(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106568813 B
(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201610786783.X

(22)申请日 2016.08.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106568813 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(30)优先权数据
2015-201463 2015.10.09 JP

(73)专利权人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县

(72)发明人 若尾和弘 青木圭一郎 松田和久

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李英

(51)Int.Cl.
G01N 27/26(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2014-142199 A,2014.08.07,
CN 104919313 A,2015.09.16,
CN 104956058 A,2015.09.30,
JP 特开2015-40545 A,2015.03.02,
CN 104863739 A,2015.08.26,

审查员 马慧媛

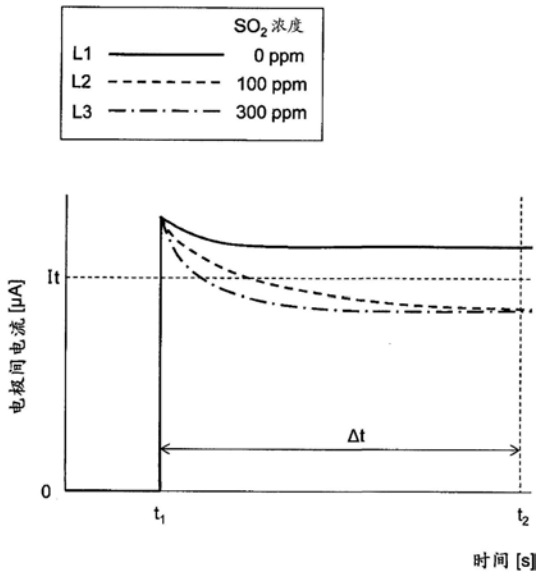
权利要求书1页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

硫成分检测方法

(57)摘要

本发明涉及硫成分检测方法。即使在硫成分的检测中废气的空燃比变化,也合适检测燃料中含有的硫成分的含量。硫成分检测装置(1)具备包括具有氧化物离子传导性的固体电解质层(11)、第一电极(41)、及第二电极(42)的第一电化学电池(51),扩散速率控制层(16)和被测气体室(30)。将第一电极配置在被测气体室内,将第二电极以暴露于大气的方式配置。检测燃料中含有的硫成分的含量时,持续规定时间以上对第一电化学电池施加SOx的分解开始电压以上的电压,其后在施加水的分解开始电压以上的电压的同时取得电极间电流,基于电极间电流检测硫成分。燃料中的硫成分的检测时,在所取得的电极间电流为第一区域内的值时,判定为与为第二区域内的值时相比硫成分的含量低。



CN 106568813 B

1.硫成分检测方法,其是通过硫成分检测装置检测燃料中含有的硫成分的含量的硫成分检测方法,该硫成分检测装置具备第一电化学电池、扩散速率控制层和被测气体室,该第一电化学电池具备具有氧化物离子传导性的固体电解质层、在该固体电解质层的一侧面上配置的第一电极和在所述固体电解质层的另一侧面上配置的第二电极,该扩散速率控制层进行通过的被测气体的扩散速率控制,该被测气体室由所述固体电解质层和所述扩散速率控制层划分形成;将所述第一电极配置在所述被测气体室内,同时将所述第二电极以暴露于大气的方式配置;该硫成分检测方法包括:

在所述第一电极和所述第二电极之间持续施加硫氧化物的分解开始电压以上的第一电压直至累计参数的值成为规定值以上的工序,

接着施加所述第一电压的工序、在所述第一电极和所述第二电极之间施加水的分解开始电压以上的第二电压,同时取得与在这些电极间流动的电极间电流相关的电流相关参数的值的工序,和

基于所述取得的电流相关参数的值检测燃料中的硫成分的含量的工序,

所述累计参数是该累计参数的值变得越大则废气中的硫氧化物的累计流量变得越多的参数,

在所述检测燃料中的硫成分的工序中,在所述取得的电流相关参数的值为第一区域内的值时,判定为与所述取得的电流相关参数的值为所述第一区域以外的全部区域即第二区域内的值时相比,燃料中的硫成分的含量低。

2.权利要求1所述的硫成分检测方法,其中,所述第一电压的大小与所述第二电压的大小相等。

3.权利要求1或2所述的硫成分检测方法,其中,所述电流相关参数为在所述第一电极和所述第二电极之间流动的电流,所述第一区域为预先确定的基准电流以上的区域,且所述第二区域为小于所述预先确定的基准电流的区域。

4.权利要求1或2所述的硫成分检测方法,其中,所述硫成分检测装置还具备第二电化学电池,该第二电化学电池具备具有氧化物离子传导性的固体电解质层、在该固体电解质层的一侧面上配置的第三电极和在所述固体电解质层的另一侧面上配置的第四电极;将所述第三电极配置在所述被测气体室内,同时将所述第四电极以暴露于大气的方式配置,

构成所述第一电极和所述第三电极,使得在所述第一电极和所述第二电极之间以及在所述第三电极和所述第四电极之间施加了所述第一电压时,所述第一电极上的硫氧化物的分解速度变得快于所述第三电极上的硫氧化物的分解速度,

所述电流相关参数为在所述第一电极和所述第二电极之间流动的电极间电流与在所述第三电极和所述第四电极之间流动的电极间电流的差,所述第一区域为预先确定的基准值以下的区域,同时所述第二区域为大于所述预先确定的基准值的区域。

硫成分检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及检测燃料中含有的硫成分的含量的硫成分检测方法。

背景技术

[0002] 用于内燃机的燃料中、特别是化石燃料中含有微量的硫(S)成分。这样在燃料中含有的硫成分招致内燃机的排气系统中的构成部件的劣化等。另外,如果频繁地进行抑制由硫成分引起的构成部件的劣化的控制、使劣化的构成部件再生的控制,则招致燃料效率的变差等。因此,为了将燃料效率的变差等抑制在最小限度,同时将构成部件的劣化抑制在最小限度,期望正确检测出燃料中的硫成分的含量。

[0003] 如果内燃机中使用的燃料中含有硫成分,则从燃烧室排出的废气中含有硫氧化物(SOx)。另外,燃料中的硫成分的含量越高,废气中含有的SOx浓度就越高。因此,如果能够正确检测出废气中含有的SOx浓度,就能够正确检测出燃料中的硫成分的含量。

[0004] 因此,提出了对废气中含有的SOx等的含氧气体成分的浓度进行检测的废气传感器(例如参照专利文献1)。该废气传感器具有经由扩散速率控制层(扩散律速层)被导入废气的被测气体室、第一电化学电池和第二电化学电池。在第一电化学电池中,在构成第一电化学电池的电极间施加较低的电压,其结果,通过第一电化学电池的氧泵(oxygen pumping)作用,被测气体室内的氧被除去,而被测气体室内的SOx未被分解。另一方面,在第二电化学电池中在构成第二电化学电池的电极间施加较高的电压,由此,通过第一电化学电池除去氧之后的废气中含有的SOx被分解。此外,由该SOx的分解产生的氧化物离子通过第二电化学电池的氧泵作用从被测气体室排出,通过检测伴随该氧化物离子的排出而流动的分解电流,检测SOx的浓度。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平11-190721号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 但是,废气中含有的SOx的浓度非常低,因此,通过上述那样的废气传感器检测的分解电流也非常小。因此,难以通过上述那样的废气传感器正确检测SOx的分解电流。此外,在废气中含有水,通过水的分解也产生分解电流。在由水和SOx的分解产生的分解电流中,难以仅检测由SOx的分解产生的分解电流,由此也难以正确检测SOx的分解电流。

[0010] 对此,本申请的发明人发现,在具有氧泵作用的电化学电池中施加水和SOx的分解可发生的电压以使水和SOx分解时的分解电流根据废气中含有的SOx浓度而变化。该现象产生的具体原理不一定清楚,但认为基于以下这样的机理产生。

[0011] 即,如果在电化学电池的电极间施加分解电压,则被测气体中含有的水和SOx在电极上被分解。这样由SOx的分解产生的分解生成物(例如,硫、硫化合物)吸附在电极上,其结

果，能够有助于水的分解的电极上的表面积减少。如果被测气体中含有的SOx的浓度高，则在电极上吸附的分解生成物变多，其结果，在电化学电池的电极间施加了分解电压时在电极间流动的水的分解电流变小。相反，如果被测气体中含有的SOx的浓度低，则在电极上吸附的分解生成物变少，其结果，在电化学电池的电极间施加了分解电压时在电极间流动的水的分解电流变大。这样，在电极间流动的水的分解电流的大小根据被测气体中含有的SOx的浓度而变化。

[0012] 因此，如果利用上述那样的现象，则能够基于对电化学电池施加了分解电压时的水的分解电流来检测废气中含有的SOx浓度。此外，能够基于废气中含有的SOx的浓度来检测燃料中含有的硫成分的含量。

[0013] 但是，即使燃料中的硫成分的含量一定，废气中的SOx浓度也未必一定，例如由于废气的空燃比变化而变化。因此，在电化学电池的电极间施加了SOx的分解电压的期间，即在使SOx的分解生成物在电极上吸附的期间，如果废气的空燃比变化，则不能基于检测的SOx浓度精度良好地检测燃料中的硫成分的含量。因此，为了精度良好地检测燃料中的硫成分的含量，希望在为了检测SOx浓度而施加SOx的分解电压的整个期间，将废气的空燃比维持为一定。但是，实际的内燃机的运转中，有时难以在某个程度的期间内将废气的空燃比维持为一定。

[0014] 因此，鉴于上述课题，本发明的目的在于，提供即使在硫成分的检测中废气的空燃比变化也能够合适地检测燃料中含有的硫成分的含量的硫成分检测方法。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明是为了解决上述课题而完成的，其要点如下所述。

