

(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
2019年7月4日(04.07.2019)



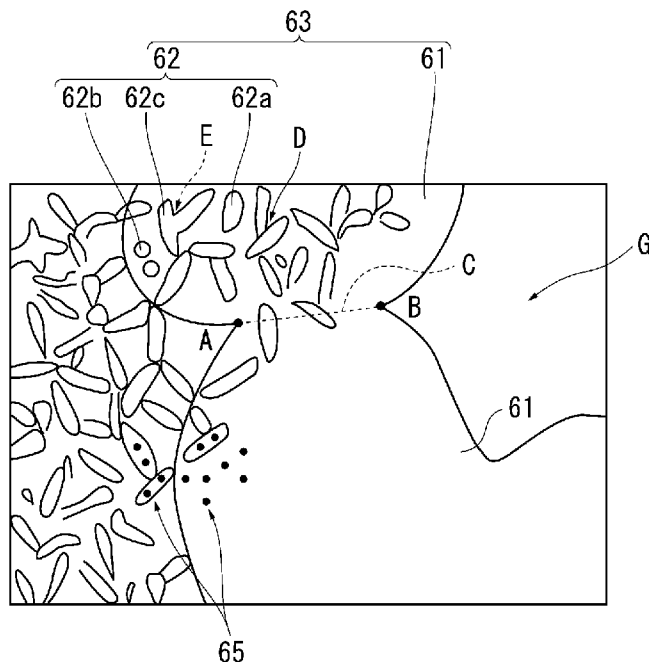
(10) 国際公開番号

WO 2019/130630 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026858
- (22) 国際出願日: 2018年7月18日(18.07.2018)
- (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 2017-251799 2017年12月27日(27.12.2017) JP
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4678525 愛知県名古屋瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 和真(ITU Kazuma); 〒4678525 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 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 中島 浩貴(NAKAJIMA Hiroki); 〒4858510 愛知県小牧市大字岩崎2808日 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: センサ素子及びガスセンサ



(57) Abstract: Provided are: a sensor element which suppresses decrease in the responsiveness of a gas sensor, while improving the detection accuracy of a gas to be detected by means of a catalyst; and a gas sensor. A sensor element 3 which is provided with: an oxygen ion conductive solid electrolyte body 3s; a detection electrode 55 which is provided on one surface of the solid electrolyte body and comes into contact with a gas to be measured; and a reference electrode 51 which is provided on the other surface of the solid electrolyte body and comes into contact with a reference gas. This sensor

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

element 3 is additionally provided with a catalyst layer 60 which comprises: a porous carrier 63 which covers the detection electrode; and one or more catalysts 65 which are supported by the carrier and are selected from the group consisting of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt. The carrier is mainly composed of a combined body of ceramic particles 61 and Ti oxide particles 62 that are different from the ceramic particles and have a smaller particle diameter than the ceramic particles.

(57) 要約: 触媒によって被検出ガスの検出精度を向上させると共に、ガスセンサの応答性の低下を抑制したセンサ素子及びガスセンサを提供する。酸素イオン伝導性の固体電解質体 3 と、固体電解質体の一方の表面に設けられて被測定ガスと接する検知電極 5 と、固体電解質体の他方の表面に設けられて基準ガスと接する基準電極 5 1 と、を有するセンサ素子 3 であって、検知電極を覆い、多孔質の担体 6 3 と、担体に担持される R u, R h, P d, I r, 及び P t の群から選ばれる一種以上の触媒 6 5 と、を備えた触媒層 6 0 をさらに備え、担体は、セラミック粒子 6 1 と、セラミック粒子とは異なり、且つセラミック粒子より小径の T i 酸化物粒子 6 2 との結合体を主成分とする。

明 細 書

発明の名称： センサ素子及びガスセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、被検出ガスの濃度を検出するセンサ素子及びガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 自動車等の排気ガス中の酸素濃度を検出するガスセンサとして、筒状又は板状の固体電解質の表面に検知電極及び基準電極を設けたセンサ素子を有するものが知られている。又、検知電極の表面には、検知電極の被毒を防止するための多孔質の電極保護層が形成されている。ところで、近年、排気ガス規制の強化に対して有効な、より精密な内燃機関の燃焼制御が可能となるガスセンサが求められている。この目的にあうガスセンサとして、λポイントのずれが少なく、酸素濃度を精密に測定可能なものが要求されている。しかしながら、従来のガスセンサでは、排気ガスの種類等により酸素濃度の測定精度が低下することがある。例えば、排気ガス中の水素は、拡散速度（多孔質保護層を介して検知電極に排気ガスが到達する速度）が速いため、他の排気ガスよりも検知電極に到達しやすい。すると、この到達した水素は、検知電極と反応することで検知電極が誤判断して、本来検出すべきλポイントがずれてしまうため、精密な燃焼制御が難しくなることがある。

[0003] このようなことから、上記電極保護層にPt等の触媒粒子を担持させ、排気ガス中の水素を多孔質保護層で反応させて検知電極に水素の到達を抑制することで、λポイントのずれを小さくした技術が開発されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-58282号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、ガスセンサの応答性を低下させないことが要求されるが、触媒粒子を担持させた多孔質層の形態によっては、ガス透過性等が低くなって応答性が低下するおそれがある。従って、本発明は、触媒によって被検出ガスの検出精度を向上させると共に、ガスセンサの応答性の低下を抑制したセンサ素子及びガスセンサの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するため、本発明のセンサ素子は、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表面に設けられて被測定ガスと接する検知電極と、該固体電解質体の他方の表面に設けられて基準ガスと接する基準電極と、を有するセンサ素子であって、前記検知電極を覆い、多孔質の担体と、該担体に担持されるRu, Rh, Pd, Ir, 及びPtの群から選ばれる一種以上の触媒と、を備えた触媒層をさらに備え、前記担体は、セラミック粒子と、該セラミック粒子とは異なり、且つ該セラミック粒子より小径のTi酸化物粒子との結合体を主成分とすることを特徴とする。

[0007] このセンサ素子によれば、担体のガス透過性が向上し、センサの応答性の低下を抑制することができる。この理由は明確ではないが、大径のセラミック粒子の間の間隙に、複数のTi酸化物粒子が網目状に粗に結合するため間隙を閉塞せず、ガス透過性を損なわないことが考えられる。ここで、セラミック粒子とTi酸化物粒子とが異なるとは、セラミック粒子がTi酸化物粒子ではないことを意味する。又、結合体とは、化学的結合ではなく、物理的な結合（例えば焼結による結合）を意味する。

