

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 6 部門第 1 区分  
 【発行日】令和 1 年 11 月 21 日 (2019.11.21)

【公開番号】特開 2019-52973 (P2019-52973A)  
 【公開日】平成 31 年 4 月 4 日 (2019.4.4)  
 【年通号数】公開・登録公報 2019-013  
 【出願番号】特願 2017-178178 (P2017-178178)  
 【国際特許分類】

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 27/409 1 0 0

G 0 1 N 27/409

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 10 月 2 日 (2019.10.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【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く、

上記中間測定電極層は、複数層から構成されている、ガスセンサ素子 (10)。

【請求項 2】

上記中間測定電極層を構成する各層の気孔率は、上記固体電解質体側から上記表面測定電極層に向かって大きくなる、請求項 1 に記載のガスセンサ素子。

【請求項 3】

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 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の気孔率が、15% 以下である、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)。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明の一態様は、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く、

上記中間測定電極層は、複数層から構成されている、ガスセンサ素子(10)にある。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

(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。なお、実施形態1のガスセンサ素子およびガスセンサは、参考形態のガスセンサ素子およびガスセンサである。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。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 7】

固体電解質体 2 0 の一方面には、測定ガス G が導入される測定ガス室 4 1 が形成されており、測定電極 3 1 は測定ガス室 4 1 に配置されている。測定ガス室 4 1 は、絶縁体 4 3、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 4 4 によって囲まれて形成されている。固体電解質体 2 0 の他方面には、基準ガス A が導入される基準ガス室 4 2 が形成されており、基準電極 3 2 は基準ガス室 4 2 に配置されている。固体電解質体 2 0 に積層されたヒータ 5 は、通電によって発熱する発熱体 5 2 と、発熱体 5 2 を埋設するセラミック基板 5 1 とによって形成されている。基準ガス室 4 2 は、セラミック基板 5 1 によって囲まれて形成されている。固体電解質体 2 0 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 2 0 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。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 8】

ここで、図 3 に例示されるように、測定電極 3 1 および基準電極 3 2 は、いずれも、貴金属粒子 3 3 と、固体電解質粒子 3 4 と、気孔 3 5 とを含んで構成されている。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 7】

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、1 5 % 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、1 5 % 未満、より好ましくは、1 4 % 以下、さらに好ましくは、1 3 % 以下、さらにより好ましくは、1 2 % 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。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 3 6】

(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。なお、実施形態 3 のガスセンサ素子およびガスセンサは、参考形態のガスセンサ素子およびガスセンサである。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

(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  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ ）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  $\mu\text{m}$ ）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。