

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6752184号
(P6752184)

(45) 発行日 令和2年9月9日 (2020. 9. 9)

(24) 登録日 令和2年8月20日 (2020. 8. 20)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 27/409 (2006.01)

F I
GO 1 N 27/409 1 0 0

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-178178 (P2017-178178)	(73) 特許権者	000004695
(22) 出願日	平成29年9月15日 (2017. 9. 15)		株式会社 S O K E N
(65) 公開番号	特開2019-52973 (P2019-52973A)		愛知県日進市米野木町南山 5 0 0 番地 2 0
(43) 公開日	平成31年4月4日 (2019. 4. 4)	(73) 特許権者	000004260
審査請求日	令和1年10月2日 (2019. 10. 2)		株式会社デンソー
			愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
		(74) 代理人	110000648
			特許業務法人あいち国際特許事務所
		(72) 発明者	池田 正俊
			愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式
			会社 S O K E N 内
		(72) 発明者	萩野 翔太
			愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式
			会社 S O K E N 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ素子およびガスセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素イオン伝導性を有する固体電解質体 (2 0) と、上記固体電解質体の一方面に設けられて測定ガス (G) に曝される測定電極 (3 1) と、上記固体電解質体の他方面に設けられて基準ガス (A) に曝される基準電極 (3 2) とを有しており、

上記測定電極および上記基準電極は、いずれも、貴金属粒子 (3 3) と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子 (3 4) と、気孔 (3 5) とを含んで構成されており、

上記測定電極は、

上記測定ガスとの接触面となる表面を備える表面測定電極層 (3 1 1) と、上記表面測定電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間測定電極層 (3 1 2) と、を

10

有しており、

上記表面測定電極層の気孔率は、上記中間測定電極層の気孔率よりも大きく、

上記中間測定電極層は、複数層から構成されており、

上記中間測定電極層を構成する各層の気孔率は、上記固体電解質体側から上記表面測定電極層に向かって大きくなる、ガスセンサ素子 (1 0) 。

【請求項 2】

上記表面測定電極層の気孔率が、 1 5 % 以上 3 0 % 以下である、請求項 1 に記載のガスセンサ素子。

【請求項 3】

上記中間測定電極層の気孔率が、 1 5 % 以下である、請求項 1 または 2 に記載のガスセ

20

ンサ素子。

【請求項 4】

上記基準電極は、

上記基準ガスとの接触面となる表面を備える表面基準電極層（321）と、上記表面基準電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間基準電極層（322）と、を有しており、

上記表面基準電極層の気孔率は、上記中間基準電極層の気孔率よりも大きい、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

【請求項 5】

上記表面基準電極層の気孔率が、15%以上30%以下である、請求項 4 に記載のガスセンサ素子。

10

【請求項 6】

上記中間基準電極層の気孔率が、15%以下である、請求項 4 または 5 に記載のガスセンサ素子。

【請求項 7】

上記中間基準電極層は、複数層から構成されている、請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

【請求項 8】

上記貴金属粒子を構成する貴金属は、Pt、または、Pt と、Rh、Pd、Au、および、Ag からなる群より選択される少なくとも 1 種との合金である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子を有するガスセンサ（1）。

【請求項 10】

A / F センサである、請求項 9 に記載のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスセンサ素子およびガスセンサに関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、内燃機関の排気管に配置されるガスセンサとしては、例えば、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体と、固体電解質体の一方面に設けられて測定ガスに曝される測定電極と、固体電解質体の他方面に設けられて基準ガスに曝される基準電極とを有するガスセンサ素子を有するガスセンサが知られている。ガスセンサ素子の電極は、一般に、Pt 等の貴金属粒子と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子と、気孔とを含んで構成されている。

【0003】

先行する特許文献 1 には、ガスセンサの応答性を向上させるため、測定電極が、金属粒子とセラミック粒子の配合比率の異なる少なくとも 2 層の電極層からなり、この測定電極における最も表面側の電極層におけるセラミック粒子の含有量が、最も固体電解質基板側の電極層よりも多い構成とされたガスセンサ素子が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007 - 114216 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来のガスセンサ素子における測定電極は、最も表面側の電極層におけ

50

るセラミック粒子の含有量が多くされており、金属粒子が少ない。そのため、従来のガスセンサ素子は、金属粒子とセラミックス粒子と気孔（ガス）とによる三相点が少なくなり、電極反応抵抗が高くなる。また、上記測定電極において、気孔を増やすとガスとの反応性が向上して電極反応抵抗は低下するが、電極比抵抗が増加する。また、上記測定電極において、気孔を少なくすると電極比抵抗は低下するが、ガスとの反応性が低下して電極反応抵抗が増加する。

【 0 0 0 6 】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、電極反応抵抗を低下させることができ、電極比抵抗の増加を抑制することができるガスセンサ素子、ガスセンサを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の一態様は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体（20）と、上記固体電解質体の一方面に設けられて測定ガス（G）に曝される測定電極（31）と、上記固体電解質体の他方面に設けられて基準ガス（A）に曝される基準電極（32）とを有しており、

上記測定電極および上記基準電極は、いずれも、貴金属粒子（33）と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子（34）と、気孔（35）とを含んで構成されており、

上記測定電極は、

上記測定ガスとの接触面となる表面を備える表面測定電極層（311）と、上記表面測定電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間測定電極層（312）と、を有しており、

