

(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3月21日(21.03.2019)



(10) 国際公開番号

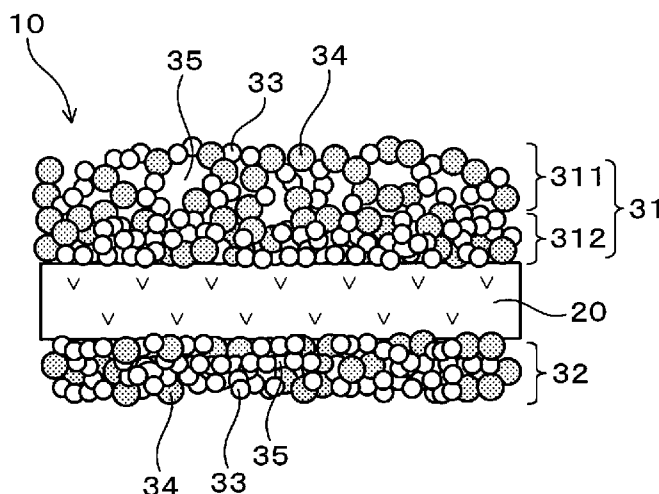
WO 2019/054255 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/032909
- (22) 国際出願日: 2018年9月5日(05.09.2018)
- (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 2017-178178 2017年9月15日(15.09.2017) 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).
- (72) 発明者: 池田 正俊 (IKEDA Masatoshi); 〒4700111 愛知県日進市米野木町南山500番地20 株式会社SOKEN内 Aichi (JP). 萩野 翔太 (HAGINO Shota); 〒4700111 愛知県日進市米野木町南山500番地20 株式会社SOKEN内 Aichi (JP). 行方 千賀 (NAMEKATA Chika); 〒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).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市名村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子およびガスセンサ

(図3)



(57) **Abstract:** This gas sensor element (10) comprises: a solid electrolyte body (20) which has oxygen ion conductivity; a measurement electrode (31) which is provided on one surface of the solid electrolyte body (20) and is exposed to a gas (G) to be measured; and a reference electrode (32) which is provided on the other surface of the solid electrolyte body (20) and is exposed to a reference gas (A). Both of the measurement electrode (31) and the reference electrode (32) are configured to contain noble metal particles (33), solid electrolyte particles (34) and pores (35). The measurement electrode (31) comprises: a surficial measurement electrode layer (311) which has a surface that serves as a contact surface to be in contact with the gas (G) to be measured; and an intermediate measurement electrode layer (312) which is arranged so as

(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, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

to be in contact with the solid electrolyte body (20)-side surface of the surficial measurement electrode layer (311). The porosity of the surficial measurement electrode layer (311) is higher than the porosity of the intermediate measurement electrode layer (312). A gas sensor (1) according to the present invention comprises this gas sensor element (10).

(57) 要約: ガスセンサ素子(10)は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体(20)と、固体電解質体(20)の一方面に設けられて測定ガス(G)に曝される測定電極(31)と、固体電解質体(20)の他方面に設けられて基準ガス(A)に曝される基準電極(32)とを有している。測定電極(31)、基準電極(32)は、いずれも、貴金属粒子(33)と、固体電解質粒子(34)と、気孔(35)とを含んで構成されている。測定電極(31)は、測定ガス(G)との接触面となる表面を備える表面測定電極層(311)と、表面測定電極層(311)の固体電解質体(20)側の面に接して配置された中間測定電極層(312)とを有している。表面測定電極層(311)の気孔率は、中間測定電極層(312)の気孔率よりも大きい。ガスセンサ(1)は、ガスセンサ素子(10)を有する。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ素子およびガスセンサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年9月15日に出願された日本出願番号2017-178178号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、ガスセンサ素子およびガスセンサに関する。

背景技術

[0003] 従来、内燃機関の排気管に配置されるガスセンサとしては、例えば、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体と、固体電解質体の一方面に設けられて測定ガスに曝される測定電極と、固体電解質体の他方面に設けられて基準ガスに曝される基準電極とを有するガスセンサ素子を有するガスセンサが知られている。ガスセンサ素子の電極は、一般に、Pt等の貴金属粒子と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子と、気孔とを含んで構成されている。

[0004] 先行する特許文献1には、ガスセンサの応答性を向上させるため、測定電極が、金属粒子とセラミック粒子の配合比率の異なる少なくとも2層の電極層からなり、この測定電極における最も表面側の電極層におけるセラミック粒子の含有量が、最も固体電解質基板側の電極層よりも多い構成とされたガスセンサ素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-114216号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、従来のガスセンサ素子における測定電極は、最も表面側の電極層におけるセラミック粒子の含有量が多くされており、金属粒子が少ない。そのため、従来のガスセンサ素子は、金属粒子とセラミックス粒子と気孔（ガス）とによる三相点が少なくなり、電極反応抵抗が高くなる。また、

上記測定電極において、気孔を増やすとガスとの反応性が向上して電極反応抵抗は低下するが、電極比抵抗が増加する。また、上記測定電極において、気孔を少なくすると電極比抵抗は低下するが、ガスとの反応性が低下して電極反応抵抗が増加する。

[0007] 本開示は、電極反応抵抗を低下させることができ、電極比抵抗の増加を抑制することができるガスセンサ素子、ガスセンサを提供することを目的とする。

[0008] 本開示の一態様は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体と、上記固体電解質体の一方面に設けられて測定ガスに曝される測定電極と、上記固体電解質体の他方面に設けられて基準ガスに曝される基準電極とを有しており、

上記測定電極および上記基準電極は、いずれも、貴金属粒子と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子と、気孔とを含んで構成されており、

上記測定電極は、

上記測定ガスとの接触面となる表面を備える表面測定電極層と、上記表面測定電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間測定電極層と、を有しており、

上記表面測定電極層の気孔率は、上記中間測定電極層の気孔率よりも大きい、ガスセンサ素子にある。

[0009] 本開示の他の態様は、上記ガスセンサ素子を有するガスセンサにある。

[0010] 上記ガスセンサ素子は、上記構成を有している。そのため、上記ガスセンサ素子は、測定ガスとの接触面となる表面を備える気孔率の大きな表面測定電極層により、貴金属粒子の表面と固体電解質粒子の表面と気孔との交わり点である三相点が増加し、測定ガスの反応性が向上して電極反応抵抗を低下させることができる。また、上記ガスセンサ素子は、表面測定電極層よりも気孔率の小さな固体電解質体側の中間測定電極層により、電極導電性が確保され、電極比抵抗の増加を抑制することができる。

[0011] 上記ガスセンサは、上記ガスセンサ素子を有しているので、低温における電極活性が高く、センサの低温作動化に有利である。

[0012] なお、請求の範囲に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本開示の技術的範囲を限定するものではない。

