

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



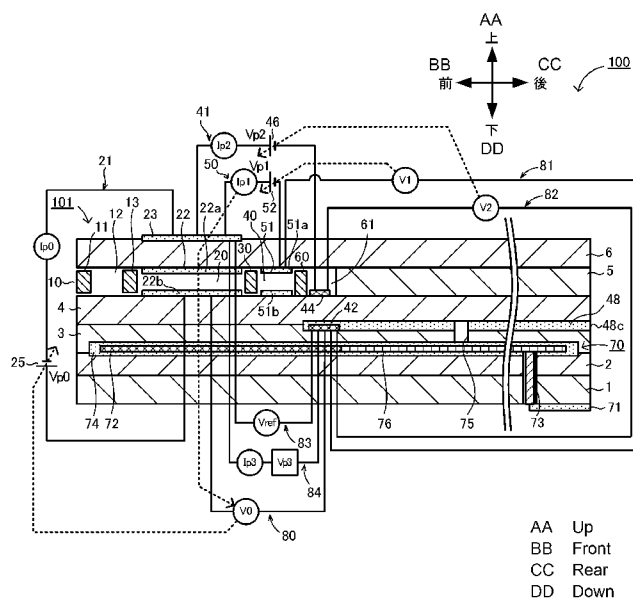
(10) 国際公開番号

WO 2020/004356 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/26 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025045
- (22) 国際出願日: 2019年6月25日(25.06.2019)
- (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 2018-122843 2018年6月28日(28.06.2018) 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).
関谷 高幸 (SEKIYA, Takayuki); 〒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: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ



(57) Abstract: In a gas sensor 100, oxygen pump-in control for pumping oxygen from the periphery of an outer pump electrode 23 in the periphery of a reference electrode 42 is performed. Further, during execution of the oxygen pump-in control, a pump current I_{p2} is measured, the pump current I_{p2} obtained when oxygen derived from NO_x is pumped from the periphery of a measurement electrode 44 such that a voltage V_2 between the reference electrode 42 and the measurement electrode 44 becomes a target voltage V_2^* . A NO_x concentration of gas to be measured is calculated on the

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

basis of the pump current I_{p2} . In this gas sensor 100, the NO_x concentration is corrected on the basis of a residual voltage DV_{ref} that is the difference between a first base voltage V_{ref1} between the reference electrode 42 and the outer pump electrode 23 when the oxygen pump-in control is not executed and a second base voltage V_{ref2} between the reference electrode 42 and the outer pump electrode 23 when the oxygen pump-in control is executed.

(57) 要約: ガスセンサ100では、外側ポンプ電極23の周囲から基準電極42の周囲に酸素を汲み入れる酸素汲み入れ制御を行う。また、酸素汲み入れ制御の実行中に、基準電極42と測定電極44との間の電圧 V_2 が目標電圧 V_2^* になるよう測定電極44の周囲から NO_x に由来する酸素を汲み出したときのポンプ電流 I_{p2} を測定する。そして、そのポンプ電流 I_{p2} に基づいて被測定ガスの NO_x 濃度を演算する。このガスセンサ100では、酸素汲み入れ制御を実行しなかったときの基準電極42と外側ポンプ電極23との間の第1ベース電圧 V_{ref1} と酸素汲み入れ制御を実行したときの基準電極42と外側ポンプ電極23との間の第2ベース電圧 V_{ref2} との差である残留電圧 DV_{ref} に基づいて、 NO_x 濃度を補正する。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、ガスセンサに関する。

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、積層体の内部に設けられて基準ガス（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設けられた測定電極と、積層体のうち被測定ガスに晒される部分に設けら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の電圧が目標電圧になるよう測定電極の周囲から特定ガスに由来する酸素を汲み出したときの電流を測定し、その電流に基づいて被測定ガス中の特定ガス濃度を算出する。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電流（酸素汲み入れ電流）を流して、基準電極の周囲に酸素の汲み入れを行う。このように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一時的に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。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-200643号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、被測定ガス側電極の周囲の酸素を基準電極の周囲に汲み入れる場合、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出精度が低下することがあった。この検出精度の低下は、基準電極が経時劣化してその基準電極の抵抗が高

くなると顕著になった。

[0005] 本発明は、上述した課題に鑑みなされたものであり、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出精度を向上させることを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上述の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、

積層された酸素イオン伝導性の複数の固体電解質層を有し、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積層体と、

前記積層体の内部に設けられ、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が導入される基準電極と、

前記被測定ガス流通部のうちの測定室の内周面上に設けられた測定電極と、

前記積層体のうち前記被測定ガスに晒される部分に設けられた被測定ガス側電極と、

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を汲み入れる酸素汲み入れ制御を行う制御手段と、

前記酸素汲み入れ制御の実行中に、前記基準電極と前記測定電極との間の電圧が目標電圧になるよう前記測定電極の周囲から前記特定ガスに由来する酸素を汲み出したときの濃度検出用ポンプ電流を測定し、該濃度検出用ポンプ電流に基づいて前記被測定ガスの特定ガス濃度を演算する演算手段と、

を備え、

前記演算手段は、前記酸素汲み入れ制御を実行しなかったときの前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間の第1ベース電圧と前記酸素汲み入れ制御を実行したときの前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間の第2ベース電圧との差に基づいて、前記被測定ガスの特定ガス濃度を補正する、

ものである。

[0008] このガスセンサでは、被測定ガス側電極の周囲から基準電極の周囲に酸素を汲み入れる酸素汲み入れ制御を行う。例えば被測定ガスが基準電極の周囲

に侵入した場合などには基準ガスの酸素濃度が低下するが、酸素汲み入れ制御を行うことにより基準ガスの酸素濃度の低下を防止することができる。また、酸素汲み入れ制御の実行中に、基準電極と測定電極との間の電圧が目標電圧になるよう測定電極の周囲から特定ガスに由来する酸素を汲み出したときの濃度検出用ポンプ電流を測定し、その濃度検出用ポンプ電流に基づいて被測定ガスの特定ガス濃度を演算する。基準電極と測定電極との間の電圧は、測定電極の周囲と基準電極の周囲との酸素濃度差に基づく起電力のほかに、酸素汲み入れ制御時に基準電極に流れる電流に基準電極の抵抗を乗じて得られる電圧降下分も含まれる。この電圧降下分は、酸素汲み入れ制御を実行しなかったときの基準電極と被測定ガス側電極との間の第1ベース電圧と酸素汲み入れ制御を実行したときの基準電極と被測定ガス側電極との間の第2ベース電圧との差と一致すると考えられる。ここでは、その差に基づいて被測定ガスの特定ガス濃度を補正するため、基準電極の経時劣化による特定ガス濃度の検出精度の低下を防止することができる。

[0009] 本発明のガスセンサにおいて、前記酸素汲み入れ制御手段は、前記被測定ガス側電極と前記基準電極との間に繰り返しオンオフされる電圧を印加することにより前記酸素汲み入れ制御を行うものであり、前記演算手段は、前記酸素汲み入れ制御で前記繰り返しオンオフされる電圧がオフの期間に、前記濃度検出用ポンプ電流及び前記第2ベース電圧を測定してもよい。こうすれば、酸素汲み入れ制御で用いられる電圧が濃度検出用ポンプ電流の測定に与える影響を抑制することができる。この場合、前記演算手段は、前記酸素汲み入れ制御で前記繰り返しオンオフされる電圧がオフの期間であって次回オンになる直前のタイミングで、前記濃度検出用ポンプ電流及び前記第2ベース電圧を測定してもよい。こうすれば、酸素汲み入れ制御で用いられる電圧が濃度検出用ポンプ電流の測定に与える影響をより抑制することができる。

