

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7311992号  
(P7311992)

(45)発行日 令和5年7月20日(2023.7.20)

(24)登録日 令和5年7月11日(2023.7.11)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 27/416(2006.01)

G 0 1 N 27/416 3 3 1

請求項の数 2 (全17頁)

(21)出願番号	特願2019-59956(P2019-59956)	(73)特許権者	000004064
(22)出願日	平成31年3月27日(2019.3.27)		日本碍子株式会社
(65)公開番号	特開2020-159881(P2020-159881 A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
(43)公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)	(74)代理人	110000017
審査請求日	令和3年10月18日(2021.10.18)		弁理士法人アイテック国際特許事務所
		(72)発明者	岡本 拓
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
			日本碍子株式会社内
		(72)発明者	中曽根 修
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
			日本碍子株式会社内
		(72)発明者	生駒 信和
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
			日本碍子株式会社内
		(72)発明者	平田 紀子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスセンサ及びセンサ素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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 内部空所の酸素を汲み出して該第 1 内部空所の酸素濃度を調整する主ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第 1 内部空所の下流側に設けられた第 2 内部空所の酸素を汲み出して該第 2 内部空所の酸素濃度を調整する補助ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第 2 内部空所の下流側に設けられた測定室の内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体の内部に配設され、前記被測定ガス中の特定ガスの濃度である特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、

前記基準電極と前記測定電極との間の測定用電圧を検出する測定用電圧検出手段と、

前記測定用電圧に基づいて、前記特定ガスに由来して前記測定室で発生する酸素に応じた検出値を取得し、該検出値に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する特定ガス濃度検出手段と、

を備え、

前記主ポンプセルは、前記第 1 内部空所に配設された内側主ポンプ電極を有し、

前記補助ポンプセルは、前記第 2 内部空所に配設された内側補助ポンプ電極を有し、

前記内側主ポンプ電極、前記内側補助ポンプ電極、及び前記測定電極は、それぞれ、触

媒活性を有する貴金属を含んでおり、

前記内側主ポンプ電極は、前記貴金属の前記特定ガスに対する触媒活性を抑制させる触媒活性抑制能を有するAuを含まず、

前記内側補助ポンプ電極は、前記触媒活性抑制能を有するAuを含み、

前記特定ガスは、NO<sub>x</sub>である、

ガスセンサ。

【請求項2】

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内部空所の酸素を汲み出して該第1内部空所の酸素濃度を調整する主ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第1内部空所の下流側に設けられた第2内部空所の酸素を汲み出して該第2内部空所の酸素濃度を調整する補助ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第2内部空所の下流側に設けられた測定室の内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体の内部に配設され、前記被測定ガス中の特定ガスの濃度である特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、

を備え、

前記主ポンプセルは、前記第1内部空所に配設された内側主ポンプ電極を有し、

前記補助ポンプセルは、前記第2内部空所に配設された内側補助ポンプ電極を有し、

前記内側主ポンプ電極、前記内側補助ポンプ電極、及び前記測定電極は、それぞれ、触媒活性を有する貴金属を含んでおり、

前記内側主ポンプ電極は、前記貴金属の前記特定ガスに対する触媒活性を抑制させる触媒活性抑制能を有するAuを含まず、

前記内側補助ポンプ電極は、前記触媒活性抑制能を有するAuを含み、

前記特定ガスは、NO<sub>x</sub>である、

センサ素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスセンサ及びセンサ素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおけるNO<sub>x</sub>などの特定ガス濃度を検出するガスセンサが知られている。例えば、特許文献1には、複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層の積層体と、固体電解質層に設けられた電極とを備えたガスセンサが記載されている。このガスセンサでNO<sub>x</sub>の濃度を検出する場合、まず、センサ素子の内部の被測定ガス流通部とセンサ素子の外部との間で酸素の汲み出し又は汲み入れが行われて、被測定ガス流通部内の酸素濃度が調整される。そして、酸素濃度が調整された後の被測定ガス中のNO<sub>x</sub>が還元され、還元後の酸素濃度に応じてセンサ素子内部の電極（測定電極）に流れる電流に基づいて、被測定ガス中のNO<sub>x</sub>の濃度が検出される。また、特許文献2には、被測定ガス中のアンモニアの濃度を検出するガスセンサが記載されている。このガスセンサでは、アンモニアを被測定ガス中の酸素で酸化してNO<sub>x</sub>に変換し、このアンモニア由来のNO<sub>x</sub>の濃度を特許文献1と同様の方法で検出することで、アンモニアの濃度を検出する。

【0003】

また、特許文献1には、酸素濃度を調整するためのポンプセルのうち被測定ガス流通部に配置される内側ポンプ電極は、Auを1%含むPtとZrO<sub>2</sub>とのサーメット電極であることが記載されている。内側ポンプ電極がAuを含有していることで、内側ポンプ電極がNO<sub>x</sub>を還元しないようにすることができる。一方で、特許文献3には、ガスセンサの使

10

20

30

40

50

用に伴ってポンプセルの電極からAuが蒸散して、被測定ガス中のNOx濃度を検出するセンサセルの電極に付着することが記載されている。その結果として、NOx濃度の検出精度が低下することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2014-190940号公報

特開2011-039041号公報

特許第6447568号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

内側ポンプ電極がNOxを還元してしまうとNOx濃度の検出精度が低下するため、上記のように内側ポンプ電極にはAuを含有させることが必要であった。一方で、上記のように、内側ポンプ電極にAuが含まれることで、ガスセンサの使用に伴ってNOx濃度の検出精度が低下するという問題があった。

【0006】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、特定ガス濃度の検出精度を長期間維持することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した課題を解決するために鋭意研究したところ、本発明者らは、内側主ポンプ電極の周囲が低酸素雰囲気でない場合には、内側主ポンプ電極がAuを含有していなくとも、内側主ポンプ電極によるNOxの還元がほとんど生じなくなることを見いだした。そこで、低酸素雰囲気でない被測定ガス中の特定ガス濃度を測定する場合には、従来は必須と考えられていた内側主ポンプ電極のAuの含有が不要となることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明のガスセンサは、

