

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2016-142575
(P2016-142575A)

(43) 公開日 平成28年8月8日(2016.8.8)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 27/416 (2006.01)

F I
GO 1 N 27/46 3 3 1
GO 1 N 27/46 3 1 1 J

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-17171 (P2015-17171)	(71) 出願人	000004064
(22) 出願日	平成27年1月30日 (2015. 1. 30)		日本碍子株式会社
		(74) 代理人	100088672
			弁理士 吉竹 英俊
		(74) 代理人	100088845
			弁理士 有田 貴弘
		(72) 発明者	岡本 拓
			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
		(72) 発明者	中曽根 修
			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
		(72) 発明者	中山 裕葵
			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

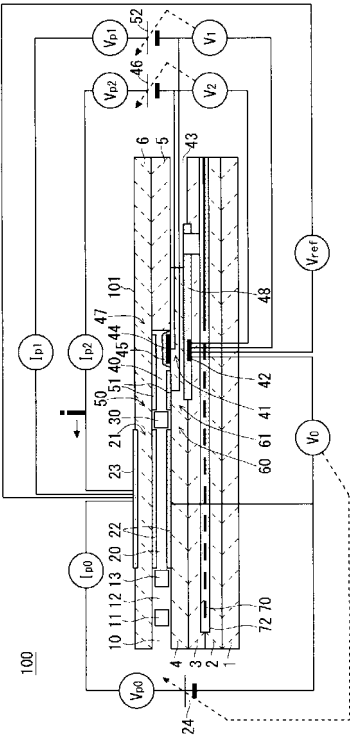
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 被測定ガス中の水蒸気と二酸化炭素の濃度を高濃度範囲まで精度良く得られるガスセンサを提供する。

【解決手段】 ガス導入口10から第1の内部空所20までの拡散抵抗を370/cm以上1000/cm以下とし、主ポンプセル21が、 $10^{-1} \text{ atm} \sim 10^{-3} \text{ atm}$ に第1内部空所20の酸素分圧を調整し、第1測定ポンプセル50が、水蒸気の分解で生成した水素が選択的に燃焼するように第2内部空所40の酸素分圧を調整し、第2測定ポンプセル47が二酸化炭素の分解で生成した一酸化炭素が第2測定用内側電極44の表面において全て燃焼するように第2測定用内側電極44の表面の酸素分圧を調整する。第1測定用内側電極51と外側電極23との間を流れる電流の大きさに基づいて、水蒸気の濃度を特定し、第2測定用内側電極44と外側電極23との間を流れる電流の大きさに基づいて、二酸化炭素の濃度を特定する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素イオン伝導性の固体電解質からなるセンサ素子を用いて構成され、被測定ガス中の水蒸気成分および二酸化炭素成分の濃度を、前記固体電解質内を流れる電流に基づいて特定するガスセンサであって、

外部空間から前記被測定ガスが導入されるガス導入口と、

前記ガス導入口に連通し、前記被測定ガスに第 1 の拡散抵抗を付与する第 1 の拡散律速部と、

前記第 1 の拡散律速部と連通し、前記外部空間から前記第 1 の拡散抵抗のもとで被測定ガスが導入される第 1 の内部空所と、

前記第 1 の内部空所に連通し、前記被測定ガスに第 2 の拡散抵抗を付与する第 2 の拡散律速部と、

前記第 2 の拡散律速部と連通し、前記第 1 の内部空所から前記第 2 の拡散抵抗のもとで被測定ガスが導入される第 2 の内部空所と、

前記第 1 の内部空所に面して形成された主内側電極と、前記センサ素子の外面に形成された第 1 の外側電極と、前記主内側電極と前記第 1 の外側電極の間に存在する前記固体電解質とから構成された主電気化学的ポンピングセルと、

前記第 2 の内部空所に面して形成された第 1 測定用内側電極と、前記センサ素子の外面に形成された第 2 の外側電極と、前記第 1 測定用内側電極と前記第 2 の外側電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第 1 測定用電気化学的ポンピングセルと、

前記第 2 の内部空所内であって、前記第 1 測定用内側電極に関して前記第 2 の拡散律速部と反対側の位置に形成された第 2 測定用内側電極と、前記センサ素子の外面に形成された第 3 の外側電極と、前記第 2 測定用内側電極と前記第 3 の外側電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第 2 測定用電気化学的ポンピングセルと、

基準ガスが導入される基準ガス空間と、

前記基準ガス空間に面して形成された基準電極と、
を備え、

前記ガス導入口から前記第 1 の内部空所までの拡散抵抗が $370 / \text{cm}$ 以上 $1000 / \text{cm}$ 以下であり、

前記主電気化学的ポンピングセルは、前記第 1 の内部空所において前記水蒸気成分および前記二酸化炭素成分が実質的に全て分解されるように前記第 1 の内部空所の酸素分圧を $10^{-12} \text{ atm} \sim 10^{-30} \text{ atm}$ に調整し、

前記第 1 測定用電気化学的ポンピングセルは、前記水蒸気成分の分解によって生成した水素が前記第 2 の内部空所において選択的に燃焼するように、かつ、前記第 1 の内部空所の酸素分圧よりも大きくなるように、前記第 2 の内部空所の酸素分圧を調整し、

前記第 2 測定用電気化学的ポンピングセルは、前記二酸化炭素成分の分解によって生成した一酸化炭素が前記第 2 測定用内側電極の表面近傍において選択的に燃焼するように、かつ、前記第 2 の内部空所の酸素分圧以上となるように、前記第 2 測定用内側電極の表面近傍の酸素分圧を調整し、

かつ、

前記第 1 測定用電気化学的ポンピングセルによって前記第 2 の内部空所に酸素を供給する際に前記第 1 測定用内側電極と前記第 2 の外側電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、前記被測定ガスに存在する前記水蒸気成分の濃度を特定し、

前記第 2 測定用電気化学的ポンピングセルによって前記第 2 測定用内側電極の表面に酸素を供給する際に、前記第 2 測定用内側電極と前記第 3 の外側電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、前記被測定ガスに存在する前記二酸化炭素成分の濃度を特定する、
ことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のガスセンサであって、

前記ガス導入口から前記第 1 の内部空所までの拡散抵抗が $680 / \text{cm}$ 以上 $1000 /$

10

20

30

40

50

cm以下である、
ことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載のガスセンサであって、

前記主内側電極と前記第 1 の外側電極との間に与える第 1 の電圧を調整することで、前記水蒸気成分および前記二酸化炭素成分が実質的に全て分解されるように前記第 1 の内部空所の酸素分圧が調整され、

前記第 1 測定用内側電極と前記第 2 の外側電極との間に与える第 2 の電圧を調整することで、前記水蒸気成分の分解によって生じた水素が全て燃焼するように、前記第 2 の内部空所の酸素分圧が調整され、

前記第 2 測定用内側電極と前記第 3 の外側電極との間に与える第 3 の電圧を調整することで、前記二酸化炭素成分の分解によって生じた一酸化炭素が全て燃焼するように、前記第 2 測定用内側電極の表面における酸素分圧が調整される、

ことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のガスセンサであって、

前記主内側電極と、前記基準電極と、前記主内側電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 1 の電圧の大きさを検出する第 1 の酸素分圧検出センサセルと、

前記第 1 測定用内側電極と、前記基準電極と、前記第 1 測定用内側電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 2 の電圧の大きさを検出する第 2 の酸素分圧検出センサセルと、

前記第 2 測定用内側電極と、前記基準電極と、前記第 2 測定用内側電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 3 の電圧の大きさを検出する第 3 の酸素分圧検出センサセルと、

をさらに備え、

前記第 1 の酸素分圧検出センサセルにおける前記第 1 の電圧の検出値に基づいて前記第 1 の内部空所の酸素分圧が調整され、

前記第 2 の酸素分圧検出センサセルにおける前記第 2 の電圧の検出値に基づいて前記第 2 の内部空所の酸素分圧が調整され、

前記第 3 の酸素分圧検出センサセルにおける前記第 3 の電圧の検出値に基づいて前記第 2 測定用内側電極の表面における酸素分圧が調整される、
ことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 5】

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であって、

前記水蒸気成分および前記二酸化炭素成分の濃度の特定を、

前記第 2 の内部空所の酸素分圧を $10^{-5} \text{ atm} \sim 10^{-1.5} \text{ atm}$ とし、

前記第 2 測定用内側電極の表面における酸素分圧を $10^0 \text{ atm} \sim 10^{-1.5} \text{ atm}$ として行う、

ことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 6】

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であって、

前記被測定ガスにおける酸素分圧が大きいほど、前記第 1 の内部空所における目標酸素分圧を小さくする、

ことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 7】

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であって、

前記第 2 測定用内側電極が、前記第 2 の内部空所の表面に形成されてなる、
ことを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、被測定ガス中の水蒸気および二酸化炭素を検出するガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

