

(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8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157772 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/JP2024/000357

(22) 国際出願日: 2024年1月11日(11.01.2024)

(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 2023-010154 2023年1月26日(26.01.2023) 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: 岩井 志帆(IWAI Shiho); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 関谷 高幸(SEKIYA Takayuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 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).

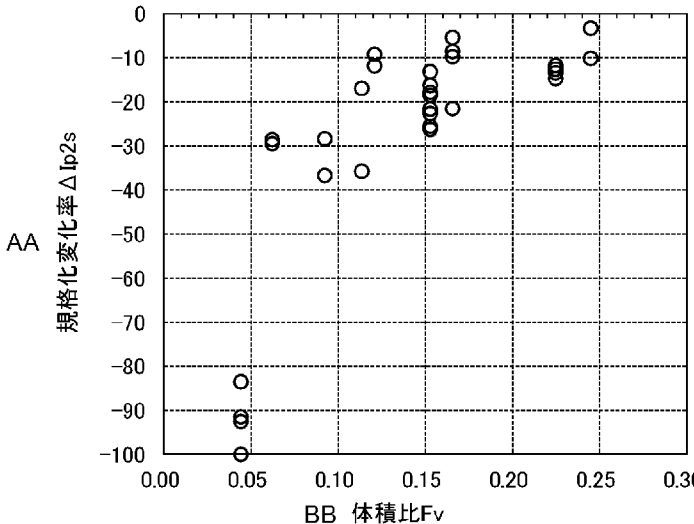
(74) 代理人: 弁理士法人アイテック国際特許事務所(ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (JP).

(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,

(54) Title: SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: センサ素子及びガスセンサ

[図4]



AA Normalized change rate
BB Volume ratio

(57) Abstract: A sensor element 101 comprises: a body 102 having an oxygen-ion conductive solid electrolyte layer and having therein a measurement-target gas flow passage for introducing and distributing a measurement-target gas; a main pump cell 21 having an inner pump electrode 22 disposed in a first internal void 20 of the measurement-target gas flow passage; and a measurement pump cell 41 having a measurement electrode 44 disposed in a third internal void 61 downstream of the first internal void 20 of the measurement-target gas flow passage. The sensor element 101 satisfies $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ when the volume of the measurement electrode 44 is denoted by V_e [mm³], the

[続葉有]



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, 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))

volume of the third internal void 61 is denoted by V_r [mm³], and the volume ratio is denoted by $F_v = V_e / (V_r - V_e)$.

(57) 要約: センサ素子 101 は、酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し被測定ガスを導入して流通させる被測定ガス流通部が内部に設けられた素子本体 102 と、被測定ガス流通部のうちの第 1 内部空所 20 に配設された内側ポンプ電極 22 を有する主ポンプセル 21 と、被測定ガス流通部のうちの第 1 内部空所 20 よりも下流の第 3 内部空所 61 に配設された測定電極 44 を有する測定用ポンプセル 41 と、を備える。センサ素子 101 は、測定電極 44 の体積を V_e [mm³] とし、第 3 内部空所 61 の体積を V_r [mm³] とし、体積比を $F_v = V_e / (V_r - V_e)$ としたときに、 $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ を満たす。

明 細 書

発明の名称： センサ素子及びガスセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、センサ素子及び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 などの特定ガスの濃度を検出するガスセンサが知られている。例えば、特許文献1には、酸素イオン伝導性の固体電解質層を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と、被測定ガス流通部のうちの酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する調整用ポンプセルと、被測定ガス流通部のうち酸素濃度調整室よりも下流の測定室に配設された測定電極を有し測定電極の周囲の酸素の汲み出しを行う測定用ポンプセルと、被測定ガス中の特定ガス濃度の検出の基準となる基準ガスと接触するように素子本体の内部に配設された基準電極と、を有するセンサ素子を備えたガスセンサが記載されている。このガスセンサで NO_x の濃度を検出する場合、まず、調整用ポンプセルによって酸素濃度調整室の被測定ガスの酸素濃度が調整される。続いて、酸素濃度が調整された後の被測定ガス中の NO_x が測定室で還元される。そして、基準電極と測定電極との間の測定用電圧が通常時目標値になるように測定用ポンプセルを制御して測定室の酸素を汲み出し、このときに測定用ポンプセルに流れるポンプ電流 I_{p2} に基づいて、被測定ガス中の NO_x の濃度が検出される。また、特許文献1には、センサ素子の起動時に、測定用電圧が通常時目標値よりも高い起動時目標値になるように測定用ポンプセルを制御して測定室の酸素を汲み出す起動時測定用ポンプ制御処理を行うことが記載されている。起動時測定用ポンプ制御処理を行うことで、センサ素子のライトオフ時間を短くすることができる。ライトオフ時間とは、センサ素子の起動開始からポンプ電流 I_{p2} の値が被測定ガス中の NO_x 濃度に対応する値になるまでの時間である。ライトオフ時間は、センサ素子の起動前

から測定室に存在する酸素を測定室から除去するために要する時間の長短によって変化する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2022-091669号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] こうしたガスセンサでは、上述した起動時測定用ポンプ制御処理を行うか否かに関わらず、測定電極の体積が小さいほどライトオフ時間が短くなる傾向がある。しかし、測定電極の体積が小さいほど測定電極が劣化しやすくなる傾向がある。

[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、測定電極の劣化を抑制しつつライトオフ時間が長くなるの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] [1] 本発明のセンサ素子は、

被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子であって、
酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、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のうち酸素濃度調整室に配設された内側調整電極を有し、前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する調整用ポンプセルと、

前記被測定ガス流通部のうち前記酸素濃度調整室よりも下流の測定室に配設された測定電極を有し、前記測定室の酸素濃度を調整する測定用ポンプセルと、

を備え、

前記測定電極の体積を V_e [mm^3] とし、前記測定室の体積を V_r [mm^3]

〕とし、体積比を $F_v = V_e / (V_r - V_e)$ としたときに、 $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ を満たす、

ものである。

[0008] このセンサ素子は、測定電極の体積を V_e [mm^3]とし、測定室の体積を V_r [mm^3]とし、体積比を $F_v = V_e / (V_r - V_e)$ としたときに、 $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ を満たしている。体積比 F_v は、測定電極の体積 V_e と、測定室内の空間部分の体積と、の比に相当する。このセンサ素子では、体積比 F_v が 0.05 以上であることで、測定電極の劣化が抑制できる。また、体積比 F_v が 0.21 以下であることで、ライトオフ時間が長くなるのを抑制できる。発明者らは、これらのことを実験や解析などにより確認した。したがって、このセンサ素子では、測定電極の劣化を抑制しつつライトオフ時間が長くなるのを抑制することができる。

[0009] [2] 上述したセンサ素子（前記[1]に記載のセンサ素子）において、前記測定室における前記測定電極が配設された配設面に垂直な方向を高さ方向とし、前記測定電極の高さを H_e [mm]とし、前記測定室の高さを H_r [mm]とし、高さ比を $F_h = H_e / H_r$ としたときに、 $F_h < 0.3$ を満たし、前記測定電極のうち前記配設面との接触面の面積を S_e [mm^2]とし、前記配設面の面積を S_r [mm^2]とし、面積比を $S_h = S_e / S_r$ としたときに、 $S_h < 0.8$ を満たしていてもよい。

[0010] [3] 上述したセンサ素子（前記[1]又は[2]に記載のセンサ素子）において、前記測定電極は、1面のみが前記測定室の内周面に接触していてもよい。こうすれば、測定電極の2面以上が測定室の内周面に接触している場合と比較して、測定電極のうち測定室内に露出する部分の面積が大きくなるから、測定用ポンプセルによる酸素のポンピング速度が高くなる。したがって、センサ素子の起動前から測定室に存在する酸素をより短時間で測定室から除去できるから、ライトオフ時間が長くなるのをより抑制できる。

[0011] [4] 上述したセンサ素子（前記[1]～[3]のいずれかに記載のセンサ素子）において、前記測定電極は多孔質体であり、前記測定電極の外形寸法

に基づく体積を V_e' [mm^3] とし、前記測定電極の気孔率を P [%] としたときに、前記体積 V_e は $V_e = V_e' \times (1 - P / 100)$ で表されるものとしてもよい。

[0012] [5] 上述したセンサ素子（前記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のセンサ素子）において、前記測定電極は、 P_t 及び R_h の少なくとも一方を含んでいてもよい。