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内部空所の酸素を汲み出して該第1内部空所の酸素濃度を調整する主ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第1内部空所の下流側に設けられた第2内部空所の酸素を汲み出して該第2内部空所の酸素濃度を調整する補助ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第2内部空所の下流側に設けられた測定室の内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体の内部に配設され、前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、

前記基準電極と前記測定電極との間の測定用電圧を検出する測定用電圧検出手段と、

前記測定用電圧に基づいて、前記特定ガスに由来して前記測定室で発生する酸素に応じた検出値を取得し、該検出値に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する特定ガス濃度検出手段と、

を備え、

前記主ポンプセルは、前記第1内部空所に配設された内側主ポンプ電極を有し、

前記補助ポンプセルは、前記第2内部空所に配設された内側補助ポンプ電極を有し、

前記内側主ポンプ電極、前記内側補助ポンプ電極、及び前記測定電極は、それぞれ、触媒活性を有する貴金属を含んでおり、

前記内側主ポンプ電極は、前記貴金属の前記特定ガスに対する触媒活性を抑制させる触媒活性抑制能を有する貴金属を含まず、

10

20

30

40

50

前記内側補助ポンプ電極は、前記触媒活性抑制能を有する貴金属を含む、ものである。

【0009】

このガスセンサでは、被測定ガス流通部に導入された被測定ガスに対して、主ポンプセル及び補助ポンプセルがそれぞれ酸素の汲み出しを行って、被測定ガスの酸素濃度を調整する。これにより、酸素濃度が調整された後の被測定ガスが測定室に到達する。そして、このガスセンサは、測定用電圧に基づいて、特定ガスに由来して測定室で発生する酸素に応じた検出値を取得し、取得した検出値に基づいて被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する。ここで、被測定ガス流通部に導入される被測定ガスが低酸素雰囲気でなければ、内側主ポンプ電極が触媒活性抑制能を有する貴金属（例えばAu）を含まなくとも、内側主ポンプ電極による特定ガスの還元又は特定ガスに由来する酸化物の還元はほとんど生じない。したがって、特定ガス濃度の検出精度が十分なものとなる。また、内側主ポンプ電極が、触媒活性抑制能を有する貴金属を含まないから、ガスセンサの使用に伴ってこの貴金属が蒸散して測定電極に付着することを抑制できる。以上により、本発明のガスセンサは、低酸素雰囲気でない被測定ガス中の特定ガス濃度を測定するガスセンサとして使用した場合に、特定ガス濃度の検出精度を長期間維持できる。すなわち、本発明のガスセンサは、低酸素雰囲気でない被測定ガス中の特定ガス濃度の測定に特に適している。

10

【0010】

ここで、「触媒活性抑制能を有する貴金属を含まない」は、触媒活性抑制能を有する貴金属を実質的に含まないことを意味し、触媒活性抑制能を有する貴金属を不可避免の不純物として含むことは許容する。

20

【0011】

ここで、前記特定ガスが酸化物の場合には、「前記特定ガスに由来して前記測定室で発生する酸素」は、前記特定ガスそのものを前記測定室で還元したときに発生する酸素としてもよい。前記特定ガスが非酸化物の場合には、「前記特定ガスに由来して前記測定室で発生する酸素」は、前記特定ガスを酸化物に変換した後のガスを前記測定室で還元したときに発生する酸素としてもよい。また、前記特定ガス濃度検出手段は、前記測定用電圧に基づいて、前記測定室内の酸素濃度が所定の低濃度になるように前記特定ガスに由来して前記測定室で発生する酸素を前記測定室から外へ汲み出し、該汲み出しを行ったときに流れる測定用ポンプ電流を、前記検出値として取得してもよい。前記素子本体は、積層された酸素イオン伝導性の複数の固体電解質層を有する積層体であってもよい。

30

【0012】

本発明のガスセンサにおいて、前記内側補助ポンプ電極は、前記触媒活性抑制能を有する貴金属として、Auを含んでいてもよい。

【0013】

本発明のセンサ素子は、  
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内部空所の酸素を汲み出して該第1内部空所の酸素濃度を調整する主ポンプセルと、

40

前記被測定ガス流通部のうちの前記第1内部空所の下流側に設けられた第2内部空所の酸素を汲み出して該第2内部空所の酸素濃度を調整する補助ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうちの前記第2内部空所の下流側に設けられた測定室の内周面上に配設された測定電極と、

前記素子本体の内部に配設され、前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスが導入される基準電極と、

を備え、

前記主ポンプセルは、前記第1内部空所に配設された内側主ポンプ電極を有し、

前記補助ポンプセルは、前記第2内部空所に配設された内側補助ポンプ電極を有し、

前記内側主ポンプ電極、前記内側補助ポンプ電極、及び前記測定電極は、それぞれ、触

50

媒活性を有する貴金属を含んでおり、

前記内側主ポンプ電極は、前記貴金属の前記特定ガスに対する触媒活性を抑制させる触媒活性抑制能を有する貴金属を含まず、

前記内側補助ポンプ電極は、前記触媒活性抑制能を有する貴金属を含む、ものである。

#### 【 0 0 1 4 】

このセンサ素子を用いることで、上述した本発明のガスセンサと同様に、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出することができる。また、このセンサ素子は、上述した本発明のガスセンサと同様に、内側主ポンプ電極が触媒活性抑制能を有する貴金属を含まず、内側補助ポンプ電極は触媒活性抑制能を有する貴金属を含んでいる。そのため、このセンサ素子を用いて低酸素雰囲気でない被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する場合に、特定ガス濃度の検出精度を長期間維持できる。すなわち、本発明のセンサ素子は、低酸素雰囲気でない被測定ガス中の特定ガス濃度の測定に特に適している。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 0 0 1 5 】

【図 1】ガスセンサ 1 0 0 の断面模式図。

【図 2】制御装置 9 0 と各セルとの電気的な接続関係を示すブロック図。

【図 3】実験例 1 ~ 4 のガスセンサの N O 濃度とポンプ電流  $I_p$  2 との関係を示すグラフ。

【図 4】センサ素子 2 0 1 の断面模式図。

#### 【発明を実施するための形態】

20

#### 【 0 0 1 6 】

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 1 0 0 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 9 0 と各セルとの電気的な接続関係を示すブロック図である。このガスセンサ 1 0 0 は、例えばガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの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 1 0 0 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 N O x やアンモニアなどの特定ガスの濃度を検出する。本実施形態では、ガスセンサ 1 0 0 は特定ガス濃度として N O x 濃度を測定するものとした。ガスセンサ 1 0 0 は、長尺な直方体形状をしたセンサ素子 1 0 1 と、センサ素子 1 0 1 の一部を含んで構成される各セル 2 1 , 4 1 , 5 0 , 8 0 ~ 8 3 と、ガスセンサ 1 0 0 全体を制御する制御装置 9 0 と、を備えている。

