

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7009262号

(P7009262)

(45)発行日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(24)登録日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

G 0 1 N 27/409 1 0 0

請求項の数 3 (全12頁)

|          |                               |          |                    |
|----------|-------------------------------|----------|--------------------|
| (21)出願番号 | 特願2018-37219(P2018-37219)     | (73)特許権者 | 000004547          |
| (22)出願日  | 平成30年3月2日(2018.3.2)           |          | 日本特殊陶業株式会社         |
| (65)公開番号 | 特開2019-152508(P2019-152508 A) |          | 愛知県名古屋瑞穂区高辻町14番18号 |
| (43)公開日  | 令和1年9月12日(2019.9.12)          | (74)代理人  | 100113022          |
| 審査請求日    | 令和2年9月16日(2020.9.16)          |          | 弁理士 赤尾 謙一郎         |
|          |                               | (74)代理人  | 100110249          |
|          |                               |          | 弁理士 下田 昭           |
|          |                               | (74)代理人  | 100116090          |
|          |                               |          | 栗原 和彦              |
|          |                               | (72)発明者  | 加藤 一平              |
|          |                               |          | 愛知県名古屋瑞穂区高辻町14番18号 |
|          |                               |          | 日本特殊陶業株式会社内        |
|          |                               | (72)発明者  | 廣瀬 吉進              |
|          |                               |          | 愛知県名古屋瑞穂区高辻町14番18号 |
|          |                               |          | 最終頁に続く             |

(54)【発明の名称】 ガスセンサ素子及びガスセンサ

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ジルコニアを主体とし、アルミナを含む固体電解質体と、前記固体電解質体上に配置された一対の電極と、を少なくとも備えるガスセンサ素子であって、

前記一対の電極のうち少なくとも一方は、一般式、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型の導電性酸化物を含み、

前記固体電解質体のうち、前記導電性酸化物を含む電極との界面から $5\mu m$ までの第1の深さ領域R1における第1のアルミナ濃度をC1、前記界面から $15\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下の第2の深さ領域R2における第2のアルミナ濃度をC2としたとき、 $C1/C2$ で表される濃度比が1.2未満、

$C1/C2$ で表される濃度比が0.3以下であるガスセンサ素子。

## 【請求項2】

前記ペロブスカイト型の導電性酸化物のAサイトを構成する元素は、Laを必須とし、さらに希土類元素、アルカリ土類金属元素、及びアルカリ金属元素から選ばれる1種類以上の元素であり、Bサイトを構成する元素は、金属元素から選ばれる1種類の元素、又は2種類以上の元素である請求項1に記載のガスセンサ素子。

## 【請求項3】

測定対象ガスに含まれる特定ガスを検出するガスセンサ素子を備えるガスセンサであって、前記ガスセンサ素子として、請求項1又は2に記載のガスセンサ素子を備えるガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体電解質体および一对の電極を備えるガスセンサ素子、並びにガスセンサ素子を備えるガスセンサに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ガスセンサとして、被測定ガス中の特定ガス成分の濃度に応じて電気的特性が変化するガスセンサ素子を備えるセンサが知られている。このガスセンサ素子として、先端が閉じた有底筒状の固体電解質体と、この固体電解質体の内表面に形成された内側電極（基準電極）と、固体電解質体の外表面の先端部に形成された外側電極（検知電極）と、を備える構成が用いられている。このようなガスセンサは、例えば、燃焼器や内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる特定ガスのガス濃度を検出するために好適に用いられる。

## 【0003】

又、ガスセンサ素子の電極材料として導電性酸化物を用いる技術が開示されている（特許文献1）。電極材料として導電性酸化物を用いることで、電気抵抗値が低くなって特に低温でのガス検出精度（低温活性）が向上すると共に、電極材料として貴金属のみを用いる場合に比べてコストを低下させることができる。

一方、ジルコニアを主体とする固体電解質体に焼結助剤としてアルミナを含有させて焼結すると、低温焼結であっても固体電解質体が緻密になることが知られている。固体電解質体を低温焼結すれば、高温で焼成する場合に比べ、電極材料の導電性酸化物の昇華等を抑制できるので、電極の電気抵抗の上昇を抑制できると共に、ジルコニアとの反応相が増えて電極部分の厚みが薄くなることも抑制できる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【文献】特開2010-20928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、固体電解質体に含まれるアルミナは絶縁体であるため、ガスセンサ素子の内部抵抗が増大し、低温活性が低下するという問題がある。特に、低温（300℃以下）におけるガスセンサ素子の内部抵抗は、固体電解質体と電極との界面抵抗の寄与が高いため、低温における内部抵抗を低減させるためには、界面での電気抵抗を低減することが重要となる。

