

(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10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196653 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) *G01N 27/419* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/013415

(22) 国際出願日: 2020年3月25日(25.03.2020)

(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 2019-064322 2019年3月28日(28.03.2019) 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: 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). 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).

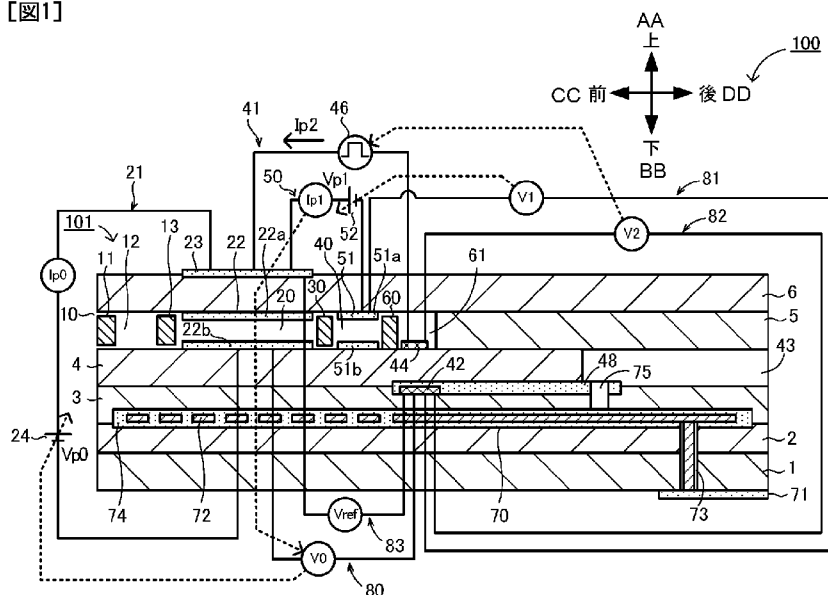
(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所(ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (JP).

(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, 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,

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ

【図1】



AA... UP
BB... DOWN
CC... FRONT
DD... BACK

(57) Abstract: A gas sensor 100 for detecting a specific gas concentration in a measured gas is provided with: an element body (layers 1-6) that includes a solid electrolyte layer with oxygen ion conductivity, and is internally provided with a measured gas flow section for introducing and circulating the measured gas; and one or more pump cells (21, 50, 41) which comprise inside electrodes (22, 51, 44) disposed in the measured gas flow section and containing a noble metal having catalytic activity and an outside pump electrode 23 disposed in an area exposed to the measured gas outside of the element body, and which pump out oxygen from the periphery of the inside electrodes (22, 51, 44) to the periphery of the

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,
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, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

outside pump electrode 23. At least one pump cell (the measurement pump cell 41) of the one or more pump cells pumps out oxygen by passing a pump current I_{p2} , which is repeatedly turned on and off, between the measurement electrode 44 and the outside pump electrode 23.

(57) 要約：ガスセンサ 100 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、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（各層 1～6）と、被測定ガス流通部に配設され触媒活性を有する貴金属を含む内側電極（22，51，44）と、素子本体の外側の被測定ガスに晒される部分に配設された外側ポンプ電極 23 と、を有し、内側電極（22，51，44）の周囲から外側ポンプ電極 23 の周囲に酸素の汲み出しを行う 1 以上のポンプセル（21，50，41）と、を備えている。1 以上のポンプセルのうち少なくとも 1 つのポンプセル（測定用ポンプセル 41）は、繰り返しオンオフされるポンプ電流 I_{p2} を測定電極 44 と外側ポンプ電極 23 との間に流すことで、酸素の汲み出しを行う。

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、複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層の積層体と、主ポンプセル及び測定用ポンプセルと、を備えたガスセンサが記載されている。主ポンプセルは、積層体の内部の被測定ガス流通部に配設された内側ポンプ電極と、積層体の外部に配設された外側ポンプ電極とを備えている。測定用ポンプセルは、被測定ガス流通部に配設された測定電極と、外側ポンプ電極と、を備えている。このガスセンサが NO_x 濃度を検出する場合、まず、主ポンプセルによって被測定ガス流通部の酸素の汲み出し又は被測定ガス流通部への酸素の汲み入れが行われて、被測定ガス流通部内の酸素濃度が調整される。その後、酸素濃度が調整された後の被測定ガス中の NO_x が還元され、還元によって発生した酸素を測定用ポンプセルによって汲み出す。このときに測定用ポンプセルに流れるポンプ電流に基づいて、被測定ガス中の NO_x の濃度が検出される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-200642号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、ガスセンサのポンプセルが備える電極は、例えば酸素がイオン化する反応の触媒となる触媒活性（触媒性能）を有している。しかし、ガスセンサの使用に伴ってこの電極の触媒活性が低下（失活）するなど、触媒活

性が変化する場合があった。触媒活性が変化すると、例えば特定ガス濃度の検出感度が低下するなど、ガスセンサに問題が生じる場合があった。

[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、ガスセンサの使用に伴う電極の触媒活性の変化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

[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触媒活性を有する貴金属を含む内側電極と、前記素子本体の外側の前記被測定ガスに晒される部分に配設された外側電極と、を有し、前記内側電極の周囲から該外側電極の周囲に酸素の汲み出しを行う1以上のポンプセルと、

を備え、

前記1以上のポンプセルのうち少なくとも1つのポンプセルは、繰り返しオンオフされるポンプ電流を前記内側電極と前記外側電極との間に流すことで、酸素の前記汲み出しを行う、

ものである。

[0008] このガスセンサは、1以上のポンプセルを備えている。そして、そのうちの少なくとも1つのポンプセルは、繰り返しオンオフされるポンプ電流を前記内側電極と前記外側電極との間に流すことで、内側電極の周囲から該外側電極の周囲に酸素の汲み出しを行う。このように、繰り返しオンオフされるポンプ電流（以下、断続的なポンプ電流と称する）ポンプセルに流すことで、連続的なポンプ電流をポンプセルに流す場合と比較して、ガスセンサの使用に伴う内側電極の触媒活性の変化を抑制できる。この理由は以下のように考えられる。内側電極と外側電極との間にポンプ電流を流して内側電極周辺からの酸素の汲み出しを行う場合、内側電極の内部では周囲の酸素が酸素イ

オンになり、その酸素イオンが電子のキャリアとなって外側電極に向かう。この過程で、このポンプ電流が連続的な電流である場合には、内側電極中の一部の貴金属が酸化する反応と、酸化した貴金属が還元されて酸素イオンが放出される反応と、の両方が生じる。そして、両方の反応が平衡状態となることで、内側電極中の一部の貴金属が常に酸化した状態になる。酸化した貴金属は酸化前と比較して蒸発しやすくなるため、ガスセンサの使用に伴って内側電極中の貴金属が減少しやすくなり、内側電極の触媒活性が変化していく。これに対し、断続的なポンプ電流を用いる場合、且つ、連続的なポンプ電流と同じ平均電流になるように断続的なポンプ電流を流す場合を考える。この場合、オン時に内側電極を流れるポンプ電流は、連続的な電流と比べて大きい値になる。これにより、連続的なポンプ電流を流す場合よりも断続的なポンプ電流のオン時の方が、内側電極の内部の酸素がより多くイオン化して外側電極に向かうため、内側電極の内部の酸素濃度が低くなる。このように内側電極の内部の酸素濃度が低い状態では、上述した内側電極中の貴金属の酸化が起きにくくなったり、むしろ酸化した貴金属の還元が生じたりする。これにより、ガスセンサの使用に伴う上述した内側電極中の貴金属の減少が抑制される。また、ポンプ電流のオフ時には、内側電極には電流はほとんど流れないため、上述した内側電極中の貴金属の酸化は起きにくい。以上の結果として、オン時とオフ時とのいずれにおいても、内側電極中の貴金属の酸化が抑制されるため、ガスセンサの使用に伴う内側電極の触媒活性の変化が抑制されると考えられる。

[0009] 本発明のガスセンサは、前記1以上のポンプセルとして、前記内側電極として前記被測定ガス流通部のうちの第1内部空所に配設された内側主ポンプ電極を有し、前記外側電極としての外側主ポンプ電極を有し、該第1内部空所の酸素の汲み出しを行う主ポンプセルと、前記内側電極として前記被測定ガス流通部のうちの前記第1内部空所の下流側に設けられた第2内部空所に配設された内側補助ポンプ電極を有し、前記外側電極としての外側補助ポンプ電極を有し、該第2内部空所の酸素の汲み出しを行う補助ポンプセルと、

前記内側電極として前記被測定ガス流通部のうちの前記第2内部空所の下流側に設けられた測定室に配設された内側測定電極を有し、前記外側電極としての外側測定電極を有し、前記特定ガスに由来して前記測定室で発生する酸素の汲み出しを行う測定用ポンプセルと、を備えており、前記主ポンプセル、前記補助ポンプセル、及び測定用ポンプセルのうち少なくとも1つのポンプセルは、繰り返しオンオフされる前記ポンプ電流を前記内側電極と前記外側電極との間に流すことで、該内側電極の周囲の酸素の汲み出しを行ってもよい。こうすれば、主ポンプセル、補助ポンプセル、及び測定用ポンプセルのうち、断続的なポンプ電流を流して動作させるポンプセルについて、ガスセンサの使用に伴う内側電極の触媒活性の変化を抑制できる。

[0010] この場合において、前記測定用ポンプセルは、繰り返しオンオフされる前記ポンプ電流である測定用ポンプ電流を前記内側測定電極と前記外側測定電極との間に流すことで、酸素の前記汲み出しを行ってもよい。言い換えると、主ポンプセル、前記補助ポンプセル、及び測定用ポンプセルのうち、少なくとも測定用ポンプセルについて、断続的なポンプ電流を用いて動作させてもよい。こうすれば、ガスセンサの使用に伴う内側測定電極の触媒活性の変化を抑制できる。ここで、内側測定電極の触媒活性の変化は、例えば内側主ポンプ電極及び内側補助ポンプ電極の触媒活性の変化と比べて、ガスセンサにおける特定ガス濃度の検出感度に与える影響が大きい。したがって、内側測定電極の触媒活性の変化を抑制することで、検出感度の低下を抑制しやすい。

[0011] この場合において、本発明のガスセンサは、前記素子本体の内部に配設され、前記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、前記基準電極と前記内側測定電極との間の測定用電圧を検出する測定用電圧検出手段と、前記測定用ポンプ電流のオンによって前記測定用電圧に変化が生じている第1期間と、前記測定用ポンプ電流のオフによって前記第1期間と比べて前記測定用電圧の前記変化が収まっている第2期間とのうち、該第2期間中の前記測定用電圧に基づいて、前記測定室内の酸素濃度が所定の

低濃度になるように前記測定用ポンプ電流を制御する測定用ポンプセル制御手段と、前記測定用ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記特定ガス濃度を検出する特定ガス濃度検出手段と、を備えていてもよい。ここで、第2期間中は、第1期間中と比較して、測定用ポンプ電流が測定用電圧に与える影響が小さくなっている。そのため、この第2期間中の測定用電圧に基づいて測定用ポンプ電流を制御して測定室内の酸素濃度を調整し、その測定用ポンプ電流に基づいて被測定ガス中の特定ガス濃度を検出することで、特定ガス濃度を精度良く検出できる。

[0012] 測定用ポンプセルが繰り返しオンオフされる測定用ポンプ電流を流して酸素の汲み出しを行う態様において、本発明のガスセンサは、前記素子本体の内部に配設され、前記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、前記基準電極と前記内側測定電極との間の測定用電圧を検出する測定用電圧検出手段と、前記測定用ポンプ電流の平均値が所定の目標値になるように前記測定用ポンプ電流を制御する測定用ポンプセル制御手段と、前記測定用ポンプ電流のオンによって前記測定用電圧に変化が生じている第1期間と、前記測定用ポンプ電流のオフによって前記第1期間と比べて前記測定用電圧の前記変化が収まっている第2期間とのうち、該第2期間中の前記測定用電圧に基づいて前記被測定ガス中の前記特定ガス濃度を検出する特定ガス濃度検出手段と、を備えていてもよい。こうしても、被測定ガス中の特定ガス濃度を検出できる。また、第2期間中の測定用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ことで、特定ガス濃度を精度良く検出できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]ガスセンサ100の断面模式図。

