

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/208977 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041672

(22) 国際出願日: 2021年11月12日(12.11.2021)

(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 2021-057937 2021年3月30日(30.03.2021) JP

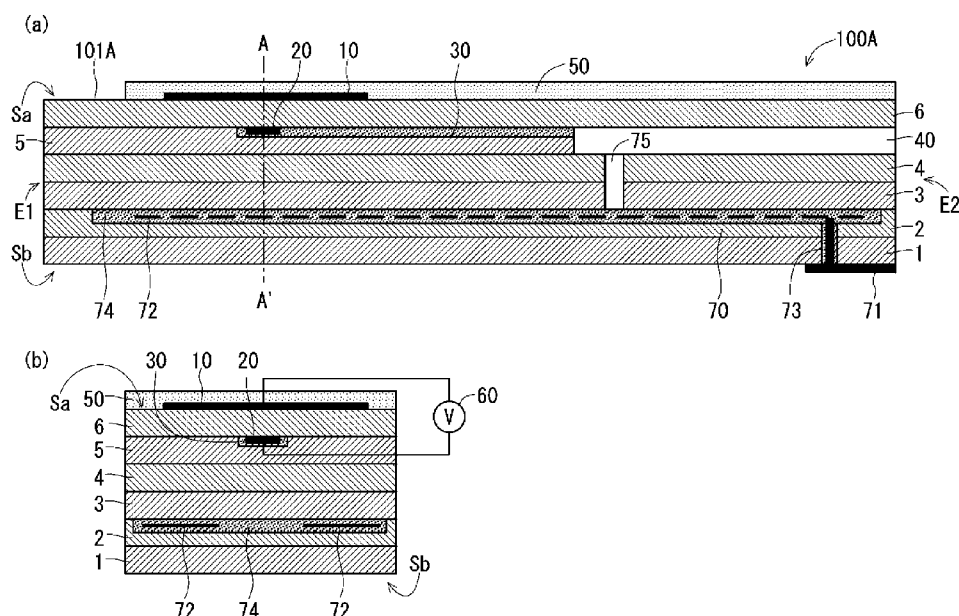
(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 宮西 啓太 (MIYANISHI Keita); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 細田 和也(HOSODA Kazuya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 富田 崇弘(TOMITA Takahiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 森本 健司(MORIMOTO Kenji); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 川崎 真司(KAWASAKI Shinji); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪府中央区域見

(54) Title: GAS SENSOR, SENSOR ELEMENT, AND DETECTION ELECTRODE OF GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ、センサ素子、およびガスセンサの検知電極



(57) Abstract: Provided is a gas sensor that is capable of specifying the ammonia concentration of a gas under measurement and comprises a less expensive detection electrode than the prior art. This mixed-potential-type gas sensor specifies the concentration of ammonia in a gas under measurement on the basis of a potential difference that is produced between a detection electrode and reference electrode and corresponds to the concentration of ammonia in the gas under measurement. The detection electrode is provided so as to be capable of coming into contact with the gas under measurement at

1 丁目 4 番 7 0 号 住 友 生 命 O B P プラ
ザビル 1 0 階 Osaka (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, IT, JO, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

a conductive oxide having lower ammonia combustion performance than Pt.

(57) 要約: 従来よりも安価な検知電極を備えた、被測定ガス中のアンモニアの濃度を特定可能なガスセンサを提供する。被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて検知電極と基準電極との間に生じる電位差に基づいて被測定ガス中のアンモニアの濃度を特定する混成電位型のガスセンサにおいて、検知電極が、Ptよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて、被測定ガスと接触可能に設けられてなる、ようにした。

明 細 書

発明の名称：

ガスセンサ、センサ素子、およびガスセンサの検知電極

技術分野

[0001] 本発明は、混成電位型のガスセンサに関し、特にその検知電極の材料に関する。

背景技術

[0002] 被測定ガス中の所定ガス成分を検知してその濃度を求めるガスセンサには、半導体型、接触燃焼型、酸素濃度差検知型、限界電流型、混成電位型など、種々の方式のものがある。そのなかには、ジルコニアなどの固体電解質たるセラミックスを主たる構成材料としたセンサ素子を用いるものがある。例えば、アンモニアガスを検知対象成分とする混成電位型のガスセンサ（アンモニアセンサあるいはアンモニアガスセンサ）であって、検知電極に貴金属成分としてPt-Au合金（白金-金合金）を含むものが公知である（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1に開示されたアンモニアセンサにおいては、検知電極におけるAu存在比を好適に定めることで、0ppm～100ppmなる極微小な濃度範囲のアンモニアガスを好適に検知出来るようになっている。ここで、検知電極におけるAu存在比とは、検知電極を構成する貴金属粒子の表面のうち、Pt（白金）が露出している部分に対する、Au（金）が被覆している部分の面積比率である。

[0004] なお、特許文献1には、検知電極を構成する貴金属成分をPtのみとし、検知電極がAuを含まないようにした場合、アンモニアガスの濃度が高くてセンサ出力が全く得られないことも、開示されている。

[0005] 特許文献1に開示されたアンモニアセンサにおいて検知電極がPt-Au合金を含んで構成されているのは、検知電極のアンモニアガスに対する触媒活性を不能化させ、検知電極でのアンモニアガスの燃焼反応を抑制するため

である。これにより、アンモニアセンサにおいては、検知電極の電位が、アンモニアガスの濃度に応じて変動する（相関を有する）ようになっている。係る場合、検知電極は、アンモニアガスに対して電位の濃度依存性が高いが、他の被測定ガスの成分に対しても電位の濃度依存性が大きい。

[0006] 一方で、アンモニアセンサを工業的に量産するにあたって、センサ素子の製造コストを低減したいという潜在的なニーズが存在する。特許文献1に開示されたアンモニアセンサのように、検知電極に高価な貴金属成分を含むことは、コスト面からは不利であるため、安価な代替材料の開発が求められている。

[0007] そのような代替材料として、通常はPt-Au合金よりも安価な導電性酸化物が考えられる。しかしながら、導電性酸化物の種類は多岐にわたり、どのような導電性酸化物であっても検知電極の材料として好適に用いることができるわけではない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2017-116371号公報

発明の概要

[0009] 本発明の発明者は、検知電極の貴金属成分を単体のPtのみとした場合、Ptの触媒活性によってアンモニアガスを燃焼してしまうため、単体のPtは検知電極に使用できないことに着目し、この特性に基づいて鋭意検討の末、本発明に想到するに至った。

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、従来よりも安価な検知電極を備えた、被測定ガス中のアンモニアの濃度を特定可能なガスセンサを提供することを、目的とする。

[0011] 上記課題を解決するため、本発明の第1の態様は、被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて検知電極と基準電極との間に生じる電位差に基づいて前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度を特定する混成電位型のガスセンサであって、前記検知電極が、Ptよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化

物にて前記被測定ガスと接触可能に設けられてなる、ことを特徴とする。

[0012] また、本発明の第2の態様は、第1のガスセンサであって、前記導電性酸化物が、 $M^{(1)}WO_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、 $M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、 $La_{1-x}AExM^{(3)}O_3$ ($0 \leq x < 1$)なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、の少なくとも1種を含み、 $M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、 $M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、AEには、アルカリ土類金属元素のうちSr、Ca、およびBaからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、 $M^{(3)}$ には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、ことを特徴とする。

[0013] 本発明の第3の態様は、第1または第2の態様に係るガスセンサであって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、ことを特徴とする。

[0014] 本発明の第4の態様は、第3の態様に係るガスセンサであって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、ことを特徴とする。

[0015] 本発明の第5の態様は、第4の態様に係るガスセンサであって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、ことを特徴とする。

[0016] 本発明の第6の態様は、混成電位型のガスセンサに備わるセンサ素子であって、酸素イオン伝導性固体電解質からなる素子基体と、被測定ガスと接触可能に前記素子基体に備わる検知電極と、前記素子基体の内部または外面に備わる基準電極と、を備え、前記検知電極がPtよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて構成され、前記ガスセンサにおいては、前記被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて前記検知電極と前記基準電極との間に生じ

る電位差に基づいて、前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度が特定される、ことを特徴とする。

[0017] 本発明の第7の態様は、第6の態様に係るセンサ素子であって、前記導電性酸化物が、 $M^{(1)}WO_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、 $M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、 $La_{1-x}AExM^{(3)}O_3$ ($0 \leq x < 1$) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、の少なくとも1種を含み、 $M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、 $M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、AEには、アルカリ土類金属元素のうちSr、Ca、およびBaからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、 $M^{(3)}$ には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、ことを特徴とする。

[0018] 本発明の第8の態様は、第6または第7の態様に係るセンサ素子であって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、ことを特徴とする。

[0019] 本発明の第9の態様は、第8の態様に係るセンサ素子であって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、ことを特徴とする。

[0020] 本発明の第10の態様は、第9の態様に係るセンサ素子であって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、ことを特徴とする。

[0021] 本発明の第11の態様は、被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて検知電極と基準電極との間に生じる電位差に基づいて前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度を特定する混成電位型ガスセンサにおいて、前記被測定ガスと接触可能に設けられる検知電極であって、Ptよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて構成される、ことを特徴とする。