[0017] (1)硫成分检测方法，其是通过硫成分检测装置检测燃料中含有的硫成分的含量的硫成分检测方法，该硫成分检测装置具备第一电化学电池、扩散速率控制层和被测气体室，该第一电化学电池具备具有氧化物离子传导性的固体电解质层、在该固体电解质层的一侧面上配置的第一电极和在上述固体电解质层的另一侧面上配置的第二电极，该扩散速率控制层进行通过的被测气体的扩散速率控制，该被测气体室由上述固体电解质层和上述扩散速率控制层划分形成，将上述第一电极配置在上述被测气体室内，同时将上述第二电极以暴露于大气的方式配置；该硫成分检测方法包括：在上述第一电极和上述第二电极之间持续施加硫氧化物的分解开始电压以上的第一电压直至累计参数的值成为规定值以上的工序，接着施加上述第一电压的工序、在上述第一电极和上述第二电极之间施加水的分解开始电压以上的第二电压，同时取得与在这些电极间流动的电极间电流相关的电流相关参数的值的工序，和基于上述取得的电流相关参数的值检测燃料中的硫成分的含量的工序；上述累计参数是该累计参数的值变得越大则废气中的硫氧化物的累计流量变得越多的参数；在上述检测燃料中的硫成分的工序中，在上述取得的电流相关参数的值为第一区域内的值时，判定为与上述取得的参数的值为上述第一区域以外的全部区域即第二区域内的值时相比，燃料中的硫成分的含量低。

[0018] (2)上述(1)所述的硫成分检测方法，其中，上述第一电压的大小与上述第二电压的大小相等。

[0019] (3)上述(1)或(2)所述的硫成分检测方法，其中，上述电流相关参数为在上述第一电极和上述第二电极之间流动的电流，上述第一区域为预先确定的基准电流以上的区域，

且上述第二区域为小于上述预先确定的基准电流的区域。

[0020] (4)上述(1)或(2)所述的硫成分检测方法，其中，上述硫成分检测装置还具备第二电化学电池，该第二电化学电池具备具有氧化物离子传导性的固体电解质层、在该固体电解质层的一侧面上配置的第三电极和在上述固体电解质层的另一侧面上配置的第四电极，将上述第三电极配置在上述被测气体室内，同时将上述第四电极以暴露于大气的方式配置；构成上述第一电极和上述第三电极，使得在上述第一电极和上述第二电极之间以及在上述第三电极和上述第四电极之间施加了上述第一电压时，上述第一电极上的硫氧化物的分解速度变得快于上述第三电极上的硫氧化物的分解速度；上述电流相关参数为在上述第一电极和上述第二电极之间流动的电极间电流与在上述第三电极和上述第四电极之间流动的电极间电流的差，上述第一区域为预先确定的基准值以下的区域，同时上述第二区域为大于上述预先确定的基准值的区域。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明，提供即使在硫成分的检测中废气的空燃比变化也能够合适地检测燃料中含有的硫成分的含量的硫成分检测方法。

附图说明

[0023] 图1是示出根据第一实施方式的硫成分检测装置的构成的示意性剖面图。

[0024] 图2是示出第一电化学电池的电极间的施加电压与在该电极间流动的电极间电流的关系的图。

[0025] 图3是示出施加电压为1.0V时的电极间电流的大小与被测气体中含有的二氧化硫的浓度的关系的图。

[0026] 图4是示出对第一电化学电池持续施加1.1V的施加电压时的电极间电流的时间推移的图。

[0027] 图5是示出ECU执行的硫成分检测处理的一例的流程图。

[0028] 图6是示出根据第二实施方式的硫成分检测装置的构成的示意性剖面图。

[0029] 附图标记的说明

[0030] 1、2 硫成分检测装置

[0031] 10 元件部

[0032] 11 第一固体电解质层

[0033] 12 第二固体电解质层

[0034] 16 扩散速率控制层

[0035] 41 第一电极

[0036] 42 第二电极

[0037] 43 第三电极

[0038] 44 第四电极

[0039] 45 第五电极

[0040] 46 第六电极

[0041] 51 第一电化学电池

[0042] 52 第二电化学电池

[0043] 53 第三电化学电池

[0044] 60 第一电路

[0045] 70 第三电路

[0046] 80 电子控制单元(ECU)

[0047] 90 第二电路

具体实施方式

[0048] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。应予说明,在以下的说明中,对同样的构成要素赋予相同的附图标记。

[0049] ＜第一实施方式＞

[0050] 首先,参照图1对使用了根据本发明的第一实施方式的硫成分检测装置1的硫成分的检测方法进行说明。将本实施方式的硫成分检测装置1配置于内燃机的排气管(未图示),进行燃料中的硫成分的含量的检测(以下也简称为“硫成分的检测”)。

[0051] ＜硫成分检测装置的构成＞

[0052] 如图1所示,根据第一实施方式的硫成分检测装置1具备具有二个电化学电池的元件部10、与一个电化学电池连接的第一电路60、与另一电化学电池连接的第三电路70和电子控制单元(ECU)80。

[0053] 如图1所示,元件部10将多个层层叠而构成,具体地,具备第一固体电解质层11、第二固体电解质层12、扩散速率控制层16、第一不透过层21、第二不透过层22、第三不透过层23、第四不透过层24、第五不透过层25、第六不透过层26。

[0054] 固体电解质层11、12为具有氧化物离子传导性的薄板体。固体电解质层11、12由例如在ZrO_2(氧化锆)、HfO_2、ThO_2、Bi_2O_3等中分配了CaO、MgO、Y_2O_3、Yb_2O_3等作为稳定剂的烧结体形成。另外,扩散速率控制层16为具有气体透过性的薄板体。扩散速率控制层16由例如氧化铝、氧化镁、硅石质、尖晶石、莫来石等耐热性无机物质的多孔烧结体形成。不透过层21～26为气体不透过性的薄板体,例如作为包含氧化铝的层而形成。

[0055] 元件部10的各层从图1的下方开始,以第一不透过层21、第二不透过层22、第三不透过层23、第一固体电解质层11、扩散速率控制层16及第四不透过层24、第二固体电解质层12、第五不透过层25和第六不透过层26的顺序层叠。

[0056] 利用第一固体电解质层11、第二固体电解质层12、扩散速率控制层16和第四不透过层24划分形成被测气体室30。构成被测气体室30,使得在将硫成分检测装置1配置于排气管时内燃机的废气(被测气体)经由扩散速率控制层16流入被测气体室30内。即,将硫成分检测装置1以扩散速率控制层16暴露于废气的方式配置于排气管,其结果,被测气体室30经由扩散速率控制层16与排气通路内连通。予以说明,被测气体室30只要由第一固体电解质层11、第二固体电解质层12和扩散速率控制层16划分形成,则可以以任何形式构成。

[0057] 另外,利用第一固体电解质层11、第二不透过层22和第三不透过层23划分形成第一大气室31。由图1可知,将第一大气室31隔着第一固体电解质层11配置于被测气体室30的相反侧。使第一大气室31向排气管的外部的大气开放。因此,大气气体流入第一大气室31。予以说明,第一大气室31只要由第一固体电解质层11划分形成,则可以以任何形式构成。

[0058] 此外,利用第二固体电解质层12、第五不透过层25和第六不透过层26划分形成第

二大气室32。由图1可知，将第二大气室32隔着第二固体电解质层12配置于被测气体室30的相反侧。使第二大气室32向排气管的外部的大气开放。因此，大气气体也流入第二大气室32。予以说明，第二大气室32只要由第二固体电解质层12至少部分地划分形成，则可以以任何形式构成。

[0059] 此外，元件部10具备第一电极41、第二电极42、第五电极45和第六电极46。将第一电极41配置在第一固体电解质层11的被测气体室30侧的表面上。因此，使第一电极41暴露于被测气体室30内的气体。另一方面，将第二电极42配置在第一固体电解质层11的第一大气室31侧的表面上。因此，使第二电极42暴露于第一大气室31内的气体(大气)。将第一电极41和第二电极42以夹持第一固体电解质层11且相互对置的方式配置。第一电极41、第一固体电解质层11和第二电极42构成第一电化学电池51。

[0060] 将第五电极45配置在第二固体电解质层12的被测气体室30侧的表面上。因此，使第五电极45暴露于被测气体室30内的气体。另一方面，将第六电极46配置于第二固体电解质层12的第二大气室32侧的表面上。因此，使第六电极46暴露于第二大气室32内的气体(大气)。将第五电极45与第六电极46以夹持第二固体电解质层12且相互对置的方式配置。第五电极45、第二固体电解质层12和第六电极46构成第三电化学电池53。

[0061] 将第五电极45在被测气体室30内与第一电极41相比更近地配置于扩散速率控制层16侧。因此，经由扩散速率控制层16流入被测气体室30内的被测气体首先在第五电极45周围流通，然后，在第一电极41周围流通。

[0062] 在本实施方式中，构成第一电极41的材料包含铂(Pt)、铑(Rh)和钯(Pd)等铂族元素或它们的合金作为主要成分。优选地，第一电极41为包含铂(Pt)、铑(Rh)和钯(Pd)中的至少一者作为主要成分的多孔金属陶瓷电极。但是，构成第一电极41的材料不必限于上述材料，只要在第一电极41和第二电极42之间施加规定的电压时能够将被测气体室30内的被测气体中含有的水和SOx还原分解，就可以是任何材料。

[0063] 另外，在本实施方式中，第二电极42为包含铂(Pt)作为主要成分的多孔金属陶瓷电极。但是，构成第二电极42的材料不必限于上述材料，只要在第一电极41和第二电极42之间施加规定的电压时能够使氧化物离子在第一电极41和第二电极42之间移动，就可以是任何材料。

