

(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)



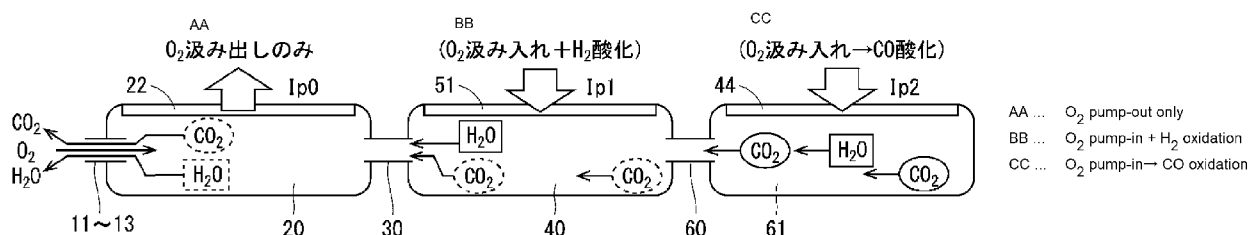
(10) 国際公開番号

WO 2024/075418 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030302
- (22) 国際出願日: 2023年8月23日(23.08.2023)
- (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 2022-161651 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 大阪府大阪市中央区城見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,

(54) Title: GAS SENSOR AND METHOD OF MEASURING CONCENTRATION WITH 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



(57) Abstract: In the present invention, a regulation pump cell executes a first pump-out operation for pumping out oxygen so that all of the H₂O and CO₂ in a gas under measurement introduced to a first chamber is reduced. A first measurement pump cell selectively oxidizes H₂ in a gas under measurement introduced to a second chamber. A second measurement pump cell oxidizes CO in a gas under measurement introduced to a third chamber, identifies the H₂O concentration on the basis of a pump-in electrical current to the second chamber, and identifies the CO₂ concentration on the basis of a pump-in electrical current to the third chamber. During an ongoing first pump-out operation, the regulation pump cell is furthermore capable of executing a second pump-out operation for pumping out oxygen from the first chamber to an extent whereby the H₂O and CO₂ are not reduced. Starting the second pump-out operation and interrupting the reduction of the H₂O and CO₂ in the first chamber causes H₂O and CO₂ generated in the second chamber or the third chamber to be discharged to the element exterior.

(57) 要約: 調整ポンプセルは、第1空室に導入された被測定ガス中のH₂OとCO₂が全て還元されるように酸素を汲み出す第1汲み出し動作を実行し、第1測定ポンプセルは第2空室へと導入された被測定ガス中のH₂を選択的に酸化し、第2測定ポンプセルは第3空室へと導入された被測定ガス中のCOを酸化し、第2空室への汲み入れ電流に基づいてH₂O濃度を特定し、第3空室への汲み入れ電流に基づいてCO₂濃度を特定し、調整ポンプセルはさらに、H₂OとCO₂が還元されない範囲で第1空室から酸素を汲み出す第2汲み出し動作を、第1汲み出し動作の途中、実行可能であり、第2汲み出し動作が開始されて第1空室におけるH₂OとCO₂の還元が中断されることにより、第2空室または第3空室にて生成したH₂OとCO₂が素子外部へと排出されるようにした。

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, 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))

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] また、空燃比検出電極と二酸化炭素検出電極とが並列に配置されており、それぞれの電極と基準電極との間を流れる電流を用いることにより、空燃比の影響を加味した補正を行いつつ二酸化炭素の濃度を測定することが出来る二酸化炭素検出装置であって、水濃度の影響を加味した補正をさらに行うことが出来るものも、すでに公知である (例えば、特許文献 4 参照)。

[0004] 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_2O および CO_2 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。

[0005] 生成した H_2O および CO_2 は基本的に、第2内部空所および第3内部空所に滞留する。しかしながら、測定が継続されるにつれ、係る H_2O および CO_2 が第1内部空所に逆流して再還元され、これにより生成した H_2 および CO が第1測定ポンプセルおよび第2測定ポンプセルによる第2内部空所および第3内部空所への酸素の汲み入れにて再び酸化される、という現象が生じ得ることが、わかってきた。

[0006] このような現象が生じると、被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 の量に応じて第1測定ポンプセルおよび第2測定ポンプセルを流れるポンプ電流に係る再酸化に伴う電流が重畳してしまい、それらのポンプ電流の大きさに基づいて H_2O と CO_2 の濃度を測定するという、特許文献1に係るガスセンサの測定精度が低下してしまうため、好ましくない。

[0007] また、特許文献4に開示されたガスセンサにおいては、二酸化炭素検出セルにて、二酸化炭素を炭素と酸素に分解する一方、空燃比検出セルの起電力が排ガスの酸素濃度に応じた一定の値になるよう制御されているが、係るガスセンサにおいても、二酸化炭素検出セルにて生成した CO と酸素が、酸素濃度を調整する空燃比検出セルにて反応することにより CO_2 が生成し、二酸化炭素検出セルにて繰り返し検知されてしまうために、測定精度が下が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

特許文献4：特開2020-67432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、濃度測定に伴い生成された物質の存在に起因した測定精度の低下が好適に抑制される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、相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から順次に連通してなる複数の空室と、前記センサ素子を加熱するヒータと、を備え、前記複数の空室のうちの2つが第1測定用空室と第2測定用空室であり、前記第2測定用空室は前記複数の空室のうち前記ガス導入口から最奥の空室であり、前記第1測定用空室は前記第2測定用空室の1つ手前の空室であり、前記ガス導入口から導入された前記被測定ガスが前記第1測定用空室に到達するまでの間に、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被測定ガスに含まれる酸素を汲み出す第1の汲み出し動作を実行することが可能な酸素汲み出し手段と、前記第1測定用空室に面して形成された第1測定電極と、前記複数の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測定用空室に面して形成された第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、をさらに備え、前記第1測定ポンプセルは、前記第1測定用空室に酸素を汲み入れることによって、前記第1測定用空室へと導入された前記被測定ガスに含まれている、前記第1の汲み出し動作に伴う水蒸気の還元によって生成した水素を、前記第1測定用空室において選択的に酸化することが可能に構成されてなり、前記第2測定ポンプ

セルは、前記第2測定用空室に酸素を汲み入れることによって、前記第2測定用空室へと導入された前記被測定ガスに含まれている、前記第1の汲み出し動作に伴う二酸化炭素の還元によって生成した一酸化炭素を、前記第2測定用空室において酸化することが可能に構成されてなり、前記コントローラは、前記第1測定ポンプセルによって前記第1測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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、前記第2測定ポンプセルによって前記第2測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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、前記酸素汲み出し手段はさらに、前記第1測定用空室に到達するまでの前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が還元されない範囲で前記被測定ガスに含まれる酸素を汲み出す第2の汲み出し動作を、前記第1の汲み出し動作の途中の所定時間、実行可能に構成されてなり、前記第2の汲み出し動作が開始されて前記酸素汲み出し手段による水蒸気および二酸化炭素の還元が中断されることにより、前記第1測定用空室にて生成した水蒸気と前記第2測定用空室にて生成した二酸化炭素とが前記センサ素子の外部へと排出される、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、前記複数の空室が、第1空室、前記第1測定用空室である第2空室、および前記第2測定用空室である第3空室であり、前記センサ素子が、前記第1空室に面して形成された調整電極と、前記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、前記酸素汲み出し手段である調整ポンプセル、をさらに備え、前記調整ポンプセルは、前記第1の汲み出し動作として、前記第1空室に導入され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空室から酸素を汲み出す動作を実行することが可能に構成されてなるとともに、前記第2の汲み出し動作として、前記第1空室に導入された前記

被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が還元されない範囲で前記第 1 空室から酸素を汲み出す動作を、前記第 1 の汲み出し動作の途中の所定時間、実行可能に構成されてなり、前記調整ポンプセルが前記第 2 の汲み出し動作を開始して前記第 1 空室における水蒸気および二酸化炭素の還元が中断されることにより、前記第 2 空室にて生成した水蒸気と前記第 3 空室にて生成した二酸化炭素とが前記第 1 空室を経て前記センサ素子の外部へと排出される、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、前記調整ポンプセルは、前記第 1 の汲み出し動作と前記第 2 の汲み出し動作とを交互にかつ周期的に行い、前記第 1 測定ポンプセルによる前記第 2 空室への酸素の汲み入れと前記第 2 測定ポンプセルによる前記第 3 空室への酸素の汲み入れとが、前記調整ポンプセルによる前記第 1 の汲み出し動作と前記第 2 の汲み出し動作に応じて周期的に行われる、ことを特徴とする。

