

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4981187号
(P4981187)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 27/46 (2006.01) GO 1 N 27/46 3 3 1
GO 1 N 27/41 (2006.01) GO 1 N 27/46 3 2 5 Z

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-232634 (P2011-232634)	(73) 特許権者	000004547
(22) 出願日	平成23年10月24日(2011.10.24)		日本特殊陶業株式会社
(62) 分割の表示	特願2009-13886 (P2009-13886) の分割		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
原出願日	平成21年1月26日(2009.1.26)	(74) 代理人	100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
(65) 公開番号	特開2012-18189 (P2012-18189A)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
(43) 公開日	平成24年1月26日(2012.1.26)	(74) 代理人	100116090 弁理士 栗原 和彦
審査請求日	平成23年11月15日(2011.11.15)	(72) 発明者	加藤 健次 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-13227 (P2008-13227)	(72) 発明者	佐々木 寿 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(32) 優先日	平成20年1月24日(2008.1.24)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 NO_x センサの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1測定室に導入される被測定ガス中の酸素の汲み出し又は汲み入れを行い、前記第1測定室内の酸素濃度を調整する第1ポンピングセルと、

前記第1測定室からNO_x測定室に流入する酸素濃度が調整された被測定ガス中のNO_x濃度に応じたポンプ電流が流れる第2ポンピングセルとを備えたNO_xセンサ素子を有するNO_xセンサの製造方法であって、

前記第2ポンピングセルは、前記NO_x測定室に曝され固体電解質表面に形成された第1電極と、前記NO_x測定室の外部に配置され前記固体電解質表面に形成された第2電極とを備え、

前記NO_xセンサ素子を予め設定した温度領域に加熱しつつ、水分を略一定状態にした理論空燃比(= 1) に対して酸素の割合が少ないリッチ雰囲気中で、前記第1電極と前記第2電極との間に通電を行うエージング工程を有するNO_xセンサの製造方法。

【請求項2】

前記エージング工程において、前記第1電極と前記第2電極との間の電圧を0Vを超え1.8V以下とし、前記第2ポンピングセルの温度を550~700とし、前記リッチ雰囲気中の水分を0体積%を超え5体積%以下とする請求項1記載のNO_xセンサの製造方法。

【請求項3】

前記NO_xセンサ素子は、前記第1ポンピングセル及び前記第2ポンピングセルを加熱

するためのヒータを備えており、

前記エージング工程では、前記ヒータを発熱させることで前記 NO_x センサ素子を予め設定した温度領域に加熱する請求項1又は2記載の NO_x センサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば燃焼器や内燃機関等の燃焼ガスや排気ガスに含まれる NO_x の濃度を検出するガスセンサ素子を有する NO_x センサの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の排気ガス規制の強化に伴い、排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)量の低減が要求されており、 NO_x 濃度を直接測定できる NO_x センサが開発されている。

NO_x センサは、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質の表面に一对の電極を形成してなる第1及び第2ポンピングセルを備えた NO_x センサ素子を有し、 NO_x を含む被測定ガス空間に連通する第1測定室内の酸素を第1ポンピングセルによって汲み出し又は汲み入れ、その際、第1測定室内の酸素濃度を酸素濃度検出セルによって測定し、第1測定室内が所定の酸素濃度になるよう第1ポンピングセルを制御する。さらに、酸素濃度が制御(調整)された被測定ガスを第1測定室から NO_x 測定室へ流入させ、第2ポンピングセルに一定電圧を印加することによって NO_x 測定室中の被測定ガスに含まれる NO_x を N_2 と O_2 に分解し、この際、第2ポンピングセルの一对の電極間に流れる第2ポンプ電流を測定することにより被測定ガス中の NO_x 濃度が検出される。

【0003】

このような NO_x センサにおいて、電極を固体電解質体に設けただけでは NO_x センサ素子(検出素子)の電極が十分に活性せず、十分なセンサ特性が得られない。そのため、所定の雰囲気中に NO_x センサ素子を配置して高温に曝し、素子の電極間に交番電圧を印加してエージング処理を施すことが提案されている(例えば特許文献1参照)。

又、エージング処理によって初期活性が向上し過ぎた場合、センサの特性に初期変動が発生することから、さらにリーン雰囲気でエージングを施してセンサの初期変動を防止する技術が提案されている(例えば特許文献2参照)。

