

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3648063号
(P3648063)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月18日(2005.2.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

GO 1 N 27/419

GO 1 N 27/46 3 2 7 H

GO 1 N 27/416

GO 1 N 27/46 3 1 1 G

GO 1 N 27/46 3 2 7 N

GO 1 N 27/46 3 2 7 F

GO 1 N 27/46 3 2 7 B

請求項の数 21 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平10-213651
 (22) 出願日 平成10年7月29日(1998.7.29)
 (65) 公開番号 特開平11-153578
 (43) 公開日 平成11年6月8日(1999.6.8)
 審査請求日 平成15年1月8日(2003.1.8)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-275065
 (32) 優先日 平成9年9月22日(1997.9.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004547
 日本特殊陶業株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 (74) 代理人 100095751
 弁理士 菅原 正倫
 (72) 発明者 井上 隆治
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内
 (72) 発明者 北野谷 昇治
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内
 (72) 発明者 加藤 健次
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサとそれを用いたガスセンサシステム、及びガスセンサの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

周囲から区画されるとともに、第一気体流通部を介して被測定ガスが導入される第一処理室を形成するための第一処理室形成部と、周囲から区画されるとともに、前記第一処理室内の気体が第二気体流通部を介して導かれる第二処理室を形成するための第二処理室形成部と、前記第一処理室内の気体の酸素濃度を測定する酸素濃度検出素子と、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、酸素を前記第一処理室から汲み出す又は前記第一処理室へ汲み込むことにより、当該第一処理室内へ導入された前記被測定ガス中の前記酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を所定のレベルに調整する酸素ポンプ素子と、前記第二気体流通部を介して前記第一処理室から前記第二処理室内に導入された気体に対し、当該気体に含まれる可燃ガス成分の燃焼を促進させる酸化触媒部と、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、その一方の電極が前記第二処理室と接して配置されるとともに、それら両電極を介して一定の電圧が印加されるようになっており、前記第一処理室から前記第二処理室内に導入された気体中の、前記可燃ガス成分の燃焼により消費される酸素量に応じてその出力電流を変化させ、当該出力電流が前記被測定ガス中の前記可燃ガス成分の濃度検出情報として取り出される可燃ガス成分濃度検出素子と、を備え、

前記可燃ガス成分濃度検出素子に対し前記電圧は、前記第二処理室に面する電極側が負となる極性で印加されるようになっており、ことを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】

10

20

前記酸素ポンプ素子は、前記第一処理室内へ導入された前記被測定ガス中の前記酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を、該被測定ガスに含有される水蒸気の分解反応が実質的に起こらない範囲内のものとなるように調整する請求項1記載のガスセンサ。

【請求項3】

前記酸素ポンプ素子は、前記第一処理室内へ導入された前記被測定ガス中の前記酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を $10^{-12} \sim 10^{-6}$ atm の範囲で調整する請求項1又は請求項2に記載のガスセンサ。

【請求項4】

前記酸素ポンプ素子は、前記酸素濃度検出素子が検出する前記第一処理室内の酸素濃度を、検出対象となる炭化水素よりも燃焼活性の高い成分が、該検出対象となる炭化水素よりも優先的に燃焼される範囲のものとなるように調整する請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のガスセンサ。

10

【請求項5】

前記酸素濃度検出素子は、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成されるとともに、一方の電極が前記第一処理室と接するように配置された酸素濃淡電池素子とされ、その一方の電極を第一電極とし、また、前記可燃ガス成分濃度検出素子の前記第二処理室と接する電極を第二電極とし、それら第一電極と第二電極とは、いずれも酸素分子解離能を有する多孔質電極として構成されるとともに、前記第二電極は前記被測定ガス中の可燃ガス成分に対する酸化触媒活性を有して前記酸化触媒部として機能するものとされ、かつ前記第一電極は前記可燃ガス成分に対する酸化触媒活性が前記第二電極よりも小さく設定されている請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のガスセンサ。

20

【請求項6】

前記酸素濃度検出素子は、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成されるとともに、一方の電極が前記第一処理室と接するように配置された酸素濃淡電池素子とされ、その一方の電極を第一電極とし、また、前記可燃ガス成分濃度検出素子の前記第二処理室と接する電極を第二電極とし、前記第二処理室を区画する壁部の該第二処理室に面する側には、前記被測定ガス中の可燃ガス成分に対する酸化触媒活性を有して前記酸化触媒部として機能する、前記第二電極とは別体の多孔質金属層が形成された請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項7】

前記可燃ガス成分濃度検出素子の前記第二処理室と接する電極は、前記第二気体流通部と干渉しない位置に形成されている請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のガスセンサ。

30

【請求項8】

前記第一処理室と前記第二処理室とは、酸素イオン伝導性固体電解質で構成された隔壁を挟んで互いに隣接して配置され、前記隔壁には、前記第一処理室と前記第二処理室とを連通させる前記第二気体流通部が形成されるとともに、厚さ方向中間部には酸素基準電極が埋設され、前記隔壁の前記第一処理室に面する表面には前記第一電極が形成され、該第一電極と、前記酸素基準電極と、それら電極の間に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質の隔壁部分とが前記酸素濃淡電池素子を構成し、前記隔壁の前記第二処理室に面する表面には前記第二電極が形成され、該第二電極と、前記酸素基準電極と、それら電極の間に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質の隔壁部分とが前記可燃ガス成分濃度検出素子を構成する請求項5ないし請求項7のいずれかに記載のガスセンサ。

40

【請求項9】

前記酸素基準電極と、前記第二電極との少なくともいずれかが、前記隔壁に対し前記第二気体流通部と干渉しない位置に形成されている請求項8記載のガスセンサ。

【請求項10】

前記酸素ポンプ素子は、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成されるとともに、一方の電極（以下、第三電極という）が前記第一処理室と接するように配置され、当該第三電極は、構成金属がPt又はPt-Au合金である多孔質金属から

50

なる主電極層と、その主電極層を覆う形で当該第三電極の表層部を構成し、構成金属が Au 及び Ag のいずれかを主体とする金属、Pt - Au 系合金、Au - Pd 系合金、Pt - Ag 系合金、Pt - Ni 系合金のいずれかである多孔質金属からなる表面電極層と、を含む少なくとも二層により形成され、その前記可燃ガス成分に対する酸化触媒活性が、前記第二電極よりも小さくされている請求項 5 ないし請求項 9 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 11】

前記第三電極は、構成金属が Pt 又は Pt - Au 合金である多孔質金属からなる主電極層と、前記第三電極の表層部を構成し、構成金属が Au を主体とする Au 系金属である多孔質金属からなる表面電極層とからなる二層構造である請求項 10 に記載のガスセンサ。

10

【請求項 12】

前記酸素濃度検出素子は、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成されるとともに、一方の電極（以下、第一電極という）が前記第一処理室と接するように配置された第一の酸素濃度電池素子であり、前記第一電極は、構成金属が Pt、Pt - Au 合金又は Pt - Ag 合金である多孔質金属からなる請求項 1 ないし請求項 11 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 13】

前記第一電極の面積が、前記第三電極の面積よりも小さく設定されている請求項 10 ないし請求項 12 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 14】

20

前記酸素ポンプ素子を含んで構成されたポンプセルユニットと、前記酸素濃度検出素子、前記第二処理室、前記可燃ガス成分濃度検出素子を含んで構成されたセンサセルユニットとが各々別体に形成され、それら両ユニットが接合材を用いて互いに接合され一体化されている請求項 10 ないし請求項 13 のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項 15】

前記ポンプセルユニットにはポンプセル側嵌合部が形成される一方、前記センサセルユニットにこれと嵌合するセンサセル側嵌合部が形成され、それら両嵌合部の嵌合面において前記ポンプセルユニットと前記センサセルユニットとが接合され一体化されている請求項 14 に記載のガスセンサ。

【請求項 16】

30

請求項 10 に記載のガスセンサの製造方法であって、前記酸素ポンプ素子に含まれる酸素イオン伝導性固体電解質層の未焼成成形体（以下、未焼成固体電解質成形体という）に対し、前記第三電極の前記主電極層の原料粉末の未焼成層（以下、主未焼成電極層という）を含んだ下地電極パターンを形成してこれを前記未焼成固体電解質成形体とともに一体焼成することにより、前記酸素イオン伝導性固体電解質層の上に前記主電極層を含む下地電極層を形成する下地電極層形成工程と、その下地電極層の上に、前記表面電極層の原料粉末層を形成してこれを前記一体焼成時よりも低温にて二次焼成することにより、前記表面電極層を形成する表面電極層形成工程とを、含むことを特徴とするガスセンサの製造方法。

【請求項 17】

40

前記ガスセンサは、前記酸素ポンプ素子を含んで構成されたポンプセルユニットと、前記酸素濃度検出素子、前記第二処理室及び前記可燃ガス成分濃度検出素子を含んで構成されたセンサセルユニットとが各々別体に形成され、それら両ユニットが接合材を用いて互いに接合され一体化されたものであり、これを製造するために、前記表面電極層を形成せず、下地電極層を形成した状態のポンプセルユニットを焼成により製造し、次いでそのポンプセルユニット上の下地電極層の上に前記二次焼成により前記表面電極層を形成し、これを別途焼成により製造した前記センサセルユニットと一体化することにより前記ガスセンサを得る請求項 16 に記載のガスセンサの製造方法。

【請求項 18】

周囲から区画されるとともに、第一気体流通部を介して被測定ガスが導入される第一処

50

理室と、周囲から区画されるとともに、前記第一処理室内の気体が第二気体流通部を介して導かれる第二処理室と、前記第一処理室内の気体の酸素濃度を測定する酸素濃度検出素子と、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、酸素を前記第一処理室から汲み出す又は前記第一処理室へ汲み込む酸素ポンプ素子と、前記第二気体流通部を介して前記第一処理室から前記第二処理室内に導入された気体に対し、当該気体に含まれる可燃ガス成分の燃焼を促進させる酸化触媒部と、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、その一方の電極が前記第二処理室と接して配置されるとともに、それら両電極を介して前記第二処理室から酸素を汲み出す方向に一定の電圧が印加されるようになっており、前記第一処理室から前記第二処理室内に導入された気体中の、前記可燃ガス成分の燃焼により消費される酸素量に応じてその出力電流を変化させ、当該出力電流が前記被測定ガス中の前記可燃ガス成分の濃度検出情報として取り出される可燃ガス成分濃度検出素子と、を備えたガスセンサと、前記第一処理室内へ導入された前記被測定ガス中の前記酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度が所定の範囲のものとなるように、前記酸素ポンプ素子の作動を制御する酸素ポンプ作動制御手段と、前記可燃ガス成分濃度検出素子に対し、前記電圧を印加する電圧印加手段と、を備え、

10

記電圧印加手段は、前記可燃ガス成分濃度検出素子に対し前記電圧を、前記第二処理室に面する電極側が負となる極性で印加するものであることを特徴とするガスセンサシステム。

【請求項 19】

前記酸素ポンプ素子のポンプ電流値に反映された前記被測定ガス中の酸素濃度の情報に基づいて、前記可燃ガス成分濃度検出素子による検出出力を補正する補正手段を備える請求項 18 記載のガスセンサシステム。

20

【請求項 20】

前記酸素濃度検出素子は、酸素イオン伝導性固体電解質層の両面に多孔質金属からなる電極が形成され、一方の電極（以下、第一電極という）が前記第一処理室と接する検出側電極とされ、他方の電極が酸素基準電極とされる酸素濃淡電池素子であり、その酸素基準電極は、前記検出側電極との間にて当該酸素基準電極側に酸素が汲み込まれる方向に微小なポンピング電流が印加され、その汲み込まれた酸素により自身の内部に所定レベルの基準酸素濃度が形成される自己生成型酸素基準電極とされ、他方、前記可燃ガス成分濃度検出素子において、前記第二処理室に接する電極（以下、第二電極という）とは異なる側の電極が前記酸素濃淡電池素子の前記酸素基準電極と共有化されており、さらに、前記可燃ガス成分濃度検出素子において、前記第二電極と前記酸素基準電極との間にて、所定の範囲を超えた電流が流れることを阻止する電流制限回路が設けられている請求項 18 又は請求項 19 に記載のガスセンサシステム。

30

【請求項 21】

前記電流制限回路は、前記第二電極から前記酸素基準電極に向けて所定値を超える電流が流れることを阻止するものである請求項 20 記載のガスセンサシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスセンサとそれを用いたガスセンサシステム、及びガスセンサの製造方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

自動車等の排気ガスに含有される炭化水素（以下、HCという）やCO等の可燃ガス成分を検出するためのセンサとして、抵抗型センサが知られている。例えば、HCやCO等の可燃ガス成分検出用のものは、検出素子としてSnO₂等の酸化物半導体（n型）を使用し、以下の原理により測定を行う。すなわち、雰囲気中の酸素は検出素子に負電荷吸着するが、雰囲気中にHCやCO等の可燃ガス成分が含有されていると、その吸着酸素との間で燃焼反応を起こし、該吸着酸素を離脱させる。そして、この吸着酸素の離脱に伴う検出

50

素子の電気抵抗値変化が、雰囲気中の可燃ガス成分の濃度に依存して増減することから、これを測定することにより該可燃ガス成分の濃度を知ることができる。しかしながら、上述のような抵抗型センサにおいては、酸化物半導体による検出素子の出力が、排気ガス中に含有される酸素濃度や水蒸気濃度により変化しやすい欠点を有し、同じ可燃ガス成分濃度に対しても、排気ガス中の酸素濃度等により検出出力値が変動してしまう問題がある。

【0003】

そこで、これを解決するために、特開平8-247995号公報には、次のような構造の可燃ガス成分の測定装置が開示されている。すなわち、該装置においてはセンシング素子が2つの処理ゾーンを有し、第一拡散律速手段を介して排気ガスを第一処理ゾーンに導き、そこで第一酸素ポンプ素子により酸素を汲み出して、該第一処理ゾーン内の酸素濃度を可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない低い値に低下させる。次に、こうして酸素濃度を低下させた気体を第二拡散律速手段を介して第二処理ゾーンに導き、第二酸素ポンプ素子を用いてここに酸素を汲み込むことで可燃ガス成分を燃焼させ、そのときに第二酸素ポンプ素子を通る電流又は電圧の値に基づいて、可燃ガス成分量を測定する。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報の装置においては、第二処理ゾーンの酸素濃度がある一定範囲内のものとなるように第二酸素ポンプ素子を作動させることとなるため、酸素ポンプ素子以外に、第二処理ゾーン内の酸素濃度を測定するための素子（例えば酸素濃淡電池素子）を設けることが実質的に不可避となる。従って、第二ゾーン側で必要な素子の数が増大するのでセンサ構造が複雑化し、製造コストの増大を招く欠点がある。

20

【0005】

また、上記公報の装置においては、第一処理ゾーンへ導入された排気ガス中の酸素濃度は第一酸素ポンプ素子により、「可燃ガス成分が実質的に燃焼され得ない低い値」に低下させられるが、この値は、公報の記載によれば具体的には 10^{-14} atm以下、好ましくは 10^{-16} atm以下であり、通常は 10^{-20} atm程度の極めて低い値である。しかしながら、第一処理ゾーン酸素濃度をこのような低圧に設定すると、可燃ガス成分の測定精度に関係する以下に述べるような問題が引き起こされることがある。

【0006】

すなわち、排気ガス中には、一般には炭化水素、一酸化炭素、水素といった可燃ガス成分以外に水蒸気が相当量存在し、この水蒸気量は内燃機関の運転条件等により刻々変化するのが通常である。本発明者らの検討によれば、このような排気ガスを被検ガスとして、その酸素濃度を上述のような値にまで低下させると、水蒸気の一部が水素と酸素とに分解することが判明している。分解の結果発生した酸素と水素のうち、酸素は第一酸素ポンプ素子により汲み出されるが、水素は排出されることなく第二処理室に運ばれ、そこで燃焼を起こす。このような状態になると、例えば可燃ガス成分として主に炭化水素を含有する被検ガスの場合は、水蒸気の分解で生じた水素の燃焼により、炭化水素濃度の測定精度が大きく影響を受けてしまうことになるのである。なお、付言すれば、上記公報に開示された測定例は全て、被検ガス中の水蒸気濃度を一定にした条件でのみ行われており、水蒸気濃度変化の影響等については全く言及されていない。

30

40

【0007】

この場合、前述の公報に開示されているように、プロトンポンプを併設して発生した水素の汲み出しも行い、炭化水素のみを選択的に燃焼させることにより測定精度を改善することも考えられる。しかし、この方法は結局のところは水蒸気の分解による水素発生を是認した上での窮余策に過ぎないものであり、プロトンポンプを追加する分だけセンサ構造及びその制御機構が複雑化して装置価格が高騰することはいうまでもなく、またプロトンポンプにより排出しきれなかった残留水素が測定誤差を招く恐れもある。

【0008】

また、上記したものと別、次のような問題もある。すなわち、近年では、大気汚染防止に対する排気ガス規制はますます強化される傾向にあり、不完全燃焼等に伴う炭化水素

50

の発生量を抑さえるために、ガソリンエンジンあるいはディーゼルエンジン等の内燃機関は、リーンバーン作動型のものに移行しつつある。ここで、リーンバーン条件での排気ガスはストイキあるいはリッチ条件でのものより酸素濃度が高く、これに上記従来の装置を適用した場合は、酸素濃度を上述のような低い値にまで低下させるために、酸素ポンプ素子にかなりの負担がかかることとなる。その結果、酸素ポンプ素子の寿命が短くなったり、あるいは酸素ポンプ素子の作動パワーを上げるために、周辺の制御回路も高出力のものを用いなければならず、装置価格の高騰を招く等の問題につながる。

【0009】

本発明の第一の課題は、排気ガス等の被測定ガス中の酸素濃度や素子温度が変動しても、該被測定ガス中の可燃ガス成分の濃度を高精度で検出できて、しかも簡易な構造を有するガスセンサ（及びその製造方法）とそれを用いたガスセンサシステムとを提供することにある。また、第二の課題は、水蒸気の分解による可燃ガス成分検出精度への影響が生じにくく、またリーンバーン条件での作動にも適したガスセンサ（及びその製造方法）と、それを用いたガスセンサシステムとを提供することにある。

