

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3774059号
(P3774059)

(45) 発行日 平成18年5月10日(2006.5.10)

(24) 登録日 平成18年2月24日(2006.2.24)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 27/416 (2006.01)

GO 1 N 27/46 3 1 1 G

GO 1 N 27/41 (2006.01)

GO 1 N 27/46 3 2 5 N

GO 1 N 27/46 3 7 1 G

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-93340

(22) 出願日 平成10年4月6日(1998.4.6)

(65) 公開番号 特開平11-295267

(43) 公開日 平成11年10月29日(1999.10.29)

審査請求日 平成16年12月7日(2004.12.7)

(73) 特許権者 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 篠

(72) 発明者 谷口 昇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 瀧川 益生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

審査官 黒田 浩一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロトン及び酸化物イオンを伝導する薄層のセンサ用固体電解質層と、前記センサ用固体電解質層の両表面に形成されたカソードとアノードとからなる一対のセンサ用電極と、前記電極の内アノード側に形成したガス拡散律速部と、から成る炭化水素センサにおいて、

前記センサ用固体電解質層が、少なくともBaとCeとを含む酸化物からなり、

前記センサ用固体電解質層のカソード側表面に、前記カソードと被測定雰囲気との間に酸素、水素若しくは水蒸気を移動させる固体イオンポンプを具備したことを特徴とする炭化水素センサ。

【請求項2】

前記固体イオンポンプが、前記センサ用固体電解質層のカソード側表面を覆うポンプ用固体電解質層と一対のポンプ用電極とで構成されていることを特徴とする、請求項1記載の炭化水素センサ。

【請求項3】

前記固体イオンポンプが、酸素若しくは水素の気体を移動させることを特徴とする請求項2記載の炭化水素センサ。

【請求項4】

前記ポンプ用固体電解質層が、Zr、Ce、Bi、Ca、Ba、Srの元素のうちの少なくとも一元素を含む酸化物で構成されたことを特徴とする請求項2又は3記載の炭化水

素センサ。

【請求項 5】

前記固体イオンポンプが、酸素と水素のガスを同時に移動させることを特徴とする請求項 2 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 6】

前記ポンプ用固体電解質層が、少なくとも Ba と Ce とを含む酸化物から成ることを特徴とする請求項 2 又は 5 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 7】

前記固体イオンポンプは、前記一対のポンプ用電極に定電圧が印加されて駆動されることを特徴とする請求項 2、4 又は 6 に記載の炭化水素センサ。

10

【請求項 8】

前記固体イオンポンプは、前記一対のポンプ用電極に定電流印加されて駆動されることを特徴とする請求項 2、4 又は 6 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 9】

プロトン及び酸化物イオンを伝導するセンサ用固体電解質層と、前記センサ用固体電解質層を挟んで表面に形成された一対のセンサ用電極と、から成る起電力式炭化水素センサにおいて、

前記センサ用固体電解質層が、少なくとも Ba と Ce とを含む酸化物からなり、

前記何れか一方のセンサ用電極に酸素を供給する固体イオンポンプを具備したことを特徴とする起電力式炭化水素センサ。

20

【請求項 10】

前記固体イオンポンプが、ポンプ用固体電解質層と前記ポンプ用固体電解質層を挟んで表面に形成した一対のポンプ用電極とからなり、前記ポンプ用固体電解質が、Zr、Ce、Bi、Ca、Ba、Sr の元素のうち少なくとも一元素を含む酸化物で構成されることを特徴とする請求項 9 に記載の起電力式炭化水素センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、室温から約 800 までの広い温度領域におけるガス中の炭化水素の検知およびその濃度測定に供する固体電解質層を用いた限界電流式及び起電力式の炭化水素センサに関し、特に、炭化水素と共に酸素ガスを含む被測定雰囲気中の炭化水素の濃度を、測定精度が酸素ガスに影響を受けないように測定する炭化水素センサに関する。

30

【0002】

【従来の技術】

固体電解質層を用いた炭化水素センサには、限界電流式と、起電力式との 2 つのタイプが知られている。限界電流式炭化水素センサは、図 11 に従来のセンサの概念図を示すが、プロトン伝導性の薄層の固体電解質層 3 と、該固体電解質層を挟んで表面に形成されたアノード 2 及びカソード 4 から成る一対の金属薄膜電極と、該アノード 2 を囲繞して固体電解質層上に形成されたガス拡散律速部と、から成るものが知られている。

【0003】

40

ガス拡散律速部は、電解質層表面のアノード 2 を雰囲気から隔離して囲繞するアノード室 20 と、このアノード室 20 につながって測定雰囲気に開口する 1 つ又は多数の小孔のガス拡散孔 61 とから構成されている。

【0004】

このタイプのセンサは、測定雰囲気中に配置されて保持され、測定時には、通常はヒータにより一定温度に加熱され、上記電極 2、4 の間に固体電解質の限界電流領域内の一定電圧 E_s が与えられ、雰囲気中の炭化水素が、ガス拡散孔 61 を拡散しながら通過してアノード室 20 に移行し、アノード室 20 内の炭化水素 H-C 分圧に比例してその固体電解質層に流れるプロトン電流による電流出力 I_s を測定することによって雰囲気中の炭化水素濃度を測定するものである。

