

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月14日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/006635 A1

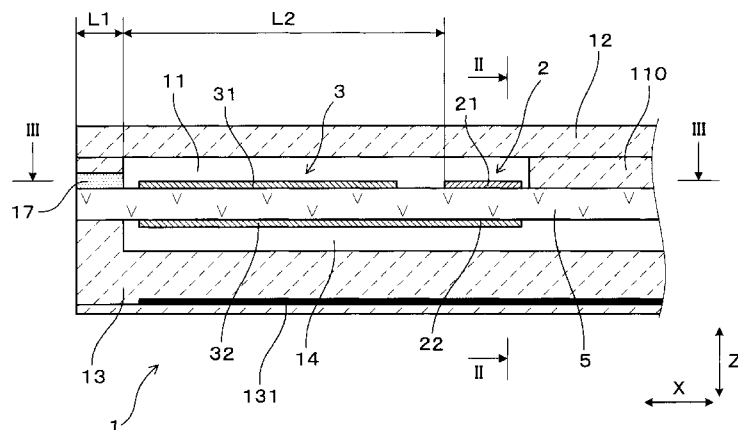
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) *G01N 27/419* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069694
- (22) 国際出願日: 2015年7月8日(08.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-141891 2014年7月10日(10.07.2014) JP
特願 2015-079765 2015年4月9日(09.04.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 藤堂 祐介(TOUDOU, Yuusuke); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 木全 岳人(KIMATA, Takehito); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 中藤 充伸(NAKATOU, Mitsunobu); 〒4450012 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 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町18番地4 MY K四ツ谷 2階 よつや国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: GAS SENSOR ELEMENT

(54) 発明の名称: ガスセンサ素子

[図1]



(57) Abstract: This gas sensor element (1) is provided with a sensor cell (2) a pump cell (3), an inner space (11) and a gas inlet (17). The sensor cell (2) is composed of a part of a solid electrolyte body (5) and a pair of sensor electrodes (21, 22) that are provided on the solid electrolyte body (5). The pump cell (3) is composed of another part of the solid electrolyte body (5) and a pair of pump electrodes (31, 32) that are provided on the solid electrolyte body (5). The inner space (11) faces one sensor electrode (21) and one pump electrode (31). If L1 is the length of the gas inlet (17) in the flow direction of a gas to be measured within the gas inlet (17), S1 is the cross-sectional area of the gas inlet (17), said cross-section being perpendicular to the flow direction of the gas to be measured within the gas inlet (17), L2 is the distance between the gas inlet (17) and the sensor cell (2), and S2 is the cross-sectional area of the inner space (11), said cross-section being perpendicular to the alignment direction of the pump cell (3) and the sensor cell (2), L1, S1, L2 and S2 satisfy $1,000 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 5,000$.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/006635 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ガスセンサ素子 1 は、センサセル 2 と、ポンプセル 3 と、内部空間 11 と、ガスインレット 17 と、を備える。センサセル 2 は、固体電解質体 5 の一部と、固体電解質体 5 に設けられた一対のセンサ用電極 21、22 とからなる。ポンプセル 3 は、固体電解質体 5 の他の一部と、固体電解質体 5 に設けられた一対のポンプ用電極 31、32 とからなる。内部空間 11 は、一方のセンサ用電極 21 及び一方のポンプ用電極 31 に面する。前記ガスインレット (17) 内の被測定ガスの流れ方向における、前記ガスインレット (17) の寸法を $L1$ 、ガスインレット (17) 内の被測定ガスの流れ方向に直交する前記ガスインレット (17) の断面積を $S1$ 、ガスインレット (17) とセンサセル (2) との間の距離を $L2$ 、上記ポンプセル (3) と上記センサセル (2) との並び方向に直交する前記内部空間 (11) の断面積を $S2$ としたとき、 $1000 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 5000$ を満たす。

明 細 書

発明の名称： ガスセンサ素子

技術分野

[0001] 本発明は、被測定ガス中に含まれる所定のガス成分の濃度を検出するためのガスセンサ素子に関する。

背景技術

[0002] 被測定ガス中の所定のガス成分の濃度を検出するためのガスセンサ素子として、取り込んだ被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセルを備えたものがある。このポンプセルによって被測定ガス中の酸素濃度を調整することにより、ガスセンサ素子のセンサセルにおける検出精度が、被測定ガス中の酸素に起因して悪化することを防いでいる。

[0003] そして、特開平 8－2 7 1 4 7 6 号公報には、ポンプセルによって被測定ガスから酸素を排出させる第一の内部空所と、センサセルによって被測定ガス中の所定のガス成分の濃度を検出する第二の内部空所とを有するガスセンサ素子が開示されている。そして、このガスセンサ素子は、第一の内部空所に導入する被測定ガスを拡散律速する第一の拡散律速通路と、第一の内部空所と第二の内部空所との間に設けた第二の拡散律速通路とを有する。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記構成によると、外部から導入される被測定ガスは、センサセルが設けられた第二の内部空所に達するまでに、第一及び第二の拡散律速通路を通ることとなり、その拡散距離が長くなることとなる。その結果、ガスセンサ素子の応答性を向上させることが困難となる。

[0005] また、応答性を向上させるべく、拡散律速通路の拡散抵抗を小さくすることも考えられるが、その場合、検出精度が悪化することとなる。つまり、第一の拡散律速通路の拡散抵抗を小さくすると、第一の内部空所に被測定ガスが多く導入されることとなり、被測定ガス中の酸素濃度を十分に調整するこ

とが困難となる。さらに、第二の拡散律速通路の拡散抵抗が小さいと、第一の内部空所において十分に酸素濃度が調整されないまま、被測定ガスが第二の内部空所に導入されてしまい、検出精度が悪化することとなる。

[0006] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、応答性と検出精度との両立を図ることができるガスセンサ素子を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様によれば、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体の第1の部分と、該固体電解質体に設けられた一对のセンサ用電極とからなり、被測定ガス中の所定のガス成分の濃度を検出するセンサセルと、

