

(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11月14日(14.11.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/232128 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) *G01N 27/409* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001720

(22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)

(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 2023-077521 2023年5月9日(09.05.2023) 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).

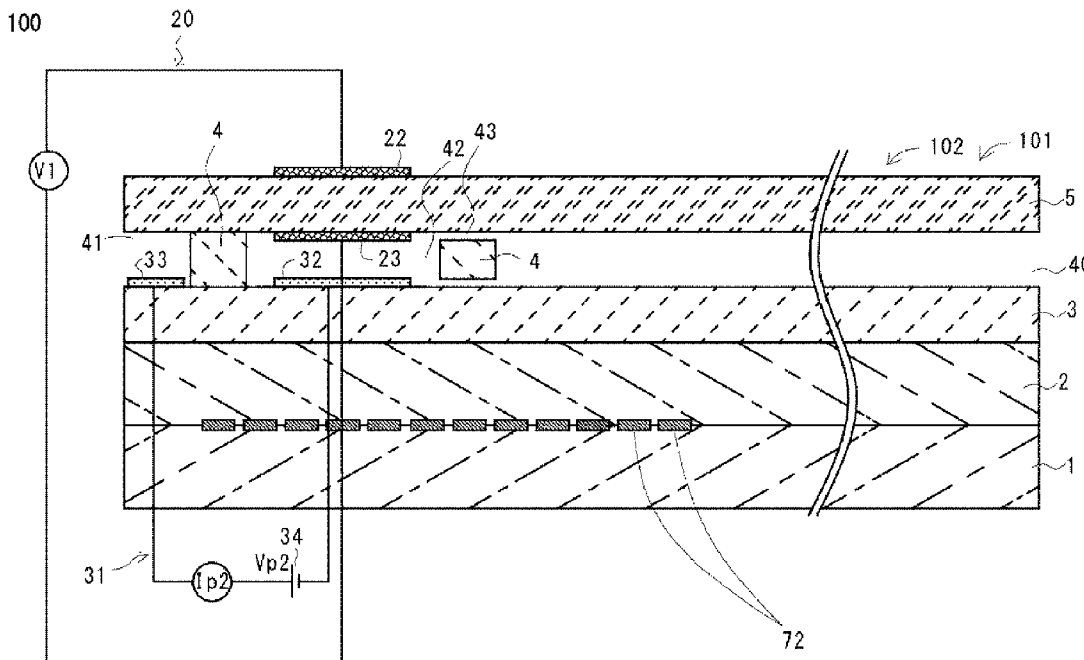
(72) 発明者: 岡本 拓(OKAMOTO, Taku); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 岡田 正広, 外(OKADA, Masahiro et al.); 〒5400010 大阪府大阪市中央区材木町1番6号 第12新興ビル10階 岡田正広特許事務所 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, 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,

(54) Title: GAS SENSOR

(54) 発明の名称: ガスセンサ



(57) Abstract: Provided is a gas sensor capable of measuring with greater accuracy gas of interest such as hydrogen gas in gas under measurement. A gas sensor 100 comprises a sensor element 101 and a control device therefor. The sensor element 101 includes: a base body unit 102; a reference gas chamber 42 which is formed between a proton conductive solid electrolyte layer 5 and an oxygen ion conductive solid electrolyte layer 3 in the base body unit 102, and into which external gas is introduced through an external gas diffusion-limited passage 43; a hydrogen reference electrode 23 disposed

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))

on the proton conductive solid electrolyte layer 5 in the reference gas chamber 42; a hydrogen generation pump cell 31 including a hydrogen generation electrode 32 disposed on the oxygen ion conductive solid electrolyte layer 3 in the reference gas chamber 42; and a detection electrode 22 disposed on the proton conductive solid electrolyte layer 5 so as to be in contact with gas under measurement. The control device includes: a reference gas adjustment unit for adjusting the hydrogen concentration in the reference gas chamber 42 using the hydrogen generation pump cell 31; and a detection unit for detecting gas of interest.

(57) 要約：被測定ガス中の水素ガス等の測定対象ガスをより高精度に測定可能なガスセンサを提供する。センサ素子101及びその制御装置を含み、センサ素子101は、基体部102と、基体部102の内部のプロトン伝導性固体電解質層5及び酸素イオン伝導性固体電解質層3の間に形成され、外部ガス拡散律速通路43を介して外部ガスが導入される基準ガス室42と、基準ガス室42内のプロトン伝導性固体電解質層5上に配設された水素基準電極23と、基準ガス室42内の酸素イオン伝導性固体電解質層3上に配設された水素生成電極32を含む水素生成ポンプセル31、及び、プロトン伝導性固体電解質層5上に被測定ガスに接するように配設された検出電極22と、を含み、制御装置は、水素生成ポンプセル31により、基準ガス室42内の水素濃度を調整する基準ガス調整部と、測定対象ガスを検出する検出部とを含む、ガスセンサ100。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、イオン伝導性の固体電解質を用いたセンサ素子を含むガスセンサに関する。本願は、2023年5月9日に日本国に出願された特願2023-077521に基づく優先権を主張し、その内容は、参照により本願に組み込まれる。

背景技術

[0002] 混合ガス中の対象ガス成分の濃度の測定には、種々の測定装置が用いられるが、その一例として、水素イオン（プロトン）伝導性の固体電解質（プロトン伝導体）を用いたガスセンサが知られている。例えば、非特許文献1及び非特許文献2には、プロトン伝導性固体電解質を用いた水素センサが開示されている。前記水素センサにおいては、プロトン伝導性固体電解質の被測定ガスに接する面に配置された電極と、基準ガスに接する面に配置された基準電極との間の起電力（EMF）により水素を検出する。

[0003] また、特許第6667192号公報には、プロトン導電性固体電解質を用いた、アンモニアセンサ素子が開示されている。前記アンモニアセンサ素子において、基準電極は基準ガス室に面して形成されており、基準ガスに接している。

[0004] また、例えば、特許第7122935号公報には、センサ素子と制御ユニットを備える二酸化炭素検出装置が開示されている。センサ素子の実施形態の1つとして、酸素イオンを伝導させるイオン伝導体、水素プロトン伝導体、及び、前記イオン伝導体と前記プロトン伝導体との間に形成されたガス室を含むセンサ素子が開示されている。前記センサ素子は、プロトン伝導体の表面に設けられた水検出電極と、水検出電極が設けられた表面とは反対側のプロトン伝導体の表面に設けられた参照電極を有し、前記参照電極は基準ガスに接している。

[0005] 特開 2 0 2 2 - 1 1 0 5 9 6 号公報には、プロトン伝導性固体電解質層と酸化物イオン伝導性固体電解質層とが接合した接合面を有しており、標準ガス（基準ガス）を必要としない水蒸気センサーが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第 6 6 6 7 1 9 2 号公報

特許文献2：特許第 7 1 2 2 9 3 5 号公報

特許文献3：特開 2 0 2 2 - 1 1 0 5 9 6 号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：M.K. Hossain et al., Nanomaterials 2022, 12, 3581

非特許文献2：Y. Okuyama et al., RSC Advances 2016, 6, 34019-34026

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] プロトン伝導体を用いたガスセンサは、通常、水素濃度の測定の基準となる基準電極を備えている。基準電極は、水素濃度の基準となる基準ガスに接している。基準ガスとして、所定の水素濃度のガスを用いる場合には、基準ガスを供給するためのガスボンベ等が必要となり、ガスセンサが大型になる。一方、非特許文献2、特許第 6 6 6 7 1 9 2 号公報及び特許 7 1 2 2 9 3 5 号公報には、大気を基準ガスとして用いることが開示されている。この場合には、ガスセンサを小型化できる。しかしながら、大気中の水素濃度は極めて低く、且つその濃度も安定していない。このような場合には、ガスセンサにおいて、水素ガス、あるいは、水素原子を含むガスの測定精度が低下する懸念があると考えられる。ここで、水素原子を含むガスとしては、アンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等が挙げられる。炭化水素 HC としては、例えば、メタン CH_4 等のアルカン、エチレン C_2H_4 等のアルケンが挙げられる。

[0009] そこで、本発明は、被測定ガス中の水素ガス及び水素原子を含むガス（ア

ンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等)をより高精度に測定することができるガスセンサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意検討の結果、水素生成ポンプセルにより外部ガス中の水蒸気から水素を生成して、基準ガス室内に水素を含む基準ガスを存在させることにより、被測定ガス中の水素ガス及び水素原子を含むガス（アンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等）をより高精度に測定することができることを見出した。

[0011] 本発明には、以下の発明が含まれる。

[0012] (1) センサ素子と、前記センサ素子を制御する制御装置とを含み、被測定ガス中の測定対象ガスを検出するガスセンサであって、

前記センサ素子は、

プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層を含む、長尺板状の基体部と、

前記基体部の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層の間に形成され、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入される基準ガス室と、

前記基準ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記基準ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記基準ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

前記プロトン伝導性固体電解質層上に、被測定ガスに接するように配設された検出電極と、

を含み、

前記制御装置は、

前記水素生成ポンプセルを動作させて、基準ガス室内の水素濃度を調整

する基準ガス調整部と、

被測定ガス中の測定対象ガスを検出する検出部とを含む、ガスセンサ。

[0013] (2) 前記基準ガス調整部は、前記水素生成ポンプセルの前記水素生成電極と前記外側電極との間に所定の電圧を印加して、前記基準ガス室内に導入された外部ガス中の水蒸気を前記水素生成電極において分解して水素と酸素とを発生させ、発生した酸素及び前記外部ガス中に含まれていた酸素を前記基準ガス室内から汲み出すことにより、前記基準ガス室内の水素濃度を調整する、上記(1)に記載のガスセンサ。

[0014] (3) 前記検出部は、前記検出電極と前記水素基準電極との間の起電力に基づいて、被測定ガス中の測定対象ガスを検出する、上記(1)又は(2)に記載のガスセンサ。

[0015] (4) 前記センサ素子は、さらに、

前記基体部の内部に形成され、被測定ガス拡散律速通路を介して被測定ガスが導入される被測定ガス空所を含み、

前記検出電極は前記被測定ガス空所内に存在しており、

前記検出部は、前記検出電極と前記水素基準電極との間に流れる電流に基づいて、被測定ガス中の測定対象ガスを検出する、上記(1)～(3)のいずれかに記載のガスセンサ。

[0016] 被測定ガス中の測定対象ガスの検出(濃度測定)は、上記(3)のように前記検出電極と前記水素基準電極との間の起電力に基づいて行われてもよいし、上記(4)のように前記検出電極と前記水素基準電極との間に流れる電流に基づいて行われてもよい。あるいは、上記(3)の起電力に基づく検出と、上記(4)の電流に基づく検出とを並行して行うことも考えうる。

[0017] (5) 前記センサ素子は、

前記基体部の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層との間に形成され、前記基準ガス室と前記外部ガス拡散律速通路を介して隣接し、予備処理用拡散律速通路を介して外部ガスが導入される予備処理室と、

前記予備処理室内の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された酸素ポンプ電極、及び、前記基準ガス室内及び前記予備処理室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記酸素ポンプ電極と対応している外側電極を含む酸素ポンプセルを含み、

前記基準ガス調整部は、前記酸素ポンプセルを動作させて、前記予備処理室内に導入された外部ガス中の酸素を汲み出し、且つ、前記水素生成ポンプセルを動作させて、前記予備処理室で酸素が汲み出されて前記基準ガス室内に導入された前記外部ガス中の水蒸気を分解して水素と酸素とを発生させ、発生した酸素及び前記外部ガス中に含まれていた酸素を前記基準ガス室内から汲み出すことにより、前記基準ガス室内の水素濃度を調整する、上記（１）～（４）のいずれかに記載のガスセンサ。

[0018] （６） 前記センサ素子は、

前記基準ガス室内の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された酸素基準電極をさらに含み、

前記基準ガス調整部は、前記水素基準電極と前記酸素基準電極との間の起電力に基づいて前記水素生成ポンプセルを動作させる、上記（１）～（５）のいずれかに記載のガスセンサ。

[0019] （７） 前記水素生成ポンプセルの前記外側電極は、被測定ガスに接するように配設されている、上記（１）～（６）のいずれかに記載のガスセンサ。

[0020] （８） 前記測定対象ガスは、水素、アンモニア、水蒸気、又はメタンである、上記（１）～（７）のいずれかに記載のガスセンサ。

[0021] （９） プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層を含む、長尺板状の基体部と、

前記基体部の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層の間に形成され、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入される基準ガス室と、

前記基準ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記基準ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記基準ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

前記プロトン伝導性固体電解質層上に、被測定ガスに接するように配設された検出電極と、

を含む、被測定ガス中の測定対象ガスを検出するセンサ素子。

[0022] (10) プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層により少なくとも一部が囲まれ、且つ、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入されるガス室を含み、

前記ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

前記ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記水素生成ポンプセルを動作させて、前記ガス室内の水素濃度を調整するガス調整部と、

を含むガス調整装置。

[0023] (11) プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層により少なくとも一部が囲まれ、且つ、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入されるガス室を含み、

前記ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

前記ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記水素生成ポンプセルを動作させて、前記ガス室内の水素濃度を調整するガス調整部とを含み、

前記ガス調整部は、

前記水素生成ポンプセルの前記水素生成電極と前記外側電極との間に所定の電圧を印加して、前記ガス室内に導入された外部ガス中の水蒸気を前記水素生成電極において分解して水素と酸素とを発生させ、発生した酸素及び前記外部ガス中に含まれていた酸素を前記ガス室内から汲み出すことにより、前記ガス室内の水素濃度を調整し、前記水素基準電極に水素濃度が調整されたガスを供給する、ガス調整装置。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、被測定ガス中の水素ガス及び水素原子を含むガス（アンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等）をより高精度に測定することができるガスセンサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施形態1のガスセンサ100の概略構成の一例を示す、センサ素子101の長手方向の垂直断面模式図である。

[図2]実施形態1のガスセンサ100における、制御装置90と、センサ素子101の各セル20、31との電氣的接続関係を示すブロック図である。

[図3]実施形態2のガスセンサ200の概略構成の一例を示す、センサ素子201の長手方向の垂直断面模式図である。

[図4]実施形態2のガスセンサ200における、制御装置290と、センサ素子201の各セル21、31との電氣的接続関係を示すブロック図である。

[図5]実施形態3のガスセンサ300の概略構成の一例を示す、センサ素子301の長手方向の垂直断面模式図である。

[図6]実施形態3のガスセンサ300における、制御装置390と、センサ素子301の各セル20、31、51との電氣的接続関係を示すブロック図である。

[図7]実施形態4のガスセンサ400の概略構成の一例を示す、センサ素子4

01の長手方向の垂直断面模式図である。

[図8]実施形態4のガスセンサ400における、制御装置490と、センサ素子401の各セル20、31、61との電氣的接続関係を示すブロック図である。

[図9]実施形態5のガスセンサ500の概略構成の一例を示す、センサ素子501の長手方向の垂直断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明のガスセンサは、センサ素子と、前記センサ素子を制御する制御装置と、を含んでいる。