図面の簡単な説明

[0013] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、
[図1]図1は、実施形態1のガスセンサ素子を有する実施形態1のガスセンサの断面図であり、
[図2]図2は、実施形態1のガスセンサが有する実施形態1のガスセンサ素子を、その長手方向に直交する方向で切断したときの断面図であり、
[図3]図3は、実施形態1のガスセンサ素子が有する測定電極および基準電極の微構造を模式的に示した説明図であり、
[図4]図4は、実施形態2のガスセンサ素子が有する測定電極および基準電極の微構造を模式的に示した説明図であり、
[図5]図5は、実施形態3のガスセンサ素子が有する測定電極および基準電極の微構造を模式的に示した説明図であり、
[図6]図6は、実験例1における、試料1のガスセンサ素子における測定電極の微構造を示した走査型電子顕微鏡による反射電子像であり、
[図7]図7は、実験例1における、試料1Cのガスセンサ素子における測定電極の微構造を示した走査型電子顕微鏡による反射電子像であり、
[図8]図8は、実験例1における、測定電極の反射電子像を、輝度分布にて、貴金属粒子領域、固体電解質粒子領域、気孔領域の各領域に分離した一例であり、
[図9]図9は、実験例1における、表面測定電極層の気孔率を算出する際における気孔領域の画像の一例であり、
[図10]図10は、実験例1における、電極反応抵抗を求める際のC o l e - C o l e プロットの模式的な説明図であり、
[図11]図11は、実験例1における、センサ温度(℃)と電極反応抵抗(Ω

）との関係を示したグラフであり、

[図12]図12は、実験例2における、表面測定電極層の気孔率（％）と電極反応抵抗（ Ω ）との関係を示したグラフであり、

[図13]図13は、実験例3における、中間測定電極層の気孔率（％）と電極比抵抗（ Ω ）との関係を示したグラフであり、

[図14]図14は、実験例4における、試料1のガスセンサの印加電圧（V）とセンサ電流（mA）との関係を示したグラフであり、

[図15]図15は、実験例4における、試料1Cのガスセンサの印加電圧（V）とセンサ電流（mA）との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0014]（実施形態1）

実施形態1のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図1～図3を用いて説明する。図3に例示されるように、本実施形態のガスセンサ素子10は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体20と、固体電解質体20の一方面に設けられて測定ガスGに曝される測定電極31と、固体電解質体20の他方面に設けられて基準ガスAに曝される基準電極32とを有している。測定電極31および基準電極32は、いずれも、貴金属粒子33と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子34と、気孔35とを含んで構成されている。また、図1、図2に例示されるように、本実施形態のガスセンサ1は、本実施形態のガスセンサ素子10を有している。以下、詳説する。

[0015] 図1および図2に示されるように、ガスセンサ1は、内燃機関から排気される排ガスを測定ガスGとし、大気を基準ガスAとして、測定ガスG中の酸素濃度、特定ガス成分濃度等を測定する排気系センサである。本実施形態において、ガスセンサ1は、具体的には、内燃機関としてのエンジンの排気管に配置され、排気管を通過する排ガスを測定ガスGとするとともに、大気を基準ガスAとして、測定ガスGの酸素濃度を求め、この酸素濃度に基づいてエンジンにおけるA/F（空燃比）を求めるA/Fセンサである。ガスセンサ1は、より具体的には、測定ガスGの拡散律速に基づく限界電流特性を利

用して、エンジンの空燃比を定量的に求めるA/Fセンサとすることができる。また、ガスセンサ1は、エンジンにおける燃料と空気との混合比である空燃比が、理論空燃比に対して燃料過剰なリッチ状態にあるか空気過剰なリーン状態にあるかを検出する濃淡電池式のものとすることもできる。また、ガスセンサ1は、A/Fセンサ以外のガスセンサとして構成することもできる。つまり、貴金属粒子と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子と、気孔とを含む電極を有するガスセンサ素子を備えるガスセンサであれば、本実施形態のガスセンサ素子10を適用することができる。

[0016] 本実施形態では、具体的には、ガスセンサ1は、ガスセンサ素子10と、ガスセンサ素子10を保持する絶縁碍子62と、絶縁碍子62を保持するハウジング61と、ハウジング61に保持された内側カバー7および外側カバー8とを備えている。ガスセンサ素子10は、絶縁碍子62から突出する突出部11を有している。内側カバー7および外側カバー8は、ガスセンサ素子10の突出部11を覆っている。突出部11には、測定ガスGが取り込まれて、測定ガスGにおける酸素濃度が測定されるガス測定部12が設けられている。内側カバー7には、測定ガスGが通過する内側通過孔711、721が形成され、外側カバー8には、測定ガスGが通過する外側通過孔811、821が形成されている。なお、内側カバー7および外側カバー8の二重の保護カバーを用いる代わりに、一重の保護カバーを用いることもできる。また、内側通過孔711、721、外側通過孔811、821の配置は、特に限定されない。

[0017] 図2に示されるように、ガス測定部12は、測定ガスGが導入される導入部13と、固体電解質体20の一方面に設けられて測定ガスGに晒される測定電極31と、固体電解質体20の他方面に設けられて基準ガスAに晒される基準電極32と、測定電極31と基準電極32とに挟まれる固体電解質体20の一部とを有している。ガスセンサ素子10における固体電解質体20には、固体電解質体20、測定電極31および基準電極32を加熱して活性化させるためのヒータ5が積層されている。

[0018] 固体電解質体20の一方面には、測定ガスGが導入される測定ガス室41が形成されており、測定電極31は測定ガス室41に配置されている。測定ガス室41は、絶縁体43、および測定ガスGを所定の拡散速度で通過させる拡散抵抗層44によって囲まれて形成されている。固体電解質体20の他方面には、基準ガスAが導入される基準ガス室42が形成されており、基準電極32は基準ガス室42に配置されている。固体電解質体20に積層されたヒータ5は、通電によって発熱する発熱体52と、発熱体52を埋設するセラミック基板51とによって形成されている。基準ガス室42は、セラミック基板51によって囲まれて形成されている。固体電解質体20は、板形状を呈しており、希土類金属元素またはアルカリ土類金属元素を含む安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニアなどの固体電解質より構成されている。本実施形態では、固体電解質体20は、具体的には、イットリア部分安定化ジルコニアより構成することができる。

[0019] ここで、図3に例示されるように、測定電極31および基準電極32は、いずれも、貴金属粒子33と、固体電解質粒子34と、気孔35とを含んで構成されている。

[0020] 貴金属粒子33を構成する貴金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Au、Ag、これらの合金などを例示することができる。貴金属粒子33を構成する貴金属は、好ましくは、Pt、または、Ptと、Rh、Pd、Au、および、Agからなる群より選択される少なくとも1種との合金などを用いることができる。この構成によれば、電極の触媒活性に優れるため、低温作動時における電極反応抵抗の向上に有利である。また、固体電解質粒子34を構成する固体電解質としては、上述した固体電解質などを例示することができる。本実施形態では、具体的には、貴金属粒子33は、Pt粒子、Pt合金粒子とすることができ、固体電解質粒子34は、イットリア安定化ジルコニア粒子等のジルコニア系固体電解質粒子とすることができる。

[0021] なお、貴金属粒子33の表面と固体電解質粒子34の表面と気孔35（気

孔 3 5 内のガス) との交わり点が、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と気孔 3 5 (気孔 3 5 内のガス) とによる三相点 (不図示) とされる。また、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 との質量比は、例えば、9 0 : 1 0 ~ 6 0 : 4 0 の範囲内とすることができる。

[0022] 測定電極 3 1 は、図 3 に示されるように、測定ガス G との接触面となる表面を備える表面測定電極層 3 1 1 と、表面測定電極層 3 1 1 の固体電解質体 2 0 側の面に接して配置された中間測定電極層 3 1 2 とを有している。なお、図 1 および図 2 では、測定電極 3 1 の詳細な積層構造は省略されている。また、本実施形態では、中間測定電極層 3 1 2 が、1 層 (単層) から構成されている例が示されている。