上記表面測定電極層の気孔率は、上記中間測定電極層の気孔率よりも大きく、

上記中間測定電極層は、複数層から構成されており、

上記中間測定電極層を構成する各層の気孔率は、上記固体電解質体側から上記表面測定電極層に向かって大きくなる、ガスセンサ素子（10）にある。

【 0 0 0 8 】

本発明の他の態様は、上記ガスセンサ素子を有するガスセンサ（1）にある。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

上記ガスセンサ素子は、上記構成を有している。そのため、上記ガスセンサ素子は、測定ガスとの接触面となる表面を備える気孔率の大きな表面測定電極層により、貴金属粒子の表面と固体電解質粒子の表面と気孔との交わり点である三相点が増加し、測定ガスの反応性が向上して電極反応抵抗を低下させることができる。また、上記ガスセンサ素子は、表面測定電極層よりも気孔率の小さな固体電解質体側の中間測定電極層により、電極導電性が確保され、電極比抵抗の増加を抑制することができる。

【 0 0 1 0 】

上記ガスセンサは、上記ガスセンサ素子を有しているので、低温における電極活性が高く、センサの低温作動化に有利である。

【 0 0 1 1 】

なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図1】実施形態1のガスセンサ素子を有する実施形態1のガスセンサの断面図である。

【図2】実施形態1のガスセンサが有する実施形態1のガスセンサ素子を、その長手方向に直交する方向で切断したときの断面図である。

【図3】実施形態1のガスセンサ素子が有する測定電極および基準電極の微構造を模式的に示した説明図である。

【図4】実施形態2のガスセンサ素子が有する測定電極および基準電極の微構造を模式的

10

20

30

40

50

に示した説明図である。

【図5】実施形態3のガスセンサ素子が有する測定電極および基準電極の微構造を模式的に示した説明図である。

【図6】実験例1における、試料1のガスセンサ素子における測定電極の微構造を示した走査型電子顕微鏡による反射電子像である。

【図7】実験例1における、試料1Cのガスセンサ素子における測定電極の微構造を示した走査型電子顕微鏡による反射電子像である。

【図8】実験例1における、測定電極の反射電子像を、輝度分布にて、貴金属粒子領域、固体電解質粒子領域、気孔領域の各領域に分離した一例である。

【図9】実験例1における、表面測定電極層の気孔率を算出する際における気孔領域の画像の一例である。

10

【図10】実験例1における、電極反応抵抗を求める際のCole-Coleプロットの模式的な説明図である。

【図11】実験例1における、センサ温度()と電極反応抵抗()との関係を示したグラフである。

【図12】実験例2における、表面測定電極層の気孔率(%)と電極反応抵抗()との関係を示したグラフである。

【図13】実験例3における、中間測定電極層の気孔率(%)と電極比抵抗()との関係を示したグラフである。

【図14】実験例4における、試料1のガスセンサの印加電圧(V)とセンサ電流(mA)との関係を示したグラフである。

20

【図15】実験例4における、試料1Cのガスセンサの印加電圧(V)とセンサ電流(mA)との関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

(実施形態1)

実施形態1のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図1～図3を用いて説明する。なお、実施形態1のガスセンサ素子およびガスセンサは、参考形態のガスセンサ素子およびガスセンサである。図3に例示されるように、本実施形態のガスセンサ素子10は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体20と、固体電解質体20の一方面に設けられて測定ガスGに曝される測定電極31と、固体電解質体20の他方面に設けられて基準ガスAに曝される基準電極32とを有している。測定電極31および基準電極32は、いずれも、貴金属粒子33と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子34と、気孔35とを含んで構成されている。また、図1、図2に例示されるように、本実施形態のガスセンサ1は、本実施形態のガスセンサ素子10を有している。以下、詳説する。

30

【0014】

図1および図2に示されるように、ガスセンサ1は、内燃機関から排気される排ガスを測定ガスGとし、大気を基準ガスAとして、測定ガスG中の酸素濃度、特定ガス成分濃度等を測定する排気系センサである。本実施形態において、ガスセンサ1は、具体的には、内燃機関としてのエンジンの排気管に配置され、排気管を通過する排ガスを測定ガスGとするとともに、大気を基準ガスAとして、測定ガスGの酸素濃度を求め、この酸素濃度に基づいてエンジンにおけるA/F(空燃比)を求めるA/Fセンサである。ガスセンサ1は、より具体的には、測定ガスGの拡散律速に基づく限界電流特性を利用して、エンジンの空燃比を定量的に求めるA/Fセンサとすることができる。また、ガスセンサ1は、エンジンにおける燃料と空気との混合比である空燃比が、理論空燃比に対して燃料過剰なりッチ状態にあるか空気過剰なりーン状態にあるかを検出する濃淡電池式のものとすることもできる。また、ガスセンサ1は、A/Fセンサ以外のガスセンサとして構成することもできる。つまり、貴金属粒子と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子と、気孔とを含む電極を有するガスセンサ素子を備えるガスセンサであれば、本実施形態のガスセンサ素子10を適用することができる。

