

(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
2024年4月11日(11.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/075397 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 27/416 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2023/029128

(22) 国際出願日:

2023年8月9日(09.08.2023)

(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 2022-161631 2022年10月6日(06.10.2022) 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: 渡邊 悠介 (WATANABE Yusuke);

〒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: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中心区域見

1丁目4番70号住友生命OBPプラザビル10階 Osaka (JP).

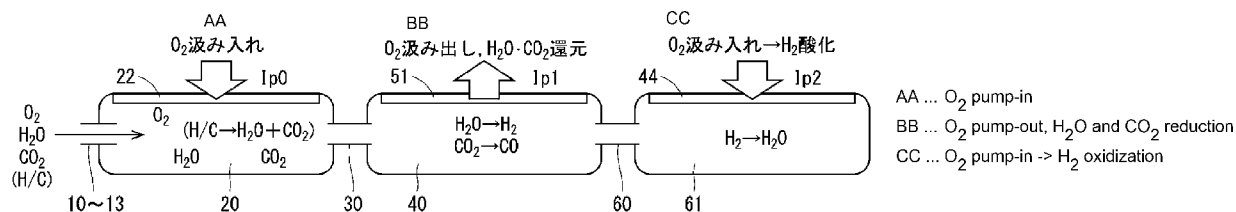
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, 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, 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,

(54) Title: GAS SENSOR AND CONCENTRATION MEASUREMENT METHOD BY MEANS OF GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサおよびガスセンサによる濃度測定方法

[図3]



(57) Abstract: In the present invention, a sensor element is provided with first to third vacant chambers successively communicating from a gas introduction port via different diffusion rate control sections. An adjustment pump cell pumps oxygen into the first vacant chamber so that an H/C component contained in a gas to be measured is oxidized. A first measurement pump cell pumps oxygen out of the second vacant chamber so that all of H₂O and CO₂ contained in the gas to be measured introduced from the first vacant chamber into the second vacant chamber are reduced. A second measurement pump cell pumps oxygen into the third vacant chamber to selectively oxidize H₂ generated by the reduction, specifies a concentration of H₂O from values of pump-in currents of the adjustment pump cell and the second measurement pump cell, and specifies a concentration of CO₂ on the basis of the specified concentration of H₂O, the value of the pump-in current of the adjustment pump cell, and the value of a pump-out current of the first measurement pump cell.

[続葉有]

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：センサ素子が、相異なる拡散律速部を介してガス導入口から順次に連通してなる第1ないし第3空室を備え、調整ポンプセルは、被測定ガスに含まれるH/C成分が酸化されるように第1空室に酸素を汲み入れ、第1測定ポンプセルは、第1空室から第2空室に導入された被測定ガスに含まれるH₂OとCO₂が全て還元されるように、第2空室から酸素を汲み出し、第2測定ポンプセルは、第3空室に酸素を汲み入れて、還元により生じたH₂を選択的に酸化させ、調整ポンプセルおよび第2測定ポンプセルによる汲み入れ電流の値からH₂Oの濃度を特定し、特定されたH₂Oの濃度と調整ポンプセルによる汲み入れ電流と第1測定ポンプセルにおける汲み出し電流の値とに基づいて、CO₂の濃度を特定する、ようにした。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサおよびガスセンサによる濃度測定方法 技術分野

[0001] 本発明は、複数種類の検知対象ガス成分を検知し、それらの濃度を測定可能なマルチガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 自動車の排ガスからの排出量を管理するための計測において、水蒸気 (H_2O) や二酸化炭素 (CO_2) の濃度を計測する技術が既に公知である（例えば特許文献1ないし特許文献3参照）。特許文献1および特許文献2に開示されたガスセンサにおいては、水蒸気 (H_2O) 成分と二酸化炭素 (CO_2) 成分とを並行して測定することが可能となっている。また、特許文献3に開示されたガスセンサについては、被測定ガスに二酸化炭素 (CO_2) が含まれている場合においても、水蒸気 (H_2O) 成分を精度よく測定することが可能となっている。

[0003] 特許文献1に開示された3室構成のガスセンサにおいては、まず、第1内部空所用のポンプセルである主ポンプセルが作動することにより、第1内部空所に導入された被測定ガスに含まれる O_2 が汲み出されるとともに、同じく被測定ガスに含まれる H_2 および CO もいったん全て還元されて H_2 および CO とされる。これら H_2 および CO を含む被測定ガスは第2さらには第3内部空所に導入される。続いて、第2内部空所用のポンプセルである第1測定ポンプセルによる O_2 の汲み入れにて H_2 が選択的に酸化させられて H_2O が生成され、さらには第3内部空所用のポンプセルである第2測定ポンプセルによる O_2 の汲み入れにて CO が酸化させられて CO_2 が生成される。そして、これら H_2 と CO を酸化させる際に第1測定ポンプセルと第2測定ポンプセルのそれぞれに流れるポンプ電流の大きさに基づいて、被測定ガス中の H_2O と CO_2 の濃度を測定するようになっている。

[0004] しかしながら、被測定ガスがリッチ雰囲気中のガスである場合など、被測定

ガスに炭化水素ガス成分（H／C成分）が顕著に含まれている場合、特許文献1に開示されたガスセンサにおいては、H／C成分が第2内部空所や第3内部空所において酸化されて H_2O および CO_2 が生成し、被測定ガスにもともと含まれていた H_2O および CO_2 と混在してしまうために、上述の手法による H_2O 濃度および CO_2 濃度の測定を精度よく行えない場合があった。

[0005] また、特許文献3に開示された2室構成のガスセンサでは、 H_2 の選択的酸化性を向上させる目的で、第2内部空所用のポンプセルである測定ポンプセルを構成する空所内ポンプ電極である、測定用内側ポンプ電極の材料に、Auと他の貴金属（例えばPt、Rh、Ru）との合金が用いられ、かつ、電極表面におけるAuの存在比が25at%以上とされてなる。

[0006] 係る電極材料は一見、特許文献1に開示されたガスセンサにおいて同様に H_2 を選択的に酸化させる第1測定ポンプセルの第1測定用内側ポンプ電極にも、適用可能なようにも思料される。

[0007] しかしながら、当該第1測定用内側ポンプ電極は、特許文献1に開示されたガスセンサにおいて、第2測定ポンプセルを構成する空所内ポンプ電極である第2測定用内側ポンプ電極に比して、高温となる位置に設けられるために、そのような電極材料を用いた場合、電極中のAuが蒸発してしまい、長時間使用時に感度が変わってしまうおそれがある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第5918177号公報

特許文献2：特許第6469464号公報

特許文献3：特許第6469462号公報

発明の概要

[0009] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、水蒸気（ H_2O ）成分と二酸化炭素（ CO_2 ）成分とを同時に測定することが可能であり、かつ、被測定ガスにH／C成分が顕著に含まれている場合においても測定精度の低下が抑制されてなり、さらには長時間の使用においても感度変化が生じにくい、従

来よりも長期的な信頼性の優れたマルチガスセンサを提供することを目的とする。

[0010] 上記課題を解決するため、本発明の第1の態様は、少なくとも水蒸気と二酸化炭素とを含む被測定ガスに含まれる、複数の検知対象ガス成分の濃度を測定可能なガスセンサであって、酸素イオン伝導性の固体電解質にて構成された構造体を有するセンサ素子と、前記ガスセンサの動作を制御するコントローラと、を備え、前記センサ素子が、前記被測定ガスが導入されるガス導入口と、拡散律速部を介して前記ガス導入口と連通してなる、内部空室と、それぞれが前記内部空室に面するように、かつ、所定の間隔にて離隔させつつ前記ガス導入口から近い順に設けられた、調整電極、第1測定電極、および第2測定電極と、前記調整電極と、前記内部空室以外の箇所に設けられてなる空所外ポンプ電極と、前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された調整ポンプセルと、前記第1測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第1測定ポンプセルと、前記第2測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第2測定ポンプセルと、前記センサ素子を加熱するヒータと、を備え、前記調整ポンプセルは、前記調整電極に到達した前記被測定ガスに炭化水素ガス成分が含まれる場合に当該炭化水素ガス成分が酸化されるように、外部空間から前記内部空室へ酸素を汲み入れ、前記第1測定ポンプセルは、前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が実質的に全て還元されるように、前記第1測定電極に到達した前記被測定ガスから酸素を汲み出し、前記第2測定ポンプセルは、前記内部空室に酸素を汲み入れることによって、前記第2測定電極に到達した前記被測定ガスに含まれている、水蒸気の還元によって生成した水素を、選択的に酸化させ、前記コントローラは、前記調整ポンプセルが汲み入れた酸素によって炭化水素ガス成分が酸化される際に前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である炭化水素相当

電流の値と、前記第 2 測定ポンプセルが汲み入れた酸素によって水素が酸化される際に前記第 2 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である水蒸気相当電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度を特定する水蒸気濃度特定手段と、前記炭化水素相当電流の値と、前記水蒸気相当電流の値と、前記第 1 測定ポンプセルが酸素を汲み出すことによって水蒸気および二酸化炭素が還元される際に前記第 1 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である全還元電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度を特定する二酸化炭素濃度特定手段と、を備える、ことを特徴とする。

[0011] 本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様に係るガスセンサであって、前記内部空室が、相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から近い順に順次に連通してなる、第 1 空室、第 2 空室、および第 3 空室であり、前記調整電極が前記第 1 空室に備わり、前記第 1 測定電極が前記第 2 空室に備わり、前記第 2 測定電極が前記第 3 空室に備わる、ことを特徴とする。

[0012] 本発明の第 3 の態様は、第 2 の態様に係るガスセンサであって、前記コントローラが、あらかじめ特定された、水蒸気が前記被測定ガスに含まれ炭化水素ガスおよび二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第 1 測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $p1 - H_2O$ データと、あらかじめ特定された、二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれ炭化水素ガスおよび水蒸気が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第 1 測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $p1 - CO_2$ データと、あらかじめ特定された、水蒸気が前記被測定ガスに含まれ炭化水素ガスおよび二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合についての前記第 2 測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $p2 - H_2O$ データと、あらかじめ特定された、前記被測定ガスに含まれる前記炭化水素ガス成分における水素の存在比率を示す係数と、を格納しており、前記水蒸気濃度特定手段は、前記水蒸気相当電流と前記炭化水素相当電流と前記係数との積の差分である第 1 の差分値を算出し、前記

p 2 - H₂O データにおいて前記第 1 の差分値に対応する水蒸気の濃度を、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度として特定し、前記二酸化炭素濃度特定手段は、前記水蒸気濃度特定手段によって特定された前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度と、前記 I p 1 - H₂O データとに基づいて、前記全還元電流における水蒸気の還元による寄与分を特定し、前記全還元電流のうち前記被測定ガスにもともと含まれていた水蒸気および二酸化炭素の還元に伴い流れる電流の値である実還元電流値を特定したうえで、前記実還元電流値から前記寄与分を差し引いて第 2 の差分値を算出し、前記 I p 1 - CO₂ データにおいて前記第 2 の差分値に対応する二酸化炭素濃度を、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度として特定する、ことを特徴とする。

[0013] 本発明の第 4 の態様は、第 2 または第 3 の態様に係るガスセンサであって、前記第 2 測定電極が、Pt - Au 合金を金属成分として含むサーメット電極であり、前記 Pt - Au 合金における Au 濃度が 1 wt % 以上 50 wt % 以下である、ことを特徴とする。

[0014] 本発明の第 5 の態様は、第 4 の態様に係るガスセンサであって、前記調整電極および前記第 1 測定電極が、Pt を含み Au を含まないサーメット電極である、ことを特徴とする。

[0015] 本発明の第 6 の態様は、第 2 ないし第 5 の態様のいずれかに係るガスセンサであって、前記ヒータは、前記内部空室の前記調整電極の近傍が最も高温となり、前記センサ素子の長手方向において前記調整電極から離れるほど温度が下がるように前記センサ素子を加熱する、ことを特徴とする。

[0016] 本発明の第 7 の態様は、少なくとも水蒸気と二酸化炭素とを含む被測定ガスに含まれる、複数の検知対象ガス成分の濃度をガスセンサにより測定する方法であって、前記ガスセンサが、酸素イオン伝導性の固体電解質にて構成された長尺板状の構造体を有するセンサ素子を備えるものであり、前記センサ素子が、前記被測定ガスが導入されるガス導入口と、拡散律速部を介して前記ガス導入口と連通してなる、内部空室と、それぞれが前記内部空室に面するように、かつ、所定の間隔にて離隔させつつ前記ガス導入口から近い順

に設けられた、調整電極、第1測定電極、および第2測定電極と、前記調整電極と、前記内部空室以外の箇所に設けられてなる空所外ポンプ電極と、前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された調整ポンプセルと、前記第1測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第1測定ポンプセルと、前記第2測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第2測定ポンプセルと、前記センサ素子を加熱するヒータと、を備えるものであり、a)前記調整電極に到達した前記被測定ガスに炭化水素ガス成分が含まれる場合に当該炭化水素ガス成分が酸化されるように、前記調整ポンプセルによって外部空間から前記内部空室へ酸素を汲み入れる工程と、b)前記第1測定ポンプセルによって、前記第1測定電極に到達した前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が実質的に全て還元されるように、前記第1測定電極に到達した前記被測定ガスから酸素を汲み出す工程と、c)前記第2測定ポンプセルによって、前記内部空室に酸素を汲み入れることにより、前記第2測定電極に到達した前記被測定ガスに含まれている、水蒸気の還元によって生成した水素を、選択的に酸化させる工程と、d)前記調整ポンプセルが汲み入れた酸素によって炭化水素ガス成分が酸化される際に前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である炭化水素相当電流の値と、前記第2測定ポンプセルが汲み入れた酸素によって水素が酸化される際に前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である水蒸気相当電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度を特定する工程と、e)前記炭化水素相当電流の値と、前記水蒸気相当電流の値と、前記第1測定ポンプセルが酸素を汲み出すことによって水蒸気および二酸化炭素が還元される際に前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である全還元電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度を特定する工程と、を備える、ことを特徴とする。