[0023] ガスセンサ素子 1 0 において、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率は、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率よりも大きくされている。各気孔率の大小関係は、電極表面に垂直な断面を走査型電子顕微鏡 (S E M) にて観察することによって把握することができる。

[0024] 具体的には、S E M にて、測定電極 3 1 の表面に垂直な断面の反射電子像を得る。次いで、得られた反射電子像を、画像解析ソフト (三谷商事社製、「W i n R O O F」) を用い、輝度分布にて、貴金属粒子領域、固体電解質粒子領域、気孔領域の各領域に分ける。次いで、気孔領域の画像について、表面測定電極層 3 1 1 における解析領域全体の面積、表面測定電極層 3 1 1 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積を求める。次いで、 $100 \times \frac{\text{表面測定電極層 3 1 1 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積}}{\text{表面測定電極層 3 1 1 における解析領域全体の面積}}$ の式により、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率 (%) を算出する。同様に、気孔領域の画像について、中間測定電極層 3 1 2 における解析領域全体の面積、中間測定電極層 3 1 2 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積を求める。次いで、 $100 \times \frac{\text{中間測定電極層 3 1 2 における解析領域内の気孔 3 5 の総面積}}{\text{中間測定電極層 3 1 2 における解析領域全体の面積}}$ の式により、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率 (%) を算出する。これにより、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率 (%)、中

間測定電極層 3 1 2 の気孔率 (%) の大小関係を把握することができる。

[0025] なお、ガスセンサ素子 1 0 は、例えば、次のようにして得ることができる。固体電解質体 2 0 の一方面に、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と必要に応じて造孔剤とを含む中間測定電極層 3 1 2 用の混合物を塗布した後、さらに、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と必要に応じて造孔剤とを含む表面測定電極層 3 1 1 用の混合物を塗布する。この際、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率 < 表面測定電極層 3 1 1 の気孔率の関係を満たすようにするには、例えば、表面測定電極層 3 1 1 用の混合物に含まれる造孔剤の含有量を、中間測定電極層 3 1 2 用の混合物に含まれる造孔剤の含有量よりも多くすればよい。また例えば、表面測定電極層 3 1 1 用の混合物における貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 との混合比率、中間測定電極層 3 1 2 用の混合物における貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 との混合比率を調節してもよい。次いで、固体電解質体 2 0 の他方面に、貴金属粒子 3 3 と固体電解質粒子 3 4 と必要に応じて造孔剤とを含む基準電極 3 2 用の混合物を塗布する。次いで、これを焼成する。これによりガスセンサ素子 1 0 を得ることができる。

[0026] 本実施形態のガスセンサ素子 1 0 は、上記構成を有している。そのため、ガスセンサ素子 1 0 は、測定ガス G との接触面となる表面を備える気孔率の大きな表面測定電極層 3 1 1 により、貴金属粒子 3 3 の表面と固体電解質粒子 3 4 の表面と気孔 3 5 との交わり点である三相点が増加し、測定ガス G の反応性が向上して電極反応抵抗を低下させることができる。また、ガスセンサ素子 1 0 は、表面測定電極層 3 1 1 よりも気孔率の小さな固体電解質体 2 0 側の中間測定電極層 3 1 2 により、電極導電性が確保され、電極比抵抗の増加を抑制することができる

[0027] ガスセンサ素子 1 0 において、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率は、15% 以上 30% 以下とすることができる。この構成によれば、測定ガス G との接触機会の増加によって測定ガス G の反応性が向上し、電極反応抵抗を低下せやすくなる。また、適度な気孔量によって表面測定電極層 3 1 1 内の電子

導電経路が確保されるため、電極比抵抗の増加を抑制しやすくなる。表面測定電極層 3 1 1 の気孔率は、電極反応抵抗の低下などの観点から、好ましくは、16%以上、より好ましくは、17%以上、さらに好ましくは、18%以上とすることができる。また、表面測定電極層 3 1 1 の気孔率は、電極比抵抗の増加抑制による電極導電性の向上などの観点から、好ましくは、29%以下、より好ましくは、28%以下、さらに好ましくは、27%以下とすることができる。

[0028] ガスセンサ素子 1 0 において、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率は、15%以下とすることができる。この構成によれば、適度な気孔量によって中間測定電極層 3 1 2 内における電子導電経路が確保されるため、電極比抵抗の増加を抑制しやすくなる。また、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率は、電極反応抵抗の低下などの観点から、好ましくは、15%未満、より好ましくは、14%以下、さらに好ましくは、13%以下、さらにより好ましくは、12%以下とすることができる。なお、中間測定電極層 3 1 2 の気孔率は、固体電解質体 2 0 と表面測定電極層 3 1 1 との熱膨張による応力緩和などの観点から、例えば、3%以上とすることができる。

[0029] ガスセンサ素子 1 0 において、表面測定電極層 3 1 1 および中間測定電極層 3 1 2 の厚みは、スクリーン印刷等の印刷法による形成容易性などの観点から、好ましくは、1～10 μm とすることができる。また、基準電極 3 2 の厚みは、スクリーン印刷等の印刷法による形成容易性などの観点から、好ましくは、2～20 μm とすることができる。

[0030] 本実施形態のガスセンサ 1 は、上述した本実施形態のガスセンサ素子 1 0 を有している。そのため、ガスセンサ 1 は、低温における電極活性が高く、センサの低温作動化に有利である。ガスセンサ 1 は、具体的には、例えば、550～800℃の温度範囲で 사용할 ことができる。

[0031] (実施形態 2)

実施形態 2 のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図 4 を用いて説明する。なお、実施形態 2 以降において用いられる符号のうち、既出の実施

形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

[0032] 図4に例示されるように、本実施形態のガスセンサ素子10は、中間測定電極層312が、複数層から構成されている。

[0033] この構成によれば、中間測定電極層312を構成する各層について気孔率を制御することが可能になるので、上述した作用効果を得やすいガスセンサ素子10が得られる。各層の気孔率の制御は、例えば、各層に含まれる貴金属粒子33と固体電解質粒子34との混合比率を調節することなどによって実施することができる。

[0034] 図4では、中間測定電極層312は、内層312aおよび外層312bの少なくとも2層から構成されている例が示されている。中間測定電極層312は、図4に限定されることなく、3層以上から構成することもできる。

[0035] 中間測定電極層312を構成する各層は、具体的には、表面測定電極層311に近くなるほど、気孔率を大きく、固体電解質体20に近くなるほど、気孔率を小さくすることができる。より具体的には、中間測定電極層312を構成する各層の気孔率は、固体電解質体20側から表面測定電極層311に向かって大きくなる構成とすることができる。但し、中間測定電極層312を構成する各層の気孔率は、表面測定電極層311の気孔率よりも小さくされる。中間測定電極層312を構成する各層の気孔率は、具体的には、いずれも15%以下とすることができる。その他の構成および作用効果は、実施形態1と同様である。

[0036] 本実施形態のガスセンサ1は、上述した本実施形態のガスセンサ素子10を有している。その他の構成および作用効果は、実施形態1と同様である。

[0037] (実施形態3)

実施形態3のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図5を用いて説明する。

[0038] 図5に例示されるように、本実施形態のガスセンサ素子10は、基準電極32が、基準ガスAとの接触面となる表面を備える表面基準電極層321と

、表面基準電極層 3 2 1 の固体電解質体 2 0 側の面に接して配置された中間基準電極層 3 2 2 とを有している。ガスセンサ素子 1 0 において、表面基準電極層 3 2 1 の気孔率は、中間基準電極層 3 2 2 の気孔率よりも大きくされている。

