

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/006892 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) **G01N 27/41** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069745
- (22) 国際出願日: 2016年7月4日(04.07.2016)
- (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 2015-137023 2015年7月8日(08.07.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP). 株式会社豊田中央研究所(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 中藤 充伸(NAKATOU, Mitsunobu); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 水谷 圭吾(MIZUTANI, Keigo); 〒4450012 愛知県西尾市下羽

角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP). 荒木 貴司(ARAKI, Takashi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 中村 忠司(NAKAMURA, Tadashi); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町1-8番地4 MY K四ツ谷 2階 よつや国際特許事務所 Tokyo (JP).

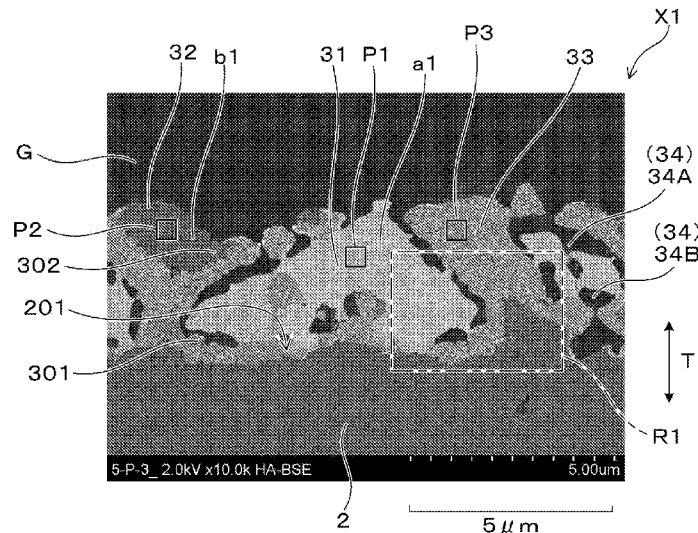
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, SM,

[続葉有]

(54) Title: PUMP ELECTRODE AND REFERENCE ELECTRODE OF GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサのポンプ電極及び基準電極

[図3]



(57) Abstract: In a cross section X1 cut along the thickness direction T of a pump electrode 3 formed in a gas sensor element 1 constituting a gas sensor are formed noble metal region 31 in which a Pt-Au alloy is collected in a lump, a solid electrolyte region 32 in which a solid electrolyte is collected in a lump, a mixed region 33 in which the Pt-Au alloy and the solid electrolyte are distributed, and a gas cavity 34. In the cross section X1, the mixed region 33 occupies a range of between 30% and 90% of the totality of portions excluding the gas cavity 34. The gas cavity 34 is formed adjacent to the first mixed region 33.

(57) 要約: ガスセンサを構成するガスセンサ素子1に形成されたポンプ電極3を厚み方向Tに沿って切断した切断面X1では、Pt-Au合金が塊状に集まった貴金属領域31と、固体電解質が塊状に集まった固体電解質領域32と、Pt-Au合金と固体電解質とが分布する混在領域33と、気孔34とが形成されている。混在領域33は、切断面X1における、気孔34を除く部分の全体における30~90%の範囲を占めている。気孔34は、第1の混在領域33に隣接して形成されている。

WO 2017/006892 A1



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))

明 細 書

発明の名称： ガスセンサのポンプ電極及び基準電極

技術分野

[0001] 本発明は、ガスセンサにおける、固体電解質体の表面に設けられたポンプ電極及び基準電極に関する。

背景技術

[0002] ガスセンサは、内燃機関の排気系統に配置されて、排気系統を流れる排ガスを被測定ガスとして、被測定ガス中の NO_x （窒素酸化物）等の特定ガスの濃度を測定するために用いられる。ガスセンサは、ガスセンサ素子を有し、当該ガスセンサ素子は、貴金属及び固体電解質を含むペースト状の電極材料を、固体電解質体を構成するセラミックシートの表面に塗布し、電極材料及びセラミックシートを焼成することにより製造されている。ガスセンサにおいては、貴金属と固体電解質とからなる三相界面に、被測定ガスが接触し、そこで酸素イオンが伝導する。そのため、被測定ガス中の酸素を排出するためのポンプ電極及び基準電極においては、貴金属と固体電解質と被測定ガスとの接触が、いかに効果的に行われるかにより、ガスセンサでの酸素分解活性能力の大きさが左右されることになる。

[0003] 例えば、特許文献1に記載されたガスセンサの電極は、その断面において、貴金属からなる貴金属領域と、固体電解質からなる固体電解質領域と、貴金属と固体電解質とが混在してなる混在領域とを有している。そして、貴金属領域と固体電解質領域との境界部に沿って混在領域を形成し、存在させることで、被測定ガス中に含まれる酸素分子のイオン化効率を高め、安定したセンサ出力が得られることになる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-122878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、特許文献1で示されるガスセンサでは、貴金属と固体電解質との混在領域が、貴金属領域と固体電解質領域との境界部にのみ形成されており、混在領域の分布が十分ではないという課題がある。また、貴金属と固体電解質と被測定ガスとの三相界面を増やすためには、被測定ガスが流入できる気孔を適切に形成することも必要である。特許文献1で示されるガスセンサでは、気孔が十分に形成されていないため三相界面を増やして電極の酸素分解活性を高めるためには十分な構成ではない等の課題があった。

[0006] 本発明は、上記した従来の課題を解決するためになされたもので、貴金属と固体電解質とが混ざり合った混在領域と、被測定ガス又は基準ガスが流入する気孔とが適切な割合で効果的に形成された構造を有し、酸素分解活性を効果的に高めることができるガスセンサのポンプ電極及び基準電極を提供するものである。また、上記ポンプ電極及び基準電極を備えたガスセンサ素子を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る一態様は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体における、被測定ガスに晒されるガス側表面に設けられ、通電によって被測定ガス中の酸素を、酸素イオンとして上記固体電解質体を通過させて、上記ガス側表面とは反対側の基準側表面へ排出するためのガスセンサのポンプ電極である。上記ポンプ電極は、Pt-Au合金と、上記固体電解質体を構成するセラミック材料と同種のセラミック材料からなる固体電解質とを含有している。上記ポンプ電極を厚み方向に沿って切断した切断面においては、上記Pt-Au合金が塊状に集まった貴金属領域と、上記固体電解質が塊状に集まった固体電解質領域と、上記Pt-Au合金と上記固体電解質とが分布する混在領域と、気孔とが存在している。さらに上記ポンプ電極では、上記切断面における上記混在領域は、上記気孔を除く部分の全体における30～90%の範囲を占めており、上記気孔は上記混在領域に隣接して形成されていることを特徴とするものである。

[0008] 本発明に係る他の態様は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体における、基準ガスに晒される基準側表面に設けられ、通電によって、上記基準側表面とは反対側のガス側表面に晒される被測定ガス中の酸素を、酸素イオンとして上記固体電解質体を通過させて上記基準側表面へ排出するためのガスセンサの基準電極である。上記基準電極は、Ptと、上記固体電解質体を構成するセラミック材料と同種のセラミック材料からなる固体電解質とを含有している。上記基準電極を厚み方向に沿って切断した切断面においては、上記Ptが塊状に集まった貴金属領域と、上記固体電解質が塊状に集まった固体電解質領域と、上記Ptと上記固体電解質とが分布する混在領域と、気孔とが存在している。さらに、上記基準電極における上記混在領域は、上記基準電極を厚み方向に沿って切断した上記切断面における、上記気孔を除く部分の全体における30～90%の範囲を占めており、上記気孔は、上記混在領域に隣接して形成されていることを特徴とするものである。

発明の効果

[0009] 上記した本発明の一態様であるガスセンサのポンプ電極においては、ポンプ電極を厚み方向に沿って切断した切断面において、貴金属領域と固体電解質領域と混在領域と気孔とが存在している。そして、混在領域は、切断面における、気孔を除く部分の全体における30～90%の範囲を占めている。これにより、混在領域が、ポンプ電極の広い範囲にわたって分布しており、これにより混在領域と被測定ガスとが接触する部分を増やすことができる。

[0010] また、ポンプ電極の切断面においては、気孔が混在領域に隣接して形成されている。これにより、気孔内に流入する被測定ガスが混在領域に接触することができ、混在領域における貴金属及び固体電解質と被測定ガスとの三相界面を効果的に増やすことができる。それ故、上記ガスセンサのポンプ電極によれば、貴金属と固体電解質とが混ざり合った混在領域と、被測定ガスが流入する気孔とが適切な割合で効果的に形成されており、酸素分解活性を効果的に高めることができる。

[0011] 上記本発明の他の態様であるガスセンサの基準電極においては、上記ポン

プ電極の場合と同様に、混在領域が、基準電極の広い範囲にわたって分布し、混在領域と基準ガスとが接触する部分を増やすことができる。また、基準電極の切断面においては、気孔が混在領域に隣接して形成されている。これにより、気孔内に流入する基準ガスが混在領域に接触することができ、混在領域における貴金属及び固体電解質と基準ガスとの三相界面を効果的に増やすことができる。それ故、上記ガスセンサの基準電極によれば、貴金属と固体電解質とが混ざり合った混在領域と、基準ガスが流入する気孔とが適切な割合で効果的に形成されており、これにより酸素分解活性を効果的に高めることができる。

[0012] 上記本発明の一態様であるガスセンサのポンプ電極と、上記本発明の他の態様であるガスセンサの基準電極とは、同じガスセンサ内に形成することができる。

[0013] 上記本発明の一態様において、混在領域は、貴金属領域、固体電解質領域又は気孔が形成された部分を除く全体において、ポンプ電極における境界位置から表面位置まで形成されていてもよい。ところで、ポンプ電極の切断面において、気孔を除く部分の全体における混在領域の形成範囲が30%未満である場合には、混在領域の形成が十分ではなく、酸素分解活性を十分に発揮することができない。一方、混在領域の形成範囲を90%超過にすることは製造上困難である。「気孔を除く部分の全体」とは、貴金属領域、固体電解質領域及び混在領域の全体のことをいう。そして、気孔を除く部分の全体のうち、貴金属領域又は固体電解質領域でない部分が混在領域となる。

[0014] 「混在領域」とは、ポンプ電極の切断面において、気孔を除く部分の全体のうち、貴金属領域又は固体電解質領域でない部分であり、かつPt-Au合金と固体電解質の両方を含む領域をいう。混在領域においては、Pt-Au合金と固体電解質とが、三次元的に相互に入り込んで互いに接触して複雑に絡み合っている。混在領域においては、Pt-Au合金の相と固体電解質の相とが霜降り状に複雑に絡み合っている。また、混在領域の中のPt-Au合金と固体電解質との少なくとも一部は、貴金属領域中のPt-Au合金