50

【 0 0 0 5 】

他方、起電力式の炭化水素センサは、プロトン伝導性の薄層の固体電解質層とその両表面に形成された一对の電極により形成され、一方の電極は標準電極として外部雰囲気 접촉させ、他方の電極を被測定雰囲気接触させて、水素濃淡電池を構成したものである。この炭化水素センサでは、一对の電極における炭化水素の分圧比に対応した電位差を検出することにより、当該他方側の電極における炭化水素濃度が測定される。

【 0 0 0 6 】

これらの炭化水素センサには、固体電解質層にプロトン伝導体を利用されるが、センサを内燃機関・燃焼機器中で使用するために、固体電解質層をヒータ等により室温以上の高温で加熱された状態で利用することができ、しかも、炭化水素の測定感度の高い酸化物系のプロトン伝導体が必要になる。

10

【 0 0 0 7 】

近年、このような酸化物のプロトン伝導体として、例えば、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$ 、酸化物が開発されて炭化水素センサへの応用が試みられている。

このCa-Zr系酸化物を固体電解質層に利用した炭化水素センサには、Pd-Au電極を用いた起電力式センサが知られ（電気化学協会1995年春季大会要旨集）、また、多孔質アルミナを拡散律速層として具備した限界電流式センサが知られている（化学センサ学会1996年秋季大会 要旨集）。

【 0 0 0 8 】

また、発明者らは、Ba-Ce系酸化物焼結体を固体電解質層に用いた限界電流式炭化水素センサを既に提案している（特願平7-285800）。

20

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のCa-Zr系酸化物やBa-Ce系酸化物は、大きなプロトン伝導性を示すのみならず、同時に酸化物イオン、特に酸素イオンに対しても比較的大きな伝導性を示すものであった。そこで、これら酸化物を使用した従来のセンサは、被測定雰囲気中に炭化水素と共に、酸素が多量存在する場合や酸素濃度が変動する場合には、拡散律速層が形成されているアノードと反対側のカソードで酸素が酸素イオンに解離して伝導体中をイオン電流として流れることになる。このため、酸素イオン電流がプロトン電流に加算されて電流出力に影響を及ぼすので、測定誤差の大きな原因となることが明らかになってきた。このように、従来の炭化水素センサは、炭化水素と共に酸素が存在するような雰囲気の測定には、炭化水素の測定精度の点で困難であった。

30

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、以上の問題に鑑み、炭化水素と共に酸素ガスを含む被測定雰囲気においても、炭化水素の測定精度が酸素ガスに影響を受けないような炭化水素センサを提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、プロトンと共に酸化物イオンをも伝導する固体電解質層を用いた限界電流式炭化水素センサについて、センサ用の固体電解質層を挟んで構成されるカソードとアノードとからなる一对の電極の内のカソード側に酸素、水素若しくは水蒸気を供給し且つその供給量を一定に制御する固体イオンポンプを形成し、実質的に雰囲気からのカソードへの酸素の移動量を一定に抑制することを特徴とするものである。

40

【 0 0 1 2 】

これによりセンサ外部の雰囲気からのセンサ用カソード側に酸素の流入を制御し、被測定雰囲気中の酸素濃度に拘わりなく雰囲気中の炭化水素の安定した測定を可能とし、その測定精度を高めるものである。

【 0 0 1 3 】

本発明のセンサに形成される固体イオンポンプには、酸化物イオン又はプロトンを伝導するポンプ用固体電解質層と該固体電解質層の両面に一对のポンプ用電極とを形成し、ポ

50

ンプ用固体電解質層で上記のセンサ用固体電解質層のカソード面側上方を密閉して気密的なカソード室を形成したものが採用される。

【 0 0 1 4 】

このような固体イオンポンプは、ポンプ用電極間を定電圧または定電流で駆動することにより、ポンプ用固体電解質層を透過して密閉されたカソード室に酸素、水素又は水蒸気を供給又は排出し、カソード室の酸素濃度を実質的に一定に制御する。

【 0 0 1 5 】

また、ポンプ用固体電解質層には、酸化物イオン電導体やプロトン電導体または両イオンの混合イオン電導体を用い、ポンプ用電極間の極性を考慮して、カソード室に酸素または水素または水蒸気あるいは2種同時に移動させる。

10

【 0 0 1 6 】

次いで、本発明の起電力式炭化水素センサは、センサ用固体電解質層を挟んで構成される一対の電極の内の不活性電極上に酸素を供給する固体イオンポンプを具備したことを特徴とするものである。

固体イオンポンプには、酸化物イオン又はプロトンを伝導するポンプ用固体電解質層と該固体電解質層の両面に一対のポンプ用電極とを形成し、ポンプ用固体電解質層で上記のセンサ用の固体電解質層の不活性電極側の表面上方を密閉して不活性電極室を形成する。