【0004】

【特許文献1】特開平5-18938号公報

【特許文献2】特開2004-294079号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、上記 NO_x センサにおいて被測定ガス中の水分が急変した時に、 NO_x 濃度の出力値(第2ポンプ電流)が変動して過渡ピークが生じ、このピークを NO_x 濃度として誤って検知するという問題がある。特に、自動車エンジンがアイドリング時から走行状態へ変化する際、排気ガス中の水分が急激に増加するので、 NO_x 濃度の検知精度が低下するおそれがある。

従って本発明は、被測定ガス中の水分が急変した場合にも、 NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制することができる NO_x センサの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

NO_x センサとしては、第1測定室に導入される被測定ガス中の酸素の汲み出し又は汲み入れを行い、前記第1測定室の酸素濃度を調整する第1ポンピングセルと、前記第1測定室 NO_x 測定室に流入する酸素濃度が調整された被測定ガス中の NO_x 濃度に応じたポンプ電流が流れる第2ポンピングセルとを備えた NO_x センサ素子を有し、前記被測定ガス中の水分を2体積%から8体積%に変化させた時、前記ポンプ電流に基づく NO_x 濃度換算値の変動が5秒以内に ± 5 ppm内に収束すると共に、前記 NO_x 濃度換算値の過渡

10

20

30

40

50

ピーク値が20ppm以下であることが好ましい。

このような構成とすると、被測定ガス中の水分が変化した場合にも、NO_x濃度に応じたポンプ電流が変動することに起因して生じる過渡ピーク値が低く、NO_x濃度換算値の変動が素早く変動前の値に近付いて収束するため、NO_x濃度の検出精度の低下を抑制することができる。なお、「被測定ガス中の水分を2体積%から8体積%に変化させた時」とは、水分以外の各ガス成分の量を一定にした状態で、水分の量(割合)を2体積%から8体積%に瞬時的に変化(急変)させた時を指す。

【0007】

前記被測定ガス中の水分を2体積%から8体積%に変化(急変)させた時、前記ポンプ電流に基づくNO_x濃度換算値の変動が3秒以内に±10ppm内に収束することが好ましい。

10

このような構成とすると、被測定ガス中の水分が変化した場合に、NO_x濃度換算値の変動がさらに急速に収束するため、NO_x濃度の検出精度の低下をより一層抑制することができる。

【0008】

前記第2ポンピングセルは、前記NO_x測定室に曝され固体電解質表面に形成された第1電極と、前記NO_x測定室の外部に配置され前記固体電解質表面に形成された第2電極とを備え、リッチ雰囲気下で前記第1電極と前記第2電極との間に通電することにより前記第1電極がエージング処理されていることが好ましい。

このような構成とすると、被測定ガス中の水分が変化した場合に、NO_x濃度の検出精度の低下を抑制するNO_xセンサを容易に得ることができる。

20

【0009】

本発明のNO_xセンサの製造方法は、第1測定室に導入される被測定ガス中の酸素の汲み出し又は汲み入れを行い、前記第1測定室内の酸素濃度を調整する第1ポンピングセルと、前記第1測定室からNO_x測定室に流入する酸素濃度が調整された被測定ガス中のNO_x濃度に応じたポンプ電流が流れる第2ポンピングセルとを備えたNO_xセンサ素子を有するNO_xセンサの製造方法であって、前記第2ポンピングセルは、前記NO_x測定室に曝され固体電解質表面に形成された第1電極と、前記NO_x測定室の外部に配置され前記固体電解質表面に形成された第2電極とを備え、前記NO_xセンサ素子を予め設定した温度領域に加熱しつつ、水分を略一定状態にした理論空燃比(= 1)に対して酸素の割合が少ないリッチ雰囲気下で、前記第1電極と前記第2電極との間に通電を行うエージング工程を有する。

30

【0010】

本発明のNO_xセンサの製造方法においては、前記エージング工程において前記第1電極と前記第2電極との間の電圧を0Vを超え1.8V以下とし、前記第2ポンピングセルの温度を550~700とし、前記リッチ雰囲気中の水分を0体積%を超え5体積%以下とすることが好ましい。NO_x濃度の検出精度の低下を抑制するNO_xセンサを効率良く得ることができるからである。