40

50

【 0 0 1 5 】

本実施形態では、具体的には、ガスセンサ 1 は、ガスセンサ素子 1 0 と、ガスセンサ素子 1 0 を保持する絶縁碍子 6 2 と、絶縁碍子 6 2 を保持するハウジング 6 1 と、ハウジング 6 1 に保持された内側カバー 7 および外側カバー 8 とを備えている。ガスセンサ素子 1 0 は、絶縁碍子 6 2 から突出する突出部 1 1 を有している。内側カバー 7 および外側カバー 8 は、ガスセンサ素子 1 0 の突出部 1 1 を覆っている。突出部 1 1 には、測定ガス G が取り込まれて、測定ガス G における酸素濃度が測定されるガス測定部 1 2 が設けられている。内側カバー 7 には、測定ガス G が通過する内側通過孔 7 1 1、7 2 1 が形成され、外側カバー 8 には、測定ガス G が通過する外側通過孔 8 1 1、8 2 1 が形成されている。なお、内側カバー 7 および外側カバー 8 の二重の保護カバーを用いる代わりに、一重の保護カバーを用いることもできる。また、内側通過孔 7 1 1、7 2 1、外側通過孔 8 1 1、8 2 1 の配置は、特に限定されない。

10

【 0 0 1 6 】

図 2 に示されるように、ガス測定部 1 2 は、測定ガス G が導入される導入部 1 3 と、固体電解質体 2 0 の一方面に設けられて測定ガス G に晒される測定電極 3 1 と、固体電解質体 2 0 の他方面に設けられて基準ガス A に晒される基準電極 3 2 と、測定電極 3 1 と基準電極 3 2 とに挟まれる固体電解質体 2 0 の一部とを有している。ガスセンサ素子 1 0 における固体電解質体 2 0 には、固体電解質体 2 0、測定電極 3 1 および基準電極 3 2 を加熱して活性化させるためのヒータ 5 が積層されている。

20

【 0 0 1 7 】

固体電解質体 2 0 の一方面には、測定ガス G が導入される測定ガス室 4 1 が形成されており、測定電極 3 1 は測定ガス室 4 1 に配置されている。測定ガス室 4 1 は、絶縁体 4 3、および測定ガス G を所定の拡散速度で通過させる拡散抵抗層 4 4 によって囲まれて形成されている。固体電解質体 2 0 の他方面には、基準ガス A が導入される基準ガス室 4 2 が形成されており、基準電極 3 2 は基準ガス室 4 2 に配置されている。固体電解質体 2 0 に積層されたヒータ 5 は、通電によって発熱する発熱体 5 2 と、発熱体 5 2 を埋設するセラミック基板 5 1 とによって形成されている。基準ガス室 4 2 は、セラミック基板 5 1 によって囲まれて形成されている。固体電解質体 2 0 は、板形状を呈しており、希土類金属元素またはアルカリ土類金属元素を含む安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニアなどの固体電解質より構成されている。本実施形態では、固体電解質体 2 0 は、具体的には、イット

30

【 0 0 1 8 】

ここで、図 3 に例示されるように、測定電極 3 1 および基準電極 3 2 は、いずれも、貴金属粒子 3 3 と、固体電解質粒子 3 4 と、気孔 3 5 とを含んで構成されている。

【 0 0 1 9 】

貴金属粒子 3 3 を構成する貴金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Au、Ag、これらの合金などを例示することができる。貴金属粒子 3 3 を構成する貴金属は、好ましくは、Pt、または、Pt と、Rh、Pd、Au、および、Ag からなる群より選択される少なくとも 1 種との合金などを用いることができる。この構成によれば、電極の触媒活性に優れるため、低温作動時における電極反応抵抗の向上に有利である。また、固体電解質粒子 3 4 を構成する固体電解質としては、上述した固体電解質などを例示することができる。本実施形態では、具体的には、貴金属粒子 3 3 は、Pt 粒子、Pt 合金粒子とすることができ、固体電解質粒子 3 4 は、イットリア安定化ジルコニア粒子等のジルコニア系固体電解質粒子とすることができる。

40

【 0 0 2 0 】

なお、貴金属粒子 3 3 の表面と固体電解質粒子 3 4 の表面と気孔 3 5 (気孔 3 5 内のガス)との交わり点が、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と気孔 3 5 (気孔 3 5 内のガス)とによる三相点 (不図示) とされる。また、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 との質量比は、例えば、90 : 10 ~ 60 : 40 の範囲内とすることができる。

【 0 0 2 1 】

50

測定電極 3 1 は、図 3 に示されるように、測定ガス G との接触面となる表面を備える表面測定電極層 3 1 1 と、表面測定電極層 3 1 1 の固体電解質体 2 0 側の面に接して配置された中間測定電極層 3 1 2 とを有している。なお、図 1 および図 2 では、測定電極 3 1 の詳細な積層構造は省略されている。また、本実施形態では、中間測定電極層 3 1 2 が、1 層（単層）から構成されている例が示されている。

【 0 0 2 2 】

ガスセンサ素子 1 0 において、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率は、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率よりも大きくされている。各気孔率の大小関係は、電極表面に垂直な断面を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察することによって把握することができる。

【 0 0 2 3 】

具体的には、SEMにて、測定電極 3 1 の表面に垂直な断面の反射電子像を得る。次いで、得られた反射電子像を、画像解析ソフト（三谷商事社製、「WinROOF」）を用い、輝度分布にて、貴金属粒子領域、固体電解質粒子領域、気孔領域の各領域に分ける。次いで、気孔領域の画像について、表面測定電極層 3 1 1 における解析領域全体の面積、表面測定電極層 3 1 1 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積を求める。次いで、 $100 \times$ [表面測定電極層 3 1 1 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積] / [表面測定電極層 3 1 1 における解析領域全体の面積] の式により、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率（％）を算出する。同様に、気孔領域の画像について、中間測定電極層 3 1 2 における解析領域全体の面積、中間測定電極層 3 1 2 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積を求める。次いで、 $100 \times$ [中間測定電極層 3 1 2 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積] / [中間測定電極層 3 1 2 における解析領域全体の面積] の式により、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率（％）を算出する。これにより、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率（％）、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率（％）の大小関係を把握することができる。