[図2]制御装置90と各セルとの電気的な接続関係を示すブロック図。

[図3]ポンプ電流 I_p 2及び電圧 V 2の時間変化を示す説明図。

[図4]比較例のガスセンサ900の断面模式図。

[図5]ガスセンサ900のポンプ電流 I_p 2の時間変化を示す説明図。

[図6]ポンプ電流 I_{p2} をバーストパルスとする場合の例を示す説明図。

[図7]変形例のガスセンサ 200 の断面模式図。

[図8]変形例のセンサ素子 301 の断面模式図。

[図9]互いにパルス幅の異なるパルス電流の比較を示す説明図。

[図10]パルス数を減らす制御を行わない場合と行う場合との比較結果の一例。

発明を実施するための形態

[0014] 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の構成の一例を概略的に示した断面模式図である。図2は、制御装置90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。このガスセンサ100は、例えば内燃機関の排ガス管などの配管に取り付けられている。ガスセンサ100は、内燃機関の排ガスを被測定ガスとして、被測定ガス中の NO_x やアンモニアなどの特定ガスの濃度を検出する。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。ガスセンサ100は、長尺な直方体形状をしたセンサ素子101と、センサ素子101の一部を含んで構成される各セル21、41、50、80～83と、ガスセンサ100全体を制御する制御装置90と、を備えている。

[0015] 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。

[0016] センサ素子101の先端部側（図1の左端部側）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る。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] また、被測定ガス流通部よりも先端側から遠い位置には、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には、NO_x濃度の測定を行う際の基準ガスとして、例えば大気が導入される。

[0020] 大気導入層48は、多孔質セラミックスからなる層であって、大気導入層48には基準ガス導入空間43を通じて基準ガスが導入されるようになっている。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。

[0021] 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、基準ガス導入空間43につながる大気導入層48が設けられている。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、及

び第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ZrO₂とのサーメット電極）として形成される。

[0022] 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圧力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。

[0023] 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。

- [0024] 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。
- [0025] 内側ポンプ電極 22 は、触媒活性を有する貴金属（例えば Pt, Rh, Pd, Ru, 及び Ir の少なくともいずれか）を含む電極である。内側ポンプ電極 22 は、触媒活性を有す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）も含んでいる。これにより、被測定ガスに接触する内側ポンプ電極 22 は、被測定ガス中の特定ガス（ここでは 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ている。内側ポンプ電極 22 は、貴金属と、酸素イオン導電性を有する酸化物（ここでは ZrO₂）とを含むサーメットからなる電極とすることが好ましい。また、内側ポンプ電極 22 は、多孔質体であることが好ましい。本実施形態では、内側ポンプ電極 22 は、Au を 1% 含む Pt と ZrO₂ との多孔質サーメット電極とした。
- [0026] 外側ポンプ電極 23 は、内側ポンプ電極 22 と同様に、触媒活性を有する貴金属を含む電極である。外側ポンプ電極 23 は、内側ポンプ電極 22 と同様に、触媒活性抑制能を有する貴金属を含んでいてもよいし、サーメットからなる電極であってもよい。外側ポンプ電極 23 は、多孔質体であることが好ましい。本実施形態では、外側ポンプ電極 23 は、Pt と ZrO₂ との多孔質サーメット電極とした。
- [0027] 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_{p0} 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_{p0} 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。

[0028] 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、第 3 基板層 3 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。

[0029] 主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 における起電力（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 が目標値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ことでポンプ電流 I_{p0} 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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には、底部電極部51bが形成され、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。

[0034] 具体的には、補助ポンプ電極51は、触媒活性を有する貴金属（例えばPt, Rh, Pd, Ru, 及びIrの少なくともいずれか）を含む電極である。補助ポンプ電極51は、上述した触媒活性抑制能を有する貴金属（例えばAu）も含んでいる。補助ポンプ電極51は、貴金属と、酸素イオン導電性を有する酸化物（ここではZrO₂）とを含むサーメットからなる電極とすることが好ましい。また、補助ポンプ電極51は、多孔質体であることが好ましい。本実施形態では、補助ポンプ電極51は、Auを1%含むPtとZrO₂との多孔質サーメット電極とした。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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（電圧 V_1 ）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。

[0038] 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0.001ppm程度の一定の値に保たれる。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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である。測定電極44は、第3内

部空所 6 1 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。

[0042] 具体的には、測定電極 4 4 は、触媒活性を有する貴金属（例えば Pt, Rh, Pd, Ru, 及び Ir の少なくともいずれか）を含む電極である。測定電極 4 4 は、上述した触媒活性抑制能を有する貴金属の含有量が、主ポンプセル 2 1 及び補助ポンプ電極 5 1 における含有量よりも少ない。測定電極 4 4 は、触媒活性抑制能を有する貴金属を含まないことが好ましい。測定電極 4 4 は、貴金属と、酸素イオン導電性を有する酸化物（ここでは ZrO_2 ）とを含むサーメットからなる電極とすることが好ましい。また、測定電極 4 4 は、多孔質体であることが好ましい。本実施形態では、測定電極 4 4 は、Pt 及び Rh と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。

[0043] 測定用ポンプセル 4 1 においては、測定電極 4 4 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 $I_p 2$ として検出することができる。

[0044] また、測定電極 4 4 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 4 4 と、基準電極 4 2 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 8 2 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 8 2 にて検出された起電力（電圧 $V 2$ ）に基づいてパルス電源 4 6 が制御される。パルス電源 4 6 は、繰り返しオンオフされるポンプ電流 $I_p 2$ を測定電極 4 4 と外側ポンプ電極 2 3 との間に流す。パルス電源 4 6 は、電流源として構成されている。このポンプ電流 $I_p 2$ によって、測定用ポンプセル 4 1 が動作する。

[0045] 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 内の測定電極 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 が目標とする状態となるようにパルス電源 4 6 が流すポンプ電流 $I_p 2$ 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。

[0046] また、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、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大気に含まれる酸素の量との差に応じた起電力を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も可能である。

[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センサセル 8 3 が構成されており、このセンサセル 8 3 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。

[0048] 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 4 1 より汲み出すためのポンプ電流 $I_p 2$ 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。

[0049] さらに、センサ素子 1 0 1 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 1 0 1 を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部 7 0 を備えている。ヒータ部 7 0 は、ヒータコネクタ電極 7 1 と、ヒータ 7 2 と、スルーホール 7 3 と、ヒータ絶縁層 7 4 と、圧力放散孔 7 5 とを備え

ている。

[0050] ヒータコネクタ電極 7 1 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 7 1 を外部電源と接続することによって、外部からヒータ部 7 0 へ給電することができるようになっている。

[0051] ヒータ 7 2 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 7 2 は、スルーホール 7 3 を介してヒータコネクタ電極 7 1 と接続されており、該ヒータコネクタ電極 7 1 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 1 0 1 を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

[0052] また、ヒータ 7 2 は、第 1 内部空所 2 0 から第 3 内部空所 6 1 の全域に渡って埋設されており、センサ素子 1 0 1 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。

[0053] ヒータ絶縁層 7 4 は、ヒータ 7 2 の上下面に、アルミナ等の絶縁体によって形成されてなる絶縁層である。ヒータ絶縁層 7 4 は、第 2 基板層 2 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性、および、第 3 基板層 3 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0054] 圧力放散孔 7 5 は、第 3 基板層 3 及び大気導入層 4 8 を貫通し、基準ガス導入空間 4 3 に連通するように設けられてなる部位であり、ヒータ絶縁層 7 4 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。

[0055] 制御装置 9 0 は、CPU 9 2 及びメモリ 9 4 などを備えたマイクロプロセッサである。制御装置 9 0 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 にて検出される電圧 V_0 、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 、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 2 にて検出される電圧 V_2 、センサセル 8 3 にて検出される電圧 V_{ref} 、主ポンプセル 2 1 にて検出されるポンプ電流 I_{p0} 、及び補助ポンプセル 5 0 にて検出されるポンプ電流 I_{p1} を入力する。また、制御装置 9 0 は、主ポンプセル 2 1 の可変電源 2 4、補助ポンプセル 5 0 の可変電源 5 2 及び測定用ポンプセル 4 1 のパルス電源 4 6 へ制御信号を出力して、各セル 2 1, 5 0

， 41 を制御する。

[0056] 制御装置90は、電圧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）、電圧V0に基づいて可変電源24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に応じて変化する。

[0057] また、制御装置90は、電圧V1が目標値（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）、電圧V1に基づいて可変電源52の電圧Vp1をフィードバック制御する。これとともに、制御装置90は、電圧Vp1によって流れるポンプ電流Ip1が目標値（目標値Ip1*と称する）となるように、ポンプ電流Ip1に基づいて電圧V0の目標値V0*を設定（フィードバック制御）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、常に一定となるように制御される。また、第2内部空所40内の雰囲気中の酸素分圧が、NOx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。

[0058] さらに、制御装置90は、電圧V2が目標値（目標値V2*と称する）となるように（つまり第3内部空所61内の酸素濃度が所定の低濃度になるように）、電圧V2に基づいてパルス電源46のポンプ電流Ip2をフィードバック制御する。これにより、被測定ガス中のNOx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が実質的にゼロとなるように、第3内部空所61内から酸素が汲み出される。そして、制御装置90は、特定ガス（ここではNOx）に由来して第3内部空所61で発生する酸素に応じた値としてのポンプ電流Ip2に基づいて、被測定ガス中のNOx濃度を導出する。

[0059] メモリ94には、ポンプ電流Ip2とNOx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。

[0060] こうして構成されたガスセンサ100の使用例を以下に説明する。制御装置90のCPU92は、上述した各ポンプセル21、41、50の制御や、上述した各センサセル80～83からの各電圧 V_0 、 V_1 、 V_2 、 V_{ref} の取得を行っている状態とする。この状態で、被測定ガスがガス導入口10から導入されると、被測定ガスは、第1拡散律速部11、緩衝空間12及び第2拡散律速部13を通過し、第1内部空所20に到達する。次に、第1内部空所20及び第2内部空所40において被測定ガスの酸素濃度が主ポンプセル21及び補助ポンプセル50によって調整され、調整後の被測定ガスが第3内部空所61に到達する。そして、CPU92は、ポンプ電流 I_{p2} とメモリ94に記憶された対応関係とに基づいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を検出する。

[0061] ここで、測定用ポンプセル41の動作と制御装置90による測定用ポンプセル41の制御について、詳細に説明する。図3は、ポンプ電流 I_{p2} 及び電圧 V_2 の時間変化を示す説明図である。図3の上段はポンプ電流 I_{p2} の時間変化を表し、下段は電圧 V_2 の時間変化を表す。ポンプ電流 I_{p2} は、測定電極44の周囲から外側ポンプ電極23の周囲に酸素を汲み出すことのできる向きを正とし、図3では縦軸の上方向を正方向とする。ポンプ電流 I_{p2} の正方向は、図1のポンプ電流 I_{p2} の矢印の向きであり、センサ素子101の外側において測定電極44から外側ポンプ電極23に電流が流れる向きである。電圧 V_2 は、測定電極44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。

[0062] 測定用ポンプセル41のパルス電源46は、繰り返しオンオフされるポンプ電流 I_{p2} 、すなわち断続的なポンプ電流 I_{p2} を測定電極44と外側ポンプ電極23との間に流すことで、測定電極44の周囲の酸素の汲み出しを行う。本実施形態では、図3に示すように、ポンプ電流 I_{p2} は、周期 T でオンオフを繰り返すパルス状の波形の電流である。例えば、時刻 t_1 でポンプ電流 I_{p2} が0Aから立ち上がってオンになると、ポンプ電流 I_{p2} は最大電流 I_{p2max} となり、オン時間 T_{on} が経過する時刻 t_4 までその状

態が継続する。時刻 t_4 でポンプ電流 I_{p2} が立ち下がってオフになると、オフ時間 T_{off} が経過する時刻 t_7 まではポンプ電流 I_{p2} は 0 A になる。実際のポンプ電流 I_{p2} は、時刻 t_1 からの立ち下がりや時刻 t_4 からの立ち下がりに微小な時間を要するが、図3では図示を省略する。また、パルス電源46が出力するポンプ電流 I_{p2} がオフの間でもノイズなどの影響で電流がわずかに流れる場合はあるが、図3では図示を省略する。

