

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7639739号
(P7639739)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 27/416(2006.01)

G 0 1 N 27/416 3 3 1

請求項の数 9 (全22頁)

(21)出願番号	特願2022-37531(P2022-37531)	(73)特許権者	000004260
(22)出願日	令和4年3月10日(2022.3.10)		株式会社デンソー
(65)公開番号	特開2023-132301(P2023-132301 A)	(74)代理人	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 110000648
(43)公開日	令和5年9月22日(2023.9.22)		弁理士法人あいち国際特許事務所
審査請求日	令和6年6月10日(2024.6.10)	(72)発明者	長谷川 明里 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式 会社デンソー内
		(72)発明者	市川 大樹 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式 会社デンソー内
		(72)発明者	藤堂 祐介 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	小澤 理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 NOxセンサ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

NOx及びNH₃を含む被測定ガス（G）中のNOx濃度を検出するセンサ素子（1）と、上記センサ素子による検出動作を制御するセンサ制御部（10）と、を備えるNOxセンサ（S）であって、

上記センサ素子は、
ガス導入部（3）を介して上記被測定ガスが導入される被測定ガス室（2）と、
上記被測定ガス室の室壁を構成する固体電解質体（11）と、
上記被測定ガス室に面する上記固体電解質体の表面にポンプ電極（21）を有し、酸素ポンピングにより上記被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセル（1p）と、
上記被測定ガス室に面する上記固体電解質体の表面にセンサ電極（22）を有し、酸素濃度が調整された上記被測定ガス中のNOx濃度に基づく検出信号を出力するセンサセル（1s）と、を備えており、
上記ガス導入部は、上記被測定ガス室に接して設けられる拡散抵抗層（31）と、上記拡散抵抗層の外側に設けられる多孔質保護層（4）とを有し、上記多孔質保護層の最も外側に、上記多孔質保護層を構成する他の層よりも弱いルイス酸性を示すNH₃酸化抑制層（41）を有する、NOxセンサ。

【請求項2】

上記ルイス酸性の強さを示すルイス酸性度を、昇温脱離法による常温から800℃のNH₃吸着量測定における、単位比表面積当たりの信号強度の累積値で表したとき、上記NH

3酸化抑制層の構成材料の上記ルイス酸性度は、上記他の層の構成材料の上記ルイス酸性度よりも小さい、請求項1に記載のNO_xセンサ。

【請求項3】

上記NH₃酸化抑制層の構成材料の上記ルイス酸性度と、上記他の層の構成材料のうちで最も大きい上記ルイス酸性度との比率が、1/2以下である、請求項2に記載のNO_xセンサ。

【請求項4】

上記センサ制御部は、上記センサセルから出力される検出信号を取得し、検出信号に基づくNO_x濃度から、NH₃に由来するNO_x濃度を減算して、本来のNO_x濃度を算出するNO_x検出部(101)を備え、上記NO_x検出部において、NH₃に由来するNO_x濃度は、上記ガス導入部の構造に基づいて予め設定されるNH₃感度とセンサ外部で検出されるNH₃濃度とを用いて算出される、請求項1～3のいずれか1項に記載のNO_xセンサ。

【請求項5】

上記ガス導入部は、上記NH₃感度が、上記多孔質保護層が上記NH₃酸化抑制層を含まない場合のNH₃感度 α を基準として、1.1 α 以上1.3 α 以下の範囲となるように構成される、請求項4に記載のNO_xセンサ。

【請求項6】

上記センサ制御部は、上記センサ素子を加熱するためのヒータ温度を制御するヒータ制御部(102)を備えており、

上記ヒータ制御部は、上記センサ素子の上記ポンプセル及び上記センサセルが活性となる温度以上であり、上記NH₃酸化抑制層におけるNH₃の熱分解を抑制可能な温度以下となるように制御する、請求項1～5のいずれか1項に記載のNO_xセンサ。

【請求項7】

上記拡散抵抗層の構成材料は、 α -アルミナである、請求項1～6のいずれか1項に記載のNO_xセンサ。

【請求項8】

上記他の層の構成材料は、遷移アルミナを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のNO_xセンサ。

【請求項9】

上記多孔質保護層は、上記他の層として、上記NH₃酸化抑制層と上記拡散抵抗層との間に設けられるトラップ層(42)を有し、上記トラップ層の構成材料は、 θ -アルミナである、請求項1～8のいずれか1項に記載のNO_xセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被測定ガス中のNO_x濃度を検出するためのNO_xセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、車両用のNO_xセンサは、固体電解質体を用いたセンサ素子を備えており、被測定ガスとなる排ガスをセンサ素子の内部へ導入し、窒素酸化物(NO_x)の分解に起因して固体電解質体を流れる電流を測定することにより、NO_x濃度を検出している。センサ素子は、一般に、固体電解質体の表面に電極が形成された複数のセルを有し、例えば、ガス流れの上流側に設けられるポンプセルにて被測定ガス中の酸素(O₂)をポンピングし、所定の低酸素濃度に調整した上で、下流側に設けられるセンサセルにて被測定ガスに含まれるNO_xを検出する。

【0003】

一方、NO_x濃度の検出において、被測定ガスに含まれるアンモニア(NH₃)が誤差要因となることがある。その対策として、特許文献1には、被測定ガスが、NO_xとNH₃とを含む排ガスである場合に、NO_x出力に上乘せされるNH₃由来の出力を考慮して、本来のNO_x濃度を測定するシステムが提案されている。このシステムでは、排ガス中の空燃

10

20

30

40

50

比と O_2 濃度と H_2O 濃度との少なくとも一つと、排ガス中の実 NH_3 濃度であるセンサ外 NH_3 濃度とから、 NH_3 由来 NO 濃度を算出し、 NO_x の合計濃度から減算することにより、本来の NO_x 濃度を算出可能としている。このようなシステムは、例えば、尿素SCRシステムにおいて、排ガス中の NO_x 濃度に基づくフィードバック制御に利用される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2015-215334号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載されるシステムは、 NH_3 センサ等により測定されるセンサ外 NH_3 濃度と、 NH_3 由来 NO 濃度との関係が、排ガス中の O_2 濃度又は H_2O 濃度に応じて変化することに着目して、 NH_3 由来 NO 濃度を推定し、センサ出力の補正を行なうものである。これは、 O_2 濃度が高い場合又は H_2O 濃度が低い場合は、排ガス中の NH_3 の一部が窒素(N_2)に変化する反応が進みやすくなるためであり、その場合には、 NH_3 由来 NO 濃度は、センサ外 NH_3 濃度よりも低くなる。