## 【0006】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、導電性酸化物を電極として使用するために固体電解質体を低温焼結可能とするとともに、低温活性に優れたガスセンサ素子及びガスセンサを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上記課題を解決するため、本発明のガスセンサ素子は、ジルコニアを主体とし、アルミナを含む固体電解質体と、前記固体電解質体上に配置された一对の電極と、を少なくとも備えるガスセンサ素子であって、前記一对の電極のうち少なくとも一方は、一般式、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型の導電性酸化物を含み、前記固体電解質体のうち、前記導電性酸化物を含む電極との界面から5  $\mu m$ までの第1の深さ領域R1における第1のアルミナ濃度をC1が、前記界面から15  $\mu m$ 以上20  $\mu m$ 以下の第2の深さ領域R2における第2のアルミナ濃度をC2としたとき、 $C1/C2$ で表される濃度比が1.2未満、 $C1/C2$ で表される濃度比が0.3以下である。

## 【0008】

このガスセンサ素子によれば、ジルコニアを主体とし、アルミナを含む固体電解質体において、導電性酸化物を含む電極と固体電解質体との界面近傍となる第1の深さ領域R1の第1のアルミナ濃度C1を減少させることで、界面付近の固体電解質体の酸素イオン導電性が向上し、界面での電気抵抗が減少する。これにより、特に低温におけるガスセンサ素子の内部抵抗を低減し、導電性酸化物を含む電極の使用と相俟って低温活性を向上させることができる。

又、固体電解質体がアルミナを含んで低温焼結可能とされるので、導電性酸化物を電極として使用しても焼結時の導電性酸化物の昇華等を抑制し、電極の電気抵抗の上昇等の不具合を抑制できる。

【0009】

また、このガスセンサ素子によれば、界面での電気抵抗がさらに減少し、低温活性をさらに向上させることができる。

【0010】

本発明のガスセンサ素子において、前記ペロブスカイト型の導電性酸化物のAサイトを構成する元素は、Laを必須とし、さらに希土類元素、アルカリ土類金属元素、及びアルカリ金属元素から選ばれる1種類以上の元素であり、Bサイトを構成する元素は、金属元素から選ばれる1種類の元素、又は2種類以上の元素であってもよい。

このガスセンサ素子によれば、電極の電気抵抗がさらに減少し、低温活性をさらに向上させることができる。

【0011】

本発明のガスセンサは、測定対象ガスに含まれる特定ガスを検出するガスセンサ素子を備えるガスセンサであって、前記ガスセンサ素子として、請求項1～3に記載のガスセンサ素子を備える。

【発明の効果】

【0012】

この発明によれば、導電性酸化物を電極として使用するために固体電解質体を低温焼結可能とするとともに、低温活性に優れたガスセンサ素子及びガスセンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】 ガスセンサを軸線O方向に破断した状態を示す説明図である。

【図2】 ガスセンサ素子の外観を示す正面図である。

【図3】 ガスセンサ素子の構成を示す断面図である。

【図4】 図3に示すガスセンサ素子のうち点線で囲まれた領域D1を拡大した拡大断面図である。

【図5】 実施例1のガスセンサ素子の断面のEPMA元素マッピング像である。

【図6】 比較例1のガスセンサ素子の断面のEPMA元素マッピング像である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明が適用された実施形態について、図面を用いて説明する。

本発明の実施形態のガスセンサとして、内燃機関の排気管に対して先端部分を排気管内に突出させる形態で装着し、排気ガス中の酸素を検出する酸素センサ（以下、ガスセンサ1ともいう）を例に挙げて説明する。なお、ガスセンサ1は、例えば、自動車またはオートバイ等の車両の排気管に備えられる。

まず、本実施形態のガスセンサ1の構成について、図1を用いて説明する。図1では、図面下方向がガスセンサの先端側であり、図面上方向がガスセンサの後端側である。

【0015】

ガスセンサ1は、ガスセンサ素子3、セパレータ5、閉塞部材7、端子金具9、リード線11を備える。さらに、ガスセンサ1は、ガスセンサ素子3、セパレータ5、および閉塞部材7の周囲を覆う様に配置される主体金具13、プロテクタ15、外筒16を備えている。なお、外筒16は、内側外筒17および外側外筒19を備えている。

ガスセンサ１は、ガスセンサ素子３を加熱するためのヒータを備えていない、いわゆるヒータレスのセンサであり、排気ガスの熱を利用してガスセンサ素子３を活性化して酸素を検出するものである。