[0063] 制御装置90のCPU92は、上述したように、第3内部空所61内の酸素濃度が所定の低濃度になるように、電圧 V_2 に基づいてパルス電源46のポンプ電流 I_{p2} をフィードバック制御する。ポンプ電流 I_{p2} によって測定用ポンプセル41が1周期（周期 T ）の間に第3内部空所61から汲み出す酸素の量は、1周期の間のポンプ電流 I_{p2} の平均値 $I_{p2\text{ave}}$ （図3上段の一点鎖線参照）に比例する。そのため、CPU92は、例えば、周期 T に占める T_{on} 時間の割合（デューティ比）、周期 T 、及び最大電流 $I_{p2\text{max}}$ の少なくともいずれかのパラメータを変更するようパルス電源46に制御値を出力して、平均値 $I_{p2\text{ave}}$ を変化させる。CPU92が制御値として平均値 $I_{p2\text{ave}}$ をパルス電源46に出力して、パルス電源46が制御値に基づいて上記の少なくともいずれかのパラメータを変更してもよい。本実施形態では、CPU92は、パルス電源46に制御値としてデューティ比（又はデューティ比の変化量）を出力し、制御値に基づいてパルス電源46がポンプ電流 I_{p2} のデューティ比を変化させるものとした。例えば、CPU92は、電圧 V_2 が目標値 V_2^* より小さい場合には、ポンプ電流 I_{p2} のデューティ比が大きくなる（周期 T は変えずに T_{on} 時間が長くなる）ようにパルス電源46を制御して、第3内部空所61内の酸素濃度をより減少させる。図3では、例として、1回目の T_{on} 時間（時刻 $t_1 \sim t_4$ ）よりも2回目の T_{on} 時間（時刻 $t_7 \sim t_8$ ）を2倍の長さにして、1回目の周期 T と比べて2回目の周期 T における平均値 $I_{p2\text{ave}}$ を2倍にする様子を示している。また、図3では、平均値 $I_{p2\text{ave}}$ が2倍になっていることで、第3内部空所61内の酸素濃度が減少して、電圧 V_2 が時刻 t

7での値 V_{2b} よりも時刻 t_9 での値 V_{2b}' の方が大きくなっている様子
を示している。

[0064] そして、このようにCPU92に制御されるポンプ電流 I_{p2} は、結果的に特定ガス（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電流になる。そのため、CPU92は、このポンプ電流 I_{p2} に基づいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を導出できる。例えば、CPU92が制御値として用いているポンプ電流 I_{p2} のパラメータ（ここではデューティ比）の値は、被測定ガス中の NO_x 濃度に比例する値となる。そのため、両者の対応関係をメモリ94に記憶しておけば、CPU92は自身がパルス電源46に出力する制御値とメモリ94に記憶された対応関係とに基づいて、 NO_x 濃度を導出できる。同様に、CPU92は、制御値に基づいて導出される値（例えば平均値 I_{p2ave} ）を用いて NO_x 濃度を導出することもできる。

[0065] 次に、比較例として、ポンプ電流 I_{p2} が連続的な電流である場合について説明する。図4は、比較例のガスセンサ900の断面模式図である。図5は、ガスセンサ900のポンプ電流 I_{p2} の時間変化を示す説明図である。ガスセンサ900のうちガスセンサ100と同じ構成要素については、図1と同じ符号を付し、詳細な説明を省略する。ポンプ電流 I_{p2} の向きの定義もガスセンサ100と同じとし、図5では縦軸の上方向を正方向とする。また、図5では、比較のために図3に示したポンプ電流 I_{p2} の波形を一点鎖線で示している。ガスセンサ900は、測定用ポンプセル41に代えて測定用ポンプセル941を備えている。測定用ポンプセル941は、パルス電源46に代えて可変電源946を備えている点以外は測定用ポンプセル41と同様である。可変電源946は、測定電極44と外側ポンプ電極23との間にポンプ電圧 V_{p2} を印加する。これにより、測定用ポンプセル941には図5に示すように連続的なポンプ電流 I_{p2} が流れる。ガスセンサ900の制御装置は、図示は省略するが、制御装置90と同様にして、電圧 V_0 , V_1 , V_2 , V_{ref} , ポンプ電流 I_{p0} , I_{p1} の入力、及び可変電源24

、52への制御信号の出力を行う。また、ガスセンサ900の制御装置は、入力した電圧V2に基づいて、電圧V2が目標値となるように可変電源946の電圧Vp2をフィードバック制御する。これにより、被測定ガス中のNOx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が実質的にゼロとなるように、測定用ポンプセル941によって第3内部空所61内から酸素が汲み出される。例えば、制御装置が図3と同じ周期T毎に電圧Vp2のフィードバック制御を行うとすると、測定用ポンプセル941に流れるポンプ電流Ip2は、連続的に流れつつ図5に示すように周期T毎に変化していく。実際のポンプ電流Ip2は、周期T毎の変化が完了するまでに微小な時間を要するが、図5では図示を省略する。そして、ガスセンサ900の制御装置は、ポンプ電流Ip2を測定用ポンプセル941から取得し、このポンプ電流Ip2に基づいて被測定ガス中のNOx濃度を算出する。

[0066] ここで、図3の平均値Ip2aveと、図5に実線で示した電流Ip2とが同じであれば、第3内部空所61から汲み出される周期T毎の酸素の量は同じである。そのため、比較例のように連続的なポンプ電流Ip2を流さず、本実施形態のように断続的なポンプ電流Ip2を流す場合でも、CPU92は第3内部空所61内の酸素濃度を調整でき、NOx濃度の測定も行うことができる。また、ガスセンサ100では、電流源であるパルス電源46を用いているため、CPU92がパルス電源46に出力する制御値自体がポンプ電流Ip2に応じた値になる。そのため、CPU92は、測定用ポンプセル41からポンプ電流Ip2を入力しなくとも、自身が決定する制御値に基づいてポンプ電流Ip2を把握してNOx濃度を導出できる。

[0067] また、ガスセンサ100では、断続的なポンプ電流Ip2を測定用ポンプセル41に流すことで、ガスセンサ900のように連続的なポンプ電流Ip2を測定用ポンプセル941に流す場合と比較して、ガスセンサ100の使用に伴う測定電極44の触媒活性の変化を抑制できる。この理由は以下のよう考えられる。

[0068] 測定電極44と外側ポンプ電極23との間にポンプ電流Ip2を流して測

測定電極 4 4 周辺からの酸素の汲み出しを行う場合、測定電極 4 4 の内部では周囲の酸素（主に NO_x が還元されて発生した酸素）が酸素イオンになる（ $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$ ）。酸素イオンは電子のキャリアとなって固体電解質層（ここでは各層 4 ~ 6）内を通過して外側ポンプ電極 2 3 に向かう。この過程で、ポンプ電流 I_{p2} が連続的な電流である場合には、測定電極 4 4 中の一部の貴金属（ここでは Pt 及び Rh）が酸化する反応と、酸化した貴金属（ここでは PtO 、 PtO_2 、及び Rh_2O_3 ）が還元されて酸素イオンが放出される反応と、の両方が生じる。そして、両方の反応が平衡状態となることで、測定電極 4 4 中の一部の貴金属が常に酸化した状態になる。酸化した貴金属は酸化前と比較して蒸発しやすくなるため、ガスセンサ 9 0 0 では使用に伴って測定電極 4 4 中の貴金属が減少しやすくなり、測定電極 4 4 の触媒活性が低下していく。また、測定電極 4 4 中の貴金属が酸化することで、測定電極 4 4 の微構造が変化することも考えられる。そして、これにより、測定電極 4 4 と測定電極 4 4 内の気孔と第 1 固体電解質層 4 との三相界面の面積、又は測定電極 4 4 と第 1 固体電解質層 4 との二相界面の面積が減少して、測定電極 4 4 の触媒活性が低下することも考えられる。

[0069] これに対し、ガスセンサ 1 0 0 において断続的なポンプ電流 I_{p2} を用いる場合、且つ、ガスセンサ 9 0 0 の連続的なポンプ電流 I_{p2} と同じ平均電流（平均値 $I_{p2 \text{ ave}}$ ）になるように測定用ポンプセル 4 1 に断続的なポンプ電流 I_{p2} を流す場合を考える。この場合、ガスセンサ 1 0 0 においてオン時（例えば図 3 の時刻 $t_1 \sim t_4$ ）に測定電極 4 4 を流れるポンプ電流 I_{p2} （ここでは最大電流 $I_{p2 \text{ max}}$ ）は、ガスセンサ 9 0 0 における連続的なポンプ電流 I_{p2} と比べて大きい値になる（図 3、5 参照）。これにより、連続的なポンプ電流 I_{p2} を流す場合よりも断続的なポンプ電流 I_{p2} のオン時の方が、測定電極 4 4 の内部の酸素がより多くイオン化して外側ポンプ電極 2 3 に向かうため、測定電極 4 4 の内部の酸素濃度が低くなる。このように測定電極 4 4 の内部の酸素濃度が低い状態では、上述した測定電極 4 4 中の貴金属の酸化が起きにくくなったり、むしろ酸化した貴金属の還

元が生じたりする。これにより、ガスセンサ１００では、ガスセンサ９００と比べて、使用に伴う上述した測定電極４４中の貴金属の減少が抑制される。また、ガスセンサ１００では、ポンプ電流 I_{p2} のオフ時（例えば図３の時刻 $t_4 \sim t_7$ ）には、測定電極４４には電流はほとんど流れないため、上述した測定電極４４中の貴金属の酸化は起きにくい。以上の結果として、ガスセンサ１００では、ポンプ電流 I_{p2} のオン時とオフ時とのいずれにおいても、測定電極４４中の貴金属の酸化が抑制される。これにより、ガスセンサ１００では、ガスセンサ９００と比較して、使用に伴う測定電極４４の触媒活性の低下が抑制されると考えられる。測定電極４４の触媒活性が低下すると、第３内部空所６１における NO_x の還元が抑制されるから、ポンプ電流 I_{p2} （より具体的には平均値 $I_{p2\text{ave}}$ ）が小さくなり、 NO_x 濃度の検出感度が低下してしまう。本実施形態のガスセンサ１００では、使用に伴うこのような NO_x 濃度の検出感度の低下を抑制できる。そのため、本実施形態のガスセンサ１００は、長期間使用しても測定精度を維持でき、寿命を延ばすこともできる。

[0070] ところで、電圧 V_2 は、測定電極４４と基準電極４２との間の電圧であり、基本的には第３内部空所６１内の酸素濃度に応じた値となる。ただし、パルス電源４６が断続的なポンプ電流 I_{p2} を流すことで測定電極４４の電位が断続的に変化するから、この影響を受けて電圧 V_2 も脈動するように周期的に変動する。具体的には、電圧 V_2 の波形には、ポンプ電流 I_{p2} のオンによって変化が生じている第１期間と、ポンプ電流 I_{p2} のオフによってその変化が収まっている第２期間とが存在する。例えば、図３では、電圧 V_2 は、時刻 t_1 から変化を始めて（ここでは立ち上がり始めて）、時刻 t_4 で最も変化した値 V_{2a} （ここでは最大値）となり、時刻 t_4 から変化が収まり始めて（ここでは立ち下がり始めて）、時刻 t_7 で変化が最も収まった値 V_{2b} （ここでは最小値）となる。このとき、ポンプ電流 I_{p2} の１回の周期 T の期間における、電圧 V_2 の値 V_{2b} から値 V_{2a} までを０％～１００％とし、これを基準として電圧 V_2 の第１期間及び第２期間を定める。具体

的には、電圧 V_2 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。ポンプ電流 I_{p2} がオフになり電圧 V_2 が10%以下になってから次の周期のポンプ電流 I_{p2} のオンによって電圧 V_2 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。図3では、電圧 V_2 はポンプ電流 I_{p2} がオフになる時刻 t_4 で初めて最も変化した値 V_{2a} となっているが、オン時間 T_{on} が長い場合には時刻 t_4 よりも前から値 V_{2a} に達してその状態が時刻 t_4 まで継続する場合もある。

