

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-165966

(P2020-165966A)

(43) 公開日 令和2年10月8日(2020.10.8)

(51) Int.Cl.

GO 1 N 27/416 (2006.01)
GO 1 N 27/409 (2006.01)

F 1

GO1N 27/416 371G
GO1N 27/409 100

テーマコード（参考）

2 GOO4

(21) 出願番号 特願2020-45825 (P2020-45825)
(22) 出願日 令和2年3月16日 (2020.3.16)
(31) 優先権主張番号 特願2019-60604 (P2019-60604)
(32) 優先日 平成31年3月27日 (2019.3.27)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(71) 出願人 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 110000017
特許業務法人アイテック国際特許事務所

(72) 発明者 渡邊 悠介
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 岩井 志帆
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

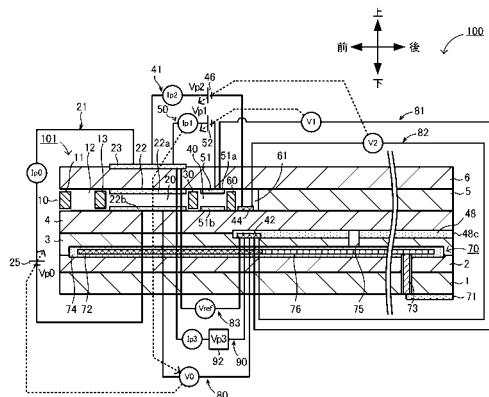
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ及びセンサ素子

(57) 【要約】

【課題】特定ガス濃度の検出精度の低下を抑制する。

【解決手段】ガスセンサ100は、素子本体、測定電極44、外側ポンプ電極23、基準電極42、及び大気導入層48を有するセンサ素子101と、基準電極42と測定電極44との間の電圧V2に基づいて被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する測定用ポンプセル41と、基準電極42と外側ポンプ電極23との間に制御電流Ip3を流して、外側ポンプ電極23の周囲から基準電極42の周囲に酸素の汲み入れを行う基準ガス調整ポンプセル90と、を備えている。基準電極42の反応抵抗R1と大気導入層48の拡散抵抗R2との比R1/R2が、0.1以上2.0以下である。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するガスセンサであって、
酸素イオン伝導性の固体電解質層を含み、前記被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられた素子本体と、

前記被測定ガス流通部に配設された測定電極と、
前記被測定ガスと接触するように前記素子本体に配設された被測定ガス側電極と、
前記素子本体の内部に配設された基準電極と、
前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスを導入して前記基準電極まで流通させる基準ガス導入部と、
10
を有するセンサ素子と、

前記基準電極と前記測定電極との間の電圧に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する検出手段と、

前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間に酸素汲み入れ電流を流して、前記被測定ガス側電極の周囲から前記基準電極の周囲に酸素の汲み入れを行う基準ガス調整手段と、
を備え、

前記基準電極の反応抵抗 R_1 と前記基準ガス導入部の拡散抵抗 R_2 との比 R_1 / R_2 が
、0.1以上2.0以下である、

ガスセンサ。

【請求項 2】

前記比 R_1 / R_2 が 0.3 以上 1.0 以下である、
請求項 1 に記載のガスセンサ。

【請求項 3】

前記反応抵抗 R_1 が 100 以上 1000 以下である、
請求項 1 又は 2 に記載のガスセンサ。

【請求項 4】

前記拡散抵抗 R_2 が 300 以上 1000 以下である、
請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 5】

前記基準電極は、面積 S_1 が 1.0 mm² 以上である、
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 6】

前記基準電極は、気孔率 P_1 が 10 % 以上 25 % 以下の多孔質体であり、
前記基準ガス導入部は、気孔率 P_2 が 20 % 以上 50 % 以下且つ $P_1 > P_2$ を満たす多孔質の基準ガス導入層を有している、
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 7】

前記素子本体は、長手方向を有しており、
前記基準ガス導入部は、多孔質の基準ガス導入層を有しており、
前記基準ガス導入層の厚み H_2 が前記基準電極の厚み H_1 よりも大きく、
前記長手方向に垂直な方向を幅方向として、前記基準ガス導入層の幅 W_2 が前記基準電極の幅 W_1 よりも大きい、
40
請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 8】

前記基準ガス導入部は、多孔質の基準ガス導入層を有しており、
前記基準電極の厚み H_1 が 10 μm 以上 20 μm 以下であり、
前記基準ガス導入層の厚み H_2 が 15 μm 以上 40 μm 以下である、
請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ。

【請求項 9】

前記素子本体は、長手方向を有しており、

10

20

30

40

50

前記基準ガス導入部は、多孔質の基準ガス導入層を有しており、前記長手方向に垂直な方向を幅方向として、前記基準電極の幅W1が0.6mm以上2.5mm以下であり、前記基準ガス導入層の幅W2が1.5mm以上3.0mm以下である、

請求項1～8のいずれか1項に記載のガスセンサ。

【請求項10】

前記センサ素子は、前記基準電極と前記測定電極との間の前記電圧である測定用電圧を検出する測定用電圧検出部と、前記被測定ガスと接触するように前記素子本体の外側に配設された外側測定電極及び前記測定電極を含んで構成される測定用ポンプセルと、前記基準電極及び前記被測定ガス側電極を含んで構成される基準ガス調整ポンプセルと、を有しております、

前記検出手段は、前記測定用ポンプセルと、該測定用ポンプセルを制御する測定用ポンプセル制御装置と、を有しております、

前記測定用ポンプセル制御装置は、前記測定用電圧に基づいて、該測定用電圧が目標電圧になるように前記測定用ポンプセルを制御し、該制御により該測定用ポンプセルが前記特定ガスに由来して前記測定電極の周囲で発生する酸素を前記測定電極の周囲から前記外側測定電極の周囲に汲み出すときに流れる測定用ポンプ電流を取得し、該測定用ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するか、又は、前記測定用ポンプ電流が目標電流になるように前記測定用ポンプセルを制御し、該制御が行われたときの前記測定用電圧に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出し、

前記基準ガス調整手段は、前記基準ガス調整ポンプセルと、該基準ガス調整ポンプセルに前記酸素汲み入れ電流を流す基準ガス調整ポンプセル制御装置と、を有している、

請求項1～9のいずれか1項に記載のガスセンサ。

【請求項11】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するためのセンサ素子であって、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を含み、前記被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられた素子本体と、

前記被測定ガス流通部に配設された測定電極と、

前記被測定ガスと接触する前に前記素子本体に配設された被測定ガス側電極と、

前記素子本体の内部に配設された基準電極と、

前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスを導入して前記基準電極まで流通させる基準ガス導入部と、

を備え、

前記基準電極の反応抵抗R1と前記基準ガス導入部の拡散抵抗R2との比R1/R2が、0.1以上2.0以下である、

センサ素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスセンサ及びセンサ素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおけるNO_xなどの特定ガス濃度を検出するガスセンサが知られている。例えば、特許文献1には、酸素イオン伝導性の固体電解質層を複数積層した積層体と、積層体の内部に形成されて基準ガス導入空間から基準ガス(例えば大気)が導入される基準電極と、積層体の内部の被測定ガス流通部に配設された測定電極と、積層体のうち被測定ガスに晒される部分に配設された被測定ガス側電極と、を備えたガスセンサが記載されている。このガスセンサは、基準電極と測定電極との間に生じる起電力に基づいて被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する。また、このガスセンサは、基準電極と被測定ガス側電極との間に制御電流を流して、基準電極の周囲に酸素の汲み

10

20

30

40

50

入れを行う基準ガス調整手段を備えている。特許文献1では、この基準ガス調整手段が基準電極の周囲に酸素の汲み入れを行うことで、基準電極の周囲の基準ガスの酸素濃度が低下した場合に酸素濃度の低下を補うことができ、特定ガス濃度の検出精度の低下を抑制することが記載されている。なお、基準電極の周囲の基準ガスの酸素濃度が低下する場合は、例えば被測定ガスがわずかに基準ガス導入空間内に侵入してしまう場合である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2015-200643号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、基準電極の周囲に酸素を汲み入れる場合、酸素の汲み入れ量が多すぎる場合や少なすぎる場合があった。また、基準電極の周囲に酸素が留まりすぎる場合や基準電極の周囲の酸素が外部に抜けすぎる場合があった。そのため、基準電極の周囲の酸素濃度を適切な値に維持することが難しく、特定ガス濃度の検出精度が低下する場合があった。

【0005】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、特定ガス濃度の検出精度の低下を抑制することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

本発明は、上述した主目的を達成するために以下の手段を採った。

【0007】

本発明のガスセンサは、

被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するガスセンサであって、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を含み、前記被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられた素子本体と、

前記被測定ガス流通部に配設された測定電極と、

前記被測定ガスと接触するように前記素子本体に配設された被測定ガス側電極と、

前記素子本体の内部に配設された基準電極と、

30

前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスを導入して前記基準電極まで流通させる基準ガス導入部と、

を有するセンサ素子と、

前記基準電極と前記測定電極との間の電圧に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出する検出手段と、

前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間に酸素汲み入れ電流を流して、前記被測定ガス側電極の周囲から前記基準電極の周囲に酸素の汲み入れを行う基準ガス調整手段と、を備え、

前記基準電極の反応抵抗R1と前記基準ガス導入部の拡散抵抗R2との比R1/R2が、0.1以上2.0以下である、

40

ものである。

【0008】

このガスセンサでは、基準電極と被測定ガス側電極との間に酸素汲み入れ電流を流すことで、基準電極の周囲に酸素の汲み入れを行う。これにより、例えば被測定ガスが基準ガス導入部内に侵入した場合などの基準電極周囲の酸素濃度の低下を補うことができる。また、基準電極の反応抵抗R1と基準ガス導入部の拡散抵抗R2との比R1/R2が、0.1以上2.0以下である。ここで、基準電極の反応抵抗R1は、被測定ガス側電極の周囲から基準電極の周囲に汲み入れる酸素の量と相関関係がある。基準ガス導入部の拡散抵抗R2は、基準電極の周囲の酸素の外部への抜けやすさと相関関係がある。両者の比R1/R2を0.1以上2.0以下にすることにより、基準電極の周囲の酸素濃度を適切な値に

50

維持することができるため、特定ガス濃度の検出精度の低下を抑制できる。

【0009】

本発明のガスセンサにおいて、前記比 R₁ / R₂ が 0.3 以上 1.0 以下であってもよい。こうすれば、基準電極の周囲の酸素濃度を適切な値に維持できる効果が高まる。比 R₁ / R₂ は 0.4 以上としてもよい。

【0010】

本発明のガスセンサにおいて、前記反応抵抗 R₁ が 100 以上 1000 以下であってもよい。こうすれば、比 R₁ / R₂ を 0.1 以上 2.0 以下にしやすい。

【0011】

本発明のガスセンサにおいて、前記拡散抵抗 R₂ が 300 以上 1000 以下であってもよい。こうすれば、比 R₁ / R₂ を 0.1 以上 2.0 以下にしやすい。

【0012】

本発明のガスセンサにおいて、前記基準電極は、面積 S₁ が 1.0 mm² 以上であってもよい。こうすれば、比 R₁ / R₂ を 0.1 以上にしやすい。

【0013】

本発明のガスセンサにおいて、前記基準電極は、気孔率 P₁ が 10% 以上 25% 以下の多孔質体であり、前記基準ガス導入部は、気孔率 P₂ が 20% 以上 50% 以下且つ P₁ > P₂ を満たす多孔質の基準ガス導入層を有していてもよい。こうすれば、比 R₁ / R₂ を 0.1 以上 2.0 以下にしやすい。

【0014】

本発明のガスセンサにおいて、前記素子本体は、長手方向を有しており、前記基準ガス導入部は、多孔質の基準ガス導入層を有しており、前記基準ガス導入層の厚み H₂ が前記基準電極の厚み H₁ よりも大きく、前記長手方向に垂直な方向を幅方向として、前記基準ガス導入層の幅 W₂ が前記基準電極の幅 W₁ よりも大きくてよい。こうすれば、比 R₁ / R₂ を 0.1 以上 2.0 以下にしやすい。

