

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-256111  
(P2010-256111A)

(43) 公開日 平成22年11月11日(2010.11.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO 1 N 27/41 (2006.01)</b>	GO 1 N 27/46 3 2 5 H	
<b>GO 1 N 27/416 (2006.01)</b>	GO 1 N 27/46 3 2 5 D	
	GO 1 N 27/46 3 2 5 G	
	GO 1 N 27/46 3 2 5 J	
	GO 1 N 27/46 3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-105003 (P2009-105003)  
(22) 出願日 平成21年4月23日 (2009. 4. 23)

(71) 出願人 000004260  
株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
(71) 出願人 000004695  
株式会社日本自動車部品総合研究所  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14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 鈴木 康文  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内  
(72) 発明者 池田 正俊  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

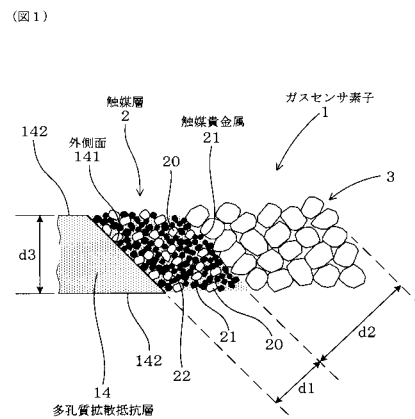
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ素子、及びこれを内蔵したガスセンサ、並びにガスセンサ素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】出力ずれを防ぐとともに触媒層の耐久性能に優れるガスセンサ素子、及びこれを内蔵したガスセンサ、並びにこのガスセンサ素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明のガスセンサは、酸素イオン伝導性の固体電解質体11と、固体電解質体11の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた被測定ガス側電極12及び基準ガス側電極13と、被測定ガス側電極12を覆うとともに被測定ガスを透過させる多孔質拡散抵抗層14と、多孔質拡散抵抗層14における被測定ガスを導入する外側面141に形成され触媒貴金属21を含有してなる触媒層2とを有するガスセンサ素子1を内蔵している。触媒貴金属21の平均粒径は、0.3 μm以上である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質体の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた被測定ガス側電極及び基準ガス側電極と、上記被測定ガス側電極を覆うとともに上記被測定ガスを透過させる多孔質拡散抵抗層と、該多孔質拡散抵抗層における上記被測定ガスを導入する外側面に形成され触媒貴金属を含有してなる触媒層とを有するガスセンサ素子であって、

上記触媒貴金属は、平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  以上であることを特徴とするガスセンサ素子。

## 【請求項 2】

請求項 1 において、上記触媒貴金属は、平均粒径が  $0.8 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするガスセンサ素子。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、上記触媒層は、上記触媒貴金属の含有量が上記触媒層全体の 20 質量以上 % であることを特徴とするガスセンサ素子。

## 【請求項 4】

請求項 3 において、上記触媒層は、該触媒層全体の 20 ~ 80 質量 % の上記触媒貴金属と、 $\gamma$ -アルミナからなるセラミックスとを有することを特徴とするガスセンサ素子。

## 【請求項 5】

請求項 4 において、上記  $\gamma$ -アルミナは、平均粒径が  $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$  であることを特徴とするガスセンサ素子。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において、上記触媒層の気孔率は、上記多孔質拡散抵抗層の気孔率以上の大きさであることを特徴とするガスセンサ素子。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において、上記触媒層は、該触媒層全体の 12 ~ 40 質量 % のホウ珪酸系ガラスを含有していることを特徴とするガスセンサ素子。

## 【請求項 8】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するとともに、請求項 1 ~ 7 に記載のガスセンサ素子を内蔵することを特徴とするガスセンサ。

## 【請求項 9】

請求項 8 において、燃料を直接燃焼室に噴射する直噴エンジン、排気タービン式過給器を有するターボエンジン、又は圧縮天然ガスを燃料とするエンジンに設置されることを特徴とするガスセンサ。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 に記載のガスセンサ素子の製造方法であって、上記多孔質拡散抵抗層の外側面に上記触媒層を形成するための触媒用ペーストを印刷することにより、上記触媒層を形成することを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するガスセンサ素子、及びそれを内蔵したガスセンサ、並びにガスセンサ素子の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、図 5、図 6 に示すように、酸素イオン伝導性の固体電解質体 911 と、固体電解質体 911 の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた被測定ガス側電極 912 及び基準ガス側電極 913 と、被測定ガス側電極 912 を覆うとともに被測定ガスを透過させる多孔質拡散抵抗層 914 とを有するガスセンサ素子 9 が知られている。

## 【0003】

10

20

30

40

50

ところが、従来のガスセンサ素子 9 においては、以下のような問題点がある。すなわち、分子量の小さい  $H_2$  ガスが多孔質拡散抵抗層 9 1 4 を通過する速度は  $O_2$  ガスの速度よりも速くなる傾向にある。このため、 $O_2$  ガスよりも先に  $H_2$  ガスが被測定ガス側電極 9 1 2 へと到達することに起因して、ガスセンサ素子 9 の出力ずれが生じるおそれがある。