30

#### 【 0 0 1 7 】

センサ素子 1 0 1 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を有する素子である。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。係るセンサ素子 1 0 1 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。

#### 【 0 0 1 8 】

40

センサ素子 1 0 1 の先端部側 ( 図 1 の左端部側 ) 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 1 0 と、第 1 拡散律速部 1 1 と、緩衝空間 1 2 と、第 2 拡散律速部 1 3 と、第 1 内部空所 2 0 と、第 3 拡散律速部 3 0 と、第 2 内部空所 4 0 と、第 4 拡散律速部 6 0 と、第 3 内部空所 6 1 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

#### 【 0 0 1 9 】

ガス導入口 1 0 と、緩衝空間 1 2 と、第 1 内部空所 2 0 と、第 2 内部空所 4 0 と、第 3 内部空所 6 1 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 1 0 1 内部の空間である。

50

## 【 0 0 2 0 】

第 1 拡散律速部 1 1 と、第 2 拡散律速部 1 3 と、第 3 拡散律速部 3 0 とはいずれも、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 6 0 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 1 0 から第 3 内部空所 6 1 に至る部位を被測定ガス流通部とも称する。

## 【 0 0 2 1 】

また、被測定ガス流通部よりも先端側から遠い位置には、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基準ガス導入空間 4 3 が設けられている。基準ガス導入空間 4 3 には、 $\text{NO}_x$  濃度の測定を行う際の基準ガスとして、例えば大気が導入される。

10

## 【 0 0 2 2 】

大気導入層 4 8 は、多孔質セラミックスからなる層であって、大気導入層 4 8 には基準ガス導入空間 4 3 を通じて基準ガスが導入されるようになっている。また、大気導入層 4 8 は、基準電極 4 2 を被覆するように形成されている。

## 【 0 0 2 3 】

基準電極 4 2 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 4 3 につながる大気導入層 4 8 が設けられている。また、後述するように、基準電極 4 2 を用いて第 1 内部空所 2 0 内、第 2 内部空所 4 0 内、及び第 3 内部空所 6 1 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 4 2 は、多孔質サーメット電極（例えば、 $\text{Pt}$  と  $\text{ZrO}_2$  とのサーメット電極）として形成される。

20

## 【 0 0 2 4 】

被測定ガス流通部において、ガス導入口 1 0 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 1 0 を通じて外部空間からセンサ素子 1 0 1 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 1 1 は、ガス導入口 1 0 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 1 2 は、第 1 拡散律速部 1 1 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 1 3 へと導くために設けられた空間である。第 2 拡散律速部 1 3 は、緩衝空間 1 2 から第 1 内部空所 2 0 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 1 0 1 外部から第 1 内部空所 2 0 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 1 0 からセンサ素子 1 0 1 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 2 0 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 1 1、緩衝空間 1 2、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて被測定ガスの濃度変動が打ち消された後、第 1 内部空所 2 0 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 2 0 へ導入される被測定ガスの濃度変動はほとんど無視できる程度のもとなる。第 1 内部空所 2 0 は、第 2 拡散律速部 1 3 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 2 1 が作動することによって調整される。

30

## 【 0 0 2 5 】

主ポンプセル 2 1 は、第 1 内部空所 2 0 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 2 2 a を有する内側ポンプ電極 2 2 と、第 2 固体電解質層 6 の上面の天井電極部 2 2 a と対応する領域に外部空間に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極 2 3 と、これらの電極に挟まれた第 2 固体電解質層 6 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。

40

## 【 0 0 2 6 】

内側ポンプ電極 2 2 は、第 1 内部空所 2 0 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 2 0 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 2 2 a 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

50

は底部電極部 2 2 b が形成され、そして、それら天井電極部 2 2 a と底部電極部 2 2 b 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 2 0 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。

【 0 0 2 7 】

内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 とは、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。

【 0 0 2 8 】

主ポンプセル 2 1 においては、内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 との間に所望のポンプ電圧  $V_{p0}$  を印加して、内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 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 2 0 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 2 0 に汲み入れることが可能となっている。

10

【 0 0 2 9 】

また、第 1 内部空所 2 0 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 2 2 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 4 2 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 8 0 が構成されている。

【 0 0 3 0 】

主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 における起電力  $V_0$  を測定することで第 1 内部空所 2 0 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、起電力  $V_0$  が一定となるように可変電源 2 4 のポンプ電圧  $V_{p0}$  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 内部空所内 2 0 内の酸素濃度は所定の一定値に保つことができる。

20

【 0 0 3 1 】

第 3 拡散律速部 3 0 は、第 1 内部空所 2 0 で主ポンプセル 2 1 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 4 0 に導く部位である。

【 0 0 3 2 】

第 2 内部空所 4 0 は、あらかじめ第 1 内部空所 2 0 において酸素濃度（酸素分圧）が調整された後、第 3 拡散律速部 3 0 を通じて導入された被測定ガスに対して、さらに補助ポンプセル 5 0 による酸素分圧の調整を行うための空間として設けられている。これにより、第 2 内部空所 4 0 内の酸素濃度を高精度に一定に保つことができるため、係るガスセンサ 1 0 0 においては精度の高い  $NO_x$  濃度測定が可能となる。

30

【 0 0 3 3 】

補助ポンプセル 5 0 は、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 a を有する補助ポンプ電極 5 1 と、外側ポンプ電極 2 3（外側ポンプ電極 2 3 に限られるものではなく、センサ素子 1 0 1 の外側の適当な電極であれば足りる）と、第 2 固体電解質層 6 とによって構成される、補助的な電気化学的ポンプセルである。