【0006】

そのために、特許文献1のシステムでは、センサ外 NH_3 濃度に対する NH_3 由来 NO 濃度の比率を表す NH_3 感度と、 O_2 濃度又は H_2O 濃度との関係を予め調べて記憶し、 O_2 濃度又は H_2O 濃度から算出される NH_3 感度を用いて、 NH_3 由来 NO 濃度を算出している。 O_2 濃度又は H_2O 濃度は、ポンプセルにて検出される空燃比を用いて算出される。ただし、この手法では、 NH_3 感度を算出する手順が増えるだけでなく、 O_2 濃度又は H_2O 濃度以外の環境要因やセンサ要因による NH_3 感度のばらつきが無視できないものとなり、センサ出力のずれの要因となることが判明した。

【0007】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、被測定ガスに混在する NH_3 に由来する NO_x 濃度の推定ばらつきを低減し、本来の NO_x 濃度を精度よく検出可能な NO_x センサ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】

【0008】

本発明の一態様は、

NO_x 及び NH_3 を含む被測定ガス(G)中の NO_x 濃度を検出するセンサ素子(1)と、上記センサ素子による検出動作を制御するセンサ制御部(10)と、を備える NO_x センサ(S)であって、

上記センサ素子は、

ガス導入部(3)を介して上記被測定ガスが導入される被測定ガス室(2)と、

上記被測定ガス室の室壁を構成する固体電解質体(11)と、

上記被測定ガス室に面する上記固体電解質体の表面にポンプ電極(21)を有し、酸素ポンピングにより上記被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセル(1p)と、

上記被測定ガス室に面する上記固体電解質体の表面にセンサ電極(22)を有し、酸素濃度が調整された上記被測定ガス中の NO_x 濃度に基づく検出信号を出力するセンサセル(1s)と、を備えており、

上記ガス導入部は、上記被測定ガス室に接して設けられる拡散抵抗層(31)と、上記拡散抵抗層の外側に設けられる多孔質保護層(4)とを有し、上記多孔質保護層の最も外側に、上記多孔質保護層を構成する他の層よりも弱いルイス酸性を示す NH_3 酸化抑制層(41)を有する、 NO_x センサにある。

【発明の効果】

【0009】

上記構成の NO_x センサにおいて、 NO_x 及び NH_3 を含む被測定ガスが、センサ素子の

10

20

30

40

50

ガス導入部の表面に到達すると、最外層の NH_3 酸化抑制層から多孔質保護層に流入し、拡散抵抗層を通過して、被測定ガス室の内部に取り込まれる。被測定ガス室では、ポンプセルにおいて、被測定ガスに含まれる酸素がイオン化しポンピングにより排出されると共に、 NH_3 が酸化して NO が生成する。生成した NO は、センサセルにおいて本来の NO_x と共に分解され、本来の NO_x 濃度に NH_3 に由来する NO_x 濃度が上乗せされた出力が得られる。

【0010】

ここで、 NH_3 酸化抑制層を構成する材料は、多孔質保護層を構成する他の層よりも弱いルイス酸性を示し、被測定ガスに含まれる NH_3 に対する吸着性がより低くなるために、ガス導入部に導入される NH_3 の酸化を抑制する作用を有する。これにより、 NO_x よりも分子量の小さい NH_3 が、より速やかにガス導入部を通過してポンプセルに到達し、 NH_3 感度の向上に寄与する。また、ガス導入部を通過する間の NH_3 の酸化が、環境要因の影響を受けにくくなり、ガス導入部を通過するガス比率の変動が抑制されて、 NH_3 感度のばらつきが小さくなる。その結果、 NH_3 感度が安定し、 NH_3 に由来する NO_x 濃度による補正を行うことにより、本来の NO_x 濃度の算出を精度よく行うことができる。

【0011】

以上のごとく、上記態様によれば、被測定ガスに混在する NH_3 に由来する NO_x 濃度の推定ばらつきを低減し、本来の NO_x 濃度を精度よく検出可能な NO_x センサを提供することができる。

なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施形態1における、 NO_x センサの主要部であるセンサ素子のガス導入部の構成を示す長手方向断面図。

【図2】実施形態1における、センサ素子のガス検出部の概略構成を示す長手方向断面図。

【図3】実施形態1における、 NO_x センサの全体構成を示す長手方向断面図。

【図4】実施形態1における、ガス検出部に導入されるガス検出原理を説明するための長手方向断面図。

【図5】実施形態1における、ガス導入部を構成するセラミックス材料とルイス酸性度との関係を示す図。

【図6】実施形態1における、ガス導入部の構成材料のルイス酸性度と NH_3 感度との関係を示す図。

【図7】実施形態1における、ガス導入部の構成材料の昇温脱離法による NH_3 吸着量測定結果を示す図。

【図8】実施形態1における、ガス導入部における NH_3 酸化抑制層の構成材料による効果の違いを説明するための長手方向断面図。

【図9】実施形態1における、ガス導入部の構成材料（ θ -アルミナ）のルイス酸点と、 NH_3 の反応との関係及び温度による各種ガス濃度の変化を示す図。

【図10】実施形態1における、ガス導入部の構成材料（ α -アルミナ）と、 NH_3 の反応との関係及び温度による各種ガス濃度の変化を示す図。

【図11】実施形態1における、ガス検出部に導入される NH_3 濃度とセンサ出力の関係を示す図。

【図12】実施形態1における、ガス導入部の構成材料による NH_3 感度ばらつきの違いを、 θ -アルミナと α -アルミナとで比較して示す図。

【図13】実施形態1における、多孔質保護層の温度又は膜厚の NH_3 感度への寄与を、 θ -アルミナと α -アルミナとで比較して示す図。

【図14】実施形態1における、多孔質保護層の密度又は結晶化度の NH_3 感度への寄与を、 θ -アルミナと α -アルミナとで比較して示す図。

【図 15】実施形態 1 における、ガス流速の NH_3 感度への寄与を、 θ -アルミナと α -アルミナとで比較して示す図。

【図 16】実施形態 1 における、 NH_3 濃度の NH_3 感度への寄与を、 θ -アルミナと α -アルミナとで比較して示す図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

(実施形態 1)