[0027] 本発明のガスセンサに含まれるセンサ素子は、

プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層を含む、長尺板状の基体部と、

前記基体部の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層の間に形成され、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入される基準ガス室と、

前記基準ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記基準ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記基準ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

前記プロトン伝導性固体電解質層上に、被測定ガスに接するように配設された検出電極と、

を含む。

[0028] プロトン伝導性固体電解質（プロトン伝導体）は、プロトン（水素イオン； H^+ イオン）が伝導する性質を有する固体物質である。酸素イオン伝導性固体電解質（酸素イオン伝導体）は、酸素イオン（ O^{2-} イオン）が伝導する性質を有する固体物質である。

[0029] 本発明のガスセンサに含まれる制御装置は、
前記水素生成ポンプセルを動作させて、基準ガス室内の水素濃度を調整する基準ガス調整部と、
被測定ガス中の測定対象ガスを検出する検出部とを含む。

[0030] [実施形態 1]

本発明のガスセンサの実施形態の一例について、図面を参照して以下に説明する。図 1 は、実施形態 1 のガスセンサ 100 の概略構成の一例を示す、センサ素子 101 の長手方向の垂直断面模式図である。以下においては、図 1 を基準として、上下とは、図 1 の上側を上、下側を下とし、図 1 の左側を先端側、右側を後端側とする。図 1 において、ガスセンサ 100 は、センサ素子 101 によって被測定ガス中の水素 H_2 を検知し、そのガス濃度を測定するガスセンサの一例を示している。

[0031] また、ガスセンサ 100 は、センサ素子 101 を制御する制御装置 90 を含む。図 2 は、制御装置 90 と、センサ素子 101 との電気的な接続関係を示すブロック図である。

[0032] (センサ素子)

センサ素子 101 は、プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層を含む、長尺板状の基体部 102 を含む、長尺板状の素子である。長尺板状とは、長板状、あるいは、帯状ともいう。

[0033] プロトン伝導性固体電解質層は、プロトン伝導性固体電解質（プロトン伝導体）からなり、センサ素子 101（基体部 102）の長手方向に延びる層である。プロトン伝導性固体電解質（プロトン伝導体）としては、例えば、ペロブスカイト型酸化物等を用いることができる。プロトン伝導性固体電解質（プロトン伝導体）としては、例えば、下記の組成式で表されるようなペロブスカイトセラミックスを用いることができる。

[0034] $A(B_x C_{1-x})O_{3-\delta}$

ここで、A は、例えば、Ba, Ca, Sr からなる群から選ばれる 2 価の金属である。B は、例えば、Ce 及び Zr からなる群から選ばれる 4 価の金

属である。Cは、例えば、In, Y, Yb, Mn, 及びScからなる群から選ばれる3価の金属であり、いわゆるドーパントである。xは、0以上0.7以下であってよい。

[0035] 酸素イオン伝導性固体電解質層は、酸素イオン伝導性固体電解質（酸素イオン伝導体）からなり、センサ素子101（基体部102）の長手方向に延びる層である。酸素イオン伝導性固体電解質（酸素イオン伝導体）としては、例えば、ジルコニアに希土類金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物を安定化剤として添加した、安定化ジルコニア及び部分安定化ジルコニア等を用いることができる。安定化剤としては、例えば、イットリア（ Y_2O_3 ）、カルシア（CaO）、マグネシア（MgO）、セリア（ CeO_2 ）、スカンジウム（ Sc_2O_3 ）等が挙げられる。例えば、イットリア安定化ジルコニアを用いてよい。

[0036] 基体部102は、第1基板層1、第2基板層2、酸素イオン伝導体層3、スペーサ層4、及びプロトン伝導体層5の5つの層が、図面視で下側からこの順に積層された構造を有する。第1基板層1及び第2基板層2は、アルミナ等の絶縁体からなる層である。酸素イオン伝導体層3及びスペーサ層4は、酸素イオン伝導体からなる層であり、緻密な気密のものである。プロトン伝導体層5は、プロトン伝導体からなる層であり、緻密な気密のものである。前記5つの層は全て同じ厚みであってもよいし、各層毎に異なる厚みであってもよい。これら5つの層は、接着されて一体化されている。本実施形態においては、スペーサ層4は、酸素イオン伝導体からなる層であるが、これに限られない。スペーサ層4は、緻密な気密のものであればよく、プロトン伝導体からなる層であってもよいし、アルミナ等の絶縁体からなる層であってもよい。

[0037] 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。

[0038] センサ素子101（基体部102）の長手方向の一方の端部であって、プ

ロトン伝導体層 5 の下面と酸素イオン伝導体層 3 の上面との間には、酸素排出空間 4 1 が形成されている。酸素排出空間 4 1 が存在する前記一方の端部を、以下において先端部という。酸素排出空間 4 1 は、被測定ガスで満たされている。

[0039] センサ素子 1 0 1（基体部 1 0 2）の長手方向の前記一方の端部（先端部）に近い位置であって、基体部 1 0 2 の内部のプロトン伝導性固体電解質層（プロトン伝導体層 5）及び酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層 3）の間には、基準ガス室 4 2 が形成されている。つまり、基準ガス室 4 2 は、酸素排出空間 4 1 よりも先端側より遠い位置であって、プロトン伝導体層 5 の下面と酸素イオン伝導体層 3 の上面との間に形成されている。酸素排出空間 4 1 と基準ガス室 4 2 との間は、スペーサ層 4 により隔てられており、互いにガスが流通しないようになされている。

[0040] センサ素子 1 0 1（基体部 1 0 2）の長手方向において、基準ガス室 4 2 よりも後方には、大気拡散律速通路 4 3、及び大気導入空間 4 0 がこの順に連通する態様にて形成されている。大気拡散律速通路 4 3 は、本発明の外部ガス拡散律速通路に相当する。大気導入空間 4 0 は、センサ素子 1 0 1（基体部 1 0 2）の長手方向の他方の端部（以下、後端部という）に開口部を有している。

[0041] 酸素排出空間 4 1 と、基準ガス室 4 2 と、大気導入空間 4 0 とは、スペーサ層 4 をくり抜いた態様にて設けられた上部をプロトン伝導体層 5 の下面で、下部を酸素イオン伝導体層 3 の上面で、側部をスペーサ層 4 の側面で区画されたセンサ素子 1 0 1 内部の空間である。

[0042] 大気拡散律速通路 4 3 は、2 本の横長の（図 1 において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。大気拡散律速通路 4 3 は、所望の拡散抵抗を付与する形態であればよく、その形態は前記スリットに限定されるものではない。

[0043] 基準ガス室 4 2 は、水素濃度の検出の基準となる基準ガスが存在する空間である。基準ガス室 4 2 には、大気導入空間 4 0 及び大気拡散律速通路 4 3

を通じて、センサ素子 101 の外部空間から大気等の外部ガスが導入される。そして、基準ガス室 42 に導入された外部ガス（本実施形態においては、大気）中の水蒸気を水素に変換することにより、基準ガス室 42 内に水素ガスを含む基準ガスが満たされるようになっている。水蒸気から水素への変換は、水素生成ポンプセル 31 によって行われる。

[0044] 水素生成ポンプセル 31 は、基準ガス室 42 内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層 3）上に配設された水素生成電極 32、及び、基準ガス室 42 内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層 3）上に配設され、水素生成電極 32 と対応している外側電極 33 とを含む。「水素生成電極 32 と対応している」とは、水素生成電極 32 と外側電極 33 とが酸素イオン伝導性固体電解質を介して接していることを意味する。

[0045] すなわち、水素生成ポンプセル 31 は、基準ガス室 42 内の、酸素イオン伝導体層 3 の上面に配設された水素生成電極 32 と、酸素排出空間 41 の、酸素イオン伝導体層 3 の上面に配設された外側電極 33 と、これらの電極に接する酸素イオン伝導体層 3 から構成される電気化学的ポンプセルである。

[0046] 水素生成電極 32 と外側電極 33 とは、多孔質サーメット電極（金属成分とセラミックス成分が混在した態様の電極）である。セラミックス成分としては、特に限定されないが、酸素イオン伝導体層 3 と同様に、酸素イオン伝導性の固体電解質を用いることが好ましい。例えば、セラミックス成分として、 ZrO_2 （安定化 ZrO_2 ）を用いることができる。

[0047] 水素生成電極 32 と外側電極 33 とは、金属成分として、触媒活性を有する貴金属（例えば Pt, Rh, Ir, Ru, Pd の少なくとも 1 つ）を含んでいるとよい。例えば、水素生成電極 32 と外側電極 33 とは、Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極であってよい。

[0048] 水素生成電極 32 は、大気導入空間 40 及び大気拡散律速通路 43 を通じて、基準ガス室 42 内に導入された外部ガス（例えば大気）中の水蒸気 H_2O を分解する触媒としても機能する。

- [0049] 水素生成ポンプセル 3 1 においては、水素生成電極 3 2 と外側電極 3 3 との間に所定のポンプ電圧 $V_p 2$ を可変電源 3 4 により印加して、水素生成電極 3 2 と外側電極 3 3 との間にポンプ電流 $I_p 2$ を流すことにより、水素生成電極 3 2 において基準ガス室 4 2 内の水蒸気 H_2O が分解されて ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$)、水素 H_2 と酸素 O_2 とが発生する。そして、水蒸気 H_2O の分解により発生した酸素及び基準ガス室 4 2 内に導入された外部ガス中に元々含まれていた酸素を、基準ガス室 4 2 内から酸素排出空間 4 1 に汲み出すことが可能となっている。
- [0050] 水素生成ポンプセル 3 1 の働きによって、 H_2O の分解により発生した水素が基準ガス室 4 2 内に残留して、基準ガス室 4 2 内は水素ガスを含む基準ガスで満たされることになる。
- [0051] 本実施形態においては、外側電極 3 3 は、被測定ガスに接するように配設されている。外側電極 3 3 は、基準ガス室 4 2 内とは異なる位置に配設されていればよい。本実施形態のように被測定ガスに接するように配設されていてもよいし、あるいは、大気導入空間 4 0 内に配設され、外部ガス（大気）に接していてもよい。基準ガス室 4 2 内に導入された外部ガス中の H_2O の分解により発生した酸素及び基準ガス室 4 2 内に導入された外部ガス中に元々含まれていた酸素は、外側電極 3 3 へと汲み出される。より好ましくは、本実施形態のように外側電極 3 3 を被測定ガスに接するように配設するとよい。すなわち、基準ガス室 4 2 内から被測定ガス中へと酸素を汲み出すようにするとよい。この場合、汲み出された酸素が基準ガス室 4 2 内に導入される外部ガスに影響しないため、より効率よく水素生成ポンプセル 3 1 を動作させることができ得る。
- [0052] 基準ガス室 4 2 内の、プロトン伝導体層 5 上（プロトン伝導体層 5 の下面）には水素基準電極 2 3 が配設されている。プロトン伝導体層 5 の上面のうちの水素基準電極 2 3 と対応する領域には、検出電極 2 2 が配設されている。検出電極 2 2 は、被測定ガスに接するように配設されている。本実施形態において、検出電極 2 2 は、センサ素子 1 0 1 の外表面に配設されている。

ガスセンサ１００において、センサ素子１０１の先端部の周辺には被測定ガスが存在するように構成されており、検出電極２２の周囲は被測定ガス雰囲気になっている。

[0053] 検出電極２２と、水素基準電極２３と、これらの電極に挟まれたプロトン伝導体層５とから、電気化学的センサセル、すなわち、起電力検出センサセル２０が構成されている。起電力検出センサセル２０における起電力 V_1 を測定することにより、検出電極２２周辺の被測定ガス中の水素分圧（水素濃度）が分かるようになっている。

[0054] 検出電極２２と水素基準電極２３とは、多孔質サーメット電極（金属成分とセラミックス成分が混在した態様の電極）である。セラミックス成分としては、特に限定されないが、プロトン伝導体層５と同様に、水素イオン（プロトン）伝導性の固体電解質を用いることが好ましい。例えば、セラミックス成分として、イットリウム（Ｙ）がドーピングされたジルコン酸ストロンチウムを用いることができる。

[0055] 検出電極２２と水素基準電極２３とは、金属成分として、触媒活性を有する貴金属（例えばPt, Rh, Ir, Ru, Pdの少なくとも１つ）を含んでいるとよい。例えば、検出電極２２と水素基準電極２３とは、Ptと、イットリウム（Ｙ）がドーピングされたジルコン酸ストロンチウムとの多孔質サーメット電極であってよい。

[0056] さらに、センサ素子１０１は、固体電解質の水素イオン伝導性及び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７２を備えている。

[0057] ヒータ７２は、それぞれが絶縁体からなる第１基板層１と第２基板層２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、図示しないリード線を介して外部電源と接続されており、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。

[0058] また、ヒータ７２は、少なくとも基準ガス室４２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（プロトン伝導体層 5 及び酸素イオン伝導体層 3）が活性化する温度に調整することが可能となっている。水素生成ポンプセル 31 及び起電力検出センサセル 20 が作動できるように温度が調整されていればよい。これらの全域が同じ温度に調整される必要はなく、センサ素子 101 に温度分布があってもよい。ヒータ 72 を所望の温度に保持することにより、センサ素子 101 を固体電解質が活性化して水素濃度の測定が精度よく行われる駆動温度に維持できるようになっている。例えば、水素生成ポンプセル 31 が 700℃程度、起電力検出センサセル 20 が 600℃程度になっているとよい。

[0059] 本実施形態のセンサ素子 101 においては、ヒータ 72 は、基体部 102 に埋設された態様であるが、この態様に限定されるものでない。ヒータ 72 は、基体部 102 を加熱するように配設されていればよい。すなわち、ヒータ 72 は、上述の水素生成ポンプセル 31 が作動できる酸素イオン伝導性、及び起電力検出センサセル 20 が作動できる水素イオン伝導性を発現させる程度に、センサ素子 101 を加熱できるものであればよい。ヒータ 72 は、例えば、本実施形態のように絶縁体からなる第 1 基板層 1 と第 2 基板層 2 とに挟まれた状態で基体部 102 に埋設されていてもよい。

[0060] また、第 1 基板層 1 と第 2 基板層 2 とは絶縁体でなくてもよく、例えば、プロトン伝導体層 5 のようなプロトン伝導性固体電解質であってもよいし、酸素イオン伝導体層 3 のような酸素イオン伝導性固体電解質であってもよい。この場合には、ヒータ 72 の上下面にアルミナ等の絶縁体からなる絶縁層を形成して、ヒータ 72 と第 1 基板層との間の電氣的絶縁性、および、ヒータ 72 と第 2 基板層との間の電氣的絶縁性を確保するとよい。あるいは、例えば、ヒータ部分が基体部 102 とは別のヒータ基板として形成され、基体部 102 の隣接位置に配設されていてもよい。