[0008] 本発明のセンサ素子において、前記Ti酸化物粒子が針状の形態を含んでもよい。このセンサ素子によれば、セラミック粒子の間の間隙に、複数のTi酸化物粒子がより粗に結合し易くなるので、ガス透過性がさらに良好になる

[0009] 本発明のガスセンサは、センサ素子と、該センサ素子を保持する金具本体とを備えるガスセンサにおいて、前記センサ素子は、請求項1又は2に記載の

センサ素子を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0010] この発明によれば、触媒によって被検出ガスの検出精度を向上させると共に、ガスセンサの応答性の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態に係るガスセンサを軸方向に沿う面で切断した断面図である。

[図2]センサ素子及び触媒層の構成を示す断面図である。

[図3]触媒層の構成を示す拡大断面図である。

[図4]セラミック粒子とTi酸化物粒子の粒径を測定する方法を示す図である。

[図5]ガスセンサの応答性の評価方法を示す図である。

[図6]担体の組成を変えたときのガスセンサの応答性を示す図である。

[図7]触媒層の外表面のSEM像を示す図である。

[図8]触媒層の断面のSEM像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明する。図1は、本発明の実施形態に係るセンサ素子を含むガスセンサ100を軸線O方向（先端から後端に向かう方向）に沿う面で切断した断面構造を示す。この実施形態において、ガスセンサ100は自動車の排気管内に挿入されて先端が排気ガス中に曝され、排気ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサになっている。ガスセンサ100に組み付けられたセンサ素子3は、酸素イオン伝導性の固体電解質体に対の電極を積層した酸素濃淡電池を構成し、酸素量に応じた検出値を出力する公知の酸素センサ素子である。なお、図1の下側をガスセンサ100の先端側とし、図1の上側をガスセンサ100の後端側とする。

[0013] ガスセンサ100は、先端が閉じた略円筒状(中空軸状)のセンサ素子（この例では酸素センサ素子）3を、筒状の金具本体（主体金具）20の内側に挿通して保持するよう組み付けられている。図2に示すように、センサ素子3

は、先端に向かってテーパ状に縮径する筒状の固体電解質体 3 s と、固体電解質体の内周面と外周面にそれぞれ形成された内側電極 5 1 及び外側電極 5 5 と、外側電極 5 5 を覆う触媒層 6 0 等とを有する。又、センサ素子 3 の中空部には丸棒状のヒータ 1 5 が挿入され、センサ素子 3 を活性化温度に昇温するようになっている。なお、それぞれ外側電極及び内側電極が特許請求の範囲の「検知電極」、「基準電極」に相当する。

[0014] 金具本体 2 0 の後端部には、センサ素子 3 の後端側に設けられたリード線 4 1 や端子 7 4、9 4（後述）を保持し、センサ素子 3 の後端部を覆う筒状の外筒 4 0 が接合されている。さらに、センサ素子 3 の後端側の外筒 4 0 内側には、絶縁性で円柱状のセパレータ 1 2 1 が固定されている。一方、センサ素子 3 先端の検出部はプロテクタ 7 で覆われている。そして、このようにして製造されたガスセンサ 1 0 0 の金具本体 2 0 の雄ねじ部 2 0 d を排気管等のネジ孔に取付けることで、センサ素子 3 先端の検出部を排気管内に露出させて被検出ガス（排気ガス）を検知している。なお、金具本体 2 0 の中央付近には、六角レンチ等を係合するための多角形の鏝部 2 0 c が設けられ、鏝部 2 0 c と雄ねじ部 2 0 d との間の段部には、排気管に取付けた際のガス抜けを防止するガスケット 1 4 が嵌挿されている。

[0015] センサ素子 3 の中央側に鏝部 3 a が設けられ、金具本体 2 0 の先端寄りの内周面には内側に縮径する段部 2 0 e が設けられている。又、段部 2 0 e の後端向き面にワッシャ 1 2 を介して筒状のセラミックホルダ 5 が配置されている。そして、センサ素子 3 が金具本体 2 0 及びセラミックホルダ 5 の内側に挿通され、セラミックホルダ 5 に後端側からセンサ素子 3 の鏝部 3 a が当接している。さらに、鏝部 3 a の後端側におけるセンサ素子 3 と金具本体 2 0 との径方向の隙間に、筒状の滑石粉末 6、及び筒状のセラミックスリーブ 1 0 が配置されている。そして、セラミックスリーブ 1 0 の後端側に金属リング 3 0 を配し、金具本体 2 0 後端部を内側に屈曲して加締め部 2 0 a を形成することにより、セラミックスリーブ 1 0 が先端側に押し付けられる。これにより滑石リング 6 を押し潰し、セラミックスリーブ 1 0 及び滑石粉末 6

が加締め固定されるとともに、センサ素子 3 と金具本体 20 の隙間がシールされている。

[0016] センサ素子 3 の後端側に配置されたセパレータ 121 には、挿通孔（この例では 4 個）が設けられ、そのうち 2 個の挿通孔にそれぞれ内側端子金具 71、外側端子金具 91 の板状基部 74、94 が挿入されて固定されている。各板状基部 74、94 の後端にはそれぞれコネクタ部 75、95 が形成され、コネクタ部 75、95 にそれぞれリード線 41、41 が加締め接続されている。又、セパレータ 121 の図示しない 2 個の挿通孔（ヒータリード孔）に、ヒータ 15 から引き出されたヒータリード線 43（図 1 では 1 個のみ図示）が挿通されている。セパレータ 121 の後端側の外筒 40 内側には筒状のグロメット 131 が加締め固定され、グロメット 131 の 4 個の挿通孔からそれぞれ 2 個のリード線 41、及び 2 個のヒータリード線 43 が外部に引き出されている。なお、グロメット 131 の中心には貫通孔 131a が形成され、センサ素子 3 の内部空間に連通している。そして、グロメット 131 の貫通孔 131a に撥水性の通気フィルタ 140 が介装され、外部の水を通さずにセンサ素子 3 の内部空間に基準ガス（大気）を導入するようになっている。

[0017] 一方、金具本体 20 の先端側には筒状のプロテクタ 7 が外嵌され、金具本体 20 から突出するセンサ素子 3 の先端側がプロテクタ 7 で覆われている。プロテクタ 7 は、複数の孔部（図示せず）を有する有底筒状で金属製（例えば、ステンレスなど）二重の外側プロテクタ 7b および内側プロテクタ 7a を、溶接等によって取り付けて構成されている。