[0064] 另一方面，第五电极45和第六电极46为包含铂(Pt)作为主要成分的多孔金属陶瓷电极。但是，构成第五电极45的材料不必限于上述材料，只要在第五电极45与第六电极46之间施加规定的电压时能够将被测气体室30内的被测气体中含有的氧还原分解，就可以是任何材料。此外，构成第六电极46的材料也不必限于上述材料，只要在第五电极45与第六电极46之间施加规定的电压时能够使氧化物离子在第五电极45与第六电极46之间移动，就可以是任何材料。

[0065] 予以说明，在上述实施方式中，第三电化学电池53包含与构成第一电化学电池51的第一固体电解质层11不同的第二固体电解质层12而构成。但是，第一固体电解质层与第二固体电解质层可以为同一固体电解质层。即，图1的第一固体电解质层11可以作为第二固体电解质层发挥功能，因此第三电化学电池53可以包含第一固体电解质层11而构成。在该情况下，将第六电极46配置在第一固体电解质层11的第一大气室31侧的表面上，将第五电极45配置在第一固体电解质层11的被测气体室30侧的表面上。

[0066] 进而，元件部10具备加热器(电加热器)55。在本实施方式中，如图1所示，将加热器55配置在第一不透过层21与第二不透过层22之间。加热器55例如为包含铂(Pt)和陶瓷(例如氧化铝等)的金属陶瓷的薄板体，为通过通电而发热的发热体。加热器55能够将第一电化学电池51和第三电化学电池53加热到活性温度以上。

[0067] 如图1所示，第一电路60具备第一电源61和第一电流计62。将第一电源61和第一电流计62连接至电子控制单元(ECU)80。第一电源61以第二电极42的电位变得高于第一电极41的电位的方式在第一电极41和第二电极42之间施加电压。由第一电源61施加的电压的大小由ECU80控制。

[0068] 另一方面，第一电流计62检测在第一电极41和第二电极42之间流动的电流(也就是，在第一固体电解质层11内流动的电流)即电极间电流的大小。利用第一电流计62得到的电极间电流的检测值被输入ECU80。

[0069] 另外，如图1所示，第三电路70具备第三电源71和第三电流计72。将第三电源71和第三电流计72连接至ECU80。第三电源71以第六电极46的电位变得高于第五电极45的电位的方式在第五电极45与第六电极46之间施加电压。由第三电源71施加的电压的大小由ECU80控制。

[0070] 另一方面，第三电流计72检测在第五电极45与第六电极46之间流动的电流(也就是，在第二固体电解质层12内流动的电流)即电极间电流的大小。利用第三电流计72得到的电极间电流的检测值被输入ECU80。

[0071] ECU80是具备进行演算处理的CPU、存储CPU执行的程序等的ROM和临时存储数据的RAM等的数字计算机。将ECU连接至内燃机的各种执行元件(燃料喷射阀、节流阀等)，控制这些执行元件的动作。

[0072] ECU80通过控制第一电源61，能够控制由第一电源61在第一电极41和第二电极42之间施加的第一施加电压。另外，ECU80通过控制第三电源71，能够控制由第三电源71在第五电极45与第六电极46之间施加的第二施加电压。因此，ECU80、第一电源61和第三电源71作为能够在第一电极41和第二电极42之间以及第五电极45与第六电极46之间施加电极间电压并控制这些电极间电压的电压施加装置发挥功能。

[0073] 另外，向ECU80输入与由第一电流计62检测的在第一电极41和第二电极42之间流动的电极间电流的大小对应的信号。因此，ECU80和第一电流计62作为检测在第一电极41和第二电极42之间流动的电极间电流的检测部发挥功能。此外，输入与由第三电流计72检测的在第五电极45与第六电极46之间流动的电极电流的大小对应的信号。因此，ECU80和第三电流计72作为检测在第五电极45与第六电极46之间流动的电极间电流的检测部发挥功能。

[0074] ＜基本的硫成分检测原理＞

[0075] 接着，对利用根据本实施方式的硫成分检测装置的SOx的检测原理进行说明。

[0076] 在对SOx的检测原理进行说明时，首先，对如上述那样构成的元件部10中的氧的极限电流特性进行说明。在如上述那样构成的元件部10中，如果将被测气体室30侧的电极作为阴极、将大气气体室侧的电极作为阳极并在这些电极间施加电压，则被测气体中含有的氧被还原分解而成为氧化物离子。该氧化物离子经由电化学电池51、53的固体电解质层11、12而被传导到阳极侧并成为氧，被排出到大气中。以下，将这样的由从阴极侧向阳极侧的经由固体电解质层的氧化物离子的传导产生的氧的移动称为“氧泵作用”。

[0077] 通过伴随这样的氧泵作用的氧化物离子的传导，电极间电流在构成电化学电池51、53的电极间流动。在构成各电化学电池51、53的电极间施加的施加电压变得越高，该电极间电流变得越大。这是由于施加电压变得越高，氧化物离子的传导量就变得越多。

[0078] 但是，如果使施加电压慢慢地升高并成为某个一定值以上，电极间电流不会变得再大而是维持在一定的值。将这样的特性称为氧的极限电流特性，将产生氧的极限电流特性的电压区域称为氧的极限电流区域。按如下产生这样的氧的极限电流特性：随着电压施加而可在固体电解质层11、12内传导的氧化物离子的传导速度超过经由扩散速率控制层16而被导入被测气体室30内的氧的导入速度。即，由于阴极上的氧的还原分解反应成为扩散速率控制状态而产生。

[0079] 因此，在对上述电化学电池51、53施加了氧的极限电流区域内的电压时的电极间电流(极限电流)对应于被测气体中含有的氧的浓度。通过这样利用氧的极限电流特性，能够检测被测气体中含有的氧的浓度，并基于该浓度检测废气的空燃比。

[0080] 但是，上述这样的氧泵作用不是仅在被测气体中含有的氧中显现的作用。在分子中含有氧原子的气体中也存在可显现氧泵作用的气体。作为这样的气体，可举出SOx和水(H_2O)。因此，通过在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间施加SOx和水的分解开始电压以上的电压，被测气体中含有的水和SOx被分解。由SOx和水的分解产生的氧化物离子通过氧泵作用，从第一电极41被传导到第二电极42，与其相伴，电极间电流在这些电极间流动。

[0081] 但是，废气中含有的SOx的浓度非常低，因SOx的分解而产生的电极间电流也非常小。特别地，在废气中含有大量的水，因水的分解而产生电极间电流。因此，难以精度良好地区别并检测因SOx的分解而产生的电极间电流。

[0082] 另一方面，如果在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间施加SOx的分解开始电压以上的规定的第一电压，则如上述那样，被测气体中含有的SOx被分解。其结果，SOx的分解生成物(例如硫和硫化合物)在作为阴极的第一电极41上吸附。如果这样的SOx的分解生成物在第一电极41上的吸附量变多，则认为相应地第一电极41的表面被分解生成物覆盖，与其相伴，能够有助于水的分解的第一电极41的面积减小。因此，如果在这样能够有助于水的分解的第一电极41的面积减小的状态下，在第一电极41和第二电极42之间施加水的分解开始电压以上的规定的第二电压，则在这些电极41、42间流动的电极间电流减小。即，被测气体中含有的SOx浓度变得越高，在第一电极41的表面的分解生成物的吸附量变得越多，其结果，施加了水的分解开始电压以上的第二电压时的电极间电流减小。因此，能够基于施加了水的分解开始电压以上的第二电压时的电极间电流来检测被测气体中含有的SOx的浓度。

[0083] 在此，水的分解开始电压和SOx的分解开始电压因测定条件等而不同，测定条件与分解开始电压的关系不一定能够阐明。但是，虽然可观察到水的分解开始电压因测定条件等而变动，但为约0.6V～约0.8V。此外，SOx的分解开始电压与水的分解开始电压为同程度，或者比其略低。因此，作为水的分解开始电压以上的第二电压为0.6V～0.8V以上的电压。同样地，作为SOx的分解开始电压以上的第一电压也为0.6V～08V以上的电压。予以说明，第一电压也可以设为水的分解开始电压以上的电压。另外，第一电压与第二电压可以是相等的电压。

[0084] 另一方面，如果使第一电极41和第二电极42之间的施加电压从0.6V上升，则与其相伴地，第一电极41上的水的分解速度增大。因此，伴随着施加电压的上升，在第一电极41和第二电极42之间流动的电极间电流也增大。但是，如果第一电极41和第二电极42之间的施加电压成为水的极限电流区域的下限电压以上的电压，则第一电极41上可分解的水的分解速度超过经由扩散速率控制层16被导入被测气体室30内的水的导入速度。即，水的极限电流特性显现。在这样的情况下，在第一电极41和第二电极42之间流动的电极间电流根据水的浓度而变化，难以基于电极间电流精度良好地检测被测气体中含有的SOx浓度。另外，在施加电压过高的情况下，有可能招致第一固体电解质层11的分解，在该情况下，也难以基于电极间电流精度良好地检测被测气体中含有的SOx的浓度。

[0085] 因此，在本实施方式中，即使在对第一电化学电池51施加上述的水的分解开始电压或SOx的分解开始电压以上的电压时，也将该电压设为小于水的极限电流区域的下限电压的电压。虽然可观察到水的极限电流区域的下限电压因测定条件等而略有变动，但为约2.0V。因此，在本实施方式中，上述的第一电压和第二电压都为小于2.0V的电压。

[0086] 对施加电压与电极间电流的关系进行具体地说明。图2是示出在第一电化学电池51中使施加电压慢慢上升(升压扫描)时的施加电压与电极间电流的关系的示意图。在图示的例子中，使用了被测气体中含有的SO_2(即SOx)的浓度不同的4种(0ppm、100ppm、300ppm和500ppm)被测气体。此外，到达第一电化学电池51的第一电极(阴极)41的被测气体中含有的氧的浓度通过配置于第一电化学电池51的上游侧的第三电化学电池53，在所有被测气体中都维持为一定(大致0ppm)。