、固体電解質領域中の固体電解質、又は固体電解質体と連続した相となっている。

[0015] ポンプ電極の切断面を観察した場合、混在領域は、Pt-Au合金と固体電解質とを分ける境界線が複数存在する領域となる。Pt-Au合金と固体電解質とを分ける境界線が複数存在する領域とは、混在領域中の $0.5\mu\text{m}$ 角の範囲内において、Pt-Au合金と固体電解質とを分ける境界線が2本以上存在する領域のことをいう。言い換えれば、Pt-Au合金と固体電解質とを分ける境界線が複数存在する領域とは、1本の連続した曲線のみによって、Pt-Au合金と固体電解質とに2分されないことをいう。なお、 $0.5\mu\text{m}$ 角の範囲内は、混在領域の形状を描きにくい場合等を考慮して、任意の形状の $0.1\mu\text{m}^2$ の範囲内とすることもできる。

[0016] 上記本発明の他の態様として、混在領域は、貴金属領域、固体電解質領域又は気孔が形成された部分を除く全体において、基準電極における境界位置から表面位置まで形成されていてもよい。基準電極の切断面において、気孔を除く部分の全体における混在領域の形成範囲が30%未満である場合には、混在領域の形成が十分ではなく、酸素分解活性を十分に発揮することができない。一方、混在領域の形成範囲を90%超過にすることは製造上困難である。「気孔を除く部分の全体」とは、貴金属領域、固体電解質領域及び混在領域の全体のことをいう。そして、気孔を除く部分の全体のうち、貴金属領域又は固体電解質領域でない部分が混在領域となる。

[0017] 「混在領域」とは、基準電極の切断面において、気孔を除く部分の全体のうち、貴金属領域又は固体電解質領域でない部分であり、かつPtと固体電解質の両方を含む領域をいう。混在領域においては、Ptと固体電解質とが、三次元的に相互に入り込んで互いに接触して複雑に絡み合っている。混在領域においては、Ptの相と固体電解質の相とが霜降り状に複雑に絡み合っている。また、混在領域の中のPtと固体電解質との少なくとも一部は、貴金属領域中のPt、固体電解質領域中の固体電解質、又は固体電解質体と連続した相となっている。

[0018] 基準電極の切断面を観察した場合、混在領域は、Ptと固体電解質とを分ける境界線が複数存在する領域となる。Ptと固体電解質とを分ける境界線が複数存在する領域とは、混在領域中の $0.5\mu\text{m}$ 角の範囲内において、Ptと固体電解質とを分ける境界線が2本以上存在する領域のことをいう。言い換えれば、Ptと固体電解質とを分ける境界線が複数存在する領域とは、1本の連続した曲線のみによって、Ptと固体電解質とに2分されないことをいう。なお、 $0.5\mu\text{m}$ 角の範囲内は、混在領域の形状を描きにくい場合等を考慮して、任意の形状の $0.1\mu\text{m}^2$ の範囲内とすることもできる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本願発明の実施形態に係るポンプ電極及び基準電極を有するガスセンサ素子を示す断面説明図である。

[図2]本願発明の実施形態に係るポンプ電極及び基準電極を有するガスセンサ素子を示す図であり、図1のII-II線断面説明図である。

[図3]本願発明の実施形態に係るポンプ電極の切断面を示すSEM写真である。

[図4]図3の一部を拡大して示すSEM写真である。

[図5]図4の一部を拡大して示すSEM写真である。

[図6]本願発明の実施形態に係るポンプ電極の他の切断面を示すSEM写真である。

[図7]本願発明の実施形態に係る基準電極の切断面を示すSEM写真である。

[図8]図7の一部を拡大して示すSEM写真である。

[図9]本願発明の実施形態に係るポンプ電極への印加電圧と、センサ電流検出手段によって検出される酸素イオン電流との関係を示すグラフである。

[図10]本願発明の実施形態に係るポンプ電極における混在領域の分布範囲と、出力電流変化率との関係を示すグラフである。

[図11]本願発明の実施形態に係る基準電極における混在領域の分布範囲と、出力電流変化率との関係を示すグラフである。

[図12]本願発明の実施形態に係るポンプ電極における気孔率と、出力電流変

化率との関係を示すグラフである。

[図13]本願発明の実施形態に係る基準電極における気孔率と、出力電流変化率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本願発明に係るガスセンサのポンプ電極及び基準電極に係る好適な実施形態について、図面を参照しながら説明する。図1、図2に示すように、本実施形態に係るガスセンサのポンプ電極3は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体2における、被測定ガスGに晒されるガス側表面201に形成されている。ポンプ電極3は、通電によって、被測定ガスG中の酸素を、酸素イオンとして固体電解質体2内を通過させて、ガス側表面201とは反対側の基準側表面202へ排出するために用いられる。ポンプ電極3は、Pt-Au合金と、固体電解質体2を構成するセラミック材料と同種のセラミック材料からなる固体電解質とを含有している。

[0021] 図3～図5に示すように、ポンプ電極3を厚み方向Tに沿って切断した切断面X1においては、Pt-Au合金が塊状に集まった貴金属領域（第1の貴金属領域）31と、固体電解質が塊状に集まった固体電解質領域（第1の固体電解質領域）32と、Pt-Au合金と固体電解質とがまだらに分布する混在領域（第1の混在領域）33と、気孔（第1の気孔）34とが存在している。混在領域33の少なくとも一部は、ポンプ電極3における、固体電解質体2のガス側表面201に隣接する境界位置（第1の境界位置）301から、ポンプ電極3の表面位置302まで分布している。また、混在領域33は、切断面（ポンプ電極の切断面）X1における、気孔34を除く部分の全体の面積における30～90%の範囲を占めている。気孔34は、混在領域33に隣接して形成されている。各図において、Pt-Au合金をa1で示し、固体電解質をb1で示す。

[0022] 本実施形態に係る基準電極4は、図1、図2に示すように、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体2における、基準ガスAに晒される基準側表面202に設けられている。基準電極4は、通電によって、基準側表面202と

は反対側のガス側表面 201 に晒される被測定ガス G 中の酸素を、酸素イオンとして固体電解質体 2 を通過させて基準側表面 202 へ排出するために用いられる。基準電極 4 は、Pt と、固体電解質体 2 を構成するセラミック材料と同種のセラミック材料からなる固体電解質とを含有している。

[0023] 図 7 および図 8 に示すように、基準電極 4 を厚み方向 T に沿って切断した切断面（基準電極の切断面）X2 においては、Pt が塊状に集まった貴金属領域（第 2 の貴金属領域）41 と、固体電解質が塊状に集まった固体電解質領域（第 2 の固体電解質領域）42 と、Pt と固体電解質とがまだらに分布する混在領域（第 2 の混在領域）43 と、気孔（第 2 の気孔）44 とが存在している。混在領域 43 の少なくとも一部は、基準電極 4 における、固体電解質体 2 の基準側表面 202 に隣接する境界位置（第 2 の境界位置）401 から、基準電極 4 の表面位置 402 まで分布している。また、混在領域 43 は、切断面 X2 における、気孔 44 を除く部分の全体の面積における 30～90% の範囲を占めている。気孔 44 は、混在領域 43 に隣接して形成されている。各図において、Pt-Au 合金を a2 で示し、固体電解質を b2 で示す。

[0024] まず、本実施形態に係るポンプ電極および基準電極が形成されたガスセンサ素子 1 を用いたガスセンサについて説明する。ガスセンサは、内燃機関の排気系統に配置されて、排気系統を流れる排ガスを被測定ガス G として、被測定ガス G 中の特定ガスとしての NO_x（窒素酸化物）の濃度を測定するものである。ガスセンサを構成するガスセンサ素子 1 は、長尺形状に形成されており、ガスセンサ素子 1 は絶縁碍子を介してハウジングに取り付けられている。絶縁碍子から突出するガスセンサ素子 1 の先端側部分は、被測定ガス G が通過する穴が設けられたカバーによって覆われている。

[0025] 図 1、図 2 に示すように、固体電解質体 2 は平板状に形成されており、固体電解質体 2 のガス側表面 201 には、被測定ガス G が導入される被測定ガス室 101 が形成されている。固体電解質体 2 のガス側表面 201 の周囲には絶縁性の第 1 スペース 62 が積層されており、第 1 スペース 62 には絶縁

性の対向板 6 1 が積層されている。被測定ガス室 1 0 1 は、固体電解質体 2 と第 1 スペース 6 2 と対向板 6 1 とによって囲まれて形成されている。第 1 スペース 6 2 の先端側部分には、所定の拡散抵抗下において被測定ガス G を導入する多孔質体 6 2 1 が埋設されている。

[0026] 固体電解質体 2 の、ガス側表面 2 0 1 とは反対側の基準側表面 2 0 2 には、大気が基準ガス A として導入される基準ガス室 1 0 2 が形成されている。固体電解質体 2 の基準側表面 2 0 2 の周囲には絶縁性の第 2 スペース 6 4 が積層されており、第 2 スペース 6 4 には、絶縁性のヒータ基板 6 3 が積層されている。ヒータ基板 6 3 の内部には、通電によって発熱する発熱体 6 3 1 が埋設されている。基準ガス室 1 0 2 は、固体電解質体 2 と第 2 スペース 6 4 とヒータ基板 6 3 とによって囲まれて形成されている。基準ガス A は、第 2 スペース 6 4 の基端側から基準ガス室 1 0 2 に導入される。

[0027] 図 1 に示すように、ポンプ電極 3 は、固体電解質体 2 のガス側表面 2 0 1 における先端側部分であって多孔質体 6 2 1 に近い位置に配置されている。基準電極 4 は、固体電解質体 2 の基準側表面 2 0 2 における先端側部分であって、ポンプ電極 3 が配置された位置の裏側に配置されている。ポンプ電極 3 と基準電極 4 との間には、電圧印加手段 7 1 によって所定の電圧が印加される。この電圧印加手段 7 1 による電圧の印加によって、被測定ガス室 1 0 1 内の被測定ガス G 中の酸素分子は、ポンプ電極 3 の表面における、Pt-Au 合金及び固体電解質との三相界面において酸素イオンとなり、この酸素イオンが固体電解質体 2 を通過する。そして、この酸素イオンが、基準電極 4 の表面における、Pt 及び固体電解質との三相界面において電子の授受を行い、再び酸素分子となる。これにより、被測定ガス室 1 0 1 内の酸素分子が基準ガス室 1 0 2 へと排気される。

