

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6078421号  
(P6078421)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.CI.

GO 1 N 27/416 (2006.01)

F 1

GO 1 N 27/416 331

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-114712 (P2013-114712)  
 (22) 出願日 平成25年5月30日 (2013.5.30)  
 (65) 公開番号 特開2014-235003 (P2014-235003A)  
 (43) 公開日 平成26年12月15日 (2014.12.15)  
 審査請求日 平成28年1月6日 (2016.1.6)

(73) 特許権者 000190688  
 新光電気工業株式会社  
 長野県長野市小島田町80番地  
 (74) 代理人 100107766  
 弁理士 伊東 忠重  
 (74) 代理人 100070150  
 弁理士 伊東 忠彦  
 (72) 発明者 片山 隆平  
 長野県長野市小島田町80番地 新光電気  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 菅沼 茂明  
 長野県長野市小島田町80番地 新光電気  
 工業株式会社内

審査官 横本 研太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 SO<sub>x</sub>ガスセンサ、 SO<sub>x</sub>ガス濃度の検出方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

被検知ガス中に含まれる SO<sub>x</sub>ガスを還元するガス還元室と、  
 前記ガス還元室で還元された SO<sub>x</sub>ガスを酸化すると共に、前記ガス還元室で還元された SO<sub>x</sub>ガスの濃度を測定するガス検知室と、  
 前記ガス還元室の壁の一部を構成する第一固体電解質体と、  
 前記ガス還元室と、前記ガス検知室との間に配置され、前記ガス還元室と、前記ガス検知室とを分ける連通部と、  
 前記ガス検知室の壁の一部を構成する第二固体電解質体と、を有し、  
 前記第一固体電解質体には、  
 前記被検知ガスを、前記ガス還元室に導入する第一ガス導入孔と、  
 前記第一ガス導入孔に配置され、酸化触媒を含み、被検知ガス中に含まれる SO<sub>x</sub>ガス以外の雑ガスを酸化する酸化手段と、  
 前記第一固体電解質体上に設けられた、第一電極と、第二電極とを含み、前記酸化手段により酸化された後の前記被検知ガス中に含まれる SO<sub>x</sub>ガスを、前記ガス還元室において還元する、還元機構とが設けられ、  
 前記連通部には、  
 前記ガス還元室から、前記ガス検知室に、還元された SO<sub>x</sub>ガスを導入する第二ガス導入孔と、  
 前記第二ガス導入孔に配置された拡散抵抗体とが設けられ、

10

20

前記第二固体電解質体には、

前記第二固体電解質体上に設けられた第三電極と、第四電極とを含み、前記ガス還元室において還元されたSO<sub>x</sub>ガスを、前記ガス検知室において酸化する酸化機構と、

前記第二固体電解質体上に設けられた測定用電極を含み、前記ガス還元室から前記ガス検知室に導入され、前記ガス検知室において酸化された、前記還元されたSO<sub>x</sub>ガスの濃度を測定する測定機構とが設けられているSO<sub>x</sub>ガスセンサ。

**【請求項2】**

前記第一固体電解質体は、酸素イオン伝導性の第一固体電解質体であり、

前記第一電極は、酸素イオン伝導性の前記第一固体電解質体の一方の表面上に配置されており、

10

前記第二電極は、酸素イオン伝導性の前記第一固体電解質体の、前記一方の表面と対向する他方の表面上であって、前記ガス還元室内に配置されており、

前記第二固体電解質体は、酸素イオン伝導性の第二固体電解質体であり、

前記第三電極は、酸素イオン伝導性の前記第二固体電解質体の一方の表面上であって、前記ガス検知室内に設けられており、

前記第四電極は、酸素イオン伝導性の前記第二固体電解質体の一方の表面と対向する他方の表面上に配置されており、

前記測定用電極は、酸素イオン伝導性の前記第二固体電解質体の一方の表面、または他方の表面上に、前記第三電極、または前記第四電極とは隔離して設けられており、

前記第一固体電解質体は、前記第一電極と、前記第二電極との間に電圧を印加した際に、前記ガス還元室の酸素を、酸素イオン伝導性の前記第一固体電解質体を通して前記ガス還元室の外に排出するように構成されており、

