(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3610182号
(P3610182)
(45)発行日　平成17年1月12日(2005.1.12)　(24)登録日　平成16年10月22日(2004.10.22)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G01N 27/416　G01N 27/46　３３１
G01N 27/46　３７１Ｇ

請求項の数 4　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願平9-75947
(22)出願日　平成9年3月27日(1997.3.27)
(65)公開番号　特開平10-267893
(43)公開日　平成10年10月9日(1998.10.9)
審査請求日　平成14年9月10日(2002.9.10)

前置審査

(73)特許権者　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　100077665
弁理士　千葉　剛宏
(74)代理人　100116676
弁理士　宮寺　利幸
(72)発明者　加藤　伸秀
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
(72)発明者　中垣　邦彦
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

審査官　谷垣　圭二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスセンサ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、
酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素を、前記内側検出電極及び外側検出電極間に印加される測定用ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、
前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、
固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなり、
前記電流検出手段にて検出されたポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサであって、
少なくとも前記被測定ガスに曝される前記測定ポンプ手段の前記内側検出電極に接続されるリード線が緻密化され、
前記リード線が、白金族金属とＺｒＯ$_2$からなるサーメットで構成され、前記リード線に

おける前記ZrO_2の焼結性が、固体電解質基板におけるZrO_2の焼結性と同じか、それ以上であり、
前記リード線の周りに形成された絶縁層を有し、該絶縁層が緻密化され、
さらに、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。
【請求項２】
酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、
酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と前記外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、
前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、
固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなり、
前記電圧検出手段にて検出された前記起電力に基づいて被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサであって、
少なくとも前記被測定ガスに曝される前記濃度検出手段の前記内側検出電極に接続されるリード線が緻密化され、
前記リード線が、白金族金属とZrO_2からなるサーメットで構成され、前記リード線における前記ZrO_2の焼結性が、固体電解質基板におけるZrO_2の焼結性と同じか、それ以上であり、
前記リード線の周りに形成された絶縁層を有し、該絶縁層が緻密化され、
さらに、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。
【請求項３】
請求項１又は２記載のガスセンサにおいて、
前記基体に形成され、外部コネクタに接続されるスルーホールを更に有し、
前記絶縁層は、その一端が前記内側検出電極が形成された空間に露出され、他端がスルーホールから離れた位置に存在することを特徴とするガスセンサ。
【請求項４】
請求項１～４のいずれか１項に記載のガスセンサにおいて、
前記リード線の気孔率が１０％以下であることを特徴とするガスセンサ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、例えば、車両の排出ガスや大気中に含まれるＮＯ、NO_2　、SO_2　、CO_2　、H_2　Ｏ等の酸化物や、H_2　、ＣＯ、炭化水素（ＣｎＨｍ）等の可燃性ガスを測定するガスセンサに関し、好ましくは、ＮＯ、NO_2　を測定するガスセンサに関する。
【０００２】
【従来の技術】

例えば、ガソリン車やディーゼルエンジン車等の車両から排出される排出ガス中には、一酸化窒素（ＮＯ）、二酸化窒素（NO_2）等の窒素酸化物（ＮＯｘ）や、一酸化炭素（ＣＯ）、二酸化炭素（CO_2）、水（H_2O）、炭化水素（ＣｎＨｍ）、水素（H_2）、酸素（O_2）等が含まれている。この場合、ＮＯはＮＯｘ全体の約８０％を占め、また、ＮＯとNO_2とでＮＯｘ全体の約９５％を占めている。

【０００３】

このような排出ガス中に含まれるＨＣ、ＣＯ、ＮＯｘを浄化する三元触媒は、理論空燃比（Ａ／Ｆ＝１４．６）近傍で最大の浄化効率を示し、Ａ／Ｆを１６以上に制御した場合には、ＮＯｘの発生量は減るが、触媒の浄化効率が低下し、結果的に、ＮＯｘの排出量が増える傾向がある。

【０００４】

ところで、昨今、化石燃料の有効利用、地球温暖化防止のためにCO_2の排出量の抑制等の市場要求が増大しており、これに対応するために燃費を向上させる必要性が高まりつつある。このような要求に対して、例えば、リーン・バーン・エンジンの研究や、ＮＯｘ浄化触媒の研究等が行われており、その中でもＮＯｘセンサのニーズが高まっている。

【０００５】

従来、このようなＮＯｘを検出するものとして、ＮＯｘ分析計がある。このＮＯｘ分析計は、化学発光分析法を用いてＮＯｘ固有の特性を測定するものであるが、装置自体がきわめて大がかりであり、高価となる不都合がある。また、ＮＯｘを検出するための光学系部品を用いているため、頻繁なメンテナンスが必要である。更に、このＮＯｘ分析計は、ＮＯｘをサンプリングして測定するものであるために、検出素子自体を流体内に直接挿入することができず、従って、自動車の排出ガス等のように、状況が頻繁に変動する過渡現象の解析には不向きである。

【０００６】

そこで、これらの不具合を解消するものとして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を用いて排出ガス中の所望のガス成分を測定するようにしたセンサが提案されている。

【０００７】

図１０は、国際公開ＷＯ９５／３０１４６号に開示されたガス分析装置の構成を示す。この装置は、細孔２を介してＮＯを含む被測定ガスが導入される第１室４と、細孔６を介して前記第１室４から被測定ガスが導入される第２室８とを備えている。前記第１室４及び前記第２室８を構成する壁面は、酸素イオンを透過させることのできるジルコニア（ZrO_2）隔壁１０ａ、１０ｂによって構成されている。第１室４及び第２室８の一方のZrO_2隔壁１０ａには、それぞれの室内の酸素分圧を検出するための一対の測定電極１２ａ、１２ｂ、１４ａ、１４ｂが配設されている。また、他方のZrO_2隔壁１０ｂには、各室内のO_2を室外に汲み出すためのポンプ電極１６ａ、１６ｂ及び１８ａ、１８ｂが配設されている。

【０００８】

このように構成されたガス分析装置では、細孔２を介して第１室４に導入された被測定ガスＧに含まれる酸素分圧が測定電極１２ａ、１２ｂ間に生じる電位差として電圧計２０により検出され、前記電位差を所定の値とすべく、ポンプ電極１６ａ、１６ｂ間に電源２２により１００～２００ｍＶの電圧が印加され、これによって、第１室４内のO_2が当該装置外に汲み出される。なお、この汲み出された酸素の量は、電流計２４によって測定することができる。

【０００９】

一方、O_2の殆どが除去された被測定ガスＧは、細孔６を介して第２室８に導入される。第２室８では、測定電極１４ａ、１４ｂ間に生じる電位差を電圧計２６で検出することにより、当該第２室８内の酸素分圧が測定される。また、第２室８に導入された被測定ガスＧ中に含まれるＮＯは、ポンプ電極１８ａ、１８ｂ間に電源２８によって印加された電圧により、

$NO \rightarrow (1/2)N_2 + (1/2)O_2$

として分解され、そのとき発生するO_2　が前記ポンプ電極１８ａ、１８ｂによって室外に汲み出される。そのとき発生する電流値を電流計３０によって検出することにより、被測定ガスＧ中に含まれるＮＯの濃度が測定される。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、前記のように構成されたガス分析装置では、測定電極１２ａ、１２ｂ間及び１４ａ、１４ｂ間の微小電圧を測定することで室内の酸素分圧を調整し、また、ポンプ電極１８ａ、１８ｂ間の微小電流を測定することで被測定ガスＧに含まれるＮＯの濃度を測定している。この場合、前記ガス分析装置における測定精度を維持するため、前記各測定電極１２ａ、１２ｂ、１４ａ、１４ｂや前記ポンプ電極１８ａ、１８ｂに接続されるリード線間の絶縁性を十分に確保し、クロストークや外乱による検出信号の変動を可及的に回避する必要がある。

【００１１】

前記リード線間の絶縁性の確保には、例えば、特公平４－２６０５５号公報、特公平５－６２２９７号公報に示されるように、多孔質の絶縁材料を用いてポンプセルとセンサセルとの間を絶縁するか、あるいは、電極リード線間を絶縁する方法が一般的である。前記絶縁性を確保する材料としては、一般的にアルミナやスピネル等が用いられている。