[0028] 図 1、図 2 に示すように、固体電解質体 2 のガス側表面 2 0 1 における、ポンプ電極 3 が配置された位置よりも基端側（被測定ガス G の流れの下流側）の位置には、センサ電極 5 1 とモニタ電極 5 2 とが横に並んで配置されている。センサ電極 5 1 は、NO_x 及び酸素に対する活性を有する電極であり

、ポンプ電極 3 によって酸素濃度が調整された後の被測定ガス G 中の NO_x 濃度を検出するために用いられる。モニタ電極 5 2 は、酸素に対する活性を有する電極であり、ポンプ電極 3 によって酸素濃度が調整された後の被測定ガス G 中の（残存）酸素濃度を検出するために用いられる。

[0029] 基準電極 4 は、固体電解質体 2 の基準側表面 2 0 2 において、ポンプ電極 3、センサ電極 5 1 及びモニタ電極 5 2 が設けられた位置の裏側に配置されている。基準電極 4 は、ポンプ電極 3、センサ電極 5 1 及びモニタ電極 5 2 が設けられた位置の全体に対して 1 つだけ設けることができる。また、基準電極 4 は、ポンプ電極 3、センサ電極 5 1 及びモニタ電極 5 2 のそれぞれに対して別々に設けることもできる。固体電解質体 2、ポンプ電極 3 中の固体電解質及び基準電極 4 中の固体電解質は、イットリア安定化ジルコニアから構成されている。対向板 6 1、第 1 スペース 6 2、ヒータ基板 6 3 及び第 2 スペース 6 4 は、アルミナから構成されている。

[0030] 図 2 に示すように、センサ電極 5 1 と基準電極 4 との間には、限界電流特性を発現するための所定の電圧が印加されるとともに、センサ電流検出手段 7 2 によって、センサ電極 5 1 と基準電極 4 との間に、固体電解質体 2 を経由して流れる酸素イオン電流が検出される。モニタ電極 5 2 と基準電極 4 との間には、限界電流特性を発現するための所定の電圧が印加されるとともに、モニタ電流検出手段 7 3 によって、モニタ電極 5 2 と基準電極 4 との間に、固体電解質体 2 を経由して流れる酸素イオン電流が検出される。センサ電流検出手段 7 2 においては、 NO_x 及び残留酸素を分解する際の酸素イオン電流が検出される一方、モニタ電流検出手段 7 3 においては、残留酸素を分解する際の酸素イオン電流が検出される。そして、センサ電流検出手段 7 2 における酸素イオン電流の値からモニタ電流検出手段 7 3 における酸素イオン電流の値を差し引くことにより、被測定ガス G 中の NO_x 濃度を検出することができる。

[0031] 本実施形態のポンプ電極 3 を構成する Pt-Au 合金の全体において、Pt（白金）の割合は 99 質量%であり、Au（金）の割合は 1 質量%である

。また、Pt-Au合金の全体において、Ptの割合は95～99.9質量%とすることができ、Auの割合は0.1～5質量%とすることができる。

[0032] 次に、本実施形態に係るポンプ電極3及び基準電極4について説明する。図3～図5は、ガスセンサ素子1の厚み方向Tに沿って切断したポンプ電極3の切断面X1の写真を示す。これらの写真は、走査型電子顕微鏡（SEM）によって撮影したものである。走査型電子顕微鏡は、株式会社日立ハイテクノロジーズ（Hitachi High-Techonologies Corporation）社製の型番S5500を用いた。図3に示すSEM写真は、倍率10,000倍で撮影した。図4は、図3の一部R1を拡大したSEM写真（倍率30,000倍）であり、図5は、図4の一部R2を拡大したSEM写真である（倍率100,000倍）。各図に示すように、切断面X1においては、Pt-Au合金（a1）と固体電解質（b1）とによる混在領域33が、ポンプ電極3の略全体に分布している。混在領域33は、貴金属領域31、固体電解質領域32又は気孔34が形成された部分を除く全体において、基準電極4における境界位置301から表面位置302まで形成されている。混在領域33は、0.5μm角の範囲P3内において、Pt-Au合金と固体電解質とを分ける境界線Eが複数存在する部分として形成されている（図5で示すSEM写真を参照）。混在領域33においては、Pt-Au合金と固体電解質とが三次元的に相互に入り込んで互いに接触して複雑に絡み合っている。また、混在領域33の中のPt-Au合金の一部は、貴金属領域31中のPt-Au合金と連続した相となっており、混在領域33の中の固体電解質の一部は、固体電解質領域32中の固体電解質、又は固体電解質体2と連続した相となっている。なお、図6には、ポンプ電極3の他の部位の切断面X1のSEM写真を示す（倍率10,000倍）。

[0033] 図7および図8は、ガスセンサ素子1の厚み方向Tに沿って切断した基準電極4の切断面X2のSEM写真を示す。これらは、走査型電子顕微鏡（SEM）によって撮影したものである。図3～図6で示したSEM写真の場合と同様に、図7及び図8で示すSEM写真は、走査型電子顕微鏡（SEM）

によって撮影したものであり、株式会社日立ハイテクノロジーズ（Hitachi High Technologies Corporation）社製の型番S5500を用いた。図7に示すSEM写真は、倍率5,000倍で撮影した。図8は、図7の一部を拡大したSEM写真（倍率30,000倍）である。図7および図8に示すように、切断面X2においては、Pt（a2）と固体電解質（b2）とによる混在領域43が、基準電極4の略全体に分布している。混在領域43は、貴金属領域41、固体電解質領域42又は気孔44が形成された部分を除く全体において、基準電極4における境界位置401から表面位置402まで形成されている。混在領域43は、0.5 μ m角の範囲P3内において、Ptと固体電解質とを分ける境界線が複数存在する部分として形成されている。混在領域43においては、Ptと固体電解質とが三次元的に相互に入り込んで互いに接触して複雑に絡み合っている。また、混在領域43の中のPtの一部は、貴金属領域41中のPtと連続した相となっており、混在領域43の中の固体電解質の一部は、固体電解質領域42中の固体電解質、又は固体電解質体2と連続した相となっている。

[0034] ガスセンサのガスセンサ素子1を製造するに当たっては、固体電解質のセラミックシートに、ポンプ電極3、基準電極4、センサ電極51、モニタ電極52のそれぞれを構成する電極材料のペーストを塗布して、固体電解質シートを形成する。また、固体電解質シート、対向板61、第1スペーサ62、ヒータ基板63及び第2スペーサ64を積層して積層体を形成し、積層体の積層方向に圧力を加えた状態で、積層体を焼成する。その後、通電処理として、ポンプ電極3と基準電極4との間に、所定の電圧を所定時間印加する。この所定の電圧は、電圧印加手段71によってガスセンサの使用時にポンプ電極3と基準電極4との間に加える電圧よりも高い電圧とすることができる。

[0035] 焼成を行った後であって通電処理を行う前の状態のポンプ電極3においては、Pt-Au合金が塊状に集まった貴金属領域31と、固体電解質が塊状

に集まった固体電解質領域 3 2 とが多く存在し、気孔 3 4 の存在率は低い。また、この状態のポンプ電極 3 においては、混在領域 3 3 はほとんど存在しない。焼成後に通電処理を行うと、ポンプ電極 3 の貴金属領域 3 1 における Pt-Au 合金は、固体電解質体 2 のガス側表面 2 0 1 に引き寄せられると考えられる。また、ポンプ電極 3 の貴金属領域 3 1 における Pt-Au 合金は、ポンプ電極 3 の固体電解質領域 3 2 における固体電解質の内部へ浸透していくと考えられる。そして、通電処理によって、Pt-Au 合金と固体電解質とがまだらに分布する混在領域 3 3 が形成され、Pt-Au 合金の移動に伴って、Pt-Au 合金が移動前に存在した付近に気孔 3 4 が形成されることが考えられる。このように、通電処理を行うことによって、ポンプ電極 3 に混在領域 3 3 及び気孔 3 4 が形成される。また、これに伴って、貴金属領域 3 1 及び固体電解質領域 3 2 が形成された範囲が狭くなる。

[0036] 焼成を行った後であって通電処理を行う前の状態の基準電極 4 においては、Pt が塊状に集まった貴金属領域 4 1 と、固体電解質が塊状に集まった固体電解質領域 4 2 とが多く存在し、気孔 4 4 の存在率は低い。また、この状態の基準電極 4 においては、混在領域 4 3 はほとんど存在しない。焼成後に通電処理を行うと、基準電極 4 の貴金属領域 4 1 における Pt は、固体電解質体 2 の基準側表面 2 0 2 から離れる方向に移動すると考えられる。また、基準電極 4 の貴金属領域 4 1 における Pt は、基準電極 4 の固体電解質領域 4 2 における固体電解質の内部へ浸透していくと考えられる。そして、Pt と固体電解質とがまだらに分布する混在領域 4 3 が形成され、Pt の移動に伴って、Pt が移動前に存在した付近に気孔 4 4 が形成されることが考えられる。このように、通電処理を行うことによって、基準電極 4 に混在領域 4 3 及び気孔 4 4 が形成される。また、これに伴って、貴金属領域 4 1 及び固体電解質領域 4 2 が形成された範囲が狭くなる。

[0037] ポンプ電極 3 における気孔 3 4 は、通電処理によって形成する代わりに、ポンプ電極 3 を構成する電極材料のペースト中に焼失材を添加し、このペーストを焼成するときに焼失材によって形成することもできる。また、基準電

極 4 における気孔 4 4 についても同様である。

[0038] また、図 3～図 5 の S E M 写真に示すように、ポンプ電極 3 の切断面 X 1 における、固体電解質体 2 のガス側表面 2 0 1 に隣接する境界位置 3 0 1 付近においては、貴金属領域 3 1、固体電解質領域 3 2 及び気孔 3 4 に比べて、混在領域 3 3 が最も多く分布している。ポンプ電極 3 の境界位置 3 0 1 付近のほとんどは混在領域 3 3 によって形成されており、気孔 3 4 のほとんどは、境界位置 3 0 1 付近を除く部位に形成されている。また、貴金属領域 3 1、固体電解質領域 3 2 及び気孔 3 4 は、ポンプ電極 3 の境界位置 3 0 1 付近以外の部分に分散して形成されている。また、図 7 の S E M 写真に示すように、基準電極 4 の切断面 X 2 における、固体電解質体 2 の基準側表面 2 0 2 に隣接する境界位置 4 0 1 付近においては、貴金属領域 4 1、固体電解質領域 4 2 及び混在領域 4 3 に比べて、気孔 4 4 が最も多く分布している。基準電極 4 の境界位置 4 0 1 付近には、混在領域 4 3 及び気孔 4 4 が多く形成されている。