また、本発明のNO_xセンサの製造方法においては、センサの通常使用時に第1ポンピングセル及び第2ポンピングセルを活性化温度以上に加熱するために使用されるヒータを用いて、前記エージング工程において、NO_xセンサ素子を予め設定した温度領域に加熱することが好ましい。エージング工程にてNO_xセンサ素子に備えられるヒータを用いて当該NO_xセンサ素子を加熱するようにすることで、安定してNO_xセンサ素子を加熱することができ、NO_x濃度の検出精度の低下を抑制するNO_xセンサをより効率良く得ることができる。

40

【発明の効果】

【0011】

この発明によれば、被測定ガス中の水分が変化(急変)した場合にも、NO_x濃度の検出精度の低下を抑制することができるNO_xセンサを提供することができ、またこのよう

50

なNO_xセンサを効率よく得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0013】

図1は、本発明の第1の実施形態に係るNO_xセンサ200の長手方向に沿う断面図を示す。NO_xセンサ200は、排気管に固定されるためのねじ部139が外表面に形成された筒状の主体金具138と、軸線方向（NO_xセンサ200の長手方向：図中上下方向）に延びる板状形状をなすNO_xセンサ素子100と、NO_xセンサ素子100の径方向周囲を取り囲むように配置される筒状のセラミックスリーブ106と、軸線方向に貫通するコンタクト挿通孔168の内壁面がNO_xセンサ素子の後端部の周囲を取り囲む状態で配置される絶縁コンタクト部材166と、NO_xセンサ素子100と絶縁コンタクト部166との間に配置される6個の接続端子110（図1では、2個図示）とを備えている。

10

【0014】

主体金具138は、軸線方向に貫通する貫通孔154を有し、貫通孔154の径方向内側に突出する棚部152を有する略筒状形状に構成されている。また、主体金具138は、NO_xセンサ素子100を先端側が貫通孔154の先端側外部に配置し、電極端子部220、221を貫通孔154の後端側外部に配置する状態で貫通孔154に保持している。さらに、棚部152は、軸線方向に垂直な平面に対して傾きを有する内向きのテーパ面として形成されている。

20

【0015】

なお、主体金具138の貫通孔154の内部には、NO_xセンサ素子100の径方向周囲を取り囲む状態で環状形状のセラミックホルダ151、粉末充填層153、156（以下、滑石リング153、156ともいう）、および上述のセラミックスリーブ106がこの順に先端側から後端側にかけて積層されている。また、セラミックスリーブ106と主体金具138の後端部140との間には、加締めパッキン157が配置されており、セラミックホルダ151と主体金具138の棚部152との間には、滑石リング153やセラミックホルダ151を保持し、気密性を維持するための金属ホルダ158が配置されている。なお、主体金具138の後端部140は、加締めパッキン157を介してセラミックスリーブ106を先端側に押し付けるように、加締められている。

30

【0016】

一方、図1に示すように、主体金具138の先端側（図1における下方）外周には、NO_xセンサ素子100の突出部分を覆うと共に、複数の孔部を有する金属製（例えば、ステンレスなど）二重の外部プロテクタ142および内部プロテクタ143が、溶接等によって取り付けられている。

【0017】

そして、主体金具138の後端側外周には、外筒144が固定されている。また、外筒144の後端側（図1における上方）の開口部には、NO_xセンサ素子100の電極端子部220、221とそれぞれ電氣的に接続される6本のリード線146（図1では3本のみ）が挿通されるリード線挿通孔161が形成されたグロメット150が配置されている。

40

【0018】

また、主体金具138の後端部140より突出されたNO_xセンサ素子100の後端側（図1における上方）には、絶縁コンタクト部材166が配置される。なお、この絶縁コンタクト部材166は、NO_xセンサ素子100の後端側の表面に形成される電極端子部220、221の周囲に配置される。この絶縁コンタクト部材166は、軸線方向に貫通するコンタクト挿通孔168を有する筒状形状に形成されると共に、外表面から径方向外側に突出する鍔部167が備えられている。絶縁コンタクト部材166は、鍔部167が保持部材169を介して外筒144に当接することで、外筒144の内部に配置される。