【0004】

また、例えばガソリン直噴エンジンにおいては、燃焼機構の違いによりエンジンの始動時を含め  $H_2$  ガスの発生が増加する傾向にある。さらにまた、CNG においては、燃料仕様の違いによりガソリンエンジンに比べて排ガス中の  $H_2$  ガスの含有量が増加する傾向にある。このため、かかるエンジンにおいて、前述したような  $H_2$  ガスに起因するガスセンサ素子 9 の出力ずれが顕著となってきた。

10

【0005】

そこで、触媒貴金属 9 2 1 として白金やパラジウムなどを担持させてなる触媒層 9 2 を有するガスセンサ素子 9 が提案されている（特許文献 1 参照）。かかるガスセンサ素子 9 によれば、未燃の  $H_2$  ガスを燃焼させて出力ずれを防止することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2007 - 199046 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

ところが、上記従来のガスセンサ素子 9 においては、以下のような問題点がある。すなわち、上記ガスセンサ素子 9 においては、上記のように  $H_2$  ガスによる出力ずれを防ぐことができても、使用環境によっては触媒層 9 2 の触媒貴金属 9 2 1 が耐久劣化してしまうおそれがある。つまり、従来においては、アルミナなどのセラミックスに、平均粒径  $0.1 \mu m$  以下の小さな触媒貴金属 9 2 1 を担持させてあるだけであり、冷熱サイクルを繰り返す苛酷な使用環境下においては、触媒貴金属 9 2 1 が凝集したり蒸散したりして触媒層 9 2 の耐久性能が劣化してしまうおそれがある。

そのため、出力ずれを防ぐとともに触媒層 9 2 の耐久性能に優れるガスセンサ素子 9 が切望されていた。

30

【0008】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、出力ずれを防ぐとともに触媒層の耐久性能に優れるガスセンサ素子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】

【0009】

第一の発明は、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質体の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた被測定ガス側電極及び基準ガス側電極と、上記被測定ガス側電極を覆うとともに上記被測定ガスを透過させる多孔質拡散抵抗層と、該多孔質拡散抵抗層における上記被測定ガスを導入する外側面に形成され触媒貴金属を含有してなる触媒層とを有するガスセンサ素子であって、

40

上記触媒貴金属は、平均粒径が  $0.3 \mu m$  以上であることを特徴とするガスセンサ素子にある（請求項 1）。

【0010】

第二の発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するとともに、第一の発明に記載のガスセンサ素子を内蔵することを特徴とするガスセンサにある（請求項 8）。

【0011】

第三の発明は、第一の発明に記載のガスセンサ素子の製造方法であって、

上記多孔質拡散抵抗層の外側面に上記触媒層を形成するための触媒用ペーストを印刷することにより、上記触媒層を形成することを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある（請求項 10）。

50

## 【発明の効果】

## 【0012】

第一の発明において、上記触媒貴金属の平均粒径は、 $0.3\mu\text{m}$ 以上である。これにより、触媒層の耐久性能に優れるガスセンサ素子を得ることができる。

すなわち、従来においては、アルミナなどのセラミックスに、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の小さな触媒貴金属を担持させることにより触媒機能を十分に発揮できると考えられてきた。従来において触媒貴金属の平均粒径を上記範囲としてきた理由としては、触媒貴金属の平均粒径が大きすぎると触媒活性が得られる表面が少なくなってしまう、触媒貴金属の含有量を増やさなければ、所定の触媒活性を得ることが困難となるという問題があったからである。ところが、このように粒径の小さい触媒貴金属であっても冷熱サイクルを繰り返すガスセンサ素子の苛酷な使用環境下においては凝集したり蒸散したりしてしまい、触媒層の耐久性能を維持することができないという問題があった。

10

## 【0013】

これに対して、本願の発明者らは、触媒貴金属の平均粒径を、従来の技術常識の範囲から外れる範囲に積極的に変更して上記範囲とすることで、上記のような苛酷な環境下においても触媒貴金属の凝集・蒸散を抑制することができることを見いだした。つまり、本願発明によれば、触媒貴金属の平均粒径が比較的大きいがゆえに触媒貴金属の凝集を抑制することができるとともに、触媒貴金属を蒸散しにくくすることができる。このように触媒貴金属の平均粒径を上記のような適正範囲とすることで、高熱環境下などガスセンサ素子のあらゆる使用環境下においても触媒貴金属が耐久劣化することを抑制することができることとなった。

20

その結果、触媒層の耐久性能に優れるガスセンサ素子を得ることができる。

## 【0014】

また、上記ガスセンサ素子においては、上記のように触媒貴金属を含有してなる触媒層が設けられているため、当該触媒層において被測定ガス中の $\text{H}_2$ ガスを十分に燃焼させることができる。したがって、本発明においても $\text{H}_2$ ガスに起因するガスセンサ素子の出力ずれを十分に防ぐことができる。

## 【0015】

以上のとおり、本発明によれば、出力ずれを防ぐとともに触媒層の耐久性能に優れるガスセンサ素子を提供することができる。

30

## 【0016】

第二の発明によれば、出力ずれを防ぐとともに触媒層の耐久性能に優れるガスセンサ素子を内蔵するガスセンサを得ることができる。

## 【0017】

第三の発明においては、上記多孔質拡散抵抗層の外側面に上記触媒用ペーストを印刷することにより、上記触媒層を形成する。このようにペーストを印刷するという手法を採用することにより、必要な部位にのみ容易に触媒層を設けることができる。そのため、前述したような優れた作用効果を有するガスセンサ素子を、低コストに、かつ、容易に得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0018】