[0010] 本発明のガスセンサにおいて、前記演算手段は、前記濃度検出用ポンプ電流を測定するにあたり、今回の前記第1ベース電圧と前記第2ベース電圧との差と、過去の前記第1ベース電圧と前記第2ベース電圧との差との差分に

基づいて、前記過去において使用した前記目標電圧を補正し、補正後の前記目標電圧になるよう前記測定電極の周囲から前記特定ガスに由来する酸素を汲み出したときの前記濃度検出用ポンプ電流を測定してもよい。こうした差分は、今回の電圧降下分と過去の電圧降下分との差と一致すると考えられる。すなわち、差分は、過去から今回までの間に基準電極が経時劣化して基準電極の抵抗が変化したときの抵抗変化量を反映した電圧といえる。したがって、この差分に基づいて目標電圧を補正することにより、目標電圧を適切に設定することができる。なお、「過去」は、例えば前回としてもよいし初回としてもよい。

[0011] 本発明のガスセンサにおいて、前記演算手段は、更に、熱起電力の経時変化量に基づいて前記被測定ガスの特定ガス濃度を補正してもよい。こうすれば、特定ガス濃度の検出精度の経時による低下をより確実に防止することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [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]制御装置90の一例を示したブロック図。

[図4]電圧 V_p 3の時間変化の一例を示す説明図。

[図5]電圧 V_{ref} の時間変化の一例を示す説明図。

[図6]目標電圧更新処理の一例を示すフローチャート。

[図7]大気導入層248の周辺の構成を示した断面模式図。

[図8]変形例のセンサ素子201の断面模式図。

[図9]目標電圧更新処理の別例を示すフローチャート。

発明を実施するための形態

[0013] 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。図3は、制御装置90の一例を示したブロック図である。なお

、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。なお、図 1 に示したようなガスセンサの構造は周知であり、例えば国際公開 2013/005491 号に記載されている。

[0014] 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、制御装置 90（図 3 参照）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 NH_4 、 O_2 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。

[0015] 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。

[0016] 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氣的に接続されたコネクタ 150 と、を備えている。

[0017] 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ター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ター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。

[0018] 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。

[0019] 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。センサ素子１０１の後端はこの空間１４９内に配置されている。

[0020] 図２に示すように、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ス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。

[0021] 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（測定室）とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。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。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。特にこれに限定するものではないが、基準電極 42 の前後方向長さは、例えば 0.2 ~ 2 mm であり、左右方向幅は例えば 0.2 ~ 2.5 mm であり、厚さは例えば 5 ~ 30 mm である。

[0026] 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 拡散律速部 11 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 13 へと導くために設けられた空間である。第 2 拡散律速部 13 は、緩衝空間 12 から第 1 内部空所 20 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 101 外部から第 1 内部空所 20 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 10 からセンサ素子 101 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20へ導入されるのではなく、第1拡散律速部11、緩衝空間12、第2拡散律速部13を通じて被測定ガスの濃度変動が打ち消された後、第1内部空所20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20へ導入される被測定ガスの濃度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20は、第2拡散律速部13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21が作動することによって調整される。

[0027] 主ポンプセル21は、第1内部空所20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22aを有する内側ポンプ電極22と、第2固体電解質層6の上面の天井電極部22aと対応する領域に外部空間（図1のセンサ素子室133）に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極23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。

[0028] 内側ポンプ電極22は、第1内部空所20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20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22a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22bが直に形成され、そして、それら天井電極部22aと底部電極部22b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20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。

[0029] 内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23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22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。

[0030] 主ポンプセル21においては、内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23

との間に所望のポンプ電圧 $V_p 0$ を印加して、内側ポンプ電極 22 と外側ポンプ電極 23 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 20 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 20 に汲み入れることが可能となっている。

[0031] また、第1内部空所 20 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 22 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、基準電極 42 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 80 が構成されている。

[0032] 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 における電圧 V_0 を測定することで第1内部空所 20 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、電圧 V_0 が一定となるように可変電源 25 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 20 内の酸素濃度は所定の一定値に保つことができる。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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

と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。

[0036] 係る補助ポンプ電極 5 1 は、先の第 1 内部空所 2 0 内に設けられた内側ポンプ電極 2 2 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 4 0 内に配設されている。つまり、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 a が形成され、また、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 b が直に形成され、そして、それらの天井電極部 5 1 a と底部電極部 5 1 b とを連結する側部電極部（図示省略）が、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 についても、内側ポンプ電極 2 2 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。

[0037] 補助ポンプセル 5 0 においては、補助ポンプ電極 5 1 と外側ポンプ電極 2 3 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 4 0 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 4 0 内に汲み入れることが可能となっている。

[0038] また、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 と、基準電極 4 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 8 1 が構成されている。

[0039] なお、この補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 1 にて検出される電圧 V_1 に基づいて電圧制御される可変電源 5 2 にて、補助ポンプセル 5 0 がポンピングを行う。これにより第 2 内部空所 4 0 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。

[0040] 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 8 0 の電圧 V_0 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 8 0 に入力され、その電圧 V_0 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 0.001 ppm 程度の一定の値に保たれる。

[0041] 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（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。

[0042] 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。

[0043] 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、多孔質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。

[0044] 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（濃度検出用ポンプ電流）I_{p2} として検出することができる。

[0045] 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、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 にて検出された電圧

V 2に基づいて可変電源 4 6 が制御される。

[0046] 第 2 内部空所 4 0 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 6 0 を通じて第 3 内部空所 6 1 の測定電極 4 4 に到達することとなる。測定電極 4 4 の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$) 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 4 1 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 8 2 にて検出された電圧 V 2 が一定となるように可変電源 4 6 の電圧 V p 2 が制御される。測定電極 4 4 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 4 1 におけるポンプ電流 I p 2 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。

[0047] 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 2 3 と、基準電極 4 2 とから電気化学的な V r e f 検出センサセル 8 3 が構成されており、この V r e f 検出センサセル 8 3 によって得られる電圧 V r e f 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。

[0048] 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 2 3 と、基準電極 4 2 とから電気化学的な基準ガス調整ポンプセル 8 4 が構成されている。この基準ガス調整ポンプセル 8 4 は、外側ポンプ電極 2 3 と基準電極 4 2 との間に接続された電源回路が印加する電圧 V p 3 により酸素汲み入れ電流 I p 3 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 8 4 は、外側ポンプ電極 2 3 の周囲の空間 (図 1 のセンサ素子室 1 3 3) から基準電極 4 2 の周囲に酸素の汲み入れを行う。

[0049] このような構成を有するガスセンサ 1 0 0 においては、主ポンプセル 2 1 と補助ポンプセル 5 0 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 4 1 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_p 2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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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との間の電氣的絶縁性、および、第3基板層3とヒータ72との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0055] 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。