【００１６】

図２は、ガスセンサ素子３の外観を示す正面図である。ガスセンサ素子３は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体を用いて形成されており、先端部２５が閉塞された有底筒型形状であり、軸線Ｏ方向に延びる円筒状の素子本体２１を有している。この素子本体２１の外周には、径方向外向きに突出した素子鍔部２３が周設されている。

素子本体２１を構成する固体電解質体は、ジルコニア（ $ZrO_2$ ）を主体とし、ジルコニアに安定化剤としてイットリア（ $Y_2O_3$ ）又はカルシア（ $CaO$ ）を添加し、さらにアルミナを含む部分安定化ジルコニア焼結体を用いて構成されている。

なお、「ジルコニアを主体とする」とは、固体電解質体全体に対するジルコニアの含有割合が５０質量％を超えることをいう。

【００１７】

ガスセンサ素子３の先端部２５には、素子本体２１の外周面に外側電極２７が形成されている。外側電極２７は、PtあるいはPt合金を多孔質に形成したものである。素子鍔部２３の先端側（図２下方）には、Pt等で形成された環状の環状リード部２８が形成されている。又、素子本体２１の外周面のうち外側電極２７と環状リード部２８との間には、Pt等で形成された縦リード部２９が軸線Ｏ方向に延びるように形成されている。縦リード部２９は、外側電極２７と環状リード部２８とを電氣的に接続している。

一方、図１に示すとおり、ガスセンサ素子３の素子本体２１の内周面には、内側電極３０が形成されている。内側電極３０は、一般式、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型の導電性酸化物を含む材料を多孔質に形成したものである。ガスセンサ素子３の先端部２５（検知部）において、外側電極２７が測定対象ガスに晒され、内側電極３０が基準ガス（大気）に晒されることで、測定対象ガス中の酸素濃度を検出している。

【００１８】

セパレータ５は、電気絶縁性を有する材料（例えばアルミナ）で形成された円筒形状の部材である。セパレータ５は、その軸中心に、リード線１１が貫挿される貫通孔３５が形成されている。セパレータ５は、その外周側を覆う内側外筒１７との間に空隙１８が設けられるように配置されている。

【００１９】

閉塞部材７は、電気絶縁性を有する材料（例えばフッ素ゴム）で形成された円筒形状のシール部材である。閉塞部材７は、その後端に径方向外向きに突出する突出部３６を備える。閉塞部材７は、その軸中心にリード線１１が挿通されるリード線挿通孔３７を備えている。閉塞部材７の先端面９５は、セパレータ５の後端面９７に密着し、閉塞部材７のうち突出部３６よりも先端側の側方外周面９８は、内側外筒１７の内面に密着している。即ち、閉塞部材７は、外筒１６の後端側を閉塞している。

閉塞部材７の後端向き面９９は、外側外筒１９の縮径部１９ｇの先端向き面１９ａとの間で、リード線保護部材８９の鍔部８９ｂを挟持する。このうち、縮径部１９ｇは、閉塞部材７よりも後端側にて、径方向内側に延びており、縮径部１９ｇの先端向き面１９ａは、ガスセンサ１の先端側に向く面として備えられている。縮径部１９ｇの中央領域には、リード線１１およびリード線保護部材８９を挿通するためのリード線挿通部１９ｃが形成されている。

【００２０】

リード線保護部材８９は、リード線１１を収容可能な内径寸法を有する筒状部材であり、可撓性、耐熱性および絶縁性を有する材料（例えば、ガラスチューブや樹脂チューブなど）で構成されている。リード線保護部材８９は、リード線１１を外部からの飛来物（石や水など）から保護するために備えられる。リード線保護部材８９は、先端側端部８９ａにおいて、軸線方向の垂直方向における外向きに突出する板状の鍔部８９ｂを備える。鍔部８９ｂは、リード線保護部材８９の周方向の一部ではなく、全周にわたり形成されている

10

20

30

40

50

。鍔部 89b は、外筒 16（詳細には、外側外筒 19）の縮径部 19g の先端向き面 19a と閉塞部材 7 の後端向き面 99 との間に挟持される。

【0021】

端子金具 9 は、導電性材料（例えばインコネル 750（英インコネル社、商標名））で形成されており、センサ出力を外部に取り出すための導電性材料で構成される筒状部材である。端子金具 9 は、リード線 11 に電氣的に接続されると共に、ガスセンサ素子 3 の内側電極 30 に電氣的に接触するように配置されている。端子金具 9 は、その後端側に径方向（軸線方向と垂直の方向）の外向きに突出するフランジ部 77 を備えている。フランジ部 77 は、3 枚の板状のフランジ片 75 を備えている。