【図1】実施例1における、触媒層の断面説明図。

【図2】実施例1における、ガスセンサの縦断面説明図。

【図3】実施例1における、軸方向に直交する方向のガスセンサ素子の断面説明図。

【図4】実施例1における、被測定ガスの導入経路を示す説明図。

【図5】従来例における、触媒層の断面説明図。

【図6】従来例における、(a)被測定ガスがトラップ層及び触媒層を通過する状態を示す説明図、(b)被測定ガスが被測定ガス室へと到達する状態を示す説明図。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

50

上記第一の発明において、上記ガスセンサ素子として、自動車エンジン等の各種車両用内燃機関の排気管に設置して、排気ガスフィードバックシステムに使用する空燃比センサに内蔵するA/Fセンサ素子、排気ガス中の酸素濃度を測定するO<sub>2</sub>センサ素子、また排気管に設置する三元触媒の劣化検知等に利用するNO<sub>x</sub>等の大気汚染物質濃度を調べるNO<sub>x</sub>センサ素子等がある。

【0020】

なお、上記触媒貴金属の平均粒径が0.3μm未満の場合には、触媒貴金属の粒径は十分に大きいとはいえない。そのため、ガスセンサ素子を使用することによって触媒貴金属が凝集したり蒸散したりして、触媒層の耐久性能を維持することが困難になるおそれがある。

10

また、上記第二の発明において、上記ガスセンサは、ディーゼルエンジンやコージェネレーション用の内燃機関など種々のものに用いることができる。

【0021】

第一の発明において、上記触媒貴金属は、平均粒径が0.8μm以下であることが好ましい(請求項2)。

この場合には、比較的薄い膜厚にて触媒層を形成することができるため、ガスセンサ素子の小型化を図ることができる。また、触媒貴金属の平均粒径を0.8μm以下とすることにより、触媒貴金属をそれほど大きくすることなく本願発明の作用効果を発揮させ得るため、製造コストの増大を抑制することができる。

一方、上記触媒貴金属の平均粒径が0.8μmを超える場合には、触媒貴金属の粒径が大きすぎるため、触媒層の膜厚を薄くすることが困難となるおそれがある。

20

【0022】

また、上記触媒層は、上記触媒貴金属の含有量が上記触媒層全体の20質量%以上であることが好ましい(請求項3)。

この場合には、触媒貴金属を十分に含有しているため、出力ずれを防ぐとともに触媒層の耐久性能により一層優れたガスセンサ素子を得ることができる。

一方、上記触媒貴金属の含有量が20質量%未満である場合には、触媒貴金属を十分に含有しているとはいえず、耐久性能に優れた触媒層を得ることが困難となるおそれがある。

【0023】

また、上記触媒層は、該触媒層全体の20~80質量%の上記触媒貴金属と、-アルミナからなるセラミックスとを有することが好ましい(請求項4)。

この場合には、触媒層と隣接する多孔質拡散抵抗層の熱膨張係数と、触媒層の熱膨張係数とをほぼ同一にすることができる。これにより、熱膨張係数差に起因して両者の間において剥離が生じることを防ぐことができる。

30

【0024】

また、上記-アルミナは、平均粒径が0.5~2.0μmであることが好ましい(請求項5)。

この場合には、触媒層の強度を確保しつつ排気ガス雰囲気の変化に対するセンサ応答性に優れたガスセンサ素子を得ることができる。

一方、上記-アルミナの平均粒径が0.5μm未満の場合には、-アルミナの粒径が小さすぎるため触媒層が緻密なものになってしまうおそれがある。その結果、被測定ガスが十分に取り込まれず、センサ応答性に優れたガスセンサ素子を得ることが困難になってしまうおそれがある。

40

また、上記-アルミナの平均粒径が2.0μmを超える場合には、-アルミナが大きすぎて触媒層の気孔率が大きくなってしまい、その強度を確保することが困難になってしまうおそれがある。

【0025】

また、上記触媒層の気孔率は、上記多孔質拡散抵抗層の気孔率以上の大きさであることが好ましい(請求項6)。

50

この場合には、被測定ガスが触媒層を通過した後、十分な量の被測定ガスを多孔質拡散抵抗層へと供給することができる。そのため、応答性に優れたガスセンサ素子を得ることができる。

【0026】

また、上記触媒層は、該触媒層全体の12～40質量%のホウ珪酸系ガラスを含有しているものを用いることができる（請求項7）。

この場合には、多孔質拡散抵抗層と触媒層との接着性を向上させることができる。その結果、多孔質拡散抵抗層から触媒層が剥離することを防止することができる。

【0027】

一方、上記ホウ珪酸系ガラスの含有量が12質量%未満の場合には、ホウ珪酸系ガラスを十分に含有させているとはいえないため、多孔質拡散抵抗層と触媒層との接着性を向上させることが困難となってしまうおそれがある。