上記固体電解質体の第2の部分と、該固体電解質体に設けられた一对のポンプ用電極とからなり、上記被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセルと、

一方の上記センサ用電極及び一方の上記ポンプ用電極に面するとともに、上記被測定ガスが導入される内部空間と、

前記内部空間に上記被測定ガスを導入するとともに、前記内部空間に導入される上記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するように形成されたガスインレットと、を備え、

前記ガスインレット内の被測定ガスの流れ方向における、前記ガスインレットの寸法を L_1 、前記ガスインレット内の被測定ガスの流れ方向に直交する、前記ガスインレットの断面積を S_1 、上記ガスインレットと上記センサセルとの間の距離を L_2 、上記ポンプセルと上記センサセルとの並び方向に直交する前記内部空間の断面を S_2 としたとき、 $1000 \leq (L_1 / S_1) \times (L_2 / S_2) \leq 5000$ を満たすガスセンサ素子が提供される。

発明の効果

[0008] 上記ガスセンサ素子は、 $1000 \leq (L_1 / S_1) \times (L_2 / S_2) \leq 5000$ を満たすことにより、応答性と検出精度との両立を図ることができる。

本願発明者らは、応答性及び検出精度が、ガスインレットの構成のみなら

ず、内部空間の構成にも大きく依存することに着目した。まず、 $(L1/S1)$ が大きいほど、ガスインレットにおける拡散抵抗は大きくなる。そこで、本明細書においては、 $(L1/S1)$ を便宜的に第1拡散抵抗指標という。この第1拡散抵抗指標が大きいほど、内部空間への被測定ガスの導入速度は遅くなりやすい。その結果、応答性は低下しやすいが、ポンプセルによって調整すべき酸素の量が少なくなりやすい分、検出精度は向上しやすい。

[0009] そして、 $(L2/S2)$ についても、これが大きいほど、内部空間に導入された被測定ガスがセンサ用電極に到達するまでの拡散抵抗は大きくなる。そこで、本明細書においては、 $(L2/S2)$ を便宜的に第2拡散抵抗指標という。この第2拡散抵抗指標が大きいほど、内部空間に導入された被測定ガスがセンサ用電極に達するまでの時間は長くなる。その結果、応答性は低下しやすいが、ポンプセルによって酸素を調整する時間が稼げる分、検出精度は向上しやすい。

[0010] このように、第1拡散抵抗指標及び第2拡散抵抗指標は、応答性及び検出精度に及ぼす影響の原理が若干異なるが、各指標が大きいほど、応答性が低下しやすく、検出精度が高くなる点においては共通する。そこで、発明者らは、第1拡散抵抗指標と第2拡散抵抗指標との積と、応答性及び検出精度との関係を調べた（後述する実験例1、2）。その結果、第1拡散抵抗指標と第2拡散抵抗指標との積、すなわち $(L1/S1) \times (L2/S2)$ を、1000～5000とすることにより、応答性と検出精度との両立を効果的に図ることができることを見出した。

[0011] 以上のごとく、本発明によれば、応答性と検出精度との両立を図ることができるガスセンサ素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1における、ガスセンサ素子の軸方向に沿った断面図。

[図2]図1のII-II線矢視断面図。

[図3]図1のIII-III線矢視断面図。

[図4]実施例1における、内部空間及びガスインレットの斜視説明図。

[図5]実験例1における、積Pとオフセット電流との関係を示す線図。

[図6]実験例2における、積Pと応答時間との関係を示す線図。

発明を実施するための形態

[0013] 上記ガスセンサ素子において、 $1250 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 2500$ を満たすことが好ましい。この場合には、応答性と検出精度との両立を一層効果的に図ることができる。

なお、本明細書において、第1拡散抵抗指標と第2拡散抵抗指標との積を、適宜Pとも表す。すなわち、 $(L1/S1) \times (L2/S2) = P$ である。

[0014] また、上記ガスインレットは、多孔質体によって構成してもよい。この場合には、上記断面積S1は、上記ガスインレットの断面積に上記多孔質体の気孔率を乗じた値であることとすることができる。この場合には、ガスインレットにおける拡散抵抗を容易に調整することができるとともに、 $(L1/S1) \times (L2/S2)$ の調整によって、応答性及び検出精度を正確に管理することができる。

[0015] また、上記内部空間は、上記ポンプ用電極が面する領域から上記センサ用電極が面する領域に至るまで、一様な形状を有することが好ましい。この場合には、内部空間に導入された被測定ガスが円滑にセンサ用電極まで到達することができるため、応答性に優れたガスセンサ素子を得ることができる。

[0016] なお、内部空間におけるポンプセルとセンサセルとの並び方向に直交する断面の断面積が、ポンプセルとセンサセルとの並び方向における位置によって異なる場合には、ガスインレットとセンサセルとの間において最も断面積が小さい部分の断面積を、上記断面積S2とする。また、ガスインレットの寸法L1とは、ガスインレット内を通る被測定ガスの流れ方向におけるガスインレットの寸法をいう。また、ガスインレット内を通る被測定ガスの流れ方向に直交するガスインレットの断面積が、被測定ガスの流れ方向によって異なる場合には、最も断面積が小さい部分の断面積を、上記断面積S1とする。

実施例

[0017] (実施例 1)

上記ガスセンサ素子の実施例につき、図 1～図 4 を用いて説明する。

本例のガスセンサ素子 1 は、図 1、図 2 に示すごとく、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体 5 と、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するセンサセル 2 と、被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセル 3 と、被測定ガスが導入される内部空間 11 と、ガスセンサ素子 1 (すなわち、内部空間 11) に外部より流入する被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するように形成されたガスインレット 17 と、を備えている。

[0018] センサセル 2 は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体 5 の一部と、該固体電解質体 5 に設けられた一対のセンサ用電極 21、22 とからなる。

ポンプセル 3 は、固体電解質体 5 の他の一部と、該固体電解質体 5 に設けられた一対のポンプ用電極 31、32 とからなり、被測定ガス中の酸素濃度を調整するよう構成されている。

