

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3701124号
(P3701124)

(45) 発行日 平成17年9月28日(2005.9.28)

(24) 登録日 平成17年7月22日(2005.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

GO 1 N 27/416

GO 1 N 27/46 3 3 1

GO 1 N 27/419

GO 1 N 27/46 3 2 7 E

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平10-192902	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成10年7月8日(1998.7.8)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2000-28576(P2000-28576A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成12年1月28日(2000.1.28)	(74) 代理人	100077665
審査請求日	平成14年1月29日(2002.1.29)		弁理士 千葉 剛宏
前置審査		(74) 代理人	100116676
			弁理士 宮寺 利幸
		(72) 発明者	加藤 伸秀
			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	中垣 邦彦
			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
		審査官	谷垣 圭二
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ及び窒素酸化物センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

外部空間における被測定ガス中の被測定ガス成分の量を測定するガスセンサであって、
少なくとも、

前記外部空間に接する固体電解質と、

前記固体電解質内部に形成された内部空所と、

前記外部空間からガス導入口を介して所定の拡散抵抗の下に前記被測定ガスを導入するためのスリットで形成された拡散律速手段と、

前記内部空所の内外に形成された内側ポンプ電極と外側ポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された前記被測定ガスに含まれる酸素を前記電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理するポンプ手段とを具備したガスセンサにおいて、

前記ガス導入口と拡散律速手段との間に緩衝空間が設けられ、

前記拡散律速手段の断面形状を形成する1因子の寸法が、10 μm以下であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】

請求項1記載のガスセンサにおいて、

前記拡散律速手段の断面形状が少なくとも1つの横型のスリットで形成されている場合に、前記1因子が前記スリットの縦方向の長さであることを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】

請求項1記載のガスセンサにおいて、

10

20

前記拡散律速手段の断面形状が少なくとも１つの縦型のスリットで形成されている場合に、前記１因子が前記スリットの横方向の長さであることを特徴とするガスセンサ。

【請求項４】

請求項１～３のいずれか１項に記載のガスセンサにおいて、

前記ガス導入口と前記内部空所との間に目詰まり防止部と緩衝空間とがシリーズに設けられ、

前記目詰まり防止部の前面開口で前記ガス導入口を構成し、

前記目詰まり防止部と前記緩衝空間の間に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項５】

請求項１～４のいずれか１項に記載のガスセンサにおいて、

前記ポンプ手段は、前記内部空所に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記内部空所における酸素分圧を前記被測定ガス中の所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御することを特徴とするガスセンサ。

【請求項６】

請求項５記載のガスセンサにおいて、

前記ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、

前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とするガスセンサ。

【請求項７】

請求項５記載のガスセンサにおいて、

前記ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と基準ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する酸素分圧検出手段とを具備し、

前記酸素分圧検出手段にて検出された起電力に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とするガスセンサ。

【請求項８】

外部空間における被測定ガス中の窒素酸化物成分の量を測定する窒素酸化物センサであって、少なくとも、

前記外部空間に接する酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、

前記固体電解質内に形成され、前記外部空間と連通した第１の内部空所と、

前記外部空間からガス導入口を介して所定の拡散抵抗の下に前記被測定ガスを前記第１の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第１の拡散律速手段と、

前記第１の内部空所内外に形成された第１の内側ポンプ電極と第１の外側ポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された前記被測定ガスに含まれる酸素を前記電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、前記第１の内部空所内の酸素分圧を実質的にNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

前記第１の内部空所と連通した第２の内部空所と、

所定の拡散抵抗の下に前記第１の内部空所内でポンピング処理された雰囲気気を前記第２の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第２の拡散律速手段と、

前記第２の内部空所内外に形成された第２の内側ポンプ電極と第２の外側ポンプ電極を有し、かつ、前記第１の内部空所から導入された前記雰囲気気中に含まれるNOを触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、

前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の窒素酸化物の量を測定する窒素酸化物センサにおいて、

前記ガス導入口と前記第１の拡散律速手段との間に緩衝空間が設けられ、

10

20

30

40

50

少なくとも、１つの拡散律速手段の断面形状を形成する１因子の寸法が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする窒素酸化物センサ。

【請求項９】

外部空間における被測定ガス中の窒素酸化物成分の量を測定する窒素酸化物センサであって、少なくとも、

前記外部空間に接する酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、

前記固体電解質内に形成され、前記外部空間と連通した第１の内部空所と、

前記外部空間からガス導入口を介して所定の拡散抵抗の下に前記被測定ガスを前記第１の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第１の拡散律速手段と、

前記第１の内部空所内外に形成された第１の内側ポンプ電極と第１の外側ポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された前記被測定ガスに含まれる酸素を前記電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、前記第１の内部空所内の酸素分圧を実質的に NO が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

前記第１の内部空所と連通した第２の内部空所と、

所定の拡散抵抗の下に前記第１の内部空所内でポンピング処理された雰囲気気を前記第２の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第２の拡散律速手段と、

前記第２の内部空所内外に形成された第２の内側測定電極と第２の外側測定電極を有し、かつ、前記第１の内部空所から導入された前記雰囲気気中に含まれる NO を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と基準ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する酸素分圧検出手段とを具備し、

前記酸素分圧検出手段にて検出された起電力に基づいて前記被測定ガス中の窒素酸化物の量を測定する窒素酸化物センサにおいて、

前記ガス導入口と拡散律速手段との間に緩衝空間が設けられ、

少なくとも、１つの拡散律速手段の断面形状を形成する１因子の寸法が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする窒素酸化物センサ。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、車両の排気ガスや大気中に含まれる O_2 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 CO_2 、 H_2O 等の酸化物や、 CO 、 C_nH_m 等の可燃ガスを測定するガスセンサ及び窒素酸化物センサに関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来より、燃焼ガス等の被測定ガス中の NO_x を測定する方法として、 Rh の NO_x 還元性を利用し、ジルコニア等の酸素イオン導伝性の固体電解質上に Pt 電極及び Rh 電極を形成したセンサを用い、これら両電極間の起電力を測定するようにした手法が知られている。

【０００３】

しかしながら、そのようなセンサは、被測定ガスである燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって起電力が大きく変化するばかりでなく、 NO_x の濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためにノイズの影響を受けやすいという問題がある。

【０００４】

また、 NO_x の還元性を引き出すためには、 CO 等の還元ガスが必須になるところから、一般に、大量の NO_x が発生する燃料過少の燃焼条件下では、 CO の発生量が NO_x の発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは、測定ができないという欠点があった。

【０００５】

前記問題点を解決するために、被測定ガス存在空間に連通した第１の内部空所と該第１の内部空所に連通した第２の内部空所に NO_x 分解能力の異なるポンプ電極を配した NO_x センサと、第１の内部空所内の第１のポンプセルで O_2 濃度を調整し、第２の内部空所内

10

20

30

40

50

に配された分解ポンプでNOを分解し、分解ポンプに流れるポンプ電流からNOx濃度を測定する方法が、例えば特開平8-271476号公報に明らかにされている。

【0006】

更に、特開平9-113484号公報には、酸素濃度が急変した場合でも第2の内部空所内の酸素濃度が一定に制御されるように、第2の内部空所内に補助ポンプ電極を配したセンサ素子が明らかにされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、ガスセンサを自動車エンジン等の内燃機関の排気系に取り付けて前記内燃機関を駆動させた場合、通常は、図32の実線aに示すように、酸素濃度の変化に応じてセンサ出力が0を基点として比例的に変化するが、特定の運転条件においては、実線bに示すように、センサ出力が全体的にシフトアップすることが判明した。

10

【0008】

一般に、自動車エンジンの排気ガスの全圧力は、図33に示すように、一定の静圧と排気圧の脈動によって生じる動圧からなり、該動圧の変動周期は、エンジンの爆発周期と同期しているが、センサ出力がシフトアップする原因を調査した結果、排気圧の脈動分(=動圧)が静圧に対して大きいときにシフトアップが生じることがわかった。

【0009】

即ち、図34に示すように、動圧と静圧との比(動圧/静圧)に対するセンサ出力のシフト量を測定した結果、動圧/静圧が約25%以下の場合には、シフト量はほぼ0であるが、動圧/静圧が約25%を超えた段階からシフト量が比例的に増加することがわかった。

20

【0010】

従って、動圧が大きくなると、第1空間での主ポンプでの酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がどうしても悪くなり、この第1空間での酸素濃度の乱れは、第1空間に連通する第2空間での酸素濃度の制御及びNOx検知部である検出電極での測定精度の劣化を引き起こすおそれがある。

【0011】

本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避することができ、検出電極での測定精度の向上を図ることができるガスセンサ及び窒素酸化物センサを提供することを目的とする。

30

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るガスセンサは、外部空間における被測定ガス中の被測定ガス成分の量を測定するガスセンサであって、少なくとも、前記外部空間に接する固体電解質と、前記固体電解質内部に形成された内部空所と、前記外部空間からガス導入口を介して所定の拡散抵抗の基に前記被測定ガスを導入するためのスリットで形成された拡散律速手段と、前記内部空所の内外に形成された内側ポンプ電極と外側ポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された前記被測定ガスに含まれる酸素を前記電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理するポンプ手段とを具備したガスセンサにおいて、前記拡散律速手段の断面形状を形成する1因子の寸法を、10μm以下にして構成する。