20

前記第二固体電解質体は、前記第三電極と、前記第四電極との間に、ポンプ電流を生じるよう電圧を印加した際に、酸素イオン導電性の前記第二固体電解質体を通して、前記ガス検知室の外部から、前記ガス検知室内に酸素イオンを供給するように構成されている請求項1に記載のSO<sub>x</sub>ガスセンサ。

**【請求項3】**

前記酸化手段は、ポーラス状のセラミックスと、前記ポーラス状のセラミックスの表面、及び内部に担持された酸化触媒とを含有し、

前記酸化触媒は、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウムを含む群から選択された1種以上を含有する金属、合金、酸化物から選択された1以上の物質である請求項1または2に記載のSO<sub>x</sub>ガスセンサ。

30

**【請求項4】**

前記第一ガス導入孔は、前記第一固体電解質体を貫通する円筒形の開口部であり、

前記第二ガス導入孔は、前記連通部を貫通する円筒形の開口部であり、

前記拡散抵抗体は、前記第二ガス導入孔内に配置されている、請求項1乃至3のいずれか一項に記載のSO<sub>x</sub>ガスセンサ。

**【請求項5】**

前記連通部には、前記第二ガス導入孔が複数設けられており、前記拡散抵抗体は、それぞれの前記第二ガス導入孔内に配置されている、請求項1乃至4のいずれか一項に記載のSO<sub>x</sub>ガスセンサ。

40

**【請求項6】**

円柱形状を有する請求項1乃至5のいずれか一項に記載のSO<sub>x</sub>ガスセンサ。

**【請求項7】**

酸素イオン導電性の前記第二固体電解質体が、イットリア安定化ジルコニアにより構成されている請求項1乃至6のいずれか一項に記載のSO<sub>x</sub>ガスセンサ。

**【請求項8】**

被検知ガス中に含まれるSO<sub>x</sub>ガス以外の雑ガスを酸化する酸化工程と、

ガス還元室内に前記酸化工程後の被検知ガスを供給する第一供給工程と、

前記ガス還元室内の酸素を前記ガス還元室の外に排気し、前記ガス還元室の被検知ガ

50

ス中の  $SO_x$  ガスを還元処理する還元工程と、

前記還元工程後の被検知ガスを、前記ガス還元室から、ガス検知室に供給する第二供給工程と、

前記ガス検知室の壁の一部を構成する固体電解質体を通して前記ガス検知室内に酸素イオンを供給し、前記ガス検知室内で、前記被検知ガス中の  $SO_2$  を  $SO_3$  に酸化すると共に、前記固体電解質体に流れる電流値の変化、または前記固体電解質体の抵抗値の変化を測定する測定工程と、を有する  $SO_x$  ガス濃度の検出方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、 $SO_x$  ガスセンサ、 $SO_x$  ガス濃度の検出方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体電解質材料を用いた  $SO_x$  ガスセンサが従来から検討されてきた。

【0003】

例えは特許文献 1 には、固体電解質材料によって形成した基材上に硫酸塩による副電極を設けた  $SO_x$  ガス検知用のガスセンサであって、副電極に用いる硫酸塩として硫酸銀を含む硫酸塩の混合体を使用し、副電極の表面に銀を含む金属電極を設け、金属電極の表面を白金膜により被覆したガスセンサが開示されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 7 - 103937 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に開示されたガスセンサにおいては、副電極に使用している硫酸銀は分解し易く、ガスセンサの作動温度である 600 においては徐々に熱分解を生じ、熱的安定性の点で問題があった。また、 $SO_x$  ガスセンサは燃焼排ガス中の成分を測定する用途で特によく用いられているが、燃焼排ガス中には様々な副成分が含まれてあり、副成分により硫酸銀が被毒するなど化学的な安定性の点でも問題があった。

30

【0006】

本発明は、上記従来技術の問題に鑑み、熱的、化学的安定性に優れた  $SO_x$  ガスセンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため本発明は、