例えば自動車のエンジンなどの内燃機関の燃焼制御や、排気ガス制御などの環境制御、あるいは、医療、バイオテクノロジー、農工業等などの様々な分野においては、対象とするガス成分の濃度を精度よく求めたいというニーズがある。従来、係るニーズに応じた種々の測定・評価手法並びに装置が研究・検討されている。

【0003】

10

例えば、限界電流方式の酸素センサが原理上、酸素濃度以外に水蒸気濃度や二酸化炭素濃度を測定できることも既に公知である（例えば、非特許文献1参照）。

【0004】

また、それぞれに2つの酸素ポンプセルを有する2つのセンサを備え、計4つのポンプセルにおけるポンプ電流に基づく逆行列演算によって二酸化炭素濃度と水分（水蒸気）濃度を求める二酸化炭素および水分の測定装置がすでに公知である（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

あるいはまた、二酸化炭素に対する特異性を高める一方、水蒸気に対する感応性を低めた二酸化炭素センサも既に公知である（例えば、特許文献2参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公平6-76990号公報

【特許文献2】特開平9-264873号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】"薄膜限界電流式酸素センサ", 高橋英昭、佐治啓市、近藤春義, 豊田中央研究所 R & D レビュー Vol.27 No.2 p.47-57

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

被測定ガス中の二酸化炭素ガスが検出対象とされる場合にあって、該被測定ガスが水蒸気（水分）を含むことが少なからずある。特許文献2においては、従来の二酸化炭素センサが湿度の影響を受けやすいという問題点を指摘したうえで、水蒸気に対する感応性の低い二酸化炭素センサが実現されたとの開示がなされている。

【0009】

しかしながら、特許文献2に開示された二酸化炭素センサは、混成電位の原理から、被測定ガスの温度変化による影響を受けやすいという問題がある。

【0010】

40

一方で、被測定ガスが水蒸気と二酸化炭素とをともに含む場合において、両者の測定を行いたい場合もある。特許文献1に開示された装置は原理上、係る測定を可能とするものではあるが、装置が複雑であるとともに、煩雑な校正工程を経る必要があり、実用化されるには至ってはいない。

【0011】

特に、自動車のエンジンなどの内燃機関からの排気ガスは、酸素、水蒸気、二酸化炭素、炭化水素ガス、不燃性ガスなどの多くの成分を含むとともに、それらの成分比や温度が時々刻々と代わり得るものである。このような排気ガス中の水蒸気や二酸化炭素について、その濃度を精度よく求める手法は、まだ確立されてはいない。特に、二酸化炭素が分解する条件と水蒸気が分解する条件とが近いことが、係る濃度測定を困難なものとしている

50

。

【0012】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、対象外のガス成分を含む被測定ガスにおける水蒸気および二酸化炭素の濃度を精度良く得ることが出来る、ガスセンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するため、第1の発明は、酸素イオン伝導性の固体電解質からなるセンサ素子を用いて構成され、被測定ガス中の水蒸気成分および二酸化炭素成分の濃度を、前記固体電解質内を流れる電流に基づいて特定するガスセンサであって、外部空間から前記被測定ガスが導入されるガス導入口と、前記ガス導入口に連通し、前記被測定ガスに第1の拡散抵抗を付与する第1の拡散律速部と、前記第1の拡散律速部と連通し、前記外部空間から前記第1の拡散抵抗のもとで被測定ガスが導入される第1の内部空所と、前記第1の内部空所に連通し、前記被測定ガスに第2の拡散抵抗を付与する第2の拡散律速部と、前記第2の拡散律速部と連通し、前記第1の内部空所から前記第2の拡散抵抗のもとで被測定ガスが導入される第2の内部空所と、前記第1の内部空所に面して形成された主内側電極と、前記センサ素子の外面に形成された第1の外側電極と、前記主内側電極と前記第1の外側電極の間に存在する前記固体電解質とから構成された主電気化学的ポンピングセルと、前記第2の内部空所に面して形成された第1測定用内側電極と、前記センサ素子の外面に形成された第2の外側電極と、前記第1測定用内側電極と前記第2の外側電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第1測定用電気化学的ポンピングセルと、前記第2の内部空所内であって、前記第1測定用内側電極に関して前記第2の拡散律速部と反対側の位置に形成された第2測定用内側電極と、前記センサ素子の外面に形成された第3の外側電極と、前記第2測定用内側電極と前記第3の外側電極との間に存在する前記固体電解質とから構成された第2測定用電気化学的ポンピングセルと、基準ガスが導入される基準ガス空間と、前記基準ガス空間に面して形成された基準電極と、を備え、前記ガス導入口から前記第1の内部空所までの拡散抵抗が $370/\text{cm}$ 以上 $1000/\text{cm}$ 以下であり、前記主電気化学的ポンピングセルは、前記第1の内部空所において前記水蒸気成分および前記二酸化炭素成分が実質的に全て分解されるように前記第1の内部空所の酸素分圧を $10^{-12}\text{atm} \sim 10^{-30}\text{atm}$ に調整し、前記第1測定用電気化学的ポンピングセルは、前記水蒸気成分の分解によって生成した水素が前記第2の内部空所において選択的に燃焼するように、かつ、前記第1の内部空所の酸素分圧よりも大きくなるように、前記第2の内部空所の酸素分圧を調整し、前記第2測定用電気化学的ポンピングセルは、前記二酸化炭素成分の分解によって生成した一酸化炭素が前記第2測定用内側電極の表面近傍において選択的に燃焼するように、かつ、前記第2の内部空所の酸素分圧以上となるように、前記第2測定用内側電極の表面近傍の酸素分圧を調整し、かつ、前記第1測定用電気化学的ポンピングセルによって前記第2の内部空所に酸素を供給する際に前記第1測定用内側電極と前記第2の外側電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、前記被測定ガスに存在する前記水蒸気成分の濃度を特定し、前記第2測定用電気化学的ポンピングセルによって前記第2測定用内側電極の表面に酸素を供給する際に、前記第2測定用内側電極と前記第3の外側電極との間を流れる電流の大きさに基づいて、前記被測定ガスに存在する前記二酸化炭素成分の濃度を特定する、ことを特徴とする。

【0014】

第2の発明は、第1の発明に係るガスセンサであって、前記ガス導入口から前記第1の内部空所までの拡散抵抗が $680/\text{cm}$ 以上 $1000/\text{cm}$ 以下である、ことを特徴とする。

【0015】

第3の発明は、第1または第2の発明に係るガスセンサであって、前記主内側電極と前記第1の外側電極との間に与える第1の電圧を調整することで、前記水蒸気成分および前記二酸化炭素成分が実質的に全て分解されるように前記第1の内部空所の酸素分圧が調整

され、前記第 1 測定用内側電極と前記第 2 の外側電極との間に与える第 2 の電圧を調整することで、前記水蒸気成分の分解によって生じた水素が全て燃焼するように、前記第 2 の内部空所の酸素分圧が調整され、前記第 2 測定用内側電極と前記第 3 の外側電極との間に与える第 3 の電圧を調整することで、前記二酸化炭素成分の分解によって生じた一酸化炭素が全て燃焼するように、前記第 2 測定用内側電極の表面における酸素分圧が調整される、ことを特徴とする。

【0016】

第 4 の発明は、第 3 の発明に係るガスセンサであって、前記主内側電極と、前記基準電極と、前記主内側電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 1 の電圧の大きさを検出する第 1 の酸素分圧検出センサセルと、前記第 1 測定用内側電極と、前記基準電極と、前記第 1 測定用内側電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 2 の電圧の大きさを検出する第 2 の酸素分圧検出センサセルと、前記第 2 測定用内側電極と、前記基準電極と、前記第 2 測定用内側電極と前記基準電極との間に存在する前記固体電解質とから構成され、前記第 3 の電圧の大きさを検出する第 3 の酸素分圧検出センサセルと、をさらに備え、前記第 1 の酸素分圧検出センサセルにおける前記第 1 の電圧の検出値に基づいて前記第 1 の内部空所の酸素分圧が調整され、前記第 2 の酸素分圧検出センサセルにおける前記第 2 の電圧の検出値に基づいて前記第 2 の内部空所の酸素分圧が調整され、前記第 3 の酸素分圧検出センサセルにおける前記第 3 の電圧の検出値に基づいて前記第 2 測定用内側電極の表面における酸素分圧が調整される、ことを特徴とする。