[0039] 本実施形態のガスセンサ素子 1 0 は、上記構成を有している。そのため、ガスセンサ素子 1 0 は、基準ガス A との接触面となる表面を備える気孔率の大きな表面基準電極層 3 2 1 により、貴金属粒子 3 3 の表面と固体電解質粒子 3 4 の表面と気孔 3 5 との交わり点である三相点が増加し、基準ガス A の反応性が向上して電極反応抵抗を低下させることができる。また、ガスセンサ素子 1 0 は、表面基準電極層 3 2 1 よりも気孔率の小さな固体電解質体 2 0 側の中間基準電極層 3 2 2 により、電極導電性が確保され、電極比抵抗の増加を抑制することができる。

[0040] よって、本実施形態のガスセンサ素子 1 0 によれば、測定電極 3 1 および基準電極 3 2 の効果が相まって、電極反応抵抗をより低下させることができ、電極比抵抗の増加をより効果的に抑制することができる。

[0041] なお、その他の構成および作用効果は、実施形態 1 と同様である。但し、表面基準電極層 3 2 1 の構成については、実施形態 1 における「表面測定電極層 3 1 1」を「表面基準電極層 3 2 1」と読み換えて適用することができる。同様に、中間基準電極層 3 2 2 の構成については、実施形態 1 における「中間測定電極層 3 1 2」を「中間基準電極層 3 2 2」と読み換えて適用することができる。

[0042] 本実施形態のガスセンサ 1 は、上述した本実施形態のガスセンサ素子 1 0 を有している。その他の構成および作用効果は、実施形態 1 と同様である。

[0043] (実験例 1)

固体電解質体の一方面に、貴金属粒子と固体電解質粒子と造孔剤とを含む中間測定電極層形成用ペーストを厚み 7 μm でスクリーン印刷した後、さらに、貴金属粒子と固体電解質粒子と造孔剤とを含む表面測定電極層形成用ペーストを厚み 7 μm でスクリーン印刷した。なお、中間測定電極層形成用ペ

ーストにおける貴金属粒子と固体電解質粒子との質量比は、97 : 3である。また、表面測定電極層形成用ペーストにおける貴金属粒子と固体電解質粒子との質量比は、96 : 4である。次いで、固体電解質体の他方面に、貴金属粒子と固体電解質粒子と造孔剤とを含む基準電極形成用ペーストを厚み7 μm でスクリーン印刷した。なお、基準電極形成用ペーストにおける貴金属粒子と固体電解質粒子との質量比は、97 : 3である。上記において、固体電解質体には、イットリア部分安定化ジルコニアを用いた。貴金属粒子には、Pt粒子（一次粒子径：0.6 ~ 10 μm ）を用いた。固体電解質粒子には、イットリア安定化ジルコニア（一次粒子径：0.2 ~ 3 μm ）を用いた。次いで、各ペーストが印刷された固体電解質体を、1450℃で焼成した。これにより、試料1のガスセンサ素子を得た。

[0044] 試料1のガスセンサ素子の作製において、固体電解質体の一方面に、上記中間測定電極層形成用ペーストを厚み14 μm でスクリーン印刷したのみとし、その後に表面測定電極層形成用ペーストをスクリーン印刷しなかった点以外は同様にして、試料1Cのガスセンサを得た。

[0045] SEMにて、各試料のガスセンサ素子の測定電極を断面観察した。図6および図7にその結果を示す。図7によれば、試料1Cのガスセンサ素子は、測定電極が単層より構成されていることがわかる。これに対し、図6に示されるように、試料1のガスセンサ素子は、測定電極が、貴金属粒子と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子と、気孔とを含んで構成されており、当該測定電極は、測定ガスとの接触面となる表面を備える表面測定電極層と、表面測定電極層の固体電解質体側の面に接して配置された中間測定電極層とを有していることがわかる。また、上述した測定方法によって測定した表面測定電極層の気孔率は22%、中間測定電極層の気孔率は8%であり、表面測定電極層の気孔率は、中間測定電極層の気孔率よりも大きかった。なお、図8に、測定電極31の反射電子像を、輝度分布にて、貴金属粒子領域330、固体電解質粒子領域340、気孔領域350の各領域に分離した一例を示す。図9に、表面測定電極層の気孔率を算出する際における、気孔領域

の画像の一例を示す。

[0046] 各試料のガスセンサ素子について、測定電極の電極反応抵抗を測定した。具体的には、測定電極に対して周波数 $1\text{ MHz} \sim 0.1\text{ Hz}$ のインピーダンス計測にて固体電解質粒子の粒内抵抗、固体電解質粒子の粒界抵抗、電極反応抵抗を $550 \sim 800^\circ\text{C}$ にて測定し、電極反応抵抗を、図 9 に示されるような Cole-Cole プロットにより解析した。なお、図 9 において、 R_1 は、固体電解質粒子の粒内抵抗である。 R_2 は、固体電解質粒子の粒界抵抗である。 R_3 は、電極反応抵抗である。 Z_w は、ガス拡散抵抗である。 Z_{R_e} は、インピーダンスの実数成分である。 Z_{Im} は、インピーダンスの虚数成分である。

[0047] 図 11 に、センサ温度 ($^\circ\text{C}$) と電極反応抵抗 (Ω) との関係を示す。図 11 に示されるように、試料 1 のガスセンサ素子は、試料 1C のガスセンサ素子に比べ、全センサ温度域において電極反応抵抗が低いことがわかる。

[0048] 各試料のガスセンサ素子について、測定電極の電極比抵抗を測定した。具体的には、固体電解質体上に形成された測定電極の両端の電気抵抗を測定し、計測した測定電極の大きさ（幅、長さ、厚さ）から、以下の式にて電極比抵抗を求めた。

$$[\text{電極比抵抗} (\Omega \cdot \text{cm})] = [\text{電気抵抗} (\Omega)] \times [\text{幅} (\text{cm})] \times [\text{厚さ} (\text{cm})] / [\text{長さ} (\text{cm})]$$

[0049] その結果、試料 1 のガスセンサ素子における測定電極の電極比抵抗は、 $21 (\Omega \cdot \text{cm})$ 、試料 1C のガスセンサ素子における測定電極の電極比抵抗は、 $20 (\Omega \cdot \text{cm})$ であった。この結果から、試料 1 のガスセンサ素子は、試料 1C のガスセンサ素子に比べ、電極比抵抗の増加を抑制することができていることがわかる。

[0050] （実験例 2）

試料 1 のガスセンサ素子の作製に準じ、表面測定電極層の気孔率が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、表面測定電極層の気孔率と電極反応抵抗との関係を求めた。その結果を、図 12 に示す。

[0051] 図12に示されるように、ガスセンサ素子において、表面測定電極層の気孔率が15%以上30%以下とされている場合には、電極反応抵抗を低下させやすくなることがわかる。これは、上記場合には、測定ガスとの接触機会の増加によって測定ガスの反応性が向上するためである。

[0052] (実験例3)

試料1のガスセンサ素子の作製に準じ、中間測定電極層の気孔率が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、中間測定電極層の気孔率と電極比抵抗との関係を求めた。その結果を、図13に示す。

[0053] 図13に示されるように、ガスセンサ素子において、中間測定電極層の気孔率が15%以下とされている場合には、電極比抵抗の増加を抑制しやすくなることがわかる。これは、上記場合には、適度な気孔量によって中間測定電極層内における電子導電経路が確保されやすくなるためである。