【００１２】

また、ポンプ能力、あるいは起電力測定の場合の応答性をよくするために、前記ガス分析装置に使用される各電極を、多孔質な材料にて構成するようにしている。図１１に、第２室８内における測定電極１４ｂと、外部コネクタに接続されるスルーホール３２から前記測定電極１４ｂにかけて配線される電極リード線３４のパターン例を示す。図１１の例では、電極リード線３４の上下にそれぞれ多孔質の絶縁層３６ａ及び３６ｂを形成して他のリード線との絶縁を図っている。

【００１３】

しかしながら、従来のガス分析装置においては、スルーホール３２まで多孔質の絶縁層３６ａ及び３６ｂを形成するようにしているため、外部からスルーホール３２を通じて侵入したO_2　が絶縁層３６ａ及び３６ｂを介して第２室８内に侵入し、前記絶縁層３６ａ及び３６ｂに近い測定電極１４ｂの近傍の酸素濃度を増加させるという問題がある。

【００１４】

また、電極リード線３４を多孔質材料にて構成するようにしているため、スルーホール３２を介して外部に露出している電極リード線３４のコネクタ側から該電極リード線３４を通じてO_2　が第２室８内に侵入し、測定電極１４ｂにおける電極リード線３４との接続部分近傍の酸素濃度を増加させるという問題がある。特に、第２室８の測定電極１４ｂは、侵入したO_2　の影響を受け易く、このO_2　がＮＯ分解電流を増加させてしまう不具合が発生する。

【００１５】

更に、第２室８内の測定電極１４ｂは、通常、Ｐｔ多孔質電極を用いているが、この場合、当該ガス分析装置が停止状態にあるとき、前記測定電極１４ｂを介して前記電極リード線３４にO_2　ガスが溜まり、次のポンプ動作の際に、前記電極リード線３４からのO_2　の滲み出しにより、測定電極１４ｂ近傍の酸素濃度が高まるという問題がある。

【００１６】

上述のように、絶縁層３６ａ及び３６ｂ並びに電極リード線３４を通じての第２室８内へのO_2　の侵入、並びに電極リード線３４からのO_2　の貯溜、滲み出しによって測定電極１４ｂ近傍の酸素濃度が高まると、ＮＯの分解によるポンプ電流が増加し、ＮＯを高精度に測定することができないという不都合が生ずる。

【００１７】

本発明は、前記の不都合を克服するためになされたものであって、被測定ガスの導入口以外からの酸素の侵入を回避し、これによって前記被測定ガス中の酸化物又は可燃性ガスの量を極めて高精度に測定することのできるガスセンサを提供することを目的とする。

【００１８】
【課題を解決するための手段】
請求項１記載の本発明に係るガスセンサは、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素を、前記内側検出電極及び外側検出電極間に印加される測定用ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなるガスセンサであって、少なくとも前記被測定ガスに曝される前記測定ポンプ手段の前記内側検出電極に接続されるリード線を緻密化して構成し、前記電流検出手段にて検出されたポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定する。
【００１９】
これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の測定用ポンプ手段に導かれる。測定用ポンプ手段は、導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する。そして、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該測定用ポンプ手段に生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。
【００２０】
この場合、少なくとも前記被測定ガスに曝される前記測定ポンプ手段の前記内側検出電極に接続されるリード線を緻密化するようにしているため、該リード線を介して外部より無用な酸素が侵入することが阻止され、その結果、前記所定ガス成分から得られる酸素のみに基づいて所定ガス成分の量を高精度に測定することができる。
【００２１】
次に、請求項２記載の本発明に係るガスセンサは、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極を有し、かつ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側検出電極及び外側検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と前記外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、固体電解質グリーンシート上に絶縁層及び導体層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して焼成してなるガスセンサであって、少なくとも前記被測定ガスに曝される前記濃度検出手段の前記内側検出電極に接続されるリード線を緻密化して構成し、前記電圧検出手段にて検出された前記起電力に基づいて被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定する。
【００２２】
これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の濃度検出手段に導かれ、該濃度検出手段において、酸化物分解触媒の作用によって分解された所定ガス成分から生成された酸素の量と外側検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃淡電池起電力が内側検出電極及

び外側検出電極間に発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。

【００２３】

この請求項２記載のガスセンサにおいても、少なくとも前記被測定ガスに曝される前記測定ポンプ手段の前記内側検出電極に接続されるリード線を緻密化するようにしているため、該リード線を介して外部より無用な酸素が侵入することが阻止され、その結果、前記所定ガス成分から得られる酸素のみに基づいて所定ガス成分の量を高精度に測定することができる。

【００２４】

そして、前記ガスセンサにおいては、前記リード線を白金族金属とセラミックスからなるサーメットで構成することができる。この場合、前記リード線における前記セラミックスの焼結性が固体電解質基板の焼結性と同じか、それ以上であることが好ましい（請求項３記載の発明）。

【００２５】

特に、前記リード線を白金族金属とZrO_2からなるサーメットで構成した場合は、前記リード線における前記ZrO_2の焼結性が固体電解質基板におけるZrO_2の焼結性と同じか、それ以上であることが好ましい（請求項４記載の発明）。

【００２６】

また、前記リード線の気孔率は１０％以下であることが好ましく（請求項５記載の発明）、更に、前記リード線の絶縁状態が、緻密化された絶縁材料を用いて維持されていることが好ましい（請求項６記載の発明）。

【００２７】

そして、前記ガスセンサにおいて、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体の内外に配設される内側補助電極及び外側補助電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側補助電極及び外側補助電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段を設けるようにしてもよい（請求項７記載の発明）。

【００２８】

これにより、まず、主ポンプ手段にて所定のガス成分が所定濃度に粗調整された被測定ガスは、更に補助ポンプ手段によって所定のガス成分の濃度が微調整される。

【００２９】

一般に、外部空間における被測定ガス中の所定ガス成分の濃度が大きく（例えば０から２０％）変化すると、主ポンプ手段に導かれる被測定ガスの所定ガス成分の濃度分布が大きく変化し、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる所定ガス成分量も変化する。

【００３０】

このとき、主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスにおける酸素濃度は、補助ポンプ手段でのポンピング処理にて微調整されることになるが、主ポンプ手段でのポンピング処理によって、前記補助ポンプ手段に導かれる被測定ガス中の酸素の濃度変化は、外部空間からの被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化よりも大幅に縮小されるため、測定用ポンプ手段における内側検出電極近傍あるいは濃度検出手段における外側検出電極近傍での所定ガス成分の濃度を精度よく一定に制御することができる。

【００３１】

従って、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる所定ガス成分の濃度は、前記被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、電流検出手段にて検出されるポンプ電流値あるいは電圧検出手段にて検出される起電力は、前記被測定ガスにおける酸素の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【００３２】

前記内側補助ポンプ電極のリード線及び／又は絶縁層を緻密化することは、被測定ガス中の酸素濃度を正確に制御する上で好ましい。

【００３３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るガスセンサを例えば車両の排気ガスや大気中に含まれるＮＯ、NO_2、SO_2、CO_2、H_2O等の酸化物や、H_2、ＣＯ、ＣｎＨｍ等の可燃ガスを測定するガスセンサに適用したいくつかの実施の形態例を図１～図９を参照しながら説明する。

【００３４】

まず、図１に示すように、第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａは、全体として、長尺な板状体形状に構成されており、ZrO_2等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックスによりなる例えば６枚の固体電解質層５２ａ～５２ｆが積層されて構成され、下から１層目及び２層目が第１及び第２の基板層５２ａ及び５２ｂとされ、下から３層目及び５層目が第１及び第２のスペーサ層５２ｃ及び５２ｅとされ、下から４層目及び６層目が第１及び第２の固体電解質層５２ｄ及び５２ｆとされている。

【００３５】

具体的には、第２の基板層５２ｂ上に第１のスペーサ層５２ｃが積層され、更に、この第１のスペーサ層５２ｃ上に第１の固体電解質層５２ｄ、第２のスペーサ層５２ｅ及び第２の固体電解質層５２ｆが順次積層されている。

【００３６】

第２の基板層５２ｂと第１の固体電解質層５２ｄとの間には、所定ガス成分の測定の基準となる基準ガス、例えば大気が導入される空間（基準ガス導入空間）５４が、第１の固体電解質層５２ｄの下面、第２の基板層５２ｂの上面及び第１のスペーサ層５２ｃの側面によって区画、形成されている。

