

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】平成19年7月19日(2007.7.19)

【公開番号】特開2007-114216(P2007-114216A)

【公開日】平成19年5月10日(2007.5.10)

【年通号数】公開・登録公報2007-017

【出願番号】特願2007-25075(P2007-25075)

【国際特許分類】

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 27/58 B

【手続補正書】

【提出日】平成19年6月5日(2007.6.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1面及び該第1面に対向する第2面を有する基板と、
金属粒子とセラミック粒子とが混在した複合材料の焼成体であって前記第1面に形成された測定電極と、

前記第2面に形成された基準電極とを備える酸素センサであって、
前記測定電極の表面側は、前記第1面側よりも前記セラミック粒子の含有量が多いことを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項2】

前記測定電極の表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の酸素センサ。

【請求項3】

前記保護層は、前記測定電極及び前記基板と同時に焼成されたものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の酸素センサ素子。

【請求項4】

前記測定電極における金属粒子が、Pt, Rh, Pd, Auの少なくとも一種以上からなり、前記セラミック粒子が、ジルコニアまたはアルミナを主成分とするセラミックスからなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の酸素センサ素子。

【請求項5】

アルミナセラミック基体中に発熱体を埋設したヒータ部を具備し、前記基板、測定電極および基準電極と同時焼成して形成されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の酸素センサ素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明者等は、上記の問題について検討した結果、測定電極中のセラミック粒子の配合比率を変えることにより、焼成時の測定電極の緻密化を抑制することが出来るため、その

結果、電極中の気孔率が大きくなり、ガス応答性が改善されることを見出し本発明に至った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

即ち、本発明の酸素センサ素子は、第1面及び該第1面に対向する第2面を有する基板と、金属粒子とセラミック粒子とが混在した複合材料の焼成体であって前記第1面に形成された測定電極と、前記第2面に形成された基準電極とを備える酸素センサであって、前記測定電極の表面側は、前記第1面側よりも前記セラミック粒子の含有量が多いことを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また、前記測定電極の表面に保護層が形成されていることが望ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

以上詳述したとおり、本発明によれば、測定電極を金属粒子、セラミック粒子との混合材料によって形成するとともに、測定電極の表面側の前記セラミック粒子の含有量を、前記第1面側よりも多くすることによって、被測定ガスと接する測定電極表面の緻密化を抑制し、測定電極の被毒を防止しつつガス応答性の優れた酸素センサ素子を提供できる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明によれば、かかる酸素センサ素子1において、測定電極5は、金属粒子10とセラミック粒子11とが混在した複合材料によって形成される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

そこで、この測定電極5の構造例の拡大図を図2、図3に示した。この図2の例では、測定電極5の基板2側と、表面側とは、金属粒子10とセラミック粒子11との混合比率が異なり、表面側におけるセラミック粒子含有量が基板2側よりも多くなっている。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

本発明によれば、表面側におけるセラミック粒子の含有量を固体電解質基板2側よりも多くすることによって、測定電極の緻密化を防止するとともに、電極自身による被毒防止効果を高めるといった作用効果を奏するものである。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

上記の作用を効果的に発揮させる上では、金属粒子：セラミック粒子の比率が固体電解質基板2側で40：60～60：40、特に45：55～55：45、表面側で35：65～5：95、特に25：75～15：85からなることが望ましい。なお、この比率は、縦断面の電子顕微鏡写真を観察したときの、金属粒子10とセラミック粒子11との面積の合計を100としたときの金属粒子10とセラミック粒子11との面積比率であり、各粒子の体積比率での配合比率と実質的に一致するものであった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

本発明においては、図3に示すように、電極層aと電極層bとの間に、電極層a、電極層bよりもさらに多量のセラミック粒子を含有する中間層cを介在させることによって、ガス応答性を高めることができる。この場合、中間層cの厚みは、1～100μm、特に20～50μmであること、また、中間層c中のセラミック粒子の含有量は80%以上が適当である。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

また、基準電極 6 は、金属粒子：セラミック粒子が、60：40～90：10の割合で混合したものであることが望ましい。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

表 1 より、従来品 (No. 27) と固体電解質基板側のセラミック比率の方が表面層側のセラミック比率よりも多い No. 12 の場合、ガス応答性においては、応答時間が 150 ms を越える値を示し、非常に応答性が悪かった。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

これに対して、本発明に基づき、表面側におけるセラミック粒子の含有量を固体電解質基板側よりも多くすることによって 500 時間経過後においても 150 ms 以下の良好な特性を示した。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

その中でも、固体電解質基板側が金属粒子：セラミック粒子 = 40：60～60：40、表面側が金属粒子：セラミック粒子 = 35：65～5：95のとき、本発明の試料は全て、ガス応答性および長時間運転における測定電極の被毒防止効果も大きく、ガス応答性の劣化も小さく、500 時間経過後においても 110 ms 以下の優れた特性を示した。また、中間層 c を設けることによって、さらにガス応答性を高めることができた。