[0017] 本発明の第8の態様は、第7の態様に係るガスセンサによる濃度測定方法であって、前記内部空室が、相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から近い順に順次に連通してなる、第1空室、第2空室、および第3空室であり、前記調整電極が前記第1空室に備わり、前記第1測定電極が前記第2空室に備わり、前記第2測定電極が前記第3空室に備わる、ことを特徴とする。

[0018] 本発明の第9の態様は、第8の態様に係るガスセンサによる濃度測定方法であって、f)前記工程a)ないし工程e)に先立ってあらかじめ、水蒸気が前記被測定ガスに含まれ二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第1測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す I_{p1-H_2O} データと、二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれ水蒸気が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第1測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す I_{p1-CO_2} データと、水蒸気が前記被測定ガスに含まれ二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合についての前記第2測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す I_{p2-H_2O} データと、前記被測定ガスに含まれる前記炭化水素ガス成分における水素の存在比率を示す係数と、を特定する工程、をさらに備え、前記工程d)においては、前記水蒸気相当電流と前記炭化水素相当電流と前記係数との積の差分である第1の差分値を算出したうえで、前記 I_{p2-H_2O} データにおいて前記第1の差分値に対応する水蒸気の濃度を、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度として特定し、前記工程e)においては、前記工程e)において特定された前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度と、前記 I_{p1-H_2O} データとに基づいて、前記全還元電流における水蒸気の還元による寄与分を特定し、前記全還元電流のうち前記被測定ガスにもともと含まれていた水蒸気および二酸化炭素の還元に伴い流れる電流の値である実還元電流値を特定したうえで、前記実還元電流値から前記寄与分を差し引いて第2の差分値を算出し、前記 I_{p1-CO_2} データにおいて前記第2の差分値に対応する二酸化炭素濃度を、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度として特

定する、ことを特徴とする。

[0019] 本発明の第10の態様は、第8または第9の態様に係るガスセンサによる濃度測定方法であって、前記第2測定電極を、Pt-Au合金を金属成分として含むサーメット電極とし、前記Pt-Au合金におけるAu濃度を1wt%以上50wt%以下とする、ことを特徴とする。

[0020] 本発明の第11の態様は、第10の態様に係るガスセンサによる濃度測定方法であって、前記調整電極および前記第1測定電極を、Ptを含みAu含まないサーメット電極とする、ことを特徴とする。

[0021] 本発明の第12の態様は、第8ないし第11の態様のいずれかに係るガスセンサによる濃度測定方法であって、前記ヒータは、前記内部空室の前記調整電極の近傍が最も高温となり、前記センサ素子の長手方向において前記調整電極から離れるほど温度が下がるように前記センサ素子を加熱する、ことを特徴とする。

[0022] 本発明の第1ないし第12の態様によれば、水蒸気と二酸化炭素とともに含む被測定ガスが例えばリッチ雰囲気ガスのように炭化水素ガス成分を含む場合であっても、炭化水素ガス成分の影響を排除して水蒸気と二酸化炭素の濃度を測定することが可能なマルチガスセンサが、実現される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]ガスセンサ100の構成の一例を概略的に示す図である。

[図2]コントローラ110において実現される機能的構成要素を示すブロック図である。

[図3]ガスセンサ100のセンサ素子101における、3つの空室におけるガスの出入りの様子を示す模式図である。

[図4]被測定ガスにH/C成分が含まれる場合の、酸素ポンプ電流 I_{p0} のH/C成分の濃度に対する依存性を模式的に示す図である。

[図5]酸素ポンプ電流 I_{p1} の当該検知対象ガス成分の濃度に対する依存性を示す図である。

[図6]酸素ポンプ電流 I_{p2} の当該検知対象ガス成分の濃度に対する依存性を

示す図である。

[図7]変形例に係るガスセンサ200の構成の一例を概略的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] <ガスセンサの構成>

図1は、本実施の形態に係るガスセンサ100の構成の一例を概略的に示す図である。ガスセンサ100は、センサ素子101によって複数種類のガス成分を検知し、その濃度を測定するマルチガスセンサである。本実施の形態においては、少なくとも水蒸気(H_2O)および二酸化炭素(CO_2)が、ガスセンサ100における主たる検知対象ガス成分であるとする。ガスセンサ100は、例えば、自動車のエンジンなどの内燃機関の排気経路に取り付けられ、係る排気経路を流れる排ガスを被測定ガスとする態様にて使用される。図1は、センサ素子101の長手方向に沿った垂直断面図を含んでいる。

[0025] センサ素子101は、酸素イオン伝導性の固体電解質からなる長尺板状の構造体(基体部)14と、該構造体14の一方端部(図面視左端部)に形成され、被測定ガスが導入されるガス導入口10を兼ねる第1拡散律速部11と、構造体14内に形成され、ガス導入口10(第1拡散律速部11)から順次に連通する緩衝空間12、第1空室20、第2空室40、および第3空室61を有する。緩衝空間12はガス導入口10(第1拡散律速部11)と連通している。第1空室20は、第2拡散律速部13を介して緩衝空間12と連通している。第2空室40は、第3拡散律速部30を介して第1空室20と連通している。第3空室61は、第4拡散律速部60を介して第2空室40と連通している。

[0026] 構造体14は、例えば、セラミックスよりなる複数層の基板を積層して構成される。具体的には、構造体14は、第1基板1と、第2基板2と、第3基板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とよりなる6つの層が、下から順に積層された構成を有する。各層は、例えばジルコニア(ZrO_2)等の酸素イオン伝導性の固体電解質によって構成され

る。

[0027] ガス導入口 10 を兼ねる第 1 拡散律速部 11、緩衝空間 12、第 2 拡散律速部 13、第 1 空室 20、第 3 拡散律速部 30、第 2 空室 40、第 4 拡散律速部 60、および第 3 空室 61 は、構造体 14 の一方端部側であって、第 2 固体電解質層 6 の下面 6b と第 1 固体電解質層 4 の上面 4a との間に、この順に形成されている。ガス導入口 10 から第 3 空室 61 に至る部位を、ガス流通部とも称する。

[0028] 緩衝空間 12 と、第 1 空室 20 と、第 2 空室 40 と、第 3 空室 61 とは、スペーサ層 5 を厚み方向に貫通するようにして形成されている。それらの空室等の図面視上部においては、第 2 固体電解質層 6 の下面 6b が露出し、図面視下部においては第 1 固体電解質層 4 の上面 4a が露出している。それら空室等の側部は、スペーサ層 5 あるいはいずれかの拡散律速部にて区画されている。第 1 空室 20、第 2 空室 40、および第 3 空室 61 の長さ（素子長手方向のサイズ）は例えば 0.3 mm ~ 1.0 mm であり、幅（素子短手方向のサイズ）は例えば 0.5 mm ~ 30 mm であり、高さ（素子厚み方向のサイズ）は例えば 50 μ m ~ 200 μ m である。ただし、それぞれの空室のサイズは同じである必要はなく、相異なってもよい。

[0029] なお、ガス導入口 10 についても同様に、第 1 拡散律速部 11 とは別に、スペーサ層 5 を厚み方向に貫通するようにして形成されてなる態様であってもよい。係る場合、第 1 拡散律速部 11 がガス導入口 10 よりも内部に隣接形成されることになる。

[0030] 第 1 拡散律速部 11、第 2 拡散律速部 13、第 3 拡散律速部 30、および、第 4 拡散律速部 60 は、いずれも 2 本の横長なスリットを備えている。すなわち、図面に垂直な方向に長く伸びた開口を図面視上部および下部に有している。スリットの長さ（素子長手方向のサイズ）は例えば 0.2 mm ~ 1.0 mm であり、開口の幅（素子短手方向のサイズ）は例えば 0.5 mm ~ 30 mm であり、開口の高さ（素子厚み方向のサイズ）は例えば 5 μ m ~ 30 μ m である。

- [0031] また、センサ素子 101 においてガス導入口 10 が設けられた一方端部とは反対側の他方端部（図面視右端部）には、基準ガス導入空間 43 が設けられている。基準ガス導入空間 43 は、第 3 基板 3 の上面 3a とスペーサ層 5 の下面 5b との間に形成されている。また、基準ガス導入空間 43 の側部は第 1 固体電解質層 4 の側面で区画されている。基準ガス導入空間 43 には、基準ガスとして、例えば酸素（ O_2 ）や大気が導入される。
- [0032] ガス導入口 10 は、ガス導入口 10（第 1 拡散律速部 11）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。
- [0033] 第 1 拡散律速部 11 は、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。
- [0034] 緩衝空間 12 は、外部空間における被測定ガスの圧力変動によって生じる被測定ガスの濃度変動を打ち消すために設けられてなる。このような被測定ガスの圧力変動としては、例えば自動車の排ガスの排気圧の脈動等が挙げられる。
- [0035] 第 2 拡散律速部 13 は、緩衝空間 12 から第 1 空室 20 に導入される被測定ガスに、所定の拡散抵抗を付与する部位である。
- [0036] 第 1 空室 20 は、第 2 拡散律速部 13 を通じて導入される被測定ガスに炭化水素ガス成分（H/C 成分）が含まれている場合に、外部空間から汲み入れた酸素によって該 H/C 成分を酸化させるための空間として設けられている。係る酸素の汲み入れは、調整ポンプセル 21 が作動することによって実現される。ただし、被測定ガスが十分にリーンな場合には、調整ポンプセル 21 によって第 1 空室 20 から酸素が汲み出されることもある。
- [0037] 調整ポンプセル 21 は、内側ポンプ電極（調整電極）22 と、外側ポンプ電極（空所外ポンプ電極）23 と、構造体 14 において両電極に挟まれた部分に存在する固体電解質とによって構成される、電気化学的ポンプセルである。
- [0038] 調整ポンプセル 21 においては、内側ポンプ電極 22 と外側ポンプ電極 2

3との間に、センサ素子101の外部に備わる可変電源24によって電圧 V_{p0} が印加されることにより、酸素ポンプ電流（酸素イオン電流） I_{p0} が生じる。これにより、外部空間から第1空室20に酸素を汲み入れること、あるいは、第1空室20から外部空間に酸素を汲み出すことが、可能となっている。なお、本実施の形態においては、第1空室20から酸素が汲み出されるとき酸素ポンプ電流 I_{p0} の向きを、酸素ポンプ電流 I_{p0} の正の向きとする。

[0039] 内側ポンプ電極22は、第1空室20を区画する第2固体電解質層6の下面6bの略全面および第1固体電解質層4の上面4aの略全面にそれぞれ、天井電極部22aおよび底部電極部22bとして、設けられている。天井電極部22aと底部電極部22bとは、図示しない導通部にて接続されてなる。

[0040] 内側ポンプ電極22は、白金またはロジウム（Rh）の少なくとも一方を金属成分とする平面視矩形状の多孔質サーメット電極として、設けられてなる。

[0041] 外側ポンプ電極23は、白金または白金と金との合金（Pt-Au合金）を金属成分として、例えば、白金またはPt-Au合金とジルコニアとを含む平面視矩形状の多孔質サーメット電極として、設けられてなる。

[0042] また、センサ素子101においては、内側ポンプ電極22と、基準電極42と、構造体14において両電極に挟まれた部分に存在する固体電解質とによって、第1空室用センサセル80が構成されている。第1空室用センサセル80は、第1空室20内における雰囲気中の酸素分圧を把握するための電気化学的センサセルである。

[0043] 基準電極42は、第1固体電解質層4と第3基板3との間に形成された電極であり、例えば、白金とジルコニアとを含む平面視矩形状の多孔質サーメット電極として、設けられてなる。

[0044] 基準電極42の周囲には、多孔質アルミナからなり、且つ、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。基準電極42の

表面には、基準ガス導入空間 43 の基準ガスが基準ガス導入層 48 を介して導入されるようになっている。すなわち、基準電極 42 は常に基準ガスと接触した状態となっている。