[0022] 本発明の第12の態様は、第11の態様に係るガスセンサの検知電極であって、前記導電性酸化物が、 $M^{(1)}WO_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、 $M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、 $La_{1-x}AExM^{(3)}O_3$ ($0 \leq x < 1$) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、の少なくとも1種を含み、 $M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、 $M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、AEには、アルカリ土類金属元素のうちSr、Ca、およびBaからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、 $M^{(3)}$ には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、ことを特徴とする。

[0023] 本発明の第13の態様は、第11または第12の態様に係るガスセンサの検知電極であって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、ことを特徴とする。

[0024] 本発明の第14の態様は、第13の態様に係るガスセンサの検知電極であって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、ことを特徴とする。

[0025] 本発明の第15の態様は、第14の態様に係るガスセンサの検知電極であって、前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、ことを特徴とする。

[0026] 本発明の第1ないし第15の態様によれば、従来よりもコストダウンが図られた検知電極を備える、被測定ガス中のアンモニアの濃度を特定可能なガスセンサが実現される。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]ガスセンサ100Aの構成の一例を概略的に示す断面模式図である。

[図2]LNFCuのTPR試験結果を示す図である。

[図3]PtのTPR試験結果を示す図である。

[図4] Pt-Au合金のTPR試験結果を示す図である。

[図5] センサ素子101Aを作製する際の処理の流れを示す図である。

[図6] ガスセンサ100Bの構成の一例を概略的に示す断面模式図である。

[図7] ガスセンサ100Cの構成の一例を概略的に示す断面模式図である。

[図8] ガスセンサの感度特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 図1は、本発明の実施の形態に係るガスセンサ100Aの構成の一例を概略的に示す断面模式図である。図1(a)は、ガスセンサ100Aの主たる構成要素であるセンサ素子101Aの長手方向に沿った垂直断面図である。また、図1(b)は、図1(a)のA-A'位置におけるセンサ素子101Aの長手方向に垂直な断面を含む図である。

[0029] ガスセンサ100Aは、いわゆる混成電位型のガスセンサである。ガスセンサ100Aは、概略的にいえば、ジルコニア(ZrO_2)等の酸素イオン伝導性固体電解質たるセラミックスを主たる構成材料とするセンサ素子101Aの表面に設けた検知電極10と、該センサ素子101Aの内部に設けた基準電極20との間に、混成電位の原理に基づいて両電極近傍における測定対象たるガス成分の濃度の相違に起因して電位差が生じることを利用して、被測定ガス中の当該ガス成分の濃度を求めるものである。センサ素子101Aにおいて酸素イオン伝導性固体電解質たるセラミックスからなる部分を、素子基体とも称する。

[0030] より具体的には、ガスセンサ100Aは、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関の排気管内に存在する排ガスを被測定ガスとし、該被測定ガス中のアンモニア(NH_3)ガスの濃度を、好適に求めるためのアンモニアガスセンサである。

[0031] また、センサ素子101Aには、上述した検知電極10および基準電極20に加えて、基準ガス導入層30と、基準ガス導入空間40と、表面保護層50とが主に設けられてなる。

[0032] センサ素子101Aは、それぞれが酸素イオン伝導性固体電解質からなる

第1固体電解質層1と、第2固体電解質層2と、第3固体電解質層3と、第4固体電解質層4と、第5固体電解質層5と、第6固体電解質層6との6つの層を、図面視で下側からこの順に積層した構造を有し、かつ、主としてそれらの層間あるいは素子外周面に他の構成要素が設けてなるものとする。なお、それら6つの層を形成する固体電界質は緻密な気密のものである。係るセンサ素子101Aは、例えば、各層に対応するセラミックスグリーンシートに所定の加工および回路パターンの印刷などを行った後にそれらを積層し、さらに、焼成して一体化させることによって製造される。

[0033] ただし、ガスセンサ100Aがセンサ素子101Aをこのような6つの層の積層体として備えることは必須の態様ではない。センサ素子101Aは、より多数あるいは少数の層の積層体として構成されていてもよいし、あるいは積層構造を有していなくともよい。

[0034] 以下の説明においては、便宜上、図面視で第6固体電解質層6の上側に位置する面をセンサ素子101Aの表面Saと称し、第1固体電解質層1の下側に位置する面をセンサ素子101Aの裏面Sbと称する。また、ガスセンサ100Aを使用して被測定ガス中のアンモニアガスの濃度を求める際には、センサ素子101Aの一方端部である先端部E1から少なくとも検知電極10を含む所定の範囲が、被測定ガス雰囲気中に配置され、他方端部である基端部E2を含むその他の部分は、被測定ガス雰囲気と接触しないように配置されるものとする。

[0035] 検知電極10は、被測定ガスを検知するための電極である。検知電極10は、多孔質電極として設けられる。検知電極10は、センサ素子101Aの表面Saであって、長手方向の一方端部たる先端部E1寄りの位置に平面視略矩形状に設けられてなる。なお、ガスセンサ100Aが使用される際には、センサ素子101Aのうち、少なくとも係る検知電極10が設けられている部分までが、被測定ガス中に露出する態様にて配置される。

[0036] 検知電極10は、その電位が、当該濃度範囲のアンモニアガスに対して選択的に、その濃度に応じて変動する（相関を有する）ように設けられる。換

言すれば、検知電極 10 は、少なくとも濃度が測定対象濃度範囲をみたすアンモニアガスに対しては、電位の濃度依存性が高い一方で、他の被測定ガスの成分に対しては電位の濃度依存性が小さいという特性を有するように、設けられてなる。本実施の形態においては、係る電位の要件が、アンモニア燃焼能が Pt（白金）よりも低い複数種類の導電性酸化物にて構成された群（以下、検知電極材料群）から選択される、1 種類または複数種類の導電性酸化物（複合酸化物）を主成分物質として、検知電極 10 を構成することにより、充足されてなる。検知電極 10 の詳細については後述する。

[0037] 基準電極 20 は、センサ素子 101A の内部に設けられた、被測定ガスの濃度を求める際に基準となる平面視略矩形状の電極である。基準電極 20 は、Pt とジルコニアとの多孔質サーメット電極として形成されてなる。あるいは、導電性酸化物からなる多孔質電極として構成されてもよい。

[0038] 基準電極 20 の平面サイズは、図 1 に例示するように検知電極 10 に比して小さくてもよいし、検知電極 10 と同程度でもよい。

[0039] 基準ガス導入層 30 は、センサ素子 101A の内部において基準電極 20 を覆うように設けられた、多孔質のアルミナからなる層であり、基準ガス導入空間 40 は、センサ素子 101A の基端部 E2 側に設けられた内部空間である。基準ガス導入空間 40 には、アンモニアガス濃度を求める際の基準ガスとしての大気（酸素）が外部より導入される。

[0040] これら基準ガス導入空間 40 と基準ガス導入層 30 は互いに連通しているので、ガスセンサ 100A が使用される際には基準ガス導入空間 40 および基準ガス導入層 30 を通じて基準電極 20 の周囲が絶えず大気（酸素）で満たされるようになっている。それゆえ、ガスセンサ 100A の使用時、基準電極 20 は、常に一定の電位を有してなる。

[0041] なお、基準ガス導入空間 40 および基準ガス導入層 30 は周囲の固体電解質によって被測定ガスと接触しないようになっているので、検知電極 10 が被測定ガスに曝されている状態であっても、基準電極 20 が被測定ガスと接触することはない。

[0042] 図1に例示する場合であれば、センサ素子101Aの基端部E2の側において第5固体電解質層5の一部が外部と連通する空間とされる態様にて基準ガス導入空間40が設けられてなる。また、第5固体電解質層5と第6固体電解質層6との間においてセンサ素子101Aの長手方向に延在させる態様にて基準ガス導入層30が設けられてなる。そして、検知電極10の重心の図面視下方の位置に、基準電極20が設けられてなる。

[0043] 表面保護層50は、センサ素子101Aの表面Saにおいて少なくとも検知電極10を被覆する態様にて設けられた、アルミナからなる多孔質層である。表面保護層50は、ガスセンサ100Aの使用時に被測定ガスに連続的に曝されることによる検知電極10の劣化を抑制する電極保護層として設けられてなる。図1に例示する場合においては、表面保護層50は、検知電極10のみならず、センサ素子101Aの表面Saのうち先端部E1から所定の範囲を除くほぼ全ての部分を覆う態様にて設けられてなる。

[0044] 係る表面保護層50は、 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の厚みに設けられればよく、また、その気孔径は $1\mu\text{m}$ 以下であればよく、気孔率は5%以上40%以下であるのが好適である。気孔率は5%未満であると、被測定ガスが検知電極10に好適に到達せず、ガスセンサ100Aの応答性が悪くなるため好ましくない。気孔率が40%を上回ると、検知電極10に対する被毒物質の付着などが生じやすくなり、検知電極10を保護する機能が十分に果たせなくなるため好ましくない。ただし、検知電極材料の種類によっては、表面保護層50は設けなくても良い。

[0045] なお、本実施の形態においては、気孔率を、断面SEM像（2次電子像）の拡大像を画像解析することによって評価するものとする（水谷惟恭他著「セラミックプロセス」(技報堂出版)の記載を参考にしている)。