[0056] なお、図2に示した可変電源25、46、52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。

[0057] 制御装置90は、図3に示すように、CPU92やメモリ94などを備えた周知のマイクロプロセッサである。制御装置90は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル80にて検出される電圧V0、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81にて検出される電圧V1、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出される電圧V2、Vref検出センサセル83にて検出される電圧Vref、主ポンプセル21にて検出される電流Ip0、補助ポンプセル50にて検出される電流Ip1及び測定用ポンプセル41にて検出されるポンプ電流Ip2を入力する。また、制御装置90は、主ポンプセル21の可変電源25、補助ポンプセル50の可変電源52、測定用ポンプセル41の可変電源46へ制御信号を出力する。また、制御装置90は、基準ガス調整ポンプセル84に図示しない電源回路からパルス電圧が出力されるように制御する。

[0058] 制御装置90は、電圧V0が目標電圧V0*となるように可変電源25のポンプ電圧Vp0をフィードバック制御する。そのため、ポンプ電流Ip0は被測定ガスに含まれる酸素濃度ひいては被測定ガスの空燃比(A/F)に応じて変化する。そのため、制御装置90は、ポンプ電流Ip0に基づいて被測定ガスの酸素濃度やA/Fを算出することができる。

[0059] また、制御装置90は、電圧V1が目標電圧V1*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Vp1をフィードバック制御する。なお、目標電圧V1*は、酸素汲み入れ制御による基準電極42での電圧降下分を加味して設定してもよい。これとともに、制御装置90は、ポンプ電流Ip1に基づいて電圧V0の目標電圧V0*を設定する。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。

[0060] 更に、制御装置90は、電圧V2が目標電圧V2*となるように（つまり被測定ガス中の窒素酸化物が第3内部空所61で還元されることにより発生

した酸素の濃度が実質的にゼロとなるように) 可変電源 46 の電圧 V_{p2} をフィードバック制御し、ポンプ電流 I_{p2} に基づいて被測定ガス中の窒素酸化物濃度を算出する。なお、目標電圧 V_{2*} は、酸素汲み入れ制御による基準電極 42 での電圧降下分を加味して設定してもよい。

[0061] 基準ガス調整ポンプセル 84 の果たす役割について、以下に説明する。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 145 a, 145 b) 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一時的に増大したときなどには、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 周囲の酸素濃度が一時的に低下してしまうと、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 V_2 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 NO_x 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 84 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。制御装置 90 は、電圧 V_{p3} として所定の周期(例えば 10 msec)で繰り返しオンオフされるパルス電圧(図 4 参照)を基準ガス調整ポンプセル 84 の基準電極 42 と外側ポンプ電極 23 との間に印加して酸素汲み入れ電流 I_{p3} を流すことにより、外側ポンプ電極 23 周辺から基準電極 42 周辺へ酸素を汲み入れる酸素汲み入れ制御を行う。これにより、上述したように被測定ガスが基準電極 42 周囲の酸素濃度を一時的に低下させた場合に、減少した酸素を補うことができ、 NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制できる。

[0062] 次に、制御装置 90 によって実行される目標電圧更新処理について、以下に説明する。目標電圧更新処理は、目標電圧 V_{1*} , V_{2*} を更新する処理である。目標値更新処理のフローチャートを図 6 に示す。目標電圧更新処理

は、所定時間毎（例えば50時間毎とか100時間毎）に開始される。但し、オペレータが目標電圧更新処理の開始指令を入力したときに開始されるものとしてもよい。

[0063] この処理が開始されると、制御装置90のCPU92は、各種制御を停止する（S100）。具体的には、CPU92は、電圧V0が目標電圧V0*となるようにポンプ電圧Vp0をフィードバックする制御、電圧V1が目標電圧V1*となるように電圧Vp1をフィードバックする制御、電圧V2が目標電圧V2*となるように電圧Vp2をフィードバックする制御及び基準電極42へ酸素を組み入れる酸素組み入れ制御などを停止する。

[0064] 次に、CPU92は、酸素汲み入れ制御を実行しなかったときの基準電極42と外側ポンプ電極23との間の第1ベース電圧Vref1を取得する（S110）。具体的には、CPU92は、電圧Vp3がゼロの状態を所定時間（例えばパルス電圧の周期の100倍程度）継続させたあと電圧Vrefを読み込み、この電圧Vrefを第1ベース電圧Vref1としてメモリ94に記憶する。第1ベース電圧Vref1はパルス電圧の影響がほぼなくなったときの電圧であり、図5に示すように時間経過にかかわらず一定の値になる。第1ベース電圧Vref1には、基準ガスと被測定ガスとの酸素濃度差に基づく起電力が含まれる。

[0065] 次に、CPU92は、酸素汲み入れ制御を実行したときの基準電極42と外側ポンプ電極23との間の第2ベース電圧Vref2を取得する（S120）。基準電極42と外側ポンプ電極23との間の電圧Vp3に図4のパルス電圧が印加されると、Vref検出センサセル83によって検出される電圧Vrefは図5に示すように変化する。即ち、電圧Vp3のパルス電圧がオンになるとそれに伴って電圧Vrefは徐々に立ち上がり、電圧Vp3のパルス電圧がオフになるとそれに伴って電圧Vrefは徐々に立ち下がり、パルス電圧がオフになってから次にオンになるまでの間、電圧Vrefは所定の電圧にほぼ収束する。CPU92は、パルス電圧がオフになってから次にオンになる直前（図5の1点鎖線の矢印参照）で電圧Vref（収束電圧

）を読み込み、それを第2ベース電圧 V_{ref2} としてメモリ94に記憶する。第2ベース電圧 V_{ref2} には、基準ガスと被測定ガスとの酸素濃度差に基づく起電力に加えて、基準電極42を流れる酸素汲み入れ電流に基準電極42の抵抗を乗じた電圧（電圧降下分）が含まれる。

[0066] なお、第1及び第2ベース電圧 V_{ref1} 、 V_{ref2} を取得する際の被測定ガスの酸素濃度は同じになるようにする。例えば、被測定ガスが内燃機関の排ガスの場合、内燃機関のフューエルカット時であれば排ガスに含まれる酸素濃度が同じであるため、フューエルカット時に第1及び第2ベース電圧 V_{ref1} 、 V_{ref2} を取得する。

[0067] 次に、CPU92は、今回の残留電圧 DV_{ref} を算出し、それをメモリ94に記憶する（S130）。具体的には、CPU92は、第2ベース電圧 V_{ref2} から第1ベース電圧 V_{ref1} を差し引くことにより、今回の残留電圧 DV_{ref} を算出し、それをメモリ94に記憶する。この残留電圧 DV_{ref} は、基準電極42に流れる酸素汲み入れ電流に基準電極42の抵抗を乗じて得られる電圧（電圧降下分）と一致すると考えられる。