【 0 0 1 7 】

この起電力式炭化水素センサにおいて、固体イオンポンプは、定電圧または定電流で駆動されて、固体電解質層を透過して密閉された不活性電極室に酸素を供給または排出し、不活性電極室の酸素を制御することにより、センサの標準電極機能を兼ね備えて、炭化水素活性電極との間で酸素 - 水素電池を形成して、炭化水素濃度の測定を可能にする。そして、このセンサは、外部の標準電極を必要とせず、しかも、酸素のない雰囲気でも正確に炭化水素濃度の測定を可能にするものである。

20

【 0 0 1 8 】

本発明においては、上記ポンプ手段を実行することにより、雰囲気中の酸素の有無に係なく安定した炭化水素検知が可能となり、高性能で信頼性が高いセンサを構成することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明のこのような炭化水素センサは、室温から高温（800）までの温度領域で利用可能であり、住環境における炭化水素の漏れ検知器、自動車エンジンや、ストーブなどの内燃機関や燃焼機器からの燃焼排ガスの炭化水素濃度検知器として、特に、燃焼機関・燃焼機器の燃焼制御（リーンバーン）用に適した炭化水素センサとして広く利用できる利点がある。

30

【 0 0 2 0 】

【 発明の実施の形態 】

本発明が適用される炭化水素センサ自体は、限界電流式センサと起電力式センサとがある。

まず、限界電流式炭化水素センサについて、図1（A）にその断面構造を例示するが、主要な表面にアノード2とその反対表面にカソード4とを面着した薄層のセンサ用固体電解質層3がセラミック基板1上に固定されている。アノード2側の電解質層3表面にはガス拡散律速部が形成されるが、ガス拡散律速部は、アノード2側表面と基板1との間でその周縁部に絶縁性のスペーサ6を介して保持されて密閉されたアノード室20と、該アノード室20とセンサ外部に連通する小径の拡散孔61とからなっており、この例では、拡散孔61は絶縁性のスペーサの一部に貫通形成された単一小孔である。拡散孔は、単一小孔に限らず、多孔体の連通孔も使用可能である。

40

本発明のセンサ用固体電解質層3には、 $BaCeO_3$ 系酸化物などのプロトン - 酸化物イオン伝導体が使用され、アノード2及びカソード4の電極には、Pt、Au、Pdなど耐食性のある活性金属が利用される。

【 0 0 2 1 】

50

本発明において、固体イオンポンプ 5 は、両表面にポンプ用電極 5 1、5 2 を固定した薄層の ポンプ用固体電解質層 5 0 を利用するもので、ポンプ用固体電解質層 5 0 が、センサ用固体電解質層 3 のカソード 4 側表面に、空所 4 0 を設けて、且つ二つの電解質層 3、5 0 が、その周縁部に絶縁性のスペーサを介して接着保持され、該空所を密閉してカソード室 4 0 とされている。

【0022】

ポンプ用固体電解質層 5 0 への給電には、定電圧方式と定電流方式が採用でき、定電圧方式の下では、ポンプ用の両電極 5 1、5 2 に定電圧を印加して、外部又はカソード室内のガス分圧に対応したガスを固体電解質層に透過させて移動させることができる。

【0023】

また、定電流方式は、ポンプ用の両電極 5 1、5 2 に定電流を供給して、電流に対応する流量で外部又はカソード室内のガスを ポンプ用固体電解質層 5 0 に透過させて移動させることができ、これにより、外部ガス濃度に影響を受けずに、カソード室内の酸素濃度を制御することができる。これにより、炭化水素センサから酸素濃度の依存性を排除することができるのである。このように定電流方式は、精度良く炭化水素濃度を測定することができる利点がある。

【0024】

第 1 の形態の炭化水素センサは、固体イオンポンプに、酸化物イオン伝導体を用いて被測定雰囲気中の酸素をカソード室に概ね一定量で移動させるセンサである。

この第 1 の形態のセンサにおいて、酸素ポンプは、図 1 (A) に示すように、ポンプ用固体電解質層 5 0 に、カソード室側の内側電極 5 1 を正にし外側電極 5 2 に負の電流を定電圧又は定電流で流して、外部の酸素を固体電解質層を通過させて、一定量をカソード室に移動させる。その酸素の移動量を電流で制御するのである。この過程は、外部雰囲気中の酸素濃度によらず、カソード室の一定量の酸素がカソードで分解して起こり、その結果として、センサ出力は、カソード室での酸素分圧に起因して酸素イオン電流の出力が一定になるので、従って、炭化水素の変化にのみ対応した出力が得られる。

【0025】

このためのポンプ用固体電解質層 5 0 には、専ら酸素を移動させる酸化物イオン伝導体を使用され、このようなイオン伝導体には、Zr、Ce、Bi、Ca、Ba、Sr の元素のうちの少なくとも一元素を含む酸化物で構成される。

このような固体電解質層には、好ましくは、8% Y 添加ジルコニア焼結体、ビスマス酸化物系やセリウム酸化物系が利用できるが、その他酸化物イオン電導体であればどのようなものでもよい。

