

(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)

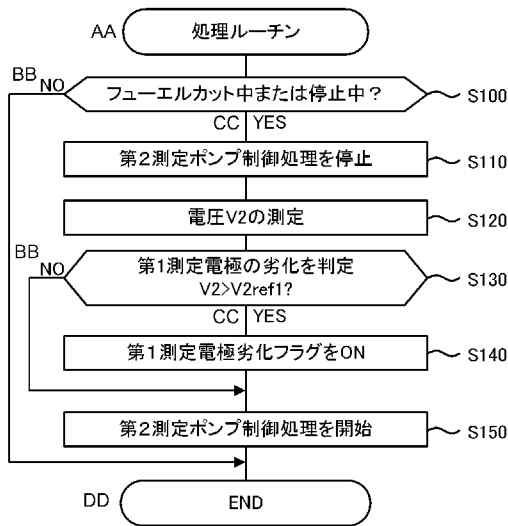


(10) 国際公開番号
WO 2025/009293 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) *G01N 27/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019677
- (22) 国際出願日: 2024年5月29日(29.05.2024)
- (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 2023-109463 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: 岡本 拓(OKAMOTO Taku); 〒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, 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,

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ



S100 During fuel cut or fuel stop?
S110 Stop second measurement pump control processing
S120 Measure voltage V2
S130 Determine deterioration of first measurement electrode $V2 > V2_{ref1}$
S140 Turn ON first measurement electrode deterioration plug
S150 Start second measurement pump control processing
AA Processing routine
BB NO
CC YES
DD END

(57) Abstract: This gas sensor 100 comprises a sensor element 101 and a control device 95. The sensor element 101 includes an element body 102, a main pump cell 21, a first measurement pump cell 50, a second measurement pump cell 41, and a reference electrode 42. The first measurement pump cell 50 includes a first measurement electrode 51 (second inner electrode). The second measurement pump cell 41 includes a second measurement electrode 44. The control device 95 performs first measurement electrode deterioration determination processing for determining deterioration of the first measurement electrode 51 on the basis of whether the absolute value of a voltage V2 between the second measurement electrode 44 and the reference electrode 42 is included in a prescribed high voltage region during the execution of main pump control processing and first measurement pump control processing and during the stop of second measurement pump control processing.

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))

(57) 要約: ガスセンサ100は、センサ素子101と制御装置95とを備えている。センサ素子101は、素子本体102と主ポンプセル21と第1測定用ポンプセル50と第2測定用ポンプセル41と基準電極42とを備えている。第1測定用ポンプセル50は第1測定電極51(第2内側電極)を含んで構成されている。第2測定用ポンプセル41は第2測定電極44を含んで構成されている。制御装置95は、主ポンプ制御処理及び第1測定ポンプ制御処理の実行中且つ第2測定ポンプ制御処理の停止中における第2測定電極44と基準電極42との間の電圧V2の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて第1測定電極51の劣化を判定する第1測定電極劣化判定処理を行う。

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。ガス流通部には、ガス導入口と第1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（酸化）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（酸化）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。

[0003] また、特許文献2には、被測定ガス中の水蒸気成分の濃度を測定するガスセンサにおいて、水蒸気成分の濃度を測定するための測定用内側ポンプ電極における金属成分が金と金以外の貴金属（例えば白金）との合金からなることが記載されている。これにより、測定用内側ポンプ電極は一酸化炭素に対して不活性となり、測定用内側ポンプ電極が水素を選択的に燃焼（酸化）させることができ、被測定ガスが二酸化炭素を含んでいる場合であっても水蒸気成分の濃度を精度良く求めることができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5918177号
特許文献2：特許第6469462号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] こうしたガスセンサにおいて、水素を酸化させるための第2内側電極（特許文献1における第1測定用内側ポンプ電極）がガスセンサの使用に伴って劣化し、水濃度（水蒸気成分の濃度）の測定精度が低下する場合があった。

[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、第2内側電極の劣化を判定することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上述した主目的を達成するために以下の手段を採った。

[0008] [1] 本発明のガスセンサは、

センサ素子と制御装置とを備え、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、前記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、

基準ガスと接触するように前記素子本体の内部に配設された基準電極と、
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って前記第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って前記第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、

を行い、

前記制御装置は、前記第 1, 第 2 ポンプセル制御処理の実行中且つ前記第 3 ポンプセル制御処理の停止中における第 3 電圧の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて前記第 2 内側電極の劣化を判定する第 2 内側電極劣化判定処理を行う、

ものである。

[0009] このガスセンサでは、制御装置が、第 1, 第 2 ポンプセル制御処理の実行中且つ前記第 3 ポンプセル制御処理の停止中における第 3 電圧の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて前記第 2 内側電極の劣化を判定する第 2 内側電極劣化判定処理を行う。ここで、第 2 内側電極が劣化すると、第 2 内側電極が有する水素の酸化能力が低下するから、第 2 室に到達した水素の一部が酸化されずに第 3 室に到達する。この場合の第 3 電圧は、第 3 室に水素がほとんど到達しない場合と比較して絶対値が大きくなる。そのため、第 3 電圧の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて第 2 内側電極の劣化を判定できる。本発明者らは、このことを実験や解析などにより確認した。

[0010] [2] 上述したガスセンサ（前記 [1] に記載のガスセンサ）において、前記被測定ガスは、内燃機関の排ガスであり、前記制御装置は、前記内燃機関のフューエルカット中または停止中に、前記第 2 内側電極劣化判定処理を行ってもよい。内燃機関のフューエルカット中の排ガスや停止中の排ガスは、内燃機関のフューエルカット時以外の運転中の排ガスと比べて二酸化炭素濃度が低いから、第 3 電圧の絶対値の大きさに関して第 3 室に到達する一酸化炭素の影響が小さくなり、水素の影響が支配的になる。そのため、内燃機関のフューエルカット中や停止中は、第 2 内側電極劣化判定処理を行うタイミングに適している。