- [0045] 第 1 空室用センサセル 80 においては、内側ポンプ電極 22 と基準電極 42 との間に起電力（ネルンスト起電力） V_0 が発生する。起電力 V_0 は、第 1 空室 20 における酸素濃度（酸素分圧）と基準ガスの酸素濃度（酸素分圧）との差に応じた値となる。ただし、基準ガスの酸素濃度（酸素分圧）は基本的に一定であるので、起電力 V_0 は、第 1 空室 20 における酸素濃度（酸素分圧）に応じた値となる。
- [0046] 第 3 拡散律速部 30 は、第 1 空室 20 から第 2 空室 40 に導入される、 H/C 成分を実質的に含まない被測定ガスに、所定の拡散抵抗を付与する部位である。
- [0047] 第 2 空室 40 は、第 3 拡散律速部 30 を通じて導入される被測定ガスから酸素を汲み出し、さらには被測定ガスに検知対象ガス成分として含まれている H_2O および CO_2 を還元（分解）して水素（ H_2 ）および一酸化炭素（ CO ）を生成させ、被測定ガスが酸素、 H_2O 、および CO_2 を実質的に含まないようにするための空間として設けられている。係る酸素の汲み出しと H_2O と CO_2 の還元（分解）は、第 1 測定ポンプセル 50 が作動することによって実現される。
- [0048] 第 1 測定ポンプセル 50 は、第 1 測定電極 51 と、外側ポンプ電極 23 と、構造体 14 において両電極に挟まれた部分に存在する固体電解質とによって構成される、電気化学的ポンプセルである。
- [0049] 第 1 測定ポンプセル 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、センサ素子 101 の外部に備わる可変電源 52 によって電圧 V_{p1} が印加されることにより、酸素ポンプ電流（酸素イオン電流） I_{p1} が生じる。これにより、第 2 空室 40 内から外部空間に酸素を汲み出すことが、可能となっている。なお、本実施の形態においては、第 2 空室 40 から酸素が汲み出されるとき酸素ポンプ電流 I_{p1} の向きを、酸素ポンプ電流

l p 1 の正の向きとする。

[0050] 第1測定電極51は、第2空室40を区画する第2固体電解質層6の下面6bの略全面および第1固体電解質層4の上面4aの略全面にそれぞれ、天井電極部51aおよび底部電極部51bとして、設けられている。天井電極部51aと底部電極部51bとは、図示しない導通部にて接続されてなる。

[0051] 第1測定電極51は、Ptを金属成分とする平面視矩形状の多孔質サーメット電極として、設けられてなる。

[0052] また、センサ素子101においては、第1測定電極51と、基準電極42と、構造体14において両電極に挟まれた部分に存在する固体電解質とによって、第2空室用センサセル81が構成されている。第2空室用センサセル81は、第2空室40内における雰囲気中の酸素分圧を把握するための電気化学的センサセルである。

[0053] 第2空室用センサセル81においては、第1測定電極51と基準電極42との間に起電力（ネルンスト起電力）V1が発生する。起電力V1は、第2空室40における酸素濃度（酸素分圧）と基準ガスの酸素濃度（酸素分圧）との差に応じた値となる。ただし、基準ガスの酸素濃度（酸素分圧）は基本的に一定であるので、起電力V1は、第2空室40における酸素濃度（酸素分圧）に応じた値となる。

[0054] 第4拡散律速部60は、第2空室40から第3空室61に導入される、 H_2 およびCOを含む一方で H_2O 、 CO_2 、および酸素を実質的に含まない被測定ガスに、所定の拡散抵抗を付与する部位である。

[0055] 第3空室61は、第4拡散律速部60を通じて導入される被測定ガスに含まれている H_2 およびCOのうち、 H_2 を選択的に全て酸化して再び H_2O を生成させるための空間として設けられている。係る H_2 の酸化による H_2O の生成は、第2測定ポンプセル41が作動することによって実現される。

[0056] 第2測定ポンプセル41は、第2測定電極44と、外側ポンプ電極23と、構造体14において両電極に挟まれた部分に存在する固体電解質とによって構成される、電気化学的ポンプセルである。

- [0057] 第2測定ポンプセル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、センサ素子101の外部に備わる可変電源46によって電圧 V_{p2} が印加されることにより、酸素ポンプ電流（酸素イオン電流） I_{p2} が生じる。これにより、外部空間から第3空室61内に酸素を汲み入れることが、可能となっている。なお、本実施の形態においては、第3空室61から酸素が汲み出されるとき酸素ポンプ電流 I_{p2} の向きを、酸素ポンプ電流 I_{p2} の正の向きとする。
- [0058] 第2測定電極44は、第3空室61を区画する第1固体電解質層4の上面4aの略全面に設けられている。
- [0059] 第2測定電極44は、Pt-Au合金を金属成分として含む、例えば、係るPt-Au合金とジルコニアとを含む平面視矩形状の多孔質サーメット電極として、設けられてなる。Pt-Au合金におけるAu濃度は1wt%以上50wt%以下であるのが好ましく、10wt%以上30wt%以下であるのがより好ましい。係る場合、第2測定電極44における H_2 の選択的酸化性、すなわち、第3空室61にて H_2 とCOとが共存している場合に、 H_2 のみが第2測定ポンプセル41によって汲み入れられた酸素によって選択的に酸化され、COは酸化されない性質が、より好適に発現する。
- [0060] また、センサ素子101においては、第2測定電極44と、基準電極42と、構造体14において両電極に挟まれた部分に存在する固体電解質とによって、第3空室用センサセル82が構成されている。第3空室用センサセル82は、第3空室61内における雰囲気中の酸素分圧を把握するための電気化学的センサセルである。
- [0061] 第3空室用センサセル82においては、第2測定電極44と基準電極42との間に起電力（ネルンスト起電力） V_2 が発生する。起電力 V_2 は、第3空室61における酸素濃度（酸素分圧）と基準ガスの酸素濃度（酸素分圧）との差に応じた値となる。ただし、基準ガスの酸素濃度（酸素分圧）は基本的に一定であるので、起電力 V_2 は、第3空室61における酸素濃度（酸素分圧）に応じた値となる。

- [0062] また、センサ素子 101 はさらに、外側ポンプ電極 23 と、基準電極 42 と、構造体 14 において両電極に挟まれた部分に存在する固体電解質とによって構成される、電気化学的センサセル 83 を有する。このセンサセル 83 において外側ポンプ電極 23 と基準電極 42 の間に生じる起電力 V_{ref} は、センサ素子 101 の外部に存在する被測定ガスの酸素分圧に応じた値となる。
- [0063] 以上に加えて、センサ素子 101 は、構造体 14 を構成する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。
- [0064] ヒータ部 70 は、ヒータ電極 71 と、ヒータエレメント 72 と、ヒータリード 72a と、スルーホール 73 と、ヒータ絶縁層 74 と、図 1 においては図示を省略するヒータ抵抗検出リードとを、主として備えている。以下、ヒータエレメント 72 を単にヒータ 72 とも称する。
- [0065] ヒータ 72 は、第 2 基板 2 と第 3 基板 3 とに上下から挟まれた態様にて設けられてなり、第 1 基板 1 の下面 1b に設けられたヒータ電極 71、スルーホール 73、およびヒータリード 72a を通じて外部から給電されることにより、発熱する。ヒータ 72 は、緩衝空間 12 から第 3 空室 61 に至る範囲の全域に亘って埋設されており、センサ素子 101 を所定の温度に加熱しさらには保温することができるようになっている。
- [0066] ヒータ 72 は、加熱時に第 1 空室 20 の近傍（調整電極 22 の近傍）が最も高温となり、素子長手方向において第 1 空室 20 から離れるほど温度が下がるように設けられる。本実施の形態においては、ガスセンサ 100 が使用される際の（センサ素子 101 が駆動される際の）、ガス導入口 10 が備わるセンサ素子 101 の一方端部から第 3 空室 61 に至る範囲の温度を、素子駆動温度と称する。ヒータ 72 は、素子駆動温度が $750^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ の範囲内となるように、加熱を行う。
- [0067] ヒータ 72 の上下には、第 2 基板 2 および第 3 基板 3 との電氣的絶縁性を得る目的で、アルミナ等からなるヒータ絶縁層 74 が形成されている。また

、ヒータ部 70 には、圧力放散孔 75 が備わっている。圧力放散孔 75 は、第 3 基板 3 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設けられてなる。

[0068] ガスセンサ 100 はまた、センサ素子 101 の動作を制御するとともに、センサ素子 101 を流れる電流に基づいて検知対象ガス成分の濃度を特定する処理を担うコントローラ 110 をさらに備える。

[0069] 図 2 は、コントローラ 110 において実現される機能的構成要素を示すブロック図である。コントローラ 110 は、例えば 1 つまたは複数の CPU（中央処理ユニット）と記憶装置等を有する 1 以上の電子回路により構成される。電子回路は、例えば記憶装置に記憶されている所定のプログラムを CPU が実行することにより、所定の機能的構成要素が実現されるソフトウェア機能部でもある。もちろん、複数の電子回路を機能に合わせて接続した FPGA（Field-Programmable Gate Array）等の集積回路等で構成してもよい。

[0070] なお、ガスセンサ 100 が自動車のエンジンの排気経路に取り付けられ、排気経路を流れる排ガスを被測定ガスとして使用される場合、コントローラ 110 の機能の一部または全部が、自動車の ECU（電子制御装置）にて実現されるであってもよい。

[0071] コントローラ 110 は、CPU において所定のプログラムが実行されることにより実現される機能的構成要素として、上述したセンサ素子 101 の各部の動作を制御する素子動作制御部 120 と、被測定ガスに含まれる検知対象ガス成分の濃度を特定する処理を担う濃度特定部 130 とを備える。

[0072] 素子動作制御部 120 は、調整ポンプセル 21 の動作を制御する調整ポンプセル制御部 121 と、第 1 測定ポンプセル 50 の動作を制御する第 1 測定ポンプセル制御部 122a と、第 2 測定ポンプセル 41 の動作を制御する第 2 測定ポンプセル制御部 122b と、ヒータ 72 による加熱動作を制御するヒータ制御部 123 と、主として備える。

[0073] 一方、濃度特定部 130 は、ガスセンサ 100 における主たる検知対象ガ

ス成分である H_2O および CO_2 の濃度をそれぞれ特定する水蒸気濃度特定部 130H および二酸化炭素濃度特定部 130C を、主として備える。

[0074] 水蒸気濃度特定部 130H は、調整ポンプセル制御部 121 が取得する、調整ポンプセル 21 を流れる酸素ポンプ電流 I_{p0} の値と、第 2 測定ポンプセル制御部 122b が取得する、第 2 測定ポンプセル 41 を流れる酸素ポンプ電流 I_{p2} の値とに基づいて、被測定ガスに含まれる H_2O の濃度を特定する。

[0075] 二酸化炭素濃度特定部 130C は、水蒸気濃度特定部 130H において特定される H_2O の濃度（その特定元になっている酸素ポンプ電流 I_{p2} の値）と、調整ポンプセル制御部 121 が取得する、調整ポンプセル 21 を流れる酸素ポンプ電流 I_{p0} の値と、第 1 測定ポンプセル制御部 122a が取得する、第 1 測定ポンプセル 50 を流れる酸素ポンプ電流 I_{p1} の値とに基づいて、被測定ガスに含まれる CO_2 の濃度を特定する。

[0076] <マルチガス検知と濃度特定>

次に、上述のような構成を有するガスセンサ 100 において実現される、複数のガス種の検知（マルチガス検知）と、検知されたガスの濃度の特定の仕方について説明する。以降においては、被測定ガスが酸素、 H_2O 、および CO_2 を必須的に含んでおり、かつ H/C 成分を含み得る排ガスであるとする。

[0077] 図 3 は、ガスセンサ 100 のセンサ素子 101 における、3 つの空室（内部空所）におけるガスの出入りの様子を示す模式図である。

[0078] まず、本実施の形態に係るガスセンサ 100 が備えるセンサ素子 101 においては、上述のように、ガス導入口 10（第 1 拡散律速部 11）、緩衝空間 12、および第 2 拡散律速部 13 を通じて第 1 空室 20 へと被測定ガスが導入される。第 1 空室 20 においては、調整ポンプセル 21 が作動することにより、酸素濃度（あるいは酸素分圧）を一定にするための外部空間からの酸素の汲み入れ、または外部空間への酸素の汲み出しが行われる。ただし、図 3 においては、酸素が汲み入れられる場合のみを示している。

- [0079] 係る酸素の汲み入れまたは汲み出しは、コントローラ 110 の調整ポンプセル制御部 121 が、第 1 空室用センサセル 80 における起電力 V_O の目標値（制御電圧）を $400\text{ mV} \sim 700\text{ mV}$ なる範囲内の値（好ましくは 400 mV ）に設定し、起電力 V_O が係る目標値に保たれるよう、可変電源 24 が調整ポンプセル 21 に印加する電圧 $V_p O$ を実際の起電力 V_O の値と目標値との差異に応じてフィードバック制御することにより、行われる。例えばリッチ雰囲気ガスなど、 H/C 成分を多く含む一方で酸素が少ない被測定ガスが第 1 空室 20 に到達すると、起電力 V_O の値が目標値から大きく変位するので、調整ポンプセル制御部 121 は、係る変位が減少するように、可変電源 24 が調整ポンプセル 21 に印加するポンプ電圧 $V_p O$ を制御し、第 1 空室 20 へと酸素を汲み入れさせる。
- [0080] 被測定ガスに H/C 成分が含まれる場合、調整ポンプセル 21 により第 1 空室 20 に酸素が汲み入れられることで、係る H/C 成分が酸化されて H_2O および CO_2 となる反応が進行する。
- [0081] 一方、被測定ガスがもともと H/C 成分を実質的に含んでいない場合は、基本的には酸素が汲み入れられるのみである。
- [0082] なお、起電力 V_O の目標値が小さく設定されるほど、酸素の汲み入れ量は大きくなり、被測定ガスに含まれる H/C 成分はより確実に酸化されるが、一方で、被測定ガスに H/C 成分が含まれない場合にも、多量の酸素が汲み入れられることになる。係る多量の酸素の汲み入れは、調整ポンプセルに 21 に過度の負担を伴うため、実用上、起電力 V_O の目標値は、 H/C 成分が実質的に全て酸化する程度に酸素の汲み入れが行われるように設定されることでよい。 H/C 成分が実質的に全て酸化する程度とは、 H_2O および CO_2 の濃度の測定精度に影響を及ぼさない程度に H/C 成分が残存することを許容することを意味する。係る場合、被測定ガスに H/C 成分が含まれない状況での酸素の汲み入れが抑制される。
- [0083] ただし、被測定ガスにおける酸素濃度が十分に大きい場合、設定されている起電力 V_O の目標値によっては（第 1 空室 20 における酸素濃度あるいは