内側電極 5 1 と外側電極 5 2 には、耐食性のある活性金属が使用され、好ましくは、Pt、Au、Pd などの金属が、薄膜状で使用される。

【0026】

第 2 の形態は、固体イオンポンプ 5 に、カソード室 4 0 内の酸素を雰囲気へ移動させるタイプのものを使用するものであり、この場合、図 1 (B) に示すように、ポンプ用固体電解質層 5 0 の印加極性を上記の第 1 の形態の印加極性とは逆にして、カソード室 4 0 側の内側電極 5 1 を負にし外側電極に正の電流を流して、カソード室 4 0 内部から酸素を外部に移動させる方向に固体イオンポンプを駆動させ、カソード室内の酸素分圧を低減して、センサのカソード 4 に酸素を供給しないようにすることにより、炭化水素センサ出力への雰囲気中酸素の影響を除去するものである。ここに使用するポンプ用の固体電解質層には、第 1 の形態と同様に、酸素を移動させる酸化物イオン伝導体を使用される。

【0027】

この第 2 の形態の炭化水素センサは、カソード室 4 0 にアノード 2 からカソード 4 へ電解質層を通過移動したプロトンにより水素が生成して滞留するので、カソード室に生成滞留する水素ガスをカソード室外へ逃散させるために、図 1 (B) に示す如くポンプ用の固体電解質層 5 0 とセンサ用電解質層 3 との間のスペーサ 7 に小径の逃散孔 7 1 を形成してカソード室 4 0 と雰囲気とを連通させるのが好ましい。この逃散孔 7 1 は、水素ガスが容

10

20

30

40

50

易に拡散移動し得て、しかも酸素の拡散移入が少ない程度の小径とするのが好ましい。

【0028】

第3の形態は、固体イオンポンプには水素又は水蒸気を移動させるプロトン伝導体を使用した炭化水素センサである。この実施形態のポンプ用固体電解質層には、図2に示すように、カソード室40側の内側電極51に正で外側電極52に負の定電圧又は定電流を印加して、センサのカソード4で生成した水素又はその化合物である水蒸気を、ポンプ用固体電解質層50を透過させて、外部に放出させることができ、プロトン伝導体を使用するので酸素の浸入が少なく、カソード室での酸素分圧を低減できるので、従って、炭化水素センサ出力は、雰囲気酸素濃度に依存せずに、炭化水素の変化にのみ対応した出力が得られる。

10

【0029】

このためのポンプ用固体電解質層50が、水素を移動させるプロトン伝導体であり、プロトン伝導体には、Zr、Ce、Bi、Ca、Ba、Srの元素のうちの少なくとも一元素を含む酸化物で構成される。ポンプの固体電解質層には $\text{SrCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-}$ や $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-}$ のようなプロトン電導体であればどのようなものでもよい。特に、プロトン電導性が大きく且つ、酸化物伝導性の小さいものがよい。

【0030】

第4の形態の炭化水素センサは、ポンプ用の固体電解質層に、酸素と水素のガスを同時に移動させるものが使用される。このためのポンプ用の固体電解質層は、酸化物イオン - プロトン伝導体が使用され、特に、ポンプ用の固体電解質層が、少なくともBaとCeとを含む酸化物 BaCeO_{3-} から成るものが採用される。

20

【0031】

この第4の形態においては、固体イオンポンプは酸素 - 水素ポンプとして働くが、図3に示すが、ポンプ用固体電解質層50のカソード室40側の内側電極51に正で外側電極52に負の一定電圧を印加するか定電流を流して、外部の酸素をポンプ用の固体電解質層50に一定量で透過させてカソード室40に移動させると同時にカソード室40に発生した水素を固体電解質層50を透過させて外部雰囲気に移動させる。これにより、外部雰囲気の酸素濃度によらないで、その結果として炭化水素センサ出力は、カソード室でのほぼ一定酸素分圧により一定の酸素イオン電流となり、従って、炭化水素の変化にのみ対応した出力が得られる。

30

【0032】

酸素 - 水素ポンプ用固体電解質層への給電方式においても、定電圧方式と定電流方式とが利用される。

定電圧式では、カソード室に溜まる水素及び水蒸気をポンプ用固体電解質層を透過させて外部に放出しながら、同時に外部の酸素を一定量カソード室に移動させれば、外部の酸素によらず一定の酸素分解がカソードで起こり、その結果、センサ出力は、炭化水素のみに対応した出力が得られる。

他方、定電流式では、ポンプ用固体電解質層を透過する気体イオンの総移動量を一定に制御されるので、センサ用固体電解質層のカソード室から発生するガスに応じてポンプ量を制御できる。したがって、カソード室の濃度の制御が容易で、精度良く炭化水素を検出することができる。