40

【0013】

前記ポンプ手段での限界電流値 I_p は、以下の限界電流理論式で近似される。

【0014】

$$I_p = (4F/RT) \times D \times (S/L) \times (P_{Oe} - P_{Od})$$

なお、Fはファラデー定数(=96500A/sec)、Rは気体定数(=82.05cm³・atm/mol・K)、Tは絶対温度(K)、Dは拡散係数(cm²/sec)、Sは拡散律速手段の断面積(cm²)、Lは拡散律速手段の通路長(cm)、 P_{Oe} は拡散律速手段の外側における酸素分圧(atm)、 P_{Od} は拡散律速手段の内側における酸素分圧(atm)を示す。

【0015】

50

そして、この発明は、前記限流電流理論式における拡散律速手段の断面積 S の形成因子を規定するものであり、特に、断面積 S を形成する寸法の 1 因子を $10\ \mu\text{m}$ 以下にするものである。

【0016】

この場合、拡散律速手段における壁面抵抗によって排気圧の脈動（＝動圧）が減衰され、具体的には、動圧と静圧との比（動圧／静圧）が 25% 以下のレベルにまで減衰するため、動圧の変動によるセンサ出力のシフトアップ現象を有効に抑圧することができる。

【0017】

そして、前記構成において、前記拡散律速手段の断面形状が少なくとも 1 つの横型のスリットで形成されている場合は、前記 1 因子を前記スリットの縦方向の長さにしてもよい。また、前記拡散律速手段の断面形状が少なくとも 1 つの縦型のスリットで形成されている場合は、前記 1 因子を前記スリットの横方向の長さにしてもよい。

10

【0018】

また、前記構成において、前記ガス導入口と拡散律速手段との間に緩衝空間を設けるようにしてもよい。通常、外部空間における排気圧の脈動によってガス導入口を通じて酸素がセンサ素子に急激に入り込むことになるが、この外部空間からの酸素は、直接処理空間に入り込まずに、その前段の緩衝空間に入り込むことになる。つまり、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化は、緩衝空間によって打ち消され、内部空所に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0019】

その結果、処理空間におけるポンプ手段での酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段での測定精度の向上が図られることになると同時に、内部空所を例えば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

20

【0020】

また、前記構成において、前記ガス導入口と前記内部空所（処理空間）との間に目詰まり防止部と緩衝空間とをシリーズに設け、前記目詰まり防止部の前面開口で前記ガス導入口を構成し、前記目詰まり防止部と前記緩衝空間の間に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部を設けるようにしてもよい。

【0021】

この場合、外部空間の被測定ガス中に発生する粒子物（スート、オイル燃焼物等）が緩衝空間の入り口付近にて詰まるということが回避され、より高精度に所定ガス成分を測定することが可能となり、高精度な状態を長期にわたって維持できるようになる。

30

【0022】

また、前記構成において、前記ポンプ手段で、前記内部空所に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記内部空所（処理空間）における酸素分圧を前記被測定ガス中の所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御するようにしてもよい。

【0023】

また、前記ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するようにしてもよい。

40

【0024】

あるいは、前記ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と基準ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する酸素分圧検出手段とを具備し、前記酸素分圧検出手段にて検出された起電力に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するようにしてもよい。

50

【0025】

次に、本発明は、外部空間における被測定ガス中の窒素酸化物成分の量を測定する窒素酸化物センサであって、少なくとも、前記外部空間に接する酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、前記固体電解質内に形成され、前記外部空間と連通した第1の内部空所と、所定の拡散抵抗の下に前記被測定ガスを前記第1の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第1の拡散律速手段と、前記第1の内部空所内外に形成された第1の内側ポンプ電極と第1の外側ポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された前記被測定ガスに含まれる酸素を前記電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、前記第1の内部空所内の酸素分圧を実質的にNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記第1の内部空所と連通した第2の内部空所と、所定の拡散抵抗の下に前記第1の内部空所内でポンピング処理された雰囲気気を前記第2の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第2の拡散律速手段と、前記第2の内部空所内外に形成された第2の内側ポンプ電極と第2の外側ポンプ電極を有し、かつ、前記第1の内部空所から導入された前記雰囲気気中に含まれるNOを触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の窒素酸化物の量を測定する窒素酸化物センサにおいて、少なくとも、1つの拡散律速手段の断面形状を形成する1因子の寸法を、10 μm 以下にして構成する。

10

【0026】

これにより、拡散律速手段における壁面抵抗によって排気圧の脈動(=動圧)が減衰され、具体的には、動圧と静圧との比(動圧/静圧)が25%以下のレベルにまで減衰するため、動圧の変動によるセンサ出力のシフトアップ現象を有効に抑圧することができる。

20

【0027】

また、本発明は、外部空間における被測定ガス中の窒素酸化物成分の量を測定する窒素酸化物センサであって、少なくとも、前記外部空間に接する酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、前記固体電解質内に形成され、前記外部空間と連通した第1の内部空所と、所定の拡散抵抗の下に前記被測定ガスを前記第1の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第1の拡散律速手段と、前記第1の内部空所内外に形成された第1の内側ポンプ電極と第1の外側ポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された前記被測定ガスに含まれる酸素を前記電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、前記第1の内部空所内の酸素分圧を実質的にNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記第1の内部空所と連通した第2の内部空所と、所定の拡散抵抗の下に前記第1の内部空所内でポンピング処理された雰囲気気を前記第2の内部空所へ導入するためのスリットで形成された第2の拡散律速手段と、前記第2の内部空所内外に形成された第2の内側測定電極と第2の外側測定電極を有し、かつ、前記第1の内部空所から導入された前記雰囲気気中に含まれるNOを触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と基準ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する酸素分圧検出手段とを具備し、前記酸素分圧検出手段にて検出された起電力に基づいて前記被測定ガス中の窒素酸化物の量を測定する窒素酸化物センサにおいて、少なくとも、1つの拡散律速手段の断面形状を形成する1因子の寸法を、10 μm 以下にして構成する。

30

40

【0028】

この場合も、拡散律速手段における壁面抵抗によって排気圧の脈動(=動圧)が減衰され、具体的には、動圧と静圧との比(動圧/静圧)が25%以下のレベルにまで減衰するため、動圧の変動によるセンサ出力のシフトアップ現象を有効に抑圧することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るガスセンサを例えば車両の排気ガスや大気中に含まれる O_2 、NO、 NO_2 、 SO_2 、 CO_2 、 H_2O 等の酸化物や、CO、 C_nH_m 等の可燃ガスを測定するガスセンサに適用したいいくつかの実施の形態例を図1A～図31を参照しながら説明する

50

。

【0030】

第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aは、図1A、図1B及び図2に示すように、 ZrO_2 等の酸素イオン導伝性固体電解質を用いたセラミックスによりなる例えば6枚の固体電解質層12a~12fが積層されて構成されたセンサ素子14を有する。

【0031】

このセンサ素子14は、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層12a及び12bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層12c及び12eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層12d及び12fとされている。

10

【0032】

第2の基板層12bと第1の固体電解質層12dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気が導入される空間16（基準ガス導入空間16）が、第1の固体電解質層12dの下面、第2の基板層12bの上面及び第1のスペーサ層12cの側面によって区画、形成されている。

【0033】

そして、第2の固体電解質層12fの下面と第1の固体電解質層12dの上面との間には、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室18と、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物(NO_x)を測定するための第2室20が区画、形成される。

20

【0034】

また、センサ素子14の先端に形成されたガス導入口22と前記第1室18は、第1の拡散律速部26を介して連通され、第1室18と第2室20は、第2の拡散律速部28を介して連通されている。

【0035】

ここで、第1及び第2の拡散律速部26及び28は、第1室18及び第2室20にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものである。第1の拡散律速部26は、図1Aに示すように、2本の横長のスリット30及び32にて形成されている。具体的には、この第1の拡散律速部26は、第2のスペーサ層12eの前端部分であって第2の固体電解質層12fの下面に接する部分に形成された横長の開口が第1室18まで同一の開口幅で形成されたスリット30と、第2のスペーサ層12eの前端部分であって第1の固体電解質層12dの上面に接する部分に形成された横長の開口が第1室18まで同一の開口幅で形成されたスリット32を有して構成されている。

30

【0036】

この第1の実施の形態では、各スリット30及び32はほぼ同じ断面形状を有し、図1Aに示すように、縦方向の長さ t_a を $10\mu m$ 以下、横方向の長さ t_b を約 $2mm$ としている。

【0037】

第2の拡散律速部28も前記第1の拡散律速部26と同様の断面形状を有する2本の横長のスリット34及び36にて形成されている。第2の拡散律速部28のスリット34及び36内に、 ZrO_2 等からなる多孔質体を充填、配置して、この第2の拡散律速部28の拡散抵抗が第1の拡散律速部26の拡散抵抗よりも大きくするようにしてもよい。第2の拡散律速部28の拡散抵抗は第1の拡散律速部26のそれよりも大きい方が好ましいが、小さくても問題はない。

40

【0038】

そして、前記第2の拡散律速部28を通じて、第1室18内の雰囲気 gas が所定の拡散抵抗の下に第2室20内に導入されることとなる。

【0039】

また、前記第2の固体電解質層12fの下面のうち、前記第1室18を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極（例えばAu1%を含むPt・ ZrO_2 のサ

