

【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 01 N 27/416 (2006.01)

G 01 N 27/419 (2006.01)

【F I】

G 01 N 27/416 3 3 1

G 01 N 27/416 3 1 1 G

G 01 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】

[15] 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】

[16] 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】

[17] 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<sub>3</sub>は、予備調整室22内でNH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>がNOに変換される。従って、NH<sub>3</sub>は第1拡散律速部34AをNH<sub>3</sub>の拡散係数2.2 cm<sup>2</sup> / 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 cm<sup>2</sup> / 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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>は第2酸素濃度調整室18B内でNH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>は、第1拡散律速部34B及び第2拡散律速部36BをNH<sub>3</sub>の拡散係数2.2 cm<sup>2</sup> / 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 cm<sup>2</sup> / 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  $I_p$  6 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  $I_p$  3 及び第2測定ポンプ電流  $I_p$  6 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  $I_p$  3 及び第2測定ポンプ電流  $I_p$  6 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  $I_p$  6 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  $I_p$  3 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  $I_p$  3 及び第2測定ポンプ電流値  $I_p$  6、並びに第1測定ポンプ電流値  $I_p$  3 と第2測定ポンプ電流値  $I_p$  6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】

【0 1 3 0】

(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 Ip6 が 1.070  $\mu A$  を維持するように、NH<sub>3</sub> 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 Ip3 を測定した（実験 4）。各 NO と NH<sub>3</sub> の濃度、第 1 測定ポンプ電流値 Ip3 及び第 2 測定ポンプ電流 Ip6、並びに第 1 測定ポンプ電流 Ip3 と第 2 測定ポンプ電流 Ip6 との差（変化量 Ip）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 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 1】

(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 Ip6 が 0.537  $\mu A$  を維持するように、NH<sub>3</sub> 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 Ip3 を測定した（実験 5）。各 NO と NH<sub>3</sub> の濃度、第 1 測定ポンプ電流値 Ip3 及び第 2 測定ポンプ電流値 Ip6、並びに第 1 測定ポンプ電流値 Ip3 と第 2 測定ポンプ電流値 Ip6 との差（変化量 Ip）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 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 2】

(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<sub>3</sub> の混合ガスにおける第 1 測定ポンプ電流 Ip3 及び第 2 測定ポンプ電流 Ip6、並びに第 1 測定ポンプ電流 Ip3 と第 2 測定ポンプ電流 Ip6 との差（変化量 Ip）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（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 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0143】

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>)の濃度とを取得する点で異なる。

## 【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0148

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0148】

従って、NO<sub>2</sub>は第1拡散律速部34AをNO<sub>2</sub>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16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0149】

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>は第2酸素濃度調整室18B内でNO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>は、第1拡散律速部34B及び第2拡散律速部36BをNO<sub>2</sub>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17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0157】

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18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0161

【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Ip4に基づいて、第1センサセル15Aの第1測定ポンプ電流Ip3と第2センサセル15Bの第2測定ポンプ電流Ip6が補正される。すなわち、第1測定ポンプ電流Ip3と第2測定ポンプ電流Ip6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NH<sub>3</sub>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、NH<sub>3</sub>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、NH<sub>3</sub>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NH<sub>3</sub>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NH<sub>3</sub>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NO<sub>2</sub>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、NO<sub>2</sub>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、NO<sub>2</sub>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12】

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NO<sub>2</sub>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NO<sub>2</sub>の各濃度を求める、ガスセンサ。

【請求項13】

請求項3～12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14】

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15】

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。