被検知ガス中に含まれる  $SO_x$  ガスを還元するガス還元室と、

前記ガス還元室で還元された  $SO_x$  ガスを酸化すると共に、前記ガス還元室で還元された  $SO_x$  ガスの濃度を測定するガス検知室と、

40

前記ガス還元室の壁の一部を構成する第一固体電解質体と、

前記ガス還元室と、前記ガス検知室との間に配置され、前記ガス還元室と、前記ガス検知室とを分ける連通部と、

前記ガス検知室の壁の一部を構成する第二固体電解質体と、を有し、

前記第一固体電解質体には、

前記被検知ガスを、前記ガス還元室に導入する第一ガス導入孔と、

前記第一ガス導入孔に配置され、酸化触媒を含み、被検知ガス中に含まれる  $SO_x$  ガス以外の雑ガスを酸化する酸化手段と、

前記第一固体電解質体上に設けられた、第一電極と、第二電極とを含み、前記酸化手段により酸化された後の前記被検知ガス中に含まれる  $SO_x$  ガスを、前記ガス還元室におい

50

て還元する、還元機構とが設けられ、

前記連通部には、

前記ガス還元室から、前記ガス検知室に、還元された  $SO_x$  ガスを導入する第二ガス導入孔と、

前記第二ガス導入孔に配置された拡散抵抗体とが設けられ、

前記第二固体電解質体には、

前記第二固体電解質体上に設けられた第三電極と、第四電極とを含み、前記ガス還元室において還元された  $SO_x$  ガスを、前記ガス検知室において酸化する酸化機構と、

前記第二固体電解質体上に設けられた測定用電極を含み、前記ガス還元室から前記ガス検知室に導入され、前記ガス検知室において酸化された、前記還元された  $SO_x$  ガスの濃度を測定する測定機構とが設けられている  $SO_x$  ガスセンサを提供する。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、熱的、化学的安定性に優れた  $SO_x$  ガスセンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の実施形態に係る  $SO_x$  ガスセンサの説明図。

【発明を実施するための形態】

【0010】

20

以下に、発明を実施するための形態について図面を用いて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0011】

本実施形態の  $SO_x$  ガスセンサの構成例について説明する。

【0012】

本実施形態の  $SO_x$  ガスセンサは、ガス還元室と、ガス検知室と、連通部と、を有している。また、被検知ガス中に含まれる  $SO_x$  ガス以外の雑ガスを酸化する酸化手段を備えている。

【0013】

ガス還元室は、被検知ガス導入孔を有する第一固体電解質基板と、第一固体電解質基板と接合され、中央に開口部を有する第一壁部と、により区画され、  $SO_x$  ガスを還元処理する。

30

【0014】

ガス検知室は、ガス還元室により還元された  $SO_x$  ガスを測定する測定手段を備えた第二固体電解質基板と、第二固体電解質基板と接合され、中央に開口部を有する第二壁部と、により区画されている。

【0015】

連通部は、ガス還元室と、ガス検知室との間に配置され、第一壁部及び第二壁部と接合され、ガス還元室からガス検知室への被検知ガスの流路となる拡散抵抗体を備えている。

【0016】

40

本実施形態の  $SO_x$  ガスセンサの具体的な構成例について図面を用いて説明する。

【0017】

図1(a)は、本実施形態の  $SO_x$  ガスセンサの断面図を示している。図1(b)は、本実施形態の  $SO_x$  ガスセンサの上面図であり、図1(a)中矢印Aで示した方向にみた場合の図を示している。

【0018】

本実施形態の  $SO_x$  ガスセンサ10は、図1(a)に示したように、ガス還元室11、連通部13、及び、連通部13を介してガス還元室11と連通するガス検知室12を備えている。言い換えれば、連通部13の両面には、被検知ガスが導入されるガス還元室11と  $SO_x$  ガスを検出するためのガス検知室12が配設されている。

50

## 【0019】

ガス還元室11は、連通部13の第1面13aに、中央部が開口された第一壁部114と、第一壁部114に接合された第一固体電解質基板113により区画されている。

## 【0020】

第一固体電解質基板113は、第一固体電解質体1132と、上部電極1133及び下部電極1131を有している。また、第一固体電解質基板113には、被検知ガス導入孔111を形成することができる。上部電極1133及び下部電極1131は、酸素イオン伝導性の第一固体電解質体1132の両面に配置することができる。

## 【0021】

被検知ガス導入孔111は、ガス還元室11に被検知ガスを導入するための開口部であり、ガス還元室11内に被検知ガスを供給できるものであれば、その形状やサイズは特に限定されるものではない。