NO_x センサに係る実施形態 1 について、図面を参照して説明する。

図 2、図 3 に示すように、本形態の NO_x センサ S は、センサ素子 1 と、センサ制御部 10 とを備える。センサ素子 1 が内蔵されるセンサ本体 1A は、例えば、車両用エンジン等の内燃機関の排ガス通路に設置され、センサ素子 1 を用いて、排ガス G 中に含まれる NO_x (すなわち、窒素酸化物) の濃度を検出する。センサ制御部 10 は、排ガス通路の外部に設置されて、センサ素子 1 による検出動作を制御する。図 4 に示すように、排ガス G は、 NO_x 及び NH_3 (すなわち、アンモニア) を含む被測定ガスに相当する。

【0014】

NO_x センサ S は、例えば、 NO_x を浄化するための選択的触媒還元 (以下、SCR: Selective Catalytic

Reduction) システムに用いられて、触媒下流側における NO_x 濃度を検出し、触媒上流側への還元剤の供給量制御等に利用される。このシステムでは、通常、尿素水の加水分解により発生する NH_3 が還元剤として用いられることから、排ガス G 中に未反応の NH_3 が残留すると、 NO_x と NH_3 とが混在した状態で、センサ素子 1 に導入されることがある。

【0015】

図 1、図 2 に示すように、センサ素子 1 は、ガス検出部となる一端側 (例えば、図 2 における左端側) の内部に、被測定ガス室 2 が形成されており、センサ素子 1 の外部から、複層構造のガス導入部 3 を介して、被測定ガス室 2 へ排ガス G が導入される。センサ素子 1 は、例えば、限界電流式センサとして構成されており、被測定ガス室 2 の室壁を構成する固体電解質体 11 と、ポンプセル 1p 及びセンサセル 1s と、を備えている。排ガス G に NO_x と共に NH_3 が混在する場合には、センサ素子 1 からの出力は、本来の NO_x に基づく出力に、 NH_3 に基づく出力が上乘せされたものとなる。固体電解質体 11 を挟んで被測定ガス室 2 と反対側には、基準ガス室 5 が配置される。

【0016】

ポンプセル 1p は、被測定ガス室 2 に面する表面に、ポンプ電極 21 を有し、排ガス G に含まれる O_2 (すなわち、酸素) を、基準ガスとしての大気 A 側へ排出又は大気 A 側から導入するためのポンピング (以下、適宜、酸素ポンピングと称する) を行い、排ガス G 中の酸素濃度を調整する。センサセル 1s は、被測定ガス室 2 に面する表面に、センサ電極 22 を有しており、酸素濃度が調整された排ガス G 中の NO_x 濃度に基づく検出信号を出力するように構成される。センサ素子 1 は、センサセル 1s と並設されるモニタセル 1m を備えることもできる。

【0017】

このとき、ポンプセル 1p では、ポンプ電極 21 の触媒作用により、排ガス G に含まれる O_2 が、酸化物イオン (すなわち、 O^{2-}) に分解される。また、図 4 中に拡大して示すように、ポンプ電極 21 において、排ガス G に含まれる NH_3 が酸化して NO に変換される。このポンプセル 1p の NH_3 酸化作用により、排ガス G に本来含まれる NO_x と共に、 NH_3 に由来する NO_x が、センサセル 1s にて検出されることになる。 NO_x は、センサ電極 22 の触媒作用により分解され、生成する酸化物イオンが、固体電解質体 11 を介して移動することにより、 NO_x 濃度に応じた電流が流れる。

【0018】

図 1 において、ガス導入部 3 は、ガス透過性を有する複数の層にて構成されており、具体的には、被測定ガス室 2 に接して設けられる拡散抵抗層 31 と、その外側に設けられる多孔質保護層 4 とを有する。多孔質保護層 4 は、その最も外側に配置され、多孔質保護層

10

20

30

40

50

4を構成する他の層よりも弱いルイス酸性を示す NH_3 酸化抑制層41を含む。 NH_3 酸化抑制層41は、センサ素子1の周囲の排ガスGが、ガス導入部3から被測定ガス室2へ導入される際に、排ガスGに含まれる NH_3 の酸化を抑制する作用を有し、 NH_3 感度を高めると共に、そのばらつきを抑制して、センサセル1sにて上乘せされる NH_3 由来の出力を安定化させることが可能になる。

【0019】

具体的には、ルイス酸性の強さを示す指標として、詳細を後述するルイス酸性度を用いることができる。このとき、 NH_3 酸化抑制層41は、その構成材料のルイス酸性度が、多孔質保護層4の他の層の構成材料の上記ルイス酸性度よりも小さくなるように、各層の構成材料が選定される。好適には、 NH_3 酸化抑制層41の構成材料のルイス酸性度と、多孔質保護層4の他の層の構成材料のうちで最も大きいルイス酸性度との比率が、 $1/2$ 以下となるように調整されるのがよく、 NH_3 酸化抑制層41による NH_3 の酸化抑制を効果的に行うことができる。

【0020】

多孔質保護層4は、 NH_3 酸化抑制層41よりも内側に配置される他の層が有する作用との組み合わせにより、導入される排ガスGからセンサ素子1を保護し、精度よい検出が可能となるように構成される。他の層の構成は、必ずしも制限されず、所望の作用が得られるように、適宜設定することができる。具体的には、他の層として、 NH_3 酸化抑制層41の拡散抵抗層31との間に、被毒成分を除去するためのトラップ層42等を設けることができる。その場合には、 NH_3 酸化抑制層41又はトラップ層42等の層厚は、製造上又は機能上の必要に応じて適宜設定することができる。

【0021】

多孔質保護層4を構成する他の層の構成材料は、必ずしも制限されないが、例えば、遷移アルミナを含むことができる。遷移アルミナは、酸化アルミニウム(Al_2O_3)のうち、準安定相の θ -アルミナ、 δ -アルミナ、 γ -アルミナ等である。これら遷移アルミナからなる比表面積が比較的大きい多孔質粒子は、多孔質保護層4を構成する他の層の材料として適している。遷移アルミナは、アルミニウム化合物又はアルミナ水和物の熱分解等により得られ、結晶構造や物性の異なる複数の相を有する。例えば、立方晶系の γ -アルミナを加熱処理すると、 δ -アルミナを経て、単斜晶系の θ -アルミナに相変態し、結晶性が良好となる一方、比表面積は低減する。より好適には、他の層の構成材料として、 θ -アルミナが用いられる。

