



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111796015 B

(45) 授权公告日 2024.06.04

(21) 申请号 202010265870.7

(22) 申请日 2020.04.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111796015 A

(43) 申请公布日 2020.10.20

(30) 优先权数据
2019-073294 2019.04.08 JP
2020-011387 2020.01.28 JP

(73) 专利权人 日本特殊陶业株式会社
地址 日本爱知县

(72) 发明人 镰田健太郎 古田齐

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

G01N 27/41 (2006.01)

G01N 27/407 (2006.01)

G01N 27/406 (2006.01)

G01N 27/409 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2004354400 A, 2004.12.16

JP 2010066246 A, 2010.03.25

JP 2017075798 A, 2017.04.20

JP 2019039689 A, 2019.03.14

US 2012160012 A1, 2012.06.28

US 2015293051 A1, 2015.10.15

审查员 汪李

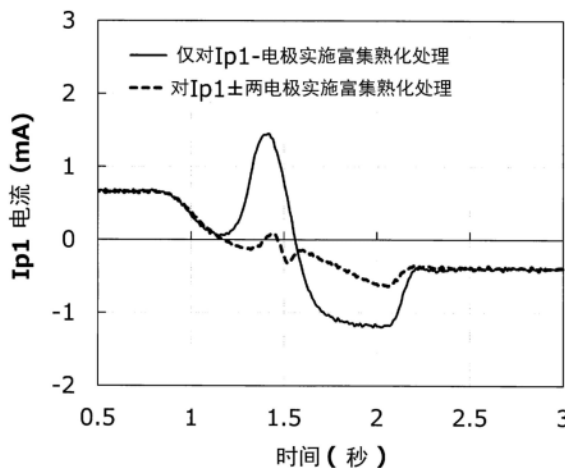
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

NO_x传感器元件和NO_x传感器

(57) 摘要

提供抑制了测定气氛变化时的第1泵单元的噪声电流、且抑制了检测精度降低的NO_x传感器元件和NO_x传感器。NO_x传感器元件(100)具有:第1泵单元(2A),其调整第1测定室(41)内的氧气浓度;扩散阻力部(51),其调整导入至第1测定室的待测定气体的扩散速度;和,第2泵单元(2B),其在调整氧气浓度后根据待测定气体中的NO_x浓度而流过泵电流,第1泵单元具有:第1固体电解质体(21);内侧泵电极(32),其包含贵金属、形成于第1固体电解质体的表面、且被暴露于第1测定室;和,外侧泵电极(31),其包含贵金属、形成于第1固体电解质体的表面、且配置于第1测定室的外部,外侧泵电极包含22质量%以上的第1固体电解质体的主成分。



1. 一种NO_x传感器元件,其特征在于,具有:

第1泵单元,其用于进行导入至第1测定室的待测定气体中的氧气的汲出和汲入、调整所述第1测定室内的氧气浓度;

扩散阻力部,其配置于外部与所述第1测定室之间、且用于调整导入至所述第1测定室的所述待测定气体的扩散速度;和,

第2泵单元,其在调整所述氧气浓度后根据所述待测定气体中的NO_x浓度而流动泵电流,

所述第1泵单元具有:第1固体电解质体;内侧泵电极,其包含贵金属、形成于该第1固体电解质体的表面、且被暴露于所述第1测定室;和,外侧泵电极,其包含贵金属、形成于所述第1固体电解质体的表面、且配置于所述第1测定室的外部,

所述外侧泵电极包含22质量%以上的所述第1固体电解质体的主成分。

2. 根据权利要求1所述的NO_x传感器元件,其特征在于,所述内侧泵电极包含22质量%以上的所述第1固体电解质体的主成分。

3. 根据权利要求1或2所述的NO_x传感器元件,其特征在于,所述外侧泵电极包含26质量%以上的所述第1固体电解质体的主成分。

4. 根据权利要求1或2所述的NO_x传感器元件,其特征在于,朝向所述外部的所述外侧泵电极的表面由多孔保护层所覆盖。

5. 一种NO_x传感器,其是具备权利要求1~4中任一项所述的NO_x传感器元件、和用于保持所述NO_x传感器元件的主体金属配件而成的。

NO_x传感器元件和NO_x传感器

技术领域

[0001] 本发明涉及NO_x传感器元件和NO_x传感器。

背景技术

[0002] 随着自汽车等的内燃机排出的废气的限制严格化,要求减少废气中的氮氧化物(NO_x)量。因此,近年来,推进了能直接测定废气中的NO_x浓度的NO_x传感器的开发。NO_x传感器具备NO_x传感器元件,所述元件具有:在氧化锆等氧离子传导性的固体电解质体的表面形成一对电极而成的第1泵单元;和,第2泵单元。

[0003] NO_x传感器中,通过第1泵单元,将与包含NO_x的待测定气体空间连通的第1测定室内的氧气汲出或汲入。此时,由氧气浓度检测单元测定第1测定室内的氧气浓度,控制第1泵单元,使得第1测定室内成为规定的氧气浓度。进而,对于氧气浓度经过控制(调整)的待测定气体,通过对第2泵单元施加恒定电压,待测定气体中所含的NO_x被分解为氮气(N₂)和氧气(O₂),所述第2泵单元被配置于第1测定室或与其不同的另一NO_x测定室。此时,通过测定在第2泵单元的一对电极间流动的第2泵电流,从而检测出待测定气体中的NO_x浓度。

[0004] 上述构成的NO_x传感器仅凭借将电极设置于固体电解质体,无法充分活化NO_x传感器元件(检测元件)的电极,无法得到充分的传感器特性。

[0005] 因此,提出了如下技术:将NO_x传感器元件在富集气氛下配置并暴露于高温,在第1泵单元的一对电极间施加交流电压,实施熟化处理(参照专利文献1)。

[0006] 现有技术文献专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-18189号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,如图6所示那样,通过上述富集熟化处理,NO_x传感器的内侧泵电极(Ip1-电极)1002的一部分改性而产生“铂-氧化锆混合存在区域”,反应界面量增加。而且随着界面量的增加,吸附于电极1002的氧气1100也增加。另一方面,外侧泵电极(Ip1+电极)1004未经富集熟化处理,因此,吸附于电极1004的氧气1100也少。