[0013] [6] 上述したセンサ素子（前記 [1] ～ [5] のいずれかに記載のセンサ素子）において、前記酸素濃度調整室は、第 1 内部空所と、前記第 1 内部空所の下流に配設された第 2 内部空所と、を含み、前記内側調整電極は、前記第 1 内部空所に配設された主ポンプ電極と、前記第 2 内部空所に配設された補助ポンプ電極と、を含み、前記調整用ポンプセルは、前記主ポンプ電極を有し前記第 1 内部空所の酸素濃度を調整する主ポンプセルと、前記補助ポンプ電極を有し前記第 2 内部空所の酸素濃度を調整する補助ポンプセルと、を含んでいてもよい。

[0014] [7] 本発明のガスセンサは、前記 [1] ～ [6] のいずれかに記載のセンサ素子を備えたものである。そのため、このガスセンサは、上述したセンサ素子と同様の効果、例えば測定電極の劣化を抑制しつつライトオフ時間が長くなるのを抑制する効果が得られる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 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。

[図2] 図 1 のスペーサ層 5 のうち測定電極 4 4 の周辺を上から見た部分拡大図。

[図3] 制御装置 9 5 と各セル等との電気的な接続関係を示すブロック図。

[図4] 体積比 F_v と規格化変化率 ΔI_{p2s} との関係を示すグラフ。

[図5] 体積比 F_v と規格化ライトオフ時間との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0016] 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、図1のスペーサ層5のうち測定電極44の周辺を上から見た部分拡大図である。なお、図2では、参考のために、第4拡散律速部60を点線で示した。図3は、制御装置95と各セルおよびヒータ72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である特定ガス濃度を検出する。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素子本体102を有するセンサ素子101と、センサ素子101が備える各セル21, 41, 50, 80~83と、センサ素子101の内部に設けられたヒータ部70と、可変電源24, 46, 52およびヒータ電源76を有すると共にガスセンサ100全体を制御する制御装置95と、を備えている。

[0017] 素子本体102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。素子本体102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。

[0018] センサ素子101(素子本体102)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(酸素濃度調整室)20と、第3拡散律速部30と、第2内部空所(酸素濃度調整室)40と、第4拡散律速部60と、第3内部空所(測定室)61とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

- [0019] 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。
- [0020] 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。
- [0021] センサ素子101（素子本体102）は、センサ素子101の外部から基準電極42にNO_x濃度の測定を行う際の基準ガスを流通させる基準ガス導入部49を備えている。基準ガス導入部49は、基準ガス導入空間43と、基準ガス導入層48とを有する。基準ガス導入空間43は、センサ素子101の後端面から内方向に設けられた空間である。基準ガス導入空間43は、第3基板層3の上面と、スペーサ層5の下面との間であって、側部を第1固体電解質層4の側面で区画される位置に設けられている。基準ガス導入空間43は、センサ素子101の後端面に開口しており、この開口が基準ガス導入部49の入口部49aとして機能する。この入口部49aから基準ガス導入空間43内に基準ガスが導入される。基準ガス導入部49は、入口部49aから導入された基準ガスに対して所定の拡散抵抗を付与しつつこれを基準電極42に導入する。基準ガスは、本実施形態では大気とした。
- [0022] 基準ガス導入層48は、第3基板層3の上面と第1固体電解質層4の下面との間に設けられている。基準ガス導入層48は、例えばアルミナなどのセラミックスからなる多孔質体である。基準ガス導入層48の上面の一部は、基準ガス導入空間43内に露出している。基準ガス導入層48は、基準電極42を被覆するように形成されている。基準ガス導入層48は、基準ガスを

基準ガス導入空間 4 3 から基準電極 4 2 まで流通させる。

[0023] 基準電極 4 2 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 4 3 につながる基準ガス導入層 4 8 が設けられている。また、後述するように、基準電極 4 2 を用いて第 1 内部空所 2 0 内、第 2 内部空所 4 0 内、および第 3 内部空所 6 1 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。

[0024] 被測定ガス流通部において、ガス導入口 1 0 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 1 0 を通じて外部空間からセンサ素子 1 0 1 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 1 1 は、ガス導入口 1 0 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 1 2 は、第 1 拡散律速部 1 1 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 1 3 へと導くために設けられた空間である。第 2 拡散律速部 1 3 は、緩衝空間 1 2 から第 1 内部空所 2 0 に導入される被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。被測定ガスが、センサ素子 1 0 1 外部から第 1 内部空所 2 0 内まで導入されるにあたって、外部空間における被測定ガスの圧力変動（被測定ガスが自動車の排気ガスの場合であれば排気圧の脈動）によってガス導入口 1 0 からセンサ素子 1 0 1 内部に急激に取り込まれた被測定ガスは、直接第 1 内部空所 2 0 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 1 1、緩衝空間 1 2、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて被測定ガスの圧力変動が打ち消された後、第 1 内部空所 2 0 へ導入されるようになっている。これによって、第 1 内部空所 2 0 へ導入される被測定ガスの圧力変動はほとんど無視できる程度のものとなる。第 1 内部空所 2 0 は、第 2 拡散律速部 1 3 を通じて導入された被測定ガス中の酸素分圧を調整するための空間として設けられている。係る酸素分圧は、主ポンプセル 2 1 が作動することによって調整される。

[0025] 主ポンプセル 2 1 は、第 1 内部空所 2 0 に面する第 2 固体電解質層 6 の下面のほぼ全面に設けられた天井電極部 2 2 a を有する内側ポンプ電極 2 2 と

、第2固体電解質層6の上面の天井電極部22aと対応する領域にセンサ素子101の外部に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極23と、これらの電極の間の電流の経路となる第2固体電解質層6、スペーサ層5、および第1固体電解質層4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。

[0026] 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。

[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とによって、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、スペーサ層5、および第1固体電解質層4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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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V1）に基づいて電圧制御される可変電源52にて、補助ポンプセル50がポンピングを行う。これにより第2内部空所40内の雰囲気中の酸素分圧は、NO_xの測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御されるようになっている。

[0037] 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V0の上述した目標値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。

[0038] 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。

[0039] 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 6 1 において、測定用ポンプセル 4 1 の動作により行われる。

[0040] 測定用ポンプセル 4 1 は、第 3 内部空所 6 1 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 4 1 は、第 3 内部空所 6 1 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 4 4 と、外側ポンプ電極 2 3 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 4 4 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。

[0041] 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。

[0042] 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 $V 2$ ）に基づいて可変電源 4 6 が制御される。

[0043] 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 $V 2$ が一定（目標値）となるように可変電源 4 6 の電圧 $V_p 2$ が制御される。測定電極 4 4 の周囲において発生する酸素の量は、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に比例するものであるから、測定用ポンプセル 4 1 におけるポンプ電流 $I_p 2$ を用いて被測定ガス中の窒素酸化物濃度が算出されることとなる。

[0044] 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。

[0045] さらに、第 2 固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質層 4 と、第 3 基板層 3 と、外側ポンプ電極 2 3 と、基準電極 4 2 とから電気化学的なセンサセル 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。

[0046] 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 より汲み出されることによって流れるポンプ電流 $I_p 2$ に基づいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を知ることができるようになっている。

[0047] ここで、各電極 2 2, 2 3, 4 2, 4 4, 5 1 について説明する。内側ポンプ電極 2 2、補助ポンプ電極 5 1、および測定電極 4 4 は、それぞれ、触媒活性を有する第 1 種貴金属を含んでいる。第 1 種貴金属としては、例えば Pt、Rh、Ir、Ru、Pd の少なくともいずれかが挙げられる。外側ポンプ電極 2 3 および基準電極 4 2 も、第 1 種貴金属を含んでいる。内側ポンプ電極 2 2 および補助ポンプ電極 5 1 は、第 1 種貴金属による特定ガス（ NO_x ）に対する触媒活性を抑制させる第 2 種貴金属も含んでいる。これにより、内側ポンプ電極 2 2 および補助ポンプ電極 5 1 は、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力が弱められている。第 2 種貴金属としては、例えば Au が挙げられる。測定電極 4 4 は、第 2 種貴金属を含んでいない。これにより、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力が内側ポンプ電極 2 2 および補助ポンプ電極 5 1 よりも高められている。測定電極 4 4 は、第 1 種貴

金属のうちPtとRhとの少なくとも一方を含むことが好ましく、PtとRhとを共に含んでもよい。外側ポンプ電極23および基準電極42についても、第2種貴金属を含まないことが好ましい。各電極22, 23, 42, 44, 51は、それぞれ、貴金属と酸素イオン導電性を有する酸化物（例えば ZrO_2 ）とを含むサーメットであることが好ましい。各電極22, 23, 42, 44, 51は、それぞれ、多孔質体であることが好ましい。本実施形態では、内側ポンプ電極22および補助ポンプ電極51は、Auを1%含むPtと ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。また、外側ポンプ電極23、および基準電極42は、いずれも、Ptと ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。測定電極44は、PtとRhと ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。