【0015】

本発明のガスセンサにおいて、前記基準ガス導入部は、多孔質の基準ガス導入層を有しており、前記基準電極の厚み H₁ が 10 μm 以上 20 μm 以下であり、前記基準ガス導入層の厚み H₂ が 15 μm 以上 40 μm 以下であってもよい。こうすれば、比 R₁ / R₂ を 0.1 以上 2.0 以下にしやすい。

【0016】

本発明のガスセンサにおいて、前記素子本体は、長手方向を有しており、前記基準ガス導入部は、多孔質の基準ガス導入層を有しており、前記長手方向に垂直な方向を幅方向として、前記基準電極の幅 W₁ が 0.6 mm 以上 2.5 mm 以下であり、前記基準ガス導入層の幅 W₂ が 1.5 mm 以上 3.0 mm 以下であってもよい。こうすれば、比 R₁ / R₂ を 0.1 以上 2.0 以下にしやすい。

【0017】

新請求項 10

本発明のガスセンサにおいて、前記センサ素子は、前記基準電極と前記測定電極との間の前記電圧である測定用電圧を検出する測定用電圧検出部と、前記被測定ガスと接觸するように前記素子本体の外側に配設された外側測定電極及び前記測定電極を含んで構成される測定用ポンプセルと、前記基準電極及び前記被測定ガス側電極を含んで構成される基準ガス調整ポンプセルと、を有しており、前記検出手段は、前記測定用ポンプセルと、該測定用ポンプセルを制御する測定用ポンプセル制御装置と、を有しており、前記測定用ポンプセル制御装置は、前記測定用電圧に基づいて、該測定用電圧が目標電圧になるように前記測定用ポンプセルを制御し、該制御により該測定用ポンプセルが前記特定ガスに由来して前記測定電極の周囲で発生する酸素を前記測定電極の周囲から前記外側測定電極の周囲に汲み出すときに流れる測定用ポンプ電流を取得し、該測定用ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するか、又は、前記測定用ポンプ電流が目標電流になるように前記測定用ポンプセルを制御し、該制御が行われたときの前記測定用電圧に基づ

10

20

30

40

50

いて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出し、前記基準ガス調整手段は、前記基準ガス調整ポンプセルと、該基準ガス調整ポンプセルに前記酸素汲み入れ電流を流す基準ガス調整ポンプセル制御装置と、を有していてもよい。

【0018】

本発明のガスセンサにおいて、前記基準ガス調整手段は、前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間に繰り返しオンオフされる制御電圧を印加して、前記基準電極の周囲に酸素の汲み入れを行い、前記検出手段は、前記制御電圧のオンによって生じ前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間の電位差の大きい第1期間と、前記制御電圧のオフによって生じ前記第1期間から前記電位差が立ち下がった後の第2期間とのうち、該第2期間中に、前記基準電極と前記測定電極との間の電圧に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出してもよい。この場合において、前記基準ガス調整ポンプセル制御装置が前記基準ガス調整ポンプセルに前記制御電圧を印加してもよい。また、前記測定用ポンプセル制御装置は、前記第2期間中に取得した前記測定用電圧が前記目標電圧になるように前記測定用ポンプセルを制御したときの前記測定用ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出してもよい。あるいは、前記測定用ポンプセル制御装置は、前記測定用ポンプ電流が前記目標電流になるように前記測定用ポンプセルを制御し、該制御が行われ且つ前記第2期間中に取得された前記測定用電圧に基づいて前記被測定ガス中の特定ガス濃度を検出してもよい。

10

【0019】

本発明のセンサ素子は、
被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するためのセンサ素子であって、

酸素イオン伝導性の固体電解質層を含み、前記被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられた素子本体と、

前記被測定ガス流通部に配設された測定電極と、

前記被測定ガスと接触するように前記素子本体に配設された被測定ガス側電極と、
前記素子本体の内部に配設された基準電極と、

前記被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスを導入して前記基準電極まで流通させる基準ガス導入部と、

を備え、

前記基準電極の反応抵抗 R_1 と前記基準ガス導入部の拡散抵抗 R_2 との比 R_1 / R_2 が
、0.1以上2.0以下である、

ものである。

20

【0020】

このセンサ素子は、例えば上述した検出手段及び基準ガス調整手段とを組み合わせて、特定ガス濃度の検出に用いることができる。また、このセンサ素子は、比 R_1 / R_2 が0.1以上2.0以下であるため、このセンサ素子を用いることで、特定ガス濃度の検出精度の低下を抑制できる。本発明のセンサ素子において、上述した本発明のガスセンサの種々の態様を採用してもよい。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

40

【図1】ガスセンサ100の縦断面図。

【図2】センサ素子101の構成の一例を概略的に示した断面模式図。

【図3】制御電圧 V_{p3} 及び電圧 V_{ref} の時間変化を示す説明図。

【図4】Cole-Coleプロットを模式的に示す説明図。

【図5】固体電解質層、基準電極42及び基準ガス導入部の等価回路を示す説明図。

【図6】変形例のセンサ素子201の断面模式図。

【図7】制御装置95と各セルとの電気的な接続関係を示すブロック図。

【発明を実施するための形態】

【0022】

次に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。図1は、本発明の一実施形

50

態であるガスセンサ100の縦断面図である。図2は、ガスセンサ100が備えるセンサ素子101の構成の一例を概略的に示した断面模式図である。センサ素子101は長尺な直方体形状をしており、このセンサ素子101の長手方向(図2の左右方向)を前後方向とし、センサ素子101の厚み方向(図2の上下方向)を上下方向とする。また、センサ素子101の幅方向(前後方向及び上下方向に垂直な方向)を左右方向とする。

【0023】

図1に示すように、ガスセンサ100は、センサ素子101と、センサ素子101の前端側を保護する保護カバー130と、センサ素子101と導通するコネクタ150を含むセンサ組立体140とを備えている。このガスセンサ100は、図示するように例えば車両の排ガス管などの配管190に取り付けられて、被測定ガスとしての排気ガスに含まれるNO_xやO₂等の特定ガスの濃度を測定するために用いられる。本実施形態では、ガスセンサ100は特定ガス濃度としてNO_x濃度を測定するものとした。

10

【0024】

保護カバー130は、センサ素子101の前端を覆う有底筒状の内側保護カバー131と、この内側保護カバー131を覆う有底筒状の外側保護カバー132とを備えている。内側保護カバー131及び外側保護カバー132には、被測定ガスを保護カバー130内に流通させるための複数の孔が形成されている。内側保護カバー131で囲まれた空間としてセンサ素子室133が形成されており、センサ素子101の前端はこのセンサ素子室133内に配置されている。

20

【0025】

センサ組立体140は、センサ素子101を封入固定する素子封止体141と、素子封止体141に取り付けられたナット147、外筒148と、センサ素子101の後端の表面(上下面)に形成された図示しないコネクタ電極(後述するヒータコネクタ電極71のみ図2に図示した)に接触してこれらと電気的に接続されたコネクタ150と、を備えている。

20

【0026】

素子封止体141は、筒状の主体金具142と、主体金具142と同軸に溶接固定された筒状の内筒143と、主体金具142及び内筒143の内側の貫通孔内に封入されたセラミックスサポートー144a～144c、圧粉体145a、145b、メタルリング146と、を備えている。センサ素子101は素子封止体141の中心軸上に位置しており、素子封止体141を前後方向に貫通している。内筒143には、圧粉体145bを内筒143の中心軸方向に押圧するための縮径部143aと、メタルリング146を介してセラミックスサポートー144a～144c、圧粉体145a、145bを前方に押圧するための縮径部143bとが形成されている。縮径部143a、143bからの押圧力により、圧粉体145a、145bが主体金具142及び内筒143とセンサ素子101との間で圧縮されることで、圧粉体145a、145bが保護カバー130内のセンサ素子室133と外筒148内の空間149との間を封止すると共に、センサ素子101を固定している。

30

【0027】

ナット147は、主体金具142と同軸に固定されており、外周面に雄ネジ部が形成されている。ナット147の雄ネジ部は、配管190に溶接され内周面に雌ネジ部が設けられた固定用部材191内に挿入されている。これにより、ガスセンサ100のうちセンサ素子101の前端や保護カバー130の部分が配管190内に突出した状態で、ガスセンサ100が配管190に固定されている。

40

【0028】

外筒148は、内筒143、センサ素子101、コネクタ150の周囲を覆っており、コネクタ150に接続された複数のリード線155が後端から外部に引き出されている。このリード線155は、コネクタ150を介してセンサ素子101の各電極(後述)と導通している。外筒148とリード線155との隙間はゴム栓157によって封止されている。外筒148内の空間149は基準ガス(本実施形態では大気)で満たされている。セ

50

ンサ素子 101 の後端はこの空間 149 内に配置されている。

【0029】

センサ素子 101 は、それぞれがジルコニア (ZrO_2) 等の酸素イオン伝導性固体電解質層からなる第 1 基板層 1 と、第 2 基板層 2 と、第 3 基板層 3 と、第 1 固体電解質層 4 と、スペーサ層 5 と、第 2 固体電解質層 6 との 6 つの層が、図面視で下側からこの順に積層された積層体を有する素子である。また、これら 6 つの層を形成する固体電解質は緻密な気密のものである。係るセンサ素子 101 は、例えば、各層に対応するセラミックグリーンシートに所定の加工および回路パターンの印刷などを行った後にそれらを積層し、さらに、焼成して一体化させることによって製造される。

【0030】

センサ素子 101 の一端（図 2 の左側）であって、第 2 固体電解質層 6 の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との間には、ガス導入口 10 と、第 1 拡散律速部 11 と、緩衝空間 12 と、第 2 拡散律速部 13 と、第 1 内部空所 20 と、第 3 拡散律速部 30 と、第 2 内部空所 40 と、第 4 拡散律速部 60 と、第 3 内部空所 61 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

10

【0031】

ガス導入口 10 と、緩衝空間 12 と、第 1 内部空所 20 と、第 2 内部空所 40 と、第 3 内部空所 61 とは、スペーサ層 5 をくり抜いた態様にて設けられた上部を第 2 固体電解質層 6 の下面で、下部を第 1 固体電解質層 4 の上面で、側部をスペーサ層 5 の側面で区画されたセンサ素子 101 内部の空間である。

20

【0032】

第 1 拡散律速部 11 と、第 2 拡散律速部 13 と、第 3 拡散律速部 30 とはいずれも、2 本の横長の（図面に垂直な方向に開口が長手方向を有する）スリットとして設けられる。また、第 4 拡散律速部 60 は、第 2 固体電解質層 6 の下面との隙間として形成された 1 本の横長の（図面に垂直な方向に開口が長手方向を有する）スリットとして設けられる。なお、ガス導入口 10 から第 3 内部空所 61 に至る部位を被測定ガス流通部とも称する。

30

【0033】

第 3 基板層 3 の上面と第 1 固体電解質層 4 の下面との間には、大気導入層 48 が設けられている。大気導入層 48 は、例えばアルミナなどのセラミックスからなる多孔質体である。大気導入層 48 は、後端面が入口部 48c となっており、この入口部 48c はセンサ素子 101 の後端面に露出している。入口部 48c は、図 1 の空間 149 内に露出している（図 1 参照）。大気導入層 48 には、この入口部 48c から、 NO_x 濃度の測定を行う際の基準ガスが導入される。基準ガスは、本実施形態では大気（図 1 の空間 149 内の雰囲気）とした。また、大気導入層 48 は、基準電極 42 を被覆するように形成されている。この大気導入層 48 は、入口部 48c から導入された基準ガスに対して所定の拡散抵抗を付与しつつこれを基準電極 42 に導入する。