50

ーメット電極)からなる内側ポンプ電極40が形成され、前記第2の固体電解質層12fの上面のうち、前記内側ポンプ電極40に対応する部分に、外側ポンプ電極42が形成されており、これら内側ポンプ電極40、外側ポンプ電極42並びにこれら両電極40及び42間に挟まれた第2の固体電解質層12fにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル44が構成されている。

【0040】

そして、前記主ポンプセル44における内側ポンプ電極40と外側ポンプ電極42間に、外部の可変電源46を通じて所望の制御電圧(ポンプ電圧) V_{p1} を印加して、外側ポンプ電極42と内側ポンプ電極40間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 I_{p1} を流すことにより、前記第1室18内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室18内に汲み入れることができるようになっている。

10

【0041】

また、前記第1の固体電解質層12dの下面のうち、基準ガス導入空間16に露呈する部分に基準電極48が形成されており、前記内側ポンプ電極40及び基準電極48並びに第2の固体電解質層12f、第2のスペーサ層12e及び第1の固体電解質層12dによって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル50が構成されている。

【0042】

この制御用酸素分圧検出セル50は、第1室18内の雰囲気と基準ガス導入空間16内の基準ガス(大気)との間の酸素濃度差に基づいて、内側ポンプ電極40と基準電極48との間に発生する起電力 V_1 を通じて、前記第1室18内の雰囲気中の酸素分圧が検出できるようになっている。

20

【0043】

検出された酸素分圧値は可変電源46をフィードバック制御するために使用され、具体的には、第1室18内の雰囲気中の酸素分圧が、次の第2室20において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプ用のフィードバック制御系52を通じて主ポンプセル44のポンプ動作が制御される。

【0044】

このフィードバック制御系52は、内側ポンプ電極40の電位と基準電極48の電位の差(検出電圧 V_1)が、所定の電圧レベルとなるように、外側ポンプ電極42と内側ポンプ電極40間のポンプ電圧 V_{p1} をフィードバック制御する回路構成を有する。この場合、内側ポンプ電極40は接地とされる。

30

【0045】

従って、主ポンプセル44は、第1室18に導入された被測定ガスのうち、酸素を前記ポンプ電圧 V_{p1} のレベルに応じた量ほど汲み出す、あるいは汲み入れる。そして、前記一連の動作が繰り返されることによって、第1室18における酸素濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることになる。この状態で、外側ポンプ電極42と内側ポンプ電極40間に流れるポンプ電流 I_{p1} は、被測定ガス中の酸素濃度と第1室18の制御酸素濃度の差を示しており、被測定ガス中の酸素濃度の測定に用いることができる。

【0046】

なお、前記内側ポンプ電極40及び外側ポンプ電極42を構成する多孔質サーメット電極は、Pt等の金属と ZrO_2 等のセラミックスとから構成されることになるが、被測定ガスに接触する第1室18内に配置される内側ポンプ電極40は、測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えば La_3CoO_4 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03~35vol%にすることが好ましい。

40

【0047】

また、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいては、前記第1の固体電解質

50

層 1 2 d の上面のうち、前記第 2 室 2 0 を形づくる上面であって、かつ第 2 の拡散律速部 2 8 から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極 6 0 が形成され、この検出電極 6 0 を被覆するように、第 3 の拡散律速部 6 2 を構成するアルミナ膜が形成されている。そして、該検出電極 6 0、前記基準電極 4 8 及び第 1 の固体電解質層 1 2 d によって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル 6 4 が構成される。

【 0 0 4 8 】

前記検出電極 6 0 は、被測定ガス成分たる NO_x を還元し得る金属とセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第 2 室 2 0 内の雰囲気中に存在する NO_x を還元する NO_x 還元触媒として機能するほか、前記基準電極 4 8 との間に、直流電源 6 6 を通じて一定電圧 $V_p 2$ が印加されることによって、第 2 室 2 0 内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間 1 6 に汲み出せるようになっている。この測定用ポンプセル 6 4 のポンプ動作によって流れるポンプ電流 $I_p 2$ は、電流計 6 8 によって検出されるようになっている。

【 0 0 4 9 】

前記一定電圧（直流）電源 6 6 は、第 3 の拡散律速部 6 2 により制限された NO_x の流入下において、測定用ポンプセル 6 4 で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【 0 0 5 0 】

一方、前記第 2 の固体電解質層 1 2 f の下面のうち、前記第 2 室 2 0 を形づくる下面全面には、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極（例えば $\text{Au} 1\%$ を含む $\text{Pt} \cdot \text{ZrO}_2$ のサーメット電極）からなる補助ポンプ電極 7 0 が形成されており、該補助ポンプ電極 7 0、前記第 2 の固体電解質層 1 2 f、第 2 のスペーサ層 1 2 e、第 1 の固体電解質層 1 2 d 及び基準電極 4 8 にて補助的な電気化学的ポンプセル、即ち、補助ポンプセル 7 2 が構成されている。

【 0 0 5 1 】

前記補助ポンプ電極 7 0 は、前記主ポンプセル 4 4 における内側ポンプ電極 4 0 と同様に、被測定ガス中の NO 成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えば La_3 、 CuO_4 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいは Au 等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいは Au 等の触媒活性の低い金属と Pt 族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料に Au と Pt 族金属の合金を用いる場合は、 Au 添加量を金属成分全体の $0.03 \sim 35 \text{ vol}\%$ にすることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

そして、前記補助ポンプセル 7 2 における補助ポンプ電極 7 0 と基準電極 4 8 間に、外部の直流電源 7 4 を通じて所望の一定電圧 $V_p 3$ を印加することにより、第 2 室 2 0 内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間 1 6 に汲み出せるようになっている。

【 0 0 5 3 】

これによって、第 2 室 2 0 内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（ NO_x ）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第 1 室 1 8 における主ポンプセル 4 4 の働きにより、この第 2 室 2 0 内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第 2 室 2 0 における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【 0 0 5 4 】

従って、前記構成を有する第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 A では、前記第 2 室 2 0 内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、検出電極 6 0 に導かれることとなる。

【 0 0 5 5 】

また、この第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 A においては、図 1 に示すように、第 1 及び第 2 の基板層 1 2 a 及び 1 2 b にて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ 8 0 が埋設されている。このヒータ 8 0 は、酸素イオンの導伝

10

20

30

40

50

性を高めるために設けられるもので、該ヒータ 80 の上下面には、第 1 及び第 2 の基板層 12a 及び 12b との電氣的絶縁を得るために、アルミナ等の絶縁層 82 が形成されている。

【0056】

前記ヒータ 80 は、第 1 室 18 から第 2 室 20 の全体にわたって配設されており、これによって、第 1 室 18 及び第 2 室 20 がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル 44、制御用酸素分圧検出セル 50 及び測定用ポンプセル 64 も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0057】

次に、第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10A の動作について説明する。まず、ガスセンサ 10A の先端部側が外部空間に配置され、これによって、被測定ガスは、第 1 の拡散律速部 26 (スリット 30 及び 32) を通じて所定の拡散抵抗の下に、第 1 室 18 に導入される。この第 1 室 18 に導入された被測定ガスは、主ポンプセル 44 を構成する外側ポンプ電極 42 及び内側ポンプ電極 40 間に所定のポンプ電圧 V_p1 が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値、例えば 10^{-7} atm となるように制御される。この制御は、フィードバック制御系 52 を通じて行われる。

10

【0058】

なお、第 1 の拡散律速部 26 は、主ポンプセル 44 にポンプ電圧 V_p1 を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間 (第 1 室 18) に拡散流入する量を絞り込んで、主ポンプセル 44 に流れる電流を抑制する働きをしている。

20

【0059】

また、第 1 室 18 内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ 80 による加熱環境下においても、内側ポンプ電極 40 にて雰囲気中の NO_x が還元されない酸素分圧下の状態、例えば $NO \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2 O_2$ の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成されている。これは、第 1 室 18 内において、被測定ガス (雰囲気) 中の NO_x が還元されると、後段の第 2 室 20 内での NO_x の正確な測定ができなくなるからであり、この意味において、第 1 室 18 内において、 NO_x の還元に関与する成分 (ここでは、内側ポンプ電極 40 の金属成分) にて NO_x が還元され得ない状況を形成する必要がある。具体的には、前述したように、内側ポンプ電極 40 に NO_x 還元性の低い材料、例えば A

30

【0060】

そして、前記第 1 室 18 内のガスは、第 2 の拡散律速部 28 を通じて所定の拡散抵抗の下に、第 2 室 20 に導入される。この第 2 室 20 に導入されたガスは、補助ポンプセル 72 を構成する補助ポンプ電極 70 及び基準電極 48 間に電圧 V_p3 が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が一定の低い酸素分圧値となるように微調整される。

【0061】

前記第 2 の拡散律速部 28 は、前記第 1 の拡散律速部 26 と同様に、補助ポンプセル 72 に電圧 V_p3 を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間 (第 2 室 20) に拡散流入する量を絞り込んで、補助ポンプセル 72 に流れるポンプ電流 I_p3 を抑制する働きをしている。