【0017】

第 5 の発明は、第 1 ないし第 4 の発明のいずれかに係るガスセンサであって、前記水蒸気成分および前記二酸化炭素成分の濃度の特定を、前記第 2 の内部空所の酸素分圧を $10^{-5} \text{ atm} \sim 10^{-1.5} \text{ atm}$ とし、前記第 2 測定用内側電極の表面における酸素分圧を $10^0 \text{ atm} \sim 10^{-1.5} \text{ atm}$ として行う、ことを特徴とする。

【0018】

第 6 の発明は、第 1 ないし第 5 の発明のいずれかに係るガスセンサであって、前記被測定ガスにおける酸素分圧が大きいほど、前記第 1 の内部空所における目標酸素分圧を小さくする、ことを特徴とする。

【0019】

第 7 の発明は、第 1 ないし第 6 の発明のいずれかに係るガスセンサであって、前記第 2 測定用内側電極が、前記第 2 の内部空所の表面に形成されてなる、ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

第 1 ないし第 7 の発明によれば、被測定ガスが水蒸気成分と二酸化炭素成分の一方のみを含んでいるか両方を含んでいるかによらず、水蒸気濃度および二酸化炭素濃度を高い濃度範囲まで精度よく求めることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】ガスセンサ 100 の構造を模式的に示す断面図である。

【図 2】水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} の絶対値と、実際の水蒸気濃度および二酸化炭素濃度との関数関係を示すグラフを模式的に示す図である。

【図 3】実施例 1 における水蒸気についての感度特性の評価結果を示す図である。

【図 4】実施例 1 における水蒸気についての感度特性の評価結果を示す図である。

【図 5】実施例 1 における二酸化炭素についての感度特性の評価結果を示す図である。

【図 6】実施例 1 における二酸化炭素についての感度特性の評価結果を示す図である。

【図 7】実施例 2 における評価結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

<ガスセンサの概略構成>

図１は、本発明の実施の形態に係るガスセンサ１００の構造を模式的に示す断面図である。本実施の形態に係るガスセンサ１００は、水蒸気（ H_2O ）および二酸化炭素（ CO_2 ）を検出し、その濃度を求めるためのものである。その要部たるセンサ素子１０１は、酸素イオン伝導性固体電解質であるジルコニアを主成分とするセラミックスを構成材料として構成されてなる。

【００２３】

なお、本実施の形態においては主として、被測定ガス中に水蒸気と二酸化炭素とが共に存在することを前提として説明するが、被測定ガス中に両者が共存することは必須ではない。

【００２４】

センサ素子１０１は、それぞれが酸素イオン伝導性固体電解質からなる第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構造を有する。

【００２５】

センサ素子１０１の一先端部側であって、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、第１内部空所２０と、第２拡散律速部３０と、第２内部空所４０とが備わっている。さらに、第１拡散律速部１１と第１内部空所２０との間には、緩衝空間１２と、第４拡散律速部１３とが設けられていてもよい。ガス導入口１０と、第１拡散律速部１１と、緩衝空間１２と、第４拡散律速部１３と、第１内部空所２０と、第２拡散律速部３０と、第２内部空所４０とは、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。ガス導入口１０から第２内部空所４０に至る部位を、ガス流通部とも称する。

【００２６】

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とは、スペーサ層５をくり抜いた態様にて設けられた内部空間である。緩衝空間１２と、第１内部空所２０と、第２内部空所４０とはいずれも、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の側面で区画されてなる。

【００２７】

第１拡散律速部１１、第２拡散律速部３０、第４拡散律速部１３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。

【００２８】

また、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、ガス流通部よりも先端側から遠い位置には、基準ガス導入空間４３が設けられてなる。基準ガス導入空間４３は、上部をスペーサ層５の下面で、下部を第３基板層３の上面で、側部を第１固体電解質層４の側面で区画された内部空間である。基準ガス導入空間４３には、基準ガスとして、例えば酸素や大気が導入される。

【００２９】

ガス導入口１０は、外部空間に対して開口してなる部位であり、該ガス導入口１０を通じて外部空間からセンサ素子１０１内に被測定ガスが取り込まれる。

【００３０】

第１拡散律速部１１は、ガス導入口１０から取り込まれた被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。

【００３１】

緩衝空間１２は、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）によって生じる被測定ガスの濃度変動を、打ち消すことを目的として設けられる。なお、センサ素子１０１が緩衝空間１２を備えるのは必須の態様ではない。

【００３２】

第４拡散律速部１３は、緩衝空間１２から第１内部空所２０に導入される被測定ガスに、所定の拡散抵抗を付与する部位である。第４拡散律速部１３は、緩衝空間１２が設けら

10

20

30

40

50

れることに付随して設けられる部位である。

【0033】

緩衝空間12および第4拡散律速部13が設けられない場合は、第1拡散律速部11と第1内部空所20とが直接に連通する。

【0034】

第1内部空所20は、ガス導入口10から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る。係る酸素分圧は、主ポンプセル21が作動することによって調整される。

【0035】

主ポンプセル21は、第1内部空所20を区画する第1固体電解質層4の上面、第2固体電解質層6の下面、および、スペーサ層5の側面のそれぞれのほぼ全面に設けられた主内側ポンプ電極22と、第2固体電解質層6の上面の主内側ポンプ電極22と対応する領域に外部空間に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極23と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質とを含んで構成される電気化学的ポンプセル（主電気化学的ポンピングセル）である。主内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23とは、平面視矩形状の多孔質サーメット電極（例えば、0.1wt%～30.0wt%のAuを含むPtなどの貴金属とZrO₂とのサーメット電極）として形成される。なお、主内側ポンプ電極22は0.1mm²～20mm²の面積にて形成されるのが一般的である。

【0036】

主ポンプセル21においては、センサ素子101外部に備わる可変電源24によりポンプ電圧V_{p0}を印加して、外側ポンプ電極23と主内側ポンプ電極22との間にポンプ電流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内に汲み入れることが可能となっている。

【0037】

また、センサ素子101においては、主内側ポンプ電極22と、第3基板層3の上面と第1固体電解質層4とに挟まれる基準電極42と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質とによって、電気化学的センサセルである第1酸素分圧検出センサセル60が構成されている。基準電極42は、外側ポンプ電極等と同様の多孔質サーメットからなる平面視ほぼ矩形状の電極である。また、基準電極42の周囲には、多孔質アルミナからなり、基準ガス導入空間につながる基準ガス導入層48が設けられてなり、基準電極42の表面に基準ガス導入空間43の基準ガスが導入されるようになっている。第1酸素分圧検出センサセル60においては、第1内部空所20内の雰囲気と基準ガス導入空間43の基準ガスとの間の酸素濃度差に起因して主内側ポンプ電極22と基準電極42との間に起電力V₀が発生する。

【0038】

第1酸素分圧検出センサセル60において生じる起電力V₀は、第1内部空所20に存在する雰囲気中の酸素分圧に応じて変化する。センサ素子101においては、係る起電力V₀が、主ポンプセル21の可変電源24をフィードバック制御するために使用される。これにより、可変電源24が主ポンプセル21に印加するポンプ電圧V_{p0}を、第1内部空所20の雰囲気中の酸素分圧に応じて制御することができる。

【0039】

第2拡散律速部30は、第1内部空所20から第2内部空所40に導入される被測定ガスに、所定の拡散抵抗を付与する部位である。

【0040】

第2内部空所40は、第2拡散律速部30を通じて導入された該被測定ガス中の水蒸気および二酸化炭素の濃度測定に係る処理を行うための空間として設けられる。第2内部空所40では、第1測定ポンプセル50が作動することにより、外部より酸素を供給できるようになっている。

【0041】

第1測定ポンプセル50は、第2内部空所40を区画する第1固体電解質層4の上面の

10

20

30

40

50

略全面と、第2固体電解質層6の下面およびスペーサ層5の側面の一部とにそれぞれに設けられた第1測定用内側ポンプ電極51と、外側ポンプ電極23と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質とを含んで構成される、補助的な電気化学的ポンプセル（第1測定用電気化学的ポンピングセル）である。第1測定用内側ポンプ電極51も、外側ポンプ電極23および主内側ポンプ電極22と同様、平面視矩形状の多孔質サーメット電極として形成される。なお、外側ポンプ電極23を用いることは必須の態様ではなく、外側ポンプ電極23に代えて、センサ素子101の外面に設けられた他のサーメット電極が第1測定ポンプセル50を構成する態様であってもよい。

【0042】

係る第1測定ポンプセル50においては、センサ素子101外部に備わる可変電源52によりポンプ電圧 V_{p1} を印加して、外側ポンプ電極23と第1測定用内側ポンプ電極51との間にポンプ電流（水蒸気検出電流） I_{p1} が流れるようにすることにより、酸素を第2内部空所40内に（特に第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍に）汲み入れることが可能となっている。