[0061] 上述のセンサ素子 101 は、センサ素子 101 の先端部が被測定ガスに接し、センサ素子 101 の後端部が大気等の外部ガスに接するような態様で、ガスセンサ 100 に組み込まれる。

[0062] (制御装置)

本実施形態のガスセンサ１００は、上述のセンサ素子１０１と、センサ素子１０１を制御する制御装置９０とを含む。ガスセンサ１００において、センサ素子１０１の各電極２２，２３，３２，３３は図示しないリード線を介して、制御装置９０と電氣的に接続されている。図２は、制御装置９０と、センサ素子１０１の水素生成ポンプセル３１及び起電力検出センサセル２０との電氣的接続関係を示すブロック図である。制御装置９０は、上述した可変電源３４と、制御部９１とを含む。制御部９１は、基準ガス調整部９２、及び検出部９３を含む。

[0063] 制御部９１は、汎用又は専用のコンピュータにより実現されるものであり、コンピュータに搭載されたＣＰＵやメモリ等により基準ガス調整部９２、及び検出部９３としての機能が実現される。なお、ガスセンサ１００が自動車のエンジンからの排気ガス中に含まれる水素を測定対象ガスとし、センサ素子１０１が排気経路に取り付けられるものである場合、制御装置９０（特に制御部９１）の一部あるいは全部の機能が、該自動車に搭載されているＥＣＵ（Electronic Control Unit；電子制御装置）により実現されてもよい。

[0064] 制御部９１は、センサ素子１０１の起電力検出センサセル２０における起電力 V_1 を取得するように構成されている。水素生成ポンプセル３１におけるポンプ電流 I_p2 をさらに取得するように構成されていてもよい。また、制御部９１は、可変電源３４に制御信号を出力するように構成されている。

[0065] 基準ガス調整部９２は、水素生成ポンプセル３１を動作させて、基準ガス室４２内の基準ガス中の水素濃度を調整するように構成されている。

[0066] 本実施形態において、基準ガス調整部９２は、水素生成ポンプセル３１の水素生成電極３２と外側電極３３との間に所定の電圧（ポンプ電圧 V_p2 ）を印加して、基準ガス室４２内に導入された外部ガス中の水蒸気 H_2O を水素生成電極３２において分解して（ $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ ）水素 H_2 と酸素 O_2 とを発生させ、発生した酸素 O_2 及び基準ガス室４２内に導入された前記外部ガス中に含まれていた（元々存在していた）酸素 O_2 を基準ガス室４２内から汲

み出すことにより、基準ガス室42内の水素濃度を調整するように構成されている。

- [0067] 基準ガス室42から外部空間（酸素排出空間41）に酸素を汲み出すように、水素生成ポンプセル31の水素生成電極32と外側電極33との間にポンプ電圧 V_{p2} を印加すると、ポンプ電圧 V_{p2} が低いうちはポンプ電圧 V_{p2} の増加に伴いポンプ電流 I_{p2} が増加する。この時、基準ガス室42内に存在する酸素ガスが汲み出される。その後、ポンプ電圧 V_{p2} が高くなるとポンプ電圧 V_{p2} が増加してもポンプ電流 I_{p2} が増加せずに飽和するようになる。この時の飽和した電流値を第1の限界電流値と称する。ポンプ電圧 V_{p2} に対してポンプ電流 I_{p2} が第1の限界電流値になるような領域を、第1の限界電流領域と称する。第1の限界電流領域においては、大気拡散律速通路43を通じて基準ガス室42に導入される外部ガス（本実施形態においては、大気）中の酸素が、水素生成ポンプセル31によって実質的に全て汲み出されると考えられる。従って、第1の限界電流値は、基準ガス室42内の酸素濃度に応じた値となる。なお、この時、ポンプ電流 I_{p2} は、センサ素子101の外側において、水素生成電極32から外側電極33に向かって流れる。
- [0068] さらに、ポンプ電圧 V_{p2} が高くなると、ポンプ電流 I_{p2} は再び増加し始める。これは、水素生成電極32において水蒸気 H_2O が分解され始めることによる。すなわち、水素生成電極32において、水蒸気 H_2O が分解されて（ $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ ）、水素 H_2 と酸素 O_2 とを発生し、その発生した酸素 O_2 が基準ガス室42内から汲み出される。その後、ポンプ電圧 V_{p2} がさらに高くなるとポンプ電圧 V_{p2} が増加してもポンプ電流 I_{p2} が増加せずに再び飽和するようになる。この時の再び飽和した電流値を第2の限界電流値と称する。ポンプ電圧 V_{p2} に対してポンプ電流 I_{p2} が第2の限界電流値になるような領域を、第2の限界電流領域と称する。第2の限界電流領域においては、大気拡散律速通路43を通じて基準ガス室42に導入される外部ガス（本実施形態においては、大気）中の水蒸気が、水素生成電極32にお

いて実質的に全て分解され、水蒸気の分解により生じた酸素が水素生成ポンプセル 31 によって実質的に全て汲み出されると考えられる。水蒸気の分解により生じる酸素の量は、前記外部ガス中の水蒸気濃度に応じた量となる。従って、第 2 の限界電流値は、上述の基準ガス室 42 内の酸素濃度に応じた第 1 の限界電流値と、基準ガス室 42 内の水蒸気濃度に応じた電流値との和となると考えられる。

[0069] 上述のとおり、ガスセンサ 100 の駆動時において、基準ガス調整部 92 は、水素生成ポンプセル 31 の水素生成電極 32 と外側電極 33 との間に所定の電圧（ポンプ電圧 V_p2 ）を印加して、基準ガス室 42 内に導入された外部ガス（本実施形態においては、大気）中の水蒸気 H_2O を分解させる。ポンプ電圧 V_p2 は、水素生成電極 32 において水蒸気の分解が起こるような電圧とするとよい。好ましくは、ポンプ電流 I_p2 が上述の第 2 の限界電流値になるような電圧とするとよい。あるいは、ポンプ電圧 V_p2 は、ポンプ電流 I_p2 が所定の電流値になるような電圧、すなわち、基準ガス室 42 内から所定の酸素量が汲み出されるような電圧としてもよい。ポンプ電圧 V_p2 の値は、ガスセンサ 100 の使用目的やセンサ素子 101 の構成等により異なり得るが、例えば、500 mV ~ 1500 mV 程度であってよい。

[0070] 水素生成ポンプセル 31 の水素生成電極 32 と外側電極 33 との間にポンプ電圧 V_p2 が印加されると、基準ガス室 42 内に導入された大気中の酸素ガスは実質的に全て酸素排出空間 41 に汲み出される。さらに、水素生成電極 32 において、大気中の水蒸気が分解されて水素と酸素が発生して、その発生した酸素もまた、基準ガス室 42 内から酸素排出空間 41 へと汲み出される。その結果、基準ガス室 42 内には、水蒸気の分解により生じた水素ガスを含む基準ガスが存在することになる。

[0071] 検出部 93 は、被測定ガス中の測定対象ガス（本実施形態においては、水素）を検出するように構成されている。

[0072] 本実施形態において、検出部 93 は、起電力検出センサセル 20 における検出電極 22 と水素基準電極 23 との間の起電力 V_1 に基づいて、被測定ガ

ス中の測定対象ガス（本実施形態においては、水素）を検出するように構成されている。

[0073] 上述のとおり、検出電極 22 はセンサ素子 101 の外表面に配設されており、被測定ガスに接している。また、基準ガス室 42 内には、上述のとおり、水蒸気の分解により生じた水素ガスを含む基準ガスが存在する。つまり、水素基準電極 23 は、水蒸気の分解により生じた水素ガスを含む基準ガスに接している。

[0074] 検出部 93 は、起電力検出センサセル 20 における検出電極 22 と水素基準電極 23 との間の起電力 V_1 を取得し、予め記憶されている起電力 V_1 と被測定ガス中の H_2 濃度との換算パラメータ（起電力- H_2 濃度換算パラメータ）に基づいて、被測定ガス中の H_2 濃度を算出し、ガスセンサ 100 の測定値として出力してよい。起電力- H_2 濃度換算パラメータは、検出部 93 として機能する制御部 91 のメモリに予め記憶されている。起電力- H_2 濃度換算パラメータは、ガスセンサ 100 について、予め実験等により当業者が適宜定めることができる。起電力- H_2 濃度換算パラメータは、例えば、実験あるいは理論式により得られた近似式（対数関数等）の係数であってもよいし、起電力 V_1 と被測定ガス中の H_2 濃度との対応を示すマップであってもよい。起電力- H_2 濃度換算パラメータは、ガスセンサ 100 の 1 本 1 本に固有のパラメータであってもよいし、複数のガスセンサに共通して用いられるパラメータであってもよい。

[0075] 仮に、従来のガスセンサのように大気それ自体を基準ガスとして用いる場合を考える。大気中に含まれる水素ガスは極微量（ 5×10^{-8} 体積%程度）である。また、その濃度（分圧）も変動する。非特許文献 2 の Fig. 1 には、大気のような極低水素分圧の場合には、プロトン伝導性固体電解質のプロトン輸率が 1 を大きく下回ることが開示されている。プロトン輸率が 1 であれば、プロトン伝導性固体電解質上に配設された 1 対の電極間に生じる起電力は、いわゆるネルンストの式に従うことが知られている。すなわち、一方の電極の接するガス中の水素分圧と、他方の電極に接するガス中の水素分圧との差

(比)に応じた起電力が生じる。しかしながら、大気のような極低水素分圧の場合には、プロトン輸率が1を大きく下回る。このような場合には、大気に接する基準電極の電極電位が、ネルンストの式により導出される値から外れると考えられる。このような基準電極の電極電位のずれにより、水素濃度の測定精度が低下することが懸念される。

[0076] この懸念に対処するために、基準ガスとして、プロトン輸率が1又はほぼ1となるような所定の水素濃度のガスを用いることが考えられる。センサ素子101に、直接的に所定の水素濃度のガスを供給するためには、例えば、所定の水素濃度のガスを封入したガスボンベを用いることができる。しかしながら、この場合には、ガスセンサが大型になってしまい、車載用等の搭載スペースに制限がある場合の使用には適さない。

[0077] 一方、本発明においては、基準ガス室42において、導入された大気を、水素ガスを含む基準ガスに調整し、その調整された基準ガスを用いる。従って、水素濃度の測定精度を高く維持でき得ると考えられる。また、ガスボンベを要しないために小型化できるため、車載用等にも十分使用できると考えられる。

[0078] なお、大気中の水蒸気濃度は一定ではない。そのため、水蒸気の分解によって発生する水素量、つまりは基準ガス室42内の水素濃度は変動し得る。しかしながら、その濃度範囲は、大気中に元々含まれる水素濃度よりも十分に高いと考えられる。従って、プロトン輸率が1又はほぼ1に維持されると考えられる。これにより、水素基準電極23の電極電位が安定して、水素濃度の測定精度を高く維持できると考えられる。

[0079] また、検出部93は、起電力検出センサセル20における検出電極22と水素基準電極23との間の起電力V1と基準ガス室42内の基準ガス中の水素濃度とに基づいて、被測定ガス中の測定対象ガス（本実施形態においては、水素）を検出するように構成されていてもよい。基準ガス室42内の水素濃度が変動した場合であっても、さらに高精度に被測定ガス中の水素濃度を検出し得る。

[0080] 例えば、検出部 93 は、大気中の水蒸気濃度を取得し、予め記憶されている水素生成ポンプセル 31 に印加されるポンプ電圧 V_p2 と各水蒸気濃度における発生水素量と関係に基づいて、基準ガス室 42 内の基準ガス中の H_2 濃度を算出してもよい。大気中の水蒸気濃度としては、例えば、ガスセンサとは別の温度湿度計等により測定した値を用いることができる。例えば、基準ガス調整部 92 が、水素生成ポンプセル 31 の水素生成電極 32 と外側電極 33 との間に、ポンプ電流 I_p2 が上述の第 2 の限界電流値になるようなポンプ電圧 V_p2 を印加している場合には、基準ガス中の H_2 濃度は、大気中の水蒸気濃度と概ね比例すると考えられる。

[0081] 検出部 93 は、算出された基準ガス中の H_2 濃度を考慮して、起電力検出センサセル 20 における検出電極 22 と水素基準電極 23 との間の起電力 V_1 に基づいて、被測定ガス中の水素濃度を算出してもよい。例えば、上述の起電力 V_1 と被測定ガス中の H_2 濃度との換算パラメータ（起電力- H_2 濃度換算パラメータ）として、起電力 V_1 と基準ガス中の H_2 濃度と被測定ガス中の H_2 濃度との対応を示すマップを予め記憶しておいてもよい。

[0082] [実施形態 2]

上述の実施形態 1 においては、被測定ガス中の水素 H_2 濃度を測定する起電力式のガスセンサの例を示したが、本発明のガスセンサはこれに限られず、限界電流式のガスセンサであってもよい。実施形態 2 のガスセンサ 200 として、被測定ガス中の水素 H_2 濃度を測定する限界電流式のガスセンサの一例を示す。図 3 は、実施形態 2 のガスセンサ 200 の概略構成の一例を示す、センサ素子 201 の長手方向の垂直断面模式図である。図 3 において、図 1 と同じものには同じ符号を付している。また、図 4 は、実施形態 2 のガスセンサ 200 における、制御装置 290 と、センサ素子 201 との電気的な接続関係を示すブロック図である。

[0083] センサ素子 201 において、基体部 202 は、第 1 基板層 1、第 2 基板層 2、酸素イオン伝導体層 3、スペーサ層 4、プロトン伝導体層 5、第 2 スペーサ層 6、及び天井層 7 の 7 つの層が、図面視で下側からこの順に積層され

た構造を有する。第2スペーサ層6及び天井層7は、第1基板層1及び第2基板層2と同様に、アルミナ等の絶縁体からなる層である。前記7つの層は全て同じ厚みであってもよいし、各層毎に異なる厚みであってもよい。これら7つの層は、接着されて一体化されている。

[0084] センサ素子201において、基体部202の内部には、被測定ガス拡散律速通路11を介して被測定ガスが導入される被測定ガス空所12が形成されている。

[0085] センサ素子201において、センサ素子201（基体部202）の長手方向の一方の端部（先端部）であって、天井層7の下面とプロトン伝導体層5の上面との間には、ガス導入口10が形成されている。そして、ガス導入口10から長手方向に、被測定ガス拡散律速通路11と、被測定ガス空所12とが、この順に連通する態様にて形成されている。

[0086] ガス導入口10及び被測定ガス空所12は、第2スペーサ層6をくり抜いた態様にて設けられた上部を天井層7の下面で、下部をプロトン伝導体層5の上面で、側部を第2スペーサ層6の側面で区画されたセンサ素子201内部の空間である。