30

【0034】

基準電極 42 は、第 3 基板層 3 の上面と第 1 固体電解質層 4 とに挟まれる態様にて形成される電極であり、上述のように、その周囲には、大気導入層 48 が設けられている。なお、基準電極 42 は、第 3 基板層 3 の上面に直に形成されており、第 3 基板層 3 の上面に接する部分以外が大気導入層 48 に覆われている。ただし、基準電極 42 は少なくとも一部が大気導入層 48 に覆わればよい。また、後述するように、基準電極 42 を用いて第 1 内部空所 20 内、第 2 内部空所 40 内、第 3 内部空所 61 内の酸素濃度（酸素分圧）を測定することが可能となっている。基準電極 42 は、多孔質サーメット電極（例えば、Pt と ZrO_2 とのサーメット電極）として形成される。

40

【0035】

被測定ガス流通部において、ガス導入口 10 は、外部空間に対して開口してなる部位であり、該ガス導入口 10 を通じて外部空間からセンサ素子 101 内に被測定ガスが取り込まれるようになっている。第 1 拡散律速部 11 は、ガス導入口 10 から取り込まれた被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。緩衝空間 12 は、第 1 拡散律速

50

部 1 1 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 1 3 へと導くために設けられた空間である。第 2 拡散律速部 1 3 は、緩衝空間 1 2 から第 1 内部空所 2 0 に導入される被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。被測定ガスが、センサ素子 1 0 1 外部から第 1 内部空所 2 0 内まで導入されるにあたって、外部空間における被測定ガスの圧力変動（被測定ガスが自動車の排気ガスの場合であれば排気圧の脈動）によってガス導入口 1 0 からセンサ素子 1 0 1 内部に急激に取り込まれた被測定ガスは、直接第 1 内部空所 2 0 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 1 1 、緩衝空間 1 2 、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて被測定ガスの圧力変動が打ち消された後、第 1 内部空所 2 0 へ導入されるようになっている。これによって、第 1 内部空所 2 0 へ導入される被測定ガスの圧力変動はほとんど無視できる程度のものとなる。第 1 内部空所 2 0 は、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて導入された被測定ガス中の酸素分圧を調整するための空間として設けられている。係る酸素分圧は、主ポンプセル 2 1 が作動することによって調整される。

10

【 0 0 3 6 】

主ポンプセル 2 1 は、第 1 内部空所 2 0 に面する第 2 固体電解質層 6 の下面のほぼ全面に設けられた天井電極部 2 2 a を有する内側ポンプ電極 2 2 と、第 2 固体電解質層 6 の上面の天井電極部 2 2 a と対応する領域に外部空間（図 1 のセンサ素子室 1 3 3 ）に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極 2 3 と、これらの電極に挟まれた第 2 固体電解質層 6 とによって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。

20

【 0 0 3 7 】

内側ポンプ電極 2 2 は、第 1 内部空所 2 0 を区画する上下の固体電解質層（第 2 固体電解質層 6 および第 1 固体電解質層 4 ）、および、側壁を与えるスペーサ層 5 にまたがって形成されている。具体的には、第 1 内部空所 2 0 の天井面を与える第 2 固体電解質層 6 の下面には天井電極部 2 2 a が形成され、また、底面を与える第 1 固体電解質層 4 の上面には底部電極部 2 2 b が直に形成され、そして、それら天井電極部 2 2 a と底部電極部 2 2 b とを接続するように、側部電極部（図示省略）が第 1 内部空所 2 0 の両側壁部を構成するスペーサ層 5 の側壁面（内面）に形成されて、該側部電極部の配設部位においてトンネル形態とされた構造において配設されている。

【 0 0 3 8 】

内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 とは、多孔質サーメット電極（例えば、Au を 1 % 含む Pt と ZrO₂とのサーメット電極）として形成される。なお、被測定ガスに接触する内側ポンプ電極 2 2 は、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

30

【 0 0 3 9 】

主ポンプセル 2 1 においては、内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 との間に所望のポンプ電圧 V_{p 0} を印加して、内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 との間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 I_{p 0} を流すことにより、第 1 内部空所 2 0 内の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間の酸素を第 1 内部空所 2 0 に汲み入れることが可能となっている。

【 0 0 4 0 】

また、第 1 内部空所 2 0 における雰囲気中の酸素濃度（酸素分圧）を検出するために、内側ポンプ電極 2 2 と、第 2 固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質層 4 と、第 3 基板層 3 と、基準電極 4 2 によって、電気化学的なセンサセル、すなわち、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 が構成されている。

40

【 0 0 4 1 】

主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 における起電力 V₀ を測定することで第 1 内部空所 2 0 内の酸素濃度（酸素分圧）がわかるようになっている。さらに、起電力 V₀ が一定となるように可変電源 2 5 のポンプ電圧 V_{p 0} をフィードバック制御することでポンプ電流 I_{p 0} が制御されている。これによって、第 1 内部空所 2 0 内の酸素濃度は所定の一定値に保つことができる。

【 0 0 4 2 】

50

第3拡散律速部30は、第1内部空所20で主ポンプセル21の動作により酸素濃度(酸素分圧)が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第2内部空所40に導く部位である。

【0043】

第2内部空所40は、あらかじめ第1内部空所20において酸素濃度(酸素分圧)が調整された後、第3拡散律速部30を通じて導入された被測定ガスに対して、さらに補助ポンプセル50による酸素分圧の調整を行うための空間として設けられている。これにより、第2内部空所40内の酸素濃度を高精度に一定に保つことができるため、係るガスセンサ100においては精度の高いNO_x濃度測定が可能となる。

【0044】

補助ポンプセル50は、第2内部空所40に面する第2固体電解質層6の下面の略全体に設けられた天井電極部51aを有する補助ポンプ電極51と、外側ポンプ電極23(外側ポンプ電極23に限られるものではなく、センサ素子101の外側の適当な電極であれば足りる)と、第2固体電解質層6によって構成される、補助的な電気化学的ポンプセルである。

【0045】

係る補助ポンプ電極51は、先の第1内部空所20内に設けられた内側ポンプ電極22と同様なトンネル形態とされた構造において、第2内部空所40内に配設されている。つまり、第2内部空所40の天井面を与える第2固体電解質層6に対して天井電極部51aが形成され、また、第2内部空所40の底面を与える第1固体電解質層4の上面には、底部電極部51bが直に形成され、そして、それらの天井電極部51aと底部電極部51bとを連結する側部電極部(図示省略)が、第2内部空所40の側壁を与えるスペーサ層5の両壁面にそれぞれ形成されたトンネル形態の構造となっている。なお、補助ポンプ電極51についても、内側ポンプ電極22と同様に、被測定ガス中のNO_x成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

【0046】

補助ポンプセル50においては、補助ポンプ電極51と外側ポンプ電極23との間に所望の電圧V_{p1}を印加することにより、第2内部空所40内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間から第2内部空所40内に汲み入れることが可能となっている。

【0047】

また、第2内部空所40内における雰囲気中の酸素分圧を制御するために、補助ポンプ電極51と、基準電極42と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81が構成されている。

【0048】

なお、この補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81にて検出される起電力V1に基づいて電圧制御される可変電源52にて、補助ポンプセル50がポンピングを行う。これにより第2内部空所40内の雰囲気中の酸素分圧は、NO_xの測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御されるようになっている。

【0049】

また、これとともに、そのポンプ電流I_{p1}が、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80の起電力の制御に用いられるようになっている。具体的には、ポンプ電流I_{p1}は、制御信号として主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80に入力され、その起電力V0が制御されることにより、第3拡散律速部30から第2内部空所40内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となるように制御されている。NO_xセンサとして使用する際は、主ポンプセル21と補助ポンプセル50との働きによって、第2内部空所40内での酸素濃度は約0.001ppm程度の一定の値に保たれる。

【0050】

第4拡散律速部60は、第2内部空所40で補助ポンプセル50の動作により酸素濃度

10

20

30

40

50

(酸素分圧)が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第3内部空所61に導く部位である。第4拡散律速部60は、第3内部空所61に流入するNO_xの量を制限する役割を担う。

【0051】

第3内部空所61は、あらかじめ第2内部空所40において酸素濃度(酸素分圧)が調整された後、第4拡散律速部60を通じて導入された被測定ガスに対して、被測定ガス中の窒素酸化物(NO_x)濃度の測定に係る処理を行うための空間として設けられている。NO_x濃度の測定は、主として、第3内部空所61において、測定用ポンプセル41の動作により行われる。

【0052】

測定用ポンプセル41は、第3内部空所61内において、被測定ガス中のNO_x濃度の測定を行う。測定用ポンプセル41は、第3内部空所61に面する第1固体電解質層4の上面に直に設けられた測定電極44と、外側ポンプ電極23と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4とによって構成された電気化学的ポンプセルである。測定電極44は、被測定ガス中のNO_x成分に対する還元能力を、内側ポンプ電極22よりも高めた材料にて構成された多孔質サーメット電極(例えば、PtとZrO₂とのサーメット電極)である。測定電極44は、第3内部空所61内の雰囲気中に存在するNO_xを還元するNO_x還元触媒としても機能する。

【0053】

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

【0054】

また、測定電極44の周囲の酸素分圧を検出するために、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、測定電極44と、基準電極42とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82が構成されている。測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出された起電力(電圧V2)に基づいて可変電源46が制御される。

【0055】

第2内部空所40内に導かれた被測定ガスは、酸素分圧が制御された状況下で第4拡散律速部60を通じて第3内部空所61の測定電極44に到達することとなる。測定電極44の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて(2NO → N₂ + O₂)酸素を発生する。そして、この発生した酸素は測定用ポンプセル41によってポンピングされることとなるが、その際、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出された電圧V2が一定となるように可変電源46の電圧V_{p2}が制御される。測定電極44の周囲において発生する酸素の量は、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に比例するものであるから、測定用ポンプセル41におけるポンプ電流I_{p2}を用いて被測定ガス中の窒素酸化物濃度が算出されることとなる。

【0056】

また、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、外側ポンプ電極23と、基準電極42とから電気化学的なセンサセル83が構成されており、このセンサセル83によって得られる起電力(電圧V_{ref})によりセンサ外部の被測定ガス中の酸素分圧を検出可能となっている。

【0057】

さらに、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、外側ポンプ電極23と、基準電極42とから電気化学的な基準ガス調整ポンプセル90が構成されている。この基準ガス調整ポンプセル90は、外側ポンプ電極23と基準電極42との間に接続された電源回路92が印加する制御電圧V_{p3}により制御電流I_{p3}が流れることで、ポンピングを行う。これにより、基準ガス調整ポンプセル90は、外側ポンプ電極23の周囲の空間(図1のセンサ素子室133)から基準電極42の周囲の

10

20

30

40

50

空間(大気導入層48)に酸素の汲み入れを行う。

【0058】

このような構成を有するガスセンサ100においては、主ポンプセル21と補助ポンプセル50とを作動させることによって酸素分圧が常に一定の低い値(NO_x の測定に実質的に影響がない値)に保たれた被測定ガスが測定用ポンプセル41に与えられる。したがって、被測定ガス中の NO_x の濃度に略比例して、 NO_x の還元によって発生する酸素が測定用ポンプセル41より汲み出されることによって流れるポンプ電流 I_p2 に基づいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を知ることができるようになっている。

【0059】

さらに、センサ素子101は、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、センサ素子101を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部70を備えている。ヒータ部70は、ヒータコネクタ電極71と、ヒータ72と、スルーホール73と、ヒータ絶縁層74と、圧力放散孔75と、リード線76とを備えている。

10

【0060】

ヒータコネクタ電極71は、第1基板層1の下面に接する態様にて形成されてなる電極である。ヒータコネクタ電極71を外部電源と接続することによって、外部からヒータ部70へ給電することができるようになっている。

【0061】

ヒータ72は、第2基板層2と第3基板層3とに上下から挟まれた態様にて形成される電気抵抗体である。ヒータ72は、リード線76及びスルーホール73を介してヒータコネクタ電極71と接続されており、該ヒータコネクタ電極71を通して外部より給電されることにより発熱し、センサ素子101を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