[0010] 然而,测定气氛从稀薄变为富集,富集气体1200到达外侧泵电极1004时,吸附于外侧泵电极1004的氧气1100被富集气体1200所消耗,外侧泵电极1004的氧气分压急剧减少。另一方面,在内侧泵电极1002吸附多于外侧泵电极1004的氧气1100,因此,即使富集气体1200到达,氧气也残留于内侧泵电极1002,氧气分压的减少量少。

[0011] 因此,在氧气分压不同的内侧泵电极1002与外侧泵电极1004之间,产生图6的箭头所示的电动势,电流瞬时地在第1泵单元中流动,产生图7的实线所示的噪声峰,有使检测精度降低的担心。

[0012] 本发明是鉴于上述背景而作出的,其目的在于,提供:抑制了测定气氛变化时的第1泵单元的噪声电流、并且抑制了检测精度降低的NO_x传感器元件和NO_x传感器。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 为了解决上述课题,本发明的NO_x传感器元件的特征在于,具有:第1泵单元,其用于进行导入至第1测定室的待测定气体中的氧气的汲出和汲入、调整前述第1测定室内的氧气浓度;扩散阻力部,其配置于外部与前述第1测定室之间、且用于调整导入至前述第1测定室的前述待测定气体的扩散速度;和,第2泵单元,其在调整前述氧气浓度后根据前述待测定气体中的NO_x浓度而流动泵电流,前述第1泵单元具有:第1固体电解质体;内侧泵电极,其包含贵金属、形成于该第1固体电解质体的表面、且被暴露于前述第1测定室;和,外侧泵电极,其包含贵金属、形成于前述第1固体电解质体的表面、且配置于前述第1测定室的外部,前述外侧泵电极包含22质量%以上的前述第1固体电解质体的主成分。

[0015] 根据该NO_x传感器元件,由于至少外侧泵电极包含22质量%以上的第1固体电解质层的主成分,因此,在进行富集熟化处理的情况下,可以促进外侧泵电极的改性,更多的氧气被外侧泵电极吸附。

[0016] 其结果,在内侧泵电极也进行富集熟化处理的情况下,内侧泵电极与外侧泵电极所吸附的氧气量成为等同。而且,即使测定气氛从稀薄变为富集,氧气分压的减少量在两电极中均很少,在两电极之间氧气分压的差异所产生的电动势变小,第1泵单元中流动的噪声电流降低,可以抑制检测精度的降低。

[0017] 本发明的NO_x传感器元件中,前述内侧泵电极可以包含22质量%以上的、前述第1固体电解质体的主成分。

[0018] 根据该NO_x传感器元件,在进行富集熟化处理的情况下,可以促进内侧泵电极的改性,内侧泵电极与外侧泵电极所吸附的氧气量更变得等同。

[0019] 本发明的NO_x传感器元件中,前述外侧泵电极可以包含26质量%以上的前述第1固体电解质体的主成分。

[0020] 根据该NO_x传感器元件,在进行富集熟化处理的情况下,可以进一步促进外侧泵电极的改性,外侧泵电极所吸附的氧气量进一步增加。

[0021] 本发明的NO_x传感器元件中,朝向前述外部的前述外侧泵电极的表面可以由多孔保护层所覆盖。

[0022] 也可以将本发明用于这样的NO_x传感器元件。

[0023] 本发明的NO_x传感器是具备前述NO_x传感器元件、和用于保持前述NO_x传感器元件的主体金属配件而成的。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可以得到抑制了测定气氛变化时的第1泵单元的噪声电流、并且抑制了检测精度降低的NO_x传感器元件。

附图说明

[0026] 图1为沿着NO_x传感器的长度方向的截面说明图。

[0027] 图2为沿着NO_x传感器元件的长度方向的截面说明图。

[0028] 图3为示出对于富集熟化处理后的内侧泵电极和外侧泵电极、测定气氛从稀薄变为富集时的电极上的氧气的图。

[0029] 图4为沿着本发明的另一实施方式的NO_x传感器元件的长度方向的截面说明图。

[0030] 图5为示出改变外侧泵电极中的第1固体电解质体的主成分的含有比率、使测定气氛从稀薄变为富集时的第1泵单元中流动的噪声电流的大小的图。

[0031] 图6为示出对现有的NO_x传感器的内侧泵电极进行富集熟化处理后、测定气氛从稀薄变为富集时的电极上的氧气的图。

[0032] 图7为示出测定气氛从稀薄变为富集时的第1泵单元的噪声电流的图。

[0033] 图8为示出实验例2中、测定气氛从稀薄变为富集时的第1泵单元的噪声电流的图。

[0034] 附图标记说明

[0035] 1 NO_x传感器

[0036] 2A 第1泵单元

[0037] 2B 第2泵单元

[0038] 15 主体金属配件

[0039] 21 第1固体电解质层(第1固体电解质体)

[0040] 31 外侧泵电极

[0041] 32 内侧泵电极

[0042] 41 第1测定室

[0043] 51 第1扩散电阻体(扩散阻力部)

[0044] 72 多孔保护层

[0045] 100 NO_x传感器元件

具体实施方式

[0046] 以下,利用附图对本发明的实施方式进行说明。

[0047] 本发明的实施方式的NO_x传感器1为安装于汽车、各种内燃机中的排气管的气体传感器。NO_x传感器1组装用于检测成为测定对象的废气中的特定气体(氮氧化物:NO_x)的NO_x传感器元件(检测元件)100而构成。

[0048] 如图1所示那样,NO_x传感器1具备:用于固定于排气管的螺纹部13形成于外表面的筒状的主体金属配件15;沿轴线0方向(NO_x传感器1的长度方向:图1的上下方向)延伸的板状形状的NO_x传感器元件100;以包围NO_x传感器元件100的径向周围的方式配置的筒状的陶瓷套19;以沿轴线0方向贯通的插通孔111的内壁面包围NO_x传感器元件100的后端部的周围的状态配置的第1分隔件113;配置于NO_x传感器元件100与第1分隔件113之间的6个(图1中仅图示2个)的连接端子115。