【００３７】

また、第１及び第２の固体電解質層５２ｄ及び５２ｆ間に第２のスペーサ層５２ｅが挟設されると共に、第１及び第２の拡散律速部５６及び５８が挟設されている。

【００３８】

そして、第２の固体電解質層５２ｆの下面、第１及び第２の拡散律速部５６及び５８の側面並びに第１の固体電解質層５２ｄの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第１室６０が区画、形成され、第２の固体電解質層５２ｆの下面、第２の拡散律速部５８の側面、第２のスペーサ層５２ｅの側面並びに第１の固体電解質層５２ｄの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物（ＮＯｘ）を測定するための第２室６２が区画、形成される。

【００３９】

外部空間と前記第１室６０は、第１の拡散律速部５６を介して連通され、第１室６０と第２室６２は、前記第２の拡散律速部５８を介して連通されている。

【００４０】

ここで、前記第１及び第２の拡散律速部５６及び５８は、第１室６０及び第２室６２にそれぞれ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ものであり、例えば、被測定ガスを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からなる通路として形成することができる。

【００４１】

特に、第２の拡散律速部５８内には、ZrO_2等からなる多孔質体が充填、配置されて、前記第２の拡散律速部５８の拡散抵抗が前記第１の拡散律速部５６における拡散抵抗よりも大きくされている方が好ましいが、小さくても問題はない。

【００４２】

そして、前記第２の拡散律速部５８を通じて、第１室６０内の雰囲気が所定の拡散抵抗の下に第２室６２内に導入される。

【００４３】

また、前記第２の固体電解質層５２ｆの下面のうち、前記第１室６０を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる内側ポンプ電極６４が形成され、前記第２の固体電解質層５２ｆの上面のうち、前記内側ポンプ電極６４に対応する部分に、外側ポンプ電極６６が形成されており、これら内側ポンプ電極６４、外側ポンプ電極６６並びにこれら両電極６４及び６６間に挟まれた第２の固体電解質層５２ｆにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル６８が構成されている。

【００４４】

そして、前記主ポンプセル６８における内側ポンプ電極６４と外側ポンプ電極６６間に、外部の可変電源７０を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧）Ｖｐ１を印加して、外側ポンプ電極６６と内側ポンプ電極６４間に正方向あるいは負方向にポンプ電流Ｉｐ１を流すことにより、前記第１室６０内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第１室６０内に汲み入れることができるようになっている。

【００４５】

また、前記第１の固体電解質層５２ｄの下面のうち、基準ガス導入空間５４に露呈する部分に基準電極７４が形成されており、前記内側ポンプ電極６４及び基準電極７４並びに第２の固体電解質層５２ｆ、第２のスペーサ層５２ｅ及び第１の固体電解質層５２ｄによって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル７６が構成されている。

【００４６】

この制御用酸素分圧検出セル７６は、第１室６０内の雰囲気と基準ガス導入空間５４内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、内側ポンプ電極６４と基準電極７４との間に発生する起電力（電圧）Ｖ１を通じて、前記第１室６０内の雰囲気の酸素分圧が検出できるようになっている。

【００４７】

即ち、内側ポンプ電極６４及び基準電極７４間に生じる電圧Ｖ１は、基準ガス導入空間５４に導入される基準ガスの酸素分圧と、第１室６０内の被測定ガスの酸素分圧との差に基づいて生じる酸素濃淡電池起電力であり、ネルンストの式として知られる

Ｖ１＝ＲＴ／４Ｆ・ｌｎ（Ｐ１（O_2　）／Ｐ０（O_2　））

Ｒ：気体定数

Ｔ：絶対温度

Ｆ：ファラデー数

Ｐ１（O_2　）：第１室６０内の酸素分圧

Ｐ０（O_2　）：基準ガスの酸素分圧

の関係を有している。そこで、前記ネルンストの式に基づく電圧Ｖ１を電圧計７８によって測定することで、第１室６０内の酸素分圧を検出することができる。

【００４８】

前記検出された酸素分圧値は可変電源７０のポンプ電圧Ｖｐ１をフィードバック制御系８０を通じて制御するために使用され、具体的には、第１室６０内の雰囲気の酸素分圧が、次の第２室６２において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプセル６８のポンプ動作が制御される。

【００４９】

特に、この例では、主ポンプセル６８による酸素の汲み出し量が変化して、第１室６０内の酸素濃度が変化すると、主ポンプセル６８における内側ポンプ電極６４と基準電極７４間の両端電圧が時間遅れなく変化する（リアルタイムで変化する）ため、前記フィードバック制御系８０での発振現象を有効に抑えることができる。

【００５０】

なお、前記内側ポンプ電極６４及び外側ポンプ電極６６は、第１室６０内に導入された被測定ガス中のＮＯｘ、例えば、ＮＯに対する触媒活性が低い不活性材料により構成される。具体的には、前記内側ポンプ電極６４及び外側ポンプ電極６６は、多孔質サーメット電極にて構成することができ、この場合、Ｐｔ等の金属とZrO_2　等のセラミックスとから構成されることになるが、特に、被測定ガスに接触する第１室６０内に配置される内側

ポンプ電極６４は、測定ガス中のＮＯ成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えば$La_3 Cu O_4$等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはＡｕ等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはＡｕ等の触媒活性の低い金属とＰｔ族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にＡｕとＰｔ族金属の合金を用いる場合は、Ａｕ添加量を金属成分全体の０．０３～３５ｖｏｌ％にすることが好ましい。

【００５１】

また、前記第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａにおいては、前記第１の固体電解質層５２ｄの上面のうち、前記第２室６２を形づくる上面であって、かつ第２の拡散律速部５８から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極８２が形成され、該検出電極８２、前記基準電極７４及び第１の固体電解質層５２ｄによって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル８４が構成される。

【００５２】

前記検出電極８２は、窒素酸化物分解触媒、例えばＲｈサーメット、あるいは触媒活性の低い材料、あるいは触媒活性の低い材料の近傍に窒素酸化物分解触媒を配置する等の構成を適宜選択できる。本実施の形態においては、検出電極８２は、目的ガス成分たるＮＯｘを還元し得る金属であるＲｈとセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成されている。

【００５３】

これによって、第２室６２内に導入された被測定ガス中に存在するＮＯｘは、前記検出電極８２の触媒作用にて分解されることになる。そして、検出電極８２と基準電極７４間には、前記検出電極８２によって分解されたＮＯｘから生成されたO_2を基準ガス導入空間５４側に十分に汲み出すことができるレベルの一定電圧Ｖｐ２が直流電源８６を通じて印加される。この直流電源８６は、測定用ポンプセル８４で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【００５４】

これにより、前記測定用ポンプセル８４には、該測定用ポンプセル８４のポンプ動作によって汲み出された酸素の量に応じたポンプ電流Ｉｐ２が流れ、このポンプ電流Ｉｐ２は、電流計８８によって検出される。

【００５５】

なお、前記検出電極８２及び基準電極７４間に、ＮＯｘを分解するのに十分なポンプ電圧を印加するか、あるいは、第２室６２内にＮＯｘを分解する酸化物分解触媒を配設し、ポンプ電圧及び／又は酸化物分解触媒の作用下に生成されたO_2を、所定のポンプ電圧により第２室６２から汲み出すようにしてもよい。

【００５６】

一方、前記第２の固体電解質層５２ｆの下面のうち、前記第２室６２を形づくる下面全面には、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる補助ポンプ電極９０が形成されており、該補助ポンプ電極９０、前記第２の固体電解質層５２ｆ、第２のスペーサ層５２ｅ、第１の固体電解質層５２ｄ及び基準電極７４にて補助的な電気化学的ポンプセル、即ち、補助ポンプセル９２が構成されている。

【００５７】

前記補助ポンプ電極９０は、前記主ポンプセル６８における内側ポンプ電極６４と同様に、被測定ガス中のＮＯ成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えば$La_3 Cu O_4$等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはＡｕ等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはＡｕ等の触媒活性の低い金属とＰｔ族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にＡｕとＰｔ族金属の合金を用いる場合は、Ａｕ添加量を金属成分全体の０．０３～３５ｖｏｌ％にすることが好ましい。