【0019】

50

次に、 NO_x センサ素子 100 の構成について図 2 を用いて説明する。図 2 は、 NO_x センサ素子 100 の先端部の部分断面図である。

NO_x センサ素子 100 は、第 1 固体電解質層 22、絶縁層 26、第 2 固体電解質層 23、絶縁層 27 (28)、第 3 固体電解質層 24 をこの順で積層した構造を有する。絶縁層 26 は NO_x センサ素子 100 の先端に向かってコの字状に切り欠かれ、この切り欠き部が第 1 測定室 41 を形成し、第 1 測定室 41 の先端 (入口) に配置された第 1 拡散抵抗体 51 を介して外部から被測定ガスが導入される。

第 1 ポンプセルは、酸素イオン伝導性を有するジルコニアを主体とする第 1 固体電解質層 22 と、これを挟持するように配置された内側第 1 ポンプ電極 32 及び対極となる外側第 1 ポンプ電極 31 とを備え、内側第 1 ポンプ電極 32 は第 1 測定室 41 に面している。内側第 1 ポンプ電極 32 及び外側第 1 ポンプ電極 31 はいずれも白金を主体としている。

10

【0020】

第 1 測定室 41 のうち入口と反対端には第 2 拡散抵抗体 52 が配置され、第 2 拡散抵抗体 52 を介して第 1 測定室 41 の奥側には、第 1 測定室 41 と連通する NO_x 測定室 (第 2 測定室) 42 が画成されている。 NO_x 測定室 42 は、第 2 固体電解質層 23 を貫通して第 1 固体電解質層 22 と第 3 固体電解質層 24 との層間に形成されている。

第 2 ポンプセルは、ジルコニアを主体とする第 3 固体電解質層 24 と、第 3 固体電解質層 24 のうち NO_x 測定室 42 に面した表面に配置された内側第 2 ポンプ電極 35 (本願発明の第 1 電極に相当)、及び内側第 2 ポンプ電極 35 の対極となり NO_x 測定室 42 の外部に配置された第 2 ポンプ対電極 36 (本願発明の第 2 電極に相当) とを備えている。内側第 2 ポンプ電極 35 及び第 2 ポンプ対電極 36 はいずれも白金を主体としている。

20

なお、第 2 ポンプ対電極 36 は、第 3 固体電解質層 24 上における絶縁層 28 の切り抜き部に配置され、後述する基準電極 34 に対向して基準酸素室 53 に面している。

【0021】

酸素濃度検出セルは、ジルコニアを主体とする第 2 固体電解質層 23 と、これを挟持するように配置された検知電極 33 及び基準電極 34 とを備え、検知電極 33 は内側第 1 ポンプ電極 32 より下流側で第 1 測定室 41 に面している。検知電極 33 及び基準電極 34 はいずれも白金を主体としている。

30

なお、絶縁層 28 は、第 2 固体電解質層 23 に接する基準電極 34 が内部に配置されるように切り抜かれ、その切り抜き部には多孔質体が充填されて基準酸素室 53 を形成している。そして、酸素濃度検出セルに予め微弱な一定値の電流を流すことにより、酸素を第 1 測定室 41 から基準酸素室 53 内に送り込み、酸素基準とする。

【0022】

一方、絶縁層 21 の内部には NO_x センサ素子の長手方向に沿って延びるヒータ 29 が埋設され、絶縁層 21 が貼り合せセメント 25 を介して第 1 固体電解質層 22 と間隔を開けて積層されている。ヒータ 29 はセンサを活性温度に昇温し、各固体電解質層の酸素イオンの伝導性を高めて動作を安定化させるために用いられる。

上記各絶縁層はアルミナを主体とし、第 1 拡散抵抗体 15a 及び第 2 拡散抵抗体 15b はアルミナ等の多孔質物質からなる。又、ヒータ 29 は白金等からなる。

40

【0023】

次に、 NO_x センサ素子の動作の一例について説明する。まず、ヒータ 29 により、第 1 ポンプセル、酸素濃度検出セル、第 2 ポンプセルが活性化温度 (例えば、550 以上) まで加熱されると、第 1 ポンプセルは、第 1 測定室 41 に流入した被測定ガス (排ガス) 中の過剰な酸素を内側第 1 ポンプ電極 32 から外側第 1 ポンプ電極 31 へ向かって汲み出す。

