

(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
2025年1月9日(09.01.2025)



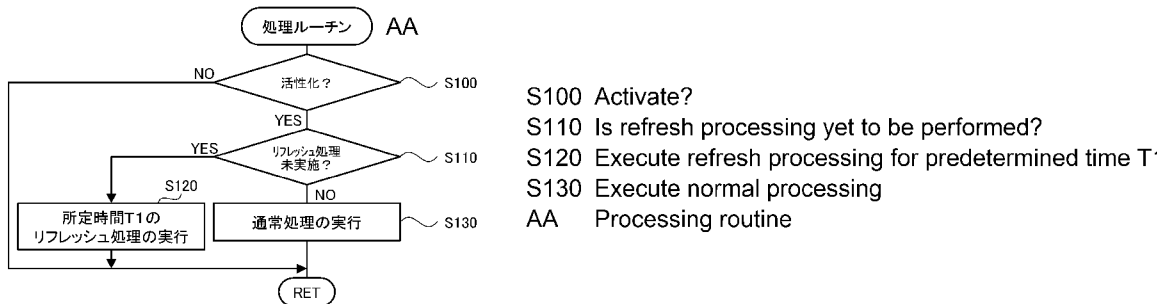
(10) 国際公開番号

WO 2025/009261 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/409 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
G01N 27/26 (2006.01) G01N 27/419 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017338
- (22) 国際出願日: 2024年5月10日(10.05.2024)
- (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 2023-109464 2023年7月3日(03.07.2023) 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: 増田 敦彦 (MASUDA Atsuhiko); 〒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).
市川 大智 (ICHIKAWA Daichi); 〒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: 弁理士法人 アイテック 国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号 S C 伏見ビル Aichi (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ



(57) Abstract: A gas sensor 100 comprise a sensor element 101 and a control device 95. When a prescribed condition is satisfied, the control device 95 executes, as refresh processing, at least one of: first refresh processing for controlling a main pump cell 21 to pump oxygen from around an outside pump electrode 23 to around an inside pump electrode 22; second refresh processing for controlling a first measurement pump cell 50 to pump more oxygen than in first measurement pump control processing from around the outside pump electrode 23 to around a first measuring electrode 51; and third refresh processing for controlling a second measurement pump cell 41 to pump more oxygen than in second measurement pump control processing from around the outside pump electrode 23 to around a second measuring electrode 44.

(57) 要約: ガスセンサ100は、センサ素子101および制御装置95を備える。制御装置95は、所定条件が成立したときには、外側ポンプ電極23の周囲から内側ポンプ電極22の周囲に酸素を汲み入れるように主ポンプセル21を制御する第1リフレッシュ処理と、外側ポンプ電極23の周囲から第1測定電極51の周囲に第1測定ポンプ用制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように第1測定用ポンプセル50を制御する第2リフレッシュ処理と、外側ポンプ電極23の周囲から第2測定電極44の周囲に第2測定用ポンプ制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように第2測定用ポンプセル41を制御する第3リフレッシュ処理と、のうちの少なくとも1つをリフレッシュ処理として実行する。

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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

技術分野

[0001] 本発明は、ガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車の排気ガスなどの被測定ガス中の水濃度および二酸化炭素濃度を測定するガスセンサが知られている。例えば、特許文献1には、酸素イオン伝導性の固体電解質層を有すると共に内部にガス流通部が設けられたセンサ素子を備え、被測定ガス中の水蒸気成分および二酸化炭素成分の濃度を測定するガスセンサが記載されている。ガス流通部は、ガス導入口と第1拡散律速部と緩衝空間と第4拡散律速部と第1内部空所と第2拡散律速部と第2内部空所とがこの順に連通するように形成されている。第1内部空所に配設された主内側ポンプ電極と、センサ素子の外面に配設された外側ポンプ電極と、を含んで主ポンプセルが構成されている。第2内部空所に配設された第1測定用内側ポンプ電極と、外側ポンプ電極と、を含んで第1測定ポンプセルが構成されている。第1測定用内側ポンプ電極に対して第2拡散律速部とは反対側に配設された第2測定用内側ポンプ電極と、外側ポンプ電極と、を含んで第2測定ポンプセルが構成されている。このガスセンサでは、第1内部空所において被測定ガス中の水蒸気成分および二酸化炭素成分が実質的に全て分解されるように主ポンプセルにより第1内部空所の酸素分圧が調整される。そして、水蒸気成分の分解によって生成した水素が第2内部空所において選択的に燃焼するように第1測定ポンプセルにより第2内部空所に酸素が供給され、このときに流れる電流の大きさに基づいて被測定ガスに存在する水蒸気成分の濃度が測定される。また、二酸化炭素成分の分解によって生成した一酸化炭素が第2測定用内側ポンプ電極の表面近傍において選択的に燃焼するように第2測定ポンプセルにより第2測定用内側ポンプ電極の表面近傍に酸素が供給され、このときに流れる電流の大きさに基づいて被測定

ガスに存在する二酸化炭素成分の濃度が測定される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5918177号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] こうしたガスセンサでは、ガスセンサの使用中止や使用停止中に、主内側ポンプ電極や第1測定用内側ポンプ電極、第2測定用内側ポンプ電極のうちの少なくとも1つに気体が吸着して還元能力や酸化能力の低下を招き、水濃度および／または二酸化炭素成分の濃度の測定精度の低下を招く可能性があった。

[0005] 本発明のガスセンサは、被測定ガス中の水濃度および／または二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明のガスセンサは、上述の主目的を達成するために以下の手段を採った。

[0007] [1] 本発明のガスセンサは、

センサ素子および制御装置を備え、被測定ガス中の水濃度および／または二酸化炭素濃度を測定するガスセンサであって、

前記センサ素子は、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられた素子本体と、

前記被測定ガス流通部のうちの第1室に配設された第1内側電極と、前記素子本体の外面に配設された第1外側電極と、を含んで構成された第1ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第1室よりも下流に位置する第2室に配設された第2内側電極と、前記素子本体の外面に配設された第2外側電

極と、を含んで構成された第2ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第2室よりも下流に位置する第3室に配設された第3内側電極と、前記素子本体の外面に配設された第3外側電極と、を含んで構成された第3ポンプセルとを有し、

前記制御装置は、

前記第1内側電極の周囲から前記第1外側電極の周囲に酸素を汲み出すように前記第1ポンプセルを制御して前記第1室内の前記被測定ガス中の水と二酸化炭素とを還元する第1ポンプセル制御処理と、

前記第2外側電極の周囲から前記第2内側電極の周囲に酸素を汲み入れるように前記第2ポンプセルを制御して、前記第1室内における水の還元で生じた水素を前記第2室で酸化させる第2ポンプセル制御処理と、

前記第3外側電極の周囲から前記第3内側電極の周囲に酸素を汲み入れるように前記第3ポンプセルを制御して、前記第1室内における二酸化炭素の還元で生じた一酸化炭素を前記第3室で酸化させる第3ポンプセル制御処理と、

前記第2ポンプセル制御処理により前記第2ポンプセルに流れる第2ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の水濃度を測定する水濃度測定処理、および／または、前記第3ポンプセル制御処理により前記第3ポンプセルに流れる第3ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の二酸化炭素濃度を測定する二酸化炭素濃度測定処理とを実行し、

前記制御装置は、所定条件が成立したときには、

前記第1外側電極の周囲から前記第1内側電極の周囲に酸素を汲み入れるように前記第1ポンプセルを制御する第1リフレッシュ処理と、

前記第2外側電極の周囲から前記第2内側電極の周囲に前記第2ポンプセル制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように前記第2ポンプセルを制御する第2リフレッシュ処理と、

前記第3外側電極の周囲から前記第3内側電極の周囲に前記第3ポンプセル制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように前記第3ポンプセルを

制御する第3リフレッシュ処理と、
のうちの少なくとも1つをリフレッシュ処理として実行する、
ことを要旨とする。

[0008] 本発明のガスセンサでは、所定条件が成立したときには、第1外側電極の周囲から第1内側電極の周囲に酸素を汲み入れるように第1ポンプセルを制御する第1リフレッシュ処理と、第2外側電極の周囲から第2内側電極の周囲に第2ポンプセル制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように第2ポンプセルを制御する第2リフレッシュ処理と、第3外側電極の周囲から第3内側電極の周囲に第3ポンプセル制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように第3ポンプセルを制御する第3リフレッシュ処理と、のうちの少なくとも1つをリフレッシュ処理として実行する。第1リフレッシュ処理の実行により、第1内側電極に吸着した気体を酸化させて第1内側電極から脱離させることができ、第1内側電極の還元能力を回復させることができる。第2リフレッシュ処理の実行により、第2内側電極に吸着した気体を酸化させて第2内側電極から脱離させることができ、第2内側電極の酸化能力を回復させることができる。第3リフレッシュ処理の実行により、第3内側電極に吸着した気体を酸化させて第3内側電極から脱離させることができ、第3内側電極の酸化能力を回復させることができる。これらの結果、被測定ガス中の水濃度および／または二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制することができる。なお、本発明のガスセンサが内燃機関の排ガス管に取り付けられる場合、第1内側電極、第2内側電極、第3内側電極のうちの少なくとも1つに吸着する気体としては、内燃機関の排ガスに含まれる成分である排ガス成分や、排ガス成分に由来の由来成分などが考えられる。由来成分としては、例えば、排ガス成分から還元された還元後成分や、還元後成分から酸化された酸化後成分などが考えられる。

[0009] [2] 本発明のガスセンサ（上述の[1]に記載のガスセンサ）において、前記制御装置は、前記リフレッシュ処理として、少なくとも前記第1リフレッシュ処理を実行するものとしてもよい。

[0010] [3] 本発明のガスセンサ（上述の[1]または[2]に記載のガスセンサ）において、前記所定条件は、前記固体電解質層が活性化した条件を含むものとしてもよい。

[0011] [4] 本発明のガスセンサ（上述の[1]ないし[3]の何れかに記載のガスセンサ）において、前記所定条件は、前記第1、第2、第3ポンプセル制御処理を所定時間に亘って継続して実行した条件を含むものとしてもよい。