[0068] 次に、CPU92は、メモリ94から前回の残留電圧 DV_{ref} を読み出し（S140）、今回の残留電圧 DV_{ref} から前回の残留電圧 DV_{ref} を差し引くことにより、差分 ΔDV_{ref} を算出する（S150）。差分 ΔDV_{ref} は、今回の電圧降下分と前回の電圧降下分との差と一致すると考えられる。すなわち、差分 ΔDV_{ref} は、前回から今回までの間に基準電極42が経時劣化して基準電極42の抵抗が変化したときの抵抗変化量を反映した電圧といえる。なお、目標電圧更新処理の初回においては、前回の残留電圧 DV_{ref} はメモリ94に記憶されていないため差分 ΔDV_{ref} をゼロとみなすこととする。

[0069] 次に、CPU92は、差分 ΔDV_{ref} に基づいて目標電圧 $V1^*$ 、 $V2^*$ を更新し（S160）、本ルーチンを終了する。具体的には、CPU92は、前回の目標電圧 $V1^*$ 、 $V2^*$ に差分 ΔDV_{ref} を反映させる（例えば加算する）ことにより今回の目標電圧 $V1^*$ 、 $V2^*$ を算出する。

[0070] その後、CPU92は、S100で停止した各種制御を再開する。具体的には、CPU92は、酸素くみ出し制御を再開し、電圧V1が更新後の目標電圧V1*となるように電圧Vp1のフィードバック制御を実行すると共に、電圧V2が更新後の目標電圧V2*となるように電圧Vp2のフィードバック制御を実行する。また、CPU92は、第2ベース電圧Vref2を測定するタイミングと同じタイミングで、すなわちパルス電圧がオフになったあと次回オンになる直前のタイミングで、ポンプ電流Ip2を読み込んでそのポンプ電流Ip2に基づいて被測定ガス中のNOx濃度を算出する。

[0071] NOx濃度を求めるのに用いられるポンプ電流Ip2は、電圧V2が目標電圧V2*になるように測定用ポンプセル41の可変電源46（電圧Vp2）を制御したときに測定用ポンプセル41に流れる電流である。電圧V2には、測定電極44の周囲と基準電極42の周囲との酸素濃度差に基づく起電力と、測定電極44と基準電極42との熱起電力と、基準電極42への酸素汲み入れ電流に基準電極42の抵抗を乗じた値（電圧降下分）とが含まれる。熱起電力は経時によってほとんど変化しないが、電圧降下分は経時によって基準電極42が劣化して抵抗が変化するため変化する。電圧V2が一定になるように制御したとき、電圧降下分が大きくなると、測定電極44の周囲と基準電極42の周囲との酸素濃度差に基づく起電力が減少してしまい、それによりNOx濃度の検出精度の低下を招く。しかし、本実施形態では、上述したように、電圧降下分に相当する残留電圧DVrefに基づいて目標電圧V2*を更新している。そのため、電圧V2が目標電圧V2*になるように制御したときに、測定電極44の周囲と基準電極42の周囲との酸素濃度差に基づく起電力が減少することはない、NOx濃度の検出精度が向上する。

[0072] また、電圧V1は、基準電極42と補助ポンプ電極51との電位差を測定した値であることから基準電極42に流れる酸素組み入れ電流の影響を受ける。そのため、この電圧V1の目標電圧V1*も残留電圧DVrefに基づいて更新することにより、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精度よく制御することができる。電圧 V_1 には、補助ポンプ電極51の周囲と基準電極42の周囲との酸素濃度差に基づく起電力と、補助ポンプ電極51と基準電極42との熱起電力と、基準電極42への酸素汲み入れ電流に基準電極42の抵抗を乗じた値（電圧降下分）とが含まれる。

[0073] 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つの層がこの順に積層された積層体が本発明の積層体に相当し、基準電極42が基準電極に相当し、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、制御装置90のCPU92が制御手段及び演算手段に相当する。

[0074] 以上詳述した本実施形態のガスセンサ100によれば、例えば被測定ガスが基準電極42の周囲に侵入した場合などには基準ガスの酸素濃度が低下するが、酸素汲み入れ制御を行うことにより基準ガスの酸素濃度の低下を防止することができる。また、基準電極42と測定電極44との間の電圧 V_2 は、測定電極44の周囲と基準電極42の周囲との酸素濃度差に基づく電圧のほかに、酸素汲み入れ制御時に基準電極42に流れる電流に基準電極42の抵抗を乗じて得られる電圧降下分も含まれる。この電圧降下分は、酸素汲み入れ制御を実行しなかったときの基準電極42と外側ポンプ電極23との間の第1ベース電圧 V_{ref1} と酸素汲み入れ制御を実行したときの基準電極42と外側ポンプ電極23との間の第2ベース電圧 V_{ref2} との差である残留電圧 DV_{ref} と一致すると考えられる。ここでは、その残留電圧 DV_{ref} に基づいて被測定ガスの NO_x 濃度を補正するため、基準電極42の経時劣化による NO_x 濃度の検出精度の低下を防止することができる。

[0075] また、パルス電圧を用いて酸素汲み入れ制御を行い、そのパルス電圧がオフの期間にポンプ電流 I_{p2} や第2ベース電圧 V_{ref2} を測定するため、酸素汲み入れ制御に用いる電圧がポンプ電流 I_{p2} や第2ベース電圧 V_{ref}

f 2 の測定に与える影響を抑制することができる。特にパルス電圧がオフの期間であって次回オンになる直前のタイミングでポンプ電流 I_{p2} や第 2 ベース電圧 V_{ref2} を測定するため、そうした影響をより抑制することができる。

[0076] 更に、差分 ΔDV_{ref} は、今回の電圧降下分と前回の電圧降下分との差と一致すると考えられる。すなわち、差分 ΔDV_{ref} は、前回から今回までの間に基準電極 42 が経時劣化して基準電極 42 の抵抗が変化したときの抵抗変化量を反映した電圧といえる。したがって、この差分に基づいて目標電圧 $V1^*$ 、 $V2^*$ を補正することにより、目標電圧 $V1^*$ 、 $V2^*$ を適切に設定することができる。

[0077] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、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。

[0078] 例えば、上述した実施形態では、差分 ΔDV_{ref} を前回の目標電圧 $V1^*$ 、 $V2^*$ に反映させることにより $NO \times$ 濃度の補正を行ったが、特にこれに限定されるものではない。例えば、目標電圧 $V1^*$ 、 $V2^*$ を更新することなく、検出される電圧 $V1$ 、 $V2$ に差分 ΔDV_{ref} を反映させることにより、 $NO \times$ 濃度の補正を行ってもよい。

[0079] 上述した実施形態において、大気導入層 48 の代わりに、図 7 に示す大気導入層 248 を採用してもよい。大気導入層 248 は、第 1 固定電解質層 4 の後方をくり抜いた基準ガス導入空間 43 に露出している。この露出部分から大気が大気導入層 248 に入り込むようになっている。

[0080] 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、図 8 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 8 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 4 4 は、第 2 内部空所 4 0 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 4 4 は、第 4 拡散律速部 4 5 によって被覆されてなる。第 4 拡散律速部 4 5 は、アルミナ (Al_2O_3) などのセラミックス多孔体にて構成される膜である。第 4 拡散律速部 4 5 は、上述した実施形態の第 4 拡散律速部 6 0 と同様に、測定電極 4 4 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 4 5 は、測定電極 4 4 の保護膜としても機能する。補助ポンプ電極 5 1 の天井電極部 5 1 a は、測定電極 4 4 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 2 0 1 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 4 1 により NO_x 濃度を検出できる。この場合、測定電極 4 4 の周囲が測定室として機能することになる。なお、図 8 のうち図 2 と同じ構成要素については同じ符号を付した。