【 0 0 2 4 】

なお、ガスセンサ素子 1 0 は、例えば、次のようにして得ることができる。固体電解質体 2 0 の一方面に、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と必要に応じて造孔剤とを含む中間測定電極層 3 1 2 用の混合物を塗布した後、さらに、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と必要に応じて造孔剤とを含む表面測定電極層 3 1 1 用の混合物を塗布する。この際、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率 < 表面測定電極層 3 1 1 の気孔率の関係を満たすようにするには、例えば、表面測定電極層 3 1 1 用の混合物に含まれる造孔剤の含有量を、中間測定電極層 3 1 2 用の混合物に含まれる造孔剤の含有量よりも多くすればよい。また例えば、表面測定電極層 3 1 1 用の混合物における貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 との混合比率、中間測定電極層 3 1 2 用の混合物における貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 との混合比率を調節してもよい。次いで、固体電解質体 2 0 の他方面に、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と必要に応じて造孔剤とを含む基準電極 3 2 用の混合物を塗布する。次いで、これを焼成する。これによりガスセンサ素子 1 0 を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

本実施形態のガスセンサ素子 1 0 は、上記構成を有している。そのため、ガスセンサ素子 1 0 は、測定ガス G との接触面となる表面を備える気孔率の大きな表面測定電極層 3 1 1 により、貴金属粒子 3 3 の表面と固体電解質粒子 3 4 の表面と気孔 3 5 との交わり点である三相点が増加し、測定ガス G の反応性が向上して電極反応抵抗を低下させることができる。また、ガスセンサ素子 1 0 は、表面測定電極層 3 1 1 よりも気孔率の小さな固体電解質体 2 0 側の中間測定電極層 3 1 2 により、電極導電性が確保され、電極比抵抗の増加を抑制することができる。

【 0 0 2 6 】

ガスセンサ素子 1 0 において、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率は、15％以上30％以下とすることができる。この構成によれば、測定ガス G との接触機会の増加によって測定ガス G の反応性が向上し、電極反応抵抗を低下させやすくなる。また、適度な気孔量によって表面測定電極層 3 1 1 内の電子導電経路が確保されるため、電極比抵抗の増加を抑制しやすくなる。表面測定電極層 3 1 1 の気孔率は、電極反応抵抗の低下などの観点から、

10

20

30

40

50

好ましくは、１６％以上、より好ましくは、１７％以上、さらに好ましくは、１８％以上とすることができる。また、表面測定電極層３１１の気孔率は、電極比抵抗の増加抑制による電極導電性の向上などの観点から、好ましくは、２９％以下、より好ましくは、２８％以下、さらに好ましくは、２７％以下とすることができる。

【００２７】

ガスセンサ素子１０において、中間測定電極層３１２の気孔率は、１５％以下とすることができる。この構成によれば、適度な気孔量によって中間測定電極層３１２内における電子導電経路が確保されるため、電極比抵抗の増加を抑制しやすくなる。また、中間測定電極層３１２の気孔率は、電極反応抵抗の低下などの観点から、好ましくは、１５％未満、より好ましくは、１４％以下、さらに好ましくは、１３％以下、さらにより好ましくは、１２％以下とすることができる。なお、中間測定電極層３１２の気孔率は、固体電解質体２０と表面測定電極層３１１との熱膨張による応力緩和などの観点から、例えば、３％以上とすることができる。

10

【００２８】

ガスセンサ素子１０において、表面測定電極層３１１および中間測定電極層３１２の厚みは、スクリーン印刷等の印刷法による形成容易性などの観点から、好ましくは、１～１０μmとすることができる。また、基準電極３２の厚みは、スクリーン印刷等の印刷法による形成容易性などの観点から、好ましくは、２～２０μmとすることができる。

【００２９】

本実施形態のガスセンサ１は、上述した本実施形態のガスセンサ素子１０を有している。そのため、ガスセンサ１は、低温における電極活性が高く、センサの低温作動化に有利である。ガスセンサ１は、具体的には、例えば、５５０～８００の温度範囲で使用することができる。

20

【００３０】

（実施形態２）

実施形態２のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図４を用いて説明する。なお、実施形態２以降において用いられる符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

【００３１】

図４に例示されるように、本実施形態のガスセンサ素子１０は、中間測定電極層３１２が、複数層から構成されている。

30

【００３２】

この構成によれば、中間測定電極層３１２を構成する各層について気孔率を制御することが可能になるので、上述した作用効果を得やすいガスセンサ素子１０が得られる。各層の気孔率の制御は、例えば、各層に含まれる貴金属粒子３３と固体電解質粒子３４との混合比率を調節することなどによって実施することができる。

【００３３】

図４では、中間測定電極層３１２は、内層３１２aおよび外層３１２bの少なくとも２層から構成されている例が示されている。中間測定電極層３１２は、図４に限定されことなく、３層以上から構成することもできる。