[0012] [5] 本発明のガスセンサ（上述の[1]ないし[4]の何れかに記載のガスセンサ）において、前記第1、第2、第3外側電極のうちの少なくとも2つは、共通の電極であるものとしてもよい。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]ガスセンサ100の構成の一例を概略的に示した断面模式図。

[図2]制御装置95と各セル等との電氣的な接続関係を示すブロック図。

[図3]処理ルーチンの一例を示すフローチャート。

[図4]ガスセンサ100についての実験結果を示す説明図。

[図5]変形例の処理ルーチンの一例を示すフローチャート。

[図6]変形例のセンサ素子201の断面模式図。

発明を実施するための形態

[0014] 次に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。図1は、本発明の一実施形態であるガスセンサ100の構成の一例を概略的に示した断面模式図である。図2は、制御装置95と各セルおよびヒータ72との電氣的な接続関係を示すブロック図である。このガスセンサ100は、例えば内燃機関の排ガス管などの配管に取り付けられている。ガスセンサ100は、内燃機関の排ガスを被測定ガスとして、被測定ガス中の特定ガスの濃度である特定ガス濃度を測定する。本実施形態では、ガスセンサ100は、特定ガス濃度として水濃度および二酸化炭素濃度を測定するものとした。ガスセンサ100は、長尺な直方体形状をした素子本体102を有するセンサ素子101と、センサ素子101が備える各セル21、41、50、80～83と、センサ素子101の内部に設けられたヒータ部70と、可変電源24、46

、52およびヒータ電源76を有すると共にガスセンサ100全体を制御する制御装置95と、を備えている。なお、センサ素子101の長手方向（図1の左右方向）を前後方向とし、センサ素子101の厚み方向（図1の上下方向）を上下方向とし、センサ素子101の幅方向（前後方向および上下方向に垂直な方向）を左右方向とする。

[0015] 素子本体102は、それぞれがジルコニア（ ZrO_2 ）等の酸素イオン伝導性固体電解質層からなる第1基板層1と、第2基板層2と、第3基板層3と、第1固体電解質層4と、スペーサ層5と、第2固体電解質層6との6つの層が、図面視で下側からこの順に積層された積層体である。また、これら6つの層を形成する固体電解質は、緻密な気密のものである。素子本体102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な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。

[0016] センサ素子101（素子本体102）の前端側であって、第2固体電解質層6の下面と第1固体電解質層4の上面との間には、ガス導入口10と、第1拡散律速部11と、緩衝空間12と、第2拡散律速部13と、第1内部空所20と、第3拡散律速部30と、第2内部空所40と、第4拡散律速部60と、第3内部空所61とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

[0017] ガス導入口10と、緩衝空間12と、第1内部空所20と、第2内部空所40と、第3内部空所61とは、スペーサ層5をくり抜いた態様にて設けられた上部を第2固体電解質層6の下面で、下部を第1固体電解質層4の上面で、側部をスペーサ層5の側面で区画されたセンサ素子101内部の空間である。

[0018] 第1拡散律速部11と、第2拡散律速部13と、第3拡散律速部30とは、何れも2本の横長の（図面に垂直な方向に開口が長手方向を有する）スリットとして設けられる。また、第4拡散律速部60は、第2固体電解質層6の下面との隙間として形成された1本の横長の（図面に垂直な方向に開口が

長手方向を有する) スリットとして設けられる。なお、ガス導入口 10 から第 3 内部空所 61 に至る部位を被測定ガス流通部とも称する。

[0019] センサ素子 101 (素子本体 102) は、センサ素子 101 の外部から基準電極 42 に特定ガス濃度の測定を行なう際の基準ガスを流通させる基準ガス導入部 49 を備えている。基準ガス導入部 49 は、基準ガス導入空間 43 と、基準ガス導入層 48 とを有する。基準ガス導入空間 43 は、センサ素子 101 の後端面から内方向に設けられた空間である。基準ガス導入空間 43 は、第 3 基板層 3 の上面と、スペーサ層 5 の下面との間であって、側部を第 1 固体電解質層 4 の側面で区画される位置に設けられている。基準ガス導入空間 43 は、センサ素子 101 の後端面に開口しており、この開口が基準ガス導入部 49 の入口部 49a として機能する。この入口部 49a から基準ガス導入空間 43 内に基準ガスが導入される。基準ガス導入部 49 は、入口部 49a から導入された基準ガスに対して所定の拡散抵抗を付与しつつこれを基準電極 42 に導入する。基準ガスは、本実施形態では大気とした。

[0020] 基準ガス導入層 48 は、第 3 基板層 3 の上面と第 1 固体電解質層 4 の下面との間に設けられている。基準ガス導入層 48 は、例えばアルミナなどのセラミックスからなる多孔質体である。基準ガス導入層 48 の上面の一部は、基準ガス導入空間 43 内に露出している。基準ガス導入層 48 は、基準電極 42 を被覆するように形成されている。基準ガス導入層 48 は、基準ガスを基準ガス導入空間 43 から基準電極 42 まで流通させる。

[0021] 基準電極 42 は、第 3 基板層 3 の上面と第 1 固体電解質層 4 とに挟まれる態様にて形成される電極であり、上述のように、その周囲には、基準ガス導入空間 43 につながる基準ガス導入層 48 が設けられている。また、後述するように、基準電極 42 を用いて第 1 内部空所 20 内、第 2 内部空所 40 内、および第 3 内部空所 61 内の酸素濃度 (酸素分圧) を測定することが可能となっている。基準電極 42 は、多孔質サーメット電極 (例えば、Pt と ZrO_2 とのサーメット電極) として形成される。

[0022] 被測定ガス流通部において、ガス導入口 10 は、外部空間に対して開口し

てなる部位であり、該ガス導入口 10 を通じて外部空間からセンサ素子 101 内に被測定ガスが取り込まれるようになっている。第 1 拡散律速部 11 は、ガス導入口 10 から取り込まれた被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。緩衝空間 12 は、第 1 拡散律速部 11 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 13 へと導くために設けられた空間である。第 2 拡散律速部 13 は、緩衝空間 12 から第 1 内部空所 20 に導入される被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。被測定ガスが、センサ素子 101 外部から第 1 内部空所 20 内まで導入されるにあたって、外部空間における被測定ガスの圧力変動（被測定ガスが自動車の排気ガスの場合であれば排気圧の脈動）によってガス導入口 10 からセンサ素子 101 内部に急激に取り込まれた被測定ガスは、直接第 1 内部空所 20 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 11、緩衝空間 12、第 2 拡散律速部 13 を通じて被測定ガスの圧力変動が打ち消された後、第 1 内部空所 20 へ導入されるようになっている。これによって、第 1 内部空所 20 へ導入される被測定ガスの圧力変動はほとんど無視できる程度のものとなる。第 1 内部空所 20 は、第 2 拡散律速部 13 を通じて導入された被測定ガス中の酸素分圧を調整するための空間として設けられている。係る酸素分圧は、主ポンプセル 21 が作動することによって調整される。

[0023] 主ポンプセル 21 は、第 1 内部空所 20 に面する第 2 固体電解質層 6 の下面のほぼ全面に設けられた天井電極部 22a を有する内側ポンプ電極 22 と、第 2 固体電解質層 6 の上面の天井電極部 22a と対応する領域にセンサ素子 101 の外部に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極 23 と、これらの電極の間の電流の経路となる第 2 固体電解質層 6、スペーサ層 5、および第 1 固体電解質層 4 とによって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。

[0024] 内側ポンプ電極 22 は、第 1 内部空所 20 を区画する上下の固体電解質層（第 2 固体電解質層 6 および第 1 固体電解質層 4）、および、側壁を与えるスペーサ層 5 にまたがって形成されている。具体的には、第 1 内部空所 20

の天井面を与える第2固体電解質層6の下面には天井電極部22aが形成され、また、底面を与える第1固体電解質層4の上面には底部電極部22bが形成され、そして、それら天井電極部22aと底部電極部22bとを接続するように、側部電極部（図示省略）が第1内部空所20の両側壁部を構成するスペーサ層5の側壁面（内面）に形成されて、該側部電極部の配設部位においてトンネル形態とされた構造において配設されている。

[0025] 主ポンプセル21においては、内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23との間に所望の電圧 V_{p0} を印加して、内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23との間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 I_{p0} を流すことにより、第1内部空所20内の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間の酸素を第1内部空所20に汲み入れることが可能となっている。

[0026] また、第1内部空所20における雰囲気中の酸素濃度（酸素分圧）を検出するために、内側ポンプ電極22と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、基準電極42とによって、電気化学的なセンサセル、すなわち、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80が構成されている。

[0027] 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80における起電力（電圧 V_0 ）を測定することで第1内部空所20内の酸素濃度（酸素分圧）がわかるようになっている。さらに、電圧 V_0 が目標値となるように可変電源24の電圧 V_{p0} をフィードバック制御することでポンプ電流 I_{p0} が制御されている。これによって、第1内部空所20内の酸素濃度が調整される。

[0028] 第3拡散律速部30は、第1内部空所20で主ポンプセル21の動作により酸素濃度（酸素分圧）が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第2内部空所40に導く部位である。

[0029] 第2内部空所40は、第3拡散律速部30を通じて導入された被測定ガスに対して、第1測定用ポンプセル50による酸素分圧の調整を行なって、被測定ガス中の水濃度の測定に係る処理を行なうための空間として設けられている。