10

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

本発明のガスセンサは、下記の要件を含んで構成されることを特徴とする。

1 第一処理室形成部：周囲から区画されるとともに、第一気体流通部を介して被測定ガスが導入される第一処理室を形成する。

2 第二処理室形成部：同じく周囲から区画されるとともに、第一処理室内の気体が第二の気体流通部を介して導かれる第二処理室を形成する。

20

3 酸素濃度検出素子：第一処理室内の気体の酸素濃度を測定する。

4 酸素ポンプ素子：酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、酸素を第一処理室から汲み出す又は第一処理室へ汲み込むことにより、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を所定のレベルまで減少させる。

5 酸化触媒部：第二気体流通部を介して第一処理室から第二処理室内に導入された気体に対し、当該気体に含まれる可燃ガス成分の燃焼を促進させる。

6 可燃ガス成分濃度検出素子：酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、その一方の電極が第二処理室と接して配置されるとともに、それら両電極を介して一定の電圧が印加されるようになっており、第一処理室から第二処理室内に導入された気体中の、可燃ガス成分の燃焼により消費される酸素量に応じてその出力電流を変化させ、当該出力電流が被測定ガス中の可燃ガス成分の濃度検出情報として取り出される。

30

【0011】

また、本発明のガスセンサシステムは、下記の要件を含んで構成されることを特徴とする。

(A)ガスセンサ：下記の要件を含んで構成される。

1 第一処理室形成部：周囲から区画されるとともに、第一の気体流通部を介して被測定ガスが導入される第一処理室を形成する。

40

2 第二処理室形成部：同じく周囲から区画されるとともに、第一処理室内の気体が第二の気体流通部を介して導かれる第二処理室を形成する。

3 酸素濃度検出素子：第一処理室内の気体の酸素濃度を測定する。

4 酸素ポンプ素子：酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、酸素を第一処理室から汲み出す又は第一処理室へ汲み込む。

5 酸化触媒部：酸素ポンプ素子により酸素濃度が調整された後に第二気体流通部を介して第一処理室から第二処理室内に導入された気体に対し、当該気体に含まれる可燃ガス成分の燃焼を促進させる。

6 可燃ガス成分濃度検出素子：酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成され、その一方の電極が第二処理室と接して配置されるとともに、それら両電

50

極を介して一定の電圧が印加されるようになっており、第一処理室から第二処理室内に導入された気体中の、可燃ガス成分の燃焼により消費される酸素量に応じてその出力電流を変化させ、当該出力電流が被測定ガス中の可燃ガス成分の濃度検出情報として取り出される。

(B)酸素ポンプ作動制御手段：第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度が所定のレベルまで減少するように酸素ポンプ素子の作動を制御する。

(C)電圧印加手段：可燃ガス成分濃度検出素子に対し電圧を印加する。

【0012】

なお、本発明のガスセンサ及びガスセンサシステムが検出の対象とする可燃ガス成分としては、例えば炭化水素(HC)、一酸化炭素及び水素のうちの1種類又は2種以上からなるものを例示できる。

10

【0013】

上記構成においては、被測定ガスは、第一処理室において酸素ポンプ素子の作動により酸素濃度が所定レベルに調整される。そして、これを第二処理室に導いて酸化触媒部の補助により可燃ガス成分を燃焼させる。可燃ガス成分濃度検出素子は、定電圧が印加された状態で上記燃焼により酸素量が増加すると、その酸素量変化に応じて出力電流を変化させるので、該出力電流の値から、もとの被測定ガス中の可燃ガス成分の濃度情報を得ることができる。測定対象となる被測定ガスは、酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度が所定レベルに調整された後、可燃ガス成分の含有量測定が行なわれる形となるので、その検出出力が被測定ガス中に本来含まれている酸素の濃度の影響を受けにくく、可燃ガス成分濃度検出素子の出力電流の可燃ガス成分濃度に対する直線性も良好である。さらに、前述の公報に示された従来のセンサにおいては、第二処理ゾーン(第二処理室)側で、酸素ポンプ素子と酸素濃度測定用の素子との最低2つの素子が必要であったのに対し、本発明の構成では可燃ガス成分濃度検出素子を設けるだけで十分であり、センサ構造が簡略である。かくして、上記構成により、本発明の第一の課題が解決される。

20

【0014】

次に、可燃ガス成分濃度検出素子に対し上記電圧は、第二処理室から酸素が汲み出される向きの酸素ポンプ電流を当該可燃ガス成分濃度検出素子に発生させる極性で印加することができる。この場合、該電圧のレベルは、第二処理室内の酸素分圧が、導入された気体中の窒素酸化物の分解が実質的に生じない範囲で調整するのがよい。これにより、窒素酸化物分解により発生する酸素の影響で、可燃ガス成分濃度の検出精度が低下することが防止できるようになる。

30

【0015】

上記本発明のガスセンサにおいて酸素ポンプ素子は、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を、該被測定ガスに含有される水蒸気の分解反応が実質的に起こらない範囲内に調整するものとしてすることができる。この場合、ガスセンサシステムの酸素ポンプ作動制御手段は、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の、酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度が、該被測定ガスに含有される水蒸気の分解反応が実質的に起こらない範囲内で調整されるように、酸素ポンプ素子の作動を制御するものとする。

40

【0016】

該構成のように、酸素濃度の調整により水蒸気の分解による水素発生を実質的に起こらなくすることで、該水素の燃焼による可燃ガス成分の検出精度低下を防止することができる。また、本発明のガスセンサ及びガスセンサシステムはHC、特にメタンに対する選択性に優れ、メタン濃度を従来型のガスセンサよりもより正確に測定できる利点も有する。すなわち、本発明の第二の課題が解決される。

【0017】

なお、被測定ガス中に二酸化炭素が含有される場合、これが分解されると、水蒸気の場合の水素と同様に、可燃ガス成分である一酸化炭素が発生し、この一酸化炭素の燃焼により

50

可燃ガス成分の検出精度低下が生じる場合がある。この場合、第一の酸素ポンプ素子は、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を、二酸化炭素の分解反応が実質的に起こらない所定の範囲に調整するものとするのがさらに望ましい。なお、二酸化炭素の分解が生ずる酸素濃度は、通常は水蒸気が分解する酸素濃度よりも低いので、水蒸気の分解が阻止される酸素濃度条件の採用により、二酸化炭素の分解も同時に阻止できる場合が多い。

【 0 0 1 8 】

また、酸素ポンプ素子は、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度を $10^{-12} \sim 10^{-6}$ a t m の範囲で調整するものとして構成することができる。この場合、ガスセンサシステムの酸素ポンプ作動制御手段は、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度が、 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ a t m の範囲で調整されるように、酸素ポンプ素子の作動を制御するものとされる。

10

【 0 0 1 9 】

上記構成においては、酸素ポンプ素子の作動による第一処理室内の酸素濃度到達レベルを、上述の範囲内で調整することにより、水蒸気の分解が抑制され、ガスセンサあるいはガスセンサシステムの可燃ガス成分の検出精度を高めることができる。また、調整すべき到達酸素濃度レベルが、前述の従来技術における $10^{-20} \sim 10^{-14}$ a t m と比較してはるかに高いので、例えばリーンバーン条件での測定でも酸素ポンプ素子への負担がかかりにくく、酸素ポンプ素子の寿命を延ばすことができる。また、あるいは酸素ポンプ素子の作動パワーもそれほど高くする必要がないので、周辺の制御回路等も安価に構成できる利点がある。なお、この場合も、酸素ポンプ素子（あるいはその制御手段）は、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を、該被測定ガスに含有される水蒸気の分解反応が実質的に起こらない範囲内に調整するように構成することが望ましい。また、上記ガスセンサ及びガスセンサシステムにおいて、水蒸気の分解をさらに効果的に防止ないし抑制するには、導入された被測定ガスに含まれる可燃ガス成分の一部が第一電極を酸化触媒として燃焼する程度の値に第一処理室内の酸素濃度が調整されるように、酸素ポンプ素子を作動させることが望ましい。

20

【 0 0 2 0 】

また、可燃ガス成分のうち、炭化水素（特に、燃焼活性のやや低いメタンなど）の選択的検出性を特に向上させたい場合には、第一処理室内の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を、炭化水素よりも燃焼活性の高い成分（例えば、一酸化炭素、水素、アンモニアなど）が、検出対象となる炭化水素よりも優先的に燃焼される範囲のものとなるように調整することが望ましい。これにより、炭化水素（例えばメタン）の選択検出精度をより良好なものとして行うことができる。この場合の酸素濃度の範囲は、例えば後述する第一電極や第三電極の有する、各種可燃ガス成分への燃焼触媒活性によっても異なるが、 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ a t m、望ましくは $10^{-11} \sim 10^{-9}$ a t m である。

30

【 0 0 2 1 】

なお、第一処理室内へ導入された被測定ガス中の酸素濃度が 10^{-12} a t m 未満になると、被測定ガス中に水蒸気が含有されている場合、その水蒸気の分解が顕著となり、生じた水素による可燃ガス成分の検出精度低下が著しくなる場合がある。一方、酸素濃度が 10^{-6} a t m を超えると、第一処理室内での可燃ガス成分の燃焼が著しくなり、第二処理室へ送り込まれる気体中の可燃ガス成分濃度が小さくなって、所期の検出精度が達成されなくなる場合がある。なお、上記酸素濃度は、より望ましくは $10^{-11} \sim 10^{-9}$ a t m の範囲で調整するのがよい。

40

【 0 0 2 2 】

例えばガスセンサの作動温度が $650 \sim 700$ 程度に設定され、被測定ガス中の水蒸気濃度が $5 \sim 15\%$ 程度の範囲で変動する場合、水蒸気及び水素と平衡する酸素の分圧の最小値は 10^{-12} a t m 程度となり、これよりも酸素分圧が低くなると水蒸気の分解が進行して、可燃ガス成分の検出精度に影響が出るようになる。従って、この場合は、第一処理室の酸素濃度を上記分圧値よりも大きく設定することが望ましいといえる。

50

【 0 0 2 3 】

なお、本明細書において第一処理室内の酸素濃度は、特に断らない限り、酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を意味するものとする。例えば被測定ガス中の可燃ガス成分の一部が燃焼して酸素を消費するような場合等においては、酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度は、その燃焼消費が生ずる前の酸素濃度を必ずしも意味しない場合がある。また、第一処理室に面して可燃ガス成分の燃焼触媒となりうる多孔質電極等が存在したり、あるいは酸素ポンプ素子による酸素のポンピング等の要因により、第一処理室内の酸素濃度は場所によってばらつくこともある。この場合も、酸素濃度検出素子により検出される酸素濃度が、第一処理室内の酸素濃度を代表して示すものとする。そして、第一処理室へ導入される被測定ガス中の酸素濃度が比較的高い場合は、酸素濃度検出素子による検出酸素濃度を $10^{-12} \sim 10^{-6}$ atm とするために、第一の酸素ポンプ素子は第一処理室から主に酸素を汲み出す向きに作動することとなる。他方、第一処理室内にて、後述する第一電極等を燃焼触媒として燃焼する可燃ガス成分（例えば、一酸化炭素、水素、アンモニア等）の量が増大して、酸素の燃焼消費が活発に進行する場合は、第一の酸素ポンプ素子が第一処理室に酸素を汲み込む向きに作動することもある。

10

【 0 0 2 4 】

上記ガスセンサ（及びセンサシステム）において、外部から第一処理室に被測定ガスを導く第一気体流通部、及び第一処理室と第二処理室とを連通させる第二気体流通部とは、その少なくとも一方を、一定の拡散抵抗のもとに気体の流通を許容する拡散規制流通部として構成することができる。このようにすることで、被検出雰囲気における被測定ガス濃度が変動しても、第一処理室ないし第二処理室に一旦導入されたガスの組成変動は、流通部の拡散抵抗に応じて定まる一定の期間は小さく抑さえられるので、可燃ガス成分の検出精度を高めることができる。具体的には、拡散規制流通部は、小孔やスリットあるいは各種絞り機構のほか、連通気孔を有する金属ないしセラミックスの多孔質体で構成することができる。

20

【 0 0 2 5 】

次に、上記ガスセンサ及びガスセンサシステムにおいては、酸素濃度検出素子は、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成されるとともに、一方の電極が第一処理室と接するように配置された酸素濃淡電池素子とすることができる。この場合、該酸素濃淡電池素子の該一方の電極を第一電極とし、また、可燃ガス成分濃度検出素子の第二処理室と接する電極を第二電極として、それら第一電極と第二電極とは、いずれも酸素分子解離能を有する多孔質電極として構成されるとともに、第二電極は被測定ガス中の可燃ガス成分に対する酸化触媒活性を有して上記酸化触媒部として機能するものとする。また、第一電極は可燃ガス成分に対する酸化触媒活性が第二電極よりも小さく設定されたものを使用できる。

30

【 0 0 2 6 】

上記構成では、第一電極の酸化触媒活性を第二電極の酸化触媒活性よりも低くすることで、第一処理室内で燃焼せずに残留した可燃ガス成分の少なくとも一部を、第二処理室内では燃焼させることが確実にできるようになり、センサの感度を高めることができる。さらに、可燃ガス成分濃度検出素子の第二処理室に面する電極（第二電極）が酸化触媒部に兼用されるため、センサないしセンサシステムの構成をより単純化できる利点がある。

40

【 0 0 2 7 】

一方、第二処理室を区画する壁部の該第二処理室に面する側に、被測定ガス中の可燃ガス成分に対する酸化触媒活性を有して酸化触媒部として機能する、第二電極とは別体の多孔質金属層を形成することもできる。これにより、第二処理室内での可燃ガス成分の燃焼効率を高めることができ、ひいてはガスセンサの感度を向上させる効果が得られるほか、該多孔質金属層を他の目的のための（例えば上記本発明の構成要件以外の酸素ポンプ素子や酸素濃淡電池素子の）多孔質電極に流用できる利点も生ずる。

【 0 0 2 8 】

被検出成分が例えばCOあるいはHCの場合、酸化触媒活性が高くなるべき電極は、Pt

50

、Pd及びRhのいずれかを主体とする金属（単体又は合金）、あるいはPt-Rh系合金、Rh-Pd系合金、Pd-Ag系合金等（以下、本明細書においては、これらを高活性金属グループという）で構成することができる。また、逆に酸化触媒活性が低くなるべきものは、Au、Ni及びAgのいずれかを主体とする金属（単体又は合金）、あるいはPt-Pd合金、Pt-Au系合金、Pt-Ni系合金、Pt-Ag系合金、Ag-Pd系合金、Au-Pd系合金等（以下、本明細書において、これらを低活性金属グループという）により構成することができる。この場合、酸素ポンプ素子、酸素濃淡電池素子あるいは可燃ガス成分濃度検出素子の要部を構成する酸素イオン伝導性固体電解質が、後述の ZrO_2 固体電解質である場合、低活性金属グループとしては、 ZrO_2 固体電解質（焼成温度1450～1500）と同時焼成可能な材質を採用することが、センサの製造能率を向上させる上で望ましい。例えばPt-Au系合金を使用する場合は、Ptに対しAuを0.1～3重量%の範囲で添加するのがよい。Auの含有量が0.1重量%未満になると電極の酸化触媒活性が高くなりすぎる問題が生ずる場合がある。一方、3重量%を超えてAuを含有させようとした場合、焼成時において合金から揮発するAu成分の量が増大するので、Au成分の無駄が多くなる。

【0029】

一方、本発明のガスセンサにおいては、以下のような構成の電極を用いるとさらによい。具体的には、酸素ポンプ素子を、酸素イオン伝導性固体電解質により構成されて両面に電極が形成されるとともに、一方の電極（以下、第三電極という）が第一処理室と接するように配置されたものとして構成する。そして、被検出成分が例えばCOあるいはHCの場合、その第三電極を、構成金属がPt又はPt-Au合金である多孔質金属からなる主電極層と、その主電極層を覆う形で該第三電極の表層部を構成し、構成金属がAu及びAgのいずれかを主成分とする金属、Pt-Au系合金、Au-Pd系合金、Pt-Ag系合金及びPt-Ni系合金のいずれか（以下、これらを総称して不活性金属という）である多孔質金属からなる表面電極層との二層を含み、その可燃ガス成分に対する酸化触媒活性が、第二電極よりも小さいものとして構成することができる。なお、本明細書において、「X-Y系合金」とは、該合金中に含まれるもっとも重量含有率の高い金属成分（すなわち主成分）がXであり、2番目に重量含有率が高い金属成分がYである合金を意味し、X-Y系二元系合金、あるいはX-Yとそれ以外の合金成分とを含んだ三元系以上の合金とすることができる。

【0030】

酸素濃淡電池素子あるいは酸素ポンプ素子の電極材料は、酸素分子に対する解離あるいは再結合に対する十分な触媒活性を有している必要がある。例えばPt単体金属は、この点に関しては優れている材料であるが、第一処理室に面する電極の材料としては可燃ガス成分に対する燃焼の触媒活性も極めて高いので、これを若干緩和してやる必要がある。例えば、従来より行われているように、燃焼触媒活性の低いAuを20重量%程度までの範囲内で配合してPt-Au合金とするのも一法であるが、Auの含有量が増大すると、可燃ガス成分に対する燃焼の触媒活性とともに酸素分子に対する解離能も急速に低下するから、これら二つの触媒活性のバランス調整がなかなか行いにくい側面がある。

【0031】

そこで、上記構成のように、酸素分子に対する解離能が高いPt又はPt-Au合金からなる多孔質の主電極層の表面を、可燃ガス成分に対する燃焼の触媒活性が低い不活性金属からなる多孔質の表面電極層にて覆う多層構造電極の採用により、酸素分子解離は良好に維持しつつ可燃ガス成分への燃焼触媒活性はなるべく小さくするという、都合のよい調整が行いやすくなる。

【0032】

次に、表面電極層の構成金属は、COあるいはHCに対する燃焼触媒活性が特に小さく、酸素分子に対する解離・再結合の触媒能もある程度有しているAu系の多孔質金属が本発明に好適に使用できるが、例えばAgを主成分とする金属、Pt-Au系合金（例えばAuが5重量%以上）、Pt-Pb系合金（例えばPbが1重量%以上）、Pt-Ag系合

10

20

30

40

50

金（例えばAgが1重量%以上）、Pt-Ni系合金（例えばNiが1重量%以上）等の多孔質金属も使用できる。

【0033】

また、表面電極層と主電極層とは、一層又は二層以上の別の層を介して間接的に接する構成とすることもできる。ただし、主電極層と表面電極層との二層構造を採用すれば、製造工程が簡略なもので済む利点がある。この場合、構成金属がAuを主成分とするAu系金属である多孔質金属体からなる表面電極層を採用することにより、酸素分子解離は良好に維持しつつ可燃ガス成分への燃焼触媒活性を抑制する効果をとりわけ顕著に達成することができる。