[0013] 本発明の第 4 の態様は、第 3 の態様に係るガスセンサであって、前記第 1 測定ポンプセルによる前記第 2 空室への酸素の汲み入れと前記第 2 測定ポンプセルによる前記第 3 空室への酸素の汲み入れとを、前記調整ポンプセルによる前記第 2 の汲み出し動作と同期させて行う、ことを特徴とする。

[0014] 本発明の第 5 の態様は、第 3 の態様に係るガスセンサであって、前記第 1 測定ポンプセルによる前記第 2 空室への酸素の汲み入れと前記第 2 測定ポンプセルによる前記第 3 空室への酸素の汲み入れとを、前記調整ポンプセルによる前記第 1 の汲み出し動作の途中から前記第 2 の汲み出し動作の途中まで行う、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、前記センサ素子が、基準ガスと接触してなる基準電極と、前記調整電極と、前記基準電極と、前記調整電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記調整電極と前記基準電極との間に、前記第 1 空室の酸素濃度に応じた起電力 V_0 が生じる第 1 空室用センサセルと、前記第 1 測定電極と、前記基準電極と、前記第 1 測定電極と前記基準電

極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 1 測定電極と前記基準電極との間に、前記第 2 空室の酸素濃度に応じた起電力 V_1 が生じる第 2 空室用センサセルと、前記第 2 測定電極と、前記基準電極と、前記第 2 測定電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 2 測定電極と前記基準電極との間に、前記第 3 空室の酸素濃度に応じた起電力 V_2 が生じる第 3 空室用センサセルと、をさらに備え、前記コントローラが、前記第 1 空室用センサセルにおける起電力 V_0 が、前記第 1 の汲み出し動作の際には $1000\text{ mV} \sim 1500\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれ、前記第 2 の汲み出し動作の際には $400\text{ mV} \sim 700\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記調整ポンプセルにおいて前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御する調整ポンプセル制御手段と、前記第 2 空室用センサセルにおける起電力 V_1 が、 $250\text{ mV} \sim 450\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第 1 測定ポンプセルにおいて前記第 1 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御する第 1 測定ポンプセル制御手段と、前記第 3 空室用センサセルにおける起電力 V_2 が、 $100\text{ mV} \sim 300\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第 2 測定ポンプセルにおいて前記第 2 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御する第 2 測定ポンプセル制御手段と、を備え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、相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から順次に連通してなる複数の空室と、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、前記複数の空室のうちの 2 つが第 1 測定用空室と第 2 測定用空室であり、前記第 2 測定用空室は前記複数の空室のうち前記ガス導入口から最奥の空室であり、前記第 1 測定用空室は前記第

2 測定用空室の 1 つ手前の空室であり、前記センサ素子は、前記ガス導入口から導入された前記被測定ガスが前記第 1 測定用空室に到達するまでの間に、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被測定ガスに含まれる酸素を汲み出す第 1 の汲み出し動作を実行することが可能な酸素汲み出し手段と、前記第 1 測定用空室に面して形成された第 1 測定電極と、前記複数の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 測定用空室に面して形成された第 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、をさらに備えており、a)前記酸素汲み出し手段が、前記第 1 の汲み出し動作を実行する工程と、b)前記第 1 測定ポンプセルが、前記第 1 測定用空室に酸素を汲み入れることによって、前記第 1 測定用空室へと導入された前記被測定ガスに含まれている、前記第 1 の汲み出し動作に伴う水蒸気の還元によって生成した水素を、前記第 1 測定用空室において選択的に酸化する工程と、c)前記第 2 測定ポンプセルが、前記第 2 測定用空室に酸素を汲み入れることによって、前記第 2 測定用空室へと導入された前記被測定ガスに含まれている、前記第 1 の汲み出し動作に伴う二酸化炭素の還元によって生成した一酸化炭素を、前記第 2 測定用空室において酸化する工程と、d)前記第 1 測定ポンプセルによって前記第 1 測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第 1 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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)前記第 2 測定ポンプセルによって前記第 2 測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第 2 測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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、前記工程a)の途中において、前記酸素汲み出し手段が、前記第 1 測定用空室に到達するまでの前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が還元されない範囲で前記被測定ガスに含まれる酸素を

汲み出す第2の汲み出し動作を所定時間実行することによって、前記酸素汲み出し手段による水蒸気および二酸化炭素の還元を中断することにより、前記第1測定用空室にて生成した水蒸気と前記第2測定用空室にて生成した二酸化炭素とを前記センサ素子の外部へと排出させる、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、前記複数の空室が、第1空室、前記第1測定用空室である第2空室、および前記第2測定用空室である第3空室であり、前記センサ素子が、前記第1空室に面して形成された調整電極と、前記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、前記酸素汲み出し手段である調整ポンプセル、をさらに備えるものであり、前記工程a)においては、前記調整ポンプセルが、前記第1の汲み出し動作として、前記第1空室に導入され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空室から酸素を汲み出す動作を実行するとともに、前記第2の汲み出し動作として、前記第1空室に導入され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還元されない範囲で前記第1空室から酸素を汲み出す動作を、前記第1の汲み出し動作の途中の所定時間、実行することによって、前記第1空室における水蒸気および二酸化炭素の還元を中断することにより、前記第2空室にて生成した水蒸気と前記第3空室にて生成した二酸化炭素とを前記第1空室を経て前記センサ素子の外部へと排出させる、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、前記工程a)においては、前記調整ポンプセルが、前記第1の汲み出し動作と前記第2の汲み出し動作とを交互にかつ周期的に行い、前記工程b)における前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと、前記工程c)における前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとをそれぞれ、前記工程a)における前記調整ポンプセルによる前記第1の汲み出し動作と前記第2の汲み出し動作に応じて周期的に行う、ことを特徴とする。

[0019] 本発明の第10の態様は、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、前記工程b)における前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと、前記工程c)における前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとを、前記工程a)における前記調整ポンプセルによる前記第2の汲み出し動作と同期させて行う、ことを特徴とする。

[0020] 本発明の第11の態様は、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、前記工程b)における前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと、前記工程c)における前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとを、前記工程a)における前記調整ポンプセルによる前記第1の汲み出し動作の途中から前記第2の汲み出し動作の途中まで行う、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、前記センサ素子が、基準ガスと接触してなる基準電極、をさらに備えるものであり、前記工程a)においては、前記調整電極と前記基準電極との間に前記第1空室の酸素濃度に応じて生じる起電力 V_0 が、前記第1の汲み出し動作の際には1000mV～1500mVなる範囲内の所定の目標値に保たれ、前記第2の汲み出し動作の際には400mV～700mVなる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記調整ポンプセルにおいて前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御し、前記工程b)においては、前記第1測定電極と前記基準電極との間に前記第2空室の酸素濃度に応じて生じる起電力 V_1 が、250mV～450mVなる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第1測定ポンプセルにおいて前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御し、前記工程c)においては、前記第2測定電極と前記基準電極との間に前記第3空室の酸素濃度に応じて生じる起電力 V_2 が、100mV～300mVなる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第2測定ポンプセルにおいて前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加

される電圧を制御する、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、水素および一酸化炭素の酸化により生成される水蒸気および二酸化炭素が再還元されることに起因した、ガスセンサの測定精度の低下が、好適に抑制される。

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に備わる3つの空室における、基本的なガスの出入りの様子を示す模式図である。

[図4]ガスセンサ100が基本動作に基づく測定を継続的行った場合に生じる不具合について説明するための図である。

[図5]ガスセンサ100が基本動作に基づく測定を継続的行った場合に生じる不具合について説明するための図である。

[図6]生成ガス排出動作における起電力V0、V1、およびV2の目標値の時間変化を示す図である。

[図7]生成ガス排出動作の際の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8]生成ガス排出動作のさらに別の例を示す図である。