40

【0062】

そして、上述のようにして第 2 室 20 内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第 3 の拡散律速部 62 を通じて所定の拡散抵抗の下に、検出電極 60 に導かれることとなる。

【0063】

前記主ポンプセル 44 を動作させて第 1 室 18 内の雰囲気中の酸素分圧を NO_x 測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、制御用酸素分圧検出セル 50 にて検出される電圧 V_1 が一定となるように、フィードバック制御系 52 を通

50

じて可変電源 46 のポンプ電圧 V_{p1} を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば 0 ~ 20 % に変化すると、通常、第 2 室 20 内の雰囲気及び検出電極 60 付近の雰囲気各酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、第 1 室 18 の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0064】

しかし、この第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A においては、第 2 室 20 に対して、その内部の雰囲気各酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように、補助ポンプセル 72 を設けるようにしているため、第 1 室 18 から第 2 室 20 に導入される雰囲気各酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル 72 のポンプ動作によって、第 2 室 20 内の雰囲気各酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、 NO_x の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

10

【0065】

そして、検出電極 60 に導入された被測定ガスの NO_x は、該検出電極 60 の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $NO \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2 O_2$ の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル 64 を構成する検出電極 60 と基準電極 48 との間には、酸素が第 2 室 20 から基準ガス導入空間 16 側に汲み出される方向に、所定の電圧 V_{p2} 、例えば 430 mV (700) が印加される。

【0066】

従って、測定用ポンプセル 64 に流れるポンプ電流 I_{p2} は、第 2 室 20 に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第 2 室 20 内の酸素濃度と検出電極 60 にて NO_x が還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

20

【0067】

この場合、第 2 室 20 内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル 72 にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル 64 に流れるポンプ電流 I_{p2} は、 NO_x の濃度に比例することになる。また、この NO_x の濃度は、第 3 の拡散律速部 62 にて制限される NO_x の拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル 64 から電流計 68 を通じて正確に NO_x 濃度を測定することが可能となる。

【0068】

このことから、測定用ポンプセル 64 におけるポンプ電流値 I_{p2} は、ほとんどが NO_x が還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

30

【0069】

ところで、通常、動圧と静圧との比 (動圧 / 静圧) が約 25 % を超えた段階からシフト量が比例的に増加することとなるが (図 34 参照)、この第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A においては、第 1 の拡散律速部 26 (スリット 30 及び 32) の断面形状を形成する 1 因子である縦方向の長さ t_a を 10 μm 以下にしている。

【0070】

主ポンプセル 44 での限界電流値 I_{p1} は、以下の限界電流理論式で近似される。

40

【0071】

$$I_{p1} = (4F / RT) \times D \times (S / L) \times (PO_e - PO_d)$$

なお、 F はファラデー定数 ($= 96500 \text{ A} / \text{sec}$)、 R は気体定数 ($= 82.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$)、 T は絶対温度 (K)、 D は拡散係数 (cm^2 / sec)、 S は第 1 の拡散律速部 26 (スリット 30 又は 32) の断面積 (cm^2)、 L は第 1 の拡散律速部 26 (スリット 30 又は 32) の通路長 (cm)、 PO_e は外部空間の酸素分圧 (atm)、 PO_d は第 1 室 18 の酸素分圧 (atm) を示す。

【0072】

そして、この第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A は、前記限界電流理論式における第 1 の拡散律速部 26 (スリット 30 又は 32) の断面積 S の形成因子を規定するもので

50

あり、特に、断面積 S を形成する寸法の 1 因子、この場合、縦方向の長さを、 $10\ \mu\text{m}$ 以下にするものである。

【0073】

これにより、第 1 の拡散律速部 26 における壁面抵抗によって排気圧の脈動 (= 動圧) が減衰され、具体的には、動圧と静圧との比 (動圧 / 静圧) が 25 % 以下のレベルにまで減衰するため、動圧の変動によるセンサ出力 (測定用ポンプセルにおけるポンプ電流値 I_p2 あるいは主ポンプセルに流れるポンプ電流値 I_p1) のシフトアップ現象を有効に抑圧することができる。

【0074】

ここで、2 つの実験例 (便宜的に第 1 及び第 2 の実験例と記す) を示す。第 1 の実験例は、実施例と比較例において、被測定ガスの酸素濃度を变化させたときに、センサ出力がどのように変化するかを測定したものであり、第 2 の実験例は、実施例と比較例において、被測定ガスの NO_x 濃度を变化させたときに、センサ出力がどのように変化するかを測定したものである。

【0075】

測定条件は、エンジンとして 2.5 L のディーゼルエンジンを使用し、回転数を 1000 ~ 4000 rpm とし、エンジン負荷を 5 ~ 20 kgm とした。そして、回転数、エンジン負荷及び EGR 開度を適宜変えてそのときのセンサ出力の変動も測定した。

【0076】

実施例は、第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A と同様に、図 3 A、図 3 B 及び図 4 に示すように、第 1 の拡散律速部 26 を上下 2 本の横長のスリット 30 及び 32 (横方向の長さ 2 mm × 縦方向の長さ $10\ \mu\text{m}$ 以下) で構成した場合を示し、比較例は、図 5 A、図 5 B 及び図 6 に示すように、第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A において、第 1 の拡散律速部 26 を 1 本のスリット 100 (横方向の長さ 0.2 mm × 縦方向の長さ 0.2 mm) で構成した場合を示す。

【0077】

前記第 1 の実験例並びに第 2 の実験例の実験結果を図 7 及び図 8 (比較例) 並びに図 9 及び図 10 (実施例) に示す。比較例は、図 7 及び図 8 に示すように、測定条件を変えることによって、センサ出力が変動し、特にエンジン負荷が高負荷側におけるセンサ出力の変動が著しいことがわかる。

【0078】

これは、図 11 A 及び図 11 B の波形図に示すように、ガス導入口付近の排気圧の変動と第 1 室 18 の入口付近の排気圧の変動がほぼ同じになり、測定条件の変化に伴う排気圧の変動がセンサ出力に直接影響を及ぼしていると考えられる。

【0079】

一方、実施例においては、図 9 及び図 10 に示すように、測定条件を変えてもセンサ出力は変動せず、酸素濃度並びに NO_x 濃度の変化に応じたセンサ出力を高精度に得ることができる。これは、図 12 A 及び図 12 B の波形図に示すように、ガス導入口付近の排気圧の変動が第 1 の拡散律速部 26 の壁面抵抗によって減衰されることから、第 1 室 18 の入口付近の排気圧の変動がガス導入口付近の排気圧の変動よりも小さくなるからと考えられる。

【0080】

このように、第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A においては、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避することができ、測定用ポンプセル 64 での測定精度の向上を図ることができる。

【0081】

次に、第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A のいくつかの変形例、即ち、第 1 の拡散律速部 26 と第 2 の拡散律速部 28 の形状を主体にした変形例を図 13 A ~ 図 30 を参照しながら説明する。なお、図 13 A ~ 図 30 においては、図面の複雑化を避けるために電気回路系の図示を省略する。また、図 1 と対応するものについては同符号を付してその重

10

20

30

40

50

複説明を省略する。

【 0 0 8 2 】

まず、第 1 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A a は、図 1 3 A、図 1 3 B 及び図 1 4 に示すように、第 1 及び第 2 の拡散律速部 2 6 及び 2 8 がそれぞれ 1 本の横長のスリット 1 1 0 及び 1 1 2 にて形成されている点で異なる。

【 0 0 8 3 】

具体的には、第 1 の拡散律速部 2 6 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e の前端部分であって第 1 の固体電解質層 1 2 d の上面に接する部分に形成された横長の開口が第 1 室 1 8 まで同一の開口幅で形成されたスリット 1 1 0 を有して構成され、第 2 の拡散律速部 2 8 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e における第 1 室 1 8 の終端部分であって第 1 の固体電解質層 1 2 d の 10
上面に接する部分に形成された開口が第 2 室 2 0 まで同一の開口幅で形成されたスリット 1 1 2 を有して構成されている。この第 1 の変形例では、各スリット 1 1 0 及び 1 1 2 はほぼ同じ断面形状を有し、縦方向の長さ t_a を $10\ \mu\text{m}$ 以下、横方向の長さ t_b を約 $2\ \text{mm}$ としている。

【 0 0 8 4 】

次に、第 2 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A b は、図 1 5 A、図 1 5 B 及び図 1 6 に示すように、第 1 及び第 2 の拡散律速部 2 6 及び 2 8 がそれぞれ 1 本の横長のくさび形スリット 1 1 4 及び 1 1 6 にて形成されている点で異なる。

【 0 0 8 5 】

具体的には、第 1 の拡散律速部 2 6 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e の前端部分であって第 1 20
の固体電解質層 1 2 d の上面に接する部分に形成された横長の開口の開口幅（縦方向の幅）が第 1 室 1 8 に向かって徐々に拡大して形成されたくさび形スリット 1 1 4 を有して構成され、第 2 の拡散律速部 2 8 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e における第 1 室 1 8 の終端部分であって第 1 の固体電解質層 1 2 d の上面に接する部分に形成された横長の開口の開口幅が第 2 室 2 0 に向かって徐々に拡大して形成されたくさび形スリット 1 1 6 を有して構成されている。

