

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】第 6 部門第 1 区分
【発行日】令和 2 年 2 月 13 日 (2020.2.13)

【公開番号】特開 2019-215380 (P2019-215380A)
【公開日】令和 1 年 12 月 19 日 (2019.12.19)
【年通号数】公開・登録公報 2019-051
【出願番号】特願 2019-176038 (P2019-176038)
【国際特許分類】

G 0 1 N 27/416 (2006.01)

G 0 1 N 27/419 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 27/416 3 3 1

G 0 1 N 27/416 3 1 1 G

G 0 1 N 27/419

【手続補正書】
【提出日】令和 1 年 12 月 20 日 (2019.12.20)
【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0 0 2 5
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0 0 2 5】

[1 5] 本発明の一態様において、前記第 2 センサセルは、前記ガス導入口と前記第 2 室とが前記第 1 拡散律速部を介して直接連通した素子構造を有し、前記第 2 センサセルの前記第 1 拡散律速部の拡散抵抗値が、前記第 1 センサセルのガス導入口、第 1 拡散律速部、第 1 室、第 2 拡散律速部の拡散抵抗値の合計値と略同等としてもよい。

【手続補正 2】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0 0 2 6
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0 0 2 6】

[1 6] 本発明の一態様において、前記第 1 センサセルの前記第 1 副調整室並びに前記第 2 センサセルの前記第 2 副調整室を省略してもよい。これにより、本発明が使用される環境の酸素濃度変化による第 1 センサセル及び第 2 センサセルの出力補正手段を追加することができる。

【手続補正 3】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0 0 2 7
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0 0 2 7】

[1 7] 本発明の一態様において、前記第 1 センサセルと前記第 2 センサセルは、前記センサ素子の厚み方向に略対称に配置されていてもよい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

また、第2センサセル15Bは、第2基板層26bと第3基板層26cとに上下から挟まれた態様にて、上述した第1ヒータ72Aと同様の第2ヒータ72Bが形成されている。第2ヒータ72Bは、拡散抵抗調整室24と第2酸素濃度調整室18B及び第2測定室20Bの全域に渡って埋設されており、第2センサセル15B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、第2ヒータ72Bの上下面にも、第2基板層26b及び第3基板層26cとの電気的絶縁性を得る目的で、アルミナ等からなる第2ヒータ絶縁層74Bが形成されている。なお、第1ヒータ72Aと第2ヒータ72Bは、共通の1つのヒータで構成されてもよく、その際は、第1ヒータ絶縁層74Aと第2ヒータ絶縁層74Bも共通となる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

先ず、第1センサセル15Aでは、図5に示すように、第1ガス導入口16Aを通じて予備調整室22に導入した NH_3 は、予備調整室22内で NH_3 と NO の酸化反応が起こり、第1ガス導入口16Aを通じて導入された全ての NH_3 が NO に変換される。従って、 NH_3 は第1拡散律速部34Aを NH_3 の拡散係数 $2.2\text{ cm}^2/\text{sec}$ で通過するが、予備調整室22より奥にある第2拡散律速部36A以降は NO の拡散係数 $1.8\text{ cm}^2/\text{sec}$ で第1測定室20Aに移動する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

一方、第2センサセル15Bでは、第2ガス導入口16Bを通じて導入した NH_3 は、第2酸素濃度調整室18Bまで到達する。第2酸素濃度調整室18Bでは、酸素濃度制御手段102（図4参照）によって、 NH_3 を全て NO に変換するように制御されていることから、第2酸素濃度調整室18Bに流入した NH_3 は第2酸素濃度調整室18B内で NH_3 と NO の酸化反応が起こり、第2酸素濃度調整室18B内の全ての NH_3 が NO に変換される。従って、第2ガス導入口16Bを通じて導入された NH_3 は、第1拡散律速部34B及び第2拡散律速部36Bを NH_3 の拡散係数 $2.2\text{ cm}^2/\text{sec}$ で通過し、第2酸素濃度調整室18B内で NO に変換された後は、第3拡散律速部38Bを NO の拡散係数 $1.8\text{ cm}^2/\text{sec}$ で通過して、隣接する第2測定室20B内に移動する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