40

【００３４】

中間測定電極層３１２を構成する各層は、具体的には、表面測定電極層３１１に近くなるほど、気孔率を大きく、固体電解質体２０に近くなるほど、気孔率を小さくすることができる。より具体的には、中間測定電極層３１２を構成する各層の気孔率は、固体電解質体２０側から表面測定電極層３１１に向かって大きくなる構成とすることができる。但し、中間測定電極層３１２を構成する各層の気孔率は、表面測定電極層３１１の気孔率よりも小さくされる。中間測定電極層３１２を構成する各層の気孔率は、具体的には、いずれも１５％以下とすることができる。その他の構成および作用効果は、実施形態１と同様である。

50

【 0 0 3 5 】

本実施形態のガスセンサ 1 は、上述した本実施形態のガスセンサ素子 1 0 を有している。その他の構成および作用効果は、実施形態 1 と同様である。

【 0 0 3 6 】

(実施形態 3)

実施形態 3 のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図 5 を用いて説明する。なお、実施形態 3 のガスセンサ素子およびガスセンサは、参考形態のガスセンサ素子およびガスセンサである。

【 0 0 3 7 】

図 5 に例示されるように、本実施形態のガスセンサ素子 1 0 は、基準電極 3 2 が、基準ガス A との接触面となる表面を備える表面基準電極層 3 2 1 と、表面基準電極層 3 2 1 の固体電解質体 2 0 側の面に接して配置された中間基準電極層 3 2 2 とを有している。ガスセンサ素子 1 0 において、表面基準電極層 3 2 1 の気孔率は、中間基準電極層 3 2 2 の気孔率よりも大きくされている。

【 0 0 3 8 】

本実施形態のガスセンサ素子 1 0 は、上記構成を有している。そのため、ガスセンサ素子 1 0 は、基準ガス A との接触面となる表面を備える気孔率の大きな表面基準電極層 3 2 1 により、貴金属粒子 3 3 の表面と固体電解質粒子 3 4 の表面と気孔 3 5 との交わり点である三相点が増加し、基準ガス A の反応性が向上して電極反応抵抗を低下させることができる。また、ガスセンサ素子 1 0 は、表面基準電極層 3 2 1 よりも気孔率の小さな固体電解質体 2 0 側の中間基準電極層 3 2 2 により、電極導電性が確保され、電極比抵抗の増加を抑制することができる。

【 0 0 3 9 】

よって、本実施形態のガスセンサ素子 1 0 によれば、測定電極 3 1 および基準電極 3 2 の効果が相まって、電極反応抵抗をより低下させることができ、電極比抵抗の増加をより効果的に抑制することができる。

【 0 0 4 0 】

なお、その他の構成および作用効果は、実施形態 1 と同様である。但し、表面基準電極層 3 2 1 の構成については、実施形態 1 における「表面測定電極層 3 1 1 」を「表面基準電極層 3 2 1 」と読み換えて適用することができる。同様に、中間基準電極層 3 2 2 の構成については、実施形態 1 における「中間測定電極層 3 1 2 」を「中間基準電極層 3 2 2 」と読み換えて適用することができる。

【 0 0 4 1 】

本実施形態のガスセンサ 1 は、上述した本実施形態のガスセンサ素子 1 0 を有している。その他の構成および作用効果は、実施形態 1 と同様である。

【 0 0 4 2 】

(実験例 1)

固体電解質体の一方面に、貴金属粒子と固体電解質粒子と造孔剤とを含む中間測定電極層形成用ペーストを厚み 7 μm でスクリーン印刷した後、さらに、貴金属粒子と固体電解質粒子と造孔剤とを含む表面測定電極層形成用ペーストを厚み 7 μm でスクリーン印刷した。なお、中間測定電極層形成用ペーストにおける貴金属粒子と固体電解質粒子との質量比は、9 7 : 3 である。また、表面測定電極層形成用ペーストにおける貴金属粒子と固体電解質粒子との質量比は、9 6 : 4 である。次いで、固体電解質体の他方面に、貴金属粒子と固体電解質粒子と造孔剤とを含む基準電極形成用ペーストを厚み 7 μm でスクリーン印刷した。なお、基準電極形成用ペーストにおける貴金属粒子と固体電解質粒子との質量比は、9 7 : 3 である。上記において、固体電解質体には、イットリア部分安定化ジルコニアを用いた。貴金属粒子には、Pt 粒子 (一次粒子径 : 0 . 6 ~ 1 0 μm) を用いた。固体電解質粒子には、イットリア安定化ジルコニア (一次粒子径 : 0 . 2 ~ 3 μm) を用いた。次いで、各ペーストが印刷された固体電解質体を、1 4 5 0 で焼成した。これにより、試料 1 のガスセンサ素子を得た。

【 0 0 4 3 】

試料 1 のガスセンサ素子の作製において、固体電解質体の一方面に、上記中間測定電極層形成用ペーストを厚み $14\ \mu\text{m}$ でスクリーン印刷したのみとし、その後表面測定電極層形成用ペーストをスクリーン印刷しなかった点以外は同様にして、試料 1 C のガスセンサを得た。