40

【 0 0 3 4 】

係る補助ポンプ電極 5 1 は、先の第 1 内部空所 2 0 内に設けられた内側ポンプ電極 2 2 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 4 0 内に配設されている。つまり、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 a が形成され、また、第 2 内部空所 4 0 の底面を与える第 1 固体電解質層 4 には、底部電極部 5 1 b が形成され、そして、それらの天井電極部 5 1 a と底部電極部 5 1 b とを連結する側部電極部（図示省略）が、第 2 内部空所 4 0 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。

【 0 0 3 5 】

補助ポンプセル 5 0 においては、補助ポンプ電極 5 1 と外側ポンプ電極 2 3 との間に所

50

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。

【0036】

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、補助ポンプ電極 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、補助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。

【0037】

なお、この補助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  $V_1$  に基づいて電圧制御される可変電源 52 にて、補助ポンプセル 50 がポンピングを行う。これにより第 2 内部空所 40 内の雰囲気中の酸素分圧は、 $NO_x$  の測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御されるようになっている。

【0038】

また、これとともに、そのポンプ電流  $I_{p1}$  が、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 の起電力の制御に用いられるようになっている。具体的には、ポンプ電流  $I_{p1}$  は、制御信号として主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 に入力され、その起電力  $V_0$  が制御されることにより、第 3 拡散律速部 30 から第 2 内部空所 40 内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となるように制御されている。 $NO_x$  センサとして使用する際は、主ポンプセル 21 と補助ポンプセル 50 との働きによって、第 2 内部空所 40 内での酸素濃度は約 0.001 ppm 程度の一定の値に保たれる。

【0039】

第 4 拡散律速部 60 は、第 2 内部空所 40 で補助ポンプセル 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。第 4 拡散律速部 60 は、第 3 内部空所 61 に流入する  $NO_x$  の量を制限する役割を担う。

【0040】

第 3 内部空所 61 は、あらかじめ第 2 内部空所 40 において酸素濃度（酸素分圧）が調整された後、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、被測定ガス中の窒素酸化物（ $NO_x$ ）濃度の測定に係る処理を行うための空間として設けられている。 $NO_x$  濃度の測定は、主として、第 3 内部空所 61 において、測定用ポンプセル 41 の動作により行われる。

【0041】

測定用ポンプセル 41 は、第 3 内部空所 61 内において、被測定ガス中の  $NO_x$  濃度の測定を行う。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測定電極 44 と、外側ポンプ電極 23 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なポンプセルである。測定電極 44 は、第 3 内部空所 61 内の雰囲気中に存在する  $NO_x$  を還元する  $NO_x$  還元触媒としても機能する。

【0042】

測定用ポンプセル 41 においては、測定電極 44 の周囲の雰囲気中における窒素酸化物の分解によって生じた酸素を汲み出して、その発生量をポンプ電流  $I_{p2}$  として検出することができる。

【0043】

また、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、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、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。測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 82 にて検出された起電力  $V_2$  に基づいて可変電源 46 が制御される。

【0044】

10

20

30

40

50



第2内部空所40内に導かれた被測定ガスは、酸素分圧が制御された状況下で第4拡散律速部60を通じて第3内部空所61内の測定電極44に到達することとなる。測定電極44の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて( $2\text{NO} + \text{N}_2 + \text{O}_2$ )酸素を発生する。そして、この発生した酸素は測定用ポンプセル41によってポンピングされることとなるが、その際、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出された起電力 $V_2$ が一定となるように可変電源46の電圧 $V_{p2}$ が制御される。測定電極44の周囲において発生する酸素の量は、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に比例するものであるから、測定用ポンプセル41におけるポンプ電流 $I_{p2}$ を用いて被測定ガス中の窒素酸化物濃度が算出されることとなる。

【0045】

10

また、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 $V_{ref}$ 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。

【0046】

このような構成を有するガスセンサ100においては、主ポンプセル21と補助ポンプセル50とを作動させることによって酸素分圧が常に一定の低い値( $\text{NO}_x$ の測定に実質的に影響がない値)に保たれた被測定ガスが測定用ポンプセル41に与えられる。したがって、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ の濃度に略比例して、 $\text{NO}_x$ の還元によって発生する酸素が測定用ポンプセル41より汲み出されることによって流れるポンプ電流 $I_{p2}$ に基づいて、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を知ることができるようになっている。

20

【0047】

さらに、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。

【0048】

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を外部電源と接続することによって、外部からヒータ部70へ給電することができるようになっている。

30

【0049】

ヒータ72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72は、スルーホール73を介してヒータコネクタ電極71と接続されており、該ヒータコネクタ電極71を通して外部より給電されることにより発熱し、センサ素子101を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

【0050】

また、ヒータ72は、第1内部空所20から第3内部空所61の全域に渡って埋設されており、センサ素子101全体を上記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。

【0051】

40

ヒータ絶縁層74は、ヒータ72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74は、第2基板層2とヒータ72との間の電氣的絶縁性、および、第3基板層3とヒータ72との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

【0052】

圧力放散孔75は、第3基板層3及び大気導入層48を貫通し、基準ガス導入空間43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74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。

【0053】

内側ポンプ電極22、補助ポンプ電極51、及び測定電極44は、それぞれ、触媒活性

50

を有する貴金属を含んでいる。触媒活性を有する貴金属としては、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 及び基準電極 42 も、触媒活性を有する貴金属を含んでいる。補助ポンプ電極 51 は、上記の貴金属の特定ガスに対する触媒活性を抑制させる触媒活性抑制能を有する貴金属も含んでいる。これにより、補助ポンプ電極 51 は、被測定ガス中の NO<sub>x</sub> 成分に対する還元能力が弱められている。触媒活性抑制能を有する貴金属としては、例えば Au が挙げられる。これに対し、内側ポンプ電極 22 は、触媒活性抑制能を有する貴金属を含んでいない。測定電極 44 は、触媒活性抑制能を有する貴金属を含まないことが好ましい。外側ポンプ電極 23 及び基準電極 42 についても、触媒活性抑制能を有する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<sub>2</sub>）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、各電極 22, 23, 42, 44 は、いずれも、Pt と ZrO<sub>2</sub> との多孔質サーメット電極とした。また、補助ポンプ電極 51 は、Au を 1% 含む Pt と ZrO<sub>2</sub> との多孔質サーメット電極とした。