酸素分圧の目標値によっては）、酸素が汲み出されることがある。

[0084] いずれの場合も、第1空室20における酸素分圧は、起電力V0の目標値に応じた値に保たれる。例えば、 $V0 = 400\text{ mV}$ の場合であれば、 10^{-8} atm 程度となる。

[0085] H/C成分を実質的に含まない被測定ガスは、第2空室40に導入される。そして、係る第2空室40において、被測定ガスに含まれている酸素の汲み出しと、 H_2O および CO_2 の還元が行われる。すなわち、第1測定ポンプセル50が作動し、第2空室40に導入された被測定ガスから酸素が汲み出されるとともに、被測定ガスに含まれている H_2O および CO_2 の還元（分解）反応（ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 、 $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ ）が進行し、 H_2O および CO_2 は実質的に全て、水素（ H_2 ）および一酸化炭素（ CO ）と酸素とに分解される。ここで、被測定ガスに含まれている H_2O とは、外部から導入された時点ですでに被測定ガスに含まれていた H_2O と、H/C成分の酸化により生成した H_2O との双方を含む。

[0086] これら酸素の汲み出しと H_2O および CO_2 の還元（分解）とは、コントローラ110の第1測定ポンプセル制御部122aが、第2空室用センサセル81における起電力V1の目標値（制御電圧）を $1000\text{ mV} \sim 1500\text{ mV}$ なる範囲内の値（好ましくは 1000 mV ）に設定し、起電力V1に係る目標値に保たれるよう、可変電源52が第1測定ポンプセル50に印加する電圧Vp1を実際の起電力V1の値と目標値との差異に応じてフィードバック制御することにより、行われる。

[0087] 係る態様にて第1測定ポンプセル50が作動することで、第2空室40における酸素分圧は、第1空室20における酸素分圧よりも低い値に保たれる。例えば、 $V1 = 1000\text{ mV}$ の場合であれば、 10^{-20} atm 程度となる。これにより、被測定ガスは H_2O 、 CO_2 、および酸素を実質的に含まなくなる。

[0088] H_2 および CO を含む一方で H_2O 、 CO_2 、および酸素を実質的に含まない被測定ガスは、第3空室61に導入される。

- [0089] 第3空室61においては、第2測定ポンプセル41が作動することにより酸素が汲み入れられ、導入された被測定ガスに含まれている H_2 のみが選択的に酸化される。
- [0090] 係る酸素の汲み入れは、コントローラ110の第2測定ポンプセル制御部122bが、第3空室用センサセル82における起電力 V_2 の目標値（制御電圧）を250mV～450mVなる範囲内の値（好ましくは350mV）に設定し、起電力 V_2 が係る目標値に保たれるよう、可変電源46が第2測定ポンプセル41に印加する電圧 V_p2 を実際の起電力 V_2 の値と目標値との差異に応じてフィードバック制御することにより、行われる。
- [0091] 係る態様にて第2測定ポンプセル41が作動することで、第3空室61内においては、 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ なる酸化（燃焼）反応が促進されて、ガス導入口10から導入された H_2O と第1空室20におけるH/C成分の酸化により生成した H_2O の合計量と相関性を有する量の H_2O が再び生成される。なお本実施の形態において、 H_2O の量が相関性を有するとは、ガス導入口10から導入された H_2O と第1空室20におけるH/C成分の酸化により生成した H_2O の合計量と、それらの分解によって生じた H_2 が酸化させられることによって再び生成する H_2O の量とが、同量または測定精度の点から許容される一定の誤差範囲内にある、ということである。
- [0092] 起電力 V_2 の目標値が250mV～450mVなる範囲内の値に設定されることにより、第3空室61の酸素分圧は、 H_2 はほぼ全て酸化されるもののCOは酸化されない範囲の値に保たれる。例えば、 $V_2 = 350\text{mV}$ の場合であれば、 10^{-7}atm 程度となる。
- [0093] また、上述したように、第2測定電極44を、金属成分としてAu濃度が1wt%以上50wt%以下であるPt-Au合金を含むサーメット電極として設けることも、 H_2 の選択的酸化性の向上に寄与している。
- [0094] なお、従来技術のガスセンサにおいては、第2空室40にPt-Au合金を含むサーメット電極を設け、係る電極を含むポンプセルにて H_2 の選択的酸化のための酸素の汲み入れが行われているのに対し、本願の場合、第2空室

40に設けられるのは金属成分にAuを含まない第1測定電極51であり、Pt-Au合金を金属成分としH₂の選択的酸化を担う第2測定電極44は、ガスセンサ100の動作時の温度が第2空室40よりも低い第3空室61に面して設けられてなる。これにより、本実施の形態に係るガスセンサ100においては、従来技術のガスセンサに比して、電極からのAuの蒸発が抑制されてなる。

[0095] これに加えて、ヒータ72の形状（幅、厚み）、配置（疎密）などを工夫することで、第2測定電極44の温度上昇をより抑制する対応であってもよい。

[0096] 以上の態様にて動作する、本実施の形態に係るガスセンサ100においては、H/C成分を酸化させるための酸素の汲み入れの際に調整ポンプセル21を流れる酸素ポンプ電流I_{p0}と、H₂OおよびCO₂の還元を含む酸素の汲み出しの際に第1測定ポンプセル50を流れる酸素ポンプ電流I_{p1}と、H₂の酸化のための酸素の汲み入れがなされる際に第2測定ポンプセル41を流れる酸素ポンプ電流I_{p2}とに基づいて、被測定ガス中のH₂OおよびCO₂の濃度を特定する。

[0097] ただし、係る特定に際しては、それぞれの酸素ポンプ電流I_{p0}、I_{p1}、I_{p2}に対する、H/C成分の寄与を考慮する必要がある。

[0098] まず、酸素ポンプ電流I_{p0}について説明する。図4は、被測定ガスにH/C成分が含まれる場合の、酸素ポンプ電流I_{p0}のH/C成分の濃度に対する依存性を模式的に示す図である。

[0099] H/C成分を構成する炭化水素の種類（より具体的には、当該炭化水素を構成するH原子とC原子の原子数比）による多少のばらつきは生じ得るものの、酸素ポンプ電流I_{p0}とH/C成分の濃度との間には概ね、図4にグラフL0にて示すような線型関係が成立するものとみなすことができる。酸素ポンプ電流I_{p0}がH/C成分の濃度に対して単調減少しているのは、酸素が汲み出されときの酸素ポンプ電流I_{p0}の向きを、正の向きとしていることによる。

[0100] グラフ L 0 にて示すような線型関係が成立することにより、酸素ポンプ電流 I_{p0} の値は、時々刻々と変化する H/C 成分の濃度に応じて変化するものとみなすことができる。

[0101] なお、図 4 においては理解の簡単のためグラフ L 0 は原点を通るものとしているが、より詳細には、グラフ L 0 の縦軸との交点は第 1 空室用センサセル 8 0 における起電力 V_0 の目標値によって変化する。

[0102] 次に、酸素ポンプ電流 I_{p1} について説明する。図 5 は、H/C 成分を含まない被測定ガスにおける、酸素ポンプ電流 I_{p1} のガス濃度依存性について例示する図である。具体的には、図 5 は、主たる検知対象ガス成分としての H_2O および CO_2 の一方のみが単独に含まれる場合、および、等濃度の H_2O と CO_2 とが含まれる場合の、酸素ポンプ電流 I_{p1} の当該検知対象ガス成分の濃度に対する依存性を模式的に示している。

[0103] 図 5 には、 H_2O が単独で検知対象ガス成分として含まれる場合のグラフ L 1 H と、 CO_2 が単独で検知対象ガス成分として含まれる場合のグラフ L 1 C と、等濃度の H_2O と CO_2 とが検知対象ガス成分として含まれる場合のグラフ L 1 とを示している。なお、これらのグラフは、検知対象ガス成分の濃度が既知であり残余が酸素および窒素であるモデルガスの雰囲気下でガスセンサ 1 0 0 を動作させることにより、実際に得ることが可能である。

[0104] 図 5 に示すように、グラフ L 1 H、L 1 C、および L 1 はいずれも単調増加の直線となる。しかも、被測定ガスが検知対象ガス成分として H_2O と CO_2 とをそれぞれある任意のガス濃度 a にて等しく含む場合の酸素ポンプ電流 I_{p1} の値 $I_{p1_{h+c}}$ は、 H_2O と CO_2 とをそれぞれ単独で当該ガス濃度 a にて含む場合の酸素ポンプ電流値 I_{p1_h} と I_{p1_c} の和となる。

[0105] さらに、図示は省略するが、 H_2O と CO_2 の比率を違えたときの酸素ポンプ電流 I_{p1} の値も、それぞれの比率に応じた濃度の H_2O または CO_2 を単独で含む場合の酸素ポンプ電流 I_{p1} の和となることが、確認されている。

[0106] すなわち、被測定ガスに H/C 成分が含まれていない場合の酸素ポンプ電流 I_{p1} の値を I_{p1_r} とするとき、当該被測定ガスに含まれる H_2O と CO_2 の濃

度が等しいか等しくないかに関わらず、

$$Ip1_r = Ip1_h + Ip1_o \quad \cdots (1)$$

なる関係が成立する。

[0107] 次に、被測定ガスにH／C成分が含まれており、調整ポンプセル21が第1空室20に酸素を汲み入れている場合、第1測定ポンプセル50にて第2空室40から汲み出されることにより酸素ポンプ電流 $Ip1$ を生じさせる酸素には、(a)被測定ガスにもともと含まれていた酸素と、(b)被測定ガスにもともと含まれていた H_2O および CO_2 の還元により生じた酸素に加えて、(c)調整ポンプセル21によって第1空室20に汲み入れられた酸素と、(d)係る汲み入れに伴い被測定ガスに含まれていたH／C成分が酸化されることで生成された H_2O および CO_2 が還元される際に生じた酸素との4通りがある。

[0108] すなわち、被測定ガスにH／C成分が含まれている場合、酸素ポンプ電流 $Ip1$ は、これら(a)～(d)の酸素の量に応じたものとなる。ただし、(c)および(d)の酸素はそもそも、調整ポンプセル21により第1空室20に汲み入れられた酸素である。してみれば、酸素ポンプ電流 $Ip1$ における(c)および(d)の酸素の寄与分の合計は、酸素ポンプ電流 $Ip0$ の絶対値 $|Ip0|$ と等しいとみなすことができる。一方、(a)および(b)は(1)式の $Ip1_r$ に相当する。

[0109] すなわち、酸素ポンプ電流 $Ip1$ の全体の値を $Ip1_t$ とした場合、

$$Ip1_r = Ip1_t - |Ip0| \quad \cdots (2)$$

なる関係式が成立する。係る値 $Ip1_r$ を実還元電流値と称する。

[0110] よって、(1)式および(2)式により、被測定ガスにH／C成分が含まれている場合の酸素ポンプ電流 $Ip1$ については、(2)式のように、その値 $Ip1_t$ から酸素ポンプ電流 $Ip0$ の絶対値 $|Ip0|$ を差し引いた実還元電流値 $Ip1_r$ につき、(1)式の関係にある、もともと(a)、(b)の酸素のみが含まれる、被測定ガスがH／C成分を含まない場合と、同じように扱うことが可能である。

[0111] すなわち、(2)式より得られる、第1測定ポンプセル50を流れる酸素ポンプ電流 $Ip1$ の値から調整ポンプセル21を流れる酸素ポンプ電流 Ip

Oの絶対値を差し引いた実還元電流値 I_{p1_r} については、H/Cを含まない被測定ガスの場合と同様に、(1)式を適用することができる。

[0112] これは、あらかじめモデルガスを用いて、 H_2O および CO_2 につきグラフL1HおよびL1Cのような酸素ポンプ電流 I_{p1} とガス濃度との線型関係を特定しておけば、H/C成分を含む被測定ガスにおける H_2O および CO_2 の濃度を特定する際に、実還元電流値 I_{p1_r} に対し、(1)式とそれらの線型関係を適用できるということを意味する。

[0113] なお、被測定ガスにH/C成分が存在せず、第1空室20から酸素が汲み出されている場合は単に、

$$I_{p1_r} = I_{p1_t} \quad \dots (3)$$

となる。すなわち、第1空室20から酸素が汲み出されている場合、実還元電流値 I_{p1_r} は酸素ポンプ電流 I_{p1} の値そのものに他ならない。係る場合にも、(1)式および上述の線型関係を適用することができる。

[0114] 続いて、酸素ポンプ電流 I_{p2} について説明する。図6は、H/C成分を含まない被測定ガスにおける、酸素ポンプ電流 I_{p2} のガス濃度依存性について例示する図である。具体的には、図6は、主たる検知対象ガス成分としての H_2O および CO_2 の一方のみが単独に含まれる場合、および、等濃度の H_2O と CO_2 とが含まれる場合の、酸素ポンプ電流 I_{p2} の当該検知対象ガス成分の濃度に対する依存性を模式的に示している。