[0054] (実験例4)

試料1のガスセンサ素子を組み込んだ試料1のガスセンサを用い、大気中で温度を600℃、650℃、700℃とした場合におけるガスセンサの印加電圧とセンサ電流との関係を測定した。その結果を、図14に示す。また、試料1Cのガスセンサ素子を組み込んだ試料1Cのガスセンサを用い、大気中で温度を600℃、650℃、700℃とした場合におけるガスセンサの印加電圧とセンサ電流との関係を測定した。その結果を、図15に示す。なお、本実験例では、ガスセンサは、A/F（空燃比）センサとして使用されるものであり、0.4Vの電流値を測定することで、空燃比を求めるよう構成されている。

[0055] 図15に示されるように、試料1Cのガスセンサは、600℃、650℃の低温では、安定した出力を得ることができないことがわかる。これに対し、図14に示されるように、試料1のガスセンサは、600℃、650℃、700℃の全温度域において、安定した出力を得ることができることがわかる。この結果から、試料1のガスセンサは、低温における電極活性が高く、センサの低温作動化に有利であり、ヒータの使用量を低減して、省エネ化を

図ることができるといえる。

[0056] 本開示は、上記各実施形態、各実験例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。すなわち、本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は、当該実施形態や構造等に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々の変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。また、各実施形態、各実験例に示される各構成は、それぞれ任意に組み合わせることができる。例えば、実施形態1における基準電極の構成を、実施形態3における基準電極の構成に置換することができる。また、実施形態2における基準電極の構成を、実施形態3における基準電極の構成に置換することができる。また、上記各変形例において、各基準電極を構成する中間基準電極層は、複数層から構成することができる。

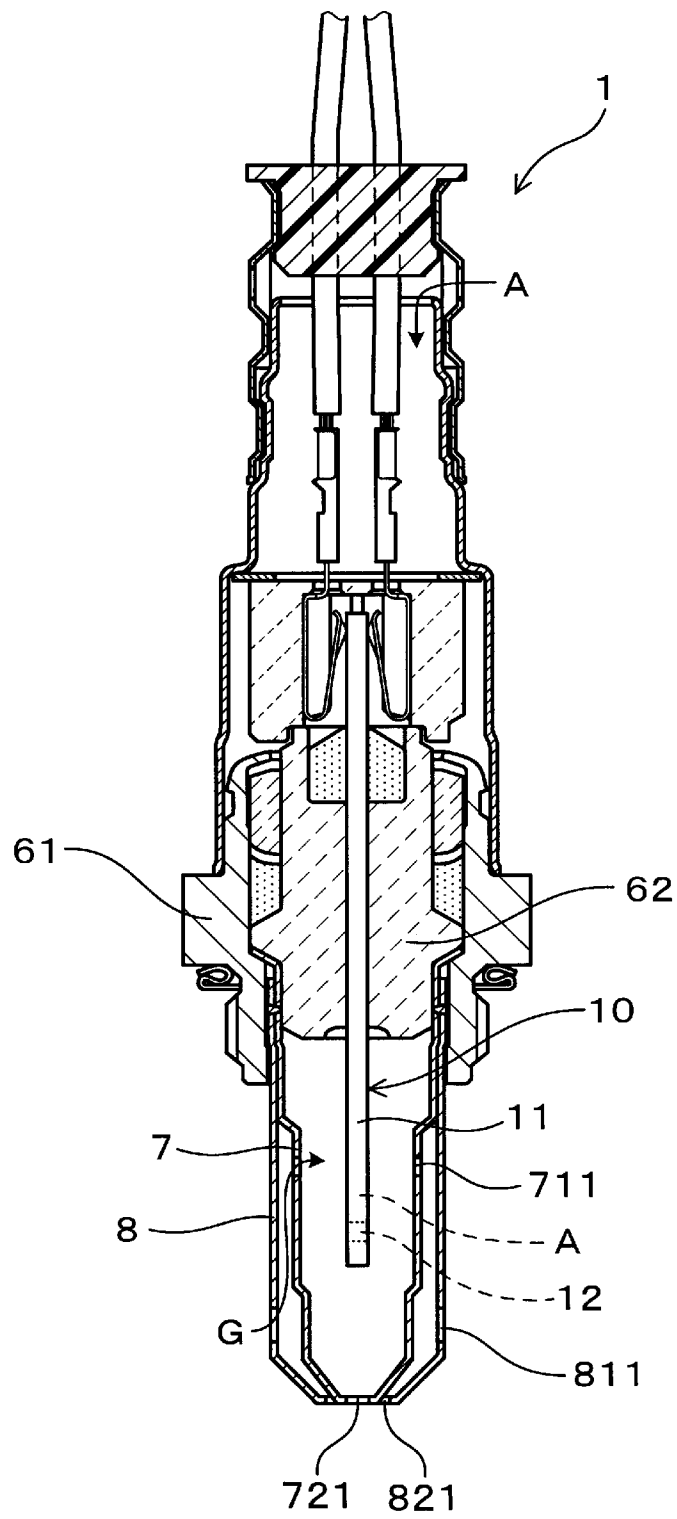
請求の範囲

- [請求項1] 酸素イオン伝導性を有する固体電解質体（20）と、上記固体電解質体の一方面に設けられて測定ガス（G）に曝される測定電極（31）と、上記固体電解質体の他方面に設けられて基準ガス（A）に曝される基準電極（32）とを有しており、
- 上記測定電極および上記基準電極は、いずれも、貴金属粒子（33）と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質粒子（34）と、気孔（35）とを含んで構成されており、
- 上記測定電極は、
- 上記測定ガスとの接触面となる表面を備える表面測定電極層（311）と、上記表面測定電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間測定電極層（312）と、を有しており、
- 上記表面測定電極層の気孔率は、上記中間測定電極層の気孔率よりも大きい、ガスセンサ素子（10）。
- [請求項2] 上記表面測定電極層の気孔率が、15%以上30%以下である、請求項1に記載のガスセンサ素子。
- [請求項3] 上記中間測定電極層の気孔率が、15%以下である、請求項1または2に記載のガスセンサ素子。
- [請求項4] 上記中間測定電極層は、複数層から構成されている、請求項1～3のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項5] 上記基準電極は、
- 上記基準ガスとの接触面となる表面を備える表面基準電極層（321）と、上記表面基準電極層の上記固体電解質体側の面に接して配置された中間基準電極層（322）と、を有しており、
- 上記表面基準電極層の気孔率は、上記中間基準電極層の気孔率よりも大きい、請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項6] 上記表面基準電極層の気孔率が、15%以上30%以下である、請求項5に記載のガスセンサ素子。

- [請求項7] 上記中間基準電極層の気孔率が、15%以下である、請求項5または6に記載のガスセンサ素子。
- [請求項8] 上記中間基準電極層は、複数層から構成されている、請求項5～7のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項9] 上記貴金属粒子を構成する貴金属は、Pt、または、Ptと、Rh、Pd、Au、および、Agからなる群より選択される少なくとも1種との合金である、請求項1～8のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のガスセンサ素子を有するガスセンサ（1）。

