(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2001 年5 月3 日 (03.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/31324 A1

(51) 国際特許分類[7]: G01N 27/409

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07606

(22) 国際出願日: 2000 年10 月27 日 (27.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/306019
1999 年10 月27 日 (27.10.1999) JP
特願平 2000-319651
2000 年10 月19 日 (19.10.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本特殊陶業株式会社 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒467-0872 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町一四番一八号 Aichi (JP).

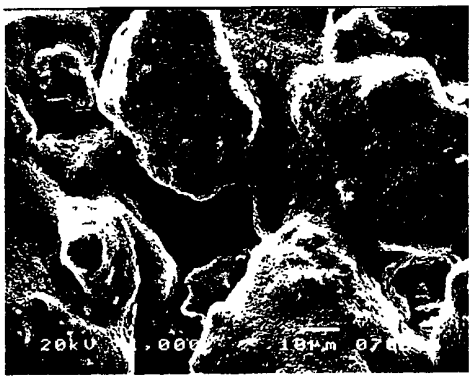
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯村 浩 (ISOMURA, Hiroshi) [JP/JP]. 渥美尚勝 (ATSUMI, Takayoshi) [JP/JP]. 塩野宏二 (SHIONO, Koji) [JP/JP]. 高木正峰 (TAKAGI, Masamine) [JP/JP]; 〒467-0872 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町一四番一八号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小島清路(KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目7番26号 熱田大同生命ビル2階 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: OXYGEN SENSOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SENSOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 酸素センサ及びセンサ素子の製造方法



(a)



(b)

(57) Abstract: An oxygen sensor equipped with a sensor element having a detection electrode, an electrode-protecting layer and a poisoning prevention layer, characterized in that the poisoning protection layer comprises a composite powder comprising rough particles and fine particles covering the surroundings of said rough particles and holes are present in the composite powder, being not filled with fine particles. Such rough particles and fine particles are preferably ceramic particles, and more preferably, particles of a composite oxide comprising alumina such as spinel which has a peak of size at 10 μm or more and titania particles having a peak of size at 1 μm or less. The poisoning protection layer can be formed by a method comprising applying a slurry containing ceramic powders which are different from each other in specific surface area and particle size, an organic binder and a solvent such as methanol onto the surface of the electrode-protecting layer and then drying. The oxygen sensor is effectively prevented from the poisoning of its detection electrode by lead or the like even in an exhaust gas of a low temperature, and thus, can maintain stable response for a long period of time, that is, is excellent in durability.

[続葉有]

WO 01/31324 A1

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の酸素センサは、低温の排気ガス中においても検知電極の鉛等による被毒が効果的に防止され、長期に渡って安定した応答性を有する耐久性等に優れたものである。センサ素子が備える被毒防止層は、粗粒粉末の周囲を微粒粉末が覆ってなる複合粉末からなり、複合粉末同士の間隙には微粒粉末が充填されていない空孔が分散して存在している。また、粗粒粉末及び微粒粉末はセラミック粉末からなり、１μm以下にピークを有するチタニア粉末と、１０μm以上にピークを有するスピネル等のアルミナを含む複合酸化物の粉末であることが特に好ましい。このような被毒防止層は、比表面積の異なるセラミック粉末、有機バインダ及びメタノール等の溶媒を含有するスラリーを、電極保護層の表面に塗布し、乾燥することにより形成できる。

明細書

酸素センサ及びセンサ素子の製造方法

技術分野

本発明は、酸素濃度を検出するセンサ素子を備える酸素センサ及びセンサ素子の製造方法に関する。

背景技術

センサ素子を備える酸素センサを空燃比センサ等として、排気ガスに晒した場合、電極は鉛、リン、ケイ素等の被毒物質により被毒し、経時的に劣化して十分な起電力が得られなくなる。この電極の耐久性の低下という問題に対処するセンサが特公平６－９０１７６号公報、特開平９－１１３４８０号公報等に開示されている。

しかし、排ガスに含まれる被毒物質の影響を最も受け易い低温域において、電極の被毒が十分に防止されるセンサは未だ得られていなかった。

本発明の目的は、比較的低温の排気ガスに接触した場合にも、被毒物質による電極の被毒が防止され、耐久性に優れるセンサ素子を備える酸素センサ及びセンサ素子の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明の酸素センサは、検知電極、該検知電極の表面に形成される電極保護層及び該電極保護層の表面に形成される被毒防止層を有するセンサ素子を備える酸素センサにおいて、該被毒防止層が粒径の大きなセラミック粉末（以下粗粒粉末とも言う）の周囲を小さなセラミック粉末（以下微粒粉末とも言う）が覆ってなる複合粉末からなり、該複合粉末同士の間隙に微粒粉末が充填されていない空孔が分散して存在する様に構成したものである。

上記の様に被毒防止層を形成することで、被毒物質は微粒粉末によってトラップされ、酸素センサの電極に到達しないので、被毒による酸素センサの性能劣化を防止する事が出来る。一方で微粒粉末は粗粒粉末に担持されているので、微粒

粉末だけで構成された被毒防止層の様に高温での連続使用により被毒防止層が焼き締まり、センサ素子表面から剥離するという問題を防ぐ事が出来る。更に、微粒粉末は粗粒粉末の表面を覆う様に担持されているが、粗粒粉末間には適度に粗粒粉末程度の大きさの空孔が形成されており、微粒粉末は粗粒粉末間の間隙を完全に充填してはいないので、被毒物質が堆積しても被毒防止層が目詰まりを起こす事が無く、センサの応答性の低下を防止する事が出来る。

上記の様な被毒防止層を構成するセラミック粉末の一次粒子の粒度分布は、少なくとも二つのピークを有し、最も粒径が小さい側のピークが１０μm以下にあり、最も粒径が大きい側のピークは０．１μm以上であると、被毒に対する防止効果が高く望ましい被毒防止層である。。

ここで、最も粒径が小さい側のピークは１μm以下であることが好ましく、０５μm以下、特に０．０１μm以下にすることもできる。また、最も粒径が大きい側のピークは１μm以上、特に１０μm以上であることが好ましい。