【0034】

なお、上記のような多層構造電極は、酸素濃度に対する鋭敏な応答性がそれほど要求されない酸素ポンプ素子側の第三電極に特に好適に採用できるが、酸素濃淡電池素子側の第一電極に用いることも不可能ではない。ただし、酸素濃淡電池素子による第一処理室中の酸素濃度の検出精度をさらに向上させるには、第一電極は、構成金属がPt、Pt-Au合金又はPt-Ag合金で構成するのがよい（請求項13）。この場合、第一電極の面積を第三電極の面積よりも小さくすることにより、第一処理室内での第一電極に由来する可燃ガス成分の燃焼が抑制されるので、第一処理室内での可燃ガス成分の燃焼によるロスをお小さくでき、センサの感度を一層高めることができる。

【0035】

第一電極にPt-AuあるいはPt-Ag合金を使用する場合、AuあるいはAgは、COあるいはHCに対する燃焼触媒活性を抑制する目的で配合される。この場合、AuあるいはAgの含有量が1重量%を超えると酸素分子解離能が低くなりすぎ、酸素濃度検出能の低下につながる。他方、Auあるいは含有量が0.1重量%未満になると、燃焼触媒活性の抑制効果はほとんど期待できなくなる。なお、AuとAgとをPtに対して、その合計含有量が1重量%以下となるように共添加することも可能である。

【0036】

また、可燃ガス成分のうち、炭化水素の選択的検出性を特に向上させたい場合には、第一処理室において、炭化水素よりも燃焼活性の高い成分が、検出対象となる炭化水素よりも優先的に燃焼されるようにすることが望ましい。この場合、前述のように、第一処理室内の酸素濃度検出素子が検出する酸素濃度を調整することのほかに、該第一処理室に面する第一電極あるいは第三電極の燃焼触媒活性あるいは第一処理室内の温度も重要な因子となる。そして、第三電極の材質を、燃焼触媒活性の比較的低い上記のような多層構造の電極とする一方、第一電極を燃焼触媒活性の高いPtあるいはPt合金で構成することにより、燃焼活性のやや低い炭化水素成分（例えばメタンなど）はあまり燃焼せず、他方それよりも燃焼活性の高い一酸化炭素、水素あるいはアンモニア等の成分は、第一電極上で優先的に燃焼し、炭化水素成分を選択的に検出するために好都合な環境を形成することができる。また、第一処理室内の温度が上昇すると、燃焼反応が進行しやすくなり、材質の異なる電極間の燃焼触媒活性にも差を生じにくくなるので、炭化水素成分の選択検出には一般には不利となる。しかしながら、第三電極を前記のような多層構造とした場合は、かなりの高温（例えば700～800）になっても、Pt等で構成した第一電極との間に顕著な触媒活性差を付与でき、炭化水素成分の選択検出を効果的に行うことができる。

【0037】

なお、第三電極を前記のような多層構造電極とする場合、本発明のガスセンサは以下の工程を含む方法により製造できる（請求項17）。

1 下地電極層形成工程：第一の酸素ポンプ素子に含まれる酸素イオン伝導性固体電解質層の未焼成成形体（以下、未焼成固体電解質成形体という）に対し、第三電極の主電極層の原料粉末の未焼成層（以下、主未焼成電極層という）を含んだ下地電極パターンを形成してこれを未焼成固体電解質成形体とともに一体焼成することにより、酸素イオン伝導性固体電解質層の上に主電極層を含む下地電極層を形成する。

2 表面電極層形成工程：その下地電極層の上に、表面電極層の原料粉末層を形成して

10

20

30

40

50

これを上記一体焼成時よりも低温にて二次焼成することにより、表面電極層を形成する。原料粉末層は、例えば原料粉末のペーストを主電極層上に塗布することにより形成することができる。

【0038】

主電極層を含む下地電極層は、Ptあるいは前記組成のPt-AuあるいはPt-Ag合金のような高融点金属で構成されるので、各素子の要部を構成するジルコニア等の固体電解質セラミックと該層との同時焼成が可能である。しかしながら、表面電極層をAu系金属で構成する場合、Au系金属は融点が高いことから固体電解質セラミックと同時焼成すると、多孔質状態を保持することが不可能であり、かつ下地電極層へAuが拡散して燃焼触媒活性を抑制する効果が達成できなくなる。そこで、表面電極層を、下地電極層と固体電解質層との一体焼成温度よりも低温で二次焼成して、下地電極層上に焼きつける工程を採用することで、このような不具合を解消でき、所期の性能の多層電極が得られる。

10

【0039】

なお、二次焼成時、あるいは高温となるセンサ使用時において、表面電極層の成分（例えばAu）が、主電極層中に拡散する場合がある。例えば、二次焼成前の主電極層の構成金属を実質的にPtからなるものとして構成していても、表面電極層側からのAuの拡散により、主電極層の構成金属がPt-Au合金となる場合がある。この場合、表面電極層の主電極層側への拡散が進み過ぎると、表面電極層の厚さが不十分となったり、甚だしい場合には表面電極層が消失したりするといった不具合が発生することもありうる。例えば、表面電極層をAuを主体に、主電極層をPtを主体に構成したい場合には、Au成分の主電極層側への過度の拡散を防止するために、二次焼成温度は800～1050程度に設定するのがよい。二次焼成温度が800未満になると、表面電極層の焼結が不十分となり、密着不足による表面電極層の剥離等の不具合につながる場合がある。他方、二次焼成温度が1050を超えると、Au成分の拡散により表面電極層の厚さが不十分となったり、あるいは焼結が進行し過ぎて多孔質構造が損なわれ、多孔質電極として必要な酸素透過性を確保できなくなる場合がある。なお、主電極層の構成金属中にはじめから3～10重量%（例えば10重量%）程度の範囲でAuを配合しておけば、Pt中へのAuの固溶限が比較的小さい（800で5重量%程度）ことを利用して、表面電極層から主電極層へのAuの拡散を抑制することができ、ひいては表面電極層の厚さ減少等の発生を効果的に防止することができる。

20

30

【0040】

本発明のガスセンサを、第一の酸素ポンプ素子を含んで構成されたポンプセルユニットと、酸素濃度検知素子、第二処理室、可燃ガス成分濃度検出素子を含んで構成されたセンサセルユニットとを各々別体に形成し、それら両ユニットを接合材を用いて互いに接合し一体化する構成としておけば、上記二次焼成工程を含んだ製造方法を合理的に実施することが可能となる（請求項15）。この場合、表面電極層を形成せず、下地電極層を形成した状態のポンプセルユニットを焼成により製造し、次いでそのポンプセルユニット上の下地電極層の上に二次焼成により表面電極層を形成し、これを別途焼成により製造したセンサセルユニットと一体化することによりガスセンサを得るようにする（請求項18）。なお、ポンプセルユニットにポンプセル側嵌合部を形成し、センサセルユニットにこれと嵌合するセンサセル側嵌合部を形成しておけば、それら両嵌合部の嵌合面においてポンプセルユニットとセンサセルユニットとを嵌合させさせることにより、接合時の位置決めが行いやすく、センサの製造能率を向上させることができる。

40

【0041】

次に、可燃ガス成分濃度検出素子の第二処理室と接する電極（第二電極）は、第二流体流通部と干渉しない位置に形成することが、可燃ガス成分の検出出力を安定化させる上で望ましい。上記電極を第二流体流通部と干渉する位置に形成した場合、第一処理室から導入された被測定ガスと既に第二処理室内に導入されているガスとが平衡に到達する前の状態で、可燃ガス成分の燃焼が起こる可能性があるが、干渉しない位置に形成した場合はこのような現象が起こりにくくなり、出力安定化を図ることができるようになるものと考えら

50

れる。

【0042】

上記本発明のガスセンサにおいて酸素濃淡電池素子あるいは可燃ガス成分濃度検出素子は、 ZrO_2 を主体とする酸素イオン伝導性固体電解質 (ZrO_2 固体電解質) で構成することができる。ここで、 ZrO_2 固体電解質を用いた酸素濃淡電池素子において、一方の電極が酸素と可燃ガス成分が混在した被測定ガスに接するようにしておき、他方の電極が一定酸素濃度の基準雰囲気と接するように配置した場合、その濃淡電池起電力は、酸素と可燃ガス成分とが過不足なく反応する存在比率で混在している組成 (以下、ストイキ組成という) 付近を境にして急激に変化する性質を有している。ここで、一般のガソリンエンジンあるいはディーゼルエンジンをリーンバーン条件で運転したときの、発生する被測定ガス中には可燃ガス成分の総濃度はおおむね $0 \sim 1000 \text{ ppmC}$ (ppmC は炭素当量で表した 100 万分率を示す) 程度のものとなる。そして、この可燃ガス成分濃度において、第一処理室で調整される被測定ガスの酸素濃度を前述の 10^{-6} atm (望ましくは 10^{-9} atm) 以下の範囲に調整することで、第二処理室に導入されるガスは概ねストイキ組成か若干リッチ側の組成となり、可燃ガス成分濃度検出素子の出力を高めることができ、ひいてはガスセンサの感度を良好なものとするのが可能となる。

10

【0043】

なお、上記酸素ポンプ素子、酸素濃淡電池素子及び可燃ガス成分濃度検出素子が上記 ZrO_2 固体電解質で構成される場合、これを所定の作動温度に加熱するための加熱素子をつけることができる。この場合、その作動温度は、 $650 \sim 700$ に設定するのがよい。作動温度が 700 を超えると、可燃ガス成分濃度検出素子の出力電流値のレベルが低くなり過ぎ、ガスセンサの感度が低下する場合がある。これは、被測定ガス中の HC 成分などの可燃ガス成分が、高温のため第一処理室に導入された段階で大半が燃焼してしまうためであると考えられる。一方、作動温度が 650 未満になると、酸素ポンプ素子の内部抵抗が増大して作動が不安定化し、可燃ガス成分の検出精度が損なわれる場合がある。

20

【0044】

本発明のガスセンサ及びガスセンサシステムにおいては、酸素濃度検出素子は前記した通り、酸素イオン伝導性固体電解質層の両面に多孔質金属からなる電極が形成され、一方の電極 (以下、第一電極という) が第一処理室と接する検出側電極とされ、他方の電極が酸素基準電極とされる酸素濃淡電池素子とすることができる。この場合、可燃ガス成分濃度検出素子において、第二処理室に接する電極 (第二電極) とは異なる側の電極を、酸素濃淡電池素子の酸素基準電極と共有化させることができる。このようにすれば、酸素濃度検出素子と可燃ガス成分濃度検出素子との酸素基準電極を共通化できるのでセンサをコンパクトに構成できる。

30

【0045】

より具体的には、第一処理室と第二処理室とを、酸素イオン伝導性固体電解質で構成された隔壁を挟んで互いに隣接して配置することができる。この場合、隔壁には、第一処理室と第二処理室とを連通させる第二気体流通部を形成し、厚さ方向中間部に酸素基準電極を埋設することができる。そして、隔壁の第一処理室に面する表面には第一電極を形成し、該第一電極と、酸素基準電極と、それら電極の間に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質の隔壁部分とが酸素濃淡電池素子を構成するようにする。また、隔壁の第二処理室に面する表面には第二電極を形成し、該第二電極と、酸素基準電極と、それら電極の間に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質の隔壁部分とが可燃ガス成分濃度検出素子を構成するようにする。また、第一処理室を挟んで隔壁と反対側に酸素ポンプ素子が配置される。これにより、全ての素子を積層形成できるため、センサを一層コンパクトに構成できる。

40

【0046】

なお、酸素濃淡電池素子の酸素基準電極は、検出側電極との間にて当該酸素基準電極側に酸素が汲み込まれる方向に微小なポンピング電流が印加され、その汲み込まれた酸素により自身の内部に所定レベルの基準酸素濃度が形成される自己生成型酸素基準電極とすることができる。これにより、酸素基準電極側の酸素濃度レベルを安定化でき、より高精度の

50

酸素濃度測定が可能となる。

【0047】

また、酸素濃淡電池素子と可燃ガス成分濃度検出素子との間で酸素基準電極を共有化させ、かつ該酸素基準電極を自己生成型酸素基準電極として構成する場合には、第二電極と酸素基準電極との間にて、所定の範囲を超えた電流が流れることを阻止する電流制限回路を設けておくことが望ましい。具体的には、電流制限回路は、第二電極から酸素基準電極に向けて所定値を超える電流が流れることを阻止するものとして構成できる。

【0048】

すなわち、第二電極から酸素基準電極に向けて電流が流れるということは、両者の間に介在するのが酸素イオン伝導性固体電解質であるから、酸素基準電極から第二電極に向けて酸素が流出するということを意味する。そして、このような電流が過大に流れると酸素基準電極から多量の酸素が流出して、酸素基準電極として必要な酸素濃度が確保できなくなる。その結果、酸素濃淡電池素子の正常な作動ひいては第一処理室内の酸素濃度制御が不可能となり、センサの検出精度低下につながる。そこで、上記のような電流制限回路を設けておけば、このような不具合を回避することができる。

10

【0049】

他方、電流制限回路は、酸素基準電極から第二電極に向けて所定値を超える電流が流れることを阻止するものとして構成することもできる。このような電流が過大に流れると酸素基準電極側に多量の酸素が流れ込み、酸素基準電極内部の圧力が大きくなり過ぎて電極の破損を起こす等の不具合につながる場合がある。そこで、上記のような電流制限回路を設けておけば、このような不具合を回避することができる。

20

【0050】

この場合、酸素基準電極と、第二電極との少なくともいずれかを、隔壁に対し第二気体流通部と干渉しない位置に形成することが望ましく、双方ともに第二気体流通部と干渉しない位置に形成すればさらによい。第二電極をこのような位置関係で配置することの利点については、前述の通りである。また、酸素基準電極を第二気体流通部が位置関係で設けることにより、酸素基準電極内に保持された酸素が第二気体流通部を通過して漏洩することが阻止され、酸素基準レベルひいては可燃ガス成分の検出出力をさらに安定化させることができる。

【0051】

また、上記ガスセンサの酸素ポンプ素子を流れる電流値、すなわち酸素ポンプ電流値は、被測定ガス中の酸素濃度に応じて変化するため、該ポンプ電流値は、被測定ガス中の酸素濃度の情報を反映したものとなる。そこで、本発明のガスセンサシステムにおいては、上記ポンプ電流値に反映された被測定ガス中の酸素濃度の情報に基づいて、可燃ガス成分濃度検出素子の検出出力を補正する補正手段を設けることができる。すなわち、本発明のガスセンサシステムにおいて、可燃ガス成分濃度検出素子の検出出力は前述の通り被測定ガス中の酸素濃度を本質的に受けにくい特質を有するが、酸素濃度により検出出力に多少の変動が生ずる場合は、これを上記補正手段により補正することで、可燃ガス成分濃度の検出精度を一層向上させることが可能となる。

30

【0052】

この場合、上記補正手段は具体的には、可燃ガス成分濃度検出素子の出力電流値と可燃ガス成分濃度との関係を表す出力電流値 - 可燃ガス成分濃度関係情報を、各種酸素濃度（あるいはポンプ電流値）毎に記憶する出力電流値 - 可燃ガス成分濃度関係情報記憶手段と、可燃ガス成分濃度検出素子の検出された出力電流値と、上記出力電流値 - 可燃ガス成分濃度関係情報とに基づいて、補正後の出力電流値（あるいは対応する可燃ガス成分濃度）の値を決定する補正値決定手段とを備えるものとして構成できる。これにより、検出される可燃ガス成分濃度の補正を合理的に行なうことが可能となる。

40

【0053】

【発明の実施の形態】

（実施例1）

50

以下、本発明の実施の形態を図面に示すいくつかの実施例を参照して説明する。

図1は、本発明の一実施例としてのガスセンサ1を示している。すなわち、ガスセンサ1は、それぞれ横長板状に形成された第一ヒータ2、酸素ポンプ素子3、酸素濃淡電池素子（酸素濃度検出素子）4、可燃ガス成分濃度検出素子5、遮蔽部材6及び第二ヒータ8がこの順序で積層され一体化されたものとして構成されている。また、酸素ポンプ素子3と酸素濃淡電池素子4との間には第一処理室9が、可燃ガス成分濃度検出素子5と遮蔽部材6との間には第二処理室10が形成されている。すなわち、酸素ポンプ素子3と酸素濃淡電池素子4とが第一処理室形成部の要部をなし、可燃ガス成分濃度検出素子5と遮蔽部材6とが第二処理室形成部の要部をなす。

【0054】

各素子3～5及び遮蔽部材6は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質により構成されている。そのような固体電解質としては、 Y_2O_3 ないし CaO を固溶させた ZrO_2 が代表的なものであるが、それ以外のアルカリ土類金属ないし希土類金属の酸化物と ZrO_2 との固溶体を使用してもよい。また、ベースとなる ZrO_2 には HfO_2 が含有されていてもよい。本実施例では、 Y_2O_3 ないし CaO を固溶させた ZrO_2 固体電解質セラミックが使用されているものとする。一方、第一及び第二ヒータ2, 8は、公知のセラミックヒータで構成されており、各素子3～5を所定の作動温度（650～700）に加熱する役割を果たす。そして、各素子3～5及び遮蔽部材6の境界部分には、 Al_2O_3 等を主体とした絶縁層（図3に示す絶縁層260等：図1では示さず）が介挿されている。このような積層一体化されたセンサの構造は、上記各部3～6となるべきセラミックグリーンシート（セラミック成形体）を積層して焼成することにより製造することができる。

【0055】

次に、第一処理室9の両側壁部分には、該第一処理室9と外部の被測定空間とを連通させる第一気体流通部11が形成されている。図1(b)に示すように、第一気体流通部11は、第一処理室9の幅方向両側において酸素ポンプ素子3と酸素濃淡電池素子4との間にまたがる形態で形成されるとともに、第一処理室9の側縁に沿って酸素ポンプ素子3ないし酸素濃淡電池素子4の長手方向に延びており、多孔質 Al_2O_3 焼成体等により連通気孔を有する多孔質セラミック体として構成されている。これにより、該第一気体流通部11は、外部からの被測定ガスを一定の拡散抵抗のもとに第一処理室9内に導く拡散規制流通部として機能する。