[0048] センサ素子101は、固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、センサ素子101を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部70を備えている。ヒータ部70は、ヒータコネクタ電極71と、ヒータ72と、スルーホール73と、ヒータ絶縁層74と、圧力放散孔75とを備えている。

[0049] ヒータコネクタ電極71は、第1基板層1の下面に接する態様にて形成されてなる電極である。ヒータコネクタ電極71をヒータ電源76（図3参照）と接続することによって、ヒータ電源76からヒータ部70へ給電することができるようになっている。

[0050] ヒータ72は、第2基板層2と第3基板層3とに上下から挟まれた態様にて形成される電気抵抗体である。ヒータ72は、スルーホール73を介してヒータコネクタ電極71と接続されており、該ヒータコネクタ電極71を通してヒータ電源76から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。

[0051] また、ヒータ72は、第1内部空所20から第3内部空所61の全域に渡って埋設されており、センサ素子101全体を上記固体電解質が活性化する温度に調整することが可能となっている。

[0052] ヒータ絶縁層74は、ヒータ72の上下面に、アルミナ等の絶縁体によっ

て形成されてなる絶縁層である。ヒータ絶縁層 74 は、第 2 基板層 2 とヒータ 72 との間の電氣的絶縁性、および、第 3 基板層 3 とヒータ 72 との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

[0053] 圧力放散孔 75 は、第 3 基板層 3 および基準ガス導入層 48 を貫通し、基準ガス導入空間 43 に連通するように設けられてなる部位であり、ヒータ絶縁層 74 内の温度上昇に伴う内圧上昇を緩和する目的で形成されてなる。

[0054] 制御装置 95 は、図 3 に示すように、上述した可変電源 24, 46, 52 と、上述したヒータ電源 76 と、制御部 96 と、を備えている。制御部 96 は、CPU 97 および記憶部 98 などを用いたマイクロプロセッサである。記憶部 98 は、情報の書き換えが可能な不揮発性メモリであり、例えば各種プログラムや各種データを記憶可能である。制御部 96 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 の電圧 V_0 、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 81 の電圧 V_1 、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 82 の電圧 V_2 、センサセル 83 の電圧 V_{ref} 、主ポンプセル 21 を流れるポンプ電流 I_{p0} 、補助ポンプセル 50 を流れるポンプ電流 I_{p1} および測定用ポンプセル 41 を流れるポンプ電流 I_{p2} を入力する。また、制御部 96 は可変電源 24, 46, 52 へ制御信号を出力することで可変電源 24, 46, 52 が出力する電圧 V_{p0} , V_{p1} , V_{p2} を制御し、これにより、主ポンプセル 21、測定用ポンプセル 41 および補助ポンプセル 50 を制御する。制御部 96 は、ヒータ電源 76 に制御信号を出力することでヒータ電源 76 がヒータ 72 に供給する電力を制御する。記憶部 98 には、後述する目標値 V_0^* , V_1^* , V_2^* など記憶されている。制御部 96 の CPU 97 は、これらの目標値 V_0^* , V_1^* , V_2^* を参照して、各セル 21, 41, 50 の制御を行う。

[0055] 制御部 96 は、第 2 内部空所 40 の酸素濃度が目標濃度となるように補助ポンプセル 50 を制御する補助ポンプ制御処理を行う。具体的には、制御部 96 は、電圧 V_1 が一定値（目標値 V_1^* と称する）となるように可変電源 52 の電圧 V_{p1} をフィードバック制御することで、補助ポンプセル 50 を

制御する。目標値 V_{1*} は、第2内部空所40の酸素濃度が NO_x の測定に実質的に影響がない所定の低濃度となるような値として定められている。

[0056] 制御部96は、補助ポンプ制御処理によって補助ポンプセル50が第2内部空所40の酸素濃度を調整するときに流れるポンプ電流 I_{p1} が目標電流（目標値 I_{p1*} と称する）になるように主ポンプセル21を制御する主ポンプ制御処理を行う。具体的には、制御部96は、電圧 V_{p1} によって流れるポンプ電流 I_{p1} が一定の目標値 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（目標値 V_{0*} と称する）を設定（フィードバック制御）する。そして、制御部96は、電圧 V_0 が目標値 V_{0*} となるように（つまり第1内部空所20の酸素濃度が目標濃度となるように）可変電源24の電圧 V_{p0} をフィードバック制御する。この主ポンプ制御処理により、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。目標値 V_{0*} は、第1内部空所20の酸素濃度が0%よりは高く且つ低濃度となるような値に設定される。また、この主ポンプ制御処理中に流れるポンプ電流 I_{p0} は、ガス導入口10から被測定ガス流通部内に流入する被測定ガス（すなわちセンサ素子101の周囲の被測定ガス）の酸素濃度に応じて変化する。そのため、制御部96は、ポンプ電流 I_{p0} に基づいて被測定ガス中の酸素濃度を検出することもできる。

[0057] 上述した主ポンプ制御処理および補助ポンプ制御処理をまとめて調整用ポンプ制御処理とも称する。また、第1内部空所20および第2内部空所40をまとめて酸素濃度調整室とも称する。主ポンプセル21および補助ポンプセル50をまとめて調整用ポンプセルとも称する。制御部96が調整用ポンプ制御処理を行うことで、調整用ポンプセルが酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する。

[0058] さらに、制御部96は、電圧 V_2 が一定値（目標値 V_{2*} と称する）となるように（つまり第3内部空所61内の酸素濃度が所定の低濃度になるように）測定用ポンプセル41を制御する測定用ポンプ制御処理を行う。具体的

には、制御部 96 は、電圧 V_2 が目標値 V_2^* となるように可変電源 46 の電圧 V_{p2} をフィードバック制御することで、測定用ポンプセル 41 を制御する。この測定用ポンプ制御処理により、第 3 内部空所 61 内から酸素が汲み出される。

[0059] 測定用ポンプ制御処理が行われることで、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、制御部 96 は、特定ガス（ここでは NO_x ）に由来して第 3 内部空所 61 で発生する酸素に応じた検出値としてポンプ電流 I_{p2} を取得し、このポンプ電流 I_{p2} に基づいて被測定ガス中の NO_x 濃度を算出する。

[0060] 記憶部 98 には、ポンプ電流 I_{p2} と NO_x 濃度との対応関係として、関係式（例えば一次関数または二次関数の式）やマップなどが記憶されている。このような関係式またはマップは、予め実験により求めておくことができる。

[0061] 制御部 96 は、ヒータ電源 76 に制御信号を出力してヒータ 72 の温度が目標温度（例えば 800°C ）になるように制御するヒータ制御処理を行う。ここで、ヒータ 72 の温度はヒータ 72 の抵抗値の一次関数の式で表すことができる。そこで、ヒータ制御処理では、制御部 96 はヒータ 72 の温度とみなせる値（温度に換算可能な値）としてヒータ 72 の抵抗値を算出して、算出した抵抗値が目標抵抗値（目標温度に対応する抵抗値）になるようにヒータ電源 76 をフィードバック制御する。制御部 96 は、例えばヒータ 72 の電圧およびヒータ 72 を流れる電流を取得して、取得した電圧および電流に基づいてヒータ 72 の抵抗値を算出することができる。制御部 96 は、例えば 3 端子法または 4 端子法によりヒータ 72 の抵抗値を算出してもよい。ヒータ電源 76 は、ヒータ 72 に通電するにあたり、例えば制御部 96 からの制御信号に基づいてヒータ 72 に印加する電圧の値を変化させることで、ヒータ 72 に供給する電力を調整する。

[0062] なお、図 3 に示した可変電源 24, 46, 52 およびヒータ電源 76 など

を含めて、制御装置 95 は、実際にはセンサ素子 101 内に形成された図示しないリード線およびセンサ素子 101 の後端側に形成された図示しないコネクタ電極（ヒータコネクタ電極 71 のみ図 1 に示した）を介して、センサ素子 101 内部の各電極と接続されている。