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（O₂）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から酸素を汲み出し、さらには、係る汲み出しに伴い 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。
- [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 23 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、第 1 空室 20 内の酸素を外部空間に汲み出すことが、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、酸素、 H_2O 、および CO_2 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、外部空間から第2空室40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 I_{p1} 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-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1測定電極51における H_2 の選択的酸化性、すなわち、第2空室40にて H_2 とCOとが共存している場合に、 H_2 のみが第1測定ポンプセル50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。
- [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） V_1 が発生する。起電力 V_1 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 V_1 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 、 O および CO を含む一方で 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 CO を全て酸化して再び CO_2 を生成させるための空間として設けられている。係る CO の酸化による CO_2 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の酸素ポンプ電流 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を金属成分として、例えば、Pt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。
- [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。ヒタ 72 は、素子駆動温度が 750℃～950℃の範囲内となるように、加熱を行う。

[0067] ヒタ 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タ絶縁層 74 が形成されている。また、ヒタ部 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 FPG A（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 122 a 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 122 b 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 130 H および二酸化炭素濃度特定部 130 C を、主として備える。

[0074] 水蒸気濃度特定部 130 H は、第 1 測定ポンプセル制御部 122 a 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 130 C は、第 2 測定ポンプセル制御部 122 b 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] 濃度特定部 130 は、被測定ガスに含まれる酸素の濃度を特定する酸素濃度特定部 130 A をさらに備える。酸素濃度特定部 130 A 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 1 測定ポンプセル制御部 122 a 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、第 2 測定ポンプセル制御部 122 b 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酸素の濃度を特定する。す

なわち、本実施の形態に係るガスセンサ１００においては、主たる検知対象ガス成分である H_2O および CO_2 に加え、酸素についても付随的な検知対象ガス成分として検知される。

[0077] <マルチガス検知と濃度特定の基本的考え方>

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における基本的考え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 を含む排ガスであるとする。

[0078] 図３は、ガスセンサ１００のセンサ素子１０１に備わる３つの空室（内部空所）における、基本的なガスの出入りの様子を示す模式図である。

[0079] 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、導入された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、調整ポンプセル２１が作動し、第１空室２０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（ $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ 、 $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$ ）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。

[0080] 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_0 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 V_0 に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_{p0} を実際の起電力 V_0 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。

[0081] 係る態様にて調整ポンプセル２１が作動することで、第１空室２０におけ

る酸素分圧は、実質的に酸素が存在しないとみなされる十分に低い値に保たれる。例えば、 $V_O = 1000 \text{ mV}$ 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。

[0082] 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2空室40に導入される。

[0083] 第2空室40においては、第1測定ポンプセル50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。

[0084] 係る酸素の汲み入れは、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 V_1 の目標値（制御電圧）を $250 \text{ mV} \sim 450 \text{ mV}$ なる範囲内の値（好ましくは 350 mV ）に設定し、起電力 V_1 が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 V_p1 を実際の起電力 V_1 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。

[0085] 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内においては、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 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、係る H_2O 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。

[0086] 起電力 V_1 の目標値が $250 \text{ mV} \sim 450 \text{ mV}$ なる範囲内の値に設定されることにより、第2空室40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、 $V_1 = 350 \text{ mV}$ の場合であれば、 10^{-7} atm 程度となる。

[0087] また、上述したように、第1測定電極51を、金属成分としてAu濃度が $1 \text{ wt} \%$ 以上 $50 \text{ wt} \%$ 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。

[0088] このとき、第1測定ポンプセル50を流れる酸素ポンプ電流 I_{p1} （以下、水蒸気検出電流 I_{p1} とも称する）は、第2空室40における H_2 の燃焼によって生成する H_2O の濃度に略比例する（水蒸気検出電流 I_{p1} と生成する H_2O の濃度とが線型関係にある）。係る燃焼によって生成する H_2O の量は、ガス導入口10から導入された後、第1空室20においていったん分解された、被測定ガス中の H_2O の量と相関性を有する。よって、第1測定ポンプセル制御部122aにおいて水蒸気検出電流 I_{p1} が検出されることで、被測定ガス中の H_2O が検知されたことになる。それゆえ、第2空室40を、第1測定用空室とも称する。

[0089] また、水蒸気検出電流 I_{p1} と被測定ガスにおける水蒸気濃度の間には、線型関係が成立する。係る線型関係を示すデータ（水蒸気特性データ）は、水蒸気濃度が既知のモデルガスを用いてあらかじめ特定され、水蒸気濃度特定部130Hに保持されている。本実施の形態に係るガスセンサ100においては、第1測定ポンプセル制御部122aにおいて検出される水蒸気検出電流 I_{p1} の値を、水蒸気濃度特定部130Hが取得する。水蒸気濃度特定部130Hは、水蒸気特性データを参照し、取得した水蒸気検出電流 I_{p1} に対応する水蒸気濃度の値を特定する。これにより、被測定ガスにおける水蒸気濃度が特定される。

[0090] なお、仮に、ガス導入口10から導入された被測定ガス中に H_2O が存在していなかった場合には、当然ながら第1空室20における H_2O の分解は生じず、それゆえ第2空室40に H_2 が導入されることはないので、水蒸気検出電流 I_{p1} はほぼゼロとなる。

[0091] H_2 が酸化されて H_2O となることで、被測定ガスは、 H_2O およびCOを含みかつCO₂および酸素を実質的に含まないものとなる。係る被測定ガスが第3空室61に導入される。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COが酸化される。

- [0092] 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 $100\text{ mV} \sim 300\text{ mV}$ なる範囲内の値（好ましくは 200 mV ）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。
- [0093] 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、 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 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 CO_2 の量と相関性を有する量の CO_2 が再び生成される。
- [0094] 起電力 V_2 の目標値が $100\text{ mV} \sim 300\text{ mV}$ 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、 CO がほぼ全て酸化される範囲の値に保たれる。例えば、 $V_2 = 200\text{ mV}$ の場合であれば、 10^{-4} atm 程度となる。
- [0095] このとき、第 2 測定ポンプセル 41 を流れる酸素ポンプ電流 I_p2 （以下、二酸化炭素検出電流 I_p2 とも称する）は、第 3 空室 61 における CO の燃焼によって生成する CO_2 の濃度に略比例する（二酸化炭素検出電流 I_p2 と生成する CO_2 の濃度とが線型関係にある）。係る燃焼によって生成する CO_2 の量は、ガス導入口 10 から導入された後、第 1 空室 20 においていったん分解された、被測定ガス中の CO_2 の量と相関性を有する。よって、第 2 測定ポンプセル制御部 122b において二酸化炭素検出電流 I_p2 が検出されることで、被測定ガス中の CO_2 が検知されたことになる。それゆえ、第 3 空室 61 を、第 2 測定用空室とも称する。
- [0096] また、二酸化炭素検出電流 I_p2 と被測定ガスにおける二酸化炭素濃度の間には、線型関係が成立する。係る線型関係を示すデータ（二酸化炭素特性データ）は、二酸化炭素濃度が既知のモデルガスを用いてあらかじめ特定され、二酸化炭素濃度特定部 130C に保持されている。本実施の形態に係るガスセンサ 100 においては、第 2 測定ポンプセル制御部 122b において

検出される二酸化炭素検出電流 I_{p2} の値を、二酸化炭素濃度特定部 130C が取得する。二酸化炭素濃度特定部 130C は、二酸化炭素特性データを参照し、取得した二酸化炭素検出電流 I_{p2} に対応する二酸化炭素濃度の値を特定する。これにより、被測定ガスにおける二酸化炭素濃度が特定される。

[0097] なお、仮に、ガス導入口 10 から導入された被測定ガス中に CO_2 が存在していなかった場合には、当然ながら第 1 空室 20 における CO_2 の分解は生じず、それゆえ第 3 空室 61 に CO が導入されることはないので、二酸化炭素検出電流 I_{p2} はほぼゼロとなる。