内部空間 11 は、一方のセンサ用電極 21 及び一方のポンプ用電極 31 に面するとともに、被測定ガスが導入されるよう構成されている。

ガスインレット 17 は、上記したように、被測定ガスが通過し、内部空間 11 に導入されるように構成されており、被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する拡散抵抗体として機能する。

[0019] 図 1、図 4 に示すごとく、ガスインレット 17 内の被測定ガスの流れ方向における、ガスインレット 17 の寸法 (言い換えれば、ガスインレット 17 内の被測定ガスの移動距離) を $L1$ 、ガスインレット 17 内の被測定ガスの流れ方向に直交する、ガスインレット 17 の断面積を $S1$ 、ガスインレット 17 とセンサセル 2 との間の被測定ガスの流れ方向に沿った距離を $L2$ 、ポンプセル 3 とセンサセル 2 との並び方向に直交する内部空間 11 の断面積を $S2$ とする。このとき、 $L1$ 、 $S1$ 、 $L2$ 、 $S2$ は、 $1000 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 5000$ を満たす。また、 $1250 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 2500$ を満たすことが好ましい。

[0020] 本例のガスセンサ素子 1 は、窒素酸化物 (NO_x) 濃度を検出する NO_x

センサである。すなわち、本例においては、被測定ガスは、自動車等の内燃機関の排ガスであり、所定ガス成分は NO_x である。

[0021] 図1、図2に示すごとく、ガスセンサ素子1は、固体電解質体5と、内部空間11を形成するためのスペーサ110と、内部空間11を介して固体電解質体5と対向する絶縁板12と、ヒータ131を内蔵したヒータ基板13とを積層してなる。固体電解質体5はジルコニア(ZrO_2)からなり、スペーサ110、絶縁板12、ヒータ基板13は、いずれもアルミナ(Al_2O_3)からなる。

[0022] ヒータ基板13と固体電解質体5との間には、基準ガスである空気が導入される基準ガス室14が形成されている。また、図1、図3に示すごとく、スペーサ110の先端部の一部に切欠き(くぼみ)が設けられており、該切欠きがガスインレット17として機能する。つまり、ガスインレット17は、ガスセンサ素子1の先端部に形成されている。

[0023] 本例において、ガスインレット17には、アルミナの多孔質体が配置されて所定の拡散抵抗を被測定ガスに対して付与している。つまり、ガスインレット17はアルミナの多孔質体により構成されている。それゆえ、上述の断面積 S_1 は、ガスインレット17(すなわち多孔質体)の断面積 S_0 (図4)に多孔質体の気孔率を乗じた値である。ここで、断面積 S_0 は、ガスインレット17内を流れる被測定ガスの流れ方向に直交する多孔質体の断面積である。また、多孔質体の気孔率は、例えば、多孔質体を切断して平面な断面を形成し、これをSEM(Scanning Electron Microscope電子顕微鏡)等にて観察することにより、測定することができる。より具体的には、多孔質体の気孔に低粘度の樹脂を含浸させたのち、スライサーにより切断し、平面な観察断面を露出させる。次いで、観察断面を平滑化した後、観察断面をSEMにて観察する。このとき、断面に現れている骨材(aggregate)の面積割合を画像処理にて計算して、この面積割合を100%から引いた値が、気孔率として算出される。なお、ガスインレット17に多孔質体を設けることなく、ガスインレット17を空間(孔)により形成し、その空間のサイズや形

状を所定の拡散抵抗を内部空間 11 に流入する被測定ガスに与えるように形成してもよい。

[0024] また、図 4 に示すごとく、内部空間 11 は、ポンプ用電極 31 が面する領域からセンサ用電極 21 が面する領域に至るまで、一様な形状を有する。本例においては、特に、内部空間 11 は直方体形状を有し、その先端から基端に至るまで、軸方向 X に直交する断面の形状が略同一の長方形形状を有する。

[0025] 図 1、図 3 に示すごとく、固体電解質体 5 は互いに対向する二つの主面を有している。内部空間 11 には、固体電解質体 5 の二つの主面の一方に形成されたポンプ用電極 31 とセンサ用電極 21 とが配されている。また、基準ガス室 14 には、固体電解質体 5 の他方の主面に形成されたポンプ用電極 32 とセンサ用電極 22 とが配されている。ただし、本例においては、ポンプ用電極 32 とセンサ用電極 22 とは、一体化された一つの共通電極を構成している。

[0026] さらに、ガスセンサ素子 1 は、図 2、図 3 に示すごとく、排ガス（被測定ガス）中の酸素濃度を検出するモニタセル 4 を有している。モニタセル 4 は、固体電解質体 5 の一部と固体電解質体 5 に設けられた一对のモニタ用電極 41、42 とからなる。つまり、内部空間 11 には、ポンプ用電極 31 及びセンサ用電極 21 の他に、モニタ用電極 41 も配されており、基準ガス室 14 には、ポンプ用電極 32 及びセンサ用電極 22 の他に、モニタ用電極 42 も配されている。ただし、モニタ用電極 42 は、ポンプ用電極 32 及びセンサ用電極 22 とともに、一体化された一つの共通電極を構成している。

[0027] 図 3 に示すごとく、センサセル 2 とモニタセル 4 との並び方向は、ポンプセル 3 とセンサセル 2 との並び方向に直交する。本例においては、ポンプセル 3 とセンサセル 2 との並び方向は、ガスセンサ素子 1 の軸方向 X であり、センサセル 2 とモニタセル 4 との並び方向は、ガスセンサ素子 1 における軸方向 X 及び積層方向 Z の双方に直交する幅方向 Y である。また、センサセル 2 及びモニタセル 4 は、ポンプセル 3 よりも基端側に配されている。つまり、センサセル 2 及びモニタセル 4 は、軸方向 X において、ポンプセル 3 を挟

んでガスインレット 17 と反対側に位置する。センサセル 2、ポンプセル 3、モニタセル 4 の位置は、それぞれセンサ用電極 21、ポンプ用電極 31、モニタ用電極 41 の位置と一致する。