[0081] 上述した実施形態では、基準電極 4 2 は第 3 基板層 3 の上面に直に形成されているものとしたが、これに限られない。例えば、基準電極 4 2 は第 1 固体電解質層 4 の下面に直に形成されていてもよい。

[0082] 上述した実施形態では、被測定ガスに含まれる NO_x 濃度を測定する場合について説明したが、特に NO_x 濃度に限定されるものではない。例えば、ガスセンサ 1 0 0 を用いて、被測定ガスに含まれるアンモニアの濃度を測定することもできる。その場合、第 1 内部空所 2 0 の内側ポンプ電極 2 2 は、アンモニアの酸化を促進する触媒機能を有する金属を含むようにする。被測定ガスに含まれるアンモニアは、第 1 内部空所 2 0 内で酸化されて NO に変換される。そして、変換された後の NO が第 2 内部空所 4 0 を経て測定室である第 3 内部空所 6 1 に導入される。そのため、アンモニア濃度測定は、基本的には NO_x 濃度測定と同じ原理によって行われる。

[0083] 上述した実施形態において、更に、熱起電力の経時変化量に基づいて NO_x 濃度を補正してもよい。その一例を図 9 のフローチャートに示す。熱起電力には、測定電極 4 4 と基準電極 4 2 との温度差によって発生する熱起電力と、補助ポンプ電極 5 1 と基準電極 4 2 との温度差によって発生する熱起電

力とがある。図9のフローチャートでは、上述した実施形態のS100～S150の処理を実施する。但し、S110では、CPU92は、各種制御を停止し且つ酸素汲み入れ制御を実行しなかったときの電圧V1、V2も取得する。そして、S150の後、CPU92は、差分 $\Delta V1$ 、 $\Delta V2$ を算出する（S152）。差分 $\Delta V1$ は、今回のS110で取得した電圧V1から前回のS110で取得した電圧V1を差し引いた値である。この差分 $\Delta V1$ は、測定電極44と基準電極42との温度差によって発生する熱起電力の、今回と前回との差分（経時変化量）と一致すると考えられる。差分 $\Delta V2$ は、今回のS110で取得した電圧V2から前回のS110で取得した電圧V2を差し引いた値である。この差分 $\Delta V2$ は、補助ポンプ電極51と基準電極42との温度差によって発生する熱起電力の、今回と前回との差分（経時変化量）と一致すると考えられる。なお、目標電圧更新処理の初回においては、差分 $\Delta V1$ 、 $\Delta V2$ をゼロとみなすこととする。次に、CPU92は、差分 $\Delta DVref$ と差分 $\Delta V1$ との和に基づいて目標電圧V1*を更新すると共に、差分 $\Delta DVref$ と差分 $\Delta V2$ との和に基づいて目標電圧V2*を更新し（S154）、本ルーチンを終了する。具体的には、CPU92は、前回の目標電圧V1*に差分 $\Delta DVref$ 及び差分 $\Delta V1$ を反映させる（例えば加算する）ことにより今回の目標電圧V1*を算出すると共に、前回の目標電圧V2*に差分 $\Delta DVref$ 及び差分 $\Delta V2$ を反映させることにより今回の目標電圧V2*を算出する。図9のフローチャートによれば、上述した実施形態と同様の効果が得られるのに加えて、熱起電力が経時変化したとしても、その経時変化を考慮してNOx濃度を検出するため、特定ガス濃度の検出精度の経時による低下をより確実に防止することができる。

[0084] 上述した実施形態では、差分 $\Delta DVref$ を今回のDVrefと前回のDVrefとの差分としたが、差分 $\Delta DVref$ を今回のDVrefと初回（使い始めた最初のタイミング）のDVrefとの差分としてもよい。この場合、差分 $\Delta DVref$ を初回の目標電圧V1*、V2*に反映させる（例えば加算する）ことにより今回の目標電圧V1*、V2*を算出すればよい。

また、図9のフローチャートにおいては、差分 ΔDV_{ref} を今回の DV_{ref} と初回の DV_{ref} との差分とするのに加えて、差分 ΔV_1 、 ΔV_2 を、今回の電圧 V_1 、 V_2 からそれぞれ初回（使い始めた最初のタイミング）の電圧 V_1 、 V_2 を差し引いた値としてもよい。そして、差分 ΔDV_{ref} と差分 ΔV_1 を初回の目標電圧 V_1^* に反映させ、差分 ΔDV_{ref} と差分 ΔV_2 を初回の目標電圧 V_2^* に反映させることにより、今回の目標電圧 V_1^* 、 V_2^* を算出すればよい。

[0085] 本出願は、2018年6月28日に出願された日本国特許出願第2018-122843号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明は、自動車の排気ガスなどの被測定ガスにおける NO_x 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

[0087] 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、45 第4拡散律速部、46 可変電源、48 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 V_{ref} 検出セ

ンサセル、84 基準ガス調整ポンプセル、90 制御装置、92 CPU、94 メモリ、100 ガスセンサ、101, 201 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、143 a, 143 b 縮径部、144 a, 144 b, 144 c セラミックスサポーター、145 a, 145 b 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、248 大気導入層。

請求の範囲

[請求項1]

積層された酸素イオン伝導性の複数の固体電解質層を有し、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積層体と、

前記積層体の内部に設けられ、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が導入される基準電極と、

前記被測定ガス流通部のうちの測定室の内周面上に設けられた測定電極と、

前記積層体のうち前記被測定ガスに曝される部分に設けられた被測定ガス側電極と、

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を汲み入れる酸素汲み入れ制御を行う制御手段と、

前記酸素汲み入れ制御の実行中に、前記基準電極と前記測定電極との間の電圧が目標電圧になるよう前記測定電極の周囲から前記特定ガスに由来する酸素を汲み出したときの濃度検出用ポンプ電流を測定し、該濃度検出用ポンプ電流に基づいて前記被測定ガスの特定ガス濃度を演算する演算手段と、

を備え、

前記演算手段は、前記酸素汲み入れ制御を実行しなかったときの前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間の第1ベース電圧と前記酸素汲み入れ制御を実行したときの前記基準電極と前記被測定ガス側電極との間の第2ベース電圧との差に基づいて、前記被測定ガスの特定ガス濃度を補正する、

ガスセンサ。

[請求項2]

前記酸素汲み入れ制御手段は、前記被測定ガス側電極と前記基準電極との間に繰り返しオンオフされる電圧を印加することにより前記酸素汲み入れ制御を行うものであり、

前記演算手段は、前記酸素汲み入れ制御で前記繰り返しオンオフさ

れる電圧がオフの期間に、前記濃度検出用ポンプ電流及び前記第2ベース電圧を測定する、

請求項1に記載のガスセンサ。

[請求項3] 前記演算手段は、前記酸素汲み入れ制御で前記繰り返しオンオフされる電圧がオフの期間であって次回オンになる直前のタイミングで、前記濃度検出用ポンプ電流及び前記第2ベース電圧を測定する、