【0022】

ここで、「ルイス酸性」とは、塩基から非共有電子対を受け取るルイス酸としての能力を表す。ガス導入部3を構成する材料は、金属又は非金属元素を含む酸化物又は化合物等の絶縁性セラミックス材料であり、好適には、金属酸化物を主体とする材料が用いられる。ルイス酸性が相対的に弱いセラミックス材料は、非共有電子対を持つ塩基を吸着する能力が相対的に低く、ルイス酸性が相対的に強いセラミックス材料は、非共有電子対を持つ塩基を吸着する能力が相対的に高い。具体的には、塩基である NH_3 を用いた公知の昇温脱離法(Temperature Programmed Desorption; 以下、 NH_3 -TPD法と称する)によって、ルイス酸点の量に対応する NH_3 吸着量を測定することにより、ルイス酸性の強弱を表すことができる。

【0023】

図5、図6に例示するように、ガス導入部3を構成するセラミックス材料のルイス酸性の強さを表す指標として、 NH_3 -TPD法に基づくルイス酸性度を用いることができる。各種セラミックス材料のルイス酸性度は、具体的には、図7に示す NH_3 -TPD曲線に基づいて算出することができ、以下のように定義される。

ルイス酸性度：

昇温脱離法による常温から 800°C の NH_3 吸着量測定における、単位比表面積当たりの信号強度の累積値(任意単位)

【0024】

10

20

30

40

50

図7における NH_3 -TPD曲線は、 NH_3 -TPD法を用いて、常温から800℃まで昇温したときに脱離する NH_3 を、検出器における信号強度として測定した結果を示している。ルイス酸性度は、この NH_3 -TPD曲線の総面積、すなわち、測定温度範囲における累積信号強度を算出することにより求められる。 NH_3 -TPD曲線の各温度における検出信号の強度は、単位比表面積当たりの NH_3 の脱離量、言い換えれば、 NH_3 吸着量を示しており、測定温度範囲の上限は、センサ素子1の通常の使用温度範囲の上限よりも高い温度に設定されている。

【0025】

図7には、各種アルミナについての NH_3 -TPD曲線を示しているが、他のセラミックス材料についても、同様にしてルイス酸性度を求めることができる。ルイス酸性度に対応する NH_3 吸着量は、脱離する NH_3 の総量を検出することにより求められる。したがって、各種セラミックス材料について、 NH_3 -TPD曲線からルイス酸性度を求めることにより、実質的に、各種セラミックス材料の NH_3 に対する吸着性を知ることができる。

【0026】

ルイス酸性度を用いることにより、各種セラミックス材料のルイス酸性の強弱を比較可能となる。一般に、金属酸化物の表面に露出する金属イオンは、ルイス酸点として作用することから、排ガスGに塩基性の NH_3 が含まれると、その一部がルイス酸点に吸着されて酸化されやすくなる。その際、ルイス酸点の量が少ない材料ほど、つまり、ルイス酸性度が小さい材料ほど、ルイス酸性が弱く、 NH_3 の酸化を抑制する効果が高くなる。したがって、多孔質保護層4において最も外側に、ルイス酸性度が他の層の構成材料より小さい材料からなる NH_3 酸化抑制層41を含むことにより、ガス導入部3における NH_3 の酸化を抑制して、 NH_3 感度を向上させることが可能になる。

【0027】

このとき、 NH_3 酸化抑制層41が他の層に対してより弱いルイス酸性を示すほど、多孔質保護層4における NH_3 の酸化抑制効果が高くなる。上述したように、好適には、 NH_3 酸化抑制層41の構成材料のルイス酸性度と、多孔質保護層4の他の層の構成材料のうちで最も高いルイス酸性度との比率が、 $1/2$ 以下となるように調整されるのがよい。これにより、 NH_3 酸化抑制層41における NH_3 の酸化がより抑制され、ガス導入部3を通過する排ガスGの組成のばらつきを抑制して、 NH_3 由来の NO_x 濃度の推定精度を高めることができる。好適には、 NH_3 酸化抑制層41の構成材料のルイス酸性度と、他の層の構成材料のうちで最も高いルイス酸性度との比率が、 $1/4$ 以下となるように、ガス導入部3の構成が調整されるのがよい。

【0028】

その場合には、 NH_3 酸化抑制層41は、図5に示すように、各種酸化物とルイス酸性度の関係に基づいて選定される。例えば、他の層の構成材料が遷移アルミナを含む場合には、 θ -アルミナ（ルイス酸性度：12.8）、 γ -アルミナ（ルイス酸性度：8.1）等の遷移アルミナよりもルイス酸性度が弱いセラミックス材料、具体的には、ルイス酸性度が8未満の材料を用いて、 NH_3 酸化抑制層41を構成することができる。このようなセラミックス材料としては、酸化ジルコニウム（ジルコニア； ZrO_2 ）、酸化チタン（チタニア； TiO_2 ）、酸化ホウ素（ B_2O_3 ）、 α -アルミナ（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）、酸化亜鉛（ ZnO ）等の金属酸化物材料を用いることができる。これらセラミックス材料は、いずれもルイス酸性度が6以下であり、 θ -アルミナに対するルイス酸性度の比率が $1/2$ 以下となる。酸化ホウ素、 α -アルミナ、酸化亜鉛は、いずれもルイス酸性度が3以下であり、 θ -アルミナに対するルイス酸性度の比率が $1/4$ 以下、 γ -アルミナに対するルイス酸性度の比率が $1/2$ 以下となる。

ZrO_2 ；ルイス酸性度：6.0

TiO_2 ；ルイス酸性度：4.8

B_2O_3 ；ルイス酸性度：3.0

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；ルイス酸性度：2.0

ZnO ；ルイス酸性度：1.2

【0029】

なお、 α -アルミナは、菱面体晶系の結晶構造を有する安定相の Al_2O_3 であり、遷移アルミナは、高温での熱処理により安定相の α -アルミナに転移する。また、ガス導入部3の最も内側に配置される拡散抵抗層31の構成材料は、必ずしも限定されないが、好適には、 NH_3 酸化抑制層41と同等程度ないしそれ以下のルイス酸性性を示す材料にて構成することができる。ガス導入部3を通過する排ガスGの組成のばらつきを抑制するには、多孔質保護層4の内側に配置される拡散抵抗層31においても、 NH_3 酸化が極力抑制されることが望ましく、例えば、 α -アルミナは、ルイス酸性度と構造の安定性の観点から拡散抵抗層31の材料に適している。 NH_3 酸化抑制層41と拡散抵抗層31の両方を、 α -アルミナにて構成することもできる。