[0039] 図 3～図 5 の S E M 写真に示すように、ポンプ電極 3 の切断面 X 1 においては、貴金属領域 3 1 は、切断面 X 1 における 0.5 μ m 角の範囲 P 1 内の全てが P t - A u 合金によって形成された部分を有している。固体電解質領域 3 2 は、切断面 X 1 における 0.5 μ m 角の範囲 P 2 内の全てが固体電解質によって形成された部分を有している。混在領域 3 3 は、切断面 X 1 における 0.5 μ m 角の範囲 P 3 内において、P t - A u 合金と固体電解質とを分ける境界線 E が複数存在する部分として形成されている。なお、範囲 P 1～P 3 は、2 μ m 角とすることもできる。

[0040] 図 7 および図 8 の S E M 写真に示すように、基準電極 4 の切断面 X 2 においては、貴金属領域 4 1 は、切断面 X 2 における 0.5 μ m 角の範囲 P 1 内の全てが P t によって形成された部分を有している。固体電解質領域 3 2 は、切断面 X 2 における 0.5 μ m 角の範囲 P 2 内の全てが固体電解質によって形成された部分を有している。混在領域 3 3 は、切断面 X 2 における 0.5 μ m 角の範囲 P 3 内において、P t と固体電解質とを分ける境界線が複数

存在する部分として形成されている。なお、範囲P 1～P 3は、 $2\mu\text{m}$ 角とすることもでき、任意の形状の $0.1\mu\text{m}^2$ の範囲とすることもできる。

[0041] 図3のSEM写真に示すように、ポンプ電極3の切断面X 1において、気孔3 4には、ポンプ電極3の表面から陥没して形成された開口形状の開放気孔3 4 Aと、ポンプ電極3の内部に形成された閉口形状の独立気孔3 4 Bとがある。気孔3 4は、三次元的に連続して形成されており、独立気孔3 4 Bは、切断面X 1が異なれば、開放気孔3 4 Aとなっていることがある。ポンプ電極3における気孔3 4は、ポンプ電極3の全体の体積における20～50%の体積を占めている。言い換えれば、ポンプ電極3の全体における気孔率は20～50%である。ポンプ電極3の表面位置3 0 2は、複雑な凹凸形状に形成されている。ポンプ電極3の表面位置3 0 2には、開放気孔3 4 Aが多く存在し、被測定ガスGは、開放気孔3 4 Aを介して混在領域3 3におけるPt-Au合金及び固体電解質と接触することができる。

[0042] 図7のSEM写真に示すように、基準電極4の切断面X 2において、気孔4 4には、基準電極4の表面から陥没して形成された開口形状の開放気孔4 4 Aと、基準電極4の内部に形成された閉口形状の独立気孔4 4 Bとがある。気孔3 4は、三次元的に連続して形成されており、独立気孔4 4 Bは、切断面X 2が異なれば、開放気孔4 4 Aとなっていることがある。基準電極4における気孔4 4は、基準電極4の全体の体積における20～60%の体積を占めている。言い換えれば、基準電極4の全体における気孔率は20～60%である。基準電極4の表面位置4 0 2は、複雑な凹凸形状に形成されている。基準電極4の表面位置4 0 2にも、開放気孔4 4 Aが多く存在し、基準ガスAは、開放気孔4 4 Aを介して混在領域4 3におけるPt及び固体電解質と接触することができる。

[0043] 次に、本実施形態に係るポンプ電極3及び基準電極4の作用効果について説明する。ガスセンサのポンプ電極3においては、ポンプ電極3を厚み方向Tに沿って切断した切断面X 1において、貴金属領域3 1と固体電解質領域3 2と混在領域3 3と気孔3 4とが存在している。そして、混在領域3 3は

、切断面X1における、気孔34を除く部分の全体における30～90%の範囲を占めている。これにより、混在領域33が、ポンプ電極3の広い範囲にわたって分布し、混在領域33と被測定ガスGとが接触する部分を増やすことができる。

[0044] また、混在領域33の少なくとも一部は、ポンプ電極3における境界位置301から表面位置302まで分布している。これにより、被測定ガスGが、ポンプ電極3の厚み方向Tにおけるどの位置においても混在領域33と接触できるようになる。また、ポンプ電極3の切断面X1においては、気孔34が混在領域33に隣接して形成されている。これにより、気孔34内に流入する被測定ガスGが混在領域33に接触することができ、混在領域33における貴金属及び固体電解質と被測定ガスGとの三相界面を効果的に増やすことができる。

[0045] ガスセンサの基準電極4においては、基準電極4を厚み方向Tに沿って切断した切断面X2において、貴金属領域41と固体電解質領域42と混在領域43と気孔44とが存在している。そして、混在領域43は、切断面X2における、気孔44を除く部分の全体における30～90%の範囲を占めている。これにより、混在領域43が、基準電極4の広い範囲にわたって分布し、混在領域43と基準ガスAとが接触する部分を増やすことができる。

[0046] また、混在領域43の少なくとも一部は、基準電極4における境界位置401から表面位置402まで分布している。これにより、基準ガスAが、基準電極4の厚み方向Tにおけるどの位置においても混在領域43と接触できるようになる。また、基準電極4の切断面X2においては、気孔44が混在領域43に隣接して形成されている。これにより、気孔44内に流入する基準ガスAが混在領域43に接触することができ、混在領域43における貴金属及び固体電解質と基準ガスAとの三相界面を効果的に増やすことができる。

[0047] それ故、本実施形態に係るガスセンサのポンプ電極3によれば、貴金属と固体電解質とが混ざり合った混在領域33と、被測定ガスGが流入する気孔

3 4 とが適切な割合で効果的に形成される。また、本実施形態に係るガスセンサの基準電極 4 によれば、貴金属と固体電解質とが混ざり合った混在領域 4 3 と、基準ガス A が流入する気孔 4 4 とが適切な割合で効果的に形成される。そして、本形態のガスセンサによれば、ポンプ電極 3 及び基準電極 4 における酸素分解活性をより効果的に高めることができる。

[0048] (確認試験)

本確認試験においては、ポンプ電極 3 及び基準電極 4 による酸素分解能力を評価するために、この酸素分解能力によって影響を受ける、センサ電流検出手段 7 2 における酸素イオン電流 I の変化率（出力電流変化率） α を確認した。出力電流変化率 α は、ガスセンサによる被測定ガス G 中の NO_x 濃度の検出精度を左右する値であり、ポンプ電極 3 及び基準電極 4 による酸素分解能力が向上すれば、出力電流変化率 α が小さくなる。

[0049] 図 9 のグラフに示すように、出力電流変化率 α は、酸素分解能力の変動に応じて、ポンプ電極 3 と基準電極 4 との間に印加される電圧 V に変動が生じたときに、センサ電流検出手段 7 2 によって検出される酸素イオン電流 I の変化率として示される。この出力電流変化率 α は、ポンプ電極 3 及び基準電極 4 によって酸素が排出された被測定ガス G 中の残留酸素量の変動によって変動する。出力電流変化率 α は、センサ電流検出手段 7 2 によって検出される酸素イオン電流 I の変動量 ΔI として、 $\alpha = \Delta I / (2 \cdot I) \times 100$ (%) として表される。

[0050] 図 10 は、ポンプ電極 3 における混在領域 3 3 の分布範囲（切断面 X 1 における、気孔 3 4 を除く部分の全体における分布範囲）(%) と、出力電流変化率 α (%) との関係を示すグラフである。図 10 のグラフに示すように、ポンプ電極 3 における混在領域 3 3 の分布範囲が、30% 以上である場合には、出力電流変化率 α が小さな値に維持される。一方、ポンプ電極 3 における混在領域 3 3 の分布範囲が、30% 未満に小さくなるに従って、出力電流変化率 α が大きくなる傾向にある。そのため、ポンプ電極 3 における混在領域 3 3 の分布範囲を 30% 以上とすることにより、出力電流変化率 α と関

連する、ポンプ電極 3 の酸素分解能力を向上させることができることが確認できた。

[0051] 図 1 1 は、基準電極 4 における混在領域 4 3 の分布範囲（切断面 X 2 における、気孔 4 4 を除く部分の全体における分布範囲）（％）と、出力電流変化率 α （％）との関係を示すグラフである。図 1 0 のグラフに示すように、基準電極 4 における混在領域 4 3 の分布範囲が、30％以上である場合には、出力電流変化率 α が小さな値に維持される。一方、基準電極 4 における混在領域 4 3 の分布範囲が、30％未満に小さくなるに従って、出力電流変化率 α が大きくなる傾向にある。そのため、基準電極 4 における混在領域 4 3 の分布範囲を 30％以上とすることにより、出力電流変化率 α と関連する、基準電極 4 の酸素分解能力を向上させることができることが確認できた。

[0052] 図 1 2 は、ポンプ電極 3 の気孔率（ポンプ電極 3 の全体に対して気孔 3 4 が占める体積）（体積％）と、出力電流変化率 α （％）との関係を示すグラフである。ポンプ電極 3 の気孔率は、集束イオンビーム（FIB）装置によって切断した複数の切断面のそれぞれを、走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察して求めた。この気孔率は、FIB-SEM法と呼ばれる立体的な構造の解析方法に基づいて求めた。図 1 2 のグラフに示すように、ポンプ電極 3 の気孔率が 20～50 体積％である場合には、電流変化率 α が小さな値に維持される。一方、ポンプ電極 3 の気孔率が 20 体積％未満に小さくなるに従って、出力電流変化率 α が大きくなる傾向にある。また、ポンプ電極 3 の気孔率が 50 体積％超過に大きくなるに従って、出力電流変化率 α が大きくなる傾向にある。なお、気孔率が 80 体積％超過になると導通不良を生じる。そのため、ポンプ電極 3 の気孔率を 20～50 体積％とすることにより、出力電流変化率 α と関連する、ポンプ電極 3 の酸素分解能力を向上させることができることが確認できた。