[0049] NO_x传感器元件100形成为沿长度方向延伸的长方体形状(板型形状),在其前端侧具备用于检测测定对象气体中所含的特定气体(此处为NO_x)的检测部101。另外,对于NO_x传感器元件100,后端侧(图1的上方:长度方向后端部)的外表面中的成为表面背面的位置关系的第1主面102和第2主面103上,分别形成电极焊盘104各3个(省略详细的图示)。

[0050] 不同的连接端子115分别电连接至NO_x传感器元件100的6个电极焊盘104。连接端子115从外部电连接至配设于传感器的内部的引线135。由此,形成在连接有引线135的外部设备与电极焊盘104之间流动的电流的电流通路。

[0051] 主体金属配件15具有沿轴线0方向贯通的贯通孔137,构成为具有向贯通孔137的径向内侧突出的顶部139的大致筒状形状。主体金属配件15中,以如下方式构成:在将NO_x传

感器元件100的检测部101配置于比贯通孔137的前端还靠前的前端侧、将6个电极焊盘104配置于比贯通孔137的后端还靠后的后端侧的状态下,保持插通于贯通孔137的NO_x传感器元件100,从而构成。

[0052] 在主体金属配件15的贯通孔137的内部,在包围NO_x传感器元件100的径向周围的状态下,从前端侧向后端侧依次层叠有环状形状的陶瓷保持体141、滑石环143、145和陶瓷套19。在主体金属配件15的后端部147与陶瓷套19之间,配置有压紧连接密封件149。主体金属配件15的后端部147以借助压紧连接密封件149向前端侧挤压陶瓷套19的方式被压紧连接。在主体金属配件15的顶部139与陶瓷保持体141之间配置有滑石环143、145和用于保持陶瓷保持体141的金属保持体151。

[0053] 在主体金属配件15的前端部153的外周,通过焊接等安装有覆盖NO_x传感器元件100的突出部分的金属制(例如不锈钢等)的成为二重结构的保护器155。在主体金属配件15的后端侧外周,固定有外筒157。在外筒157的后端侧的开口部,配置形成有6个引线插通孔161(图1中仅图示2个)的垫环159。在6个引线插通孔161中,插通分别电连接于6个电极焊盘104的6条引线135(图1中图示2条)。

[0054] 在第1分隔件113的外周,形成有凸缘部163。凸缘部163借助保持构件165而固定于外筒157。在第1分隔件113的后端侧,配置有夹持于第1分隔件113与垫环159之间的第2分隔件167。连接端子115的后端侧插入至第2分隔件167的内部。

[0055] 接着,对NO_x传感器元件100的构成进行说明。

[0056] 如图2所示那样,NO_x传感器元件100具有:依次层叠有第1固体电解质层(第1固体电解质体)21、绝缘层24、第3固体电解质层23、绝缘层25、第2固体电解质层(第2固体电解质体)22、绝缘层27的结构。绝缘层24向NO_x传感器元件100的前端被切成 π 字状,其切口部形成第1测定室41,借助配置于第1测定室41的前端(入口)的第1扩散电阻体(扩散阻力部)51,从外部导入待测定气体。

[0057] 第1泵单元2A具备:以具有氧离子传导性的氧化锆为主体(超过整体的50质量%)的第1固体电解质层21;和,以夹持其的方式配置的一对电极31、32。内侧泵电极32面向第1测定室41形成Ip1-电极。外侧泵电极31面向外部形成Ip1+电极。电极31、32均包含贵金属,本例中,以铂为主体(超过电极的50质量%)。

[0058] 在第1测定室41中与入口相反端,配置有第2扩散电阻体52。借助第2扩散电阻体52,在第1测定室41的深处侧,形成有与第1测定室41连通的NO_x测定室(第2测定室)42。贯通第3固体电解质层23并且在第1固体电解质层21与第2固体电解质层22的层间形成NO_x测定室42。

[0059] 第2泵单元2B具备:以具有氧离子传导性的氧化锆为主体的第2固体电解质层22;和,一对第2电极33、34。一个第2电极33配置于第2固体电解质层22中的、面向NO_x测定室42的表面。另一个第2电极34成为一个第2电极33的对电极,配置于NO_x测定室42的外部。第2电极33、34均以铂为主体。第2电极34配置于第2固体电解质层22上的绝缘层25的裁切部,与后述的基准电极36对置并面向基准氧室53。

[0060] 氧气浓度检测单元2C具备:以具有氧离子传导性的氧化锆为主体的第3固体电解质层23;和,以夹持其的方式配置的检测电极35和基准电极36。检测电极35在比内侧泵电极32还靠近下游侧处面向第1测定室41。检测电极35和基准电极36均以铂为主体。需要说明的

是,未作图示,但检测电极35的边缘由以氧化铝为主体的绝缘涂层沿层叠方向所夹持。

[0061] 绝缘层25以与第3固体电解质层23接触的基准电极36配置于内部的方式被裁切,在该裁切部,填充多孔体而形成基准氧气室53。而且,通过在氧气浓度检测单元2C中预先流过微弱的恒定值的电流,从而将氧气从第1测定室41送入基准氧气室53内,作为氧气基准。

[0062] 在绝缘层27的内部,埋设有沿NO_x传感器元件100的长度方向延伸的加热器28。加热器28是为了使NO_x传感器元件100升温至活性温度、提高各固体电解质层(第1固体电解质层21、第2固体电解质层22、第3固体电解质层23)的氧离子的传导性并使动作稳定化而使用的。各绝缘层24、25、27以氧化铝为主体。第1扩散电阻体51和第2扩散电阻体52由氧化铝等多孔物质形成。加热器28由铂等形成。

[0063] 接着,对NO_x传感器元件100的动作的一例进行说明。

[0064] 首先,通过加热器28,第1泵单元2A、第2泵单元2B、氧气浓度检测单元2C被加热至活化温度(例如550°C以上)时,第1泵单元2A将流入第1测定室41的待测定气体(废气)中的过剩的氧气从内侧泵电极32向外侧泵电极31汲出。

[0065] 此时,在第1泵单元2A中,根据待测定气体中的氧气浓度而流动第1泵电流I_{p1}。另外,第1测定室41内的氧气浓度由于对应于氧气浓度检测单元2C的电极间电压,因此,控制第1泵电流I_{p1}的通电量,使得该电极间电压成为恒定电压(例如425mV),将第1测定室41内的氧气浓度调整为NO_x不分解的程度的规定浓度。

