

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4901825号
(P4901825)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl. F 1
GO 1 N 27/46 (2006.01) GO 1 N 27/46 3 1 1 G

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-211498 (P2008-211498)	(73) 特許権者	000004695
(22) 出願日	平成20年8月20日 (2008. 8. 20)		株式会社日本自動車部品総合研究所
(65) 公開番号	特開2010-48596 (P2010-48596A)		愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地
(43) 公開日	平成22年3月4日 (2010. 3. 4)	(73) 特許権者	000004260
審査請求日	平成22年11月2日 (2010. 11. 2)		株式会社デンソー
			愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
		(74) 代理人	100067596
			弁理士 伊藤 求馬
		(72) 発明者	中村 聡
			愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式
			会社日本自動車部品総合研究所内
		(72) 発明者	寺西 真哉
			愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式
			会社日本自動車部品総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニア検出素子及びこれを備えたアンモニアセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アンモニアを含有する被測定ガス中のアンモニア濃度を検出するアンモニア検出素子であって、

所定の拡散抵抗の下に上記被測定ガスが導入される内部空間と、プロトン伝導性の固体電解質材料からなる固体電解質層と、該固体電解質層に設けた複数の電極対と、上記固体電解質層を所定の温度に加熱するヒータ部とを具備し、

上記複数の電極対の上記内部空間に面した電極の一方にはアンモニア分解活性の高い電極を用いてアンモニア活性セルを構成し、他方にはアンモニア分解活性の低い電極を用いて参照セルを構成したことを特徴とするアンモニア検出素子。

【請求項 2】

上記内部空間内において、上記アンモニア活性セルと上記参照セルとを、上記被測定ガスの流れ方向に対して同等位置で略対称に配置せしめたことを特徴とする請求項 1 に記載のアンモニア検出素子。

【請求項 3】

上記アンモニア分解活性の高い電極は、主成分として Ni、又は、Ru、若しくは、8 属遷移金属のいずれかを含有する多孔質サーメット電極、又は、Pt を主成分とし、MnO₂、Co₃O₄、Cr₂O₃、Cu₂O、CuO、V₂O₅、NiO、Fe₂O₃ のいずれかから選択される 1 種又は複数種のアンモニア分解触媒を担持せしめた多孔質サーメット電極のいずれかから選択することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアンモニア検

出素子。

【請求項 4】

上記アンモニア分解活性の低い電極は、Au又はPtを主成分とする多孔質サーメット電極のいずれかから選択することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のアンモニア検出素子。

【請求項 5】

上記固体電解質材料は、 ZrO_2 又は CeO_2 のいずれかを主成分とし、CaO、SrO、BaO のいずれか 1 種又は複数種を含みペロブスカイト構造を有する ABO_3 型遷移金属酸化物からなることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のアンモニア検出素子。

10

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のアンモニア検出素子と、上記アンモニア活性セルと上記参照セルとに所定の直流電圧を印加する直流電源と、上記アンモニア活性セルに流れるイオン電流と上記参照セルに流れるイオン電流との電流差を検出する電流差検出回路とを具備することを特徴とするアンモニアセンサ。

【請求項 7】

上記アンモニアセンサは内燃機関の燃焼排気流路に装着され、上記内燃機関の運転状況を検出する機関運転状況検出手段と、該検出手段によって検出された機関の運転状況に応じて、上記電流差検出回路によって検出された電流差を補正する補正手段を具備する請求項 6 に記載のアンモニアセンサ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車用内燃機関の排気系等に使用され、被測定ガス中のアンモニア成分濃度の検知に適したアンモニア検出素子並びにこれを備えたアンモニアセンサに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、コモンレール式燃料噴射システム、過給器システム、酸化触媒DOC、ディーゼルパティキュレートフィルタDPF、選択触媒還元(SCR)システム、排気再循環(EGR)システム等を組み合わせて、ディーゼル機関やガソリンリーンバーン機関等の燃焼排気中に含まれる窒素酸化物 NO_x 、粒状物質PM、未燃炭化水素CH等の環境負荷物質の低減が図られている。

30

SCRシステムは、 NO_x がアンモニア NH_3 との化学反応によって無害の窒素 N_2 と水 H_2O とに還元されることを応用したものである。

一般に自動車等に搭載されるSCRシステムでは、 NH_3 の発生源として安全性の高い尿素水、固体尿素等が用いられており、これを高温の燃焼排気中に噴射して NH_3 を発生させ、 NO_x の還元を行っている。