【００５８】

そして、前記補助ポンプセル９２における補助ポンプ電極９０と基準電極７４間に、外部

の直流電源９４を通じて所望の一定電圧Ｖｐ３を印加することにより、第２室６２内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間５４に汲み出せるようになっている。

【００５９】

これによって、第２室６２内の雰囲気の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（ＮＯｘ）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第１室６０における主ポンプセル６８の働きにより、この第２室６２内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第２室６２における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【００６０】

従って、前記構成を有する第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａでは、前記第２室６２内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、検出電極８２に導かれることとなる。

【００６１】

ところで、前記主ポンプセル６８を動作させて第１室６０内の雰囲気の酸素分圧をＮＯｘ測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、制御用酸素分圧検出セル７６にて検出される電圧Ｖ１が一定となるように、フィードバック制御系８０を通じて可変電源７０のポンプ電圧Ｖｐ１を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば０～２０％に変化すると、通常、第２室６２内の雰囲気及び検出電極８２付近の雰囲気の各酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、第１室６０の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【００６２】

しかし、この第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａにおいては、第２室６２に対して、その内部の雰囲気の酸素分圧を常に一定の低い酸素分圧値となるように補助ポンプセル９２を設けるようにしているため、第１室６０から第２室６２に導入される雰囲気の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル９２のポンプ動作によって、第２室６２内の雰囲気の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、ＮＯｘの測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【００６３】

そして、検出電極８２に導入された被測定ガスのＮＯｘは、該検出電極８２の周りにおいて還元又は分解されて、例えばＮＯ→１／２N_2　＋１／２O_2　の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル８４を構成する検出電極８２と基準電極７４との間には、酸素が第２室６２から基準ガス導入空間５４側に汲み出される方向に、所定の電圧Ｖｐ２、例えば４３０ｍＶ（７００℃）が印加される。

【００６４】

従って、測定用ポンプセル８４に流れるポンプ電流Ｉｐ２は、第２室６２に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第２室６２内の酸素濃度と検出電極８２にてＮＯｘが還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【００６５】

この場合、第２室６２内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル９２にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル８４に流れるポンプ電流Ｉｐ２は、ＮＯｘの濃度に比例することになる。また、このＮＯｘの濃度は、ＮＯｘの拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル８４から電流計８８を通じて正確にＮＯｘ濃度を測定することが可能となる。

【００６６】

例えば、補助ポンプセル９２にて制御された第２室６２内の雰囲気の酸素分圧が０．０２ｐｐｍで、被測定ガス中のＮＯｘ成分たるＮＯ濃度が１００ｐｐｍとすると、ＮＯが還元又は分解されて発生する酸素濃度５０ｐｐｍと第２室６２内の雰囲気中の酸素濃度０．０２ｐｐｍとの和（＝５０．０２ｐｐｍ）に相当するポンプ電流Ｉｐ２が流れることとなる。従って、測定用ポンプセル８４におけるポンプ電流値Ｉｐ２は、ほとんどがＮＯが還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともな

い。

【００６７】

また、この第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａにおいては、図１に示すように、第１及び第２の基板層５２ａ及び５２ｂにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ９６が埋設されている。このヒータ９６は、酸素イオンの伝導性を高めるために設けられるもので、該ヒータ９６の上下面には、第１及び第２の基板層５２ａ及び５２ｂとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等の絶縁層９８が形成されている。

【００６８】

前記ヒータ９６は、第１室６０から第２室６２の全体にわたって配設されており、これによって、第１室６０及び第２室６２がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル６８、制御用酸素分圧検出セル７６及び測定用ポンプセル８４も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【００６９】

そして、図２～図４に示すように、第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａの第２の固体電解質層５２ｆの上面には、コネクタ電極１００ａ～１００ｃが配設される。これらのコネクタ電極１００ａ～１００ｃには、内側ポンプ電極６４、外側ポンプ電極６６、補助ポンプ電極９０がそれぞれリード線１０２ａ～１０２ｃを介してそれぞれ接続される。

【００７０】

外側ポンプ電極６６とコネクタ電極１００ｂとを接続するリード線１０２ｂは、第２の固体電解質層５２ｆ上に配設される。また、リード線１０２ａとコネクタ電極１００ａ並びにリード線１０２ｃとコネクタ電極１００ｃは、それぞれスルーホール１０４ａ及び１０４ｃを介して電気的に接続される。

【００７１】

前記リード線１０２ａ～１０２ｃのうち、第２の固体電解質層５２ｆ下に形成される各リード線１０２ａ及び１０２ｃは、その上部と下部にそれぞれ絶縁層１０６（上部絶縁層１０６ａ，下部絶縁層１０６ｂ）及び１０８（上部絶縁層１０８ａ，下部絶縁層１０８ｂ）が形成されて、これら上部絶縁層（１０６ａ，１０８ａ）と下部絶縁層（１０６ｂ，１０８ｂ）にて上下に挟まれた状態とされる。

【００７２】

また、第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａの第１の基板層５２ａの下面には、コネクタ電極１１０ａ～１１０ｄが配設される。これらのコネクタ電極１１０ａ～１１０ｄのうち、外側のコネクタ電極１１０ａ及び１１０ｄには、検出電極８２及び基準電極７４がそれぞれリード線１１２ａ及び１１２ｄを介してそれぞれ接続され、コネクタ電極１１０ｂ及び１１０ｃには、ヒータ９６からの＋側リード線１１４ａ及び負側リード線１１４ｂがそれぞれ接続される。

【００７３】

検出電極８２とコネクタ電極１１０ａとを接続するリード線１１２ａは、第１の固体電解質層５２ｄ、第１のスペーサ層５２ｃ並びに第１及び第２の基板層５２ａ及び５２ｂにおける各スルーホール１１６ａ、１１８ａ、１２０ａ及び１２２ａを介して電気的に接続され、基準電極７４とコネクタ電極１１０ｄとを接続するリード線１１２ｄは、第１のスペーサ層５２ｃ並びに第１及び第２の基板層５２ａ及び５２ｂにおける各スルーホール１１８ｄ、１２０ｄ及び１２２ｄを介して電気的に接続される。

【００７４】

前記リード線１１２ａ、１１２ｄ、１１４ａ及び１１４ｂのうち、第１の固体電解質層５２ｄの上下面に形成される各リード線１１２ａ及び１１２ｄは、その上部と下部にそれぞれ絶縁層１２４（上部絶縁層１２４ａ，下部絶縁層１２４ｂ）及び１２６（上部絶縁層１２６ａ，下部絶縁層１２６ｂ）が形成されて、これら上部絶縁層（１２４ａ，１２６ａ）と下部絶縁層（１２４ｂ，１２６ｂ）にて上下に挟まれた状態とされる。

【００７５】

そして、この第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａでは、各リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄにおいて、ヒータ９６の発熱によって酸素イオン伝導性固体電解質の温度が高くなっている部分に対応した位置に絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６を設けるようにしている。

【００７６】

具体的には、図３及び図４に示すように、各絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６は、一端が第１室６０あるいは第２室６２に露出し、他端が対応するスルーホール１０４ａ、１０４ｃ、１１６ａ及び１１８ｄから所定距離離れたところで終了したパターンを有する。

【００７７】

この場合、各リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄのコネクタ側端部からそれぞれ対応するスルーホール１０４ａ、１０４ｃ、１１６ａ及び１１８ｄまで（絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６が形成されていない部分）を、基体と同じ固体電解質で挟むことで、外部からのO_2　の侵入をより良好に阻止することができる。

【００７８】

その結果、第２室６２における測定用ポンプセル８４を通じて高精度に酸化物を測定することができる。

【００７９】

更に、この第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａにおいては、少なくとも補助ポンプ電極９０及び検出電極８２に通じるリード線１０２ｃ及び１１２ａを緻密化して構成する。もちろん、内側ポンプ電極６４及び基準電極７４に通じるリード線１０２ａ及び１１２ｄも緻密化するように構成してもよい。

【００８０】

リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄの緻密化は、サーメットの骨格を形成するセラミック成分の焼結性を基体（固体電解質基板）と同じか、より良く焼結することで達成される。この場合、リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄの気孔率は、１０％以下がよく、好ましくは５％以下がよい。特に、前記セラミック成分としてZrO_2　を使用する場合は、固体電解質基板よりも粒子径の細かな原料を使用するか、Y_2O_3　の添加量のより少ない原料を使用するか、ペースト中のZrO_2　の含有量を減らすこと等で達成することができる。