[0046] また、図1(b)に示すように、ガスセンサ100Aにおいては、検知電極10と基準電極20との間の電位差を測定可能な電位差計60が備わっている。なお、図1(b)においては検知電極10および基準電極20と電位差計60との間の配線を簡略化して示しているが、実際のセンサ素子101

Aにおいては、基端部E 2側の表面S aもしくは裏面S bに図示しない接続端子がそれぞれの電極に対応させて設けられてなるとともに、それぞれの電極と対応する接続端子とを結ぶ図示しない配線パターンが表面S aおよび素子内部に形成されてなる。そして、検知電極10および基準電極20と電位差計60とは配線パターンおよび接続端子を通じて電氣的に接続されてなる。以降、電位差計60で測定される検知電極10と基準電極20との間の電位差をセンサ出力とも称する。

[0047] さらに、センサ素子101Aは、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、センサ素子101Aを加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部70を備えている。ヒータ部70は、ヒータ電極71と、ヒータ72と、スルーホール73と、ヒータ絶縁層74、圧力放散孔75とを備えている。

[0048] ヒータ電極71は、センサ素子101Aの裏面S b（図1においては第1固体電解質層1の下面）に接する態様にて形成されてなる電極である。ヒータ電極71を図示しない外部電源と接続することによって、外部からヒータ部70へ給電することができるようになっている。

[0049] ヒータ72は、センサ素子101Aの内部に設けられた電気抵抗体である。ヒータ72は、スルーホール73を介してヒータ電極71と接続されており、該ヒータ電極71を通して外部より給電されることにより発熱し、センサ素子101Aを形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

[0050] 図1に例示する場合であれば、ヒータ72は第2固体電解質層2と第3固体電解質層3とに上下から挟まれた態様にて、かつ、基端部E 2から先端部E 1近傍の検知電極10の下方の位置に渡って埋設されてなる。これにより、センサ素子101A全体を固体電解質が活性化する温度に調整することが可能となっている。

[0051] ヒータ絶縁層74は、ヒータ72の上下面に、アルミナ等の絶縁体によって形成されてなる絶縁層である。ヒータ絶縁層74は、第2固体電解質層2とヒータ72との間の電氣的絶縁性、および、第3固体電解質層3とヒータ

72との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0052] 圧力放散孔75は、第3固体電解質層3を貫通し、基準ガス導入空間40に連通するように設けられてなる部位であり、ヒータ絶縁層74内の温度上昇に伴う内圧上昇を緩和する目的で形成されてなる。

[0053] 以上のような構成を有するガスセンサ100Aを用いて被測定ガスにおけるアンモニアガス濃度を求める際には、上述したように、センサ素子101Aのうち先端部E1から少なくとも検知電極10を含む所定の範囲のみを、被測定ガスが存在する空間に配置する一方で、基端部E2の側は当該空間とは隔離させて配置し、基準ガス導入空間40に対し大気（酸素）を供給する。また、ヒータ72によりセンサ素子101Aを適宜の温度400℃～800℃に、好ましくは500℃～700℃、より好ましくは500℃～600℃に加熱する。

[0054] 係る状態においては、被測定ガスに曝されてなる検知電極10と大気中に配置されてなる基準電極20との間に電位差が生じる。ただし、大気（酸素濃度一定）雰囲気下に配置されてなる基準電極20の電位は一定に保たれている一方で、検知電極10の電位は、被測定ガス中のアンモニアガスに対して選択的に濃度依存性を有するものとなっているので、その電位差（センサ出力）は実質的に、検知電極10の周囲に存在する被測定ガスの組成に応じた値となる。それゆえ、アンモニアガス濃度と、センサ出力との間には一定の関数関係（これを感度特性と称する）が成り立つ。

[0055] 実際にアンモニアガス濃度を求めるにあたっては、あらかじめ、それぞれのアンモニアガス濃度が既知である相異なる複数の混合ガスを被測定ガスとしてセンサ出力を測定することで、感度特性を実験的に特定しておく。これにより、ガスセンサ100Aを実使用する際には、被測定ガス中のアンモニアガスの濃度に応じて時々刻々変化するセンサ出力を、図示しない演算処理部において感度特性に基づきアンモニアガス濃度に換算することによって、被測定ガス中のアンモニアガス濃度をほぼリアルタイムで求めることができる。

[0056] <検知電極の詳細>

上述のように、検知電極 10 を構成する導電性酸化物は、アンモニア燃焼能が Pt（白金）よりも低い複数種類の導電性酸化物にて構成された検知電極材料群から選択される。係る検知電極材料群に属する導電性酸化物としては、以下に示す（１）タングステン酸塩、（２）スピネル型フェライト、（３）ペロブスカイト型遷移金属酸化物の３種類が該当する。

[0057] （１）タングステン酸塩：

タングステン酸塩は、 $M^{(1)}WO_4$ なる組成式（一般式）にて包括的に表される。 $M^{(1)}$ には、Ba（バリウム）、Ca（カルシウム）、Cd（カドミウム）、Co（コバルト）、Cu（銅）、Fe（鉄）、Mg（マグネシウム）、Mn（マンガン）、Ni（ニッケル）、Pb（鉛）、Sr（ストロンチウム）、およびZn（亜鉛）からなる群に属する元素が単独で、あるいは複数で（全体として上記組成式をみたす化学量論比にて）、選択される。

[0058] （２）スピネル型フェライト：

スピネル型フェライトは、 $M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式（一般式）にて包括的に表される。 $M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独で、あるいは複数で（全体として上記組成式をみたす化学量論比にて）、選択される。

[0059] （３）ペロブスカイト型遷移金属酸化物：

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は、 $La_{1-x}AE_xM^{(3)}O_3$ （ $0 \leq x < 1$ ）なる組成式（一般式）にて包括的に表される。AEには、アルカリ土類金属元素のうちSr（ストロンチウム）、Ca、およびBaからなる群に属する元素が単独で、あるいは複数で（全体として上記組成式をみたす化学量論比にて）、選択される。ただし当然ながら、 $x = 0$ の場合、実際にはアルカリ土類金属元素は含まれない。また、 $M^{(3)}$ には、遷移金属のうちTi（チタン）、V（バナジウム）、Cr（クロム）、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独で、あるいは複数で（全体として上記組成式をみたす化学量論比にて）、選択される。

[0060] なお、上記（１）～（３）に属する物質が混合して使用されてもよい。また、（１）～（３）に属する物質とジルコニアとが混合されて使用されてもよい。また、ジルコニア以外の酸素イオン伝導材料と混合されて使用されてもよい。

[0061] 本実施の形態において、検知電極１０の構成材料のアンモニア燃焼能がPtよりも低いとは、当該構成材料のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも高い、ということである。ここで、ある材料の「アンモニア燃焼開始温度」とは、アンモニアガスの存在する雰囲気下で当該材料を加熱昇温したときに、当該材料の触媒活性によってアンモニアが燃焼し、 NO_x が発生し始める温度である。アンモニア燃焼開始温度が高い材料であるほど、アンモニア雰囲気下で加熱昇温された場合においてより高い温度までその触媒活性によるアンモニアの燃焼が生じにくいため、アンモニア燃焼能が低いことになる。実用的には、Ptのアンモニア燃焼開始温度との差が 40°C 以上であれば、検知電極１０の材料として適用可能である。係るアンモニア燃焼能は、例えば、TPR（Temperature Programmed Reaction：昇温反応）試験によって評価が可能である。

[0062] 図２は、検知電極材料群に含まれるペロブスカイト型遷移金属酸化物の１つである $\text{LaNi}_{0.75}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ （以下、LNFCuと称する）のTPR試験結果を示す図である。図３および図４はそれぞれ、比較のために示す、PtおよびPt-Au合金のTPR試験結果を示す図である。図２ないし図４はいずれも、TPR試験の際に発生したガスの量の加熱温度依存性を示している。

[0063] TPR試験は、マイクロトラック・ベル社製の触媒分析装置を用いて行った。具体的には、アンモニアガスを 100 ppm 含み、酸素を 5% 含み、残余をヘリウムガスとした試験ガスの流通雰囲気下にそれぞれの材料の粉末（被検試料）を配置（載置）した状態で、 $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ の昇温速度で当該被検試料を 800°C まで加熱した。そして、係る加熱の過程で発生する窒素酸化物（ NO_x ）ガスを検知して、発生ガス量の温度に対する変化を調べた。

。

[0064] 図2ないし図4を対比すると、図3に示すPtの場合、100℃でアンモニアの燃焼によりNO_xが発生しているのに対し、図2に示すLNF Cuの場合と図4に示すPt-Au合金の場合はいずれも、NO_xの発生温度はPtの場合よりも120℃高い、220℃となっている。なお、アンモニアガスの燃焼が開始される温度まではアンモニアの濃度は略一定であるはずのところ、図2において200℃以下の範囲でブロードなピークが生じているのは、昇温開始前にLNF Cuに吸着したアンモニアが離脱したことによるものと考えられる。ただしこのことが、LNF Cuのアンモニア燃焼能の評価に影響を与えることはない。

[0065] 図2ないし図4に示すような、Ptと、LNF CuおよびPt-Au合金とのアンモニア燃焼開始温度の相違は、アンモニアが燃焼する際の触媒としての機能のしやすさに材料の間で差異があり、LNF CuおよびPt-Au合金はPtに比べ、アンモニアの燃焼に際し触媒活性機能を発揮しがたいということに起因したものと判断される。そして、本実施の形態においては、このようにアンモニアの燃焼に際してある材料がPtよりも触媒として機能しがたいことを、当該材料のアンモニア燃焼能がPtよりも低い、と称するようにしている。