例えば第2測定ポンプ電流値 I_{p6} が $0.537 (\mu A)$ であった場合、図7の第5欄[5]から合計濃度が25 ppm系であることが割り出される。そして、変化量 I_p が $0.041 (\mu A)$ であった場合、図7の第5欄[5]から NH_3 濃度は $4.4 ppm$ である。従って、 NH_3 と NO の感度差を考慮して NO 濃度は $25 - 4.4 \times 1.14 =$ 約 $20.0 ppm$ となる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0127】

(7) 次に、モデルガス測定装置に N_2 と3%の H_2O をベースガスとして $120 L/min$ 流し、総ガス流量の $120 L/min$ を維持しながら、 NH_3 を25、50、75、 $100 ppm$ 添加し、第1測定用ポンプセル60A及び第2測定用ポンプセル60Bに流れる第1測定ポンプ電流 I_{p3} 及び第2測定ポンプ電流 I_{p6} を測定した(実験1: 図6の第1特性線L1、図7の第1欄[1]参照)。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0128

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0128】

(8) 次に、モデルガス測定装置に N_2 と3%の H_2O をベースガスとして $120 L/min$ 流し、総ガス流量の $120 L/min$ を維持しながら、 NO を25、50、75、 $100 ppm$ と段階的に添加し、第1測定用ポンプセル60A及び第2測定用ポンプセル60Bに流れる第1測定ポンプ電流 I_{p3} 及び第2測定ポンプ電流 I_{p6} を測定した(実験2: 図6の第2特性線L2、図7の第2欄[2]参照)。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0129

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0129】

(9) 次に、モデルガス測定装置に N_2 と3%の H_2O をベースガスとして $120 L/min$ 流し、 NO 濃度を $NO = 100、80、60、40、20、0 ppm$ と段階的に減らして行き、 $NO = 80、60、40、20、0 ppm$ の各々の NO 濃度に対して、 $NO = 100 ppm$ 時における第2測定用ポンプセル60Bの第2測定ポンプ電流値 I_{p6} が $2.137 \mu A$ を維持するように、 NH_3 をガス中に添加する。このとき、総ガス流量が $120 L/min$ に維持されるようベースガスの流量を調整する。各ガス雰囲気において、第1測定用ポンプセル60Aに流れる第1測定ポンプ電流 I_{p3} を測定した(実験3)。各 NO と NH_3 の濃度、第1測定ポンプ電流値 I_{p3} 及び第2測定ポンプ電流値 I_{p6} 、並びに第1測定ポンプ電流値 I_{p3} と第2測定ポンプ電流値 I_{p6} との差(変化量 I_p)の関係を図6の第1プロット群P1、図7の第3欄[3]に示す。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0130】

(10) 次に、モデルガス測定装置に N_2 と3%の H_2O をベースガスとして120 L/min流し、NO濃度をNO = 50、40、30、20、10、0 ppmと段階的に減らして行き、NO = 40、30、20、10、0 ppmの各々のNO濃度に対して、NO = 50 ppm時における第2測定用ポンプセル60Bの第2測定ポンプ電流値 I_{p6} が1.070 μA を維持するように、 NH_3 をガス中に添加する。このとき、総ガス流量が120 L/minに維持されるようベースガスの流量を調整する。各ガス雰囲気において、第1測定用ポンプセル60Aに流れる第1測定ポンプ電流 I_{p3} を測定した(実験4)。各NOと NH_3 の濃度、第1測定ポンプ電流値 I_{p3} 及び第2測定ポンプ電流 I_{p6} 、並びに第1測定ポンプ電流 I_{p3} と第2測定ポンプ電流 I_{p6} との差(変化量 I_p)の関係を図6の第2プロット群P2、図7の第4欄[4]に示す。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0131】