10

## 【0022】

例えば、被検知ガス導入孔111は、第一固体電解質基板113の中心（中心部）において、第一固体電解質基板113を貫通する円筒形の開口部として構成することができる。被検知ガス導入孔111の数は1つであってもよいが複数設けることもできる。

## 【0023】

具体的には例えば、 $\text{SO}_x$ ガスセンサが円柱形状を有している場合、図1（b）に示すように、その中心軸上に第一固体電解質基板113を貫通する円筒形の開口部を形成することができる。被検知ガス導入孔111は図1に示した1つの開口部により構成される場合に限定されるものではなく、複数の開口部により構成することもできる。

20

## 【0024】

被検知ガス導入孔111には、被検知ガスを酸化する酸化手段112を設けることができる。本実施形態では後述するように、ガス検知室12内で被検知ガス内に含まれる $\text{SO}_2$ ガスを酸化することで $\text{SO}_2$ ガス（二酸化硫黄）の濃度を測定する。被検知ガス中に $\text{SO}_2$ 以外の水素や一酸化炭素等の雑ガスが含まれる場合、酸化手段112により該雑ガスを予め酸化して除去することで、ガス検知室12での雑ガスの影響を減少させることができる。酸化手段112の構成は特に限定されるものではないが、例えば、表面及びその内部に酸化触媒である白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウムから選択された1種以上を含有する金属、合金、酸化物から選択された1以上の物質が担持されたポーラス状のセラミックス体により構成することができる。

30

## 【0025】

酸素イオン伝導性の第一固体電解質体1132は、ガス還元室11内の酸素をガス還元室11の外に排気することができる。酸素イオン伝導性の第一固体電解質体1132としては、例えば、イットリア安定化ジルコニア、カルシア安定化ジルコニア、サマリウムドープセリア等を用いることができる。好ましくは、酸素イオン伝導性能及び機械的強度の高さから、イットリア安定化ジルコニアを用いることができる。

## 【0026】

また、酸素イオン伝導性の第一固体電解質体1132の上側面（上面）に上部電極1133を、酸素イオン伝導性の第一固体電解質体1132の下側面（下面）に下部電極1131を、それぞれ設けることができる。下部電極1131は、第一壁部114の開口部内に設けられている。上部電極1133及び下部電極1131としては、電圧を印加した際に酸素をイオン化できる金属により構成されていることが好ましい。

40

## 【0027】

上部電極1133及び下部電極1131は例えば、白金、パラジウム、イリジウムから選択された1種以上の金属により構成されていることが好ましい。

## 【0028】

ガス還元室11では、上部電極1133と下部電極1131とを電源14に接続し、電圧を印加することにより、ガス還元室11内の酸素を酸素イオン伝導性の第一固体電解質体1132を通してガス還元室11の外に排出させる。そして、 $\text{SO}_x$ を還元処理する。

50

具体的には、以下に示す式1の反応により $\text{SO}_x$ ガス中に含まれる $\text{SO}_3$ を $\text{SO}_2$ に還元することができる。

【0029】



$\text{SO}_2$ や $\text{SO}_3$ を含む $\text{SO}_x$ ガスは、雰囲気中の酸素分圧が低下すると $\text{SO}_2$ 側へ平衡が傾く。すなわち、 $\text{SO}_3$ は、低酸素な雰囲気において還元されやすくなる。そのため、上記のように第一固体電解質基板113を用いて、ガス還元室11内の酸素を除去して、 $\text{SO}_3$ ガスを選択的に $\text{SO}_2$ へと還元することができる。

【0030】

上部電極1133、下部電極1131の形状については、特に限定されるものではないが、例えば、図1(a)、(b)に示したように、 $\text{SO}_x$ ガスセンサが円柱形状を有している場合、上部電極1133、下部電極1131もこれにあわせて円板形状をすることが好ましい。この場合、図1(b)に示したように、被検知ガスの導入孔111の位置、大きさにあわせて上部電極1133、下部電極1131にも開口部を形成することができる。例えば図1(b)に示したように上部電極1133、下部電極1131、被検知ガス導入孔111を同心円状に配置することもできる。

【0031】

次に、連通部13の構成について説明する。

【0032】

図1(a)に示すように、連通部13は、基板1331と、基板1331を貫通するように設けられた貫通孔1332と、貫通孔1332内に設けられた拡散抵抗体131を備えている。