10

【0030】

図6には、これら各種アルミナの NH_3 -TPD曲線（すなわち、図7参照）に基づくルイス酸性度と、 NH_3 感度との関係を示している。図示されるように、遷移アルミナである θ -アルミナ及び γ -アルミナに対して、 α -アルミナのルイス酸性度は大きく低減しており、それに伴い、ガス導入部3を通過する際の NH_3 感度が向上すると共に、センサばらつきが小さくなっている。なお、図6中の NH_3 感度は、以下のガス導入部3の構成を前提としたときのセンサ出力の NH_3 感度を示している。

NH_3 酸化抑制層41（ α -アルミナ）：500 μm

トラップ層42（ θ -アルミナ）：300 μm

拡散抵抗層31（ α -アルミナ）：1mm（1000 μm ）

20

【0031】

ここで、 NH_3 感度は、ガス導入部3の構成に応じて定まり、図6中には、上記図1に示したガス導入部3の構成に基づいて算出された NH_3 感度の中央値（実線）を示す。センサばらつき（点線）は、 σ を標準偏差としたときの $\pm 4.7\sigma$ の範囲（ $>99.99\%$ ）を示している。なお、図7に示されるように、 γ -アルミナは、 NH_3 酸化に対して α -アルミナと θ -アルミナの間の傾向を示し、 θ -アルミナよりも高温側により低いピークを有するが、図6には、 NH_3 酸化の進まない温度域での NH_3 感度を示しているため、 α -アルミナと大きな差がみられない結果となっている。各種アルミナの構造と、ルイス酸性度及び NH_3 感度との関係については、後述する。

【0032】

30

このように、ガス導入部3が NH_3 酸化抑制層41を備えることにより、 NH_3 の酸化による影響を抑制しながら、精度よい NO_x 検出が可能となる。

以下、 NO_x センサSの構成例及びセンサ制御部10による制御の詳細について、説明する。

【0033】

（ NO_x センサSの全体構成）

図3において、 NO_x センサSは、筒状のハウジングHの内側に挿通保持されるセンサ素子1と、素子カバーC1及び大気カバーC2とを有するセンサ本体1Aと、センサ本体1Aの外部に配置されるセンサ制御部10とを有している。センサ素子1は、ハウジングHの軸方向を長手方向Yとしており、ハウジングHから外方に突出する両端は、ハウジングHの両端にそれぞれ固定される素子カバーC1及び大気カバーC2の内側に収容される。素子カバーC1は、センサ素子1の先端側（すなわち、図3における下端側）の外周を覆うように配置され、大気カバーC2は、センサ素子1の基端側（すなわち、図3における上端側）の外周を覆うように配置される。

40

【0034】

ハウジングHは、図示しない排ガス通路の通路壁に固定されており、センサ素子1は、素子カバーC1に収容される先端側が排ガス通路内に突出位置する。素子カバーC1は、例えば、底面を有する二重筒構造となっており、外側カバーC11及び内側カバーC12の側面には、それぞれ複数のガス流通孔C131、C132が設けられ、内側カバーC12の底面にはガス流通孔C133が設けられる。また、筒状の大気カバーC2には、側面

50

に複数のガス流通孔 C 2 1 が設けられる。これにより、排ガス通路を流通する排ガス G が、素子カバー C 1 の内部に取り込まれて、センサ素子 1 の先端側に到達すると共に、大気カバー C 2 の内部に取り込まれる大気 A が、センサ素子 1 の基端側に到達する。

【0035】

センサ素子 1 は、素子カバー C 1 に收容される先端側が、被測定ガスである排ガス G に晒されるガス検出部となり、大気カバー C 2 に收容される基端側から取り込まれる大気 A を基準ガスとして、排ガス中の NO_xを検出する。外部のセンサ制御部 10 からガス検出部への制御信号の入力又はガス検出部からの検出信号の出力は、センサ素子 1 の基端側の端子部に電氣的に接続されるリード線 L 1 を介してやり取りされる。センサ素子 1 の基端側は、リード線 L 1 の端部に設けられるバネ端子部 L 2 に挟持される。

10

【0036】

(センサ素子 1 の構成)

図 2 において、センサ素子 1 のガス検出部には、ガス流れ方向 X の上流側に、ポンプセル 1 p が設けられ、その下流側に、センサセル 1 s 及びモニタセル 1 m が設けられている。ポンプセル 1 p は、被測定ガス室 2 に導入される排ガス G と、基準ガス室 5 に導入される大気 A とに、それぞれ晒される一対の電極 2 1、5 1 を有し、同様に、センサセル 1 s 及びモニタセル 1 m は、一対の電極 2 2、5 1 及び一対の電極 2 3、5 1 を有する。また、センサ素子 1 には、ガス検出部に対応する部位にヒータ 6 が内蔵されており、センサ制御部 10 によって、ガス検出部とヒータ 6 の作動が制御されるようになっている。

【0037】

20

センサ素子 1 は、ガス流れ方向 X と直交する方向（すなわち、図 2 の上下方向）を積層方向として、遮蔽層 1 3、スペーサ層 1 2、固体電解質体 1 1、スペーサ層 1 4、及び、ヒータ絶縁層 6 1 が、この順で配置される。固体電解質体 1 1 の一方の表面側には、被測定ガス室 2 となる空間が形成されるスペーサ層 1 2 と、遮蔽層 1 3 とが配置され、固体電解質体 1 1 のもう一方の表面側には、基準ガス室 5 となる空間が形成されるスペーサ層 1 4 と、ヒータ 6 を構成するヒータ絶縁層 6 1 とが配置される。

【0038】

被測定ガス室 2 は、スペーサ層 1 2 の先端面（すなわち、図 2 における左端面）に埋設される拡散抵抗層 3 1 を介して、排ガス G が存在する素子カバー C 1（例えば、上述の図 3 参照）内の空間と連通している。拡散抵抗層 3 1 は、その外側に配置される多孔質保護層 4 と共に、被測定ガス室 2 へのガス導入部 3 を構成し、所定の拡散抵抗下で排ガス G が導入されるように調整されている。多孔質保護層 4 は、センサ素子 1 のガス検出部となる先端側の表面全体を覆って形成されており、拡散抵抗層 3 1 の外側に位置する先端面の一部が、ガス導入部 3 を構成している。