[0098] 以降においては、図 3 に基づき説明した以上のようなガスセンサ 100 の動作態様を、基本動作とも称する。

[0099] さらに、本実施の形態に係るガスセンサ 100 においては、間接的ではあるが、被測定ガスに含まれる酸素の濃度を求めることも可能となっている。概略的にいえば、第 1 空室 20 から汲み出される酸素の濃度（これを C_0 とする）と、第 2 空室 40 および第 3 空室 61 へと汲み入れられる酸素の濃度（それぞれ、 C_1 、 C_2 とする）との差分値

$$C = C_0 - C_1 - C_2 \quad \dots (1)$$

が、ガス導入口 10 から導入された被測定ガス中の酸素の濃度に相当する。 C_0 、 C_1 、 C_2 はそれぞれ、酸素ポンプ電流 I_{p0} 、 I_{p1} 、 I_{p2} に略比例する値であり、ガスセンサ 100 においては、 C_0 と I_{p0} 、 C_1 と I_{p1} 、 C_2 と I_{p2} との関係（比例定数）が、あらかじめ特定されて酸素濃度特定部 130A に記憶されている。被測定ガスの測定が開始されると、酸素濃度特定部 130A は、調整ポンプセル制御部 121、第 1 測定ポンプセル制御部 122a、および第 2 測定ポンプセル制御部 122b からそれぞれ、酸素ポンプ電流 I_{p0} 、 I_{p1} 、 I_{p2} の検出値を取得し、これらの検出値と、上記の比例定数と、(1) 式とに基づいて、被測定ガス中の酸素の濃度を求めるようになっている。

[0100] <継続的使用を考慮した濃度特定>

図4および図5は、ガスセンサ100が上述した基本動作に基づく測定を継続的に行った場合に生じる不具合について説明するための図である。

[0101] ガスセンサ100が上述の基本動作に従い、被測定ガス中の H_2O および CO_2 の濃度さらには酸素の濃度を測定する場合、第2空室40で生成した H_2O は基本的に、第3空室61に導入されるかあるいは第2空室40に滞留する。また、第3空室61で生成した CO_2 は基本的に、第3空室61に滞留する。そのため、測定が継続的に行われるにつれ、これら第2空室40および第3空室61における H_2O および CO_2 の生成量が増大していくことになる。

[0102] すると、第1拡散律速部11（ガス導入口10）から新たに導入される被測定ガスの濃度が比較的小さい場合、図4に示すように、ガス導入口10から第3空室61に至るガス流通部において、ガス導入口10から最奥の内部空所である第3空室61に向かうほど、 H_2O および CO_2 の濃度が高くなるような濃度勾配が形成され得る。

[0103] そして、このような濃度勾配が生じた結果として、第3空室61あるいは第2空室40に存在している H_2O および CO_2 の第3空室61および第2空室40から第1空室20への拡散移動が生じ得る。つまりは、 H_2O および CO_2 の第1空室20への逆流が起こり得る。

[0104] 上述のように、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の汲み出しさらには H_2O および CO_2 の還元が継続的に行われている。そのため、図5に示すように、第3空室61および第2空室40から H_2O および CO_2 が逆流した場合、それらは、ガス導入口10から導入された被測定ガスに含まれる、その時点における本来の測定対象である H_2O および CO_2 と区別されることなく、 H_2 および CO へと（再）還元されてしまうことになる。

[0105] このような再還元が生じてしまうと、第1測定ポンプセル50が第2空室40に酸素を汲み入れることにより酸化される H_2 には再還元により生じた H_2 が含まれ、第2測定ポンプセル41が第3空室61に酸素を汲み入れること

により酸化されるCOには再還元により生じたCOが含まれることになるため、第1測定ポンプセル50を流れる水蒸気検出電流I_{p1}と第2測定ポンプセル41を流れる二酸化炭素検出電流I_{p2}には、再還元されるH₂OおよびCO₂に由来する電流が重畳してしまうことになる。すなわち、水蒸気検出電流I_{p1}と二酸化炭素検出電流I_{p2}の値が、被測定ガスに本来的に含まれるH₂OおよびCO₂の濃度に対応しなくなってしまう、結果として測定精度が低下することになる。

[0106] 本実施の形態に係るガスセンサ100においては、このような、H₂OおよびCO₂の逆流に起因した測定精度の低下が生じないように、各ポンプセルの動作が制御されるようになっている。概略的にいえば、第2空室40および第3空室61において生成されるH₂OおよびCO₂の逆流の発生を抑制するのではなく、第1空室20へと逆流したH₂OおよびCO₂をセンサ素子101の外部へと排出させるような動作を行うことで、測定精度が確保されるようになっている。係る動作態様を、生成ガス排出動作とも称する。

[0107] 図6は、生成ガス排出動作における起電力V₀、V₁、およびV₂の目標値の時間変化を示す図である。また、図7は、生成ガス排出動作の際の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。

[0108] 上述したように、基本動作においては、第1空室用センサセル80における起電力V₀の目標値は1000mV～1500mVなる範囲内の値に設定され、起電力V₀に係る目標値に保たれるよう、調整ポンプセル21に印加する電圧V_{p0}がフィードバック制御される。

[0109] これに対し、生成ガス排出動作においては、図6（a）に示すように、第1空室用センサセル80における起電力V₀の目標値（設定値）を適宜のタイミングで一時的に、V_{0a}なる値の定常値からV_{0b}なる値へと変化させるようにする。

[0110] ここで、値V_{0a}は、基本動作における起電力V₀の目標値と同様、1000mV～1500mVなる範囲内の値である。値V_{0a}は、基本動作の際の起電力V₀の目標値と同じ値に設定されてよい。

- [0111] 起電力 V_0 の目標値に係る値 V_{0a} に設定されている間、調整ポンプセル21は、基本動作のときと同じく、被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 が実質的に全て還元されるように、第1空室20から外部へと酸素を汲み出す。
- [0112] これに対し、値 V_{0b} は、値 V_{0a} よりも小さい、 $400\text{ mV} \sim 700\text{ mV}$ なる範囲内の値（好ましくは 400 mV ）である。
- [0113] 起電力 V_0 の目標値に係る値 V_{0b} に設定されると、調整ポンプセル21は、被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 の還元を生じさせない範囲で、第1空室20に存在する酸素の外部への汲み出しを行う。すなわち、調整ポンプセル21の酸素汲み出し手段としての動作は維持されつつも、第1空室20における H_2O および CO_2 の還元は一時的に中断される。係る場合、第1空室20における酸素分圧は、被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 の還元が生じない範囲で十分に低い値に保たれる。例えば、 $V_0 = 400\text{ mV}$ の場合であれば、 10^{-8} atm 程度となる。
- [0114] すなわち、生成ガス排出動作において、調整ポンプセル21は、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第1空室20から酸素を汲み出す汲み出し動作（第1の汲み出し動作）の途中で、第1空室20に導入された被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が還元されない範囲で第1空室20から酸素を汲み出す汲み出し動作（第2の汲み出し動作）を実行する。
- [0115] 一方、起電力 V_1 と起電力 V_2 の目標値は、基本動作と同様に設定される。具体的には、起電力 V_1 の目標値は $250\text{ mV} \sim 450\text{ mV}$ なる範囲内の値（好ましくは 350 mV ）に設定され、起電力 V_2 の目標値は $100\text{ mV} \sim 300\text{ mV}$ なる範囲内の値（好ましくは 200 mV ）に設定される。
- [0116] 係る場合、起電力 V_0 の目標値が値 V_{0a} に設定されている間のガスセンサ100の動作は、基本動作のときと同じであるが、起電力 V_0 の目標値が値 V_{0b} に設定されると、第1空室20においては導入された被測定ガスに含まれる酸素の汲み出しのみが行われ、 H_2O および CO_2 は還元されなくな

る。そのため、第2空室40および第3空室61にて生成された H_2O および CO_2 が滞留した結果として、図4に示したような濃度勾配が生じ、 H_2O および CO_2 が第1空室20へと逆流している場合であっても、図7に示すように、係る逆流した H_2O および CO_2 は第1空室20にて再還元されることなくそのまま素子外部へと排出される。これにより、濃度勾配は弱められるため、結果として、起電力 V_0 の目標値が再び値 V_0a に設定された以降における、逆流した H_2O および CO_2 の再還元が、起こりにくくなる。すなわち、本実施の形態に係るガスセンサ100においては、第2の汲み出し動作が開始されることにより、センサ素子101内部のガス流通部に生じている濃度勾配に応じて、 H_2 および CO の選択的酸化により生成された H_2O および CO_2 が第1空室20を経て素子外部へと好適に排出されるようになっている。