【0033】

連通部13は、ガス還元室11とガス検知室12との間に位置しており、両室間の気体(ガス)の移動を規制するように配設されている。

【0034】

ガス還元室11での還元により生成した $\text{SO}_2$ ガスは、流路となる拡散抵抗体131を通してガス検知室12へ流れ込む。

【0035】

拡散抵抗体131の構成は特に限定されるものではないが、例えばポーラス状のセラミック体により構成することができる。この際、拡散抵抗体131は、酸化手段112の際とは異なり、酸化触媒の金属、合金、酸化物は含まない。

【0036】

拡散抵抗体131は例えば連通部13の中心(中心部)において、連通部13を貫通する円筒形の貫通孔内1332に配置することができる。

【0037】

図1(a)においては、1つの貫通孔1332に拡散抵抗体131を配置した例を例示しているが、係る形態に限定されるものではなく、連通部13に複数の貫通孔1332を形成し、該複数の貫通孔1332にそれぞれ拡散抵抗体131を配置することもできる。すなわち、拡散抵抗体は複数設けることができる。このようにガス還元室11とガス検知室12との間に連通部13を設け、ガス還元室11とガス検知室12を離間させる。そして、連通部13の拡散抵抗体131を通して、両室内の気体の移動を規制することで精度よく被検知ガス中の $\text{SO}_x$ 濃度を検出することができる。

【0038】

次に、ガス検知室12の構成について説明する。

【0039】

図1(a)に示したように、ガス検知室12は、連通部13の第2面13bに、中央に開口部を有する第二壁部123と、第二壁部123に接合された第二固体電解質基板121により区画されている。

【0040】

10

20

30

40

50

第二固体電解質基板 121 は、第二固体電解質体 1213 と、上部電極（検知電極）1214 と、下部電極 1211 と、測定用電極 1212 と、を有している。第二固体電解質体 1213 に、上部電極（検知電極）1214、下部電極 1211、測定用電極 1212 を配置することにより  $\text{SO}_x$  ガスを測定する測定手段を構成することができる。

【0041】

第二固体電解質体 1213 は、酸素イオンをガス検知室 12 内に供給し、ポンプ電流を生じさせる酸素イオン伝導性の固体電解質である。そして、酸素イオン伝導性の第二固体電解質体 1213 の両面に上部電極（検知電極）1214 及び下部電極 1211 及び測定用電極 1212 を配置することができる。

【0042】

上部電極 1214 と下部電極 1211 は、電源（電圧印加手段）15 に接続され、電圧が印加される。また、上部電極 1214 と測定用電極 1212 は、電流計（抵抗測定手段）16 に接続され、後述する反応により生じる第二固体電解質体 1213 の抵抗値の変化（電流値の変化）を検出する。

【0043】

この場合、酸素イオン伝導性の第二固体電解質体 1213 は特に限定されるものではないが、例えばイットリア安定化ジルコニア、カルシア安定化ジルコニア、サマリウムドープセリア等を好ましく用いることができる。中でも酸素イオン伝導性及び機械強度の高さから、イットリア安定化ジルコニアにより構成されていることが好ましい。

【0044】

酸素イオン伝導性の第二固体電解質体 1213 を設ける部分は特に限定されるものではないが、第二固体電解質体 1213 には上部電極 1214、下部電極 1211 及び測定用電極 1212 等が設けられるため、各々の電極等を設置しやすい場所に設けることが好ましい。また、第二固体電解質体 1213 は、酸素イオンをガス検知室 12 内に供給するため、 $\text{SO}_x$  ガスセンサ 10 の外部に面していることが好ましい。例えば図 1 (a) のようにガス検知室 12 の上面側にガス還元室 11 が積層された構造を有する場合、連通部 13 を中心に上下対称な位置になるように酸素イオン伝導性の固体電解質体 1132、1213 が設けられていることが好ましい。

【0045】

また、上部電極 1214 及び下部電極 1211 の構成は特に限定されるものではないが、少なくとも下部電極 1211 については、電圧を印加した際に酸素をイオン化することができる金属により構成されていることが好ましい。例えば白金、パラジウム、イリジウムから選択される 1 種以上の金属により構成されていることが好ましい。