[0087] 被測定ガス拡散律速通路11は、2本の横長の（図3において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。被測定ガス拡散律速通路11は、所望の拡散抵抗を付与する形態であればよく、その形態は前記スリットに限定されるものではない。

[0088] センサ素子201において、検出電極22は、被測定ガス空所12内に存在している。すなわち、被測定ガス空所12内のプロトン伝導体層5の上面に配設されている。

[0089] ガス導入口10は、被測定ガスが存在する外部空間に対して開口しており、該ガス導入口10を通じて外部空間からセンサ素子201内に被測定ガスが取り込まれるようになっている。

[0090] 被測定ガス拡散律速通路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。

- [0091] 被測定ガス空所 1 2 は、被測定ガス拡散律速通路 1 1 を通じて導入された被測定ガス中の水素濃度を測定するための空間として設けられている。水素濃度の測定は、電流検出ポンプセル 2 1 が作動することによって行われる。
- [0092] 電流検出ポンプセル 2 1 は、被測定ガス空所 1 2 内の、前記プロトン伝導性固体電解質層（プロトン伝導体層 5）上に配設された検出電極 2 2 と、被測定ガス空所 1 2 内とは異なる位置の前記プロトン伝導性固体電解質層（プロトン伝導体層 5）上に配設され、検出電極 2 2 と対応している水素基準電極 2 3 とを含む。「検出電極 2 2 と対応している」とは、検出電極 2 2 と水素基準電極 2 3 とがプロトン伝導性固体電解質を介して接していることを意味する。
- [0093] すなわち、電流検出ポンプセル 2 1 は、被測定ガス空所 1 2 内の、プロトン伝導体層 5 の上面に配設された検出電極 2 2 と、基準ガス室 4 2 内の、プロトン伝導体層 5 の下面に配設された水素基準電極 2 3 と、これらの電極に挟まれたプロトン伝導体層 5 から構成される電気化学的ポンプセルである。
- [0094] 電流検出ポンプセル 2 1 においては、検出電極 2 2 と水素基準電極 2 3 との間に所定のポンプ電圧 $V_p 1$ を可変電源 2 4 により印加して、検出電極 2 2 と水素基準電極 2 3 との間にポンプ電流 $I_p 1$ を流すことにより、被測定ガス空所 1 2 内の水素を基準ガス室 4 2 に汲み出すことが可能となっている。
- [0095] 図 4 は、実施形態 2 のガスセンサ 2 0 0 における、制御装置 2 9 0 と、センサ素子 2 0 1 の各ポンプセル 2 1、3 1 との電氣的接続関係を示すブロック図である。図 4 において、図 2 と同じものには同じ符号を付している。制御装置 2 9 0 は、可変電源 2 4、3 4 と、制御部 2 9 1 とを含む。制御部 2 9 1 は、基準ガス調整部 9 2 及び検出部 2 9 3 を含む。
- [0096] 制御部 2 9 1 は、センサ素子 2 0 1 の電流検出ポンプセル 2 1 におけるポンプ電流 $I_p 1$ を取得するように構成されている。水素生成ポンプセル 3 1 におけるポンプ電流 $I_p 2$ をさらに取得するように構成されていてもよい。また、制御部 2 9 1 は、可変電源 2 4、3 4 に制御信号を出力するように構

成されている。

[0097] ガスセンサ200において、検出部293は、電流検出ポンプセル21における検出電極22と水素基準電極23との間に流れる電流（ポンプ電流 I_{p1} ）に基づいて、被測定ガス中の測定対象ガス（実施形態2においては水素）を検出するように構成されている。

[0098] 被測定ガス空所12から基準ガス室42に水素を汲み出すように、電流検出ポンプセル21の検出電極22と水素基準電極23との間にポンプ電圧 V_{p1} を印加すると、ポンプ電圧 V_{p1} が低いうちはポンプ電圧 V_{p1} の増加に伴いポンプ電流 I_{p1} が増加する。この時、被測定ガス空所12内に存在する水素ガスが汲み出される。その後、ポンプ電圧 V_{p1} が高くなるとポンプ電圧 V_{p1} が増加してもポンプ電流 I_{p1} が増加せずに飽和するようになる。この時の飽和した電流値を水素ガスの限界電流値と称する。ポンプ電圧 V_{p1} に対してポンプ電流 I_{p1} が水素ガスの限界電流値になるような領域を、水素ガスの限界電流領域と称する。水素ガスの限界電流領域においては、被測定ガス拡散律速通路11を通じて被測定ガス空所12内に導入された被測定ガス中の水素が、電流検出ポンプセル21によって実質的に全て汲み出されると考えられる。なお、この時、ポンプ電流 I_{p1} は、センサ素子201の外側において、水素基準電極23から検出電極22に向かって流れる。

[0099] ガスセンサ200の駆動時において、検出部293は、電流検出ポンプセル21の検出電極22と水素基準電極23との間に所定の電圧（ポンプ電圧 V_{p1} ）を印加して、被測定ガス空所12内に導入された被測定ガス中の水素を被測定ガス空所12内から汲み出し、その際に流れるポンプ電流 I_{p1} を検出する。

[0100] ポンプ電圧 V_{p1} は、ポンプ電流 I_{p1} が上述の水素ガスの限界電流値になるような電圧とするとよい。そうすれば、被測定ガス空所12内に導入された被測定ガス中の水素が実質的に全て汲み出される。この場合、電流検出ポンプセル21に流れるポンプ電流 I_{p1} は、被測定ガス中の水素濃度に応

じた電流値となる。従って、ポンプ電流 I_{p1} に基づいて、被測定ガス中の水素濃度を検出することができる。ポンプ電圧 V_{p1} の値は、ガスセンサ 200 の使用目的やセンサ素子 201 の構成等により異なり得るが、例えば、400 mV ~ 1000 mV 程度であってよい。

[0101] 検出部 293 は、電流検出ポンプセル 21 における検出電極 22 と水素基準電極 23 との間に流れるポンプ電流 I_{p1} を取得し、予め記憶されているポンプ電流 I_{p1} と被測定ガス中の H_2 濃度との換算パラメータ（電流- H_2 濃度換算パラメータ）に基づいて、被測定ガス中の H_2 濃度を算出し、ガスセンサ 200 の測定値として出力してよい。電流- H_2 濃度換算パラメータは、検出部 293 として機能する制御部 291 のメモリに予め記憶されている。電流- H_2 濃度換算パラメータは、ガスセンサ 200 について、予め実験等により当業者が適宜定めることができる。電流- H_2 濃度換算パラメータは、例えば、実験あるいは理論式により得られた近似式（一次関数等）の係数であってもよいし、ポンプ電流 I_{p1} と被測定ガス中の H_2 濃度との対応を示すマップであってもよい。電流- H_2 濃度換算パラメータは、ガスセンサ 200 の 1 本 1 本に固有のパラメータであってもよいし、複数のガスセンサに共通して用いられるパラメータであってもよい。

[0102] ガスセンサ 200 においては、基準ガス調整部 92 により、基準ガス室 42 内の水素濃度が調整されており、水素基準電極 23 の電極電位が安定している。そのため、電流検出ポンプセル 21 において、印加されるポンプ電圧 V_{p1} と電流検出ポンプセル 21 に流れるポンプ電流 I_{p1} との関係が、被測定ガス中の水素濃度とよりよく対応し、水素濃度をより高精度に測定し得ると考えられる。

[0103] [実施形態 3]

上述のとおり、本発明においては、基準ガス室 42 に水素を含む基準ガスが存在する。基準ガス室 42 及びその周辺の構成についての他の例を示す。実施形態 3 のガスセンサ 300 として、被測定ガス中の水素 H_2 濃度を測定する起電力式のガスセンサの他の例を示す。図 5 は、実施形態 3 のガスセンサ

300の概略構成の一例を示す、センサ素子301の長手方向の垂直断面模式図である。図5において、図1と同じものには同じ符号を付している。また、図6は、実施形態3のガスセンサ300における、制御装置390と、センサ素子301との電氣的な接続関係を示すブロック図である。

[0104] センサ素子301において、基体部302の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層（プロトン伝導体層5）及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層3）の間には、前記基準ガス室42と前記外部ガス拡散律速通路（大気拡散律速通路43）を介して隣接し、予備処理用拡散律速通路45を介して外部ガス（本実施形態においては、大気）が導入される予備処理室44が形成されている。

[0105] 予備処理室44は、基準ガス室42と同様に、スペーサ層4をくり抜いた態様にて設けられた上部をプロトン伝導体層5の下面で、下部を酸素イオン伝導体層3の上面で、側部をスペーサ層4の側面で区画されたセンサ素子301内部の空間である。

[0106] 予備処理用拡散律速通路45は、大気拡散律速通路43と同様に、2本の横長の（図5において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。予備処理用拡散律速通路45は、所望の拡散抵抗を付与する形態であればよく、その形態は前記スリットに限定されるものではない。

[0107] 予備処理室44は、大気導入空間40及び予備処理用拡散律速通路45を通じて導入された外部ガス（本実施形態においては、大気）中の酸素を予め汲み出すための空間として設けられている。大気中の酸素の汲み出しは、酸素ポンプセル51によって行われる。

[0108] 酸素ポンプセル51は、予備処理室44内の前記酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層3）上に配設された酸素ポンプ電極52、及び、基準ガス室42内及び予備処理室44内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層3）上に配設され、酸素ポンプ電極52と対応している外側電極を含む。「酸素ポンプ電極52と対応してい

る」とは、酸素ポンプ電極 5 2 と外側電極とが酸素イオン伝導性固体電解質を介して接していることを意味する。

[0109] すなわち、酸素ポンプセル 5 1 は、予備処理室 4 4 内の、酸素イオン伝導体層 3 の上面に配設された酸素ポンプ電極 5 2 と、酸素排出空間 4 1 の、酸素イオン伝導体層 3 の上面に配設された外側電極 3 3 と、これらの電極に接する酸素イオン伝導体層 3 から構成される電気化学的ポンプセルである。

[0110] 実施形態 3 においては、外側電極 3 3 が、酸素ポンプセル 5 1 の外側電極としても機能する。酸素ポンプセル 5 1 の外側電極と、水素生成ポンプセル 3 1 の外側電極とは、それぞれ別個の電極として形成されていてもよいし、本実施形態のように、1 つの電極として形成されていてもよい。

[0111] 酸素ポンプ電極 5 2 は、水素生成電極 3 2 及び外側電極 3 3 と同様に、多孔質サーメット電極（金属成分とセラミックス成分が混在した態様の電極）である。セラミックス成分としては、特に限定されないが、酸素イオン伝導体層 3 と同様に、酸素イオン伝導性の固体電解質を用いることが好ましい。例えば、セラミックス成分として、 ZrO_2 （安定化 ZrO_2 ）を用いることができる。

[0112] 酸素ポンプ電極 5 2 は、水素生成電極 3 2 及び外側電極 3 3 と同様に、金属成分として、触媒活性を有する貴金属（例えば Pt, Rh, Ir, Ru, Pd の少なくとも 1 つ）を含んでいるとよい。例えば、酸素ポンプ電極 5 2 とは、Pt と ZrO_2 との多孔質サーメット電極であってよい。

[0113] 酸素ポンプセル 5 1 においては、酸素ポンプ電極 5 2 と外側電極 3 3 との間に所定のポンプ電圧 $V_p 3$ を可変電源 5 4 により印加して、酸素ポンプ電極 5 2 と外側電極 3 3 との間にポンプ電流 $I_p 3$ を流すことにより、予備処理室 4 4 内の酸素を酸素排出空間 4 1 に汲み出すことが可能となっている。酸素ポンプセル 5 1 の働きによって、酸素が汲み出された後の外部ガス（本実施形態においては大気）が、大気拡散律速通路 4 3 を通じて、基準ガス室 4 2 に導入される。

[0114] 図 6 は、実施形態 3 のガスセンサ 3 0 0 における、制御装置 3 9 0 と、セ

ンサ素子 301 の水素生成ポンプセル 31、酸素ポンプセル 51、及び起電力検出センサセル 20 との電氣的接続関係を示すブロック図である。図 6 において、図 2 と同じものには同じ符号を付している。制御装置 390 は、可変電源 34、54 と、制御部 391 とを含む。制御部 391 は、基準ガス調整部 392 及び検出部 93 を含む。

[0115] 制御部 391 は、センサ素子 301 の起電力検出センサセル 20 における起電力 V_1 を取得するように構成されている。各ポンプセル 31、51 におけるポンプ電流 (I_{p2} 、 I_{p3}) をさらに取得するように構成されていてもよい。また、制御部 391 は、可変電源 34、54 に制御信号を出力するように構成されている。

[0116] ガスセンサ 300 において、基準ガス調整部 392 は、酸素ポンプセル 51 を動作させて、予備処理室 44 内に導入された外部ガス（本実施形態においては、大気）中の酸素を汲み出し、且つ、水素生成ポンプセル 31 を動作させて、予備処理室 44 で酸素が汲み出されて基準ガス室 42 内に導入された前記外部ガス中の水蒸気を分解して水素と酸素とを発生させ、発生した酸素及び基準ガス室 42 内に導入された前記外部ガス中に元々含まれていた酸素を基準ガス室 42 内から汲み出すことにより、基準ガス室 42 内の水素濃度を調整するように構成されている。

[0117] より具体的には、ガスセンサ 300 において、基準ガス調整部 392 は、酸素ポンプセル 51 の酸素ポンプ電極 52 と外側電極 33 との間に所定の電圧（ポンプ電圧 V_{p3} ）を印加して、予備処理室 44 内に導入された大気中の酸素の少なくとも一部を汲み出す。そして、基準ガス調整部 392 は、予備処理室 44 で酸素が汲み出されて基準ガス室 42 内に導入された前記大気に対して、水素生成ポンプセル 31 の水素生成電極 32 と外側電極 33 との間に所定の電圧（ポンプ電圧 V_{p2} ）を印加して、当該大気中の水蒸気 H_2O を水素生成電極 32 において分解して ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) 水素 H_2 と酸素 O_2 とを発生させ、発生した酸素 O_2 及び当該大気中に残留していた酸素 O_2 を基準ガス室 42 内から汲み出すことにより、基準ガス室 42 内の水素濃度