【 0 0 8 6 】

この第 2 の変形例では、各くさび形スリット 1 1 4 及び 1 1 6 のそれぞれの前端における最小開口はほぼ同じ断面形状を有し、縦方向の長さ t_a が $10\ \mu\text{m}$ 以下、横方向の長さ t_b が約 $2\ \text{mm}$ とされている。 30

【 0 0 8 7 】

次に、第 3 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A c は、図 1 7 A、図 1 7 B 及び図 1 8 に示すように、第 1 の拡散律速部 2 6 が 3 本の横長のスリット 1 1 8 a、1 1 8 b 及び 1 1 8 c が互いに並列して形成されている点と、第 2 の拡散律速部 2 8 が 1 本の横長のスリット 1 2 0 で形成されている点で異なる。

【 0 0 8 8 】

具体的には、第 1 の拡散律速部 2 6 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e の前端部分であって第 1 の固体電解質層 1 2 d の上面に接する部分に互いに並列して形成された 3 本の横長の開口が第 1 室 1 8 までそれぞれ同一の開口幅で形成された 3 本のスリット 1 1 8 a、1 1 8 b 及び 1 1 8 c を有して構成され、第 2 の拡散律速部 2 8 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e にお 40
ける第 1 室 1 8 の終端部分であって第 1 の固体電解質層 1 2 d の上面に接する部分に形成された 1 本の横長の開口が第 2 室 2 0 まで同一の開口幅で形成された 1 本のスリット 1 2 0 を有して構成されている。この第 3 の変形例では、各スリット 1 1 8 a、1 1 8 b 及び 1 1 8 c 並びに 1 2 0 の縦方向の長さ t_a はそれぞれ $10\ \mu\text{m}$ 以下とされている。

【 0 0 8 9 】

次に、第 4 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A d は、図 1 9 A、図 1 9 B 及び図 2 0 に示すように、ガス導入口 2 2 と第 1 の拡散律速部 2 6 との間に空間部 1 2 2 と緩衝空間 1 2 4 とがシリーズに設けられ、該空間部 1 2 2 の前面開口がガス導入口 2 2 を構成し、該空間部 1 2 2 と緩衝空間 1 2 4 の間に、被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第 4 の拡散律速部 1 2 6 を有している点で異なる。 50

【 0 0 9 0 】

第 1 の拡散律速部 2 6 並びに第 2 の拡散律速部 2 8 は、第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 A と同様に、それぞれ 2 本の横長のスリット 3 0 及び 3 2 並びに 3 4 及び 3 6 にて形成されている。

【 0 0 9 1 】

第 4 の拡散律速部 1 2 6 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e における空間部 1 2 2 の終端部分であって第 2 の固体電解質層 1 2 f の下面に接する部分に形成された横長の開口が緩衝空間 1 2 4 まで同一の開口幅で形成されたスリット 1 2 8 と、第 2 のスペーサ層 1 2 e における空間部 1 2 2 の終端部分であって第 1 の固体電解質層 1 2 d の上面に接する部分に形成された横長の開口が緩衝空間 1 2 4 まで同一の開口幅で形成されたスリット 1 3 0 を有して構成されている。

10

【 0 0 9 2 】

次に、第 5 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A e においては、図 2 1 A、図 2 1 B 及び図 2 2 に示すように、第 1 及び第 2 の拡散律速部 2 6 及び 2 8 がそれぞれ 1 本の縦長のスリット 1 3 2 及び 1 3 4 にて形成されている点で異なる。

【 0 0 9 3 】

具体的には、第 1 の拡散律速部 2 6 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e の前端部分であってその幅方向ほぼ中央に形成された縦長の開口が第 1 室 1 8 まで同一の開口幅で形成されたスリット 1 3 2 を有して構成され、第 2 の拡散律速部 2 8 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e における第 1 室 1 8 の終端部分であってその幅方向ほぼ中央に形成された縦長の開口が第 2 室 2 0 まで同一の開口幅で形成されたスリット 1 3 4 を有して構成されている。この第 5 の変形例では、各スリット 1 3 2 及び 1 3 4 はほぼ同じ断面形状を有し、縦方向の長さ t_c が第 2 のスペーサ層 1 2 e の厚みと同じであり、横方向の長さ t_d が $10\ \mu\text{m}$ 以下とされている。

20

【 0 0 9 4 】

次に、第 6 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A f は、図 2 3 A、図 2 3 B 及び図 2 4 に示すように、第 1 及び第 2 の拡散律速部 2 6 及び 2 8 がそれぞれ 1 本の縦長のくさび形スリット 1 3 6 及び 1 3 8 にて形成されている点で異なる。

【 0 0 9 5 】

具体的には、第 1 の拡散律速部 2 6 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e の前端部分であってその幅方向ほぼ中央に形成された縦長の開口の開口幅（横方向の幅）が第 1 室 1 8 に向かって徐々に拡大して形成されたくさび形スリット 1 3 6 を有して構成され、第 2 の拡散律速部 2 8 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e における第 1 室 1 8 の終端部分であってその幅方向ほぼ中央に形成された縦長の開口の開口幅（横方向の幅）が第 2 室 2 0 に向かって徐々に拡大して形成されたくさび形スリット 1 3 8 を有して構成されている。

30

【 0 0 9 6 】

この第 6 の変形例では、各くさび形スリット 1 3 6 及び 1 3 8 のそれぞれの前端における最小開口はほぼ同じ断面形状を有し、縦方向の長さ t_c が第 2 のスペーサ層 1 2 e の厚みと同じであり、横方向の長さ t_d が $10\ \mu\text{m}$ 以下とされている。

【 0 0 9 7 】

次に、第 7 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A g は、図 2 5 A、図 2 5 B 及び図 2 6 に示すように、第 1 の拡散律速部 2 6 が 1 本の平面ほぼ砂時計形のスリット 1 4 0 で形成され、第 2 の拡散律速部 2 8 が 1 本の縦長のスリット 1 4 2 で形成されている点で異なる。

40

【 0 0 9 8 】

具体的には、第 1 の拡散律速部 2 6 は、第 2 のスペーサ層 1 2 e の前端部分に形成された横長の開口の開口幅（横方向の幅）が第 1 の拡散律速部 2 6 の奥行き方向ほぼ中央に向かって徐々に縮小して縦長のスリット 1 4 4 とされ、更に、このスリット 1 4 4 の開口幅（横方向の幅）が第 1 室 1 8 に向かって徐々に拡大して形成されたほぼ砂時計形スリット 1 4 0 を有して構成されている。

【 0 0 9 9 】

50

一方、第2の拡散律速部28は、第2のスペーサ層12eにおける第1室18の終端部分であってその幅方向ほぼ中央に形成された縦長の開口が第2室20まで同一の開口幅で形成されたスリット142を有して構成されている。

【0100】

この第7の変形例では、第1の拡散律速部26を構成する砂時計形スリット140の最小開口（スリット144）と第2の拡散律速部28を構成するスリット142はほぼ同じ断面形状を有し、縦方向の長さ t_c が第2のスペーサ層12eの厚みと同じであり、横方向の長さ t_d が $10\mu m$ 以下とされている。

【0101】

次に、第8の変形例に係るガスセンサ10Ahは、図27A、図27B及び図28に示すように、第1の拡散律速部26が5本の縦長のスリット146a～146eが互いに並列して形成されている点と、第2の拡散律速部28が1本の縦長のスリット148で形成されている点で異なる。

10

【0102】

具体的には、第1の拡散律速部26は、第2のスペーサ層12eの前端部分において互いに並列して形成された5本の縦長の開口が第1室18までそれぞれ同一の開口幅で形成された5本のスリット146a～146eを有して構成され、第2の拡散律速部28は、第2のスペーサ層12eにおける第1室18の終端部分であってその幅方向ほぼ中央に形成された縦長の開口が第2室20まで同一の開口幅で形成された1本のスリット148を有して構成されている。この第8の変形例では、各スリット146a～146e並びに148の横方向の長さ t_d はそれぞれ $10\mu m$ 以下とされている。

20

【0103】

次に、第9の変形例に係るガスセンサ10Aiは、図29A、図29B及び図30に示すように、ガス導入口22と第1の拡散律速部26との間に空間部122と緩衝空間124とがシリーズに設けられ、該空間部122の前面開口がガス導入口22を構成し、該空間部122と緩衝空間124の間に、被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第4の拡散律速部126を有している点で異なる。

【0104】

第1の拡散律速部26及び第2の拡散律速部28は、第5の変形例に係るガスセンサ10Ae（図21A、図21B及び図22参照）と同様に、それぞれ1本の縦長のスリット132及び134にて形成されている。

30

【0105】

第4の拡散律速部126は、第2のスペーサ層12eにおける空間部122の終端部分であってその幅方向ほぼ中央に形成された縦長の開口が緩衝空間124まで同一の開口幅で形成されたスリット150を有して構成されている。

【0106】

前記第1～第9の変形例に係るガスセンサ10Aa～10Aiにおいては、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aと同様に、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避することができ、測定用ポンプセル64での測定精度の向上を図ることができる。

【0107】

特に、第4及び第9の変形例に係るガスセンサ10Ad及び10Aiにおいては、第1の拡散律速部26の前段に緩衝空間124を設けるようにしている。通常、外部空間における排気圧の脈動によってガス導入口22を通じて酸素がセンサ素子14に急激に入り込むことになるが、この外部空間からの酸素は、直接処理空間に入り込まずに、その前段の緩衝空間124に入り込むことになる。つまり、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化は、緩衝空間124によって打ち消され、第1室18に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