40

【0033】

次に、本発明の起電力型の炭化水素センサへの適用を示す。

第5の形態として、起電力型炭化水素センサは、図4にその概念図を示すが、センサ用の固体電解質層3の主たる2つの表面には、炭化水素活性電極21と、標準電極41とが形成され、炭化水素活性電極21は、被測定雰囲気に直接露出され、他方の標準電極側には、本発明の固体イオンポンプが取り付けられて、標準電極41が標準電極室42に露出している。固体イオンポンプは、両表面にポンプ用電極51、52を固定した薄層のポンプ用固体電解質層50を利用し、ポンプ用固体電解質層50が、センサ用固体電解質層3の標準電極側の表面に、空所42を設けて、且つ二つの電解質層50、3が、その周縁部

50

に絶縁性のスペーサ7を介して接着保持され、該空所を密閉して標準電極室42とされている。

【0034】

この起電力型炭化水素センサは、固体イオンポンプを酸素ポンプとして作動させ、酸素ポンプをセンサ素子に酸素を送り込む方向（外側電極52を負極、内側電極51を正極）に電流を流し、雰囲気からの酸素をポンプ用固体電解質層50に透過させて、不活性電極41の酸素分極電位を基準電極電位とする。

【0035】

測定の際には、この起電力型炭化水素センサは、被測定雰囲気中に配置されて、そのときの雰囲気に接触する炭化水素活性電極では炭化水素の分解によるプロトンが生成し、標準電極は酸素イオンが生成して、活性電極21と標準電極41の間で酸素-水素酸化還元反応による電池起電力が生じる。両電極間の起電力を測定することにより雰囲気中の炭化水素濃度を検出することができる。この炭化水素センサは、同じ炭化水素濃度において、従来の水素-水素濃淡電池型の炭化水素センサに比して、起電力が大きくて感度が高く、さらに、酸素混入雰囲気では、従来の濃淡電池とは逆に、電池起電力が低下する特徴を有している。

10

【0036】

起電力型センサのポンプ用固体電解質層には、酸化物イオン伝導体から選ばれ、特に、Zr、Ce、Bi、Ba、Srの元素のうち少なくとも一元素を含む酸化物で構成される。さらに、センサ用固体電解質層が、プロトンと酸化物イオンとを同時に伝導する酸化物、少なくともBaとCeとを含む酸化物から選ばれる。

20

【0037】

さらに、固体電解質層として、ポンプ用、センサ用いずれも、具体的には、 $BaCeO_{3-x}$ 系のイオン伝導体が使用され、特に、 $BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-x}$ 、 $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-x}$ 、 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-x}$ 、 $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-x}$ 、及び $BaCe_{0.8}Tb_{0.2}O_{3-x}$ などが利用される。

【0038】

（実施例1）

本実施例はセンサ用固体電解質層にバリウムセリウム系酸化物系のイオン電導体を用いた限界電流式炭化水素センサで、固体イオンポンプには、酸素を移動させることができるポンプ用固体電解質層を用いた事例を示す。

30

【0039】

炭化水素センサには、図1に示すように、センサ用固体電解質層3に、外形10mm×10mmの厚さ0.45mmの薄層 $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-x}$ 焼結体を使用し、その表面には、アノード2に白金を、カソード4にも白金を焼き付け形成して構成されている。

図1に示すように、アノード2が表面の外周縁には、アルミナ質のセラミック基板1をスペーサ6を介して焼き付け接着してアノード室が形成され、該スペーサ6には、小孔の拡散律速孔61が形成されて、アノード室20と外部雰囲気とが貫通されている。

【0040】

また、酸素を移動させる固体イオンポンプ5は、ポンプ用固体電解質層50に10mm×10mm厚さ0.5mmの薄層の8%Y添加ジルコニア焼結体を用い、一对のポンプ用電極51、52には白金膜を用いた。この固体イオンポンプをセンサ用の固体電解質層3の焼結体の上記カソード4側表面に間隙を設けて無機接着剤で封着し、カソード室40が形成されている。

40

【0041】

このセンサの酸素に対する影響を調べるため、被測定ガスに、炭化水素としてブタン(C_4H_{10})、窒素、水蒸気4%の混合ガスを用い、酸素濃度を0~2%範囲で変化させた。700に保った電気炉中にセンサを設置し、ブタン濃度を0~1%の範囲で変化させた時のセンサ出力を調べた。ポンプ用固体電解質層50の電極51、52間への駆動電圧を1.0Vの一定電圧に設定し、駆動電圧の極性を交代して、ポンプ用の固体電解質層焼

50

結体中を酸素がカソード室内部に移動する方向と、逆にカソード室内部から雰囲気側へ放出させる方向のそれぞれでセンサ出力を観察した。

【0042】

図5に、ポンプ作動時のブタン濃度とセンサ電流出力との関係を、固体イオンポンプを具備しないときの出力結果とも合わせて、示す。この図から、固体イオンポンプのない従来例は、雰囲気中酸素濃度2%の増加で、ブタン濃度が低いのに拘わらず、センサ電流が急増し、酸素の存在が大きな誤差原因となっている。固体イオンポンプを設けたセンサで作動させたときには、雰囲気中酸素濃度の変化があっても、センサ出力には酸素の影響がほとんどなく、センサ出力は、雰囲気中のブタンガス濃度に直線的に増加することがわかった。さらに、雰囲気からカソード室に酸素供給する方が、逆の場合よりも、ブタンガス濃度に対する電流の変化率が大きく高感度であることがわかる。以上のことより、明らかに本発明の固体イオンポンプを具備したセンサが、酸素の有無に拘わらず安定して炭化水素を検知できることがわかった。