[0063] 次に、こうしたガスセンサ 100 のセンサ素子 101 の製造方法の一例を以下に説明する。まず、ジルコニアなどの酸素イオン伝導性固体電解質をセラミックス成分として含む 6 枚の未焼成のセラミックスグリーンシートを用意する。このグリーンシートには、印刷時や積層時の位置決めに用いるシート穴や必要なスルーホール等を予め複数形成しておく。また、スペーサ層 5 となるグリーンシートには被測定ガス流通部となる空間を予め打ち抜き処理などによって設けておく。第 1 固体電解質層 4 となるグリーンシートにも、同様に基準ガス導入空間 43 となる空間を設けておく。そして、第 1 基板層 1 と、第 2 基板層 2 と、第 3 基板層 3 と、第 1 固体電解質層 4 と、スペーサ層 5 と、第 2 固体電解質層 6 とのそれぞれに対応して、各セラミックスグリーンシートに種々のパターンを形成するパターン印刷処理・乾燥処理を行う。形成するパターンは、具体的には、例えば上述した各電極や各電極に接続されるリード線、基準ガス導入層 48、ヒータ部 70 などのパターンである。パターン印刷は、それぞれの形成対象に要求される特性に応じて用意したパターン形成用ペーストを、公知のスクリーン印刷技術を利用してグリーンシート上に塗布することにより行う。乾燥処理についても、公知の乾燥手段を用いて行う。パターン印刷・乾燥が終わると、各層に対応するグリーンシート同士を積層・接着するための接着用ペーストの印刷・乾燥処理を行う。そして、接着用ペーストを形成したグリーンシートをシート穴により位置決めしつつ所定の順序に積層して、所定の温度・圧力条件を加えることで圧着させ、一つの積層体とする圧着処理を行う。こうして得られた積層体は、複数個のセンサ素子 101 を包含したものである。その積層体を切断してセンサ素子 101 の大きさに切り分ける。そして、切り分けた積層体を所定の焼成温度で焼成し、センサ素子 101 を得る。

- [0064] このようにしてセンサ素子101を得ると、センサ素子101を図示しない素子封止体に組み込んだセンサ組立体を製造し、保護カバーなどを取り付ける。そして、センサ素子101と制御装置95とを電氣的に接続することで、ガスセンサ100が得られる。
- [0065] ここで、スペーサ層5の打ち抜き処理で形成する空間の形状を調整したりスペーサ層5の厚みを調整したりすることで、第3内部空所61の形状及び寸法を調整できる。また、測定電極44のパターン形成用のペーストは、例えば、第1種貴金属（ここではPt及びRh）の粉末と、ZrO₂の粉末と、バインダーと、を混合することによって作製できる。ペーストの粘度を調整したりスクリーン印刷のマスクの形状を調整したりすることで、測定電極44の形状及び寸法を調整できる。
- [0066] 次に、ガスセンサ100の使用例について説明する。制御部96のCPU97は、まず、ヒータ電源76を制御してヒータ72に電力を供給して、ヒータ72の温度が目標温度（例えば800℃など）になるように制御する。CPU97は、例えばヒータ72の温度に換算可能な値（例えばヒータ72の抵抗値、又は電流値など）を取得し、その値に基づいてヒータ電源76をフィードバック制御することで、ヒータ72の温度を制御する。ヒータ72の温度が目標温度（又は目標温度付近）に到達すると、CPU97は、上述した各ポンプセル21、41、50の制御（調整用ポンプ制御処理及び測定用ポンプ制御処理）や、上述した各センサセル80～83からの各電圧V0、V1、V2、Vrefの取得を開始する。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、CPU97は、取得したポンプ電流Ip2と記憶部98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。

[0067] 本実施形態では、センサ素子101は、測定電極44の体積を V_e [mm^3]とし、第3内部空所61（測定室の一例）の体積を V_r [mm^3]とし、体積比を $F_v = V_e / (V_r - V_e)$ としたときに、 $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ を満たしている。体積比 F_v は、測定電極44の体積 V_e と、第3内部空所61内の空間部分の体積（ $V_r - V_e$ ）と、の比に相当する。測定電極44が多孔質体である場合、体積 V_e は測定電極44のうち気孔部分を除いた体積とする。具体的には、測定電極44の外形寸法に基づく体積を V_e' [mm^3]とし、測定電極の気孔率を P [%]としたときに、体積 V_e は $V_e = V_e' \times (1 - P / 100)$ で表されるものとする。この場合、測定電極44の気孔部分の体積は、第3内部空所61内の空間部分の体積（ $V_r - V_e$ ）に含まれる。本実施形態では、図1及び図2に示すように測定電極44は略直方体形状をしているため、体積 V_e' は測定電極44の前後方向の長さ a と左右方向の長さ b と上下方向の長さ c との積で表される。測定電極44の気孔率 P は、例えば5%以上50%以下としてもよい。気孔率 P は、15%以上としてもよい。本実施形態では、図1及び図2に示すように第3内部空所61は略直方体形状をしているため、体積 V_r は第3内部空所61の前後方向の長さ A と左右方向の長さ B と上下方向の長さ C との積で表される。測定電極44の体積 V_e は、例えば 0.003 mm^3 以上 0.015 mm^3 以下としてもよい。第3内部空所61の体積 V_r は、例えば 0.070 mm^3 以上 0.084 mm^3 以下としてもよい。体積比 F_v は、 0.06 以上としてもよいし、 0.15 以上としてもよいし、 0.16 以上としてもよい。

[0068] なお、測定電極44の気孔率 P は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察して得られた画像（SEM画像）を用いて以下のように導出した値とする。まず、測定対象の断面を観察面とするように測定対象を切断し、切断面の樹脂埋めおよび研磨を行って観察用試料とする。続いて、SEM写真（2次電子像、加速電圧15 kV、倍率1000倍、ただし倍率1000倍で不適切な場合は1000倍より大きく5000倍以下の倍率を用いる）にて観察用試料の観察面を撮影することで測定対象のSEM画像を得る。次に、得

た画像を画像解析することにより、画像中の画素の輝度データの輝度分布から判別分析法（大津の2値化）で閾値を決定する。その後、決定した閾値に基づいて画像中の各画素を物体部分と気孔部分とに2値化して、物体部分の面積と気孔部分の面積とを算出する。そして、全面積（物体部分と気孔部分の合計面積）に対する気孔部分の面積の割合を、気孔率 P [%]として導出する。なお、例えば測定電極44のパターン形成用のペーストに混合する造孔材の粒径や混合量を調整することによって、気孔率 P を調整することができる。

[0069] ここで、センサ素子101では、使用に伴って測定電極44が劣化していく。測定電極44の劣化としては、例えば、測定電極44に含まれる第1種貴金属（例えばPt及びRh）が酸化し、酸化した貴金属は酸化前と比較して蒸散しやすくなるため測定電極44中の貴金属が減少して、測定電極44の触媒活性が低下することなどが挙げられる。測定電極44の触媒活性が低下すると第3内部空所61における特定ガス（ここでは NO_x ）の還元が抑制されるから、 NO_x 濃度が同じでも流れるポンプ電流 I_{p2} が小さくなり、特定ガス濃度の検出精度が低下してしまう。これに対して、本実施形態のセンサ素子101では、体積比 F_v が0.05以上であることで、測定電極44の劣化が抑制される。発明者らは、このことを実験や解析などにより確認した。この理由は、以下のように考えられる。体積比 F_v が小さいセンサ素子101ほど、測定電極44の体積 V_e に比して測定室内の空間部分の体積（ $V_r - V_e$ ）が大きいから、センサ素子101の使用時に測定用ポンプセル41によって汲み出される酸素の量が多くなってポンプ電流 I_{p2} が大きくなる傾向があり、ポンプ電流 I_{p2} が大きすぎると測定電極44は劣化しやすくなる。これに対して、体積比 F_v が0.05以上であれば、ポンプ電流 I_{p2} が大きくなりすぎることを抑制でき、測定電極44の劣化が抑制できる。

[0070] また、ガスセンサ100の使用時において、センサ素子101の起動開始（例えばヒータ72への通電の開始）からポンプ電流 I_{p2} の値が被測定ガ

ス中の特定ガス濃度に対応する値になるまで（特定ガス濃度を正しく検出可能になるまで）には時間を要し、この時間はライトオフ時間と呼ばれている。ライトオフ時間は、測定電極44が配置された第3内部空所61にセンサ素子101の使用前から存在している酸素（特定ガスに由来しない酸素）を測定精度に影響しない程度まで汲み出すのに要する時間の長短によって変化する。本実施形態のセンサ素子101では、体積比 F_v が0.21以下であることで、測定電極44のライトオフ時間が長くなることが抑制される。発明者らは、このことを実験や解析などにより確認した。この理由は、以下のように考えられる。体積比 F_v が大きいセンサ素子101ほど、第3内部空所61内の空間部分の体積（ $V_r - V_e$ ）に対して測定電極44の体積 V_e が大きいから、測定電極44の高さが高くなったり、測定電極44の表面と第3内部空所61の内周面との間の空間が狭くなったりしやすい。そして、測定電極44の高さが高くなりすぎると、測定電極44の内部を高さ方向に酸素イオンが移動する時間が長くなるから、ライトオフ時間が長くなる。また、測定電極44の表面と第3内部空所61の内周面との間の空間が狭くなりすぎると、測定電極44が第3内部空所61内の酸素を汲み出す速度すなわち測定用ポンプセル41のポンピング速度が遅くなるから、ライトオフ時間が長くなる。以上のことから、体積比 F_v が大きいセンサ素子101ほどライトオフ時間が長くなる傾向がある。これに対して、体積比 F_v が0.21以下であれば、測定電極44の高さが高くなり過ぎるのが抑制されたり、また測定電極44の表面と第3内部空所61の内周面との間の空間が狭くなり過ぎるのが抑制されたりするため、ライトオフ時間が長くなるのを抑制できる。