【0043】

また、センサ素子101においては、第1測定用内側ポンプ電極51と、基準電極42と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質とによって、電気化学的センサセルである第2酸素分圧検出センサセル61が構成されている。第2酸素分圧検出センサセル61においては、第2内部空所40内の特に第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍の雰囲気と基準ガス導入空間43の基準ガスとの間の酸素濃度差に起因して第1測定用内側ポンプ電極51と基準電極42との間に起電力 V_1 が発生する。

【0044】

第2酸素分圧検出センサセル61において生じる起電力 V_1 は、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍に存在する雰囲気の酸素分圧に応じて変化する。センサ素子101においては、係る起電力 V_1 が、第1測定ポンプセル50の可変電源52をフィードバック制御するために使用される。これにより、可変電源52が第1測定ポンプセル50に印加するポンプ電圧 V_{p1} を、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍の雰囲気の酸素分圧に応じて制御することができる。

【0045】

さらに、センサ素子101には、第2測定ポンプセル47と第3酸素分圧検出センサセル41とが備わっている。第2測定ポンプセル47は、外側ポンプ電極23と、第2測定用内側ポンプ電極44と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質とを含んで構成される電気化学的ポンプセル（第2測定用電気化学的ポンピングセル）である。第3酸素分圧検出センサセル41は、第2測定用内側ポンプ電極44と、基準電極42と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性固体電解質とによって構成される電気化学的センサセルである。

【0046】

第2測定用内側ポンプ電極44は、外側ポンプ電極等と同様の多孔質サーメットからなる平面視ほぼ矩形状の電極である。第2測定用内側ポンプ電極44は、第1測定用内側ポンプ電極51に関して第2拡散律速部30と反対側の位置に、概略的にいえば、第1測定用内側ポンプ電極51よりも第2拡散律速部30から遠い位置に、形成されてなる。ただし、第2測定用内側ポンプ電極44は、第3拡散律速部45によって被覆されてなる。第3拡散律速部45は、多孔質のアルミナ層であり、第2内部空所40において第2測定用内側ポンプ電極44と接触しようとする被測定ガスに、所定の拡散抵抗を付与する部位である。換言すれば、第2測定用内側ポンプ電極44と接触する可燃性ガスの量を制限することを目的として設けられるものであるともいえるとともに、第2測定用内側ポンプ電極44を第2内部空所40より隔離する。また、第3拡散律速部45は、第2測定用内側ポンプ電極44をパーティクルの付着の等から保護する電極保護層としても機能する。

【0047】

第3酸素分圧検出センサセル41においては、第3拡散律速部45で覆われた第2測定

10

20

30

40

50

用内側ポンプ電極 4 4 の表面近傍の雰囲気と基準ガス導入空間 4 3 の基準ガスとの間の酸素濃度差に起因して、第 2 測定用内側ポンプ電極 4 4 と基準電極 4 2 との間に起電力 V_2 が生じる。なお、本実施の形態において、第 2 測定用内側ポンプ電極 4 4 の表面には、第 3 拡散律速部 4 5 と接する部分のみならず、第 2 測定用内側ポンプ電極 4 4 を構成する多孔質サーメットの内部において外部と連通する態様にて多数存在する微細な孔の壁部もが含まれる。

【0048】

第 3 酸素分圧検出センサセル 4 1 において生じる起電力 V_2 は、第 2 測定用内側ポンプ電極 4 4 の表面近傍に存在する雰囲気中の酸素分圧に応じて変化する。センサ素子 1 0 1 においては、係る起電力 V_2 が、第 2 測定ポンプセル 4 7 の可変電源 4 6 をフィードバック

10

【0049】

なお、センサ素子 1 0 1 においては、外側ポンプ電極 2 3 と基準電極 4 2 との間に生じる起電力 V_{ref} を測定することにより、センサ素子 1 0 1 外部の酸素分圧を知ることができるようになっている。

【0050】

さらに、センサ素子 1 0 1 においては、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、ヒータ 7 0 が形成されてなる。ヒータ 7 0 は、第 1 基板層 1 の下面に設けられた図示しないヒータ電極を通して外部から給電されることより発熱する。ヒータ 7 0 が発熱することによって、センサ素子 1 0 1 を構成する固体電解質の酸素イオン伝導性が高められる。ヒータ 7 0 は、第 1 内部空所 2 0 から第 2 内部空所 4 0 の全域に渡って埋設されており、センサ素子 1 0 1 の所定の場所を所定の温度に加熱、保温することができるようになっている。なお、ヒータ 7 0 の上下面には、第 2 基板層 2 および第 3 基板層 3 との電気的絶縁性を得る目的で、アルミナ等からなるヒータ絶縁層 7 2 が形成されている（以下、ヒータ 7 0、ヒータ電極、ヒータ絶縁層 7 2 をまとめてヒータ部とも称する）。

20

【0051】

＜水蒸気および二酸化炭素の濃度の測定＞

次に、以上のような構成を有するガスセンサ 1 0 0 を用いて被測定ガス中の水蒸気および二酸化炭素の濃度を特定する手法について説明する。

30

【0052】

まず、センサ素子 1 0 1 が、酸素、水蒸気、二酸化炭素、不燃性（不活性）ガスなどを含んでなる被測定ガスの雰囲気下に配置される。すると、ガス導入口 1 0 からセンサ素子 1 0 1 の内部へと被測定ガスが導入される。センサ素子 1 0 1 の内部に導入された被測定ガスは、第 1 拡散律速部 1 1 あるいはさらに第 4 拡散律速部 1 3 により所定の拡散抵抗が付与されたうえで、第 1 内部空所 2 0 に到達する。

【0053】

第 1 内部空所 2 0 においては、主ポンプセル 2 1 が作動することによって、内部に存在する被測定ガスにおける酸素分圧が、被測定ガス中に含まれる水蒸気および二酸化炭素が実質的に全て分解される程度に、十分低い所定の値（例えば、 $10^{-11} \text{ atm} \sim 10^{-30} \text{ atm}$ ）となるように、酸素の汲み出しが行われる。ここで、被測定ガス中に含まれる水蒸気および二酸化炭素が実質的に全て分解されるとは、第 1 内部空所 2 0 に導入された水蒸気および二酸化炭素が第 2 内部空所 4 0 へ導入されないことを意味する。

40

【0054】

係る態様にて第 1 内部空所 2 0 から酸素が汲み出されると、第 1 内部空所 2 0 においては、水蒸気の分解反応（ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ）と、二酸化炭素の分解反応（ $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ ）とが促進され、前者からは水素と酸素が発生し、後者からは一酸化炭素と酸素が発生する。このうち酸素は主ポンプセル 2 1 によって汲み出されるが、水素および一酸化炭素は他のガスとともに第 2 内部空所へと導入される。

50

【0055】

実際の酸素の汲み出しは、第1酸素分圧検出センサセル60において主内側ポンプ電極22と基準電極42との間に生じる起電力V0の目標値を、係る酸素分圧を実現する所定の値に定めておき、実際の起電力V0の値と目標値との差異に応じて、可変電源24が主ポンプセル21に印加するポンプ電圧Vp0を制御することによって実現される。例えば、酸素を多く含む被測定ガスが第1内部空所20に到達すると起電力V0の値が目標値から大きく変位するので、係る変位が減少するように、可変電源24は主ポンプセル21に印加するポンプ電圧Vp0を制御する。

【0056】

なお、好ましくは、第1内部空所20に到達した被測定ガスにおける酸素分圧が大きいほど（起電力V0の実測値と直近に定められた目標値との差異が大きいほど）、第1内部空所20における（目標の）酸素分圧が小さくなるように、起電力V0の目標値が設定される。これにより、酸素のより確実な汲み出しが実現される。

10

【0057】

このように酸素分圧が低められた被測定ガスは、第2拡散律速部30によって所定の拡散抵抗を付与されたうえで、第2内部空所40に到達する。

【0058】

第2内部空所40においては、第1測定ポンプセル50が作動することによって、酸素の汲み入れが行われる。係る酸素の汲み入れは、第2内部空所40の第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍の位置に到達した、第1内部空所20で発生した水素および一酸化炭素を含む被測定ガスのうち、水素のみを選択的に、当該位置に存在する酸素と反応させて燃焼させるべく行われる。すなわち、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ なる反応が促進されて、ガス導入口10から導入された水蒸気の量と相関性を有する量の水蒸気が再び生成されるように、第1測定ポンプセル50によって酸素が汲み入れられる。なお本実施の形態において、水蒸気あるいは二酸化炭素の量が相関性を有するとは、ガス導入口10から導入された水蒸気あるいは二酸化炭素の量と、それらの分解によって生じた水素あるいは一酸化炭素が燃焼させられることによって再び生成する水蒸気あるいは二酸化炭素の量とが、同量または測定精度の点から許容される一定の誤差範囲内にある、ということである。