【0046】

上部電極（検知電極）1214 は、ガス検知室 12 内においては、被検知ガス中に含まれる  $\text{SO}_2$  ガスを酸化する反応を行うことから、 $\text{SO}_2$  ガスの酸化反応を促進する酸化触媒により構成することができる。酸化触媒としては  $\text{SO}_2$  の酸化反応を促進する触媒であればよく特に限定されるものではないが、例えば白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、イリジウムから選択された 1 種以上を含有する金属、合金、酸化物から選択された 1 以上の物質を含むことが好ましい。

【0047】

そして、上部電極 1214 と下部電極 1211 とに接続された電源 15 により両電極間に電圧を印加することにより、下部電極 1211 部分では、以下の式 2 に示した反応により  $\text{SO}_x$  ガスセンサ外部の雰囲気中の酸素がイオン化される。この場合、上部電極 1214 と下部電極 1211 との間に印加する電圧の大きさは特に限定されるものではなく、以下の式 2 の反応が進行する程度の電圧を印加すればよい。

【0048】



イオン化した酸素イオンは酸素イオン伝導性の第二固体電解質体 1213 を通り、ガス検知室 12 内に供給され、ガス検知室 12 内では、以下の式 3 に示した反応により、ガス

10

20

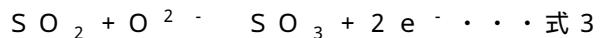
30

40

50

検知室 12 に供給された被検知ガス中の  $\text{SO}_2$  を酸化して  $\text{SO}_3$  となる。

【0049】



そして、下部電極 1211 から、上部電極 1214 へと酸素イオンがポンピングされることにより、第二固体電解質体 1213 内にポンプ電流が生じる。そして、ポンプ電流の総量はガス検知室 12 内の二酸化硫黄濃度に対応することから、係るポンプ電流または、ポンプ電流が流れることにより生じる第二固体電解質体 1213 の抵抗値の変化（電流値の変化）を電流計 16 によって検出することにより、被検知ガス内の  $\text{SO}_x$  ガス濃度を評価することができる。例えば図 1 (a) に示すように、第二固体電解質体 1213 内にポンプ電流が生じた際、下部電極 1211 と上部電極 1214 との間に発生する電流値の変化または抵抗値の変化を電流計 16 等を用いて測定する測定手段を設置することができる。係る測定手段により、第二固体電解質体 1213 を流れる電流値の変化または第二固体電解質体 1213 の抵抗値の変化を測定し、測定結果から被検知ガス内の  $\text{SO}_x$  ガス濃度を評価することができる。10

【0050】

なお、第二固体電解質体 1213 の電流値の変化または抵抗値の変化を測定する電流計 16 等の測定手段を電極に接続する際、図 1 (a) に示すように、上部電極 1214 は、電源 15 と共有し、下部電極 1211 とは離間した測定用電極 1212 を別途設ける構成とすることができる。または電圧を印加するための下部電極 1211 を電源 15 と共有し、測定手段用の上部電極を電源 15 の上部電極 1214 とは離間して別途設ける構成とすることもできる。20

【0051】

この際、式 3 の反応を進行しやすくするため、ガス検知室 12 内に酸化触媒電極が備えられていることが好ましい。特に上部電極 1214 が上述のように、酸化触媒により構成されていることがより好ましい。上部電極 1214 が酸化触媒により構成されている場合、上部電極 1214 と下部電極 1211 との間に上記式 2 及び式 3 の反応が進行するためには必要な電圧を印加すればよい。

【0052】

以上、本実施形態の  $\text{SO}_x$  ガスセンサの構成について説明してきたが、本実施形態の  $\text{SO}_x$  ガスセンサの形状については特に限定されるものではなく、四角柱形状や、円柱形状等各種形状を取ることができる。特に加工の容易性等の観点から円柱形状を有していることが好ましい。30