[0011] [3] 上述したガスセンサ（前記 [1] または [2] に記載のガスセンサ）において、前記第 2 内側電極は、触媒活性を有する第 1 種貴金属と、一酸化炭素に対する前記第 1 種貴金属による触媒活性を抑制させる第 2 種貴金属と、を含んでいてもよい。ここで、第 2 内側電極が第 1 種貴金属と第 2 種貴金

属とを含んでいると、第1室内で二酸化炭素から生じた一酸化炭素が第3内側電極に到達する前に第2内側電極の周辺で酸化されてしまうことを抑制できるから、第3内側電極に流れる第3ポンプ電流に基づく二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制できる。ただし、第2内側電極が第2種貴金属を含む場合、第2内側電極の劣化の一態様として、ガスセンサの使用に伴って第2内側電極からの第2種貴金属の蒸散が生じ、水濃度および／または二酸化炭素濃度の測定精度が低下する。そのため、第2内側電極が第2種貴金属を含む場合には、第3内側電極の劣化を判定する意義が高い。

[0012] [4] 上述したガスセンサ（前記[1]～[3]のいずれかに記載のガスセンサ）において、前記第1外側電極と前記第2外側電極と前記第3外側電極とのうち2以上が共通の電極であってもよい。

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と各セル等との電気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]第1測定電極51の劣化の有無による電圧V2の変化を示すグラフ。
[図5]一酸化炭素濃度及び水素濃度と電圧V2との関係を示すグラフ。
[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10

1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Z

r O₂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の上面上には底部電極部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固体電解質（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を通してヒータ電源76から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なう。

[0046] 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。

[0048] 圧力放散孔75は、第3基板層3および基準ガス導入層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。

[0049] 制御装置95は、図2に示すように、上述した可変電源24, 46, 52と、上述したヒータ電源76と、制御部96と、を備えている。制御部96は、CPU97および記憶部98などを備えたマイクロプロセッサである。記憶部98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96は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80の電圧V0、第1測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81の電圧V1、第2測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82の電圧V2、センサセル83の電圧Vref、主ポンプセル21を流れるポンプ電流I_{p0}、第1測定用ポンプセル50を流れるポンプ電流I_{p1}、第2測定用ポンプセル41を流れるポンプ電流I_{p2}を入力する。また、制御部96は、可変電源24, 52, 46へ制御信号を出力すること

で可変電源 24, 52, 46 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 21、第 1 測定用ポンプセル 50、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 V_{0*} , V_{1*} , V_{2*} なども記憶されている。制御部 96 の CPU 97 は、これらの目標値 V_{0*} , V_{1*} , V_{2*} 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 V_0 が目標値 V_{0*} に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、主ポンプセル 21 を制御する。目標値 V_{0*} 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 I_{p0} 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 V_1 が目標値 V_{1*} になるように可変電源 52 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 50 を制御する。目標値 V_{1*} 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 I_{p1} 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。制御部96は、例えば、記憶部98に記憶されているポンプ電流 I_{p1} と水濃度との対応関係を用いて、ポンプ電流 I_{p1} に基づく被測定ガス中の水濃度を導出する。ポンプ電流 I_{p1} と水濃度との対応関係は、関係式（例えば一次関数又は二次関数の式）またはマップとして、予め実験により求めておくことができる。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。制御

部 9 6 は、例えば、記憶部 9 8 に記憶されているポンプ電流 I_{p2} と二酸化炭素濃度との対応関係を用いて、ポンプ電流 I_{p2} に基づく被測定ガス中の二酸化炭素濃度を導出する。ポンプ電流 I_{p2} と二酸化炭素濃度との対応関係は、関係式（例えば一次関数又は二次関数の式）またはマップとして、予め実験により求めておくことができる。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 4 0 内には、第 1 内部空所 2 0 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 4 0 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 4 0 よりも下流の第 3 内部空所 6 1 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 5 1 は第 2 種貴金属を含んでいることで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 5 1 の周辺すなわち第 2 内部空所 4 0 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 9 6 は、ヒータ電源 7 6 に制御信号を出力してヒータ 7 2 の温度が目標温度（例えば 8 0 0 °C）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 7 2 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 7 2 の温度は、ヒータ 7 2 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 9 6 は、ヒータ 7 2 の温度とみなせる値（温度に換算可能な値）としてヒータ 7 2 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 7 6 をフィードバック制御する。制御部 9 6 は、例えばヒータ 7 2 の電圧およびヒータ 7 2 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] こうして構成されたガスセンサ100が使用される際には、制御部96のCPU97は、まず、上述したヒータ制御処理を行って、ヒータ72の温度を目標温度になるように制御する。ヒータ72の温度が目標温度（又は目標温度付近）に到達すると、CPU97は、上述した各ポンプセル21、41、50の制御（主ポンプ制御処理、第1測定ポンプ制御処理、および第2測定ポンプ制御処理）や、上述した各センサセル80～83からの各電圧V0、V1、V2、Vrefの取得を開始する。制御部96は、これらの処理を継続的に行いつつ、水濃度測定処理と二酸化炭素濃度測定処理を繰り返し実行したり、後述する第1測定電極51の劣化判定処理を実行したりする。また、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回の使用とする。制御部96は、例えば内燃機関の運転開始時に図示しないエンジンECUからの指令を入力するとヒータ制御処理を開始し、内燃機関の運転停止時にエンジンECUからの指令を入力するとヒータ制御処理を終了する。

[0057] 次に、第1測定電極51の劣化判定処理の一例について説明する。図3は、第1測定電極51の劣化判定処理を含む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。