[0071] このように、本実施形態では、ポンプ電流 I_{p2} の影響を受けて電圧 V_2 が周期的に変動する。そして、第2期間中は、第1期間中と比較して、ポンプ電流 I_{p2} が電圧 V_2 に与える影響が小さくなっている。そのため、第2期間中の電圧 V_2 は、第1期間中の電圧 V_2 よりも、第3内部空所61の酸素濃度をより精度良く表す値になっている。このことから、CPU92は、第2期間中の電圧 V_2 に基づいてポンプ電流 I_{p2} の上述した制御を行うことが好ましい。こうすることで、CPU92は第3内部空所61の酸素濃度を精度良く所定の低濃度に近づけることができ、被測定ガス中の NO_x 濃度も精度良く導出できる。本実施形態では、CPU92は、第2期間中に電圧 V_2 を取得し、取得した電圧 V_2 と目標値 V_{2*} とを比較して、パルス電源46に出力する制御値を決定するものとした。また、図3に示すように、第2期間中も電圧 V_2 は時間の経過と共に変化し、第2期間の終期（図3では時刻 t_7 ）に近いほどポンプ電流 I_{p2} の影響が少なくなる傾向にある。これは、測定電極44の容量成分など、測定用ポンプセル41中の容量成分の影響と考えられる。そのため、CPU92は、第2期間中のなるべく遅いタイミングにおける電圧 V_2 に基づいてポンプ電流 I_{p2} を制御することが好ましい。例えば、CPU92は、第2期間中の後半部分のいずれかのタイミングの電圧 V_2 に基づいてポンプ電流 I_{p2} を制御してもよい。

[0072] CPU92は、複数の周期 T の各々における第2期間中の電圧 V_2 に基づいて（例えば互いに異なる周期で取得した複数の電圧 V_2 の平均値に基づい

て)、ポンプ電流 I_{p2} を制御してもよい。例えば、1周期の中の第2期間中の電圧 V_2 のみに基づいてポンプ電流 I_{p2} を制御すると、 NO_x 濃度に対応する正しい平均値 I_{p2ave} の値に対して実際の平均値 I_{p2ave} が振動又は発散してしまうなど、ポンプ電流 I_{p2} の制御が不安定になる場合がある。これに対し、CPU 92が複数の周期 T の各々における第2期間中の電圧 V_2 の平均値などに基づいてポンプ電流 I_{p2} を制御することで、制御が不安定になりにくい。本実施形態では、CPU 92は、周期 T 毎に第2期間中の所定タイミングでの電圧 V_2 をメモリ 94に記憶しておき、直前に記憶した複数回(例えば3回)分の電圧 V_2 の平均値に基づいて、ポンプ電流 I_{p2} を制御するものとした。

[0073] CPU 92は、電圧 V_2 の第2期間中の電圧 V_0 に基づいて主ポンプセル 21を制御してもよい。同様に、CPU 92は、電圧 V_2 の第2期間中の電圧 V_1 に基づいて補助ポンプセル 50を制御してもよい。CPU 92は、電圧 V_2 の第2期間中のポンプ電流 I_{p1} に基づいて目標値 V_0^* を設定してもよい。

[0074] 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、主ポンプセル21、補助ポンプセル50及び測定用ポンプセル41がそれぞれポンプセルに相当し、内側ポンプ電極22、補助ポンプ電極51、及び測定電極44がそれぞれ内側電極に相当し、外側ポンプ電極23が外側電極に相当する。また、内側ポンプ電極22が内側主ポンプ電極に相当し、補助ポンプ電極51が内側補助ポンプ電極に相当し、測定電極44が内側測定電極に相当し、外側ポンプ電極23が外側主ポンプ電極、外側補助ポンプ電極、及び外側測定電極に相当し、第3内部空所61が測定室に相当する。さらに、ポンプ電流 I_{p2} が測定用ポンプ電流に相当し、電圧 V_2 が測定用電圧に相当し、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82が測定用電圧検出手段に相当し、制御装置90が測定用ポンプセル制御手段及び特定

ガス濃度検出手段に相当する。

[0075] 以上詳述した本実施形態のガスセンサ100は、1以上のポンプセルとして、主ポンプセル21、補助ポンプセル50及び測定用ポンプセル41を備えている。主ポンプセル21は、第1内部空所20に配設された内側ポンプ電極22と、外側ポンプ電極23と、を有しており、第1内部空所20の酸素の汲み出しを行う。補助ポンプセル50は、第1内部空所20の下流側の第2内部空所40に配設された補助ポンプ電極51と、外側ポンプ電極23と、を有しており、第2内部空所40の酸素の汲み出しを行う。測定用ポンプセル41は、第2内部空所40の下流側の第3内部空所61に配設された測定電極44と、外側ポンプ電極23と、を有しており、被測定ガス中の NO_x に由来して第3内部空所61で発生する酸素の汲み出しを行う。そして、これらのうち測定用ポンプセル41は、繰り返しオンオフされるポンプ電流 I_{p2} を測定電極44と外側ポンプ電極23との間に流すことで、測定電極44の周囲の酸素の汲み出しを行う。これにより、ガスセンサ900のように連続的なポンプ電流 I_{p2} を測定電極44と外側ポンプ電極23との間に流す場合と比較して、ガスセンサ100は使用に伴う測定電極44の触媒活性の変化（ここでは低下）を抑制できる。また、繰り返しオンオフされるポンプ電流 I_{p2} は、連続的なポンプ電流 I_{p2} と比較して、波高値（最大電流 $I_{p2\max}$ ）が高くなるため、信号雑音比（S/N比）が高くなり、ノイズに強くなる。

[0076] また、各ポンプセル21、50、41のうち、測定用ポンプセル41について、断続的なポンプ電流（ここではポンプ電流 I_{p2} ）を用いて動作させる。ここで、測定電極44の触媒活性の変化は、例えば内側ポンプ電極22及び補助ポンプ電極51の触媒活性の変化と比べて、ガスセンサ100の NO_x 濃度の検出感度に与える影響が大きい。したがって、測定電極44の触媒活性の変化を抑制することで、検出感度の低下を抑制しやすい。

[0077] さらに、CPU92は、第2期間中の電圧 $V2$ に基づいて、第3内部空所61内の酸素濃度が所定の低濃度になるようにポンプ電流 I_{p2} を制御する

。そして、CPU92は、ポンプ電流 I_{p2} に基づいて被測定ガス中の NO_x 濃度を検出する。これにより、CPU92は、 NO_x 濃度を精度良く検出できる。

[0078] 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得ることはいうまでもない。

[0079] 例えば、上述した実施形態では、断続的なポンプ電流 I_{p2} は、図3に示すように1周期につき矩形波を1つ有する電流（矩形の単パルス電流）としたが、これに限られない。例えば、パルス電源46は、断続的なポンプ電流 I_{p2} として、図6に示すようなバーストパルス電流を用いてもよい。この場合、CPU92は、周期 T （バースト周期）に占める発振期間 T_A の割合（デューティ比）、周期 T 、1周期中のパルス数（図6では5回）、1回の発振（パルス）の時間 T_a 、パルスの周期（ $T_a + T_b$ ）、及び最大電流 I_{p2max} の少なくともいずれかのパラメータを変更するようパルス電源46に制御値を出力して、1周期の間のポンプ電流 I_{p2} の平均値 I_{p2ave} を変化させてもよい。

[0080] 図6のようにポンプ電流 I_{p2} をバーストパルス電流とする場合、電圧 V_2 の第1期間は発振期間 T_A に含まれ、第2期間は非発振期間 T_B に含まれるものとする。より具体的には、ポンプ電流 I_{p2} がバーストパルス電流である場合には、発振期間 T_A をポンプ電流 I_{p2} がオンの期間（図3の時刻 $t_1 \sim t_4$ ）とみなし、非発振期間 T_B をポンプ電流 I_{p2} がオフの期間（図3の時刻 $t_4 \sim t_7$ ）とみなして、上述した実施形態と同様の方法で第2期間を定義する。

[0081] 上述した実施形態では、パルス電源46はポンプ電流 I_{p2} として図3に示すように矩形波のパルス電流を流したが、矩形波（方形波）に限らず正弦波の半波、三角波、のこぎり波、放電時の波形形状などのパルス電流を流してもよいし、これらのうち1以上が合成された波形のパルス電流を流してもよい。

[0082] 上述した実施形態では特に説明しなかったが、図3、6の断続的なポンプ

電流 I_{p2} の周期 T は、例えば 0.1 s 以下（周波数が 10 Hz 以上）としてもよいし、 0.02 s 以下（周波数が 50 Hz 以上）としてもよいし、 0.001 s 以下（周波数が 100 Hz 以上）としてもよい。例えば、制御装置 90 が、導出した NO_x 濃度を車両のエンジン ECU などの他の装置に所定の周期 T_{out} 毎に出力する場合、周期 T を周期 T_{out} の 10 分の 1 以下とすることが好ましい。

[0083] 上述した実施形態では、ガスセンサ 100 が備える各ポンプセル 21, 50, 41 のうち、測定用ポンプセル 41 について、断続的なポンプ電流（ここではポンプ電流 I_{p2} ）を用いて動作させたが、これに限られない。ガスセンサ 100 が備えるポンプセルのうち少なくとも 1 つのポンプセルが、断続的なポンプ電流で動作すればよい。例えば、主ポンプセル 21 及び測定用ポンプセル 41 も断続的なポンプ電流で動作するようにしてもよい。図 7 は、変形例のガスセンサ 200 の断面模式図である。ガスセンサ 200 のうちガスセンサ 100 と同じ構成要素については、図 1 と同じ符号を付し、詳細な説明を省略する。ガスセンサ 200 は、主ポンプセル 21 に代えて主ポンプセル 221 を備え、補助ポンプセル 50 に代えて補助ポンプセル 250 を備えている。主ポンプセル 221 は、可変電源 24 に代えてパルス電源 46 と同様の電流源であるパルス電源 224 を備えている点以外は、主ポンプセル 21 と同様である。補助ポンプセル 250 は、可変電源 52 に代えてパルス電源 46 と同様の電流源であるパルス電源 252 を備えている点以外は、補助ポンプセル 50 と同様である。この変形例のガスセンサ 200 では、主ポンプセル 221 が断続的なパルス電流を流すことで、ガスセンサ 100 の使用に伴う内側ポンプ電極 22 の触媒活性の変化を抑制できる。また、パルス電源 252 が断続的なパルス電流を流すことで、ガスセンサ 100 の使用に伴う補助ポンプ電極 51 の触媒活性の変化を抑制できる。ここで、上述したように、内側ポンプ電極 22 は、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る。そのため、内側ポンプ電極 22 中の貴金属が酸化して蒸発すると、内側ポンプ電極 22 の触媒活性が低下して主ポ

ンプセル 21 の酸素のポンピング能力が低下するか、又は、触媒活性が上昇して第 1 内部空所 20 で内側ポンプ電極 22 が NO_x を分解してしまうと考えられる。いずれにしてもガスセンサ 100 にとっては好ましくないため、このような内側ポンプ電極 22 の触媒活性の変化（低下又は上昇）を抑制することは、意義がある。補助ポンプ電極 51 についても同様である。また、例えば主ポンプセル 221 が断続的なパルス電流により外側ポンプ電極 23 の周囲から第 1 内部空所 20 に酸素を汲み入れる場合には、外側ポンプ電極 23 の触媒活性の変化を抑制できると考えられる。例えば、上述した第 1 内部空所 20 の酸素濃度の目標濃度よりも、被測定ガス中の酸素濃度が低い場合（リッチ雰囲気の場合も含む）には、制御装置 90 は、主ポンプセル 221 が外側ポンプ電極 23 の周囲から第 1 内部空所 20 に酸素を汲み入れるようにパルス電源 224 を制御する。このとき、制御装置 90 は、パルス電源 224 のパルスの正負を反転させることで、主ポンプセル 221 が第 1 内部空所 20 から酸素を汲み出すか第 1 内部空所 20 に酸素を汲み入れるかを切り替えてもよい。このように、上述した図 3 及び図 6 のような正のパルス電流に限らず、負のパルス電流（電流値が値 0 からマイナスに立ち下がるパルス）を流してもよい。