[0028] 本例において、内部空間 11 に面するセンサ用電極 21 とモニタ用電極 41 とポンプ用電極 31 とは、それぞれ 2 種以上の金属成分を含有する合金からなる。より具体的には、センサ用電極 21 は Pt（白金）と Rh（ロジウム）の合金であり、モニタ用電極 41 及びポンプ用電極 31 は Pt と Au（金）の合金である。これにより、センサ用電極 21 は、NO_x 分子及び酸素分子を分解することができ、モニタ用電極 41 及びポンプ用電極 31 は、酸素分子を分解するものの、NO_x 分子は分解しない。

[0029] 次に、ガスセンサ素子 1 の動作につき説明する。

まず、被測定ガスは、ガスインレット 17 を通過して、内部空間 11 に導入される。この状態において、ポンプセル 3 の一対のポンプ用電極 31、32 に電圧を印加することにより、内部空間 11 側のポンプ用電極 31 上において排ガス中の酸素が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により他方のポンプ用電極 32 へ送られる。これにより、酸素が内部空間 11 から基準ガス室 14 に排出される。

[0030] また、モニタセル 4 の一対のモニタ用電極 41、42 に所定の電圧を印加すると、内部空間 11 側のモニタ用電極 41 上において排ガス中の酸素が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により他方のモニタ用電極 42 に送られる。このときモニタセル 4 に流れた電流は、被測定ガス中の酸素濃度に起因する。

[0031] また、センサセル 2 の一対のセンサ用電極 21、22 に所定の電圧を印加する。これにより、センサ用電極 21 上において内部空間 11 の排ガス中の酸素及び窒素酸化物が分解され、酸素イオンがポンピング作用により他方のセンサ用電極 22 に送られる。このときセンサセル 2 に流れる電流は、窒素酸化物の濃度と酸素の濃度とに起因する。

[0032] このようにして、ポンプセル 3 によって内部空間 11 における酸素濃度を

所定の値に保ちつつ、センサセル 2 及びモニタセル 4 にそれぞれ流れる電流値を測定する。これにより、センサセル 2 において測定された電流値とモニタセル 4 において測定された電流値との差分から、窒素酸化物の濃度を正確に算出することが可能となる。

[0033] 次に、本例の作用効果につき説明する。

ガスセンサ素子 1 は、 $1000 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 5000$ を満たすことにより、応答性と検出精度との両立を図ることができる。

本願発明者らは、応答性及び検出精度が、ガスインレット 17 の構成のみならず、内部空間 11 の構成にも大きく依存することに着目し、後述する実験例 1、2 に示すように、第 1 拡散抵抗指標 ($L1/S1$) と第 2 拡散抵抗指標 ($L2/S2$) との積 P と、応答性及び検出精度との関係を調べた。その結果、第 1 拡散抵抗指標と第 2 拡散抵抗指標との積、すなわち $(L1/S1) \times (L2/S2)$ を、 $1000 \sim 5000$ とすることにより、応答性と検出精度との両立を効果的に図ることができることを見出した。さらには、 $(L1/S1) \times (L2/S2)$ を、 $1250 \sim 2500$ とすることにより、応答性と検出精度との両立を一層効果的に図ることができることを見出した。

[0034] また、本実施例では、ガスインレット 17 は、上記したように多孔質体によって構成されており、断面積 $S1$ は、ガスインレット 17 の断面積 $S0$ に多孔質体の気孔率を乗じた値とした。これにより、ガスインレット 17 における拡散抵抗の調整が容易になるとともに、 $(L1/S1) \times (L2/S2)$ の調整によって、応答性及び検出精度を正確に管理することができる。

[0035] また、内部空間 11 は、ポンプ用電極 31 が面する領域からセンサ用電極 21 が面する領域に至るまで、一様な形状を有する。これにより、内部空間 11 に導入された被測定ガス（排ガス）が円滑にセンサ用電極 21 まで到達することができるため、応答性に優れたガスセンサ素子 1 を得ることができる。

[0036] また、ガスセンサ素子 1 は、モニタセル 4 を有しているため、所定のガス

成分の濃度（ NO_x 濃度）の検出精度を向上させることができる。また、センサセル2とモニタセル4との並び方向は、ポンプセル3とセンサセル2との並び方向に直交するため、一層検出精度の向上を図ることができる。

[0037] 以上のごとく、本例によれば、応答性と検出精度との両立を図ることができるガスセンサ素子を提供することができる。

[0038] （実験例1）

本例においては、図5に示すごとく、第1拡散抵抗指標（ L_1/S_1 ）と第2拡散抵抗指標（ L_2/S_2 ）との積 P と、ガスセンサ素子の検出精度との関係を調べた。

すなわち、検出精度を、センサセル2に流れるオフセット電流の値によって評価した。オフセット電流は、被測定ガス中に特定ガスとしての NO_x ガスが存在しないときにもセンサセル2に流れる電流であり、これが大きいほど検出精度が悪化しやすい。

[0039] 実験に用いるガスセンサ素子としては、実施例1において示したものを基本構成としつつ、上記積 P の値が変化するように、各部の形状を種々変化させたものを複数個用意した。具体的には、内部空間11におけるガスインレット17の基端からセンサセル2の先端までの距離 L_2 及び断面積 S_2 を種々変化させることにより、上記積 P を変化させた。

[0040] そして、各ガスセンサ素子について、オフセット電流を測定した。つまり、各ガスセンサ素子を内蔵したガスセンサを作製し、これを被測定ガスが流れる排気管に設置した。ここで用いた被測定ガスは、 NO_x を含まず、酸素を20%含むガスである。

[0041] 測定結果を図5に示す。同図において、グラフ中に示した5個のプロットが測定値であり、曲線M1は上記測定値に沿った近似曲線である。同図から分かるように、積 P が大きくなるほど、オフセット電流が小さくなる。そして、 $P \geq 1000$ においては、オフセット電流が $0.1 \mu\text{A}$ 以下となり、さらに、 $P \geq 1250$ においては、オフセット電流が $0.05 \mu\text{A}$ 以下となる。この結果から、積 P を大きくすることにより、オフセット電流を小さくす