[0066] 氧气浓度经调整的待测定气体朝向NO_x测定室42进一步流动。此时,作为第2泵单元2B的端子间电压(电极间电压),施加待测定气体中的NO_x气体分解为氮气(N₂)和氧气(O₂)的程度的一定电压(高于氧气浓度检测单元2C的控制电压的值的电压、例如450mV),从而NO_x被分解为氮气和氧气。

[0067] 然后,以由NO_x的分解产生的氧气从NO_x测定室42朝向配置于基准氧气室53的第2电极34被汲出的方式,在第2泵单元2B中流动第2泵电流I_{p2}。在第2泵电流I_{p2}与NO_x浓度之间存在直线关系,因此,通过检测第2泵电流I_{p2},从而可以检测待测定气体中的NO_x浓度。

[0068] 如此,NO_x传感器1通过检测第2泵电流I_{p2},并换算为NO_x浓度(本实施方式中,为了以换算为氮氧化物的浓度的值进行说明,以换算为NO_x浓度进行说明,详细而言,为换算NO浓度),从而可以检测NO_x浓度。

[0069] 需要说明的是,本实施方式中,基于第2泵电流I_{p2}的NO_x浓度换算值的算出可以如下算出:用连接于NO_x传感器元件100的微型计算机(省略图示)对第2泵电流I_{p2}进行电压转化并读取,利用规定的算术表达式等,演算NO_x浓度,从而可以算出。

[0070] 接着,对内侧泵电极32、外侧泵电极31进行说明。

[0071] 对于本实施方式的NO_x传感器,实施如下第1富集熟化处理:将NO_x传感器元件100加热至规定的温度区域,在富集气氛下,对电极31、32之间施加正电压,由此,以成为第1泵单元2A从第1测定室41汲出氧气的状态的方式,对电极31、32之间施加电压。

[0072] 由此,如图3所示那样,内侧泵电极32的一部分改性而产生“铂-氧化锆混合存在区域”,反应界面量增加。而且,随着界面量的增加,内侧泵电极32所吸附的氧气1100也增加。

[0073] 接着,进行如下第2富集熟化处理:对电极31、32之间施加负电压,由此,以成为第1泵单元2A向第1测定室41中汲入氧气的状态的方式,对电极31、32之间施加电压。

[0074] 由此,如图3所示那样,外侧泵电极31的一部分改性而产生“铂-氧化锆混合存在区

域”,反应界面量增加。而且,随着界面量的增加,外侧泵电极31所吸附的氧气1100也增加。

[0075] 此处,至少外侧泵电极31包含22质量%以上的第1固体电解质层21的主成分、优选包含26质量%以上。由此,基于富集熟化处理的外侧泵电极31的改性得到促进,大量的氧气1100被外侧泵电极31吸附。

[0076] 需要说明的是,外侧泵电极31中包含第1固体电解质层21的主成分的理由是由于,内侧泵电极32借助第1扩散电阻体51与外部的待测定气体接触,因此,即使测定气氛从稀薄变为富集,富集气氛也不易到达内侧泵电极32的表面,气氛变化所产生的对氧气分压的影响小于外侧泵电极31。内侧泵电极32当然也优选包含22质量%以上的第1固体电解质层21的主成分。

[0077] 如以上,至少外侧泵电极31中包含22质量%以上的第1固体电解质层21的主成分,从而测定气氛从稀薄变为富集,即使富集气体1200分别到达内侧泵电极32、外侧泵电极31,各电极31、32上均吸附大量的氧气1100,因此,两电极31、32上同样地残留有氧气,氧气分压的减少量在两电极31、32中均少。

[0078] 因此,如图3的箭头那样,在内侧泵电极32、外侧泵电极31之间氧气分压的差异所产生的电动势小,如图7的虚线所示那样,第1泵单元中流动的噪声电流降低,可以抑制检测精度的降低。

[0079] 此处,“富集气氛”是指,氧气相对于理论空燃比($\lambda=1$)的比率少的气氛,即,将以能进行理想的完全燃烧的空气与燃料的混合比即理论空燃比计被燃烧的气体气氛作为基准时,氧气的比率少于该气体气氛的(氧气分压低)气体气氛。

[0080] 对电极31、32之间施加正电压和负电压的方法可以为交流电压,也可以首先以任意一个极性使一个电极结束富集熟化处理后,以相反的极性进行另一个电极的富集熟化处理。

[0081] 此外,也可以边进行第1泵单元2A的熟化处理,边适宜进行第2泵单元2B的熟化处理。

[0082] 本发明不受上述实施方式的任何限定,在不脱离本发明的范围内当然可以以各种方式而实施。

[0083] 上述实施方式中, NO_x 传感器1在用于检测汽车、各种内燃机的废气中的 NO_x 气体浓度的气体传感器中应用,例如也可以在用于检测锅炉等的燃烧气体中的 NO_x 气体浓度的气体传感器中应用。

[0084] 上述实施方式中,外侧泵电极31在 NO_x 传感器元件100的外表面露出,但如图4所示那样,也可以由多孔保护层72覆盖外侧泵电极31,隔着多孔保护层72使得外部的待测定气体与外侧泵电极31接触。需要说明的是,图4的 NO_x 传感器元件100B中,对与 NO_x 传感器元件100相同的构成部分标注相同的符号省略说明。此外,多孔保护层72呈大致矩形,被埋入外侧绝缘层71的前端侧的矩形开口。外侧绝缘层71覆盖第1固体电解质层21。

[0085] 此外,上述实施方式中,使构成 NO_x 传感器元件100的固体电解质层为第1固体电解质层21、第2固体电解质层22、第3固体电解质层23这3层,例如也可以使构成 NO_x 传感器元件100的固体电解质层为第1固体电解质层21、第2固体电解质层22这2层。

[0086] 此外,上述实施方式中,作为 NO_x 传感器元件100,形成如下构成:第1泵单元2A的一个电极(内侧泵电极32)面向第1测定室41,第2泵单元2B的一个电极(第2电极33)面向不同