【0053】

また、本実施形態の  $\text{SO}_x$  ガスセンサは例えばセラミックスにより構成することができる。具体的には、例えば図 1 (a) のガス還元室 11 の第一側壁 114 や、ガス検知室 12 の第二側壁 123 または連通部 13 を構成する基板 1331 は、各種セラミックスにより構成することができ、上述した酸素イオン伝導性の固体電解質体 1132、1213 の成形体と、それ以外の第一側壁 114、第二側壁 123 等のセラミックスの成形体と、を積層し、焼成することにより、本実施形態の  $\text{SO}_x$  ガスセンサを製造できる。この場合、第一固体電解質体 1132、第二固体電解質体 1213 と第一側壁 114、第二側壁 123 との間の熱膨張係数の差が小さいことが好ましい。このため、例えば第一側壁 114、第二側壁 123 についてはアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) や、イットリア安定化ジルコニア等により構成されていることが好ましい。なお、電極や配線に関しては、セラミックスを成形し、焼成する前に例えば金属ペーストを印刷することにより形成することができる。40

【0054】

電極 1131、1133、1211、1212、1214 の形状については特に限定されるものではない。例えば、 $\text{SO}_x$  ガスセンサが円柱形状を有している場合、まず、第一固体電解質体 1132 の中心、すなわち、該ガスセンサの中心軸上に被検知ガスの導入孔 111 を設けることができる。そして、被検知ガスの導入孔 111 と同心円状に、中心に開口部を有する円盤形状の上部電極 1133 を形成することができる。この場合、下部電50

極 1 1 3 1 についても同様の形状、配置とすることができます。

【 0 0 5 5 】

また、連通部 1 3 においては、基板 1 3 3 1 の中心、すなわち、該ガスセンサの中心軸上にガス還元室により生成した  $\text{SO}_2$  ガスをガス検知室 1 2 へ流動するための拡散抵抗体 1 3 1 を設けることができる。

【 0 0 5 6 】

また、ガス検知室 1 2 内に設けられた上部電極 1 2 1 4 の形状としては例えばガスセンサの形状にあわせて円盤形状とすることができます、下部電極 1 2 1 1 と、測定用電極 1 2 1 2 とが全体として円盤形状となるように形成することができる。この場合、下部電極 1 2 1 1 と測定用電極 1 2 1 2 とが電気的に絶縁されるように、両者の間にはスリットを設けることができる。

10

【 0 0 5 7 】

以上に説明した本実施形態の  $\text{SO}_x$  ガスセンサによれば、従来の  $\text{SO}_x$  ガスセンサに用いられていた硫酸銀を必要としないため、熱的、化学的安定性に優れた  $\text{SO}_x$  ガスセンサを提供することができる。

【 0 0 5 8 】

次に、本実施形態のガス検知方法について説明する。

【 0 0 5 9 】

本実施形態の  $\text{SO}_x$  ガス検知方法は、以下の工程により実施することができる。

【 0 0 6 0 】

例えます、被検知ガス中に含まれる  $\text{SO}_x$  ガス以外の雑ガスを酸化する酸化工程を有する。そして、ガス還元室 1 1 内に酸化工程後の被検知ガスを供給する工程と、ガス還元室 1 1 内の酸素をガス還元室 1 1 の外に排気し、ガス還元室 1 1 に供給された被検知ガス中の  $\text{SO}_x$  を還元処理する還元工程とを有している。そして、還元工程後の被検知ガスを連通部 1 3 の拡散抵抗体 1 3 1 を通してガス検知室 1 2 に供給する工程と、を有している。

20

【 0 0 6 1 】

そして、ガス検知室 1 2 を区画する第二固体電解質基板 1 2 1 により、ガス検知室 1 2 内に酸素イオンを供給する酸素イオン供給工程と、ガス検知室 1 2 内の被検知ガス中の  $\text{SO}_2$  を  $\text{SO}_3$  に酸化する  $\text{SO}_2$  酸化工程と、を有する。さらに、一連の酸素イオン供給工程及び  $\text{SO}_2$  酸化工程における前記第二固体電解質基板 1 2 1 を構成する第二固体電解質体 1 2 1 3 に流れる電流値、または抵抗値の変化を測定する工程と、を有する。

30

【 0 0 6 2 】

ガス還元室 1 1 内に被検知ガスを供給する工程においてガス還元室 1 1 内に被検知ガスを供給し、還元工程においてガス還元室 1 1 内の酸素をガス還元室 1 1 の外に排気することにより、被検知ガス中の  $\text{SO}_x$  を還元処理する。具体的には、上述した式 1 の反応により  $\text{SO}_x$  ガス中に含まれる  $\text{SO}_3$  を  $\text{SO}_2$  に還元する。この際、被検知ガス中に水素や一酸化炭素等の雑ガスが含まれる場合、上述の酸化工程において酸化手段 1 1 2 により該雑ガスを予め酸化して除去することができる。そのため、ガス還元室 1 1 内には、測定の目的である  $\text{SO}_x$  ガスを含む被検知ガスを選択的に供給することができる。