10

#### 【0054】

制御装置 90 は、CPU 92 及びメモリ 94 などを備えたマイクロプロセッサである。制御装置 90 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 にて検出される起電力 V<sub>0</sub>、補助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 V<sub>1</sub>、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 V<sub>2</sub>、センサセル 83 にて検出される起電力 V<sub>ref</sub>、主ポンプセル 21 にて検出されるポンプ電流 I<sub>p0</sub>、補助ポンプセル 50 にて検出されるポンプ電流 I<sub>p1</sub> 及び測定用ポンプセル 41 にて検出されるポンプ電流 I<sub>p2</sub> を入力する。また、制御装置 90 は、主ポンプセル 21 の可変電源 24、補助ポンプセル 50 の可変電源 52 及び測定用ポンプセル 41 の可変電源 46 へ制御信号を出力する。

20

#### 【0055】

制御装置 90 は、起電力 V<sub>0</sub> が目標値（目標値 V<sub>0</sub>\* と称する）となるように（つまり第 1 内部空所 20 の酸素濃度が一定の目標濃度となるように）可変電源 24 のポンプ電圧 V<sub>p0</sub> をフィードバック制御する。そのため、ポンプ電流 I<sub>p0</sub> は被測定ガスに含まれる酸素濃度に応じて変化する。

30

#### 【0056】

また、制御装置 90 は、起電力 V<sub>1</sub> が一定値（目標値 V<sub>1</sub>\* と称する）となるように（つまり第 2 内部空所 40 の酸素濃度が NO<sub>x</sub> の測定に実質的に影響がない所定の低酸素濃度となるように）可変電源 52 の電圧 V<sub>p1</sub> をフィードバック制御する。これとともに、制御装置 90 は、電圧 V<sub>p1</sub> によって流れるポンプ電流 I<sub>p1</sub> が一定値（目標値 I<sub>p1</sub>\* と称する）となるように、ポンプ電流 I<sub>p1</sub> に基づいて起電力 V<sub>0</sub> の目標値 V<sub>0</sub>\* を設定（フィードバック制御）する。これにより、第 3 拡散律速部 30 から第 2 内部空所 40 内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となる。また、第 2 内部空所 40 内の雰囲気中の酸素分圧が、NO<sub>x</sub> の測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御される。

40

#### 【0057】

更に、制御装置 90 は、起電力 V<sub>2</sub> が一定値（目標値 V<sub>2</sub>\* と称する）となるように（つまり第 3 内部空所 61 内の酸素濃度が所定の低濃度になるように）可変電源 46 の電圧 V<sub>p2</sub> をフィードバック制御する。これにより、被測定ガス中の NO<sub>x</sub> が第 3 内部空所 61 で還元されることにより発生した酸素が実質的にゼロとなるように、第 3 内部空所 61 内から酸素が汲み出される。そして、制御装置 90 は、特定ガス（ここでは NO<sub>x</sub>）に由来して第 3 内部空所 61 で発生する酸素に応じた検出値としてポンプ電流 I<sub>p2</sub> を取得し、このポンプ電流 I<sub>p2</sub> に基づいて被測定ガス中の NO<sub>x</sub> 濃度を算出する。

#### 【0058】

メモリ 94 には、ポンプ電流 I<sub>p2</sub> と NO<sub>x</sub> 濃度との関係式として、例えば一次関数の

50

式が記憶されている。この関係式は、予め実験により求めておくことができる。

#### 【 0 0 5 9 】

こうして構成されたガスセンサ 1 0 0 の使用例を以下に説明する。制御装置 9 0 の C P U 9 2 は、上述した各ポンプセル 2 1 , 4 1 , 5 0 の制御や、上述した各センサセル 8 0 ~ 8 3 からの各電圧  $V_0$  ,  $V_1$  ,  $V_2$  ,  $V_{ref}$  の取得を行っている状態とする。この状態で、被測定ガスがガス導入口 1 0 から導入されると、被測定ガスは、まず、第 1 拡散律速部 1 1 , 緩衝空間 1 2 , 及び第 2 拡散律速部 1 3 をこの順に通過して、第 1 内部空所 2 0 に到達する。次に、第 1 内部空所 2 0 及び第 2 内部空所 4 0 において被測定ガスの酸素濃度が主ポンプセル 2 1 及び補助ポンプセル 5 0 によって調整され、調整後の被測定ガスが第 3 内部空所 6 1 に到達する。そして、C P U 9 2 は、取得したポンプ電流  $I_{p2}$  とメモ

10

#### 【 0 0 6 0 】

ここで、上述したように内側ポンプ電極 2 2 は触媒活性抑制能を有する貴金属を含んでおらず、補助ポンプ電極 5 1 は触媒活性抑制能を有する貴金属を含んでいる。この理由について説明する。本発明者らは、ガスセンサ 1 0 0 と同じ構成であり内側ポンプ電極 2 2 及び補助ポンプ電極 5 1 の A u の含有の有無を表 1 のように異ならせた実験例 1 ~ 4 のガスセンサを用意した。実験例 1 ~ 4 のいずれについても、内側ポンプ電極 2 2 及び補助ポンプ電極 5 1 は全て貴金属と  $ZrO_2$  との多孔質サーメット電極とした。表 1 の「 0 . 8 」は、電極が貴金属として P t と A u とを含有し、電極中の P t に対する A u の質量割合が 0 . 8 w t % であることを意味する。表 1 の「 - 」は、電極が貴金属として P t のみを含有し、A u を含有しないことを意味する。

20

#### 【 0 0 6 1 】

【表 1】

	電極中のPtに対するAuの質量割合[wt%]	
	内側ポンプ電極	補助ポンプ電極
実験例1	0.8	0.8
実験例2	—	—
実験例3	—	0.8
実験例4	0.8	—

30

#### 【 0 0 6 2 】

この実験例 1 ~ 4 のガスセンサの各々について、被測定ガスが低酸素雰囲気でない場合の、被測定ガス中の特定ガス濃度とポンプ電流  $I_{p2}$  との関係を調査した。被測定ガスは、特定ガス成分として N O 濃度を 0 p p m , 2 5 0 p p m , 5 0 0 p p m 含む 3 種類のモデルガスを調整して用いた。3 種類のモデルガスは、いずれも、ベースガスとして窒素を用い、水分濃度が 3 体積 %、酸素濃度が 1 0 体積 % となるように調整した。モデルガスの温度は 2 5 0 とし、直径 2 0 m m の配管内を流量 5 0 L / m i n で流通させた。実験例 1 ~ 4 のガスセンサの、N O 濃度とポンプ電流  $I_{p2}$  との関係を、表 2 及び図 3 に示す。