于第1测定室的另一NO_x测定室42。与此相对,也可以为如下构成:第1泵单元2A和第2泵单元2B这两电极32、33面向共通的室(第1测定室41)。

[0087] 实施例

[0088] <实验例1>

[0089] 制造图1、图2所示的NO_x传感器元件100和NO_x传感器1,将NO_x传感器元件100加热至800~850°C,在富集气氛下(组成、H₂:3体积%、水分(H₂O):10体积%、N₂:余量),以交流电压对电极31、32之间施加正电压和负电压,由此,对电极31、32分别实施富集熟化处理。

[0090] 使外侧泵电极31中的第1固体电解质体21的主成分的含有比率分别为14质量%、22质量%。

[0091] 评价如下进行:与仅对图7的内侧泵电极32(I_p-电极)进行富集熟化时的实线的I_{p1}电流的正噪声峰的高度相比,噪声峰的高度成为1/2以下的情况记作良好(○)、噪声峰的高度大于1/2的情况记作不良(×)。

[0092] 将得到的结果示于图5。

[0093] 外侧泵电极31中的第1固体电解质体21的主成分的含有比率为22质量%的情况下,即使测定气氛从稀薄变为富集,各电极31、32之间的电动势也小,第1泵单元中流动的噪声电流小。

[0094] 另一方面,外侧泵电极31中的第1固体电解质体21的主成分的含有比率为14质量%的情况与22质量%的情况相比,噪声电流变大。

[0095] <实验例2>

[0096] 接着,针对为与实验例1同样的结构的NO_x传感器元件100和NO_x传感器1、但尺寸、元件厚度不同者,与实验例1同样地实施富集熟化处理,同样地测定测定气氛从稀薄变为富集时的第1泵单元的噪声电流。

[0097] 需要说明的是,实验例2如下:确认使外侧泵电极31中的第1固体电解质体21的主成分的含有比率分别为22质量%、26质量%时的效果。而且,实验例2如下:NO_x传感器元件的尺寸等不同实验例1,因此,无法与实验例1的图7的I_{p1}电流直接比较数值。

[0098] 图8为示出实验例2中测定气氛从稀薄变为富集时的第1泵单元的噪声电流的图。用实线示出仅使内侧泵电极32(I_p-电极)进行富集熟化。

[0099] 外侧泵电极31中的第1固体电解质体21的主成分的含有比率为22质量%的情况下,即使测定气氛从稀薄变为富集,与仅使内侧泵电极32(I_p-电极)进行富集熟化时的I_{p1}电流的正噪声峰的高度相比,各电极31、32之间的电动势小,第1泵单元中流动的噪声电流小。

[0100] 外侧泵电极31中的第1固体电解质体21的主成分的含有比率为26质量%的情况与22质量%的情况相比,噪声电流进一步变小。

[0101] 因此可知,外侧泵电极更优选包含26质量%以上的前述第1固体电解质体的主成分。需要说明的是,外侧泵电极31中的第1固体电解质体21的主成分的含有比率如果过多,则I_{p1}单元的内部电阻上升,有时产生对NO_x测定室的泄漏氧气增大所导致的测定精度降低等,因此认为上限为50质量%左右。