なお、被毒防止層の下地である電極保護層が溶射によって形成されていると、粗粒の食いつきが良く望ましい。

上記「被毒防止層」に含有される上記「セラミック粉末」としては、チタニア、アルミナ、シリカ、及びスピネル、ムライト等のアルミニウム原子を含む複合酸化物などの、高温の排気ガス中で化学的に安定である酸化物粉末から選択することが好ましい。但し、化学的に安定であれば酸化物以外の粉末を使用することもできる。この場合、組成の異なる２種類以上のセラミック粉末を混合してもよい。そして、一方の組成のセラミック粉末を微粒粉末とし、他方の組成のセラミック粉末を粗粒粉末とすると、粉末の選択において自由度が広がり、望ましい粒度分布の粉末を用意することが容易となるし、被毒防止効果の高いセラミック粉末を微粒粉末として用い、高温耐久性の高いセラミック粉末を粗粒粉末として用いる事もできるので都合が良い。

組成の異なる２種類以上のセラミック粉末としては、１μm以下に粒度分布のピークを有するチタニア粉末と、１０μm以上に粒度分布のピークを有するチタニア以外のセラミック粉末とが含有されることが好ましい。

チタニアは被毒物質を吸着する能力に優れていると考えられる。特にアナター

ゼ型のチタニアは粒径の小さな粉末が得られ易く、被毒防止効果が高い。

チタニア以外のセラミック粉末としては、特に、スピネル、ムライト等のアルミニウム原子を含む複合酸化物のように熱収縮しにくいセラミック粉末が好ましい。

また、チタニア粉末は０．００３～０．５μmにピークを有し、チタニア以外のセラミック粉末は１５～５０μmにピークを有する様に組み合わされると、適度に被毒防止層に空隙が形成されて特に好ましい。このような粉末を含有すれば、被毒物質は十分に吸着され、且つ被毒防止層が熱収縮により電極保護層から剥離することがなく、且つ応答性の低下の少ないより優れた耐久性を有する被毒防止層とすることができる。

即ち１μm以下好ましくは０．００３～０．５μmに粒度分布のピークを有する粒子径の小さい粉末と、１０μm以上好ましくは１５～５０μmに粒径分布のピークを有する粒子径の大きい粉末とを使用した場合、被毒防止層は、図１（ａ）及び（ｂ）のように、粒子径の大きい粉末の粒子表面に粒子径の小さい粉末の粒子が多数付着した複合粒子からなる粉末が適度に粗粒粉末程度の大きさの空孔を形成した状態で被毒防止層を形作るので、通気性は十分に維持され、且つ被毒物質は確実に吸着され、非常に耐久性の高い被毒防止層とすることができる。

なお、粗粒粉末と微粒粉末としては、同組成であって結晶相の異なる粉末を選択する事も出来る。、特に微粒粉末としてアナターゼ型チタニア粉末を用い、粗粒粉末としてルチル型チタニア粉末を用いることがが好ましい。これらの粉末はいずれもチタニア粉末であるが結晶相を異にするものであり、粒度分布の狭い粒子径を有する微粒粉末或いは粗粒粉末として提供されているので、通気性の良い被毒防止層を形成するのに適している。アナターゼ型チタニア粉末の粒子径は粒度分布のピークが０．５μm以下である事が望ましく、０．００３～０．５μmの範囲に有ることが被毒防止効果の点で更に好ましい。ルチル型チタニア粉末の粒子径は粒度分布のピークが１μm以上である事が望ましく、３～８μmの範囲に有ることが被毒防止効果の点で更に好ましい。このように０．００３～０．５μm程度の粒子径が極めて小さいアナターゼ型チタニア粉末をこれに比べて粒子径が大きいルチル型チタニアとを組み合わせることにより、被毒物質を捕捉する

作用に優れる被毒防止層とする事が出来る。また、同じ組成のセラミック粉末を用いることで複合粒子の形成が容易となり、被毒防止効果の高い被毒防止層を形成出来る。

製品の被毒防止層の粒度分布を評価する場合には、一つには粒子径は電子顕微鏡の視野において、又はこれを撮影した写真から読み取ることができる。電子顕微鏡の視野から粒子径を読み取る場合は、目視で確認できる１次粒子の各々について、その外接円径を測定して粒子径とする。上記の粒子径の測定を多数（１００個程度）の１次粒子について行い、粒度分布を算出する。組成の異なる酸化物粉末を用いた場合には、各組成の酸化物粉末について、粒子径を測定し、粒度分布を測定することもできるが、本発明の趣旨から考えて、微粒粉末と粗粒粉末を混合した状態で粒子径を測定する場合は、組成の異なるセラミック粉末毎に粒度分布を測定しなくても、被毒防止層からランダムにサンプリングした粒子径を用いて粒度分布を測定すればよい。その結果として最も粒子径が小さい側のピークが１μm以下にあり、最も粒子径が大きい側のピークが０．１μm以上にあればよい。

一方、微粒粉末の粒度分布は、一般的な走査型電子顕微鏡等では測定が難しいこともあり、その場合は、高解像度の電子顕微鏡を用いることで、上記と同様に測定できるが、粉末の粒度分布を測定するＸ線小角散乱法を用いてＳｃｈｅｌｌｅｒの式より算出することもできる。

粒度分布は、他にもレーザ光回折法や遠心沈降法など、一般的に利用されている方法でも測定できる。但し、同じ試料に対して、細かい領域から粗い領域まで同じ測定法で粒度分布を測定することは難しいことが多い。その場合は、細かい領域と粗い領域の粒度分布を別の測定法で測定してそれぞれの粒度分布から上記被毒防止層の粒度分布を同定してもよい。

本発明の酸素センサのセンサ素子を製造する方法としては、１種類以上の第１セラミック粉末と、一次粒子の粒度分布のピークが該第１セラミック粉末の一次粒子の粒度分布のピークよりも粒径の大きい側にあり、粒径の小さな側の１０％の粒子の最大粒径（以下１０％粒径又はｄ１０と言う）と粒径の小さな側の９０％の粒子の最大粒径（以下９０％粒径又はｄ９０と言う）の差が、粒度分布のピ

ーク値の粒径の２倍以下である粒度分布を有する１種類以上の第２セラミック粉末と、有機バインダと溶剤を混練して被毒防止層形成用ペーストを調製し、該被毒防止層形成用ペーストを酸素センサ素子の電極保護層の表面に塗布して塗膜とし、その後、該塗膜を加熱し、乾燥させ、上記被毒防止層を形成するという方法を用いる事が出来る。この製造方法によれば、被毒防止層中における粗粒粉末となる第２のセラミック粉末として、粒度分布のピーク近傍に粒径の揃った粉末を用いるので、被毒防止層中に粗粒粉末程度の大きさの空孔が分散して存在するような被毒防止層を形成することが容易に達成できる。なお、被毒防止層形成用ペーストには適宜無機バインダを混入させることで、微粒粉末が粗粒粉末の表面に密着するので、良好な被毒防止層を形成する事が出来る。また、微粒粉末となる第１セラミック粉末及び粗粒粉末となる第２セラミック粉末は耐熱性の高い酸化物である事が望ましい。