このとき、第 1 ポンプセルには被測定ガス中の酸素濃度に応じた第 1 ポンプ電流 I_{p1} が流れる。又、第 1 測定室 41 内の酸素濃度は、酸素濃度検出セルの電極間電圧に対応したものとなるため、この電極間電圧が一定電圧 (例えば 425 mV) になるように第

50

1 ポンプ電流 I_{p1} の通電量を制御し、第 1 測定室 4 1 内の酸素濃度を NO_x が分解しない程度の所定濃度に調整する。

【0024】

酸素濃度が調整された被測定ガスは NO_x 測定室 4 2 に向かってさらに流れる。この時、第 2 ポンプセルの端子間電圧（電極間電圧）として、被測定ガス中の NO_x ガスが酸素と N_2 ガスに分解する程度の一定電圧（酸素濃度検出セルの制御電圧の値より高い電圧、例えば 450 mV）を印加することにより、 NO_x が窒素と酸素に分解される。そして、 NO_x の分解により生じた酸素が NO_x 測定室 4 2 から基準酸素室 5 3 に配置される第 2 ポンプ対電極 3 6 に向かって汲み出されるように、第 2 ポンプセルに第 2 ポンプ電流 I_{p2} が流れる。第 2 ポンプ電流 I_{p2} と NO_x 濃度の間には直線関係があるため、第 2 ポンプ電流 I_{p2} を検出することにより被測定ガス中の NO_x 濃度を検出することができる。

10

【0025】

このように、 NO_x センサは、第 2 ポンプ電流 I_{p2} を検出し NO_x 濃度に換算する（本実施形態では窒素酸化物の濃度に換算した値として説明するため、 NO_x 濃度に換算するものとして説明するが、詳細には NO 濃度に換算するものである）ことで、 NO_x 濃度を検出することができるが、前記被測定ガス中の水分が変化（急変）した場合、 NO_x が存在しない条件下でも第 2 ポンプ電流 I_{p2} が流れる（過渡ピークが生じる）という問題がある。なお、本実施の形態において、第 2 ポンプ電流 I_{p2} に基づく NO_x 濃度換算値の算出は、図示していないが、 NO_x センサ素子 4 に接続されるマイクロコンピュータにて第 2 ポンプ電流 I_{p2} を電圧変換して読み込み、所定の演算式等を用いて NO_x 濃度を演算することで算出することができる。なお、マイクロコンピュータによる NO_x 濃度換算値の算出については特開平 10 - 142194 号や特開平 11 - 304758 号等に記載されているため、これ以上の説明は省略する。

20

この過渡ピークは、その絶対値（最大ピーク値）が大きいほど NO_x 濃度換算値に影響を与えるだけでなく、被測定ガス中の水分が急変してから過渡ピークが減衰して NO_x 濃度換算値の変動が収束する時間が長くなるほど、 NO_x 濃度換算値に影響を与える時間も長くなる。

図 3 は、従来の市販の固体電解質から構成された NO_x センサ（ディーゼル車用）を用い、被測定ガス中の水分を 2 体積% から 8 体積% に変化させた時の、第 2 ポンプ電流 I_{p2} に基づく NO_x 濃度換算値（Offset 値（ppm））の実際の変動を示す。

30

被測定ガス中の水分が急変すると、60 ppm もの高い値の過渡ピークが生じると共に、このピークが基準値（0 ppm）に戻るまで数 10 秒を要することがわかる。従って、車両走行中に被測定ガス中の水分が急変した場合、上記過渡ピークに起因して誤った NO_x 濃度を換算し、 NO_x 濃度の検出精度を低下させるおそれがある。

【0026】

そこで、本発明においては、以下のエージング処理を内側第 2 ポンプ電極 3 5 に施すことにより、被測定ガス中の水分が変化した場合にも、過渡ピークを小さくして NO_x 濃度の検出精度の低下を防止又は抑制する。

まず、図 1 のようにして NO_x センサ素子 100 を組み付けた NO_x センサ 200 を、水分を略一定状態にしたリッチ雰囲気下で、 NO_x センサ 200（より詳細には、第 2 ポンプセル）を予め設定した温度領域に加熱しつつ、内側第 2 ポンプ電極 3 5 と対極 3 6 との間に通電するエージング工程を行う。エージングにより上記した過渡ピークが小さくなる理由は明確ではないが、内側第 2 ポンプ電極 3 5 表面がよりポーラスに変化することが考えられる。