[0084] 上述した実施形態のように主ポンプセル 21 に連続的なポンプ電流 I_{p0} を流す場合であっても、可変電源 24 に変えて電流源を用いて、電流源によりポンプ電流 I_{p0} を直接可変させてもよい。同様に、上述した実施形態のように補助ポンプセル 50 に連続的なポンプ電流 I_{p1} を流す場合であっても、可変電源 52 に変えて電流源を用いて、電流源によりポンプ電流 I_{p1} を直接可変させてもよい。

[0085] 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 301 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 301 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いる。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いる。第 4 拡散律速部 45 は、アルミナ (Al_2O_3) などのセラミックス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 301 であっても、上述した実施形態と同様にポンプ電流 I_p に基づいて NO_x 濃度を検出できる。この場合、測定電極 44 の周囲（第 4 拡散律速部 45 の内部）が測定室として機能することになる。

[0086] 上述した実施形態では、外側ポンプ電極 23 は主ポンプセル 21 の外側主ポンプ電極、補助ポンプセル 50 の外側補助ポンプ電極、及び測定用ポンプセル 41 の外側測定電極を兼ねていたが、これに限られない。外側主ポンプ電極、外側補助ポンプ電極、及び外側測定電極のうちのいずれか 1 つ又は 2 つを、外側ポンプ電極 23 とは別にセンサ素子 101 の外側に設けてもよい。

[0087] 上述した実施形態では、センサ素子 101 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 101 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 つ含み、且つ被測定ガス流通部が内部に設けられていればよい。例えば、図 1 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 101 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 1 の測定電極 44 は第 2 固体電解質層 6 の下面に配設すればよい。

また、基準ガス導入空間 4 3 を第 1 固体電解質層 4 の代わりにスペーサ層 5 に設け、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。

[0088] 上述した実施形態では、ガスセンサ 1 0 0 は特定ガス濃度として NO_x 濃度を検出したが、これ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、CPU 9 2 はこの酸素に応じた検出値（例えば平均値 I_{p2ave} ）に基づい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、特定ガスが例えば第 1 内部空所 2 0 で酸化物に変換（例えばアンモニアであれば酸化されて NO に変換）されることで、変換後の酸化物が第 3 内部空所 6 1 で還元したときに酸素が発生するから、CPU 9 2 はこの酸素に応じた検出値を取得して特定ガス濃度を検出できる。このように、特定ガスが酸化物と非酸化物とのいずれであっても、ガスセンサ 1 0 0 は、特定ガスに由来して第 3 内部空所 6 1 で発生する酸素に基づいて特定ガス濃度を検出できる。

[0089] 上述した実施形態では、制御装置 9 0 は、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} に基づいて電圧 V_0 の目標値 V_{0*} を設定（フィードバック制御）し、電圧 V_0 が目標値 V_{0*} となるようにポンプ電圧 V_{p0} をフィードバック制御したが、他の制御を行ってもよい。例えば、制御装置 9 0 は、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、制御装置 9 0 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 からの電圧 V_0 の取得や目標値 V_{0*} の設定を省略して、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。

[0090] 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にて検出された電圧 V_2 が目標値 V_2^* となるようにパルス電源46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 NO_x 濃度が算出されるものとしたが、これに限られない。例えば、CPU92が、図3に示した平均値 $I_{p2\text{ave}}$ が所定の目標値 I_{p2}^* となるように測定用ポンプセル41をフィードバック制御（例えば電圧 V_{p2} を制御）し、このときの電圧 V_2 を用いて NO_x 濃度を算出してもよい。平均値 $I_{p2\text{ave}}$ が目標値 I_{p2}^* となるように測定用ポンプセル41が制御されることで、平均的には、言い換えると周期 T よりも長い時間で見れば、ほぼ一定の流量で第3内部空所61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61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61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。例えば予めメモリ94に電圧 V_2 と NO_x 濃度との対応関係を記憶しておけばよい。また、CPU92は、第2期間中の電圧 V_2 の値を、 NO_x 濃度を算出するための電圧 V_2 の値として用いる。上述したように第2期間中はポンプ電流 I_{p2} が電圧 V_2 に与える影響が小さくなっているから、第2期間中の電圧 V_2 を用いることで、被測定ガス中の特定ガス濃度を精度良く検出できる。

[0091] 上述した実施形態の図3、6では、ポンプ電流 I_{p2} をパルス電流とする場合の電流波形を矩形状に図示したが、上述したようにパルス電流の立ち上がりや立ち下がりには微小な時間を要する。すなわちパルス電流には実際には立ち上がり時間及び立ち下がり時間が存在し、パルス電流は完全な矩形にはならない。そのため、例えば、図9の上段のパルス電流の拡大図に示すように、パルス電流のパルス幅が小さすぎる場合には、立ち上がり時間の影響でパルス電流の実際の波高値（破線の波形の波高値）が理想的な矩形状の波形の波高値（実線の波形の波高値）まで到達しない場合がある。この場合、

例えばCPU92が上述した電圧 V_2 と目標値 V_2^* とに基づくフィードバック制御を行って平均値 I_{p2ave} をある目標値（目標平均電流 I_{p2ave}^* と称する）にすべくパルス電源46に制御値を出力したとしても、実際の平均値 I_{p2ave} が理論上の平均値 I_{p2ave} よりも低くなってしまいうため、実際の平均値 I_{p2ave} が目標平均電流 I_{p2ave}^* と乖離してしまう。そのため、制御装置90が測定用ポンプセル41を正しく制御できなかったり、ポンプ電流 I_{p2} のS/N比が低下したりする場合がある。これに対し、例えば図9の下段のパルス電流の拡大図に示すように、パルス電流のパルス幅が大きければ、立ち上がり時間が存在してもパルス電流の実際の波高値（破線の波形の波高値）が理想的な矩形状の波形の波高値（実線の波形の波高値）まで到達する。そのため、パルス幅が大きい場合には、実際の平均値 I_{p2ave} と理論上の平均値 I_{p2ave} 及び目標平均電流 I_{p2ave}^* とが乖離しにくい。そこで、制御装置90は、ポンプ電流 I_{p2} のパルス幅が、実際の波高値が理想的な矩形状の波形の波高値まで到達しないような小さすぎる値にならないように、測定用ポンプセル41を制御することが好ましい。言い換えると、制御装置90は、ポンプ電流 I_{p2} のパルス幅が、所定の下限值未満にならない範囲で、ポンプ電流 I_{p2} を制御することが好ましい。例えば、制御装置90は、目標平均電流 I_{p2ave}^* が小さい場合には、パルス数を減らすようにすることが好ましい。パルス数を減らすことで、その分だけ、目標平均電流 I_{p2ave}^* 通りのポンプ電流 I_{p2} を流すためにパルス幅を大きくすることになるため、パルス幅が小さくなることを防止できる。図9の例では、上段の波形ではパルス幅が小さく平均値 I_{p2ave} と目標平均電流 I_{p2ave}^* とが乖離するが、代わりに下段の波形を用いれば、平均値 I_{p2ave} と目標平均電流 I_{p2ave}^* とが乖離しにくい。図9は、図6と同様にポンプ電流 I_{p2} をバーストパルス電流とした場合を示しており、上段の波形の1周期中のパルス数が6であるのに対し、下段の波形ではパルス数を2に減らしている。その代わりに、図9の下段の波形ではパルス幅（1回のパルスの時間 T_a ）を上段の

波形の3倍にして、上段の波形と下段の波形とで理論上の平均値 $I_{p2\ average}$ が変わらないようにしている。なお、図9の下段の波形ではバーストパルスの間隔（図中の T_b ）も大きく（具体的には3倍）している。このように目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ が小さい場合にポンプ電流 I_{p2} のパルス数を減らす場合の、制御装置90の処理の一例について説明する。例えば、制御装置90は、電圧 V_2 と目標値 V_2* とに基づいてフィードバック制御により目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ を決定して、平均値 $I_{p2\ average}$ が決定された目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ になるように測定用ポンプセル41を制御する処理を、繰り返し実行する。このとき、決定した目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ の値が所定の低電流領域に含まれる値（例えば所定の閾値未満の値）である場合には、決定した目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ の値が所定の低電流領域に含まれない値（例えば所定の閾値以上の値）である場合と比べて、パルス数を減らしたポンプ電流 I_{p2} が流れるように、測定用ポンプセル41を制御する。図10は、このようなパルス数を減らす制御を行わない場合（左側の表）と行う場合（右側の表）との比較結果の一例である。図10では、目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ を $0.06\ \mu A \sim 6\ \mu A$ の間で種々変更した場合における、目標値 $I_{p2\ average}$ が目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ となるように制御装置90が決定したポンプ電流 I_{p2} のパルスの高さ、幅、及び数を示している。ポンプ電流 I_{p2} は図6、9と同様にバーストパルス電流としており、パルスの高さは図6、9の $I_{p2\ max}$ に相当し、幅は図6、9の T_a に相当し、数は1周期中のパルス数に相当する。また、決定されたパルスの高さ、幅、及び数のポンプ電流 I_{p2} を流した場合に、実際の平均値 $I_{p2\ average}$ と目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ との間の乖離の有無を併せて示している。図10の左側に示すように、パルス数を減らす制御を行わずパルス数を3で固定している場合、目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ が $0.15\ \mu A$ 未満のときには、決定されるパルス幅が $10\ \mu A$ 未満という小さい値となった。この場合の実際の平均値 $I_{p2\ average}$ は、理論上の平均値 $I_{p2\ average}$ よりも小さくなってしまっており、目標平均電流 $I_{p2\ average*}$ との間に乖離

が生じていた。これに対し、図10の右側の例では、目標平均電流 I_{p2ave*} が $0.15\mu A$ 未満のときには、制御装置90がパルス数を1に減らす制御を行った。その結果、目標平均電流 I_{p2ave*} が $0.15\mu A$ 未満のときには、決定されるパルス数が1に減っていることで、目標平均電流 I_{p2ave*} を達成するために必要な値として、パルス幅が $10\mu m$ 以上の値に決定された。すなわち図10の左側の表よりもパルス幅が大きい値に決定され、パルス幅が $10\mu m$ 未満にならなかった。その結果、目標平均電流 I_{p2ave*} が $0.15\mu A$ 未満の場合でも、実際の平均値 I_{p2ave} と目標平均電流 I_{p2ave*} との間に乖離が生じなかった。なお、図10では、目標平均電流 I_{p2ave*} に対応するNO濃度も示している。図10の左側の例では、目標平均電流 I_{p2ave*} が $0.15\mu A$ 未満の場合、すなわちNO濃度が $50ppm$ 未満という低濃度の場合に、実際の平均値 I_{p2ave} が目標平均電流 I_{p2ave*} と乖離して、上述したように測定用ポンプセル41を正しく制御できなかったり、ポンプ電流 I_{p2} のS/N比が低下したりする。これに対し、図10の右側の例では、NO濃度が $50ppm$ 未満という低濃度の場合でも、そのような問題が生じにくい。

[0092] なお、上述した通り、制御装置90はポンプ電流 I_{p2} のパルス幅が所定の下限值未満にならない範囲でポンプ電流 I_{p2} を制御することが好ましいが、これと同様に、ポンプ電流 I_{p2} のパルスの間隔（図9中の T_b ）も所定の下限值未満にならない範囲でポンプ電流 I_{p2} を制御することが好ましい。パルスの間隔が小さすぎる場合は、パルス電流が完全に立ち下がる前に次のパルスの立ち上がりが生じてしまい、パルスの幅が小さすぎる場合と同様の問題が生じるためである。また、図9, 10の例ではポンプ電流 I_{p2} がバーストパルス電流である場合を例として説明したが、図3のようなポンプ電流 I_{p2} がバーストパルス電流でない場合も、パルスの幅（図3の T_{on} ）やパルスの間隔（図3の T_{off} ）が所定の下限值未満にならない範囲でポンプ電流 I_{p2} を制御することが好ましい。

[0093] 上述した実施形態では、図2において制御装置90と各電源24, 46,

52とを分けて図示したが、各電源24、46、52を制御装置90の一部とみなすこともできる。

実施例

[0094] 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。

[0095] [実施例1]