特に第１セラミック粉末として比表面積が２～５００m^2／ｇであるチタニア粉末等を用い、第２セラミック粉末として比表面積が０．１～１００m^2／ｇであるアルミニウム原子を含む複合酸化物の粉末等を用いる事が出来る。更に第１セラミック粉末として比表面積が２～５００m^2／ｇのアナターゼ型チタニア粉末、及び第２セラミック粉末として比表面積が０．１～１０m^2／ｇのルチル型チタニア粉末を使用し、同様にして被毒防止層を形成することもできる。

第１セラミック粉末の比表面積は２～５００m^2／ｇであり、特に５～３００m^2／ｇであることが好ましい。この比表面積が２m^2／ｇ未満であると、被毒物質の物理的な捕捉及び反応がともに低下し、５００m^2／ｇを越える場合は、粉末が凝集し易くなり、また、被毒物質との反応活性が高くなりすぎ、得られる酸素センサが高温環境下で徐々に応答性が変化するため好ましくない。一方、第２セラミック粉末の比表面積は０．１～１００m^2／ｇであり、特に０．３～１０m^2／ｇであることが好ましい。この比表面積が０．１m^2／ｇ未満であると、平滑な表面を有する均質な被毒防止層を形成することができず、１００m^2／ｇを越える場合は、被毒防止層の凝集を十分に抑えることができない。また、第２セラミック粉末の比表面積が上記範囲であると粗粒粉末の間隙に空孔が分散して形成されるので、通気性が良好な被毒防止層とすることが出来る。

尚、比表面積はＢＥＴ法によって測定することができる。また、粉末の比表面積が特に大きい場合は、ユアサアイオニクス社製の全自動表面積測定装置、型式「マルチソーブ１２」を用いて測定することができる。

第１セラミック粉末と第２セラミック粉末とは、被毒防止層形成用ペーストを１００質量部（以下、単に「部」という。）とした場合に、それぞれ１５部以上であることが好ましい。いずれか一方、特に第１セラミック粉末が１５部未満であると、被毒物質を十分に捕捉することができない。また、第２セラミック粉末が１５部未満であると被毒防止層中の粗粒粉末間に適度に空孔が形成されず、通気性が維持できない。被毒防止層中に適度な空孔を形成する為にはそれぞれ２０～５０部含まれていることがより好ましい。尚、セラミック粉末には本発明の主要な構成要件である各々の粉末以外の他のセラミック粉末を混合することもできるが、セラミック粉末全体の粒度分布が本発明の主旨から外れるようなセラミック粉末の混合は望ましくない。

また、第１セラミック粉末と第２セラミック粉末との混合量比は特に限定されないが、いずれか一方を１００部とした場合に、他方を４０～２５０部、特に８０～１３０部とすることが好ましく、等量程度とすることもできる。これらの粉末の量比に大きな差がなければ、被毒物質を捕捉する作用に優れ、空孔が適度に分散して存在する被毒防止層をより効率的に形成することができる。

上記「被毒防止層形成用ペースト」は、セラミック粉末、有機バインダ及びメタノール、キシレン等の溶剤、更に適宜無機バインダなどを混合することにより得られる。電極保護層の表面に形成される塗膜は１００～１５０℃で５～２０分程度乾燥することにより、十分に固化して硬くなり、乾燥の後、センサ素子を保護管ソケットに取り付ける等した後、３００～７００℃、特に４００～６００℃程度に調温されたａｓｓｙ炉等によって還元雰囲気下、２０～６０分程度加熱し、所定の被毒防止作用及び厚さ等を有する被毒防止層を有するセンサ素子とすることができる。

被毒防止層の厚さは５０～３００μm、特に１５０～２５０μm程度とすることが好ましい。この厚さが過小であると、被毒物質を十分に捕捉することができないことがある。一方、２５０μmを超える場合は、得られる酸素センサの応答

性が低下し、更には被毒防止層が電極保護層から剥離し易くなる傾向にあり好ましくない。

図面の簡単な説明

第１図（ａ）は実験例２０のセンサ素子に形成された被毒防止層の倍率１０００倍の走査型電子顕微鏡写真である。（ｂ）は（ａ）の中心部を拡大した倍率３５００倍の走査型電子顕微鏡写真である。

第２図は、実施例２の酸素センサの耐久性が優れていることを示すグラフである。

第３図は、センサ素子の電極保護層を形成した後の外観を示す正面図である。

第４図は、更に被毒防止層を形成した後の外観を示す正面図である。

第５図は、センサ素子の固体電解質基体の外表面に検知電極等が形成され、内表面に基準電極が形成された部分を表す断面図である。

第６図は、耐久性を評価するためのバーナー測定装置の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

（１）酸素センサの製造

純度９９%以上のジルコニアに純度９９．９%のイットリアを５モル%添加し、湿式混合した後、１３００℃で２時間仮焼した。これに水を添加し、ボールミルを使用して粒子の８０%が２．５μm以下の粒子径になるまで湿式粉砕し、その後、水溶性バインダを添加し、スプレードライヤ法によって平均粒子径７０μmの球状の粉末とした。

この粉末を用い、ラバープレス法によって所定の有底円筒状の成形体を得、これを乾燥し、砥石にて研削し、その形状を整えた。次いで、成形体の外表面に、上記粉末に水溶性バインダ及び水を添加して調製したスラリーを付着させ、乾燥させた。その後、１５００℃で２時間保持して焼成し、固体電解質基体を作製した。次いで、この基体の外表側に、排気ガス等の被検出ガスに晒される厚さ１～２μmの白金電極を無電解メッキ法によって形成し、検知電極とした。その後、基体の内表側に、大気に晒される厚さ１～２μmの白金電極を無電解メッキ法に

より設け、基準電極とした。次いで、大気雰囲気下、１２００℃で１時間熱処理し、検出電極の緻密性を向上させた。その後、プラズマ溶射法によって、検知電極の表面にスピネル（$MgAl_2O_4$）の粉末を塗着させ、電極保護層を形成した。