[0058] 図3の処理ルーチンが実行されると、CPU97は、まず、内燃機関がフューエルカット中または停止中であるか否かを判定する（ステップS100）。例えば、CPU97は、エンジンECUから内燃機関がフューエルカット中か否かを識別可能な情報や停止中であるか否かを識別可能な情報を取得し、取得した情報に基づいてステップS100の判定を行う。あるいは、CPU97は、上述したセンサセル83の電圧Vrefに基づいてセンサ素子101の周囲の被測定ガス中の酸素濃度を検出し、検出した酸素濃度がフューエルカット中または停止中とみなせる高濃度領域に含まれるか否かに基づいてステップS100の判定を行ってもよい。CPU97は、ステップS100で内燃機関がフューエルカット中でも停止中でもないと判定した場合には、本ルーチンを終了する。

[0059] CPU97は、ステップS100で内燃機関がフューエルカット中または停止中であると判定した場合には、第2測定ポンプ制御処理を停止して（ステップS110）、その状態における電圧V2を測定する（ステップS120）。すなわち、CPU97は、主ポンプ制御処理及び第1測定ポンプ制御処理の実行中且つ第2測定ポンプ制御処理の停止中における電圧V2を測定する。そして、CPU97は、測定した電圧V2に基づいて第1測定電極51の劣化判定処理を行う（ステップS130）。CPU97は、測定した電圧V2の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて、第1測定電極51の劣化の有無を判定する。例えば、CPU97は、測定した電圧V2の絶対値が所定の閾値V2ref1より大きい場合に第1測定電極51が劣化していると判定し、閾値V2ref1以下の場合に第1測定電極51が劣化していないと判定する。CPU97は、ステップS130で電圧V2の絶対値が閾値V2ref1より大きい場合には、第1測定電極劣化フラグをオンにし（ステップS140）、第2測定ポンプ制御処理を開始（再開）して（ステップS150）、本ルーチンを終了する。CPU97は、ステップS130で電圧V2の絶対値が閾値V2ref1以下の場合には、第1測定

電極劣化フラグをオンにすることなくステップS150を行って本ルーチンを終了する。なお、CPU97は、ステップS130で第1測定電極51が劣化していると判定した場合には、エンジンECUなどの他の装置や運転手などの使用者に対して、ガスセンサ100の異常を報知することが好ましい。また、CPU97は、第1測定電極劣化フラグがオンになっている場合には、水濃度測定処理と二酸化炭素濃度測定処理との少なくとも一方を行わないようにしてもよい。CPU97は、例えば第1測定電極51が劣化したセンサ素子101を交換した後など第1測定電極51の劣化が解消した場合に、作業者からの操作に基づいて第1測定電極劣化フラグをオフにする。

[0060] 図4は、第1測定電極51の劣化の有無による電圧V2の変化を示すグラフである。図5は、一酸化炭素濃度及び水素濃度と電圧V2との関係を示すグラフである。本発明者らは、ガスセンサ100について、以下の実験を行って図4、図5のグラフを得た。まず、未使用（初期状態）のセンサ素子101を備えるガスセンサ100と、第1測定電極51の劣化後のセンサ素子101を備えるガスセンサ100とを用意した。劣化後のセンサ素子101は、センサ素子101の先端側を内燃機関の排ガスに晒した状態でヒータ制御処理及び第1測定ポンプ制御処理を1000時間実行することで第1測定電極51を劣化させたセンサ素子101を用いた。

[0061] 次に、初期状態のセンサ素子101と劣化後のセンサ素子101の各々について、被測定ガス中の水濃度と電圧V2との関係を調べて、図4のグラフを得た。具体的には、初期状態のセンサ素子101を備えるガスセンサ100を、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配管に取り付けた。次に、配管に被測定ガスとしてモデルガスを流すと共に、制御部96に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を実行させた。モデルガスは、窒素をベースガスとし、二酸化炭素濃度を10%とし、水濃度を徐々に変化させたガスを用いた。そして、一定時間毎に図3のステップS110、S120を実行して、すなわち主ポンプ制御処理及び第1測定ポンプ制御処理の実行中且つ第2測定ポ

ンプ制御処理を停止した状態で電圧V2を測定して、測定した電圧V2とそのときのモデルガスの水濃度とを対応付けたデータを複数取得した。同様の方法で、劣化後のセンサ素子101についても電圧V2と水濃度とを対応付けたデータを複数取得した。これらのデータをプロットしたグラフが、図4である。

[0062] また、初期状態のセンサ素子101について、一酸化炭素濃度及び水素濃度と電圧V2との関係を調べて、図5のグラフを得た。具体的には上述した実験と同様にガスセンサ100を配管に取り付け、被測定ガスとしてモデルガスを流した状態での電圧V2を測定した。ただし、制御部96にヒータ制御処理を実行させ、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は実行しない状態とした。モデルガスは、窒素をベースガスとし一酸化炭素を含むガスを用いた。モデルガスの一酸化炭素濃度を徐々に変化させながら電圧V2を測定して、電圧V2と一酸化炭素濃度とを対応付けたデータを複数取得した。同様に、窒素をベースガスとし水素を含むガスをモデルガスとし、モデルガスの水素濃度を徐々に変化させながら電圧V2を測定して、電圧V2と水素濃度とを対応付けたデータを複数取得した。これらのデータをプロットしたグラフが、図5である。

[0063] 図4からわかるように、初期状態のセンサ素子101では、水濃度にかかわらず電圧V2はほぼ一定の値（約870mV）であり、この値は図5における一酸化炭素濃度が10%の場合の電圧V2の値とほぼ等しかった。一方、劣化後のセンサ素子101では、水濃度が5%以下の場合には電圧V2が初期状態のセンサ素子101の電圧V2と同じ値であったが、水濃度が10%以上の場合には初期状態のセンサ素子101よりも電圧V2の値が高かった。また、このときの劣化後のセンサ素子101の電圧V2の値は、図5における水素濃度が10%以上の場合の電圧V2の値（約970mV）とほぼ等しかった。これは、第1測定電極51が劣化することで第1測定電極51が有する水素の酸化能力が低下し、第1測定ポンプ制御処理が実行されていても第2内部空所40に到達した水素の少なくとも一部が酸化されずに第3