【 0 0 4 4 】

S E M にて、各試料のガスセンサ素子の測定電極を断面観察した。図 6 および図 7 にその結果を示す。図 7 によれば、試料 1 C のガスセンサ素子は、測定電極が単層より構成されていることがわかる。これに対し、図 6 に示されるように、試料 1 のガスセンサ素子は、測定電極が、貴金属粒子と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子と、気孔とを含んで構成されており、当該測定電極は、測定ガスとの接触面となる表面を備える表面測定電極層と、表面測定電極層の固体電解質体側の面に接して配置された中間測定電極層とを有していることがわかる。また、上述した測定方法によって測定した表面測定電極層の気孔率は 22% 、中間測定電極層の気孔率は 8% であり、表面測定電極層の気孔率は、中間測定電極層の気孔率よりも大きかった。なお、図 8 に、測定電極 3 1 の反射電子像を、輝度分布にて、貴金属粒子領域 330 、固体電解質粒子領域 340 、気孔領域 350 の各領域に分離した一例を示す。図 9 に、表面測定電極層の気孔率を算出する際における、気孔領域の画像の一例を示す。

【 0 0 4 5 】

各試料のガスセンサ素子について、測定電極の電極反応抵抗を測定した。具体的には、測定電極に対して周波数 $1\text{MHz} \sim 0.1\text{Hz}$ のインピーダンス計測にて固体電解質粒子の粒内抵抗、固体電解質粒子の粒界抵抗、電極反応抵抗を $550 \sim 800$ にて測定し、電極反応抵抗を、図 9 に示されるような Cole - Cole プロットにより解析した。なお、図 9 において、 R_1 は、固体電解質粒子の粒内抵抗である。 R_2 は、固体電解質粒子の粒界抵抗である。 R_3 は、電極反応抵抗である。 Z_w は、ガス拡散抵抗である。 Z_{Re} は、インピーダンスの実数成分である。 Z_{Im} は、インピーダンスの虚数成分である。

【 0 0 4 6 】

図 1 1 に、センサ温度 () と電極反応抵抗 () との関係を示す。図 1 1 に示されるように、試料 1 のガスセンサ素子は、試料 1 C のガスセンサ素子に比べ、全センサ温度域において電極反応抵抗が低いことがわかる。

【 0 0 4 7 】

各試料のガスセンサ素子について、測定電極の電極比抵抗を測定した。具体的には、固体電解質体上に形成された測定電極の両端の電気抵抗を測定し、計測した測定電極の大きさ (幅、長さ、厚さ) から、以下の式にて電極比抵抗を求めた。

$$[\text{電極比抵抗}(\cdot\text{cm})] = [\text{電気抵抗}(\cdot)] \times [\text{幅}(\text{cm})] \times [\text{厚さ}(\text{cm})] / [\text{長さ}(\text{cm})]$$

【 0 0 4 8 】

その結果、試料 1 のガスセンサ素子における測定電極の電極比抵抗は、 $21(\cdot\text{cm})$ 、試料 1 C のガスセンサ素子における測定電極の電極比抵抗は、 $20(\cdot\text{cm})$ であった。この結果から、試料 1 のガスセンサ素子は、試料 1 C のガスセンサ素子に比べ、電極比抵抗の増加を抑制することができていることがわかる。

【 0 0 4 9 】

(実験例 2)

試料 1 のガスセンサ素子の作製に準じ、表面測定電極層の気孔率が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、表面測定電極層の気孔率と電極反応抵抗との関係を求めた。その結果を、図 1 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

図 1 2 に示されるように、ガスセンサ素子において、表面測定電極層の気孔率が 15% 以上 30% 以下とされている場合には、電極反応抵抗を低下させやすくなることがわかる。これは、上記場合には、測定ガスとの接触機会の増加によって測定ガスの反応性が向上

10

20

30

40

50

するためである。

【 0 0 5 1 】

(実験例 3)

試料 1 のガスセンサ素子の作製に準じ、中間測定電極層の気孔率が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、中間測定電極層の気孔率と電極比抵抗との関係を求めた。その結果を、図 1 3 に示す。

【 0 0 5 2 】

図 1 3 に示されるように、ガスセンサ素子において、中間測定電極層の気孔率が 1 5 % 以下とされている場合には、電極比抵抗の増加を抑制しやすくなることがわかる。これは、上記場合には、適度な気孔量によって中間測定電極層内における電子導電経路が確保されやすくなるためである。

10

【 0 0 5 3 】

(実験例 4)

試料 1 のガスセンサ素子を組み込んだ試料 1 のガスセンサを用い、大気中で温度を 6 0 0 、 6 5 0 、 7 0 0 とした場合におけるガスセンサの印加電圧とセンサ電流との関係を測定した。その結果を、図 1 4 に示す。また、試料 1 C のガスセンサ素子を組み込んだ試料 1 C のガスセンサを用い、大気中で温度を 6 0 0 、 6 5 0 、 7 0 0 とした場合におけるガスセンサの印加電圧とセンサ電流との関係を測定した。その結果を、図 1 5 に示す。なお、本実験例では、ガスセンサは、A / F (空燃比) センサとして使用されるものであり、0 . 4 V の電流値を測定することで、空燃比を求めるよう構成されている。

20

【 0 0 5 4 】

図 1 5 に示されるように、試料 1 C のガスセンサは、6 0 0 、 6 5 0 の低温では、安定した出力を得ることができないことがわかる。これに対し、図 1 4 に示されるように、試料 1 のガスセンサは、6 0 0 、 6 5 0 、 7 0 0 の全温度域において、安定した出力を得ることができることがわかる。この結果から、試料 1 のガスセンサは、低温における電極活性が高く、センサの低温作動化に有利であり、ヒータの使用量を低減して、省エネ化を図ることができるといえる。

【 0 0 5 5 】

本発明は、上記各実施形態、各実験例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。また、各実施形態、各実験例に示される各構成は、それぞれ任意に組み合わせることができる。例えば、実施形態 1 における基準電極の構成を、実施形態 3 における基準電極の構成に置換することができる。また、実施形態 2 における基準電極の構成を、実施形態 3 における基準電極の構成に置換することができる。また、上記各変形例において、各基準電極を構成する中間基準電極層は、複数層から構成することができる。

30

以下、参考形態の例を付記する。

項 1 .