次いで、表１乃至２に記載の種類及び量比の、粉末①と粉末②、並びに所定量の溶媒とアルミナゾルを、ナイロン玉石を使用し、ポットミルにより混合し、スラリーを調製した。尚、スラリーを１００質量%とした場合に、実験例１～９では、粉末①と②の合計量を７０質量%、有機バインダを含むメタノールを２３質量%、アルミナゾルを７質量%とし、実験例１０～１５では、粉末①と②の合計量を５０質量%、水を４０質量%、アルミナゾルを１０質量%とし、実験例１６～３３では、粉末①と②の合計量を５６質量%、水を３５質量%、アルミナゾルを９質量%とした。その後、電極保護層が形成された基体をスラリー中に浸漬し、電極保護層の表面に塗膜を形成し、１２０℃で乾燥して厚さ５０～３００μm（望ましくは１５０～２５０μm）の被毒防止層を形成し、センサ素子を作製した。次いで、このセンサ素子を保護管ソケットに組み付ける等した後、５００℃で加熱して酸素センサを得た。

表1

実験例	粉末①			粉末②					被毒防止層の外観	耐被毒性
	粉末種	粒度分布のピーク（μm）	添加量（wt%）	粉末種	粒度分布のピーク（μm）	d90（μm）	d10（μm）	添加量（wt%）		
1	アナターゼ型チタニア	0.02	30	アナターゼ型チタニア	0.08	0.18	0.03	40	スラリーの粘度が高すぎ使用不可	
2	アナターゼ型チタニア	0.01	0	ルチル型チタニア	5	9	2	70	○	×（応答性劣化大）
3			10		7	11	3	60	○	△（応答性劣化小）
4			20		6	11	2	50	○	○
5			30		5	9	2	40	○	○
6			40					30	○	○
7			50		7	11	3	20	○	○
8			60		5	9	2	10	△（亀裂発生品有）	○（亀裂無し品）
9			70					0	×（全数亀裂発生）	－（測定不可）
10			0	スピネル	43	72	25	50	○	×（応答性劣化大）
11			9					41	○	△（応答性劣化小）
12			17		24	51	10	33	○	○
13			25		34	65	15	25	○	○
14			33		15	30	6	17	○	○
15			51					0	×（全数亀裂発生）	－（測定不可）

表2

実験例	粉末①			粉末②					被毒防止層の外観	耐被毒性
	粉末種	粒度分布のピーク（μm）	添加量（wt%）	粉末種	粒度分布のピーク（μm）	d90（μm）	d10（μm）	添加量（wt%）		
16	ルチル型チタニア	12	28	スピネル	30	58	12	28	○	×（応答性劣化大）
17	アナターゼ型チタニア	—	0		43	72	25	56	○	×（応答性劣化大）
18		0.2	4					52	○	△（応答性劣化小）
19		0.4	12		24	51	10	44	○	
20		0.3	20		15	30	6	36	○	○
21		0.2	28		34	65	15	28	○	○
22		0.3	34		28	55	10	20	○	○
23			56		—	—	—	0	×（全数亀裂発生）	—（測定不可）
24		—	0	ルチル型チタニア	5	9	2	56	○	×（応答性劣化大）
25		0.2	4		7	11	3	52	○	△（応答性劣化小）
26		0.4	12		6	11	2	44	○	
27		0.3	20		5	9	2	36	○	○
28		0.2	28					28	○	○
29		0.3	34		7	11	3	20	○	○
30			56		—	—	—	0	×（全数亀裂発生）	—（測定不可）
31		0.5	13	スピネル	41	90	4	43	○	×（応答性劣化大）
32		0.2	27	ルチル型チタニア	4	12	0.8	28	○	×（応答性劣化大）

（２）酸素センサの性能評価

①被毒防止層の外観

（１）において得られた酸素センサの被毒防止層の外観を目視で観察した。

評価基準は、○；亀裂等は観察されない、△；一部に亀裂が発生するものがある、×；全数に亀裂が発生する、である。

②耐被毒性（耐久性）

１８００ｃｃのエンジンを使用し、耐久パターンはライフサイクルパターンによった。燃料としては、１リットル当たり０．４ｇの鉛を含む有鉛ガソリンを使用した。検出性能を安定化するために酸素センサを加熱するためのヒータの印加電圧は１４Ｖとした。センサ取付け位置は、エンジンにより近く５００～８００℃の高温の排気ガスが通過する位置と、エンジンから離れ３５０～７００℃の低温の排気ガスが通過する位置とした。このようにして１００時間の耐久試験を行った後、各酸素センサの鉛耐久性の性能評価を、図６の模式図に示す装置を用いたバーナー測定法により行った。

評価基準は、○；応答性はほとんど劣化しない、△；応答性の劣化はあるが、空燃費制御では規制値を外れることはない、×；応答性の劣化が大で、空燃費制御すると規制値を外れる、である。

試験結果

表１の結果によれば、微粒粉末となる粉末①及び粗粒粉末となる粉末②が請求項１４記載の発明の好ましい範囲に入っている実験例３～８、及び実験例１１～１４では、被毒防止層の表面は亀裂等は殆ど観察されず、且つ高温耐久性、低温耐久性ともに優れていた。更に、被毒防止層の内部には粗粒粉末程度の大きさの空孔が散在しているのが観察された。また、粉末①、②のピーク値がいずれも０．１μｍ未満である実験例１では、スラリーの粘度が高すぎ、被毒防止層となる塗膜の形成ができなかった。更に、粉末①が含まれていない実験例３では耐久性が大きく劣化し、粉末②が含まれていない９及び１５では全数に亀裂が発生し、実用に供し得ないものであった。また、粉末①の量比が低い実験例３及び１１では、外観は良好であるものの、粗粒粉末の表面を十分に微粒粉末が覆っていない

状態で被毒防止層が形成されており、耐久性が劣化する傾向にある。なお、粉末①の量比が高い実験例８では、一部製品に被毒防止層の表面に亀裂が観察された。但し、亀裂の無い物に関しては耐久後も良好な性能を示した。

表２の結果によれば、微粒粉末である粉末①の粒度分布のピーク値が表１の場合に比べて大きいものの、本発明の好ましい範囲に入っている実験例１８～２２、及び実験例２５～２９では、被毒防止層の表面に亀裂等はまったく観察されないセンサ素子が製造できた。そして、粉末①と粉末②の量比が望ましい範囲に有る実験例２０～２２及び２７～２９では耐被毒性にも優れていた。また、粉末①、②のピーク値がいずれも１０μｍを越える実験例１６では、粒子が大きすぎ、耐久性が大きく劣化した。更に、粉末①が含まれていない実験例１７及び２４でも耐久性が大きく劣化し、粉末②が含まれていない２３及び３０では全数に亀裂が発生し、実用に供し得ないものであった。また、粉末①の量比が低い実験例１８及び１９では、外観は良好であるものの、粗粒粉末の表面を十分に微粒粉末が覆っていない状態で被毒防止層が形成されており、耐久性が劣化する傾向にあった。