[0115] 図6には、 H_2O が単独で検知対象ガス成分として含まれる場合のグラフL2Hと、 CO_2 が単独で検知対象ガス成分として含まれる場合のグラフL2Cと、等濃度の H_2O と CO_2 とが検知対象ガス成分として含まれる場合のグラフL2とを示している。なお、これらのグラフは、検知対象ガス成分の濃度が既知であり残余が酸素および窒素であるモデルガスの雰囲気下でガスセンサ100を動作させることにより、実際に得ることが可能である。

[0116] 図6に示すように、 H_2O のみが検知対象ガス成分として含まれる場合の酸素ポンプ電流 I_{p2} のグラフL2Hは単調減少（絶対値は単調増加）となる。なお、酸素ポンプ電流 I_{p2} が負の値となるのは、第2測定ポンプセル4

1においては上述したように酸素を汲み出す向きが酸素ポンプ電流の正の向きとされている一方で、酸素ポンプ電流 I_{p2} は、第2空室40における還元により生じた H_2 を再酸化させるべく、酸素を汲み入れる向きに流れるからである。

[0117] これに対し、 CO_2 のみが検知対象ガス成分として含まれる場合の酸素ポンプ電流 I_{p2} のグラフ $L2C$ は、ガス濃度によらず0で一定となる。これは、第2空室40における還元により生じた CO は、第2測定ポンプセル41の動作によっては再酸化されないことに対応している。

[0118] それゆえ、等濃度の H_2O と CO_2 とが検知対象ガス成分として含まれる場合の酸素ポンプ電流 I_{p2} のグラフ $L2$ は、 H_2O を単独で含む場合の酸素ポンプ電流 I_{p2} のグラフ $L2H$ と一致する。

[0119] なお、図示は省略するが、 H_2O と CO_2 の比率を変えたときの酸素ポンプ電流 I_{p2} の値も、それぞれの比率に応じた濃度の H_2O または CO_2 を単独で含む場合の酸素ポンプ電流 I_{p2} のグラフ $L2$ と略一致することが、確認されている。

[0120] 一方、被測定ガスに H/C 成分が含まれている場合、第3空室61へと流入する H_2 および CO には、第1空室20にて係る H/C 成分が酸化されることで生成された H_2O および CO_2 が第2空室40にて還元されることにより生成された H_2 および CO も含まれる。そのため、係る場合の酸素ポンプ電流 I_{p2} には、 H/C 成分に由来する H_2 を酸化させるための酸素も寄与している。

[0121] すなわち、酸素ポンプ電流 I_{p2} の全体の値を I_{p2t} とし、酸素ポンプ電流 I_{p2} のうち、もともと被測定ガスに含まれていた H_2O に由来する H_2 を酸化させるための酸素による寄与分を I_{p2r} とし、 H/C 成分に由来する H_2 を酸化させるための酸素による寄与分を I_{p2HC} とした場合、

$$I_{p2t} = I_{p2r} + I_{p2HC} \quad \cdots (4)$$

なる関係式が成立する。すなわち、実際のポンプ電流 I_{p2} の値 I_{p2t} は、値 I_{p2r} と値 I_{p2HC} とが重畳した値である。なお、酸素ポンプ電流 I_{p2} は酸素を汲

み出す向きを正の向きとしているので、値 Ip_{2t} 、 Ip_{2r} 、 Ip_{2HC} はいずれも負となる。

[0122] ここで、H／C成分に由来する値 Ip_{2HC} は、酸素ポンプ電流 Ip_0 の値 Ip_0 に、H／C成分における水素の存在比率を示す所定の係数 α （ $0 \leq \alpha \leq 1$ ）を乗じた値となる。これは、H／C成分の酸化により生成された H_2O と CO_2 は第2空室40においてともに還元される一方で、第3空室61にて再酸化されるのは、係る還元により生じた H_2 と CO のうち、 H_2 のみであるためである。

[0123] すると、（4）式は、

$$Ip_{2r} = Ip_{2t} - \alpha Ip_0 \quad \cdots (5)$$

と変形される。

[0124] 係数 α は、被測定ガスに含まれるH／C成分を構成する炭化水素の種類（より具体的には、当該炭化水素を構成するH原子とC原子の原子数比）に応じた値であるが、あらかじめ質量分析等で実験的に特定することができる。H／C成分の種類および組成に応じた複数の係数 α が特定され、選択的に用いられてもよい。

[0125] （5）式の右辺は、ポンプ電流の実際の測定値と既知の係数 α のみからなるので、あらかじめモデルガスを用いて、 H_2O につきグラフ $L2H$ のような酸素ポンプ電流 Ip_2 とガス濃度との線型関係を特定しておけば、H／C成分を含む被測定ガスにおける H_2O および CO_2 の濃度を特定する際に、ガスセンサ100による測定にて得られるポンプ電流値を（5）式の右辺に代入することで求まる値 Ip_{2r} に対し、係る線型関係を適用することができる。

[0126] なお、被測定ガスにH／C成分が存在しない場合、換言すれば、 Ip_0 が正の場合は単に、

$$Ip_{2r} = Ip_{2t} \quad \cdots (6)$$

となる。係る場合にも、上述の線型関係を適用することができる。

[0127] 本実施の形態においては、以上のような、酸素ポンプ電流 Ip_0 、酸素ポンプ電流 Ip_1 、および酸素ポンプ電流 Ip_2 の性質を利用して、被測定ガ

スにおける H_2O および CO_2 の濃度を測定する。以降においては、ガスセンサ100による実測定時の酸素ポンプ電流 I_{p0} 、酸素ポンプ電流 I_{p1} 、および酸素ポンプ電流 I_{p2} をそれぞれ、 H/C 酸化電流 I_{p0} 、全還元電流 I_{p1} 、水蒸気相当電流 I_{p2} とも称する。

[0128] 具体的には、ガスセンサ100の使用に先立ちあらかじめ、濃度既知のモデルガスを用いて、図5に示すグラフL1HおよびL1Cのような、 H_2O および CO_2 の一方のみが被測定ガスに含まれ他方は含まれず、かつ H/C 成分も含まれない場合の、酸素ポンプ電流 I_{p1} とそれぞれのガスの濃度との関係を示す特性データ（以下においてはそれぞれ、 $I_{p1}-H_2O$ データ、 $I_{p1}-CO_2$ データと称する）、および、図6に示すグラフL2Hのような、 H_2O が被測定ガスに含まれ CO_2 および H/C 成分が含まれない場合についての酸素ポンプ電流 I_{p2} と H_2O の濃度との関係を示す特性データ（以下においては $I_{p2}-H_2O$ データと称する）を取得し、コントローラ110に格納しておく。なお、 $I_{p1}-H_2O$ データおよび $I_{p1}-CO_2$ データはそれぞれ、全還元電流 I_{p1} のうちの H_2O の寄与分および CO_2 の寄与分を示す値となる。

[0129] なお、酸素ポンプ電流 I_{p1} はセンサ素子101のガス導入口10から第2空室40に至るまでに被測定ガスに与えられる拡散抵抗に応じた値であり、酸素ポンプ電流 I_{p2} はセンサ素子101のガス導入口10から第3空室61に至るまでに被測定ガスに与えられる拡散抵抗に応じた値である。それゆえ、厳密には、 $I_{p1}-H_2O$ データ、 $I_{p1}-CO_2$ データ、および $I_{p2}-H_2O$ データは個々のガスセンサ100を構成するセンサ素子101の個体ごとに異なるものとなる。ゆえに、これらの特性データは、個々のガスセンサ100につき特定されるのが好ましい。ただし、同一条件・同一ロットにて製造されるガスセンサ100については、誤差が許容範囲内であることが確認されている場合、ある特定のガスセンサ100について取得された特性データを同一ロットの他のガスセンサ100に適用する態様であってもよい。

[0130] ガスセンサ 100 が実際に測定を行う際には、素子駆動温度に加熱されたセンサ素子 101 に被測定ガスが導入され、上述した態様にて、調整ポンプセル 21、第 1 測定ポンプセル 50、および第 2 測定ポンプセル 41 が動作する。

[0131] そして、水蒸気濃度特定部 130H が、調整ポンプセル制御部 121 から H/C 酸化電流 I_{p0} を取得し、第 2 測定ポンプセル制御部 122b から水蒸気相当電流 I_{p2} を取得する。水蒸気濃度特定部 130H は、H/C 酸化電流 I_{p0} が負である場合は (5) 式に基づいて、H/C 酸化電流 I_{p0} が正である場合は (6) 式に基づいて、値 I_{p2r} を演算する。そして、得られた値に対応する H_2O 濃度を $I_{p2} - H_2O$ データに基づいて特定する。

[0132] H_2O 濃度が特定されると、続いて、二酸化炭素濃度特定部 130C は、調整ポンプセル制御部 121 から H/C 酸化電流 I_{p0} を取得し、第 1 測定ポンプセル制御部 122a から全還元電流 I_{p1} の値 I_{p1r} を取得する。そして、H/C 酸化電流 I_{p0} が負である場合は (2) 式に基づいて、H/C 酸化電流 I_{p0} が正である場合は (3) 式に基づいて、全還元電流 I_{p1} から H/C 成分の寄与分を除外したポンプ電流値である実還元電流値 I_{p1r} を演算する。

[0133] 次に、 $I_{p1} - H_2O$ データに基づいて、演算された実還元電流値 I_{p1r} のうちの、水蒸気濃度特定部 130H により特定された濃度の H_2O による寄与分、すなわち、全還元電流 I_{p1} のうちの、被測定ガスにもともと含まれていた H_2O の還元による電流値 I_{p1h} を特定する。得られた値を実還元電流値 I_{p1r} から差し引くことで、全還元電流 I_{p1} における CO_2 の寄与分 I_{p1c} が特定される。最後に、 $I_{p1} - CO_2$ データに基づいて、係る CO_2 の寄与分 I_{p1c} に対応する CO_2 濃度を特定する。

[0134] 本実施の形態に係るガスセンサ 100 においては、以上により、被測定ガスにおける H_2O 濃度および CO_2 濃度が測定される。

[0135] 以上、説明したように、本実施の形態に係るガスセンサにおいては、 H_2O と CO_2 をともに含む被測定ガスが例えばリッチ雰囲気ガスのように H/C 成分を含む場合であっても、H/C 成分の影響を排除して H_2O と CO_2 の濃度

を測定することができる。

[0136] 加えて、本実施の形態に係るガスセンサの場合、従来技術のガスセンサとは異なり、動作時に最も高温となる第1空室においては H_2O および CO_2 の還元は行われず、それゆえ、第1空室と外部との間で酸素の汲み入れまたは汲み出しを行う調整ポンプセルに印加される電圧は、第1空室から酸素を汲み出す従来技術のガスセンサに比して低く抑えられているので、センサ素子にクラックや黒化が発生することが、好適に抑制されてなる。

[0137] また、金属成分としてPt-Au合金が用いられる電極として空室内に備わるのは、第3空室に設けられている第2測定電極のみであり、係る第3空室よりも高温となる第1空室および第2空室には、Pt-Au合金が用いられる電極は設けられないので、電極からのAuの蒸発が、従来技術に比して抑制されてなる。

[0138] すなわち、本実施の形態によれば、従来よりも長期的な信頼性の優れたマルチガスセンサが、実現される。

[0139] <変形例>

上述の実施の形態に係るガスセンサ100においては、センサ素子101に、拡散律速部にて連通する第1空室20、第2空室40、および第3空室61を備えたガス流通部が備わっている。そして、係るガス流通部においてそれぞれの空室に所定の拡散抵抗の下で順次に導入される被測定ガスに対し、第1空室20では調整ポンプセル21による酸素の汲み入れまたは汲み出しが行われ、被測定ガスがH/C成分を含む場合には汲み入れられた酸素によってこれが酸化され、第2空室40では第1測定ポンプセル50にて酸素が汲み出されることにより H_2O および CO_2 の還元が行われ、第3空室61では H_2O の還元により生じた H_2 の第2測定ポンプセル41による選択的な酸化が行われる。その結果、それぞれのポンプセルを流れる電流の大きさに基づいて、被測定ガス中の H_2O および CO_2 の濃度が測定されるようになっている。

[0140] ガスセンサ100におけるこのような測定態様は、素子外部から第1空室

20への被測定ガスの流入が第1拡散律速部11および第2拡散律速部13にて抑制され、酸素が残存する被測定ガスの第1空室20から第2空室40への流入が第3拡散律速部30により抑制され、さらには、 H_2O および CO_2 の残存した被測定ガスの第2空室40から第3空室61への流入が第4拡散律速部60により抑制されていることにより、実現されているものと捉えられる。すなわち、調整ポンプセル21の内側ポンプ電極22、第1測定ポンプセル50の第1測定電極51、および、第2測定ポンプセル41の第2測定電極44に到達する被測定ガスを、それぞれの拡散律速部によって好適に制御し、それぞれのポンプセルにおける動作の対象ではないガスが各電極に到達しないようにすることで、ガスセンサ100におけるマルチガス検知を可能としているものといえる。