上述した図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は、以下のように作成した。まず、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、層1～6の各層に対応するセラミックスグリーンシートを成形した。次に、各層に対応するセラミックスグリーンシートに、必要に応じて穴空け加工を行ったり各電極及び回路を形成するための導電性ペーストのパターンをスクリーン印刷したりした後、それらを積層及び圧着して圧着体とした。測定電極44用のパターンは、貴金属であるPt及びRhに、ジルコニア粒子と有機バインダーとを混合した導電性ペーストをスクリーン印刷することで形成した。そして、圧着体からセンサ素子101の大きさの未焼成積層体を切り出し、これを焼成して、センサ素子101を得た。作製したセンサ素子101に、各電源及び制御装置90を電氣的に接続して、実施例1のガスセンサ100を作製した。パルス電源46が印加するポンプ電流 I_{p2} は、図3に示した矩形の単パルス電流とし、周波数は100Hz（周期Tが0.1s）とし、 I_{p2max} は50 μ Aとした。

[0096] [実施例2]

パルス電源46が印加するポンプ電流 I_{p2} を変更した点以外は、実施例1と同様のガスセンサ100を作製して実施例2とした。パルス電源46が印加するポンプ電流 I_{p2} は、図6に示したバーストパルス電流とし、周波数は100Hz（周期Tが0.1s）、1周期中のパルス数は5回、周期T（バースト周期）に占める発振期間TAの割合（デューティ比）は50%と

した。

[0097] [実施例 3]

周波数を 200 Hz （周期 T が 0.05 s ）とした点以外は、実施例 1 と同様のガスセンサ 100 を作製して実施例 3 とした。

[0098] [実施例 4]

周波数を 200 Hz （周期 T が 0.05 s ）とした点以外は、実施例 2 と同様のガスセンサ 100 を作製して実施例 4 とした。

[0099] [比較例 1]

図 4 に示した比較例のガスセンサ 900 を作製して比較例 1 とした。すなわち、ポンプ電流 I_{p2} として連続的な電流を流す場合を比較例 1 とした。比較例 1 のガスセンサ 900 は、測定用ポンプセル 41 の代わりに図 4 に示した測定用ポンプセル 941 を備える点以外は、実施例 1 と同様とした。

[0100] [耐久試験]

実施例 1～4，比較例 1 についてディーゼルエンジンを用いた耐久試験を行い、測定電極 44 の劣化の程度を評価した。劣化の程度の評価の指標として、耐久試験前後の NO の感度の変化率と、耐久試験前後の NO 感度の直線の変化率とを測定した。具体的には、以下のように試験を行った。実施例 1 のガスセンサを自動車の排ガス管の配管に取り付けた。そして、ヒータ 72 に通電して温度を 800°C とし、センサ素子 101 を加熱した。制御装置 90 による上述した各ポンプセル 21，41，50 の制御や、上述した各センサセル 80～83 からの各電圧 V_0 ， V_1 ， V_2 ， V_{ref} の取得を行っている状態とした。この状態で、ベースガスが窒素であり、 NO 濃度が 500 ppm である第 1 モデルガスを配管に流して、制御装置 90 からパルス電源 46 への制御値が安定するのを待ち、安定した後の平均値 I_{p2ave} を 500 ppm の NO に対するガスセンサの検出感度の初期値 I_{a500} として測定した。次に、耐久試験として、エンジン回転数 $1500\sim3500\text{ rpm}$ 、負荷トルク $0\sim350\text{ N}\cdot\text{m}$ の範囲で構成した 40 分間の運転パターンを、1000 時間が経過するまで繰り返した。なお、そのときのガス温度は

200℃～600℃、NO_x濃度は0～1500ppmであった。この1000時間の間も、制御装置90による上述した各ポンプセルの制御及び各電圧の取得は継続して行った。そして、1000時間経過後に、初期値I_{a500}と同じ方法で平均値I_{p2ave}を測定し、耐久試験後の値I_{b500}とした。そして、NO濃度500ppmにおける感度変化率＝ $[1 - (\text{耐久試験後の値 } I_{b500} / \text{初期値 } I_{a500})] \times 100\%$ として、実施例1のガスセンサの耐久試験前後のポンプ電流I_{p2}のNO感度変化率[%]を導出した。また、実施例1のガスセンサの耐久試験後のNO感度直線率を以下のように導出した。まず、耐久試験後の値I_{b500}と同様に、ベースガスが窒素であり、NO濃度が0ppmである第2モデルガスについて、制御値が安定した後の平均値I_{p2ave}を測定して、耐久試験後の値I_{b0}とした。また、ベースガスが窒素であり、NO濃度が1500ppmである第3モデルガスについても、制御値が安定した後の平均値I_{p2ave}を測定して、耐久試験後の値I_{b1500}とした。次に、耐久試験後の実施例1のガスセンサにおけるNO濃度が0ppmの場合と500ppmの場合との2点間のNO感度の傾きAを、傾き $A = (I_{b500} - I_{b0}) / (500 - 0)$ として導出した。また、耐久試験後の実施例1のガスセンサにおけるNO濃度が0ppmの場合と1500ppmの場合との2点間のNO感度の傾きBを、傾き $B = (I_{b1500} - I_{b0}) / (1500 - 0)$ として導出した。そして、耐久試験後のNO感度直線率[%]を、NO感度直線率＝傾きB／傾きA×100%として導出した。実施例2～4についても、同様に耐久試験前後のポンプ電流I_{p2}のNO感度変化率[%]及び耐久試験後のNO感度直線率[%]を導出した。比較例1については、平均値I_{p2ave}の代わりに、安定した後のポンプ電流I_{p2}の値を測定した点以外は、同様にしてNO感度変化率[%]及びNO感度直線率[%]を導出した。

[0101] 実施例1～4，比較例1の周波数及びパルス方式，NO感度変化率，NO感度直線率をそれぞれ表1に示す。NO感度変化率の絶対値が小さいほど、初期値と耐久試験後との間でNOに対するポンプ電流I_{p2}の変化が少なく

、ガスセンサの使用に伴う検出精度の低下が抑制されていることを意味する。また、耐久試験後のNO感度直線率が100%に近いほど、NO濃度が0 ppm, 500 ppm, 1500 ppmの3点間のNO感度の直線性が、耐久試験後であっても理想的な状態に近いことを意味し、ガスセンサの使用に伴う検出精度の低下が抑制されていることを意味する。表1からわかるように、NO感度変化率、NO感度直線率のいずれについても、実施例1～4は比較例1よりも結果が良好であり、ガスセンサの使用に伴う検出精度の低下が抑制されていた。これは、ポンプ電流1 p 2が流れることによる測定電極4 4の触媒活性の低下が、上述した理由によって、実施例1～4では抑制されているためと考えられる。なお、実施例1～4及び比較例1について、耐久試験前に測定したNO感度直線率は、いずれも約98%であった。

[0102] [表1]

	周波数	パルス方式	耐久試験前後の NO感度変化率	耐久試験後の NO感度直線率
実施例1	100	矩形単パルス	-5.1%	94.0%
実施例2	100	バーストパルス	-5.8%	94.2%
実施例3	200	矩形単パルス	-5.7%	93.5%
実施例4	200	バーストパルス	-6.0%	93.8%
比較例1	—	—	-10.2%	89.6%

[0103] 本出願は、2019年3月28日に出願された日本国特許出願第2019-064322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

[0104] 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

[0105] 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、24 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 パルス電源、48 大気導入層、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、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 制御装置、92 CPU、94 メモリ、100, 200 ガスセンサ、101, 301 センサ素子、221 主ポンプセル、224 パルス電源、250 補助ポンプセル、252 パルス電源、900 ガスセンサ、941 測定用ポンプセル、946 可変電源。

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触媒活性を有する貴金属を含む内側電極と、前記素子本体の外側の前記被測定ガスに曝される部分に配設された外側電極と、を有し、前記内側電極の周囲から該外側電極の周囲に酸素の汲み出しを行う1以上のポンプセルと、
を備え、
前記1以上のポンプセルのうち少なくとも1つのポンプセルは、繰り返しオンオフされるポンプ電流を前記内側電極と前記外側電極との間に流すことで、酸素の前記汲み出しを行う、
ガスセンサ。

[請求項2]

前記1以上のポンプセルとして、
前記内側電極として前記被測定ガス流通部のうちの第1内部空所に配設された内側主ポンプ電極を有し、前記外側電極としての外側主ポンプ電極を有し、該第1内部空所の酸素の汲み出しを行う主ポンプセルと、
前記内側電極として前記被測定ガス流通部のうちの前記第1内部空所の下流側に設けられた第2内部空所に配設された内側補助ポンプ電極を有し、前記外側電極としての外側補助ポンプ電極を有し、該第2内部空所の酸素の汲み出しを行う補助ポンプセルと、
前記内側電極として前記被測定ガス流通部のうちの前記第2内部空所の下流側に設けられた測定室に配設された内側測定電極を有し、前記外側電極としての外側測定電極を有し、前記特定ガスに由来して前記測定室で発生する酸素の汲み出しを行う測定用ポンプセルと、
を備えており、
前記主ポンプセル、前記補助ポンプセル、及び測定用ポンプセルの

うち少なくとも 1 つのポンプセルは、繰り返しオンオフされる前記ポンプ電流を前記内側電極と前記外側電極との間に流すことで、該内側電極の周囲の酸素の汲み出しを行う、

請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項3] 前記測定用ポンプセルは、繰り返しオンオフされる前記ポンプ電流である測定用ポンプ電流を前記内側測定電極と前記外側測定電極との間に流すことで、酸素の前記汲み出しを行う、

請求項 2 に記載のガスセンサ。

[請求項4] 請求項 3 に記載のガスセンサであって、

前記素子本体の内部に配設され、前記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、

前記基準電極と前記内側測定電極との間の測定用電圧を検出する測定用電圧検出手段と、

前記測定用ポンプ電流のオンによって前記測定用電圧に変化が生じている第 1 期間と、前記測定用ポンプ電流のオフによって前記第 1 期間と比べて前記測定用電圧の前記変化が収まっている第 2 期間とのうち、該第 2 期間中の前記測定用電圧に基づいて、前記測定室内の酸素濃度が所定の低濃度になるように前記測定用ポンプ電流を制御する測定用ポンプセル制御手段と、

前記測定用ポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記特定ガス濃度を検出する特定ガス濃度検出手段と、

を備えたガスセンサ。

[請求項5] 請求項 3 に記載のガスセンサであって、

前記素子本体の内部に配設され、前記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、

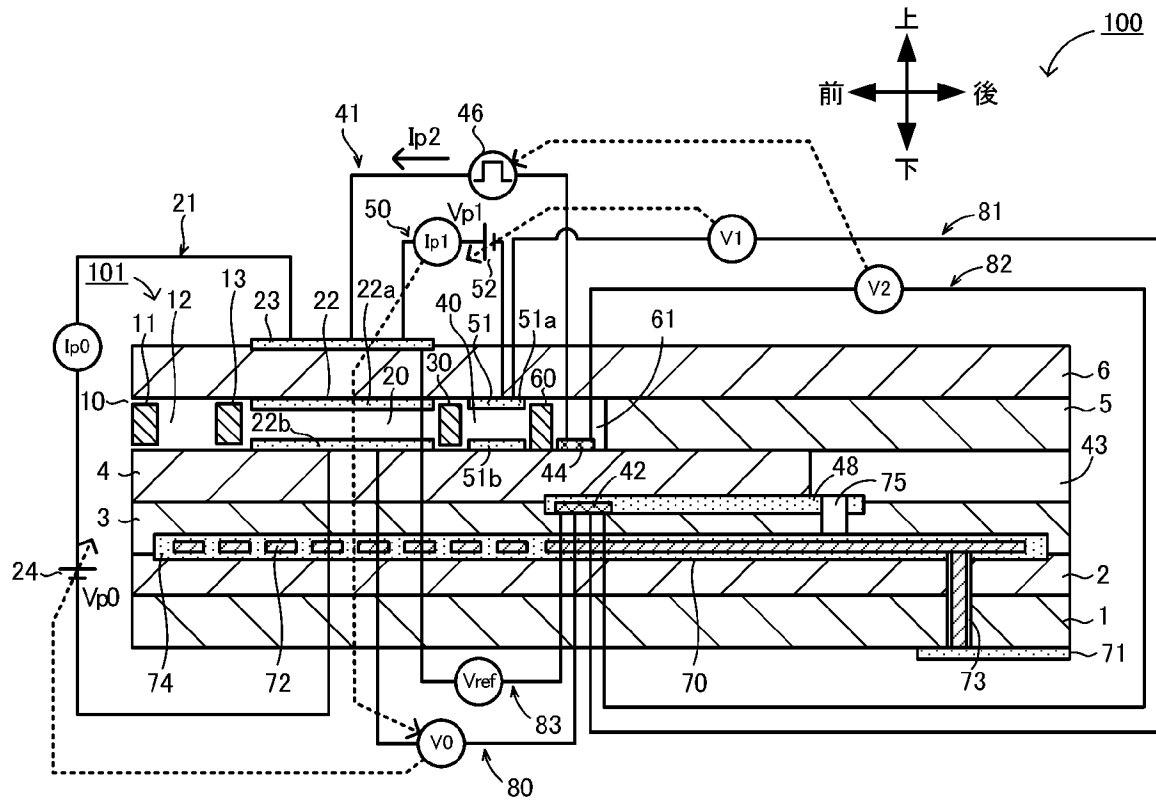
前記基準電極と前記内側測定電極との間の測定用電圧を検出する測定用電圧検出手段と、