【００８１】

前記第１の実施形態のガスセンサ５０Ａは、基本的には以上のように構成されるものであり、次にその作用効果について説明する。

【００８２】

酸化物の測定に先立ち、当該ガスセンサ５０Ａを第１室６０内に被測定ガスが導入できる状態に設定する。次いで、ヒータ９６に通電し、第１及び第２の固体電解質層５２ｄ及び５２ｆを所望の状態に活性化する。

【００８３】

次に、前記のように設定したガスセンサ５０Ａに対して被測定ガスを導入することにより、前記被測定ガス中に含まれる酸化物の測定を開始する。

【００８４】

第１の拡散律速部５６を介して所定の拡散抵抗のもとに第１室６０内に導入された被測定ガスは、可変電源７０によって内側ポンプ電極６４及び外側ポンプ電極６６間に印加された所定のポンプ電圧Ｖｐ１によって、その中に含まれる酸素分圧が所定値に制御される。即ち、第１室６０内の酸素分圧は、電圧計７８によって検出される内側ポンプ電極６４及び基準電極７４間の電圧Ｖ１に基づいて測定することができる。この電圧Ｖ１は、前述したネルンストの式で規定される酸素濃淡電池起電力であり、この電圧Ｖ１が、例えば、３５０ｍＶ以下となるように可変電源７０の電圧を制御することで、第１室６０内の酸素分圧が所定値に制御される。

【００８５】

第１室６０内で所定の酸素分圧に制御された被測定ガスは、第１の拡散律速部５６よりも拡散抵抗が大きく設定された第２の拡散律速部５８を介して第２室６２に導入される。

【００８６】

第２室６２では、基準電極７４と検出電極８２との間に当該第２室６２内のO_2　を十分に汲み出すことのできる所定のポンプ電圧Ｖｐ２が直流電源８６によって印加されており、このポンプ電圧Ｖｐ２あるいは第２室６２に配設した酸化物分解触媒によって被測定ガスに含まれる酸化物が分解され、それによって発生したO_2　が第１の固体電解質層５２ｄを介して基準ガス導入空間５４側に汲み出される。このとき、酸素イオンの移動によって生じた電流値Ｉｐ２は、電流計８８によって測定され、この電流値Ｉｐ２から被測定ガス中に含まれる所定の酸化物、例えば、ＮＯ、NO_2　等のＮＯｘの濃度が測定されることになる。

【００８７】

上記のように、第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａでは、各リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄに被覆される絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６のコネクタ電極側端部を対応するスルーホール１０４ａ、１０４ｃ、１１６ａ及び１１８ｄから所定距離離すようにし、更に、少なくとも補助ポンプ電極９０と検出電極８２に通じるリード線１０２ｃ及び１１２ａを緻密化するようにしたので、外部からの酸素の侵入を良好に阻止することができ、前記測定用ポンプセル８４にて酸化物の量を高精度に測定することができる。

【００８８】

そして、前記第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａにおいて、各絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６を緻密化するようにしてもよい。この場合、各絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６として、例えば、アルミナやスピネル等の絶縁材料の中から気孔率の小さい材料、好ましくは、気孔率が１０％以下の材料を選択して用いることができる。

【００８９】

ここで、１つの実験例（便宜的に第１の実験例と記す）を示す。この第１の実験例で使用したサンプルは、基本的には以下のようにして作製した。即ち、安定化剤のY_2O_3　を４ｍｏｌ％添加したZrO_2　粉末をテープ状に成形してセラミックグリーンシートを得る。得られたセラミックグリーンシート上に、電極、リード線、絶縁層などのパターンを例えばスクリーン印刷により形成する。パターン印刷を終了したセラミックグリーンシートを積層一体化する。その後、該積層体を切断して、各素子に切り分けた後、焼成し、各素子をセンサとして組み立てる。

【００９０】

そして、第１のサンプル（比較例）は、補助ポンプ電極９０に接続されるリード線１０２ｃとして、補助ポンプ電極９０と同じペーストを使用し、Ｐｔ－Ａｕ合金（Ａｕ＝１％）／ZrO_2　＝６０／４０ｖｏｌ％で調合した。この場合、ZrO_2　は仮焼を施し、固体電解質基板のZrO_2　よりも焼結性を落としてある。

【００９１】

また、検出電極８２は、Ｒｈ／ZrO_2　＝６０／４０ｖｏｌ％で調合し、この場合も、ZrO_2　は仮焼を施し、固体電解質基板のZrO_2　よりも焼結性を落としてある。一方、検出電極８２に接続されるリード線１１２ａは、Ｐｔ／ZrO_2　＝６０／４０ｖｏｌ％で調合し、この場合も、ZrO_2　は仮焼を施し、固体電解質基板のZrO_2　よりも焼結性を落としてある。

【００９２】

第２のサンプル（第１実施例）は、補助ポンプ電極９０に接続されるリード線１０２ｃとして、緻密化したペーストを使用し、Ｐｔ－Ａｕ合金（Ａｕ＝１％）／ZrO_2　＝６０／４０ｖｏｌ％で調合した。この場合、ZrO_2　は、基体を構成するセラミックグリーンシートと同じものを使用した。

【００９３】

また、検出電極８２は、Ｒｈ／ZrO_2　＝６０／４０ｖｏｌ％で調合し、この場合も、

ZrO_2 は仮焼を施し、固体電解質基板のZrO_2 よりも焼結性を落としてある。一方、検出電極８２に接続されるリード線１１２ａは、Ｐｔ／ZrO_2 ＝６０／４０ｖｏｌ％で調合し、この場合、ZrO_2 は、基体を構成するセラミックグリーンシートと同じものを使用した。

【００９４】

第３のサンプル（第２実施例）は、前記第１実施例と同じ条件に加えて、各リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄの絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６に、緻密化されたAl_2O_3 を使用した。

【００９５】

そして、第１の実験例は、前記比較例、第１実施例及び第２実施例において、被測定ガスに含まれるＮＯの濃度と、測定用ポンプセル８４の検出電極８２及び基準電極７４間に接続された電流計８８により測定された電流値Ｉｐ２との関係をみたものである。この第１の実験例の実験結果を図５に示す。

【００９６】

この図５において、▲で示す特性が比較例の実験結果を示し、◆で示す特性が第１実施例の実験結果を示し、●で示す特性が第２実施例の実験結果を示す。この図５の実験結果から、少なくともリード線１０２ｃ及び１１２ａを緻密化することで測定用ポンプセル８４に流れるポンプ電流Ｉｐ２のオフセットを小さくすることができ（第１実施例の特性参照）、緻密な絶縁層１０８及び１２４と組み合わせることにより、オフセットをほぼ０にすることができる（第２実施例の特性参照）。

【００９７】

即ち、内側ポンプ電極６４と基準電極７４にそれぞれ形成される絶縁層１０６及び１２６のコネクタ側端部を対応するスルーホール１０４ａ及び１１８ｄから所定距離離し、更にこれら電極６４及び７４に接続されるリード線１０２ａ及び１１２ｄを緻密化させることにより、外部から第１室６０への酸素の侵入を効果的に防止することができ、前記第１室６０内の酸素濃度を所定の濃度に高精度に制御することができる。

【００９８】

また、酸素濃度が高精度に調整された被測定ガスが第２室６２に導入された際、前記第２室６２では、同様にして、補助ポンプ電極９０と検出電極８２にそれぞれ形成される絶縁層１０８及び１２４のコネクタ側端部を対応するスルーホール１０４ｃ及び１１６ａから所定距離離し、更にこれら電極９０及び８２に接続されるリード線１０２ｃ及び１１２ａを緻密化して、外部から第２室６２内への酸素の侵入が阻止されているため、前記被測定ガスに含まれる酸化物のみから得られるO_2 に従って、前記酸化物の濃度を高精度に測定することができる。

【００９９】

前記リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄを構成するサーメット材料の気孔率は、上述したように１０％以下、更に好ましくは５％以下であることが望ましい。この気孔率は、例えば、鏡面研磨面のＳＥＭ像（電子顕微鏡断面像）から求めることができる。即ち、物質に対するO_2 の侵入し易さを１／Ｒとすると、