請求項2に記載のガスセンサ。

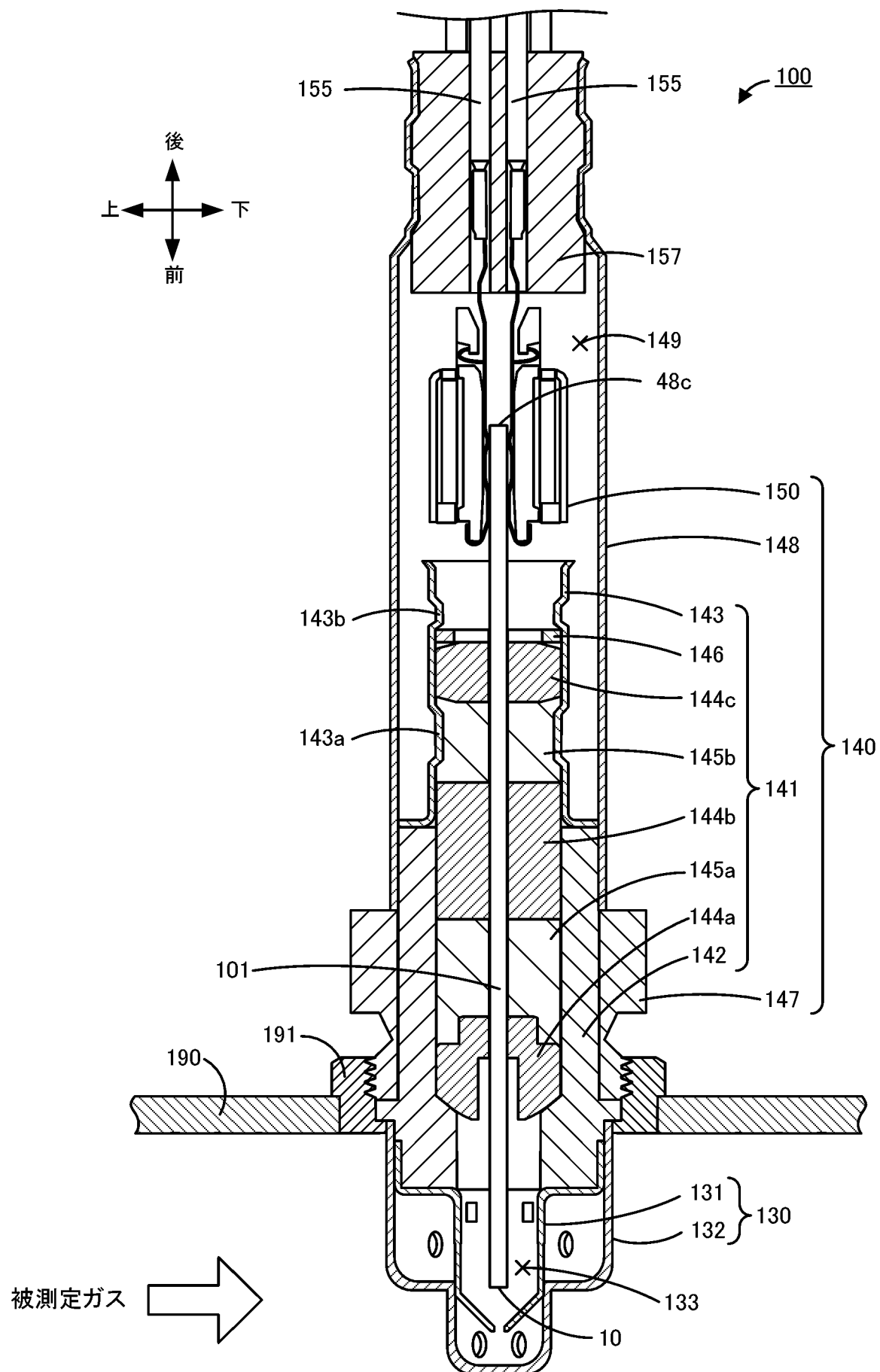
[請求項4] 前記演算手段は、前記濃度検出用ポンプ電流を測定するにあたり、今回の前記第1ベース電圧と前記第2ベース電圧との差と、過去の前記第1ベース電圧と前記第2ベース電圧との差との差分に基づいて、前記過去において使用した前記目標電圧を補正し、補正後の前記目標電圧になるよう前記測定電極の周囲から前記特定ガスに由来する酸素を汲み出したときの前記濃度検出用ポンプ電流を測定する、

請求項1～3のいずれか1項に記載のガスセンサ。

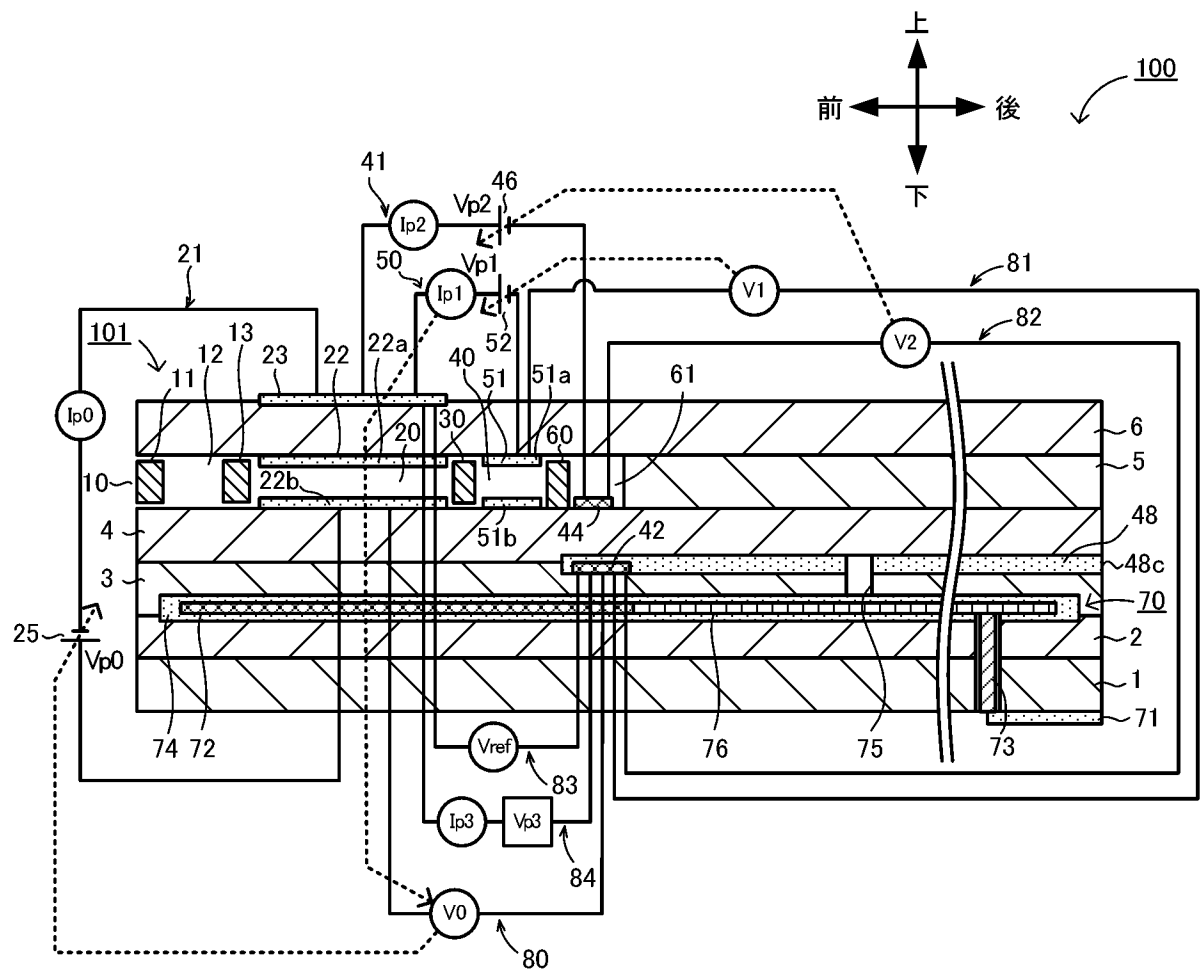
[請求項5] 前記演算手段は、更に、熱起電力の経時変化量に基づいて前記被測定ガスの特定ガス濃度を補正する、