内部空所61の第2測定電極44に到達してしまうことが原因と考えられる。これを利用して、上述した図3のステップS130では、電圧V2が所定の高電圧領域に含まれるか否かを判定することで、第1測定電極51が劣化しているか否かを判定している。所定の高電圧領域は、第2測定電極44の周囲に一酸化炭素が存在していても水素がほとんど存在しない場合には電圧V2の絶対値が到達せず第2測定電極44の周囲に水素が存在する場合には到達するような領域として、予め実験などにより定めておくことができる。本実施形態では、図5における一酸化炭素濃度が最も高い15%の場合の電圧V2と、図5における水素濃度が最も低い0.1%の場合の電圧V2と、を切り分けられるような値として、上述した閾値V2ref1を920mVとして定めておき、これを超える領域を高電圧領域とした。なお、センサ素子101の構造（例えばヒータ72に対する第2測定電極44及び基準電極42の位置など）によっても電圧V2は変化するため、図4, 5に示した電圧V2の値や閾値V2ref1の値は一例である。

[0064] なお、第2測定ポンプ制御処理の実行中は電圧V2が目標値V2*になるように制御されるから、電圧V2が第2測定電極44の周囲の水素濃度や一酸化炭素濃度に応じた値にはならないため、電圧V2に基づく第1測定電極51の劣化判定が行えない。ステップS110で第2測定ポンプ制御処理を停止した状態でステップS120の電圧V2の測定を行うのはこうした理由による。また、主ポンプ制御処理を行わない場合は被測定ガス中の水から水素が生じず、主ポンプ制御処理を行っていても第1測定ポンプ制御処理を行わない場合は第1測定電極51が劣化していなくとも水素が第2測定電極44まで到達してしまう。したがって、ステップS120の電圧V2の測定は、主ポンプ制御処理及び第1測定ポンプ制御処理の実行中に行う。

[0065] 上述したように図4では劣化後のセンサ素子101であっても水濃度が5%以下の場合には電圧V2が初期状態のセンサ素子101の電圧V2と同じ値であった。これは、劣化後の第1測定電極51でも第2内部空所40に到達する水素が少なければ全ての水素を酸化することができ、第2測定電極4

4には水素が到達していないためと考えられる。そのため、第1測定電極51がさらに劣化すれば、水濃度が5%以下でも電圧 V_2 が閾値 V_{2ref1} を超えることになり、電圧 V_2 に基づいて劣化を検出できると考えられる。

[0066] なお、第1測定電極51の劣化の具体的な態様としては、電極に含まれる第1種貴金属の焼結が進行することで触媒としての活性点が減少して電極の酸化能力が低下することが考えられる。また、第1測定電極51が第2種貴金属を含んでいる場合、この第2種貴金属が蒸散することで第1測定電極51における貴金属、固体電解質、及び被測定ガスの三相界面が減少して第1測定電極51の抵抗値が上昇し、ポンプ電流 I_{p1} が流れにくくなる（すなわち第1測定電極51の水素の酸化能力が低下する）ことも考えられる。

[0067] 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外側電極に相当し、基準電極42が基準電極に相当する。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。ポンプ電流 I_{p1} が第2ポンプ電流に相当し、ポンプ電流 I_{p2} が第3ポンプ電流に相当し、電圧 V_2 が第3電圧に相当し、補正後ポンプ電流 I_{p2ad} が補正後第3ポンプ電流に相当する。第1測定電極51の劣化判定処理が第2内側電極劣化判定処理に相当する。

[0068] 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、主ポンプ制御処理及び第1測定ポンプ制御処理の実行中且つ第2測定ポンプ

制御処理の停止中における電圧V2の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて第1測定電極51の劣化判定処理を行う。上述したように、第1測定電極51が劣化すると第2測定電極44に水素が到達することで電圧V2の絶対値が大きくなるから、電圧V2の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて第1測定電極51の劣化を判定できる。

[0069] また、被測定ガスは内燃機関の排ガスであり、制御装置95は内燃機関のフューエルカット中または停止中に、第1測定電極51の劣化判定処理を行う。ここで、内燃機関のフューエルカット中や停止中の排ガス（排ガス管内のガス）は、内燃機関のフューエルカット時以外の運転中の排ガスと比べて二酸化炭素濃度が低いから、電圧V2の絶対値の大きさに関して第3内部空所61に到達する一酸化炭素の影響が小さくなり、水素の影響が支配的になる。そのため、内燃機関のフューエルカット中または停止中は、第1測定電極51の劣化判定処理を行うタイミングに適している。

[0070] さらに、第1測定電極51は、触媒活性を有する第1種貴金属と、一酸化炭素に対する第1種貴金属による触媒活性を抑制させる第2種貴金属と、を含んでいる。上述したように、第1測定電極51が第1種貴金属と第2種貴金属とを含んでいると、第1内部空所20内で二酸化炭素から生じた一酸化炭素が第2測定電極44に到達する前に第1測定電極51の周辺で酸化されてしまうことを抑制できるから、第2測定電極44に流れるポンプ電流 I_{p2} に基づく二酸化炭素濃度の測定精度の低下を抑制できる。ただし、第1測定電極51が第2種貴金属を含む場合、第1測定電極51の劣化の一態様として、ガスセンサ100の使用に伴って第1測定電極51からの第2種貴金属の蒸散が生じ、水濃度および二酸化炭素濃度の測定精度が低下する。そのため、第1測定電極51が第2種貴金属を含む場合には、第1測定電極51の劣化を判定する意義が高い。