ることができ、ガスセンサ素子の検出精度が向上することが分かる。そして、 $P \geq 1000$ とすることにより、ガスセンサ素子の検出精度を十分に確保することができ、 $P \geq 1250$ とすることにより、ガスセンサ素子の検出精度をより向上させることができる。

[0042] (実験例2)

本例においては、図6に示すごとく、第1拡散抵抗指標 ($L1/S1$) と第2拡散抵抗指標 ($L2/S2$) との積 P と、ガスセンサ素子の応答性との関係を調べた。

応答性の評価は、窒素酸化物に対する各ガスセンサ素子の応答時間を測定することにより行った。実験に用いるガスセンサ素子としては、実施例1において示したものを基本構成としつつ、上記積 P の値が変化するように、各部の形状を種々変化させたものを複数個用意した。

[0043] そして、各ガスセンサ素子について、応答時間を測定した。つまり、各ガスセンサ素子を内蔵したガスセンサを作製し、これを流速 12 m/s にて被測定ガスが流れる排気管に設置した。この状態においてセンサ出力を計測しつつ、ある時点において急激に被測定ガスの NO_x 濃度を変動させた。そして、 NO_x 濃度を変動させた時点からセンサ出力が変動するまでの時間を、応答時間とした。

[0044] 測定結果を図6に示す。同図において、グラフ中に示した5個のプロットが測定値であり、曲線 $M2$ は上記測定値に沿った近似曲線である。同図から分かるように、積 P が小さくなるほど、応答時間が短くなる。そして、 $P \leq 5000$ においては、応答時間が0.5秒以下となり、さらに、 $P \leq 2500$ においては、応答時間が0.3秒以下となる。この結果から、積 P を小さくすることにより、応答時間を短くすることができ、ガスセンサ素子の検出精度が向上することが分かる。そして、 $P \leq 5000$ とすることにより、ガスセンサ素子の応答時間を十分に短くすることができ、 $P \leq 2500$ とすることにより、ガスセンサ素子の応答時間をより短縮することができる。

[0045] 本発明のガスセンサ素子1は、上記実施例以外にも、種々の構成を採りう

る。

例えば、実施例 1 においては、ガスインレット 17 を多孔質体によって構成した例を示したが、例えば、内部空間 11 よりも、ガスインレット 17 を流れる被測定ガスの流れに直交する断面積を小さくして、そこに多孔質体を配置しない構成としてもよい。また、実施例 1 においては、ガスインレット 17 を、内部空間 11 に対してガスセンサ素子 1 の先端側に配置した例を示したが、ガスインレット 17 を、内部空間 11 と、積層方向 Z（厚み方向）でつながる位置に配置してもよいし、幅方向 Y でつながる位置に配置してもよい。これらの場合、寸法 L 1 は、それぞれ積層方向 Z（厚み方向）、幅方向 Y のガスインレット 17 の寸法となる。すなわち、寸法 L 1 は、ガスの流れ方向にそったガスインレット 17 の寸法である。

請求の範囲

[請求項1] 酸素イオン伝導性を有する固体電解質体（５）の第１の部分と、該固体電解質体（５）に設けられた一対のセンサ用電極（２１、２２）とからなり、被測定ガス中の所定のガス成分の濃度を検出するセンサセル（２）と、

上記固体電解質体（５）の第２の部分と、該固体電解質体（５）に設けられた一対のポンプ用電極（３１、３２）とからなり、上記被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセル（３）と、

一方の上記センサ用電極（２１）及び一方の上記ポンプ用電極（３１）に面するとともに、上記被測定ガスが導入される内部空間（１１）と、

前記内部空間（１１）に上記被測定ガスを導入するとともに、前記内部空間（１１）に導入される上記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するように形成されたガスインレット（１７）と、を備え、

前記ガスインレット（１７）内の被測定ガスの流れ方向における、前記ガスインレット（１７）の寸法を $L1$ 、前記ガスインレット（１７）内の被測定ガスの流れ方向に直交する、前記ガスインレット（１７）の断面積を $S1$ 、上記ガスインレット（１７）と上記センサセル（２）との間の距離を $L2$ 、上記ポンプセル（３）と上記センサセル（２）との並び方向に直交する前記内部空間（１１）の断面積を $S2$ としたとき、 $1000 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 5000$ を満たすことを特徴とするガスセンサ素子（１）。

[請求項2] $1250 \leq (L1/S1) \times (L2/S2) \leq 2500$ を満たすことを特徴とする請求項１に記載のガスセンサ素子（１）。

[請求項3] 上記ガスインレット（１７）は、多孔質体によって構成されており、上記断面積 $S1$ は、前記ガスインレット（１７）内の被測定ガスの流れ方向に直交する多孔質体の断面積（ $S0$ ）に上記多孔質体の気孔率を乗じた値であることを特徴とする請求項１又は２に記載のガスセ