アンモニアセンサは、SCRシステムを装備したディーゼル機関等の後処理排気に含まれるアンモニア成分の濃度を計測し、尿素のより正確な投入量を判断し、SCRシステムにおける還元反応の最適化を図り、過剰な NH_3 の大気中への排出防止に用いられている。したがって、このようなアンモニアセンサには高い検出精度と優れた応答性が必要とされている。

40

【0003】

特許文献 1 には、酸化窒素及びアンモニアを含む被測定ガスを分析する方法にして、かかる被測定ガスを NH_3 酸化触媒に接触させることにより、該被測定ガス中のアンモニアを酸化して酸化窒素を生成せしめ、そしてその生成した酸化窒素と該被測定ガス中に存在している酸化窒素の合計量を検出する第 1 の酸化窒素検出工程と、かかる被測定ガスを NH_3 脱硝触媒に接触させることにより、該被測定ガス中の酸化窒素とアンモニアを反応させて、そのうちの一方を実質的に除去した後、該被測定ガス中に残存する酸化窒素の量

50

、又は該被測定ガス中に残存するアンモニアを更に NH_3 酸化触媒にて酸化して生成せしめられる酸化窒素の量を検出する第2の酸化窒素検出工程と、上記の第1及び第2の酸化窒素検出工程において得られる二つの検出値より、被測定ガス中の酸化窒素量及び/又はアンモニア量を演算する工程とを、含むことを特徴とするガス分析方法が開示されている。

【0004】

また、特許文献2には、いわゆるネルンストの原理によってプロトン伝導性固体電解質からなるセラミック基体に設けた金、パラジウム、銀、テリウム等の触媒不活性材料からなる測定電極と白金等の触媒活性材料からなる参照電極との間に生じる起電力差を測定してガス混合物中に存在する水素又は水素含有ガス成分、即ち、アンモニア若しくは炭化水素の濃度を測定するガスセンサ素子が開示されている。

10

【特許文献1】特開平9-33512号公報

【特許文献2】特表2003-518619号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところが、特許文献1にあるような、従来のアンモニア測定方法では、センサ構成が極めて複雑で、センサ製造コストの増大を招く虞があるのに加え、直接 NH_3 濃度を測定するのではなく、複雑な反応を経て NH_3 濃度を検出するので応答性に劣る虞もある。

また、特許文献2にあるような、従来のプロトン伝導性固体電解質を用いたガスセンサでは、被測定ガス中に存在する NH_3 以外の水蒸気 H_2O や炭化水素 HC 等の水素含有成分と NH_3 とを区別して検出することができない虞がある。

20

【0006】

そこで、かかる実情に鑑み、本願発明は、簡易な構成によりアンモニア以外の水素含有ガスの影響を排除し、正確に被測定ガス中のアンモニア濃度を検出できるアンモニアセンサ素子並びにこれを備えたアンモニア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】

【0007】

請求項1の発明では、アンモニアを含有する被測定ガス中のアンモニア濃度を検出するアンモニア検出素子であって、所定の拡散抵抗の下に上記被測定ガスが導入される内部空間と、プロトン伝導性の固体電解質材料からなる固体電解質層と、該固体電解質層に設けた複数の電極対と、上記固体電解質層を所定の温度に加熱するヒータ部とを具備し、上記複数の電極対の上記内部空間に面した電極の一方にはアンモニア分解活性の高い電極を用いてアンモニア活性セルを構成し、他方にはアンモニア分解活性の低い電極を用いて参照セルを構成する。

30

【0008】

請求項1の発明によれば、アンモニア活性セル側では、被測定ガス中に含まれるアンモニアを含む水素含有ガス成分の電気分解によって発生するプロトン電流が検出され、参照セル側では、被測定ガス中に含まれるアンモニア以外の水素含有ガス成分の電気分解によって発生するプロトン電流が検出され、これらの電流差を検出することによって、アンモニア以外の水素含有ガスの影響を排除し、正確にアンモニアの濃度を検出することができる。また、本発明では、固体電解質層に形成された電極対の間の電位差を測定するのではないので、基準ガスとして大気や水素を導入する必要がなく、極めて簡素な構成とすることができる。

40

【0009】

請求項2の発明では上記内部空間内において、上記アンモニア活性セルと上記参照セルとを、上記被測定ガスの流れ方向に対して同等位置で略対称に配置せしめる。

【0010】

請求項2の発明によれば、被測定ガスに対して同位置に上記アンモニア活性セルと上記参照セルとが載置されているので、上記ヒータ部によって各セルが加熱された時にセル間

50

に温度差を生じることがなく、測定条件の違いによる検出誤差が排除され、極めて高精度に被測定ガス中のアンモニア濃度を検出できる。

【0011】

具体的には、請求項3の発明のように、上記アンモニア分解活性の高い電極は、主成分としてNi、又は、Ru、若しくは、8属遷移金属のいずれかを含有する多孔質サーメット電極、又は、Ptを主成分とし、MnO₂、Co₃O₄、Cr₂O₃、Cu₂O、CuO、V₂O₅、NiO、Fe₂O₃のいずれかから選択される1種又は複数種のアンモニア分解触媒を担持せしめた多孔質サーメット電極のいずれかから選択することができる。