[0071] 以上のように、本実施形態のセンサ素子101は、 $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ を満たしていることで、測定電極44の劣化を抑制しつつライトオフ時間が長くなるのを抑制できる。

[0072] また、センサ素子101において、第3内部空所61における測定電極44の配設面に垂直な方向を高さ方向とし、測定電極44の高さを H_e [mm

〕とし、第3内部空所61の高さを H_r [mm]とし、高さ比を $F_h = H_e / H_r$ としたときに、 $F_h < 0.3$ を満たし、測定電極44のうち配設面との接触面の面積を S_e [mm²]とし、配設面の面積を S_r [mm²]とし、面積比を $S_h = S_e / S_r$ としたときに、 $S_h < 0.8$ を満たすことが好ましい。本実施形態では、図1及び図2に示すように第3内部空所61の内周面のうちの下面が測定電極44の配設面であるため、高さ方向はこの下面に垂直な方向すなわち上下方向である。また、測定電極44の下面が、測定電極44のうち配設面との接触面である。高さ比 F_h が0.3未満であれば測定電極44の高さ H_e が高くなりすぎることを抑制できる。また、面積比 S_h が0.8未満であれば第3内部空所61のうち下面の面積すなわち配設面の面積 S_r に対して測定電極44のうち下面の面積すなわち接触面の面積 S_e が大きすぎないため、測定電極44の表面（ここでは特に測定電極44のうち前後左右の面）と第3内部空所61の内周面との間の空間が狭くなりすぎることを抑制できる。上述したように、測定電極44の高さ H_e が高くなりすぎたり測定電極44の表面と第3内部空所61の内周面との間の空間が狭くなりすぎたりするとライトオフ時間が長くなるが、 $F_h < 0.3$ を満たし且つ $S_h < 0.8$ を満たすことで、ライトオフ時間が長くなるのをより確実に抑制できる。発明者らは、このことを実験や解析などにより確認した。測定電極44の高さ H_e は、例えば0.005 mm以上0.05 mmとしてもよい。第3内部空所61の高さ H_r は、例えば0.05 mm以上0.25 mm以下としてもよい。測定電極44の面積 S_e は、例えば0.2 mm²以上1.0 mm²以下としてもよい。第3内部空所61の面積 S_r は、例えば0.6 mm²以上2.0 mm²以下としてもよい。

[0073] センサ素子101において、測定電極44は、1面のみが第3内部空所61の内周面に接触していることが好ましい。こうすれば、測定電極44の2面以上が第3内部空所61の内周面に接触している場合と比較して、測定電極44のうち第3内部空所61内に露出する部分の面積が大きくなるから、測定用ポンプセル41による酸素のポンピング速度が高くなる。したがって

、センサ素子 101 の起動前から第 3 内部空所 61 に存在する酸素をより短時間で第 3 内部空所 61 から除去でき、ライトオフ時間が長くなるのをより抑制できる。本実施形態では、図 1 及び図 2 に示すように、測定電極 44 の下面のみが第 3 内部空所 61 の内周面に接触しており、測定電極 44 の前後左右の面及び上面は第 3 内部空所 61 の内周面から離間している。そのため、ライトオフ時間が長くなるのをより抑制できる。

[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 および第 2 固体電解質層 6 の各々が本発明の固体電解質層に相当し、素子本体 102 が素子本体に相当し、第 1、第 2 内部空所 20、40 が酸素濃度調整室に相当し、内側ポンプ電極 22 および補助ポンプ電極 51 が内側調整電極に相当し、主ポンプセル 21 および補助ポンプセル 50 が調整用ポンプセルに相当し、第 3 内部空所 61 が測定室に相当し、測定電極 44 が測定電極に相当し、測定用ポンプセル 41 が測定用ポンプセルに相当する。

[0075] 以上詳述した本実施形態のガスセンサ 100 が備えるセンサ素子 101 では、測定電極 44 と第 3 内部空所 61 との体積比 F_v が $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ を満たしている。体積比 F_v が 0.05 以上であることで、測定電極 44 の劣化が抑制できる。また、体積比 F_v が 0.21 以下であることで、センサ素子 101 のライトオフ時間が長くなるのを抑制できる。

[0076] また、センサ素子 101 では、測定電極 44 と第 3 内部空所 61 との高さ比 F_h が $F_h < 0.3$ を満たし、且つ、面積比 $S_h < 0.8$ を満たしている。これにより、ライトオフ時間が長くなるのをより確実に抑制できる。

[0077] さらに、センサ素子 101 では、測定電極 44 は 1 面のみが第 3 内部空所 61 の内周面に接触している。これにより、ライトオフ時間が長くなるのをより抑制できる。

[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、測定電極 4 4 は、1 面のみが第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触していたが、これに限られない。例えば、測定電極 4 4 の下面及び右面が第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触しているなど、2 面以上が第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触していてもよい。測定電極 4 4 のうち 2 面以上が第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触している場合（配設面が 2 面以上である場合）、高さ比 F_h は、測定電極 4 4 が配設された配設面毎に算出する。例えば、測定電極 4 4 の下面及び右面が第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触している場合、測定電極 4 4 の上下方向の長さを高さ H_{ea} とし、測定電極 4 4 の左右方向の長さを高さ H_{eb} とし、第 3 内部空所 6 1 の上下方向の長さを高さ H_{ra} とし、第 3 内部空所 6 1 の左右方向の長さを高さ H_{rb} とし、高さ比 $F_{ha} = H_{ea} / H_{ra}$ とし、高さ比 $F_{hb} = H_{eb} / H_{rb}$ とする。この場合、高さ比 F_{ha} 、 F_{hb} の少なくとも一方が 0.3 未満であることが好ましく、いずれもが 0.3 未満であることがより好ましい。同様に、測定電極 4 4 のうち 2 面以上が第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触している場合（配設面が 2 面以上である場合）、面積比 S_h は、測定電極 4 4 が配設された配設面毎に算出する。また、配設面毎に算出された複数の面積比のうち少なくとも 1 つが 0.8 未満であることが好ましく、いずれもが 0.8 未満であることがより好ましい。

[0080] 上述した実施形態では、第 3 内部空所 6 1 に測定電極 4 4 が 1 個のみ配設されていたが、2 個以上配設されていてもよい。例えば、センサ素子 1 0 1 は、図 1 のように第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち下面に配設された測定電極 4 4 に加えて、さらに第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち上面に配設された測定電極 4 4 を備えていてもよい。複数の測定電極 4 4 が配設されている場合、複数の測定電極 4 4 のうち少なくとも 1 つについて、1 面のみで第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触していることが好ましい。複数の測定電極 4 4 のいずれもが、1 面のみで第 3 内部空所 6 1 の内周面に接触していることがより好ましい。センサ素子 1 0 1 が複数の測定電極 4 4 を備える場合、複数の測定電極 4 4 の体積の合計を体積 V_e とする。センサ素子 1 0 1 が複数の

測定電極 4 4 を備える場合、高さ比 F_h は、複数の測定電極 4 4 の各々について算出され、各々の高さ比 F_h が 0.3 未満であることが好ましい。例えば、センサ素子 1 0 1 が、第 3 内部空所 6 1 の内周面のうち下面に配設された第 1 測定電極と上面に配設された第 2 測定電極とを備える場合、第 1 測定電極の高さを H_{e1} とし、第 2 測定電極の高さを H_{e2} とし、高さ比 $F_{h1} = H_{e1} / H_r$ とし、高さ比 $F_{h2} = H_{e2} / H_r$ とする。この場合、高さ比 F_{h1} 、 F_{h2} の少なくとも一方が 0.3 未満であることが好ましく、いずれもが 0.3 未満であることがより好ましい。センサ素子 1 0 1 が複数の測定電極 4 4 を備える場合、面積比 S_h は、複数の測定電極 4 4 の各々について配設面毎に算出され、算出された複数の面積比 S_h のうち少なくとも 1 つが 0.8 未満であることが好ましく、いずれもが 0.8 未満であることがより好ましい。

[0081] 上述した実施形態では、測定電極 4 4 及び第 3 内部空所 6 1 はいずれも略直方体形状としたが、特にこの形状に限られない。例えば、測定電極 4 4 は円柱状などとしてもよい。