[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] 例えば、上述した実施形態において、CPU97は、ステップS110を

実行してから所定の待ち時間 T_{w1} が経過した後にステップ S_{120} を行ってもよい。待ち時間 T_{w1} は、第2測定ポンプ制御処理を停止（ポンプ電流 I_{p2} を停止）してから電圧 V_2 が第3内部空所 61 内の水素濃度に応じた値になるまでの時間に応じて、予め定めておくことができる。待ち時間 T_{w1} は、例えば数ミリ秒～十数ミリ秒程度とすることができる。

[0073] 上述した実施形態において、CPU 97 は、内燃機関がフューエルカット中または停止中の場合に第1測定電極 51 の劣化判定処理を行ったが、これに限られない。図 5 に示したように、第2測定電極 44 の周囲の一酸化炭素に起因する電圧 V_2 と水素に起因する電圧 V_2 とは値が異なるため、第2測定電極 44 の周囲に一酸化炭素が存在している場合でも、第2測定電極 44 の周囲に水素が存在するか否かを例えば電圧 V_2 の測定値と閾値 V_{2ref1} とに基づいて判定できる。そのため、フューエルカット中（被測定ガス中の二酸化炭素濃度が低いタイミング）に限らず、CPU 97 は第1測定電極 51 の劣化判定処理を行うことはできる。例えば、CPU 97 は、ステップ S_{100} に代えて、ガスセンサ 100 の今回の使用にあたり第1測定電極 51 の劣化判定処理が未実施または前回の実施から所定時間 T_1 が経過したか否かを判定し、未実施である場合や前回の実施から所定時間 T_1 が経過した場合にステップ S_{110} 以降の処理を行ってもよい。所定時間 T_1 は、例えば初期状態から第1測定電極 51 が劣化する可能性が生じるまでの時間やそれより短い時間などに設定すればよく、例えば数秒～数分程度としてもよいし、 1000 時間～数千時間程度としてもよい。

[0074] 上述した実施形態では、CPU 97 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。

[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 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 本出願は、2023年7月3日に出願された日本国特許出願第2023-109463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

[0079] 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

[0080] 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, 201 センサ素子、102 素子本体。

請求の範囲

[請求項1]

センサ素子と制御装置とを備え、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、前記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、

基準ガスと接触するように前記素子本体の内部に配設された基準電極と、

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って前記第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って前記第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、

を行い、

前記制御装置は、前記第1、第2ポンプセル制御処理の実行中且つ前記第3ポンプセル制御処理の停止中における第3電圧の絶対値が所定の高電圧領域に含まれるか否かに基づいて前記第2内側電極の劣化を判定する第2内側電極劣化判定処理を行う、

ガスセンサ。

[請求項2]

前記被測定ガスは、内燃機関の排ガスであり、

前記制御装置は、前記内燃機関のフューエルカット中または停止中に、前記第2内側電極劣化判定処理を行う、

請求項1に記載のガスセンサ。

[請求項3]