【0056】

次に、酸素濃淡電池素子4と可燃ガス成分濃度検出素子5とは互いに重ね合わされるとともに、第一処理室9と第二処理室10とに挟まれた部分は、酸素イオン伝導性固体電解質で構成された隔壁12となっている。換言すれば、上記2つの処理室9, 10は、該隔壁12を挟んで隣接して配置されている。そして、この隔壁12には、第一処理室9と第二処理室10とを連通させる第二気体流通部13が形成されており、その厚さ方向中間部には酸素基準電極14が埋設されている。第二気体流通部13も、第一気体流通部11と同様に多孔質セラミック体として構成されており、第一処理室9内の気体を第二処理室10へ一定の拡散抵抗のもとに導く拡散規制流通部として機能する。なお、上記拡散規制流通部は、多孔質セラミック体（あるいは金属体）で形成する代わりに、小孔やスリットで構成してもよい。

【0057】

隔壁12の第一処理室9に面する表面には第一電極（検出側電極）15が形成されており、酸素濃淡電池素子4の要部は、該第一電極15と、酸素基準電極14と、それら電極15, 14の間に挟まれた隔壁部分12aとによって構成されている。一方、隔壁12の第二処理室10に面する表面には第二電極16が形成されており、該第二電極16と、酸素基準電極14と、それら電極16, 14の間に挟まれた隔壁部分12bとが可燃ガス成分濃度検出素子5の要部を構成している。なお、酸素ポンプ素子3にも、その両面に電極19, 20がそれぞれ形成されている。なお、電極15, 14は、酸素濃淡電池素子4の長手方向において互いにずれた位置関係で形成されている。

10

20

30

40

50

【0058】

上記各電極14～16, 19, 20はいずれも、各素子3～5を構成する固体電解質へ酸素を注入するための酸素分子の解離反応、及び該固体電解質から酸素を放出させるための酸素の再結合反応に対する可逆的な触媒機能(酸素解離触媒機能)を有するものとされている。その材質であるが、第一処理室9に面する2つの電極、すなわち酸素ポンプ素子3の電極19と酸素濃淡電池素子4の第一電極15とは、第二処理室10に面する電極、すなわち可燃ガス成分濃度検出素子5の第二電極16よりも、メタン等の被検出成分の酸化(すなわち燃焼)の触媒活性が小さくなるように選定されている。本実施例では、電極19, 15がPt-Au合金(例えばPt-1重量% Au合金)により、他の電極がPtにより構成されている。このような多孔質電極は、例えば上記金属ないし合金の粉末と、下地となる固体電解質セラミックとの密着強度を向上させるために該下地と同材質の固体電解質セラミック粉末を適量配合してペーストを作り、これを用いて下地となるべきセラミックグリーンシート上に電極パターンを印刷形成して、一体焼成することにより形成される。なお、低触媒活性側の電極19, 15は、酸化触媒活性のより低いAu等で構成してもよいが、上述のようなPt-Au合金とすることにより、ZrO₂固体電解質セラミックとの同時焼成が可能となり、ガスセンサ1の製造能率が向上する。

10

【0059】

なお、図1に示すように、各素子3～5の各電極14～16, 19, 20からは、素子の長手方向に沿ってガスセンサ1の取付基端側に向けて延びる電極リード部14a～16a, 19a, 20aがそれぞれ一体に形成されており、該基端側において各素子3～5には接続端子14b～16b, 19b, 20bの一端が埋設されている。そして、図2に示すように、各接続端子(20b)は、金属ペーストの焼結体として素子の厚さ方向に形成された導通部(20c)により、電極リード部(20a)の末端に対して電氣的に接続されている(図では、電極リード部20aの場合について代表させて示している)。

20

【0060】

また、図1に示すように、酸素基準電極14と可燃ガス成分濃度検出素子5の第二電極16とは、第二気体流通部13と干渉しない位置に形成されている。これにより、可燃ガス成分の検出出力をより安定化させることができる。一方、酸素濃淡電池素子4の第一電極15は、第二気体流通部13と重なりを有する位置に形成され、該第二気体流通部13に対応する位置には、気体の流通を確保するために貫通穴15hが形成されている。

30

【0061】

次に、図3(b)に示すように、第一処理室9及び第二処理室10には、焼成時の処理室空間の潰れを防止する支柱部210が、散点状あるいは千鳥状に形成されている。このような構造の製造方法を第一処理室9を例にとって説明する。すなわち、図3(a)に示すように、酸素ポンプ素子3となるべきセラミックグリーンシート220と、同じく酸素濃淡電池素子4となるべきセラミックグリーンシート230との各々の対向面において第一処理室9に予定された領域に、セラミック粉末ペースト(例えば多孔質Al₂O₃粉末ペースト)を用いて、支柱部210となるべき支柱部パターン266a及び266bを形成する。また、その支柱部パターン266a及び266bと重なりを生じない位置において同じく該第一処理室9に予定された領域に、焼成時に燃焼ないし分解する材質の粉末ペースト(例えばカーボンペースト)により補助支持パターン267a及び267bを形成する。さらに、上記第一処理室9に予定された領域を除く他の領域には、絶縁層パターンとしての貼合わせコート269がAl₂O₃粉末ペースト等により支柱部パターン210の高さよりも小さい厚さで形成される。また、図示はしていないが、第一処理室9となるべき領域の両側には、多孔質Al₂O₃焼成体による第一気体流通部11を形成するための連通部パターンが多孔質Al₂O₃粉末ペーストにより形成される。

40

【0062】

これを焼成することにより、図3(b)に示すように、酸素ポンプ素子3と酸素濃淡電池素子4との間においては、補助支持パターン267a及び267bが消失するとともに、上記支柱部パターン266a, 266bが焼成により一体化して支柱部210が形成され

50

る。また、この支柱部 210 により大きさが規定された形で第一処理室 9 が形成され、その幅方向両側には図 1 (b) に示すような多孔質セラミック体による第一気体流通部 11 が形成される。一方、第一処理室 9 を除く他の領域においてそれら酸素濃淡電池素子 4 と酸素ポンプ素子 3 とは、貼合わせコート 269 に基づく絶縁層 260 を介して互いに接合される。

【0063】

ここで、図 4 に示すように、支柱部パターン 266a, 266b と、補助支持パターン 267a, 267b とは平面をほぼ埋め尽くすように相補的に形成され、例えば図 3 (a) のグリーンシート 220 及び 230 を互いに積層した際に、補助支持パターン 267a, 267b による補強効果に基づき、支柱部パターン 266a, 266b が両者の間で潰れることが防止ないし抑制される。また、図 3 (a) に誇張して示すように、貼合わせコート 269 が 266a, 266b の合計厚さよりもかなり薄く形成されていたとしても、グリーンシート 220 及び 230 は柔軟であり、グリーンシート 220 及び 230 が少し焼むことで、両者は貼合わせコート 269 を介して密着でき、焼成により支障なく一体化することができる。

10

【0064】

以下、上記ガスセンサ 1 を使用したガスセンサシステムの構成例について説明する。図 5 は、ガスセンサ 1 を用いたガスセンサシステム (以下、単にセンサシステムという) の一例の電氣的構成を示すブロック図である。すなわち、該センサシステム 50 は、上記ガスセンサ 1 と、マイクロプロセッサ 52 と、ガスセンサ 1 とマイクロプロセッサ 52 とを接続する周辺回路 51 とから構成されている。マイクロプロセッサ 52 は、出力変換部の要部を構成するものであり、出入力インターフェースとしての I/O ポート 56 と、これに接続された CPU 53、RAM 54、ROM 55 等により構成されている。RAM 54 には、CPU 53 のワークエリア 54a と、被検出成分の濃度算出値の格納エリア 54b とが形成されている。また、ROM 55 には、センサシステム 50 の被検出成分の出力値決定の演算とその出力制御を司る制御プログラム 55a と、該制御プログラム 55a が使用する HC 濃度変換テーブル 55b とが格納されている。なお、CPU 53 は、ROM 55 に格納された制御プログラム 55a により、濃度決定手段の主体をなす。

20

【0065】

上記ガスセンサシステム 50 におけるガスセンサ 1 の作動の概略は以下の通りである。すなわち、ガスセンサ 1 は図 1 に示す第一ヒータ 2 及び第二ヒータ 8 (いずれか一方を省略してもよい) により、所定の作動温度、すなわち各素子 3 ~ 5 を構成する ZrO_2 固体電解質が活性化する温度まで加熱され、その状態で気体流通部 11 を通って第一処理室 9 に被測定ガスとしての排気ガスが導入される。この導入された排気ガス中の酸素濃度は酸素濃淡電池素子 4 により検出され、酸素ポンプ素子 3 は、酸素濃淡電池素子 4 の検出する酸素濃度が $10^{-12} \sim 10^{-6}$ atm (望ましくは $10^{-11} \sim 10^{-9}$ atm) の範囲で設定された所定の目標値に近づくように、より具体的には排気ガスに含まれる水蒸気の分解反応が実質的に起こらない酸素濃度目標値に近づくように、第一処理室 9 内の気体から酸素を汲み出すあるいは汲み込む作動をする。なお、排気ガス中の酸素濃度は、一般には上記酸素濃度目標値よりも大きいのが通常であり、この場合には酸素ポンプ素子 3 は第一処理室 9 内の酸素濃度を減少させる方向に作動することとなる。また、酸素濃淡電池素子 4 の検出酸素濃度が $10^{-12} \sim 10^{-6}$ atm となる場合、該酸素濃淡電池素子 4 の対応する濃淡電池起電力の範囲は、概ね 300 mV (10^{-6} atm に対応) ~ 600 mV (10^{-12} atm に対応) となる。

30

40

【0066】

こうして、酸素濃度が一定レベルまで減少させられた気体は第二気体流通部 13 を通って第二処理室 10 内に流入する。ここで、HC 等の可燃ガス成分に対する酸化触媒活性が第一電極 15 よりも第二電極 16 の方が大きく設定されているので、第二処理室 10 内に流入した気体中の可燃ガス成分は、第二電極 16 を酸化触媒部として燃焼し、酸素を消費する。第二処理室 10 内の酸素濃度はこの燃焼による消費量、すなわち可燃ガス成分の濃度

50

に応じて変化する。

【0067】

一方、可燃ガス成分濃度検出素子5には、図5の直流定電圧電源71により、電極14、16を介して一定の電圧VCが印加されるようになっている。この電圧VCの印加の極性は、本実施例では第二処理室10に面する電極、すなわち第二電極16が負となる極性にて設定される。また、VCの電圧レベルは、可燃ガス成分濃度の検出感度が十分確保でき、かつ第二処理室10内の酸素分圧が、排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)の分解が生じるレベルまでは低下しない範囲で設定される。

【0068】

そして、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流値は、第二処理室10内に導入された気体中の、可燃ガス成分の燃焼により消費される酸素量に応じて変化し、当該出力電流の値から排気ガス中の可燃ガス成分の濃度を知ることができる。

10

【0069】

以下、センサシステム50の回路構成と作動について、図5によりさらに詳細に説明する。ガスセンサ1は、酸素ポンプ素子3の第一処理室9側の電極19と、酸素濃淡電池素子4の第一電極15とが接地される。また、酸素基準電極14は、差動増幅器57の一方の入力端子に接続される。また、可燃ガス成分濃度検出素子5には、前述の通り電極14、16を介してこれに電圧VCを印加するための直流定電圧電源71が接続されるようになっている。これにより、差動増幅器57の上記一方の端子には、酸素濃淡電池素子4の濃淡電池起電力Eに上記電圧VCが重畳されて入力されるようになっている。

20

【0070】

一方、差動増幅器57の他方の入力端子には酸素濃度設定目標値に対応する起電力目標値ECを与えるための電源回路58(ただし、実際の設定電圧は $E_C + V_C$ となる)が接続されている。そして、差動増幅器57は濃淡電池起電力Eと起電力目標値ECとの差を増幅して、これを酸素ポンプ素子3の電極20側に入力する。酸素ポンプ素子3は、差動増幅器57からの出力を受けて、酸素濃淡電池素子4の濃淡電池起電力E(すなわち第一処理室9内の酸素濃度)が、前述の酸素濃度目標値に対応する起電力目標値ECに近づく方向に、第一処理室9に対し酸素を汲み出す又は汲み込むように作動する。すなわち、増幅器57は酸素ポンプ作動制御手段を構成する。なお、電源回路58は、固定電圧出力により起電力目標値ECを固定的に設定するものとしてもよいが、この設定値を可変に構成して

30

【0071】

なお、酸素濃淡電池素子4と可燃ガス成分濃度検出素子5とは共通の酸素基準電極14を有しているが、この酸素基準電極14と第一電極15(あるいは第二電極16)の間には、定電流電源72により、酸素基準電極側14側へ酸素が汲み込まれる方向の微小直流電流が常時印加されている(すなわち、いわゆる自己生成型基準電極となっている)。これにより、酸素基準電極14内の空隙は常時酸素100%に近い基準ガスで満たされた状態となるので、酸素濃淡電池素子4及び可燃ガス成分濃度検出素子5の濃淡電池起電力が高められ、ひいてはガスセンサ1の測定精度及び感度の向上が図られている。

【0072】

上記定電流電源72による印加電圧のレベルは、酸素濃淡電池素子4の濃淡電池起電力Eの出力レベルよりも十分小さく、かつ酸素基準電極14内の酸素濃度を100%に十分近付けられる程度の大きさに設定される。

40

【0073】

可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流は、例えば電流検出用の抵抗器70の両端電圧の差として検出される。本実施例では、該出力電流信号は、差動増幅器60(オペアンプ60aと周辺の抵抗器60b~60eとから構成される)により電圧変換した形で取り出された後、さらにA/D変換器75でデジタル変換されてマイクロプロセッサ52に入力されるようになっている。

【0074】

50

次に、マイクロプロセッサ 52 の ROM 55 には、前述の通り制御プログラム 55 a と濃度変換テーブル 55 b とが格納されている。図 6 は、濃度変換テーブル 55 b の内容の一例を示すものであり、可燃ガス成分濃度（例えば HC 濃度）の各値 C1、C2、C3、に対応する可燃ガス成分濃度検出素子 5 の検出電流値 I d1、I d2、I d3、の値を記憶している。これらの値は、実験等により予め定められたものである。そして、図 5 に示す CPU 53 は、制御プログラム 55 a により RAM 54 をワークエリアとして、図 7 のフローチャートに示すようなセンサ出力制御を実行する。

【0075】

すなわち、図示しないタイマーにより測定タイミングを計測し、S1において該タイミングが到来したら、S2で可燃ガス成分濃度検出素子 5 からの検出電流値 I d のサンプリングを行う。そして、S3でそのサンプリングされた値に対応する可燃ガス成分濃度の値を、図 6 の濃度変換テーブル 55 b を参照して補間法により算出し、S4でその算出した値を RAM 54 の算出値格納エリア 54 b に格納する。なお、該エリア 54 b に書き込まれていた値は上書き消去する。そして、S5において、そのエリア 54 b に書き込まれた算出値を、排気ガス中の可燃ガス成分濃度の情報として I/Oポート 56 より出力する。なお、この出力はそのままデジタル出力してもよいし、I/Oポート 56 に接続された D/A変換器 62 でアナログ変換して出力してもよい。

【0076】

上記ガスセンサシステム 50 の構成及び作動によれば、第一処理室 9 において酸素ポンプ素子 3 の作動により、排気ガス中の酸素濃度が所定レベル、具体的には $10^{-1.2} \sim 10^{-6}$ atm の範囲内にある所定値まで減少させられ、これが第二処理室 10 に導かれて可燃ガス成分が燃焼する。そして、その燃焼により消費される酸素量に応じて可燃ガス成分濃度検出素子 5 の検出電流値 I d が変化し、当該出力を排気ガス中の可燃ガス成分の濃度検出情報として取り出すようにしている。ここで、酸素ポンプ素子 3 の作動により達成される第一処理室 9 内の上記酸素濃度到達レベルは、排気ガスに含有される水蒸気の分解反応が実質的に起こらないか、起こってもごく僅かな程度のものであるため、水蒸気の分解により発生した水素の燃焼による可燃ガス成分の検出精度低下が、極めて効果的に防止されることとなる。

【0077】

以下、上記本発明のガスセンサ 1 あるいはガスセンサシステム 50 の適用例について説明する。まず、図 8 (a) はガソリンエンジンの排気ガス浄化システムを模式的に示しており、排気管に対しエンジンに近い側から、エンジンの空燃比制御のための酸素センサ、排気ガス中の HC の酸化と NOX の還元とを同時に行ってこれを浄化する三元触媒コンバータ、及び浄化後の排気ガス中の酸素濃度を測定するための酸素センサとしての機能（後述）を有する本発明のガスセンサ 1 がこの順序で取り付けられている。そして、本発明のガスセンサ 1 は、例えば触媒の劣化判別のために浄化後の排気ガス中の HC 濃度を測定するものとされている。

【0078】

一方、図 8 (b) は、ディーゼルエンジンの排気ガス中の排気ガス浄化システムを模式的に示しており、排気管に対しエンジンに近い側から、HC 源としての軽油を排気ガス中に噴射するための軽油噴射弁と、NOX 浄化触媒とがこの順序で配置されており、該 NOX 浄化触媒は軽油噴射により添加された HC を還元剤として NOX を窒素と酸素とに分解することによりこれを浄化する働きをなす。そして、本発明のガスセンサ 1 は上記 NOX 浄化触媒の上流側に配置され、排気ガス中に噴射すべき軽油の量をフィードバック制御するために、軽油噴射後の排気ガス中の HC 濃度をモニタする役割を果たすこととなる。

【0079】

なお、上記ガスセンサ 1 の酸素濃淡電池素子 4 及び可燃ガス成分濃度検出素子 5 は ZrO_2 固体電解質で構成されている。ここで、 ZrO_2 固体電解質を用いた酸素濃淡電池素子において、一方の電極が酸素と可燃ガス成分が混在した被測定ガスに接するようしておき、他方の電極が一定酸素濃度の基準雰囲気に接するように配置した場合、その濃淡電池