[0082] 上述した実施形態では、酸素濃度調整室は第 1 内部空所 2 0 と第 2 内部空所 4 0 とを有していたが、これに限らず例えば酸素濃度調整室がさらに別の内部空所を備えていてもよいし、第 1 内部空所 2 0 と第 2 内部空所 4 0 との一方を省略してもよい。同様に、上述した実施形態では調整用ポンプセルは主ポンプセル 2 1 と補助ポンプセル 5 0 とを有していたが、これに限らず例えば調整用ポンプセルがさらに別のポンプセルを備えていてもよいし、主ポンプセル 2 1 と補助ポンプセル 5 0 との一方を省略してもよい。例えば、主ポンプセル 2 1 のみで被測定ガスの酸素濃度を十分低くすることができる場合は、補助ポンプセル 5 0 を省略してもよい。補助ポンプセル 5 0 を省略する場合、制御部 9 6 は、調整用ポンプ制御処理として主ポンプ制御処理のみを行えばよい。また、主ポンプ制御処理では、上述したポンプ電流 I_{p1} に基づく目標値 V_{O*} の設定を省略すればよい。具体的には、所定の目標値 V_{O*} を予め記憶部 9 8 に記憶しておき、制御部 9 6 は電圧 V_O が目標値 V_O

*となるように可変電源24の電圧 V_{p0} をフィードバック制御することで、主ポンプセル21を制御すればよい。

[0083] 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における内側ポンプ電極22と対になる電極（外側主ポンプ電極とも言う）としての役割と、補助ポンプセル50の補助ポンプ電極51と対になる電極（外側補助ポンプ電極とも言う）としての役割と、測定用ポンプセル41の測定電極44と対になる電極（外側測定電極とも言う）としての役割とを兼ねていたが、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、および外側測定電極のうちのいずれか1以上を、外側ポンプ電極23とは別に素子本体の外側に被測定ガスと接触するように設けてもよい。

[0084] 上述した実施形態では、センサ素子101は被測定ガス中の NO_x 濃度を検出するものとしたが、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するものであれば、これに限られない。例えば、 NO_x に限らず他の酸化物濃度を特定ガス濃度としてもよい。特定ガスが酸化物の場合には、上述した実施形態と同様に特定ガスそのものを第3内部空所61で還元したときに酸素が発生するから、測定用ポンプセル41はこの酸素に応じた検出値（例えばポンプ電流 I_{p2} ）を取得して特定ガス濃度を検出できる。また、特定ガスがアンモニアなどの非酸化物であってもよい。特定ガスが非酸化物の場合には、特定ガスを酸化物に変換（例えばアンモニアであれば NO に変換）することで、変換後のガスが第3内部空所61で還元したときに酸素が発生するから、測定用ポンプセル41はこの酸素に応じた検出値（例えばポンプ電流 I_{p2} ）を取得して特定ガス濃度を検出できる。例えば、第1内部空所20の内側ポンプ電極22が触媒として機能することにより、第1内部空所20においてアンモニアを NO に変換できる。

[0085] 上述した実施形態では、センサ素子101の素子本体102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102は、酸素イオン伝導性の固体電解質層を少なくとも1つ含んでいればよい。例えば、図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 43 を第 1 固体電解質層 4 に設ける代わりにスペーサ層 5 に設け、基準ガス導入層 48 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 42 を第 3 内部空所 61 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。

[0086] 上述した実施形態では、制御部 96 は、ポンプ電流 I_p が目標値 I_p^* となるように、ポンプ電流 I_p 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_p 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、制御部 96 は、ポンプ電流 I_p が目標値 I_p^* となるように、ポンプ電流 I_p に基づいてポンプ電圧 V_p をフィードバック制御してもよい。すなわち、制御部 96 は、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 80 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_p に基づいて直接的にポンプ電圧 V_p を制御（ひいてはポンプ電流 I_p を制御）してもよい。

実施例

[0087] 以下に、センサ素子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。

[0088] [実験例 1 ～ 40]

上述した製造方法により、図 1 及び図 2 に示したセンサ素子 101 を作製し、実験例 1 とした。なお、センサ素子 101 を作製するにあたり、セラミックスグリーンシートは、安定化剤のイットリアを 4 mol % 添加したジルコニア粒子と有機バインダーと有機溶剤とを混合し、テープ成形により成形した。測定電極 44 は、Pt と Rh と ZrO_2 との多孔質サーメット電極とした。同様の製造方法により、実験例 2 ～ 40 を作製した。実験例 1 ～ 40 は

、いずれも測定電極44の気孔率 P を25%とした。実験例1～40は、測定電極44の体積 V_e を $0.003\text{ mm}^3 \sim 0.016\text{ mm}^3$ の範囲で変更し、第3内部空所61の体積 V_r を $0.06\text{ mm}^3 \sim 0.08\text{ mm}^3$ の範囲で変更した。これにより、実験例1～40の体積比 F_v は $0.044 \sim 0.245$ の範囲で変更された。

[0089] [実験例41～168]

実験例1と同様の製造方法により、実験例41～168を作製した。実験例41～168は、いずれも測定電極44の気孔率 P を25%とした。実験例41～168は、測定電極44の体積 V_e を $0.001\text{ mm}^3 \sim 0.016\text{ mm}^3$ の範囲で変更し、第3内部空所61の体積 V_r を $0.071\text{ mm}^3 \sim 0.085\text{ mm}^3$ の範囲で変更した。これにより、実験例41～168の体積比 F_v は $0.015 \sim 0.220$ の範囲で変更された。

[0090] [評価試験1]

実験例1～40についてディーゼルエンジンを用いた耐久試験を行い、耐久試験後の測定電極44の劣化の程度を評価した。まず、実験例1のセンサ素子101を備えるガスセンサ100を、センサ素子101の先端側の部分が配管内に突出するように配管に取り付けた。そして、ヒータ制御処理を行ってヒータ72の温度が 800°C となるようにセンサ素子101を加熱した。この状態で、ベースガスが窒素であり酸素濃度が21%であり NO_x 濃度が 2000 ppm であり圧力が 1 atm であるモデルガスを用意し、これを被測定ガスとして配管に流した。そして、実験例1について、調整用ポンプ制御処理および測定用ポンプ制御処理を行って、ポンプ電流 I_{p2} が安定するまで待った。安定した後のポンプ電流 I_{p2} を、耐久試験前のポンプ電流 I_{p2} として測定した。次に、耐久試験を以下のように行った。まず、実験例1のガスセンサ100をディーゼルエンジンの排ガス管の配管に取り付けた。そして、所定の運転パターンでディーゼルエンジンを運転し、調整用ポンプ制御処理および測定用ポンプ制御処理が行われる状態を2000時間継続した。2000時間の耐久試験の終了後に、ガスセンサを排ガス管から取

り外してモデルガス装置に取り付け、耐久試験前と同じ方法でポンプ電流 I_{p2} の値を測定し、耐久試験後のポンプ電流 I_{p2} とした。そして、耐久試験前のポンプ電流 I_{p2} に対する耐久試験後のポンプ電流 I_{p2} の変化率 ΔI_{p2} [%] を算出した。具体的には、耐久試験後のポンプ電流 I_{p2} から耐久試験前のポンプ電流 I_{p2} を減じた値を耐久試験前のポンプ電流 I_{p2} で除して変化率 ΔI_{p2} [%] を算出した。変化率 ΔI_{p2} は負の値となる。同様の方法により、実験例 2～40 についても変化率 ΔI_{p2} を算出した。さらに、実験例 1～40 の変化率 ΔI_{p2} のうち最も小さい値（最も絶対値の大きい値）を -100 [%] として規格化し、規格化変化率 ΔI_{p2s} とした。実験例 1～40 についての体積比 F_v と規格化変化率 ΔI_{p2s} との関係を示すグラフを図 4 に示す。ここで、測定電極 44 が劣化して触媒活性が低下すると、 NO_x 濃度の検出精度が低下するから、規格化変化率 ΔI_{p2s} は小さく（絶対値が大きく）なる。そのため、規格化変化率 ΔI_{p2s} が大きい（絶対値が小さい）ということは耐久試験後の測定電極 44 の劣化が抑制されていると判断できる。

[0091] [評価試験 2]