40

【 0 0 6 3 】

次いで、還元工程により生成された  $\text{SO}_2$  ガスを含む被検知ガスが連通部 1 3 の拡散抵抗体 1 3 1 を通して、ガス還元室 1 1 からガス検知室 1 2 に導入される。連通部 1 3 により、両室内の気体の移動を規制することで、精度良くガス中の  $\text{SO}_x$  濃度を検出することができる。

【 0 0 6 4 】

次いで、酸素イオン供給工程において、第二固体電解質基板 1 2 1 を構成する下部電極 1 2 1 1 に電圧を印加させて下部電極 1 2 1 1 側で酸素イオン（式 2 ）を生成する。そして、酸素イオン伝導性の第二固体電解質体 1 2 1 3 を通してガス検知室 1 2 内に酸素イオンが供給される。

50

## 【0065】

S O<sub>2</sub> 酸化工程において、酸素イオン供給工程によってガス検知室 1 2 内に供給された酸素イオンにより、ガス検知室 1 2 内の上部電極 1 2 1 4 側でガス検知室 1 2 内の被検知ガス、すなわち、ガス還元室 1 1 から拡散抵抗体 1 3 1 を通して供給された被検知ガス中の S O<sub>2</sub> を S O<sub>3</sub> に酸化する。

## 【0066】

さらに、一連の酸素イオン供給工程及び S O<sub>2</sub> 酸化工程における固体電解質体 1 2 1 3 に流れる電流値、または、抵抗値の変化を測定する工程において、固体電解質体 1 2 1 3 に流れる電流値または固体電解質体 1 2 1 3 の抵抗値の変化を測定する。これは、酸素イオン供給工程において、ガス検知室 1 2 内に酸素イオンを供給する際、固体電解質体 1 2 1 3 内にポンプ電流が生じる。そして、ポンプ電流の総量はガス検知室 1 2 内の二酸化硫黄濃度に対応することから、係るポンプ電流または、ポンプ電流が流れることにより生じる第二固体電解質体 1 2 1 3 の電流値の変化または抵抗値の変化を検出することにより、被検知ガス内の S O<sub>x</sub> ガス濃度を評価する。

10

## 【0067】

本実施形態のガス検知方法は例えば、上述した S O<sub>x</sub> ガスセンサを用いて好ましく実施することができ、その他の構成については例えば上述した S O<sub>x</sub> ガスセンサと同様にして行うことができる。

## 【符号の説明】

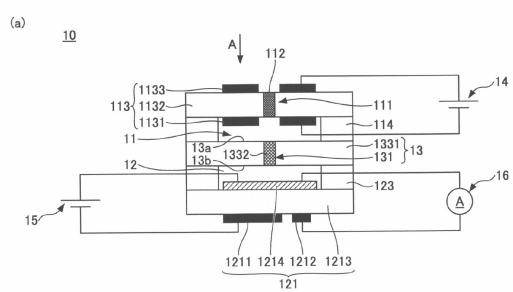
## 【0068】

20

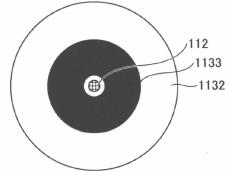
1 1	ガス還元室
1 1 1	被検知ガス導入孔
1 1 2	酸化手段
1 1 3	第一固体電解質基板
1 1 3 1、 1 2 1 1	下部電極
1 1 3 2	第一固体電解質体
1 1 3 3	上部電極
1 2	ガス検知室
1 2 1	第二固体電解質基板
1 2 1 2	測定用電極（下部電極）
1 2 1 3	第二固体電解質体
1 2 1 4	検知電極（上部電極）
1 3	連通部
1 3 1	拡散抵抗体
1 6	電流測定手段

30

## 【図1】

本発明の実施形態に係るSO<sub>x</sub>ガスセンサの説明図

(b)



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表平11-501395(JP,A)  
特表2003-528314(JP,A)  
特開2000-065789(JP,A)  
特開2001-281211(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N 27/26 - 27/49