[0053] 図 1 3 は、基準電極 4 の気孔率（基準電極 4 の全体に対して気孔 4 4 が占める体積）（体積％）と、出力電流変化率 α （％）との関係を示すグラフである。基準電極 4 の気孔率は、ポンプ電極 3 の気孔率と同様にして求めた。

図13のグラフに示すように、基準電極4の気孔率が20～60体積%である場合には、電流変化率 α が小さな値に維持される。一方、基準電極4の気孔率が20体積%未満に小さくなるに従って、出力電流変化率 α が大きくなる傾向にある。また、基準電極4の気孔率が60体積%超過に大きくなるに従って、出力電流変化率 α が大きくなる傾向にある。なお、気孔率が80体積%超過になると導通不良を生じる。そのため、基準電極4の気孔率を20～60体積%とすることにより、出力電流変化率 α と関連する、基準電極4の酸素分解能力を向上させることができることが確認できた。

符号の説明

[0054] 1 ガスセンサ素子、2 固体電解質体、201 ガス側表面、202 基準側表面、3 ポンプ電極、4 基準電極、301 境界位置（第1の境界位置）、401 境界位置（第2の境界位置）、302 ポンプ電極の表面位置、402 基準電極の表面位置、31 貴金属領域（第1の貴金属領域）、41 貴金属領域（第2の貴金属領域）、32 固体電解質領域（第1の固体電解質領域）、42 固体電解質領域（第2の固体電解質領域）、33 混在領域（第1の混在領域）、43 混在領域（第2の混在領域）、34 気孔（第1の気孔）、44 気孔（第2の気孔）、X1 切断面（ポンプ電極の切断面）、X2 切断面（基準電極の切断面）、G 被測定ガス、A 基準ガス、T 厚み方向。

請求の範囲

[請求項1] 酸素イオン伝導性を有する固体電解質体（２）における、被測定ガス（Ｇ）に晒されるガス側表面（２０１）に設けられ、通電によって、被測定ガス（Ｇ）中の酸素を、酸素イオンとして上記固体電解質体（２）を通過させて、上記ガス側表面（２０１）とは反対側の基準側表面（２０２）へ排出するためのポンプ電極（３）であって、

当該ポンプ電極（３）は、Pt-Au合金と、上記固体電解質体（２）を構成するセラミック材料と同種のセラミック材料からなる固体電解質とを含有しており、

上記ポンプ電極（３）を厚み方向（Ｔ）に沿って切断したポンプ電極の切断面（Ｘ１）においては、上記Pt-Au合金が塊状に集まった第１の貴金属領域（３１）と、上記固体電解質が塊状に集まった第１の固体電解質領域（３２）と、上記Pt-Au合金と上記固体電解質とが分布する第１の混在領域（３３）と、第１の気孔（３４）とが存在しており、

上記第１の混在領域（３３）は、上記ポンプ電極の切断面（Ｘ１）における、上記第１の気孔（３４）を除く部分の全体の面積における３０～９０％の範囲を占めており、

上記第１の気孔（３４）は、上記第１の混在領域（３３）に隣接して形成されている、ことを特徴とするガスセンサのポンプ電極（３）

。

[請求項2] 上記第１の貴金属領域（３１）は、上記ポンプ電極の切断面（Ｘ１）における０．５μm角の範囲（Ｐ１）内の全てが上記Pt-Au合金によって形成された部分を有しており、上記第１の固体電解質領域（３２）は、上記ポンプ電極の切断面（Ｘ１）における０．５μm角の範囲（Ｐ２）内の全てが上記固体電解質によって形成された部分を有しており、上記第１の混在領域（３３）は、上記第１の貴金属領域（３１）及び上記第１の固体電解質領域（３２）を除いて、上記ポン

プ電極の切断面（X 1）における $0.5\mu\text{m}$ 角の範囲（P 3）内が上記Pt-Au合金と上記固体電解質とを含む部分を有している、ことを特徴とする請求項1に記載のガスセンサのポンプ電極（3）。

[請求項3] 上記第1の混在領域（33）の少なくとも一部は、上記ポンプ電極（3）における、上記固体電解質体（2）の上記ガス側表面（201）に隣接する第1の境界位置（301）から、上記ポンプ電極（3）の表面位置（302）までつながっている、ことを特徴とする請求項1又は2に記載のガスセンサのポンプ電極（3）。

[請求項4] 上記ポンプ電極（3）の切断面（X 1）における、上記固体電解質体（2）の上記ガス側表面（201）に隣接する第1の境界位置（301）付近においては、上記第1の貴金属領域（31）、上記第1の固体電解質領域（32）及び上記第1の気孔（34）に比べて、上記第1の混在領域（33）が最も多く分布している、ことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のガスセンサのポンプ電極（3）。

[請求項5] 上記第1の気孔（34）は、上記ポンプ電極（3）の全体の体積における20～50%の体積を占めている、ことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のガスセンサのポンプ電極（3）。

[請求項6] 酸素イオン伝導性を有する固体電解質体（2）における、基準ガス（A）に曝される基準側表面（202）に設けられ、通電によって、上記基準側表面（202）とは反対側のガス側表面（201）に曝される被測定ガス（G）中の酸素を、酸素イオンとして上記固体電解質体（2）を通過させて上記基準側表面（202）へ排出するための基準電極（4）であって、当該基準電極（4）は、Ptと、上記固体電解質体（2）を構成するセラミック材料と同種のセラミック材料からなる固体電解質とを含有しており、

上記基準電極（4）を厚み方向（T）に沿って切断した基準電極の切断面（X 2）においては、上記Ptが塊状に集まった第2の貴金属

領域（４１）と、上記固体電解質が塊状に集まった第２の固体電解質領域（４２）と、上記 Pt と上記固体電解質とが分布する第２の混在領域（４３）と、第２の気孔（４４）とが存在しており、

上記第２の混在領域（４３）は、上記基準電極の切断面（Ｘ２）における、上記第２の気孔（４４）を除く部分の全体の面積における３０～９０％の範囲を占めており、

上記第２の気孔（４４）は、上記第２の混在領域（４３）に隣接して形成されている、ことを特徴とするガスセンサの基準電極（４）。

[請求項7]

上記第２の貴金属領域（４１）は、上記基準電極の切断面（Ｘ２）における０．５μm角の範囲（Ｐ１）内の全てが上記 Pt によって形成された部分を有しており、

上記第２の固体電解質領域（４２）は、上記基準電極の切断面（Ｘ２）における０．５μm角の範囲（Ｐ２）内の全てが上記固体電解質によって形成された部分を有しており、

上記第２の混在領域（４３）は、上記第２の貴金属領域（４１）及び上記第２の固体電解質領域（４２）を除いて、上記基準電極の切断面（Ｘ２）における０．５μm角の範囲（Ｐ３）内が上記 Pt と上記固体電解質とを含む部分を有している、ことを特徴とする請求項６に記載のガスセンサの基準電極（４）。

[請求項8]

上記第２の混在領域（４３）の少なくとも一部は、上記基準電極（４）における、上記固体電解質体（２）の上記基準側表面（２０２）に隣接する第２の境界位置（４０１）から、上記基準電極（４）の表面位置（４０２）まで分布している、ことを特徴とする請求項６又は７に記載のガスセンサの基準電極（４）。

[請求項9]

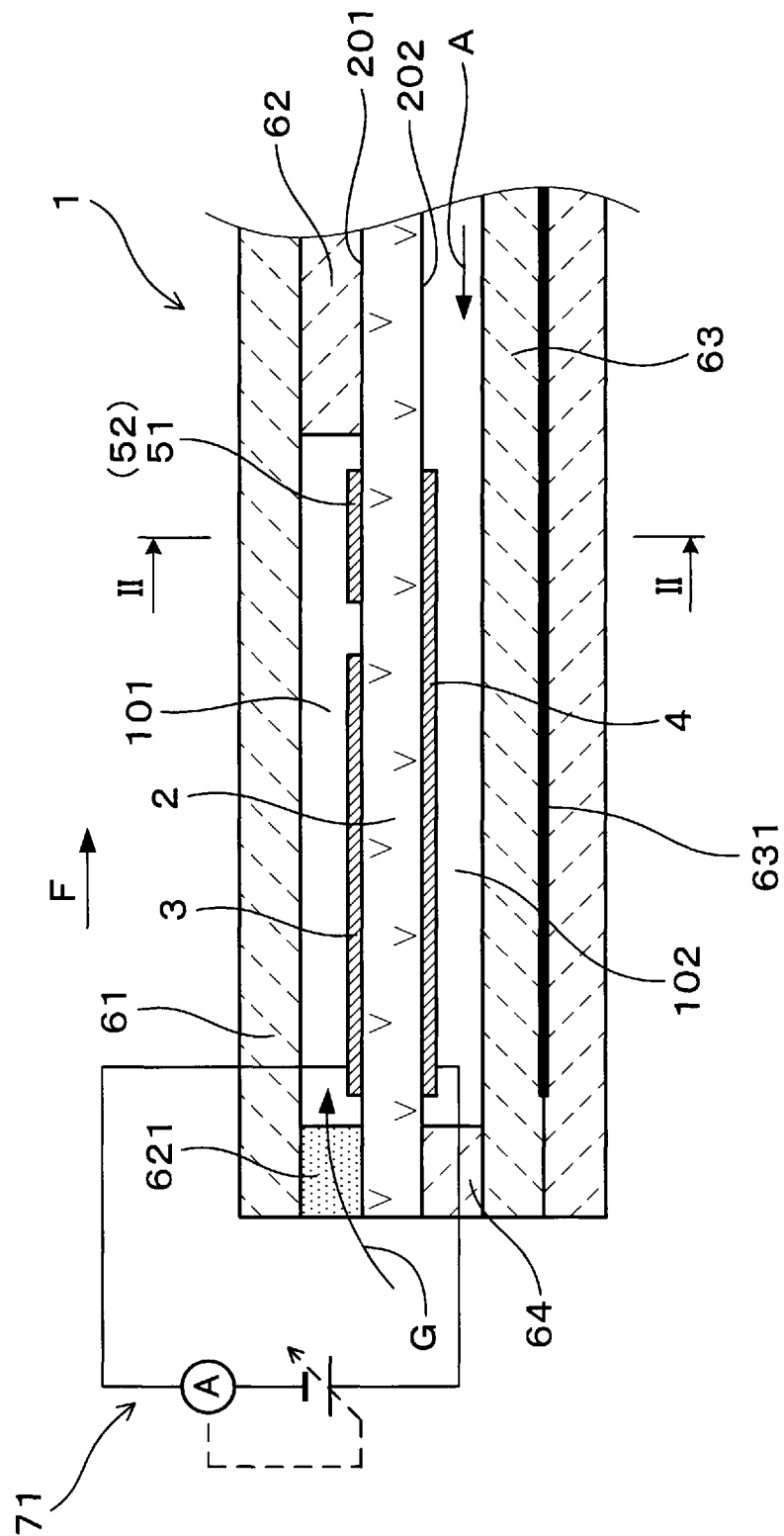
上記基準電極の切断面（Ｘ２）における、上記固体電解質体（２）の上記基準側表面（２０２）に隣接する第２の境界位置（４０１）付近においては、上記第２の貴金属領域（４１）、上記第２の固体電解質領域（４２）及び上記第２の混在領域（４３）に比べて、上記第２