前記第2内側電極は、触媒活性を有する第1種貴金属と、一酸化炭素に対する前記第1種貴金属による触媒活性を抑制させる第2種貴金属と、を含む、

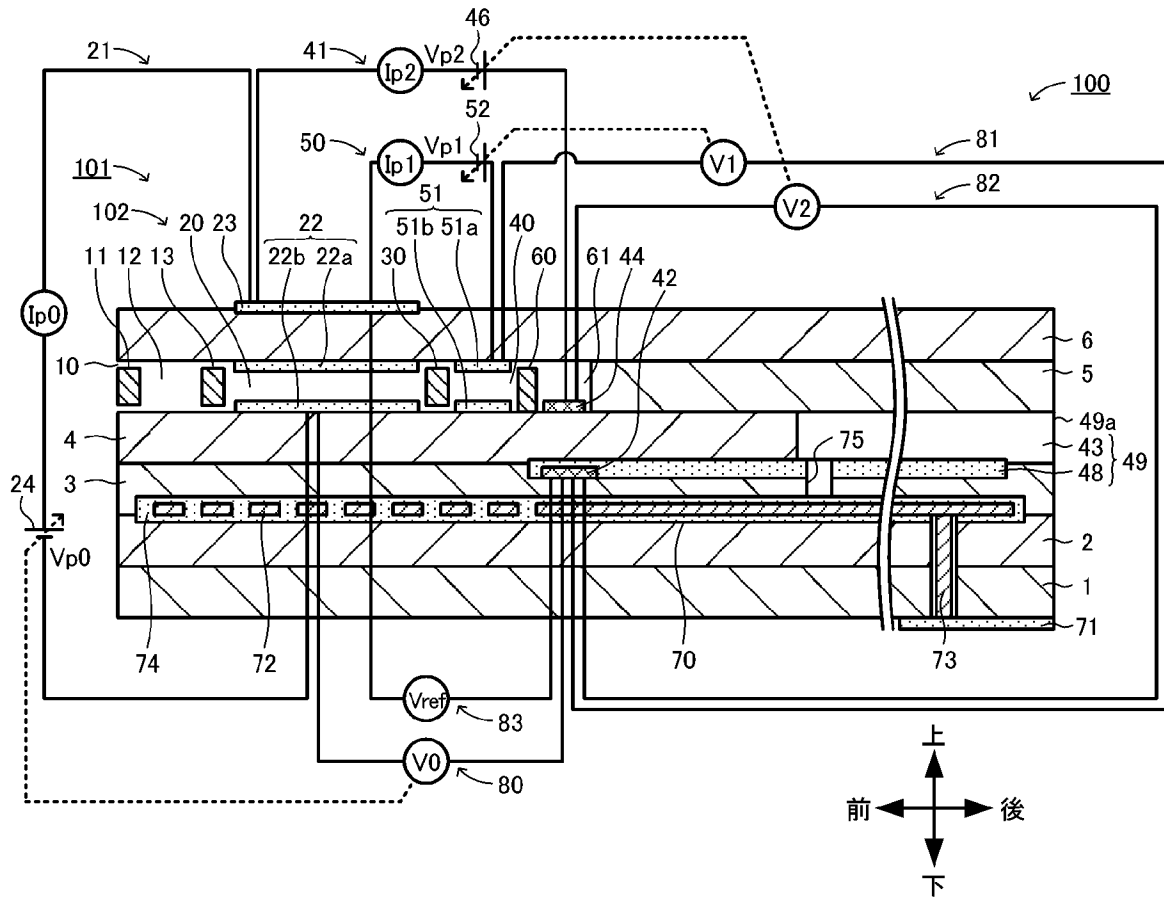
請求項1または2に記載のガスセンサ。

[請求項4]

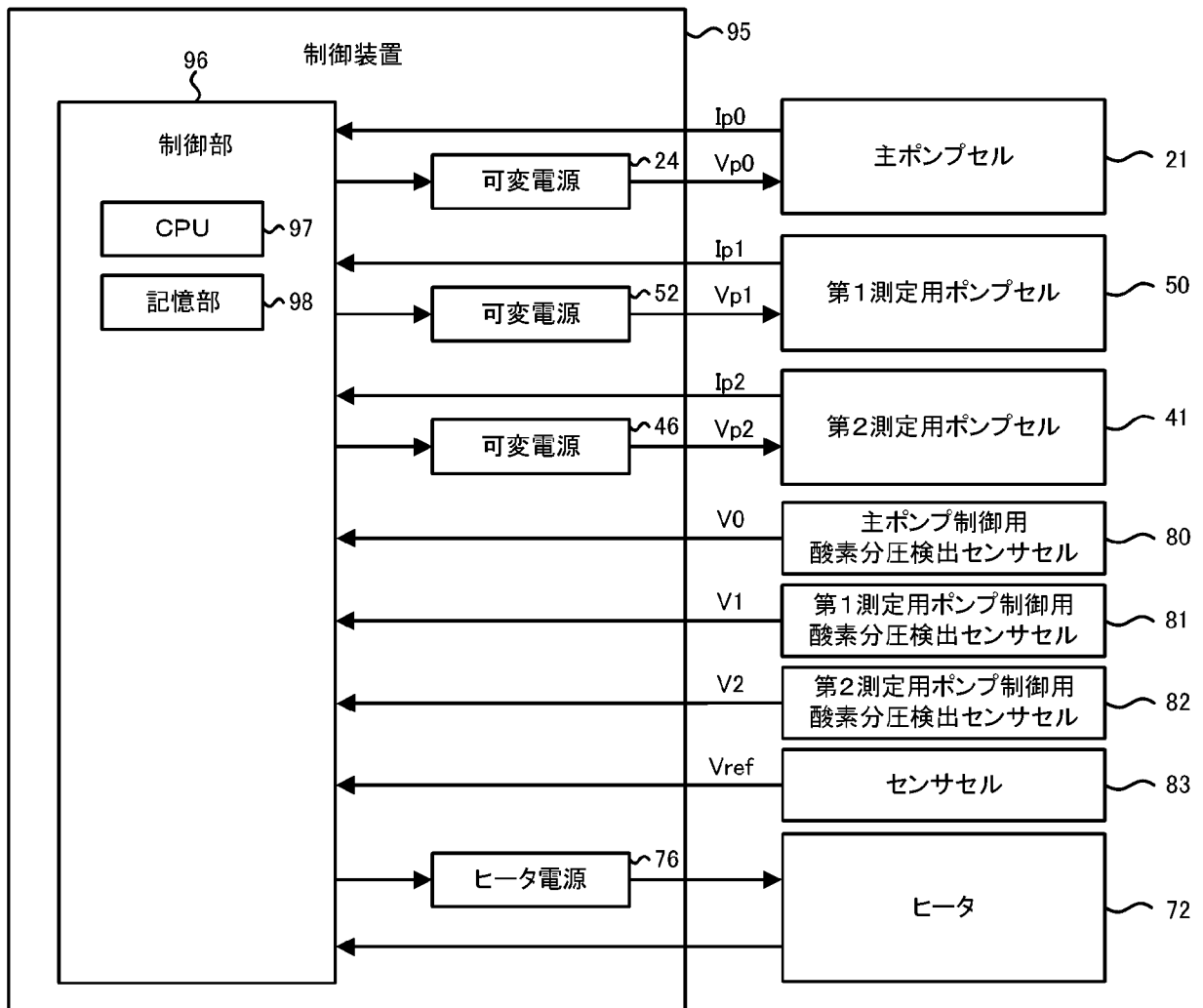
前記第1外側電極と前記第2外側電極と前記第3外側電極とのうち2以上が共通の電極である、