[0117] 第2の汲み出し動作は、任意のタイミングで行われてもよいし、あらかじめ定められたタイミングで行われる態様であってもよい。あるいは、所定の条件がみたされた場合に行われる態様であってもよい。例えば、ガスセンサ100における H_2O および CO_2 の測定値が大きい状況が長く続くほど、第2空室40および第3空室61にて生成される H_2O および CO_2 の量も多くなることから、係る測定値の積分値に基づいて、第2の汲み出し動作が行われる態様などが例示される。

[0118] 起電力 V_0 の目標値が値 V_0b に設定され、第2の汲み出し動作が行われる時間は、1ms～1sの範囲内であることが好ましい。係る設定時間が1msよりも短い場合、 H_2O および CO_2 の第2空室40あるいは第3空室61からの拡散が十分に進行しないために、濃度勾配が十分に弱まらず依然として測定精度が低下する状況が続くおそれがあるため、好ましくない。また、係る設定時間が1sよりも長い場合、新たに導入される被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 を還元できない時間が長くなるために、つまりは、濃度測定を行えない時間が長くなってしまいうために、応答性が低下することになり、好ましくない。

- [0119] あるいは、起電力 V_0 の目標値を周期的に変化させ、調整ポンプセル21において第1の汲み出し動作と第2の汲み出し動作を交互にかつ周期的に行うことによって、 H_2O および CO_2 の還元の一時的な停止を周期的に行うとともに、第2空室用センサセル81における起電力 V_1 と第3空室用センサセル82における起電力 V_2 の目標値（設定値）についても、図6（b）に示すように、起電力 V_0 の目標値の周期的変化に同期させる態様にて、周期的に変化させるようにしてもよい。つまりは、第1測定ポンプセル50および第2測定ポンプセル41による酸素の汲み入れを、第2の汲み出し動作と同期させて行うようにしてもよい。
- [0120] 起電力 V_1 と起電力 V_2 の目標値については、起電力 V_0 の目標値が値 V_{0a} に設定されている間は0とし、起電力 V_0 の目標値が値 V_{0b} に設定されている間のみ、基本動作のときと同じ範囲内の値に設定される。係る場合、第1測定ポンプセル50および第2測定ポンプセル41は、調整ポンプセル21が第2の汲み出し動作を行っている間のみ動作し、調整ポンプセル21が第1の汲み出し動作を行っている間は動作しない。なお、図6（b）においては図示の簡単のため、両者を一のグラフにて示しているが、実際には起電力 V_1 と起電力 V_2 は相異なる値に設定される。
- [0121] この場合、第1空室20における H_2O および CO_2 の還元と、第2空室40および第3空室61のそれぞれにおける H_2 および CO の選択的酸化とが相異なるタイミングで行われる。すなわち、第2空室40および第3空室61において H_2 および CO が再酸化される間は、第1空室20においては導入された被測定ガスに含まれる酸素の汲み出しのみが行われ、 H_2O および CO_2 は還元されない。係る場合も、第2空室40および第3空室61にて生成された H_2O および CO_2 が滞留し、図4に示したような濃度勾配が生じたとしても、第1空室20へと逆流した H_2O および CO_2 は第1空室20にて再還元されることなくそのまま素子外部へと排出されるようになる。
- [0122] なお、この場合は、起電力 V_0 の目標値が値 V_{0a} に設定される時間も、1ms～1sの範囲内であることが好ましい。

[0123] また、図8は、生成ガス排出動作のさらに別の例を示す図である。係る場合においては、図8（a）に示すように、起電力V0の目標値の周期的な変化については図6（a）の場合と同様としつつも、図8（b）に示すように、起電力V1と起電力V2の目標値の周期変化の位相（タイミング）を図6（b）に示す場合からずらしている。より具体的には、第2空室40および第3空室61のそれぞれに対する酸素の汲み入れの開始を、第1の汲み入れ動作の途中にまで早め、第2の汲み入れ動作の途中で係る汲み入れを終了している。ただし、開始時間を早める程度は、第1の汲み入れ動作を行っている時間（起電力V0の目標値を値V0aに設定している時間） Δt の50%以下とされる。

[0124] 以上、説明したように、本実施の形態によれば、第1空室で被測定ガスに含まれる酸素の汲み出しと H_2O および CO_2 の還元とを行い、第2空室および第3空室においてそれぞれ、係る還元により生じた H_2 およびCOを酸化させ、係る酸化の際に第2空室および第3空室に汲み入れられる酸素ポンプ電流の大きさに基づいて被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 の濃度を求めるガスセンサにおいて、第1空室における H_2O および CO_2 の還元を一時的にあるいは周期的に停止させることにより、 H_2 およびCOの酸化により生成される H_2O および CO_2 をその濃度勾配を利用して第1空室からセンサ素子の外部へと排出させるようにしている。これにより、 H_2 およびCOの酸化により生成される H_2O および CO_2 が再還元されることに起因した測定精度の低下が、好適に抑制される。

[0125] <変形例>

上述の実施の形態においては、3室構造のセンサ素子101を備えるガスセンサ100における、被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 が還元されることにより生じた H_2 とCOとを、濃度測定のために酸化させることで生成された H_2O および CO_2 の生成ガス排出動作が、対象となっている。しかしながら、被測定ガスに含まれる H_2O および CO_2 が還元されて H_2 とCOとが生成されるまでの過程が、1つの空室のみで行われることは、必須の態様で

はない。上述の実施の形態と同様の生成ガス排出動作が可能であるならば、センサ素子が他の構造を有する態様であってもよい。

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、
- 相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から順次に連通してなる複数の空室と、
- 前記センサ素子を加熱するヒータと、
- を備え、
- 前記複数の空室のうちの2つが第1測定用空室と第2測定用空室であり、前記第2測定用空室は前記複数の空室のうち前記ガス導入口から最奥の空室であり、前記第1測定用空室は前記第2測定用空室の1つ手前の空室であり、
- 前記ガス導入口から導入された前記被測定ガスが前記第1測定用空室に到達するまでの間に、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被測定ガスに含まれる酸素を汲み出す第1の汲み出し動作を実行することが可能な酸素汲み出し手段と、
- 前記第1測定用空室に面して形成された第1測定電極と、前記複数の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測定用空室に面して形成された第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、
をさらに備え、

前記第1測定ポンプセルは、前記第1測定用空室に酸素を汲み入れることによって、前記第1測定用空室へと導入された前記被測定ガスに含まれている、前記第1の汲み出し動作に伴う水蒸気の還元によって生成した水素を、前記第1測定用空室において選択的に酸化することが可能に構成されてなり、

前記第2測定ポンプセルは、前記第2測定用空室に酸素を汲み入れることによって、前記第2測定用空室へと導入された前記被測定ガスに含まれている、前記第1の汲み出し動作に伴う二酸化炭素の還元によって生成した一酸化炭素を、前記第2測定用空室において酸化することが可能に構成されてなり、

前記コントローラは、

前記第1測定ポンプセルによって前記第1測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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、

前記第2測定ポンプセルによって前記第2測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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、

前記酸素汲み出し手段はさらに、前記第1測定用空室に到達するまでの前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が還元されない範囲で前記被測定ガスに含まれる酸素を汲み出す第2の汲み出し動作を、前記第1の汲み出し動作の途中の所定時間、実行可能に構成されてなり、

前記第2の汲み出し動作が開始されて前記酸素汲み出し手段による

水蒸気および二酸化炭素の還元が中断されることにより、前記第 1 測定用空室にて生成した水蒸気と前記第 2 測定用空室にて生成した二酸化炭素とが前記センサ素子の外部へと排出される、
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、

前記複数の空室が、第 1 空室、前記第 1 測定用空室である第 2 空室、および前記第 2 測定用空室である第 3 空室であり、
前記センサ素子が、

前記第 1 空室に面して形成された調整電極と、前記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、前記酸素汲み出し手段である調整ポンプセル、
をさらに備え、