#### 【 0 0 6 3 】

40

【表 2】

NO濃度 [ppm]	ポンプ電流 $I_{p2}$ [ $\mu A$ ]			
	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4
0	0.09	0.09	0.09	0.09
250	0.67	0.09	0.67	0.09
500	1.24	0.09	1.24	0.09

#### 【 0 0 6 4 】

表 2 及び図 3 に示す結果から、補助ポンプ電極 5 1 が A u を含まない実験例 2 , 4 は、

50

NO濃度を変えてもI<sub>p2</sub>がほとんど変化せず、且つポンプ電流I<sub>p2</sub>はほぼ0μAであった。これは、補助ポンプ電極51の触媒活性によってNOが測定電極44に到達する前に還元されてしまっているためと考えられる。これに対し、補助ポンプ電極51がAuを含む実験例1, 3は、NO濃度とI<sub>p2</sub>とが比例関係にあった。また、実験例1, 3は、NO濃度に対応するI<sub>p2</sub>の値が互いにほぼ同じであった。すなわち、内側ポンプ電極22がAuを含むか否かの違いは、ポンプ電流I<sub>p2</sub>に影響しなかった。この結果は、補助ポンプ電極51がAuを含んでいれば、内側ポンプ電極22についてはAuを含まなくとも、内側ポンプ電極22によるNOの還元は生じないことを意味している。この結果から、本発明者らは、被測定ガスが低酸素雰囲気でない場合には、内側ポンプ電極22にAuを含有させる必要がないことを見いだした。本実施形態のガスセンサ100は、この結果に基づき、内側ポンプ電極22についてAuを含有させないようにしつつ、補助ポンプ電極51についてはAuを含有させている。すなわち、実験例3が本実施形態のガスセンサ100に相当し、ひいては本発明のガスセンサの実施例に相当する。実験例1, 2, 4は、本発明の比較例に相当する。

10

#### 【0065】

上記のような結果となる理由は、以下のように考えられる。ガスセンサ100の使用時に、被測定ガスが低酸素雰囲気でない場合には、上述したCPU92の制御によって、主ポンプセル21及び補助ポンプセル50は酸素を汲み出している。これにより、ガス導入口10の周囲及び被測定ガス流通部内の各電極の周囲の酸素濃度の大小関係は、(ガス導入口10の周囲)>(内側ポンプ電極22の周囲)>(補助ポンプ電極51の周囲)>(測定電極44の周囲)となっていると考えられる。すなわち、内側ポンプ電極22の周囲は、補助ポンプ電極51の周囲よりも酸素濃度が高い。そして、NO<sub>x</sub>の還元は、酸素濃度が高いほど起きにくい。そのため、内側ポンプ電極22が触媒活性抑制能を有する貴金属(ここではAu)を含まなくとも、内側ポンプ電極22によるNO<sub>x</sub>の還元は生じにくい。一方、補助ポンプ電極51の周囲には、主ポンプセル21が酸素を汲み出した後の被測定ガスが到達するため、補助ポンプ電極51によるNO<sub>x</sub>の還元が生じやすくなっている。しかし、補助ポンプ電極51は、Auを含んでいることで、NO<sub>x</sub>の還元を抑制できる。以上のことから、本実施形態のガスセンサ100では、測定電極44に到達する前にNO<sub>x</sub>を還元してしまうことが十分抑制されており、特定ガス濃度の検出精度が十分なものとなる。

20

30

#### 【0066】

また、内側ポンプ電極22がAuを含有していると、ガスセンサ100の使用に伴って内側ポンプ電極22からAuが蒸散して、測定電極44に付着する場合がある。測定電極44にAuが付着すると、測定電極44の触媒活性が抑制されるから、測定電極44の周囲でNO<sub>x</sub>を十分還元できなくなる。その結果、NO<sub>x</sub>濃度に対応する正しいポンプ電流I<sub>p2</sub>と比べて実際のポンプ電流I<sub>p2</sub>が減少することになり、特定ガス濃度の検出精度が低下する。これに対して、本実施形態のガスセンサ100では、内側ポンプ電極22が、触媒活性抑制能を有する貴金属を含まないから、ガスセンサ100の使用に伴うこの貴金属の蒸散を抑制でき、使用に伴う検出精度の低下を抑制できる。

#### 【0067】

40

以上のことから、本実施形態のガスセンサ100は、特定ガス濃度の検出精度を長期間維持できる。これに対し、例えば実験例2, 4のように補助ポンプ電極51もAuを含有していない場合には、ガスセンサの使用開始時点で既に特定ガス濃度の検出精度が低くなってしまう。また、例えば実験例1のように内側ポンプ電極22がAuを含んでいる場合には、ガスセンサの使用に伴って特定ガス濃度の検出精度が低下しやすくなる。すなわちガスセンサの耐久性が低下する。

#### 【0068】

なお、補助ポンプ電極51はAuを含有するが、補助ポンプ電極51内のAuは比較的蒸散しにくい。これについて説明する。上述した、電極からのAuの蒸散は、酸素濃度が高いほど生じやすい。例えば、PtとAuとを含む電極においては、酸素濃度が高いほど

50

Ptが酸化してPtO<sub>2</sub>が生じやすくなる。PtO<sub>2</sub>は、Ptと比べて飽和蒸気圧が高いことから、Ptよりも蒸散しやすい。そして、PtがPtO<sub>2</sub>となって蒸散すると、残されたAuも蒸散しやすくなる。Pt-Au合金よりもAu単体の方が飽和蒸気圧が高いためである。これに対して、補助ポンプ電極51の周囲は、上述したように酸素濃度が低くなっているから、補助ポンプ電極51内のAuは比較的蒸散しにくい。したがって、補助ポンプ電極51がAuを含有していても、ガスセンサ100の使用に伴う上述した検出精度の低下は生じにくい。