20

【0062】

また、ヒータ72は、第1内部空所20から第3内部空所61の全域に渡って埋設されており、センサ素子101全体を上記固体電解質が活性化する温度に調整することが可能となっている。

【0063】

ヒータ絶縁層74は、ヒータ72の上下面に、アルミナ等の絶縁体によって形成された多孔質アルミナからなる絶縁層である。ヒータ絶縁層74は、第2基板層2とヒータ72との間の電気的絶縁性、および、第3基板層3とヒータ72との間の電気的絶縁性を得る目的で形成されている。

30

【0064】

圧力放散孔75は、第3基板層3及び大気導入層48を貫通するように設けられてなる部位であり、ヒータ絶縁層74内の温度上昇に伴う内圧上昇を緩和する目的で形成されてなる。

【0065】

なお、図2に示した可変電源25, 46, 52, 及び電源回路92などは、実際にはセンサ素子101内に形成された図示しないリード線や図1のコネクタ150及びリード線155を介して、各電極と接続されている。

40

【0066】

次に、こうしたガスセンサ100の製造方法の一例を以下に説明する。まず、ジルコニアなどの酸素イオン伝導性固体電解質をセラミックス成分として含む6枚の未焼成のセラミックスグリーンシートを用意する。このグリーンシートには、印刷時や積層時の位置決めに用いるシート穴や必要なスルーホール等を予め複数形成しておく。また、スペーサ層5となるグリーンシートには被測定ガス流通部となる空間を予め打ち抜き処理などによって設けておく。そして、第1基板層1と、第2基板層2と、第3基板層3と、第1固体電解質層4と、スペーサ層5と、第2固体電解質層6のそれぞれに対応して、各セラミックスグリーンシートに種々のパターンを形成するパターン印刷処理・乾燥処理を行う。形成するパターンは、具体的には、例えば上述した各電極や各電極に接続されるリード線、大気導入層48, ヒータ部70, などのパターンである。パターン印刷は、それぞれの形成

50

対象に要求される特性に応じて用意したパターン形成用ペーストを、公知のスクリーン印刷技術を利用してグリーンシート上に塗布することにより行う。乾燥処理についても、公知の乾燥手段を用いて行う。パターン印刷・乾燥が終わると、各層に対応するグリーンシート同士を積層・接着するための接着用ペーストの印刷・乾燥処理を行う。そして、接着用ペーストを形成したグリーンシートをシート穴により位置決めしつつ所定の順序に積層して、所定の温度・圧力条件を加えることで圧着させ、一つの積層体とする圧着処理を行う。こうして得られた積層体は、複数個のセンサ素子101を包含したものである。その積層体を切断してセンサ素子101の大きさに切り分ける。そして、切り分けた積層体を所定の焼成温度で焼成し、センサ素子101を得る。

【0067】

10

このようにしてセンサ素子101を得ると、センサ素子101を組み込んだセンサ組立体140(図1参照)を製造し、保護カバー130やゴム栓157などを取り付けることで、ガスセンサ100が得られる。

【0068】

20

ここで、基準ガス調整ポンプセル90の果たす役割について、詳細に説明する。センサ素子101のうちガス導入口10などの被測定ガス流通部には、図1に示したセンサ素子室133から被測定ガスが導入される。一方、センサ素子101のうち大気導入層48には、図1に示した空間149内の基準ガス(大気)が導入される。そして、このセンサ素子室133と空間149とは、センサ組立体140(特に、圧粉体145a, 145b)によって区画され、互いにガスが流通しないように封止されている。しかし、被測定ガス側の圧力が大きいことなどにより、被測定ガスがわずかに空間149内に侵入してしまう場合がある。これにより、基準電極42周囲の酸素濃度が低下してしまうと、基準電極42の電位である基準電位が変化してしまう。これにより、例えば測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82の電圧V2など、基準電極42を基準とした電圧が変化してしまい、被測定ガス中のNOx濃度の検出精度が低下してしまう。基準ガス調整ポンプセル90は、このような検出精度の低下を抑制する役割を果たしている。基準ガス調整ポンプセル90は、制御電圧Vp3を基準電極42と外側ポンプ電極23との間に印加して制御電流Ip3を流することで、外側ポンプ電極23周辺から基準電極42周辺へ、酸素の汲み入れを行っている。これにより、上述したように被測定ガスが基準電極42周囲の酸素濃度を低下させた場合に、減少した酸素を補うことができ、NOx濃度の検出精度の低下を抑制できる。

30

【0069】

40

基準ガス調整ポンプセル90の電源回路92は、制御電圧Vp3として、繰り返しオンオフされる電圧を印加する。これにより、基準電極42と外側ポンプ電極23との間の電圧Vrefは、値(=基準電極42と外側ポンプ電極23との電位差)の大きい第1期間と、値の小さい第2期間とが存在する。図3は、制御電圧Vp3及び電圧Vrefの時間変化を示す説明図である。図3の上段は制御電圧Vp3の時間変化を表し、下段は電圧Vrefの時間変化を表す。制御電圧Vp3及び電圧Vrefは、外側ポンプ電極23よりも基準電極42の電位が高い状態を正とし、図3では縦軸の上方向を正方向とする。図3に示すように、制御電圧Vp3は、周期Tでオンオフを繰り返すパルス状の波形の電圧である。例えば、時刻t1で制御電圧Vp3がオンになると、制御電圧Vp3は0Vから立ち上がって最大電圧Vp3maxとなり、オン時間Tonが経過する時刻t4までその状態が継続する。時刻t4で制御電圧Vp3がオフになると、オフ時間Toffが経過する時刻t7までは制御電圧Vp3は0Vとなる。この制御電圧Vp3によって、電圧Vrefは、時刻t1から立ち上がり始めて時刻t4で最大電圧Vrefmaxとなり、時刻t4から立ち下がり始めて時刻t7で最小電圧Vrefminとなる。このとき、制御電圧Vp3のオンオフによって生じる電圧Vrefの最大電圧Vrefmaxと最小電圧Vrefminとの差を100%とし、これを基準として電圧Vrefの立ち上がり期間、第1期間、立ち下がり期間、及び第2期間を定める。具体的には、電圧Vrefが10%から90%まで立ち上がる期間(時刻t2 ~ t3)を立ち上がり期間とし、この長さを立ち

50

上がり時間 T_r とする。電圧 V_{ref} が 90 % 以上である期間（時刻 $t_3 \sim t_5$ ）を第 1 期間とし、この長さを第 1 時間 T_1 とする。電圧 V_{ref} が 90 % から 10 % まで立ち下がる期間（時刻 $t_5 \sim t_6$ ）を立ち下がり期間とし、この長さを立ち下がり時間 T_f とする。電圧 V_{ref} が 10 % まで立ち下がってから次の周期の制御電圧 V_{p3} のオンによって電圧 V_{ref} が立ち上がり始めるまでの期間（時刻 $t_6 \sim t_7$ ）を第 2 期間とし、この長さを第 2 時間 T_2 とする。第 2 期間の始期における電圧 V_{ref} 、すなわち電圧 V_{ref} が 10 % まで立ち下がったときの電圧を、立ち下がり電圧 V_{10} とする。なお、図 3 では、電圧 V_{ref} は制御電圧 V_{p3} が立ち下がる時刻 t_4 で初めて最大電圧 V_{refmax} となっているが、オン時間 T_{on} が長い場合には時刻 t_4 よりも前から最大電圧 V_{refmax} に達する場合もある。

【0070】

そして、測定用ポンプセル 4 1 は、この第 2 期間中に、電圧 V_2 に基づいて被測定ガス中の NO_x 濃度を検出する。より具体的には、測定用ポンプセル 4 1 は、第 2 期間中に、電圧 V_2 の値を取得し、その電圧 V_2 が所定の一定値（目標値 V_{2*} と称する）となるように（つまり第 3 内部空所 6 1 内の酸素濃度が所定の低濃度になるように）、可変電源 4 6 の電圧 V_{p2} をフィードバック制御する。これにより、被測定ガス中の NO_x が第 3 内部空所 6 1 で還元されることにより発生した酸素が実質的にゼロとなるように、第 3 内部空所 6 1 内から酸素が汲み出される。そして、測定用ポンプセル 4 1 は、電圧 V_{p2} によって流れるポンプ電流 I_{p2} の値を検出する。このように、測定用ポンプセル 4 1 が第 2 期間中に NO_x 濃度（ここではポンプ電流 I_{p2} ）を検出することで、測定電極 4 4 への酸素の汲み入れ用の制御電圧 V_{p3} に起因する NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制することができる。例えば、測定用ポンプセル 4 1 が第 1 期間中に NO_x 濃度を測定する場合を考える。この場合、第 1 期間では第 2 期間と比べて制御電圧 V_{p3} がオンであることで、電圧 V_{ref} が本来の値（基準電極 4 2 の周囲と外側ポンプ電極 2 3 の周囲との酸素濃度差に基づく電圧）である電圧 V_{ref*} よりも高い値に変化している。これにより、基準電極 4 2 の電位が変化し、電圧 V_2 も変化してしまう。そのため、第 1 期間中の電圧 V_2 に基づいて測定用ポンプセル 4 1 がポンプ電流 I_{p2} を流すと、ポンプ電流 I_{p2} は NO_x 濃度を表す正しい値から外れやすくなり、 NO_x 濃度の検出精度が低下しやすい。これに対し、第 2 期間では、第 1 期間と比べると制御電圧 V_{p3} が基準電極 4 2 の電位に与える影響が小さくなっている。具体的には、第 1 期間の電圧 V_{ref} と比べて、電圧 V_{ref} が立ち下がった後の第 2 期間の電圧 V_{ref} は電圧 V_{ref*} に近い値になっている。そのため、第 2 期間中に測定用ポンプセル 4 1 が NO_x 濃度の測定を行うことで、 NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制できる。

【0071】

図 3 からわかるように、電圧 V_{ref} は制御電圧 V_{p3} がオフになったタイミングから時間をかけて低下していく。これは、例えば基準電極 4 2 などの容量成分の影響と考えられる。そのため、第 2 期間であっても、制御電圧 V_{p3} に起因する残留電圧 V_{rs} が基準電極 4 2 と外側ポンプ電極 2 3 との間に存在する場合がある。この場合、例えば第 2 期間中の電圧 V_{ref} は、電圧 V_{ref*} と残留電圧 V_{rs} の和となる。この残留電圧 V_{rs} は基準電極 4 2 の電位に影響を与えるから、残留電圧 V_{rs} が小さいほど NO_x 濃度の検出精度は向上する傾向にある。そのため、この残留電圧 V_{rs} は小さいほど好ましい。例えば立ち下がり電圧 V_{10} が小さいほど好ましい。最小電圧 V_{refmin} が小さいほど好ましい。また、第 2 期間中も残留電圧 V_{rs} は時間の経過と共に低下していくから、第 2 期間の終期（図 3 では時刻 t_7 ）に近いほど、 NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制できる傾向にある。そのため、測定用ポンプセル 4 1 による NO_x 濃度の検出は、第 2 期間中のなるべく遅いタイミングで行うことが好ましい。また、測定用ポンプセル 4 1 が NO_x 濃度を検出するために必要な期間（例えば上述した電圧 V_2 の検出からポンプ電流 I_{p2} の値を検出するまでの期間）が、第 2 期間中に含まれていることが好ましい。測定用ポンプセル 4 1 は、制御電圧 V_{p3} のオンオフと同じ周期 T で NO_x 濃度の検出を行うことが好ましい。こうすれば、周期 T 毎に第 2 期間中の同じタイミングで繰り返し NO_x 濃度

を検出できる。

【0072】

測定用ポンプセル41と同様に、主ポンプセル21及び補助ポンプセル50についても、各々の動作を周期T毎に、且つ第2期間中に行なうことが好ましい。例えば、主ポンプセル21は、起電力V0の取得と、取得した起電力V0に基づくポンプ電圧Vp0のフィードバック制御と、を周期T毎に、且つ第2期間中に行なうことが好ましい。補助ポンプセル50は、起電力V1の取得と、取得した起電力V1に基づく電圧Vp1のフィードバック制御と、を周期T毎に、且つ第2期間中に行なうことが好ましい。こうすれば、これらのセルの動作についても、制御電圧Vp3に起因する基準電極42の電位の変化の影響を受けにくくなる。