- [0030] 第1測定用ポンプセル50は、第2内部空所40に面する第2固体電解質層6の下面の略全体に設けられた天井電極部51aを有する第1測定電極51と、外側ポンプ電極23（外側ポンプ電極23に限られるものではなく、センサ素子101の外面に配設された適当な電極であれば足りる）と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4とによって構成される、電気化学的ポンプセルである。
- [0031] 係る第1測定電極51は、先の第1内部空所20内に設けられた内側ポンプ電極22と同様なトンネル形態とされた構造において、第2内部空所40内に配設されている。つまり、第2内部空所40の天井面を与える第2固体電解質層6に対して天井電極部51aが形成され、また、第2内部空所40の底面を与える第1固体電解質層4には、底部電極部51bが形成され、そして、それらの天井電極部51aと底部電極部51bとを連結する側部電極部（図示省略）が、第2内部空所40の側壁を与えるスペーサ層5の両壁面にそれぞれ形成されたトンネル形態の構造となっている。
- [0032] 第1測定用ポンプセル50においては、第1測定電極51と外側ポンプ電極23との間に所望の電圧 V_{p1} を印加することにより、第2内部空所40内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間から第2内部空所40内に汲み入れることが可能となっている。
- [0033] また、第2内部空所40内における雰囲気中の酸素分圧を制御するために、第1測定電極51と、基準電極42と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、第1測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81が構成されている。
- [0034] なお、この第1測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81にて検出される起電力（電圧 V_1 ）に基づいて電圧制御される可変電源52にて、第1測定用ポンプセル50がポンピングを行なう。これにより第1測定用ポンプセル50に流れるポンプ電流 I_{p1} によって、第2内部空所40内の雰囲気中の酸素分圧が調整される。

- [0035] 第4拡散律速部60は、第2内部空所40で第1測定用ポンプセル50の動作により酸素濃度（酸素分圧）が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第3内部空所61に導く部位である。
- [0036] 第3内部空所61は、第4拡散律速部60を通じて導入された被測定ガスに対して、第2測定用ポンプセル41による酸素分圧の調整を行なって、被測定ガス中の二酸化炭素濃度の測定に係る処理を行なうための空間として設けられている。
- [0037] 第2測定用ポンプセル41は、第3内部空所61に面する第1固体電解質層4の上面に設けられた第2測定電極44と、外側ポンプ電極23（外側ポンプ電極23に限られるものではなく、センサ素子101の外面に配設された適当な電極であれば足りる）と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4とによって構成された電気化学的ポンプセルである。
- [0038] 第2測定用ポンプセル41においては、第2測定電極44と外側ポンプ電極23との間に所望の電圧 V_{p2} を印加することにより、第3内部空所61内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間から第2内部空所40内に汲み入れることが可能となっている。
- [0039] また、第2測定電極44の周囲の酸素分圧を検出するために、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、第2測定電極44と、基準電極42とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、第2測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82が構成されている。
- [0040] なお、この第2測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出される起電力（電圧 V_2 ）に基づいて可変電源46が制御されて、可変電源46の電圧 V_{p2} が第2測定用ポンプセル41に印加される。これにより第2測定用ポンプセル41に流れるポンプ電流 I_{p2} によって、第3内部空所61内の雰囲気中の酸素分圧が調整される。
- [0041] さらに、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、外側ポンプ電極23と、基準電極42とから電気化学的なセンサセル83が構成されており、このセンサセル83によって得られる

起電力（電圧 V_{ref} ）によりセンサ外部の被測定ガス中の酸素分圧を検出可能となっている。

[0042] ここで、各電極 22、23、42、44、51 について説明する。内側ポンプ電極 22、第 1 測定電極 51、および第 2 測定電極 44 は、それぞれ、触媒活性を有する第 1 種貴金属を含んでいる。第 1 種貴金属としては、例えば Pt、Rh、Ir、Ru、Pd の少なくともいずれかが挙げられる。外側ポンプ電極 23 および基準電極 42 も、第 1 種貴金属を含んでいる。第 1 測定電極 51 は、第 1 種貴金属による一酸化炭素に対する触媒活性を抑制させる第 2 種貴金属を含んでいることが好ましい。第 1 測定電極 51 が第 2 種貴金属を含んでいることで、第 1 測定電極 51 は一酸化炭素に対する酸化能力が弱められている。第 2 種貴金属としては、例えば Au が挙げられる。内側ポンプ電極 22 及び第 2 測定電極 44 は、第 2 種貴金属を含んでいない。外側ポンプ電極 23 および基準電極 42 についても、第 2 種貴金属を含まないことが好ましい。各電極 22、23、42、44、51 は、それぞれ、貴金属と酸素イオン導電性を有する酸化物（例えば ZrO_2 ）とを含むサーメットであることが好ましい。各電極 22、23、42、44、51 は、それぞれ、多孔質体であることが好ましい。本実施形態では、第 1 測定電極 51 は、Au を 1% 含む Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。また、内側ポンプ電極 22、外側ポンプ電極 23、基準電極 42、および第 2 測定電極 44 は、いずれも、Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。

[0043] センサ素子 101 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 101 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、ヒータコネクタ電極 71 と、ヒータ 72 と、スルーホール 73 と、ヒータ絶縁層 74 と、圧力放散孔 75 とを備えている。

[0044] ヒータコネクタ電極 71 は、第 1 基板層 1 の下面に接する態様にて形成されてなる電極である。ヒータコネクタ電極 71 をヒータ電源 76（図 2 参照）と接続することによって、ヒータ電源 76 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。

- [0045] ヒータ 7 2 は、第 2 基板層 2 と第 3 基板層 3 とに上下から挟まれた態様にて形成される電気抵抗体である。ヒータ 7 2 は、スルーホール 7 3 を介してヒータコネクタ電極 7 1 と接続されており、該ヒータコネクタ電極 7 1 を通してヒータ電源 7 6 から給電されることにより発熱し、センサ素子 1 0 1 を形成する固体電解質の加熱と保温を行なう。
- [0046] また、ヒータ 7 2 は、第 1 内部空所 2 0 から第 3 内部空所 6 1 の全域に渡って埋設されており、センサ素子 1 0 1 全体を上述した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。
- [0047] ヒータ絶縁層 7 4 は、ヒータ 7 2 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 7 4 は、第 2 基板層 2 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性、および、第 3 基板層 3 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。
- [0048] 圧力放散孔 7 5 は、第 3 基板層 3 および基準ガス導入層 4 8 を貫通し、基準ガス導入空間 4 3 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 7 4 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。
- [0049] 制御装置 9 5 は、図 2 に示すように、上述した可変電源 2 4, 4 6, 5 2 と、上述したヒータ電源 7 6 と、制御部 9 6 と、を備えている。制御部 9 6 は、CPU 9 7 および記憶部 9 8 などを備えたマイクロプロセッサである。記憶部 9 8 は、情報の書き換えが可能な不揮発性メモリであり、例えば各種プログラムや各種データを記憶可能である。制御部 9 6 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 の電圧 V_0 、第 1 測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 1 の電圧 V_1 、第 2 測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 2 の電圧 V_2 、センサセル 8 3 の電圧 V_{ref} 、主ポンプセル 2 1 を流れるポンプ電流 I_{p0} 、第 1 測定用ポンプセル 5 0 を流れるポンプ電流 I_{p1} 、第 2 測定用ポンプセル 4 1 を流れるポンプ電流 I_{p2} を入力する。また、制御部 9 6 は、可変電源 2 4, 5 2, 4 6 へ制御信号を出力することで可変電源 2 4, 5 2, 4 6 が出力する電圧 V_{p0} , V_{p1} , V_{p2} を制御し、これにより、主ポンプセル 2 1、第 1 測定用ポンプセル 5 0、および第

2測定用ポンプセル41を制御する。制御部96は、ヒータ電源76に制御信号を出力することで、ヒータ電源76がヒータ72に供給する電力を制御する。記憶部98には、後述する目標値 $V0^*$ 、 $V1^*$ 、 $V2^*$ なども記憶されている。制御部96のCPU97は、これらの目標値 $V0^*$ 、 $V1^*$ 、 $V2^*$ を参照して、各セル21、50、41の制御を行なう。

[0050] 制御部96は、内側ポンプ電極22の周囲から外側ポンプ電極23の周囲に酸素を汲み出すように主ポンプセル21を制御する主ポンプ制御処理（第1ポンプセル制御処理の一例）を行なう。具体的には、制御部96は、電圧 $V0$ が目標値 $V0^*$ になるように可変電源24の電圧 $Vp0$ をフィードバック制御することで、主ポンプセル21を制御する。目標値 $V0^*$ は、第1内部空所20の酸素濃度が、被測定ガス中の水および二酸化炭素を実質的に全て還元する程度に十分低い所定の低濃度となるような値として定められている。この主ポンプ制御処理が行われることで、第1内部空所20内では、被測定ガス中の水が還元されて水素と酸素とが発生し、被測定ガス中の二酸化炭素が還元されて一酸化炭素と酸素とが発生する。発生した酸素は、主ポンプセル21に流れるポンプ電流 $Ip0$ によって内側ポンプ電極22の周囲から外側ポンプ電極23の周囲に汲み出される。

[0051] 制御部96は、外側ポンプ電極23の周囲から第1測定電極51の周囲に酸素を汲み入れるように第1測定用ポンプセル50を制御する第1測定ポンプ制御処理（第2ポンプセル制御処理の一例）を行なう。具体的には、制御部96は、電圧 $V1$ が目標値 $V1^*$ になるように可変電源52の電圧 $Vp1$ をフィードバック制御することで、第1測定用ポンプセル50を制御する。目標値 $V1^*$ は、第2内部空所40の酸素濃度が、第2内部空所40内の水素を実質的に全て酸化させる程度の所定の濃度となるような値として定められている。この第1測定ポンプ制御処理が行われることで、第2内部空所40内では、第1内部空所20内における水の還元で生じた水素が酸化されて再び水が発生する。このとき第1測定用ポンプセル50に流れるポンプ電流 $Ip1$ は、第2内部空所40内の水素を酸化するために第2内部空所40内

に汲み入れられる酸素の量と相関があり、ひいては第2内部空所40内の水素の生成元となった第1内部空所20内の被測定ガス中の水の量と相関がある。そのため、ポンプ電流 I_{p1} は被測定ガス中の水濃度と相関があり、ポンプ電流 I_{p1} に基づいて被測定ガス中の水濃度を測定することができる。以下、こうしたポンプ電流 I_{p1} に基づいて被測定ガス中の水濃度を測定する処理を水濃度測定処理という。