請求項1または2に記載のガスセンサ。

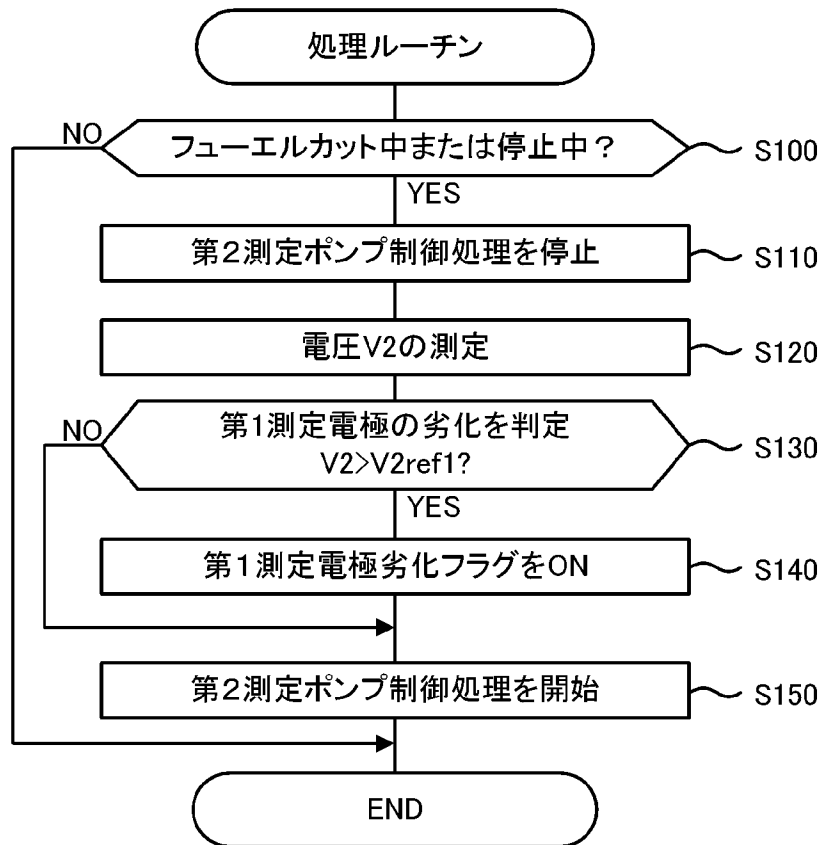
[図1]



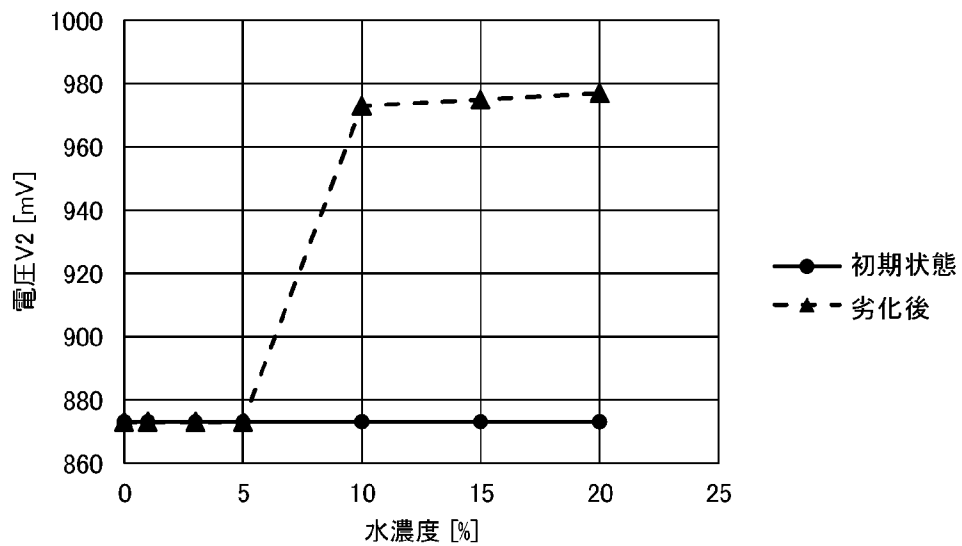
[図2]



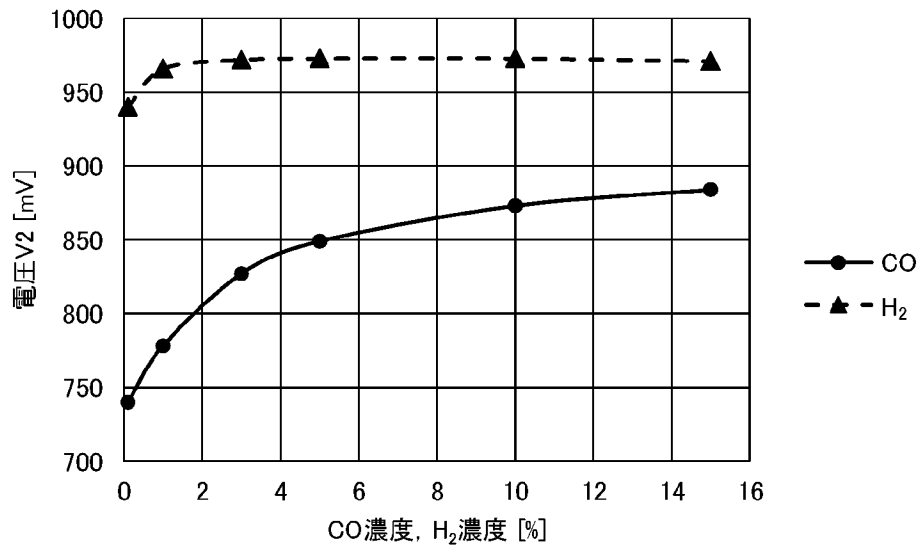
[図3]