の気孔（４４）が最も多く分布している、ことを特徴とする請求項６～８のいずれか一項に記載のガスセンサの基準電極（４）。

[請求項１０] 上記第２の気孔（４４）は、上記基準電極（４）の全体の体積における２０～６０％の体積を占めている、ことを特徴とする請求項６～９のいずれか一項に記載のガスセンサの基準電極（４）。

[請求項１１] 請求項１で規定の上記ポンプ電極（３）および請求項６で規定の上記基準電極（４）を備えたガスセンサ素子（１）。

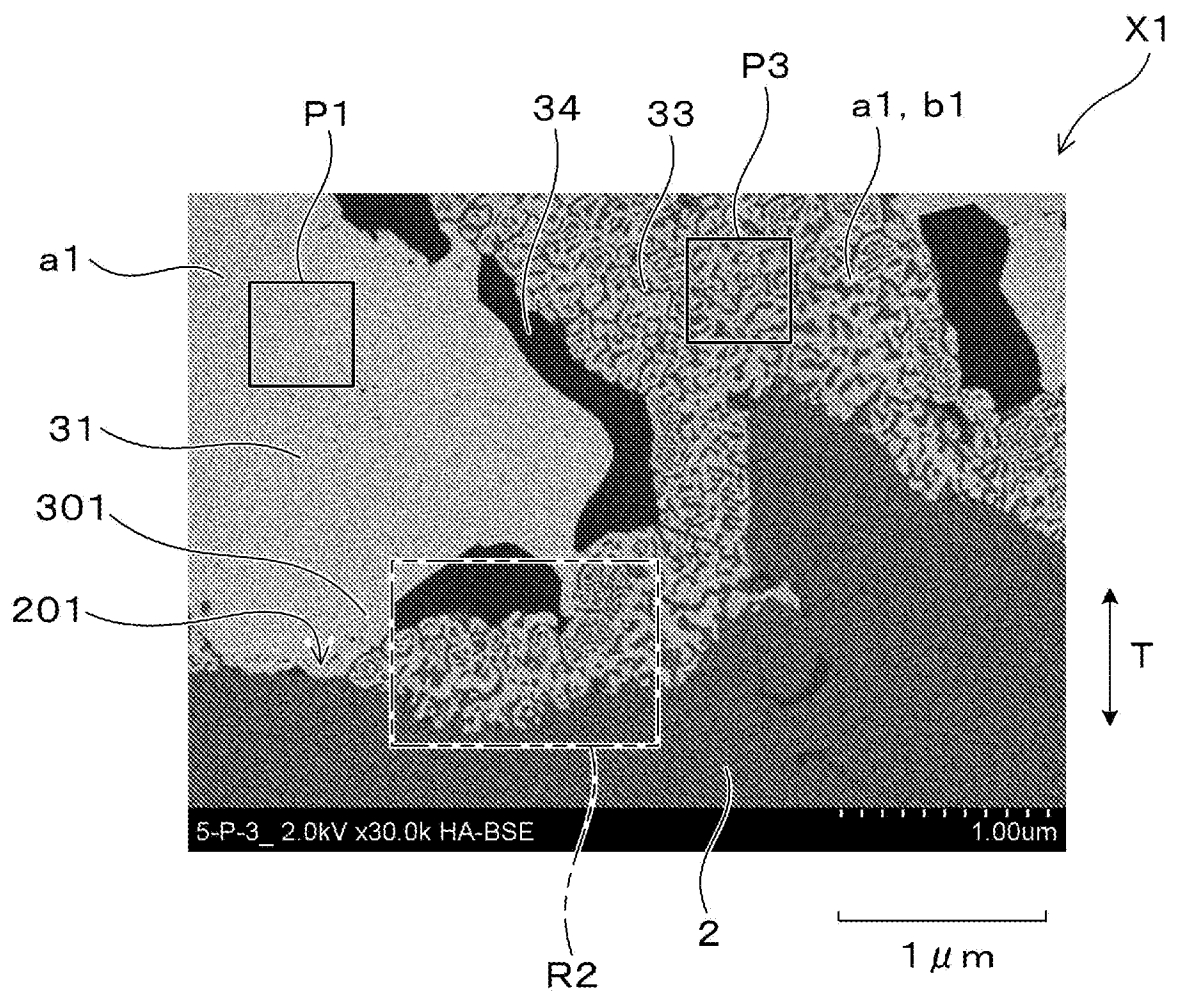
[図1]



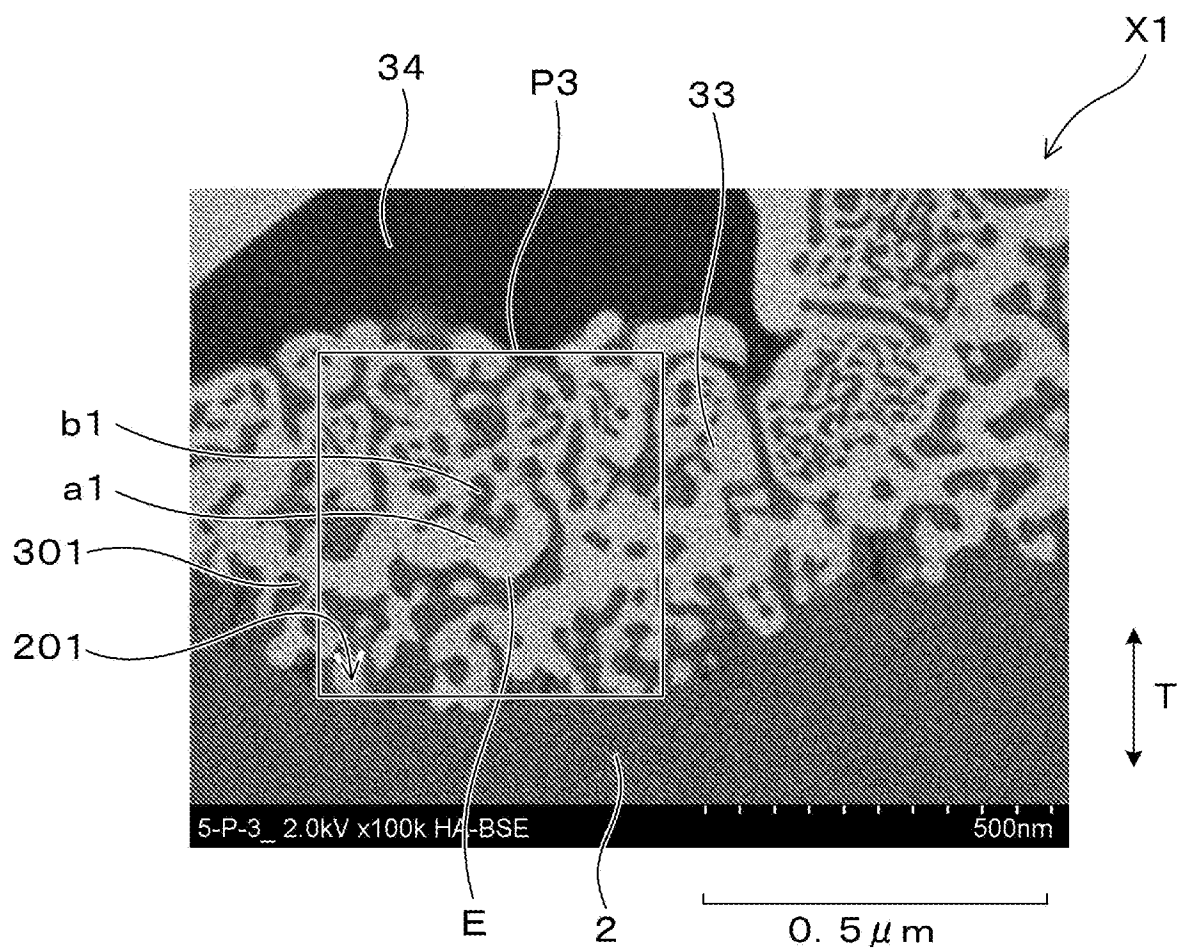
[illegible]

Figure 1 is a scanning electron micrograph (SEM) showing a cross-section of a semiconductor device. The image displays various layers and regions, labeled with reference numerals. At the top, a dark region is labeled 'G'. Below it, a light-colored region is labeled 'P2'. A dashed line labeled 'X1' indicates a cross-section. A region labeled '302' is shown with a small square inset. Below '302' is a region labeled '201'. A region labeled '301' is at the bottom. A region labeled '32' is on the left, and a region labeled 'b1' is on the right. A region labeled '31' is in the center, and a region labeled 'P1' is on the right. A region labeled 'a1' is on the right, and a region labeled 'P3' is on the right. A region labeled '33' is on the right. A region labeled '(34) 34A' is on the right, and a region labeled '(34) 34B' is on the right. A region labeled 'T' is on the right. A region labeled 'R1' is on the right. A scale bar at the bottom indicates 5.00 μm. The text '5-P-3_2.0kV x10.0k HA-BSE' is at the bottom left.