更に、粉末②の粒度分布が、本発明の望ましい範囲から外れて比較的広い粒度分布を持つ実験例３１～３２では、被毒防止層中に適度に空孔が形成されないので、製造時に亀裂は生じないものの、耐被毒性は悪く、被毒物質によってセンサの応答性が変化する傾向が見られた。

実施例１

原料として、比表面積１０m^2／ｇ、粒度分布のピークが０．２μｍにあるアナターゼ型チタニア粉末を２０ｇ、比表面積０．５m^2／ｇ、粒度分布のピークが３４μｍにあるスピネル粉末を２０ｇ、水を２８ｇ及びアルミナゾルを３ｇ使用し、ナイロン玉石を用いてポットミルにより２時間攪拌し、混合して、ペーストを調製した。その後、このペースト中に、（１）において作製された電極保護層を有するセンサ素子を浸漬し、約１００ｍｇのペーストを電極保護層の表面に塗着させ、１２０℃で１０分乾燥して厚さ１５０～２５０μｍの被毒防止層を形成し、センサ素子を作製した。次いで、保護管ソケットに組み付ける等した後、５００℃で３０分加熱し、酸素センサを得た。

このようにして形成された被毒防止層の表面は平滑であり、亀裂等もまったく観察されなかった。そして、粗粒粉末の表面を十分に微粒粉末が覆っている状態で被毒防止層が形成されており更に、被毒防止層の内部には粗粒粉末程度の大きさの空孔が分散して存在しているのが観察された。また、（２）、②と同様にして評価した結果、高温耐久性、低温耐久性ともに非常に優れていることが確認された。更に、この被毒防止層を有するセンサ素子が組み込まれた酸素センサ（実施品）、又は微粒粉末を含まない酸化物粉末（表２の実験例１７）を用いて被毒防止層を形成したセンサ素子が組み込まれた酸素センサ（比較品）を、所定量のケイ素を添加した燃料から生成する排気ガスに長時間晒した後、これらのセンサをエンジンに取り付け応答性を評価した。その結果、比較品では経時とともに応答性が相当に低下するのに対し、実施品では応答の遅れが少ないことが分かった。また、被毒防止層のＸ線粉末回折パターンによればアナターゼ型チタニア、スピネル及びアルミナの結晶相が認められた。

実施例２

原料として、比表面積５００m^2／ｇ、粒度分布のピークが０．００７μｍにあるアナターゼ型チタニア粉末を２２．５ｇ、比表面積０．７m^2／ｇ、粒度分布のピークが７μｍにあるルチル型チタニア粉末を２２．５ｇ、メタノールを３５ｍｌ及びアルミナゾルを２．８ｇ使用した他は、実施例１と同様にしてペーストを調製した後、このペースト中に、（１）において作製された電極保護層を有するセンサ素子を浸漬し、約１００ｍｇのペーストを電極保護層の表面に塗着させ、１２０℃で１０分乾燥して厚さ１５０～２５０μｍの被毒防止層を形成し、センサ素子を作製した。次いで、保護管ソケットに組み付ける等した後、５００℃で３０分加熱し、酸素センサを得た。

このようにして形成された被毒防止層の表面は平滑であり、亀裂等もまったく観察されなかった。そして、粗粒粉末の表面を十分に微粒粉末が覆っている状態で被毒防止層が形成されており更に、被毒防止層の内部には粗粒粉末程度の大きさの空孔が分散して存在しているのが観察された。また、（２）、②と同様にして評価した結果、一部に熱収縮による亀裂の発生がみられるものの、実用に供し得る耐久性を有していることが確認された。更に、この被毒防止層を有するセン

サ素子が組み込まれた酸素センサ（実施品）、又は微粒粉末を含まないチタニア粉末（表１の実験例２）を用いて被毒防止層を形成したセンサ素子が組み込まれた酸素センサ（比較品）を、所定量のケイ素を添加した燃料から生成する排気ガスに長時間晒した後、これらのセンサをエンジンに取り付け応答性を評価した。その結果、図２に示すように、比較品では経時とともに応答性が相当に劣化するのに対し、実施品では応答の遅れが少ないことが分かった。また、被毒防止層のＸ線粉末回折パターンによればアナターゼ型チタニア、ルチル型チタニア及びアルミナの結晶相が認められた。

図３は、実施例１及び２のセンサ素子の電極保護層を形成した後の外観を示す。また、図４は、被毒防止層を形成した後の外観を示す。更に、図５は、電極、電極保護層及び被毒防止層が形成された部位の断面を示す。この図５のように、センサ素子は、固体電解質基体１、並びにその外表面に順次形成された検知電極２、電極保護層４及び被毒防止層５と、内表面に形成された基準電極３とにより構成されている。更に、固体電解質体の形状としては、筒型の他にも板型の積層タイプのセンサであっても本発明は適用できる。

尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、チタニア等のセラミック粉末の比表面積、被毒防止層の厚さ及び気孔率等は適宜調整することができる。また、検知電極及び基準電極は、必ずしも固体電解質基体の底部周面の全面に形成する必要はなく、帯状等であってもよい。更に、被毒防止層の表面に、更に電極保護層と同様の組成の保護層を形成することもできる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、特定の粒子径を有する微細なセラミック粉末と比較的粒子径が大きく粒度分布の狭いセラミック粉末とを含有する被毒防止層とすることにより、排気ガスに含まれる鉛等の被毒物質と、特に低温において接触した場合であっても、被毒が効率的に防止され、且つこの被毒防止層が電極保護層から剥離し難く、応答性の変化の少ない優れた性能の酸素センサを得ることができる。また

、比表面積の異なるセラミック粉末を含む被毒防止層形成用ペーストを用いることにより、請求項１乃至１３に記載の酸素センサを容易に製造することができる。

請求の範囲

1．検知電極、該検知電極の表面に形成される電極保護層及び該電極保護層の表面に形成される被毒防止層を有するセンサ素子を備える酸素センサにおいて、

該被毒防止層は粒径の大きなセラミック粉末（以下粗粒粉末とも言う）の周囲を粒径の小さなセラミック粉末（以下微粒粉末とも言う）が覆ってなる複合粉末からなり、該複合粉末同士の間隙に微粒粉末が充填されていない空孔が分散して存在していることを特徴とする酸素センサ。