[0018] 次に、図 2、図 3 を参照してセンサ素子 3 及び触媒層 60 の構成について説明する。図 2 に示すように、内側電極 51 は固体電解質体 3s の内周面に形成され、外側電極 55 は固体電解質体 3s の外周面に形成されている。又、外側電極 55 の表面に触媒層 60 が形成されている。さらに、外側電極 55 と触媒層 60 の間には多孔質のガス制限層 57 が配置されている。触媒層 60 の外面に他の層（例えば、多孔質の保護層）が形成されていてもよい。

ガス制限層 57 はガスの透過を律速する層であり、例えばアルミナマグネシアスピネル等の耐熱セラミックをプラズマ溶射して形成できる。

[0019] なお、固体電解質体 3s は酸素イオン伝導性を有し、例えばイットリアを安定化剤として固溶させた部分安定化ジルコニア (YSZ) を主成分とすることができる。ここで、主成分とは、固体電解質体 3s のうち 50 質量%を超える成分をいう。内側電極 51 は、センサ素子 3 の内部空間に導入される基準ガス雰囲気曝され、外側電極 55 は被検出ガスに曝される。そして、固体電解質体 3s を介して内側電極 51 と外側電極 55 との間でガスの検知を行うようになっている。内側電極 51 及び外側電極 55 は、例えば Pt を主体として形成されている。ここで、「Pt を主体とする」とは、電極のうち 50 質量%を超える成分が Pt であることを示す。

[0020] 図 3 に示すように、触媒層 60 は、多孔質の担体 63 と、担体 63 に担持される Ru, Rh, Pd, Ir, 及び Pt の群から選ばれる一種以上の触媒 65 と、を備えている。触媒 65 は、例えば粒状に担体 63 表面に多数分散して形成されている。ここで、担体 63 は、セラミック粒子 61 と、セラミック粒子 61 より小径の Ti 酸化物粒子 62 との結合体を主成分とする。主成分とは、触媒層 60 のうち 50 質量%を超える成分を示す。セラミック粒子 61 は、例えばアルミナ、アルミナマグネシアスピネル、ジルコニアより選択される少なくとも一種以上を含むことが好ましく、例えばアルミナマグネシアスピネルが例示される。Ti 酸化物粒子 62 は、例えば TiO_2 が例示されるが、 $TiO_{2.5}$ 等の酸素との不定比化合物を含んでもよい。触媒層 60 の厚みは 10 ~ 1000 μm であることが好ましい。

[0021] 担体 63 が、セラミック粒子 61 と、セラミック粒子 61 より小径の Ti 酸化物粒子 62 との結合体 (焼結体) を主成分とすると、担体 63 のガス透過性が向上し、センサの応答性の低下を抑制することができる。この理由は明確ではないが、大径のセラミック粒子 61 の間の間隙 G に、複数の Ti 酸化物粒子 62 が網目状に粗に結合するため間隙 G を閉塞せず、ガス透過性を損なわないことが考えら

れる。これに対し、他の微粒子（アルミナ、ジルコニア酸化物、Y S Z）の場合、理由は明確でないが、貴金属と微粒子との相互作用により、貴金属の触媒能が異なり、応答性に影響すると考えられる。又、担体63中に小径のTi酸化物粒子62を含むことで、担体63全体の表面積が向上し、担体63上に形成される触媒65と被検出ガスとの接触面積も増大して触媒能が向上するものと考えられる。但し、Ti酸化物粒子62のみを用いても多孔質の担体を形成するのが困難なため、大径のセラミック粒子61を併用する。

[0022] ここで、セラミック粒子61とTi酸化物粒子62は、EPMA（電子線マイクロアナライザ）やEDS（エネルギー分散型X線分析）にて、担体63の断面試料の元素分析を行うことで識別できる。又、セラミック粒子61とTi酸化物粒子62の粒径の大小は、担体63の断面試料のうち、元素分析で識別した個々のセラミック粒子61とTi酸化物粒子62の円相当径を求めて判定する。

[0023] 但し、図3に示すように、セラミック粒子61の表面や、隣接するセラミック粒子61間の間隙Gに、複数のTi酸化物粒子62が存在するので、個々のセラミック粒子61の輪郭を判定し難い。そこで、これらTi酸化物粒子62の影響を低減すべく、図4に示すように、担体63の視野 $20 \times 20 \mu\text{m}$ の異なる断面の断面SEM像を、10枚用意する。そして、これら各断面SEM像にて、EPMA又はEDSで特定したセラミック粒子61xの存在領域Hにつき、輪郭Pを抽出して円相当径を1個のセラミック粒子61xの直径とする。さらに各断面SEM像から任意に選んだ合計50個の直径データの平均値をセラミック粒子61xの直径に採用する。

[0024] 又、個々のセラミック粒子61が焼結により結合して一体化し、その境界が不明確となることがある。そこで、図4に示すように、セラミック粒子61xとそれに隣接するセラミック粒子61yが焼結して結合していると考えられる場合、次のように境界を判定する。まず、セラミック粒子61xの輪郭Pが点A-B間で狭まって頸部を形成していれば、A-Bを結ぶ直線C

1に平行な方向を L とする。そして、 $A-B$ 間の距離が、セラミック粒子 $61x$ と繋がっているすべてのセラミック粒子 $61x$ 、 $61y$ の輪郭において、方向 L に平行で最も長い長さをそれぞれ Lx 、 Ly としたとき、 $C1$ の長さが Lx 、 Ly のいずれよりも短い場合、 $A-B$ 間で2つのセラミック粒子 $61x$ 、 $61y$ が焼結結合したとみなし、直線 $C1$ を2つのセラミック粒子 $61x$ 、 $61y$ の境界とする。さらに、上記視野中でセラミック粒子 $61x$ が途切れる場合、視野の外縁 $C2$ をセラミック粒子 $61x$ の輪郭 P の一部とみなす。

[0025] 又、セラミック粒子 $61x$ の最も外側の輪郭 P をなぞったとき、 Ti 酸化物粒子 $62x$ と重なる場合は、その Ti 酸化物粒子 $62x$ とセラミック粒子 $61x$ との境界の輪郭 $P1$ をセラミック粒子 $61x$ の輪郭 P の一部とみなす。一方、セラミック粒子 $61x$ の輪郭 P の内部に存在する Ti 酸化物粒子 $62y$ は無視する。従って、直線 $C1$ 、 $C2$ をセラミック粒子 $61x$ の輪郭 P の一部とみなし、全体の輪郭 P で囲まれる面積をセラミック粒子 $61x$ の円相当径とする。

[0026] 一方、図3に示すように、 $EPMA$ 又は EDS で特定した Ti 酸化物粒子 62 の存在領域については、他の Ti 酸化物粒子 62 との明瞭な境界 D が見られるものは、境界 D で分けられる個々の輪郭の円相当径を Ti 酸化物粒子 62 の直径とする。一方、2つの Ti 酸化物粒子 62 の境界 E が不明瞭で、複数の粒が結合しているとも見えるものは、境界 E を無視し、全体の輪郭で囲まれる面積の円相当径を Ti 酸化物粒子 62 の直径とする。