30

【0039】

固体電解質体 1 1 は、酸化物イオン伝導性を有するジルコニア系の固体電解質材料によって構成される。ジルコニア系の固体電解質材料としては、例えば、イットリア等の安定化剤を含有する部分安定化ジルコニア又は安定化ジルコニアを用いることができる。被測定ガス室 2 に面する固体電解質体 1 1 の表面には、拡散抵抗層 3 1 に隣接する上流側に、ポンプセル 1 p のポンプ電極 2 1 が形成されており、ポンプセル 1 p の下流側に、センサセル 1 s のセンサ電極 2 2 と、モニタセル 1 m のモニタ電極 2 3 が並設されている。基準ガス室 5 に面する固体電解質体 1 1 の表面には、これらセルに共通の基準電極 5 1 が形成されている。

40

【0040】

なお、本形態では、基準電極 5 1 は、共通の電極として設けられているが、セル毎に設けてもよい。また、基準ガス室 5 に面して複数の固体電解質体 1 1 を設けてもよく、その場合には、基準ガス室 5 に面する異なる固体電解質体 1 1 の表面に、各セルの基準電極 5 1 を設けることもできる。

【0041】

ポンプセル 1 p、センサセル 1 s 及びモニタセル 1 m の電極は、貴金属又は貴金属合金

50

材料とジルコニア系固体電解質とを含む多孔質サーメット電極とすることができる。センサセル1sのセンサ電極22は、検出しようとするNO_xに対して分解活性を有する電極材料を用いて構成される。このような電極としては、例えば、白金及びロジウムを含む電極（以下、適宜、Pt-Rh電極と称する）を用いることができる。

【0042】

ポンプセル1pのポンプ電極21は、酸素の分解活性及びNH₃の酸化活性を有し、NO_x分解活性を有しない電極材料を用いて構成される。このような電極としては、例えば、白金及び金を含む電極（以下、適宜、Pt-Au電極と称する）を用いることができる。モニタセル1mのモニタ電極23も、ポンプ電極21と同様の電極材料を用いて構成される。また、基準電極51は、例えば、白金を含む電極（以下、適宜、Pt電極と称する）として構成することができる。

10

【0043】

なお、センサ電極22は、Pt-Rh電極に限らず、同様の作用を有する電極材料にて形成されてもよい。このような電極材料としては、例えば、白金に対して、パラジウム（Pd）、鉄（Fe）、コバルト（Co）又はニッケル（Ni）等の金属を混合した合金材料が用いられる。また、Pt-Rh電極及びPt-Au電極における合金比率は、適宜、選択することができる。

【0044】

共通の基準電極51が配置される基準ガス室5は、センサ素子1の基端側（例えば、図3における上端側）まで延びており、その端面に開口する基準ガス導入口を介して、大気Aが存在する大気カバーC2（例えば、上述の図3参照）内の空間と連通している。基準ガス室5の底壁となるヒータ絶縁層61の内部には、通電により発熱する発熱体62が埋設されて、ヒータ6を構成している。発熱体62は、ポンプセル1p、センサセル1s及びモニタセル1mの電極が形成される部位に対応して配置され、ガス検出部となる素子先端側の全体を加熱可能となっている。ヒータ絶縁層61、遮蔽層13、スペーサ層12、14は、アルミナ等の絶縁性セラミックス材料を用いて構成することができる。

20

【0045】

（センサ制御部10の構成と検出原理）

センサ制御部10は、図示しない車両用エンジン制御ユニット（以下、ECU）からの指令を受けて、センサ素子1の検出動作を制御する。センサ制御部10は、検出制御部100と、NO_x検出部101と、ヒータ制御部102とを有する。検出制御部100は、ポンプセル1p、モニタセル1m及びセンサセル1sの作動を、それぞれ制御する。具体的には、ポンプセル1pに酸素ポンピングのための所定の電圧を印加すると共に、センサセル1sにNO_x検出のための所定の電圧を印加する。また、モニタセル1mに所定の電圧を印加して、酸素ポンピングを行った排ガスG中に残存する酸素濃度をモニタ可能とする。

30

【0046】

NO_x検出部101は、具体的には、検出信号取得部101Aと、NO_x濃度算出部101Bと、補正量算出部101Cと、を有する。検出信号取得部101Aは、例えば、センサセル1s及びモニタセル1mの電極間を流れる電流信号から、それらの差分値を検出信号として取得する。ここで、センサセル1s及びモニタセル1mに到達する排ガスGは、ポンプセル1pにおける酸素ポンピングにより、所定の低酸素濃度に調整されており、モニタセル1mでは、この調整された排ガスGに残存する酸素が分解されてイオン化することにより、残存酸素に基づく電流が流れる。センサセル1sでは、排ガスGに残存する酸素と、排ガスGに含まれるNO_xの分解に基づく電流が流れる。したがって、センサセル1s及びモニタセル1mにて検出される電流の差分値を用いることにより、残存酸素の影響を排除することができる。

40

【0047】

NO_x濃度算出部101Bは、検出信号取得部101Aにて取得される検出信号に基づくNO_x濃度を、補正量算出部101Cにおいて算出される補正量を用いて補正して、本

50

来の NO_x 濃度を算出する。上述したように、センサセル1sの出力は、排ガスGに含まれる NH_3 （すなわち、実 NH_3 濃度）に由来する出力を含んでいる。そこで、補正量算出部101Cにおいて、 NH_3 に由来する NO_x 濃度を、補正量として算出し、下記式（1）に示すように、検出信号に基づく補正前 NO_x 濃度から減算することにより、本来の NO_x 濃度を得ることができる。

$$[\text{本来の}\text{NO}_x\text{濃度}] = [\text{補正前}\text{NO}_x\text{濃度}] - [\text{NH}_3\text{に由来する}\text{NO}_x\text{濃度}] \cdots (1)$$