2．前記被毒防止層を構成するセラミック粉末の一次粒子の粒度分布が少なくとも二つのピークを有し、最も粒径が小さい側のピークは１０μm以下にあり、最も粒径が大きい側のピークは０．１μm以上にあることを特徴とする請求項１記載の酸素センサ。

3．前記電極保護層は溶射によって形成されていることを特徴とする請求項１又は２記載の酸素センサ。

4．上記セラミック粉末の少なくとも一部が酸化物粉末である請求項１乃至３記載の酸素センサ。

5．上記セラミック粉末が、組成の異なる２種類以上のセラミック粉末を含む請求項１乃至４に記載の酸素センサ。

6．検知電極、該検知電極の表面に形成される電極保護層及び該電極保護層の表面に形成される被毒防止層を有するセンサ素子を備える酸素センサにおいて、

該被毒防止層は、チタニア粉末とチタニア以外のセラミック粉末とからなり、該チタニア粉末の一次粒子の粒度分布が１μm以下にピークを有し、該チタニア以外のセラミック粉末の一次粒子の粒度分布が１０μm以上にピークを有する酸素センサ。

7．上記チタニア粉末が、アナターゼ型チタニア粉末である請求項６に記載の酸素センサ

8．上記チタニア以外のセラミック粉末がアルミニウム原子を含む複合酸化物の粉末である請求項６又は７記載の酸素センサ。

9．上記チタニア粉末の一次粒子の粒度分布が０．００３～０．５μmにピークを有し、上記チタニア以外のセラミック粉末の一次粒子の粒度分布が１５～５０

μmにピークを有する請求項６乃至８に記載の酸素センサ。

１０．検知電極、該検知電極の表面に形成される電極保護層及び該電極保護層の表面に形成される被毒防止層を有するセンサ素子を備える酸素センサにおいて、

該被毒防止層は、同組成であって結晶相の異なる２種類以上のセラミック粉末からなり、一方の結晶相のセラミック粒子が粒径の大きい粗粒粉末であり、他方の結晶相のセラミック粒子が粒径の小さな微粒粉末である酸素センサ。

１１．上記セラミック粉末が、アナターゼ型チタニア粉末とルチル型チタニア粉末である請求項１０に記載の酸素センサ。

１２．上記アナターゼ型チタニア粉末の一次粒子の粒度分布が０．５μm以下にピークを有し、上記ルチル型チタニア粉末の一次粒子の粒度分布が１μm以上にピークを有する請求項８記載の酸素センサ。

１３上記アナターゼ型チタニア粉末の一次粒子の粒度分布が０．００３～０．５μmにピークを有し、上記ルチル型チタニア粉末の一次粒子の粒度分布が３～８μmにピークを有する請求項８又は９に記載の酸素センサ。

１４．検知電極、該検知電極の表面に形成される電極保護層及び該電極保護層の表面に形成される被毒防止層を有するセンサ素子の製造方法であって、

一次粒子の粒度分布のピークが１０μm以下である１種類以上の第１セラミック粉末、一次粒子の粒度分布のピークが０．１μm以上であり且つ該第１セラミック粉末の一次粒子の粒度分布のピークよりも粒径の大きい側にあり且つ粒径の小さな側の１０%の粒子の最大粒径（以下１０%粒径と言う）と粒径の小さな側の９０%の粒子の最大粒径（以下９０%粒径と言う）の差が、粒度分布のピーク値の粒径の２倍以下である粒度分布を有する１種類以上の第２セラミック粉末、有機バインダ、及び溶剤を混練して被毒防止層形成用ペーストを調製し、該被毒防止層形成用ペーストを上記電極保護層の表面に塗布して塗膜とし、その後、該塗膜を加熱し、乾燥させ、上記被毒防止層を形成することを特徴とするセンサ素子の製造方法。

１５．上記第１セラミック粉末及び上記第２セラミック粉末の少なくとも一部が酸化物粉末である請求項１４記載のセンサ素子の製造方法。

１６．上記第１セラミック粉末が比表面積２～５００m^2／ｇのチタニア粉末で

あり、上記第２セラミック粉末が比表面積０．１～１００m^2／ｇのアルミニウム原子を含む複合酸化物の粉末である請求項１４又は１５に記載のセンサ素子の製造方法。

１７．上記第１セラミック粉末が比表面積２～５００m^2／ｇのアナターゼ型チタニア粉末であり、上記第２セラミック粉末が比表面積が０．１～１０m^2／ｇのルチル型チタニア粉末である請求項１４又は１５に記載のセンサ素子の製造方法。

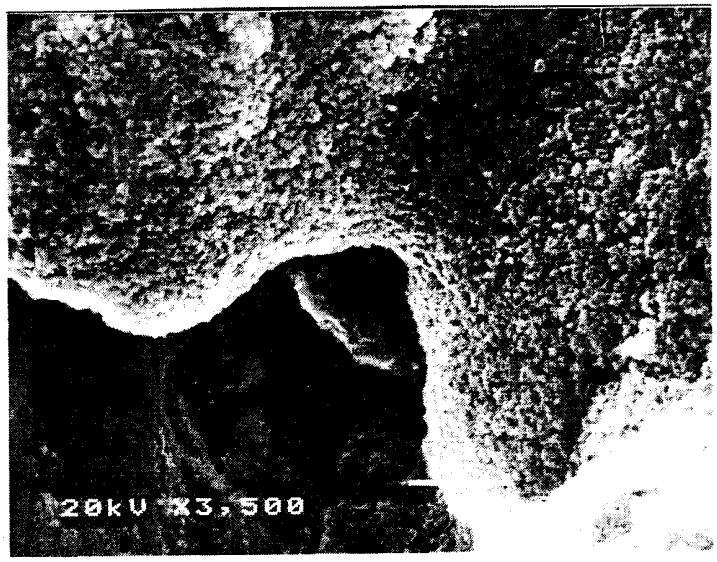
１８．上記被毒防止層形成用ペーストを１００質量部とした場合に、該第１セラミック粉末及び該第２セラミック粉末が、それぞれ１５～５０質量部含まれる請求項１４乃至１７のうちのいずれか１項に記載のセンサ素子の製造方法。