【0022】

リード線 11 は、芯線 65 と、その芯線 65 の外周を覆う被覆部 67 と、を備えて構成されている。

主体金具 13 は、金属材料（例えば鉄または SUS430）で形成された円筒状の部材である。主体金具 13 には、内周面において径方向内側に向かって張り出した段部 39 が周設されている。段部 39 は、ガスセンサ素子 3 の素子鍔部 23 を支持するために備えられている。

主体金具 13 のうち先端側の外周面には、ガスセンサ 1 を排気管に取付けるためのネジ部 41 が形成されている。主体金具 13 のうちネジ部 41 の後端側には、ガスセンサ 1 を排気管に着脱する際に取付工具に係合させる六角部 43 が形成されている。更に、主体金具 13 のうち六角部 43 の後端側には、筒状部 45 が設けられている。

【0023】

プロテクタ 15 は、金属材料（例えば SUS310S）で形成されており、ガスセンサ素子 3 の先端側を覆う保護部材である。プロテクタ 15 は、その後端縁が、導電性材料で形成されたパッキン 88 を介して、ガスセンサ素子 3 の素子鍔部 23 と主体金具 13 の段部 39 との間に挟まれるようにして固定されている。

【0024】

ガスセンサ素子 3 のうち素子鍔部 23 の後端側領域においては、主体金具 13 とガスセンサ素子 3 との間に、先端側から後端側にかけて、滑石で形成されたセラミック粉末 47 と、アルミナで形成されたセラミックスリーブ 49 と、が配置されている。

更に、主体金具 13 の筒状部 45 の後端部 51 の内側には、金属材料（例えば SUS430）で形成された金属リング 53 と、金属材料（例えば SUS304L）で形成された内側外筒 17 の先端部 55 と、が配置されている。内側外筒 17 の先端部 55 は、径方向外向きに広がる形状に形成されている。つまり、筒状部 45 の後端部 51 が加締められることで、内側外筒 17 の先端部 55 が、金属リング 53 を介して筒状部 45 の後端部 51 とセラミックスリーブ 49 との間に挟持されて、内側外筒 17 が主体金具 13 に固定される。

【0025】

また、内側外筒 17 の外周には、樹脂材料（例えば PTFE）で形成された筒状のフィルタ 57 が配置されると共に、フィルタ 57 の外周には、例えば SUS304L で形成された外側外筒 19 が配置されている。フィルタ 57 は、通気は可能であるが水分の侵入は抑制できるものである。

そして、外側外筒 19 の加締め部 19b が外周側から径方向内向きに加締められることにより、内側外筒 17 とフィルタ 57 と外側外筒 19 とが一体に固定される。また、外側外筒 19 の加締め部 19h が外周側から径方向内向きに加締められることにより、内側外筒 17 と外側外筒 19 とが一体に固定され、閉塞部材 7 の側方外周面 98 が、内側外筒 17 の内面に密着することとなる。

なお、内側外筒 17 および外側外筒 19 は、それぞれ通気孔 59、61 を備えており、各通気孔 59、61 及びフィルタ 57 を介して、ガスセンサ 1 の内部と外部との通気が可能である。

【0026】

次に、ガスセンサ素子 3 の構成について説明する。ガスセンサ素子 3 は、上述の通り、素

10

20

30

40

50

子本体 21 と、外側電極 27 と、環状リード部 28 と、縦リード部 29、内側電極 30 と、を備えている。

図 3 は、ガスセンサ素子 3 の構成を示す断面図である。図 4 は、図 3 に示すガスセンサ素子 3 のうち点線で囲まれた領域 D1 を拡大した拡大断面図である。

ガスセンサ素子 3 の先端部 25 においては、外側電極 27 および内側電極 30 が素子本体 21 を挟み込むように配置されている。素子本体 21 および一対の電極（外側電極 27 および内側電極 30）は、酸素濃淡電池を構成して、測定対象ガスのガス濃度に応じた起電力（電圧）を発生する。つまり、ガスセンサ素子 3 の先端部 25（検知部）において、外側電極 27 が測定対象ガスに晒され、内側電極 30 が基準ガス（大気）に晒されることで、測定対象ガス中の酸素濃度を検出している。

#### 【0027】

外側電極 27 は、上述の通り、縦リード部 29 を介して環状リード部 28 に電氣的に接続されている。環状リード部 28 は、導電性材料で形成されたパッキン 88 およびプロテクタ 15 を介して、主体金具 13 に電氣的に接続されている。なお、外側電極 27 を覆うように、外側電極 27 を保護するための電極保護層（図示省略）を形成してもよい。なお、外側電極 27 の形状や配置は単なる一例であり、これ以外の種々の形状や配置を採用可能である。