[0052] 制御部96は、外側ポンプ電極23の周囲から第2測定電極44の周囲に酸素を汲み入れるように第2測定用ポンプセル41を制御する第2測定ポンプ制御処理（第3ポンプセル制御処理の一例）を行なう。具体的には、制御部96は、電圧 V_2 が目標値 V_2^* になるように可変電源46の電圧 V_{p2} をフィードバック制御することで、第2測定用ポンプセル41を制御する。目標値 V_2^* は、第3内部空所61の酸素濃度が、第3内部空所61内の一酸化炭素を実質的に全て酸化させる程度の所定の濃度となるような値として定められている。この第2測定ポンプ制御処理が行われることで、第3内部空所61内では、第1内部空所20内における二酸化炭素の還元で生じた一酸化炭素が酸化されて再び二酸化炭素が発生する。このとき第2測定用ポンプセル41に流れるポンプ電流 I_{p2} は、第3内部空所61内の一酸化炭素を酸化するために第3内部空所61内に汲み入れられる酸素の量と相関があり、ひいては第3内部空所61内の一酸化炭素の生成元となった第1内部空所20内の被測定ガス中の二酸化炭素の量と相関がある。そのため、ポンプ電流 I_{p2} は被測定ガス中の二酸化炭素濃度と相関があり、ポンプ電流 I_{p2} に基づいて被測定ガス中の二酸化炭素濃度を測定することができる。以下、こうしたポンプ電流 I_{p2} に基づいて被測定ガス中の二酸化炭素濃度を測定する処理を二酸化炭素濃度測定処理という。

[0053] なお、第2内部空所40内には、第1内部空所20で発生した水素と一酸化炭素との両方が到達する。しかし、水素と一酸化炭素とでは、水素の方がガスの拡散速度が速く、また、水素の方が酸素と結合しやすい。そのため、第2内部空所40では、第1測定ポンプ制御処理によって水素と一酸化炭素

とのうち水素を選択的に酸化させることができる。そして、第2内部空所40よりも下流の第3内部空所61には水素はほとんど到達しないから、第2測定ポンプ制御処理では一酸化炭素を酸化させることができる。また、本実施形態では、上述したように、第1測定電極51は第2種貴金属を含んでいて一酸化炭素に対する酸化能力が弱められている。そのため、第1測定電極51の周辺すなわち第2内部空所40では、第1測定ポンプ制御処理によって水素と一酸化炭素とのうち水素をより選択的に酸化させることができる。

[0054] 制御部96は、ヒータ電源76に制御信号を出力してヒータ72の温度が目標温度（例えば800℃）になるように制御するヒータ制御処理を行なう。ここで、ヒータ72の目標温度は、上述した固体電解質が活性化する温度にマージンを加えた温度として定められている。ヒータ72の温度は、ヒータ72の抵抗値の一次関数の式で表すことができる。そこで、ヒータ制御処理では、制御部96は、ヒータ72の温度とみなせる値（温度に換算可能な値）としてヒータ72の抵抗値を算出して、算出した抵抗値が目標抵抗値（目標温度に対応する抵抗値）になるようにヒータ電源76をフィードバック制御する。制御部96は、例えばヒータ72の電圧およびヒータ72を流れる電流を取得して、取得した電圧および電流に基づいてヒータ72の抵抗値を算出することができる。制御部96は、例えば3端子法または4端子法によりヒータ72の抵抗値を算出してもよい。ヒータ電源76は、ヒータ72に通電するにあたり、例えば制御部96からの制御信号に基づいてヒータ72に印加する電圧の値を変化させることで、ヒータ72に供給する電力を調整する。

[0055] なお、図2に示した可変電源24、46、52およびヒータ電源76などを含めて、制御装置95は、実際にはセンサ素子101内に形成された図示しないリード線およびセンサ素子101の後端側に形成された図示しないコネクタ電極（ヒータコネクタ電極71のみ図1に示した）を介して、センサ素子101内部の各電極と接続されている。

[0056] 次に、ガスセンサ１００の制御部９６の処理の一例について説明する。図３は、制御部９６のＣＰＵ９７により実行される処理ルーチンの一例を示すフローチャートである。このルーチンは、制御部９６の例えば記憶部９８に記憶されており、ＣＰＵ９７により繰り返し実行される。なお、ガスセンサ１００の使用に際して、ＣＰＵ９７は、ヒータ制御処理により、ヒータ７２の温度を目標温度（例えば８００℃）になるように制御する。本実施形態では、ヒータ制御処理の開始から終了までの期間を、ガスセンサ１００の１回の使用とした。

[0057] 図３の処理ルーチンが実行されると、ＣＰＵ９７は、最初に、センサ素子１０１の固体電解質が活性化しているか否かを判定する（ステップＳ１００）。この処理は、例えば、ヒータ７２の抵抗値が所定抵抗値以下であるか否かを判定することにより行なうことができる。所定抵抗値は、固体電解質が活性化する温度に対応する抵抗値（上述した目標抵抗値よりも高い値）として予め定められている。ＣＰＵ９７は、センサ素子１０１の固体電解質が活性化していないと判定したときには、本ルーチンを終了する。

[0058] ＣＰＵ９７は、ステップＳ１００でセンサ素子１０１の固体電解質が活性化していると判定したときには、ガスセンサ１００の今回の使用にあたりリフレッシュ処理を未実施であるか実施済みであるかを判定する（ステップＳ１１０）。ＣＰＵ９７は、ガスセンサ１００の今回の使用にあたりリフレッシュ処理を未実施であると判定したときには、所定時間Ｔ１のリフレッシュ処理を実行して（ステップＳ１２０）、本ルーチンを終了する。

[0059] ここで、所定時間Ｔ１としては、例えば、数秒～数分程度が用いられる。リフレッシュ処理では、ＣＰＵ９７は、第１、第２、第３リフレッシュ処理を実行する。第１リフレッシュ処理は、外側ポンプ電極２３の周囲から内側ポンプ電極２２の周囲に酸素を汲み入れるように主ポンプセル２１を制御する処理である。第２リフレッシュ処理は、外側ポンプ電極２３の周囲から第１測定電極５１の周囲に第１測定ポンプ用制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように第１測定用ポンプセル５０を制御する処理である。第３リフ

レッシュ処理は、外側ポンプ電極 2 3 の周囲から第 2 測定電極 4 4 の周囲に第 2 測定用ポンプ制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように第 2 測定用ポンプセル 4 1 を制御する処理である。

[0060] 具体的には、第 1 リフレッシュ処理では、CPU 9 7 は、電圧 V_0 が目標値 V_0^* よりも絶対値の小さい目標値 V_{0r}^* になるように可変電源 2 4 の電圧 V_{p0} をフィードバック制御することで、主ポンプセル 2 1 を制御する。目標値 V_{0r}^* は、第 1 内部空所 2 0 の酸素濃度が、主ポンプ制御処理の実行時に比して高くなるような値として定められている。第 1 リフレッシュ処理の実行時には、ポンプ電流 I_{p0} の向きが主ポンプ制御処理の実行時とは逆になる。第 2 リフレッシュ処理では、制御部 9 6 は、電圧 V_1 が目標値 V_1^* よりも絶対値の小さい目標値 V_{1r}^* になるように可変電源 5 2 の電圧 V_{p1} をフィードバック制御することで、第 1 測定用ポンプセル 5 0 を制御する。目標値 V_{1r}^* は、第 2 内部空所 4 0 の酸素濃度が、第 1 測定ポンプ制御処理の実行時に比して高くなる（基準ガスに近くなる）ような値として定められている。第 3 リフレッシュ処理では、制御部 9 6 は、電圧 V_2 が目標値 V_2^* よりも絶対値の小さい目標値 V_{2r}^* になるように可変電源 4 6 の電圧 V_{p2} をフィードバック制御することで、第 2 測定用ポンプセル 4 1 を制御する。目標値 V_{2r}^* は、第 3 内部空所 6 1 の酸素濃度が、第 2 測定ポンプ制御処理の実行時に比して高くなる（基準ガスに近くなる）ような値として定められている。

[0061] ガスセンサ 1 0 0 では、ガスセンサ 1 0 0 の使用中や使用停止中に、内側ポンプ電極 2 2 や第 1 測定電極 5 1、第 2 測定電極 4 4 のうちの少なくとも 1 つに気体が吸着して還元能力や酸化能力の低下を招き、水濃度および二酸化炭素成分の濃度の測定精度の低下を招く可能性があった。これに対して、本実施形態では、第 1 リフレッシュ処理の実行により、内側ポンプ電極 2 2 に吸着した気体を酸化させて内側ポンプ電極 2 2 から脱離させることができ、内側ポンプ電極 2 2 の還元能力を回復させることができる。第 2 リフレッシュ処理の実行により、第 1 測定電極 5 1 に吸着した気体を酸化させて第 1

測定電極 5 1 から脱離させることができ、第 1 測定電極 5 1 の酸化能力を回復させることができる。第 3 リフレッシュ処理の実行により、第 2 測定電極 4 4 に吸着した気体を酸化させて第 2 測定電極 4 4 から脱離させることができ、第 2 測定電極 4 4 の酸化能力を回復させることができる。これらの結果、被測定ガス中の水濃度および二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制することができる。なお、本実施形態では、ガスセンサ 1 0 0 が内燃機関の排ガス管に取り付けられるものとした。この場合、内側ポンプ電極 2 2、第 1 測定電極 5 1、第 2 測定電極 4 4 のうちの少なくとも 1 つに吸着する気体としては、内燃機関の排ガスに含まれる成分である排ガス成分や、排ガス成分に由来の由来成分などが考えられる。由来成分としては、例えば、排ガス成分から還元された還元後成分や、還元後成分から酸化された酸化後成分などが考えられる。