【0012】

また、請求項4のように、上記アンモニア分解活性の低い電極は、Au又はPtを主成分とする多孔質サーメット電極のいずれかから選択することができる。

10

【0013】

さらに、請求項5の発明のように、上記固体電解質材料は、ZrO₂又はCeO₂のいずれかを主成分とし、CaO、SrO、BaOのいずれか1種又は複数種を含みペロブスカイト構造を有するABO₃型遷移金属酸化物からなるものを用いることができる。

【0014】

請求項6の発明では、請求項1ないし5のいずれか1項に記載のアンモニア検出素子と、上記アンモニア活性セルと上記参照セルとに所定の直流電圧を印加する直流電源と、上記アンモニア活性セルに流れるイオン電流と上記参照セルに流れるイオン電流との電流差を検出する電流差検出回路とによってアンモニアセンサを構成する。

20

【0015】

請求項6の発明によれば、被測定ガスに含まれる水素含有ガス成分の内、アンモニア濃度のみを正確に検出可能なアンモニアセンサが実現できる。

【0016】

請求項7の発明では、上記アンモニアセンサは内燃機関の燃焼排気流路に装着され、上記内燃機関の運転状況を検出する機関運転状況検出手段と、該検出手段によって検出された機関の運転状況に応じて、上記電流差検出回路によって検出された電流差を補正する補正手段を具備する。

【0017】

請求項7の発明によれば、上記機関運転状況検出手段によって検出された機関の運転状況に応じて上記電流差検出回路によって検出された電流差を補正し、より高い精度でアンモニア濃度の検出を行うことができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の第1の実施形態におけるアンモニア検出素子10及びこれを含むガスセンサについて図を参照して説明する。本実施形態におけるアンモニアセンサ素子10は、内燃機関の燃焼排気浄化システムの後処理排気流路に設けられ、被測定ガス中のアンモニア濃度を検出し、尿素SCRシステムにおける正確な尿素的噴射制御等に利用することができる。

【0019】

図1は、本発明の第1の実施形態におけるアンモニア検出素子10の先端部の概要を示し、本図(a)は、平面図、(b)は、A-Aに沿った断面模式図、(c)は、アンモニア検出素子10を含むアンモニアセンサ1の概要を示すB-Bに沿った断面模式図であり、図2は、本実施形態におけるアンモニア検出素子10の展開斜視図である。

40

【0020】

アンモニア検出素子10は、内部空間40、拡散抵抗層41、内部空間形成層51及び保護層52からなるセンサ基体50と、アンモニア活性電極21、参照電極31、コモン電極22を形成したプロトン導電体100と、プロトン排出路60を形成するスペーサ層61と、ヒータ基体71、発熱体80、絶縁層72からなるヒータ部70とを順次積層した構造である。

50

【0021】

プロトン導電体100は、 ZrO_2 又は CeO_2 のいずれかを主成分とし、 CaO 、 SrO 、 BaO のいずれかを含みペロブスカイト構造を有する ABO_3 型遷移金属酸化物からなるプロトン伝導性固体電解質材料によって形成することができる。プロトン伝導性固体電解質材料としては、例えば $SrZrO_3$ 等が好適であり、また、このような遷移金属酸化物に金属カチオンをドーピングしてプロトン欠陥濃度を高めたものを用いても良い。

本実施形態において、プロトン導電体100は、このようなプロトン伝導性固体電解質材料を用いて、シート状に形成されており、ドクターブレード法、プレス成形法等の公知のセラミック製造方法によって形成することができる。

本実施形態において、プロトン導電体100は、燃焼排気流路等の高温の環境下で使用され、温度変化がある被測定ガスを安定的に測定するため、高温タイプ又は中温タイプのものを用いるのが望ましい。

【0022】

プロトン導電体100の一方の面には、アンモニア活性電極21と参照電極31とが並んで形成され、他方の面には、アンモニア活性電極21及び参照電極31と対を成すコモン電極22が形成され、それぞれの電極対とプロトン導電体100とによって、アンモニア活性セル20、参照セル30を構成している。