[0087] 首先，实线L1表示被测气体中含有的SO_2的浓度为0ppm时的施加电压与电极间电流的关系。由图2可知，在施加电压小于约0.6V的区域中，电极间电流大致为0。这是由于如后述那样，被测气体室30内的被测气体中含有的氧被第三电化学电池53除去。另一方面，如果施加电压成为约0.6V以上，则伴随着施加电压的增大，电极间电流开始增大。该电极间电流的增大归因于开始了第一电极41上的水的分解。

[0088] 其次，虚线L2表示被测气体中含有的SO_2的浓度为100ppm时的施加电压与电极间电流的关系。在该情况下，在施加电压小于约0.6V的区域中，与实线L1的情形同样，电极间电流也大致为0。另一方面，在施加电压为约0.6V以上时，电极间电流因水的分解而流动。但是，与实线L1相比，此时(虚线L2)的电极间电流小，另外，与实线L1相比，电极间电流相对于施加电压的增加率(图2中的斜率)也小。

[0089] 进而，点划线L3和双点划线L4表示被测气体中含有的SO_2的浓度为300ppm和500ppm时的施加电压与电极间电流的关系。在这些情况下，在施加电压小于约0.6V的区域中，与实线L1和虚线L2的情形同样，电极间电流也大致为0。另一方面，在施加电压为约0.6V以上时，电极间电流因水的分解而流动。但是，被测气体中含有的SO_2的浓度越高，电极间电流越小，另外，被测气体中含有的SO_2的浓度越高，电极间电流相对于施加电压的增加率(图2中的斜率)也越小。

[0090] 这样，由图2所示的例子也可知，施加电压为SOx和水的分解开始电压即约0.6V以上时的电极间电流的大小根据被测气体中含有的SO_2(即SOx)的浓度而变化。例如，如果相对于被测气体中含有的SO_2的浓度绘制图2中所示的坐标图中的施加电压为1.0V时的线L1～L4中的电极电流的大小，则得到了图3中所示的坐标图。

[0091] 由图3可知，施加了规定的电压(图3中所示的例子中为1.0V)时的电极间电流的大小根据被测气体中含有的SO_2(即SOx)的浓度而变化。因此，如上述那样，能够基于施加了水和SOx的分解开始电压以上的规定电压时的电极间电流来检测SOx的浓度。

[0092] <问题点>

[0093] 但是，如果用于内燃机的燃料中含有硫成分，则从内燃机的燃烧室排出的废气中含有SOx。而且，燃料中的硫成分的含量越高，废气中含有的SOx的浓度也越高。因此，如上述那样，通过采用硫成分检测装置1基于电极间电流来检测SOx的浓度，基本上能够检测燃料中的硫成分的含量。

[0094] 但是，如果通过上述那样的方法检测SOx的浓度，则SOx的浓度不仅因燃料中的硫成分的含量而变化，而且也因废气的空燃比而变化。特别地，在废气的空燃比与理论空燃比相比为稀空燃比的情况下，废气的空燃比的“稀”的程度变得越高(空燃比变得越大)，则燃料对空气的比例变得越低。因此，在该情况下，即使燃料中含有的硫成分的含量为一定，也是废气的空燃比的“稀”的程度变得越高，则废气中的SOx浓度变得越低。

[0095] 因此，为了精度良好地检测燃料中的硫成分的含量，需要在利用硫成分检测装置1的SOx的整个检测期间将废气的空燃比维持为一定。即，在硫成分检测装置1中，需要在对第一电化学电池51施加了第一电压的整个期间将废气的空燃比维持为一定。但是，即使假设以将废气的空燃比维持为一定的方式进行燃料喷射量等的控制，在内燃机中，伴随着发动机负荷、发动机转数的变化，废气的空燃比也会变动。因此，在实际的内燃机的运转中，难以在某程度的整个期间将废气的空燃比维持为一定。因此，难以以高精度检测燃料中的硫成分的含量。

[0096] <硫成分的检测原理>

[0097] 但是，在废气中含有的SOx的浓度、即被测气体中含有的SOx的浓度例如为0ppm～数ppm左右的情况下，即使对第一电化学电池51长期地持续施加SOx的分解开始电压以上的规定的第一电压，SOx的分解生成物也几乎不吸附在第一电极41上。其结果，如果在对第一电化学电池51长期地持续施加第一电压后，对第一电化学电池51施加水的分解开始电压以上的第二电压来检测电极间电流，则电极间电流成为较大的值。

[0098] 另一方面，在废气中含有的SOx的浓度为某程度的浓度以上的情况下，如果对第一电化学电池51长期地持续施加第一电压，结果第一电极41就会被分解生成物覆盖。其结果，如果在对第一电化学电池51长期地持续施加第一电压后，对第一电化学电池51施加第二电压来检测第一电化学电池51的电极间电流，则电极间电流成为较小的值。

[0099] 图4是示出对第一电化学电池51持续施加1.1V的施加电压时的电极间电流的时间推移的图。与图2同样，实线L1、虚线L2和点划线L3分别表示被测气体中含有的SO_2的浓度为0ppm、100ppm和300ppm时的电极间电流的时间推移。在图4所示的例子中，在时刻t_1以前使施加电压为小于0.6V，并且在时刻t_1以后，使施加电压成为1.1V。

[0100] 如图4所示，在被测气体中含有的SO_2的浓度为0ppm的情况下(实线L1)、即在燃料中的硫成分的含量为0的情况下，如果在时刻t_1对第一电化学电池51施加1.1V的电压(SOx的分解开始电压以上且水的分解开始电压以上)，则第一电化学电池51中的电极间电流急剧增大。这是由于在时刻t_1以后在第一电极41上进行水的分解。其后，电极间电流几乎不减小而收敛成一定的值。这是由于SOx的分解生成物没有吸附在第一电极41上。

[0101] 在被测气体中含有的SO_2的浓度为100ppm的情况下(虚线L2)、即在燃料中的硫成分的含量为中等程度的情况下,如果在时刻t_1对第一电化学电池51施加1.1V的电压,则第一电化学电池51中的电极间电流急剧增大。其后,由于SOx的分解生成物吸附在第一电极41上,因此电极间电流慢慢减小,最终收敛成一定的值。此时收敛的值小于实线L1收敛的值。这是由于吸附的SOx的分解生成物覆盖在第一电极41上,最终在第一电极41上不能再吸附分解生成物(分解生成物在第一电极41上的吸附饱和)。

[0102] 在被测气体中含有的SO_2的浓度为300ppm的情况下(点划线L3)、即在燃料中的硫成分的含量高的情况下,如果在时刻t_1对第一电化学电池51施加1.1V的电压,则第一电化学电池51中的电极间电流急剧增大。其后,由于SOx的分解生成物吸附在第一电极41上,因此电极间电流慢慢减小,最终收敛成一定的值。在该情况下,被测气体中含有的SO_2的浓度高,因此分解生成物在第一电极41上的吸附速度快,由此点划线L3中的电极间电流的减小速度快于虚线L2中的电极间电流的减小速度。另外,点划线L3收敛的值与虚线L2收敛的值相等。这是由于即使在被测气体中含有的SO_2的浓度为300ppm的情况下,也与其浓度为100ppm的情形同样,SOx的分解生成物覆盖在第一电极41上,最终分解生成物在第一电极41上的吸附饱和。

[0103] 这样的倾向即使废气的空燃比变化也基本上不改变。在燃料中的硫成分的含量非常低的情况下,如果对第一电化学电池51长期地持续施加SOx的分解开始电压以上的规定的第一电压,则在该期间即使废气的空燃比变动,SOx的分解生成物也几乎不吸附在第一电极41上。其结果,在该情况下,即使在第一电压的施加中废气的空燃比变动,其后施加了水的分解开始电压以上的第二电压时的电极间电流也收敛为与图4的实线L1同样的值。

[0104] 另一方面,在燃料中的硫成分的含量为中等程度以上的情况下,如果对第一电化学电池51长期地持续施加第一电压,则在该期间即使废气的空燃比变动,SOx的分解生成物仍大量地吸附在第一电极41上。其结果,最终地,分解生成物在第一电极41上的吸附饱和。因此,在该情况下,即使在第一电压的施加中废气的空燃比变动,其后施加了第二电压时的电极间电流也收敛为与图4的虚线L2和点划线L3同样的值。

[0105] ＜硫成分检测处理＞

[0106] 因此,在本实施方式中,通过以下这样的顺序来进行硫成分的检测处理。首先,在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间施加SOx的分解开始电压以上的第一电压(图4的时刻t_1)。然后,在规定的持续时间△t的期间在两电极41、42间持续施加第一电压。由此,如果燃料中的硫成分的含量为中等程度以上,则SOx的分解生成物大量吸附在第一电极41上。另一方面,如果燃料中的硫成分的含量非常低,则SOx的分解生成物几乎没有吸附在第一电极41上。

[0107] 然后,在从第一电压的施加开始(时刻t_1)的经过时间成为了规定的持续时间△t以上的时刻t_2,在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间施加水的分解开始电压以上的第二电压。此时,如果燃料中的硫成分的含量少,则SOx的分解生成物在第一电极41上的吸附量少,因此施加了第二电压时的电极间电流成为预先确定的基准电流It以上。因此,在施加了第二电压时的电极间电流为预先确定的基准电流It以上的情况下,判定为燃料中的硫成分的含量为规定的基准含量以下。