請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサ。

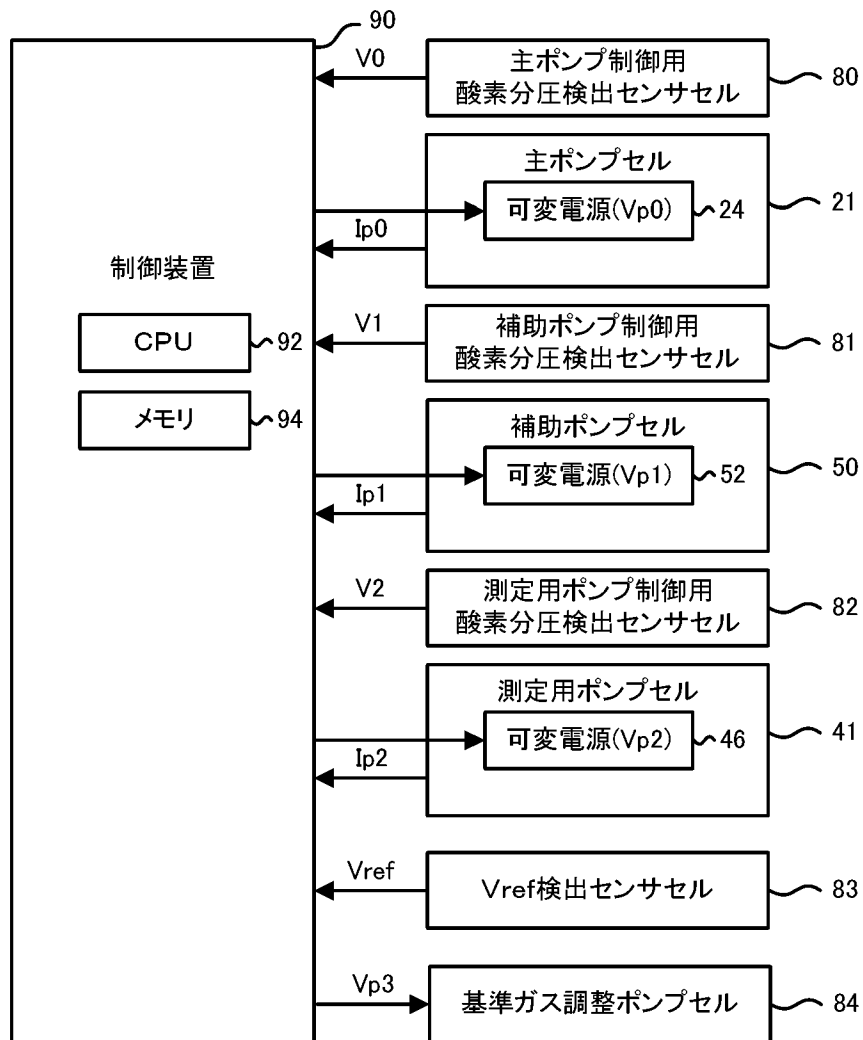
[図1]



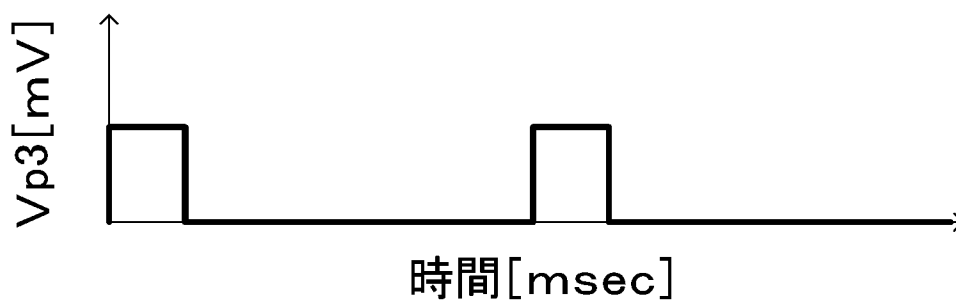
[図2]



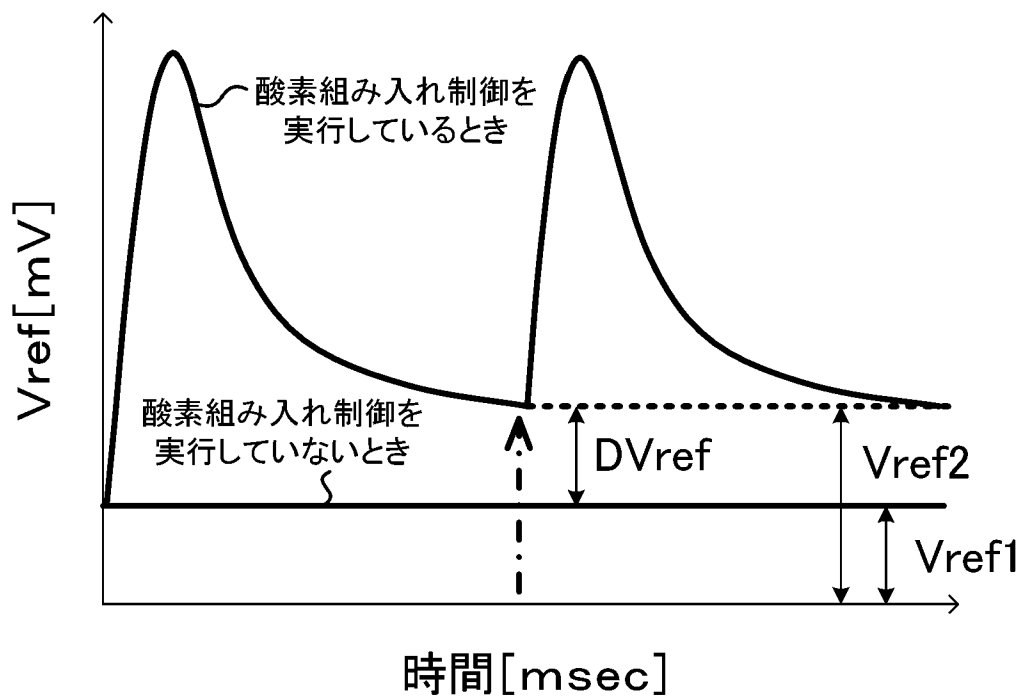
[図3]