また、上記ホウ珪酸系ガラスの含有量が40質量%を超える場合には、触媒層の気孔率が小さくなり、センサ応答性が低下してしまうおそれがある。

【0028】

第二の発明において、上記ガスセンサは、燃料を直接燃焼室に噴射する直噴エンジン、排気タービン式過給器を有するターボエンジン、又は圧縮天然ガスを燃料とするエンジンに設置されることが好ましい（請求項9）。

この場合には、上記ガスセンサの作用効果を顕著に発揮することができる。すなわち、上記のようなエンジンにおいては、特に排出ガスに $H_2$ ガスが含まれやすい。そのため、本発明のガスセンサを上記のようなエンジンに配置することにより、上記ガスセンサの作用効果を顕著に発揮することができる。

【実施例】

【0029】

（実施例1）

本発明のガスセンサ素子、及びこれを内蔵したガスセンサについて、図1～図4を用いて説明する。

本例のガスセンサ4は、酸素イオン伝導性の固体電解質体11と、該固体電解質体11の一方の面と他方の面とにそれぞれ設けた被測定ガス側電極12及び基準ガス側電極13と、被測定ガス側電極13を覆うとともに被測定ガスを透過させる多孔質拡散抵抗層14と、該多孔質拡散抵抗層14における被測定ガスを導入する外側面141に形成され触媒貴金属21を含有してなる触媒層2とを有するガスセンサ素子1を内蔵している。

そして、触媒貴金属21の平均粒径は、 $0.3\mu m$ 以上である。

【0030】

本例のガスセンサ4は、図2に示すように、ガスセンサ素子1のほか、ガスセンサ素子1を内側に挿通保持する絶縁碍子41と、絶縁碍子41を内側に挿通保持するハウジング42と、ハウジング42の基端側においてハウジング42を径方向内側に向かってかしめてなる大気側カバー43と、ハウジング42の先端側に配されガスセンサ素子1を保護する素子カバー44とを有する。

【0031】

素子カバー44は、例えば、外側カバー441と内側カバー442とからなる二重カバーによって形成されており、それぞれの側面部や底面部において被測定ガスを導通するための導通孔443を有している。

なお、本例のガスセンサ4は、例えば、燃料を直接燃焼室に噴射する直噴エンジン、排気タービン式過給器を有するターボエンジン、又は圧縮天然ガスを燃料とするエンジンに設置することができる。

【0032】

ガスセンサ素子1は、図1、図3、図4に示すように、上述した固体電解質体11、被測定ガス側電極12、基準ガス側電極13、多孔質拡散抵抗層14、及び触媒層2のほか、触媒層2の外表面を覆うトラップ層3と、多孔質拡散抵抗層14において被測定ガス側

10

20

30

40

50

電極 12 と面する側と反対側の面を覆う遮蔽層 15 とを有する。

【0033】

さらに、ガスセンサ素子 1 は、図 3 に示すように、固体電解質体 11 における基準ガス側電極 13 を設けた側の面に基準ガスを導入するための基準ガス室 160 を形成する基準ガス室形成層 16 が積層されている。

そして、この基準ガス室形成層 16 にはさらに、通電により発熱する発熱部 171 を内蔵したヒータ基板 170 が積層されてなるヒータ 17 が積層されている。

【0034】

ガスセンサ素子 1 について詳細に説明する。

触媒層 2 は、 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$  の平均粒径を有する触媒貴金属 21 と、 $1.2 \sim 1.8 \mu\text{m}$  の平均粒径を有する  $\gamma$ -アルミナ 20 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) からなる粒子との混合体を有する。本例においては、触媒貴金属 21 の平均粒径は  $0.5 \mu\text{m}$  であり、 $\gamma$ -アルミナ 20 の平均粒径は  $1.5 \mu\text{m}$  である。なお、触媒貴金属 21 及び  $\gamma$ -アルミナ 20 の粒径の測定方法としては、例えば、レーザ回折散乱法やマイクロトラック法などがある。

10

【0035】

また、図 1 に示すように、触媒層 2 は、例えば、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$  の膜厚  $d_1$  を有するものとしてことができ、本例においては触媒層 2 の膜厚  $d_1$  を  $5 \mu\text{m}$  とした。

また、触媒層 2 の気孔率は、例えば、 $40 \sim 60\%$  とすることができ、本例では、 $50\%$  とした。

【0036】

さらに、触媒層 2 には、該触媒層 2 全体の  $12 \sim 40$  質量% のホウ珪酸系ガラス 23 を含有させることができる。本例では、ホウ珪酸系ガラス 23 は、触媒層 2 中に  $12$  質量% 含有されている。

20

【0037】

触媒貴金属 21 としては、例えば、ロジウムを  $10$  質量%、パラジウムを  $45$  質量%、白金を  $45$  質量% 含有させたものを用いることができる。

なお、触媒貴金属 21 の含有量は、触媒層 2 全体の  $20 \sim 80$  質量% とすることができ、本例においては、触媒貴金属 21 の含有量は、耐久後もストイキ精度を確保するために触媒層 2 全体の  $80$  質量% とした。言い換えれば、本例のガスセンサ素子 1 においては、アルミナ粒子 20 に触媒貴金属 21 を担持させたというよりは、アルミナ粒子 20 と触媒貴金属 21 の粒子とを混合してなる材料によって触媒層 2 が形成されているのである。