[0108] 相反,如果燃料中的硫成分的含量高,施加了第二电压时的电极间电流成为小于

预先确定的基准电流It。因此，在施加了第二电压时的电极间电流小于预先确定的基准电流It的情况下，判定为燃料中的硫成分的含量多于基准含量。

[0109] 在此，将基准电流It以上的电流区域设为第一区域，将小于基准电流It的电流区域设为第二区域。因此，第二区域可以称作是第一区域以外的全部的电流区域。在本实施方式中，在对第一电化学电池51施加了第二电压时的电极间电流为第一区域内的值时，判定燃料中的硫成分的含量为基准含量以下。另一方面，在对第一电化学电池51施加了第二电压时的电极间电流为第二区域内的值时，判定燃料中的硫成分的含量高于基准含量。因此，在本实施方式中，在施加了第二电压时的电极间电流的大小为第一区域内的值时，判定与为第二区域内的值时相比，燃料中的硫成分的含量低。

[0110] 通过这样检测燃料中的硫成分的含量，与废气的空燃比无关，能够检测燃料中的硫成分的含量是否小于基准含量。特别地，能够区分燃料中的硫成分的含量为非常少时与燃料中的硫成分的含量为中等程度以上时。

[0111] 在此，如上述那样，第一电压优选设为与第二电压相等的电压。在该情况下，将从时刻t_1到时刻t_2的施加电压与时刻t_2以后的施加电压设为相等的电压。这样，通过将第一电压与第二电压设为相等的电压，不需要在时刻t_2进行电压的切换，因此能够使施加电压的控制简单。另外，在分解SOx和水时，施加比分解开始电压(0.6V～0.8V)高某种程度的电压可促进SOx和水的分解。因此，例如，第一电压和第二电压为1.1V。

[0112] 但是，第一电压和第二电压不一定需要为相等的电压。因此，第二电压可以高于第一电压。由于如上述那样认为SOx的分解开始电压低于水的分解开始电压，因此能够将用于使SOx分解而施加的第一电压设为较低的电压。其结果，能够抑制与硫成分的检测相伴的电力消耗，能够抑制燃料效率的变差。反之，第一电压也可以高于第二电压。在该情况下，能够在第一电压的施加中促进SOx的分解。

[0113] 予以说明，在上述实施方式中，在规定的持续时间△t的期间在第一电化学电池51的电极间施加第一电压。将该持续时间△t设定为如下那样的时间：在燃料中的硫成分的含量为规定值以上时，如果在该持续时间△t的期间对第一电化学电池51施加第一电压，则分解生成物在第一电极41上的吸附饱和。因此，换句话说，以如下方式设定持续时间△t：在燃料中的硫成分的含量为规定值以上时，在该持续时间△t期间在排气管流通的废气中的SOx的累计流量成为一定量。

[0114] 另外，在上述实施方式中，在规定的持续时间△t的期间在第一电化学电池51的电极间施加第一电压。但是，就在第一电化学电池51的电极间施加第一电压的期间而言，如果为参数的值变得越大、废气中的SOx的累计流量就变得越多那样的参数(以下称为“累计参数”)，则可以基于时间以外的其它参数确定。因此，作为这样的累计参数，除了“时间”以外，可考虑“被吸入内燃机的燃烧室的吸入空气量的累计值”、“从内燃机的燃料喷射阀向燃烧室供给的燃料供给量的累计值”等。

[0115] 而且，在硫成分的检测处理中，在第一电化学电池51的电极间施加第一电压直至累计参数的值成为规定值以上。将此时的规定值设定为如下那样的值：当燃料中的硫成分的含量为规定值以上时，如果在对第一电化学电池51持续施加第一电压直至累计参数的值成为该规定值，则分解生成物在第一电极41上的吸附饱和。

[0116] ＜泵单元＞

[0117] 第一电化学电池51中，如上述那样，在第一电极41和第二电极42之间，施加SOx分解开始电压以上的第一电压由此使在第一电极41上SOx分解，同时通过施加水的分解开始电压以上的第二电压，检测与在第一电极41上的水的分解相伴的电极间电流。但是，在到达第一电化学电池51的被测气体中含有氧的情况下，在第一电极41上发生氧的分解(离子化)，同时由此产生的氧化物离子从第一电极41流到第二电极42。这样，如果与氧的分解相伴在第一电极41和第二电极42之间分解电流流动，则不能基于电极间电流正确检测SOx的浓度。

[0118] 在此，如上述那样，如果对第三电化学电池53施加氧的极限电流区域内的电压，则伴随着电压施加可通过第三电化学电池53传导的氧化物离子的传导速度变得快于经由扩散速率控制层16而被导入被测气体室30内的氧的导入速度。因此，如果将氧的极限电流区域内的电压施加于第三电化学电池53，则能够将经由扩散速率控制层16流入被测气体室30内的被测气体中含有的氧几乎全部除去。

[0119] 因此，在本实施方式中，采取如下的操作：对与第一电化学电池51相比更近地配置在扩散速率控制层16侧的第三电化学电池53施加氧的极限电流区域内的电压。氧的极限电流区域为即使使施加电压上升为其以上，电极间电流也几乎不变化的下限电压(例如0.1V)以上的区域。此外，将对第三电化学电池53的施加电压设为小于SOx和水的分解开始电压(约0.6V)的电压。如果这样设定对第三电化学电池53的施加电压，则能够将被测气体中含有的氧分解，经由第二固体电解质层12将其除去。此外，由于对第三电化学电池53的施加电压小于SOx和水的分解开始电压，因此在第三电化学电池53的第五电极45上，不发生水和SOx的分解。因此，第三电化学电池53作为从被测气体室30内将氧排出而不将水和SOx排出的泵单元发挥功能。

[0120] <具体控制>

[0121] 参照图5对进行上述的硫成分的检测处理的具体控制进行说明。图5是示出ECU80执行的硫成分的检测处理的一例的流程图。予以说明，在本实施方式中，对第三电化学电池53的施加电压例如通常设为0.4V。

[0122] 首先，如步骤S11中所示那样，ECU80判定硫成分的检测条件是否成立。具体而言，在例如内燃机的启动后(或者打开点火开关后或将上次燃料给油后)、硫成分的检测处理完成的情况下，判定为硫成分的检测条件不成立。即，燃料中的硫成分的含量只要不进行燃料的给油就不变化。因此，如果一旦硫成分的检测完成，就不需要如此频繁地进行硫成分的检测处理。因此，在硫成分的检测处理完成的情况下，判定为硫成分的检测条件不成立。

[0123] 在步骤S11中，在判定为SOx检测条件不成立的情况下，进入步骤S12。在步骤S12中，ECU80使对第一电化学电池51的施加电压成为0.30V。这样，如果使对第一电化学电池51的施加电压为小于0.45V，则氧化物离子经由第一电化学电池51的固体电解质层11移动，使得第一电化学电池51的第一电极41上成为氧略微过剩的状态。其结果，在SOx的分解生成物吸附在第一电极41上的情况下，使分解生成物脱离。

[0124] 另一方面，在步骤S11中，在判定为硫成分的检测条件成立的情况下，进入步骤S13。在步骤S13中，ECU80使对第一电化学电池51的施加电压成为1.1V(第一电压)。因此，根据被测气体中含有的SOx浓度，SOx的分解生成物慢慢地吸附在第一电极41上。

[0125] 接着，在步骤S14中，ECU80判定使对第一电化学电池51的施加电压为1.1V后的经

过时间是否为规定的持续时间△t以上。在判定经过时间为小于规定的持续时间△t的情况下，返回到步骤S11。另一方面，在步骤S14中，在判定使对第一电化学电池51的施加电压为1.1V后的经过时间为规定的持续时间△t以上的情况下，进入步骤S15。予以说明，在图5所示的例子中，在步骤S14中判定经过时间为规定的持续时间△t以上之后，仍将对第一电化学电池51的施加电压维持在1.1V(第二电压)。

[0126] 在步骤S15中，ECU80取得第一电化学电池51的电极间电流。接着，在步骤S16中，ECU80判定在步骤S15中取得的电极间电流是否为基准电流It以上。在判定电极间电流为基准电流It以上的情况下，进入步骤S17。在步骤S17中，ECU80判定燃料中的硫成分的含量低于基准含量，其后程序进入步骤S19。另一方面，在步骤S16中判定电极间电流为基准电流It以下的情况下，进入步骤S18。在步骤S18中，ECU80判定燃料中的硫成分的含量高于基准含量，其后，程序进入步骤S19。在步骤S19中，ECU80使对第一电化学电池51的施加电压成为0.30V，控制程序结束。

[0127] 予以说明，图5中示出的检测处理示出了将第一电压和第二电压都设定为1.1V的情形。假设在将第一电压与第二电压设为不同的电压的情况下，在步骤S13中将第一电池施加电压设定为第一电压的同时，在步骤S14中判定为规定的持续时间△t以上之后，将第一电池施加电压设定为第二电压。

[0128] ＜第二实施方式＞

[0129] 接着，参照图6对于采用根据本发明的第二实施方式的硫成分检测装置2的硫成分的检测方法进行说明。图6(A)是根据本实施方式的硫成分检测装置的与图1同样的示意性剖面图。图6(B)为沿图6(A)中所示的线A－A看到的根据本实施方式的硫成分检测装置的示意性剖面图。以下，关于根据第二实施方式的硫成分检测装置2，主要对与根据第一实施方式的硫成分检测装置1不同的部分进行说明。

[0130] ＜硫成分检测装置的构成＞

[0131] 如图6(B)所示，根据第二实施方式的硫成分检测装置2还具备在第一电化学电池51的附近并设的第二电化学电池52。由图6(A)和图6(B)可知，将第二电化学电池52同第一电化学电池51并列地配置，使其距扩散速率控制层16和第三电化学电池53的距离与第一电化学电池51相等。