一方、ガスセンサ素子 3 の素子本体 21 の内周面には、上述の組成の材料からなる内側電極 30 が形成されている。内側電極 30 は、内側検知電極部 30a と、内側リード部 30b と、を有している。内側検知電極部 30a は、素子本体 21 の先端部 25 の内表面を覆うように形成されている。内側リード部 30b は、内側検知電極部 30a の後端側を覆うように接続されており、端子金具 9（図 1 参照）と電氣的に接続される。内側検知電極部 30a および内側リード部 30b は、全体として素子本体 21 の内面の全面を覆うように形成されている。

#### 【0028】

つまり、ガスセンサ素子 3 の素子本体 21 は、先端側領域 F1 に外側電極 27 および内側検知電極部 30a が形成され、後端側領域 F2 に縦リード部 29 および内側リード部 30b が形成されている。素子本体 21 の先端側領域 F1 は、素子本体 21 の先端部 25 に相当する。

#### 【0029】

図 4 に示すように、固体電解質体である素子本体 21 のうち、導電性酸化物を含む内側電極 30 との界面 S から  $5\mu\text{m}$  までの第 1 の深さ領域 R1 における第 1 のアルミナ濃度を C1、界面 S から  $15\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下の第 2 の深さ領域 R2 における第 2 のアルミナ濃度を C2 としたとき、 $C1/C2$  で表される濃度比が 1.2 未満である。C1/C2 は、後述する Al のモル比である。

ジルコニアを主体とし、アルミナを含む固体電解質体において、界面 S 近傍の領域 R1 の第 1 のアルミナ濃度 C1 を減少させることで、界面 S 付近の固体電解質体の酸素イオン導電性が向上し、界面 S での電気抵抗が減少する。これにより、特に低温におけるガスセンサ素子 3 の内部抵抗を低減し、導電性酸化物を含む電極の使用と相俟って低温活性を向上させることができる。

又、固体電解質体がアルミナを含んで低温焼結可能とされるので、導電性酸化物を電極として使用しても焼結時の導電性酸化物の昇華等を抑制し、電極の電気抵抗の上昇等の不具合を抑制できる。

#### 【0030】

C1/C2 で表される濃度比が 0.3 以下であると、界面 S での電気抵抗がさらに減少するので好ましい。

#### 【0031】

内側電極 30 に用いられる、一般式  $\text{ABO}_3$  で表されるペロブスカイト型の導電性酸化物としては以下が例示される。

例えば、A サイトを構成する元素は、La を必須とし、さらに希土類元素、アルカリ土類

10

20

30

40

50

金属元素、及びアルカリ金属元素から選ばれる１種類以上の元素である。又、Ｂサイトを構成する元素は、金属元素から選ばれる１種類の元素、又は２種類以上の元素である。

具体的な導電性酸化物としては、例えば  $\text{La}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{O}_x \cdots (1)$

が挙げられる。ここで、元素ＭはＣｏとＦｅのうちの一つ以上を表し、 $a + b + c = 1$ 、 $1.25 \leq x \leq 1.75$ である。係数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.459 \leq a \leq 0.535 \cdots (2a)$$

$$0.200 \leq b \leq 0.475 \cdots (2b)$$

$$0.025 \leq c \leq 0.350 \cdots (2c)$$

【００３２】

上記組成式で表される組成を有するペロブスカイト型導電性酸化物は、室温（２５℃）での導電率が  $250 \text{ S/cm}$  以上で、かつＢ定数が  $600 \text{ K}$  以下となり、これらの関係を満たさない場合に比べて導電率が高くＢ定数が小さいという良好な特性を有する。

【００３３】

係数 $b$ 、 $c$ に関しては、上記（２ｂ）、（２ｃ）の代わりに下記の（３ｂ）、（３ｃ）を満足するようにしてもよい。

$$0.200 \leq b \leq 0.375 \cdots (3b)$$

$$0.125 \leq c \leq 0.300 \cdots (3c)$$

この場合、導電率を更に高くするとともに、Ｂ定数を更に小さくすることができる。

上記（１）式のＯ（酸素）の係数 $x$ に関しては、上記組成を有する導電性酸化物がすべてペロブスカイト相からなる場合には、理論上は  $x = 1.5$  となる。但し、酸素が量論組成からずれることがあるので、典型的な例として、 $x$ の範囲を  $1.25 \leq x \leq 1.75$  と規定している。