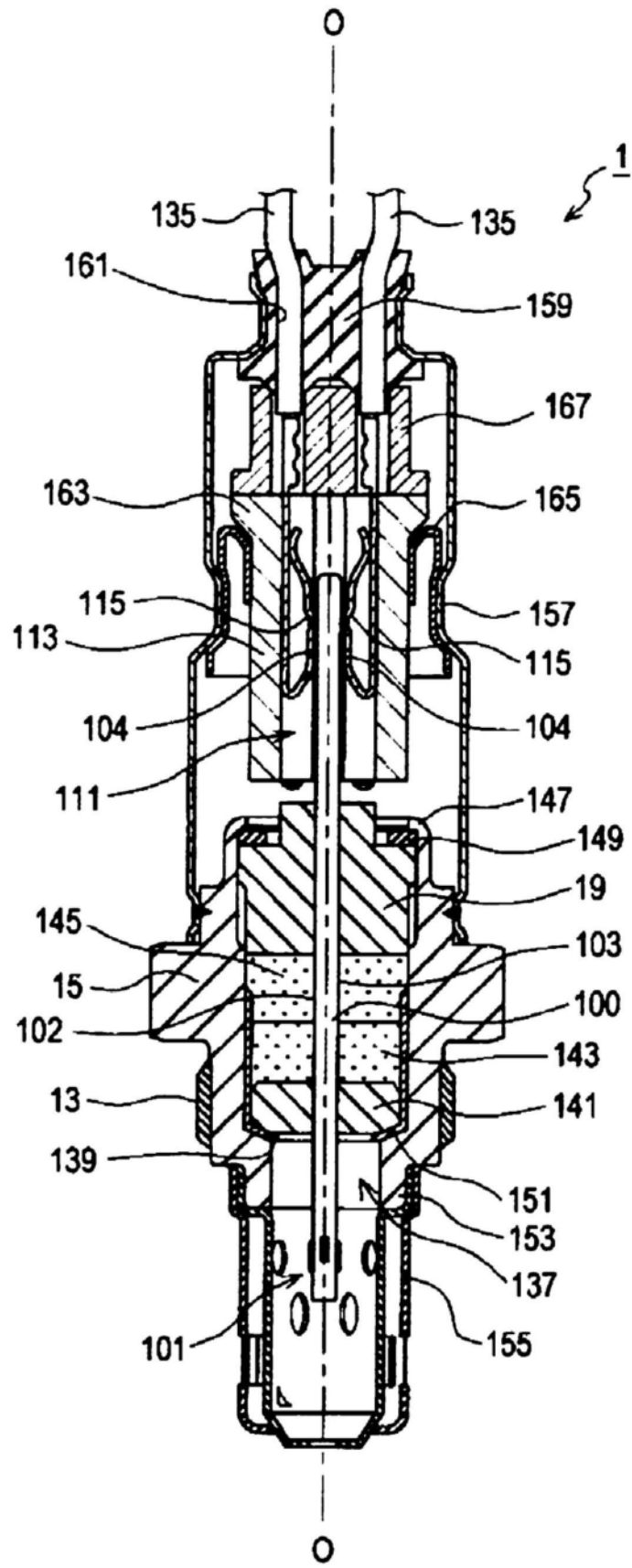


图1

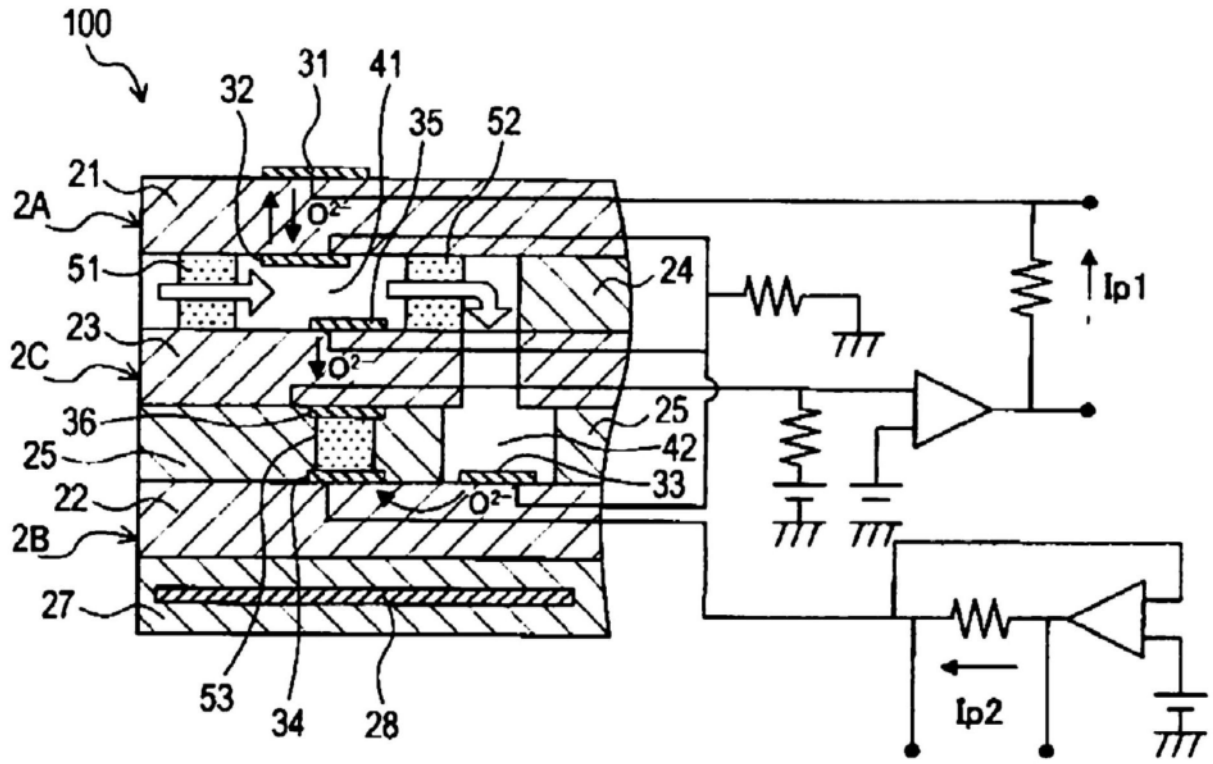


图2

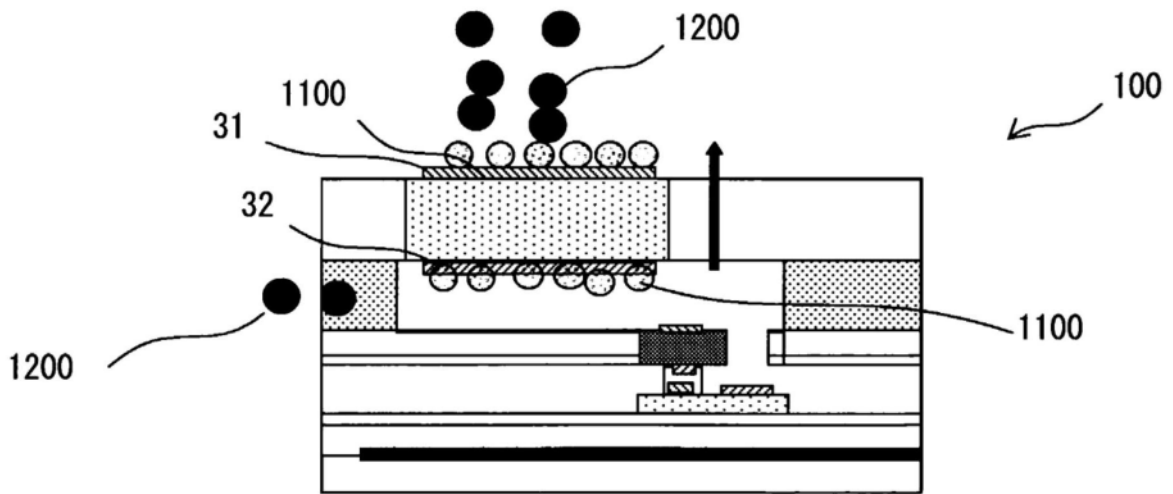