30

かかる触媒層 2 においては、後述するように未燃の  $\text{H}_2$  ガスが燃焼する。

【0038】

上記トラップ層 3 は、例えば、 $4 \mu\text{m}$  の平均粒径を有するアルミナからなる。

そして、このトラップ層 3 も、例えば、 $10 \sim 400 \mu\text{m}$  の膜厚  $d_2$  を有するものとしてことができ、本例においてはトラップ層 3 の膜厚  $d_2$  を  $20 \mu\text{m}$  とした。

かかるトラップ層 3 においては、後述するように  $\text{CO}$  ガス、 $\text{NO}$  ガス、 $\text{CH}_4$  ガスが捕集される。

【0039】

そして、触媒層 2 は、図 1、図 3、図 4 に示すように、多孔質拡散抵抗層 14 における被測定ガスを導入する外側面 141 に形成されている。

40

すなわち、多孔質拡散抵抗層 14 における被測定ガスを導入しない外側面 142 は、一方を緻密な遮蔽層 15 によって覆われ、他方は固体電解質体 11 によって覆われている。

また、トラップ層 3 は、触媒層 2 の外表面に形成されている。

【0040】

また、多孔質拡散抵抗層 14 は、例えばアルミナ等からなる。

また、本例において多孔質拡散抵抗層 14 を構成する粒子の平均粒径は  $1.5 \mu\text{m}$  であり、多孔質拡散抵抗層 14 の気孔率は  $40\%$  とした。すなわち、多孔質拡散抵抗層 14 の気孔率は、触媒層 2 の気孔率である  $50\%$  以下の大きさである。

なお、多孔質拡散抵抗層 14 を構成する粒子の平均粒径は、例えば、多孔質拡散抵抗層

50

14の断面をSEM画像によって解析することによって測定することができ、また、当該粒子の気孔率は、例えば、テストピースを用いた水銀圧入法によって測定することができる。

【0041】

さらにまた、図1に示すように、多孔質拡散抵抗層14は、その膜厚d3を例えば10 $\mu$ mとすることができる。

また、多孔質拡散抵抗層14に含まれる粒子の平均粒径は、例えば1.2~1.8 $\mu$ mとすることができる。これにより、触媒層2の気孔率と多孔質拡散抵抗層14の気孔率とを略同一なものとすることができる。

【0042】

次に、上記ガスセンサ素子1の製造方法について、図3とともに説明する。

まず、多孔質拡散抵抗層14、遮蔽層15、固体電解質体11、基準ガス室形成層16、ヒータ基板17のそれぞれを形成するためのセラミックシート814、815、811、816、817を形成する。

【0043】

次いで、これらのセラミックシート814、815、811、816、817を互いに積層した後、これら全体を焼成し、積層焼成体8を形成する。

次いで、積層焼成体8における多孔質拡散抵抗層14の外側面141に触媒層2を形成するための触媒用ペースト82を印刷する。

かかる触媒用ペースト82は、平均粒径が0.5 $\mu$ mのロジウム白金、パラジウムの触媒貴金属を含有している。

【0044】

次いで、上記積層焼成体8を、触媒用ペースト82のさらに外側にトラップ層3を形成するためのトラップ用ペースト83の中に浸漬する。

次いで、かかる積層焼成体8の全体を熱処理することにより、本例のガスセンサ素子1を得る。

【0045】

次に、触媒層2及びトラップ層3の機能について、図4とともに説明する。

まず、内燃機関において発生した被測定ガスには、例えば、H<sub>2</sub>ガス、O<sub>2</sub>ガス、COガス、NOガス、CH<sub>4</sub>ガスなどが含まれている。

そして、かかる被測定ガスは、素子カバー44に形成された導通孔443から導入され、ガスセンサ素子1へと到達する。

【0046】

次いで、被測定ガスは、トラップ層3を通過した後多孔質拡散抵抗層14にて拡散し、被測定ガス側電極12に到達する。

ところが、拡散速度の速いH<sub>2</sub>ガスはO<sub>2</sub>ガスよりも早く被測定ガス側電極12に到達し、センサ出力が被測定ガスの雰囲気に対してずれてしまう。

【0047】

本発明では、触媒層2において、上述したように触媒貴金属21としてロジウム、パラジウム、及び白金を含有させてあるため、ここでH<sub>2</sub>ガスを十分に燃焼させることができる。

そのため、被測定ガスが触媒層2と多孔質拡散抵抗層14とを通過して被測定ガス側電極12へと到達する際に出力ずれは生じない。

【0048】

以下に、本例の作用効果について説明する。

本発明において、触媒貴金属21の平均粒径は、0.3 $\mu$ m以上である。これにより、触媒層2の耐久性に優れるガスセンサ素子1を得ることができる。

すなわち、従来においては、アルミナに、平均粒径が0.1 $\mu$ m以下の小さな触媒貴金属を担持させることにより触媒機能を十分に発揮できると考えられてきた。従来において触媒貴金属の平均粒径を上記範囲としてきた理由としては、触媒貴金属の平均粒径が大き

10

20

30

40

50

すぎると触媒活性が得られる表面が少なくなってしまう、触媒貴金属 2 1 の含有量を増やさなければ、所定の触媒活性を得ることが困難となるという問題があったからである。ところが、このように粒径の小さい触媒貴金属であっても高熱環境下においては凝集したり蒸散したりしてしまい、触媒層の耐久性能を維持することができないという問題があった。