実験例 41～168 のセンサ素子のライトオフ時間を評価した。まず、実験例 41 のセンサ素子 101 を備えるガスセンサ 100 を、センサ素子 101 の先端側の部分が配管内に突出するように配管に取り付けた。次に、配管内を大気雰囲気とした状態で十分な時間が経過するまで待ち、第 3 内部空所 61 が大気雰囲気になるようにした。続いて、ベースガスが窒素であり酸素濃度が 0 % であり NO_x 濃度が 100 ppm であり圧力が 1 atm であるモデルガスを用意し、これを被測定ガスとして配管に流した。同時に、ヒータ制御処理を開始し、ヒータ 72 が 800°C になった時点で調整用ポンプ制御処理および測定用ポンプ制御処理を開始した。そして、ヒータ制御処理を開始してからポンプ電流 I_{p2} が $2000 \text{ ppm} \pm 10 \text{ ppm}$ の NO_x 濃度に対応する値になるまでの時間をライトオフ時間として測定した。同様の方法により、実験例 42～168 についてもライトオフ時間を測定した。さらに

、実験例 4 1 ～ 1 6 8 のうちの 1 つの実験例のライトオフ時間を 1. 0 として規格化し、規格化ライトオフ時間とした。実験例 4 1 ～ 1 6 8 についての体積比 F_v と規格化ライトオフ時間との関係を示すグラフを図 5 に示す。規格化ライトオフ時間が小さいほど、ライトオフ時間が短いことを意味する。

[0092] 図 4 から分かるように、実験例 1 ～ 4 0 のうち体積比 F_v が 0. 0 5 以上のものは、体積比 F_v が 0. 0 5 未満のものと比較して規格化変化率 ΔI_{p2s} の絶対値が十分に小さくなっていた。そのため、体積比 F_v が 0. 0 5 以上であることで耐久試験後の測定電極 4 4 の劣化が抑制できることが確認された。図 5 からわかるように、実験例 4 1 ～ 1 6 8 のうち体積比 F_v が 0. 2 1 以下のものは、体積比 F_v が 0. 2 1 より大きいものと比較して規格化ライトオフ時間が十分に小さくなっていた。そのため、体積比 F_v が 0. 2 1 以下であることでライトオフ時間が長くなるのを抑制できることが確認された。

[0093] 本出願は、2023 年 1 月 26 日に出願された日本国特許出願第 2023-010154 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

[0094] 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

[0095] 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、22 内側電極、22 a 天井電極部、22 b 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、46 可変電源、48 基準ガス導入層、49 基準ガス導入部、49 a 入口部、5

0 補助ポンプセル、51 補助ポンプ電極、51a 天井電極部、51b 底部電極部、52 可変電源、60 第4拡散律速部、61 第3内部空所、70 ヒータ部、71 ヒータコネクタ電極、72 ヒータ、73 スルーホール、74 ヒータ絶縁層、75 圧力放散孔、76 ヒータ電源、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、95 制御装置、96 制御部、97 CPU、98 記憶部、100 ガスセンサ、101, 201 センサ素子、102, 202 素子本体。

請求の範囲

- [請求項1] 被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するためのセンサ素子であって、
- 酸素イオン伝導性の固体電解質層を有し、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のうち酸素濃度調整室に配設された内側調整電極を有し、前記酸素濃度調整室の酸素濃度を調整する調整用ポンプセルと、
- 前記被測定ガス流通部のうち前記酸素濃度調整室よりも下流の測定室に配設された測定電極を有し、前記測定室の酸素濃度を調整する測定用ポンプセルと、
- を備え、
- 前記測定電極の体積を V_e [mm³] とし、前記測定室の体積を V_r [mm³] とし、体積比を $F_v = V_e / (V_r - V_e)$ としたときに、 $0.05 \leq F_v \leq 0.21$ を満たす、
- センサ素子。
- [請求項2] 前記測定室における前記測定電極が配設された配設面に垂直な方向を高さ方向とし、前記測定電極の高さを H_e [mm] とし、前記測定室の高さを H_r [mm] とし、高さ比を $F_h = H_e / H_r$ としたときに、 $F_h < 0.3$ を満たし、
- 前記測定電極のうち前記配設面との接触面の面積を S_e [mm²] とし、前記配設面の面積を S_r [mm²] とし、面積比を $S_h = S_e / S_r$ としたときに、 $S_h < 0.8$ を満たす、
- 請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項3] 前記測定電極は、1面のみが前記測定室の内周面に接触している、
- 請求項1又は2に記載のセンサ素子。
- [請求項4] 前記測定電極は多孔質体であり、
- 前記測定電極の外形寸法に基づく体積を V_e' [mm³] とし、前

記測定電極の気孔率を P [%] としたときに、前記体積 V_e は $V_e = V_e' \times (1 - P / 100)$ で表される、

請求項 1 又は 2 に記載のセンサ素子。

[請求項5] 前記測定電極は、 P_t 及び R_h の少なくとも一方を含む、

請求項 1 又は 2 に記載のセンサ素子。

[請求項6] 前記酸素濃度調整室は、第 1 内部空所と、前記第 1 内部空所の下流に配設された第 2 内部空所と、を含み、

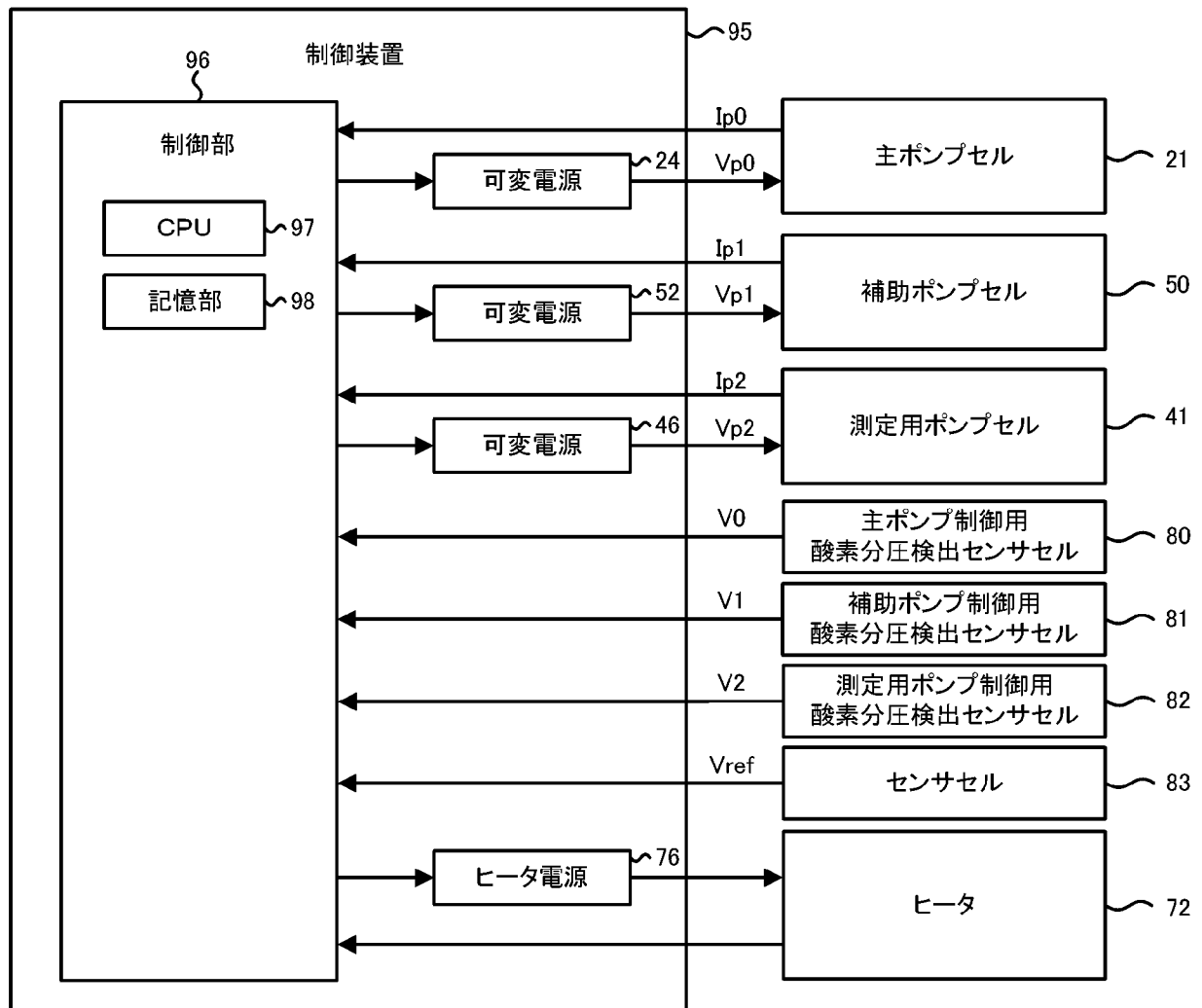
前記内側調整電極は、前記第 1 内部空所に配設された主ポンプ電極と、前記第 2 内部空所に配設された補助ポンプ電極と、を含み、