$1/R = \rho \cdot S/L$

ρ：気孔率（－）

Ｓ：リード線の断面積（mm^2 ）

Ｌ：リード線の長さ（ｍｍ）

の関係で表される。

【０１００】

このとき、第１室６０の酸素分圧と基準ガス導入空間５４の酸素分圧との差によって発生する酸素濃淡電池起電力Ｖ１と、第２室６２の酸素分圧と基準ガス導入空間５４の酸素分圧との差によって発生する酸素濃淡電池起電力Ｖ２との関係をみた場合、図６に示すように、$(1/R) \leqq 6.0 \times 10^{-6}$ の領域において前記起電力Ｖ１及びＶ２の関係が理想状態に近づくことを見出した。この思想に基づいて、気孔率をＳ／Ｌのファクターで適宜

選択すれば、第１及び第２の拡散律速部５６及び５８以外からのO_2　の侵入を測定に影響しない所定の値に制御できることがわかる。また、基板とリード線の焼成の際の収縮率、当該ガスセンサ５０Ａの形状等を考慮すると、気孔率は１０％以下が好ましい。即ち、リード線の長さに対する幅、厚みの設計自由度が大きくなる。気孔率が５％以下になれば、更に設計の自由度が広がり、好ましい。

【０１０１】

また、リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄの絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６を緻密化することで、前記起電力Ｖ１及びＶ２の関係を更に理想状態に近づけることができる。

【０１０２】

なお、前記第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａは、被測定ガスに含まれる可燃性ガス、例えば、H_2　、ＣＯ、炭化水素等の量を高精度に測定するセンサに適用することもできる。

【０１０３】

この場合、前記第１の実施の形態において、第１室６０の内側ポンプ電極６４及び外側ポンプ電極６６間に、電圧計７８で測定される酸素濃淡電池起電力Ｖ１が、例えば９３０ｍＶとなるようにポンプ電圧Ｖｐ１をフィードバック制御系８０を通じて制御する。これにより、第１室６０内の酸素濃度が前記可燃性ガスを燃焼しない濃度に調整される。

【０１０４】

前記主ポンプセル６８にて酸素濃度が所定濃度に調整された被測定ガスは、第２の拡散律速部５８を介して第２室６２に導入される。第２室６２では、酸素分圧が酸素濃淡電池起電力で換算したとき、例えば４５０ｍＶとなるように直流電源８６の電圧が制御される。なお、第２室６２内には酸化物分解触媒を配置しないものとする。

【０１０５】

この状態で、前記第２室６２に導入された被測定ガス中の可燃性ガスは、検出電極８２に印加されたポンプ電圧Ｖｐ２によって外部から汲み込まれたO_2　と結合する。このとき、電流計８８に流れるポンプ電流Ｉｐ２を検出することで、前記可燃性ガスの量を測定することができる。

【０１０６】

次に、図７を参照しながら第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ｂについて説明する。なお、図１と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【０１０７】

この第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ｂは、図７に示すように、前記第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａ（図１参照）とほぼ同じ構成を有するが、測定用ポンプセル８４に代えて、測定用酸素分圧検出セル１３０が設けられている点で異なる。

【０１０８】

この測定用酸素分圧検出セル１３０は、第１の固体電解質層５２ｄの上面のうち、第２室６２を形づくる上面に形成された検出電極１３２と、前記第１の固体電解質層５２ｄの下面に形成された基準電極７４と、前記第１の固体電解質層５２ｄによって構成されている。

【０１０９】

この場合、測定用酸素分圧検出セル１３０における検出電極１３２と基準電極７４との間に、検出電極１３２の周りの雰囲気と基準電極７４の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃淡電池起電力）Ｖ２が発生することとなる。

【０１１０】

従って、前記検出電極１３２及び基準電極７４間に発生する起電力（電圧）Ｖ２を電圧計１３４にて測定することにより、検出電極１３２の周りの雰囲気の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分（ＮＯｘ）の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値Ｖ２として検出される。

【０１１１】

この第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ｂの検出原理を説明すると、まず、外部空間のＮＯ濃度が０ｐｐｍのとき、第１室６０内の雰囲気中の酸素分圧が１．３×１０$^{-7}$ａｔｍ、即ち、起電力Ｖ１＝約３００ｍＶに保たれるように、主ポンプセル６８におけるポンプ電圧Ｖｐ１を制御する。

【０１１２】

次に、補助ポンプセル９２に印加される設定電圧Ｖｐ３を４６０ｍＶに設定する。補助ポンプセル９２の作用により、第２室６２内の酸素分圧は、６．１×１０$^{-11}$ ａｔｍに制御され、その結果、前記測定用酸素分圧検出セル１３０における検出電極１３２と基準電極７４との間の起電力Ｖ２は約４６０ｍＶとなる。

【０１１３】

この場合、第２室６２内の酸素分圧が６．１×１０$^{-11}$ ａｔｍであっても、第１室６０内の酸素分圧が１．３×１０$^{-7}$ａｔｍであるため、可燃ガス成分は第１室６０内で酸化され、ＮＯｘ感度に影響しない。

【０１１４】

そして、外部空間のＮＯｘ濃度が徐々に増加すると、前記検出電極１３２も上述した測定用ポンプセル８４（図１参照）における検出電極８２と同様に、ＮＯｘ還元触媒として機能することから、前記検出電極１３２では、ＮＯｘの還元又は分解反応が引き起こされ、該検出電極１３２の周りの雰囲気中の酸素濃度が上がり、これによって、検出電極１３２と基準電極７４間に発生する起電力Ｖ２が徐々に低下することとなる。そして、この起電力Ｖ２の低下の度合いが、ＮＯ濃度を表すことになる。つまり、前記検出電極１３２と基準電極７４と第１の固体電解質層５２ｄとから構成される測定用酸素分圧検出セル１３０から出力される起電力Ｖ２が、被測定ガス中のＮＯ濃度を表すことになる。

【０１１５】

この第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ｂにおいても、各リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄに被覆される絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６のコネクタ電極側端部をそれぞれ対応するスルーホール１０４ａ、１０４ｃ、１１６ａ及び１１８ｄから所定距離離すようにし、更に、少なくとも補助ポンプ電極９０と検出電極８２に通じるリード線１０２ｃ及び１１２ａを緻密化するようにしたので、外部からの酸素の侵入を良好に阻止することができ、前記測定用酸素分圧検出セル１３０にて酸化物の量を高精度に測定することができる。

【０１１６】

ここで、２つの実験例（便宜的に第２及び第３の実験例と記す）を示す。これらの実験例においても、前記第１の実験例にて使用した第１のサンプル（比較例）、第２のサンプル（第１実施例）及び第３のサンプル（第２実施例）と同じサンプルを作製して行った。

【０１１７】

まず、第２の実験例は、前記比較例、第１実施例及び第２実施例において、制御用酸素分圧検出セル７６の内側ポンプ電極６４及び基準電極７４間に発生する酸素濃淡電池起電力Ｖ１と、そのときの第２室６２内における測定用酸素分圧検出セル１３０の検出電極１３２及び基準電極７４間に発生する酸素濃淡電池起電力Ｖ２との関係をみたものである。この第２の実験例の実験結果を図８に示す。

【０１１８】

この図８において、▲で示す特性が比較例の実験結果を示し、◆で示す特性が第１実施例の実験結果を示し、●で示す特性が第２実施例の実験結果を示す。この図８の実験結果から、リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄを緻密化することで、測定空間である第２室６２の酸素分圧を理想値（＝酸素濃度調整空間である第１室６０の制御値）に近づけることができ、高精度に酸化物を測定することができることがわかる。

【０１１９】

また、この第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ｂにおいても、物質に対するO_2 の侵入し易さを１／Ｒとしたとき、図６に示すように、（１／Ｒ）≦６．０×１０$^{-6}$となる範囲で、第１室６０の酸素濃淡電池起電力Ｖ１と第２室６２の酸素濃淡電池起電力Ｖ２

との差が±３０％以内となる良好な関係となることが見出された。従って、この第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ｂにおいても、気孔率ρを、Ｓ／Ｌのファクター、基板と絶縁層の焼成の際の収縮率並びに当該ガスセンサ５０Ｂの形状等を考慮して適宜選択することにより、１０％以下とすると好適であることが見出された。