40

【0108】

その結果、第1室18における主ポンプセル44での酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用ポンプセル64での測定精度の向上が図られるこ

50

とになると同時に、第 1 室 1 8 を例えば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

【 0 1 0 9 】

また、前記第 4 及び第 9 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A d 及び 1 0 A i においては、ガス導入口 2 2 と第 1 の拡散律速部 2 6 との間に空間部 1 2 2 と緩衝空間 1 2 4 とをシリーズに設け、空間部 1 2 2 の前面開口でガス導入口 2 2 を構成するようにしている。この空間部 1 2 2 は、外部空間の被測定ガス中に発生する粒子物（スート、オイル燃焼物等）が緩衝空間 1 2 4 の入口付近にて詰まることを回避するための目詰まり防止部として機能するものであり、これにより、測定用ポンプセル 6 4 において、より高精度に NO_x 成分を測定することが可能となり、高精度な状態を長期にわたって維持できるようになる。

10

【 0 1 1 0 】

上述の第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 A と第 1 ～第 4 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A a ～ 1 0 A d は第 1 及び第 2 の拡散律速部 2 6 及び 2 8 を横長のスリットで構成し、第 5 ～第 9 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A e ～ 1 0 A i は第 1 及び第 2 の拡散律速部 2 6 及び 2 8 を縦長のスリットで構成するようにしているが、例えば第 1 の拡散律速部 2 6 を横長のスリットで構成し、第 2 の拡散律速部 2 8 を縦長のスリットで構成するようにしてもよいし、その逆の構成を採用するようにしてもよい。

【 0 1 1 1 】

また、第 1 及び第 2 の拡散律速部 2 6 及び 2 8 の形状はスリット形状でなくても、その断面積を構成する 1 因子が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればよく、例えば昇華性ファイバを埋め込み、焼成後に直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の円筒状の拡散律速部を構成しても同様の効果を得ることができる。

20

【 0 1 1 2 】

次に、第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 B について図 3 1 を参照しながら説明する。なお、図 2 と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【 0 1 1 3 】

この第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 B は、図 3 1 に示すように、第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 A（図 2 参照）とほぼ同様の構成を有するが、測定用ポンプセル 6 4 に代えて、測定用酸素分圧検出セル 1 6 0 が設けられている点で異なる。

【 0 1 1 4 】

この測定用酸素分圧検出セル 1 6 0 は、第 1 の固体電解質層 1 2 d の上面のうち、前記第 2 室 2 0 を形づくる上面に形成された検出電極 1 6 2 と、前記第 1 の固体電解質層 1 2 d の下面に形成された前記基準電極 4 8 と、これら両電極 1 6 2 及び 4 8 間に挟まれた第 1 の固体電解質層 1 2 d によって構成されている。

30

【 0 1 1 5 】

この場合、前記測定用酸素分圧検出セル 1 6 0 における検出電極 1 6 2 と基準電極 4 8 との間に、検出電極 1 6 2 の周りの雰囲気と基準電極 4 8 の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃淡電池起電力） V_2 が発生することとなる。

【 0 1 1 6 】

従って、前記検出電極 1 6 2 及び基準電極 4 8 間に発生する起電力（電圧） V_2 を電圧計 1 6 4 にて測定することにより、検出電極 1 6 2 の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分（ NO_x ）の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値 V_2 として検出される。

40

【 0 1 1 7 】

この第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 1 0 B においても、第 1 の拡散律速部 2 6 における壁面抵抗によって排気圧の脈動（＝動圧）が減衰されるため、動圧の変動によるセンサ出力（測定用ポンプセルにおけるポンプ電流値）のシフトアップ現象を有効に抑圧することができる。その結果、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避することができ、測定用酸素分圧検出セル 1 6 0 での測定精度の向上を図ることができる。

【 0 1 1 8 】

50

そして、この第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bにおいても、第1～第9の変形例に係るガスセンサ10Aa～10Aiの構成を採用することができる。

【0119】

前記第1及び第2の実施の形態に係るガスセンサ10A及び10B（各変形例を含む）では、測定すべき被測定ガス成分として酸素並びに NO_x を対象としたが、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受ける NO_x 以外の結合酸素含有ガス成分、例えば H_2O や CO_2 等の測定にも有効に適用することができる。

【0120】

例えば CO_2 や H_2O を電気分解して発生した O_2 を酸素ポンプで汲み出す構成のガスセンサや、 H_2O を電気分解して発生した H_2 をプロトンイオン伝導性固体電解質を用いてポンピング処理するガスセンサにも適用させることができる。

10

【0121】

なお、この発明に係るガスセンサ及び窒素酸化物センサは、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0122】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るガスセンサ及び窒素酸化物センサによれば、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避することができ、検出電極での測定精度の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】図1Aは第1の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図1Bはその平面図である。