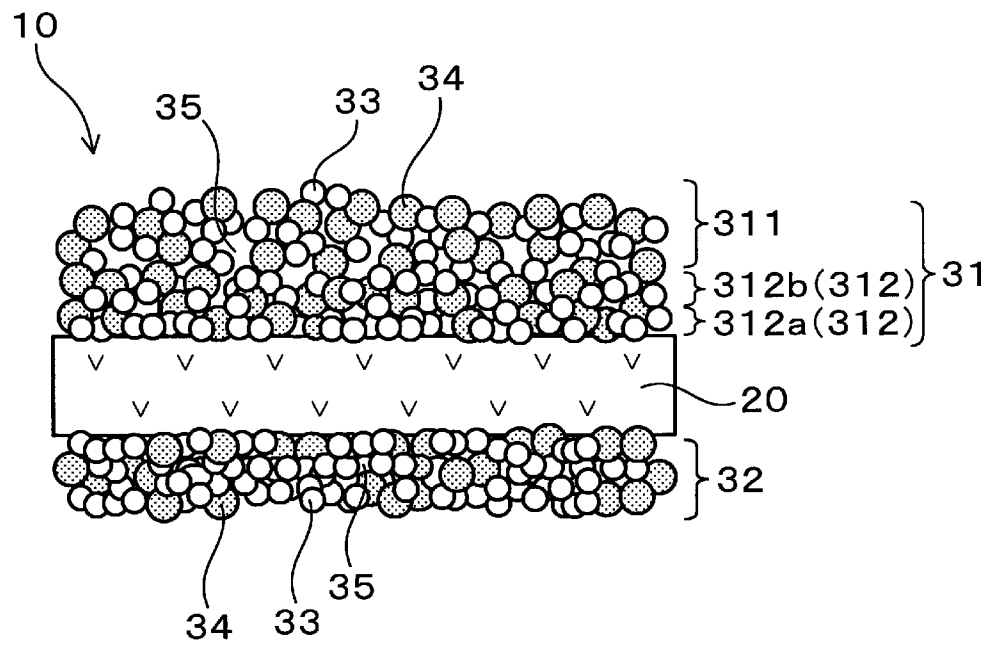
[図1]

(図 1)



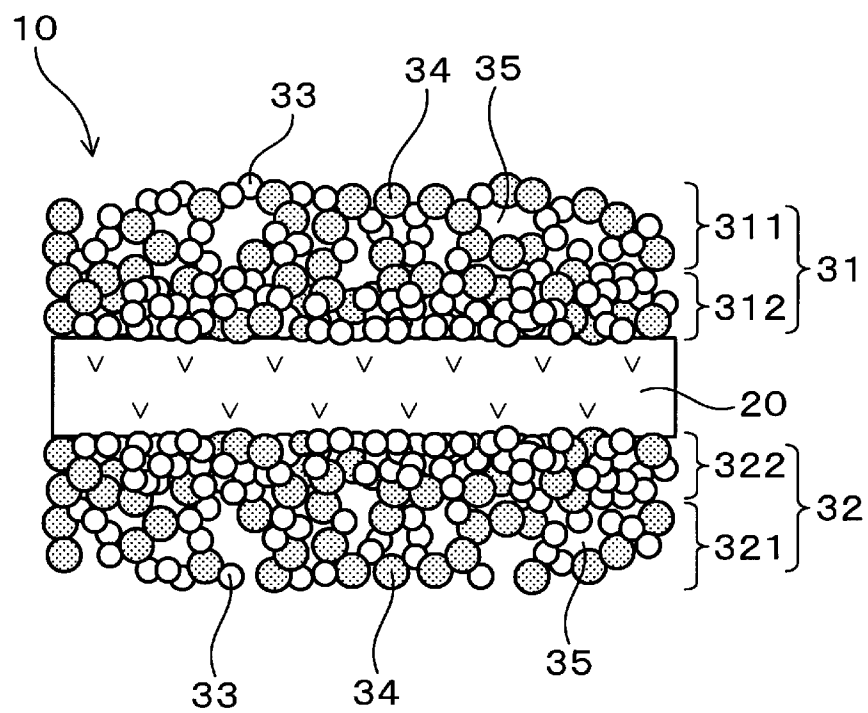
[図4]

(図 4)



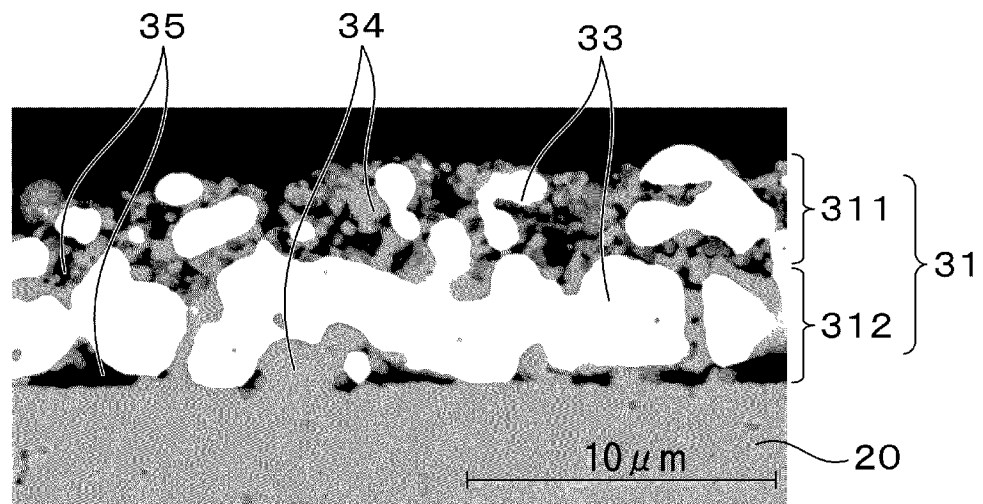
[図5]

(図 5)



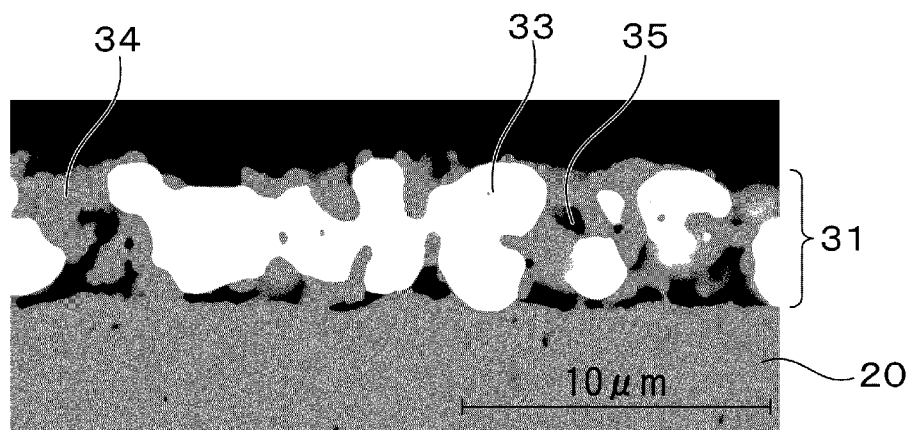
[図6]

(図 6)