【００３４】

次に、ガスセンサ素子３の製造方法の一例について説明する。

まず、第１工程では、素子本体２１の材料である固体電解質体の粉末として、ジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）に安定化剤としてイットリア（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）を  $5 \text{ mol\%}$  添加したもの（「５ＹＳＺ」ともいう）に対して、さらに平均粒子径が  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  のアルミナ粉末を添加したものをを用意する。素子本体２１の材料粉末全体を  $100 \text{ 質量\%}$  としたとき、５ＹＳＺの含有量は  $99.6 \text{ 質量\%}$  であり、アルミナ粉末の含有量は  $0.4 \text{ 質量\%}$  である。この粉末をプレス加工した後、筒型形状となるように切削加工を実施することで、未焼結成形体を得る。

【００３５】

次に、第２工程では、導電性酸化物のスラリー（内側検知電極部３０ａのスラリー）を作製する。スラリーの作製においては、例えば、導電性酸化物の原料粉末を秤量した後、湿式混合して乾燥することにより、原料粉末混合物を調整し、 $700 \sim 1300^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 5$  時間仮焼して仮焼粉末を作製する。そして、この仮焼粉末を、湿式ボールミル等による粉砕を行い所定の粒度に調整する。このとき、ペロブスカイト相の原料粉末としては、例えば、 $\text{La}(\text{OH})_3$  又は  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、並びに、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{NiO}$  を用いることができる。

次に、希土類添加セリアの原料粉末を秤量した後、湿式混合して乾燥することにより、原料粉末混合物を調製し、大気雰囲気下、 $1000 \sim 1600^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 5$  時間仮焼して仮焼粉末を作製する。そして、この仮焼粉末を、湿式ボールミル等による粉砕を行い所定の粒度に調整する。希土類添加セリアの原料粉末としては、 $\text{CeO}_2$  の他に、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等を利用することができる。

そして、所定の粒子サイズに調整された２種類の仮焼粉末を、湿式ボールミル等により混合し、タービネオールやブチルカルビトール等の溶媒に、エチルセルロース等のバインダとともに溶解することにより、スラリーを作製する。

【００３６】

なお、本実施形態では、ペロブスカイト相の仮焼粉末としては、比表面積が  $8.0 [\text{m}^2/\text{g}]$  の  $\text{LFN} (\text{LaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3)$  粉末を得た。また、希土類添加セリア

10

20

30

40

50

の仮焼粉末としては、比表面積が $32.1 \text{ [m}^2/\text{g}]$ のGDC ( $20 \text{ mol \% Gd-CeO}_2$ ) 粉末を得た。

【0037】

内側リード部30bのスラリーの作製工程は、上記した内側検知電極部30aのスラリーの作製工程と比べて、少なくとも希土類添加セラミの原料粉末を混合しない点と、造孔材を添加する点、が異なる。内側リード部30bのスラリーの作製においては、例えば、導電性酸化物の原料粉末を秤量した後、湿式混合して乾燥することにより、原料粉末混合物を調整する。本実施形態では、ペロブスカイト相の原料粉末として、比表面積が $1.5 \text{ [m}^2/\text{g}]$ のLFN ( $\text{LaFeO}_{0.5}\text{NiO}_{0.5}\text{O}_3$ ) 粉末を用いた。この粉末に対してカーボンを30体積%添加したものを、タービネオールやブチルカルビトール等の溶媒に、エチルセルロース等のバインダとともに溶解することにより、スラリーを作製した。

10

【0038】

次に、第3工程では、未焼結成形体のうち、外側電極27、内側電極30（内側検知電極部30a、内側リード部30b）の形成部分に、それぞれのスラリーを塗布する。

まず、外側電極27の形成部分にペースト等の貴金属のスラリーを塗布する。次に、内側電極30のスラリーを塗布する。

なお、外側電極27のスラリーは塗布に限らず、印刷や静電噴霧等、種々の方法を採用して付着させてもよい。

次の第4工程では、各スラリーが塗布された未焼結成形体について、乾燥を行った後、所定の焼成温度で焼成する。

20

上記の各工程を実施することで、ガスセンサ素子3を製造できる。

【0039】

本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の形態を採り得ることはいうまでもない。

例えば、ガスセンサ素子（固体電解質体）は、有底筒型に限られることはなく、板型であってもよい。又、 $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型の導電性酸化物を含む電極は、外側電極であってもよく、一対の電極の両方でもよい。

又、一対の電極と固体電解質体とからなるセルは、上述の検出セルに限らず、例えば $\text{NO}_x$ センサのポンプ電極と固体電解質体とからなるポンプセルでもよい。