图3

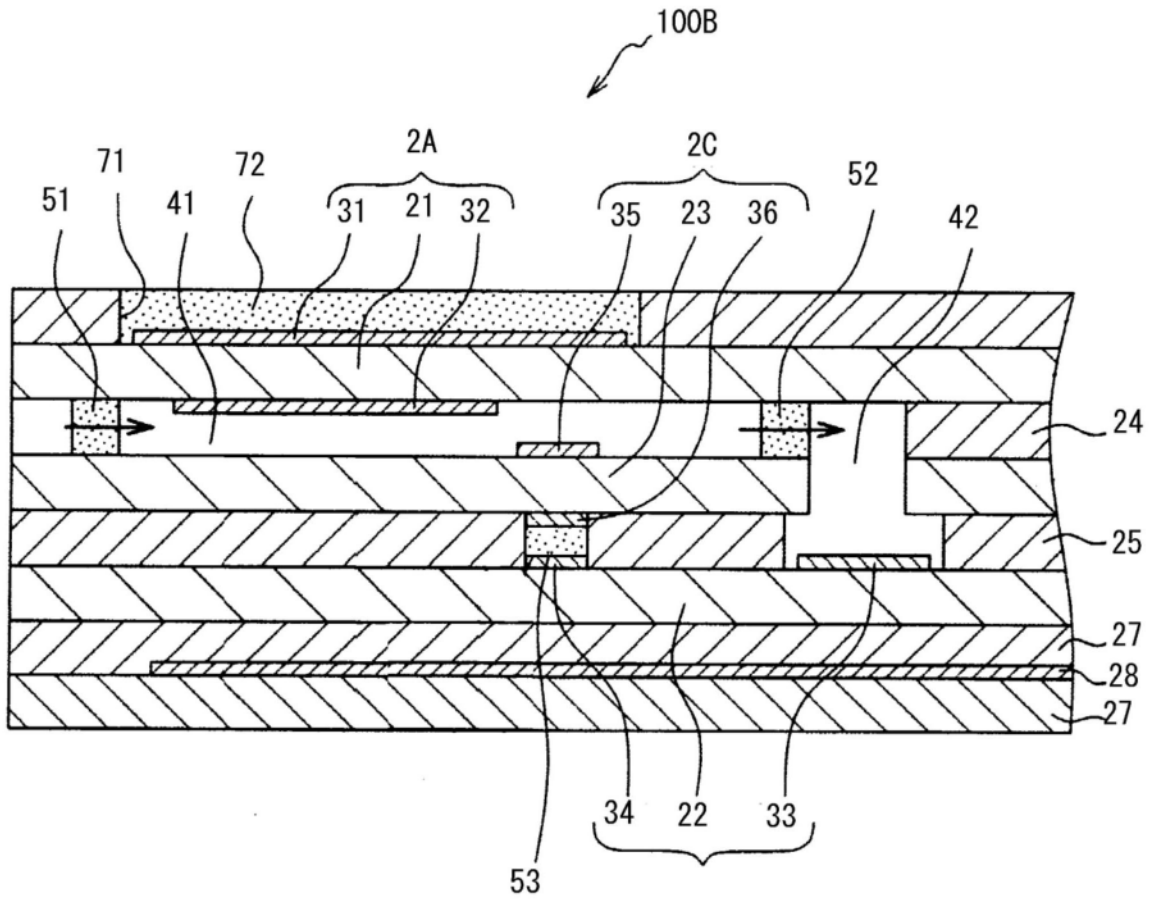


图4

外侧泵电极中的第1固体电解质体的构成成分的含有比率 (质量%)	评价
22	○
14	×

图5