[0062] CPU 9 7 は、ステップ S 1 1 0 でガスセンサ 1 0 0 の今回の使用にあたりリフレッシュ処理を実施済みであると判定したときには、通常処理を実行して（ステップ S 1 3 0）、本ルーチンを終了する。ここで、通常処理では、CPU 9 7 は、主ポンプ制御処理と第 1 測定ポンプ制御処理と第 2 測定ポンプ制御処理と水濃度測定処理と二酸化炭素濃度測定処理とを実行する。

[0063] 図 4 は、ガスセンサ 1 0 0 についての実験結果を示す説明図である。図中、横軸は二酸化炭素濃度を示し、縦軸はポンプ電流 $I_p 2$ の絶対値を示す。発明者らは、ガスセンサ 1 0 0 についての実験として、準備処理、第 1 実験処理、準備処理、第 2 実験処理、準備処理、第 3 実験処理、準備処理、第 4 実験処理、準備処理、第 5 実験処理の順に実行した。5 回の準備処理では、それぞれ、センサ素子 1 0 1 を備えるガスセンサ 1 0 0 を内燃機関の排ガス管にセンサ素子 1 0 1 の先端側の部分が排ガス管内に突出するように取り付け、内燃機関を数時間～数十時間程度に亘って運転すると共に、ガスセンサ 1 0 0 についてヒータ制御処理と主ポンプ制御処理と第 1 測定ポンプ制御処理と第 2 測定ポンプ制御処理と水濃度測定処理と二酸化炭素濃度測定処理とを実行し、内燃機関の運転終了後にガスセンサ 1 0 0 を取り外した。第 1、

第2、第4実験処理（図4中、リフレッシュ処理なし1, 2, 3）では、それぞれ、ガスセンサ100を配管にセンサ素子101の先端側の部分が配管内に突出するように取り付け、ヒータ制御処理によりセンサ素子101の固体電解質を活性化させ、リフレッシュ処理を行なうことなく、二酸化炭素濃度を徐々に増加させながら各濃度でポンプ電流 I_p2 を検出し（ステップS130）、その後にヒータ制御処理を終了してガスセンサ100を配管から取り外した。第3、第5実験処理（図4中、リフレッシュ処理あり1, 2）では、それぞれ、ガスセンサ100を配管にセンサ素子101の先端側の部分が配管内に突出するように取り付け、ヒータ制御処理によりセンサ素子101の固体電解質を活性化させ、リフレッシュ処理を実行してから（ステップS120）、二酸化炭素濃度を徐々に増加させながら各濃度でポンプ電流 I_p2 を検出し（ステップS130）、その後にヒータ制御処理を終了してガスセンサ100を配管から取り外した。第1～第5実験処理では、モデルガスとして、窒素をベースガスとすると共に二酸化炭素濃度を徐々に変化させたガスを用いた。

[0064] 図4から、第3、第5実験処理については、二酸化炭素濃度とポンプ電流 I_p2 の絶対値との関係の実験処理ごとのバラツキが小さいことが分かった。一方、第1、第2、第4実験処理については、第3、第5実験処理に比して、二酸化炭素濃度とポンプ電流 I_p2 の絶対値との関係の実験処理ごとのバラツキが大きくかつ同一の二酸化炭素濃度に対するポンプ電流 I_p2 の絶対値が小さくなることが分かった。これらのことから、第1、第2、第4実験処理では、第3、第5実験処理に比して、被測定ガス中の二酸化炭素濃度の測定精度の低下が想定される。言い換えれば、第3、第5実験処理では、リフレッシュ処理を行なうことにより、第1、第2、第4実験処理に比して、被測定ガス中の二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制することができる。同様に、リフレッシュ処理を行なう場合、リフレッシュ処理を行なわない場合に比して、被測定ガス中の水濃度の測定精度の低下も抑制できると考えられる。

[0065] ここで、本実施形態の構成要素と本発明の構成要素との対応関係を明らかにする。本実施形態のセンサ素子101が本発明のセンサ素子に相当し、制御装置95が制御装置に相当する。素子本体102が素子本体に相当し、第1内部空所20が第1室に相当し、内側ポンプ電極22が第1内側電極に相当し、主ポンプセル21が第1ポンプセルに相当し、第2内部空所40が第2室に相当し、第1測定電極51が第2内側電極に相当し、第1測定用ポンプセル50が第2ポンプセルに相当し、第3内部空所61が第3室に相当し、第2測定電極44が第3内側電極に相当し、第2測定用ポンプセル41が第3ポンプセルに相当し、外側ポンプ電極23が第1外側電極、第2外側電極、および第3外側電極に相当する。主ポンプ制御処理が第1ポンプセル制御処理に相当し、第1測定ポンプ制御処理が第2ポンプセル制御処理に相当し、第2測定ポンプ制御処理が第3ポンプセル制御処理に相当する。

[0066] 以上詳述した本実施形態のガスセンサ100によれば、制御装置95は、センサ素子101の固体電解質が活性化したときには、リフレッシュ処理、具体的には、第1～第3リフレッシュ処理を実行する。これにより、内側ポンプ電極22、第1測定電極51、第2測定電極44の還元能力や酸化能力を回復させることができる。この結果、被測定ガス中の水濃度および二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制することができる。

[0067] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0068] 例えば、上述した実施形態では、CPU97は、図3の処理ルーチンを実行するものとしたが、これに代えて、図5の処理ルーチンを実行してもよい。図5の処理ルーチンは、ステップS125、S140の処理が追加された点を除いて、図3の処理ルーチンと同一である。したがって、図5の処理ルーチンのうち図3の処理ルーチンと同一の処理については、同一のステップ番号を付し、詳細な説明を省略する。

[0069] 図5の処理ルーチンでは、CPU97は、ステップS110でガスセンサ100の今回の使用にあたりリフレッシュ処理を実施済みであると判定した

ときには、通常処理を所定時間 ΔT に亘って継続して実行した（前回のリフレッシュ処理から所定時間 ΔT が経過した）か否かを判定する（ステップS 1 2 5）。ここで、「通常処理を所定時間 ΔT に亘って継続して実行した」は、本ルーチンでは、所定時間 ΔT に亘ってリフレッシュ処理を実行することなく通常処理（ステップS 1 3 0）を繰り返し実行したことを意味する。所定時間 ΔT としては、数秒～数分程度が用いられる。CPU 9 7は、通常処理を所定時間 ΔT に亘って継続して実行していないと判定したときには、通常処理を実行して（ステップS 1 3 0）、本ルーチンを終了する。

[0070] CPU 9 7は、ステップS 1 2 5で通常処理を所定時間 ΔT に亘って継続して実行したと判定したときには、所定時間T 2のリフレッシュ処理を実行して（ステップS 1 4 0）、本ルーチンを終了する。ここで、所定時間T 2は、所定時間T 1以下の時間として定められ、例えば、数m秒～数秒程度が用いられる。これにより、リフレッシュ処理を定期的に（所定時間 ΔT の間隔をおいて）実行することができる。この結果、リフレッシュ処理の頻度を確保し、被測定ガス中の水濃度および二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制することができる。

[0071] 図5の処理ルーチンでは、CPU 9 7は、センサ素子1 0 1の固体電解質が活性化したときに、所定時間T 1のリフレッシュ処理を実行し（ステップS 1 2 0）、その後に、通常処理を所定時間 ΔT に亘って継続して実行したごとに、所定時間T 2のリフレッシュ処理を実行する（ステップS 1 4 0）ものとした。しかし、CPU 9 7は、所定時間T 1のリフレッシュ処理を実行しなくてもよい。

[0072] 上述した実施形態では、CPU 9 7は、センサ素子1 0 1の固体電解質が活性化しているか否かの判定を、ヒータ7 2の抵抗値が所定抵抗値以下であるか否かを判定することにより行なうものとしたが、これに限定されない。例えば、CPU 9 7は、固体電解質が活性化しているか否かの判定を、ヒータ制御処理の実行時間が所定時間以上であるか否かを判定することにより行なってもよい。

[0073] 上述した実施形態では、CPU97は、第1リフレッシュ処理として、電圧V0が目標値V0*よりも絶対値の小さい目標値V0r*になるように可変電源24の電圧Vp0をフィードバック制御することで、主ポンプセル21を制御するものとしたが、これに限定されない。例えば、CPU97は、第1リフレッシュ処理として、ポンプ電流Ip0が目標値Ip0r*になるように可変電源24の電圧Vp0をフィードバック制御することで、主ポンプセル21を制御してもよい。目標値Ip0r*は、第1内部空所20に酸素を汲み入れる方向の値であり、且つ、主ポンプ制御処理の実行時とは符号が逆の値として定められている。

[0074] 上述した実施形態では、CPU97は、第2リフレッシュ処理として、電圧V1が目標値V1*よりも絶対値の小さい目標値V1r*になるように可変電源52の電圧Vp1をフィードバック制御することで、第1測定用ポンプセル50を制御するものとしたが、これに限定されない。例えば、CPU97は、第2リフレッシュ処理として、ポンプ電流Ip1が目標値Ip1r*になるように可変電源52の電圧Vp1をフィードバック制御することで、第1測定用ポンプセル50を制御してもよい。目標値Ip1r*は、第1測定ポンプ制御処理の実行時に通常流れるポンプ電流Ip1よりも絶対値の大きい値として定められている。

[0075] 上述した実施形態では、CPU97は、第3リフレッシュ処理として、電圧V2が目標値V2*よりも絶対値の小さい目標値V2r*になるように可変電源46の電圧Vp2をフィードバック制御することで、第2測定用ポンプセル41を制御するものとしたが、これに限定されない。例えば、CPU97は、第3リフレッシュ処理として、ポンプ電流Ip2が目標値Ip2r*になるように可変電源46の電圧Vp2をフィードバック制御することで、第2測定用ポンプセル41を制御してもよい。目標値Ip2r*は、第2測定ポンプ制御処理の実行時に通常流れるポンプ電流Ip2よりも絶対値の大きい値として定められている。