[0066] 実際、特許文献1に開示された従来のアンモニアセンサの検知電極が、貴金属成分としてPt単体ではなくPtにAuを混合したPt-Au合金を含んでいるのは、Pt単体を用いた場合には顕著な、検知電極のアンモニアガスに対する触媒活性を、不能化させるためである。特許文献1に開示されたアンモニアセンサにおいては、係る不能化により検知電極でのアンモニアガスの燃焼反応は抑制され、検知電極の電位が、アンモニアガスの濃度に応じて変動する（相関を有する）ようになっている。これは、別の見方をすれば、特許文献1に開示されたアンモニアセンサは、Pt-Au合金のアンモニア燃焼能がPtよりも低いことを利用して、検知電極の貴金属成分にPt-Au合金を採用している、ということもできる。

[0067] そして、 LNFCu のアンモニア燃焼開始温度が Pt-Au 合金のアンモニア燃焼開始温度と同程度であるということは、 LNFCu を検知電極10の構成材料として採用したガスセンサ100Aにおいても、検知電極の貴金属成分に Pt-Au 合金を採用した従来のアンモニアセンサと同様、アンモニアを検知可能であるということを意味している。

[0068] 上述した検知電極材料群に含まれる、 LNFCu 以外の導電性酸化物についても同様に、TPR試験にて特定されるアンモニア燃焼開始温度がPtよりも高いという点で Pt-Au 合金と共通することから、検知電極10の材料として利用することが可能である。

[0069] 通常は Pt-Au 合金よりも安価な導電性酸化物を検知電極10の材料に使用できるということは、従来よりもコストダウンが実現出来ることを意味する。

[0070] 好ましくは、検知電極10は、検知電極材料群に属する導電性酸化物のうち、アンモニア燃焼開始温度がPtよりも150℃以上高い導電性酸化物にて、より好ましくは、250℃以上高い導電性酸化物にて、構成される。係る場合、従来のアンモニアセンサよりもさらに確実に検知電極10におけるアンモニアの燃焼反応が抑制され、かつ、測定精度の優れたガスセンサ100Aが実現される。

[0071] なお、検知電極10の厚みや気孔率は、選択される導電性酸化物に応じて適宜に選択されてよい。

[0072] <センサ素子の製造プロセス>

次に、図1に例示するセンサ素子101Aを製造するプロセスについて説明する。概略的にいえば、図1に例示するセンサ素子101Aは、ジルコニアなどの酸素イオン伝導性固体電解質をセラミックス成分として含むグリーンシートからなる積層体を形成し、該積層体を切断・焼成することによって作製される。酸素イオン伝導性固体電解質としては、例えば、イットリウム部分安定化ジルコニア（YSZ）などが例示される。

[0073] 図5は、センサ素子101Aを作製する際の処理の流れを示す図である。

センサ素子 101A を作製する場合、まず、パターンが形成されていないグリーンシートであるブランクシート（図示せず）を用意する（ステップ S1）。具体的には第 1 ないし第 6 固体電解質層 1～6 に対応する 6 枚のブランクシートが用意される。併せて、表面保護層 50 を形成するためのブランクシートも用意される。ブランクシートには、印刷時や積層時の位置決めに用いる複数のシート穴が設けられている。係るシート穴は、パンチング装置による打ち抜き処理などで、あらかじめ形成されている。なお、対応する層が内部空間を構成するグリーンシートの場合、該内部空間に対応する貫通部も、同様の打ち抜き処理などによってあらかじめ設けられる。また、センサ素子 101A の各層に対応するそれぞれのブランクシートの厚みは、全て同じである必要はない。

[0074] 各層に対応したブランクシートが用意できると、それぞれのブランクシートに対して種々のパターンを形成するパターン印刷・乾燥処理を行う（ステップ S2）。具体的には、検知電極 10 および基準電極 20 などの電極パターンや、基準ガス導入層 30 や、図示を省略している内部配線などが形成される。なお、第 1 固体電解質層 1 に対しては、後工程において積層体を切断するときに切断位置の基準とされるカットマークも印刷される。

[0075] 各々のパターンの印刷は、それぞれの形成対象に要求される特性に応じて用意したパターン形成用ペーストを、公知のスクリーン印刷技術を利用してブランクシートに塗布することにより行う。印刷後の乾燥処理についても、公知の乾燥手段を利用可能である。

[0076] 例えば、最終的に検知電極 10 となる電極パターンの形成は、上述した検知電極材料群に属する導電性酸化物の粉末をセラミックス成分として含む検知電極用ペーストをあらかじめ調整しておき、第 6 固体電解質層 6 となるブランクシートの所定の位置に当該ペーストからなる膜を印刷形成することにより行う。

[0077] パターン印刷が終わると、各層に対応するグリーンシート同士を積層・接着するための接着用ペーストの印刷・乾燥処理を行う（ステップ S3）。接

着用ペーストの印刷には、公知のスクリーン印刷技術を利用可能であり、印刷後の乾燥処理についても、公知の乾燥手段を利用可能である。

[0078] 続いて、接着剤が塗布されたグリーンシートを所定の順序に積み重ねて、所定の温度・圧力条件を与えることで圧着させ、一の積層体とする圧着処理を行う（ステップS4）。具体的には、図示しない所定の積層治具に積層対象となるグリーンシートをシート穴により位置決めしつつ積み重ねて保持し、公知の油圧プレス機などの積層機によって積層治具ごと加熱・加圧することによって行う。加熱・加圧を行う圧力・温度・時間については、用いる積層機にも依存するものであるが、良好な積層が実現できるよう、適宜の条件が定められればよい。

[0079] 上述のようにして積層体が得られると、続いて、係る積層体の複数個所を切断してセンサ素子101Aの個々の単位（素子体と称する）に切り出す（ステップS5）。切り出された素子体を、所定の条件下で焼成することにより、上述のようなセンサ素子101Aが生成される（ステップS6）。すなわち、センサ素子101Aは、固体電解質層と電極との一体焼成（共焼成）によって生成されるものである。その際の焼成温度は、1200℃以上1500℃以下（例えば1400℃）が好適である。なお、係る態様にて一体焼成がなされることで、センサ素子101Aにおいては、各電極が十分な密着強度を有するものとなっている。検知電極材料の種類によっては、一体焼成ではなく、センサ素子焼成後に検知電極ペーストを印刷し、一体焼成温度より低温で焼付けても良い。なおその場合、表面保護層50は、検知電極焼付け後にスパッタ、溶射等を用いて形成しても良い。さらに、検知電極材料の種類によっては、センサ素子と検知電極10の間に、反応防止層を設けても良い。

[0080] このようにして得られたセンサ素子101Aは、所定のハウジングに収容され、ガスセンサ100Aの本体（図示せず）に組み込まれる。

[0081] 以上、説明したように、本実施の形態によれば、通常はPt-Au合金よりも安価な導電性酸化物を検知電極の材料に使用することにより、従来より

もコストダウンが図られた検知電極を備える、アンモニアセンサが実現される。

[0082] <変形例>

図6は、ガスセンサ100Aの変形例であるガスセンサ100Bの構成の一例を概略的に示す断面模式図である。図6(a)は、ガスセンサ100Bの主たる構成要素であるセンサ素子101Bの長手方向に沿った垂直断面図である。また、図6(b)は、図6(a)のB-B'位置におけるセンサ素子101Bの長手方向に垂直な断面を含む図である。

[0083] ガスセンサ100Bは、ガスセンサ100Aのセンサ素子101Aの基準ガス導入空間40を検知電極10の下方にまで延在させる一方で、基準ガス導入層30を省略し、かつ、基準電極20を基準ガス導入空間40に露出させる態様にて設けたものである。それ以外の構成についてはガスセンサ100Aと同じである。それゆえ、センサ出力の生じ方も、ガスセンサ100Aの場合と同じである。すなわち、ガスセンサ100Bも、ガスセンサ100Aと同様に、いわゆる混成電位型のガスセンサである。

[0084] よって、以上のような構成を有するガスセンサ100Bにおいても、ガスセンサ100Aによると同様にセンサ素子101Bを配置し、あらかじめ感度特性を特定しておくことで、被測定ガス中のアンモニアガス濃度を求めることができる。

[0085] 図7は、ガスセンサ100Aのさらに別の変形例であるガスセンサ100Cの構成の一例を概略的に示す断面模式図である。図7(a)は、ガスセンサ100Cの主たる構成要素であるセンサ素子101Cの長手方向に沿った垂直断面図である。また、図7(b)は、図7(a)のC-C'位置におけるセンサ素子101Cの長手方向に垂直な断面を含む図である。

[0086] ガスセンサ100Cも、ガスセンサ100Aおよび100Bと同様に、いわゆる混成電位型のガスセンサである。ただし、ガスセンサ100Cのセンサ素子101Cは、上述したセンサ素子101Aやセンサ素子101Bとは異なり、検知電極10のみならず基準電極20についてもセンサ素子101