[0027] そして、 Ti 酸化物粒子 62 の直径としては、上記断面 SEM 像のうち1つを選び、その中のすべての Ti 酸化物粒子 62 の直径のうち、合計50個の直径データの平均値を Ti 酸化物粒子 62 の直径に採用する。

[0028] Ti 酸化物粒子 62 が針状の形態を含むと、セラミック粒子 61 の間の間隙 G に、複数の Ti 酸化物粒子 62 がより粗に結合し易くなるので、ガス透過性がさらに良好になるものと考えられる。なお、図3に示すように、 Ti 酸化物粒子 62 には、針状の形態 $62a$ の他、球状 $62b$ や不定形 $62c$ も

存在してもよい。又、「針状」とは、Ti酸化物粒子62の輪郭の最大長さ（長辺）と、それに直交する方向の最大幅（短辺）とのアスペクト比が3以上のものとする。

[0029] 本実施形態のセンサ素子3は、例えば以下のように製造することができる。まず、例えばジルコニアに、イットリアを添加して造粒した後、所定形状（例えば図1参照）に成形し、所定温度（例えば1400～1600℃）で焼成し、固体電解質体3sを製造する。次いで、この固体電解質体3sの外周面に蒸着や化学メッキ等を用いて、外側電極55を設ける。なお、この段階では、固体電解質体3sの内側面に内側電極51を設けない。次いで、外側電極55の表面に、セラミック粒子61及びTi酸化物粒子62と、ガラスパウダーとを混合したスラリーを塗布して未焼成触媒層を形成する。さらに、必要に応じて、未焼成触媒層を形成する前後に、ガス制限層57や保護層を常法で形成する。

[0030] 次に、固体電解質体3s全体を、還元雰囲気中、所定温度（例えば、1000～1300℃）で熱処理して触媒層60の担体61を形成する。次に、担体61を、触媒65となる貴金属の溶液（例えば、貴金属の錯体溶液）に含浸し、焼成して触媒65の微細粒子が担体61表面に担持させる。そして、上記熱処理が終了した固体電解質体3sの内側面に、蒸着や化学メッキ等を用いて、内側電極51を設け、センサ素子3が完成する。

[0031] 本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の思想と範囲に含まれる様々な変形及び均等物に及ぶことはいうまでもない。

実施例

[0032] ジルコニアに、イットリアを5mol%添加したYSZを造粒した後、焼成し、図1に示す固体電解質体3sを製造した。次いで、この固体電解質体3sの外周面に無電解Ptメッキにより、外側電極55を設けた。次いで、外側電極55の表面に、スピネルをプラズマ溶射して、多孔質のガス制限層57を形成した。そして、固体電解質体3sの内側面に、無電解Ptメッキにより内側電極51を設けた。さらに、ガス制限層57の表面に、未焼成触

媒層 60 のスラリーを塗布した。このスラリーは、平均粒径 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ のスピネル粒子を 63 wt %、ガラスパウダーを 8 wt %、及び以下の平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の微粒子を 29 wt % 含む。微粒子は、それぞれ TiO_2 、アルミナ、 ZrO_2 、YSZ のいずれかとした。次に、固体電解質体 3s 全体を、還元雰囲気中で熱処理した後、Pt 溶液に触媒層の担体 63 を含浸し、熱処理して Pt の微細粒子が担体 61 表面に担持された触媒層 60 を完成させ、センサ素子 3 を製造した。そして、図 1 に示すようにして、このセンサ素子 3 を組み付け、図 1 に示すガスセンサ 100 を得た。

[0033] そして、各ガスセンサをエンジン排気管に取り付け、図 5 に示すように、エンジンガス（排気ガス）をリーンからリッチに切り替えた時点から、センサ出力が 450 mV 以上になるまでの時間を T L S として測定した。次に、エンジンガスをリッチからリーンに切り替えた時点から、センサ出力が 450 mV 以下になるまでの時間を T R S として測定した。得られた結果を図 6 に示す。図 6 から明らかなように、セラミック粒と共に、 TiO_2 粒子を含む場合、(T R S + T L S) で表される応答時間が最も短くなり、ガスセンサの応答性が最も優れていた。一方、セラミック粒と共に、アルミナ、 ZrO_2 、又は Y S Z 粒子を含む場合、 TiO_2 粒子を含む場合に比べ、(T R S + T L S) で表される応答時間が長くなった。

[0034] 図 7 は触媒層 60 の外表面の S E M 像を示し、図 8 は触媒層 60 の断面の S E M 像を示す。図 7、図 8 はいずれも二次電子像であり、図 7、図 8 の丸囲みの領域が個々のセラミック粒子 61 に相当する。なお、Ti 酸化物粒子 62 が見やすくなるよう、図 7、図 8 は触媒 (Pt) を担持させずに触媒層 60 を焼成したものである。又、図 8 において、暗部がセラミック粒子 61 を示し、明るい粒状（針状）の部位が Ti 酸化物粒子 62 を示す。