前記調整ポンプセルは、前記第 1 の汲み出し動作として、前記第 1 空室に導入され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 空室から酸素を汲み出す動作を実行することが可能に構成されてなるとともに、前記第 2 の汲み出し動作として、前記第 1 空室に導入され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還元されない範囲で前記第 1 空室から酸素を汲み出す動作を、前記第 1 の汲み出し動作の途中の所定時間、実行可能に構成されてなり、

前記調整ポンプセルが前記第 2 の汲み出し動作を開始して前記第 1 空室における水蒸気および二酸化炭素の還元が中断されることにより、前記第 2 空室にて生成した水蒸気と前記第 3 空室にて生成した二酸化炭素とが前記第 1 空室を経て前記センサ素子の外部へと排出される、
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、

前記調整ポンプセルは、前記第1の汲み出し動作と前記第2の汲み出し動作とを交互にかつ周期的に行い、

前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとが、前記調整ポンプセルによる前記第1の汲み出し動作と前記第2の汲み出し動作に応じて周期的に行われる、
ことを特徴とする、ガスセンサ。

[請求項4] 請求項3に記載のガスセンサであって、

前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとを、前記調整ポンプセルによる前記第2の汲み出し動作と同期させて行う、
ことを特徴とする、ガスセンサ。

[請求項5] 請求項3に記載のガスセンサであって、

前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとを、前記調整ポンプセルによる前記第1の汲み出し動作の途中から前記第2の汲み出し動作の途中まで行う、
ことを特徴とする、ガスセンサ。

[請求項6] 請求項2ないし請求項5のいずれかに記載のガスセンサであって、
前記センサ素子が、

基準ガスと接触してなる基準電極と、

前記調整電極と、前記基準電極と、前記調整電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記調整電極と前記基準電極との間に、前記第1空室の酸素濃度に応じた起電力 V_0 が生じる第1空室用センサセルと、

前記第1測定電極と、前記基準電極と、前記第1測定電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第1

測定電極と前記基準電極との間に、前記第2空室の酸素濃度に応じた起電力 V_1 が生じる第2空室用センサセルと、

前記第2測定電極と、前記基準電極と、前記第2測定電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第2測定電極と前記基準電極との間に、前記第3空室の酸素濃度に応じた起電力 V_2 が生じる第3空室用センサセルと、

をさらに備え、

前記コントローラが、

前記第1空室用センサセルにおける起電力 V_0 が、前記第1の汲み出し動作の際には $1000\text{ mV} \sim 1500\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれ、前記第2の汲み出し動作の際には $400\text{ mV} \sim 700\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記調整ポンプセルにおいて前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御する調整ポンプセル制御手段と、

前記第2空室用センサセルにおける起電力 V_1 が、 $250\text{ mV} \sim 450\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第1測定ポンプセルにおいて前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御する第1測定ポンプセル制御手段と、

前記第3空室用センサセルにおける起電力 V_2 が、 $100\text{ mV} \sim 300\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第2測定ポンプセルにおいて前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御する第2測定ポンプセル制御手段と、を備え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、
相異なる拡散律速部を介して前記ガス導入口から順次に連通して
なる複数の空室と、
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、
前記複数の空室のうちの2つが第1測定用空室と第2測定用空室で
あり、前記第2測定用空室は前記複数の空室のうち前記ガス導入口か
ら最奥の空室であり、前記第1測定用空室は前記第2測定用空室の1
つ手前の空室であり、
前記センサ素子は、
前記ガス導入口から導入された前記被測定ガスが前記第1測定用空
室に到達するまでの間に、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被測定ガスに含まれる
酸素を汲み出す第1の汲み出し動作を実行することが可能な酸素汲み
出し手段と、
前記第1測定用空室に面して形成された第1測定電極と、前記複数の
の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測定用空室に面して形成された第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、
をさらに備えており、
a)前記酸素汲み出し手段が、前記第1の汲み出し動作を実行する工
程と、
b)前記第1測定ポンプセルが、前記第1測定用空室に酸素を汲み入
れることによって、前記第1測定用空室へと導入された前記被測定ガ

スに含まれている、前記第1の汲み出し動作に伴う水蒸気の還元によって生成した水素を、前記第1測定用空室において選択的に酸化する工程と、

c)前記第2測定ポンプセルが、前記第2測定用空室に酸素を汲み入れることによって、前記第2測定用空室へと導入された前記被測定ガスに含まれている、前記第1の汲み出し動作に伴う二酸化炭素の還元によって生成した一酸化炭素を、前記第2測定用空室において酸化する工程と、

d)前記第1測定ポンプセルによって前記第1測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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)前記第2測定ポンプセルによって前記第2測定用空室に酸素を汲み入れる際に前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、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、

前記工程a)の途中において、前記酸素汲み出し手段が、前記第1測定用空室に到達するまでの前記被測定ガスに含まれる水蒸気および二酸化炭素が還元されない範囲で前記被測定ガスに含まれる酸素を汲み出す第2の汲み出し動作を所定時間実行することによって、前記酸素汲み出し手段による水蒸気および二酸化炭素の還元を中断することにより、前記第1測定用空室にて生成した水蒸気と前記第2測定用空室にて生成した二酸化炭素とを前記センサ素子の外部へと排出させる、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、

前記複数の空室が、第1空室、前記第1測定用空室である第2空室、および前記第2測定用空室である第3空室であり、

前記センサ素子が、

前記第1空室に面して形成された調整電極と、前記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、前記酸素汲み出し手段である調整ポンプセル、

をさらに備えるものであり、

前記工程a)においては、前記調整ポンプセルが、前記第1の汲み出し動作として、前記第1空室に導入され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空室から酸素を汲み出す動作を実行するとともに、前記第2の汲み出し動作として、前記第1空室に導入され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還元されない範囲で前記第1空室から酸素を汲み出す動作を、前記第1の汲み出し動作の途中の所定時間、実行することによって、前記第1空室における水蒸気および二酸化炭素の還元を中断することにより、前記第2空室にて生成した水蒸気と前記第3空室にて生成した二酸化炭素とを前記第1空室を経て前記センサ素子の外部へと排出させる、

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、

前記工程a)においては、前記調整ポンプセルが、前記第1の汲み出し動作と前記第2の汲み出し動作とを交互にかつ周期的に行い、

前記工程b)における前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと、前記工程c)における前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとをそれぞれ、前記工程a)における前記調整ポンプセルによる前記第1の汲み出し動作と前記第2の汲み出し動作に応じて周期的に行う、

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、

前記工程b)における前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと、前記工程c)における前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとを、前記工程a)における前記調整ポンプセルによる前記第2の汲み出し動作と同期させて行う、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、

前記工程b)における前記第1測定ポンプセルによる前記第2空室への酸素の汲み入れと、前記工程c)における前記第2測定ポンプセルによる前記第3空室への酸素の汲み入れとを、前記工程a)における前記調整ポンプセルによる前記第1の汲み出し動作の途中から前記第2の汲み出し動作の途中まで行う、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ないし請求項11のいずれかに記載のガスセンサによる濃度測定方法であって、