10

20

30

40

50

起電力は、酸素と可燃ガス成分とが過不足なく反応する存在比率で混在している組成（ストイキ組成）付近を境にして急激に変化する性質を有している。一方、一般のガソリンエンジンあるいはディーゼルエンジンをリーンバーン条件で運転したときに、発生する排気ガス中の可燃ガス成分の総濃度はおおむね $0 \sim 1000 \text{ ppmC}$ 程度の範囲のものとなる。そして、この可燃ガス成分濃度において、第一処理室9で調整される排気ガスの酸素濃度を前述の 10^{-6} atm （望ましくは 10^{-9} atm ）以下の範囲に調整することで、第二処理室10に導入されるガスは概ねストイキ組成か若干リッチ側の組成となるので、可燃ガス成分濃度検出素子5の濃淡電池起電力出力が高められ、ひいてはガスセンサ1の感度も良好なものとなる。

【0080】

上記ガスセンサ1の構成では、図1に示すように、第二処理室10を挟んで隔壁12と反対側に配置された遮蔽部材6の、当該第二処理室10に面する表面に、第二電極16とは別体の多孔質金属層17を形成することもできる。該多孔質金属層17は、電極19、15よりも可燃ガス成分の燃焼に対する触媒活性の高い金属、例えばPtにより構成できる。これにより、多孔質金属層17は第二電極16とともに酸化触媒部として機能するようになり、第二処理室10内での可燃ガス成分の燃焼効率を高めてガスセンサ1の感度を向上させる効果を達成することができる。なお、多孔質金属層17の触媒活性が十分に高い場合、第二電極16を触媒活性の低い材質、例えば電極19、15と同様のPt-Au合金で構成してもよい。

【0081】

上記ガスセンサシステム50においては、第一処理室9内で酸素濃度を一定レベルまで減じてから第二処理室10内で可燃ガス成分濃度の検出を行なうようにしているから、可燃ガス成分濃度検出素子5の検出出力は排気ガス中の酸素濃度の影響を本質的に受けにくい特質を有している。しかしながら、酸素濃度により検出出力に多少の変動が生じる場合は、排気ガス中の酸素濃度に応じて可燃ガス成分濃度検出素子5の検出出力を補正するようにすれば、可燃ガス成分濃度の検出精度を一層向上させることができる。

【0082】

この場合、排気ガス中の酸素濃度は、別途設けられた酸素センサを用いて測定してもよいが、上記ガスセンサ1の酸素ポンプ素子3を流れる電流値、すなわち酸素ポンプ電流値IPは、排気ガス中の酸素濃度に応じてほぼ直線的に変化するため、該ポンプ電流値IPにより排気ガス中の酸素濃度の情報を得るようにすれば、新たな酸素センサを設けなくて済む利点がある。

【0083】

具体例としては例えば以下のような構成が可能である。すなわち、図5に示すように、差動増幅器57の出力路上に電流検出用の抵抗器73を設け、その抵抗器73の両端電圧の形でポンプ電流値IPを差動増幅器59（オペアンプ59aと周辺の抵抗器59b～59eとから構成される）により検出し、これをA/D変換器74を介してマイクロプロセッサ52に入力する。そして、ROM55の濃度変換テーブル55bは、図9に示すように、可燃ガス成分濃度検出素子5の検出電流の各種値I_{d1}、I_{d2}、I_{d3}、...に対応する可燃ガス成分濃度（例えばHC濃度）の値の組を、各種ポンプ電流値IP（すなわち酸素濃度）の値毎に記憶した二次元テーブルとしておく。そして、測定されたポンプ電流値IPと検出電流値I_dの値の組に対応する可燃ガス成分濃度の値を、上記濃度変換テーブル55bを参照して二次元補間法により算出し、これを補正された濃度検出値として出力する。この場合、濃度変換テーブル55bの内容が出力電流値-可燃ガス成分濃度関係情報を構成し、ROM55はその記憶手段となる。また、マイクロプロセッサ52のCPU53は、補正手段として機能する。

【0084】

なお、図5において、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流（すなわち、第二電極16と酸素基準電極14との間に流れる電流）の極性は、酸素濃淡電池素子4の起電力の絶対値及び極性と、第二処理室10内の酸素濃度との関係により、上記電圧VCの極性とは逆

10

20

30

40

50

になることもある。図 2 2 を用いてこのことを説明する。すなわち、第二処理室 1 0 側の酸素濃度は酸素基準電極 1 4 内の酸素濃度よりも必ず低いから、電源 7 1 の電圧の絶対値を V_C 、可燃ガス成分濃度検出素子 5 の酸素濃淡電池起電力の絶対値を E_a とすれば、 I_d は $V_C - E_a$ に依存して変化する。ここで、 V_C と E_a とが等しければ I_d はほぼゼロとなるが、第二処理室 1 0 に流れ込む気体中の可燃ガス成分濃度が高くなって燃焼消費される酸素の量が大きくなると酸素濃淡電池起電力 E_a が大きくなり、 I_d は酸素基準電極 1 4 に向かう方向（すなわち、酸素が第二電極 1 6 に向かう方向：以下、これを I_d の極性が負であると定義する）に流れる。他方、可燃ガス成分濃度が低くなると、酸素濃淡電池起電力 E_a が小さくなり、 I_d は第二電極 1 6 に向かう方向（すなわち、酸素が酸素基準電極 1 4 に向かう方向：以下、これを I_d の極性が正であると定義する）に流れる。

10

【 0 0 8 5 】

この場合、自己生成型基準電極として構成されている酸素基準電極 1 4 は、酸素濃淡電池素子 4 と可燃ガス成分濃度検出素子 5 との間で共有されているので、 I_d が負の方向に大きくなり過ぎた場合（すなわち、負のある限界値を $-I_{dn}$ ($I_{dn} > 0$) とし、 $I_d < -I_{dn}$ となった場合）は、多量の酸素が第二電極 1 6 側に流出し、酸素基準電極として必要な酸素濃度が確保できなくなる。その結果、酸素濃淡電池素子 4 の正常な作動ひいては第一処理室 9 内の酸素濃度制御が不可能となり、センサ 1 の検出精度低下につながる。

【 0 0 8 6 】

他方、内燃機関からの排気ガス中の炭化水素濃度等を検出する場合、フューエル・カット（燃料遮断：例えば、スロットルバルブ全閉状態の減速時等において、触媒の過熱防止や燃料節約の目的で行われる）等により、測定対象となる排気ガス中の酸素濃度が極端に高くなることもある。この場合は、 I_d は逆に正の方向に過度に大きくなり（すなわち、正のある限界値を I_{dp} ($I_{dp} > 0$) とし、 $I_d > I_{dp}$ となる）、多量の酸素が酸素基準電極 1 4 側に流れ込み、酸素基準電極 1 4 の内部圧力が大きくなり過ぎて電極の破損を起こす等の不具合につながる場合がある。

20

【 0 0 8 7 】

このような不具合を避けるためには、可燃ガス成分濃度検出素子 5 に対する直流定電圧電源 7 1 による通電経路上に、 I_d が、 $-I_{dn} < I_d < I_{dp}$ の範囲を外れて流れることを阻止する電流制限回路を設けておくことが有効である。図 2 2 は、その回路例を示すものである（図 5 の回路と共通の部分については同一の符号を付与して詳細な説明は省略する）。この回路例では、直流定電圧電源 7 1 による定電圧 V_C がボルテージフォロワ 1 2 5 を介して酸素基準電極 1 4 側が正となるように印加され、第二電極 1 6 からの電流出力経路上に電流制限回路 1 2 0 が設けられる形となっている。また、定電流電源 7 2 は、センサ作動温度における酸素濃淡電池素子 4 の内部抵抗値よりも十分大きい抵抗値（例えば該内部抵抗値の 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 倍程度）を有する抵抗器 7 2 a を介して、該酸素濃淡電池素子に対し電源電圧 AV_{cc} を印加するようになっている。これにより、酸素濃度検出素子 4 には第一処理室 9 側から該酸素基準電極 1 4 側に酸素が汲み込まれる方向に、略一定の微小電流 I_0 が印加される。

30

【 0 0 8 8 】

電流制限回路 1 2 0 においては、第二電極 1 6 側からの電流 I_d が、抵抗器 1 2 7 a 及び 1 2 7 b とともに電流 - 電圧変換回路を構成するオペアンプ 1 2 7（以下、電流 - 電圧変換回路 1 2 7 と称する）にて対応する出力電圧 V_d に変換され、電圧制御点 P_C に供給される。該電圧制御点 P_C にはツェナーダイオード 1 2 9, 1 3 1 が接続され、各々電圧 V_k 及び $-V_k$ （ただし、 $V_k > 0$ ）が印加される。なお、各ツェナーダイオード 1 2 9, 1 3 1 は、前記した電流限界値 I_{dn} 及び I_{dp} にそれぞれ対応するツェナー電圧 ($V_k + V_{dn}$) 及び ($V_k + V_{dp}$) を有するものが選ばれている。なお、 V_k 及び $-V_k$ は、車載バッテリーを入力電圧 V_B として、例えば $DC - DC$ コンバータ 1 3 5 により電圧調整する形で作られる。

40

【 0 0 8 9 】

そして、制御点 P_C の電圧が V_{dp} を超えようとした場合（すなわち、電流 I_d が I_{dp} を超え

50

ようとした場合)はツェナーダイオード131が導通し、逆に $-V_{dn}$ を下回ろうとした場合は、ツェナーダイオード129が導通する。これにより、電流値 I_d は、 $-I_{dn} < I_d < I_{dp}$ の範囲に維持されることとなる。なお、オペアンプ133は抵抗器133a, 133bとともに V_d 出力用の反転増幅器を構成している。

【0090】

また、 $I_d < -I_{dn}$ となることを防止するのみでよい場合には、双方向の電流制限回路120は単方向の電流制限回路にて置き換えることが可能である。また、 $I_d < 0$ となること(すなわち、酸素が酸素基準電極14から第二電極16側に漏れ出すこと)を阻止するのみで十分な場合には、図23に示すように、電流制限回路120を該向きの電流を遮断するダイオード121にて置き換えることが可能である。

10

【0091】

また、酸素基準電極14側の基準電位レベル(あるいはその空隙に保持されるガス中の酸素濃度レベル)を、測定上の支障を来たさない範囲に維持できるようであれば、 V_C の印加極性は上記と逆、すなわち、酸素基準電極14側から第二処理室10側へ酸素が汲み込まれる方向に設定してもよい。また、酸素基準電極14は隔壁12に埋設された自己生成型の電極となっているが、例えば図25に示すように、大気連通部を介して基準ガスとしての大気を導入される基準室ORを隔壁12に設け、この基準室ORの内面に、酸素濃淡電池素子3側の酸素基準電極14sと可燃ガス成分濃度検出素子5側の酸素基準電極14pとを併設する形としてもよい。他方、図24に示すように、酸素濃淡電池素子3及び可燃ガス成分濃度検出素子5のそれぞれに対応して、自己生成型として構成された個別の酸素基準電極14s, 14pを、例えばアルミナ等を主体とする絶縁層IRに隔てられた形で、隔壁12に埋設するようにしてもよい。これらの場合、 V_C の印加極性は第二処理室10側から酸素基準電極14側へ酸素が汲み出される方向に設定しても、酸素基準電極14側から第二処理室10側へ酸素が汲み込まれる方向に設定しても、いずれでもよい。

20

【0092】

(実施例2)

図26のガスセンサ100は、図1のガスセンサ1の変形例を示すものである。以下、ガスセンサ1と共通する部分には同一の符号を付与して詳細な説明は省略し、主にその相違点について説明する。該センサ100においては酸素ポンプ素子3に図3(b)に示すものと同様のスペーサ部25が一体化されており、第一処理室がそのスペーサ部25の空隙25a(図27)により形成されるようになっている。そして、図27に示すようにセンサ100の全体が、そのスペーサ部25と酸素濃淡電池素子4との間で二分され、図26に示すように、酸素ポンプ素子3が含まれる側がポンプセルユニット111、酸素濃淡電池素子4(酸素濃度検知素子)及び第二処理室10(図26)、可燃ガス成分濃度検出素子5及び遮蔽部材6の含まれる側がセンサセルユニット112となっている。なお、酸素ポンプ素子3、酸素濃淡電池素子4及びスペーサ部25が第一処理室形成部の要部をなし、可燃ガス成分濃度検出素子5と遮蔽部材6とが第二処理室形成部の要部をなす。

30

【0093】

図27に示すように、これらポンプセルユニット111とセンサセルユニット112とは第三電極19と第一電極15とが対向するように互いに積層されるとともに、その積層面においてガラス等の接合材により接合・一体化される。また、ポンプセルユニット111の積層面には、その幅方向両側においてその縁に沿う形でリブ状の嵌合凸部111a, 111a(ポンプセル側嵌合部)が形成され、これがセンサセルユニット112側の対応する位置に形成された嵌合凹部112a, 111a(センサセル側嵌合部)と嵌合し、積層の位置決めがなされている。

40

【0094】

次に、第三電極19は、図28(a)に示すように、構成金属がPt又はPt-Au合金(本実施例では、その略全体がPtからなるものとする)である多孔質金属体からなる主電極層151と、電極表層部を構成し、構成金属がAuを主体とするAu系金属(本実施例では、実質的にその全体がAuからなるものとする)である多孔質金属体からなる表面

50

電極層 152 とからなる二層構造を有するものとなっている。他方、図 27 において第一電極 15 は、第三電極 19 以外の他の電極とともに、構成金属が Pt 又は Au 含有量 1 重量% 以下の Pt - Au 合金（本実施例では、その略全体が Pt からなるものとする）である多孔質金属として構成されている。

【0095】

酸素分子に対する解離能が高い Pt からなる多孔質の主電極層 151 の表面を、可燃ガス成分に対する燃焼の触媒活性が低い Au からなる多孔質の表面電極層 152 にて覆うことにより、第一処理室内において、酸素分子解離は良好に維持しつつ可燃ガス成分への燃焼触媒活性を小さくできるので、HC 等の可燃ガス成分からなる被検出成分の口スを少なくでき、センサ感度を向上させることができる。なお、主電極層 151 の構成金属の実質的にほぼ全体が Pt からなり、同じく表面電極層 152 の構成金属の実質的にほぼ全体が Au からなる場合、第三電極 19 全体における Pt の重量含有量を W_{Pt} 、同じく Au の重量含有量を W_{Au} として、 $\{W_{Au} / (W_{Pt} + W_{Au})\} \times 100$ の値が 2 ~ 20 重量% となっているのがよい。該値が 2 重量% 未満では、第三電極 19 の燃焼触媒活性を十分に小さくできなくなり、センサの感度低下につながる場合がある。他方、該値が 20 重量% を超えると、第三電極 19 の酸素分子の解離・再結合反応に対する触媒能が小さくなり過ぎ、酸素ポンプ素子 3 の機能が不十分となる場合がある。なお、上記値は、さらに望ましくは 3 ~ 10 重量% とするのがよい。

【0096】

主電極層 151 上に表面電極層 152 を形成する方法としては、例えば図 28 (b) に示すように、表面電極層 152 の材料粒子を含んだペーストを、焼成済の主電極層 151 上に塗布して、その主電極層 151 の焼成温度よりも低温で焼成する方法により形成することができる。他方、同図 (c) に示すように、真空蒸着やスパッタリング等の気相製膜法により表面電極層 152 を形成することができる。なお、上記図 28 (b) ないし (c) に示すように、多孔質に形成された主電極層 151 には、多数の空隙 P が入り組んで形成されているため、表面電極層 152 がそのような空隙 P の内面奥深くにまで必ずしも形成されない場合もありうる。これにより、主電極層 151 には表面電極層 152 で覆われない露出部が形成されることとなるが、この露出部は酸素分子に対する解離・再結合反応に対しては強い触媒活性を示すので、酸素ポンプ素子の機能確保上はむしろ望ましいことともいえる。

【0097】

以下、図 26 及び図 27 に示すポンプセルユニット 111 とセンサセルユニット 112 との製造方法の一例を、図 29 及び図 30 を参照して説明する。まず、図 29 は、ポンプセルユニット 111 を製造するための第一未焼成組立体 211 の積層構造を示している。第一未焼成組立体 211 は、酸素ポンプ素子 3 の本体となるべき ZrO_2 グリーンシート（以下、単にグリーンシートともいう）220 を主体とする第一部分 211a と、スペーサ部 25 となるべきグリーンシート 231 を主体とする第二部分 211b とを含んでいる。グリーンシートは、 ZrO_2 粉末を有機バインダ等の成形助剤及び有機溶媒とともに混練した生素地をシート状に加工して作られるものである。

【0098】

第一部分 211a においては、グリーンシート 220 の両面の、電極 20, 19（図 26）の形成が予定された部分を除く領域に、リード部 20a, 19a と酸素ポンプ素子 3 との間を絶縁するための絶縁コート（絶縁層パターン）221 及び 222 が Al_2O_3 ペースト等を用いて形成される。それら絶縁コート 221 及び 222 を形成した後、電極 20, 19（ただし、後者は主電極層 151（図 28）のみ）及びリード部 20a, 19a を形成するための電極パターン 223 及び 224a が Pt ペースト等により印刷形成される。また外側電極 20 となる側の電極パターン 223 の上には保護用のオーバーコート 225 が Al_2O_3 ペースト等により形成される。

【0099】

他方、第二部分 211b においては、グリーンシート 231 の両面に絶縁コート 230,

10

20

30

40

50

232が同様に形成され、そのグリーンシート220への積層側の面には、第一の気体流通部11を形成するためのパターン229が多孔質 Al_2O_3 粉末ペーストにより形成されている。また、グリーンシート231の反対側の面には、嵌合凸部111a, 111aを形成するためのグリーンシート234が、貼り合わせコート233(アルミナペーストからなる)を用いて接合されている。

【0100】

上記第一部分211aと第二部分211bとは、各電極20, 19の端子部となるべきPt-Rh合金線227a, 227bの端部を挟み込んだ形で、貼り合わせコート228により積層・一体化される。そして、上記第一未焼成組立体211を焼成することにより、第三電極19の表面電極層152(図28)が未形成の状態のポンプセルユニットが得られる。そして、図29に示すように、Au粉末ペーストを用いてパターン224bを、焼成済の主電極層の対応する位置にペースト印刷し、さらにセラミックスの焼成温度より低い温度(例えば850~1000)で焼き付けて二次メタライズ処理することにより、多層構造の第三電極19が形成されてポンプセルユニット111が完成する。