[0076] 上述した実施形態では、CPU97は、リフレッシュ処理として、第1、

第2、第3リフレッシュ処理を実行するものとした。しかし、リフレッシュ処理として、第1、第2、第3リフレッシュ処理の一部だけを実行してもよい。発明者らは、実験や解析により、ガスセンサ100の使用中止や使用停止中に、内側ポンプ電極22、第1測定電極51、第2測定電極44のうち、特に内側ポンプ電極22に気体が吸着して還元能力の低下を招きやすいことを見出した。このため、リフレッシュ処理として、第1、第2、第3リフレッシュ処理の一部だけを実行する場合、少なくとも第1リフレッシュ処理を実行するのが好ましい。

[0077] 上述した実施形態では、CPU97は、水濃度測定処理および二酸化炭素濃度測定処理を実行することにより、被測定ガス中の水濃度および二酸化炭素濃度を測定するものとした。しかし、制御装置95は、水濃度測定処理および二酸化炭素濃度測定処理のうち的一方だけを実行することにより、被測定ガス中の水濃度および二酸化炭素濃度のうち的一方だけを測定してもよい。

[0078] 上述した実施形態では、外側ポンプ電極23は、主ポンプセル21における内側ポンプ電極22と対になる第1外側電極としての役割と、第1測定用ポンプセル50における第1測定電極51と対になる第2外側電極としての役割と、第2測定用ポンプセル41における第2測定電極44と対になる第3外側電極としての役割とを兼ねていた。即ち、第1～第3外側電極が共通の外側ポンプ電極23として構成されていた。しかし、これに限られない。例えば、第1～第3外側電極のうち2つを共通の外側ポンプ電極23とすると共に残りの1つを外側ポンプ電極23とは独立した電極として、素子本体102の外面に被測定ガスと接触するように設けてもよい。また、第1～第3外側電極をそれぞれ独立した電極として素子本体102の外面に被測定ガスと接触するように設けてもよい。

[0079] 上述した実施形態では、ガスセンサ100のセンサ素子101は、第1内部空所20、第2内部空所40、第3内部空所61を備えるものとしたが、これに限られない。例えば、図6の変形例のセンサ素子201に示すように

、第3内部空所61を備えないものとしてもよい。図6の変形例のセンサ素子201では、第2固体電解質層6の下面と第1固体電解質層4の上面との間には、ガス導入口10と、第1拡散律速部11と、緩衝空間12と、第2拡散律速部13と、第1内部空所20と、第3拡散律速部30と、第2内部空所40とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。また、第2測定電極44は、第2内部空所40内の第1固体電解質層4の上面に配設されている。第2測定電極44は、第4拡散律速部45によって被覆されてなる。第4拡散律速部45は、アルミナ (Al_2O_3) などのセラミックス多孔体にて構成される膜である。第4拡散律速部45は、上述した実施形態の第4拡散律速部60と同様に、第2内部空所40の被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して第2測定電極44に導く役割を担う。また、第4拡散律速部45は、第2測定電極44の保護膜としても機能する。第1測定電極51の天井電極部51aは、第2測定電極44の直上まで形成されている。このような構成のセンサ素子201であっても、上述した実施形態と同様に、第2測定用ポンプセル41に流れるポンプ電流 I_p2 に基づいて二酸化炭素濃度を測定することができる。図6のセンサ素子201では、第2測定電極44の周囲が第3室として機能することになる。すなわち、第2測定電極44の周囲が第3内部空所61と同様の役割を果たすことになる。

[0080] 上述した実施形態では、センサ素子101の素子本体102は、複数の固体電解質層（層1～6）を有する積層体としたが、これに限られない。センサ素子101の素子本体は、酸素イオン伝導性の固体電解質層を少なくとも1つ有し、且つ、被測定ガス流通部が内部に設けられていればよい。例えば、図1において、第2固体電解質層6以外の層1～5は、固体電解質以外の材質からなる構造層（例えばアルミナからなる層）としてもよい。この場合、センサ素子101が有する各電極は、第2固体電解質層6に配設されるようにすればよい。例えば、図1の第2測定電極44は、第2固体電解質層6の下面に配設すればよい。また、基準ガス導入空間43を第1固体電解質層4に代えてスペーサ層5に設け、基準ガス導入層48を第1固体電解質層4

と第3基板層3との間に代えて第2固体電解質層6とスペーサ層5との間に設け、基準電極42を第3内部空所61よりも後方且つ第2固体電解質層6の下面に設ければよい。

[0081] 上述した実施形態では、第1拡散律速部11、第2拡散律速部13、第3拡散律速部30は、何れも2本の横長のスリットとして設けられていたが、これに限られない。例えば第1拡散律速部11、第2拡散律速部13、第3拡散律速部30のうち1以上について、1本の横長のスリットとして設けられてもよい。

[0082] 本出願は、2023年7月3日に出願された日本国特許出願第2023-109464号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおける水濃度および／または二酸化炭素濃度を測定するガスセンサに利用可能である。

符号の説明

[0084] 1 第1基板層、2 第2基板層、3 第3基板層、4 第1固体電解質層、5 スペーサ層、6 第2固体電解質層、10 ガス導入口、11 第1拡散律速部、12 緩衝空間、13 第2拡散律速部、20 第1内部空所、21 主ポンプセル、22 内側ポンプ電極、22a 天井電極部、22b 底部電極部、23 外側ポンプ電極、24 可変電源、30 第3拡散律速部、40 第2内部空所、41 第2測定用ポンプセル、42 基準電極、43 基準ガス導入空間、44 第2測定電極、45 第4拡散律速部、46 可変電源、48 基準ガス導入層、49 基準ガス導入部、49a 入口部、50 第1測定用ポンプセル、51 第1測定電極、51a 天井電極部、51b 底部電極部、52 可変電源、60 第4拡散律速部、61 第3内部空所、70 ヒータ部、71 ヒータコネクタ電極、72 ヒータ、73 スルーホール、74 ヒータ絶縁層、75 圧力放散孔、76 ヒータ電源、80 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、81

第 1 測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、82 第 2 測定用ポンプ
制御用酸素分圧検出センサセル、83 センサセル、95 制御装置、96
制御部、97 CPU、98 記憶部、100 ガスセンサ、101, 2
01 センサ素子、102 素子本体。

請求の範囲

- [請求項1] センサ素子および制御装置を備え、被測定ガス中の水濃度および／または二酸化炭素濃度を測定するガスセンサであって、
- 前記センサ素子は、
- 酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられた素子本体と、
- 前記被測定ガス流通部のうちの第1室に配設された第1内側電極と、前記素子本体の外面に配設された第1外側電極と、を含んで構成された第1ポンプセルと、
- 前記被測定ガス流通部のうちの前記第1室よりも下流に位置する第2室に配設された第2内側電極と、前記素子本体の外面に配設された第2外側電極と、を含んで構成された第2ポンプセルと、
- 前記被測定ガス流通部のうちの前記第2室よりも下流に位置する第3室に配設された第3内側電極と、前記素子本体の外面に配設された第3外側電極と、を含んで構成された第3ポンプセルとを有し、
- 前記制御装置は、
- 前記第1内側電極の周囲から前記第1外側電極の周囲に酸素を汲み出すように前記第1ポンプセルを制御して前記第1室内の前記被測定ガス中の水と二酸化炭素とを還元する第1ポンプセル制御処理と、
- 前記第2外側電極の周囲から前記第2内側電極の周囲に酸素を汲み入れるように前記第2ポンプセルを制御して、前記第1室内における水の還元で生じた水素を前記第2室で酸化させる第2ポンプセル制御処理と、
- 前記第3外側電極の周囲から前記第3内側電極の周囲に酸素を汲み入れるように前記第3ポンプセルを制御して、前記第1室内における二酸化炭素の還元で生じた一酸化炭素を前記第3室で酸化させる第3ポンプセル制御処理と、
- 前記第2ポンプセル制御処理により前記第2ポンプセルに流れる

第2ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の水濃度を測定する水濃度測定処理、および／または、前記第3ポンプセル制御処理により前記第3ポンプセルに流れる第3ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の二酸化炭素濃度を測定する二酸化炭素濃度測定処理とを実行し、
前記制御装置は、所定条件が成立したときには、

前記第1外側電極の周囲から前記第1内側電極の周囲に酸素を汲み入れるように前記第1ポンプセルを制御する第1リフレッシュ処理と、

前記第2外側電極の周囲から前記第2内側電極の周囲に前記第2ポンプセル制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように前記第2ポンプセルを制御する第2リフレッシュ処理と、

前記第3外側電極の周囲から前記第3内側電極の周囲に前記第3ポンプセル制御処理に比して多くの酸素を汲み入れるように前記第3ポンプセルを制御する第3リフレッシュ処理と、