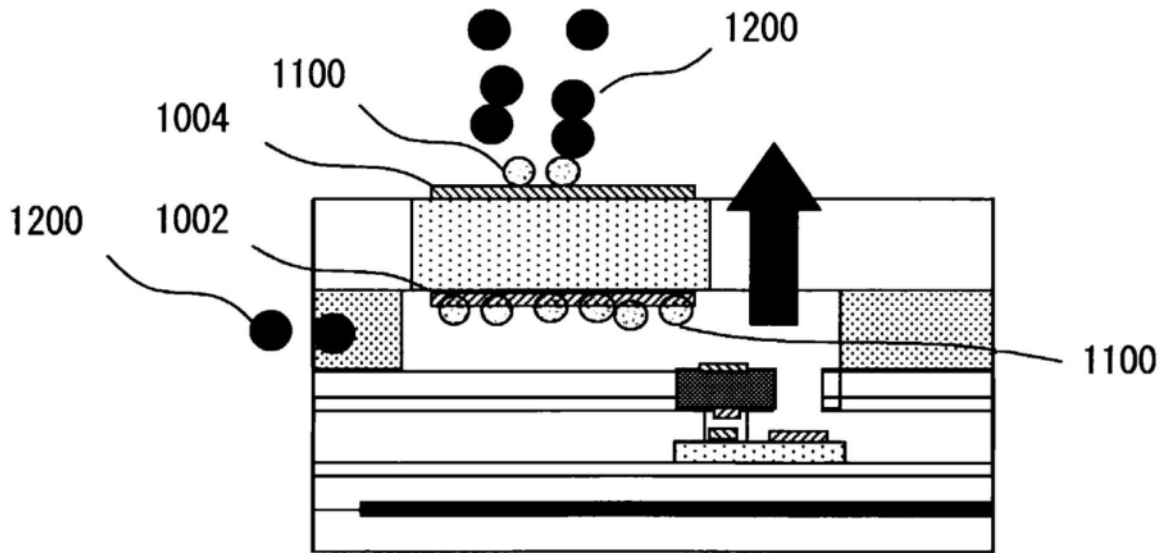


图6

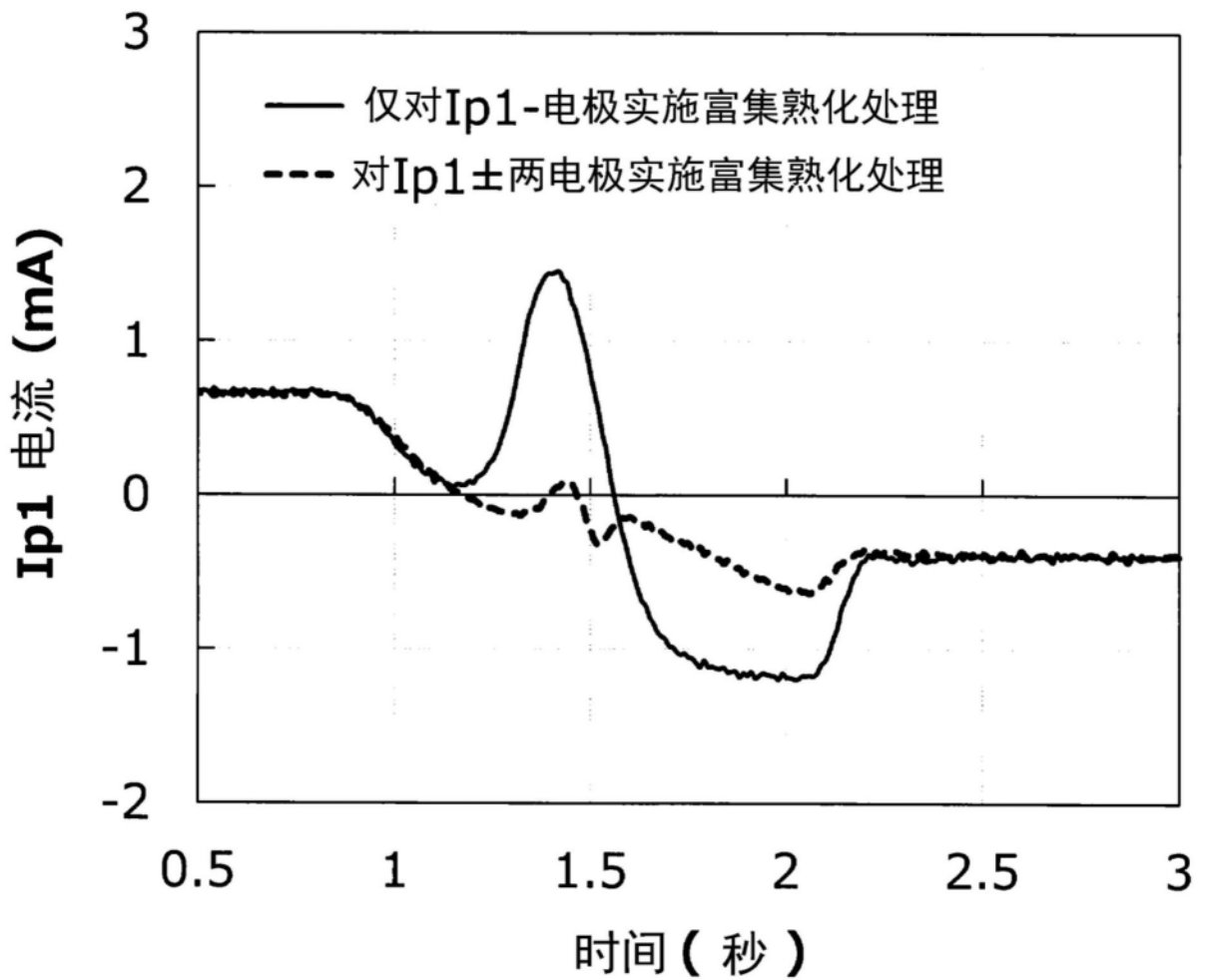


图7

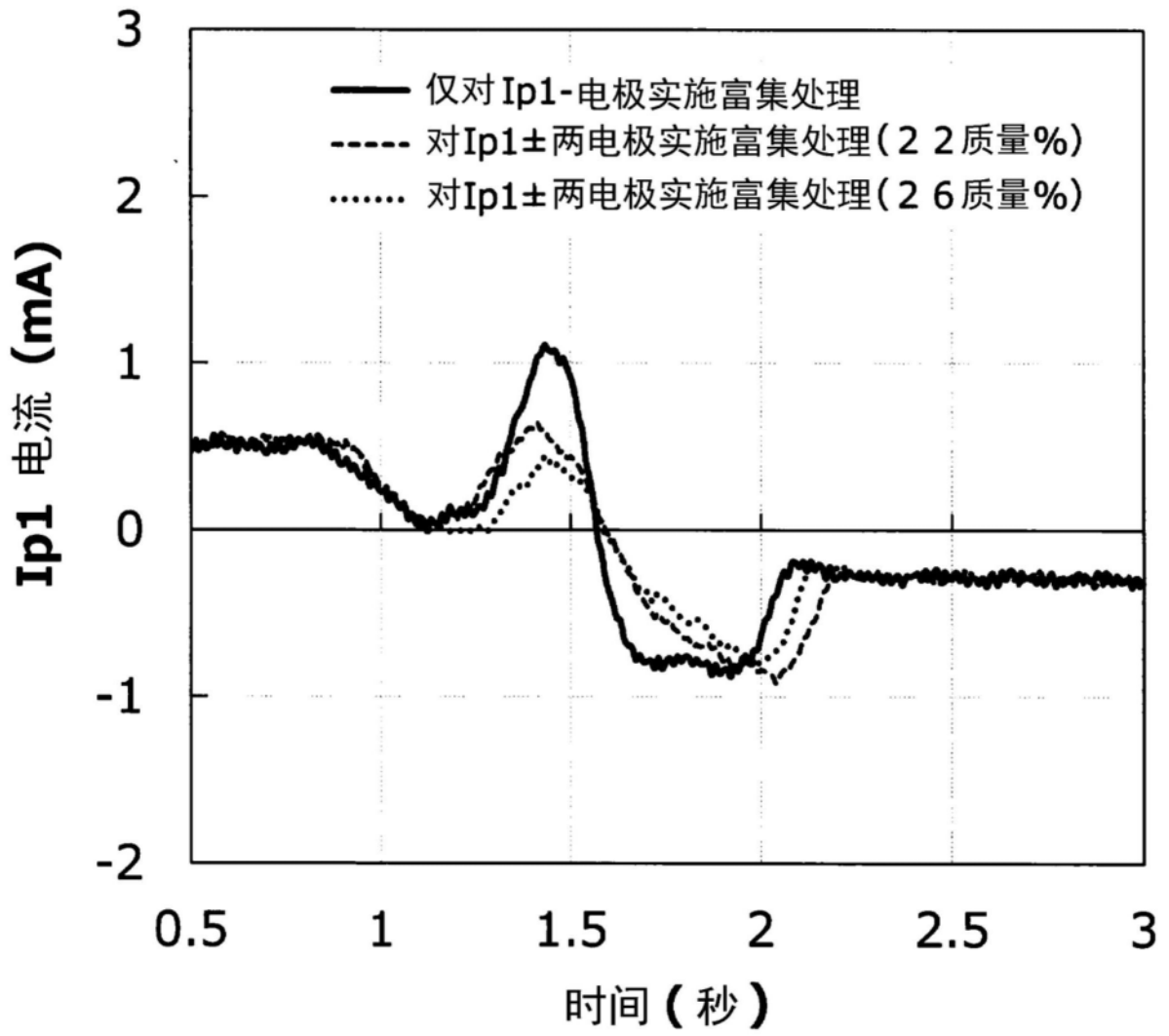


图8