10

【0101】

次に、図30は、センサセルユニット112を製造するための第二未焼成組立体212の積層構造を示している。第一未焼成組立体212は、酸素濃淡電池素子4の要部となるグリーンシート238及び可燃ガス成分濃度検出素子5の要部となるグリーンシート244とを主体とする第一部分212aと、遮蔽部材6となるべきグリーンシート253を主体とする第二部分212bとを含んでいる。

20

【0102】

第一部分212aにおいては、グリーンシート238の両面の、電極15, 14(図26)の形成が予定された部分を除く領域に、リード部15a, 14aと第一電池素子4との間を絶縁するための絶縁コート237, 239が形成される。それら絶縁コート237, 239を形成した後、電極15, 14及びリード部15a, 14aを形成するための電極パターン236及び240がPtペースト等により印刷形成される。またグリーンシート244の両面には絶縁コート243, 245が施され、グリーンシート238の積層側と反対の面に電極16及びリード部16aを形成するための電極パターン246が形成される。そして、グリーンシート238の積層側の面は貼り合わせコート241によりグリーンシート238側に接合される。なお、グリーンシート238及び244には、第二の気体流通部13を形成するための貫通孔238a及び244aが孔設されており、ここにパターン242の印刷により多孔質 Al_2O_3 粉末ペーストが充填されている。また、グリーンシート238の幅方向両縁部は、嵌合凹部112a(図27)を形成するために切り欠かれている。

30

【0103】

他方、第二部分212bにおいては、グリーンシート253の両面に絶縁コート252, 254が形成され、そのグリーンシート244への積層側の面には、可燃ガス成分燃焼促進用の多孔質金属焼結層を形成するためのパターン251がPtペースト等により印刷形成されている(ただし、これは省略してもよい)。そして、そのさらに上側には、第二処理室10を形成するために、図4等に示したものと同様に、支柱部となるべき支柱部パターン250と補助支持パターン249が形成されている。

40

【0104】

上記第一部分212aと第二部分212bとは、各電極15, 14, 16の端子部となるべきPt-Rh合金線247a, 247b, 247cの端部を挟み込んだ形で、貼り合わせコート248により積層・一体化される。そして、上記第二未焼成組立体212を焼成することにより、図26のセンサセルユニット112が得られる。

【0105】

【実施例】

(実験例1)

図1に示すガスセンサ1において、 Y_2O_3 を5重量%含有する ZrO_2 固体電解質で各

50

素子 3 ~ 5 及び遮蔽部材 6 を構成した。また、各多孔質電極 14 ~ 16, 19, 20 のうち、電極 15 及び 16 を Pt - 1 重量% Au 合金により、他の電極を Pt により構成した。なお、第一処理室 9 及び第二処理室 10 は、それぞれ高さ 0.02 mm、幅 2.2 mm、長さ 7 mm とした。該センサ 1 を図 5 のガスセンサシステム 50 に組み込み、酸素 7%、水蒸気 10%、炭酸ガス 10%、一酸化窒素 500 ppm、及び可燃性ガス成分としてのメタンを 0 ~ 500 ppmC の各種値で含有し、残部窒素からなる試験ガス中に該センサ 1 を保持して各素子 3 ~ 5 が 650 となるようにヒータ 2, 8 により加熱した。

【0106】

この状態で、ガスセンサ 1 を酸素濃淡電池素子 4 の起電力目標値 EC を、第一処理室 9 内の酸素濃度設定目標値 PX が $10^{-1.1}$ atm となる値 (約 550 mV) に設定してセンサシステム 50 を作動させるとともに、可燃ガス成分濃度検出素子 5 の出力電流 Id がメタン濃度によりどのように変化するかを調べた。ただし、定電圧直流電源 58 (図 5) による可燃ガス成分濃度検出素子 5 への電圧 VC の印加レベルは 250 mV とした。該結果を図 10 に示す。すなわち、本発明のガスセンサ 1 の出力電流 Id は、メタン濃度により大きく変化し、メタンに対して良好な検出能を有していることがわかる。

10

【0107】

また、図 11 は、各メタン濃度における酸素ポンプ素子 3 のポンプ電流値 IP を示すものである。すなわち、ポンプ電流値 IP はメタン濃度が増えるに従い減少していることがわかる。このことは、第一処理室 9 内の酸素濃度を上記値で設定した場合、メタンの一部が燃焼を起こしていることを示すものである。すなわち、メタン濃度が増大するほど、その燃焼量も増大し、目標酸素濃度に維持するための酸素ポンプ素子 3 による酸素汲み出し量、すなわちポンプ電流値 IP は減少するものと考えられる。

20

【0108】

(実験例 2)

実験例 1 と同じセンサシステム 50 を使い、メタン濃度を 0 及び 500 ppmC のいずれかとし、また水蒸気濃度を 5% と 10% とのいずれかとし、他のガス成分の濃度は実験例 1 と同一として同様の実験を行った。結果を図 12 に示す。すなわち、水蒸気濃度が 5% と 10% とのいずれにおいても、各メタン濃度に対応する出力電流 Id はほとんど変化していない。このことから、本発明のガスセンサ 1 は、検出中に水蒸気の分解をほとんど起こさないため、水蒸気濃度によらず、メタンに対して常に安定した濃度検出出力が得られることがわかる。なお、比較例として、酸素濃淡電池素子 4 の起電力目標値 EC を、第一処理室 9 内の酸素濃度設定目標値 PX が $10^{-1.3}$ atm となる値 (約 651 mV) に設定し、同様の実験を行った場合の結果を図 13 に示す。センサ出力は水蒸気濃度の影響を大きく受けていることがわかる。

30

【0109】

(実験例 3)

実験例 1 と同じセンサシステム 50 を使い、メタンを 500 ppmC、一酸化窒素 500 ppm、酸素 7%、水蒸気 3 ~ 15%、炭酸ガス 10%、残部窒素とした試験ガス中にガスセンサ 1 を配置して、各素子 3 ~ 5 が 650 になるようにヒータ 2, 8 により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子 4 の起電力目標値 EC を、第一処理室 9 内の酸素濃度設定目標値 PX が $10^{-1.5} \sim 10^{-5}$ atm となる各種値 (具体的には、250 mV (10^{-5} atm に対応) ~ 750 mV ($10^{-1.5}$ atm に対応)) に設定してセンサシステム 50 を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子 5 の出力電流 Id を測定した。なお、定電圧直流電源 58 (図 5) による可燃ガス成分濃度検出素子 5 への電圧 VC の印加レベルは 250 mV とした。

40

【0110】

図 14 は、各水蒸気濃度に対する Id と PX との関係を示している (データ点は、丸印が水蒸気 3%、三角印が水蒸気 10%、四角印が水蒸気 15% に対応している)。PX が $10^{-1.2} \sim 10^{-6}$ atm の範囲にて、いずれの水蒸気濃度においても PX の値によらずほぼ一定のセンサ出力が得られていることがわかる。他方、PX が $10^{-1.2}$ atm 以下の条

50

件では、本来一定であるべき I_d が急速に減少している（すなわち、見かけの可燃ガス成分濃度が増加している）。これは、水蒸気の分解により、可燃ガス成分である水素が多量に発生したためであると推測される。他方、 P_X が 10^{-6} atm 以上の条件では、 I_d が急速に増大している（すなわち、見かけの可燃ガス成分濃度が減少している）。これは、酸素濃度が過剰であるため第一処理室内でメタンが燃焼し、いわば目減りしてしまうためであると考えられる。

【0111】

（実験例4）

実験例1と同じセンサシステム50を用い、酸素7%、水蒸気10%、炭酸ガス10%、一酸化窒素500ppm、及びメタンを500ppmCを含有し、残部窒素からなる試験ガス中に該センサ1を保持して各素子3~5が600~770の各温度となるようにヒータ2,8により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子4の起電力目標値ECを、第一処理室9内の酸素濃度設定目標値 P_X が 10^{-9} atmとなる値（約450mV）に設定してセンサシステム50を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流 I_d と、そのときに酸素ポンプ素子3に印加されている電圧値（ポンプ電圧値）VPを測定した。なお、定電圧直流電源58（図5）による可燃ガス成分濃度検出素子5への電圧VCの印加レベルは250mVとした。結果を図15に示す。素子温度が700を超えると、出力電流値 I_d のレベルが低くなり過ぎ、ガスセンサの感度が低下することがわかる。一方、作動温度が低下するとポンプ電圧値VPが増大していることがわかる。これは、酸素ポンプ素子3の内部抵抗が増大するためである。そして、素子温度が650未満になると、ポンプ電圧値VPが極端に大きくなって酸素ポンプ素子3の作動が不安定化した。

【0112】

（実験例5）

実験例1と同じセンサシステム50を用い、メタン0又は500ppmC、酸素7%、水蒸気10%、炭酸ガス10%、及び一酸化窒素0、500、1000ppmのいずれかとして残部窒素とした試験ガス中にガスセンサ1を配置し、各素子3~5が650になるようにヒータ2,8により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子4の起電力目標値ECを、第一処理室9内の酸素濃度設定目標値 P_X が 10^{-9} atmとなる値（約450mV）に設定してセンサシステム50を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流 I_d を測定した。なお、定電圧直流電源58（図5）による可燃ガス成分濃度検出素子5への電圧VCの印加レベルは250mVとした。結果を図16に示す。すなわち、出力電流 I_d はNO濃度の影響をほとんど受けていないことがわかる。

【0113】

（実験例6）

実験例1と同じセンサシステム50を用い、メタン0又は500ppmC、酸素7%、一酸化窒素500ppm、炭酸ガス10%、及び水蒸気5、10、15%のいずれかとして残部窒素とした試験ガス中に配置し、各素子3~5が650になるようにヒータ2,8により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子4の起電力目標値ECを、第一処理室9内の酸素濃度設定目標値 P_X が 10^{-9} atmとなる値（約450mV）に設定してセンサシステム50を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流 I_d を測定した。なお、定電圧直流電源58（図5）による可燃ガス成分濃度検出素子5への電圧VCの印加レベルは250mVとした。結果を図17に示す。すなわち、出力電流 I_d は水蒸気濃度の影響をほとんど受けていないことがわかる。

【0114】

（実験例7）

実験例1と同じセンサシステム50を用い、メタン0ppmC又は500ppmC、酸素7%、水蒸気10%、一酸化窒素500ppm、炭酸ガス10%、及び一酸化炭素を0、500、1000のいずれかとして残部窒素とした試験ガス中にガスセンサ1を配置して、各素子3~5が650になるようにヒータ2,8により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子4の起電力目標値ECを、第一処理室9内の酸素濃度設定目標値 P_X が 10^{-9} a

t mとなる値(約450 mV)に設定してセンサシステム50を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流I dを測定した。なお、定電圧直流電源58(図5)による可燃ガス成分濃度検出素子5への電圧V Cの印加レベルは250 mVとした。結果を図18に示す。すなわち、出力電流I dは一酸化炭素濃度の影響をほとんど受けていないことがわかる。

【0115】

(実験例8)

実験例1と同じセンサシステム50を用い、メタン0 ppmC又は500 ppmC、酸素7%、水蒸気10%、一酸化窒素500 ppm、炭酸ガス10%、及び水素を0、500、1000のいずれかとして残部窒素とした試験ガス中にガスセンサ1を配置して、各素子3~5が650 になるようにヒータ2, 8により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子4の起電力目標値E Cを、第一処理室9内の酸素濃度設定目標値P Xが 10^{-9} atmとなる値(約450 mV)に設定してセンサシステム50を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流I dを測定した。なお、定電圧直流電源58(図5)による可燃ガス成分濃度検出素子5への電圧V Cの印加レベルは250 mVとした。結果を図19に示す。すなわち、出力電流I dは水素濃度の影響をほとんど受けていないことがわかる。試験ガス中に含有されていた水素は、第一処理室に導入された時点で、大半が燃焼により消費されてしまうものと推測される。

10

【0116】

(実験例9)

実験例1と同じセンサシステム50を用い、酸素4、7、10%のいずれか、水蒸気10%、一酸化窒素500 ppm、炭酸ガス10%、及びメタンを0~500 ppmCの各種値で含有し、残部窒素とした試験ガス中にガスセンサ1を配置して、各素子3~5が650 になるようにヒータ2, 8により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子4の起電力目標値E Cを、第一処理室9内の酸素濃度設定目標値P Xが 10^{-9} atmとなる値(約450 mV)に設定してセンサシステム50を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流I dを測定した。なお、定電圧直流電源58(図5)による可燃ガス成分濃度検出素子5への電圧V Cの印加レベルは250 mVとした。結果を図20に示す。すなわち、出力電流I dのメタン濃度依存性は、酸素濃度の影響をあまり受けていないことがわかる。

20

【0117】

(実験例10)

実験例1と同じセンサシステム50を用い、メタン0又は500 ppmCのいずれか、酸素7%、水蒸気10%、一酸化窒素0、500、1000 ppmのいずれか、炭酸ガス10%、残部窒素とした試験ガス中にガスセンサ1を配置して、各素子3~5が650 になるようにヒータ2, 8により加熱した。そして、酸素濃淡電池素子4の起電力目標値E Cを、第一処理室9内の酸素濃度設定目標値P Xが 10^{-9} atmとなる値(約450 mV)に設定し、電圧直流電源58(図5)による可燃ガス成分濃度検出素子5への電圧V Cの印加レベルを250 mV及び450 mVのいずれかとして、センサシステム50を作動させ、可燃ガス成分濃度検出素子5の出力電流I dを測定した。結果を図21に示す。すなわち、出力電流I dは、V C=250 mVでは一酸化窒素濃度の影響をあまり受けていないことがわかる。

30

40

【0118】

(実験例11)

図26に示すガスセンサ100において、各多孔質電極14~16, 19, 20のうち、第三電極19を除く他の電極をPt-1重量% Au合金により構成した。また、第三電極19は、Pt-1重量% Au合金により主電極層151(図28)をポンプセルユニット111との一体焼成により形成する一方、その主電極層151の上にAu粉末ペーストを塗布して二次焼成(二次焼成温度900)することにより表面電極層152を形成して得られる二層構造電極とした。第一処理室9及び第二処理室10は、実験例1と同様に、それぞれ高さ0.02 mm、幅2.2 mm、長さ7 mmとした。また、第三電極19の膜厚方向の

50

断面をとり、その断面上にて電子線プローブ微小分析（E P M A：ただしエネルギー分散方式）による組成分析を行った。その結果、主電極部の A u 及び P t の合計を 1 0 0 重量 % として、A u 含有量はおよそ 4 . 1 重量 % であった。他方、その表層部には、A u を主体とする表面電極層 1 5 2 が形成されていることが確認できた。

【 0 1 1 9 】

該センサ 1 0 0 を図 5 のガスセンサシステム 5 0 に組み込み、酸素 7 %、水蒸気 1 0 %、炭酸ガス 1 0 %、一酸化窒素 5 0 0 p p m、及び可燃性ガス成分としてのメタンを 2 0 0 p p m C 含有し、残部窒素からなる試験ガス中に該センサ 1 を保持して各素子 3 ~ 5 が 7 5 0 となるようにヒータ 2 , 8 (図 1) により加熱した。この状態で、ガスセンサ 1 0 0 を酸素濃淡電池素子 4 の起電力目標値 E C を、第一処理室 9 内の酸素濃度設定目標値 P X が $1 0^{-1} \text{ atm}$ となる値 (約 5 5 0 m V) に設定してセンサシステム 5 0 を作動させるとともに、可燃ガス成分濃度検出素子 5 の出力電流 I d がメタン濃度によりどのように変化するかを調べた。ただし、定電圧直流電源 5 8 (図 5) による可燃ガス成分濃度検出素子 5 への電圧 V C の印加レベルは 3 5 0 m V とした。その結果、該ガスセンサ 1 0 0 のメタン 2 0 0 p p m に対応する出力電流 I d の値は 4 μ A 程度であり、実験例 1 のセンサ 1 の 2 倍程度大きな値となることがわかった。このようにセンサの感度が向上する理由として、第三電極 1 9 を上記二層構造とすることによりメタンの燃焼に対する触媒活性が上げられ、第一処理室 9 内におけるメタンの燃焼による損失が少なくなったことが考えられる。

【 0 1 2 0 】

なお、図 3 1 は、二次焼成後において未使用状態の第四電極に対し S E M に付属する E P M A により調べた、P t ((a))、A u ((b)) 及び Z r ((c)) の各元素に対する断面の特性 X 線像 (倍率 : 約 1 0 0 0 倍) である。図中、明るい部分ほど、特性 X 線の強度 (すなわち元素濃度) が高いことを示している。(a) と (c) とを比較することにより、Z r O₂ を主体とする固体電解質層の上に P t 多孔質からなる主電極層が厚さ約 2 0 μ m 程度にて形成されていることがわかる。また、多孔質電極と固体電解質層との間の熱膨張率の差を小さくして電極の密着強度を向上させるために、Z r O₂ 粉末を配合した P t ペーストを電極原料として使用したので、主電極層中にも Z r の特性 X 線の分布領域が観察される。また、(a) と (b) とを比較することにより、主電極層の最表層部には、A u を主体とする表面電極層が形成されていることがわかる。他方、主電極層に対応する領域には A u の特性 X 線が薄く分散しているが、これは、二次焼成時に表面電極層側から主電極層側に A u が拡散したためであると考えられる。

【 0 1 2 1 】

次に、図 3 2 は、センサを大気中にて 7 8 0 にて 5 0 0 時間エージングを施した後の、P t ((a))、A u ((b)) 及び Z r ((c)) の各元素に対する、第四電極の断面の特性 X 線像 (倍率 : 約 1 0 0 0 倍) である。これによれば、図 3 1 と比較して、A u 濃度の高い表面電極層の領域が広がるとともに、該領域内の P t の濃度が高くなっていることがわかる。A u - P t 系平衡状態図によると、7 8 0 における A u 側の P t の固溶限が約 2 0 重量 % と高い一方、P t 側の A u の固溶限は約 5 重量 % と低い。そして、主電極層中の、表面電極層との界面付近の A u 濃度は、二次焼成により、P t 中における飽和濃度に比較的近い値まで上昇している可能性が高いと思われることから、上記のようなエージングを施すと、表面電極層側の A u の主電極層側への拡散は比較的鈍く、他方、主電極層側から表面電極層側への P t 成分の拡散は比較的進みやすくなると考えられる。