NO_x 濃度算出部101Bにて算出された本来の NO_x 濃度は、外部のECUへ出力されて、SCRシステムにおけるフィードバック制御等に用いられる。

【0048】

補正量算出部101Cにおいて、実 NH_3 濃度は、センサ素子1に導入される前の排ガスG中の NH_3 濃度であり、例えば、 NO_x センサSの上流側に配置される図示しない NH_3 センサによって検出することができる。このとき、下記式（2）に示すように、 NH_3 に由来する NO_x 濃度は、ガス導入部3の構造に基づいて予め設定される NH_3 感度と、センサ外部で検出される実 NH_3 濃度とを用いて算出される。

$$[\text{NH}_3\text{に由来する}\text{NO}_x\text{濃度}] = [\text{NH}_3\text{感度}] \times [\text{実}\text{NH}_3\text{濃度}] \cdots (2)$$

【0049】

ヒータ制御部102は、センサ素子1を加熱するためのヒータ温度を制御するものであり、センサ素子1の各セルが活性となると共に、ガス導入部3の NH_3 酸化抑制層41において、 NH_3 の熱分解が抑制可能な温度となるように、ヒータ6への通電を制御する。具体的には、ポンプセル1p、モニタセル1m及びセンサセル1sが形成される領域が、それぞれポンピング動作や検出動作に適した温度となるように、例えば、 500°C 以上の所定の温度に制御されることが望ましい。また、ガス導入部3の NH_3 酸化抑制層41が、排ガスGに含まれる NH_3 の酸化抑制作用が得られ、熱分解が抑制される温度となるように、例えば、 650°C 以下、好適には、 600°C ないしそれ以下の温度に維持されることが望ましい。

【0050】

なお、ガス導入部3の外表層となる NH_3 酸化抑制層41の温度は、被測定ガス室2の室壁の構成材等からの熱伝導によって上昇し、通常は、センサ素子1の内部に配置される各セルの温度よりも低くなる。そのため、ヒータ6からの熱伝導性等を考慮して、各部位が適切な温度範囲となるように、ヒータ温度やガス導入部3の層構造等を適宜設定することが望ましい。

【0051】

（ガス導入部3の構成）

図1において、ガス導入部3は、拡散抵抗層31の外側に、 NH_3 酸化抑制層41を含む多孔質保護層4を有して、排ガスGに含まれる NH_3 の酸化を抑制すると共に、被毒物質や水分等からセンサ素子1を保護している。多孔質保護層4は、 NH_3 酸化抑制層41と少なくとも一層の他の層からなる複層構造を有し、ここでは、主たる機能及び材料の異なる二層構造を有している。その場合には、多孔質保護層4は、排ガスGに接する外層が、 NH_3 酸化抑制層41として構成されて、主として NH_3 酸化抑制機能を有する。また、 NH_3 酸化抑制層41と拡散抵抗層31との間に形成される内層が、トラップ層42として構成され、主として、被毒物質のトラップ機能を有する。

【0052】

トラップ層42は、排ガスG中の被毒成分、例えば、オイル中に含まれるP、Si、Ca、Zn等の成分を含む化合物等をトラップすることができるよう構成される。そのため、トラップ層42は、多孔質で比表面積が大きい材料で構成されることが望ましく、例えば、 θ -アルミナ、 γ -アルミナ等の遷移アルミナにて構成することができる。遷移アルミナは、通常、BET比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、粒子自体が多孔質であることから、気孔率の大きなトラップ層42の形成に適している。好適には、トラップ層42に要求される構造的特性や熱的安定性を両立させる観点から、 θ -アルミナを用いること

10

20

30

40

50

が望ましい。

【0053】

拡散抵抗層31は、ガス導入部3を介して被測定ガス室2へ所望の拡散抵抗を有して、排ガスGが導入されるように構成されていけばよい。このとき、センサ素子1は限界電流特性を示し、ポンプセル1pの酸素ポンピングにより排ガスGを所定の低酸素濃度に維持した状態で、センサセル1sを流れる限界電流に基づくNO_x濃度の検出が可能になる。具体的には、拡散抵抗層31の層厚は、例えば、5mm以下の範囲で、気孔率は10%以上90%以下の範囲で、所望の拡散抵抗となるように適宜設定される。好ましくは、拡散抵抗層31の層厚は、0.5mm以上2.5mm以下の範囲とし、例えば、α-アルミナを構成材料として、拡散抵抗層31を構成することができる。

10

【0054】

多孔質保護層4の層厚や気孔率は、拡散抵抗層31における排ガスGの流通を妨げない範囲で、所望のNH₃酸化抑制機能及びトラップ機能が得られるように、適宜設定することができる。好適には、トラップ層42の層厚は、5μm以上1000μm以下の範囲で、気孔率は50%以上90%以下の範囲で設定することができる。トラップ層42は、層厚を厚くするとトラップ機能は向上するものの、構成材料によってはNH₃酸化抑制機能に影響し、また、排ガスGの拡散に時間がかかり応答性が低下するおそれがある。一方、気孔率を大きくすると、排ガスGの拡散は容易になるものの、トラップ機能が低下するおそれがある。通常は、拡散抵抗層31よりも層厚が薄く、気孔率が大きくなるように構成されるのがよい。より好適には、トラップ層42の層厚は、50μm以上500μm以下の範囲で、適宜設定することができる。

20

【0055】

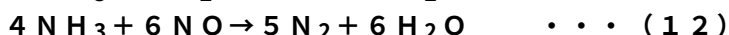
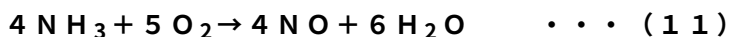
NH₃酸化抑制層41は、多孔質保護層4の外層を構成して、その周囲に存在する排ガスGに含まれるNH₃が、ガス導入部3に取り込まれる際に酸化してNO_xに変化するのを抑制する。好適には、NH₃酸化抑制層41の層厚は、例えば、50μm以上1200μm以下の範囲で、気孔率は10%以上50%以下の範囲で設定することができる。気孔率をトラップ層42よりも小さくすることにより、耐被水性を向上させて、多孔質保護層4の外表面層部に接する排ガスGに含まれる水分が、ガス導入部3から内部へ侵入することを抑制することができる。より好適には、NH₃酸化抑制層41の層厚を、100μm以上1000μm以下の範囲とすることにより、所望のNH₃感度やNH₃酸化抑制機能を安定して実現することができる。

30

【0056】

(補正量算出部101CにおけるNH₃感度の設定)