#### 【0069】

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つの層がこの順に積層された積層体が本発明の素子本体に相当し、第1内部空所20が第1内部空所に相当し、主ポンプセル21が主ポンプセルに相当し、第2内部空所40が第2内部空所に相当し、補助ポンプセル50が補助ポンプセルに相当し、第3内部空所61が測定室に相当し、測定電極44が測定電極に相当し、基準電極42が基準電極に相当し、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82が測定用電圧検出手段に相当し、ポンプ電流Ip2が検出値に相当し、制御装置90のCPU92が特定ガス濃度検出手段に相当し、内側ポンプ電極22が内側主ポンプ電極に相当し、補助ポンプ電極51が内側補助ポンプ電極に相当する。

#### 【0070】

以上説明した本実施形態のガスセンサ100では、内側ポンプ電極22が触媒活性抑制能を有する貴金属（例えばAu）を含んでいないが、被測定ガス流通部に導入される被測定ガスが低酸素雰囲気でない限り、内側ポンプ電極22による特定ガスの還元はほとんど生じない。また、内側ポンプ電極22が、触媒活性抑制能を有する貴金属を含まないから、ガスセンサ100の使用に伴ってこの貴金属が蒸散して測定電極44に付着することを抑制できる。以上により、ガスセンサ100は、低酸素雰囲気でない被測定ガス中の特定ガス濃度を測定する用途に使用した場合に、特定ガス濃度の検出精度を長期間維持できる。すなわち、ガスセンサ100は、低酸素雰囲気でない被測定ガス中の特定ガス濃度の測定に特に適している。

#### 【0071】

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。

#### 【0072】

上述した実施形態では、緩衝空間12と第1内部空所20との間に第2拡散律速部13が存在したが、これに限られない。例えば、第2拡散律速部13を省略して、緩衝空間12と第1内部空所20とが1つの空間として構成されていてもよい。

#### 【0073】

上述した実施形態では、ガスセンサ100は特定ガス濃度としてNO<sub>x</sub>濃度を検出したが、これに限らず他の酸化物濃度を特定ガス濃度としてもよい。特定ガスが酸化物の場合には、上述した実施形態と同様に特定ガスそのものを第3内部空所61で還元したときに酸素が発生するから、CPU92はこの酸素に応じた検出値を取得して特定ガス濃度を検出できる。また、特定ガスがアンモニアなどの非酸化物であってもよい。特定ガスが非酸化物の場合には、特定ガスを酸化物に変換（例えばアンモニアであればNOに変換）することで、変換後のガスが第3内部空所61で還元したときに酸素が発生するから、CPU92はこの酸素に応じた検出値を取得して特定ガス濃度を検出できる。例えば内側ポンプ電極22は上述した触媒活性を有する貴金属を含んでいるから、第1内部空所20内で特定ガスを酸化物に変換することができる。アンモニアは酸化物としてNOに変換されるため、アンモニア濃度測定は、基本的にはNO<sub>x</sub>濃度測定と同じ原理によって行われる。

#### 【0074】

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4のセンサ素子201のように、第3内部空所61を備えないものとしてもよい。図4に示した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、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。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、測定電極44に流入する $NO_x$ の量を制限する役割を担う。また、第4拡散律速部45は、測定電極44の保護膜としても機能する。補助ポンプ電極51の天井電極部51aは、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例えばポンプ電流 $I_{p2}$ に基づいて $NO_x$ 濃度を検出できる。この場合、測定電極44の周囲が測定室として機能することになる。

#### 【0075】

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の外側主ポンプ電極、補助ポンプセル50の外側補助ポンプ電極、及び測定用ポンプセル41の外側測定電極を兼ねていたが、これに限られない。外側主ポンプ電極、外側補助ポンプ電極、及び外側測定電極のうちのいずれか1以上を、外側ポンプ電極23とは別に素子本体の外側に被測定ガスと接触するように設けてもよい。

#### 【0076】

上述した実施形態では、センサ素子101の素子本体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つ含み、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は固体電解質層以外の材質からなる層(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の代わりにスペーサ層5に設け、大気導入層48を第1固体電解質層4と第3基板層3との間に設ける代わりに第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。

#### 【0077】

上述した実施形態では、制御装置90は、ポンプ電流 $I_{p1}$ が目標値 $I_{p1*}$ となるように、ポンプ電流 $I_{p1}$ に基づいて起電力 $V_0$ の目標値 $V_0*$ を設定(フィードバック制御)し、起電力 $V_0$ が目標値 $V_0*$ となるようにポンプ電圧 $V_{p0}$ をフィードバック制御したが、他の制御を行ってもよい。例えば、制御装置90は、ポンプ電流 $I_{p1}$ が目標値 $I_{p1*}$ となるように、ポンプ電流 $I_{p1}$ に基づいてポンプ電圧 $V_{p0}$ をフィードバック制御してもよい。すなわち、制御装置90は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80からの起電力 $V_0$ の取得や目標値 $V_0*$ の設定を省略して、ポンプ電流 $I_{p1}$ に基づいて直接的にポンプ電圧 $V_{p0}$ を制御(ひいてはポンプ電流 $I_{p0}$ を制御)してもよい。

#### 【0078】

上述した実施形態では説明しなかったが、ガスセンサ100は、酸素濃度が0.1体積%超過の被測定ガス中の特定ガス濃度の測定に用いることが好ましい。すなわち、「低酸素雰囲気でない被測定ガス」は、酸素濃度が0.1体積%超過の被測定ガスとしてもよい。上述した実験例1~4において、第2内部空所40に到達する被測定ガスの酸素濃度(=第3拡散律速部30の出口での酸素濃度)を調べたところ、0.1体積%であった。そのため、補助ポンプ電極51の周囲では酸素濃度が0.1体積%以下となっていることで、補助ポンプ電極51にはAuを含ませることが必要になっていると考えられる。一方、上述した被測定ガス流通部内の各電極の周囲の酸素濃度の大小関係から分かるように、内