【図2】図1BにおけるII-II線上の断面図である。

【図3】図3Aは第1及び第2の実験例で使用した実施例の構成を示す正面図であり、図3Bはその平面図である。

【図4】第1及び第2の実験例で使用した実施例の構成、特に、第1及び第2の拡散律速部の構成を抜き出して示す斜視図である。

【図5】図5Aは第1及び第2の実験例で使用した比較例の構成を示す正面図であり、図5Bはその平面図である。

【図6】第1及び第2の実験例で使用した比較例の構成、特に、第1及び第2の拡散律速部の構成を抜き出して示す斜視図である。

30

【図7】比較例において、測定条件を変えたときの酸素濃度に対するセンサ出力の変化を示す特性図である。

【図8】比較例において、測定条件を変えたときの NO_x 濃度に対するセンサ出力の変化を示す特性図である。

【図9】実施例において、測定条件を変えたときの酸素濃度に対するセンサ出力の変化を示す特性図である。

【図10】実施例において、測定条件を変えたときの NO_x 濃度に対するセンサ出力の変化を示す特性図である。

【図11】図11Aは比較例におけるガス導入口付近の排気圧の変動を示す波形図であり、図11Bは第1室の入口付近の排気圧の変動を示す波形図である。

40

【図12】図12Aは実施例におけるガス導入口付近の排気圧の変動を示す波形図であり、図12Bは第1室の入口付近の排気圧の変動を示す波形図である。

【図13】図13Aは第1の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図13Bはその平面図である。

【図14】図13BにおけるXIV-XIV線上の断面図である。

【図15】図15Aは第2の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図15Bはその平面図である。

【図16】図15BにおけるXVI-XVI線上の断面図である。

【図17】図17Aは第3の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図17

50

Bはその平面図である。

【図18】図17BにおけるX V I I I - X V I I I線上の断面図である。

【図19】図19Aは第4の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図19Bはその平面図である。

【図20】図19BにおけるX X - X X線上の断面図である。

【図21】図21Aは第5の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図21Bはその平面図である。

【図22】図21BにおけるX X I I - X X I I線上の断面図である。

【図23】図23Aは第6の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図23Bはその平面図である。

10

【図24】図23BにおけるX X I V - X X I V線上の断面図である。

【図25】図25Aは第7の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図25Bはその平面図である。

【図26】図25BにおけるX X V I - X X V I線上の断面図である。

【図27】図27Aは第8の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図27Bはその平面図である。

【図28】図27BにおけるX X V I I I - X X V I I I線上の断面図である。

【図29】図29Aは第9の変形例に係るガスセンサの構成を示す正面図であり、図29Bはその平面図である。

【図30】図29BにおけるX X X - X X X線上の断面図である。

20

【図31】第2の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。

【図32】従来のガスセンサの酸素濃度に対するセンサ出力の変化を示す特性図である。

【図33】自動車エンジンの排気ガスの全圧力を示す説明図である。

【図34】動圧と静圧との比（動圧／静圧）に対するセンサ出力のシフト量を示す特性図である。

【符号の説明】

10A、10Aa～10Ai、10B…ガスセンサ

14…センサ素子 18…第1室

20…第2室 22…ガス導入口

26…第1の拡散律速部 28…第2の拡散律速部

30

30、32、34、36…スリット

44…主ポンプセル 64…測定用ポンプセル

72…補助ポンプセル 100、110、112…スリット

114、116…くさび形スリット

118a～118c、120…スリット

122…空間部 124…緩衝空間

126…第4の拡散律速部

128、130、132、134…スリット

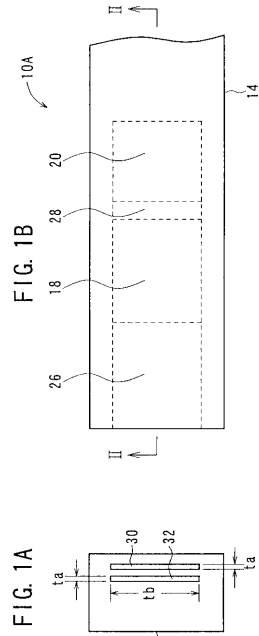
136、138…くさび形スリット 140…砂時計形のスリット

142、144、146a～146e、148、150…スリット

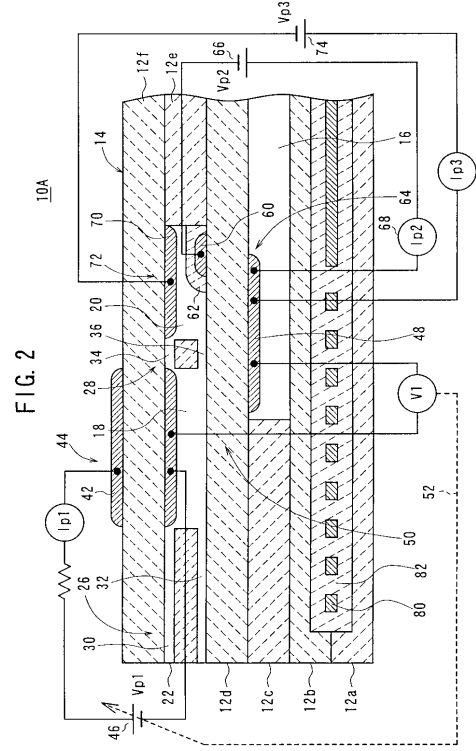
40

160…測定用酸素分圧検出セル

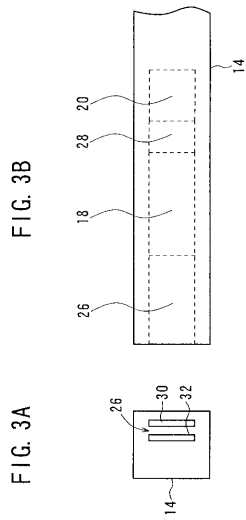
【図 1】



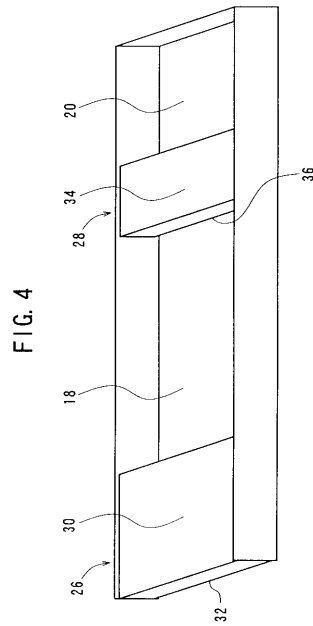
【図 2】



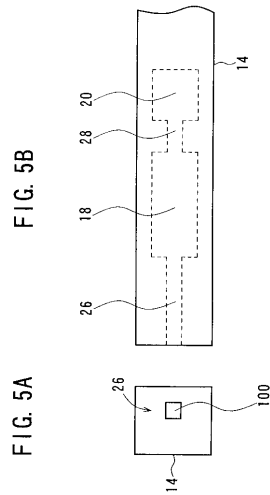
【図 3】



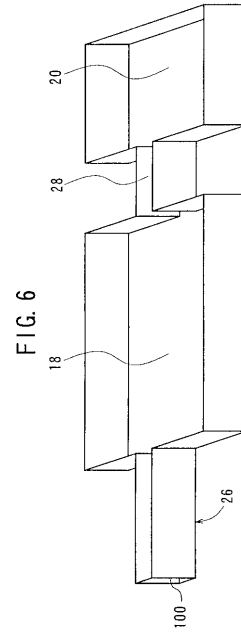
【図 4】



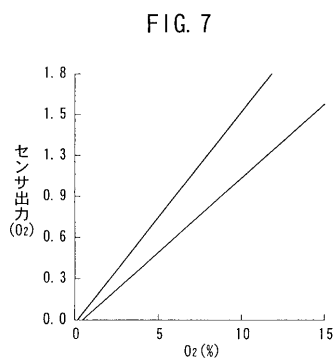
【図 5】



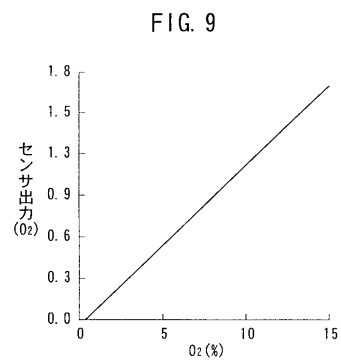
【図 6】



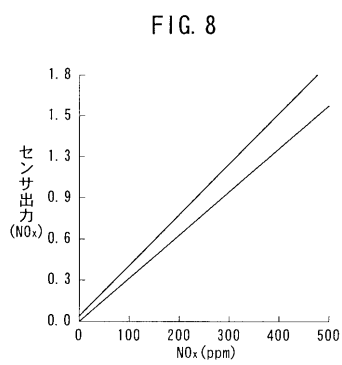
【図 7】



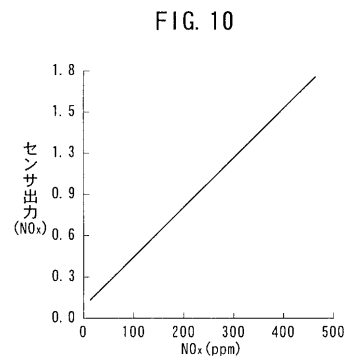
【図 9】



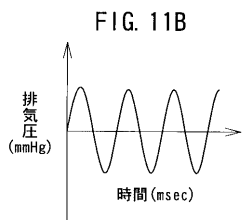
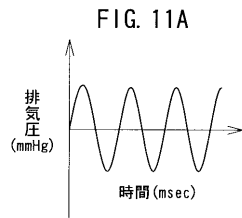
【図 8】



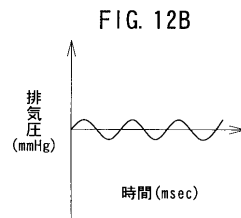
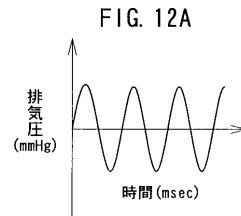
【図 10】