【０１２０】

第３の実験例は、前記比較例と第２実施例を用意し、基本ガス成分が$NO-O_2-H_2O-N_2$系である被測定ガス中のＮＯ濃度を０～１０００ｐｐｍに変化させたときに測定用酸素分圧検出セル１３０において発生する起電力Ｖ２の変化をみたものである。

【０１２１】

なお、この第３の実験例においては、主ポンプセル６８のポンプ電圧Ｖｐ１（起電力Ｖ１と等価）を３００ｍＶ、補助ポンプセル１４２の補助ポンプ電圧Ｖｐ３を４６０ｍＶとしている。

【０１２２】

この実験例の実験結果を図９に示す。この図９において、実線で示す特性（●で表す）が第２実施例の実験結果を示し、破線で示す特性（◆で表す）が比較例の実験結果を示す。

【０１２３】

この図９の実験結果から明らかなように、第２実施例の場合、リード線１０２ａ、１０２ｃ、１１２ａ及び１１２ｄに加えて絶縁層１０６、１０８、１２４及び１２６をも緻密化するようにしているため、ＮＯ濃度＝０ｐｐｍのときの起電力Ｖ２を比較例の場合よりも高い値、具体的には、理想状態での値である補助ポンプ電圧値Ｖｐ３とほぼ同じにすることができ、低濃度での感度（起電力Ｖ２の減少度合い）を高くすることができる。

【０１２４】

これにより、被測定ガス中にＮＯ成分を含めた場合において、そのＮＯ量に応じた起電力Ｖ２が、測定用酸素分圧検出セル１３０を構成する検出電極１３２と基準電極７４との間に発生し、この起電力Ｖ２を検出することによって、正確なＮＯ量を求めることができる。

【０１２５】

また、この第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ｂにおいても、前記第１の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａと同様に、被測定ガスに含まれる可燃ガス、例えば、ＣＯ、炭化水素等の量を高精度に測定するセンサにも適用することができる。

【０１２６】

上述した第１及び第２の実施の形態に係るガスセンサ５０Ａ及び５０Ｂでは、第１室６０に対して第２室６２が１つだけ連結された場合について説明したが、前記第１室６０に対して前記第２室６２を複数連結し、種類の異なる複数の酸化物を同時に測定するように構成することもできる。

【０１２７】

例えば、第２室６２に対して、拡散律速部を介して前記第２室６２と同一構成からなる第３室を直列に連結して設け、前記第２室６２に例えば測定用ポンプセルが設けられた場合に、その検出電極８２に印加されるポンプ電圧Ｖｐ２と異なるポンプ電圧を前記第３室の検出電極に印加することにより、第２室６２とは種類の異なる酸化物の測定を行うことができる。これは、第２室６２に前記測定用ポンプセルに代えて測定用酸素分圧検出セルを設けた場合も同様である。

【０１２８】

また、前記第２室や第３室にて測定される酸化物としては、例えば、ＮＯ、NO_2、CO_2、H_2O、SO_2等を掲げることができる。また、前記第３室は、前記第２室に対して並列に連結することもできる。

【０１２９】

なお、この発明に係るガスセンサは、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【０１３０】

【発明の効果】
本発明のガスセンサによれば、少なくとも被測定ガスに曝される測定ポンプ手段あるいは濃度検出手段の内側検出電極に接続されるリード線を緻密化するようにしたので、前記リード線を介して外部から無用な酸素が室内に侵入することが防止される。これにより、測定対象物である所定ガス成分から得られる酸素に基づいて前記所定ガス成分の量を極めて高精度に測定することができる。
【０１３１】
なお、前記リード線の周りに形成される絶縁層を緻密化することで、無用な酸素の侵入を一層好適に阻止することができる。また、本発明では、被測定ガスに含まれる可燃性ガスの量を高精度に測定することもできる。
【図面の簡単な説明】
【図１】第１の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。
【図２】第１の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す分解斜視図である。
【図３】図２におけるＡ－Ａ線上の平面図である。
【図４】図２におけるＢ－Ｂ線上の平面図である。
【図５】第１の実験例の実験結果を示すもので、被測定ガスに含まれるＮＯの濃度と、測定用ポンプセルに流れるポンプ電流Ｉｐ２との関係を示す特性図である。
【図６】絶縁材料の気孔率に対する物質の酸素の侵入し易さを表す関係説明図である。
【図７】第２の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。
【図８】第２の実験例の実験結果を示すもので、制御用酸素分圧検出セルにて発生する酸素濃淡電池起電力Ｖ１と、測定用酸素分圧検出セルにて発生する酸素濃淡電池起電力Ｖ２との関係を示す特性図である。
【図９】第２の実験例の実験結果を示すもので、ＮＯ濃度の変化に対する測定用酸素分圧検出セルにて発生する起電力の変化を比較例と共に示す特性図である。
【図１０】従来技術に係るガス分析装置の断面構成図である。
【図１１】従来技術に係るガス分析装置における電極リード線及び絶縁層の形成形態を示す説明図である。
【符号の説明】
５０Ａ、５０Ｂ…ガスセンサ
５４…基準ガス導入空間
５６…第１の拡散律速部
５８…第２の拡散律速部
６０…第１室
６２…第２室
６４…内側ポンプ電極
６６…外側ポンプ電極
６８…主ポンプセル
７０…可変電源
７４…基準電極
７６…制御用酸素分圧検出セル
８２、１３２…検出電極
８４…測定用ポンプセル
９０…補助ポンプ電極
９２…補助ポンプセル
１００ａ～１００ｃ…コネクタ電極
１０２ａ～１０２ｃ、１１２ａ、１１２ｄ…リード線
１０４ａ～１０４ｃ、１１６ａ、１１８ｄ…スルーホール
１０６、１０８、１２４、１２６…絶縁層
１１０ａ～１１０ｄ…コネクタ電極
１３０…測定用酸素分圧検出セル

【図１】

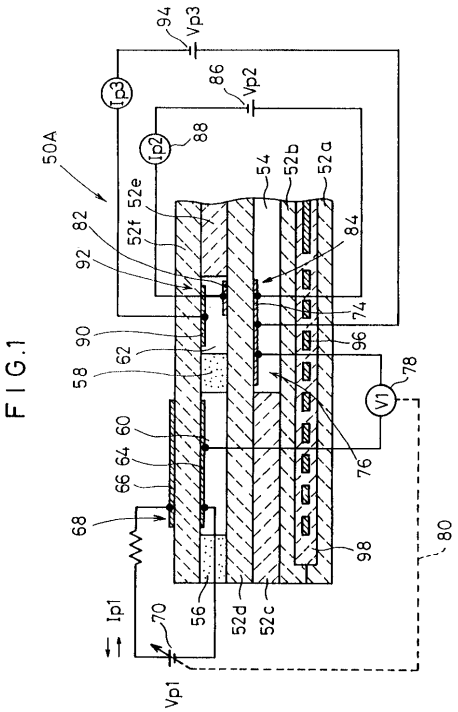


FIG.1
94
Vp3
86
Vp2
88
Ip3
Ip2
50A
52e
52f
82
92
90
62
58
60
64
66
68
54
52b
52a
84
74
96
76
78
V1
98
80
Ip1
70
56
52d
52c
Vp1

【図２】

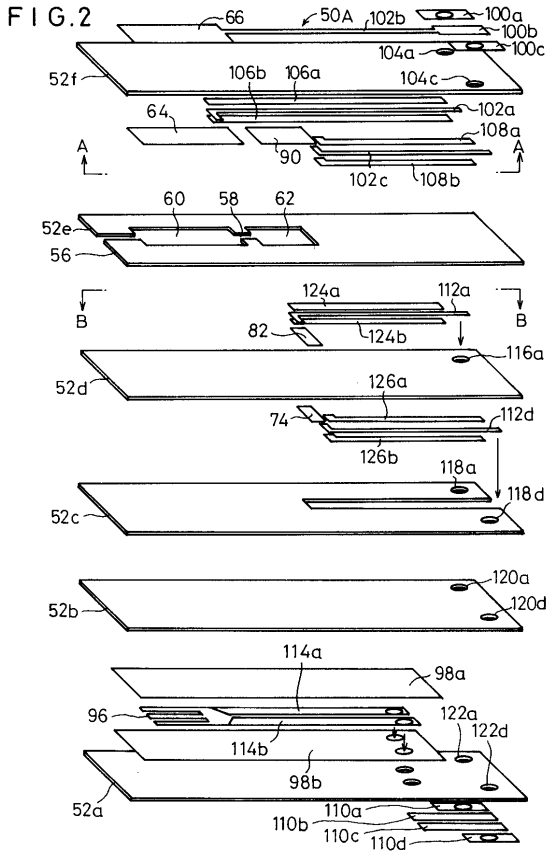


FIG.2
66
50A
102b
100a
100b
100c
104a
52f
106b
106a
104c
64
102a
108a
90
102c
108b
A
A
60
58
62
52e
56
B
B
124a
112a
82
124b
116a
52d
126a
74
112d
126b
118a
118d
52c
120a
52b
120d
114a
98a
96
122a
122d
114b
98b
52a
110a
110b
110c
110d