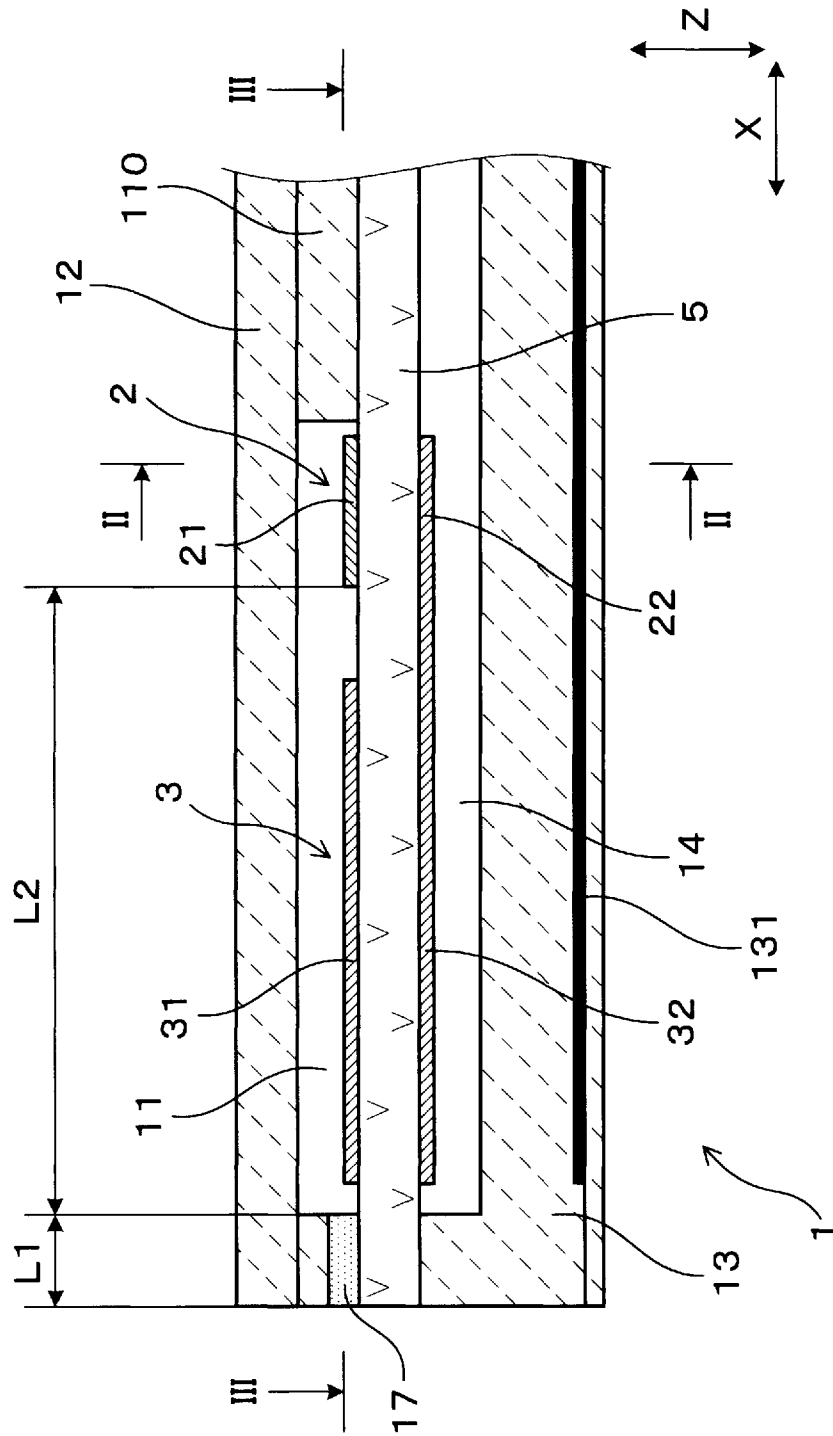
ンサ素子（１）。

[請求項4] 上記内部空間（１１）は、上記ポンプ用電極（３１）が面する領域から上記センサ用電極（２１）が面する領域に至るまで、一様な形状を有することを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のガスセンサ素子（１）。

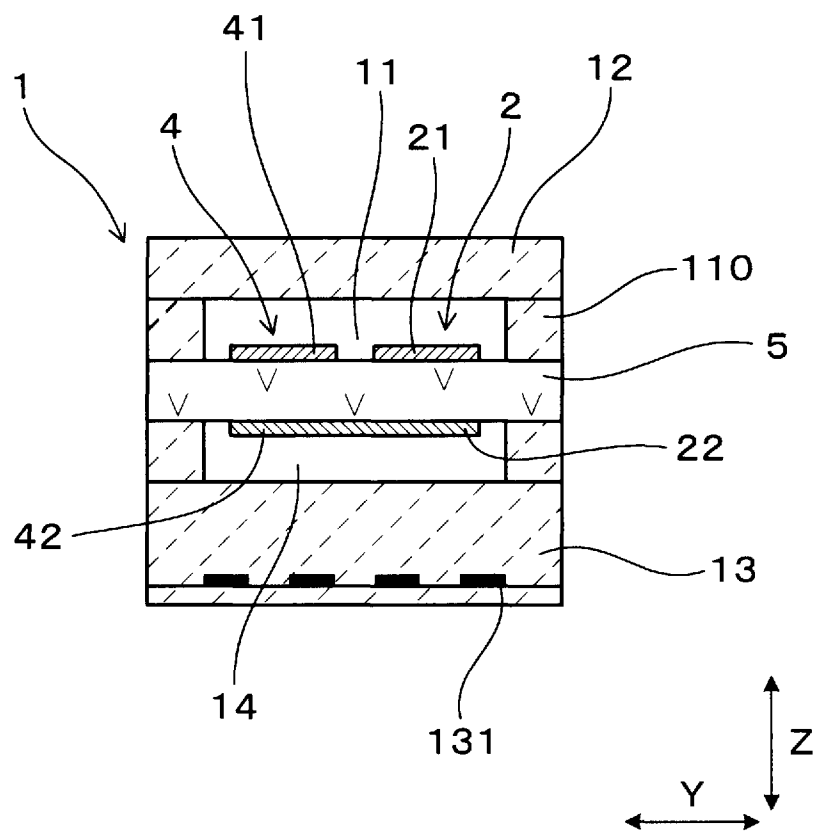
[請求項5] 上記固体電解質体（５）の一部と該固体電解質体（５）に設けられた一対のモニタ用電極（４１、４２）とからなり、上記被測定ガス中の酸素濃度を検出するモニタセル（４）を、さらに有していることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載のガスセンサ素子（１）。

[請求項6] 上記センサセル（２）と上記モニタセル（４）との並び方向は、上記ポンプセル（３）と上記センサセル（２）との並び方向に直交することを特徴とする請求項５に記載のガスセンサ素子（１）。