Cの表面S aに配置してなるとともに表面保護層50で被覆してなる。なお、それぞれの電極の構成材料自体は、ガスセンサ100Aおよび100Bと同じである。

[0087] その一方で、内部に基準ガス導入空間40（さらには基準ガス導入層30）および圧力放散孔75は備えていない。その他の構成要素についてはガスセンサ100Aおよび100Bと同様である。なお、図7に示す場合においては、検知電極10と基準電極20とは、長手方向において同じ位置に設けられてなる（図7（b）参照）が、これは必須の態様ではなく、長手方向に沿って配置されていてもよい。

[0088] 以上のような構成を有するガスセンサ100Cを用いて被測定ガスにおけるアンモニアガス濃度を求める際には、ガスセンサ100Aおよび100Bとは異なり、検知電極10に加えて基準電極20もが被測定ガスに曝される態様にて、センサ素子101Cを配置する。それゆえ、検知電極10と基準電極20とは同じ雰囲気に曝されることになるが、両電極の構成材料はガスセンサ100Aおよび100Bと同じであるので、検知電極10の電位がアンモニアガス濃度に対して選択的に変動する点も同じである。一方で、Ptとジルコニアとの多孔質サーメット電極として形成されてなる基準電極20では、検知電極10とは異なり、特定のガス成分に対し触媒活性が抑制されているわけではないことから、結果として、アンモニアガス以外のガス成分に対する挙動は検知電極10と基準電極20とにおいて同じとなる。それゆえ、ガスセンサ100Cにおいても、センサ出力は実質的に、被測定ガス中に存在するアンモニアガスに応じて変動することになる。

[0089] 従って、ガスセンサ100Cにおいても、ガスセンサ100Aおよび100Bによると同様に、あらかじめ感度特性を特定しておくことで、被測定ガス中のアンモニアガス濃度を求めることができる。

[0090] また、ガスセンサ100A～100Cはいずれも、混成電位型のガスセンサであり、それぞれに備わるセンサ素子101A～101Cにおいて、混成電位の原理により検知電極10と基準電極20との間に生じる電位差に基づ

いて、被測定ガス中の所定ガス成分の濃度を求めるように構成されている。

[0091] しかしながら、上述の実施の形態のように、導電性酸化物からなる検知電極材料にて検知電極が設けられるガスセンサは、混成電位セルのみを備えるものに限定されるものではなく、混成電位セルに加えて電気化学的ポンプセルや電気化学的センサセルをさらに備えたマルチガスセンサとして構成されていてもよい。例えば、混成電位セルを用いてアンモニアを検知し、電気化学的ポンプセルおよび電気化学的センサセルを用いて NO_x を検知するように構成されていてもよい。

実施例

[0092] (アンモニア燃焼能評価)

検知電極材料群に属するいくつかの導電性酸化物についてTPR試験を行ってアンモニア燃焼開始温度を特定し、その結果に基づいてアンモニア燃焼能を評価した。

[0093] 具体的には、以下の導電性酸化物を試験対象として選択した。

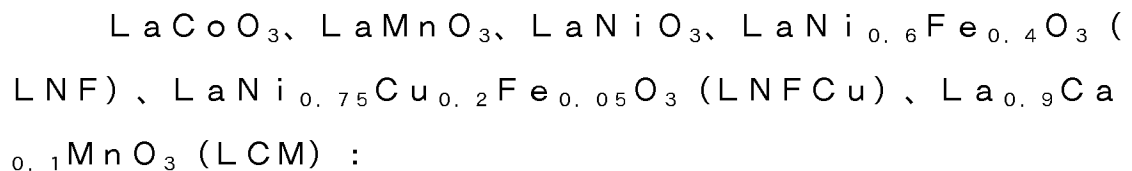
[0094] 実施例1～3 (タングステン酸塩 $\text{M}^{(1)}\text{WO}_4$) :



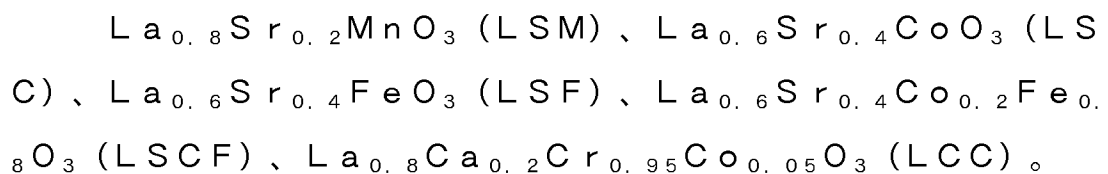
実施例4～7 (スピネル型フェライト $\text{M}^{(2)}\text{Fe}_2\text{O}_4$) :



実施例8～12 (ペロブスカイト型遷移金属酸化物 $\text{LaM}^{(3)}\text{O}_3$) :



実施例13～18 (ペロブスカイト型遷移金属酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{AExM}^{(3)}\text{O}_3$) :



[0095] また、アンモニア燃焼能の基準とするべくPtについてもTPR試験を行

ったほか、比較例として、Pt-Au合金についてもTPR試験を行い、アンモニア燃焼能を評価した（比較例1）。

[0096] TPR試験は、マイクロトラック・ベル社製の触媒分析装置を用いて行った。具体的には、アンモニアガスを100ppm含み、酸素を5%含み、残余をヘリウムガスとした試験ガスの流通雰囲気下にそれぞれの材料の粉末（被検試料）を配置（載置）した状態で、10℃/min.の昇温速度で当該被検試料を800℃まで加熱した。そして、係る加熱の過程で発生する窒素酸化物（NO_x）ガスを検知して、発生ガス量の温度に対する変化を調べた。ただし、検知の際には発生ガスを4倍に希釈した。

[0097] 基準となるPtのTPR試験結果、および、実施例3のLNFCuと比較例1のPt-Au合金とのTPR試験結果は、それぞれ、図3、図2、図4に示したとおりである。

[0098] また、それぞれのTPR試験結果に基づいて、実施例1～実施例18および比較例1についてのアンモニア燃焼能を評価した結果を、表1に示す。

[0099]

[表1]

	検知電極材料	アンモニア燃焼能
比較例1	Pt-Au	△
実施例1	BaWO ₄	○
実施例2	CoWO ₄	◎
実施例3	MgWO ₄	○
実施例4	CoFe ₂ O ₄	△
実施例5	CuFe ₂ O ₄	△
実施例6	NiFe ₂ O ₄	◎
実施例7	ZnFe ₂ O ₄	○
実施例8	LaCoO ₃	△
実施例9	LaMnO ₃	△
実施例10	LaNiO ₃	△
実施例11	LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O ₃ (LNF)	○
実施例12	LaNi _{0.75} Cu _{0.2} Fe _{0.05} O ₃ (LNFCu)	○
実施例13	La _{0.9} Ca _{0.1} MnO ₃ (LCM)	△
実施例14	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ (LSM)	△
実施例15	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ (LSC)	△
実施例16	La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃ (LSF)	△
実施例17	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ (LSCF)	△
実施例18	La _{0.8} Ca _{0.2} Cr _{0.95} Co _{0.05} O ₃ (LCC)	△

[0100] アンモニア燃焼能の評価においては、アンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度である100℃よりも250℃以上高い導電性酸化物について、アンモニア燃焼能が極めて優れていると判定し、表1においては、「◎」（二重丸印）を付している。

[0101] アンモニア燃焼開始温度が100℃よりも150℃以上高い導電性酸化物について、アンモニア燃焼能が優れていると判定し、表1においては、「○」（丸印）を付している。

[0102] さらに、アンモニア燃焼開始温度が100℃よりも40℃以上高い導電性

酸化物について、検知電極 10 の材料として使用可能なアンモニア燃焼能を有していると判定し、表 1 においては、「△」（三角印）を付している。

[0103] 表 1 に示すように、実施例 1 ～実施例 18 の材料のいずれも、アンモニア燃焼能は比較例 1 の Pt-Au 合金と同程度あるいはそれ以上であり、少なくとも検知電極 10 の材料として使用可能であるものと、判定された。

[0104] 特に、実施例 1 の CoWO_4 および実施例 6 の NiFe_2O_4 についてはアンモニア燃焼能が極めて優れていると判定された。

[0105] （感度特性評価）

検知電極の材料として NiFe_2O_4 （実施例 6）、 LNFCu （実施例 12）、 LSCF （実施例 17）、Pt-Au 合金（比較例 1）を用いたガスセンサを作製し、それぞれについて、アンモニアガス濃度に対するセンサ出力（起電力）の変化、つまりは感度特性を評価した。なお、比較のため、Pt を検知電極の材料としたガスセンサも作製し、同様に感度特性を評価した。

[0106] 具体的には、アンモニアガスの濃度が 100 ppm または 500 ppm であり、かつ、酸素を 10% 含み、水蒸気を 7% 含み、残余が窒素とされた 2 種類のモデルガスを用意し、そして、それぞれのモデルガスの雰囲気下で上記の各ガスセンサを駆動し、検知電極と基準電極との間に生じた電位差（起電力）を測定した。なお、素子駆動温度は 580℃ とした。