を調整するように構成されている。

[0118] 予備処理室44から外部空間（酸素排出空間41）に酸素を汲み出すように、酸素ポンプセル51の酸素ポンプ電極52と外側電極33との間にポンプ電圧 V_p3 を印加すると、ポンプ電圧 V_p3 が低いうちはポンプ電圧 V_p3 の増加に伴いポンプ電流 I_p3 が増加する。この時、予備処理室44内に存在する酸素ガスが汲み出される。その後、ポンプ電圧 V_p3 が高くなるとポンプ電圧 V_p3 が増加してもポンプ電流 I_p3 が増加せずに飽和するようになる。この時の飽和した電流値を酸素ガスの限界電流値と称する。ポンプ電圧 V_p3 に対してポンプ電流 I_p3 が酸素ガスの限界電流値になるような領域を、酸素ガスの限界電流領域と称する。酸素ガスの限界電流領域においては、予備処理用拡散律速通路45を通じて予備処理室44に導入される外部ガス（本実施形態においては、大気）中の酸素が、酸素ポンプセル51によって実質的に全て汲み出されると考えられる。なお、この時、ポンプ電流 I_p3 は、センサ素子101の外側において、酸素ポンプ電極52から外側電極33に向かって流れる。

[0119] 上述のとおり、ガスセンサ300の駆動時において、基準ガス調整部392は、酸素ポンプセル51の酸素ポンプ電極52と外側電極33との間に所定の電圧（ポンプ電圧 V_p3 ）を印加して、予備処理室44内に導入された外部ガス（本実施形態においては、大気）中の酸素の少なくとも一部を汲み出す。ポンプ電圧 V_p3 は、酸素ポンプセル51によって外部ガス中の酸素の少なくとも一部が汲み出される程度の電圧とするとよい。好ましくは、酸素ポンプセル51によって外部ガス中の酸素の大部分が汲み出される程度の電圧とするとよい。より好ましくは、ポンプ電流 I_p3 が上述の酸素の限界電流値になるような電圧とするとよい。また、ポンプ電圧 V_p3 は、大気中の水蒸気の分解が起こらない程度の電圧とするとよい。ポンプ電圧 V_p3 の値は、ガスセンサ300の使用目的やセンサ素子301の構成等により異なり得るが、例えば、100mV～400mV程度であってよい。例えば、200mV～300mV程度としてもよい。

[0120] ガスセンサ300において、基準ガス調整部392は、酸素ポンプセル51により予備処理室44内に導入された外部ガス（本実施形態においては、大気）中の酸素の少なくとも一部を予め汲み出す。そして、酸素ポンプセル51により酸素の少なくとも一部が汲み出された後の大気（すなわち、酸素濃度が低い状態に調整された大気）が、基準ガス室42に導入される。基準ガス室42においては、基準ガス調整部392は、水素生成ポンプセル31により、酸素濃度が低い状態に調整された大気中の水蒸気を分解して、水素と酸素を発生させる。発生した酸素と前記大気中に含まれていた酸素（残留していた酸素）とを、水素生成ポンプセル31により汲み出すことにより、基準ガス室42内の基準ガス中の水素濃度を調整する。つまり、基準ガス室42内には、水蒸気の分解によって発生した水素を含む基準ガスが存在することになる。

[0121] 上述の実施形態1のガスセンサ100においては、水素生成ポンプセル31は、大気中の酸素の汲み出す機能、及び、大気中の水蒸気を分解して、生じた酸素を汲み出す機能の2つの機能を有している。一方、実施形態3のガスセンサ300においては、酸素ポンプセル51により大気中の酸素を予め汲み出すように構成されている。つまり、酸素ポンプセル51が大気中の酸素の汲み出す機能を有し、水素生成ポンプセル31は、主に、大気中の水蒸気を分解して、生じた酸素を汲み出す機能を有する。その結果、実施形態3のガスセンサ300においては、実施形態1のガスセンサ100の場合と比較して、水素生成ポンプセル31に流れるべきポンプ電流 I_p2 が小さくなる。従って、水素生成ポンプセル31のポンプ能力により余裕があるため、水蒸気の分解能力をより高く維持することができる。その結果、基準ガス中の水素濃度が精度よく調整され得る。また、長期間の使用により、水素生成電極32が徐々に劣化した場合であっても、基準ガス中の水素濃度の精度が維持され得る。

[0122] [実施形態4]

実施形態4のガスセンサ400として、被測定ガス中の水素 H_2 濃度を測定

する起電力式のガスセンサの他の例を示す。図7は、実施形態4のガスセンサ400の概略構成の一例を示す、センサ素子401の長手方向の垂直断面模式図である。図7において、図1と同じものには同じ符号を付している。また、図8は、実施形態4のガスセンサ400における、制御装置490と、センサ素子401との電氣的な接続関係を示すブロック図である。

[0123] 基準ガス室42内の前記酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層3）上には、酸素基準電極35がさらに配設されていてよい。

[0124] センサ素子401において、基準ガス室42内の前記酸素イオン伝導性固体電解質層（酸素イオン伝導体層3）上であって、水素生成電極32よりも前記外部ガス拡散律速通路（大気拡散律速通路43）から遠い位置には、酸素基準電極35が配設されている。

[0125] すなわち、酸素基準電極35は、基準ガス室42内の、酸素イオン伝導体層3の上面であって、水素生成電極32よりもセンサ素子401（基体部102）の長手方向の一方の端部（先端部）に近い位置に配設されている。

[0126] 酸素基準電極35は、水素生成電極32及び外側電極33と同様に、多孔質サーメット電極（金属成分とセラミックス成分が混在した態様の電極）である。セラミックス成分としては、特に限定されないが、酸素イオン伝導体層3と同様に、酸素イオン伝導性の固体電解質を用いることが好ましい。例えば、セラミックス成分として、 ZrO_2 （安定化 ZrO_2 ）を用いることができる。

[0127] 酸素基準電極35は、水素生成電極32及び外側電極33と同様に、金属成分として、触媒活性を有する貴金属（例えばPt, Rh, Ir, Ru, Pdの少なくとも1つ）を含んでいるとよい。例えば、酸素基準電極35は、Ptと ZrO_2 との多孔質サーメット電極であってよい。

[0128] 水素基準電極23と、酸素基準電極35と、これらの電極の間に存在するプロトン伝導体層5、スペーサ層4及び酸素イオン伝導体層3とから、電気化学的センサセル、すなわち、基準ガス室内起電力センサセル61が構成されている。基準ガス室内起電力センサセル61における起電力V4を測定す

ることにより、基準ガス室４２内の水蒸気分圧（水蒸気濃度）が分かるようになっている。

[0129] 基準ガス室内起電力センサセル６１は、プロトン伝導性固体電解質（プロトン伝導体層５）と酸素イオン伝導性固体電解質（スペーサ層４及び酸素イオン伝導体層３）とが接合（接着）されている。また、プロトン伝導性固体電解質（プロトン伝導体層５）上の水素基準電極２３と、酸素イオン伝導性固体電解質（スペーサ層４及び酸素イオン伝導体層３）上の酸素基準電極３５とがいずれも基準ガス室４２内に存在している。つまり、プロトン伝導性固体電解質（プロトン伝導体層５）上の水素基準電極２３と、酸素イオン伝導性固体電解質（スペーサ層４及び酸素イオン伝導体層３）上の酸素基準電極３５とは、同じガス雰囲気に接している。特開２０２２－１１０５９６号公報を参照すれば、このような構成の基準ガス室内起電力センサセル６１においては、基準ガス室４２内の水蒸気分圧（水蒸気濃度）に応じた起電力が生じると考えられる。

[0130] 図８は、実施形態４のガスセンサ４００における、制御装置４９０と、センサ素子４０１の水素生成ポンプセル３１、基準ガス室内起電力センサセル６１、及び起電力検出センサセル２０との電氣的接続関係を示すブロック図である。図８において、図２と同じものには同じ符号を付している。制御装置４９０は、可変電源３４と、制御部４９１とを含む。制御部４９１は、基準ガス調整部４９２及び検出部９３を含む。

[0131] 制御部４９１は、センサ素子４０１の各センサセル２０、６１における起電力（ V_1 、 V_4 ）を取得するように構成されている。水素生成ポンプセル３１におけるポンプ電流 I_p2 をさらに取得するように構成されていてもよい。また、制御部４９１は、可変電源３４に制御信号を出力するように構成されている。

[0132] ガスセンサ４００において、基準ガス調整部４９２は、基準ガス室内起電力センサセル６１における水素基準電極２３と酸素基準電極３５との間の起電力 V_4 に基づいて水素生成ポンプセル３１を動作させるように構成されて

いてよい。

[0133] より具体的には、ガスセンサ400において、基準ガス調整部492は、基準ガス室内起電力センサセル61における水素基準電極23と酸素基準電極35との間の起電力 V_4 が所定の値（設定値 V_{4_SET} と称する）となるように、水素生成ポンプセル31における可変電源34のポンプ電圧 V_{p2} をフィードバック制御する。水素生成ポンプセル31にポンプ電圧 V_{p2} を印加して、基準ガス室42内に導入された外部ガス中の水蒸気 H_2O を水素生成電極32において分解して（ $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ ）水素 H_2 と酸素 O_2 とを発生させ、発生した酸素 O_2 及び基準ガス室42内に導入された前記外部ガス中に元々存在していた酸素 O_2 を基準ガス室42内から汲み出すことにより、基準ガス室42内の水素濃度を調整する。設定値 V_{4_SET} は、例えば、水素生成電極32において基準ガス室42内に導入された外部ガス中の水蒸気 H_2O が実質的に全て分解される値として設定することができる。このように設定値 V_{4_SET} を設定することにより、より精度よく水蒸気 H_2O を分解することができるため、より精度よく基準ガス室42内の水素濃度を調整することができる。設定値 V_{4_SET} の値は、ガスセンサ400の使用目的やセンサ素子401の構成等により異なり得るが、例えば、500mV～1500mV程度であってよい。

[0134] また、ガスセンサ400においても、検出部93は、起電力検出センサセル20における検出電極22と水素基準電極23との間の起電力 V_1 と基準ガス室42内の基準ガス中の水素濃度とに基づいて、被測定ガス中の測定対象ガス（本実施形態においては、水素）を検出するように構成されていてもよい。基準ガス室42内の水素濃度が変動した場合であっても、さらに高精度に被測定ガス中の水素濃度を検出し得る。

[0135] 例えば、検出部93は、大気中の水蒸気濃度を取得し、基準ガス室内起電力センサセル61における起電力 V_4 から基準ガス室42内の残存水蒸気濃度（残存水蒸気量）を算出し、取得した大気中の水蒸気濃度と算出した基準ガス室42内の残存水蒸気濃度との差分から、基準ガス室42内において分

解された水蒸気量（分解水蒸気量）を算出してもよい。分解水蒸気量と発生水素量とは対応するので、検出部 93 は、分解水蒸気量に基づいて、基準ガス室 42 内の基準ガス中の H_2 濃度を算出してもよい。大気中の水蒸気濃度としては、例えば、ガスセンサとは別の温度湿度計等により測定した値を用いることができる。

[0136] 検出部 93 は、算出された基準ガス中の H_2 濃度を考慮して、起電力検出センサセル 20 における検出電極 22 と水素基準電極 23 との間の起電力 V_1 に基づいて、被測定ガス中の水素濃度を算出してもよい。例えば、上述の起電力 V_1 と被測定ガス中の H_2 濃度との換算パラメータ（起電力－ H_2 濃度換算パラメータ）として、起電力 V_1 と基準ガス中の H_2 濃度と被測定ガス中の H_2 濃度との対応を示すマップを予め記憶しておいてもよい。

[0137] 上記のセンサ素子 401 において、酸素基準電極 35 は、基準ガス室 42 内の酸素イオン伝導体層 3 上であって、水素生成電極 32 よりも大気拡散律速通路 43 から遠い位置に配設されている。すなわち、基準ガス室 42 内の酸素イオン伝導体層 3 上において、センサ素子 401 の長手方向の先端部に近い位置から、酸素基準電極 35 と水素生成電極 32 とがこの順に直列に配置されている。しかしながら、酸素基準電極 35 の位置はこれに限られない。

[0138] 酸素基準電極 35 は、基準ガス室 42 内の酸素イオン伝導体層 3 上に配設されていればよい。酸素基準電極 35 は、水素生成電極 32 よりも大気拡散律速通路 43 に近い位置に配設されていてもよい。すなわち、基準ガス室 42 内の酸素イオン伝導体層 3 上において、センサ素子 401 の長手方向の先端部に近い位置から、水素生成電極 32 と酸素基準電極 35 とがこの順に直列に配置されていてもよい。あるいは、センサ素子 401 の長手方向に、酸素基準電極 35 と水素生成電極 32 とが並列に配置されていてもよい。

[0139] 上記のセンサ素子 401 において酸素基準電極 35 と水素生成電極 32 とは別個の電極として配設されているが、酸素基準電極 35 と水素生成電極 32 とが一体の電極として配設されていてもよい。すなわち、前記一体の電極

が酸素基準電極 3 5 と水素生成電極 3 2 とを兼ねていてもよい。この場合には、前記一体の電極と外側電極 3 3 と酸素イオン伝導体層 3 とが水素生成ポンプセル 3 1 を構成し、前記一体の電極と水素基準電極 2 3 と酸素イオン伝導体層 3 とスペーサ層 4 とプロトン伝導体層 5 とが基準ガス室内起電力センサセル 6 1 を構成すればよい。

[0140] 上述の特開 2 0 2 2 - 1 1 0 5 9 6 号公報を参照すれば、基準ガス室内起電力センサセル 6 1 において、基準ガス室 4 2 内の水蒸気濃度に応じた起電力 V_4 を検出するためには、プロトン伝導性固体電解質と酸素イオン伝導性固体電解質とが接合（接着）されていることを要する。プロトン伝導体層 5 と酸素イオン伝導体層 3 との間に存在するスペーサ層 4 は、センサ素子 4 0 1 のように酸素イオン伝導性固体電解質層であってもよい。この場合は、プロトン伝導体層 5 の下面とスペーサ層 4 の上面との間で、プロトン伝導性固体電解質と酸素イオン伝導性固体電解質とが接合（接着）されていることになる。あるいは、スペーサ層 4 は、プロトン伝導性固体電解質層であってもよい。この場合は、スペーサ層 4 の下面と酸素イオン伝導体層 3 の上面との間で、プロトン伝導性固体電解質と酸素イオン伝導性固体電解質とが接合（接着）されていることになる。また、スペーサ層 4 の内部にプロトン伝導性固体電解質と酸素イオン伝導性固体電解質との接合面（接着面）が存在していてもよい。また、スペーサ層 4 の全体がプロトン伝導性固体電解質及び／又は酸素イオン伝導性固体電解質でなくてもよい。スペーサ層 4 の少なくとも一部によって、プロトン伝導性固体電解質と酸素イオン伝導性固体電解質とが接合（接着）された状態となっていればよい。

[0141] 上記に、本発明の実施形態の例として、実施形態 1 ～ 4 を示したが、本発明はこれらの形態に限られない。本発明には、被測定ガス中の水素ガス及び水素原子を含むガス（アンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等）をより高精度に測定することができるガスセンサを提供するという本発明の目的を達成する範囲であれば、種々の形態のセンサ素子や制御装置の構成を含むガスセンサが含まれ得る。