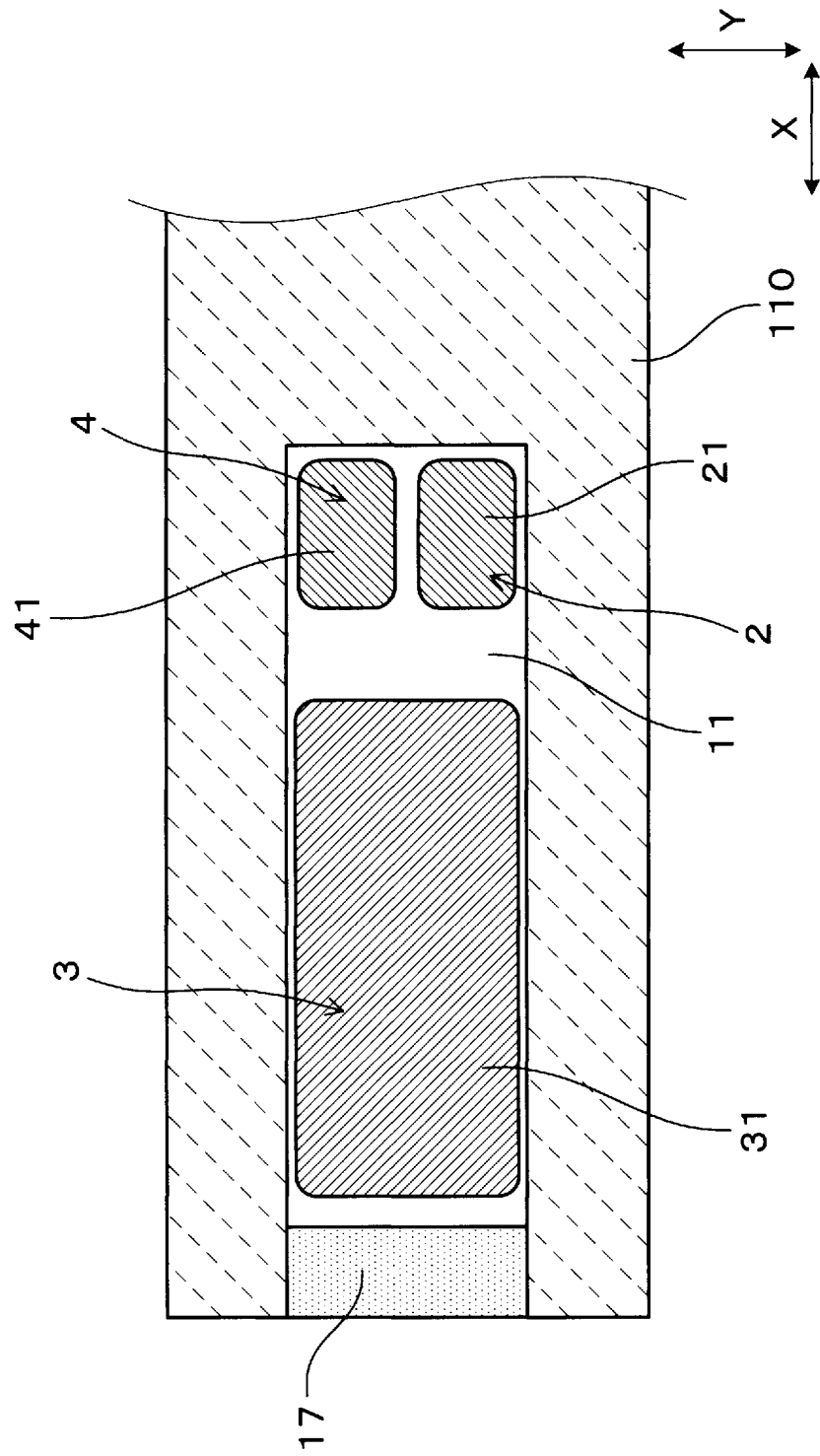
[図1]



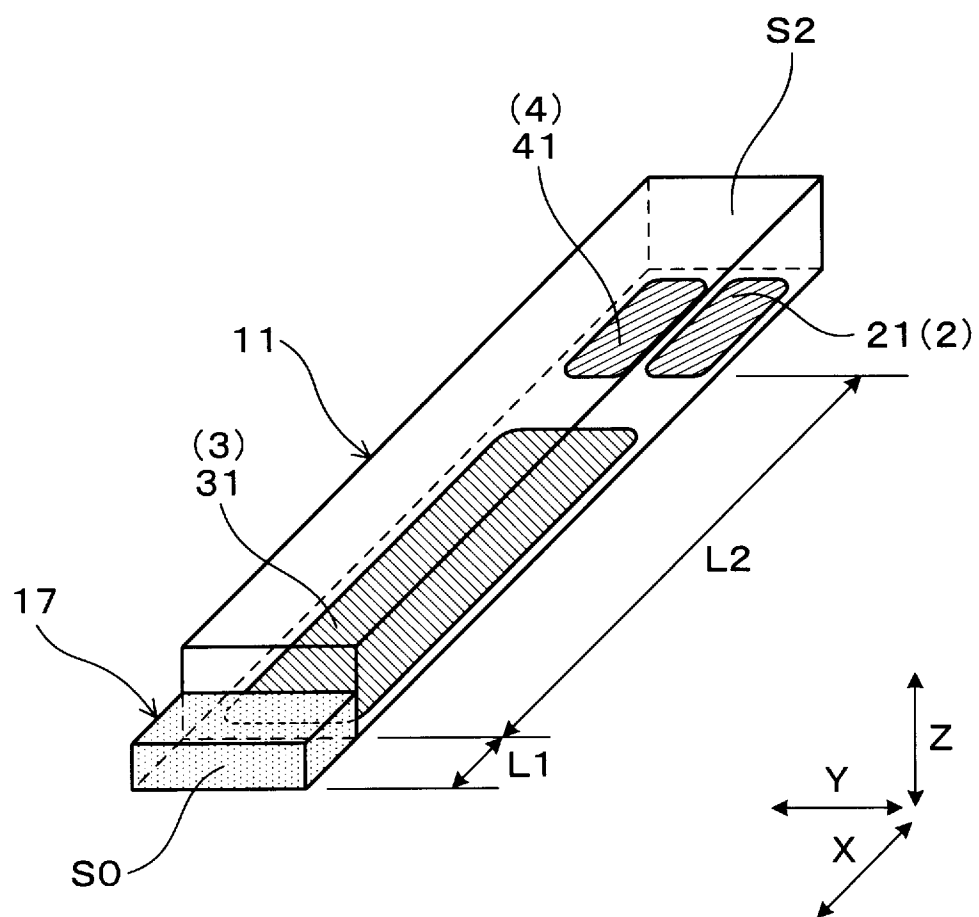
[図2]