【 0 1 2 2 】

その結果、P t 成分の表面電極層側へ拡散が優先的に進行して、表面電極層の領域が広がったものと推測される。なお、このエージングにより表面電極層中の P t 濃度は上記 A u に対する固溶限程度 (例えば 7 8 0 で 2 0 重量 %) までは増大するが、この程度の濃度までであれば、表面電極層による電極の燃焼触媒活性抑制の効果は十分に確保することができる。また、センサ使用時における表面電極層中の P t 濃度の経時変化が小さければ、センサ特性 (例えば酸素濃淡電池素子のオフセット起電力) の経時的安定性を向上させる

10

20

30

40

50

上で都合がよいこともある。このような場合は、センサを出荷する前に上記のようなエージングを積極的に施して、表面電極層側への Pt の拡散を十分進行させておくことが望ましいといえる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1 のガスセンサを示す正面断面図、及びその A - A 断面図と B - B 断面図。

【図 2】電極リード部と端子部との接続構造の一例を示す断面図。

【図 3】図 1 のガスセンサにおける処理室の形成方法を示す説明図。

【図 4】同じく別の説明図。

【図 5】図 1 のガスセンサを用いたガスセンサシステムの回路構成例を示すブロック図。

10

【図 6】濃度変換テーブルの内容例を示す説明図。

【図 7】図 5 のガスセンサシステムの制御プログラムの処理の流れを示すフローチャート

。

【図 8】本発明のガスセンサのいくつかの適用例を示す模式図。

【図 9】濃度変換テーブルの別の例を示す説明図。

【図 10】本発明のガスセンサを用いた実験例 1 の実験における、センサ出力のメタン濃度依存性の結果を示すグラフ。

【図 11】同じく酸素ポンプ素子のポンプ電流のメタン濃度依存性の結果を示すグラフ。

【図 12】実験例 2 の実験における、センサ出力に及ぼす水蒸気濃度の影響を示すグラフ

。

20

【図 13】同じくその比較例における、センサ出力への水蒸気濃度の影響を示すグラフ。

【図 14】実験例 3 の実験における、センサ感度に及ぼす第一処理室内の酸素濃度設定値の影響を示すグラフ。

【図 15】実験例 4 の実験における、センサ出力及び酸素ポンプ電圧に及ぼす素子温度の影響を示すグラフ。

【図 16】実験例 5 の実験における、センサ出力に及ぼす試験ガス中の一酸化窒素濃度の影響を示すグラフ。

【図 17】実験例 6 の実験における、センサ出力に及ぼす試験ガス中の水蒸気濃度の影響を示すグラフ。

【図 18】実験例 7 の実験における、センサ出力に及ぼす試験ガス中の一酸化炭素濃度の影響を示すグラフ。

30

【図 19】実験例 8 の実験における、センサ出力に及ぼす試験ガス中の水素濃度の影響を示すグラフ。

【図 20】実験例 9 の実験における、センサ出力に及ぼす試験ガス中の酸素濃度の影響を示すグラフ。

【図 21】実験例 10 の実験における、センサ出力に及ぼす試験ガス中の一酸化窒素濃度の影響と、その可燃ガス成分濃度検出素子への印加電圧レベルとの関係を示すグラフ。

【図 22】電流制限回路を設けたセンサ周辺回路の一例を示す回路図。

【図 23】電流制限回路をダイオードにて簡略に構成した例を示す回路図。

【図 24】図 1 のセンサの変形例を示す断面図。

40

【図 25】同じく別の変形例を示す断面図。

【図 26】本発明の実施例 2 のガスセンサを示す正面断面図、及びその A - A 断面図と B - B 断面図。

【図 27】図 26 のガスセンサを、ポンプセルユニットの裏面側の様子とともに示す分解斜視図。

【図 28】その第三電極の構造を示す模式図。

【図 29】図 26 のガスセンサのポンプセルユニットの製造方法を示す分解斜視図。

【図 30】同じくセンサセルユニットの製造方法を示す分解斜視図。

【図 31】実験例 11 で使用したセンサの第四電極断面の、E P M A による Pt、Au、Zr の特性 X 線像（エージング前）。

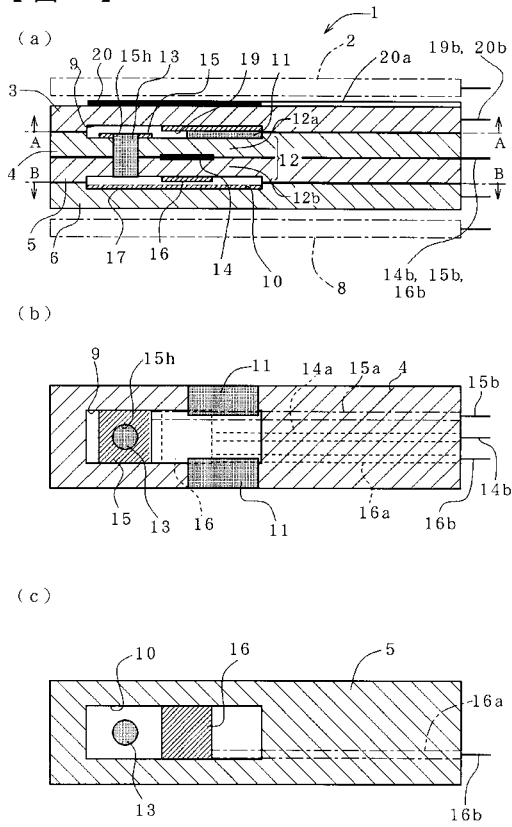
50

【図32】実験例11で使用したセンサの第四電極断面の、EPMAによるPt、Au、Zrの特性X線像（エージング後）。

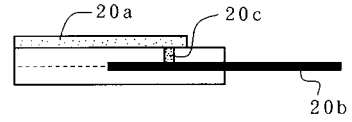
【符号の説明】

- 1, 100 ガスセンサ
- 2 第一ヒータ
- 3 酸素ポンプ素子
- 4 酸素濃淡電池素子（酸素濃度検出素子）
- 5 可燃ガス成分濃度検出素子
- 6 遮蔽部材
- 8 第二ヒータ 10
- 9 第一処理室
- 10 第二処理室
- 11 第一気体流通部
- 12 隔壁
- 13 第二気体流通部
- 14 酸素基準電極
- 15 第一電極
- 16 第二電極（酸化触媒部）
- 17 多孔質金属層（酸化触媒部）
- 19 第三電極 20
- 50 ガスセンサシステム
- 51 周辺回路
- 52 マイクロプロセッサ
- 53 CPU（補正手段）
- 54 ROM
- 55 RAM
- 56 I/Oポート
- 57 差動増幅器（酸素ポンプ作動制御手段）
- 71 直流定電圧電源（電圧印加手段）
- 120 電流制限回路 30
- 111 ポンプセルユニット
- 111a 嵌合凸部（ポンプセル側嵌合部）
- 112 センサセルユニット
- 112a 嵌合凹部（センサセル側嵌合部）
- 151 主電極層
- 152 表面電極層

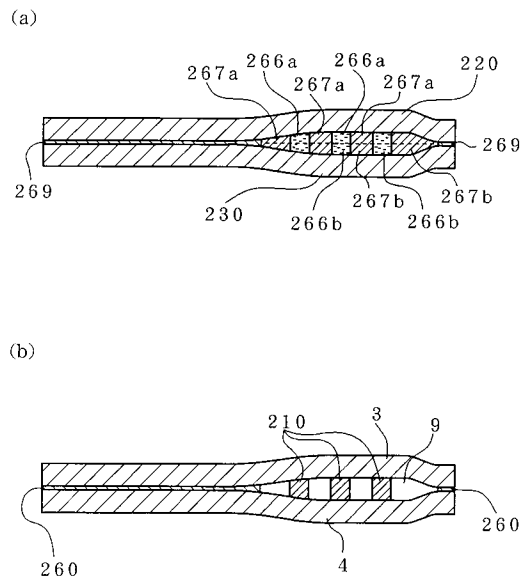
【 図 1 】



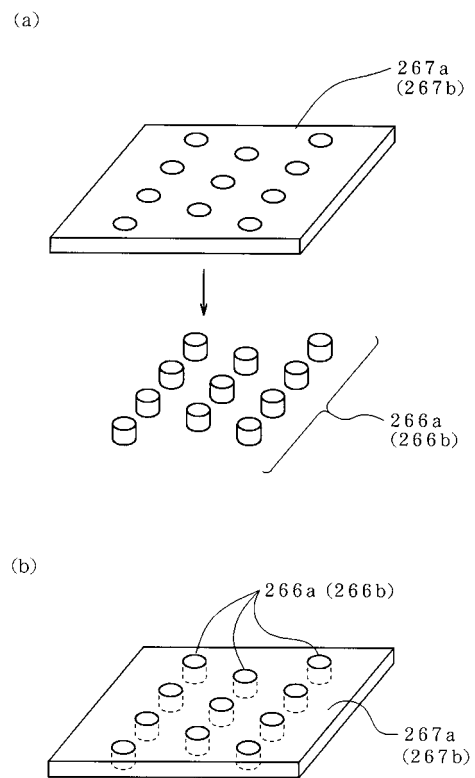
【 図 2 】



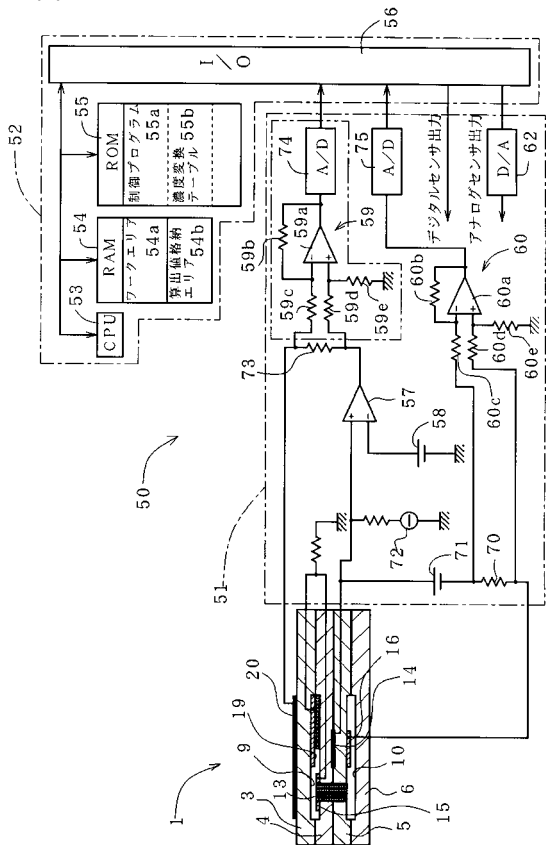
【 図 3 】



【 図 4 】



【図5】

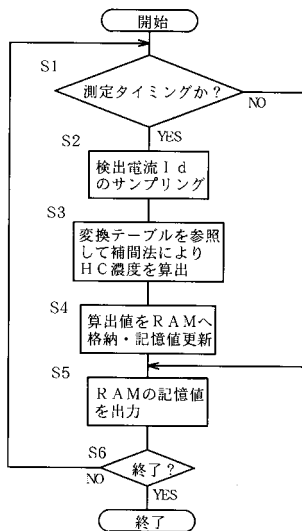


【図6】

55b

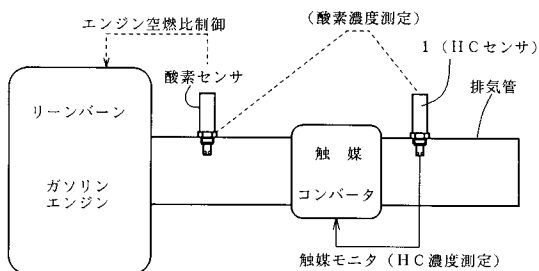
検出電流値 I _d	I _{d1}	I _{d2}	I _{d3}	...
H ₂ C 濃度	C ₁	C ₂	C ₃	...

【図7】



【図8】

(a)

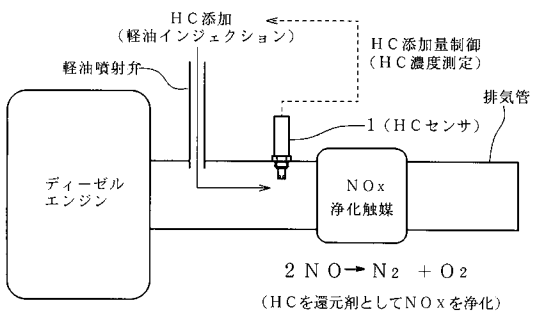


【図9】

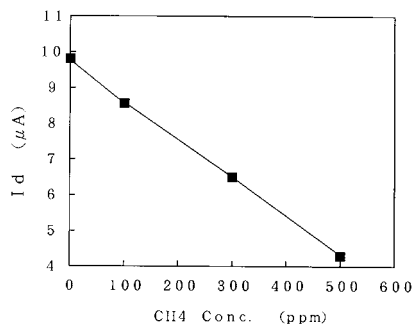
55b

I _p	I _{p1}	I _{p2}	I _{p3}	I _{p4}	...
I _d	I _{d1}	I _{d2}	I _{d3}	I _{d4}	...
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	...
	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	...
	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	...
	C ₄₁	C ₄₂	C ₄₃	C ₄₄	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

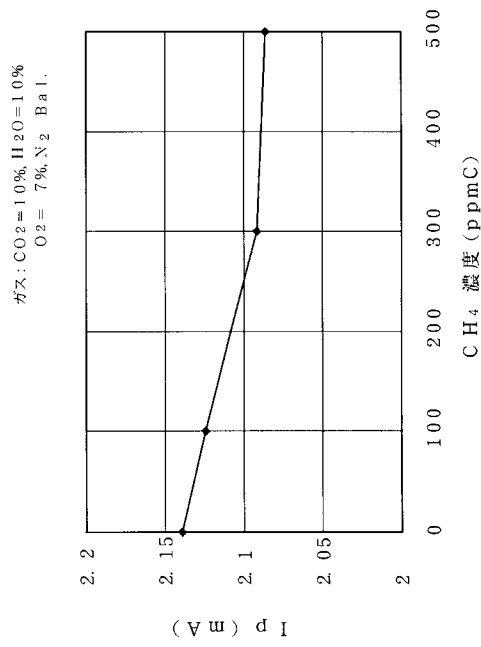
(b)