【0023】

アンモニア活性電極21には、被測定ガス中のアンモニアの分解を活性化するために、アンモニアの分解活性の高い電極を用いると良い。

具体的には、主成分として Ni 、又は、 Ru 、若しくは、8属遷移金属のいずれかを含む多孔質サーメット電極、又は、 Pt を主成分とし、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO 、 V_2O_5 、 NiO 、 Fe_2O_3 のいずれかから選択される1種又は複数種のアンモニア分解触媒を担持せしめた多孔質サーメット電極が用いられる。

アンモニア活性電極21は、リード部210、スルーホール電極212、検出電極端子部211を介して外部に設けられた後述の電流差検出回路90に接続される。

【0024】

参照電極31には、被測定ガス中のアンモニアを分解しないために、アンモニアの分解活性の低い電極を用いると良い。具体的には、 Au 又は Pt を主成分とする多孔質サーメット電極のいずれかから選択することができる。

参照電極31は、リード部310、スルーホール電極312、参照電極端子部311を介して外部に設けられた電流差検出回路90に接続される。

【0025】

アンモニア活性電極21及び参照電極31に対向するコモン電極22には、 Pt 多孔質サーメット電極が好適に用いられる。

コモン電極22は、リード部220、スルーホール電極212、コモン電極端子部211を介して外部に設けられた電流差検出回路90に接続される。

【0026】

なお、アンモニア活性電極21、参照電極31、コモン電極22は、公知のスクリーン印刷、蒸着、メッキ等の方法によって形成することができる。

【0027】

内部空間形成層51及び保護層52は、アルミナ等の絶縁性セラミック材料が好適に用いられる。内部空間形成層51は、シート状に形成され、その一部が略コ字形に切欠かれ、シート状に形成された保護層52、プロトン導電体100、アルミナ多孔質体からなる拡散抵抗層41とが積層され、内部空間40が区画されている。

内部空間40は拡散抵抗層41を介して外部と連通しており、所定の拡散抵抗の下で被測定ガスが導入される。本実施形態においては、拡散抵抗層41は、プロトン導電体100の一方の端縁に沿う位置に形成され、センサとして用いる場合には、各セル20、30の下方位置から被測定ガスが導入されることとなる。このような構成とすることによって被測定ガス流路内における被測定ガスの流れ方向に対して直交する軸方向から被測定ガス

10

20

30

40

50

が導入されるので、被測定ガスの流速の変化による影響を排除することができる。内部空間40には、アンモニア活性電極21及び参照電極31が面している。

【0028】

スペーサ層61は、アルミナ等の絶縁セラミックを用いてシート状に形成され、その一部が略コ字型に切欠かれ、プロトン排出路60が形成されている。

プロトン排出路60には、コモン電極22が面している。

【0029】

アルミナ等の絶縁セラミックを用いてシート状に形成されたヒータ基体71と絶縁層72との間には、通電により発熱する発熱体80と発熱体80と外部とを接続するリード部810、820が形成され、スルーホール電極812、822、ヒータ端子811、821を介して、外部の電子制御装置ECUに接続される。ヒータ部70は、温度変化の生じる被測定ガス流路においてプロトン導電体100を一定の温度に保ち、アンモニア活性セル20及び参照セル30を所定の動作温度に保ち、安定した出力を維持することができる。

【0030】

アンモニア活性セル20と参照セル30とは、それぞれ直流電源92、94及び電流検知装置91、93が接続されており、電流検知装置91、93の電流差を検出する電流差検出回路90が設置され、アンモニアセンサ1を構成している。

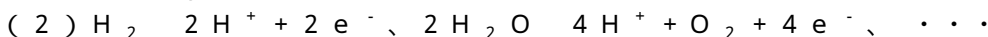
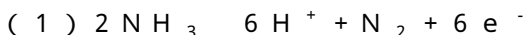
アンモニア検出素子10は、ヒータ部70により、所定の作動温度まで加熱される。被測定ガスは、拡散抵抗層41を通過して、内部空間40へ導入される。導入される被測定ガスのガス量は、拡散抵抗層41の拡散抵抗により決定される。

【0031】

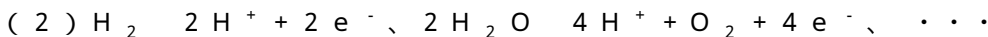
図3に、本発明の第1の実施形態におけるアンモニア検出素子10の作動原理を模式的に示す。

アンモニア活性セル20及び参照セル30の内部空間40に面した側のアンモニア活性電極21及び参照電極31が正極となるように直流電源92、93から所定の直流電圧が印加されると、アンモニア活性電極21上では被測定ガス中のアンモニア及びその他の水素原子含有ガス成分が電気分解され、参照電極31上では、被測定ガス中のアンモニアを除く水素原子含有ガス成分が電気分解される。この時にアンモニア活性セル20に流れるアンモニア由来電流 I_{NH} と参照セル30に流れる非アンモニア由来電流 I_{REF} との電流差 $I (= I_{NH} - I_{REF})$ を電流差検出回路90によって計測し、得られた電流差 I を元にアンモニア濃度を検出することができる。この時の各電極上の反応を以下に示す。