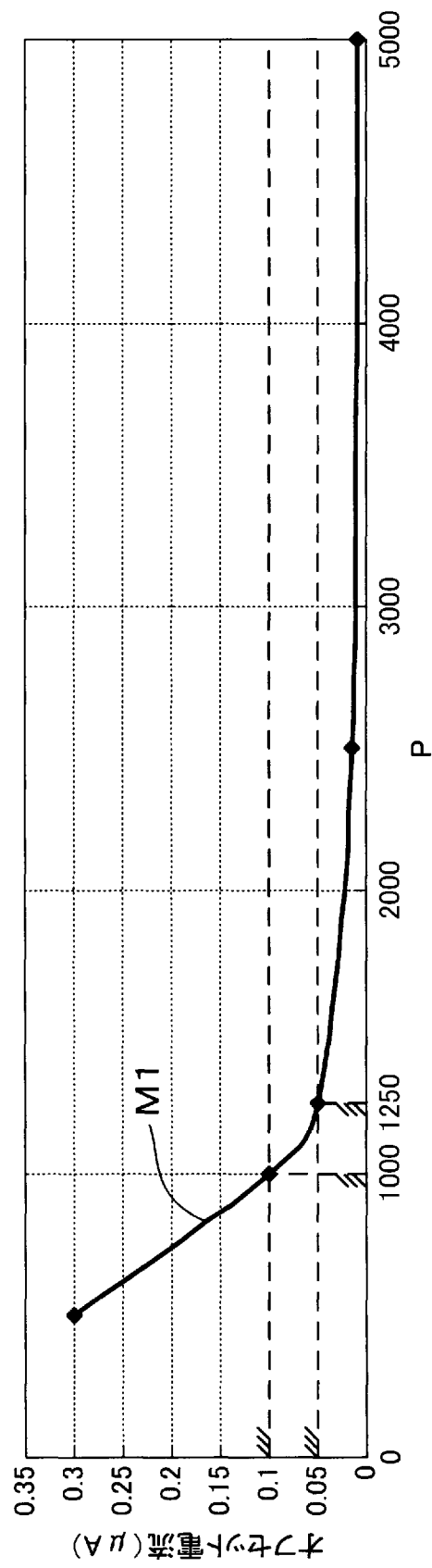
[図3]



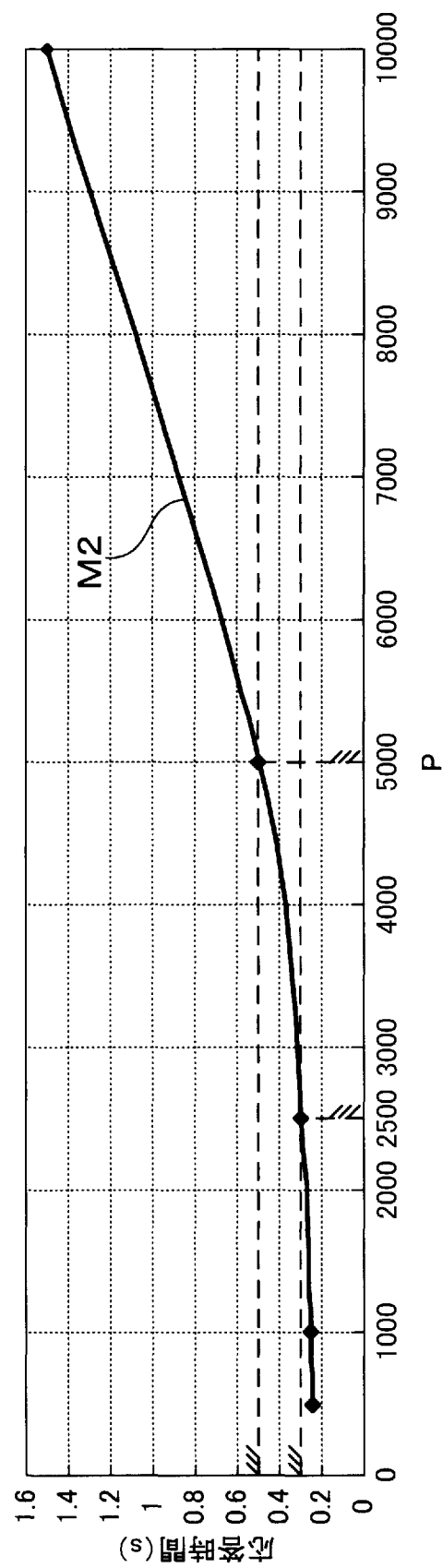
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(2006.01) i, G01N27/419(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/416, G01N27/419

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-58834 A (Denso Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraphs [0020] to [0036]; fig. 1 to 9 (Family: none)	1-6
Y	JP 2003-149199 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraphs [0014] to [0018]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-321238 A (Riken Corp.), 24 November 2000 (24.11.2000), claims; fig. 11 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 September 2015 (11.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G01N27/416(2006.01)i, G01N27/419(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416, G01N27/419

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-58834 A（株式会社デンソー）2011.03.24, [0020] - [0036]、第1-9図（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2003-149199 A（日産自動車株式会社）2003.05.21, [0014] - [0018]、第1図（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2000-321238 A（株式会社リケン）2000.11.24, 特許請求の範囲、第11図（ファミリーなし）	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 1 1 . 0 9 . 2 0 1 5	国際調査報告の発送日 2 9 . 0 9 . 2 0 1 5
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 黒田 浩一 電話番号 03-3581-1101 内線 3252