[0141] 別の見方をすれば、このことは、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のそれぞれに到達する被測定ガスを対象とした、調整ポンプセル21による酸素の汲み入れまたは汲み出しと、第1測定ポンプセル50による H_2O および CO_2 の還元と、 H_2O の還元により生じた H_2 の第2測定ポンプセル41による選択的な酸化とが、測定精度の確保に鑑みて良好に行われる限りにおいて、センサ素子101のガス流通部とは異なる構成を採用し得るということを意味している。例えば、拡散律速部にて連通する3つの空室を備えない構成であっても、マルチガス検知を実現することは可能である。

[0142] 図7は、以上の点を踏まえた、変形例に係るガスセンサ200の構成の一例を概略的に示す図である。ガスセンサ200は、センサ素子201によって複数種類のガス成分を検知し、その濃度を測定するマルチガスセンサである。ガスセンサ200においても、ガスセンサ100と同様、コントローラ110によって制御されることで、後述するように、少なくとも水蒸気(H_2O)および二酸化炭素(CO_2)を主たる検知対象ガス成分とするマルチガス検知が可能となっている。図7は、センサ素子201の長手方向に沿った垂直断面図を含んでいる。

- [0143] センサ素子 201 は、センサ部 214 と、ヒータ部 270 とが積層された、長尺板状の構造体である。
- [0144] センサ部 214 は、セラミックスよりなる複数の基板層を積層して構成される。具体的には、センサ部 214 は、第 1 基板 203 と、第 2 基板 204 と、第 3 基板 205 と、第 4 基板 206 よりなる 4 つの層が、下から順に積層された構成を有する。このうち、少なくとも第 2 基板 204 は、例えばジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質によって構成される。第 1 基板 203、第 3 基板 205、および第 4 基板 206 は、固体電解質によって構成されていてもよいし、アルミナなどの絶縁材料にて構成されていてもよい。センサ部 214 においては、第 1 基板 203 がヒータ部 270 と隣接してなる。
- [0145] センサ部 214 の一方端部（図面視左端部）には、被測定ガスが導入されるガス導入口 210 が設けられてなる。より具体的には、第 3 基板 205 の一方端部に気孔率が 10%～50%程度の多孔体からなる拡散律速部 211 が埋設されており、係る拡散律速部 211 の一方端部における露出部分がガス導入口 210 となっている。拡散律速部 211 の長さ（素子長手方向のサイズ）は例えば 0.5 mm～1.0 mm であり、幅（素子短手方向のサイズ）は例えば 1.5 mm～3 mm であり、高さ（素子厚み方向のサイズ）は例えば 10 μ m～20 μ m である。
- [0146] また、センサ部 214 には、拡散律速部 211 に隣接する単一の内部空室 220 が設けられてなる。内部空室 220 は、第 3 基板 205 を厚み方向に貫通するようにして形成されている。内部空室 220 の長さ（素子長手方向のサイズ）は例えば 6.0 mm～12.0 mm であり、幅（素子短手方向のサイズ）は例えば 1.5 mm～2.5 mm であり、高さ（素子厚み方向のサイズ）は例えば 50 μ m～200 μ m である。
- [0147] すなわち、センサ素子 201 においては、拡散律速部 211 と内部空室 220 とが、ガス導入口 210 から連通するガス流通部を構成しているといえることができる。

- [0148] 第2基板204の内部空室220に対する露出面204aには、図面視左側のガス導入口210から近い順に、調整電極230と、第1測定電極240と、第2測定電極250とが、所定の間隔にて離隔しつつ、内部空室220に面するように備わっている。これらは、それぞれ、センサ素子101の内側ポンプ電極（調整電極）22、第1測定電極51、および第2測定電極44と同様の多孔質サーメット電極として設けられてなる。
- [0149] さらに、センサ部214には、センサ素子201の他方端部において開口する基準ガス導入空間260が設けられている。基準ガス導入空間260は、第1基板203を厚み方向に貫通するようにして形成されている。基準ガス導入空間260には、基準ガスとして、例えば酸素（ O_2 ）や大気が導入される。
- [0150] そして、第2基板204の基準ガス導入空間260に対する露出面204bには、基準電極261が設けられてなる。好ましくは、基準電極261は、露出面204bの反対面である露出面204aに設けられた調整電極230、第1測定電極240、および第2測定電極250の配置範囲全体にわたって、設けられてなる。基準電極261は、例えば、白金とジルコニアを含む平面視矩形状の多孔質サーメット電極として、設けられてなる。
- [0151] ヒータ部270は、センサ素子101のヒータ部70と同様、ヒータエレメント272（単に、ヒータ272とも称する）に対する素子外部からの給電によって、センサ素子101を所定の温度に加熱し、さらには保温することができるよう構成されてなる。ヒータ部270には、センサ素子101のヒータ部70と同様の構成を採用することが可能である。あるいは、絶縁体中にヒータエレメント272が埋設された構成を有していてもよい。
- [0152] ヒータ272は、加熱時に調整電極230の近傍が最も高温となり、素子長手方向において調整電極230から離れるほど温度が下がるように設けられてなる。
- [0153] 加えて、センサ素子201には、調整ポンプセルC0と、第1測定ポンプセルC1と、第2測定ポンプセルC2とが、備わっている。

- [0154] 調整ポンプセルC0は、調整電極230と、基準電極261と、両電極に挟まれた第2基板204とによって構成される、電気化学的ポンプセルである。調整ポンプセルC0においては、調整電極230と基準電極261との間に、センサ素子201の外部に備わる可変電源231によって電圧 V_{p0} が印加されることにより、酸素ポンプ電流（酸素イオン電流） I_{p0} が生じる。調整ポンプセルC0の動作は、コントローラ110の調整ポンプセル制御部121によって制御される。
- [0155] 第1測定ポンプセルC1は、第1測定電極240と、基準電極261と、両電極に挟まれた第2基板204とによって構成される、電気化学的ポンプセルである。第1測定ポンプセルC1においては、第1測定電極240と基準電極261との間に、センサ素子201の外部に備わる可変電源241によって電圧 V_{p1} が印加されることにより、酸素ポンプ電流（酸素イオン電流） I_{p1} が生じる。第1測定ポンプセルC1の動作は、コントローラ110の第1測定ポンプセル制御部122aによって制御される。
- [0156] 第2測定ポンプセルC2は、第2測定電極250と、基準電極261と、両電極に挟まれた第2基板204とによって構成される、電気化学的ポンプセルである。第2測定ポンプセルC2においては、第2測定電極250と基準電極261との間に、センサ素子201の外部に備わる可変電源251によって電圧 V_{p2} が印加されることにより、酸素ポンプ電流（酸素イオン電流） I_{p2} が生じる。第2測定ポンプセルC2の動作は、コントローラ110の第2測定ポンプセル制御部122bによって制御される。
- [0157] 以上のように、センサ素子201においては、ガスセンサ100のセンサ素子101とは異なり、調整電極230と、第1測定電極240と、第2測定電極250とが、一の内部空室220に備わっている。しかしながら、拡散律速部211および内部空室220を上述のような条件にて設けることによって、内部空室220に導入される被測定ガスに付与される拡散抵抗を好適なものとするこで、換言すれば、被測定ガスの流速を好適なものに制御することで、センサ素子201を備えたガスセンサ200においても、ガス

センサ１００と同様、コントローラ１１０による制御のもと、被測定ガスが H/C 成分を含む場合であってもその影響を排除して、少なくとも水蒸気（ H_2O ）および二酸化炭素（ CO_2 ）を主たる検知対象ガス成分とする、マルチガス検知が可能となっている。

[0158] 具体的には、ガス導入口２１０から拡散律速部２１１を通じて内部空室２２０へと導入された被測定ガスは順次に、調整電極２３０、第１測定電極２４０、第２測定電極２５０に到達する。また、調整ポンプセルＣ０は、第１空室２０の酸素濃度が一定に保たれるように、第１空室２０と外部との間で酸素の汲み入れ動作または汲み出し動作を行う。これにより、被測定ガスに H/C 成分が含まれていた場合、これが酸化されて、 H_2O および CO_2 が生成する。第１測定ポンプセルＣ１は、第１測定電極２４０に到達した被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 が還元されるよう、酸素の汲み出し動作を行う。第２測定ポンプセルＣ２は、第２測定電極２５０に到達した、第１測定ポンプセルＣ１による H_2O の還元にて生成した H_2 が選択的に酸化されるよう、酸素の汲み入れ動作を行う。

[0159] その際、被測定ガスは、 H/C 成分が残存した被測定ガスが第１測定電極２４０を通過して第１測定電極２４０に到達すること、および、 H_2O および CO_2 が残存した被測定ガスが第１測定電極２４０を通過して第２測定電極２５０に到達することのいずれもが生じない流速にて流れるので、各ポンプセルを流れる電流は、ガスセンサ１００の各ポンプセルを流れる電流と同等のものとなる。従って、ガスセンサ２００においても、ガスセンサ１００と同様に、水蒸気濃度特定部１３０Ｈ、二酸化炭素濃度特定部１３０Ｃ、さらには酸素濃度特定部１３０Ａによる、被測定ガス中の H_2O および CO_2 の濃度の特定が、良好な精度にて行えるようになっている。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも水蒸気と二酸化炭素とを含む被測定ガスに含まれる、複数の検知対象ガス成分の濃度を測定可能なガスセンサであって、
- 酸素イオン伝導性の固体電解質にて構成された構造体を有するセンサ素子と、
- 前記ガスセンサの動作を制御するコントローラと、
- を備え、
- 前記センサ素子が、
- 前記被測定ガスが導入されるガス導入口と、
- 拡散律速部を介して前記ガス導入口と連通してなる、内部空室と、
- 、
- それぞれが前記内部空室に面するように、かつ、所定の間隔にて離隔させつつ前記ガス導入口から近い順に設けられた、調整電極、第1測定電極、および第2測定電極と、
- 前記調整電極と、前記内部空室以外の箇所に設けられてなる空所外ポンプ電極と、前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された調整ポンプセルと、
- 前記第1測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第1測定ポンプセルと、
- 前記第2測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第2測定ポンプセルと、
- 前記センサ素子を加熱するヒータと、
- を備え、
- 前記調整ポンプセルは、前記調整電極に到達した前記被測定ガスに炭化水素ガス成分が含まれる場合に当該炭化水素ガス成分が酸化されるように、外部空間から前記内部空室へ酸素を汲み入れ、

前記第 1 測定ポンプセルは、前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が実質的に全て還元されるように、前記第 1 測定電極に到達した前記被測定ガスから酸素を汲み出し、

前記第 2 測定ポンプセルは、前記内部空室に酸素を汲み入れることによって、前記第 2 測定電極に到達した前記被測定ガスに含まれている、水蒸気の還元によって生成した水素を、選択的に酸化させ、

前記コントローラは、

前記調整ポンプセルが汲み入れた酸素によって炭化水素ガス成分が酸化される際に前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である炭化水素相当電流の値と、前記第 2 測定ポンプセルが汲み入れた酸素によって水素が酸化される際に前記第 2 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である水蒸気相当電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度を特定する水蒸気濃度特定手段と、

前記炭化水素相当電流の値と、前記水蒸気相当電流の値と、前記第 1 測定ポンプセルが酸素を汲み出すことによって水蒸気および二酸化炭素が還元される際に前記第 1 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である全還元電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度を特定する二酸化炭素濃度特定手段と、

を備える、ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項2]

請求項 1 に記載のガスセンサであって、

前記内部空室が、相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から近い順に順次に連通してなる、第 1 空室、第 2 空室、および第 3 空室であり、

前記調整電極が前記第 1 空室に備わり、

前記第 1 測定電極が前記第 2 空室に備わり、

前記第 2 測定電極が前記第 3 空室に備わる、

ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項3]

請求項2に記載のガスセンサであって、

前記コントローラが、

あらかじめ特定された、水蒸気が前記被測定ガスに含まれ炭化水素ガスおよび二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第1測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $I_{p1} - H_2O$ データと、

あらかじめ特定された、二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれ炭化水素ガスおよび水蒸気が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第1測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $I_{p1} - CO_2$ データと、

あらかじめ特定された、水蒸気が前記被測定ガスに含まれ炭化水素ガスおよび二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合についての前記第2測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $I_{p2} - H_2O$ データと、

あらかじめ特定された、前記被測定ガスに含まれる前記炭化水素ガス成分における水素の存在比率を示す係数と、
を格納しており、

前記水蒸気濃度特定手段は、前記水蒸気相当電流と前記炭化水素相当電流と前記係数との積の差分である第1の差分値を算出し、前記 $I_{p2} - H_2O$ データにおいて前記第1の差分値に対応する水蒸気の濃度を、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度として特定し、

前記二酸化炭素濃度特定手段は、前記水蒸気濃度特定手段によって特定された前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度と、前記 $I_{p1} - H_2O$ データとに基づいて、前記全還元電流における水蒸気の還元による寄与分を特定し、前記全還元電流のうち前記被測定ガスにもともと含まれていた水蒸気および二酸化炭素の還元に伴い流れる電流の値である実還元電流値を特定したうえで、前記実還元電流値から前記寄

与分を差し引いて第2の差分値を算出し、前記 $1-p1-CO_2$ データにおいて前記第2の差分値に対応する二酸化炭素濃度を、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度として特定する、
ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項4] 請求項2または請求項3に記載のガスセンサであって、
前記第2測定電極が、Pt-Au合金を金属成分として含むサーメット電極であり、前記Pt-Au合金におけるAu濃度が1wt%以上50wt%以下である、
ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項5] 請求項4に記載のガスセンサであって、
前記調整電極および前記第1測定電極が、Ptを含みAuを含まないサーメット電極である、
ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項6] 請求項2または請求項3に記載のガスセンサであって、
前記ヒータは、前記内部空室の前記調整電極の近傍が最も高温となり、前記センサ素子の長手方向において前記調整電極から離れるほど温度が下がるように前記センサ素子を加熱する、
ことを特徴とするガスセンサ。