(A) アンモニア活性電極21上における反応



(B) 参照電極31上における反応



ここで、(2)の反応は、被測定ガス中に存在する水素含有物質の種類によって色々な反応が起こり得るがアンモニア活性電極21上と参照電極31上とで同一の反応が起こる。したがって、被測定ガス中のアンモニア以外の水素含有成分が如何なるものであろうと、アンモニア活性セル20で発生する電流と参照セル30で発生する電流との電流差を測定することによって、アンモニア以外の水素含有成分の影響を排除できる。

また、参照電極31上でも(1)に示したアンモニアの分解が僅かながら起こる場合があり、この場合にはアンモニア濃度が見かけ上少なくなるが、電極の種類や温度に応じて各電流値等を用いて補正することができる。

なお、エンジン条件(排ガス成分)等により誤差が出ると予想され、補正(計算、マップ)により精度が向上する。

加えて、アンモニア活性電極21上及び参照電極31上で被測定ガスとの反応により発生したプロトンはプロトン電導体100内をコモン電極22側に移動し、さらに、コモン電極22上では、プロトン排出路60内に外部から導入された酸素とプロトンとの反応に

10

20

30

40

50

より H_2O が形成され、プロトン排出路60から外部に排出される。

【0032】

本発明では、アンモニア活性セル20と参照セル30のアンモニア分解の活性差を用いるため、アンモニア以外の水素原子含有ガス成分の影響を防ぐことができ、限界電流方式の検出が可能となることから、アンモニア検出範囲の拡大及び検出精度の向上を図ることができる。

【0033】

従来、 NO_x センサでは精度悪化要因となるO原子を含むガス(O_2)を、酸素ポンプセルを設ける等して予め除去している。これに対し、アンモニアセンサの精度悪化要因ガスは H_2 であり、これを予め除去、即ち、アンモニアを分解することなく H_2 のみを分解することは極めて困難であり、従来の NO_x センサと同様に精度悪化要因ガスを予め除去する方法での精度向上を図ることは極めて困難である。

また、従来のHCセンサは被測定ガス中のアンモニアの存在を考慮しておらず、Hイオン電流の測定を行っているので、アンモニアを分離できず、アンモニアセンサとしては利用できない。

本発明のアンモニアセンサは、アンモニアを分解するアンモニア活性セルの電流値からアンモニアを分解しない参照セルの電流値を差し引いているので、精度悪化要因であるHCや H_2 等の水素含有成分の影響を排除して、正確にアンモニア濃度のみを測定可能となっている。

【0034】

図4に、本発明のアンモニアセンサ素子10を用いて、アンモニア濃度の異なる被測定ガスに対してセル電圧を変化させた時のアンモニア活性セル20と参照セル30とに流れるセル電流の変化を測定したV-I特性を示す。

図4において、セル電圧を0.8Vとした場合の各アンモニア濃度(%)に対するアンモニア活性セル20で発生するアンモニア由来電流 I_{NH} (mA)と参照セル30で発生する非アンモニア由来電流 I_{REF} (mA)との電流差 I (mA)を図5に示す。

図5に示すようにアンモニア濃度(%)と電流差 I (mA)とは、一意の関係にあり、電流差 I によってアンモニア濃度を算出できる。本図に示すように、本発明によれば、広範囲のアンモニア濃度に対して極めて精度良く検出することができることが判明した。

【0035】

図6に、本発明の第2の実施形態におけるガスセンサ素子10aの概要を示す。本図(a)は、平面図、(b)は、A-Aに沿った断面模式図、(c)は、アンモニア検出素子10aを含むアンモニアセンサ1aの概要を示すB-Bに沿った断面模式図である。本実施形態において、基本となる構成は上記実施形態と同一であり、拡散抵抗層41aをアンモニア活性電極21及び参照電極31に対向する位置に形成した点が相異なる。このような構成によっても上記実施形態と同様に、アンモニア以外の水素含有ガス成分の影響を排除して、正確に被測定ガス中のアンモニア濃度を検出できる。