(11) 次に、モデルガス測定装置に N_2 と3%の H_2O をベースガスとして120 L/min流し、NO濃度をNO = 25、20、15、10、5、0 ppmと段階的に減らして行き、NO = 20、15、10、5、0 ppmの各々のNO濃度に対して、NO = 25 ppm時における第2測定用ポンプセル60Bの第2測定ポンプ電流値 I_{p6} が0.537 μA を維持するように、 NH_3 をガス中に添加する。このとき、総ガス流量が120 L/minに維持されるようベースガスの流量を調整する。各ガス雰囲気において、第1測定用ポンプセル60Aに流れる第1測定ポンプ電流 I_{p3} を測定した(実験5)。各NOと NH_3 の濃度、第1測定ポンプ電流値 I_{p3} 及び第2測定ポンプ電流値 I_{p6} 、並びに第1測定ポンプ電流値 I_{p3} と第2測定ポンプ電流値 I_{p6} との差(変化量 I_p)の関係を図6の第3プロット群P3、図7の第5欄[5]に示す。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0132

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0132】

(12) 実験1～実験5で得られたデータを用いて、図6に示す第1マップ110Aを作成した。得られた第1マップ110Aの確からしさを確認するために、実験1～実験5とは異なる濃度のNOと NH_3 の混合ガスにおける第1測定ポンプ電流 I_{p3} 及び第2測定ポンプ電流 I_{p6} 、並びに第1測定ポンプ電流 I_{p3} と第2測定ポンプ電流 I_{p6} との差(変化量 I_p)を測定したところ、図8に示す結果を得た。図8の結果を図6のグラフにプロット(I_p で示す)したところ、第1マップ110Aから推定される濃度と良好な一致を見た。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 4 3 】

この第2ガスセンサ10Bは、図1～図3に示すように、上述した第1ガスセンサ10Aの第1センサセル15A及び第2センサセル15Bと同様の構成を有する第1センサセル15A及び第2センサセル15Bを具備するが、図9及び図10に示すように、第2目的成分が NO_2 であることと、第2マップ110Bに基づいて、第1目的成分(NO)の濃度と第2目的成分(NO_2)の濃度とを取得する点で異なる。

【 手続補正 1 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 4 8

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 4 8 】

従って、 NO_2 は第1拡散律速部34Aを NO_2 の拡散係数で通過するが、予備調整室22より奥にある第2拡散律速部36A以降は NO の拡散係数で第1測定室20Aに移動する。

【 手続補正 1 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 4 9

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 4 9 】

一方、第2センサセル15Bでは、第2ガス導入口16Bを通じて導入した NO_2 は、第2酸素濃度調整室18Bまで到達する。第2酸素濃度調整室18Bでは、酸素濃度制御手段102の第2酸素濃度制御部106Bによって、 NO_2 を全て NO に変換するように制御されていることから、第2酸素濃度調整室18Bに流入した NO_2 は第2酸素濃度調整室18B内で NO_2 NO の分解反応が起こり、第2酸素濃度調整室18B内の全ての NO_2 が NO に変換される。従って、第2ガス導入口16Bを通じて導入された NO_2 は、第1拡散律速部34B及び第2拡散律速部36Bを NO_2 の拡散係数で通過し、第2酸素濃度調整室18B内で NO に変換された後は、第3拡散律速部38Bを NO の拡散係数で通過して、隣接する第2測定室20B内に移動する。

【 手続補正 1 7 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 5 7

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 5 7 】

この第3ガスセンサ10Cは、図11及び図12に示すように、第2ガス導入口16Bと第2主調整室18Baとが第1拡散律速部34Bを介して直接連通した素子構造を有する。第1拡散律速部34Bの拡散抵抗値は、第1センサセル15Aの第1ガス導入口16A、第1拡散律速部34A、予備調整室22、第2拡散律速部36Aの拡散抵抗値の合計値と略同等に調整されている。これにより、第2センサセル15Bの拡散抵抗調整室24及び第2拡散律速部36B(図1及び図4参照)を省略し、より単純な構造で、例えば車両に取り付けた場合の熱衝撃に強い素子構造を提供することができる。