#### 【 0 0 4 9 】

これに対して、本願の発明者らは、触媒貴金属 2 1 の平均粒径を、従来の技術常識の範囲から外れる範囲に積極的に変更して 0 . 3 ~ 0 . 8  $\mu\text{m}$  とすることで、高熱環境下などの種々の環境下においても触媒貴金属 2 1 の凝集・蒸散を抑制することができることを見いだした。つまり、本願発明によれば、触媒貴金属 2 1 の平均粒径が比較的大きいがゆえに触媒貴金属 2 1 の凝集を抑制することができる。このように触媒貴金属 2 1 の平均粒径を上記のような適正範囲とすることで、高熱環境下などガスセンサ素子 1 のあらゆる使用環境下においても触媒貴金属 2 1 が耐久劣化することを抑制することができることとなった。

その結果、触媒層 2 の耐久性能に優れるガスセンサ素子 1 を得ることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

また、ガスセンサ素子 1 においては、上記のように触媒貴金属 2 1 を含有してなる触媒層 2 が設けられているため、触媒層 2 において被測定ガス中の  $\text{H}_2$  ガスを十分に燃焼させることができる。したがって、本例においても  $\text{H}_2$  ガスに起因するガスセンサ素子 1 の出力ずれを十分に防ぐことができる。

#### 【 0 0 5 1 】

さらに、触媒貴金属 2 1 は、平均粒径が 0 . 8  $\mu\text{m}$  以下であるため、比較的薄い膜厚にて触媒層 2 を形成することができるため、ガスセンサ素子 1 の小型化を図ることができる。また、触媒貴金属 2 1 の平均粒径を 0 . 8  $\mu\text{m}$  以下とすることにより、触媒貴金属 2 1 をそれほど大きくすることなく本願発明の作用効果を発揮させ得るため、製造コストの増大を抑制することができる。

また、触媒層 2 は、触媒貴金属 2 1 とセラミックスとを有してなり、かつ、触媒貴金属 2 1 の含有量が触媒層 2 全体の 2 0 ~ 8 0 質量%であるため、十分な量の触媒貴金属を含有させることができ、触媒活性面積を確保することができる。その結果、出力ずれを防ぐとともに触媒層 2 の耐久性能により一層優れるガスセンサ素子 1 を得ることができる。

#### 【 0 0 5 2 】

また、上記セラミックスは、 $\alpha$ -アルミナ 2 0 であるため、多孔質拡散抵抗層 1 4 の熱膨張係数と触媒層 2 の熱膨張係数とをほぼ同一にすることができる。これにより、両者の熱膨張係数差に起因して多孔質拡散抵抗層と触媒層との間において剥離が生じることを防ぐことができる。

また、 $\alpha$ -アルミナ 2 0 は、平均粒径が 1 . 2 ~ 1 . 8  $\mu\text{m}$  であるため、触媒層 2 の強度を確保しつつ応答性に優れたガスセンサ素子 1 を得ることができる。

#### 【 0 0 5 3 】

また、触媒層 2 の気孔率は、多孔質拡散抵抗層 1 4 の気孔率以上の大きさであるため、被測定ガスが触媒層 2 を通過した後、十分な量の被測定ガスを多孔質拡散抵抗層 1 4 へと供給することができる。そのため、応答性に優れたガスセンサ素子 1 を得ることができる。

また、触媒層 2 は、触媒層 2 全体の 1 2 ~ 4 0 質量%のホウ珪酸系ガラス 2 3 を含有しているため、多孔質拡散抵抗層 1 4 と触媒層 2 との接着性を向上させることができる。その結果、多孔質拡散抵抗層 1 4 からの触媒層 2 の剥離を防止することができる。

#### 【 0 0 5 4 】

本例のガスセンサ素子 1 を製造するに当たっては、多孔質拡散抵抗層 1 4 の外側面 1 4 1 に触媒層 2 を形成するための触媒用ペーストを印刷することにより、触媒層 2 を形成する。このようにペーストを印刷するという手法を採用することにより、必要な部位にのみ容易に触媒層 2 を設けることができる。そのため、前述したような出力ずれを防ぐととも

10

20

30

40

50

に触媒層 2 の耐久性能に優れるガスセンサ素子 1 を低コストに、かつ、容易に得ることができる。

【 0 0 5 5 】

また、ガスセンサ 4 は、燃料を直接燃焼室に噴射する直噴エンジン、排気タービン式過給器を有するターボエンジン、又は圧縮天然ガスを燃料とするエンジンのいずれかに設置されているため、本発明の作用効果を顕著に発揮することができる。すなわち、上記のようなエンジンにおいては、特に排出ガスに H<sub>2</sub> ガスが含まれやすい。そのため、本発明のガスセンサ 4 を上記のようなエンジンに配置することにより、本発明の作用効果を顕著に発揮することができる。

【 0 0 5 6 】

以上のとおり、本例によれば、出力ずれを防ぐとともに触媒層の耐久性能に優れるガスセンサ素子、及びこれを内蔵したガスセンサを提供することができる。

【 0 0 5 7 】

(実施例 2)