【0036】

図7に、本発明の第3の実施形態におけるガスセンサ素子10bの概要を示す。本図(a)は、平面図、(b)は、A-Aに沿った断面模式図、(c)は、アンモニア検出素子10bを含むアンモニアセンサ1bの概要を示すB-Bに沿った断面模式図である。本実施形態において、基本となる構成は上記実施形態と同一であり、上記実施形態においては、多孔質アルミナの気孔率の調整によって拡散抵抗を調整したが、本実施形態のように拡散抵抗を保護層52に穿設した細孔41bによって形成し、細孔径の調整によって拡散抵抗を調整した点が相異なる。このような構成によっても上記実施形態と同様に、アンモニア以外の水素含有ガス成分の影響を排除して、正確に被測定ガス中のアンモニア濃度を検出できる。

【0037】

図8に、本発明の第4の実施形態におけるガスセンサ素子10cの概要を示す。本図(

10

20

30

40

50

a) は、平面図、(b) は、A - A に沿った断面模式図、(c) は、アンモニア検出素子 10c を含むアンモニアセンサ 1c の概要を示す B - B に沿った断面模式図である。本実施形態において、基本となる構成は上記実施形態と同一であり、本実施形態においては、プロトン排出路 60c を排気流路側に連通せしめた構成としている。このような構成によっても上記実施形態と同様に、アンモニア以外の水素含有ガス成分の影響を排除して、正確に被測定ガス中のアンモニア濃度を検出できる。

また、プロトン排出路 60c を排気流路側に連通させると、コモン電極 22 側にアンモニア等の水素含有ガスが触れるので、水素濃度勾配によってコモン電極 22 とアンモニア活性電極 21 及び参照電極 31 との間に起電力が発生し、検出電流が不安定となる虞もあるので、プロトン排出路 60c を廃した構成としても良い。この場合、コモン電極 22 側に発生した水素は、プロトン電導体 100 内又は、プロトン電導体 100 とヒータ部 70 との界面を移動し、外部に排出されることとなる。

【0038】

図 9 に、本発明のアンモニア検出素子を含むアンモニアセンサ 1 の概要を示す。本図 (a) は、アンモニアセンサ 1 の縦断面図、(b) は、電流差検出回路 90 を含む電子制御装置 ECU とアンモニアセンサ 1 との接続を示すブロック図である。

アンモニア検出素子 10 は、インシュレータ等を介して略筒状のハウジングに組み付けられ、ハウジングを被測定ガス流路壁に固定することによって、被測定ガス中に配設される。アンモニア検出素子 10 の被測定ガスに晒される部分はハウジングに加締め固定されたカバー体によって覆われ、水滴等の付着による破損を防止している。

検出電極端子 211 は、接続端子 213 等を介して信号線 214 が接続され、外部の電流差検出回路 90 に接続されている。

参照電極端子 311 は、接続端子 313 等を介して信号線 314 が接続され、外部の電流差検出回路 90 に接続されている。

コモン電極端子 221 は、接続端子 223 等を介して信号線 224 が接続され、外部の電流差検出回路 90 に接続されている。

ヒータ電極端子 811、821 は、図略の接続端子 813、823 等を介して通電線 814、824 が接続され、ECU 内のヒータ制御回路に接続されている。電流差検出回路 90 は、アンモニア活性セル 20 で発生した電流 I_{NH} と参照セル 30 で発生した電流 I_{REF} とからコンパレータ等により電流差 I を検出し、図略のエンジン ECU に出力することができる。

なお、本図に示した電流差検出回路 90 は、概念図であり、具体的な回路構成を限定するものではない。したがって、具体的な電流検出回路においては、電流測定用抵抗、電流差検出用コンパレータ、電流増幅回路、整流素子、電源電圧調整回路、フィルタ等適宜変更し得るものである。

【0039】

図 10 に、本発明のアンモニアセンサ 1 に用いられる補正回路の概要をブロック図で示す。機関の運転状況によって排出される燃焼排気中のガス成分が変化するので、例えば、エンジン回転数 NE を測定する回転計、空燃比 A/F を計測するセンサ、燃焼排気中の NO_x の量を検出する NO_x センサなどの機関の運転状況を把握する機関運転状況検出手段を設け、これらの検出結果をアンモニアセンサ 1 を制御するアンモニアセンサ制御用 ECU の補正マップ又は演算回路に反映させ、アンモニアセンサから出力を補正して機関制御用の ECU に送信することもできる。このような構成とすることによって機関の運転状況により生じる誤差を排除し、より高い精度で被測定ガス中のアンモニア濃度を検出できる。

【0040】

図 11 に本発明のアンモニアセンサ 1 の使用例として、ディーゼル機関の排気処理システムの概要を示す。

ディーゼルエンジン E/G は高圧ポンプ PMP_{FL} によって高圧に昇圧され、コモンレール R 内に蓄圧された高圧燃料がインジェクタ INJ によって燃焼室内に直接噴射される