10

【0073】

基準ガス調整ポンプセル90が流す制御電流（酸素汲み入れ電流）Ip3の平均値Ip3aveは、1～30μAであることが好ましい。平均値Ip3aveは、外側ポンプ電極23の周囲から基準電極42の周囲に汲み入れる酸素の量と相関関係がある。平均値Ip3aveを1～30μAとすることで、基準電極42の周囲に汲み入れる酸素の量が適切な量になりやすい。平均値Ip3aveは、10～25μAであることがより好ましい。

【0074】

本実施形態では、基準電極42の反応抵抗R1と、基準ガスを導入して基準電極42まで流通させる基準ガス導入部（ここでは大気導入層48）の拡散抵抗R2との比R1/R2が、0.1以上2.0以下である。比R1/R2が0.1以上2.0以下であることで、基準電極42の周囲の酸素濃度を適切な値に維持することができるため、NOx濃度の検出精度の低下を抑制できる。

20

【0075】

反応抵抗R1及び拡散抵抗R2は、交流インピーダンス測定により以下のように測定した値とする。具体的には、まず、ヒータ72によりセンサ素子101を使用温度すなわち固体電解質が活性化する温度（ここでは850）まで加熱する。この状態で、大気雰囲気中にて、外側ポンプ電極23と基準電極42との間に周波数を異ならせつつ交流電圧を印加して、Cole-Coleプロット（ナイキスト線図ともいう）を得る。

30

【0076】

図4は、上記の交流インピーダンス測定で得られるCole-Coleプロットを模式的に示す説明図である。図5は、固体電解質層、基準電極42及び基準ガス導入部の等価回路を示す説明図である。図4では、横軸が実軸（Z'軸、単位は）であり、縦軸が虚軸（Z''軸、単位は）である。固体電解質層（ここでは電圧を印加した外側ポンプ電極23と基準電極42との間の電流の経路となる層3～6）の抵抗R0、基準電極42の反応抵抗R1、基準電極42の静電容量C1、大気導入層48の拡散抵抗R2、及び大気導入層48の静電容量C2の関係は、図5のような等価回路で表される。すなわち、図5では、抵抗R0と、並列に接続された反応抵抗R1及び静電容量C1と、並列に接続された拡散抵抗R2及び静電容量C2と、が直列に接続されている。そして、上記の交流インピーダンス測定を行うと、図4に示すように、2つの半円状の曲線L1、L2を含む波形が得られる。図4の波形は、右側ほど印加した交流電圧の周波数が低い時のデータがプロットされており、左側ほど印加した交流電圧の周波数が高い時のデータがプロットされている。図4に示すように、Cole-Coleプロットでは、図5に示した等価回路の反応抵抗R1が、曲線L1のうち実軸上の2つの端点の間の距離として現れる。また、等価回路の拡散抵抗R2は、曲線L2のうち実軸上の2つの端点の間の距離として現れる。そのため、交流インピーダンス測定で得られるCole-Coleプロットから、反応抵抗R1及び拡散抵抗R2を測定できる。なお、曲線L2が途中で途切れてしまい端点が実軸上まで到達しない場合もある。また、曲線L2が半円状ではなく弧状となり、かつ、途中で途切れ端点が実軸状まで到達しない場合もある。これらのような場合は、外挿により曲線L2を仮想的に延長して実軸上の端点を求めて、拡散抵抗R2を導出する。このよう

40

50

な処理をフィッティングという。曲線 L 1 についても、実軸上のデータが得られない場合もあるが、この場合も同様にフィッティングを行って反応抵抗 R 1 を導出する。

【0077】

なお、交流インピーダンス測定では、上記のように外側ポンプ電極 2 3 と基準電極 4 2 との間に交流電圧を印加するが、一般に外側ポンプ電極 2 3 は基準電極 4 2 よりも十分大きく反応抵抗が低いため、外側ポンプ電極 2 3 の抵抗成分は無視できる。例えば外側ポンプ電極 2 3 の面積が、基準電極 4 2 の面積 S 1 の 3 . 5 倍以上であってもよい。外側ポンプ電極 2 3 の面積が面積 S 1 の 3 . 5 倍以上であれば、外側ポンプ電極 2 3 の抵抗成分は無視できる程度になる。外側ポンプ電極 2 3 の面積が面積 S 1 の 1 2 倍以下であってもよい。なお、外側ポンプ電極 2 3 の体積が、基準電極 4 2 の体積の 3 . 5 倍以上であってもよいし、1 2 倍以下であってもよい。

10

【0078】

また、測定時のセンサ素子 1 0 1 の温度によっても反応抵抗 R 1 及び拡散抵抗 R 2 の値は変化するため、上記の通り交流インピーダンス測定はセンサ素子 1 0 1 を使用温度にした状態で行うものとする。使用温度が明確でない場合には、7 0 0 ~ 9 0 0 の少なくともいざれかの温度において、比 R 1 / R 2 が 0 . 1 以上 2 . 0 以下であればよい。また、7 0 0 ~ 9 0 0 のいざれの温度においても、比 R 1 / R 2 が 0 . 1 以上 2 . 0 以下であることが好ましい。

【0079】

基準電極 4 2 の反応抵抗 R 1 は、外側ポンプ電極 2 3 の周囲から基準電極 4 2 の周囲に汲み入れる酸素の量と相関関係がある。より具体的には、反応抵抗 R 1 が小さすぎると、汲み入れる酸素の量が過剰になるおそれがあり、反応抵抗 R 1 が大きすぎると、汲み入れる酸素の量が不足するおそれがある。大気導入層 4 8 の拡散抵抗 R 2 は、基準電極 4 2 の周囲の酸素の外部（ここでは空間 1 4 9）への抜けやすさと相関関係がある。より具体的には、拡散抵抗 R 2 が小さすぎると、基準電極 4 2 の周囲に汲み入れた酸素が十分留まることなく外部へ流出してしまうおそれがあり、拡散抵抗 R 2 が大きすぎると、基準電極 4 2 の周囲に汲み入れた酸素が留まりすぎるおそれがある。比 R 1 / R 2 を 0 . 1 以上 2 . 0 以下にすることにより、基準電極 4 2 の周囲への酸素の汲み入れ量と基準電極 4 2 の周囲の酸素の外部への抜けやすさとのバランスをうまく保つことができ、基準電極 4 2 の周囲の酸素濃度を適切な値に維持することができる。比 R 1 / R 2 は、0 . 3 以上とすることが好ましく、0 . 4 以上としてもよい。比 R 1 / R 2 は 1 . 0 以下とすることが好ましい。

20

【0080】

基準電極 4 2 の反応抵抗 R 1 は、例えば、基準電極 4 2 の面積 S 1 , 気孔率 P 1 , 厚み H 1 , 幅 W 1 , 前後方向の長さ , の少なくともいざれかを変化させることで、調整することができる。大気導入層 4 8 の拡散抵抗 R 2 は、例えば、大気導入層 4 8 の気孔率 P 2 , 厚み H 2 , 幅 W 2 , 前後方向の長さの少なくともいざれかを変化させることで、調整することができる。

30

【0081】

反応抵抗 R 1 は、1 0 0 以上が好ましい。反応抵抗 R 1 が 1 0 0 以上では、基準電極 4 2 の周囲への酸素の汲み入れ量が過剰になりにくい。反応抵抗 R 1 は 1 0 0 0 以下が好ましい。反応抵抗 R 1 が 1 0 0 0 以下では、基準電極 4 2 の周囲への酸素の汲み入れ量が不足しにくい。また、反応抵抗 R 1 を 1 0 0 以上 1 0 0 0 以下とすることで、比 R 1 / R 2 を 0 . 1 以上 2 . 0 以下にしやすい。

40

【0082】

拡散抵抗 R 2 は、3 0 0 以上が好ましい。拡散抵抗 R 2 が 3 0 0 以上では、基準電極 4 2 の周囲に汲み入れた酸素が外部に抜けすぎることを抑制できる。拡散抵抗 R 2 は 1 0 0 0 以下が好ましい。拡散抵抗 R 2 が 1 0 0 0 以下では、基準電極 4 2 の周囲に汲み入れた酸素が留まりすぎることを抑制できる。また、拡散抵抗 R 2 を 3 0 0 以上 1 0 0 0 以下とすることで、比 R 1 / R 2 を 0 . 1 以上 2 . 0 以下にしやすい。

50

【0083】

基準電極42の面積S1は、1.0mm²以上としてもよい。面積S1が1.0mm²以上であれば、反応抵抗R1が小さくなりすぎることを抑制でき、比R1/R2を0.1以上にしやすい。面積S1は、4.0mm²以下としてもよい。面積S1は、基準電極42が配設された面（ここでは第3基板層3の上面）に垂直な方向から見たときの面積（ここでは基準電極42の上面視での面積）とする。上述した外側ポンプ電極23の面積も同様である。

【0084】

基準電極42は、上述したように多孔質であり、その気孔率P1が10%以上25%以下であってもよい。また、大気導入層48の気孔率P2は、20%以上50%以下であってもよい。基準電極42と大気導入層48とは、P1>P2を満たすようにしてもよい。気孔率P1が大きいほど反応抵抗R1は小さくなる傾向にあり、気孔率P2が小さいほど反応抵抗R1は大きくなる傾向にある。気孔率P2が大きいほど拡散抵抗R2は小さくなる傾向にあり、気孔率P2が小さいほど拡散抵抗R2は大きくなる傾向にある。気孔率P1,P2が上記の数値範囲の少なくともいずれかを満たすようにすることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下に調整しやすい。気孔率P1,P2が上記の数値範囲をいずれも満たすようにしてもよい。また、気孔率P1が25%より大きいと、基準電極42が固体電解質層（ここでは第3基板層3）に十分に密着せずに剥離するおそれがある。気孔率P1が25%以下であることで、基準電極42の剥離を抑制できる。

10

【0085】

基準電極42の厚みH1は、10μm以上20μm以下としてもよい。大気導入層48の厚みH2は、15μm以上40μm以下としてもよい。厚みH1が大きいほど反応抵抗R1は小さくなる傾向にあり、厚みH1が小さいほど反応抵抗R1は大きくなる傾向にある。厚みH2が大きいほど拡散抵抗R2は小さくなる傾向にあり、厚みH2が小さいほど拡散抵抗R2は大きくなる傾向にある。厚みH1,H2をそれぞれこの範囲内の値にすることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下に調整しやすい。また、厚みH1が10μm未満では、例えば基準電極42をスクリーン印刷で形成する場合に、基準電極42が薄すぎて均一な厚みの基準電極42を形成することが難しくなる。その結果、厚みH1のばらつきが生じやすくなり、センサ素子101を量産する際に反応抵抗R1のばらつきが大きくなりやすい。厚みH1が10μm以上では、そのような不具合の発生を抑制できる。厚みH2が40μmを超えると、例えば大気導入層48をスクリーン印刷で形成する場合に、複数回の印刷が必要になる。その結果、厚みH2のばらつきが生じやすくなり、センサ素子101を量産する際に拡散抵抗R2のばらつきが大きくなりやすい。厚みH2が40μm以下では、そのような不具合の発生を抑制できる。

20

30

【0086】

厚みH1,H2は、それぞれ基準電極42、大気導入層48が配設された面に垂直な方向の大きさとする。すなわち、本実施形態では、基準電極42の上下の高さが厚みH1であり、大気導入層48の上下の高さが厚みH2である。大気導入層48の厚みが一定でない場合は、厚みの平均値を厚みH2とする。基準電極42の厚みH1についても同様とする。