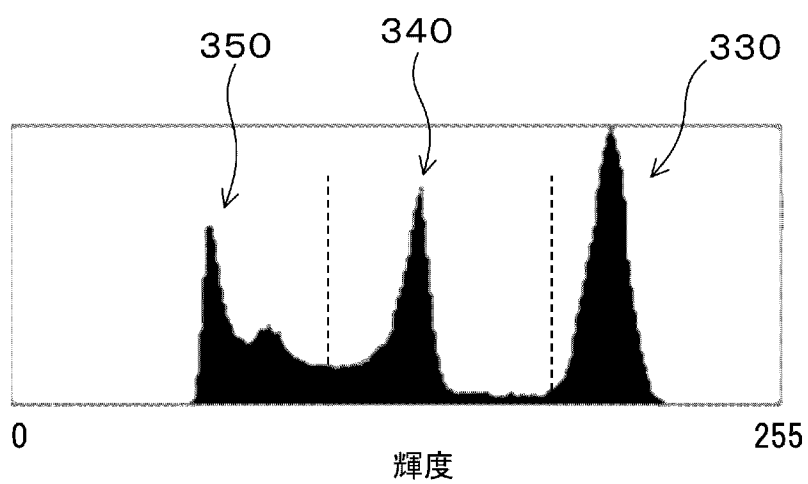
[図7]

(図 7)



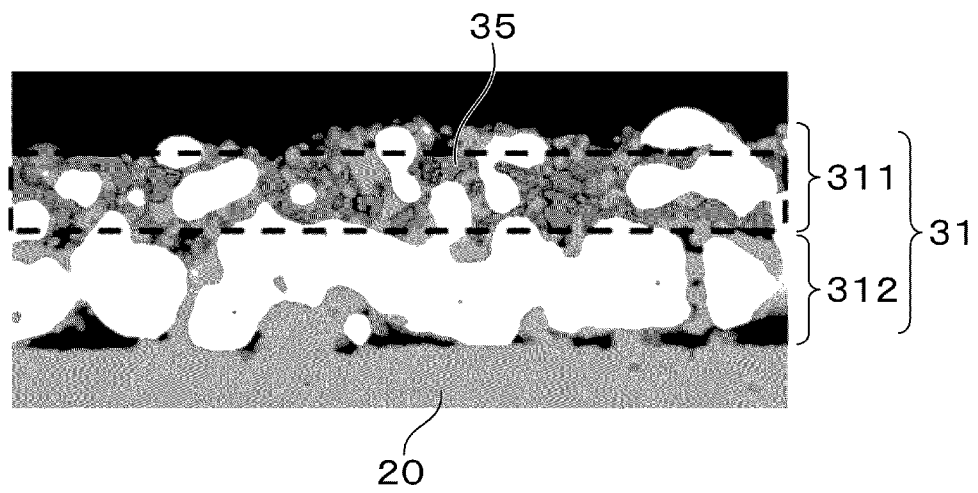
[図8]

(図 8)



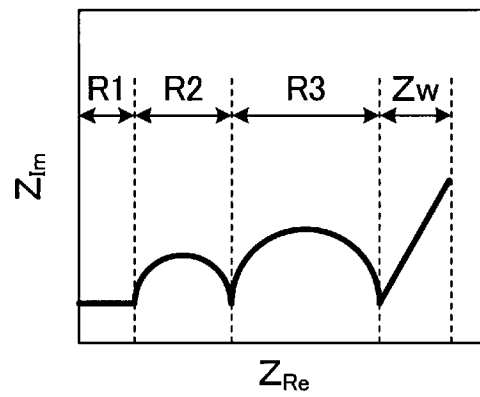
[図9]

(図 9)



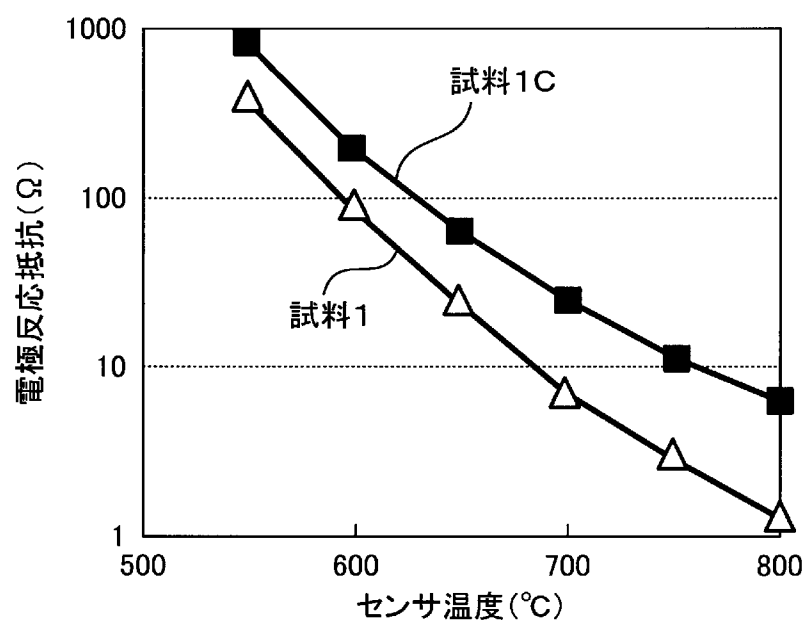
[図10]

(図 10)



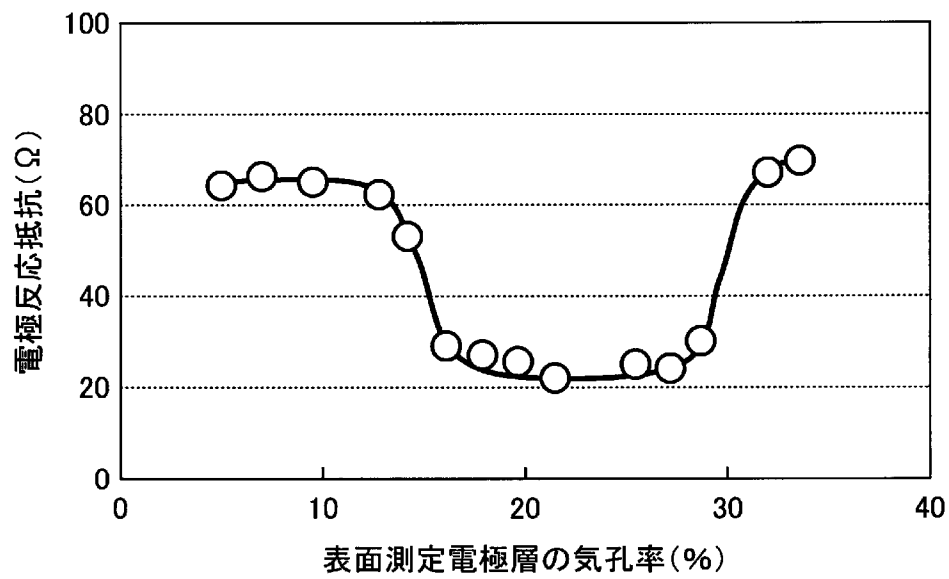
[図11]

(図 11)



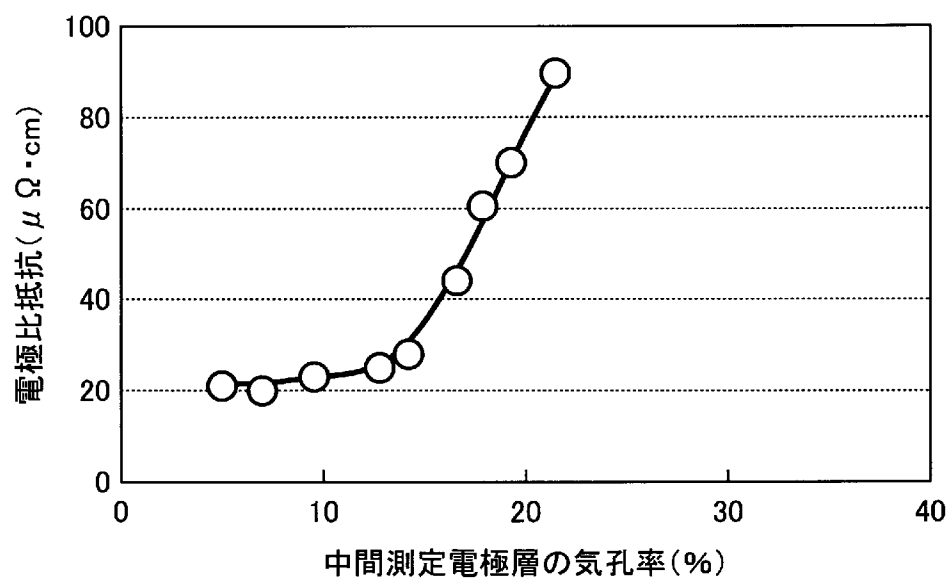
[図12]