[0132] 具体而言，在本实施方式中，元件部10还具有第三电极43和第四电极44。将第三电极43配置在第一固体电解质层11的被测气体室30侧的表面上。因此，使第三电极43暴露于被测气体室30内的气体。另一方面，将第四电极44配置在第一固体电解质层11的第一大气室31侧的表面上。因此，使第四电极44暴露于第一大气室31内的气体(大气)。将第三电极43和第四电极44以夹持第一固体电解质层11并相互对置的方式配置。第三电极43、第一固体电解质层11和第四电极44构成第二电化学电池52。因此，将第三电极43同第一电极41并列地配置，使其距扩散速率控制层16和第三电化学电池53的距离与第一电极41相等。

[0133] 在本实施方式中，构成第三电极43的材料包含铂(Pt)、金(Au)、铅(Pb)、银(Ag)等金属元素或它们的合金作为主要成分。优选地，第三电极43为包含铂(Pt)、金(Au)、铅(Pb)、银(Ag)中的至少一个作为主要成分的多孔金属陶瓷电极。另外，第四电极44为包含铂(Pt)作为主要成分的多孔金属陶瓷电极。予以说明，构成第三电极43的材料不一定限于上述材料，只要以即使施加电压相等，与第一电极41相比SOx的分解速度降低的方式构成电极，就

可以是任何材料。特别地，在本实施方式中，构成第三电极43的材料优选为SOx在第三电极43上被分解的速度基本上成为0那样的材料。另外，构成第四电极44的材料不一定限于上述材料，只要在第一电极41和第二电极42之间施加了规定的电压时能够使氧化物离子在第一电极41和第二电极42之间移动，就可以是任何材料。

[0134] 根据第二实施方式的硫成分检测装置具备第二电路90。第二电路90具备第二电源91和第二电流计92。将第二电源91和第二电流计92连接至ECU80。第二电源91在第三电极43和第四电极44之间施加电压，使得第四电极44的电位变得高于第三电极43的电位。由第二电源91施加的电压的大小由ECU80控制。

[0135] 另一方面，第二电流计92检测在第三电极43和第四电极44之间流动的电流(也就是，在第一固体电解质层11内流动的电流)即电极间电流的大小。将采用第二电流计92得到的电极间电流的检测值输入ECU80。

[0136] ECU80通过控制第二电源91，能够控制由第二电源91在第三电极43和第四电极44之间施加的第三施加电压。因此，ECU80和第二电源91作为能够在第三电极43和第四电极44之间施加电极间电压并控制该电极间电压的电压施加装置发挥功能。另外，向ECU80输入由第二电流计92检测出的与在第三电极43和第四电极44之间流动的电极间电流的大小对应的信号。因此，ECU80和第二电流计92作为检测与在第三电极43和第四电极44之间流动的电流相关的电流相关参数的值的检测部发挥功能。

[0137] ＜检测原理＞

[0138] 如上述那样，在第二电化学电池52中，即使施加与第一电化学电池51相同的施加电压，被测气体中含有的SOx被分解的速度与第一电化学电池51相比也非常慢。具体而言，SOx在第三电极43上被分解的速度与SOx在第一电极41上被分解的速度相比非常慢，基本上为0。因此，被测气体中含有的SOx的分解生成物吸附于电极的速度也是第三电极43上的吸附速度慢于第一电极41上的吸附速度。具体而言，SOx的分解生成物在第三电极43上基本上没有吸附。因此，与在第一电极41上的对水的分解的活性的降低速度相比，在第三电极43上的对水的分解的活性的降低速度慢。具体而言，在第三电极43上的对水的分解的活性基本上没有降低。其结果，第二电化学电池52中的电极间电流不受归因于SOx的分解的影响。因此，与第一电化学电池51中的电极间电流相比，第二电化学电池52中的电极间电流大，被测气体中含有的SOx的浓度越高，这些电极间电流之差越大。

[0139] 因此，本实施方式的硫成分检测装置2通过ECU80算出在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间施加了规定电压时的电极间电流与在第二电化学电池52的第三电极43和第四电极44之间施加了同一规定电压时的电极间电流的差别，并基于该差别来检测燃料中含有的硫成分。通过这样得到第一电化学电池51的电极间电流与第二电化学电池52的电极间电流之差来检测SOx的浓度时，能够减轻被测气体中含有的水的浓度变动的影响。

[0140] 予以说明，在图6示出的例子中，第二电化学电池52与第一电化学电池51共有第一固体电解质层11。但是，第二电化学电池52可以具备构成第一电化学电池51的第一固体电解质层11以外的固体电解质层。

[0141] 另外，在上述实施方式中，将对第一电化学电池51的施加电压和对第二电化学电池52的施加电压设为同一电压。但是，对第二电化学电池52的施加电压只要是在电极间施

加时能够将被测气体中含有的水分解并且小于水的极限电流区域的下限值的电压，也可以是与对第一电化学电池51的施加电压不同的电压。

[0142] ＜硫成分检测处理＞

[0143] 按照上述那样的硫成分的检测原理，在本实施方式中，按以下方式进行硫成分的检测处理。

[0144] 此外，在本实施方式中，在检测燃料中含有的硫成分时，ECU80对第一电化学电池51和第二电化学电池52施加第一电压。然后，在规定的持续时间△t的期间对两电化学电池51、52持续施加第一电压。由此，在燃料中的硫成分的含量为中等程度以上的情况下，SOx的分解生成物在第一电极41上大量地吸附。另一方面，即使在该情况下，SOx的分解生成物在第三电极43上也不吸附。

[0145] 然后，如果从第一电压的施加开始的经过时间成为规定的持续时间△t以上，则对第一电化学电池51和第二电化学电池52施加第二电压。此时，如果燃料中的硫成分的含量少，则SOx的分解生成物在第一电极41的吸附量少，因此第一电化学电池51的电极间电流与第二电化学电池52的电极间电流t的差别成为预先确定的基准值以下。因此，在施加了第二电压时的电极间电流的差别为预先确定的基准值以下的情况下，判定燃料中的硫成分的含量为规定的基准含量以下。

[0146] 相反，如果燃料中的硫成分的含量高，则施加了第二电压时的电极间电流的差别变得大于预先确定的基准值。因此，在施加了第二电压时的电极间电流的差别大于预先确定的基准值的情况下，判定燃料中的硫成分的含量大于基准含量。

[0147] 在此，将基准值以下的电极间电流的差别区域设为第一区域，将大于基准值的电极间电流的差别区域设为第二区域。因此，第二区域可称作第一区域以外的全部的电流区域。在本实施方式中，在对第一电化学电池51施加了第二电压时的电极间电流的差别为第一区域内的值时，判定燃料中的硫成分的含量为基准含量以下。另一方面，在对第一电化学电池51施加了第二电压时的电极间电流为第二区域内的值时，判定燃料中的硫成分的含量高于基准含量。因此，在本实施方式中，在施加了第二电压时的电极间电流的差别为第一区域内的值时，判定为与为第二区域内的值时相比，燃料中的硫成分的含量低。

[0148] 应予说明，在上述第一实施方式中，基于在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间流动的电极间电流检测燃料中的硫成分的含量。另外，在上述第二实施方式中，基于在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间流动的电极间电流与在第二电化学电池52的第三电极43和第四电极44之间流动的电极间电流的差来检测燃料中的硫成分的含量。因此，在这些实施方式中，可以说基于与在第一电化学电池51的第一电极41和第二电极42之间流动的电极间电流相关的电流相关参数来检测被测气体中含有的SOx。