酸素イオン伝導性を有する固体電解質体 (2 0) と、上記固体電解質体の一方面に設けられて測定ガス (G) に曝される測定電極 (3 1) と、上記固体電解質体の他方面に設けられて基準ガス (A) に曝される基準電極 (3 2) とを有しており、

40

上記測定電極および上記基準電極は、いずれも、貴金属粒子 (3 3) と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子 (3 4) と、気孔 (3 5) とを含んで構成されており、

上記測定電極は、

上記測定ガスとの接触面となる表面を備える表面測定電極層 (3 1 1) と、上記表面測定電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間測定電極層 (3 1 2) と、を有しており、

上記表面測定電極層の気孔率は、上記中間測定電極層の気孔率よりも大きい、ガスセンサ素子 (1 0) 。

項 2 .

上記表面測定電極層の気孔率が、1 5 % 以上 3 0 % 以下である、項 1 に記載のガスセン

50

サ素子。

項 3 .

上記中間測定電極層の気孔率が、15%以下である、項1または項2に記載のガスセンサ素子。

項 4 .

上記中間測定電極層は、複数層から構成されている、項1～項3のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。

項 5 .

上記基準電極は、

上記基準ガスとの接触面となる表面を備える表面基準電極層(321)と、上記表面基準電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間基準電極層(322)と、を有しており、

上記表面基準電極層の気孔率は、上記中間基準電極層の気孔率よりも大きい、項1～項4のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。

項 6 .

上記表面基準電極層の気孔率が、15%以上30%以下である、項5に記載のガスセンサ素子。

項 7 .

上記中間基準電極層の気孔率が、15%以下である、項5または項6に記載のガスセンサ素子。

項 8 .

上記中間基準電極層は、複数層から構成されている、項5～項7のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。

項 9 .

上記貴金属粒子を構成する貴金属は、Pt、または、Ptと、Rh、Pd、Au、および、Agからなる群より選択される少なくとも1種との合金である、項1～項8のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。

項 10 .

項1～項9のいずれか1項に記載のガスセンサ素子を有するガスセンサ(1)。

【符号の説明】

【0056】

1 ガスセンサ

10 ガスセンサ素子

20 固体電解質体

31 測定電極

32 基準電極

33 貴金属粒子

34 固体電解質粒子

35 気孔

311 表面測定電極層

312 中間測定電極層

G 測定ガス

A 基準ガス

10

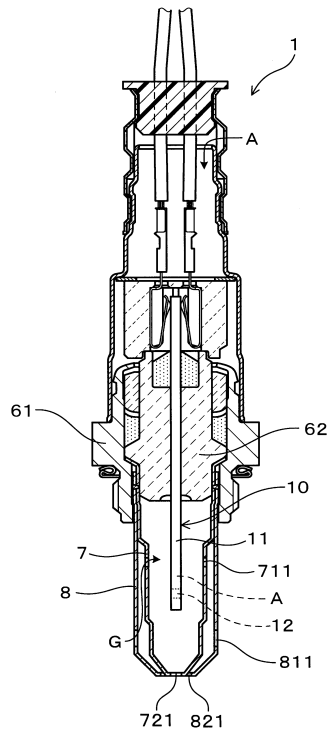
20

30

40

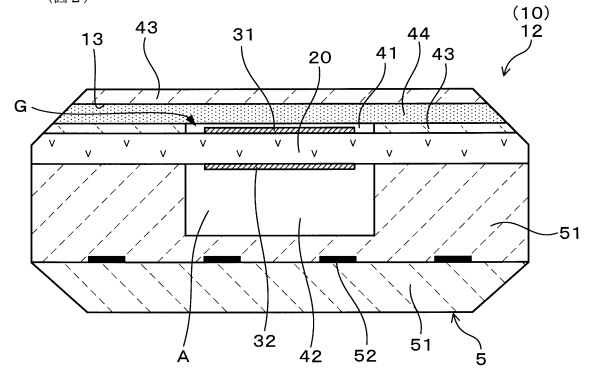
【図 1】

(図 1)



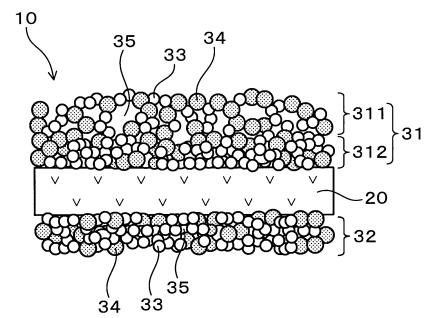
【図 2】

(図 2)



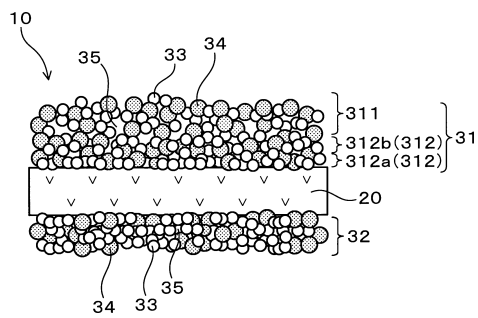
【図 3】

(図 3)