[0107] 図 8 は、それぞれのガスセンサについての、アンモニアガス濃度に対する起電力の変化、つまりは感度特性を示す図である。横軸がモデルガスにおけるアンモニア濃度を示しており、縦軸が相対起電力を示している。なお、上段が全てのガスセンサについての結果を示しており、下段は、比較例 1 以外の結果の縦軸拡大図である。また、相対起電力は、Pt-Au 合金を検知電極材料とした比較例 1 のガスセンサにより、アンモニア濃度が 100 ppm であるモデルガスを測定した場合の起電力を 1 としたときの、それぞれのガスセンサにおける測定値の相対値である。

[0108] 図 8 からは、Pt を検知電極材料とした場合にはアンモニアガス濃度によ

らず起電力が全く得られない一方で、Pt-Au合金を検知電極材料とした場合に加え、 NiFe_2O_4 、 LNFCu 、および LSCF を検知電極材料とした場合も、アンモニアガス濃度に応じて起電力が変化していることが確認される。しかも、その変化量（相対起電力値の差分値）は、0.11～0.18程度であり、比較例1におけるおおよそ0.33という変化量よりもやや小さい程度である。

[0109] 係る結果は、実施例の各材料が、Pt-Au合金の代替材料としてアンモニアガスセンサの検知電極に適用可能であることを示唆している。

請求の範囲

- [請求項1] 被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて検知電極と基準電極との間に生じる電位差に基づいて前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度を特定する混成電位型のガスセンサであって、
- 前記検知電極が、Ptよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて前記被測定ガスと接触可能に設けられてなる、
- ことを特徴とするガスセンサ。
- [請求項2] 請求項1に記載のガスセンサであって、
- 前記導電性酸化物が、
- $M^{(1)}WO_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、
- $M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、
- $La_{1-x}AExM^{(3)}O_3$ ($0 \leq x < 1$) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、
- の少なくとも1種を含み、
- $M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、
- $M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、
- AEには、アルカリ土類金属元素のうちSr、Ca、およびBaからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、
- $M^{(3)}$ には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、
- ことを特徴とするガスセンサ。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載のガスセンサであって、
- 前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、
- ことを特徴とするガスセンサ。

- [請求項4] 請求項3に記載のガスセンサであって、
前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP t のアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサ。
- [請求項5] 請求項4に記載のガスセンサであって、
前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP t のアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサ。
- [請求項6] 混成電位型のガスセンサに備わるセンサ素子であって、
酸素イオン伝導性固体電解質からなる素子基体と、
被測定ガスと接触可能に前記素子基体に備わる検知電極と、
前記素子基体の内部または外面に備わる基準電極と、
を備え、
前記検知電極がP t よりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて構成され、
前記ガスセンサにおいては、前記被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて前記検知電極と前記基準電極との間に生じる電位差に基づいて、前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度が特定される、
ことを特徴とするセンサ素子。
- [請求項7] 請求項6に記載のセンサ素子であって、
前記導電性酸化物が、
 $M^{(1)}WO_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、
 $M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、
 $La_{1-x}AExM^{(3)}O_3$ ($0 \leq x < 1$) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、
の少なくとも1種を含み、
 $M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるい

は複数で選択され、

$M^{(2)}$ には、C o、C u、M n、N i、およびZ nからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

A Eには、アルカリ土類金属元素のうちS r、C a、およびB aからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(3)}$ には、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、およびZ nからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項8] 請求項6または請求項7に記載のセンサ素子であって、
前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP tのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、
ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項9] 請求項8に記載のセンサ素子であって、
前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP tのアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、
ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項10] 請求項9に記載のセンサ素子であって、
前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP tのアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、
ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項11] 被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて検知電極と基準電極との間に生じる電位差に基づいて前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度を特定する混成電位型ガスセンサにおいて、前記被測定ガスと接触可能に設けられる検知電極であって、

P tよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて構成される、ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

[請求項12] 請求項11に記載のガスセンサの検知電極であって、
前記導電性酸化物が、

$M^{(1)}WO_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、
 $M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、
 $La_{1-x}AExM^{(3)}O_3$ ($0 \leq x < 1$) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、
の少なくとも1種を含み、

$M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

AEには、アルカリ土類金属元素のうちSr、Ca、およびBaからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(3)}$ には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

[請求項13] 請求項11または請求項12に記載のガスセンサの検知電極であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

[請求項14] 請求項13に記載のガスセンサの検知電極であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

[請求項15] 請求項14に記載のガスセンサの検知電極であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

補正された請求の範囲
[2022年3月30日(30.03.2022) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて検知電極と基準電極との間に生じる電位差に基づいて前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度を特定する混成電位型のガスセンサであって、

前記検知電極が、Ptよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて前記被測定ガスと接触可能に設けられてなり、

前記導電性酸化物が、

$M^{(1)}WO_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、

$M^{(2)}Fe_2O_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、

$La_{1-x}AExM^{(3)}O_3$ ($0 \leq x < 1$) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、

の少なくとも1種を含み、

$M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

AEには、アルカリ土類金属元素のうちSrおよびBaからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(3)}$ には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (補正後) 請求項1に記載のガスセンサであって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項4] 請求項3に記載のガスセンサであって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度が P_t のアンモニア燃焼開始温度よりも 150°C 以上高い、
ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項5] 請求項4に記載のガスセンサであって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度が P_t のアンモニア燃焼開始温度よりも 250°C 以上高い、
ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項6] (補正後) 混成電位型のガスセンサに備わるセンサ素子であって、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる素子基体と、
被測定ガスと接触可能に前記素子基体に備わる検知電極と、
前記素子基体の内部または外面に備わる基準電極と、
を備え、

前記検知電極が P_t よりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて構成され、

前記ガスセンサにおいては、前記被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて前記検知電極と前記基準電極との間に生じる電位差に基づいて、前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度が特定され、

前記導電性酸化物が、

$M^{(1)}\text{WO}_4$ なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、

$M^{(2)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、

$\text{La}_{1-x}\text{AExM}^{(3)}\text{O}_3$ ($0 \leq x < 1$) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、
の少なくとも1種を含み、

$M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

A Eには、アルカリ土類金属元素のうちS rおよびB aからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

M⁽³⁾には、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、およびZ nからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項7] (削除)

[請求項8] (補正後) 請求項6に記載のセンサ素子であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP tのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項9] 請求項8に記載のセンサ素子であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP tのアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項10] 請求項9に記載のセンサ素子であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がP tのアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、ことを特徴とするセンサ素子。

[請求項11] (補正後) 被測定ガス中のアンモニアの濃度に応じて検知電極と基準電極との間に生じる電位差に基づいて前記被測定ガス中の前記アンモニアの濃度を特定する混成電位型ガスセンサにおいて、前記被測定ガスと接触可能に設けられる検知電極であって、

P tよりもアンモニア燃焼能が低い導電性酸化物にて構成され、前記導電性酸化物が、

M⁽¹⁾W O₄なる組成式にて表されるタングステン酸塩と、

M⁽²⁾F e₂O₄なる組成式にて表されるスピネル型フェライトと、

L a_{1-x}A E_xM⁽³⁾O₃ (0 ≤ x < 1) なる組成式にて表されるペロブスカイト型遷移金属酸化物と、

の少なくとも1種を含み、

$M^{(1)}$ には、Ba、Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(2)}$ には、Co、Cu、Mn、Ni、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

AEには、アルカリ土類金属元素のうちSrおよびBaからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択され、

$M^{(3)}$ には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群に属する元素が単独であるいは複数で選択される、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

[請求項12] (削除)

[請求項13] (補正後) 請求項11に記載のガスセンサの検知電極であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも40℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