前記センサ素子が、

基準ガスと接触してなる基準電極、
をさらに備えるものであり、

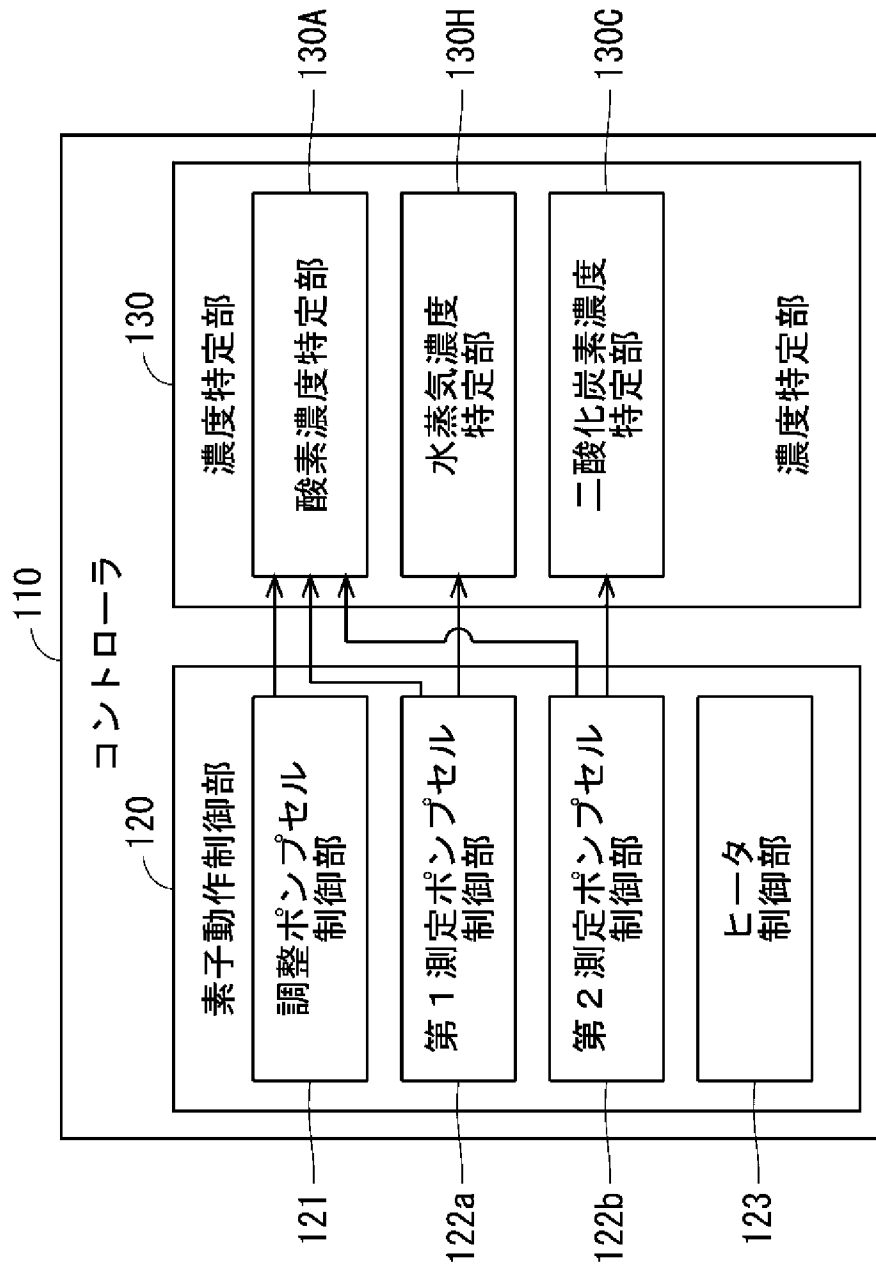
前記工程a)においては、前記調整電極と前記基準電極との間に前記第1空室の酸素濃度に応じて生じる起電力 V_0 が、前記第1の汲み出し動作の際には $1000\text{ mV} \sim 1500\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれ、前記第2の汲み出し動作の際には $400\text{ mV} \sim 700\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記調整ポンプセルにおいて前記調整電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御し、

前記工程b)においては、前記第1測定電極と前記基準電極との間に前記第2空室の酸素濃度に応じて生じる起電力 V_1 が、 $250\text{ mV} \sim 450\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第1測定ポンプセルにおいて前記第1測定電極と前記空所外ポンプ電極との

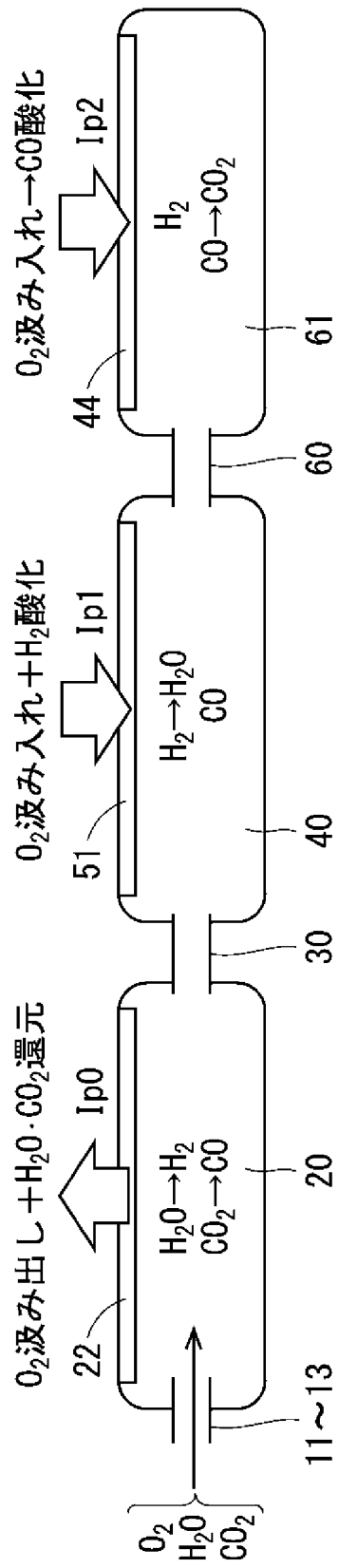
間に印加される電圧を制御し、

前記工程c)においては、前記第2測定電極と前記基準電極との間に前記第3空室の酸素濃度に応じて生じる起電力 V_2 が、 $100\text{ mV} \sim 300\text{ mV}$ なる範囲内の所定の目標値に保たれるように、前記第2測定ポンプセルにおいて前記第2測定電極と前記空所外ポンプ電極との間に印加される電圧を制御する、
ことを特徴とする、ガスセンサによる濃度測定方法。

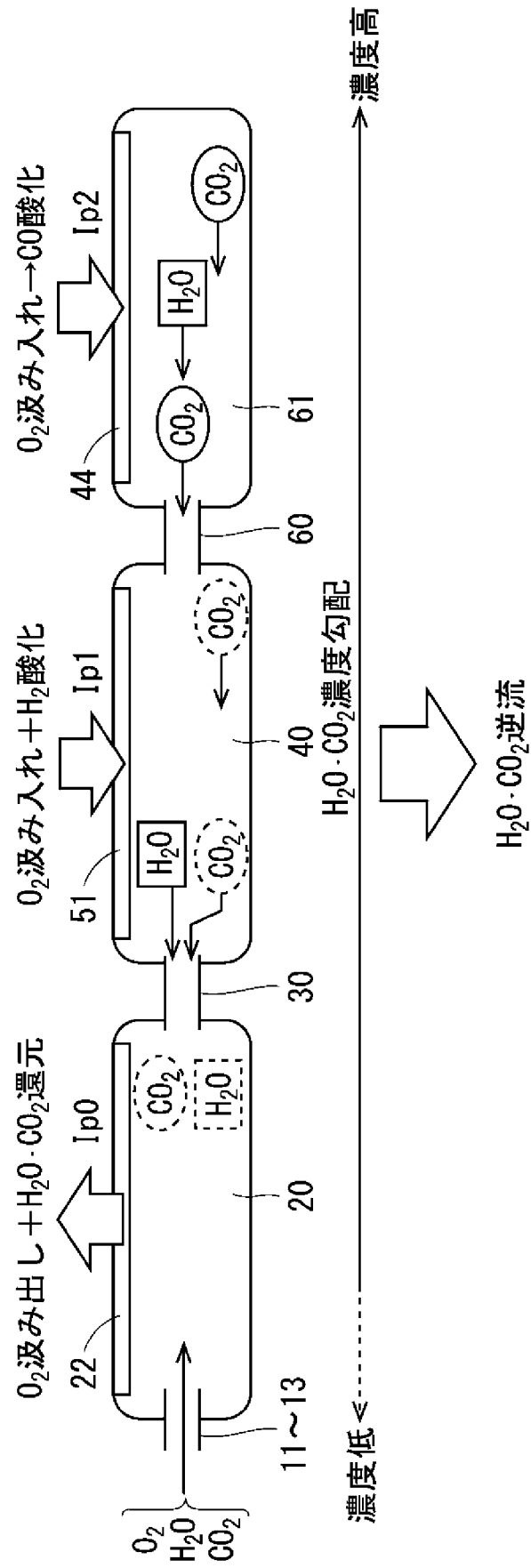
[図2]