10

【0043】

本実施例では、ポンプ用電極を白金、拡散律速層をセラミック基板と無機接着剤で作製した事例を示したが、電極は白金でなくてもAuやPdなども利用でき、拡散律速層も、多孔質のセラミックス基板を用いてももちろん良いし、電解質層、電極の形状、形成法など制限されるものではない。また、事例では固体イオンポンプの印加電圧値を1.0Vとした例を示したが、気体が移動できる電圧であれば特に問わない。

【0044】

20

(実施例2)

実施例1と同様の限界電流式炭化水素センサで、固体イオンポンプには、水素または水蒸気を移動させることができるポンプ用固体電解質層を用いて、水素ポンプとして定電圧で駆動させたときの炭化水素センサの例を示す。

【0045】

図2にこの実施例の限界電流式炭化水素センサの構造を示すが、実施例1と同じセンサ用固体電解質層焼結体3に(10mm×10mm厚さ0.45mmの $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_3$ 、焼結体、アノード2とカソード4に白金(焼き付け)水素または水蒸気を移動させる水素ポンプ5として、10mm×10mm厚さ0.5mmの $SrCe_{0.9}Gd_{0.1}O_3$ を用いて、一対の電極(内側電極51、外側電極52)には白金を形成してある。

30

【0046】

このセンサの酸素に対する出力電流の影響を、雰囲気を模擬したガスを用いて調べた。被検ガスに、ブタン、窒素、水蒸気4%の混合ガスを用い、酸素濃度を0~2%範囲で変化させた。700に保った電気炉中にセンサを設置し、ブタン濃度を0~1%の範囲で変化させた時のセンサ電流出力を調べた。

この時の固体イオンポンプの駆動電圧を1.0Vの定電圧に固定し、カソード室の水素または水蒸気を素子外部に移動させる方向、つまりポンプ用固体電解質層50の内側電極51(カソード室側の電極)を正極に外側電極52を負極にして印加し、この時のセンサ電流出力を観た。

【0047】

40

図6に、雰囲気中のブタン濃度とセンサ電流出力との関係を示す。固体イオンポンプを具備しないセンサの出力結果も合わせて示す。固体イオンポンプを有するセンサは、雰囲気中の酸素濃度を変化させてもほとんど出力には影響がないことがわかった。このことより、明らかに本発明の固体イオンポンプを具備したセンサは、酸素の有無に拘わらず安定して炭化水素を検知できることがわかった。

【0048】

(実施例3)

この実施例は、固体イオンポンプに酸素と水素を同時に移動させることができるバリウムセリウム系酸化物のポンプ用固体電解質層を用いた限界電流式炭化水素センサの事例を示す。

50

【0049】

図3に本発明の限界電流式炭化水素センサの構造を示す。限界電流式炭化水素センサは、固体電解質層3に10mm×10mm厚さ0.45mmの $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 焼結体を、アノード2に白金（焼き付け）、カソード4に白金（焼き付け）を用いて構成し、アノード上に炭化水素の拡散律速層をセラミック基板1とスペーサ6により作製した。また、酸素と水素と水蒸気を移動させる固体イオンポンプ5は、固体電解質層50に10mm×10mm厚さ0.5mmの $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 焼結体を用い、一对の電極51、52には白金を用いた。この固体イオンポンプをセンサ用固体電解質層3のカソード側に間隙を設けて封着した。

【0050】

10

本発明のセンサの酸素に対する影響を模擬ガスを用い調べた。被検ガスに、ブタン、窒素、水蒸気4%の混合ガスを用い、酸素濃度を0~2%範囲で変化させた。700℃に保った電気炉中にセンサを設置し、ブタン濃度を0~1%の範囲で変化させた時のセンサ出力を調べた。この時、固体イオンポンプの駆動電圧を1.0Vに固定し、酸素を内部に移動させる方向と、逆に内部から放出させる方向のそれぞれでセンサ出力を観た。

【0051】

図7に、ブタン濃度と出力の関係を示す。なお、固体イオンポンプを具備しないセンサの出力結果も合わせて示す。それぞれ固体イオンポンプを駆動させた時、雰囲気酸素濃度を変化させてもほとんど出力には影響がないことがわかった。このことより、明らかに本発明の固体イオンポンプを具備したセンサは、酸素の有無に関わらず安定して炭化水素を検知できることがわかる。

20

【0052】

（実施例4）

本実施例は、固体イオンポンプには、酸素と水素と水蒸気を同時に移動させることができるBa-Ce系酸化物のポンプ用固体電解質層を用い定電流方式で駆動する限界電流式炭化水素センサの例を示す。