のうちの少なくとも1つをリフレッシュ処理として実行する、
ガスセンサ。

[請求項2] 請求項1記載のガスセンサであって、
前記制御装置は、前記リフレッシュ処理として、少なくとも前記第1リフレッシュ処理を実行する、
ガスセンサ。

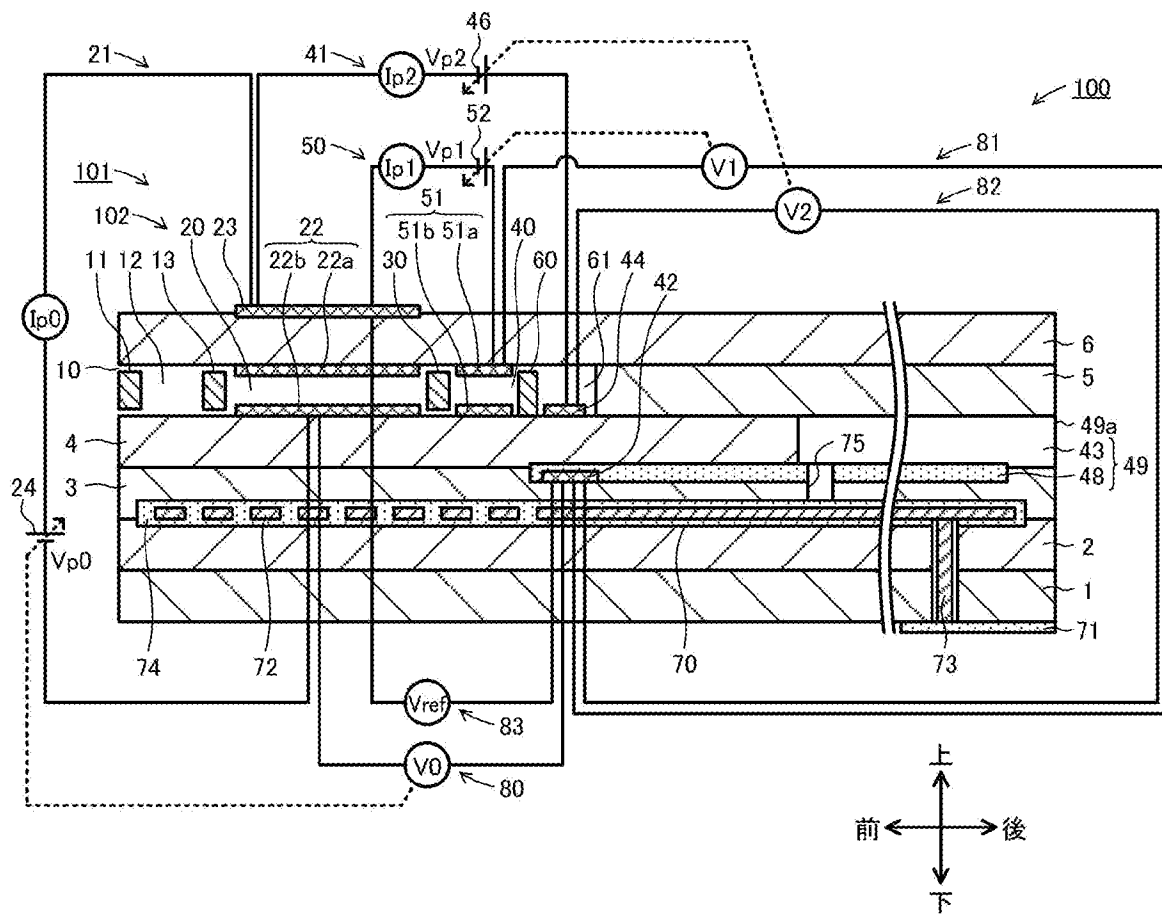
[請求項3] 請求項1または2記載のガスセンサであって、
前記所定条件は、前記固体電解質層が活性化した条件を含む、
ガスセンサ。

[請求項4] 請求項1または2記載のガスセンサであって、
前記所定条件は、前記第1、第2、第3ポンプセル制御処理を所定時間に亘って継続して実行した条件を含む、
ガスセンサ。

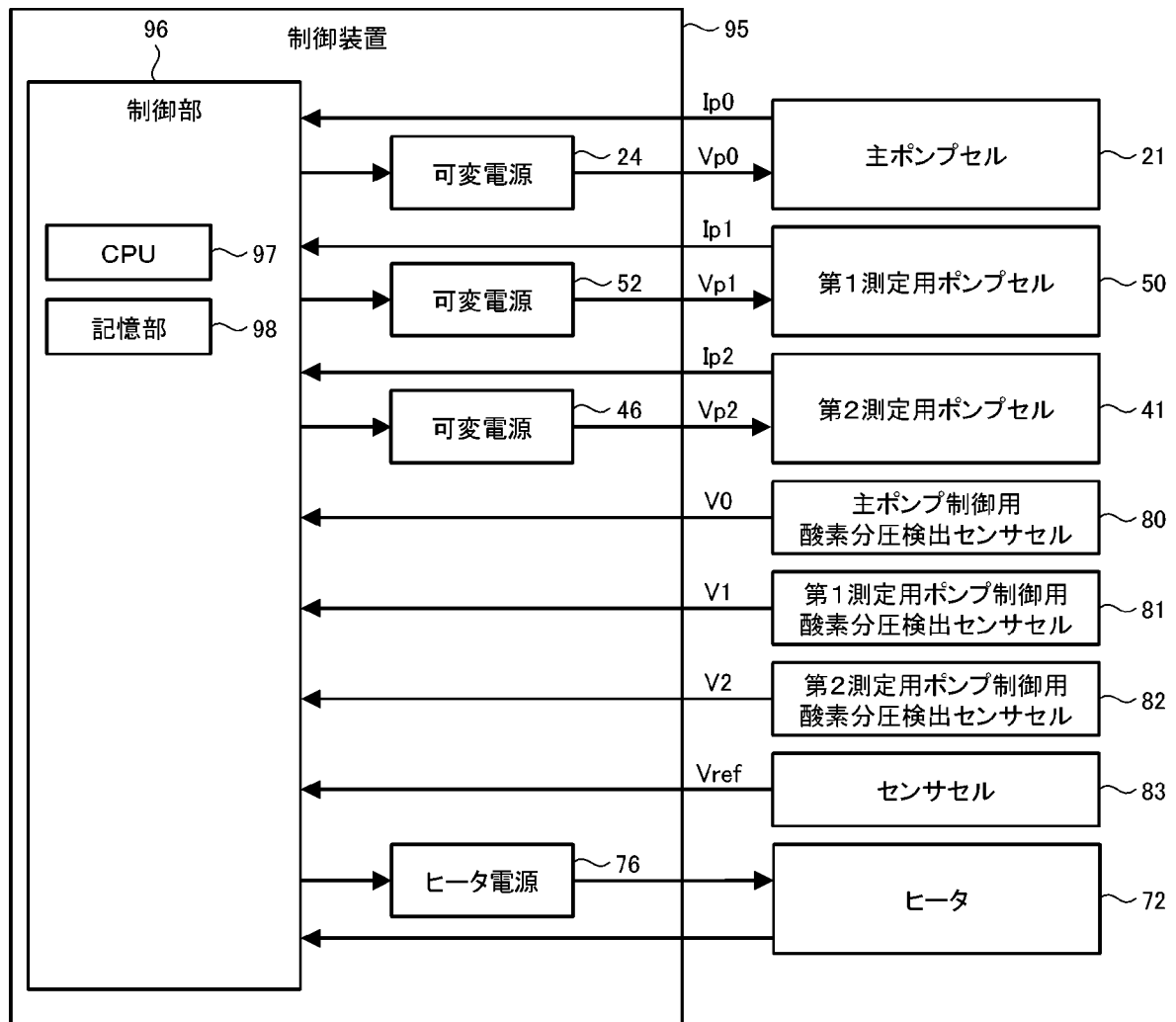
[請求項5] 請求項1または2記載のガスセンサであって、

前記第 1、第 2、第 3 外側電極のうちの少なくとも 2 つは、共通の電極である、
ガスセンサ。

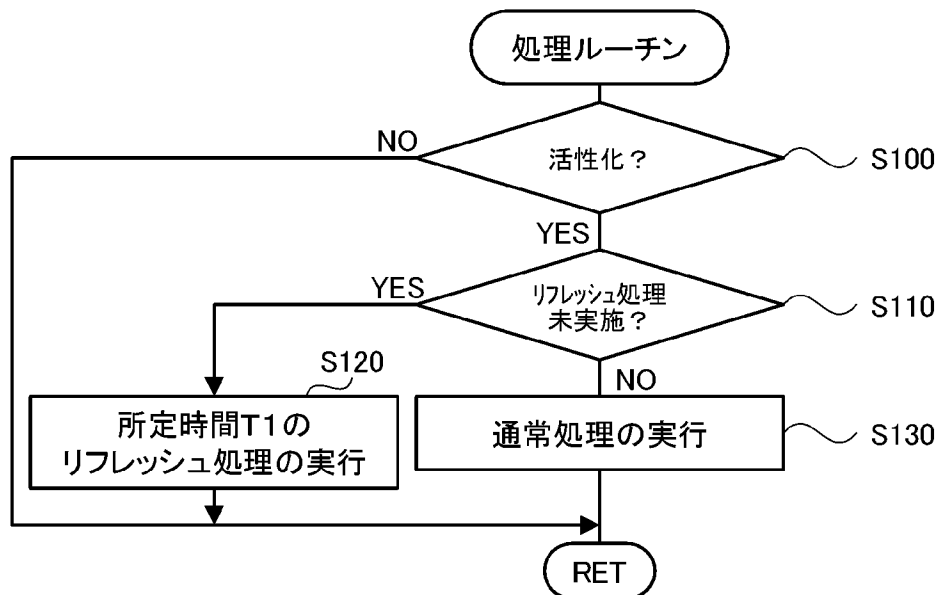
[図1]



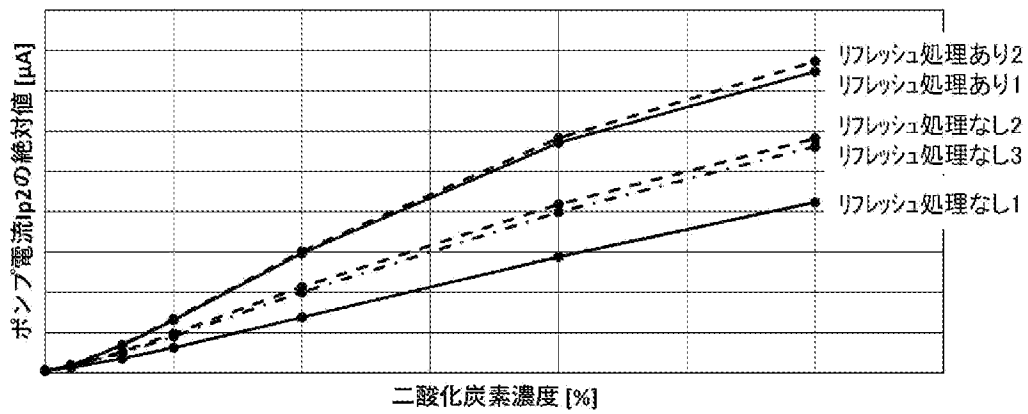
[図2]