符号の説明

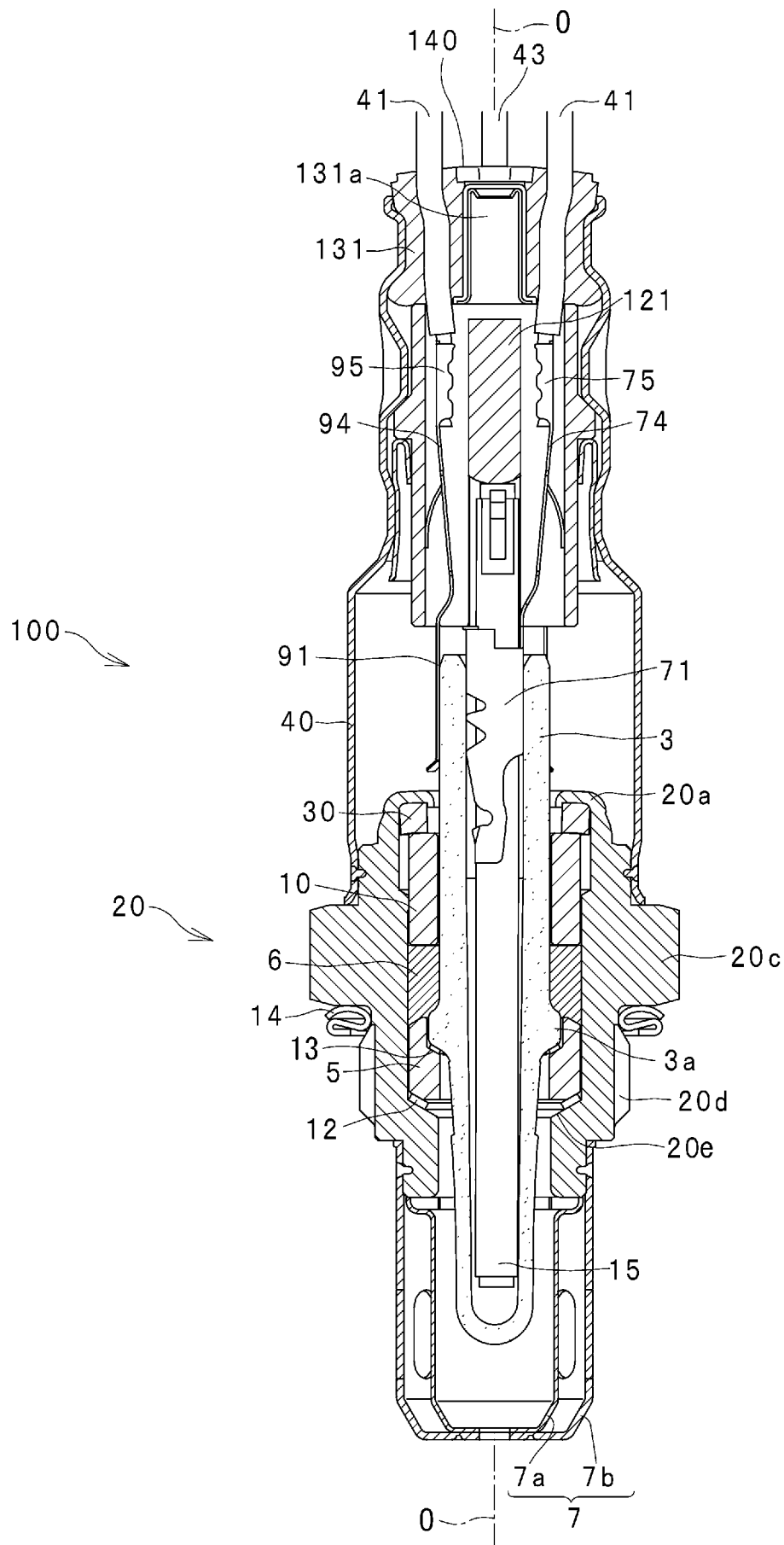
[0035] 3 センサ素子
3 s 固体電解質体
20 金具本体

5 1	基準電極
5 5	検知電極（外側電極）
6 0	触媒層
6 1	セラミック粒子
6 2	T i 酸化物粒子
6 3	担体
6 5	触媒
1 0 0	ガスセンサ

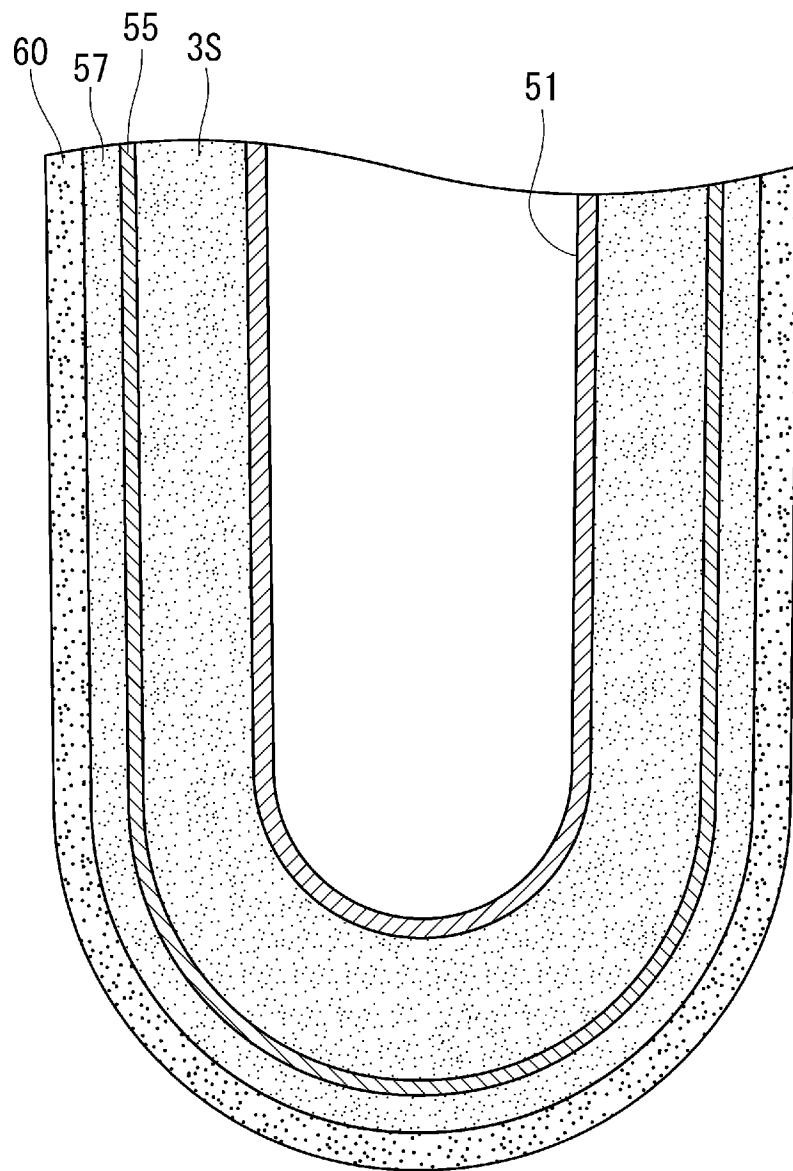
請求の範囲

- [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表面に設けられて被測定ガスと接する検知電極と、該固体電解質体の他方の表面に設けられて基準ガスと接する基準電極と、を有するセンサ素子であって、
- 前記検知電極を覆い、多孔質の担体と、該担体に担持されるRu, Rh, Pd, Ir, 及びPtの群から選ばれる一種以上の触媒と、を備えた触媒層をさらに備え、
- 前記担体は、セラミック粒子と、該セラミック粒子とは異なり、且つ該セラミック粒子より小径のTi酸化物粒子との結合体を主成分とすることを特徴とするセンサ素子。
- [請求項2] 前記Ti酸化物粒子が針状の形態を含む請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項3] センサ素子と、該センサ素子を保持する金具本体とを備えるガスセンサにおいて、
- 前記センサ素子は、請求項1又は2に記載のセンサ素子を用いることを特徴とするガスセンサ。