１９．上記第１セラミック粉末と上記第２セラミック粉末との質量比が、１：２～２：１である請求項１４乃至１８記載のセンサ素子の製造方法。

第1図

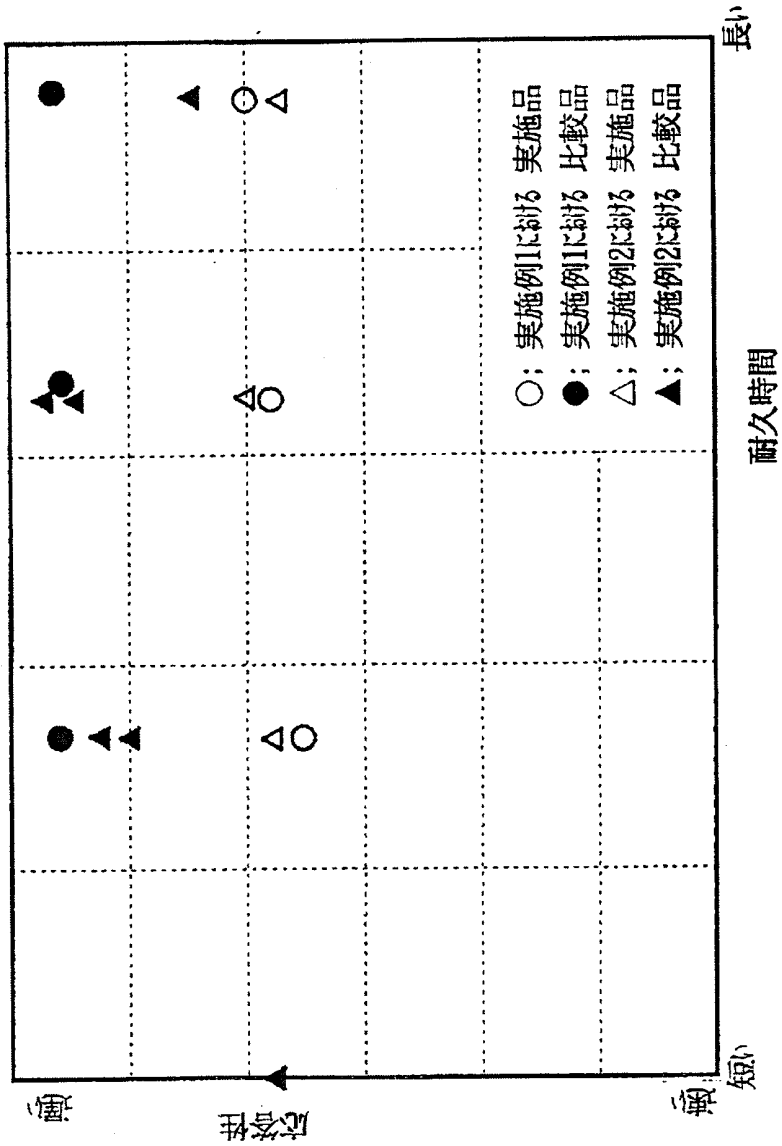


(a)

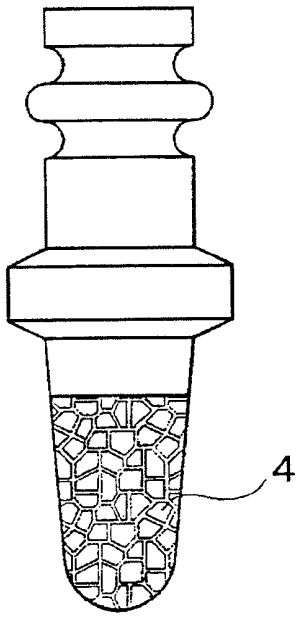


(b)