前記測定用ポンプ電流の平均値が所定の目標値になるように前記測

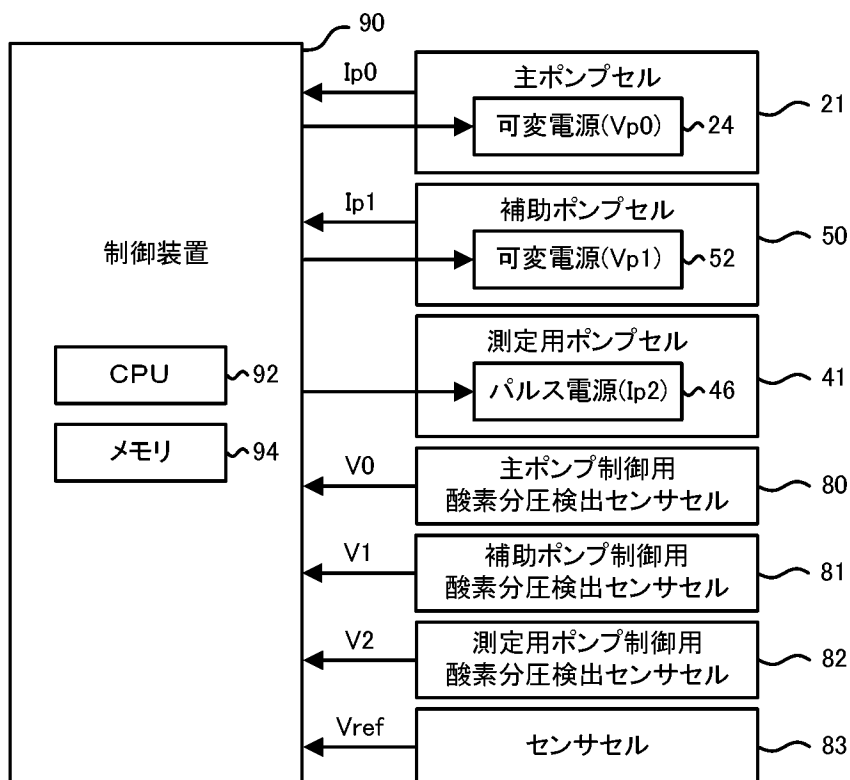
定用ポンプ電流を制御する測定用ポンプセル制御手段と、

前記測定用ポンプ電流のオンによって前記測定用電圧に変化が生じている第1期間と、前記測定用ポンプ電流のオフによって前記第1期間と比べて前記測定用電圧の前記変化が収まっている第2期間とのうち、該第2期間中の前記測定用電圧に基づいて前記被測定ガス中の前記特定ガス濃度を検出する特定ガス濃度検出手段と、
を備えたガスセンサ。

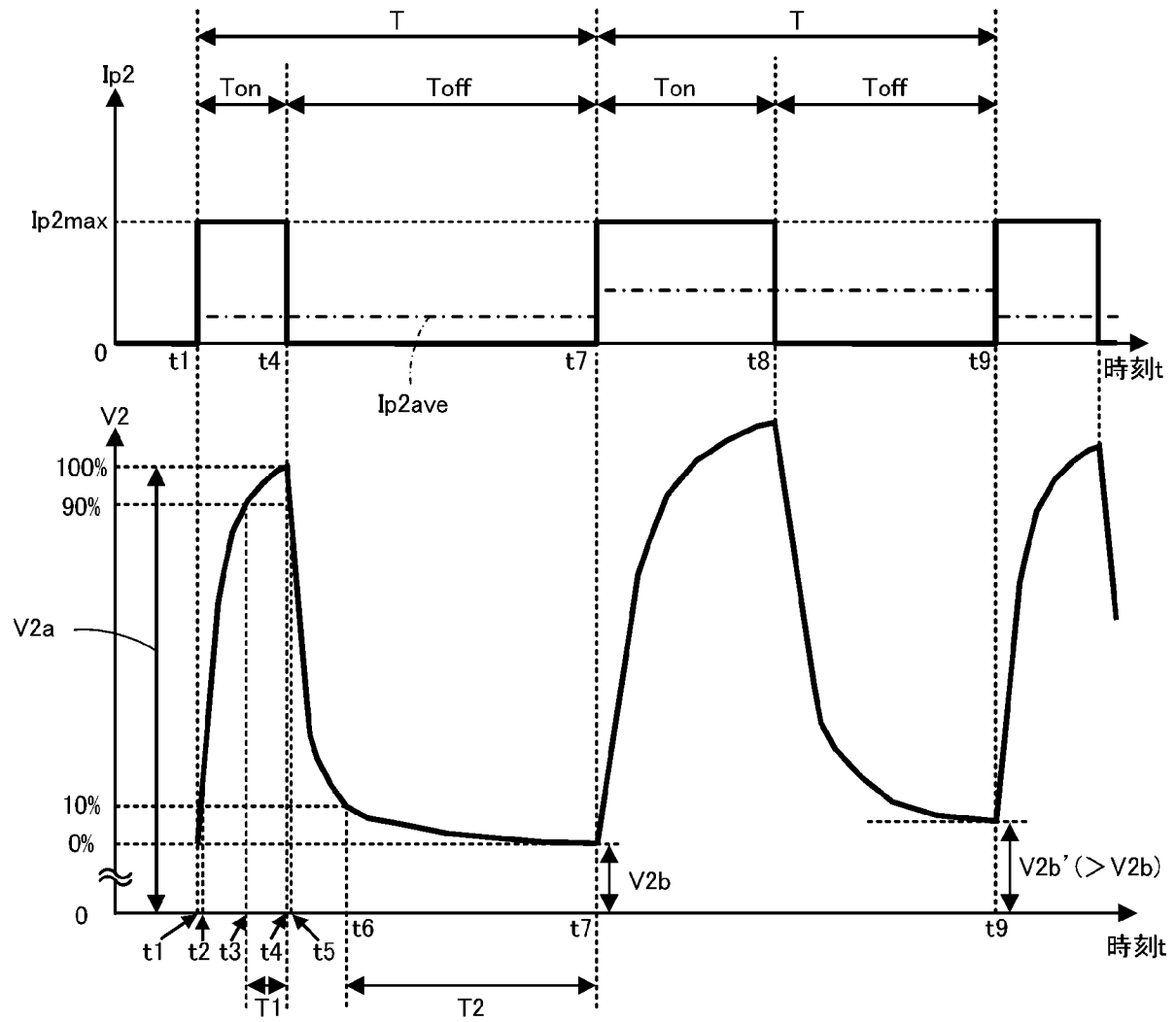
[図1]



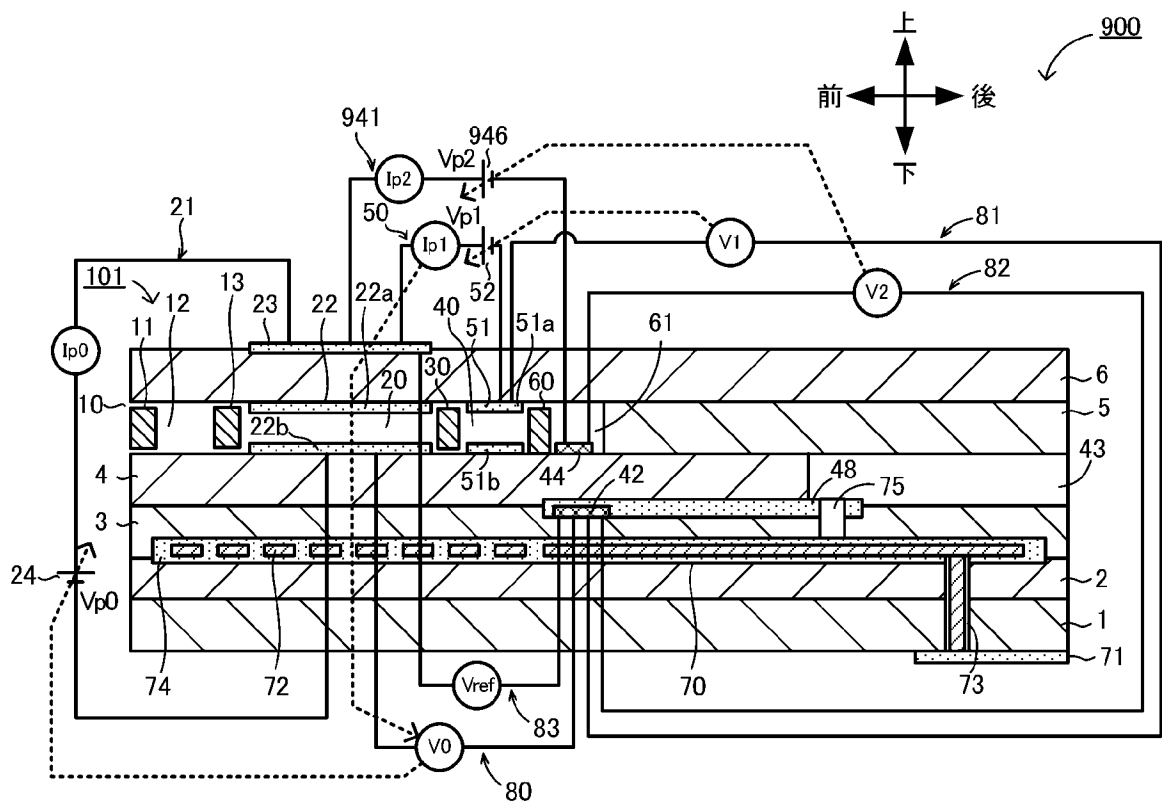
[図2]



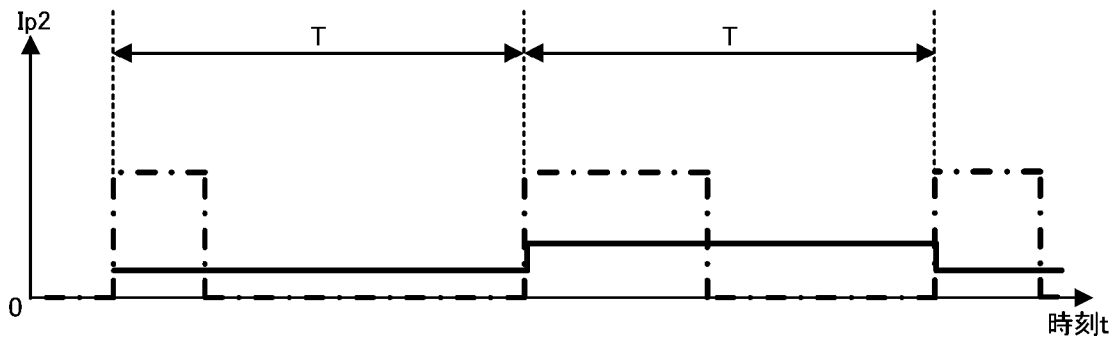
[図3]