【実施例1】

30

【0040】

上記したガスセンサ素子3の製造方法に従って、実施例のガスセンサ素子3を製造した。素子本体21の材料粉末全体を100質量%としたとき、5YSZの含有量は99.6質量%であり、アルミナ粉末の含有量は0.4質量%であった。

又、内側電極30のスラリーとしては、ペロブスカイト相の原料粉末として比表面積が $8.0 \text{ [m}^2/\text{g}]$ のLFN ( $\text{LaFeO}_{0.5}\text{NiO}_{0.5}\text{O}_3$ ) 粉末と比表面積が $32.1 \text{ [m}^2/\text{g}]$ のGDC ( $\text{Gd-CeO}_2$ ) 粉末を用い、LFN粉末とGDC粉末とが1:1となるように調合した原料粉末混合物を用いた。

【0041】

又、比較例1として、素子本体21を所定の焼成温度で焼成した後に、外側電極27及び内側電極30の上記スラリーを塗布し、再度 $1000^\circ\text{C}$ で焼成してガスセンサ素子3を製造した。

40

【0042】

得られた実施例及び比較例のガスセンサ素子3につき、低温作動性（低温活性）を評価した。低温作動性とは、低温（例えば、 $300^\circ\text{C}$ 以下）環境下でもガス検出が可能であることを示す指標である。ガスセンサ素子のうち、外側電極と内側電極との間の内部抵抗値が高いものほど低温作動性が劣るものであり、外側電極と内側電極との間の内部抵抗値が低いものほど低温作動性が優れるものである。

低温作動性は、ガスセンサ素子の外側電極27と内側電極30との間の内部抵抗値を測定し、内部抵抗値に基づいて評価した。具体的には、ガスセンサ素子をガスセンサに組み付

50

けた状態で、そのガスセンサを公知のバーナー測定装置に取り付けて、バーナー測定法によりガスセンサ素子の内部抵抗値を測定した。詳細には、素子温度  $300^{\circ}\text{C}$  で空燃比  $\lambda = 0.9$  (リッチ) におけるセンサ出力を、抵抗値が異なる2つの抵抗素子 ( $1\text{ M}\Omega$ 、 $100\text{ k}\Omega$ ) を用いてオシロスコープで検出し、その出力差に基づいてガスセンサ素子の内部抵抗値を算出した。

【0043】

又、実施例及び比較例のガスセンサ素子3につき、固体電解質の厚み方向のアルミナの含有量を、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて測定した。

具体的には、ガスセンサ素子3を長手方向に切断して図3の領域D1の断面を得た後、これを研磨し、EPMA装置を用いて、倍率2000倍、 $30 \times 30\text{ }\mu\text{m}$ 視野において特性X線の強度から、Alの元素マッピングを行った。そして、得られた元素マッピング像において、図4に示す第1の深さ領域R1、第2の深さ領域R2内の任意の $3 \times 3\text{ }\mu\text{m}$ 視野をそれぞれ選択し、R1の特性X線の強度とR2の特性X線の強度からAlのモル比を算出した。このAlのモル比を、固体電解質中のアルミナ濃度の比  $C1/C2$  と定義した。

【0044】

得られた結果を表1及び図5、図6に示す。

【表1】

|      | C1/C2 | 内部抵抗                |
|------|-------|---------------------|
| 実施例1 | 0.2   | $50\text{ k}\Omega$ |
| 実施例2 | 0.3   | $50\text{ k}\Omega$ |
| 比較例1 | 1.2   | $60\text{ k}\Omega$ |

【0045】

表1に示すように、比較例1のガスセンサ素子の場合、 $C1/C2$  で表される濃度比が1.2であるのに対し、実施例1、2のガスセンサ素子の場合、 $C1/C2$  で表される濃度比が0.2、0.3と、いずれも1.2未満であり、その結果、ガスセンサ素子の内部抵抗値が比較例1よりも低くなり、低温活性に優れることがわかった。

【0046】

図5、図6は、それぞれ実施例1及び比較例1のガスセンサ素子3の上記断面のEPMA元素マッピング像である。

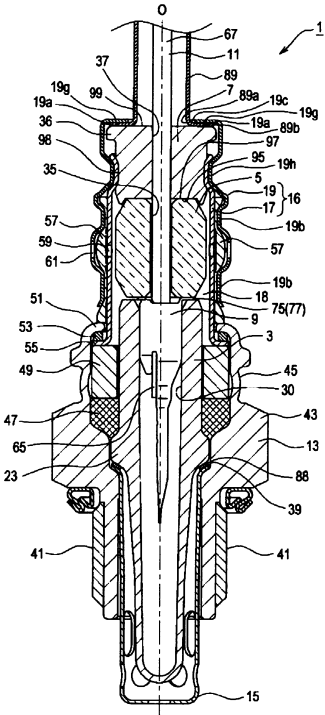
又、図5に示すように、実施例1のガスセンサ素子の場合、固体電解質体と電極との間の界面S近傍の第1の深さ領域R1において、アルミナ由来のAlが殆ど検出されていないのに対し、図6に示すように、比較例のガスセンサ素子の場合、界面S近傍の第1の深さ領域R1を含む固体電解質体全体にAlが一様に分布していることがわかる。