20

【0059】

実際の酸素の汲み入れは、第2酸素分圧検出センサセル61において第1測定用内側ポンプ電極51と基準電極42との間に生じる起電力V1の目標値を、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍に到達した被測定ガス中に含まれる全ての水素の燃焼が実現され、かつ、被測定ガス中に含まれる一酸化炭素の燃焼が実質的に生じない酸素分圧が実現される所定の値に定めておき、実際の起電力V1の値と目標値との差異に応じて、可変電源52が第1測定ポンプセル50に印加するポンプ電圧Vp1を制御することによって実現される。例えば、水素を多く含む被測定ガスが第1測定用内側ポンプ電極51の近傍に到達して酸素と反応すると酸素分圧が低下して起電力V1の値が目標値から大きく変位するので、係る変位が減少するように、可変電源52は第1測定ポンプセル50に印加するポンプ電圧Vp1を制御する。

30

【0060】

このとき、第1測定ポンプセル50を流れる電流（水蒸気検出電流）Ip1は、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍における水素の燃焼によって生成する水蒸気の濃度に略比例する（水蒸気検出電流Ip1と水蒸気濃度とが線型関係にある）。係る燃焼によって生成する水蒸気の量は、ガス導入口10から導入された後、第1内部空所20においていったん分解された、被測定ガス中の水蒸気の量と相関性を有するので、水蒸気検出電流Ip1を検出すれば、その値に基づいて被測定ガス中の水蒸気濃度を求めることができる。実際の水蒸気濃度の特定の仕方については後述する。

40

【0061】

なお、仮に、ガス導入口10から導入された被測定ガス中に水蒸気が存在していなかった場合には、当然ながら第1内部空所20における水蒸気の分解は生じず、それゆえ第2

50

内部空所 40 に水素が導入されることはないので、後述するオフセット電流 OFS_2 に相当する僅かな大きさの水蒸気検出電流 I_{p1} が流れる状態で起電力 V_1 は目標値を保ったままとなる。

【0062】

一方、水素が燃焼させられた被測定ガスは、第 3 拡散律速部 45 によって所定の拡散抵抗を付与されたうえで、第 2 測定用内側ポンプ電極 44 の表面に到達する。

【0063】

第 2 測定用内側ポンプ電極 44 の表面においては、第 2 測定ポンプセル 47 が作動することによって、酸素の汲み入れが行われる。係る酸素の汲み入れは、第 2 測定用内側ポンプ電極 44 の表面近傍に到達した、第 1 内部空所 20 で発生した一酸化炭素を含む被測定ガスのうち、一酸化炭素のみを選択的に、燃焼するように行われる。すなわち、 $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ なる反応が促進されて、ガス導入口 10 から導入された二酸化炭素の量と相関性を有する量の二酸化炭素が再び生成されるように、第 2 測定用内側ポンプ電極 44 の表面に酸素が汲み入れられる。

【0064】

実際の酸素の汲み入れは、第 3 酸素分圧検出センサセル 41 において第 2 測定用内側ポンプ電極 44 と基準電極 42 との間に生じる起電力 V_2 の目標値を、一酸化炭素の燃焼が実現され、かつ、被測定ガス中に含まれる炭化水素ガスの燃焼が実質的に生じない酸素分圧が実現される所定の値に定めておき、実際の起電力 V_2 の値と目標値との差異に応じて、可変電源 46 が第 2 測定ポンプセル 47 に印加するポンプ電圧 V_{p2} を制御することによって実現される。例えば、一酸化炭素を多く含む被測定ガスが第 2 測定用内側ポンプ電極 44 の表面近傍に到達して酸素と反応すると酸素分圧が低下して起電力 V_2 の値が目標値から大きく変位するので、係る変位が減少するように、可変電源 46 は第 2 測定ポンプセル 47 に印加するポンプ電圧 V_{p2} を制御する。

【0065】

このとき第 2 測定ポンプセル 47 を流れる電流（二酸化炭素検出電流） I_{p2} は、第 2 測定用内側ポンプ電極 44 の表面における一酸化炭素の燃焼によって生成する二酸化炭素の濃度に略比例する（二酸化炭素検出電流 I_{p2} と二酸化炭素濃度とが線型関係にある）。係る燃焼によって生成する二酸化炭素の量は、ガス導入口 10 から導入された後、第 1 内部空所 20 においていったん分解された、被測定ガス中の二酸化炭素の量と相関性を有するので、二酸化炭素検出電流 I_{p2} を検出すれば、その値に基づいて被測定ガス中の二酸化炭素濃度を求めることができる。実際の二酸化炭素濃度の特定の仕方については後述する。

【0066】

なお、仮に、ガス導入口 10 から導入された被測定ガス中に二酸化炭素が存在していなかった場合には、当然ながら第 1 内部空所 20 における二酸化炭素の分解は生じず、それゆえ第 2 内部空所 40 に一酸化炭素が導入されることはないので、後述するオフセット電流 OFS_2 に相当する僅かな大きさの二酸化炭素検出電流 I_{p2} が流れる状態で起電力 V_2 は目標値を保ったままとなる。

【0067】

なお、上述のような酸素分圧の制御態様を実施することで、第 1 測定用内側ポンプ電極 51 の表面近傍において水素が選択的に燃焼させられ易く、第 2 測定用内側ポンプ電極 44 の表面において一酸化炭素が選択的に燃焼させられ易いのは、水素と一酸化炭素のガス拡散スピードに相違があり、水素、一酸化炭素の順で拡散スピードが速く酸素と接触して燃焼しやすいこと、および、水素、一酸化炭素の順で酸素と結合しやすいこと、言い換えると燃焼しやすいことに、起因する。

【0068】

図 2 は、水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} の絶対値と、実際の水蒸気濃度および二酸化炭素濃度との関数関係を示すグラフ（感度特性）を模式的に示す図である。なお、図 2 において水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} の値

を絶対値で示しているのは、説明の単純化のためである。より詳細に言えば、図1のガスセンサ100において第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍および第2測定用内側ポンプ電極44の表面に酸素を汲み入れる場合、水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} の値は負となる。

【0069】

図2においては、水蒸気検出電流 I_{p1} と水蒸気濃度との理想的な関数関係、および、二酸化炭素検出電流 I_{p2} と二酸化炭素濃度との理想的な関数関係を実線Lにて例示している。実線Lは、縦軸に0でない切片を有する一次直線である。なお、図2においては便宜上、一の実線Lのみを例示しているが、実際には水蒸気の感度特性と二酸化炭素の感度特性とは異なるので、それぞれの関数関係（傾きおよび切片の値）は一般には一致しない。また、水蒸気濃度および二酸化炭素濃度が0の状態（水蒸気および二酸化炭素が存在しない状態）における水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} の値は本来0となるはずであるが、実際には、主ポンプセル21による酸素の汲み出しの影響を受け、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍および第2測定用内側ポンプ電極44の表面近傍において目標となる酸素濃度（酸素分圧）に比較して酸素は不足するため、水蒸気および二酸化炭素が存在しない状態においても目標の酸素濃度とするための汲み込み電流、すなわち、水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} はわずかに流れることになる。このときの水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} を特にオフセット電流OFSとする。

【0070】

本実施の形態に係るガスセンサ100においては、使用に先立って、図2に示したような感度特性（具体的にはオフセット電流OFSとグラフの傾き）が、水蒸気濃度および二酸化炭素濃度が既知のガスをガスセンサ100に与えたときの水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} の値に基づいて、個々のセンサ素子101ごとにあらかじめ特定される。そして、実際の水蒸気および二酸化炭素の検出に際しては、水蒸気検出電流 I_{p1} および二酸化炭素検出電流 I_{p2} の値が絶えず測定され、先に特定されていた感度特性をもとに、個々の測定値に対応する水蒸気濃度および二酸化炭素濃度が求められる。

【0071】

なお、以上の説明からも明らかなように、第1測定ポンプセル50による第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍への酸素の組み入れと、第2測定ポンプセル47による第2測定用内側ポンプ電極44の表面近傍への酸素の組み入れとは、互いに独立に行われるので、水蒸気検出電流 I_{p1} に基づく水蒸気濃度の算出と、二酸化炭素検出電流 I_{p2} に基づく二酸化炭素濃度の算出とは、互いに独立に行い得る。すなわち、仮に被測定ガスに水蒸気または二酸化炭素のいずれか一方のみが含まれる場合であっても、ガスセンサ100においては、その濃度を好適に得ることが出来る。

【0072】

上述した態様での水蒸気濃度および二酸化炭素濃度の測定を精度よく行うには、感度特性の決定時および実使用時の双方において、第1内部空所20において被測定ガス中の水蒸気および二酸化炭素を確実に分解すること、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍において一酸化炭素は燃焼させずに水素のみを確実に燃焼させること、第2測定用内側ポンプ電極44の表面において一酸化炭素を確実に燃焼させることが必要である。