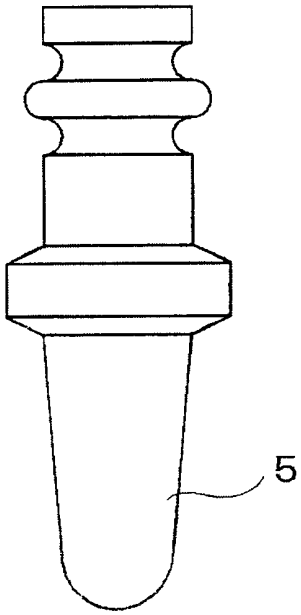
第2図


○；実施例1における 実施品
●；実施例1における 比較品
△；実施例2における 実施品
▲；実施例2における 比較品
耐久時間
長い
短い
応答性
速い
遅い

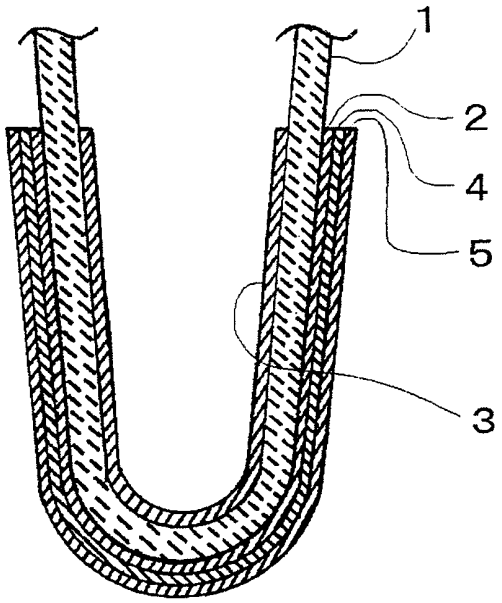
第3図



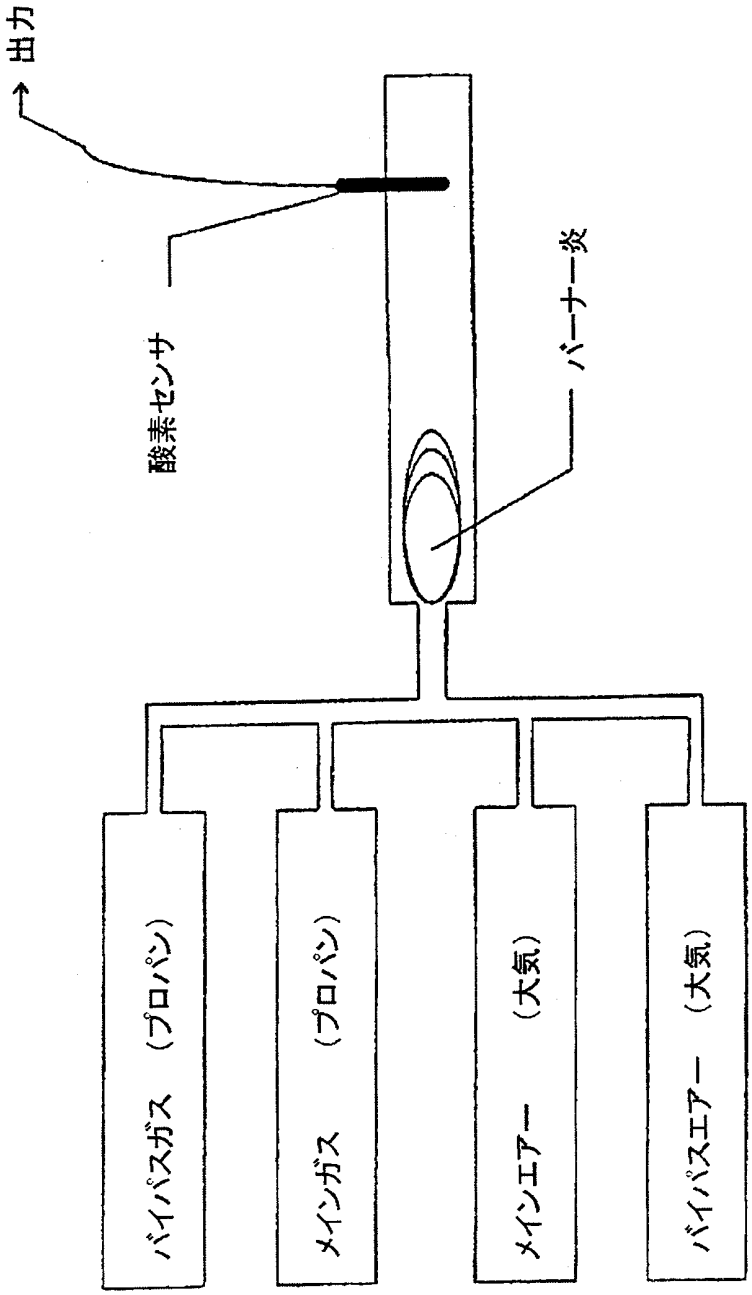
第4図



第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/07606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G01N27/409

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] G01N27/409, G01N27/41, G01N27/419

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	US, 5766434, A (DENSO CORPORATION), 21 August, 1998 (21.08.98),	
X	column 5, lines 23-29; column 7, lines 3-6; Fig. 2	1,4,5
Y	column 6, lines 1-3, lines 15 to 17	2,3
A	Full text & JP, 10-221296, A & DE, 19703662, A	10,14-19
	EP, 369238, A2 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.), 05 September, 1990 (05.09.90),	
X	page 10, lines 50 to 57; Figs. B1, B8	1,4,5
Y	page 10, lines 50 to 57; Figs. B1, B8	2,6,8
A	page 10, lines 50 to 57; Figs. B1, B8 & JP, 2-222830, A & US, 5849165, A	7,9,11-13
	EP, 331513, A2 (NGK INSURATORS, LTD.), 13 November, 1990 (13.11.90),	
X	page 2, pages 45 to 49; Fig. 7	1,4,5
Y	page 2, pages 45 to 49; Fig. 7; page 3, lines 27 to 28 & JP, 2-276956, A & US, 5271821, B	2,3
X	JP, 11-83789, A (DENSO CORPORATION),	1,4,5
Y	26 March, 1999 (26.03.99),	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 December, 2000 (26.12.00)	16 January, 2001 (16.01.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/07606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Par. No. [0033]; Fig. 3 Par. No. [0033],[0066]; Fig. 3 (Family: none) JP, 1-227955, A (HITACHI AUTOMOT ENG CO., LTD.), 12 September, 1989 (12.09.89),	
X	page 2, upper left column, line 11 to upper right column, line 2; Fig. 1	1,4,5
Y	page 2, upper left column, line 11 to upper right column, line 2; Fig. 1 (Family: none)	2,3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０７６０６

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　　Ｇ０１Ｎ２７／４０９

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　　Ｇ０１Ｎ２７／４０９，Ｇ０１Ｎ２７／４１，Ｇ０１Ｎ２７／４１９

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０００年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０００年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０００年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y A	US，５７６６４３４，Ａ（DENSO CORPORATION）２１．８月．１９９８（２１．０８．９８） 第５カラム第２３－２９行，第７カラム第３－６行，第２図 第６カラム第１－３行，第１５－１７行 全文 ＆　ＪＰ，１０－２２１２９６，Ａ　＆　ＤＥ　１９７０３６６２，Ａ	１，４，５ ２，３ １０，１４－１９

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．１２．００	１６．０１．０１

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	２Ｊ	３０１０
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	郡山　順　印		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５０		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０７６０６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	ＥＰ，３６９２３８，Ａ２（ＮＧＫ　ＳＰＡＲＫ　ＰＬＵＧ　ＣＯ．，ＬＴＤ．）５．９月．１９９０（０５．０９．９０）	
Ｘ	第１０頁第５０－５７行，第Ｂ１，Ｂ８図	１，４，５
Ｙ	第１０頁第５０－５７行，第Ｂ１，Ｂ８図	２，６，８
Ａ	第１０頁第５０－５７行，第Ｂ１，Ｂ８図	７，９，１１－１３
	＆　ＪＰ，２－２２２８３０，Ａ　＆　ＵＳ　５８４９１６５，Ａ	
	ＥＰ，３３１５１３，Ａ２（ＮＧＫ　ＩＮＳＵＲＡＴＯＲＳ，ＬＴＤ．）１３．１１月．１９９０（１３．１１．９０）	
Ｘ	第２頁第４５－４９頁，第７図	１，４，５
Ｙ	第２頁第４５－４９頁，第７図，第３頁第２７－２８行 ＆　ＪＰ，２－２７６９５６，Ａ　＆　ＵＳ　５２７１８２１，Ｂ	２，３
	ＪＰ，１１－８３７８９，Ａ（ＤＥＮＳＯ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ）２６．３月．１９９９（２６．０３．９９）	
Ｘ	段落番号【００３３】，第３図	１，４，５
Ｙ	段落番号【００３３】，【００６６】，第３図 （ファミリーなし）	２
	ＪＰ，１－２２７９５５，Ａ（ＨＩＴＡＣＨＩ　ＡＵＴＯＭＯＴ　ＥＮＧ　ＣＯ．，ＬＴＤ．）１２．９月．１９８９（１２．０９．８９）	
Ｘ	第２頁左上欄第１１～右上欄第２行，第１図	１，４，５
Ｙ	第２頁左上欄第１１～右上欄第２行，第１図 （ファミリーなし）	２，３