- [0142] 上述の実施形態 1 ～ 4 においては、被測定ガス中の水素濃度を測定するガスセンサの例を示したが、測定対象ガスは水素に限られない。測定対象ガスとしては、水素 H_2 の他に、アンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等の水素原子を含むガスが挙げられる。炭化水素 HC としては、メタン等のアルカン（例えば、メタン CH_4 、エタン C_2H_6 、プロパン C_3H_8 、ブタン C_4H_{10} ）、エチレン等のアルケン（例えば、エチレン C_2H_4 、プロピレン C_3H_6 、ブチレン C_4H_8 ）が挙げられる。つまり、被測定ガス中の水素ガス及び水素原子を含むガス（アンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等）を測定することができる。
- [0143] 水素原子を含むガス（アンモニア NH_3 、水蒸気 H_2O 、炭化水素 HC 等）を測定する場合には、例えば、図 3 に示したセンサ素子 201 を用いることができる。水素原子を含むガスとして、例えばアンモニア NH_3 を測定する場合には、検出電極 22 は、被測定ガス拡散律速通路 11 を通じて被測定ガス空所 12 内に導入された被測定ガス中のアンモニア NH_3 を分解する触媒としても機能する。
- [0144] 電流検出ポンプセル 21 の検出電極 22 と水素基準電極 23 との間に所定の電圧（ポンプ電圧 V_{p1} ）を印加して、検出電極 22 において被測定ガス空所 12 内に導入された被測定ガス中のアンモニア NH_3 を分解させて、分解により生じた水素を、電流検出ポンプセル 21 により被測定ガス空所 12 内から汲み出すとよい。その際に流れるポンプ電流 I_{p1} を検出することによりアンモニア NH_3 を測定してよい。
- [0145] ポンプ電圧 V_{p1} は、例えば、被測定ガス空所 12 内に導入された被測定ガス中のアンモニア NH_3 が実質的に全て分解されるような値とするとよい。この場合、電流検出ポンプセル 21 に流れるポンプ電流 I_{p1} は、被測定ガス中のアンモニア NH_3 の濃度に応じた電流値となる。従って、ポンプ電流 I_{p1} に基づいて、被測定ガス中のアンモニア NH_3 の濃度を検出することができる。アンモニア NH_3 以外の水素原子を含むガス（例えば、水蒸気 H_2O 、メタン CH_4 等のアルカン、エチレン C_2H_4 等のアルケン）についても同様に

して、濃度を検出することができる。水素原子を含むガスを測定する場合には、ポンプ電圧 V_p1 の値は、対象とするガス種、ガスセンサ200の使用目的やセンサ素子201の構成等により異なり得るが、例えば、800mV～1200mV程度であってよい。

[0146] 上述の実施形態1～4においては、検出電極22は、プロトン伝導体層5の上面の水素基準電極23と対応する領域に配設されているが、これに限られない。検出電極22は、プロトン伝導体層5上に、被測定ガスに接するように配設されていればよい。例えば、検出電極22は、プロトン伝導体層5の上面の、センサ素子長手方向に水素基準電極23とは異なる位置に配設されていてもよい。また、例えば、検出電極22は、酸素排出空間41内のプロトン伝導体層5の下面に配設されていてもよい。また、あるいは、プロトン伝導体層5の側面又は先端面に配設されていてもよい。

[0147] 上述の酸素ポンプセル51を含む実施形態3のガスセンサ300、及び基準ガス室内起電力センサセル61を含む実施形態4のガスセンサ400は、いずれも起電力式のガスセンサの例であった。起電力式のガスセンサにおいて、酸素ポンプセル51及び基準ガス室内起電力センサセル61の両方を用いてもよい。また、限界電流式のガスセンサにおいて、酸素ポンプセル51及び／又は基準ガス室内起電力センサセル61を用いてもよい。

[0148] 上述の実施形態1～4においては、プロトン伝導体層5と酸素イオン伝導体層3とはいずれも、センサ素子長手方向の全長に延びる層であるが、センサ素子の層構成はこれに限られない。例えば、プロトン伝導体層及び／又は酸素イオン伝導体層が、センサ素子全長のうち的一部分であって各電極を配設すべき部分に存在するようにしてもよい。図9は、実施形態5のガスセンサ500の概略構成の一例を示す、センサ素子501の長手方向の垂直断面模式図である。実施形態5のガスセンサ500は、実施形態4のガスセンサ400に対して、センサ素子の層構成が異なる変形例である。図9において、図7と同じものには同じ符号を付している。

[0149] センサ素子501において、基体部502は、第1基板層1、第2基板層

2、酸素イオン伝導体層3、スペーサ層4、プロトン伝導体層505、及び第2酸素イオン伝導体層506の6つの層が、図面視で下側からこの順に積層された構造を有する。第1基板層1、第2基板層2、酸素イオン伝導体層3、スペーサ層4、及び第2酸素イオン伝導体層506は、基体部502の長手方向の全長に延びる層である。一方、プロトン伝導体層505は、第2酸素イオン伝導体層506の下面とスペーサ層4の上面との間であって、センサ素子501の長手方向の先端部から基準ガス室42内のほぼ全面までの位置に存在している。第2酸素イオン伝導体層506は、酸素イオン伝導体層3と同様に、酸素イオン伝導体からなる層である。プロトン伝導体層505、及び第2酸素イオン伝導体層506は、いずれも緻密な気密のものである。

[0150] センサ素子501において、基準ガス室42内の、プロトン伝導体層505上（プロトン伝導体層505の下面）には、水素基準電極523が配設されている。酸素排出空間41内の、プロトン伝導体層505上（プロトン伝導体層505の下面）には、検出電極522が配設されている。酸素排出空間41は、上述のとおり、被測定ガスで満たされている。検出電極522と、水素基準電極523と、これらの電極に接するプロトン伝導体層505とから、電気化学的センサセル、すなわち、起電力検出センサセル520が構成されている。起電力検出センサセル520における起電力V1を測定することにより、検出電極522周辺の被測定ガス中の水素分圧（水素濃度）が分かるようになっている。

[0151] 水素基準電極523と、酸素基準電極35と、これらの電極の間に存在するプロトン伝導体層505、スペーサ層4及び酸素イオン伝導体層3とから、電気化学的センサセル、すなわち、基準ガス室内起電力センサセル561が構成されている。基準ガス室内起電力センサセル561における起電力V4を測定することにより、基準ガス室42内の水蒸気分圧（水蒸気濃度）が分かるようになっている。

[0152] 実施形態5のガスセンサ500は、実施形態4のガスセンサ400と同様

にして、被測定ガス中の水素を測定することができる。実施形態5のガスセンサ500においては、プロトン伝導体層505は、他の層と比較して、センサ素子501の長手方向の長さが短く、且つ、厚みが薄い。センサ素子501を製造する際には、第1基板層1、第2基板層2、酸素イオン伝導体層3、スペーサ層4、及び第2酸素イオン伝導体層506となるべき層として、例えば、テープ成形により作製したセラミックスグリーンシートを用いることができる。プロトン伝導体層505は、他の層と同様にテープ成形により作製したセラミックスグリーンシートを用いてもよいし、第2酸素イオン伝導体層506となるべき層上にスクリーン印刷等の他の手法により形成してもよい。プロトン伝導体層505を他の手法により成形すれば、テープ成形により準備すべき層の種類を減らすことができる。また、プロトン伝導体の使用量も削減できる等、生産性に好影響を及ぼし得る。

[0153] センサ素子501においては、酸素イオン伝導体をベースとして、検出電極522及び水素基準電極523を配設すべき部分にプロトン伝導体を配置しているが、これに限られない。逆に、プロトン伝導体をベースとして、水素生成電極32、外側電極33及び酸素基準電極35を配設すべき部分に酸素イオン伝導体を配置してもよい。あるいは、アルミナ等の絶縁体をベースとして、各電極を配設すべき部分にプロトン伝導体及び酸素イオン伝導体を配置してもよい。実施形態5のガスセンサ500は、実施形態4のガスセンサ400と対応している構成であるが、実施形態1～3の場合にも、同様に、プロトン伝導体層及び／又は酸素イオン伝導体層が、センサ素子全長のうちの一部分であって各電極を配設すべき部分に存在するようにしてもよい。

[0154] また、本発明は、以下のガス調整装置を含む。

[0155] プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層により少なくとも一部が囲まれ、且つ、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入されるガス室を含み、

前記ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体

電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

前記ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記水素生成ポンプセルを動作させて、前記ガス室内の水素濃度を調整するガス調整部とを含むガス調整装置。ここで、前記ガス調整部は、前記水素生成ポンプセルの前記水素生成電極と前記外側電極との間に所定の電圧を印加して、前記ガス室内に導入された外部ガス中の水蒸気を前記水素生成電極において分解して水素と酸素とを発生させ、発生した酸素及び前記外部ガス中に含まれていた酸素を前記ガス室内から汲み出すことにより、前記ガス室内の水素濃度を調整し、前記水素基準電極に水素濃度が調整されたガスを供給してよい。

[0156] 前記ガス調整装置は、図1及び図2にその構成が現れている。図1における基準ガス室42が、前記ガス調整装置におけるガス室に相当し、図2における基準ガス調整部92が、前記ガス調整装置におけるガス調整部に相当する。前記ガス調整装置における各構成要素及びそれらの機能については、上述の実施形態1において説明したとおりである。

符号の説明

- [0157] 1 第1基板層
2 第2基板層
3 酸素イオン伝導体層
4 スペース層
5、505 プロトン伝導体層
506 第2酸素イオン伝導体層
6 第2スペース層
7 天井層
10 ガス導入口
11 被測定ガス拡散律速通路

- 1 2 被測定ガス空所
- 2 0、5 2 0 起電力検出センサセル
- 2 1 電流検出ポンプセル
- 2 2 検出電極
- 2 3 水素基準電極
- 2 4 (電流検出ポンプセルの) 可変電源
- 3 1 水素生成ポンプセル
- 3 2 水素生成電極
- 3 3 外側電極
- 3 4 (水素生成ポンプセルの) 可変電源
- 3 5 酸素基準電極
- 4 0 大気導入空間
- 4 1 酸素排出空間
- 4 2 基準ガス室
- 4 3 大気拡散律速通路
- 4 4 予備処理室
- 4 5 予備処理用拡散律速通路
- 5 1 酸素ポンプセル
- 5 2 酸素ポンプ電極
- 5 4 (酸素ポンプセルの) 可変電源
- 6 1、5 6 1 基準ガス室内起電力センサセル
- 7 2 ヒータ
- 9 0、2 9 0、3 9 0、4 9 0 制御装置
- 9 1、2 9 1、3 9 1、4 9 1 制御部
- 9 2、3 9 2、4 9 2 基準ガス調整部
- 9 3、2 9 3 検出部
- 1 0 0、2 0 0、3 0 0、4 0 0、5 0 0 ガスセンサ
- 1 0 1、2 0 1、3 0 1、4 0 1、5 0 1 センサ素子

102、202、302、502 基体部

請求の範囲

- [請求項1] センサ素子と、前記センサ素子を制御する制御装置とを含み、被測定ガス中の測定対象ガスを検出するガスセンサであって、
- 前記センサ素子は、
- プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層を含む、長尺板状の基体部と、
- 前記基体部の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層の間に形成され、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入される基準ガス室と、
- 前記基準ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、
- 前記基準ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記基準ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、
- 前記プロトン伝導性固体電解質層上に、被測定ガスに接するように配設された検出電極と、
- を含み、
- 前記制御装置は、
- 前記水素生成ポンプセルを動作させて、基準ガス室内の水素濃度を調整する基準ガス調整部と、
- 被測定ガス中の測定対象ガスを検出する検出部とを含む、ガスセンサ。

- [請求項2] 前記基準ガス調整部は、前記水素生成ポンプセルの前記水素生成電極と前記外側電極との間に所定の電圧を印加して、前記基準ガス室内に導入された外部ガス中の水蒸気を前記水素生成電極において分解して水素と酸素とを発生させ、発生した酸素及び前記外部ガス中に含まれていた酸素を前記基準ガス室内から汲み出すことにより、前記基準

ガス室内の基準ガス中の水素濃度を調整する、請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項3] 前記検出部は、前記検出電極と前記水素基準電極との間の起電力に基づいて、被測定ガス中の測定対象ガスを検出する、請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項4] 前記センサ素子は、さらに、
前記基体部の内部に形成され、被測定ガス拡散律速通路を介して被測定ガスが導入される被測定ガス空所を含み、
前記検出電極は前記被測定ガス空所内に存在しており、
前記検出部は、前記検出電極と前記水素基準電極との間に流れる電流に基づいて、被測定ガス中の測定対象ガスを検出する、請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項5] 前記センサ素子は、
前記基体部の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層との間に形成され、前記基準ガス室と前記外部ガス拡散律速通路を介して隣接し、予備処理用拡散律速通路を介して外部ガスが導入される予備処理室と、
前記予備処理室内の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された酸素ポンプ電極、及び、前記基準ガス室内及び前記予備処理室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記酸素ポンプ電極と対応している外側電極を含む酸素ポンプセルを含み、
前記基準ガス調整部は、前記酸素ポンプセルを動作させて、前記予備処理室内に導入された外部ガス中の酸素を汲み出し、且つ、前記水素生成ポンプセルを動作させて、前記予備処理室で酸素が汲み出されて前記基準ガス室内に導入された前記外部ガス中の水蒸気を分解して水素と酸素とを発生させ、発生した酸素及び前記外部ガス中に含まれていた酸素を前記基準ガス室内から汲み出すことにより、前記基準ガ

ス室内の水素濃度を調整する、請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項6]

前記センサ素子は、

前記基準ガス室内の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された酸素基準電極をさらに含み、

前記基準ガス調整部は、前記水素基準電極と前記酸素基準電極との間の起電力に基づいて前記水素生成ポンプセルを動作させる、請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項7]

前記水素生成ポンプセルの前記外側電極は、被測定ガスに接するように配設されている、請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項8]

前記測定対象ガスは、水素、アンモニア、水蒸気、又はメタンである、請求項 1 に記載のガスセンサ。

[請求項9]

プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層を含む、長尺板状の基体部と、

前記基体部の内部の前記プロトン伝導性固体電解質層及び前記酸素イオン伝導性固体電解質層の間に形成され、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入される基準ガス室と、

前記基準ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記基準ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記基準ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

前記プロトン伝導性固体電解質層上に、被測定ガスに接するように配設された検出電極と、

を含む、被測定ガス中の測定対象ガスを検出するセンサ素子。

[請求項10]