【0073】

これらを実現するには、第1内部空所20の酸素分圧よりも第2内部空所40の特に第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍の酸素分圧の方が大きく、第2測定用内側ポンプ電極44の表面近傍における酸素分圧が第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍の酸素分圧以上である、という関係をみたすように、第1酸素分圧検出センサセル60における起電力 V_0 、第2酸素分圧検出センサセル61における起電力 V_1 、および、第3酸素分圧検出センサセル41における起電力 V_2 の目標値が、定められることが好ましい。

【0074】

仮に、第1内部空所20における狙いの酸素分圧が大き過ぎて主ポンプセル21による

酸素の汲み出しが少ない場合、水蒸気および二酸化炭素の分解による水素および一酸化炭素の生成は不十分なものに留まり、酸素さらには分解されずに残存した水蒸気および二酸化炭素を含む被測定ガスが第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍あるいはさらに第2測定用内側ポンプ電極44の表面近傍へと導入されてしまう。すると、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍および第2測定用内側ポンプ電極44の表面近傍からの酸素の汲み入れは本来の量よりも少なくなってしまう、この場合の感度特性は図2に破線L1にて示したような傾きの小さいものになってしまう。このような分圧設定のもとでガスセンサ100を使用した場合、仮にあらかじめ設定された感度特性が正しいものであったとしても、水蒸気濃度および二酸化炭素濃度が実際の値よりも過小に算出されてしまうことになる。

10

【0075】

また、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍および第2測定用内側ポンプ電極44の表面近傍における狙いの酸素分圧が小さ過ぎる場合、それぞれにおいて酸素の汲み入れが十分になされず水素や一酸化炭素が残存してしまうため、この場合の感度特性もやはり図2に破線L1にて示したような傾きの小さいものとなる。当然ながらこの場合も、精度よい濃度の算出は困難となる。

【0076】

一方、第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍の位置における酸素分圧が大き過ぎる場合、当該位置においては、水素の酸化のみを選択的に行わせたいところ、一酸化炭素の酸化までが生じてしまうことになる。この場合の感度特性は図2に破線L2にて示したような、実際の感度特性を表す実線Lよりも切片および傾きが大きなものとなる（このときの切片の値をオフセット電流OFS2とする）。このような分圧設定のもとでガスセンサ100を使用した場合、仮にあらかじめ設定された感度特性が正しいものであったとしても、水蒸気濃度および二酸化炭素濃度が実際の値よりも過大に算出されてしまうことになる。また、第2測定用内側ポンプ電極44の表面近傍における酸素分圧が大き過ぎる場合も、例えば破線L2の感度特性におけるオフセット電流OFS2のように、本来の感度特性よりもオフセット電流は大きくなる。

20

【0077】

より具体的には、図2の実線Lで例示するような感度特性を得るには、少なくとも、第1内部空所20の酸素分圧を 10^{-12} atm $\sim 10^{-30}$ atmとする必要がある。さらには、第2内部空所40の特に第1測定用内側ポンプ電極51の表面近傍の酸素分圧を 10^{-5} atm $\sim 10^{-15}$ atmとし、第2測定用内側ポンプ電極44の表面における酸素分圧を 10^0 atm $\sim 10^{-15}$ atmとするのがより好ましい。

30

【0078】

加えて、ガスセンサ100を用いてできるだけ高い濃度値まで水蒸気および二酸化炭素の濃度を精度よく求めたい場合には、換言すれば、図2の実線Lで例示するような感度特性ができるだけ高い濃度においてまで実現されるようにするには、上述した範囲をみたすように第1内部空所20の酸素分圧を調整することに加えて、センサ素子101においてガス導入口10から第1内部空所20に流入する被測定ガスの流量を、適切に制限する必要がある。

40

【0079】

なぜならば、第1内部空所20に流入する被測定ガス中の水蒸気および二酸化炭素の濃度が高いほど、それらの分解反応によって生じる酸素の量、つまりは主ポンプセル21によって汲み出すべき酸素の量が多くなることに加えて、そもそも、化学平衡論上、上述した水蒸気および二酸化炭素の分解反応は酸素濃度が低いほど促進されるところ、第1内部空所20に対する被測定ガスの流入量が多過ぎると、流入する酸素の絶対量が多くなるため、主ポンプセル21による酸素の汲み出しが十分に行えなくなるからである。係る場合、結果として、被測定ガス中の水蒸気および二酸化炭素の濃度が高いほど、第1内部空所20において水蒸気および二酸化炭素を完全に分解することが困難となる。従って、このような状況の発生を防ぐには、高い濃度範囲までの測定が行えるように感度特性が好適に

50

確保される範囲で、第1内部空所20に流入する被測定ガスの流量が制限される必要が生じる。

【0080】

なお、例えば自動車のエンジンなどの内燃機関からの排ガスが被測定ガスとされる場合であれば、水蒸気および二酸化炭素の濃度について少なくとも20vol%程度が測定可能な値の上限となっていることが求められ、さらには30vol%程度までの測定が精度よく行えることがより好ましいとされている。

【0081】

本実施の形態に係るガスセンサ100の場合、センサ素子101においてガス導入口10から第1内部空所20に流入する被測定ガスの流量は、ガス導入口10から第1内部空所20までの間において被測定ガスに付与される拡散抵抗に依存する。より具体的には、ガス導入口10から第1内部空所20までの間において被測定ガスの流入（拡散）を実質的に律速するのは第1拡散律速部11と第4拡散律速部13であることから、当該流量はこれら第1拡散律速部11と第4拡散律速部13とが付与する拡散抵抗に依存する。

【0082】

例えば、第1拡散律速部11の拡散抵抗と第4拡散律速部13の拡散抵抗のうち大きい方の値が370/cm以上であれば、水蒸気および二酸化炭素の濃度について少なくとも20vol%程度の範囲まで感度特性の直線性が確保され、両者の濃度について精度のよい測定が可能となる。また、当該拡散抵抗の値が680/cm以上であれば、水蒸気および二酸化炭素の濃度について少なくとも30vol%程度の範囲まで感度特性の直線性が確保される。

【0083】

ただし、あまりに拡散抵抗を大きくしすぎると、感度特性の傾きが小さくなりすぎるため（図2の破線L1のようになるため）、測定精度が悪くなり好ましくない。この点を鑑みると、第1拡散律速部11の拡散抵抗と第4拡散律速部13の拡散抵抗は1000/cm以下であるのが好ましい。

【0084】

なお、本実施の形態において、第1拡散律速部11と第4拡散律速部13の拡散抵抗はいずれも、それぞれの拡散律速部の素子長手方向の長さをLとし、素子長手方向に垂直な断面の総面積（2つのスリットの断面積の合計）をSとするときのL/Sなる値として規定するものとする。

【0085】

例えば、第1拡散律速部11と第4拡散律速部13の各スリット部分について、長さLを0.03cm~0.07cmとし、厚み（各固体電解質層の積層方向のサイズ）を0.001cm~0.010cmとし、幅（スペーサ層5の面内における素子長手方向に垂直な方向のサイズ）を0.01cm~0.05cmとするのが好適である。ただし、当然ながら、断面積Sの値は第1内部空所20の素子長手方向に垂直な断面の面積に比して十分に小さいものとする。

【0086】

以上、説明したように、本実施の形態に係るガスセンサにおいては、第1内部空所において主ポンプセル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（含有する水蒸気および二酸化炭素を全て分解させる値）とされた被測定ガスが第2内部空所に与えられる。そして、第2内部空所の特に第1測定用内側ポンプ電極の表面近傍では、第1内部空所における水蒸気の分解によって生じていた水素のみが選択的に燃焼させられる。係る燃焼の際に酸素を供給するべく第1測定ポンプセルを流れるポンプ電流は、水素の燃焼によって生成する水蒸気の濃度、つまりはガス導入口から導入された被測定ガス中の水蒸気の濃度との間に線型関係を有している。このことに基づいて、被測定ガス中の水蒸気濃度を知ることができるようになっている。

【0087】

また、水素が燃焼させられた後の被測定ガスは、第3拡散律速部を経て第2測定用内側

ポンプ電極の表面近傍に到達する。第2測定用内側ポンプ電極の表面においては、一酸化炭素のみが選択的に燃焼させられる。係る燃焼の際に酸素を供給するべく第2測定ポンプセルを流れるポンプ電流は、一酸化炭素の燃焼によって生成する二酸化炭素の濃度、つまりはガス導入口から導入された被測定ガス中の二酸化炭素の濃度との間に線型関係を有している。このことに基づいて、被測定ガス中の二酸化炭素濃度を知ることができるようになっている。