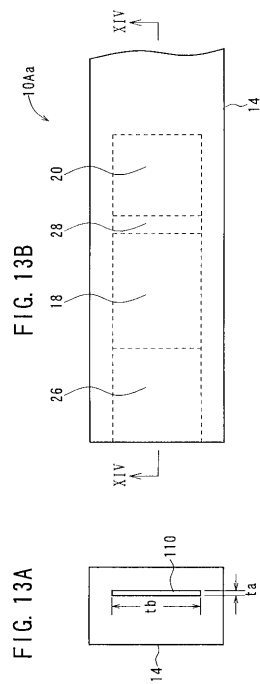
【図 1 1】



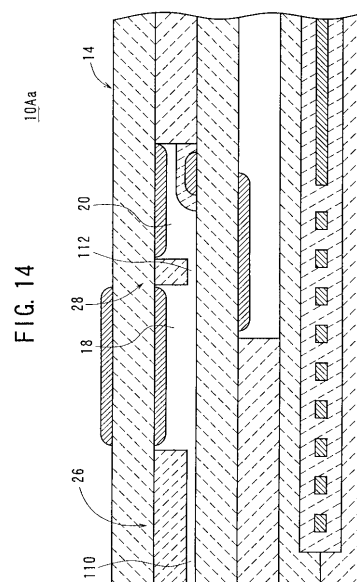
【図 1 2】



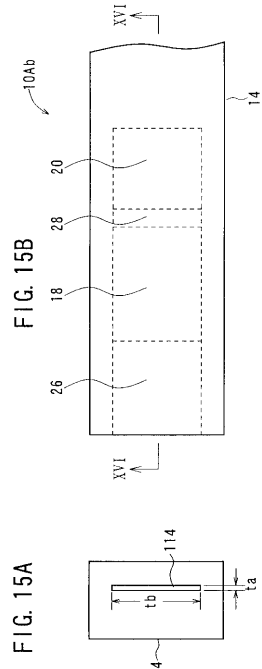
【図 1 3】



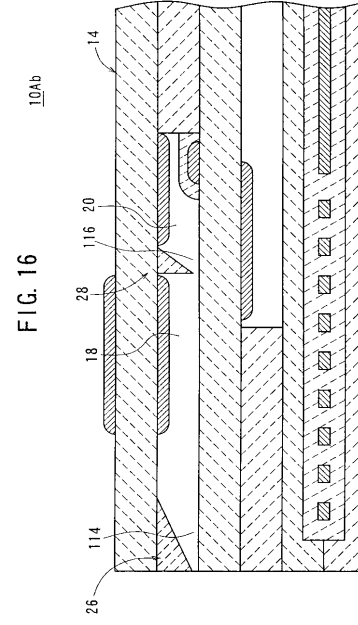
【図 1 4】



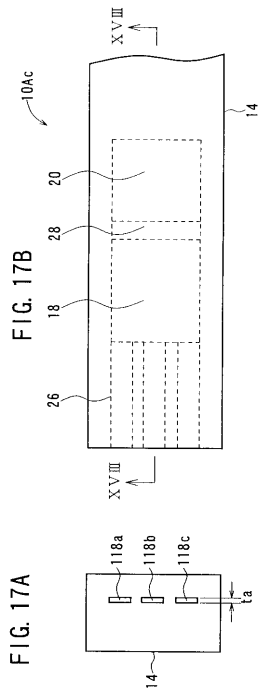
【図 15】



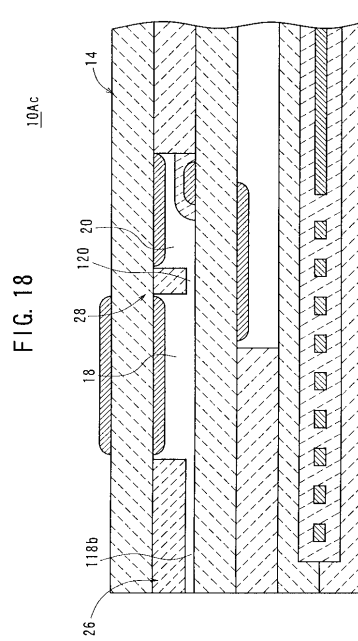
【図 16】



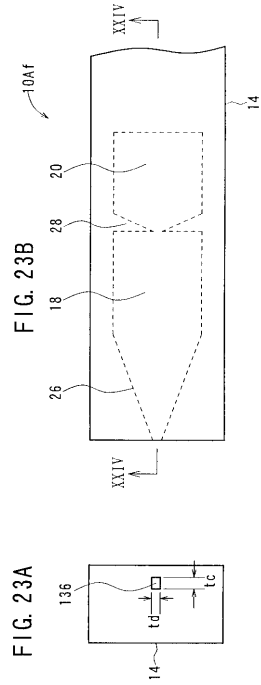
【図 17】



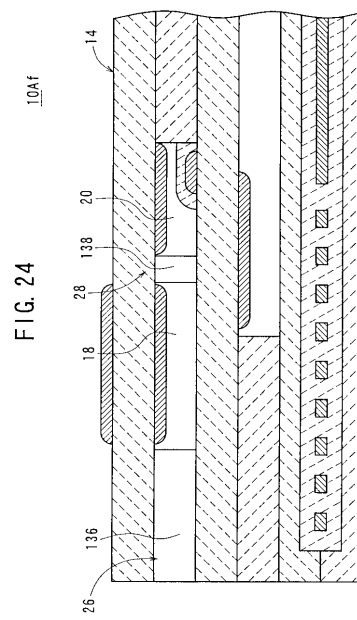
【図 18】



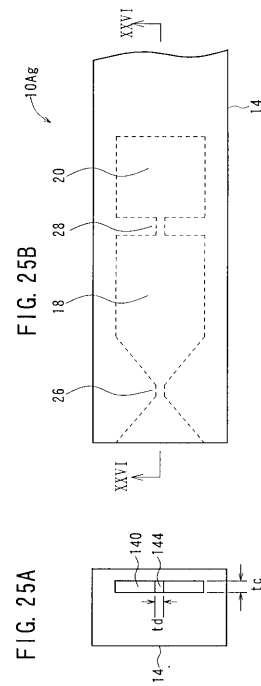
【 図 2 3 】



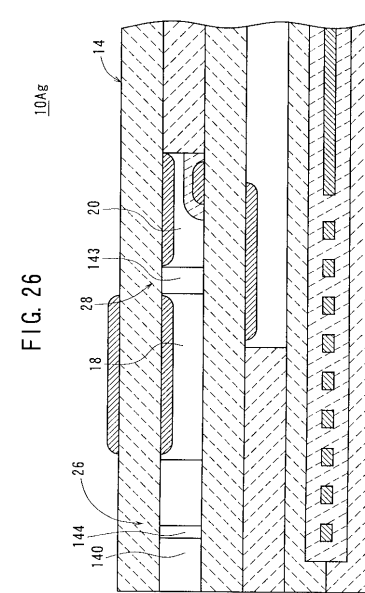
【 図 2 4 】



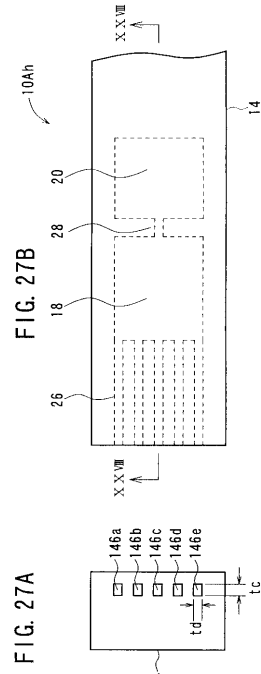
【 図 2 5 】



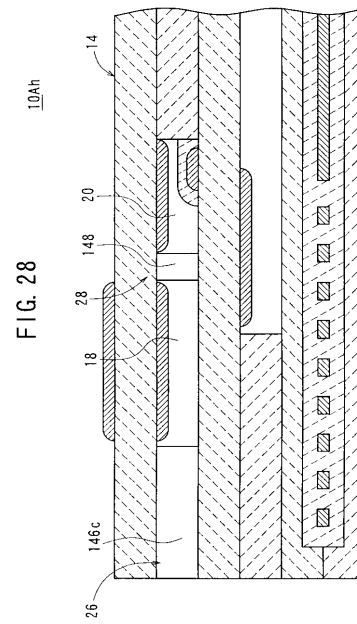
【 図 2 6 】



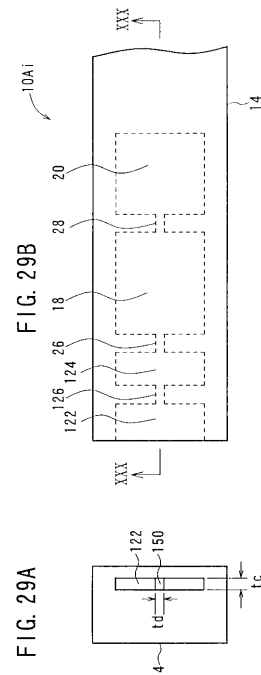
【図 27】



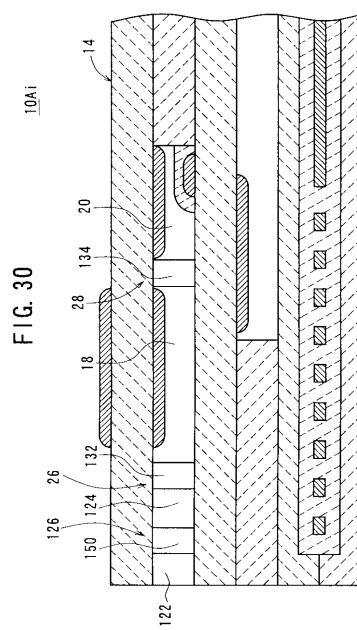
【図 28】



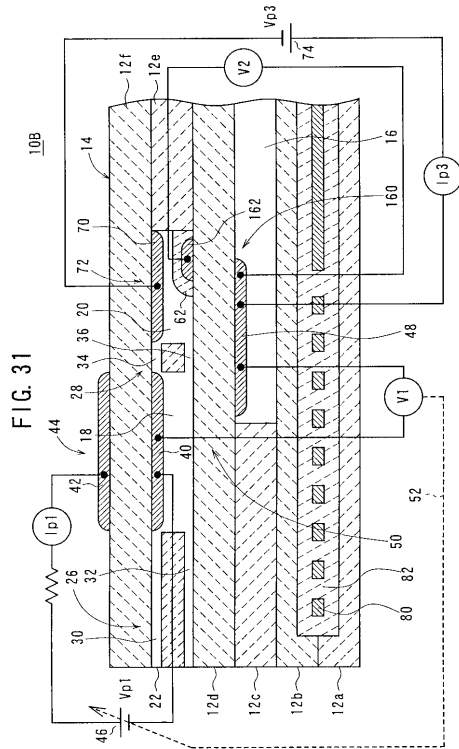
【図 29】



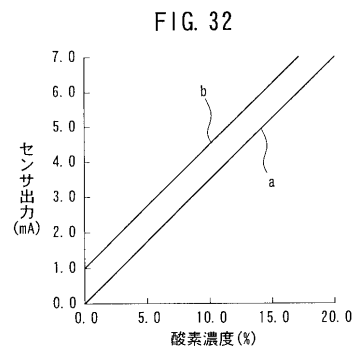
【図 30】



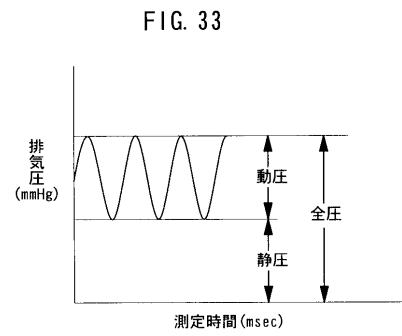
【図 3 1】



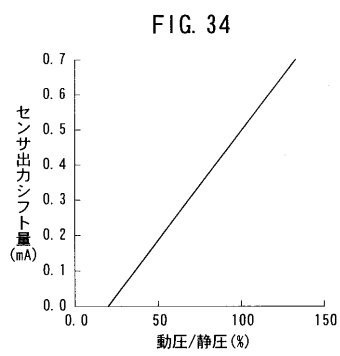
【図 3 2】



【図 3 3】



【図 3 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 10 - 038845 (JP, A)
特開平 10 - 019833 (JP, A)
特開平 10 - 104198 (JP, A)
特開平 10 - 142190 (JP, A)
特開昭 61 - 061051 (JP, A)
特開昭 61 - 147155 (JP, A)
特開平 10 - 073563 (JP, A)
特開平 08 - 029387 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N 27/416

G01N 27/419