【0053】

本発明のセンサ構造は、前実施例の図3のものと同様である。本実施例では、定電流で駆動するポンプについて説明する。本発明の固体イオンポンプをカソード側に取り付け定電流でガスを移動させた場合、基本的に前実施例での説明と同様なガスの移動がおこる。定電流では、気体の総移動量を定常に保つことができ、センサのカソードから発生するガスに応じてポンプ量を制御できる。したがって、カソード室の濃度の制御が容易で、精度良く炭化水素を検出することができる。

30

【0054】

本発明のセンサの酸素に対する影響を実施例3と同様にして、模擬ガスを用い調べた。この実施例は、固体イオンポンプの駆動を100μAの定電流で供給し、酸素を外部からカソード室内部に移動させる方向と、逆に内部から外部雰囲気側に放出させる方向とのそれぞれにつき、センサ出力を観察した。

【0055】

図8に、実験結果のブタン濃度と出力の関係を、固体イオンポンプを具備しない時の出力結果も合わせて、示す。この図から、それぞれの方向に固体イオンポンプを駆動させた時、雰囲気酸素濃度を変化させてもほとんど出力には影響がないことがわかった。また、固体イオンポンプの定電圧駆動時に比べ、精度良く検知できることもわかった。

40

このことより、明らかに本発明の固体イオンポンプを具備したセンサは、酸素の有無に関わらず安定して炭化水素を検知できることがわかる。

【0056】

（実施例5）

この実施例は、起電力式炭化水素センサに、酸素を移動させる酸素ポンプを具備した炭化水素センサの例を示す。

本発明のセンサの構造を図4に示すが、センサ用固体電解質層3に10mm×10mm

50

m厚さ0.5mmの薄層の $\text{BaCe}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_3$ -焼結体を使用して、両表面には炭化水素活性電極21として白金電極を、標準電極41としては、白金電極を用い構成した。

次に、酸素を移動させる酸素ポンプを8%のYを添加したジルコニアの固体電解質層50と一対の白金電極51、52で構成し、センサ素子の標準電極41側に無機接着剤で封着した。

【0057】

この起電力式炭化水素センサを電気炉中に700℃に配置し、炉内雰囲気を調製して、酸素ポンプをセンサ素子に酸素を送り込む方向に（内側電極51を正極に、外側電極52を負極にして）電流を流し、標準電極41の電極電位を酸素基準電極にして、ブタン濃度と起電力出力との関係を調べた。

10

【0058】

試験における被検ガスに、ブタン、窒素、水蒸気4%の混合ガスを用い、酸素濃度を0-2%範囲で変化させた。700℃に保った電気炉中にセンサを設置し、ブタン濃度を0-1%の範囲で変化させた時のセンサ出力を調べた。

図9に、ガス濃度と起電力値の関係を示すが、雰囲気中のブタン濃度と起電力は明瞭な相関関係にあることがわかる。図10には、被検ガス中のブタン濃度を0.2%と0.85%との2水準で一定にし、その酸素濃度を0%と2%との間で繰り返し変化させたときのセンサ出力起電力の変化を示す。

【0059】

20

図10から、被検ガス中に酸素が混合されたときセンサ起電力は減少する。これはおそらく炭化水素成分と酸素とが炭化水素活性電極21上で燃焼し、その周辺での炭化水素濃度が減少したためと考えられる。このように、酸素が導入されたとき実質的な炭化水素濃度も減少してセンサ出力が減少しているのであれば、炭化水素センサとして実用上問題はないと考えられる。

【0060】

もちろん酸素が非常に希薄な状態では炭化水素濃度の精密測定は可能である。このことより、明らかに本発明の固体イオンポンプを具備したセンサは、外部の標準電極を必要とせず、酸素の有無に関わらず安定して炭化水素を測定できることがわかる。

【0061】

30

上記実施例全てにおいて用いられている白金や、これに代える銀、金、パラジウムなどの電極金属は、他の成分との合金や混合物でも良く、電極としての機能は、その形状や合成法に関わらないものであり、また、固体電解質層、拡散律速層の合成や製造法も、塗布法、蒸着法スパッタ法、化学的生成法（CVD法）など適当な手法を用いて形成することができる。また、センサに印加する電圧および電流も上記実施例に制限されるものではなく、センサ作動温度も適宜定めて使用できることができる。

【0062】

【発明の効果】

本発明は、酸化物イオンとプロトンを伝導する固体電解質層を用いた限界電流式炭化水素センサにおいて、固体電解質層を挟んで構成される電極の一方の上に酸素または水素または水蒸気を供給する固体イオンポンプを具備することによりカソード側への酸素の流入を制御し、雰囲気中の酸素の有無に関わらず安定して炭化水素の精密測定を行うことが可能となる。

40

【0063】

また、本発明は、起電力式炭化水素センサにおいても前記と同様に、どちらか一方の電極に酸素を供給する固体イオンポンプを具備することにより、センサ素子内部に標準電極機能を兼ね備え、外部の標準電極を必要とせず、しかも酸素のない雰囲気でも炭化水素を安定に精密測定することが可能となる。