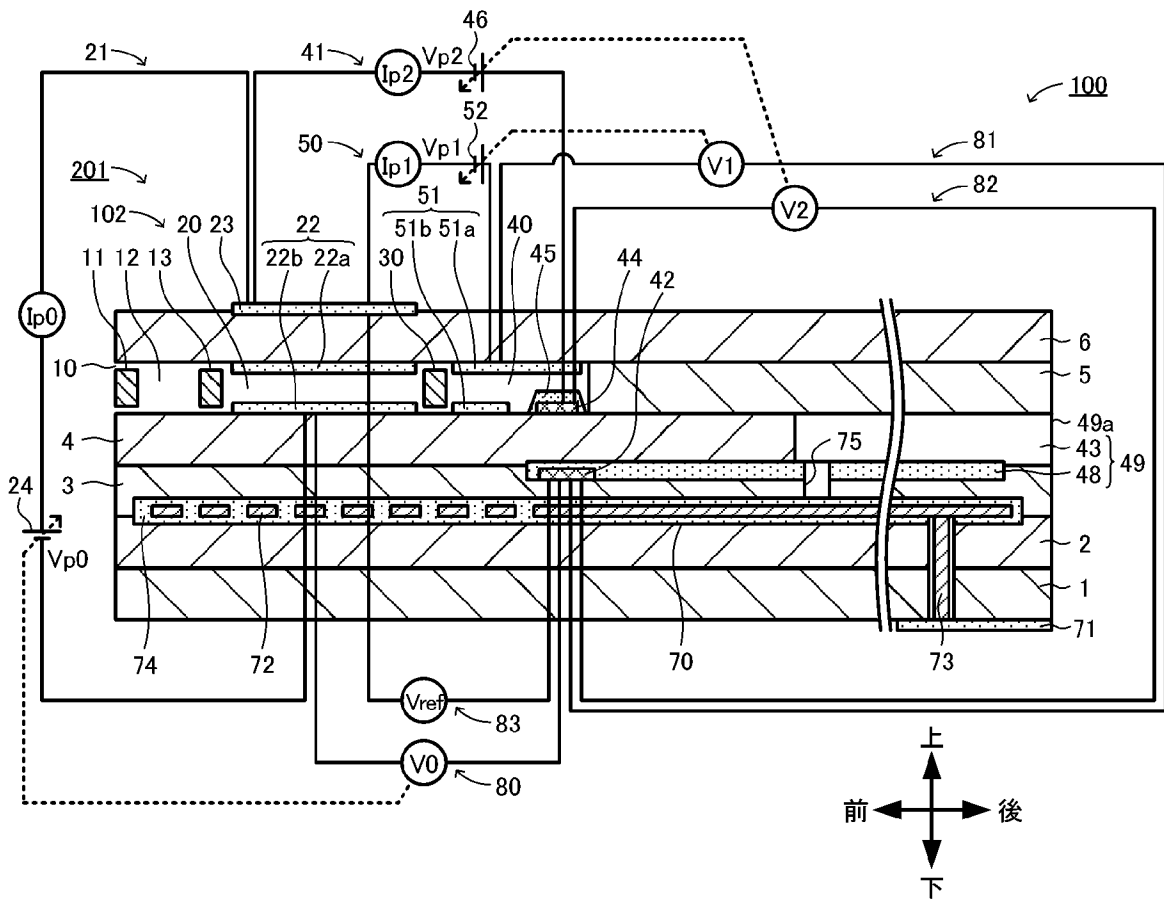
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>G01N 27/416</i> (2006.01)i; <i>G01N 27/26</i> (2006.01)i FI: G01N27/416 311J; G01N27/416 331; G01N27/26 391Z 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) G01N27/416; G01N27/26		
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.
A	JP 2016-142575 A (NGK INSULATORS LTD.) 08 August 2016 (2016-08-08) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2015-031604 A (NGK INSULATORS LTD.) 16 February 2015 (2015-02-16) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2023-090025 A (NGK INSULATORS LTD.) 29 June 2023 (2023-06-29) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2021-135176 A (DENSO CORPORATION) 13 September 2021 (2021-09-13) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2017-187403 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) entire text, all drawings	1-4
A	JP 61-195349 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 29 August 1986 (1986-08-29) entire text, all drawings	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/019677

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 entire text, all drawings EP 3051282 A1 CN 105842311 A	
JP 2015-031604 A	16 February 2015	US 2015/0034484 A1 entire text, all drawings EP 2833135 A1	
JP 2023-090025 A	29 June 2023	US 2023/0194463 A1 entire text, all drawings DE 102022133102 A	
JP 2021-135176 A	13 September 2021	WO 2021/172041 A1 entire text, all drawings	
JP 2017-187403 A	12 October 2017	DE 102017003283 A entire text, all drawings	
JP 61-195349 A	29 August 1986	US 4753203 A entire text, all drawings DE 3606045 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/416(2006.01)i; G01N 27/26(2006.01)i FI: G01N27/416 311J; G01N27/416 331; G01N27/26 391Z		
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）） G01N27/416; G01N27/26		
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
A	JP 2016-142575 A（日本碍子株式会社）08.08.2016（2016-08-08） 全文, 全図	1-4
A	JP 2015-031604 A（日本碍子株式会社）16.02.2015（2015-02-16） 全文, 全図	1-4
A	JP 2023-090025 A（日本碍子株式会社）29.06.2023（2023-06-29） 全文, 全図	1-4
A	JP 2021-135176 A（株式会社デンソー）13.09.2021（2021-09-13） 全文, 全図	1-4
A	JP 2017-187403 A（日本特殊陶業株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 全文, 全図	1-4
A	JP 61-195349 A（日本特殊陶業株式会社）29.08.1986（1986-08-29） 全文, 全図	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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/JP2024/019677

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	
				全文, 全図			
				EP	3051282	A1	
				CN	105842311	A	
JP	2015-031604	A	16.02.2015	US	2015/0034484	A1	
				全文, 全図			
				EP	2833135	A1	
JP	2023-090025	A	29.06.2023	US	2023/0194463	A1	
				全文, 全図			
				DE	102022133102	A	
JP	2021-135176	A	13.09.2021	WO	2021/172041	A1	
				全文, 全図			
JP	2017-187403	A	12.10.2017	DE	102017003283	A	
				全文, 全図			
JP	61-195349	A	29.08.1986	US	4753203	A	
				全文, 全図			
				DE	3606045	A1	