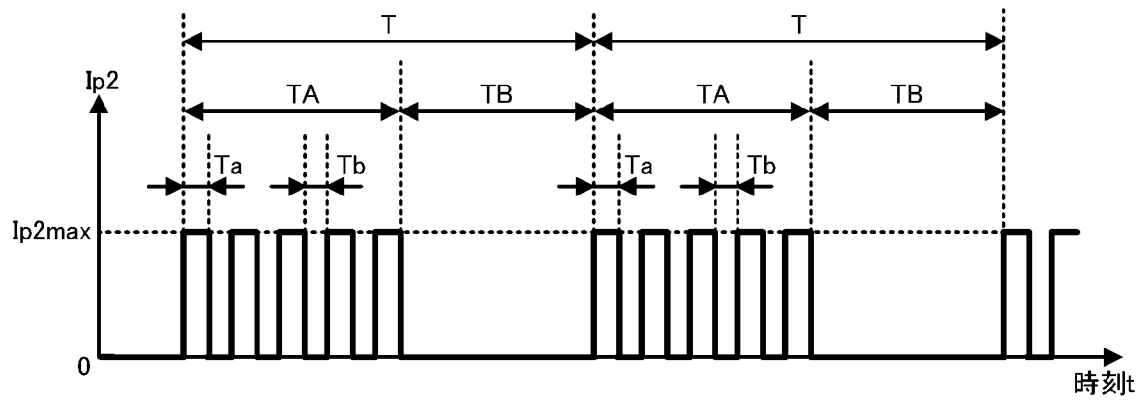
[図4]



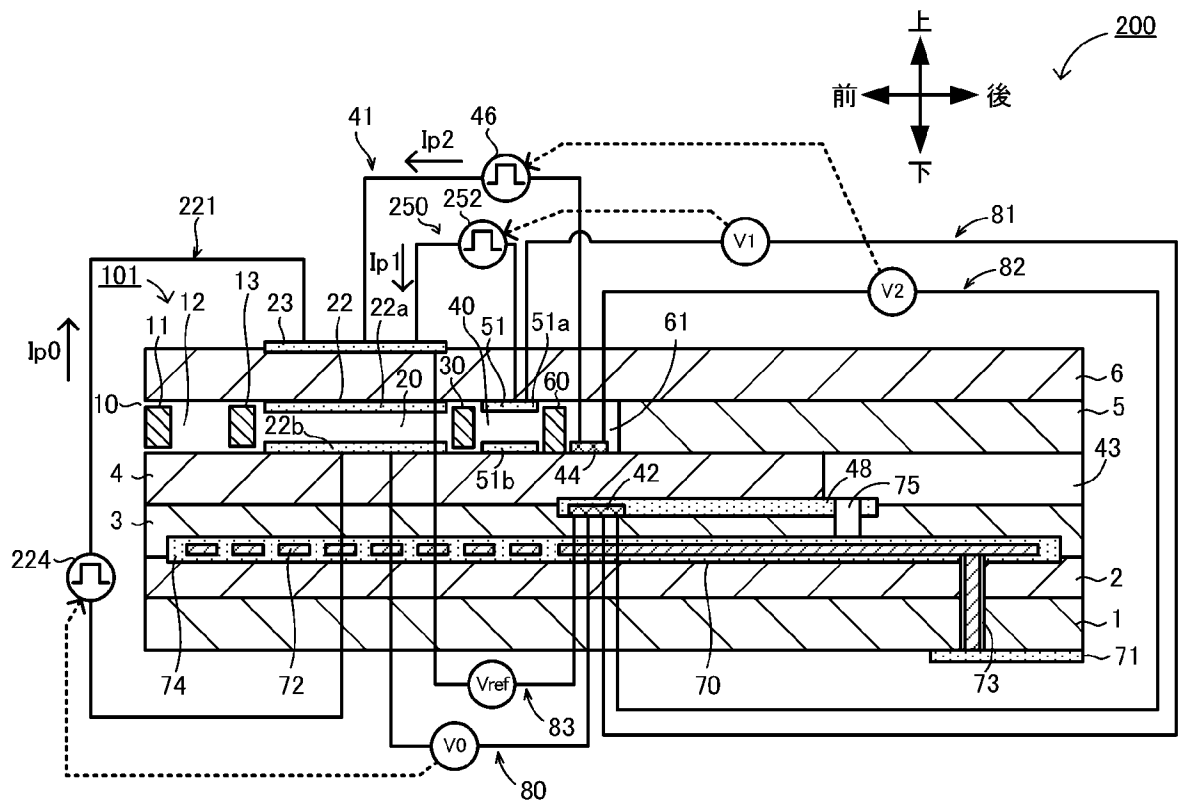
[図5]



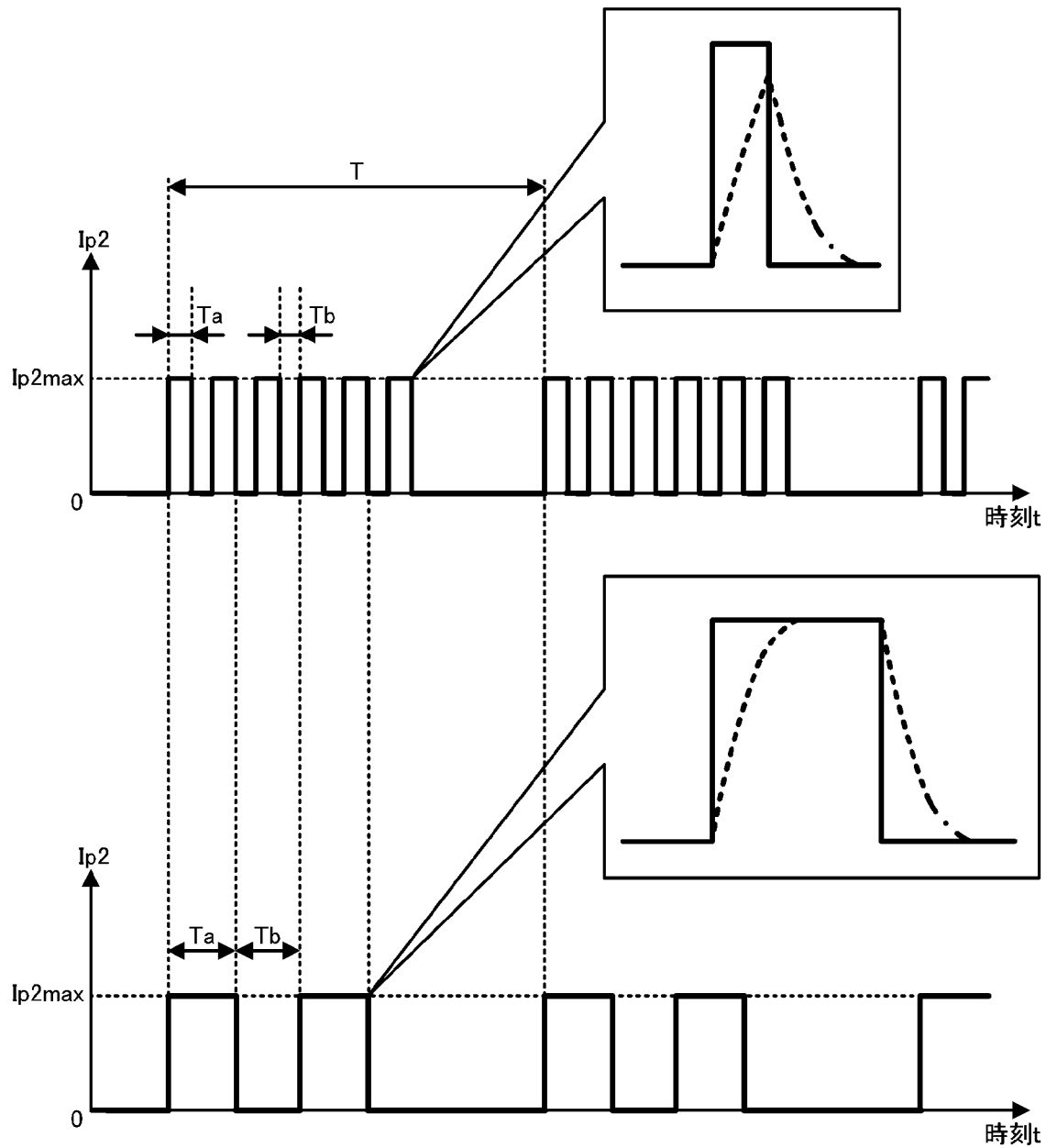
[図6]



[図7]



[図9]



[図10]

NO濃度 [ppm]	パルス			目標 平均 電流 [μA]	目標 との 乖離
	高さ [μm]	幅 [μs]	数 [個]		
20	50	4	3	0.06	有
30	50	6	3	0.09	有
40	50	8	3	0.12	有
50	50	10	3	0.15	無
100	50	20	3	0.3	無
200	50	40	3	0.6	無
500	50	100	3	1.5	無
1000	50	200	3	3	無
2000	50	400	3	6	無

⇒

NO濃度 [ppm]	パルス			目標 平均 電流 [μA]	目標 との 乖離
	高さ [μm]	幅 [μs]	数 [個]		
20	50	12	1	0.06	無
30	50	18	1	0.09	無
40	50	24	1	0.12	無
50	50	10	3	0.15	無
100	50	20	3	0.3	無
200	50	40	3	0.6	無
500	50	100	3	1.5	無
1000	50	200	3	3	無
2000	50	400	3	6	無

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/416 (2006.01) i; G01N 27/419 (2006.01) i
FI: G01N27/416 331; G01N27/419 327R

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; G01N27/419

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	US 2012/0097553 A1 (CLASSEN, Thomas) 26.04.2012	1
Y	(2012-04-26) paragraphs [0023], [0027]-[0028], fig. 2	1-5
Y	JP 2018-173319 A (NGK INSULATORS, LTD.) 08.11.2018 (2018-11-08) abstract, paragraphs [0048]-[0051], [0065]-[0066], fig. 3	1-5
Y	JP 11-183436 A (NGK INSULATORS, LTD.) 09.07.1999 (1999-07-09) paragraphs [0076]-[0083], fig. 3, 5	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

11 June 2020 (11.06.2020)

Date of mailing of the international search report

30 June 2020 (30.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
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/JP2020/013415

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2012/0097553 A1	26 Apr. 2012	DE 102010042701 A1	
JP 2018-173319 A	28 Nov. 2018	FR 2966601 A1	
		US 2018/0284052 A1	
		abstract, paragraphs	
		[0062]-[0065],	
		[0079]-[0080], fig. 3	
		DE 102018002530 A1	
		CN 108693236 A	
JP 11-183436 A	09 Jul. 1999	US 2004/0089544 A1	
		paragraphs [0123]-	
		[0130], fig. 3, 5	
		US 2007/0034531 A1	
		EP 924514 A2	

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; G01N 27/419(2006.01)i FI: G01N27/416 331; G01N27/419 327R														
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; G01N27/419														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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												
X	US 2012/0097553 A1 (CLASSEN, Thomas) 26.04.2012 (2012 - 04 - 26) 段落[0023], [0027]-[0028], 図2	1												
Y		1-5												
Y	JP 2018-173319 A (日本碍子株式会社) 08.11.2018 (2018 - 11 - 08) [要約], 段落[0048]-[0051], [0065]-[0066], 図3	1-5												
Y	JP 11-183436 A (日本碍子株式会社) 09.07.1999 (1999 - 07 - 09) 段落[0076]-[0083], 図3, 5	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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 11.06.2020	国際調査報告の発送日 30.06.2020													
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） 櫃本 研太郎 2J 4411 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/JP2020/013415

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2012/0097553	A1	26.04.2012	DE	102010042701	A1	
				FR	2966601	A1	
JP	2018-173319	A	08.11.2018	US	2018/0284052	A1	
				[要約], 段落[0062]-[0065], [0079]-[0080], 図3			
				DE	102018002530	A1	
				CN	108693236	A	
JP	11-183436	A	09.07.1999	US	2004/0089544	A1	
				段落[0123]-[0130], 図3, 5			
				US	2007/0034531	A1	
				EP	924514	A2	