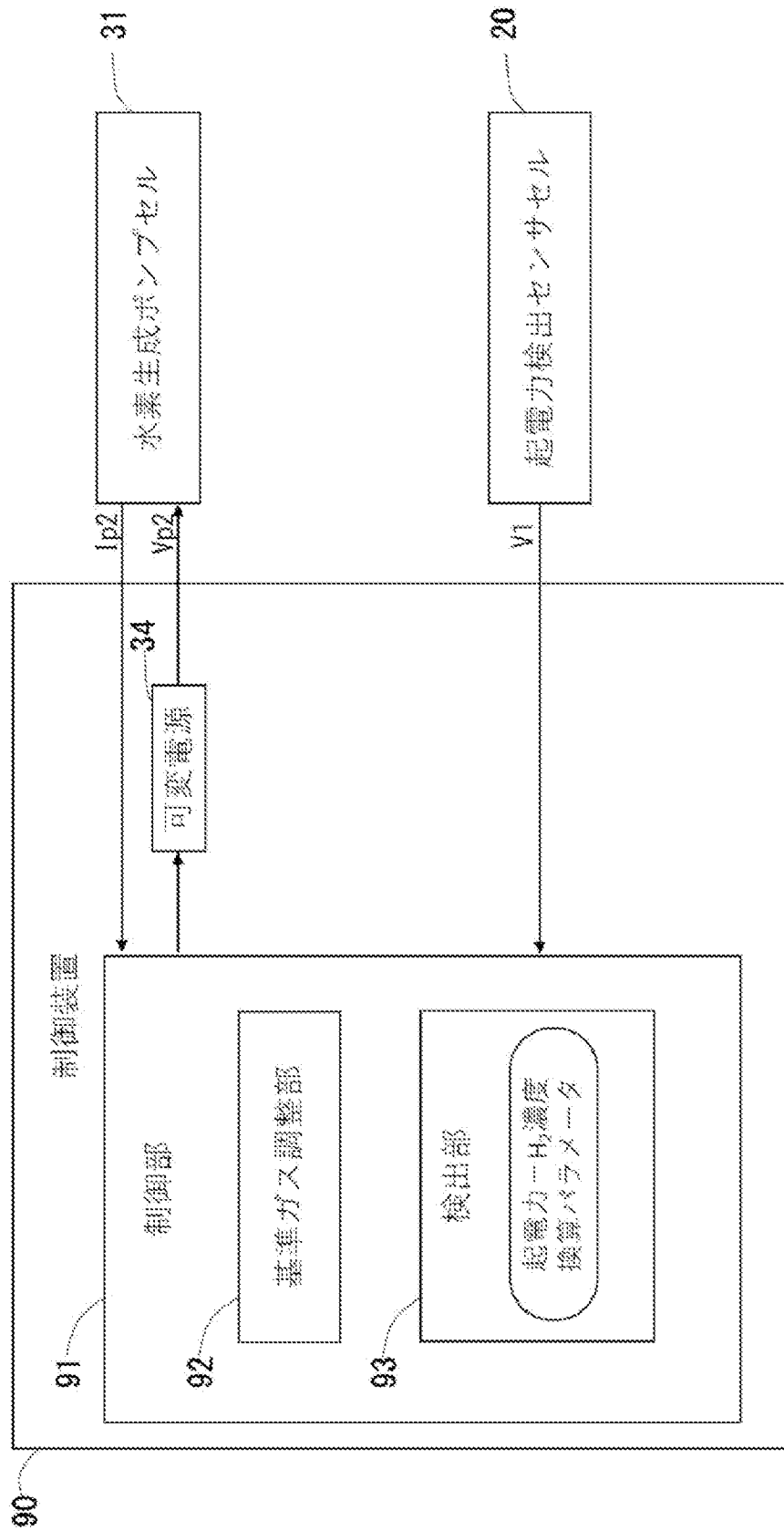
プロトン伝導性固体電解質層及び酸素イオン伝導性固体電解質層により少なくとも一部が囲まれ、且つ、外部ガス拡散律速通路を介して外部ガスが導入されるガス室を含み、

前記ガス室内の、前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設された水素生成電極、及び、前記ガス室内とは異なる位置の前記酸素イオン伝導性固体電解質層上に配設され、前記水素生成電極と対応している外側電極を含む水素生成ポンプセルと、

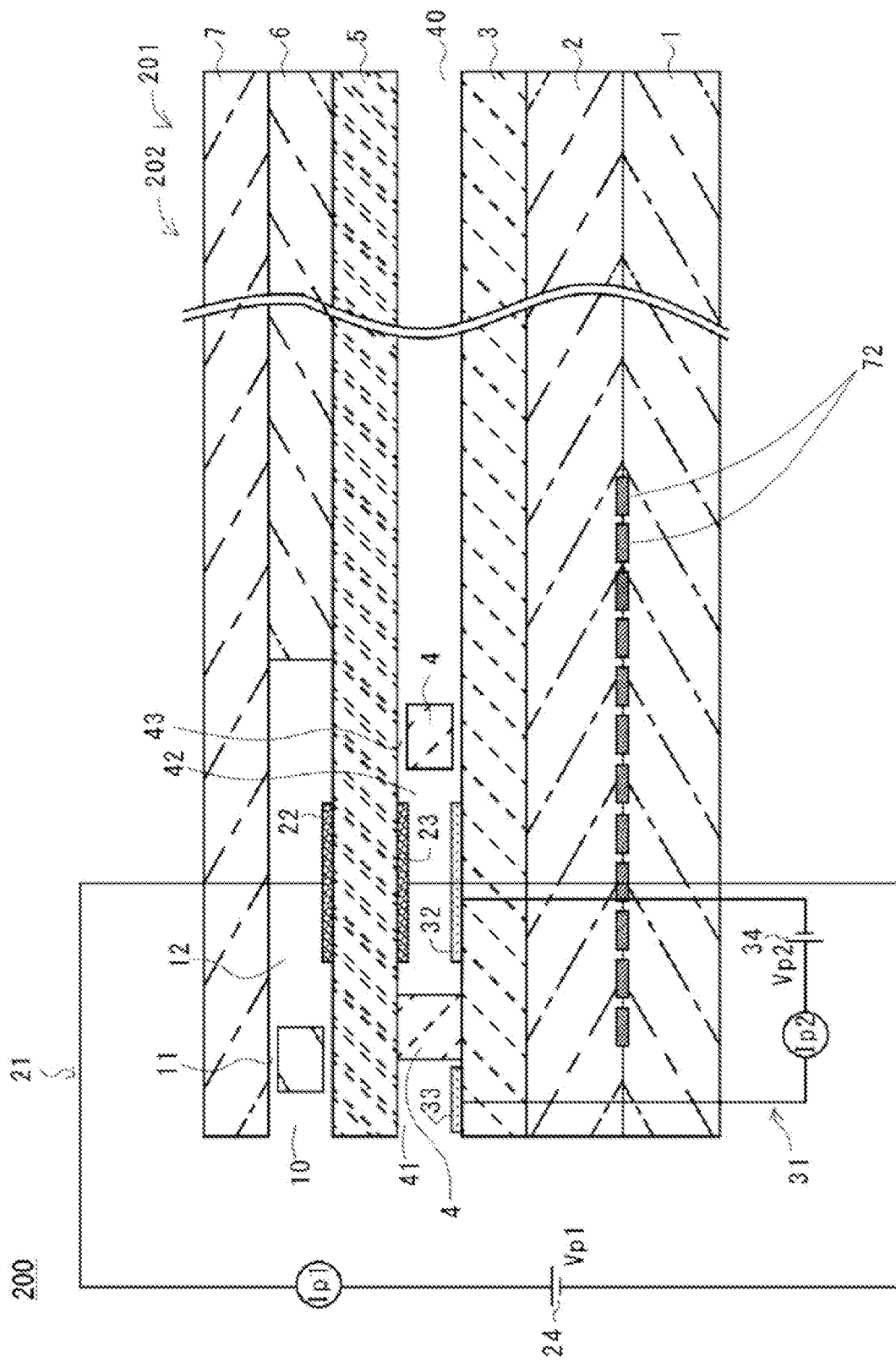
前記ガス室内の、前記プロトン伝導性固体電解質層上に配設された水素基準電極と、

前記水素生成ポンプセルを動作させて、前記ガス室内の水素濃度を調整するガス調整部と、
を含むガス調整装置。

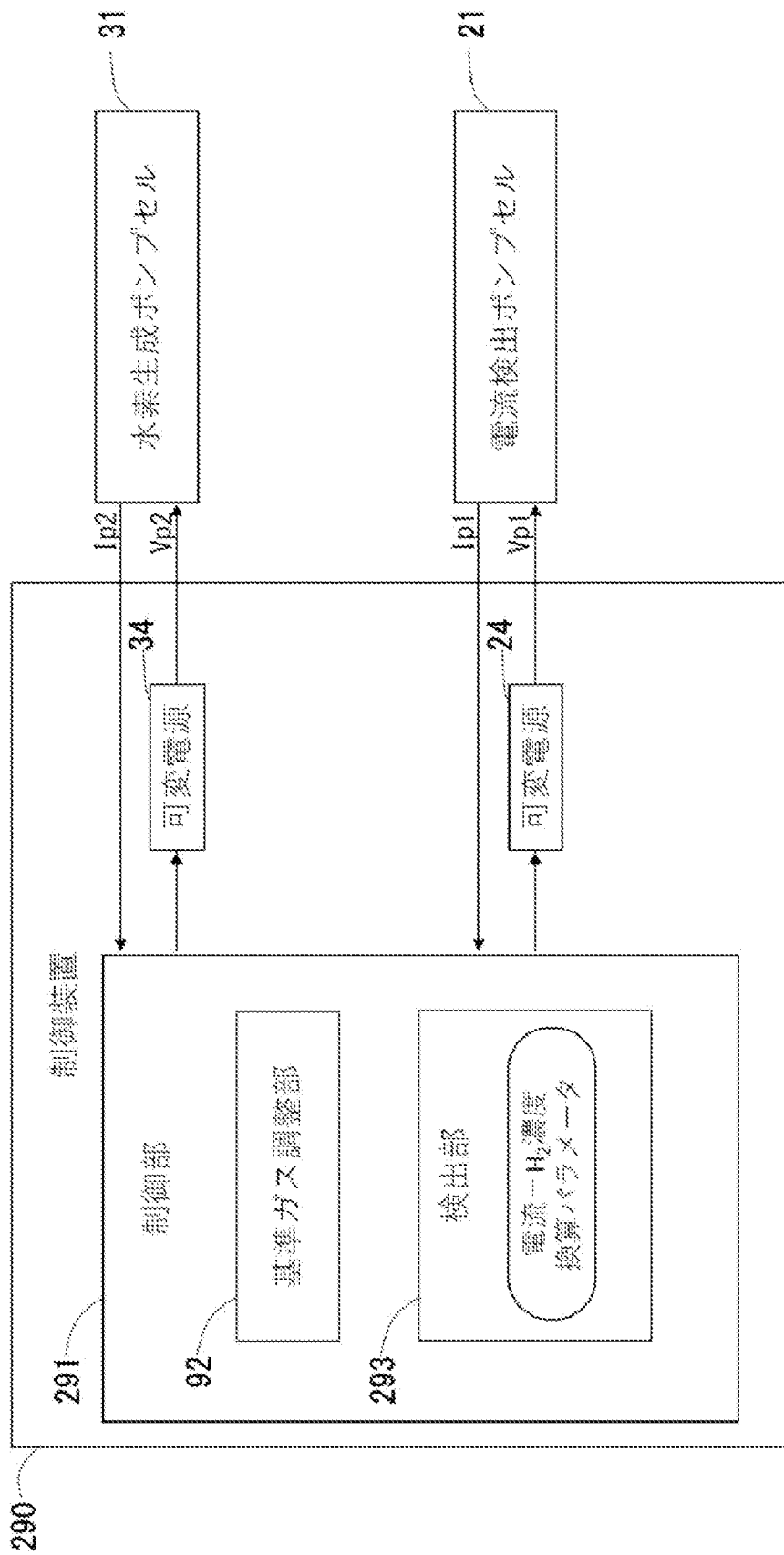
[図2]



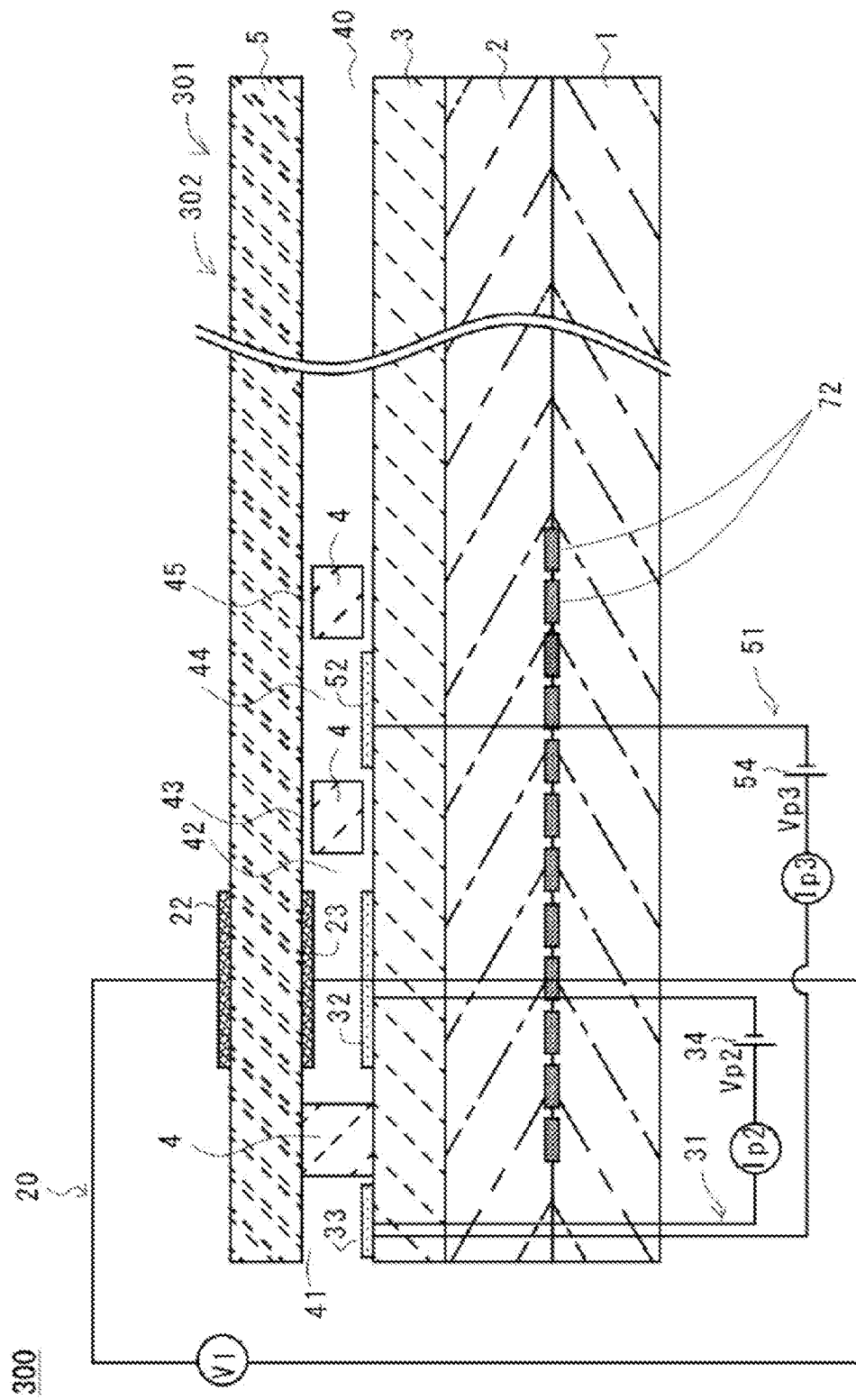
[図3]