40

ここで、「リッチ雰囲気」とは、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）に対して酸素の割合が少ない雰囲気、即ち、理想的な完全燃焼ができる空気と燃料の混合比である理論空燃比で燃焼されたガス雰囲気を基準にしたときに、そのガス雰囲気よりも酸素の割合が少ない（酸素分圧が低い）ガス雰囲気を意味する。また、ここでいう「水分が略一定状態」とは、1 時間あたりの絶対湿度の変化量が 8 % 以下である状態を意味する。

50

【0027】

このエージングにおけるリッチ雰囲気としては、例えば H_2 が数体積%で残部 N_2 のガスに対し、水分が0体積%を超え5体積%以下含むものが挙げられる。なお、リッチ雰囲気としては、 CO が1体積%、 CO_2 が10体積%で残部が N_2 のガスに対し、水分が0体積%を超え5体積%以下含むものも例示できる。又、このエージング時の第2ポンピングセルの温度は例えば550~700とすることができ、内側第2ポンプ電極35と対極36との間に通電する際の電圧を例えば0Vを超え1.8V以下とすることができる。このとき、エージングによる効果をより得るために、内側第2ポンプ電極35と対極36に対しては、高い電圧と低い電圧とを所定の周期で交番させる交番電圧を与えるのが好ましい。なお、低い電圧については0Vでも良く、本願発明では、内側第2ポンプ電極35と対極36に対してオン電圧が印加されているときの電圧値を0Vを超え1.8V以下とすれば良い。

10

さらに、本実施例におけるより好ましいエージング条件は、リッチ雰囲気中の水分を0.1体積%以上1体積%以下とし、第2ポンピングセルの温度を600~700とし、内側第2ポンプ電極35と対極36との間との間の電圧を1.0V以上1.8V以下としたオン電圧と0V(オフ電圧)とが交互となる交番電圧を与える条件が挙げられる。

通電時間は、例えば60秒程度とすることができる。

【実施例】

【0028】

図2に示す NO_x センサ素子100を用いて図1に示す NO_x センサ200を製造した。この NO_x センサ200の第2ポンピングセルを、ヒータ29を発熱させることにより630~700の所定温度に加熱し、リッチ雰囲気($H_2=3$ 体積%、水分0.5体積%、残部 N_2)中で、内側第2ポンプ電極35と対極36との間に1.6Vと0Vとが交互となる交番電圧を印加してエージングを行った。

20

【0029】

次に、上記エージングを行った NO_x センサ200を用い、被測定ガス中の水分を急変させた時の NO_x 濃度換算値(Offset値)の変動状態を測定した。

測定は、図4に示す配管系統300を用いて行った。配管系統300は、モデルガス生成装置302、304と、モデルガス生成装置302、304の出側にそれぞれ設けられた配管312、314と、配管312、314にそれぞれ接続されるバルブ302a、304aと、バルブ302a、304aからそれぞれ出たガス流路が合流する統合配管316と、統合配管316の途中に設けられた分岐配管318とを備えている。分岐配管318には NO_x センサ200が取り付けられ、統合配管316を流れるガスに曝されるようになっている。

30

モデルガス生成装置302は、純 N_2 (但し、 $O_2=CO_2=0\%$ 、 $NO=0ppm$)に水分を2体積%混合したモデルガスAを生成し、モデルガス生成装置304は、純 N_2 (但し、 $O_2=CO_2=0\%$ 、 $NO=0ppm$)に水分を8体積%混合したモデルガスBを生成する。

【0030】

まず、モデルガス生成装置302で水分を2体積%含むモデルガスAを生成し、バルブ302aを開いて統合配管316に4m/sの速度でガスAを流した。温度は室温とした。この時、ガスAに曝された NO_x センサ200からの出力(第2ポンプ電流Ip2)は、図示しないセンサ制御部のマイクロコンピュータで NO_x 濃度換算値(Offset値(ppm))に換算されるが、このOffset値をリアルタイムで計測した。