10

20

30

40

50

側ポンプ電極 2 2 の周囲では酸素濃度が 0 . 1 体積 % より高くなっており、これにより内側ポンプ電極 2 2 については A u を含まなくとも N O の還元が生じなかったと考えられる。したがって、被測定ガスの酸素濃度が 0 . 1 体積 % より高ければ、内側ポンプ電極 2 2 が触媒活性抑制能を有する貴金属を含まなくとも、内側ポンプ電極 2 2 による特定ガスの還元又は特定ガスに由来する酸化物の還元がより確実に生じにくくなる。すなわち、内側ポンプ電極 2 2 について、触媒活性抑制能を有する貴金属の含有をより確実に不要にできる。また、ガスセンサ 1 0 0 は、酸素濃度が 1 体積 % 以上の被測定ガス中の特定ガス濃度の測定に用いることがより好ましい。こうすれば、内側ポンプ電極 2 2 について、触媒活性抑制能を有する貴金属の含有をさらに確実に不要にできる。

#### 【 0 0 7 9 】

上述した実施形態において、主ポンプセル 2 1 は、第 2 内部空所 4 0 に到達する被測定ガスの酸素濃度が 0 . 1 体積 % 未満にならないように第 1 内部空所 2 0 の酸素を汲み出してもよい。こうすることで、内側ポンプ電極 2 2 の周囲の酸素濃度が低くなることを抑制できる。そのため、内側ポンプ電極 2 2 が触媒活性抑制能を有する貴金属を含まない場合に、内側ポンプ電極 2 2 による特定ガスの還元又は特定ガスに由来する酸化物の還元がより確実に生じにくくなる。また、このような酸素の汲み出しが行われるように、C P U 9 2 が主ポンプセル 2 1 を制御することが好ましい。例えば、第 2 内部空所 4 0 に到達する被測定ガスの酸素濃度が 0 . 1 体積 % 未満にならないような範囲として、上述した目標値 V 0 \* の許容範囲を予め実験により定めておいてもよい。そして、C P U 9 2 は、ポンプ電流 I p 1 に基づいて目標値 V 0 \* を設定するにあたり、この許容範囲内で目標値 V 0 \* を設定するようにしてもよい。

#### 【 符号の説明 】

#### 【 0 0 8 0 】

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 スペース層、6 第 2 固体電解質層、1 0 ガス導入口、1 1 第 1 拡散律速部、1 2 緩衝空間、1 3 第 2 拡散律速部、2 0 第 1 内部空所、2 1 主ポンプセル、2 2 内側ポンプ電極、2 2 a 天井電極部、2 2 b 底部電極部、2 3 外側ポンプ電極、2 4 可変電源、3 0 第 3 拡散律速部、4 0 第 2 内部空所、4 1 測定用ポンプセル、4 2 基準電極、4 3 基準ガス導入空間、4 4 測定電極、4 5 第 4 拡散律速部、4 6 可変電源、4 8 大気導入層、5 0 補助ポンプセル、5 1 補助ポンプ電極、5 1 a 天井電極部、5 1 b 底部電極部、5 2 可変電源、6 0 第 4 拡散律速部、6 1 第 3 内部空所、7 0 ヒータ部、7 1 ヒータコネクタ電極、7 2 ヒータ、7 3 スルーホール、7 4 ヒータ絶縁層、7 5 圧力放散孔、8 0 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、8 1 補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、8 2 測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、8 3 センサセル、9 0 制御装置、9 2 C P U、9 4 メモリ、1 0 0 ガスセンサ、1 0 1 , 2 0 1 センサ素子。

10

20

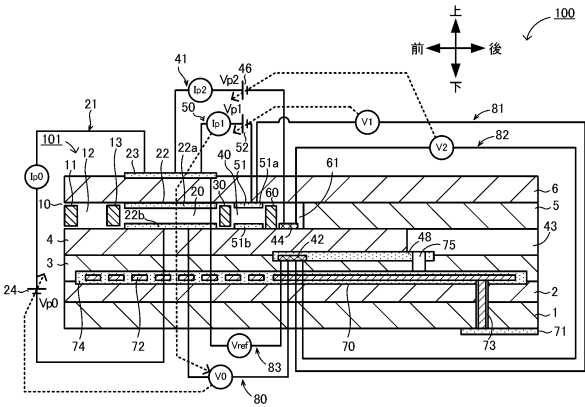
30

40

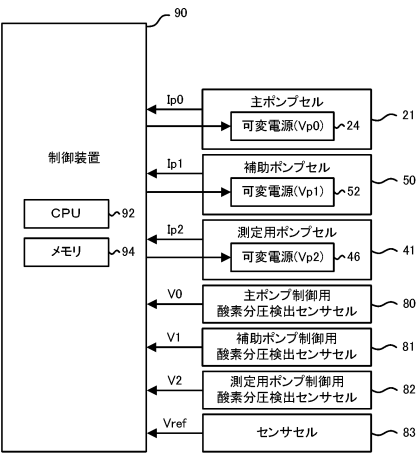
50

【図面】

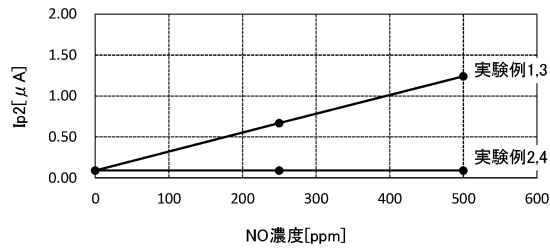
【図 1】



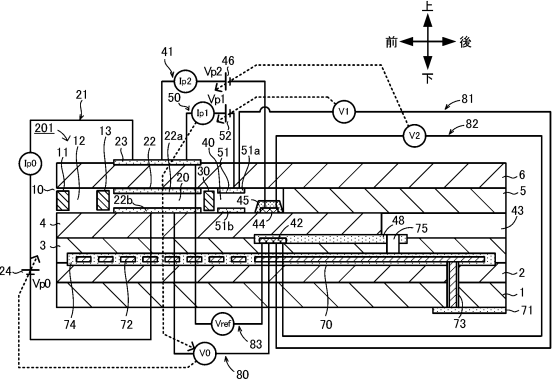
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50



## フロントページの続き

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

審査官 小澤 理

- (56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 1 8 1 5 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 7 4 8 7 9 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 0 1 9 4 2 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 1 2 7 6 5 ( U S , A 1 )  
特開 2 0 0 4 - 0 3 7 4 1 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 9 0 9 4 0 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
G 0 1 N 2 7 / 4 1 6