本例は、表 1 に示すように、触媒層中の触媒貴金属の平均粒径を種々変更したガスセンサ素子における、耐久後のストイキ精度を調べた例である。

すなわち、触媒貴金属の平均粒径を 0 . 1 ~ 0 . 8 μ m と種々変更してガスセンサ素子を試料として作製した。

なお、本例において触媒層中の触媒貴金属の含有量は、20 ~ 80 質量%の範囲における任意の量とした。

【 0 0 5 8 】

まず、酸化ガスと H<sub>2</sub> ガスを含む還元ガスの化学当量が同じ量となるストイキ雰囲気での各ガスセンサの出力を実測し、理論値(ストイキ雰囲気での出力値)とのずれ量を測定した。

そして、上記試料を 950 で酸化雰囲気中(大気中)に 200 時間放置する耐久試験を行った。

【 0 0 5 9 】

そしてその後、再度、上記と同要領にて各ガスセンサのストイキ雰囲気における出力ずれを測定した。

その結果、耐久後の出力ずれ量が、触媒層を設けない場合との出力ずれ量を 100%とした場合の 20%未満の範囲内である場合を ○、その出力ずれ量が 20%以上である場合を × とした。

判定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

(表1)

試料	触媒貴金属の平均粒径 (μ m)	耐久後のストイキ精度の 判定結果
1	0.1	×
2	0.3	○
3	0.5	○
4	0.8	○

【 0 0 6 1 】

表 1 からわかるように、触媒貴金属の平均粒径が 0 . 3 μ m 以上である場合(同表における試料 2 ~ 4)には耐久試験の結果は ○ であり、触媒層は優れた耐久性能を発揮している。

一方、触媒貴金属の平均粒径が 0 . 3 μ m 未満である場合(同表における試料 1)には

10

20

30

40

50

、耐久試験の結果は、×であり、触媒層の耐久性能が低下していることがわかる。なお、触媒貴金属の平均粒径が0.9 μm以上である場合には、比較的薄膜の触媒層を形成することが困難となるおそれがある。

【0062】

以上から、触媒層の耐久性能を向上するという観点からは、触媒貴金属の平均粒径が0.3～0.8 μmであることが好ましいことがわかる。

【0063】

(実施例3)

本例は、表2に示すように、触媒層中の触媒貴金属の含有量を種々変更した場合において耐久後のストイキ精度を調べた例である。

すなわち、触媒層中の触媒貴金属の含有量を10～80質量%まで種々変更したガスセンサ素子を試料として作製した。

【0064】

そして、当該試料に対して上記実施例2と同様の耐久試験を行った。また、耐久後の出力ずれの量が、触媒層を設けない場合の出力までの5%未満の範囲内である場合を○、5%以上の範囲内である場合を×とした。

なお、各試料における触媒貴金属の平均粒径は、すべて0.3 μmとした。

判定結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

(表2)

試料	触媒層中の触媒貴金属含有量(質量%)	耐久後のストイキ精度の判定結果
1	10	×
2	15	○
3	20	◎
4	50	◎
5	80	◎

【0066】

表2からわかるように、触媒貴金属の含有量が20質量%以上である場合(同表における試料3～5)には、判定は○であり、耐久後もストイキ精度に優れている。

一方、触媒貴金属の含有量が20質量%未満である場合(同表における試料1)には、判定は×又は×であり、耐久後のストイキ精度が低下することがわかる。

【0067】

以上から、耐久後にさらに優れたストイキ精度を得るためには、触媒層中の触媒貴金属の含有量を20質量%以上(表2における試料3～5)とすることが好ましいことがわかる。

なお、本例においては触媒貴金属の平均粒径を0.3 μmで一定としたが、0.3 μm以上の平均粒径のものを用いれば本発明の作用効果を十分に得ることができると考えられる。

【0068】

(実施例4)

本例は、表3に示すように、触媒層中のホウ珪酸系ガラスの含有量を種々変更して触媒層の付着強度を調べた例である。

すなわち、ホウ珪酸系ガラスの含有量を種々変更して形成したペーストを多孔質拡散抵抗層と同一材料からなるアルミナ基板上に印刷することにより、当該アルミナ基板の上に10mm角の触媒層の試料(以下では、単に試料又は触媒層という。)を形成した。この

試料におけるホウ珪酸系ガラスの含有量は0～40質量%である。

次いで、これを900で1時間焼き付けした。

【0069】

次いで、触媒層にワイヤを取り付けてエポキシパテからなる少量の接着材にて両者を接合し、これをホウ珪酸系ガラスの含有量の異なる試料ごとに10個作製した。

そして、上記ワイヤを引っ張ることにより、アルミナ基板と触媒層とが剥離した個数を調べた。

【0070】

さらに、アルミナ基板と触媒層とが剥離した場合にはそのときの引張強度を、両者が剥離せず接着材において剥離が生じた場合にはそのときの引張強度を測定した。

なお、本例においては、触媒層中の触媒貴金属の平均粒径は0.5 $\mu$ mで一定とした。判定結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

(表3)

試料	ホウ珪酸系ガラスの添加量 (質量%)	剥離した個数(10個中)	引張強度(N)
1	0.0	10	34.3
2	6.0	10	39.2
3	12.0	0	58.8
4	20.0	0	57.9
5	40.0	0	60.8