10

20

30

40

50

直設噴射式ディーゼルエンジンである。

ディーゼルエンジンE/Gの排気マニホールドM H_{E X}には、タービンT R Bが設けられ、タービンT R Bに連動して過給器T R B_{C G R}が回転し、過給器T R B_{C G R}によって圧縮され、インタクーラC L R_{T R B}を介して冷却された圧縮空気が吸気マニホールドM H_{I N}に送られる。排気マニホールドM H_{E X}から排出される燃焼排気の一部はE G RバルブV_{E G R}を介して吸気マニホールドM H_{I N}に還流し、燃焼効率を向上させている。

排気マニホールドM H_{E X}から排出された燃焼排気は、酸加触媒D O Cを通過することにより未燃焼の炭化水素H C、一酸化炭素C O及び一酸化窒素N Oが酸加され、ディーゼルパーティキュレートフィルタD P Fを通過することにより粒状物質P Mが除去され、さらに、選択触媒還元S C Rを通過することによってN O_xが無害のN₂とH₂Oとに還元され排出される。

10

S C Rの入口側では、尿素ポンプP M P U Rで汲み上げられた尿素タンクT N K_{U R}内の尿素水を尿素噴射ノズルI_{U R}によって噴射し、S C R内でN O_xの還元を行っている。S C Rの出口側には、本発明のアンモニアセンサ1が配設され、S C Rを通過した後処理排気中に含まれるアンモニア成分の濃度が監視され、アンモニアセンサ1の検出結果に基づいてS C Rの最適化を図るべく、尿素噴射ノズルI_{U R}の駆動制御がなされる。

本発明のアンモニアセンサ1は、排気中に含まれるアンモニア濃度を正確に測定することができるので、S C Rを極めて良好な状態に維持できる。

【0041】

本発明は上記実施形態に限定するものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

20

例えば、上記実施形態においては、自動車エンジン等の内燃機関に搭載されるアンモニアセンサを例に説明したが、本発明のアンモニアセンサは、車載用に限定されるものではなく、火力発電所等の大規模プラントにおけるアンモニア検出用途にも利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の第1の実施形態におけるアンモニア検出素子の概要を示す模式図であり、(a)は、平面図、(b)は、本図中A-Aに沿った断面図、(c)は、本図中B-Bに沿った断面及び測定原理を示す構成図。

【図2】本発明の第1の実施形態におけるアンモニア検出素子の展開斜視図。

30

【図3】本発明のアンモニア検出素子の作動原理を表す模式図。

【図4】本発明の第1の実施形態におけるガスセンサ素子に含まれる参照セルとアンモニア活性セルとのアンモニア濃度に対する出力応答を示す特性図。

【図5】本発明の第1の実施形態におけるアンモニア検出素子のアンモニア濃度に対する出力応答を示す特性図。

【図6】本発明の第2の実施形態におけるアンモニア検出素子の概要を示す模式図であり、(a)は、平面図、(b)は、本図中A-Aに沿った断面図、(c)は、本図中B-Bに沿った断面及び測定原理を示す構成図。