[請求項7] 少なくとも水蒸気と二酸化炭素とを含む被測定ガスに含まれる、複数の検知対象ガス成分の濃度をガスセンサにより測定する方法であって、

前記ガスセンサが、酸素イオン伝導性の固体電解質にて構成された長尺板状の構造体を有するセンサ素子を備えるものであり、

前記センサ素子が、

前記被測定ガスが導入されるガス導入口と、

拡散律速部を介して前記ガス導入口と連通してなる、内部空室と

、

それぞれが前記内部空室に面するように、かつ、所定の間隔にて

離隔させつつ前記ガス導入口から近い順に設けられた、調整電極、第1測定電極、および第2測定電極と、

前記調整電極と、前記内部空室以外の箇所に設けられてなる空所外ポンプ電極と、前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された調整ポンプセルと、

前記第1測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第1測定ポンプセルと、

前記第2測定電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第2測定ポンプセルと、

前記センサ素子を加熱するヒータと、
を備えるものであり、

a)前記調整電極に到達した前記被測定ガスに炭化水素ガス成分が含まれる場合に当該炭化水素ガス成分が酸化されるように、前記調整ポンプセルによって外部空間から前記内部空室へ酸素を汲み入れる工程と、

b)前記第1測定ポンプセルによって、前記第1測定電極に到達した前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が実質的に全て還元されるように、前記第1測定電極に到達した前記被測定ガスから酸素を汲み出す工程と、

c)前記第2測定ポンプセルによって、前記内部空室に酸素を汲み入れることにより、前記第2測定電極に到達した前記被測定ガスに含まれている、水蒸気の還元によって生成した水素を、選択的に酸化させる工程と、

d)前記調整ポンプセルが汲み入れた酸素によって炭化水素ガス成分が酸化される際に前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である炭化水素相当電流の値と、前記第2測定ポ

ンプセルが汲み入れた酸素によって水素が酸化される際に前記第 2 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である水蒸気相当電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度を特定する工程と、

e)前記炭化水素相当電流の値と、前記水蒸気相当電流の値と、前記第 1 測定ポンプセルが酸素を汲み出すことによって水蒸気および二酸化炭素が還元される際に前記第 1 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる酸素ポンプ電流である全還元電流の値とに基づいて、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度を特定する工程と、を備える、ことを特徴とするガスセンサによる濃度測定方法。

[請求項8]

請求項 7 に記載のガスセンサによる濃度測定方法であって、

前記内部空室が、相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から近い順に順次に連通してなる、第 1 空室、第 2 空室、および第 3 空室であり、

前記調整電極が前記第 1 空室に備わり、

前記第 1 測定電極が前記第 2 空室に備わり、

前記第 2 測定電極が前記第 3 空室に備わる、

ことを特徴とするガスセンサによる濃度測定方法。

[請求項9]

請求項 8 に記載のガスセンサによる濃度測定方法であって、

f)前記工程a)ないし工程e)に先立ってあらかじめ、

水蒸気が前記被測定ガスに含まれ二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第 1 測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $I_{p1} - H_2O$ データと、

二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれ水蒸気が前記被測定ガスに含まれない場合の前記第 1 測定ポンプセルを流れる酸素ポンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す $I_{p1} - CO_2$ データと、

水蒸気が前記被測定ガスに含まれ二酸化炭素が前記被測定ガスに含まれない場合についての前記第 2 測定ポンプセルを流れる酸素ポ

ンプ電流と水蒸気の濃度との関係を示す I_{p2-H_2O} データと、

前記被測定ガスに含まれる前記炭化水素ガス成分における水素の存在比率を示す係数と、

を特定する工程、

をさらに備え、

前記工程d)においては、前記水蒸気相当電流と前記炭化水素相当電流と前記係数との積の差分である第1の差分値を算出したうえで、前記 I_{p2-H_2O} データにおいて前記第1の差分値に対応する水蒸気の濃度を、前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度として特定し、

前記工程e)においては、前記工程e)において特定された前記被測定ガスに含まれる水蒸気の濃度と、前記 I_{p1-H_2O} データとに基づいて、前記全還元電流における水蒸気の還元による寄与分を特定し、前記全還元電流のうち前記被測定ガスにもともと含まれていた水蒸気および二酸化炭素の還元に伴い流れる電流の値である実還元電流値を特定したうえで、前記実還元電流値から前記寄与分を差し引いて第2の差分値を算出し、前記 I_{p1-CO_2} データにおいて前記第2の差分値に対応する二酸化炭素濃度を、前記被測定ガスに含まれる二酸化炭素の濃度として特定する、

ことを特徴とするガスセンサによる濃度測定方法。

[請求項10] 請求項8または請求項9に記載のガスセンサによる濃度測定方法であって、

前記第2測定電極を、Pt-Au合金を金属成分として含むサーメット電極とし、前記Pt-Au合金におけるAu濃度を1wt%以上50wt%以下とする、

ことを特徴とするガスセンサによる濃度測定方法。

[請求項11] 請求項10に記載のガスセンサによる濃度測定方法であって、

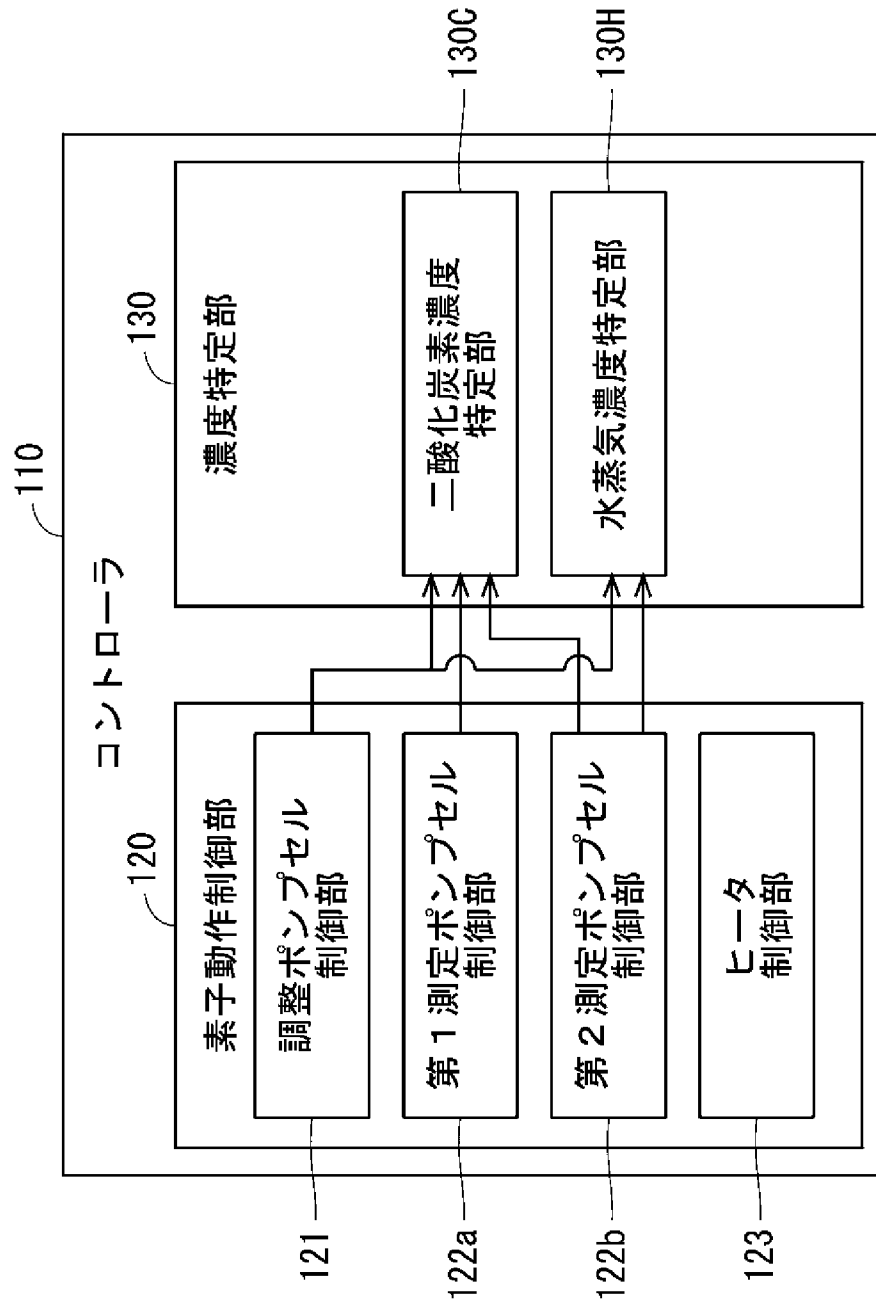
前記調整電極および前記第1測定電極を、Ptを含みAu含まないサーメット電極とする、

ことを特徴とするガスセンサによる濃度測定方法。

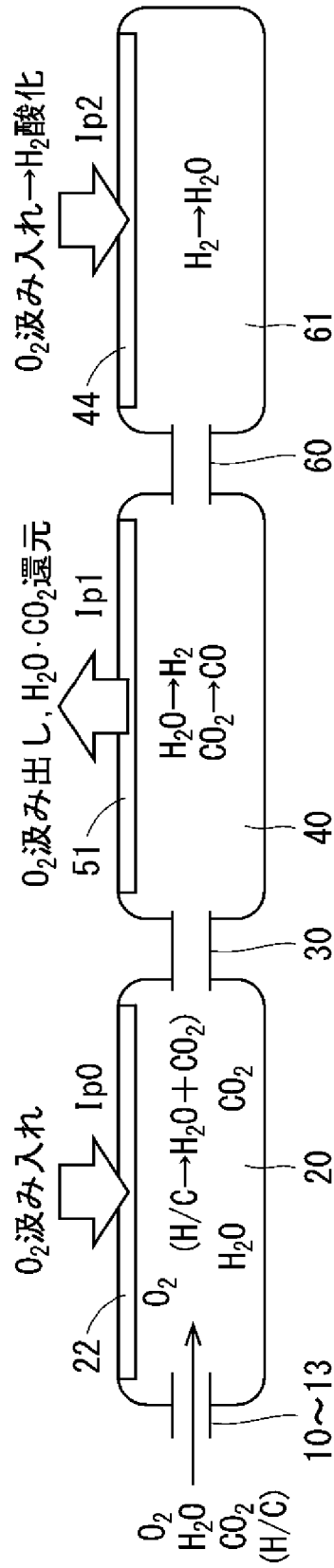
[請求項12] 請求項8または請求項9に記載のガスセンサによる濃度測定方法であって、

前記ヒータは、前記内部空室の前記調整電極の近傍が最も高温となり、前記センサ素子の長手方向において前記調整電極から離れるほど温度が下がるように前記センサ素子を加熱する、
ことを特徴とするガスセンサによる濃度測定方法。

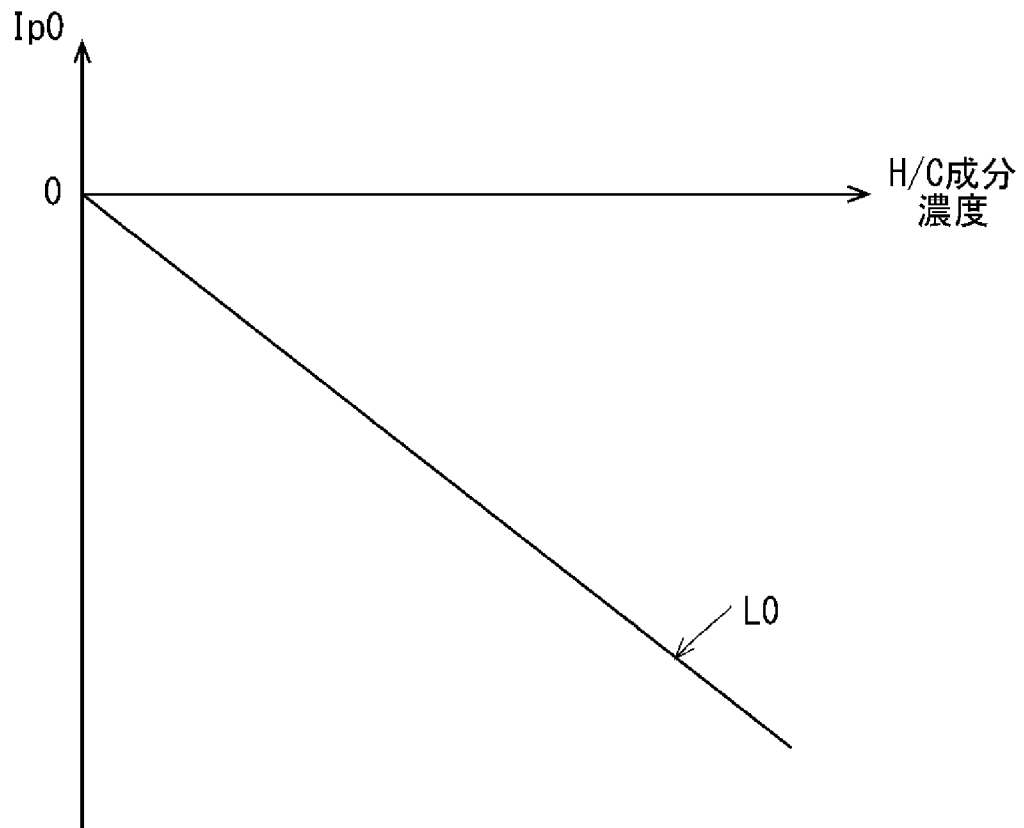
[図2]