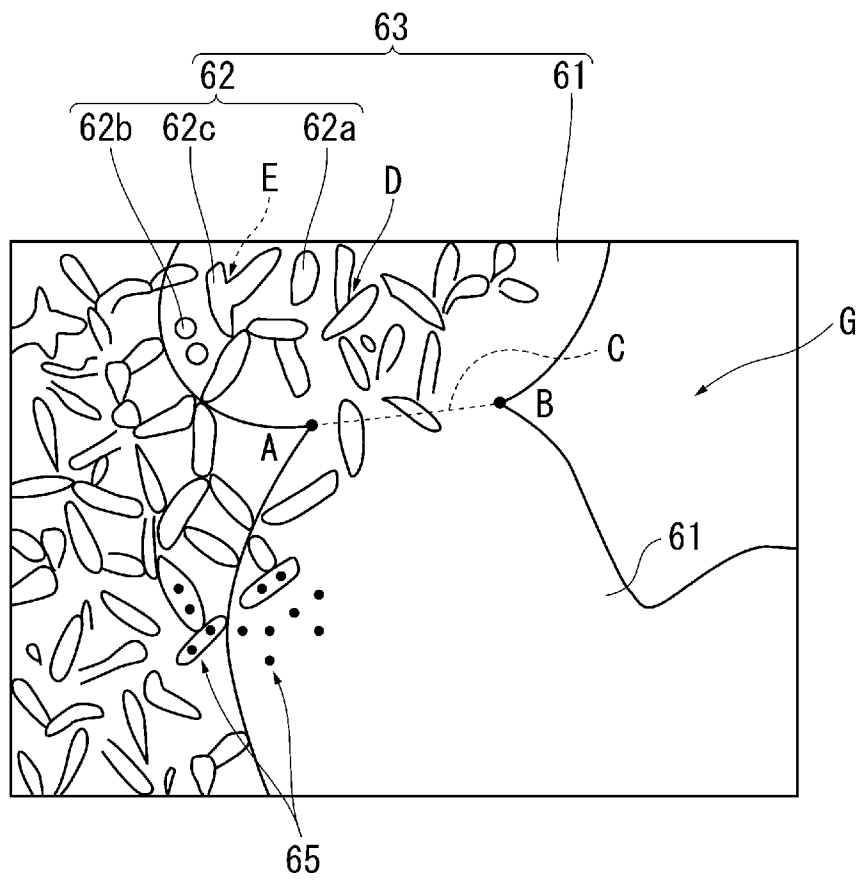
[図1]



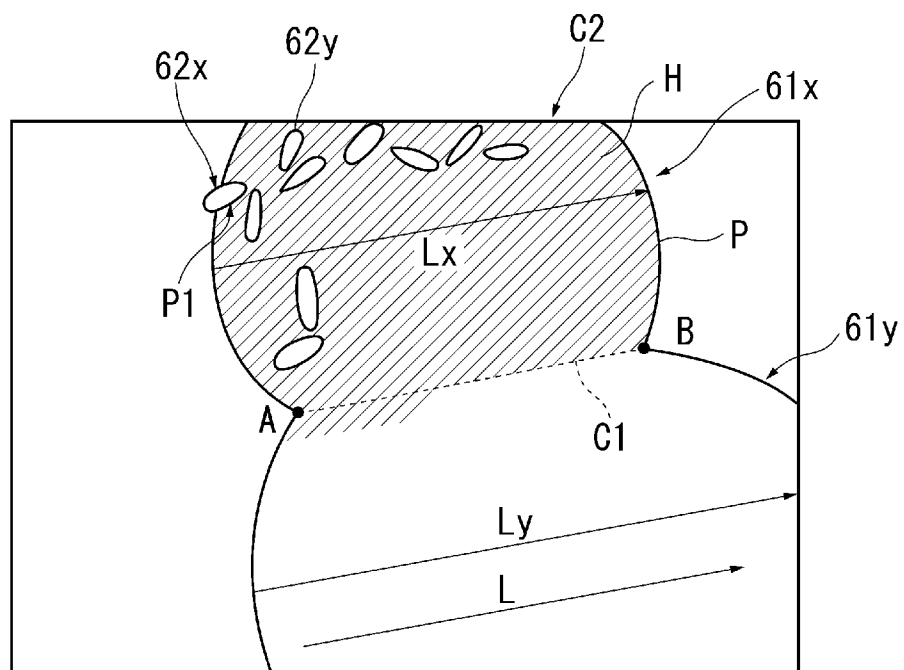
[図2]



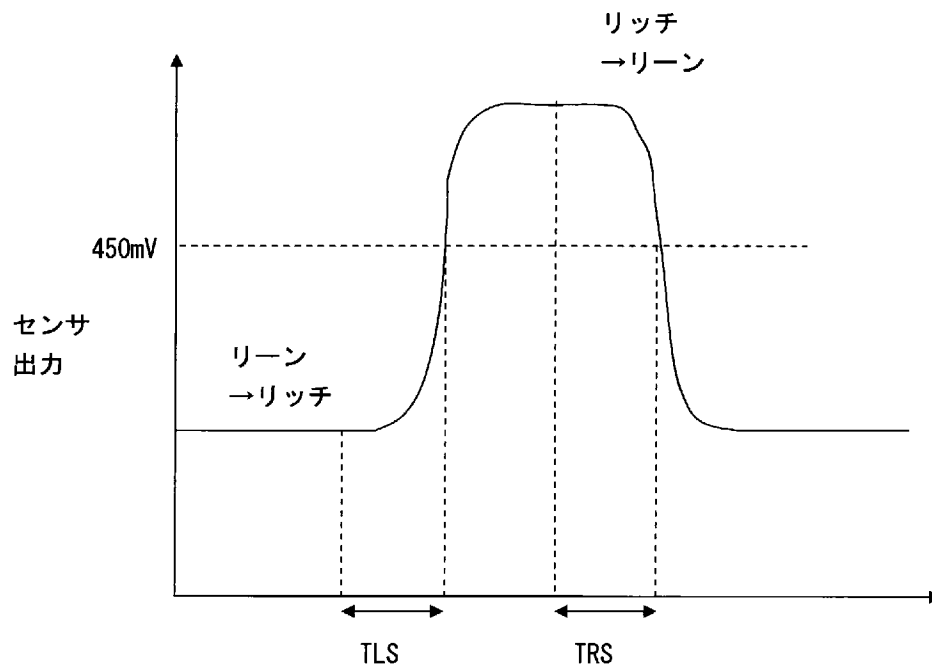
[図3]