40

次に、バルブ302aを閉じてバルブ304aを開き、モデルガス生成装置304で生成されたモデルガスB(水分を8体積%含む)を統合配管316に4m/sの速度で流した。モデルガスAは、約1秒でモデルガスBに切り替わり、 NO_x センサ200に曝された。

【0031】

図5は、モデルガス中の水分を2体積%から8体積%に変化させた(切り替えた)時の

50

、Offset値の時間変化を示す。図5に示すように、エージング処理を700で行った実施例1の場合、Offset値の過渡ピーク値(最も高い値)が20ppm以下であった。又、エージング処理を660で行った実施例2の場合、Offset値の過渡ピーク値が10ppmを少し超える程度であり、エージング処理を630で行った実施例2の場合、Offset値の過渡ピーク値が10ppm以下であり、他の実施例に比べて最も値が小さかった。

又、実施例1~3はいずれもOffset値の変動が5秒以内に±5ppm内に収束した。

なお、ガス中の水分が変動しない定常状態でのOffset値を0ppmとした。

【0032】

一方、上記エージング処理を行わなかった比較例の場合、Offset値の過渡ピーク値が20ppmを大幅に超えた。

【0033】

又、上記した図3は、上記エージング処理を行わない市販のNO_xセンサ(ディーゼル車用)を用い、実施例1~3と同様にしてモデルガス中の水分を2体積%から8体積%に変化させた時の、Offset値の時間変化を示す。

市販品を用いた場合も、Offset値の過渡ピーク値が20ppmを大幅に超え、さらにOffset値の変動が20秒経過後も±5ppm内に収束しなかった。

【0034】

以上のことから、本発明の実施形態に係るNO_xセンサは、被測定ガス中の水分を2体積%から8体積%に変化させた時、第2ポンプ電流I_{p2}に基づくNO_x濃度換算値の変動が5秒以内に±5ppm内に収束すると共に、NO_x濃度換算値の過渡ピーク値が20ppm以下であることがわかる。

又、本発明の実施形態に係るNO_xセンサは、被測定ガス中の水分を2体積%から8体積%に変化させた時、第2ポンプ電流I_{p2}に基づくNO_x濃度換算値の変動が3秒以内に±10ppm内に収束することがわかる。

【0035】

なお、本発明において、第2ポンプ電流I_{p2}に基づくNO_x濃度換算値は、NO_xセンサに接続されたセンサ制御部のマイクロコンピュータのCAN出力、または、センサ制御部と接続される車両側のエンジン制御装置(ECU)で読取る値を取得することで得られる。又、CAN出力やECUの読取り値がわからないときは、濃度既知のNO_xをNO_xセンサで検出した時の第2ポンプ電流I_{p2}を基準として求めることができる。

【0036】

本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の思想と範囲に含まれる様々な変形及び均等物に及ぶことはいうまでもない。例えば、上記実施形態では、NO_xセンサ素子を構成する固体電解質層を3層としたが、固体電解質層を2層としてもよい。固体電解質層が2層であるNO_xセンサ素子構造は、例えば特開平9-288085号公報(図2)に記載されている。

また、上記実施形態では、NO_xセンサ素子の構成として各固体電解質層を加熱するヒータを第1固体電解質層22に貼り合わせセメント25を介して接合した構成としたが、絶縁層21に内蔵したヒータ29を第3固体電解質層24側(第2ポンピングセル側)に配置し、貼り合わせセメント25を用いずに、各固体電解質層と同時焼成により一体化させた構成にしても良い。

さらに、上記実施形態においては、エージング処理をNO_xセンサに対して行う例を示したが、センサに組み付ける前のNO_xセンサ素子やセンサの中間組立体に対してエージング処理を行うこともできる。また、エージング処理における加熱を素子に内蔵されたヒータにより行う場合に限らず、外部ヒータを用いて行ってもよい。

また、上記実施形態におけるリッチ雰囲気下でのエージング処理を行った後に、第2ポンプ電流I_{p2}の出力を安定化させるために、大気雰囲気下でNO_xセンサ1を所定時間通常駆動させる安定化エージングを追加で実施するようにしても良い。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

本発明は、自動車や各種内燃機関の排ガス中や、ボイラ等の燃焼ガス中の NO_x ガス濃度検出用ガスセンサに適用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 8 】