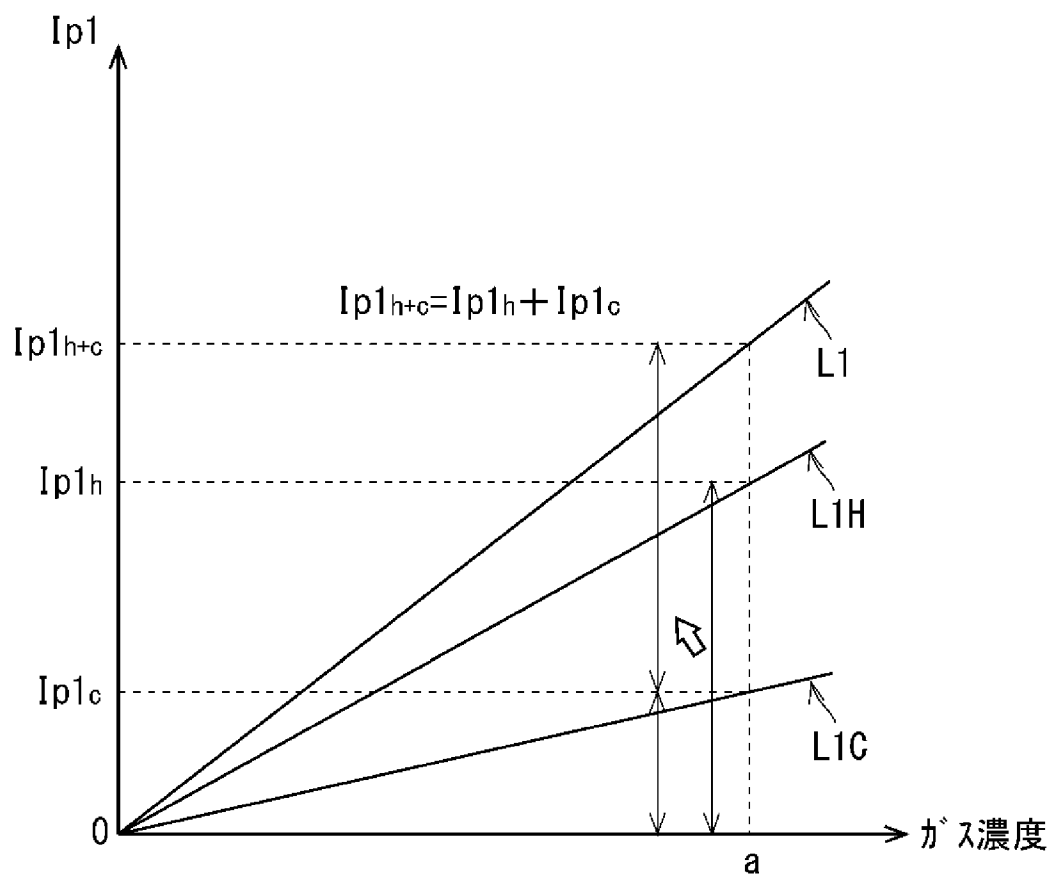
[図3]



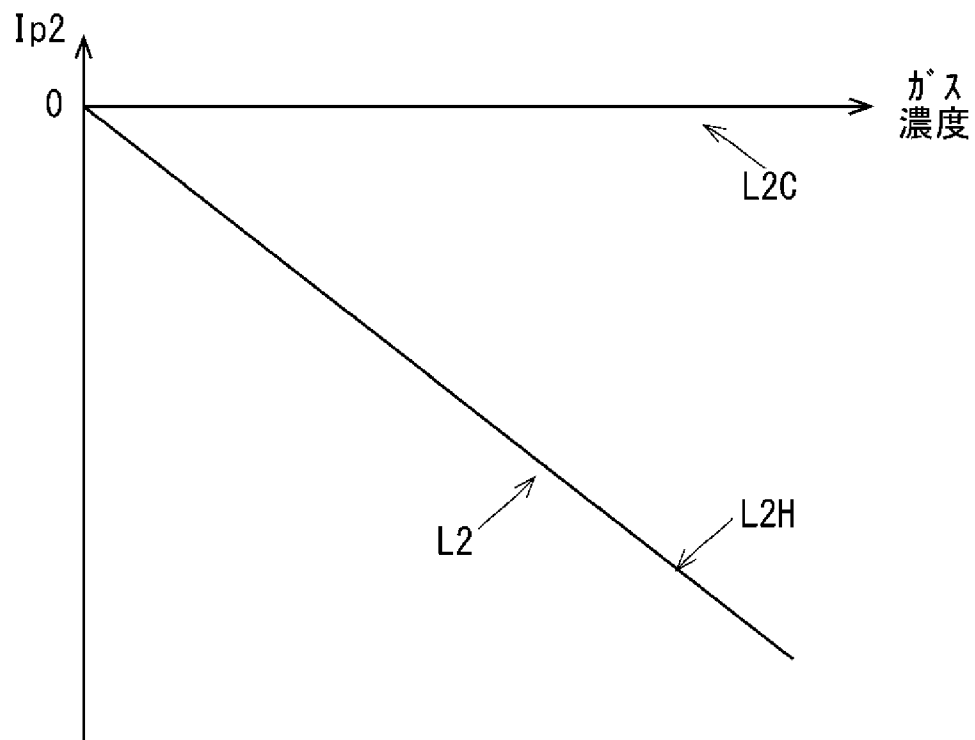
[図4]



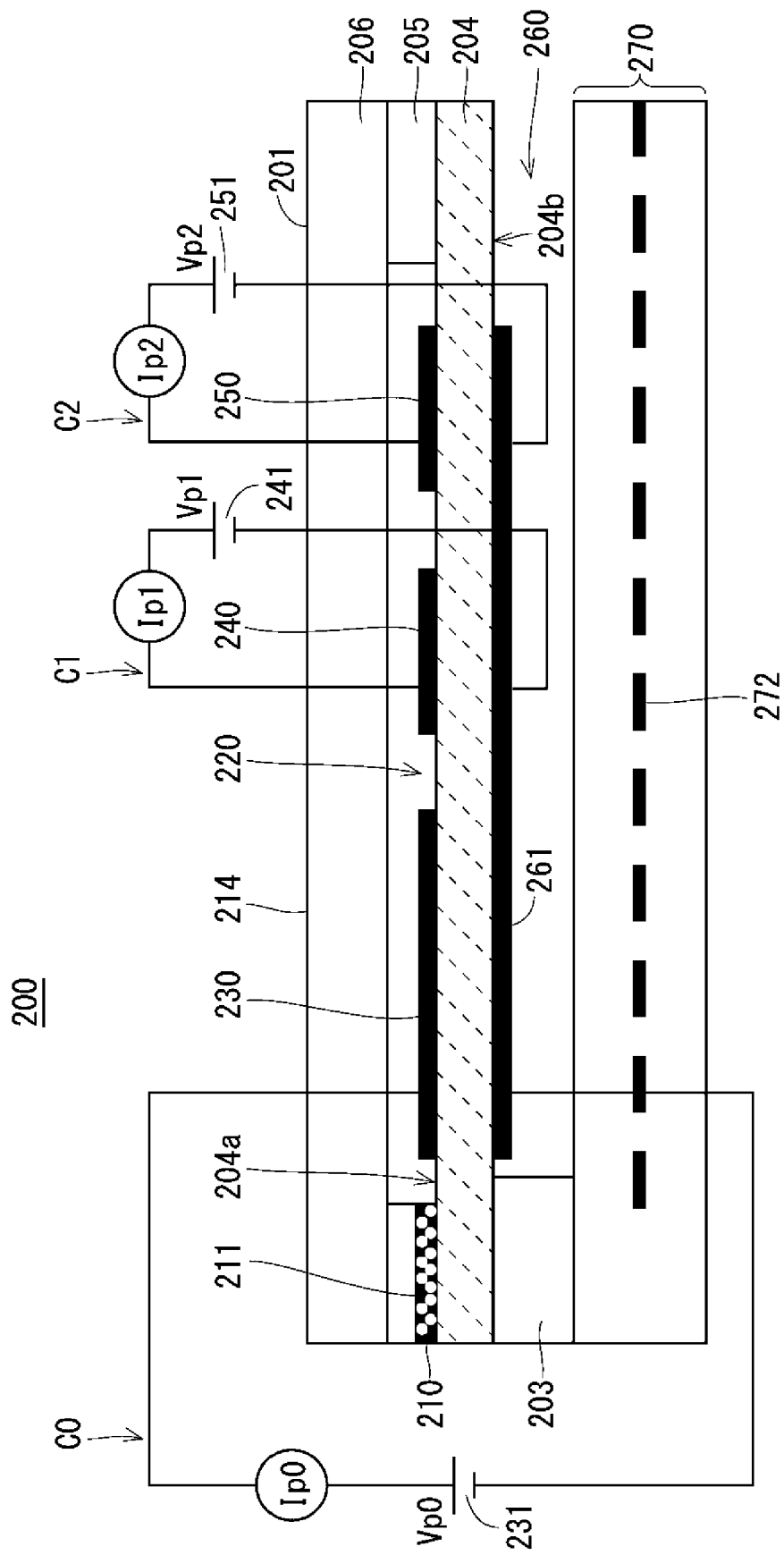
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/416**(2006.01)i

FI: G01N27/416 311J; G01N27/416 331

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

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2015-31604 A (NGK INSULATORS LTD) 16 February 2015 (2015-02-16) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2016-138775 A (NGK INSULATORS LTD) 04 August 2016 (2016-08-04) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2004-518150 A (ROBERT BOSCH GMBH) 17 June 2004 (2004-06-17) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2001-159620 A (NGK INSULATORS LTD) 12 June 2001 (2001-06-12) entire text, all drawings	1-12
A	JP 8-271476 A (NGK INSULATORS LTD) 18 October 1996 (1996-10-18) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2020-67432 A (SOKEN INC) 30 April 2020 (2020-04-30) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2021-128108 A (DENSO CORP) 02 September 2021 (2021-09-02) entire text, all drawings	1-12



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
 “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

12 September 2023

Date of mailing of the international search report

26 September 2023

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/JP2023/029128

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2015-31604	A	16 February 2015	US	2015/0034484	A1
				entire text, all drawings		
				EP	2833135	A1
JP	2016-138775	A	04 August 2016	US	2016/0216229	A1
				entire text, all drawings		
				EP	3051281	A1
				CN	105823818	A
JP	2004-518150	A	17 June 2004	US	2004/0112765	A1
				entire text, all drawings		
				WO	2002/065113	A1
JP	2001-159620	A	12 June 2001	US	6401522	B1
				entire text, all drawings		
				EP	1087226	A1
JP	8-271476	A	18 October 1996	US	5672811	A
				entire text, all drawings		
				EP	678740	A1
JP	2020-67432	A	30 April 2020	(Family: none)		
JP	2021-128108	A	02 September 2021	US	2022/0390410	A1
				entire text, all drawings		
				WO	2021/166549	A1
				CN	115087863	A

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 FI: G01N27/416 311J; G01N27/416 331		
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		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 2015-31604 A（日本碍子株式会社）16.02.2015（2015-02-16） 全文, 全図	1-12
A	JP 2016-138775 A（日本碍子株式会社）04.08.2016（2016-08-04） 全文, 全図	1-12
A	JP 2004-518150 A（ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング）17.06.2004（2004-06-17） 全文, 全図	1-12
A	JP 2001-159620 A（日本碍子株式会社）12.06.2001（2001-06-12） 全文, 全図	1-12
A	JP 8-271476 A（日本碍子株式会社）18.10.1996（1996-10-18） 全文, 全図	1-12
A	JP 2020-67432 A（株式会社 S O K E N）30.04.2020（2020-04-30） 全文, 全図	1-12
A	JP 2021-128108 A（株式会社デンソー）02.09.2021（2021-09-02） 全文, 全図	1-12
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 12.09.2023		国際調査報告の発送日 26.09.2023
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/JP2023/029128

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-31604	A	16.02.2015	US	2015/0034484	A1	
				全文, 全図			
				EP	2833135	A1	
JP	2016-138775	A	04.08.2016	US	2016/0216229	A1	
				全文, 全図			
				EP	3051281	A1	
				CN	105823818	A	
JP	2004-518150	A	17.06.2004	US	2004/0112765	A1	
				全文, 全図			
				WO	2002/065113	A1	
JP	2001-159620	A	12.06.2001	US	6401522	B1	
				全文, 全図			
				EP	1087226	A1	
JP	8-271476	A	18.10.1996	US	5672811	A	
				全文, 全図			
				EP	678740	A1	
JP	2020-67432	A	30.04.2020	(ファミリーなし)			
JP	2021-128108	A	02.09.2021	US	2022/0390410	A1	
				全文, 全図			
				WO	2021/166549	A1	
				CN	115087863	A	