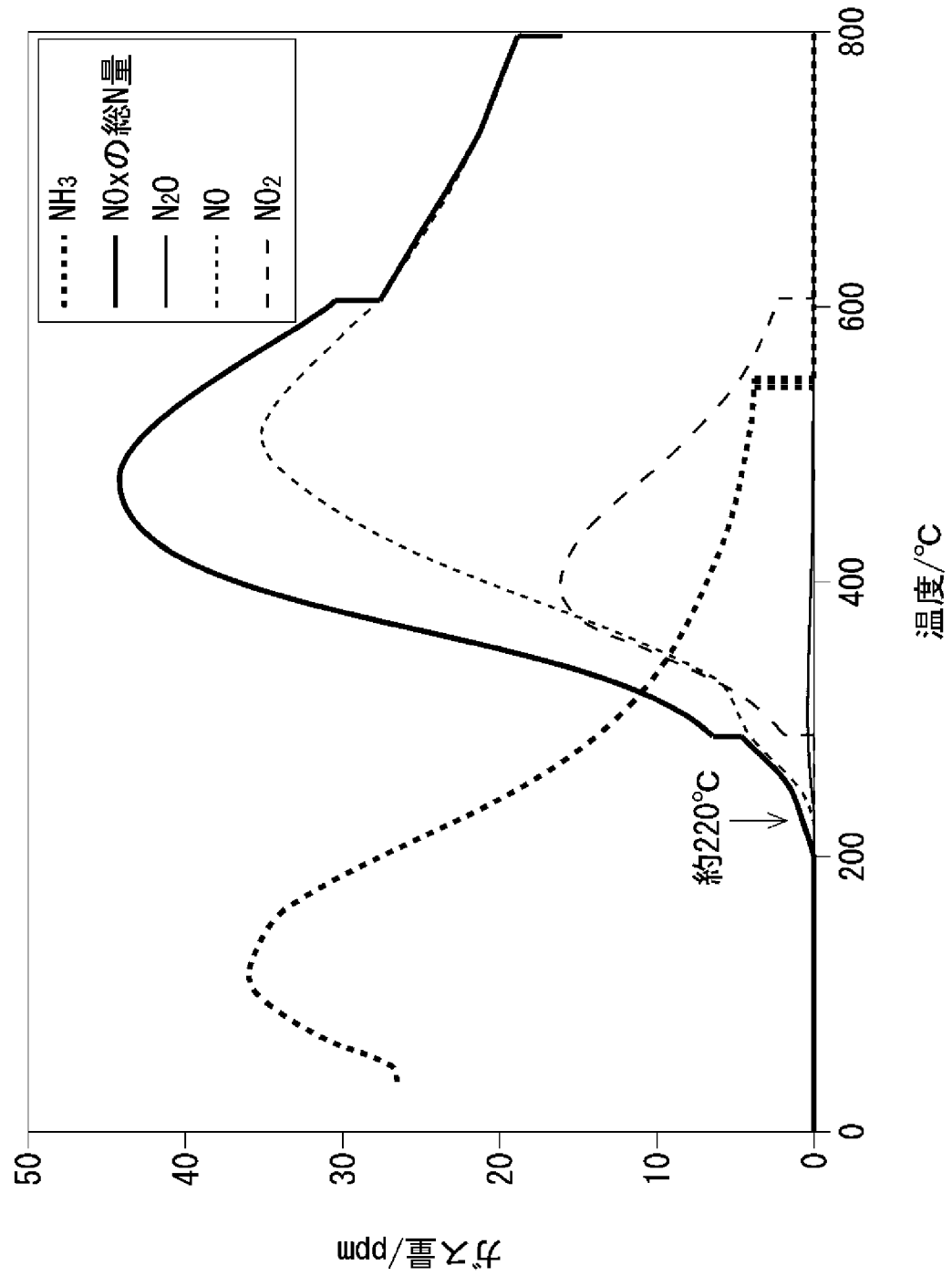
[請求項14] 請求項13に記載のガスセンサの検知電極であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも150℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

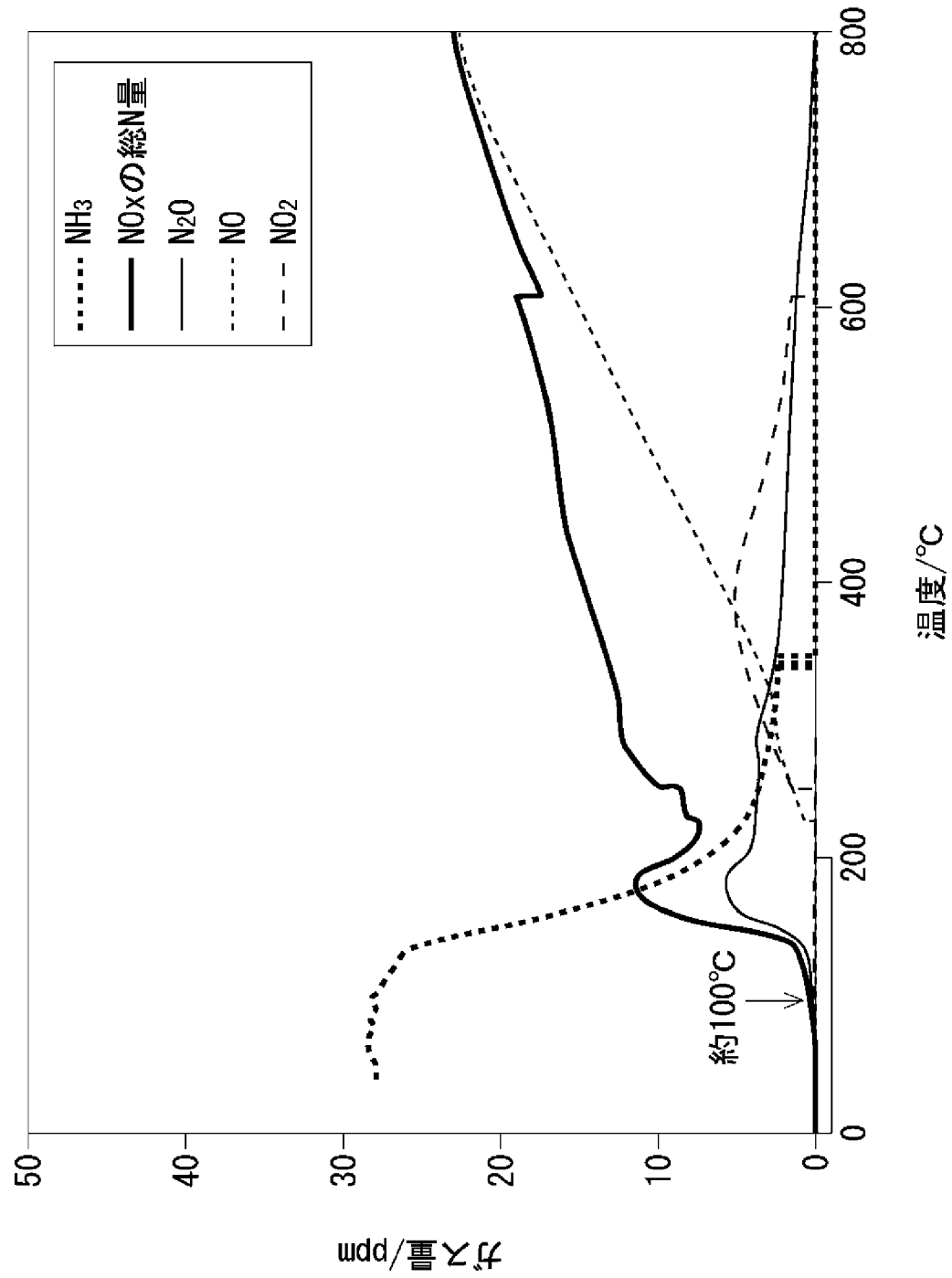
[請求項15] 請求項14に記載のガスセンサの検知電極であって、

前記導電性酸化物のアンモニア燃焼開始温度がPtのアンモニア燃焼開始温度よりも250℃以上高い、
ことを特徴とするガスセンサの検知電極。

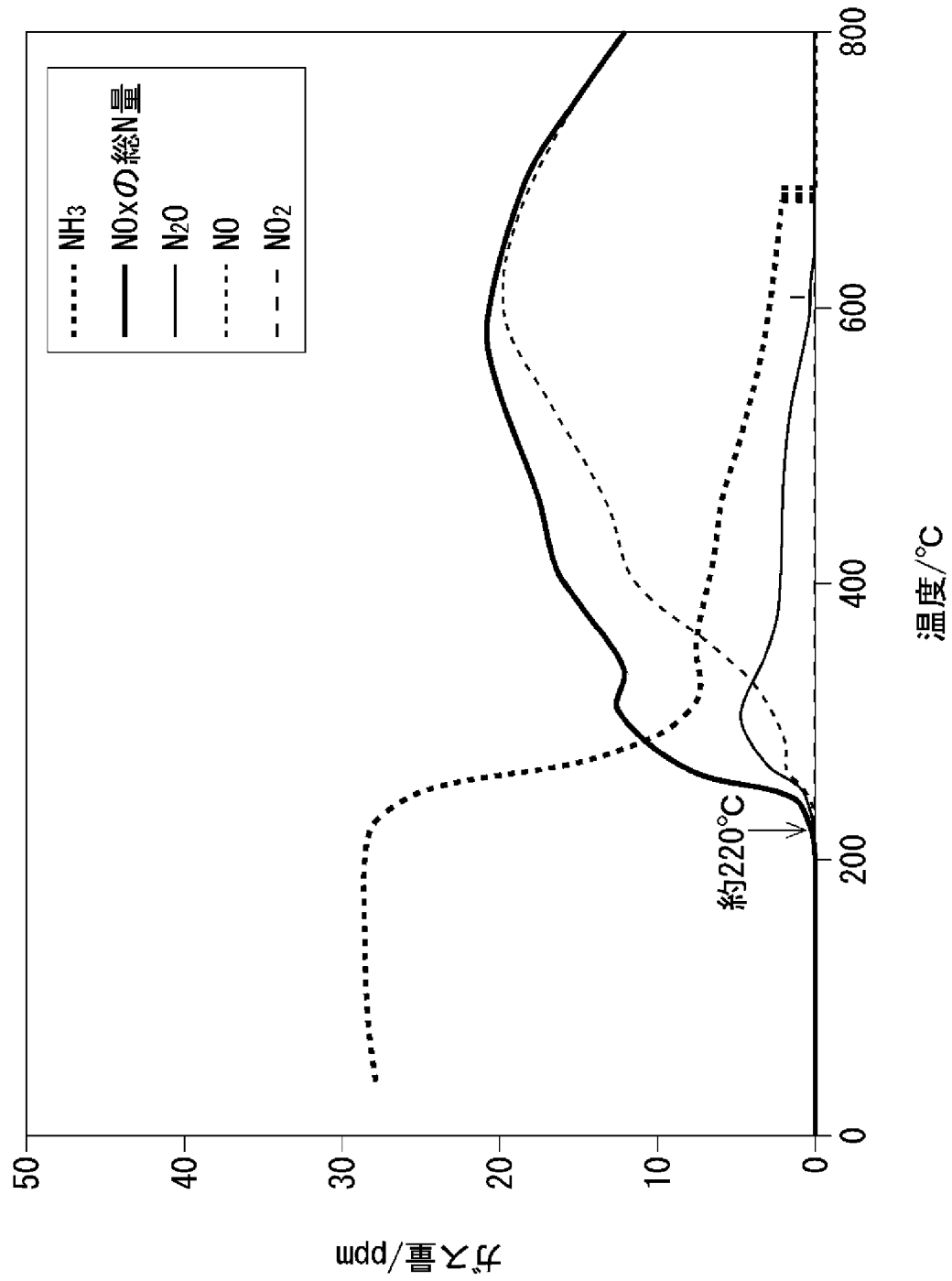
[図2]