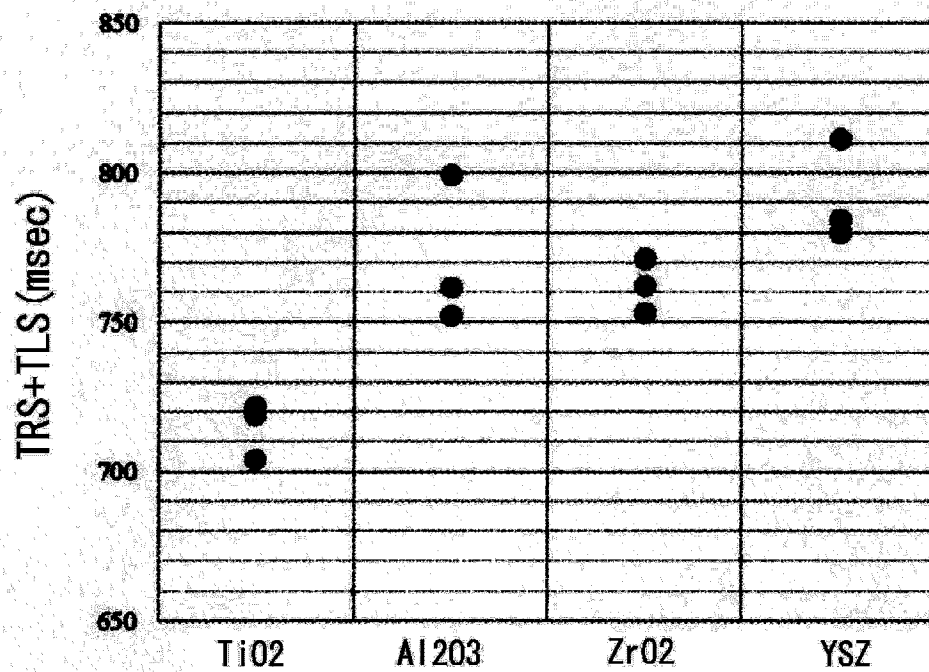
[図4]



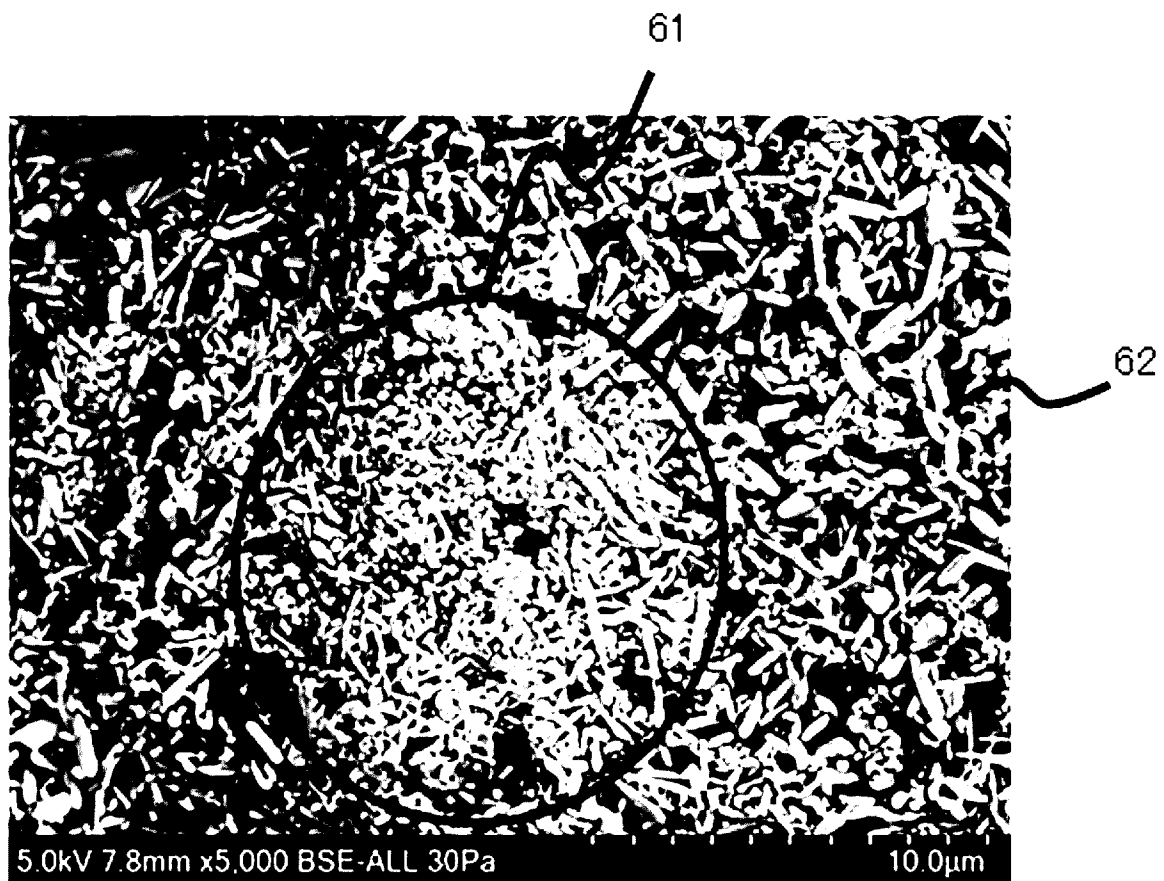
[図5]