【図7】本発明の第3の実施形態におけるアンモニア検出素子の概要を示す模式図であり、(a)は、平面図、(b)は、本図中A-Aに沿った断面図、(c)は、本図中B-B

40

に沿った断面及び測定原理を示す構成図。

【図8】本発明の第4の実施形態におけるアンモニア検出素子の概要を示す模式図であり、(a)は、平面図、(b)は、本図中A-Aに沿った断面図、(c)は、本図中B-B

に沿った断面及び測定原理を示す構成図。

【図9】本発明のアンモニアセンサの概要を示し、(a)は縦断面図、(b)は、電流差測定回路との接続状態を示すブロック図。

【図10】本発明のアンモニアセンサに用いられる補正手段の概要を示すブロック図。

【図11】本発明のガスセンサを用いた排ガス浄化システムの例を示す構成図。

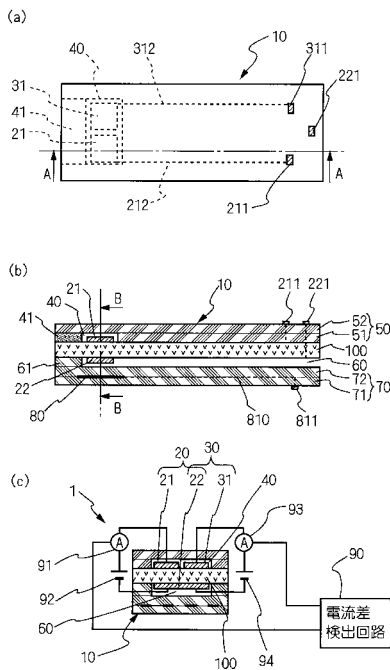
【符号の説明】

【0043】

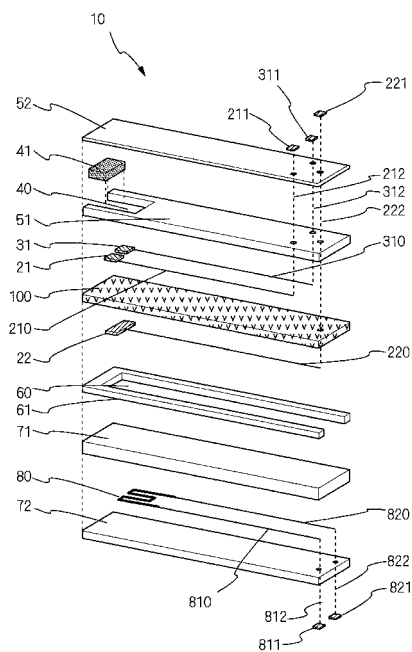
50

- 1 アンモニアセンサ
- 10 アンモニア検出素子
- 100 固体電解質体
- 20 アンモニア活性セル
- 21 アンモニア活性触媒電極
- 22 共通電極
- 30 参照セル
- 31 アンモニア不活性触媒電極
- 40 被測定ガス室
- 41 拡散抵抗層
- 50 保護層
- 60 プロトン排出路
- 70 ヒータ部
- 80 発熱体
- 90 電流差検出回路
- 91 アンモニア活性セル側限界電流検出手段
- 92、94 直流電源
- 93 参照セル側限界電流検出手段

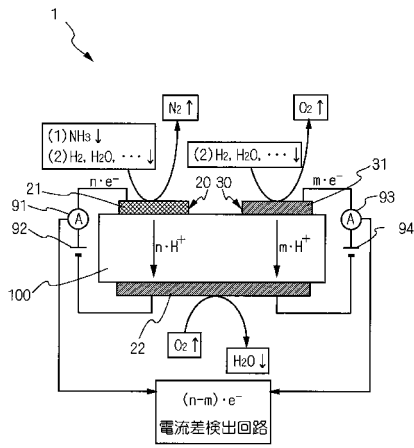
【図1】



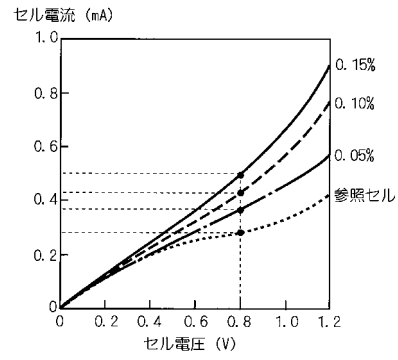
【図2】



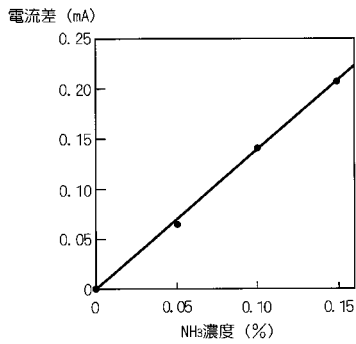
【 図 3 】



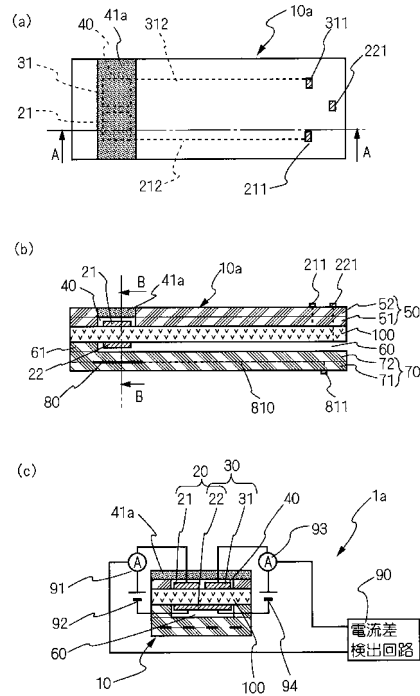
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 水谷 圭吾
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内
- (72)発明者 中藤 充伸
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

審査官 土岐 和雅

- (56)参考文献 特開2004-053579(JP,A)
特開平11-094794(JP,A)
特開2005-121666(JP,A)
国際公開第2007/146369(WO,A1)
特開平08-247995(JP,A)
特表2003-518619(JP,A)
特開平09-127055(JP,A)
特開平11-295267(JP,A)
特開2001-215214(JP,A)
特開2004-251627(JP,A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N27/26~27/49
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)