40

【0087】

基準電極42の幅W1は、0.6mm以上2.5mm以下としてもよい。大気導入層48の幅W2は、1.5mm以上3.0mm以下としてもよい。幅W1が大きいほど反応抵抗R1は小さくなる傾向にあり、幅W1が小さいほど反応抵抗R1は大きくなる傾向にある。幅W2が大きいほど拡散抵抗R2は小さくなる傾向にあり、幅W2が小さいほど拡散抵抗R2は大きくなる傾向にある。幅W1,W2をそれぞれこの範囲内の値にすることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下に調整しやすい。幅W1,W2は、それぞれ基準電極42、大気導入層48の厚み方向（ここでは上下方向）及びセンサ素子101の長手方向（ここでは前後方向）に垂直な方向の大きさとする。すなわち、本実施形態では、基準電極42の左右の大きさが幅W1であり、大気導入層48の左右の大きさが幅W2であ

50

る。大気導入層48の幅が一定でない場合は、幅の平均値を幅W2とする。基準電極42の幅W1についても同様とする。

【0088】

大気導入層48の厚みH2が基準電極42の厚みH1よりも大きく、且つ、大気導入層48の幅W2が基準電極42の幅W1より大きくなるようにしてもよい。こうすれば、反応抵抗R1に対して拡散抵抗R2を大きい値にしやすいため、比R1/R2を0.1以上2.0以下に調整しやすい。

【0089】

ここで、本実施形態の構成要素と本発明の構成要素との対応関係を明らかにする。本実施形態の第1基板層1、第2基板層2、第3基板層3、第1固体電解質層4、スペーサ層5及び第2固体電解質層6が本発明の素子本体に相当し、測定電極44が測定電極に相当し、外側ポンプ電極23が被測定ガス側電極に相当し、基準電極42が基準電極に相当し、大気導入層48が基準ガス導入部に相当し、センサ素子101がセンサ素子に相当し、測定用ポンプセル41が検出手段に相当し、基準ガス調整ポンプセル90が基準ガス調整手段に相当する。また、大気導入層48が基準ガス導入層に相当する。

10

【0090】

以上詳述した本実施形態のガスセンサ100によれば、基準ガス調整ポンプセル90が基準電極42と外側ポンプ電極23との間に制御電流Ip3を流すことで、基準電極42の周囲に酸素の汲み入れを行う。したがって、基準電極42の周囲の酸素濃度の低下を補うことができる。また、基準電極42の反応抵抗R1と基準ガス導入部（ここでは大気導入層48）の拡散抵抗R2との比R1/R2が0.1以上2.0以下であることで、基準電極42の周囲の酸素濃度を適切な値に維持することができる。そのため、ガスセンサ100では、特定ガス濃度の検出精度の低下が抑制される。

20

【0091】

また、比R1/R2が0.3以上1.0以下であることで、基準電極42の周囲の酸素濃度を適切な値に維持できる効果が高まる。反応抵抗R1が100以上1000以下であることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下にしやすい。拡散抵抗R2が300以上1000以下であることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下にしやすい。面積S1が1.0mm²以上であることで、比R1/R2を0.1以上にしやすい。

30

【0092】

さらに、気孔率P1が10%以上25%以下であり、気孔率P2が20%以上50%以下であり、且つ気孔率P1>気孔率P2を満たすことで、比R1/R2を0.1以上2.0以下にしやすい。厚みH2>厚みH1且つ幅W2>幅W1とすることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下にしやすい。厚みH1が10μm以上20μm以下、且つ厚みH2が15μm以上40μm以下であることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下にしやすい。幅W1が0.6mm以上2.5mm以下、且つ幅W2が1.5mm以上3.0mm以下であることで、比R1/R2を0.1以上2.0以下にしやすい。

【0093】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることではなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施しうることは言うまでもない。

40

【0094】

上述した実施形態では、大気導入層48は基準電極42からセンサ素子101の長手方向の後端面までに亘って配設されていたが、これに限られない。図6は、この場合の変形例のセンサ素子201の断面模式図である。図6に示すように、センサ素子201は、大気導入層248の上方に基準ガス導入空間43を有している。基準ガス導入空間43は、第3基板層3の上面とスペーサ層5の下面との間であって側部を第1固体電解質層4の側面で区画される位置に配設された空間である。基準ガス導入空間43の後端は、センサ素子201の後端面に開口している。基準ガス導入空間43は、前後方向で圧力放散孔75よりも前方まで配設されており、圧力放散孔75は基準ガス導入空間43に開口している。大気導入層248は、大気導入層48とは異なり、センサ素子201の後端までは配設

50

されていない。そのため、大気導入層 248 はセンサ素子 201 の後端面には露出していない。代わりに、大気導入層 248 の上面の一部が基準ガス導入空間 43 に露出している。この露出部分が大気導入層 248 の入口部 48c となっている。大気導入層 248 には、この基準ガス導入空間 43 を介して入口部 48c から基準ガスが導入される。なお、センサ素子 201 において、大気導入層 248 の後端がセンサ素子 201 の後端まで配設されてもよい。図 6 の態様では、大気導入層 248 と基準ガス導入空間 43 とが、基準ガス導入部に相当する。図 6 の態様では、上述した方法で測定される拡散抵抗 R2 は、大気導入層 248 及び基準ガス導入空間 43 の拡散抵抗を反映した値になる。

【0095】

上述した実施形態では、ガスセンサ 100 のセンサ素子 101 は第 1 内部空所 20, 第 2 内部空所 40, 第 3 内部空所 61 を備えるものとしたが、これに限られない。例えば、上述した図 6 のセンサ素子 201 のように、第 3 内部空所 61 を備えないものとしてもよい。図 6 に示した変形例のセンサ素子 201 では、第 2 固体電解質層 6 の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との間には、ガス導入口 10 と、第 1 拡散律速部 11 と、緩衝空間 12 と、第 2 拡散律速部 13 と、第 1 内部空所 20 と、第 3 拡散律速部 30 と、第 2 内部空所 40 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。また、測定電極 44 は、第 2 内部空所 40 内の第 1 固体電解質層 4 の上面に配設されている。測定電極 44 は、第 4 拡散律速部 45 によって被覆されてなる。第 4 拡散律速部 45 は、アルミナ (Al_2O_3) などのセラミック多孔体にて構成される膜である。第 4 拡散律速部 45 は、上述した実施形態の第 4 拡散律速部 60 と同様に、測定電極 44 に流入する NO_x の量を制限する役割を担う。また、第 4 拡散律速部 45 は、測定電極 44 の保護膜としても機能する。補助ポンプ電極 51 の天井電極部 51a は、測定電極 44 の直上まで形成されている。このような構成のセンサ素子 201 であっても、上述した実施形態と同様に、測定用ポンプセル 41 により NO_x 濃度を検出できる。図 6 のセンサ素子 201 では、この場合、測定電極 44 の周囲が測定室として機能することになる。すなわち、測定電極 44 の周囲が第 3 内部空所 61 と同様の役割を果たすことになる。

【0096】

上述した実施形態では、外側ポンプ電極 23 が、測定用ポンプセル 41 における測定電極 44 と対になる電極（外側測定電極ともいう）としての役割と、基準ガス調整ポンプセル 90 における基準電極 42 と対になる被測定ガス側電極としての役割とを兼ねているものとしたが、これに限られない。外側測定電極と被測定ガス側電極との少なくとも一方を、外側ポンプ電極 23 とは別に素子本体の外側に被測定ガスと接触するように設けてよい。また、基準ガス調整ポンプセル 90 の被測定ガス側電極は、センサ素子 101 の被測定ガスに接触する部分に配設されればよく、配設位置は素子本体の外側に限られない。例えば、内側ポンプ電極 22 が基準ガス調整ポンプセル 90 の被測定ガス側電極を兼ねていてもよい。この場合でも、反応抵抗 R1, 拡散抵抗 R2 の測定時には、上述したとおり外側ポンプ電極 23 と基準電極 42 との間に交流電圧を印加する。内側ポンプ電極 22 と基準電極 42 との間に交流電圧を印加して反応抵抗 R1, 拡散抵抗 R2 を測定すると、第 1 拡散律速部 11 及び第 2 拡散律速部 13 などの影響で、測定値に誤差が生じやすくなるためである。

【0097】

上述した実施形態において、外側ポンプ電極 23 を含むセンサ素子 101 の前側（センサ素子室 133 に露出する部分）の表面が、アルミナなどのセラミックからなる多孔質保護層で被覆されていてもよい。なお、上述したように外側ポンプ電極 23 は基準電極 42 よりも十分大きいから、外側ポンプ電極 23 を覆う多孔質保護層の拡散抵抗は大気導入層 48 の拡散抵抗 R2 と比べて十分小さい。そのため、交流インピーダンス測定において多孔質保護層の拡散抵抗の影響は無視できる。したがって、交流インピーダンス測定時に多孔質保護層を除去する必要はない。

【0098】

上述した実施形態では、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 82 にて検出され

10

20

30

40

50

た電圧 V_2 が一定となるように可変電源 4 6 の電圧 V_{p2} が制御され、このときのポンプ電流 I_{p2} を用いて被測定ガス中の窒素酸化物濃度が算出されるものとしたが、基準電極 4 2 と測定電極 4 4との間の電圧に基づいて被測定ガス中の特定ガス濃度を検出するものであれば、これに限られない。例えば、測定電極 4 4 と、第 1 固体電解質層 4 と、第 3 基板層 3 と、基準電極 4 2 とを組み合わせて、電気化学的センサセルとして酸素分圧検出手段を構成するようにすれば、測定電極 4 4 の周りの雰囲気中の NO_x 成分の還元によって発生した酸素の量と基準電極 4 2 の周囲の酸素の量との差に応じた電圧を電圧 V_2 として検出することができ、これによって被測定ガス中の NO_x 成分の濃度を求めることができる。この場合、この電気化学的センサセルが本発明の検出手段に相当する。このように、 NO_x 濃度に対応する値として電圧 V_2 を検出する場合、ポンプ電流 I_{p2} が一定の目標値 I_{p2}^* となるように可変電源 4 6 の電圧 V_{p2} が制御（例えば電圧 V_{p2} のフィードバック制御又は電圧 V_{p2} の一定制御）されることが好ましい。ポンプ電流 I_{p2} が目標値 I_{p2}^* となるように測定用ポンプセル 4 1 が制御されることで、ほぼ一定の流量で第 3 内部空所 6 1 から酸素が汲み出されることになる。そのため、被測定ガス中の NO_x が第 3 内部空所 6 1 で還元されることにより発生する酸素の多寡に応じて第 3 内部空所 6 1 の酸素濃度が変化し、これにより電圧 V_2 が変化する。したがって、電圧 V_2 が被測定ガス中の NO_x 濃度に応じた値になる。そのため、この電圧 V_2 に基づいて NO_x 濃度を算出できる。

10

【0099】

上述した実施形態では、基準ガスでは大気としたが、被測定ガス中の特定ガスの濃度の検出の基準となるガスであれば、これに限られない。例えば、予め所定の酸素濃度（> 被測定ガスの酸素濃度）に調整したガスが基準ガスとして空間 1 4 9 に満たされていてよい。

20

【0100】

上述した実施形態では、センサ素子 1 0 1 は被測定ガス中の NO_x 濃度を検出するものとしたが、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するものであれば、これに限られない。例えば、 NO_x に限らず他の酸化物濃度を特定ガス濃度としてもよい。特定ガスが酸化物の場合には、上述した実施形態と同様に特定ガスそのものを第 3 内部空所 6 1 で還元したときに酸素が発生するから、測定用ポンプセル 4 1 はこの酸素に応じた検出値（例えばポンプ電流 I_{p2} ）を取得して特定ガス濃度を検出できる。また、特定ガスがアンモニアなどの非酸化物であってもよい。特定ガスが非酸化物の場合には、特定ガスを酸化物に変換（例えばアンモニアであれば NO に変換）することで、変換後のガスが第 3 内部空所 6 1 で還元したときに酸素が発生するから、測定用ポンプセル 4 1 はこの酸素に応じた検出値（例えばポンプ電流 I_{p2} ）を取得して特定ガス濃度を検出できる。例えば、第 1 内部空所 2 0 の内側ポンプ電極 2 2 が触媒として機能することにより、第 1 内部空所 2 0 においてアンモニアを NO に変換できる。