前記調整用ポンプセルは、前記主ポンプ電極を有し前記第 1 内部空所の酸素濃度を調整する主ポンプセルと、前記補助ポンプ電極を有し前記第 2 内部空所の酸素濃度を調整する補助ポンプセルと、を含む、

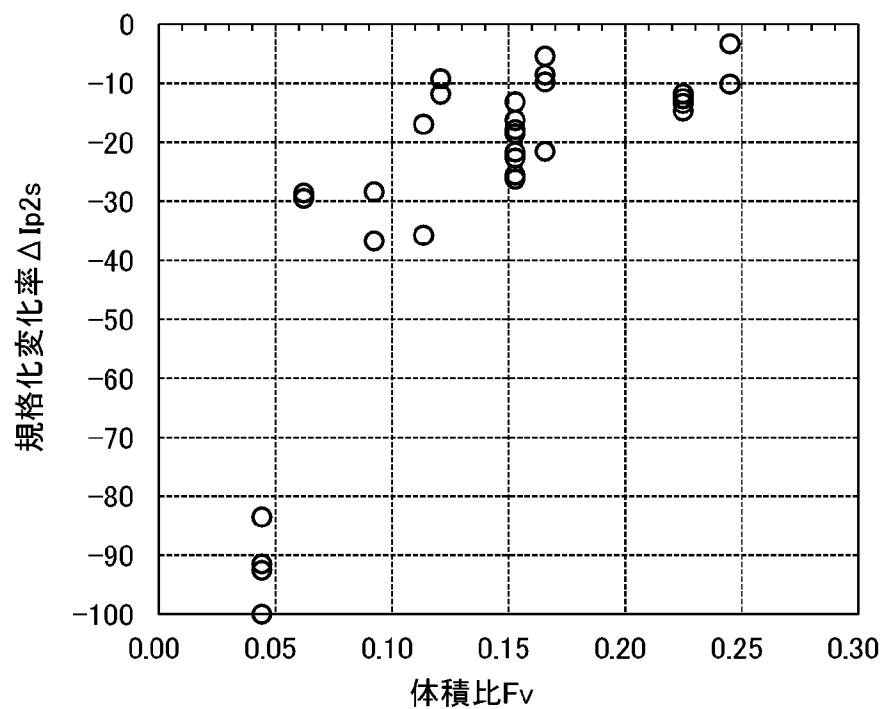
請求項 1 又は 2 に記載のセンサ素子。

[請求項7] 請求項 1 又は 2 に記載のセンサ素子を備えるガスセンサ。

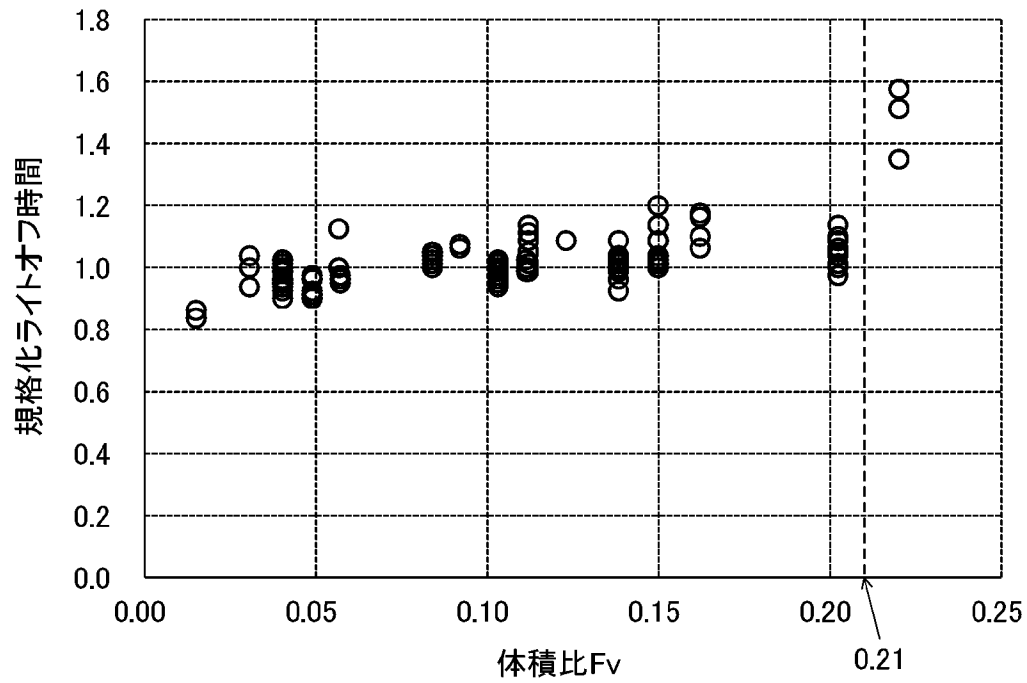
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 27/416 (2006.01)i; G01N 27/419 (2006.01)i FI: G01N27/416 331; G01N27/419 327B; G01N27/419 327H; G01N27/419 327K; G01N27/419 327E 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 1971-2024 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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-90820 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 28 March 2003 (2003-03-28) paragraphs [0001], [0005], [0007], [0013], [0041]-[0043], [0045], [0047], [0049], [0051], [0053], [0055], [0056], [0062], [0075], [0082], fig. 1, 2	1-5, 7
Y		6
Y	JP 2011-102793 A (NGK INSULATORS LTD.) 26 May 2011 (2011-05-26) paragraphs [0002], [0007], [0008], [0016]-[0018], [0028], [0029], [0036], [0038], [0045], [0046], [0063], fig. 1	6
A	JP 2000-65782 A (DENSO CORPORATION) 03 March 2000 (2000-03-03) entire text, all drawings	1-7
A	WO 2022/123865 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 16 June 2022 (2022-06-16) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2010-249801 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 04 November 2010 (2010-11-04) entire text, all drawings	1-7
☐ 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 07 February 2024		Date of mailing of the international search report 20 February 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/JP2024/000357

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-90820	A	28 March 2003	(Family: none)	
JP	2011-102793	A	26 May 2011	US 2011/0083490 A1 paragraphs [0004], [0007], [0008], [0022]-[0024], [0034], [0035], [0042], [0044], [0051], [0052], [0070], fig. 1 EP 2312306 A1	
JP	2000-65782	A	03 March 2000	US 6340419 B1 entire text, all drawings	
WO	2022/123865	A1	16 June 2022	US 2022/0299464 A1 entire text, all drawings US 2022/0178869 A1 US 2022/0283114 A1 WO 2022/123866 A1 CN 116490771 A CN 114624306 A CN 116569032 A JP 2022-91669 A	
JP	2010-249801	A	04 November 2010	US 2010/0243444 A1	

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 327B; G01N27/419 327H; G01N27/419 327K; G01N27/419 327E

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

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII); Scopus

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	JP 2003-90820 A（日本特殊陶業株式会社）28.03.2003（2003 - 03 - 28） 段落[0001], [0005], [0007], [0013], [0041]-[0043], [0045], [0047], [0049], [0051], [0053], [0055]-[0056], [0062], [0075], [0082], 図1-2	1-5, 7
Y		6
Y	JP 2011-102793 A（日本碍子株式会社）26.05.2011（2011 - 05 - 26） 段落[0002], [0007]-[0008], [0016]-[0018], [0028]-[0029], [0036], [0038], [0045]-[0046], [0063], 図1	6
A	JP 2000-65782 A（株式会社デンソー）03.03.2000（2000 - 03 - 03） 全文, 全図	1-7
A	WO 2022/123865 A1（日本碍子株式会社）16.06.2022（2022 - 06 - 16） 全文, 全図	1-7
A	JP 2010-249801 A（日本特殊陶業株式会社）04.11.2010（2010 - 11 - 04） 全文, 全図	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“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

07.02.2024

国際調査報告の発送日

20.02.2024

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）

小澤 理 2J 1762

電話番号 03-3581-1101 内線 3250

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/JP2024/000357

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-90820	A	28.03.2003	(ファミリーなし)	
JP	2011-102793	A	26.05.2011	US 2011/0083490 A1 段落[0004], [0007]-[0008], [0022]-[0024], [0034]- [0035], [0042], [0044], [0051]-[0052], [0070], 図1 EP 2312306 A1	
JP	2000-65782	A	03.03.2000	US 6340419 B1 全文, 全図	
WO	2022/123865	A1	16.06.2022	US 2022/0299464 A1 全文, 全図 US 2022/0178869 A1 US 2022/0283114 A1 WO 2022/123866 A1 CN 116490771 A CN 114624306 A CN 116569032 A JP 2022-91669 A	
JP	2010-249801	A	04.11.2010	US 2010/0243444 A1	