【0088】

よって、本実施の形態に係るガスセンサによれば、被測定ガスが水蒸気と二酸化炭素の一方のみを含んでいるか両方を含んでいるかによらず、水蒸気の濃度および二酸化炭素の濃度を精度よく求めることが出来る。

10

【0089】

加えて、本実施の形態に係るガスセンサによれば、ガス導入口から第1内部空所までの間において被測定ガスに付与される拡散抵抗が適切に定められることで、水蒸気の濃度および二酸化炭素の濃度の測定上限が20 vol %程度あるいはそれ以上とされてなる。

【0090】

それゆえ、本実施の形態に係るガスセンサによれば、例えば自動車のエンジンなどの内燃機関の排気ガスなど、酸素、水蒸気、二酸化炭素、不燃性（不活性）ガスといった種々のガスを含んでなる被測定ガスについて、水蒸気の濃度および二酸化炭素の濃度を精度よく求めることが出来る。すなわち、本実施の形態に係るガスセンサは、内燃機関における排気ガス用のセンサとして、好適に実使用することが可能なものである。

20

【実施例】

【0091】

（実施例1）

本実施例では、ガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗を違えた3種類のガスセンサ100を用意し、それぞれについて、水蒸気濃度と二酸化炭素濃度が既知の種々のモデルガスを用いて感度特性の評価を行った。感度特性は、第1内部空所20の酸素分圧が異なる3通りの場合について評価した。なお、3種類のガスセンサ100についての、ガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗の値には、それぞれの第1拡散律速部11および第4拡散律速部13についての、素子長手方向の長さLと素子長手方向に垂直な断面の面積Sとから算出される拡散抵抗の値を採用した。算出に用いた素子長手方向の長さLは、3種類について共通で0.05 cmであり、素子長手方向に垂直な断面の面積Sはそれぞれの種類について0.000179 cm²、0.000106 cm²、0.0000556 cm²であった。また、主内側ポンプ電極22の面積はいずれも16 mm²であった。

30

【0092】

表1に、第1内部空所20の酸素分圧とガスセンサ100のガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗との組み合わせ（これらを、センサ条件1～センサ条件12と称する）を示す。

【0093】

【表 1】

センサ 条件	第1内部空所の 酸素分圧	第1内部空所 までの拡散抵抗
	atm	/cm
1	2.1×10^{-10}	280
2	2.1×10^{-10}	470
3	2.1×10^{-10}	900
4	5.7×10^{-12}	280
5	5.7×10^{-12}	470
6	5.7×10^{-12}	900
7	1.0×10^{-25}	280
8	1.0×10^{-25}	470
9	1.0×10^{-25}	900
10	2.5×10^{-28}	280
11	2.5×10^{-28}	470
12	2.5×10^{-28}	900

【0094】

図3および図4は、水蒸気についての感度特性の評価結果を示す図である。具体的には、図3は、モデルガスにおける水蒸気濃度と水蒸気検出電流 I_{p1} との関係を表すグラフを、ガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗の値が同じセンサ条件ごとに一の座標平面に示している。なお、モデルガスとしては、酸素濃度は10vol%で一定とする一方、水蒸気濃度を0vol%から30vol%までの範囲で種々に違い、残余を窒素としたものを用意した。

【0095】

図3に示すように、第1内部空所20の酸素分圧が 2.1×10^{-10} atmである条件1～条件3ではいずれも、水蒸気検出電流 I_{p1} は水蒸気濃度によらずほぼ同じであった。すなわち、全く感度特性が得られなかった。これは、酸素分圧が大きすぎて被測定ガス中に存在する水蒸気が分解されなかったことを意味する。

【0096】

これに対し、センサ条件1～センサ条件3よりも第1内部空所20の酸素分圧を低めたセンサ条件4～センサ条件12では、少なくとも一部の範囲で、水蒸気濃度と水蒸気検出電流 I_{p1} との関係が線形性を有していた。具体的には、ガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗の値が280/cmであったセンサ条件4、センサ条件7、センサ条件10では、水蒸気濃度が最大約10vol%までの範囲で線形性が得られた。また、当該拡散抵抗の値が470/cmであったセンサ条件5、センサ条件8、センサ条件11では、水蒸気濃度が最大約20～25vol%までの範囲で線形性が得られた。さらに、当該拡散抵抗の値が900/cmであったセンサ条件6、センサ条件9、センサ条件12では、水蒸気濃度が用意したモデルガスにおける最大の水蒸気濃度である最大約30vol%までの範囲で線形性が得られた。

【0097】

また、図4は、二酸化炭素の存在の有無が水蒸気についての感度特性に与える影響を調

べた結果を示す図である。具体的には、酸素濃度および二酸化炭素濃度をそれぞれ10vol%で一定とする一方、水蒸気濃度を0vol%から30vol%までの範囲で種々に違い、残余を窒素としたものをモデルガスとして用意し、表1に示すセンサ条件7～センサ条件9で評価を行った結果を示している。なお、図4には対比の容易のため、図3に示した、モデルガスが二酸化炭素を含まない場合のセンサ条件7～センサ条件9についての結果も併せて示している。

【0098】

図4に示すように、いずれのセンサ条件の場合も、水蒸気と二酸化炭素とが共存する場合の水蒸気についての感度特性は二酸化炭素が存在しない場合とほぼ同じであった。

【0099】

さらに、図5および図6は、二酸化炭素についての感度特性の評価結果を示す図である。具体的には、図5は、モデルガスにおける二酸化炭素濃度と二酸化炭素検出電流 I_{p2} との関係を表すグラフを、ガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗の値が同じセンサ条件ごとに一の座標平面に示している。なお、モデルガスとしては、酸素濃度は10vol%で一定とする一方、二酸化炭素濃度を0vol%から30vol%までの範囲で種々に違い、残余を窒素としたものを用意した。

【0100】

図5に示すように、第1内部空所20の酸素分圧が 2.1×10^{-10} atmである条件1～条件3ではいずれも、二酸化炭素検出電流 I_{p2} は二酸化炭素濃度によらずほぼ同じであった。すなわち、全く感度特性が得られなかった。これは、酸素分圧が大きすぎて被測定ガス中に存在する二酸化炭素が分解されなかったことを意味する。

【0101】

これに対し、センサ条件1～センサ条件3よりも第1内部空所20の酸素分圧を低めたセンサ条件4～センサ条件12では、少なくとも一部の範囲で、二酸化炭素濃度と二酸化炭素検出電流 I_{p2} との関係が線形性を有していた。具体的には、ガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗の値が $280/\text{cm}$ であったセンサ条件4、センサ条件7、センサ条件10では、二酸化炭素濃度が最大約10vol%までの範囲で線形性が得られた。また、当該拡散抵抗の値が $470/\text{cm}$ であったセンサ条件5、センサ条件8、センサ条件11では、二酸化炭素濃度が最大約20～25vol%までの範囲で線形性が得られた。さらに、当該拡散抵抗の値が $900/\text{cm}$ であったセンサ条件6、センサ条件9、センサ条件12では、二酸化炭素濃度が用意したモデルガスにおける最大の水蒸気濃度である最大約30vol%までの範囲で線形性が得られた。

【0102】

また、図6は、水蒸気の存在の有無が二酸化炭素についての感度特性に与える影響を調べた結果を示す図である。具体的には、酸素濃度および水蒸気濃度をそれぞれ10vol%で一定とする一方、二酸化炭素濃度を0vol%から30vol%までの範囲で種々に違い、残余を窒素としたものをモデルガスとして用意し、表1に示すセンサ条件7～センサ条件9で評価を行った結果を示している。なお、図6には対比の容易のため、図5に示した、モデルガスが水蒸気を含まない場合のセンサ条件7～センサ条件9についての結果も併せて示している。

【0103】

図6に示すように、いずれのセンサ条件の場合も、水蒸気と二酸化炭素とが共存する場合の二酸化炭素についての感度特性は二酸化炭素が存在しない場合とほぼ同じであった。

【0104】

以上の結果は、第1内部空所20の酸素分圧を 10^{-12} atm以下とすることで、水蒸気と二酸化炭素の少なくとも一方を含み得る被測定ガスにおいて水蒸気と二酸化炭素が共存しているか否かに関わらず、該被測定ガス中の水蒸気の濃度と二酸化炭素の濃度とを好適に測定できることを指し示している。

【0105】

さらには、ガス導入口10から第1内部空所20までの拡散抵抗の値を $370/\text{cm}$ 以

10

20

30

40

50

上とすることで、水蒸気濃度をおよび二酸化炭素濃度を約 20～25 vol%あるいはそれ以上の範囲まで測定可能であることについても指し示している。

【0106】

(実施例2)