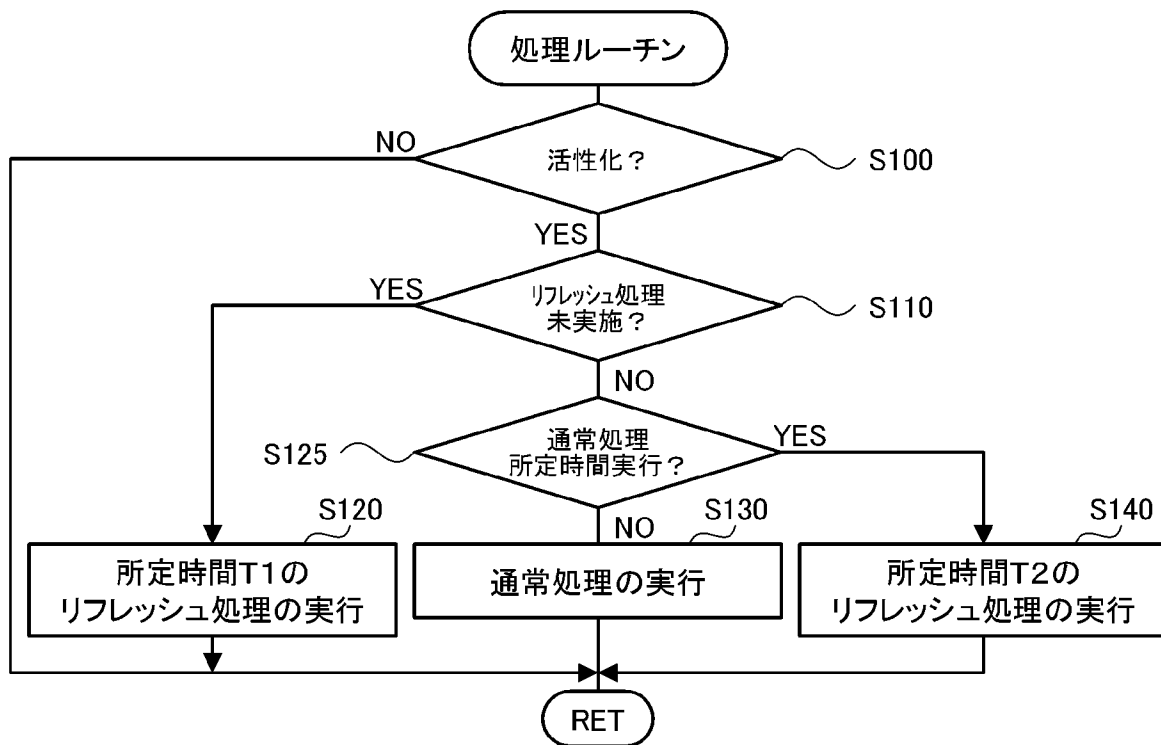
[図3]



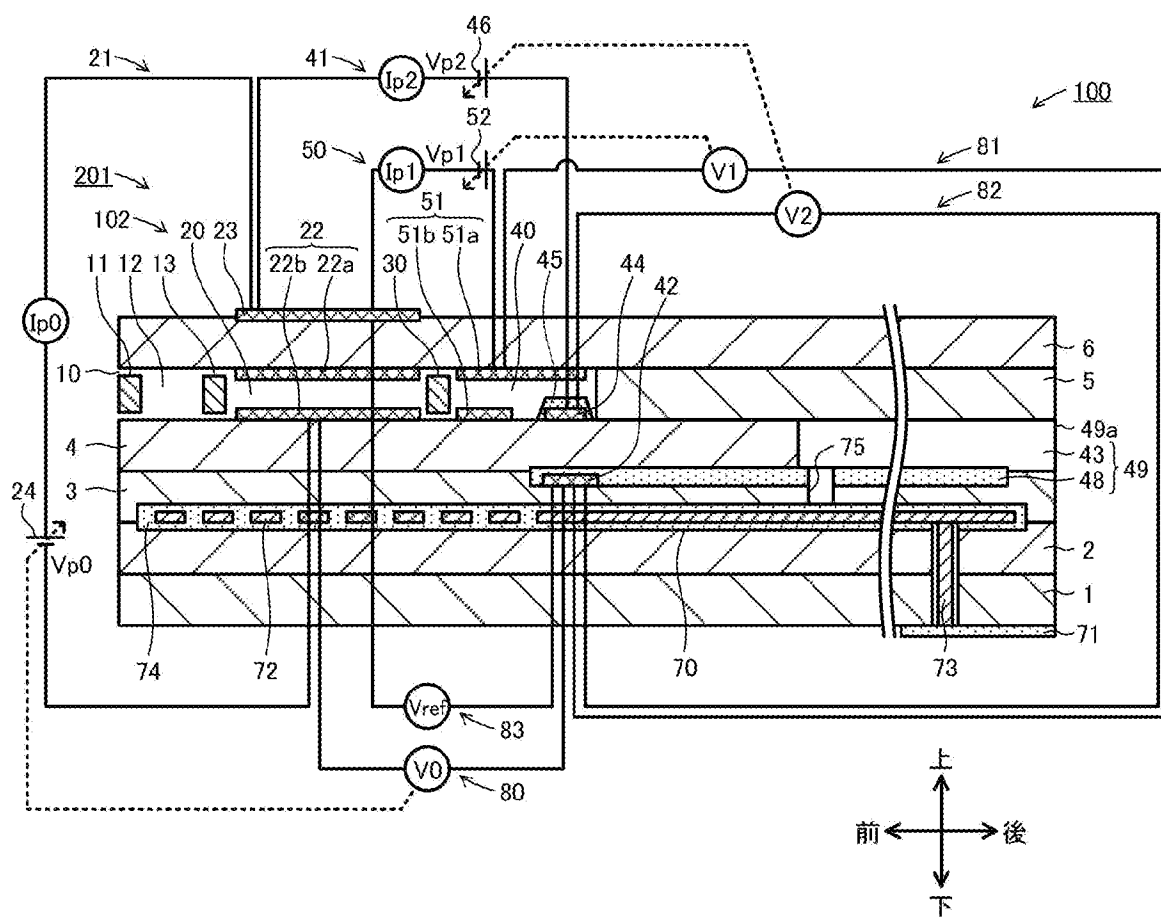
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/409**(2006.01)i; **G01N 27/26**(2006.01)i; **G01N 27/416**(2006.01)i; **G01N 27/419**(2006.01)i

FI: G01N27/409 100; G01N27/26 391Z; G01N27/416 311J; G01N27/416 331; G01N27/419

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)

G01N27/409; G01N27/26; G01N27/416; 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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y	JP 2016-142575 A (NGK INSULATORS LTD.) 08 August 2016 (2016-08-08) claims	1-5
Y	JP 2015-031604 A (NGK INSULATORS LTD.) 16 February 2015 (2015-02-16) claims	1-5
Y	JP 2004-271515 A (NIPPON SOKEN, INC.) 30 September 2004 (2004-09-30) claims	1-5
A	JP 2005-055279 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 03 March 2005 (2005-03-03) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2002-243697 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 28 August 2002 (2002-08-28) entire text, all drawings	1-5



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

13 June 2024

Date of mailing of the international search report

25 June 2024

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

International application No.

PCT/JP2024/017338

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-101285 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 15 April 1997 (1997-04-15) entire text, all drawings	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017338

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2016-142575	A	08 August 2016	US	2016/0223487	A1	
				claims			
				EP	3051282	A1	
JP	2015-031604	A	16 February 2015	CN	105842311	A	
JP	2015-031604	A	16 February 2015	US	2015/0034484	A1	
				claims			
				EP	2833135	A1	
JP	2004-271515	A	30 September 2004	DE	102004008233	A1	
				claims			
JP	2005-055279	A	03 March 2005	US	2005/0029098	A1	
				entire text, all drawings			
JP	2002-243697	A	28 August 2002	US	2004/0028967	A1	
				entire text, all drawings			
				WO	2002/063289	A1	
JP	09-101285	A	15 April 1997	EP	1376116	A1	
				(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G01N 27/409(2006.01)i; G01N 27/26(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i; G01N 27/419(2006.01)i
FI: G01N27/409 100; G01N27/26 391Z; G01N27/416 311J; G01N27/416 331; G01N27/419

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））

G01N27/409; G01N27/26; G01N27/416; 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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
Y	JP 2016-142575 A（日本碍子株式会社）08.08.2016（2016 - 08 - 08） [特許請求の範囲]	1-5
Y	JP 2015-031604 A（日本碍子株式会社）16.02.2015（2015 - 02 - 16） [特許請求の範囲]	1-5
Y	JP 2004-271515 A（株式会社日本自動車部品総合研究所）30.09.2004（2004 - 09 - 30） [特許請求の範囲]	1-5
A	JP 2005-055279 A（トヨタ自動車株式会社）03.03.2005（2005 - 03 - 03） 全文, 全図	1-5
A	JP 2002-243697 A（松下電器産業株式会社）28.08.2002（2002 - 08 - 28） 全文, 全図	1-5
A	JP 09-101285 A（日本特殊陶業株式会社）15.04.1997（1997 - 04 - 15） 全文, 全図	1-5

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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
13. 06. 2024

国際調査報告の発送日
25. 06. 2024

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）
大瀧 真理 2J 9812
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/JP2024/017338

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-142575	A	08.08.2016	US	2016/0223487	A1	
				[特許請求の範囲]			
				EP	3051282	A1	
				CN	105842311	A	
JP	2015-031604	A	16.02.2015	US	2015/0034484	A1	
				[特許請求の範囲]			
				EP	2833135	A1	
JP	2004-271515	A	30.09.2004	DE	102004008233	A1	
				[特許請求の範囲]			
JP	2005-055279	A	03.03.2005	US	2005/0029098	A1	
				全文, 全図			
JP	2002-243697	A	28.08.2002	US	2004/0028967	A1	
				全文, 全図			
				WO	2002/063289	A1	
				EP	1376116	A1	
JP	09-101285	A	15.04.1997	(ファミリーなし)			