【 手続補正 1 8 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 6 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0161】

この場合、例えば第2センサセル15Bの第2酸素濃度調整室18B内に配設された第2主ポンプセル42Bに流れる第4ポンプ電流値 I_{p4} に基づいて、第1センサセル15Aの第1測定ポンプ電流 I_{p3} と第2センサセル15Bの第2測定ポンプ電流 I_{p6} が補正される。すなわち、第1測定ポンプ電流 I_{p3} と第2測定ポンプ電流 I_{p6} を補正するのに有効な酸素濃度補正手段が、酸素濃度制御手段102、もしくは、目的成分濃度取得手段104に追加された形態となる。この酸素濃度補正手段の追加により、リード線本数が少ない安価で単純な構造で車両に取り付けた場合の熱衝撃に強い素子構造を提供することができる。

【手続補正19】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1目的成分と第2目的成分の濃度を測定するガスセンサであって、
少なくとも酸素イオン伝導性の固体電解質からなる構造体と、前記構造体に形成された第1センサセル及び第2センサセルと、加熱手段とを有するセンサ素子と、
前記センサ素子の温度を制御する温度制御手段と、
酸素濃度制御手段と、
目的成分濃度取得手段と、を有し、
前記第1センサセル及び第2センサセルは、それぞれガスの導入方向に向かって、ガス導入口、第1拡散律速部、第1室、第2拡散律速部、第2室、第3拡散律速部及び測定室を具備し、
前記第1センサセルの前記測定室は、第1目的成分測定ポンプセルを具備し、
前記第2センサセルの前記測定室は、第2目的成分測定ポンプセルを具備し、
前記酸素濃度制御手段は、前記第1センサセルの前記第1室及び前記第2室の酸素濃度並びに前記第2センサセルの前記第2室の酸素濃度を制御し、
前記目的成分濃度取得手段は、
前記第1目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と前記第2目的成分測定ポンプセルに流れる電流値との差に基づいて、前記第2目的成分の濃度を取得し、
前記第2目的成分測定ポンプセルに流れる電流値により、前記第1目的成分と前記第2目的成分の合計濃度を取得し、
前記合計濃度から前記第2目的成分の濃度を差し引いて前記第1目的成分の濃度を取得し、

前記第1センサセルと前記第2センサセルは、前記加熱手段を挟んで前記センサ素子の厚み方向に略対称に配置されている、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、

前記加熱手段は、ヒータと該ヒータの上下面に形成されたヒータ絶縁層とを有する、ガスセンサ。

【請求項3】

請求項1又は2記載のガスセンサにおいて、

前記第1センサセルの前記第1室内に配された予備調整ポンプセルと、前記第1センサセルの前記第2室内に配された第1酸素濃度調整ポンプセルと、前記第2センサセルの前記第2室内に配された第2酸素濃度調整ポンプセルと、を具備し、

前記酸素濃度制御手段は、

前記予備調整ポンプセルを制御して前記第 1 センサセルの前記第 1 室の酸素濃度を制御する予備酸素濃度制御手段と、

前記第 1 酸素濃度調整ポンプセルを制御して前記第 1 センサセルの前記第 2 室の酸素濃度を制御する第 1 酸素濃度制御手段と、

前記第 2 酸素濃度調整ポンプセルを制御して前記第 2 センサセルの前記第 2 室の酸素濃度を制御する第 2 酸素濃度制御手段と、を有する、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、

前記第 1 センサセルの前記第 2 室は、前記第 1 センサセルの前記第 1 室に連通する第 1 主調整室と、前記第 1 主調整室に連通する第 1 副調整室とを有し、