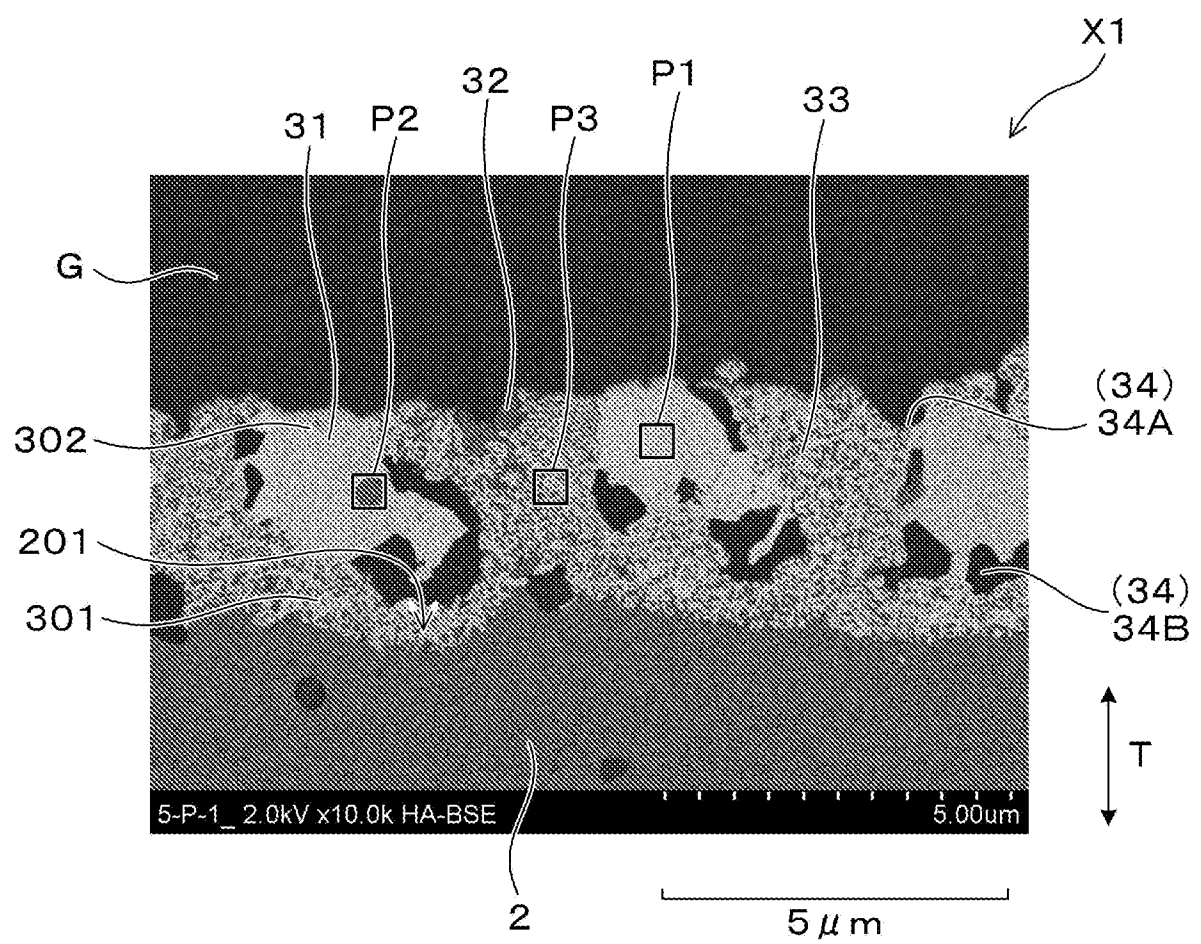
[図4]



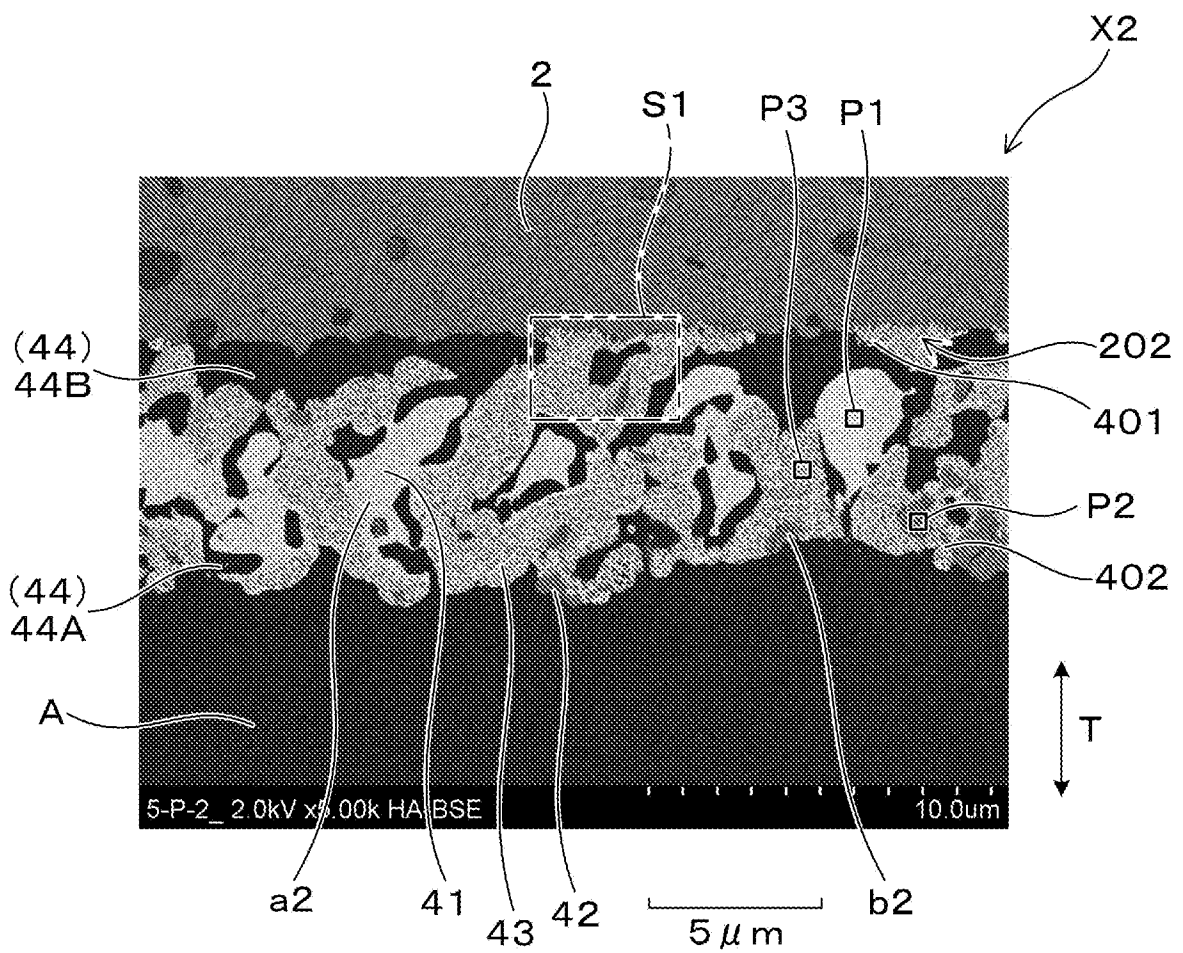
[図5]



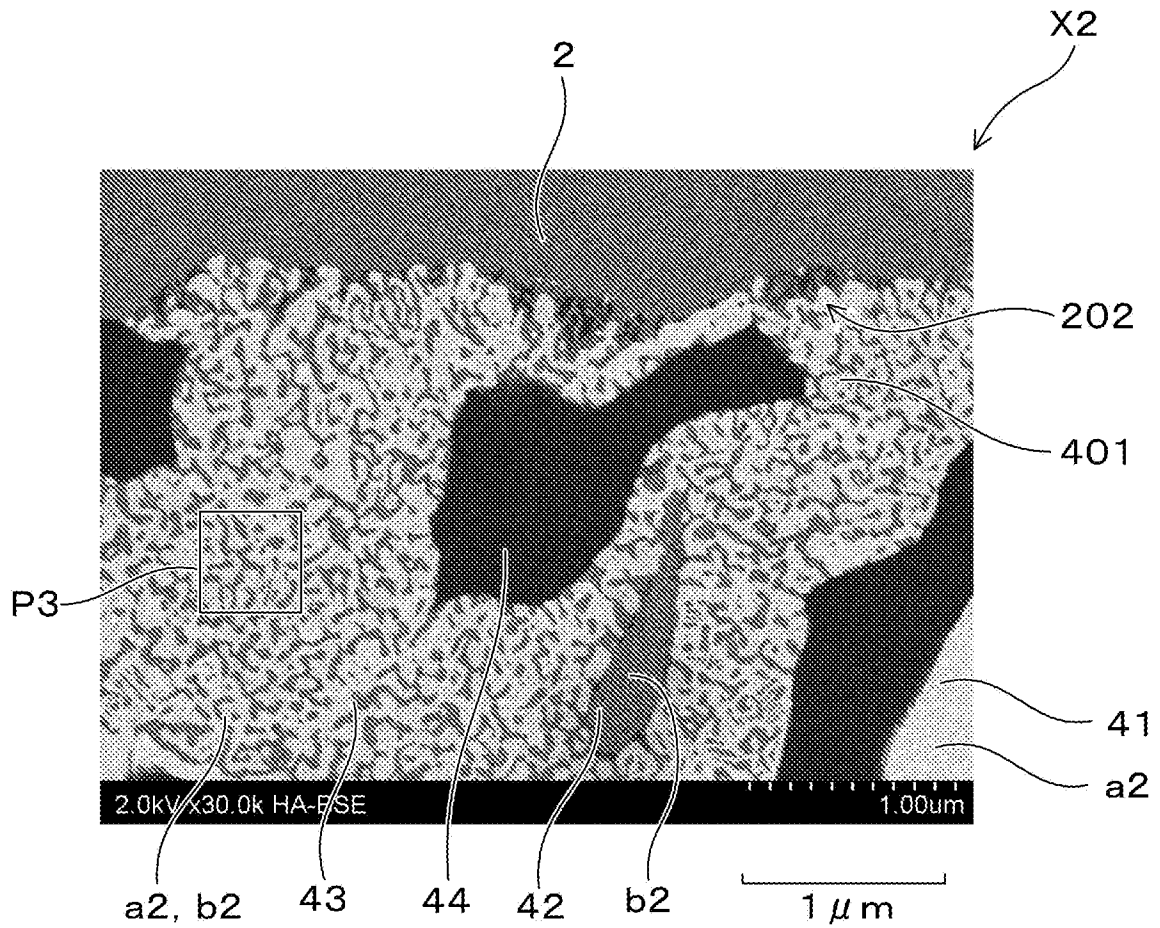
[図6]