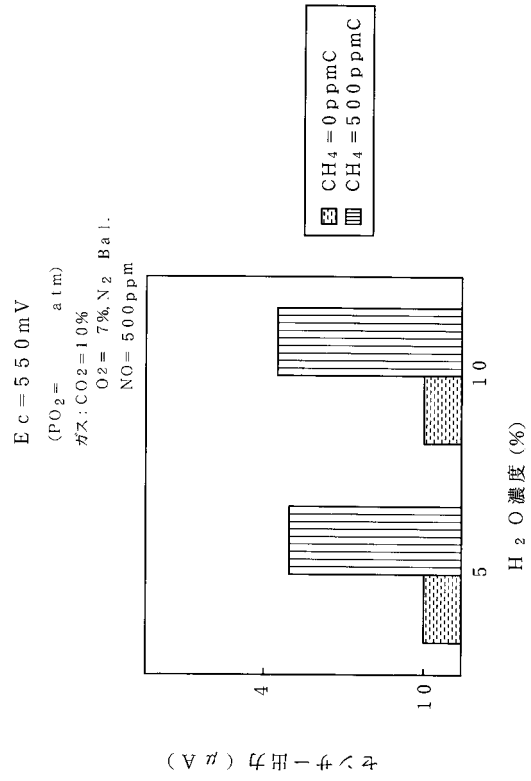
【図10】



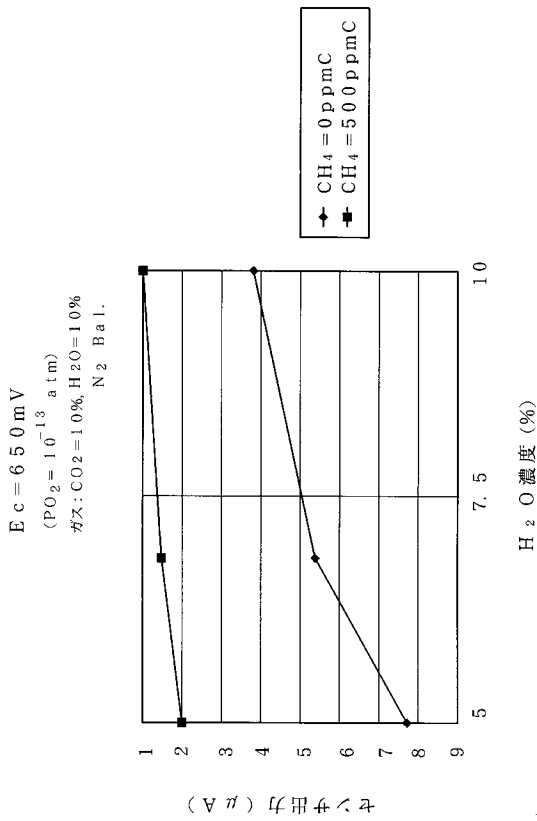
【 図 1 1 】



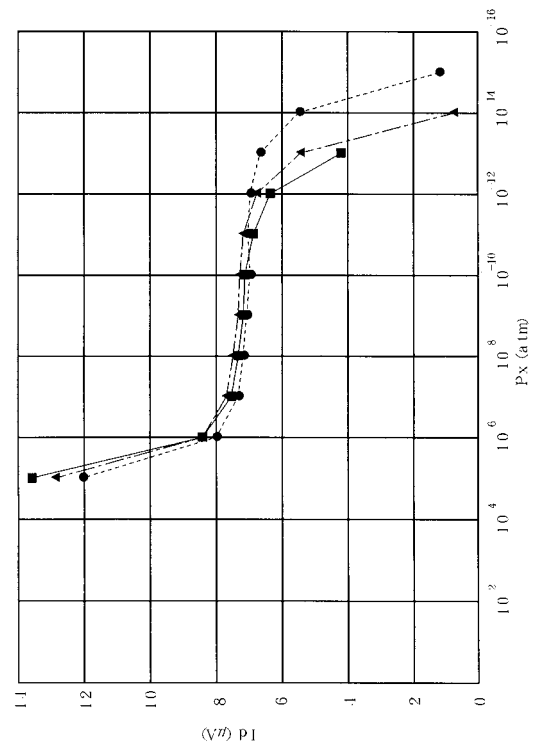
【 図 1 2 】



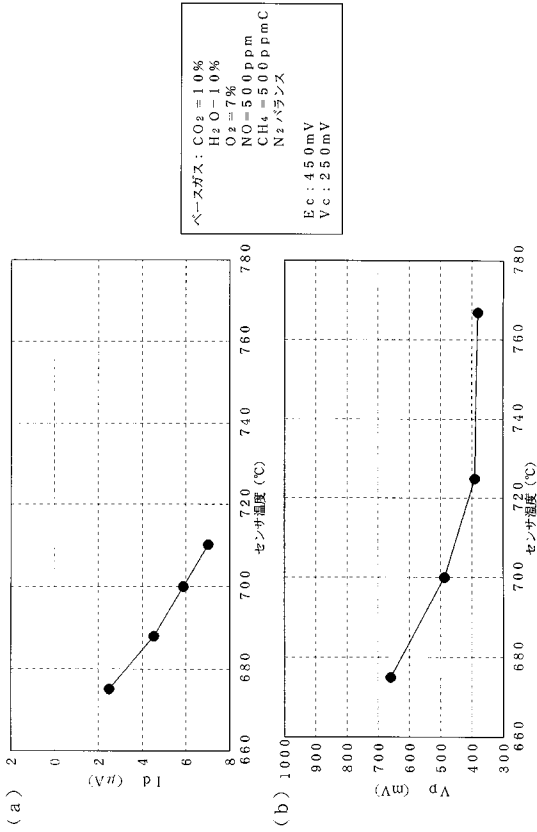
【 図 1 3 】



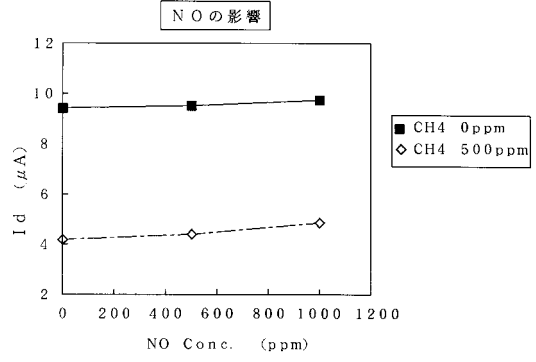
【 図 1 4 】



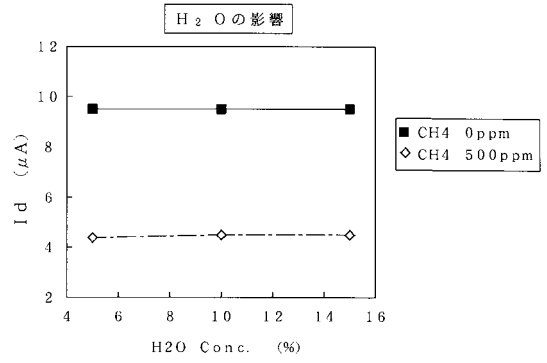
【 図 15 】



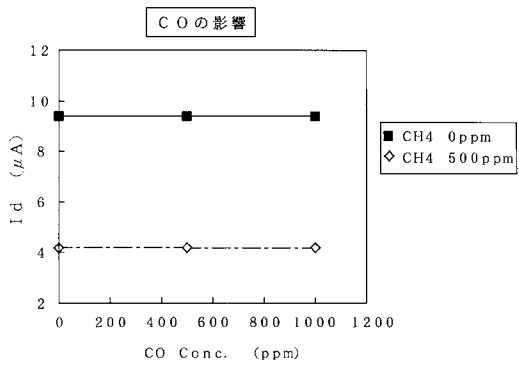
【 図 16 】



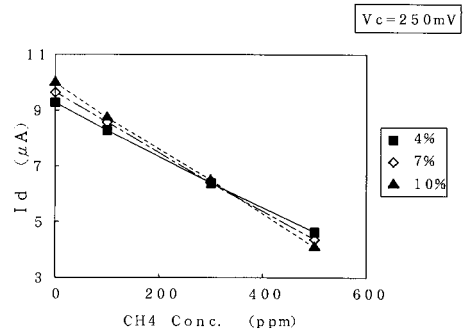
【 図 17 】



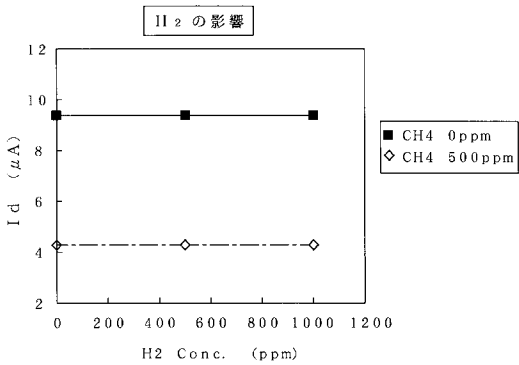
【 図 18 】



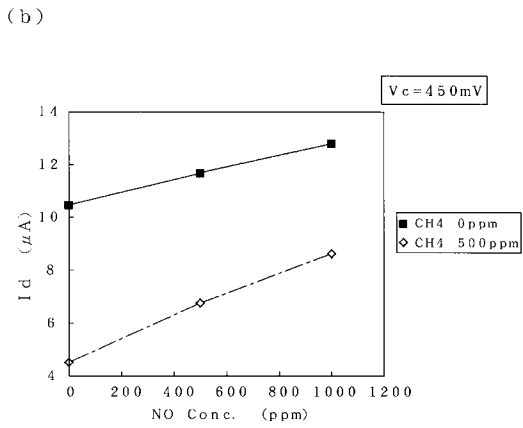
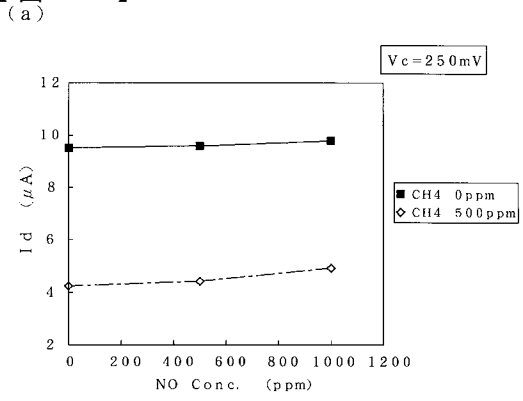
【 図 20 】



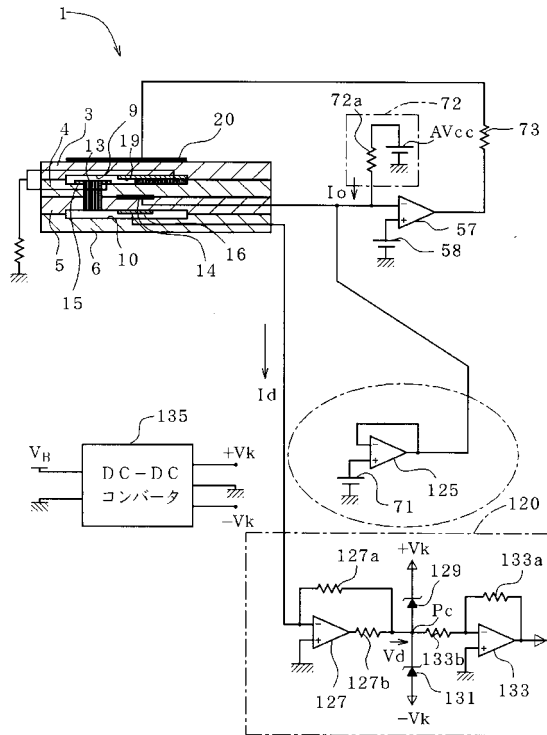
【 図 19 】



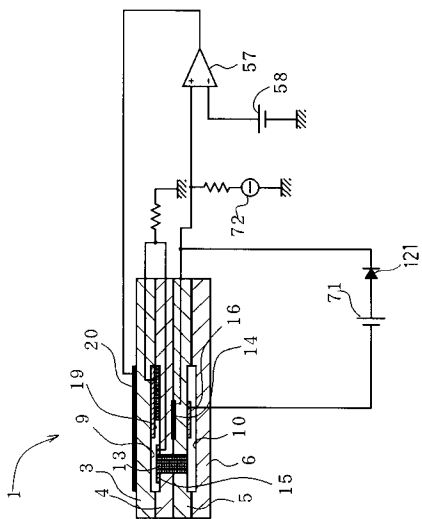
【図 2 1】



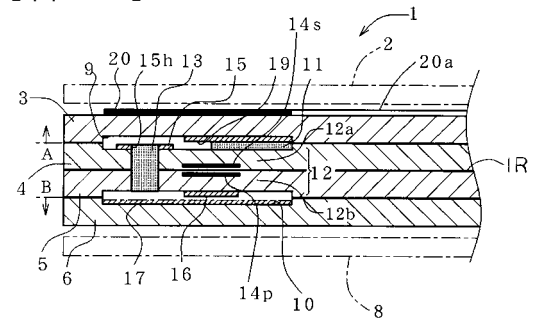
【図 2 2】



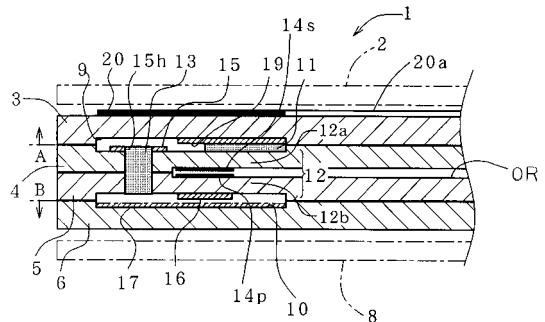
【図 2 3】



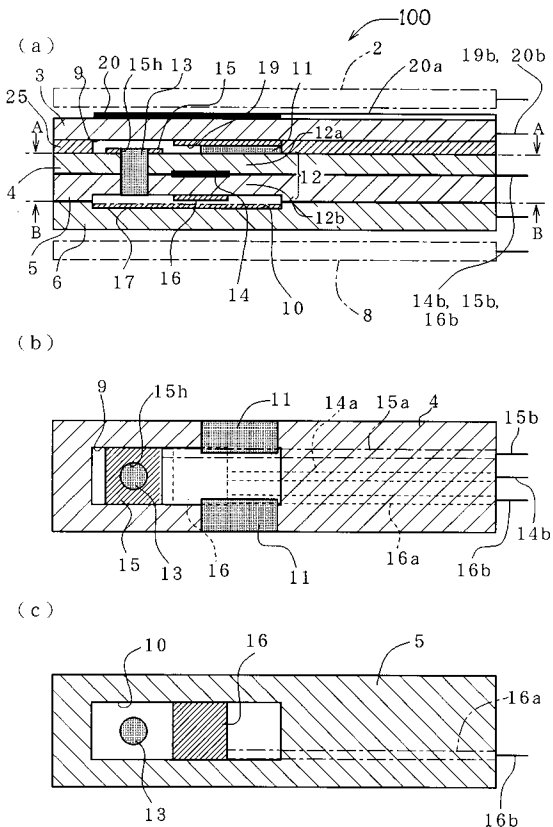
【図 2 4】



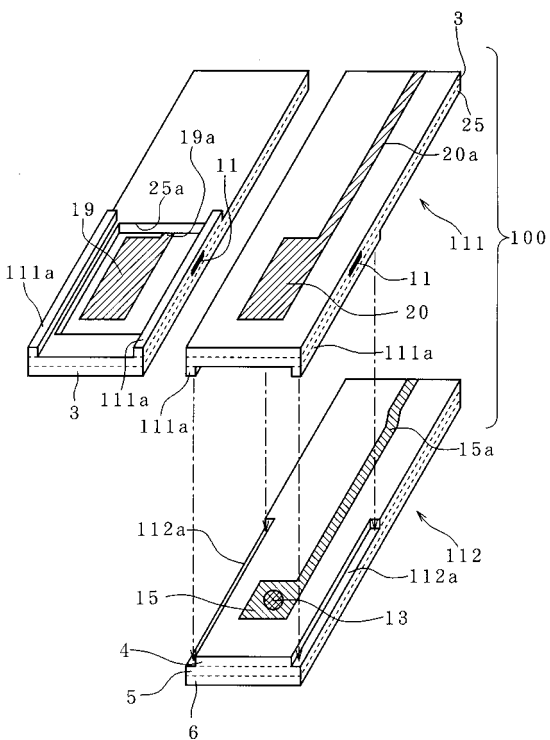
【図 2 5】



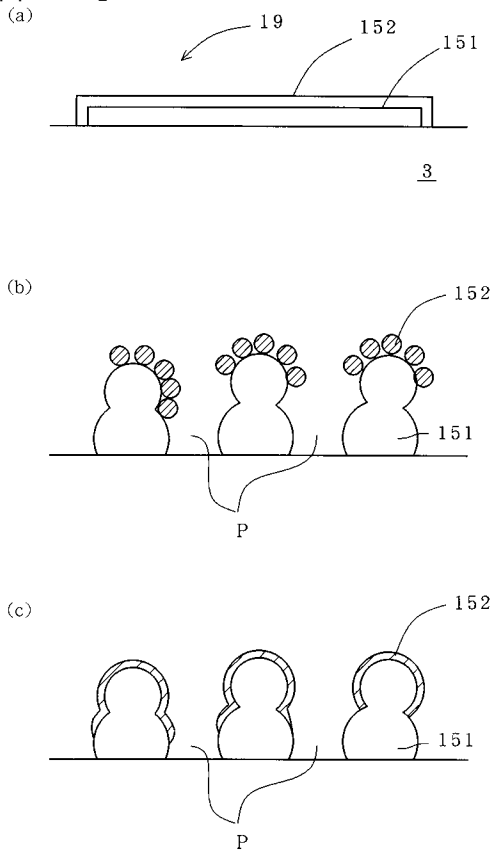
【図 26】



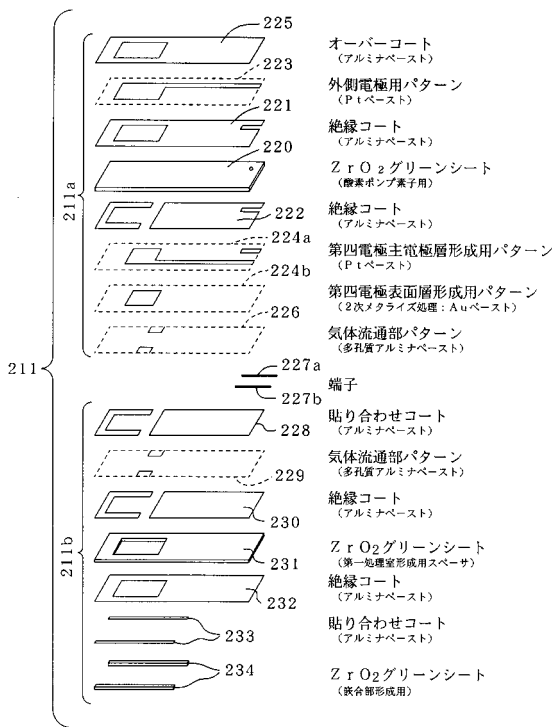
【図 27】



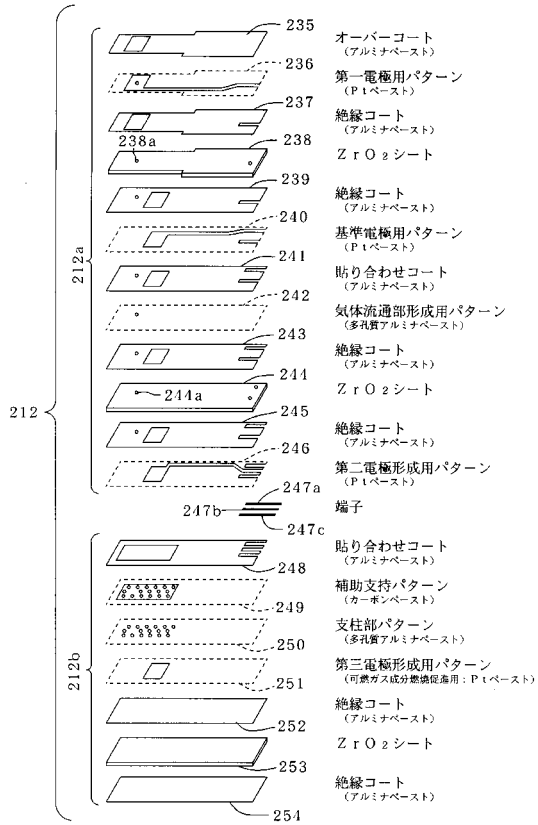
【図 28】



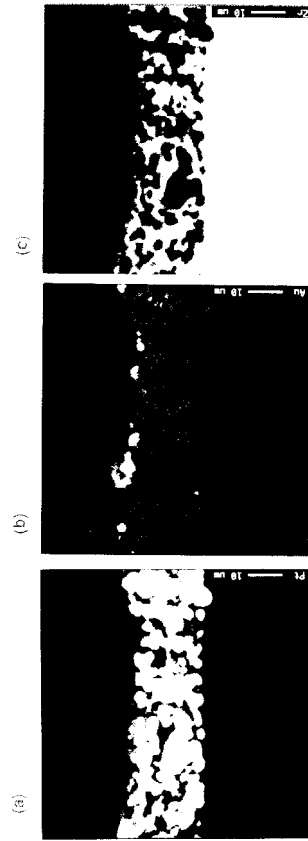
【図 29】



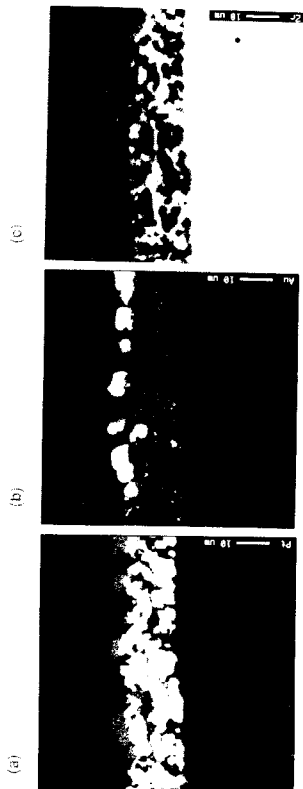
【 図 3 0 】



【 図 3 1 】



【 図 3 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 夫馬 智弘
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
- (72)発明者 大島 崇文
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

審査官 黒田 浩一

- (56)参考文献 特開平08-247995(JP,A)
特開平10-185868(JP,A)
特開平8-29387(JP,A)
特開平5-264501(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G01N 27/419
G01N 27/416
G01N 27/41