30

【0101】

上述した実施形態では、センサ素子 1 0 1 の素子本体は複数の固体電解質層（層 1 ~ 6）を有する積層体としたが、これに限られない。センサ素子 1 0 1 の素子本体は、酸素イオン伝導性の固体電解質層を少なくとも 1 つ含んでいればよい。例えば、図 2 において第 2 固体電解質層 6 以外の層 1 ~ 5 は固体電解質層以外の材質からなる層（例えばアルミナからなる層）としてもよい。この場合、センサ素子 1 0 1 が有する各電極は第 2 固体電解質層 6 に配設されるようにすればよい。例えば、図 2 の測定電極 4 4 は第 2 固体電解質層 6 の下面に配設すればよい。また、大気導入層 4 8 を第 1 固体電解質層 4 と第 3 基板層 3 との間に設ける代わりに第 2 固体電解質層 6 とスペーサ層 5 との間に設け、基準電極 4 2 を第 3 内部空所 6 1 よりも後方且つ第 2 固体電解質層 6 の下面に設ければよい。

40

【0102】

上述した実施形態では、内側ポンプ電極 2 2 は、 Au を 1 % 含む Pt と ZrO_2 のサーメット電極としたが、これに限られない。内側ポンプ電極 2 2 は、触媒活性を有する貴金属（例えば Pt , Rh , Ir , Ru , Pd の少なくともいずれか）と、触媒活性を有す

50

る貴金属の特定ガスに対する触媒活性を抑制させる触媒活性抑制能を有する貴金属（例えばAu）と、を含んでいればよい。補助ポンプ電極51についても、内側ポンプ電極22と同様に、触媒活性を有する貴金属と、触媒活性抑制能を有する貴金属と、を含んでいればよい。外側ポンプ電極23、基準電極42、測定電極44は、それぞれ、上述した触媒活性を有する貴金属を含んでいればよい。各電極22、23、42、44、51は、それぞれ、貴金属と酸素イオン伝導性を有する酸化物（例えばZrO₂）とを含むサーメットであることが好ましいが、これらの電極の1以上がサーメットでなくてもよい。各電極22、23、42、44、51は、それぞれ、多孔質体であることが好ましいが、これらの電極の1以上が多孔質体でなくてもよい。

【0103】

10

上述した実施形態では、ポンプ電流I_p1が、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80の起電力V₀の制御に用いられたが、これに限られない。例えば、ポンプ電流I_p1が目標値I_p1*となるように、ポンプ電流I_p1に基づいてポンプ電圧V_p0をフィードバック制御してもよい。すなわち、ポンプ電流I_p1に基づく起電力V₀の制御を省略して、ポンプ電流I_p1に基づいて直接的にポンプ電圧V_p0を制御（ひいてはポンプ電流I_p0を制御）してもよい。

【0104】

20

上述した実施形態では、制御電圧V_p3は繰り返しオンオフされる電圧としたが、これに限られない。例えば、制御電圧V_p3が直流電圧であるなど、繰り返しオンオフされない一定の電圧であってもよい。

【0105】

30

上述した実施形態では、上述した各セル21、41、50、80～83、90などを制御する制御装置について説明しなかったが、ガスセンサ100はこの制御装置によって制御されてもよい。また、この制御装置をガスセンサ100の一部とみなすこともできる。ガスセンサ100がこの制御装置を備える態様の一例について以下で説明する。図7は、制御装置95と各セルとの電気的な接続関係を示すブロック図である。制御装置95は、上述した可変電源24、46、52と、電源回路92と、制御部96と、を備えている。制御部96は、CPU97を中心としたマイクロプロセッサとして構成されている。制御部96は、CPU97と、一時的にデータを記憶するRAM98と、処理プログラム及び各種データなどを記憶するROM99と、を備えている。制御部96は、各センサセル80～83の起電力V₀～V₂、及び電圧V_{ref}を入力する。制御部96は、各ポンプセル21、50、41、90を流れるポンプ電流I_p0～I_p2及び制御電流I_p3を入力する。制御部96は、可変電源24、46、52及び電源回路92へ制御信号を出力することで可変電源24、46、52及び電源回路92が出力する電圧V_p0～V_p3を制御し、これにより、各ポンプセル21、41、50、90を制御する。ROM99には、後述する目標値V₀*、V₁*、及び上述した目標値V₂*などが記憶されている。ROM99には、繰り返しオンオフされる電圧である制御電圧V_p3に関する情報として、例えば最大電圧V_p3maxの値や、オン時間T_{on}及びオフ時間T_{off}の値（又は周期Tのうちオン時間T_{on}の割合を表すデューティ比の値）などが記憶されている。制御部96のCPU97は、ROM99に記憶されたこれらの情報を参照しつつ、各ポンプセル21、41、50、90を制御する。制御部96がどのように各ポンプセル21、41、50、90を制御するか（すなわち各ポンプセル21、41、50、90がどのように制御されるか）については上述したが、以下でも説明する。例えば、制御部96は、起電力V₀が目標値（目標値V₀*と称する）となるように（つまり第1内部空所20の酸素濃度が目標濃度となるように）可変電源24のポンプ電圧V_p0をフィードバック制御する。また、制御部96は、起電力V₁が一定値（目標値V₁*と称する）となるように（つまり第2内部空所40の酸素濃度がNOxの測定に実質的に影響がない所定の低酸素濃度となるように）可変電源52の電圧V_p1をフィードバック制御する。これとともに、制御部96は、電圧V_p1によって流れるポンプ電流I_p1が一定値（目標値I_p1*と称する）となるように、ポンプ電流I_p1に基づいて起電力V₀の目標値V₀*を設定（フィ

40

50

ードバック制御)する。これにより、第3拡散律速部30から第2内部空所40内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となる。また、第2内部空所40内の雰囲気中の酸素分圧が、NO_xの測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御される。目標値V2*は、第1内部空所20の酸素濃度が0%よりは高く且つ低酸素濃度となるような値に設定される。さらに、制御部96は、電圧V2(測定用電圧の一例)に基づいて、電圧V2が上述した目標値V2*(目標電圧の一例)となるように可変電源46の電圧Vp2をフィードバック制御する。そして、制御部96は、特定ガス(ここではNO_x)に由来して第3内部空所61で発生する酸素に応じた検出値としてポンプ電流Ip2(測定用ポンプ電流の一例)を取得し、このポンプ電流Ip2に基づいて被測定ガス中のNO_x濃度を算出する。ROM99には、ポンプ電流Ip2とNO_x濃度との対応関係として、関係式(例えば一次関数の式)やマップなどが記憶されている。このような関係式又はマップは、予め実験により求めておくことができる。そして、制御部96は、取得したポンプ電流Ip2とROM99に記憶された上記の対応関係に基づいて、被測定ガス中のNO_x濃度を検出する。制御電圧Vp3が上述したように繰り返しオンオフされる電圧である場合には、制御部96は、第2期間中に取得した電圧V2が目標値V2*になるように測定用ポンプセル41を制御したときのポンプ電流Ip2に基づいて、被測定ガス中のNO_x濃度を検出する。

10

【0106】

このようにガスセンサ100が制御装置95を備える場合、制御装置95が測定用ポンプセル制御装置及び基準ガス調整ポンプセル制御装置に相当し、測定用ポンプセル41及び制御装置95が検出手段に相当し、基準ガス調整ポンプセル90及び制御装置95が基準ガス調整手段に相当する。また、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82が測定用電圧検出部に相当する。

20

【0107】

上述した実施形態の種々の変形例で説明した内容は、制御装置95を備えるガスセンサ100に適用可能である。例えば、制御部96は、電圧V2が目標値V2*になるように測定用ポンプセル41を制御する代わりに、ポンプ電流Ip2が目標値Ip2*(目標電流の一例)となるように測定用ポンプセル41を制御し、このときの電圧V2に基づいてNO_x濃度を検出してもよい。この場合、ROM99に電圧V2とNO_x濃度との対応関係を予め記憶しておき、制御部96はこの対応関係と取得した電圧V2に基づいてNO_x濃度を検出する。また、この場合において制御電圧Vp3が繰り返しオンオフされる電圧である場合には、制御部96は、ポンプ電流Ip2が目標値Ip2*(目標電流の一例)となるように測定用ポンプセル41を制御し、この制御が行われ且つ第2期間中に電圧V2を取得する。そして、制御部96は、取得された電圧V2に基づいて被測定ガス中のNO_x濃度を検出する。

30

【実施例】

【0108】

以下には、ガスセンサを具体的に作製した例を実施例として説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

40

【0109】

【実施例1】

上述した製造方法により図1,2に示したガスセンサ100を作製し、実施例1とした。なお、センサ素子101を作製するにあたり、セラミックスグリーンシートは、安定化剤のイットリアを4mol%添加したジルコニア粒子と有機バインダーと分散剤と可塑剤と有機溶剤とを混合し、テープ成形により成形した。図1の圧粉体145a, 145bとしてはタルク粉末を成形したものとした。基準電極42は、面積S1が2.0mm²、気孔率P1が15%, 厚みH1が15μm、幅W1が2.0mmとした。大気導入層48は、気孔率P2が30%，厚みH2が30μm、幅W2が2.5mmとした。基準電極42の反応抵抗R1及び基準ガス導入部(ここでは大気導入層48)の拡散抵抗R2を上述した交流インピーダンス測定により測定したところ、反応抵抗R1が300Ω、拡散抵抗R

50

2が500であった。比R1/R2は0.60となった。交流インピーダンス測定は、Princeton Applied Research社製のVersa STAT4を用いて行った。測定周波数は0.01Hz～1MHzとし、交流電圧の振幅30mVとした。また、上述したフィッティングは、Scribner Associates社製のソフトウェアであるZViewを用いて行った。

【0110】

[実施例2～8, 比較例1, 2]

基準電極42の面積S1, 気孔率P1, 厚みH1, 幅W1, 大気導入層48の気孔率P2, 厚みH2, 幅W2, 基準ガス導入空間43の有無を表1に示すように種々変更した点以外は実施例1と同じガスセンサ100を作製して、実施例2～8, 比較例1～2とした。これにより、実施例2～8, 比較例1～2の各々の反応抵抗R1, 拡散抵抗R2, 比R1/R2は表1に示す値となった。表1の「基準ガス導入空間」の列について、「無」は、基準ガス導入部が図2の態様であることを意味する。すなわち、基準ガス導入部が大気導入層48を備え図6の基準ガス導入空間43を備えないことを意味する。「有」は、基準ガス導入部が図6の態様であること意味する。すなわち、基準ガス導入部が大気導入層48及び基準ガス導入空間43を備えることを意味する。

10

【0111】

[検出精度の評価]

実施例1のガスセンサ100を配管に取り付けた。そして、ヒータ72に通電して温度を850とし、センサ素子101を加熱した。また、基準ガス調整ポンプセル90を動作させた。基準ガス調整ポンプセル90の電源回路92が印加する制御電圧Vp3は、周期Tが10ms、オン時間Tonが2.0ms、オフ時間Toffが8.0msのパルス電圧（デューティ比20%）とした。電源回路92が印加する制御電圧Vp3は、電圧オン時に流れる制御電流Ip3のピーク値が20μAとなるように設定した。制御電流Ip3の平均値Ip3aveは10μAであった。この状態で、ベースガスを窒素とし、酸素濃度を10%とし、NOx濃度を500ppmとしたモデルガスを用意し、これを被測定ガスとして配管に流した。この状態を20分間維持し、その間の電圧Vrefを測定した。実施例2～8, 比較例1, 2についても同様に測定した。