本実施例では、表1のセンサ条件7～センサ条件9について、種々の自動車用エンジンから実際に排出される排ガスを被測定ガスとして二酸化炭素検出電流 I_{p2} を求めた。使用したエンジンの種類と、当該エンジンから排出された排ガス中の二酸化炭素濃度をエンジン用の排ガス分析計で求めた結果とを一覧にして表2に示す。

【0107】

【表2】

エンジン種	CO ₂ 濃度(%)
ディーゼル	2.2
ディーゼル	4.6
ディーゼル	5.2
ディーゼル	5.8
ディーゼル	6.9
ディーゼル	7.9
ディーゼル	9.3
天然ガス	9.8
ディーゼル	11.2
ガソリン	14.0
ガソリン	14.6

【0108】

また、図7は、センサ条件7～センサ条件9のそれぞれについての二酸化炭素検出電流 I_{p2} の値を、表2に示した二酸化炭素濃度に対してプロットした図である。

【0109】

図7からは、センサ条件7の場合は二酸化炭素濃度が10 vol%程度の範囲までは二酸化炭素検出電流 I_{p2} との間に線形性が見られること、および、センサ条件8とセンサ条件9の場合については少なくとも二酸化炭素濃度が15 vol%程度の範囲までは二酸化炭素検出電流 I_{p2} との間に線形性が見られることが確認される。しかも、係る結果は、二酸化炭素検出電流 I_{p2} の絶対値も含め、図5および図6に示すモデルガスでの結果とほぼ合致している。このことは、実施例1によるモデルガスによる評価が妥当であること、さらには、上述の実施の形態に係るガスセンサ100による測定が実際に可能であることを示している。

【符号の説明】

【0110】

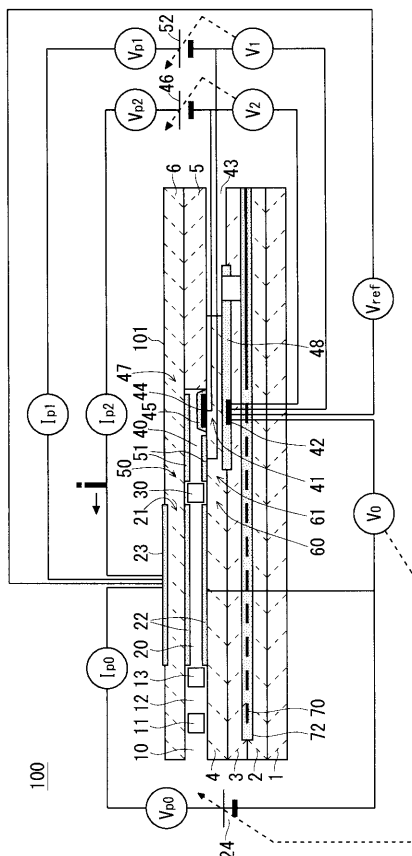
- 1 第1基板層
- 2 第2基板層
- 3 第3基板層
- 4 第1固体電解質層
- 5 スペース層
- 6 第2固体電解質層

- 1 0 ガス導入口
- 1 1 第1拡散律速部
- 1 2 緩衝空間
- 1 3 第4拡散律速部
- 2 0 第1内部空所
- 2 1 主ポンプセル
- 2 2 主内側ポンプ電極
- 2 3 外側ポンプ電極
- 2 4、4 6、5 2 可変電源
- 3 0 第2拡散律速部
- 4 0 第2内部空所
- 4 1 第3酸素分圧検出センサセル
- 4 2 基準電極
- 4 3 基準ガス導入空間
- 4 4 第2測定用内側ポンプ電極
- 4 5 第3拡散律速部
- 4 7 第2測定ポンプセル
- 4 8 基準ガス導入層
- 5 0 第1測定ポンプセル
- 5 1 第1測定用内側ポンプ電極
- 6 0 第1酸素分圧検出センサセル
- 6 1 第2酸素分圧検出センサセル
- 1 0 0 ガスセンサ
- 1 0 1 センサ素子

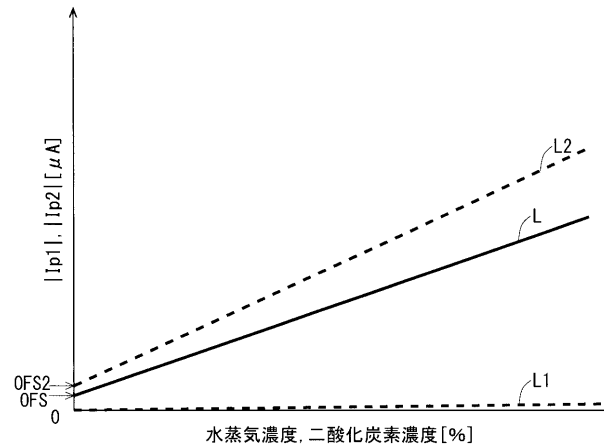
10

20

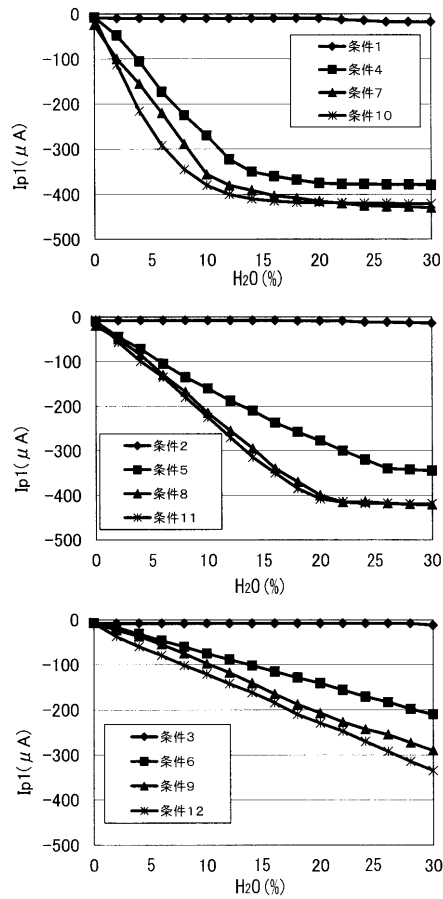
【図1】



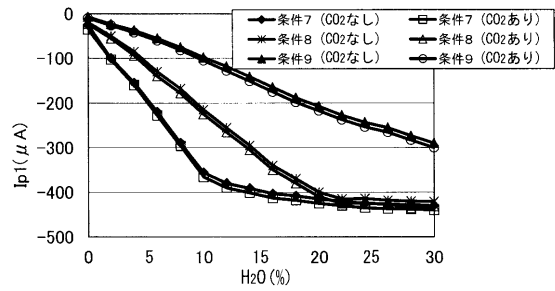
【図2】



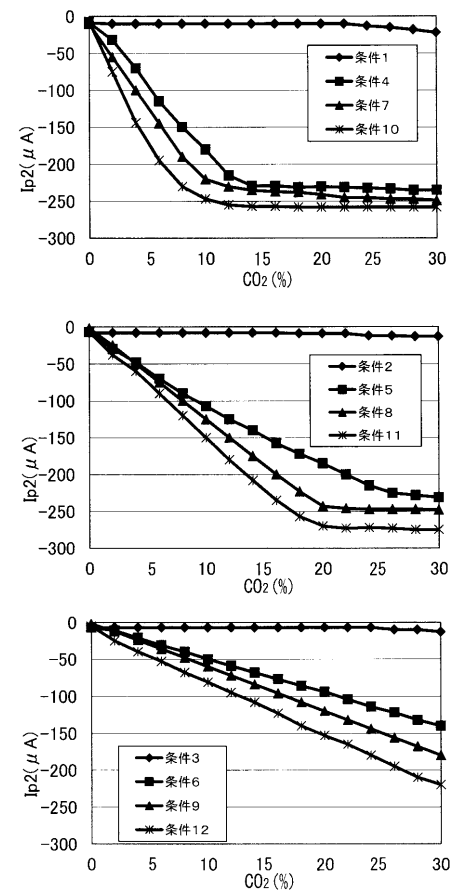
【図 3】



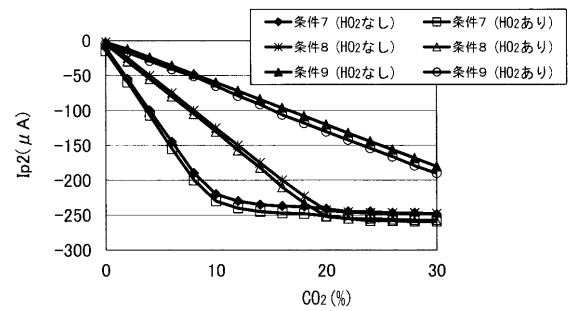
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