【0064】

本発明の炭化水素センサは、室温から高温（800℃）までの温度領域で、住環境の炭

50

化水素の検知が可能になり、自動車エンジンや、燃焼機器などの燃焼機器からの燃焼排ガスの信頼性の高い炭化水素濃度検知器として利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の限界電流式炭化水素センサの断面構造を示す模式図。

【図 2】 発明の限界電流式炭化水素センサの断面構造を示す模式図。

【図 3】 本発明の限界電流式炭化水素センサの断面構造を示す模式図。

【図 4】 本発明の起電力炭化水素センサの断面構造を示す模式図。

【図 5】 本発明の実施例 1 に係る限界電流式炭化水素センサの雰囲気中のブタン濃度とセンサ電流出力の関係を示す図。

【図 6】 本発明の実施例 2 に係る限界電流式炭化水素センサの雰囲気中のブタン濃度とセンサ電流出力の関係を示す図。 10

【図 7】 本発明の実施例 3 に係る限界電流式炭化水素センサの雰囲気中のブタン濃度とセンサ電流出力の関係を示す図。

【図 8】 本発明の実施例 3 に係る図 7 同様図。

【図 9】 本発明の実施例 4 に係る起電力型炭化水素センサのガス濃度と起電力値との関係を示す図。

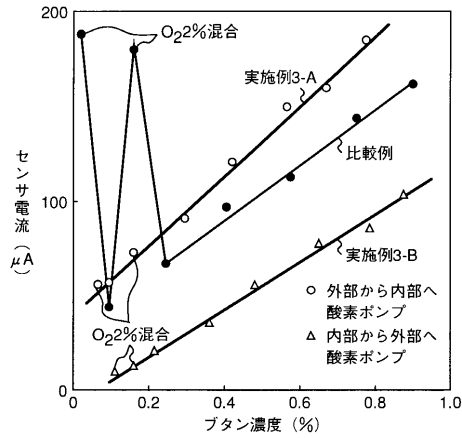
【図 10】 本発明の起電力型炭化水素センサの酸素濃度変動時の出力変化を示す図。

【図 11】 従来の限界電流型の炭化水素センサの構造を示す模式的断面図。

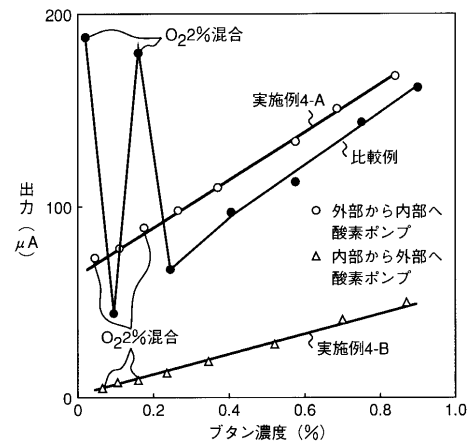
【符号の説明】

- 1 セラミック基板
- 2 センサ用アノード
- 2 1 炭化水素活性電極
- 3 センサ用固体電解質層
- 4 センサ用カソード
- 4 1 標準電極
- 5 固体イオンポンプ
- 5 0 ポンプ用固体電解質層（ポンプ用）
- 5 1 内側電極
- 5 2 外側電極

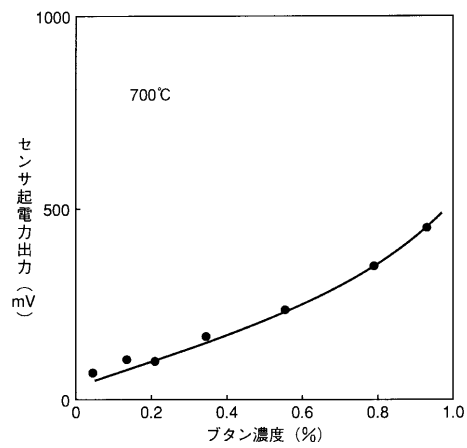
【図 7】



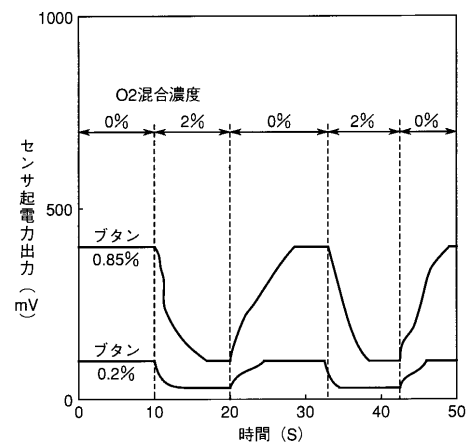
【図 8】



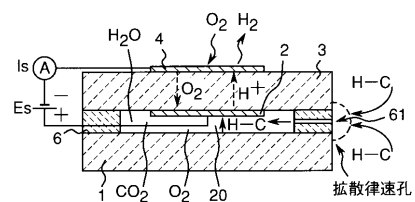
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-127055(JP,A)
特開平10-284108(JP,A)
特開平08-327592(JP,A)
特開平11-271269(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/416

G01N 27/41