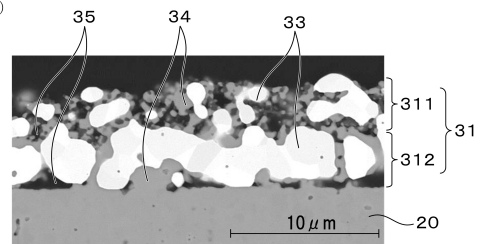
【図 4】

(図 4)



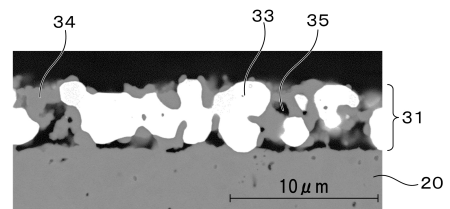
【図 6】

(図 6)



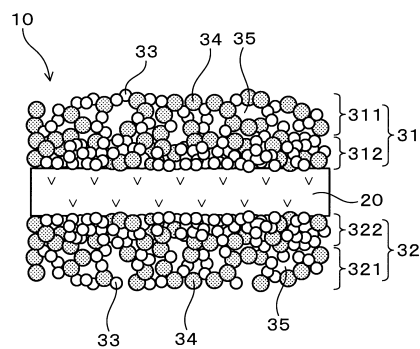
【図 7】

(図 7)



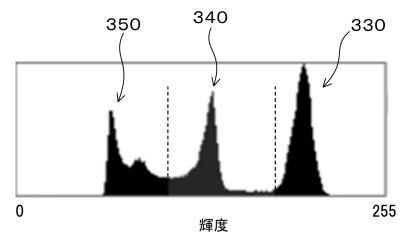
【図 5】

(図 5)



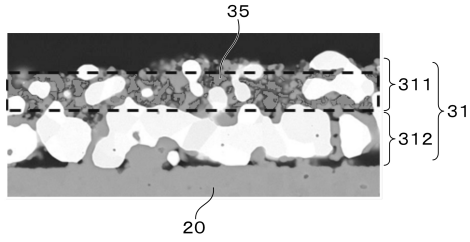
【図 8】

(図 8)



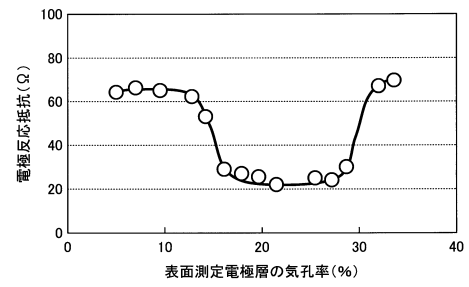
【図 9】

(図 9)



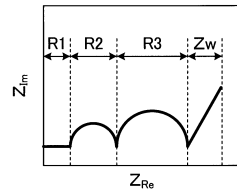
【図 1 2】

(図 1 2)



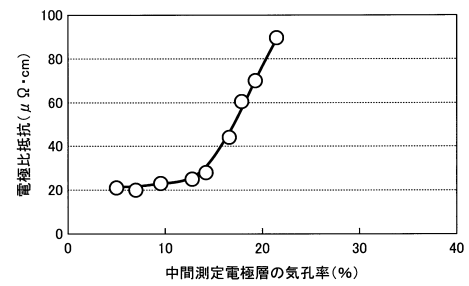
【図 1 0】

(図 1 0)



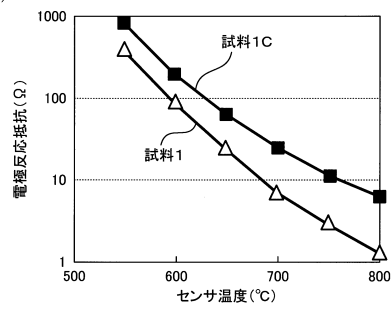
【図 1 3】

(図 1 3)



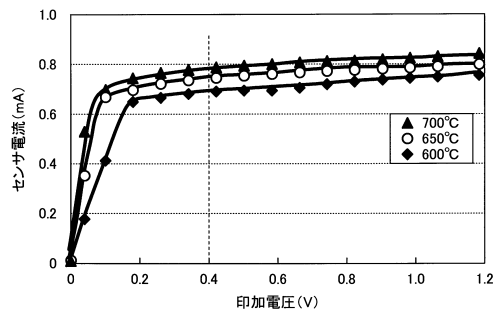
【図 1 1】

(図 1 1)



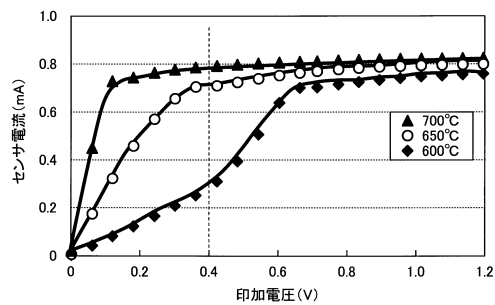
【図 1 4】

(図 1 4)



【図 1 5】

(図 1 5)



フロントページの続き

(72)発明者 行方 千賀
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特表2017-518506(JP,A)
特開2004-061323(JP,A)
特開2002-005878(JP,A)
特開2017-020838(JP,A)
特開2017-090405(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/409
G01N 27/41
G01N 27/41