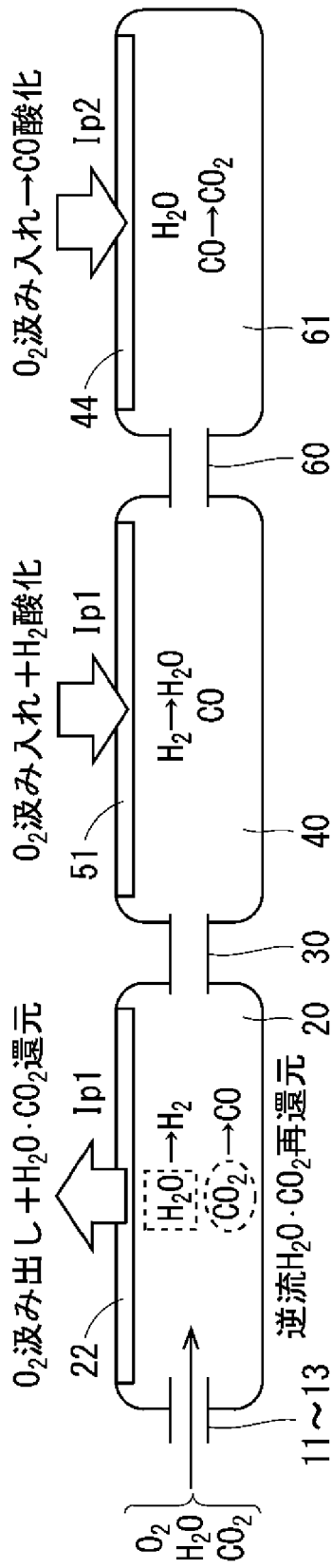
[図3]



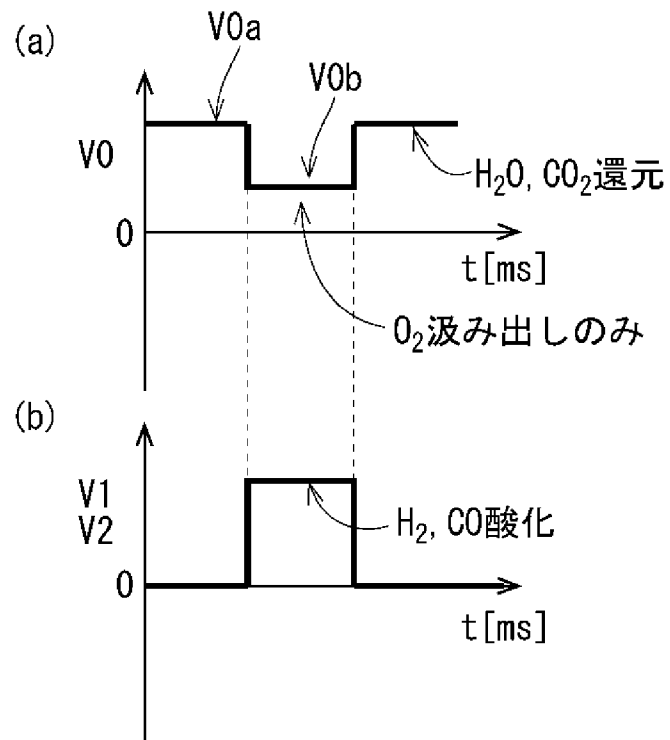
[図4]



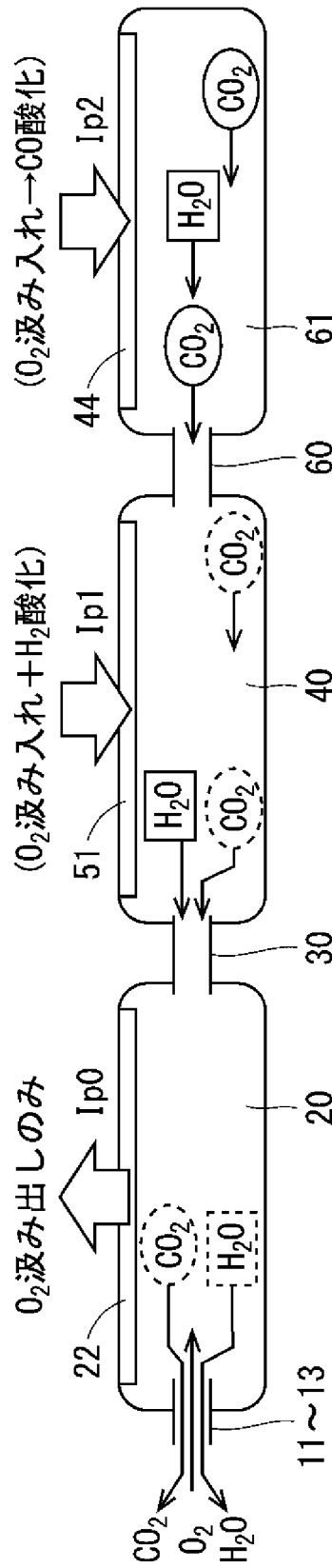
[図5]



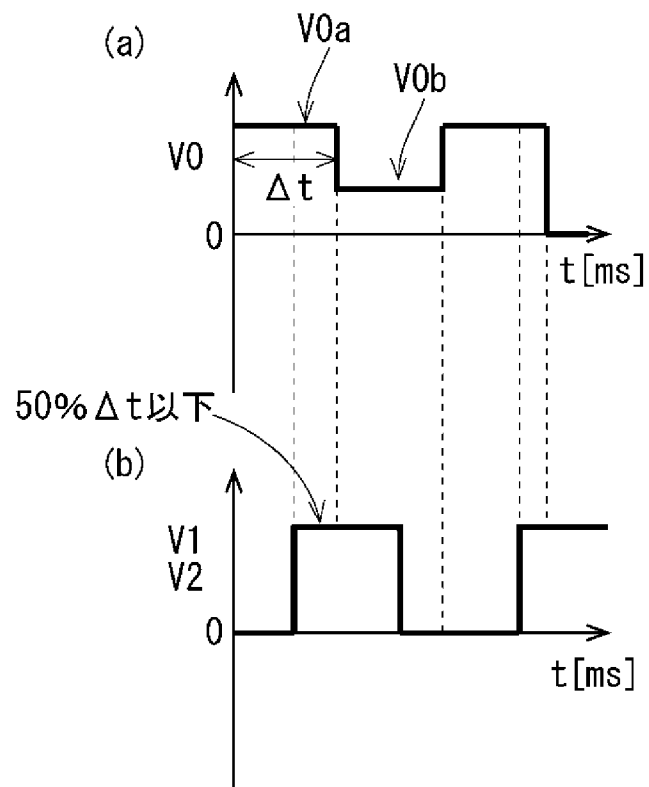
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030302

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 2004-519694 A (ROBERT BOSCH GMBH) 02 July 2004 (2004-07-02) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2015-534081 A (ROBERT BOSCH GMBH) 26 November 2015 (2015-11-26) 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



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/JP2023/030302

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	2004-519694	A	02 July 2004	US 2003/0164023 A1 entire text, all drawings WO 2002/090967 A1	
JP	2015-534081	A	26 November 2015	US 2015/0293052 A1 entire text, all drawings WO 2014/072112 A1 KR 10-2015-0081287 A CN 105102973 A	
JP	2020-67432	A	30 April 2020	(Family: none)	

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 2004-519694 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）02.07.2004（2004-07-02） 全文, 全図	1-12
A	JP 2015-534081 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）26.11.2015（2015-11-26） 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
☐ 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/JP2023/030302

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	2004-519694	A	02.07.2004	US 2003/0164023 A1 全文, 全図 WO 2002/090967 A1	
JP	2015-534081	A	26.11.2015	US 2015/0293052 A1 全文, 全図 WO 2014/072112 A1 KR 10-2015-0081287 A CN 105102973 A	
JP	2020-67432	A	30.04.2020	(ファミリーなし)	