(図 1 2)



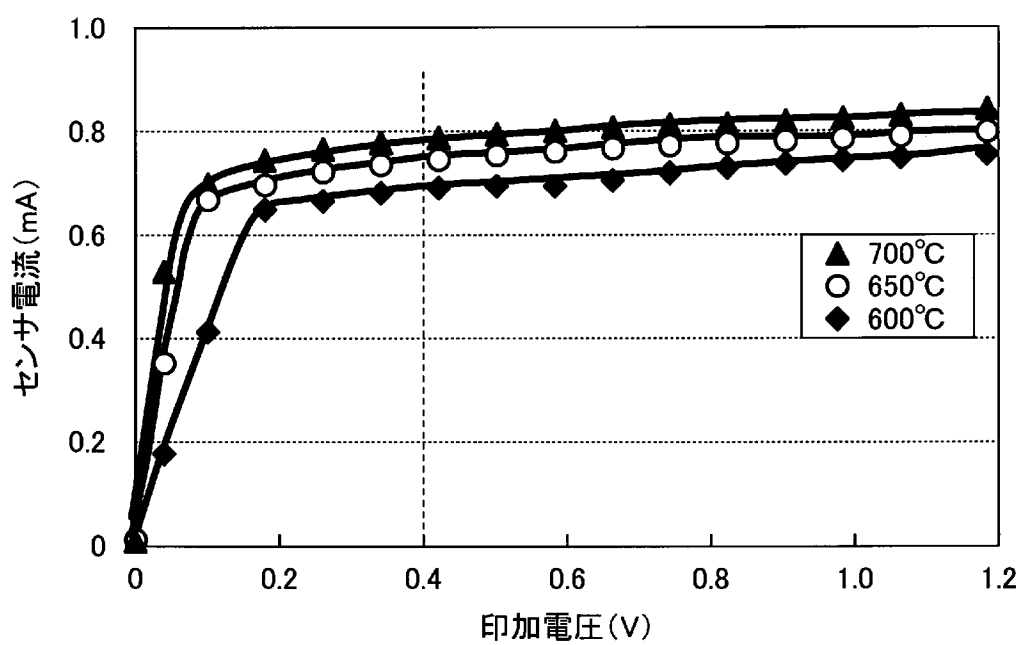
[図13]

(図 1 3)



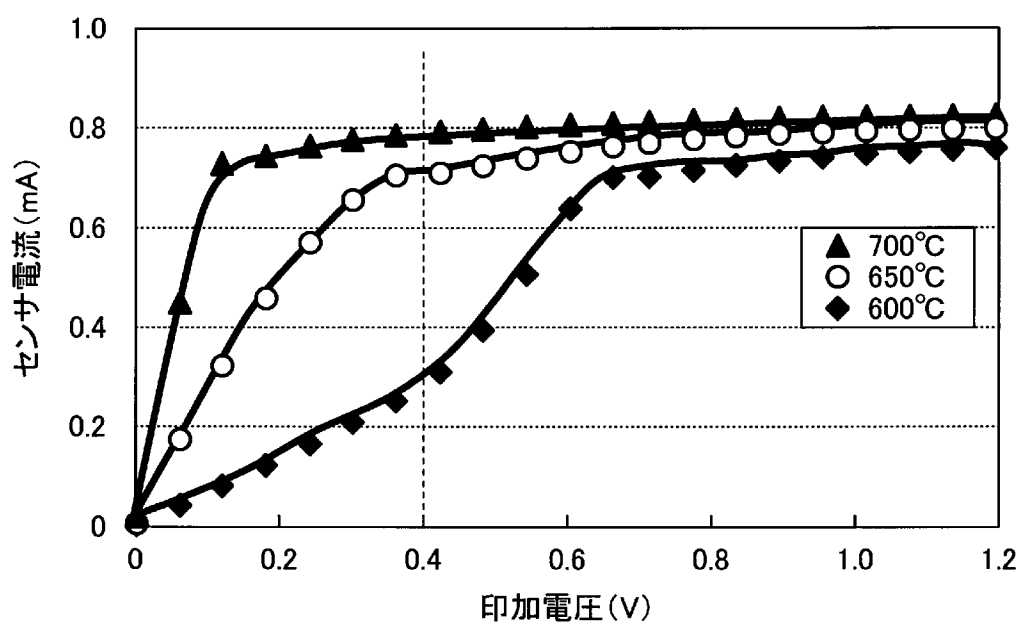
[図14]

(図 1 4)



[図15]

(図 1 5)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/032909

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.
X	JP 2017-518506 A (ROBERT BOSCH GMBH) 06 July 2017, claims, paragraphs [0011], [0021]-[0027], fig. 1-2 & WO 2015/193084 A1 & CN 106461600 A	1-10
X	JP 2004-61323 A (KYOCERA CORP.) 26 February 2004, paragraphs [0049]-[0064], fig. 1-4 (Family: none)	1, 9-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
08 November 2018 (08.11.2018)

Date of mailing of the international search report
27 November 2018 (27.11.2018)

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/JP2018/032909

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 2002-5878 A (ROBERT BOSCH GMBH) 09 January 2002, entire text, all drawings & US 2002/0017462 A1, whole document & DE 10020082 A1	1-10
A	JP 2017-20838 A (NIPPON SOKEN, INC.) 26 January 2017, entire text, all drawings & US 2018/0202965 A1, whole document & WO 2017/006892 A1 & CN 107949785 A	1-10
A	JP 2017-90405 A (NGK INSULATORS, LTD.) 25 May 2017, entire text, all drawings & US 2017/0138893 A1, whole document & DE 102016222021 A1	1-10

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
X	JP 2017-518506 A (ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト ミツト ベシユレンクテル ハフツング) 2017.07.06, 特許請求の範囲、[0011]、[0021] - [0027]、第1-2図 & WO 2015/193084 A1 & CN 106461600 A	1-10
X	JP 2004-61323 A (京セラ株式会社) 2004.02.26, [0049] - [0064]、第1-4図 (ファミリーなし)	1,9-10

☑ 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

08.11.2018

国際調査報告の発送日

27.11.2018

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
A	JP 2002-5878 A (ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 2002.01.09, 全文、全図 & US 2002/0017462 A1, Whole Document & DE 10020082 A1	1-10
A	JP 2017-20838 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 2017.01.26, 全文、全図 & US 2018/0202965 A1, Whole Document & WO 2017/006892 A1 & CN 107949785 A	1-10
A	JP 2017-90405 A (日本碍子株式会社) 2017.05.25, 全文、全図 & US 2017/0138893 A1, Whole Document & DE 102016222021 A1	1-10