【図３】

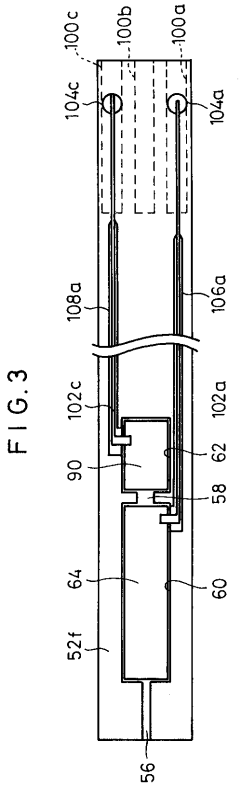


FIG.3
100c
100b
100a
104c
104a
108a
106a
102c
102a
90
62
58
64
60
52f
56

【図４】

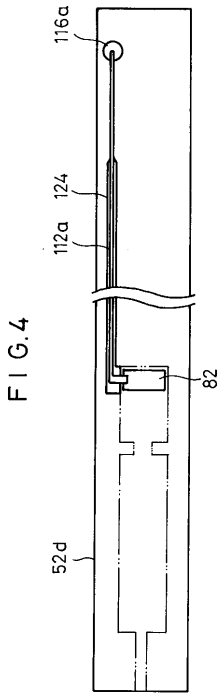
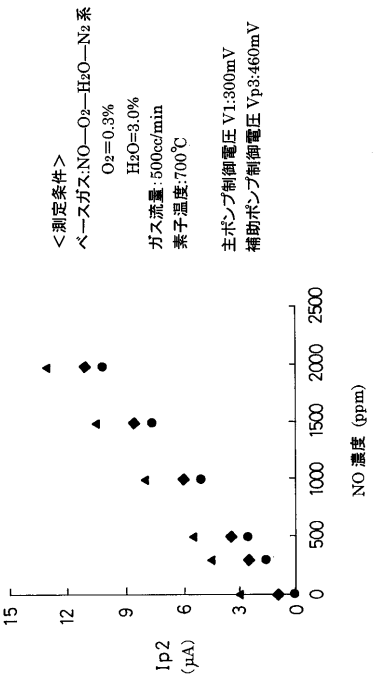


FIG.4
116a
124
112a
82
52d

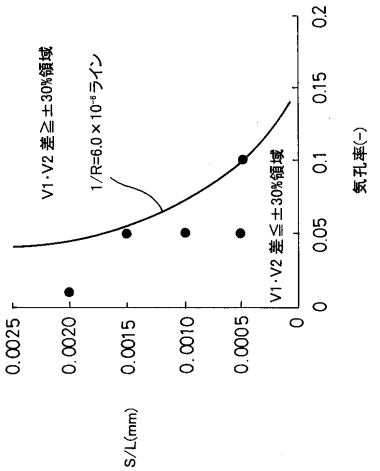
【図５】

FIG.5



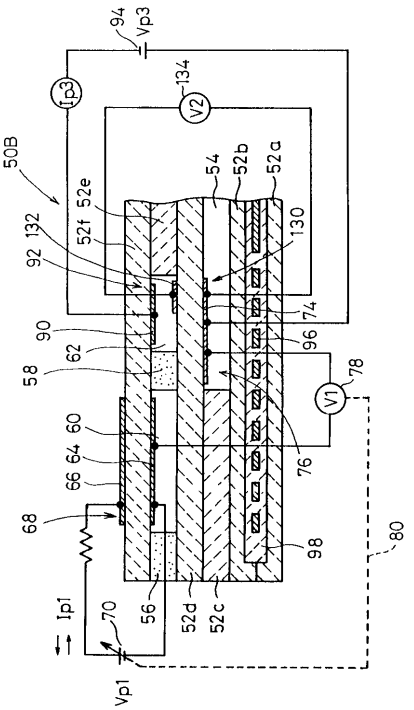
【図６】

FIG.6



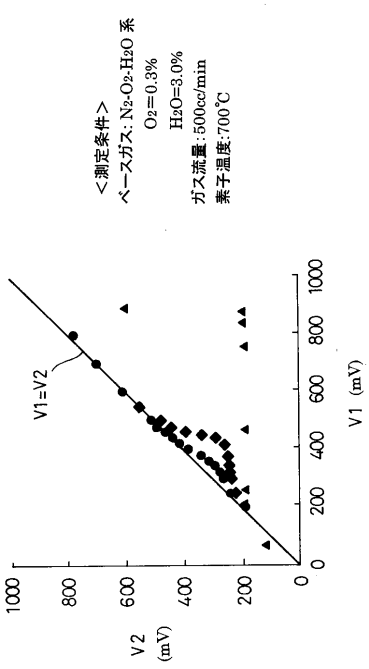
【図７】

FIG.7



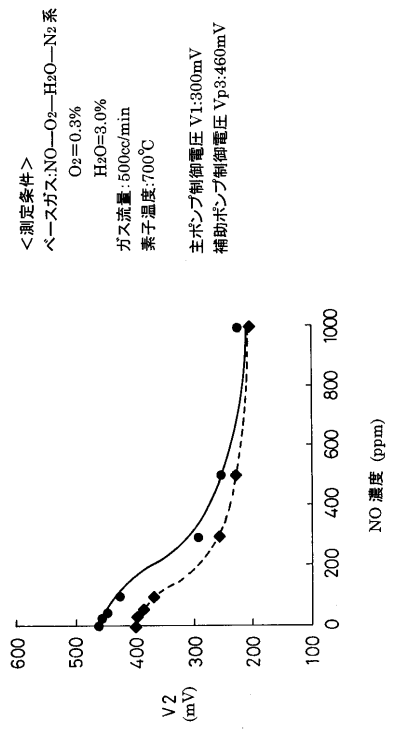
【図８】

FIG.8



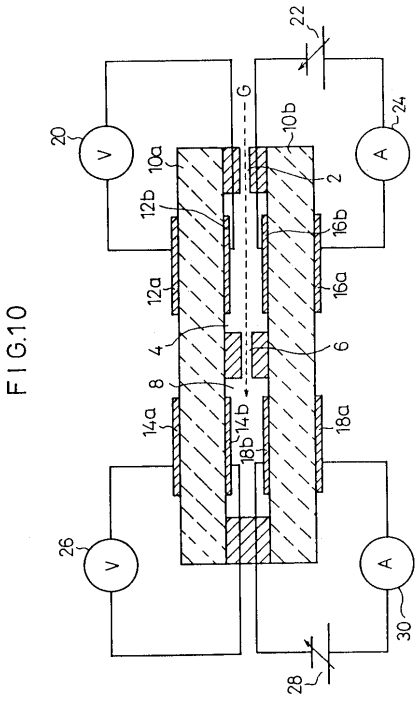
【図９】

FIG.9



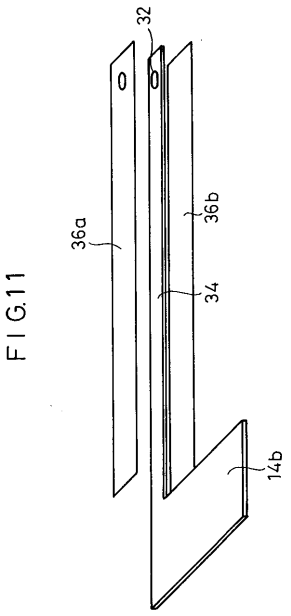
【図１０】

FIG.10



【図１１】

FIG.11



フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０８－２７１４７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G01N 27/416