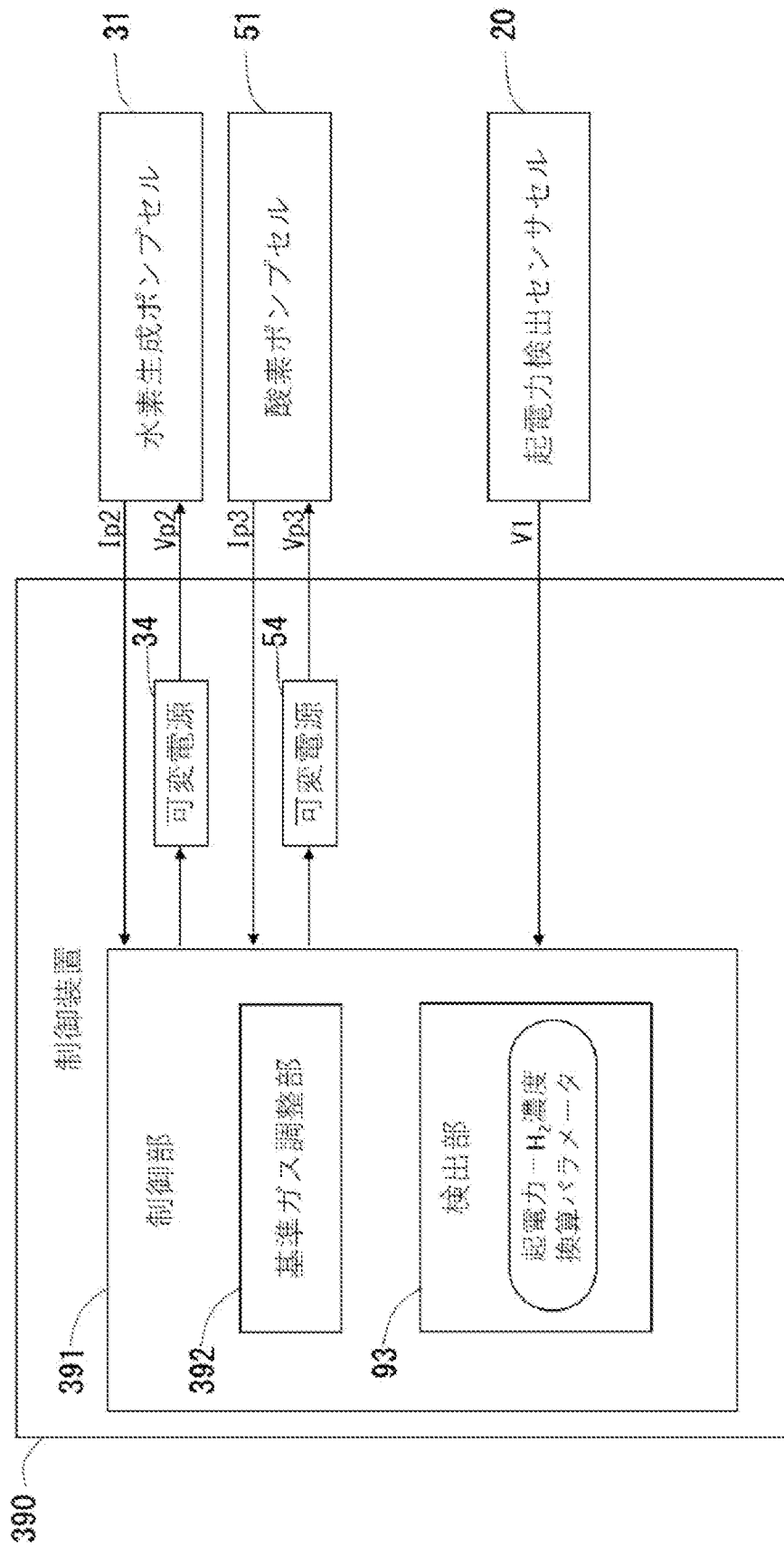
[図4]



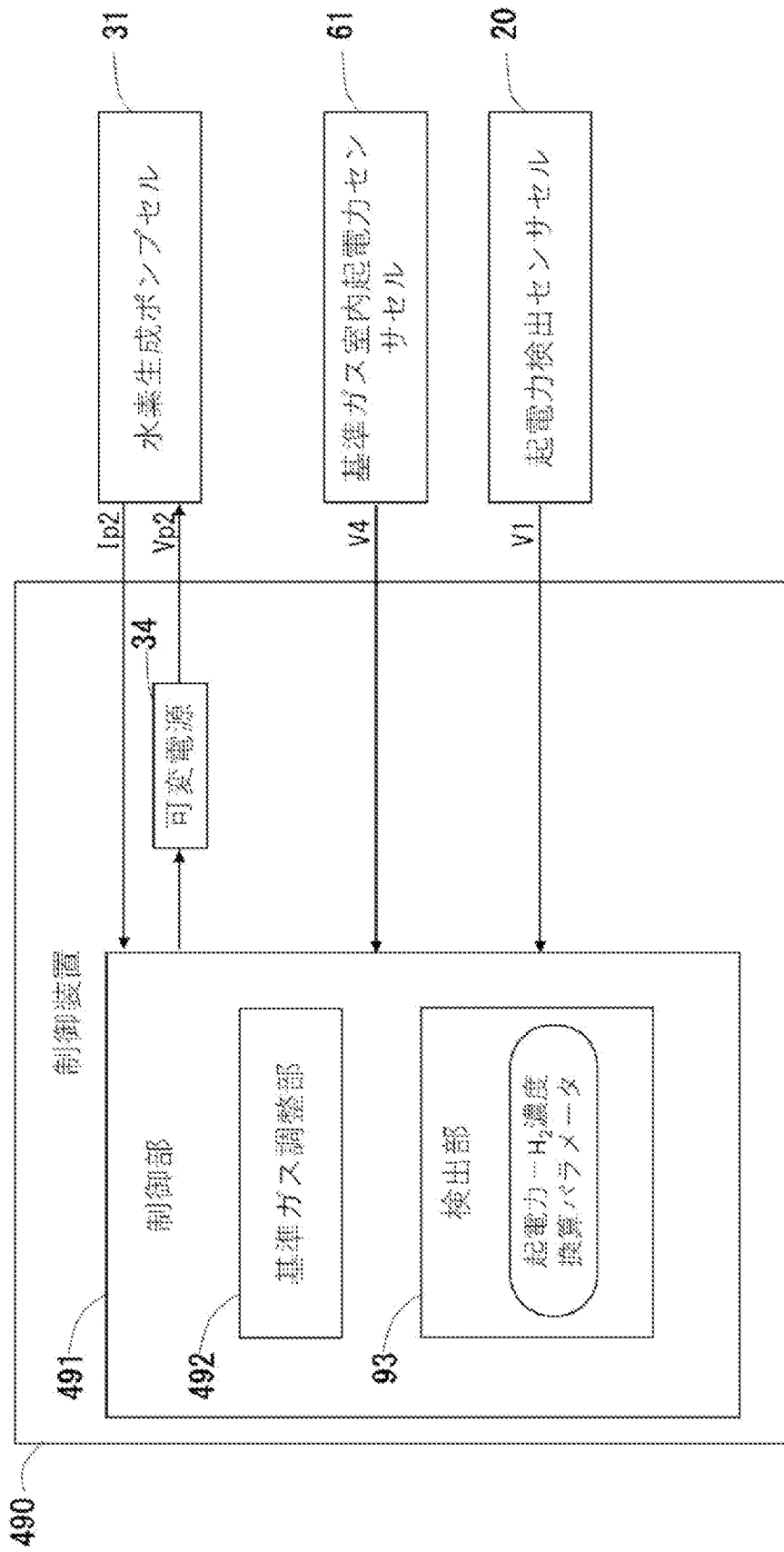
[図5]



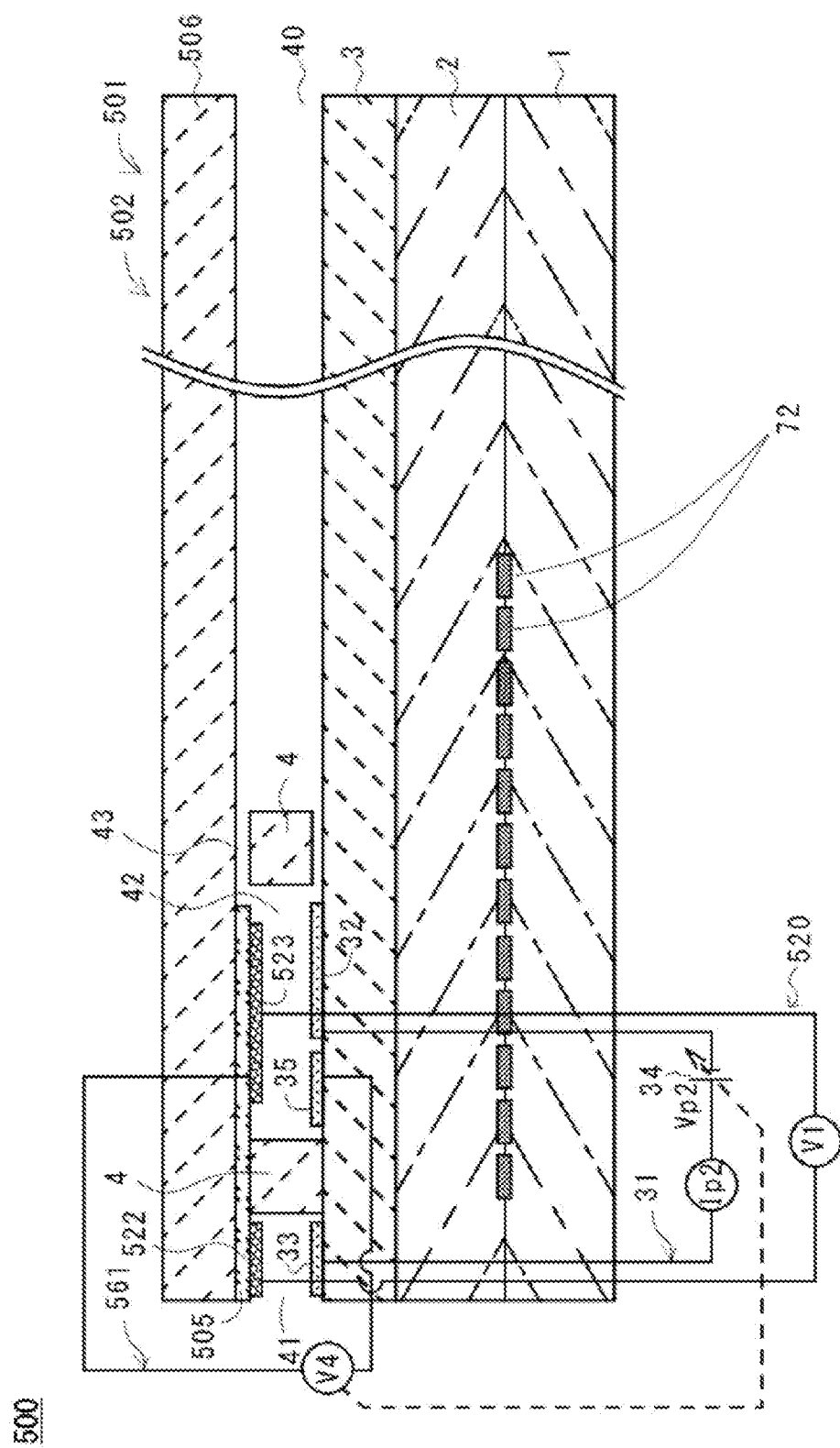
[図6]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 27/416 (2006.01)i; G01N 27/409 (2006.01)i FI: G01N27/416 311G; G01N27/416 311H; G01N27/416 311Z; G01N27/416 311J; G01N27/409 100 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; G01N27/409 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2003-302371 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 24 October 2003 (2003-10-24) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2003-287518 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 10 October 2003 (2003-10-10) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2018-132368 A (SOKEN INC.) 23 August 2018 (2018-08-23) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2004-53579 A (DENSO CORPORATION) 19 February 2004 (2004-02-19) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2004-170147 A (RIKEN CORP.) 17 June 2004 (2004-06-17) entire text, all drawings	1-10
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 15 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 2024
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/JP2024/001720

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-302371	A	24 October 2003	(Family: none)	
JP	2003-287518	A	10 October 2003	(Family: none)	
JP	2018-132368	A	23 August 2018	(Family: none)	
JP	2004-53579	A	19 February 2004	US 2003/0221975 A1 entire text, all drawings DE 10324408 A	
JP	2004-170147	A	17 June 2004	(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; G01N 27/409(2006.01)i
FI: G01N27/416 311G; G01N27/416 311H; G01N27/416 311Z; G01N27/416 311J; G01N27/409 100

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; G01N27/409

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報1994 - 2024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 2003-302371 A（日産自動車株式会社）24.10.2003（2003 - 10 - 24） 全文, 全図	1-10
A	JP 2003-287518 A（日産自動車株式会社）10.10.2003（2003 - 10 - 10） 全文, 全図	1-10
A	JP 2018-132368 A（株式会社SOKEN）23.08.2018（2018 - 08 - 23） 全文, 全図	1-10
A	JP 2004-53579 A（株式会社デンソー）19.02.2004（2004 - 02 - 19） 全文, 全図	1-10
A	JP 2004-170147 A（株式会社リケン）17.06.2004（2004 - 06 - 17） 全文, 全図	1-10

☐ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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
15. 03. 2024

国際調査報告の発送日
02. 04. 2024

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

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/001720

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-302371	A	24.10.2003	(ファミリーなし)	
JP	2003-287518	A	10.10.2003	(ファミリーなし)	
JP	2018-132368	A	23.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2004-53579	A	19.02.2004	US 2003/0221975 A1	
				全文, 全図	
				DE 10324408 A	
JP	2004-170147	A	17.06.2004	(ファミリーなし)	