20

【0112】

基準電極42の周囲の酸素濃度が測定開始時の酸素濃度（=大気中の酸素濃度）よりも高くなるほど、電圧Vrefは測定開始時の値から時間経過と共に上昇していく傾向にある。そして、電圧Vrefが上昇するほど、ポンプ電流Ip2は正しい値（NOx濃度500ppmに相当する値）よりも小さくなる傾向にある。一方、基準電極42の周囲の酸素濃度が測定開始時の酸素濃度よりも低くなるほど、電圧Vrefは測定開始時の値から時間経過と共に低下していく傾向にある。そして、電圧Vrefが低下するほど、ポンプ電流Ip2は正しい値よりも大きくなる傾向にある。

30

【0113】

そこで、測定開始時の電圧Vrefの値を100%として、測定された電圧Vrefが20分経過しても所定範囲（80%以上120%以下）に収まっていたときには、NOx濃度の検出精度が非常に高い（「A」）と判定した。測定された電圧Vrefが15分経過するまでは所定範囲に収まっているが20分経過する前に所定範囲の上限を上回った場合には、基準電極42の周囲の酸素がやや多いがNOx濃度の検出精度が高い（「B（+）」）と判定した。測定された電圧Vrefが15分経過するまでは所定範囲に収まっているが20分経過する前に所定範囲の下限を下回った場合には、基準電極42の周囲の酸素がやや少ないがNOx濃度の検出精度が高い（「B（-）」）と判定した。測定された電圧Vrefが15分経過する前に所定範囲の上限を上回った場合には、基準電極42の周囲の酸素が過剰でありNOx濃度の検出精度が低い（「F（+）」）と判定した。測定された電圧Vrefが15分経過する前に所定範囲の下限を下回った場合には、基準電極42の周囲の酸素が不足でありNOx濃度の検出精度が低い（「F（-）」）と判定した。この評価試験の結果を表1に示す。

40

【0114】

50

【表1】

| | 基準電極の 反応抵抗R1 [Ω] | 基準ガス導入部の 拡散抵抗R2 [Ω] | R1/R2 | 評価 | 基準電極の 面積S1 [mm ²] | 基準ガス 導入空間 | 基準電極P1 の 気孔率[%] | 大気導入層の 気孔率P2 [%] | 基準電極の 厚みH1 [μm] | 大気導入層の 厚みH2 [μm] | 基準電極の 幅W1 [mm] | 大気導入層の 幅W2 [mm] |
|------|------------------------|---------------------------|-------|------|-------------------------------------|--------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| 実施例1 | 300 | 500 | 0.60 | A | 2.0 | 無 | 15 | 30 | 15 | 30 | 2.0 | 2.5 |
| 実施例2 | 700 | 1000 | 0.70 | A | 0.6 | 無 | 15 | 35 | 15 | 30 | 0.8 | 2.5 |
| 実施例3 | 700 | 250 | 2.00 | B(-) | 0.8 | 有 | 15 | 40 | 15 | 30 | 0.8 | 2.5 |
| 実施例4 | 300 | 350 | 0.86 | A | 2.0 | 有 | 15 | 30 | 15 | 30 | 2.0 | 2.5 |
| 実施例5 | 600 | 600 | 1.00 | A | 1.0 | 無 | 20 | 40 | 13 | 25 | 1.0 | 2.0 |
| 実施例6 | 300 | 430 | 0.70 | A | 1.8 | 無 | 30 | 20 | 17 | 30 | 2.0 | 2.5 |
| 実施例7 | 600 | 600 | 1.00 | A | 0.9 | 無 | 10 | 30 | 15 | 35 | 1.0 | 2.0 |
| 実施例8 | 100 | 1000 | 0.10 | B(+) | 4.0 | 無 | 15 | 20 | 20 | 25 | 1.5 | 2.0 |
| 比較例1 | 1100 | 350 | 3.14 | F(-) | 0.2 | 有 | 20 | 40 | 10 | 25 | 0.2 | 2.0 |
| 比較例2 | 100 | 1500 | 0.07 | F(+) | 4.0 | 無 | 30 | 20 | 15 | 20 | 1.5 | 2.0 |

表1に示すように、比R1/R2が0.1以上2.0以下の場合には、いずれも評価が「A」、「B(+)」、「B(-)」のいずれかであり、NOx濃度の検出精度が非常に高い又は高かった（実施例1～8）。一方、比R1/R2が0.1未満の場合には、評価が「F(+)」であり、基準電極42の周囲の酸素が過剰となっていた（比較例2）。また、比R1/R2が2.0超過の場合には、評価が「F(-)」であり、基準電極42の周囲の酸素が不足していた（比較例1）。また、実施例1, 2, 4～7は、いずれも評価が「A」となっていた。この結果から、比R1/R2は0.3以上1.0以下が好ましいと考えられる。また、比R1/R2は0.4以上がより好ましいと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0116】

10

本発明は、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおけるNOx又は酸素などの特定ガス濃度を検出するガスセンサに利用可能である。

【符号の説明】

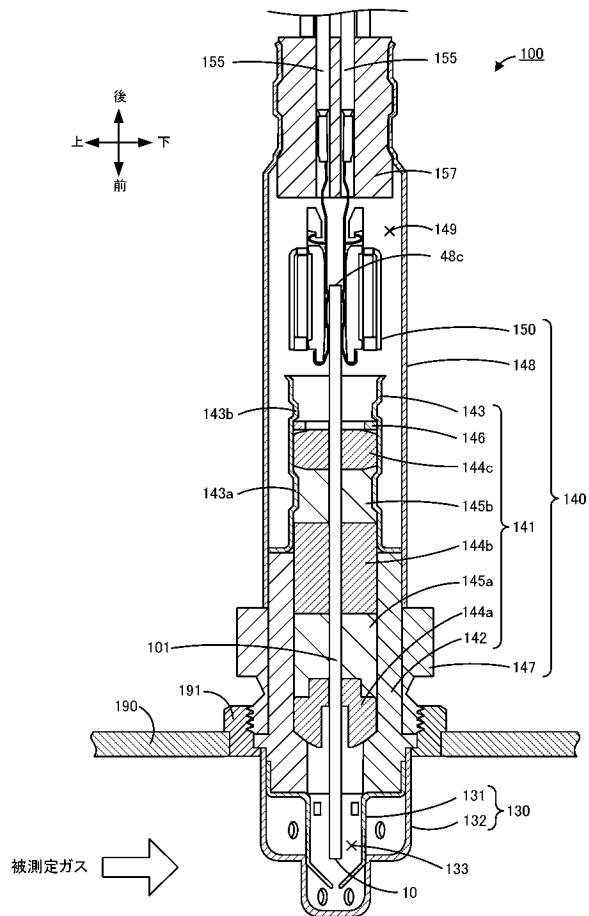
【0117】

1 第1基板層、2 第2基板層、3 第3基板層、4 第1固体電解質層、5 スペーサ層、6 第2固体電解質層、10 ガス導入口、11 第1拡散律速部、12 緩衝空間、13 第2拡散律速部、20 第1内部空所、21 主ポンプセル、22 内側ポンプ電極、22a 天井電極部、22b 底部電極部、23 外側ポンプ電極、25 可変電源、30 第3拡散律速部、40 第2内部空所、41 測定用ポンプセル、42 基準電極、43 基準ガス導入空間、44 測定電極、46 可変電源、48, 248 大気導入層、48c 入口部、50 補助ポンプセル、51 補助ポンプ電極、51a 天井電極部、51b 底部電極部、52 可変電源、60 第4拡散律速部、61 第3内部空所、70 ヒータ部、71 ヒータコネクタ電極、72 ヒータ、73 スルーホール、74 ヒータ絶縁層、75 圧力放散孔、76 リード線、80 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、81 補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、82 測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル、83 センサセル、90 基準ガス調整ポンプセル、92 電源回路、95 制御装置、96 制御部、97 C P U、98 R A M、99 R O M、100, 300 ガスセンサ、101, 201, 301 センサ素子、130 保護カバー、131 内側保護カバー、132 外側保護カバー、133 センサ素子室、140 センサ組立体、141 素子封止体、142 主体金具、143 内筒、143a, 143b 縮径部、144a～144c サポーター、145a, 145b 圧粉体、146 メタルリング、147 ナット、148 外筒、149 空間、150 コネクタ、155 リード線、157 ゴム栓、190 配管、191 固定用部材。

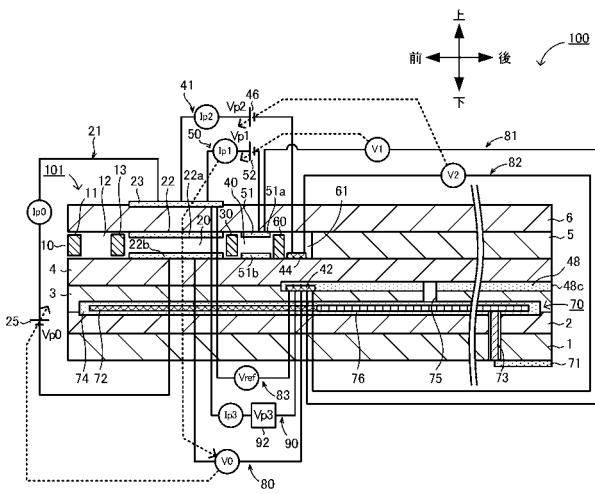
20

30

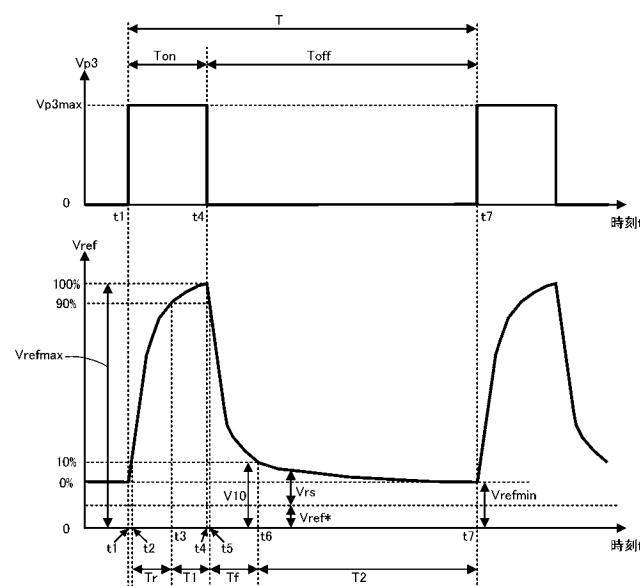
【図1】



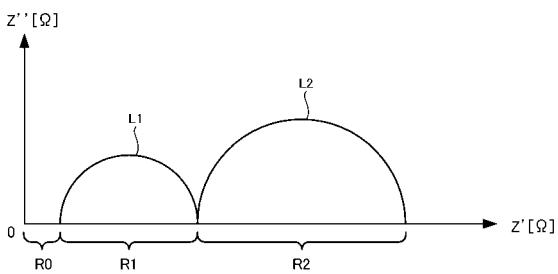
【図2】



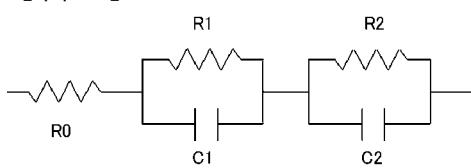
【図3】



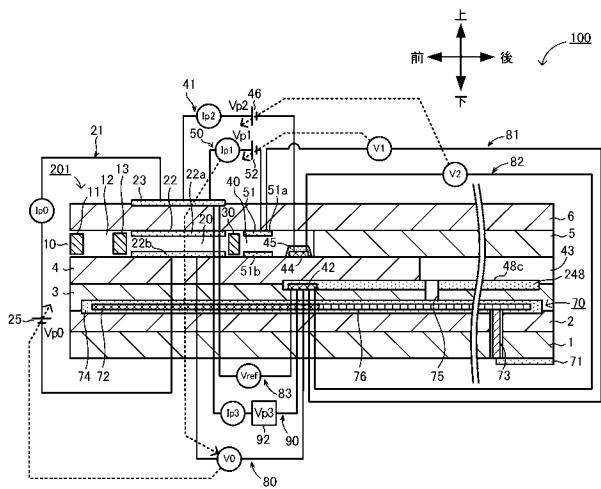
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