【符号の説明】

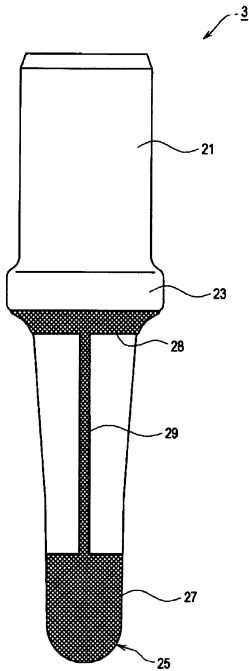
【0047】

- 1      ガスセンサ
- 3      ガスセンサ素子
- 21     固体電解質体 (素子本体)
- 27     外側電極 (一対の電極)
- 30     内側電極 (一対の電極)

【図面】  
【図 1】



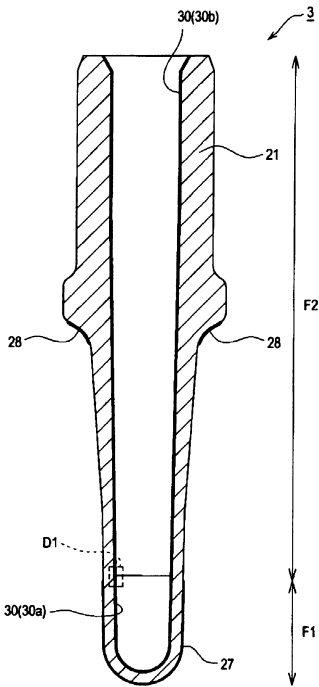
【図 2】



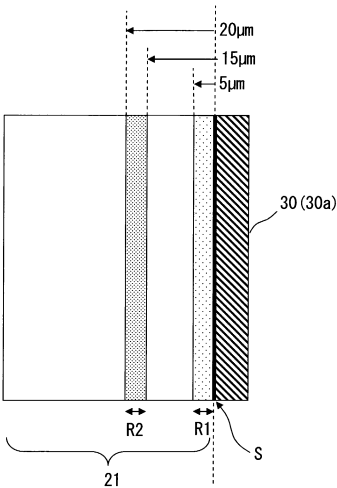
10

20

【図 3】



【図 4】

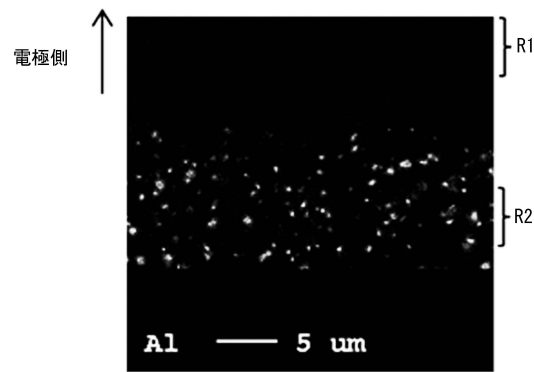


30

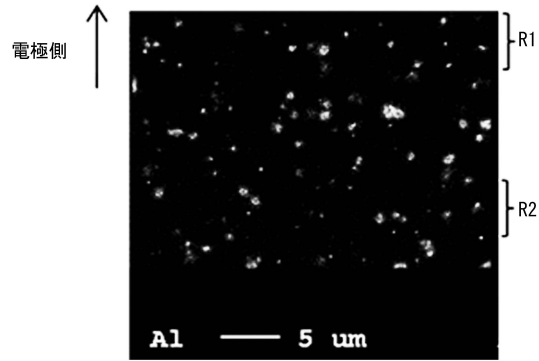
40

50

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 号 日本特殊陶業株式会社内
- (72)発明者 大塚 茂弘  
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
- (72)発明者 中川 恵介  
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
- 審査官 榎本 研太郎
- (56)参考文献 特開2017-194354 (JP, A)  
特開2001-099810 (JP, A)  
特開昭53-131896 (JP, A)  
特開2018-024560 (JP, A)  
特開平01-157072 (JP, A)  
特開平01-269047 (JP, A)  
特開平07-215759 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
G01N 27/00-27/49