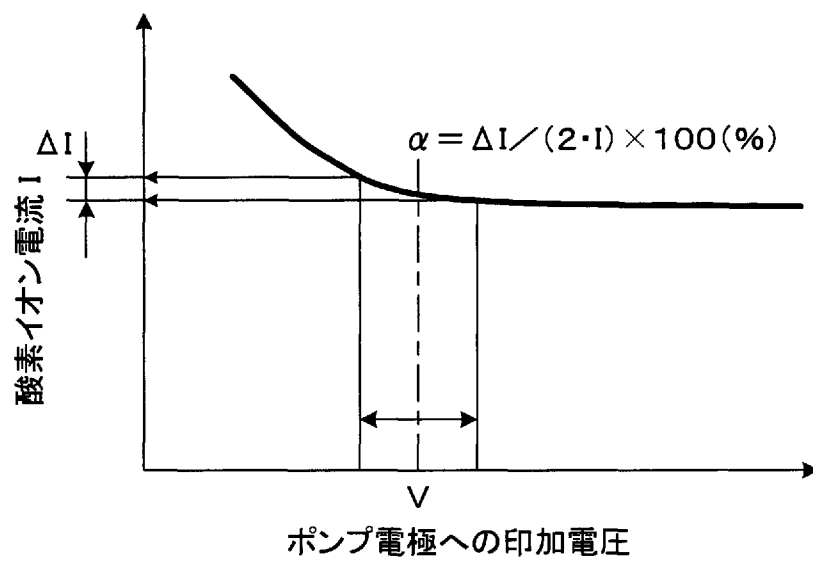
[図7]



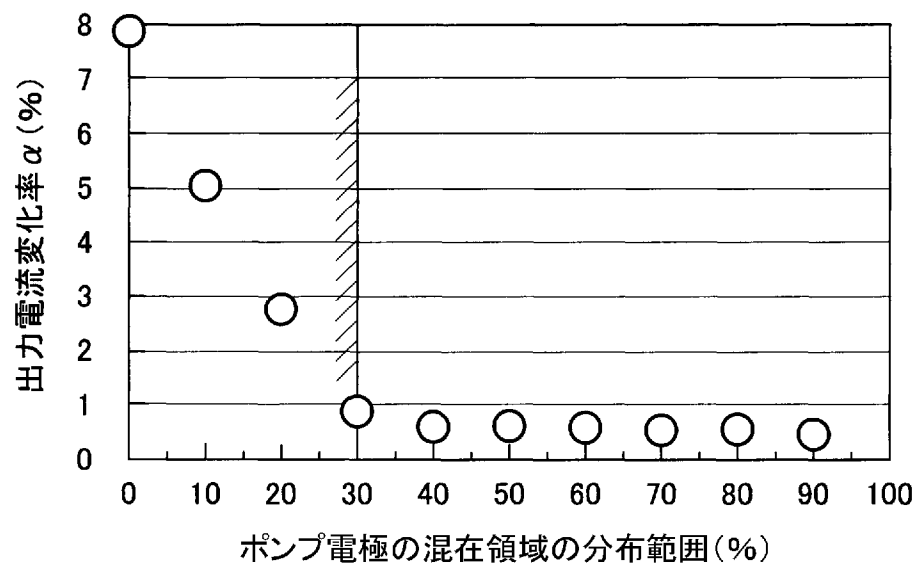
[図8]



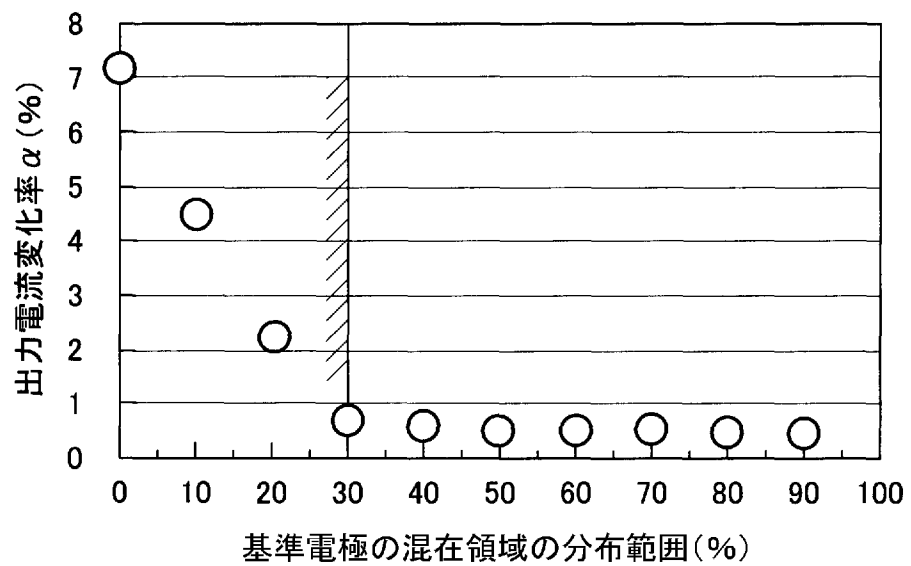
[図9]



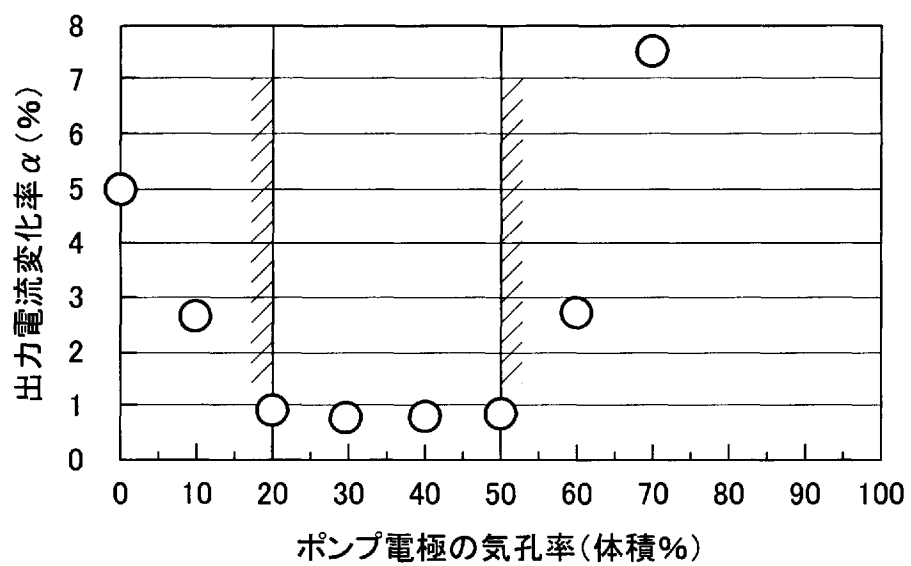
[図10]



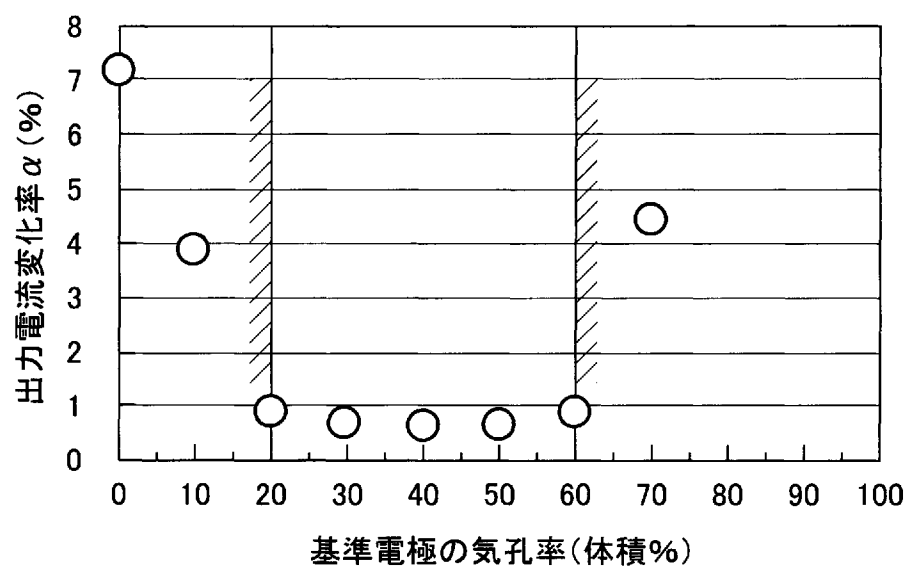
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N27/416(2006.01)i, G01N27/41(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) G01N27/416, G01N27/41, G01N27/419, G01N27/409 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 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.
A	JP 2014-122878 A (Denso Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0005] to [0014], [0033] to [0051]; fig. 1 to 6 & US 2015/0293051 A1 claims; paragraphs [0005] to [0015], [0048] to [0066]; fig. 1 to 6 & WO 2014/080867 A1	1-11
A	JP 2009-257826 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
☒ 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 29 August 2016 (29.08.16)		Date of mailing of the international search report 06 September 2016 (06.09.16)
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/JP2016/069745

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 2014-66547 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 April 2014 (17.04.2014), entire text; all drawings & US 2015/0241384 A1 & WO 2014/050624 A1 & EP 2902775 A1	1-11
A	WO 2013/088674 A1 (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), entire text; all drawings & US 2014/0311906 A1 & WO 2013/088674 A1	1-11
A	JP 2014-145607 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 August 2014 (14.08.2014), entire text; all drawings & US 2015/0353742 A1 & WO 2014/115867 A1 & EP 2950091 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N27/416(2006.01)i, G01N27/41(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. G01N27/416, G01N27/41, G01N27/419, G01N27/409

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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
A	JP 2014-122878 A (株式会社デンソー) 2014.07.03, 特許請求の範囲、[0005] - [0014]、[0033] - [0051]、第1 - 6図 & US 2015/0293051 A1, claims, [0005]-[0015], [0048]-[0066], Fig.1-6 & WO 2014/080867 A1	1-11
A	JP 2009-257826 A (日本特殊陶業株式会社) 2009.11.05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11

☒ 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
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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
「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

29.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

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

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

2 J

9218

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 2014-66547 A (田中貴金属工業株式会社) 2014. 04. 17, 全文、全図 & US 2015/0241384 A1 & WO 2014/050624 A1 & EP 2902775 A1	1-11
A	WO 2013/088674 A1 (日本特殊陶業株式会社) 2013. 06. 20, 全文、全図 & US 2014/0311906 A1 & WO 2013/088674 A1	1-11
A	JP 2014-145607 A (田中貴金属工業株式会社) 2014. 08. 14, 全文、全図 & US 2015/0353742 A1 & WO 2014/115867 A1 & EP 2950091 A1	1-11