[0149] 另外，作为该电流相关参数，不仅可以使用这些电极间电流、电极间电流的差值，而且也可以使用根据电极间电流、其差别而变化的电压、电阻值。

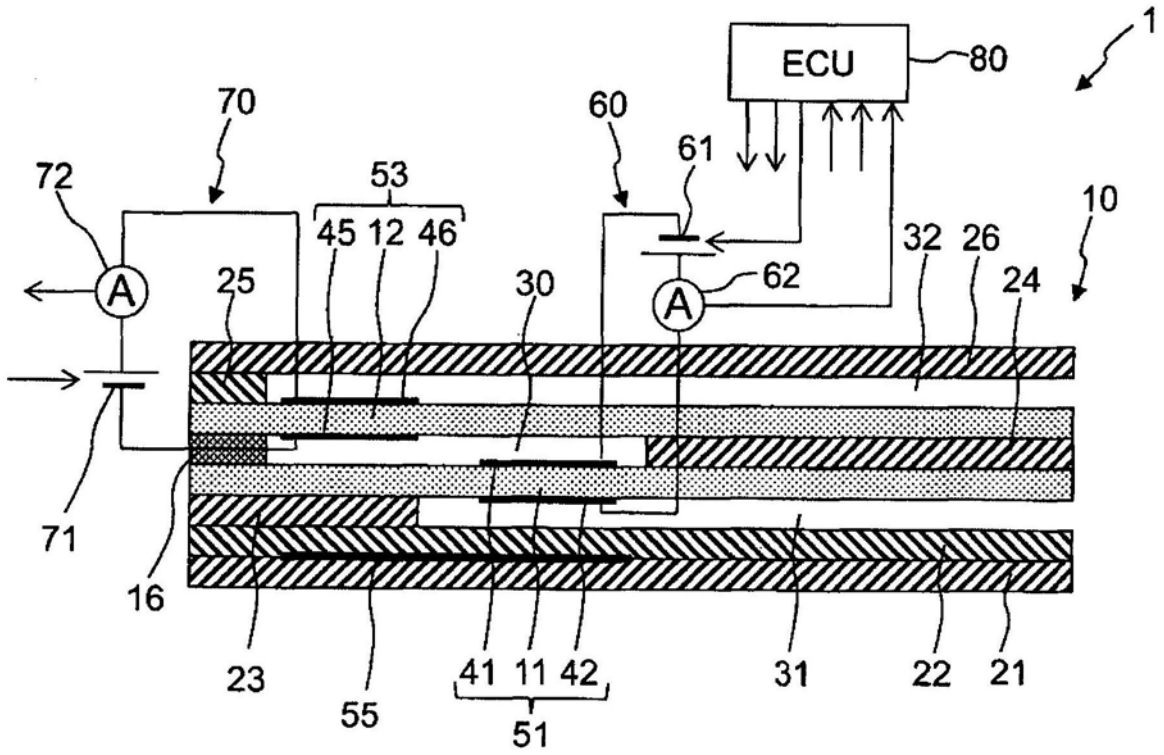

1
ECU
80
70
60
61
72
53
45 12 46
10
32 26
A
25
30
62
24
71
16
23
55
41 11 42
51
31
22
21

图1

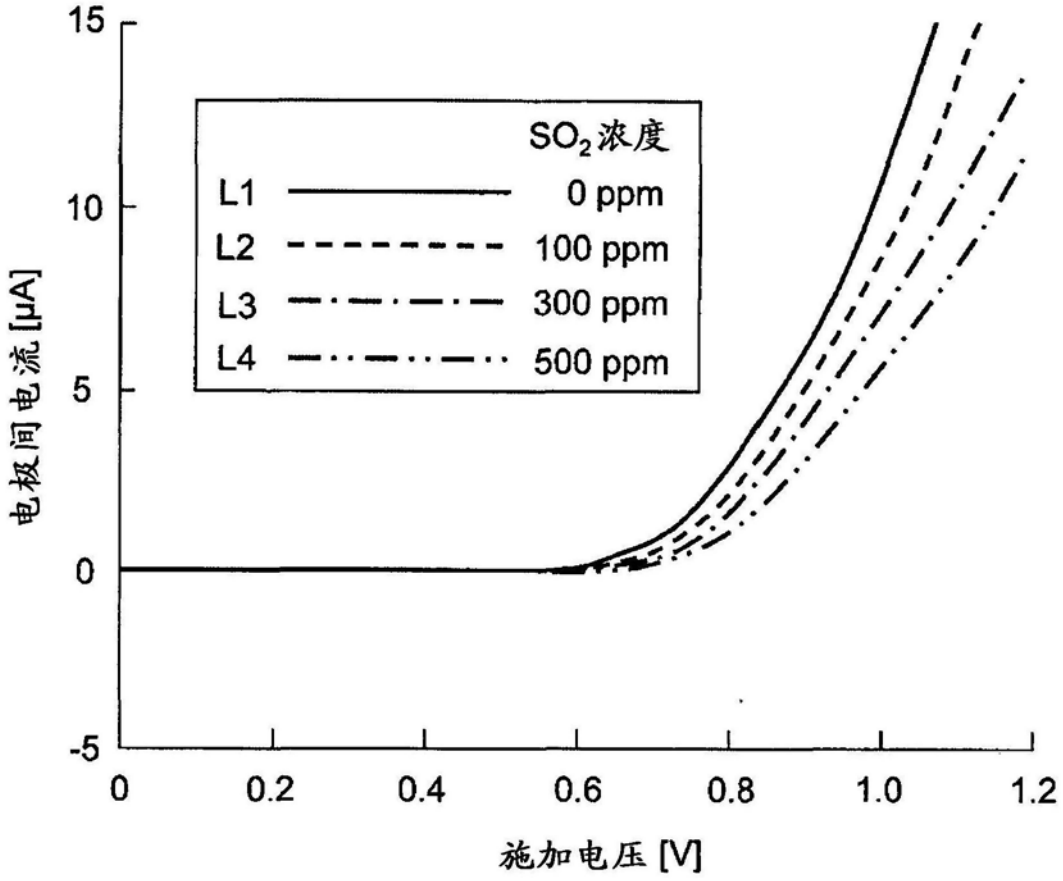

15
10
5
0
-5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
电极间电流 [μA]
施加电压 [V]
SO2浓度
L1 0 ppm
L2 100 ppm
L3 300 ppm
L4 500 ppm