【0072】

表3からわかるように、ホウ珪酸系ガラスが12質量%以上含有されている場合(同表における試料3～5)には、アルミナ基板と触媒層との間における剥離は10個中ひとつもなかった。また、接着材において剥離が生じたときの引張強度も58.8Nと、十分に大きいものとあった。

【0073】

一方、ホウ珪酸系ガラスが12質量%未満の場合(表3における試料1、2)には、アルミナ基板と触媒層との間における剥離が10個中すべてにおいて生じており、アルミナ基板と触媒層とが十分に接着しているとは言いがたいことがわかる。

また、引張強度が39.2Nとなったときにアルミナ基板と触媒層とで剥離が生じており、接着強度を十分に確保しているとは言いがたいことがわかる。

【0074】

以上からわかるように、多孔質拡散抵抗層と触媒層とを十分に接着するためには、触媒層中に12～40質量%のホウ珪酸系ガラスを含有させることが好ましい。

なお、本例においては触媒貴金属の平均粒径を0.3 $\mu$ mで一定としたが、0.3 $\mu$ m以上の平均粒径のものを用いれば本発明の作用効果を十分に得ることができると考えられる。

【符号の説明】

【0075】

- 1 ガスセンサ素子
- 11 固体電解質体
- 12 被測定ガス側電極
- 13 基準ガス側電極
- 14 多孔質拡散抵抗層
- 141 外側面

10

20

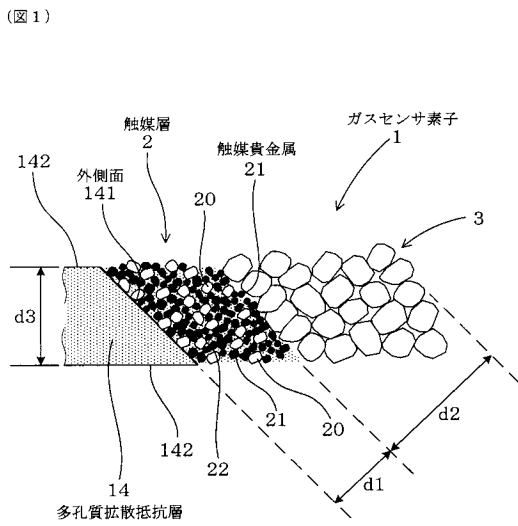
30

40

50

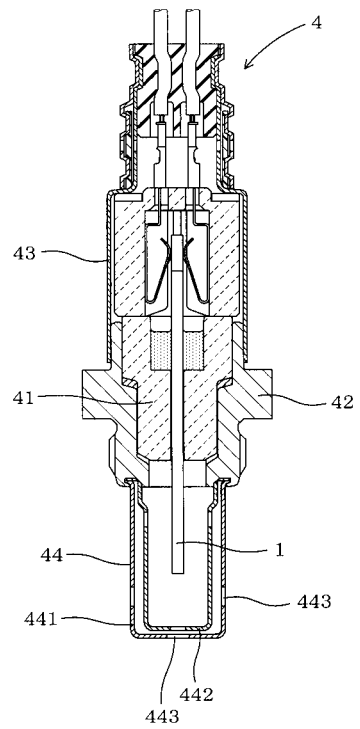
2 触媒層  
2 1 触媒貴金属

【 図 1 】



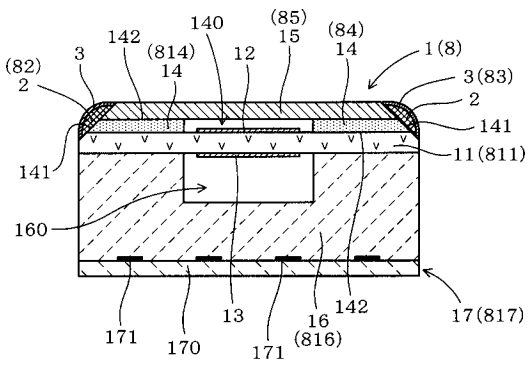
【 図 2 】

(図2)



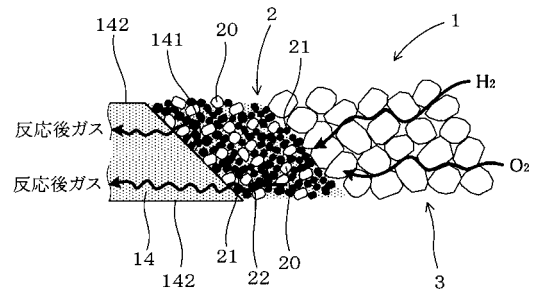
【 図 3 】

(図3)



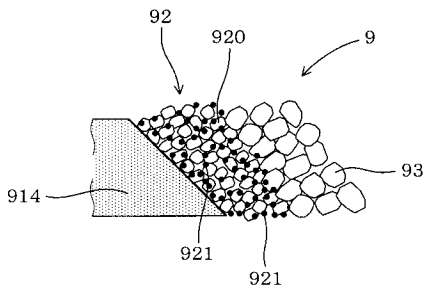
【 図 4 】

(図4)



【 図 5 】

(図5)



【 図 6 】

(図6)