前記第 2 センサセルの前記第 2 室は、前記第 2 センサセルの前記第 1 室に連通する第 2 主調整室と、前記第 2 主調整室に連通する第 2 副調整室とを有し、

前記第 1 センサセルの前記測定室は、前記第 1 副調整室に連通し、

前記第 2 センサセルの前記測定室は、前記第 2 副調整室に連通している、ガスセンサ。

【請求項 5】

請求項 4 記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 主調整室と前記第 1 副調整室との間、並びに前記第 2 主調整室と前記第 2 副調整室との間に、それぞれ第 4 拡散律速部を有する、ガスセンサ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 センサセルの前記第 1 室及び前記第 2 室、並びに前記第 2 センサセルの前記第 2 室にそれぞれポンプ電極を有し、

前記第 1 センサセルの前記測定室及び前記第 2 センサセルの前記測定室にそれぞれ測定電極を有し、

各前記ポンプ電極は、各前記測定電極よりも触媒活性が低い材料で構成されている、ガスセンサ。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 目的成分が NO、前記第 2 目的成分が NH₃ である、ガスセンサ。

【請求項 8】

請求項 7 記載のガスセンサにおいて、

前記酸素濃度制御手段は、

前記第 1 センサセルの前記第 1 室内の NO を分解させることなく、NH₃ を酸化する条件で前記第 1 室内の酸素濃度を制御し、

前記第 2 センサセルの前記第 2 室内の NO を分解させることなく、NH₃ を酸化する条件で前記第 2 室内の酸素濃度を制御する、ガスセンサ。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 記載のガスセンサにおいて、

前記目的成分濃度取得手段は、

予め実験的に測定した、前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と、前記第 1 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値との差とでそれぞれ NO 濃度及び NH₃ 濃度の関係が特定された第 1 マップを使用し、

実使用中の前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と、前記第 1 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値との差を、前記第 1 マップと比較して、NO 及び NH₃ の各濃度を求める、ガスセンサ。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 目的成分が NO、前記第 2 目的成分が NO₂ である、ガスセンサ。

【請求項 11】

請求項 1 0 記載のガスセンサにおいて、

前記酸素濃度制御手段は、

前記第 1 センサセルの前記第 1 室内の NO を分解させることなく、NO₂ を分解する条件で前記第 1 室内の酸素濃度を制御し、

前記第 2 センサセルの前記第 2 室内の NO を分解させることなく、NO₂ を分解する条件で前記第 2 室内の酸素濃度を制御する、ガスセンサ。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 又は 1 1 記載のガスセンサにおいて、

前記目的成分濃度取得手段は、

予め実験的に測定した、前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と、前記第 1 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値との差とでそれぞれ NO 濃度及び NO₂ 濃度の関係が特定された第 2 マップを使用し、

実使用中の前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と、前記第 1 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値と前記第 2 目的成分測定ポンプセルに流れる電流値との差を、前記第 2 マップと比較して、NO 及び NO₂ の各濃度を求める、ガスセンサ。

【請求項 1 3】

請求項 3 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記第 2 酸素濃度調整ポンプセルに流れるポンプ電流値に基づいて酸素濃度を測定する酸素濃度制御手段を有する、ガスセンサ。

【請求項 1 4】

請求項 1 記載のガスセンサにおいて、

前記第 2 センサセルは、前記ガス導入口と前記第 2 室とが前記第 1 拡散律速部を介して直接連通した素子構造を有し、前記第 2 センサセルの前記第 1 拡散律速部の拡散抵抗値が、前記第 1 センサセルのガス導入口、第 1 拡散律速部、第 1 室、第 2 拡散律速部の拡散抵抗値の合計値と略同等である、ガスセンサ。

【請求項 1 5】

請求項 4 記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 センサセルの前記第 1 副調整室並びに前記第 2 センサセルの前記第 2 副調整室を省略した、ガスセンサ。