【 図 1 】 本発明の実施形態に係る NO_x センサ 1 の長手方向に沿う断面図である。

【 図 2 】 NO_x センサ素子の長手方向に沿う断面図である。

【 図 3 】 市販の NO_x センサ（ディーゼル車用）を用い、モデルガス中の水分を 2 体積% から 8 体積% に変化させた時の、Offset 値の時間変化を示す図である。

【 図 4 】 NO_x 濃度換算値（Offset 値）の変動状態を測定するための配管系統を示す図である。

10

【 図 5 】 本発明の実施形態に係る NO_x センサを用い、モデルガス中の水分を 2 体積% から 8 体積% に変化させた時の、Offset 値の時間変化を示す図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 9 】

2 2、3 1、3 2

第 1 ポンピングセル

2 3、3 3、3 4

酸素濃度検出セル

2 4、3 5、3 6

第 2 ポンピングセル

2 4

固体電解質（第 3 固体電解質層）

2 9

ヒータ

20

3 1

外側第 1 ポンプ電極

3 2

内側第 1 ポンプ電極

3 3

検知電極

3 4

基準電極

3 5

第 1 電極（内側第 2 ポンプ電極）

3 6

第 2 電極（第 2 ポンプ対電極）

4 1

第 1 測定室

4 2

 NO_x 測定室（第 2 測定室）

1 0 0

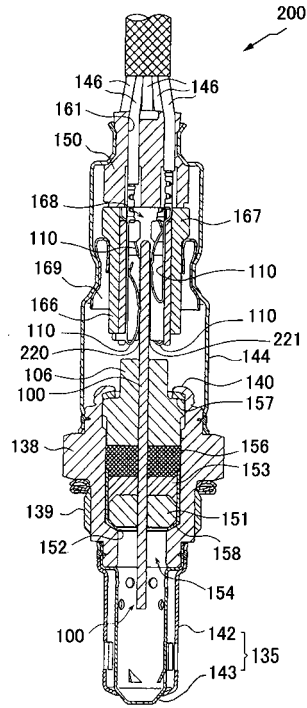
 NO_x センサ素子

2 0 0

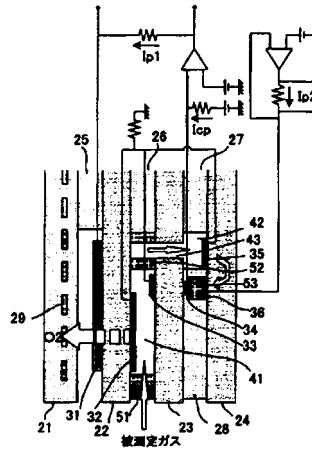
 NO_x センサ

30

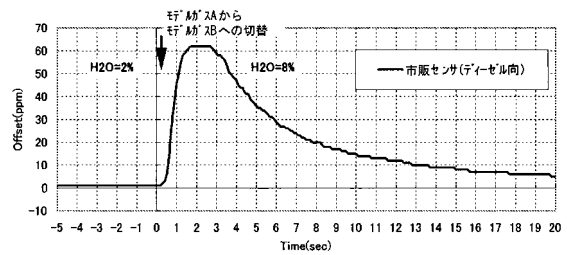
【図1】



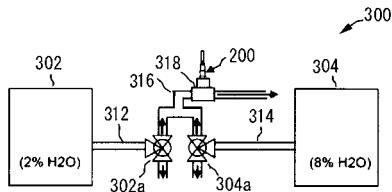
【図2】



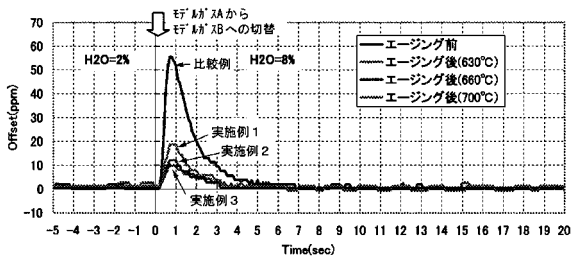
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 塩谷 宏治

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

審査官 柏木 一浩

(56)参考文献 特開2004-294079(JP,A)

特開2004-294078(JP,A)

特開2004-245680(JP,A)

特開平09-236575(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/416

G01N 27/41