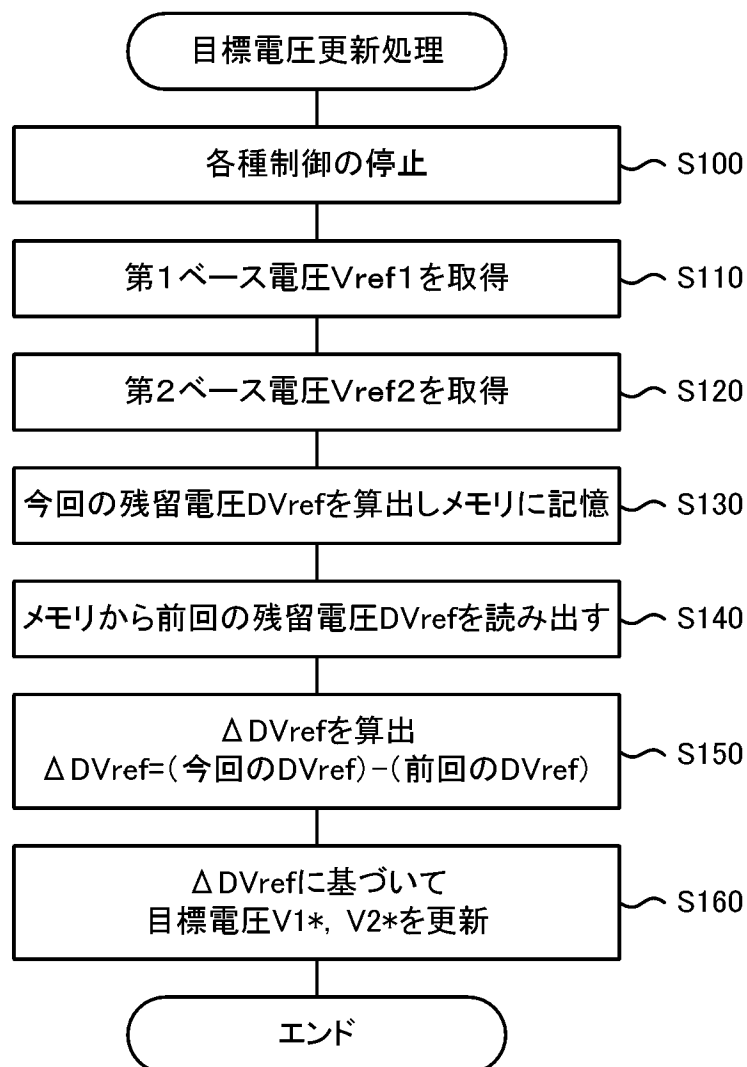
[図4]



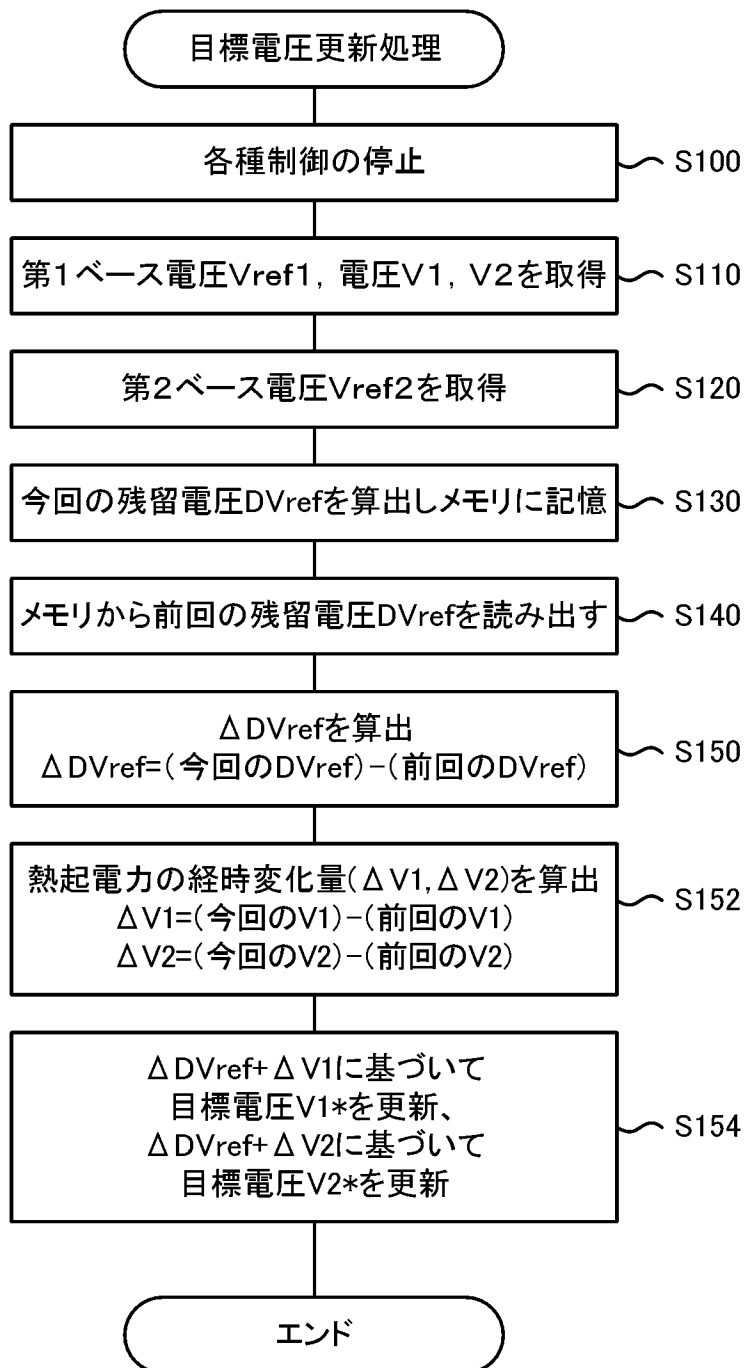
[図5]



[図6]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N27/26(2006.01) i, G01N27/416(2006.01) i

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)

Int.Cl. G01N27/26, G01N27/409, 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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2015-200643 A (NGK INSULATORS, LTD.) 12 November 2015, claims & US 2015/0276659 A1, claims & EP 2927677 A1	1-5
A	US 2012/0097553 A1 (CLASSEN, Thomas) 26 April 2012, claims & DE 102010042701 A1 & FR 2966601 A1	1-5

☐

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
09 September 2019 (09.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/26(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i

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））

Int.Cl. G01N27/26, G01N27/409, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2015-200643 A（日本碍子株式会社）2015.11.12, [特許請求の範囲] & US 2015/0276659 A1, Claims & EP 2927677 A1	1-5
A	US 2012/0097553 A1（CLASSEN Thomas）2012.04.26, Claims & DE 102010042701 A1 & FR 2966601 A1	1-5

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、一般的技術水準を示すもの

「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矛盾するものではなく、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

09.09.2019

国際調査報告の発送日

24.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 J

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3252