图2

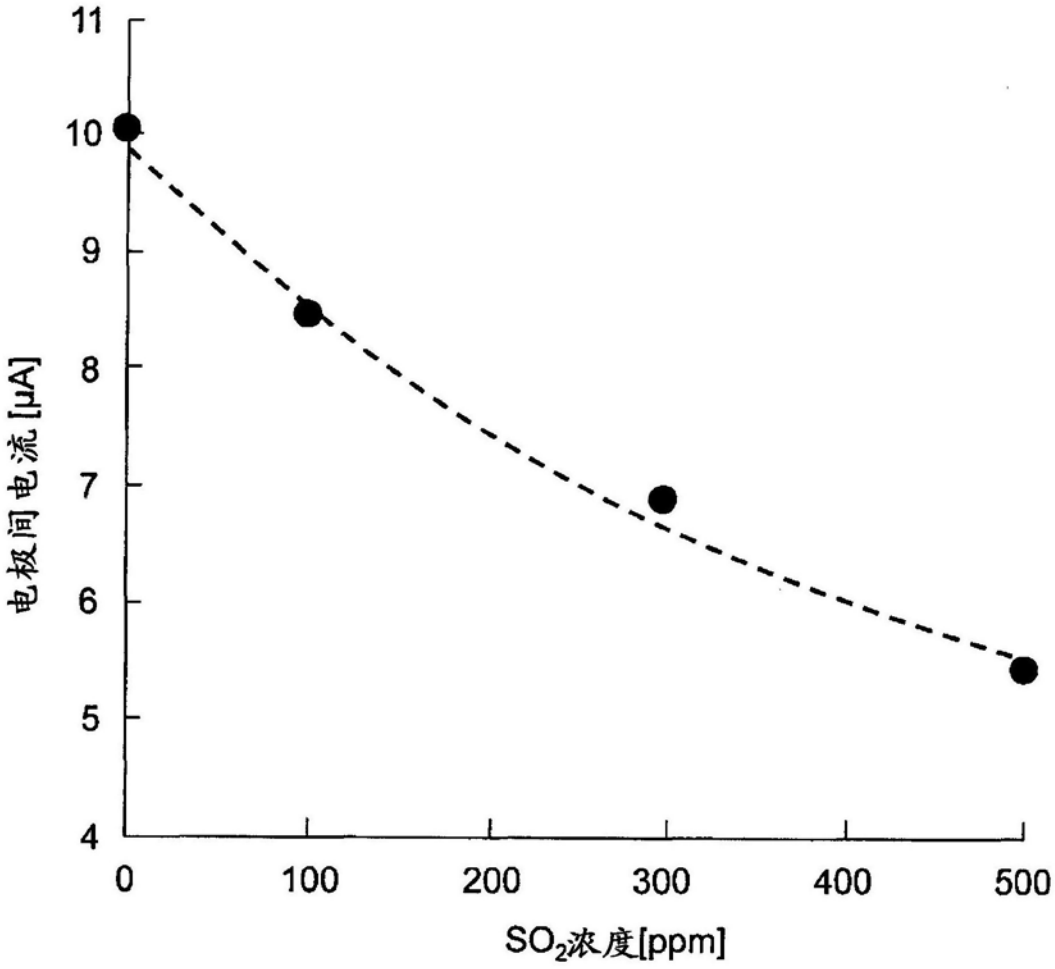


图3

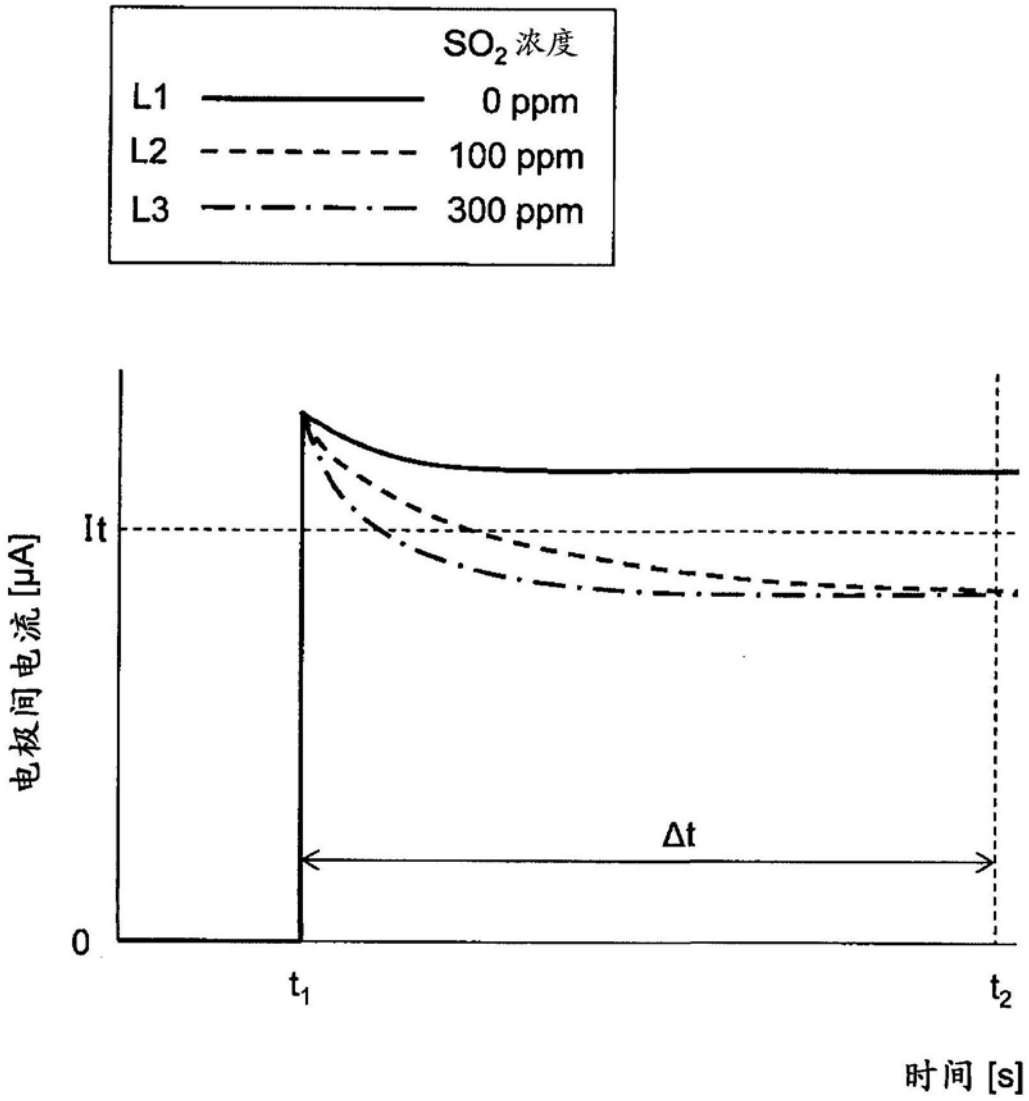


图4

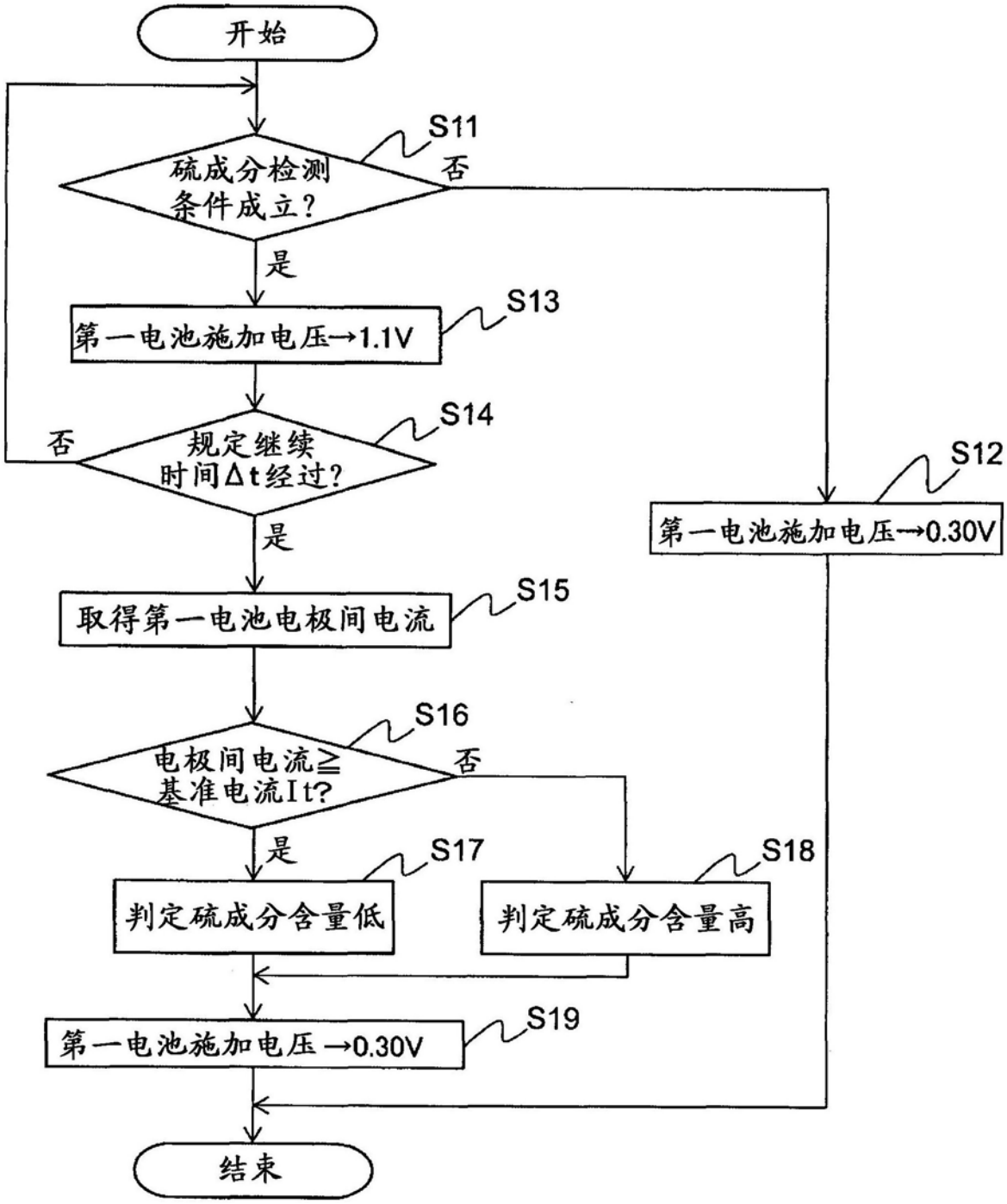

开始
S11
硫成分检测条件成立?
否
是
S13
第一电池施加电压→1.1V
S14
否
规定继续时间Δt经过?
是
S12
第一电池施加电压→0.30V
S15
取得第一电池电极间电流
S16
电极间电流≧基准电流It?
否
是
S17
判定硫成分含量低
S18
判定硫成分含量高
S19
第一电池施加电压→0.30V
结束

图5

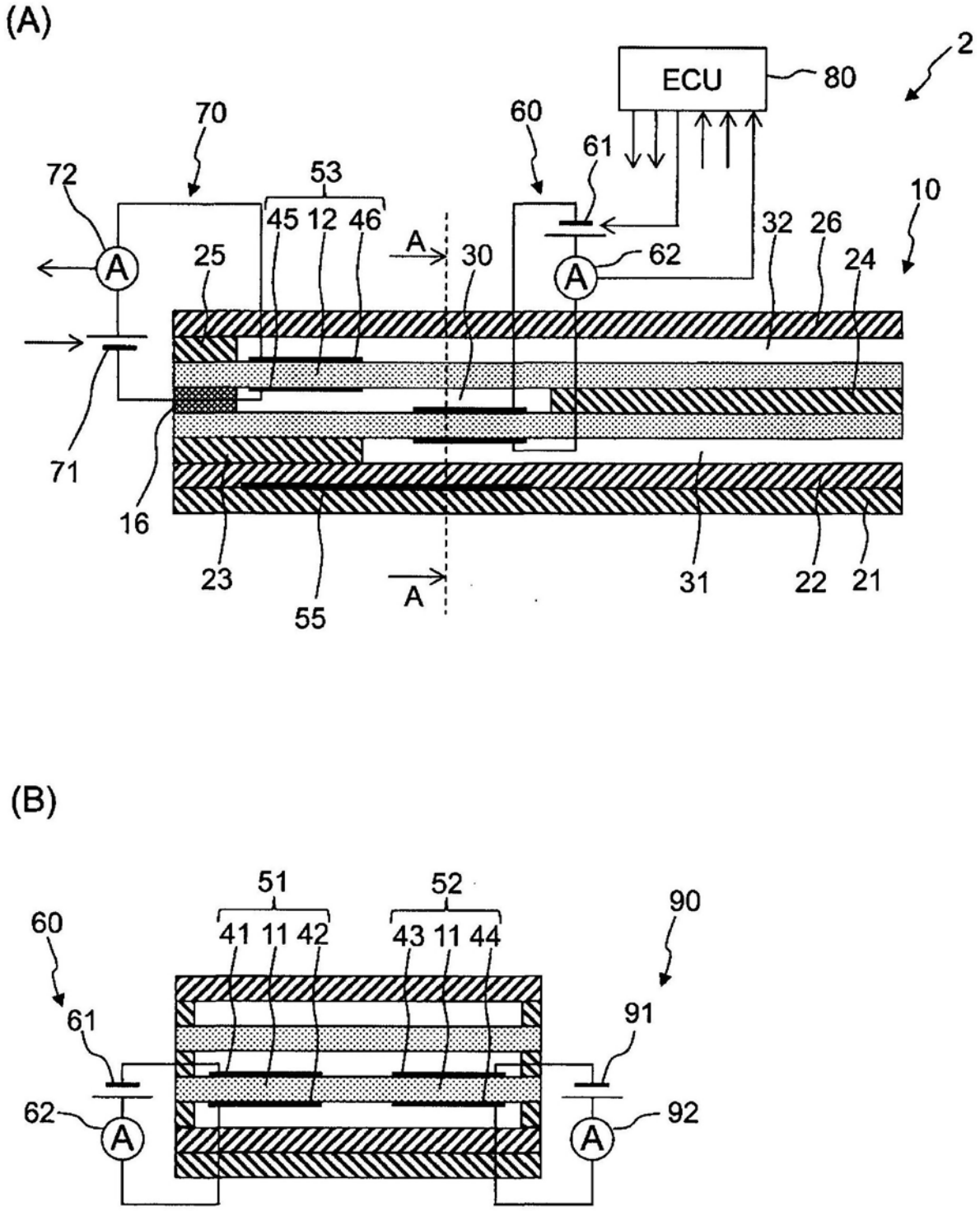

(A)
ECU
80
2
70
60
61
72
53
45 12 46
10
A
25
30
62
32
26
24
71
16
23
55
31
22
21
(B)
51
52
90
60
41 11 42
43 11 44
61
91
62
92

图6