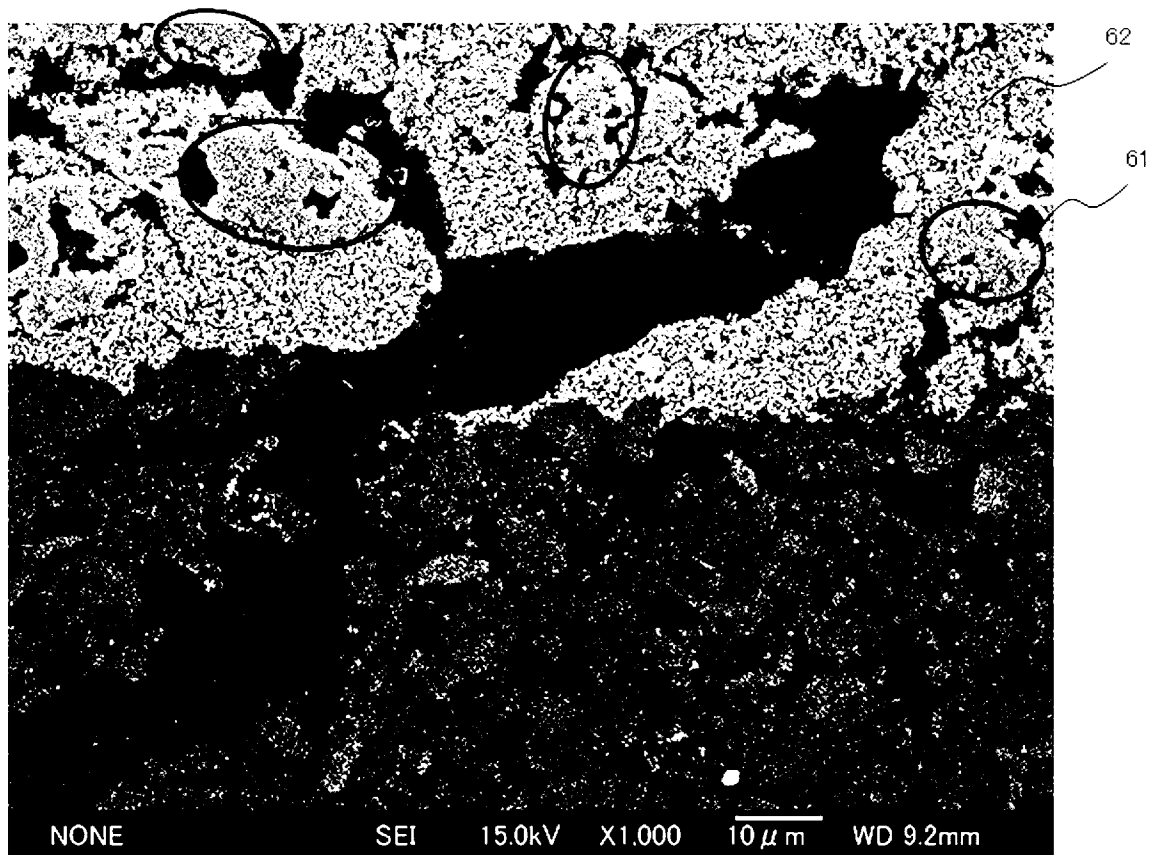
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N27/409 (2006.01) i

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. G01N27/409, G01N27/41, G01N27/419

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	JP 2015-72259 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 16 April 2015, claims, paragraph [0038], fig. 1-2 & US 2015/0060274 A1, claims, paragraphs [0083]-[0087], fig. 1-2 & DE 102014112844 A1 & CN 104422725 A	1, 3
Y	JP 1-203963 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 16 August 1989, claims (Family: none)	1, 3
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 149352/1976 (Laid-open No. 65783/1978) (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 02 June 1978, specification, page 4, line 11 to page 5, line 14, fig. 1-2 (Family: none)	1, 3



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 application or patent 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

"I" 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
04 October 2018 (04.10.2018)

Date of mailing of the international search report
23 October 2018 (23.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-98590 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 29 May 2014, entire text, all drawings & US 2014/0130572 A1, whole document	1-3
A	JP 10-221296 A (DENSO CORP.) 21 August 1998, entire text, all drawings & US 5766434 A, whole document & DE 19703662 A1 & FR 2744220 A1	1-3
A	JP 2002-195977 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 10 July 2002, entire text, all drawings & US 6672137 B1, whole document & US 2004/0000480 A1 & WO 2001/031324 A1 & EP 1154263 A1 & EP 2264443 A1 & EP 2264444 A1	1-3
A	JP 2012-173147 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 10 September 2012, entire text, all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 7-333191 A (NIPPONDENSO CO., LTD.) 22 December 1995, entire text, all drawings & US 5593558 A, whole document & EP 686847 A2 & EP 1321765 A2	1-3
A	JP 61-241657 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 27 October 1986, entire text, all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2017-198659 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 02 November 2017, entire text, all drawings & DE 102017003752 A1, whole document	1-3
A	JP 2005-227300 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 25 August 2005, entire text, all drawings & US 6672137 B1, whole document & US 2004/0000480 A1 & WO 2001/031324 A1 & EP 1154263 A1 & EP 2264443 A1 & EP 2264444 A1	1-3
A	JP 2006-38496 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 09 February 2006, entire text, all drawings (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/409(2006.01)i

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.Cl. 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 請求項の番号
Y	JP 2015-72259 A（日本特殊陶業株式会社）2015.04.16, 特許請求の範囲、[0038]、第1-2図 & US 2015/0060274 A1, CLAIMS, [0083]-0087], Fig. 1-2 & DE 102014112844 A1 & CN 104422725 A	1, 3
Y	JP 1-203963 A（日本特殊陶業株式会社）1989.08.16, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1, 3

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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 請求項の番号
Y	日本国実用新案登録出願51-149352号(日本国実用新案登録出願公開53-65783号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(松下電器産業株式会社)1978.06.02, 明細書第4頁11行-第5頁第14行、第1-2図(ファミリーなし)	1, 3
A	JP 2014-98590 A (日本特殊陶業株式会社) 2014.05.29, 全文、全図 & US 2014/0130572 A1, Whole Document	1-3
A	JP 10-221296 A (株式会社デンソー) 1998.08.21, 全文、全図 & US 5766434 A, Whole Document & DE 19703662 A1 & FR 2744220 A1	1-3
A	JP 2002-195977 A (日本特殊陶業株式会社) 2002.07.10, 全文、全図 & US 6672137 B1, Whole Document & US 2004/0000480 A1 & WO 2001/031324 A1 & EP 1154263 A1 & EP 2264443 A1 & EP 2264444 A1	1-3
A	JP 2012-173147 A (日本特殊陶業株式会社) 2012.09.10, 全文、全図(ファミリーなし)	1-3
A	JP 7-333191 A (日本電装株式会社) 1995.12.22, 全文、全図 & US 5593558 A, Whole Document & EP 686847 A2 & EP 1321765 A2	1-3
A	JP 61-241657 A (日産自動車株式会社) 1986.10.27, 全文、全図(ファミリーなし)	1-3
A	JP 2017-198659 A (日本特殊陶業株式会社) 2017.11.02, 全文、全図 & DE 102017003752 A1, Whole Document	1-3
A	JP 2005-227300 A (日本特殊陶業株式会社) 2005.08.25, 全文、全図 & US 6672137 B1, Whole Document & US 2004/0000480 A1 & WO 2001/031324 A1 & EP 1154263 A1 & EP 2264443 A1 & EP 2264444 A1	1-3
A	JP 2006-38496 A (日本特殊陶業株式会社) 2006.02.09, 全文、全図(ファミリーなし)	1-3