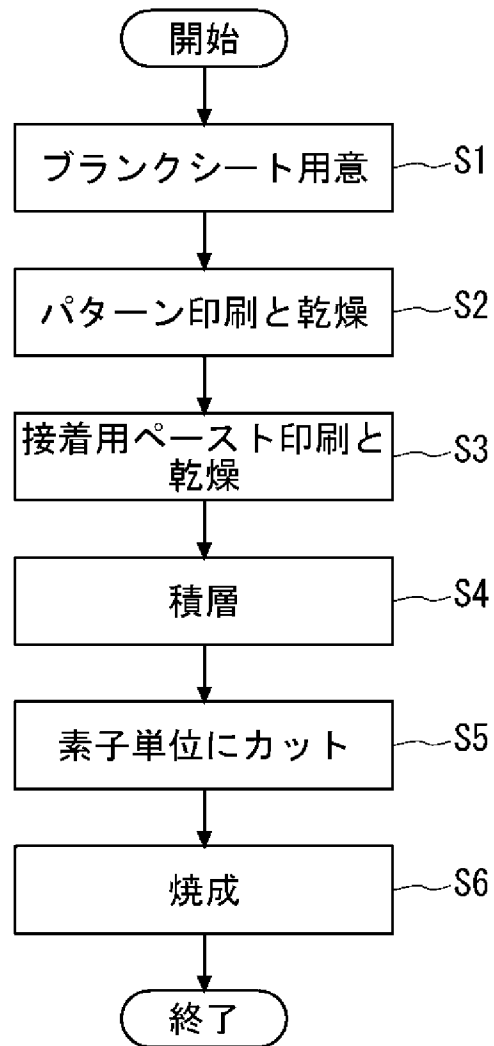
[図3]



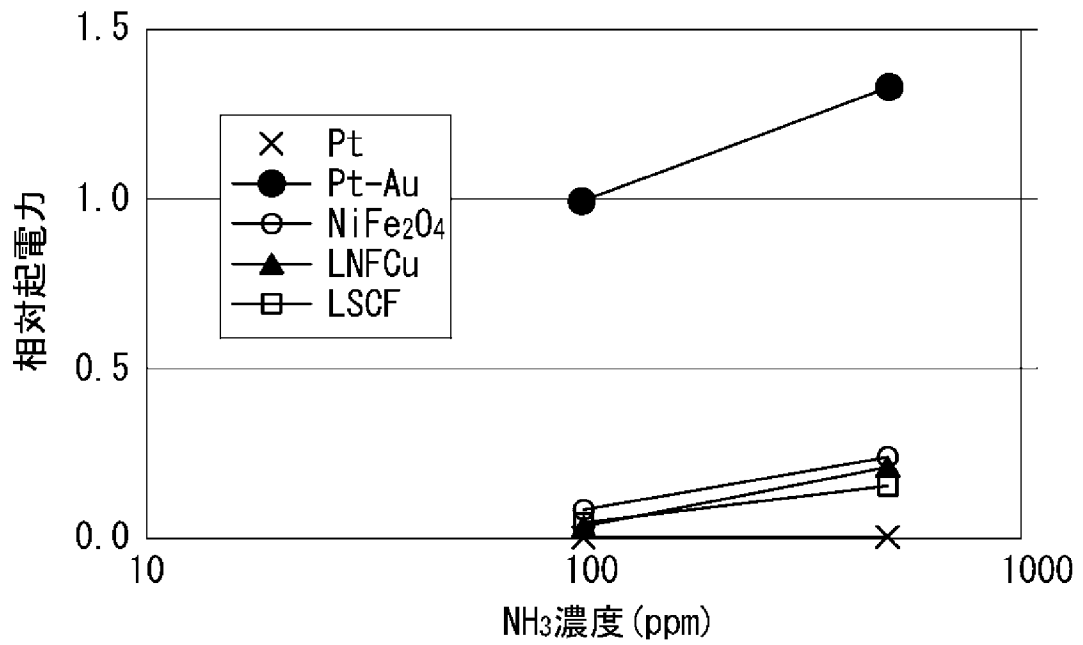
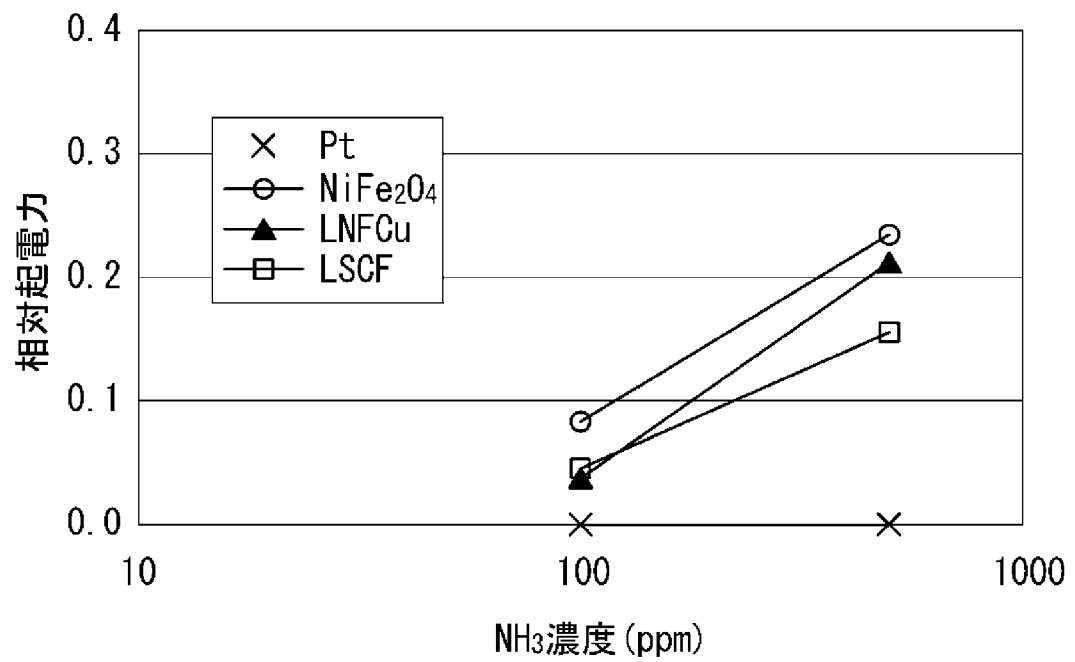
[図4]



[図5]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/416**(2006.01)i

FI: G01N27/416 376

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)

G01N27/26-G01N27/49

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DIAO, Quan et al. Ammonia sensors based on stabilized zirconia and CoWO ₄ sensing electrode. Solid State Ionics. 2012, vol. 225, pp. 328-331 abstract, p. 330, right column, 2nd paragraph, fig. 1, 5	1-15
X	JP 2020-20737 A (SOKEN INC) 06 February 2020 (2020-02-06) paragraphs [0008]-[0009], [0039], fig. 2	1-3, 6-8, 11-13
A	JP 2017-527814 A (NEXTECH MATERIALS LTD) 21 September 2017 (2017-09-21) abstract, claim 4	1-15

☐ 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

“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

10 December 2021

Date of mailing of the international search report

28 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/041672

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-20737	A	06 February 2020	(Family: none)	
JP	2017-527814	A	21 September 2017	WO 2016/040963	A1
				abstract, claim 4	
				EP 3191827	A1
				KR 10-2017-0067775	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 376		
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）） G01N27/26-G01N27/49		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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） Science Direct		
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
X	DIAO, Quan et al., Ammonia sensors based on stabilized zirconia and CoW04 sensing electrode, Solid State Ionics, 2012, Vol.225, pp.328-331 ABSTRACT、第330頁右欄第2段落、Fig.1,5	1-15
X	JP 2020-20737 A (株式会社SOKEN) 06.02.2020 (2020-02-06) 段落[0008] - [0009]、[0039]、図2	1-3, 6-8, 11-13
A	JP 2017-527814 A (ネクステック、マテリアルズ、リミテッド) 21.09.2017 (2017-09-21) [要約]、[請求項4]	1-15
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 10.12.2021		国際調査報告の発送日 28.12.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 櫃本 研太郎 2J 4411 電話番号 03-3581-1101 内線 3252

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/041672

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-20737	A	06.02.2020	(ファミリーなし)	
JP	2017-527814	A	21.09.2017	WO 2016/040963 A1	
				[要約]、[請求項4]	
				EP 3191827 A1	
				KR 10-2017-0067775 A	