ここで、上記図5～図7に示したNH₃-TPD法に基づくルイス酸性度と、ガス導入部3の構成材料の選定及びNH₃感度との関係について、図8～図11により検討する。上記図4に示したように、ガス導入部3に排ガスGが導入されると、多孔質保護層4及び拡散抵抗層31を順次拡散して、被測定ガス室2に配置されるポンプセル1pのポンプ電極21に到達する。排ガスGに含まれるNH₃が酸化される場合には、下記式(11)～(13)の反応が進行すると考えられる。



40

【0057】

このとき、図8の右図に示すように、多孔質保護層4の全体がθ-アルミナで構成される場合には、多孔質保護層4において、上記式(11)～(13)の反応が進行することになる。すなわち、上記式(11)により、NH₃の一部がO₂と反応すると、NOとH₂Oが生成し、さらに、上記式(12)又は(13)の反応により、生成したNOがNH₃と反応すると、N₂とH₂Oが生成する。上記式(11)の反応は、O₂濃度が高いほど又はH₂O濃度が低いほど進行しやすくなる。NOが生成すると、さらに上記式(12)又は(13)の反応が進行しやすくなり、生成したNOがN₂に変化する割合が増えると、NH₃由

50

来の NO_x 濃度がその分低くなる。

【0058】

これは、 θ -アルミナのルイス酸性度が高く、ガス導入部3を通過する間に塩基性の NH_3 をルイス酸点に吸着しやすい構造を有するためである。このとき、図9に示すように、 θ -アルミナにおける NH_3 反応性は、酸化反応が支配的であると共に、温度にも依存して、ガス導入部3を通過した後の排ガスの組成が変化する。ガス導入部3は、センサ素子1に内蔵されるヒータ6からの熱を受けて、例えば、 $550^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ に加熱されており、 θ -アルミナは表面の水酸基が脱離して、ルイス酸点となるアルミニウムイオンが露出する構造を有している。このルイス酸点に吸着した H_2O に NH_3 が結合して、 NH_4^+ として吸着されると、高温環境において O_2 と反応し、 NO として脱離することになる。

10

【0059】

一方、図8の左図に示すように、ガス導入部3の多孔質保護層4が、ルイス酸性度が低い α -アルミナで構成される場合には、表面にルイス酸点を有しないために、 θ -アルミナのような酸化反応が進行しない。このとき、図10に示すように、 α -アルミナにおける NH_3 反応性は、可逆反応である分解反応が支配的となり、 $550^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲では、 NH_3 は比較的安定して存在する。 600°C を超えて温度が上昇すると、 NH_3 は徐々に減少し、 650°C を超えると N_2 及び H_2O が急増する。 H_2O は、 NH_3 の分解により発生する H_2 が O_2 と反応することにより生成されたものである。 650°C から温度が低下すると、 NH_3 は再び増加する。したがって、好適には、多孔質保護層4が、 600°C 以下の温度に保持されることにより、 NH_3 の分解反応をほぼ抑制することができる。

20

【0060】

なお、上記図7に示した NH_3 -TPD曲線は、各種アルミナ試料について、それぞれ NH_3 -TPD装置を用いた吸着試験を行い、次の条件で測定した。すなわち、前処理として、 He 雰囲気中にて 800°C まで昇温して、アルミナ試料の吸着ガスを排気した後、 He 雰囲気中にて 50°C まで降温し、 NH_3 を流通させてアルミナに吸着させた。その後、 He 雰囲気中にて昇温して、各温度における装置出ガスを検出機に導入し、脱離する NH_3 を検出した。図示されるように、 θ -アルミナは、 200°C を超えると NH_3 信号強度が急増し、 800°C までの範囲の山を示すのに対し、 γ -アルミナは $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲の山を示し、最大ピーク強度は、 θ -アルミナに比べてほぼ半減している。このように、 θ -アルミナ及び γ -アルミナの NH_3 信号強度は、 400°C 前後を最大ピークとする山となるのに対し、 α -アルミナは、 NH_3 信号強度がほぼフラットであり、 NH_3 をほとんど吸着していないことがわかる。

30

【0061】

これらの関係は、上記図9、図10に示したFT-IR法に基づく NH_3 の変化とも一致している。なお、FT-IR法は、フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) を用いた検出手法であり、測定ガス (NH_3 濃度: 5000 ppm) の赤外吸収スペクトルを利用して、ガス分析を行うことができる。

【0062】

上記図8に示したように、ガス導入部3において、上記式(11)～(13)の反応が進行する場合には、排ガスGに含まれる NH_3 の一部が NO 、 N_2 に変化する。その場合には、 NH_3 と NO 、 N_2 との分子量の違いにより、拡散速度に差が生じ、被測定ガス室2に取り込まれたときのガス中の割合が変化して、 NH_3 感度にはばらつきが生じる主要因となることが判明した。具体的には、 NH_3 と NO とで、下記に示すように、分子量のより大きい NO の拡散係数がより大きくなり、拡散比率に差が生じる。 N_2 は、 NO とほぼ同等とみなされるが、分子量(28)が NO よりやや小さい分、拡散係数はやや小さくなり、拡散比率はやや大きくなる。

40

NO : 分子量(30)、拡散係数(5.48)、拡散比率(1)

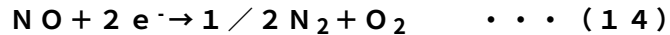
NH_3 : 分子量(17)、拡散係数(4.12)、拡散比率(1.33)

【0063】

すなわち、 NO の拡散比率が1であるとき、 NH_3 の拡散比率は1.33となるので、ガ

50

ス導入部 3 において NH_3 の酸化が生じなければ、 NO の 1.33 倍多い量の NH_3 が、ガス導入部 3 を経て被測定ガス室 2 に拡散することになる。その場合には、 O_2 濃度又は H_2O 濃度による影響も生じない。被測定ガス室 2 に拡散した NH_3 は、ポンプセル 1 p において、上記式 (11) と同様の反応により、 NO に変換され、さらに、センサセル 1 s において、下記式 (14) により、 N_2 と O_2 とに分解されると共に、 O_2 がイオン化することにより電流が流れる。



【0064】

そのため、図 11 に示すように、排ガス G 中の NH_3 に由来するセンサ出力は、拡散比率に応じて変化し、 NH_3 の酸化が抑制されるほど、分析計により検出される NH_3 濃度よりも大きくなる。このとき、図 11 におけるセンサ出力（縦軸）、分析計 NH_3 濃度（横軸：ppm）は、上記式 (2) における [NH_3 に由来する NO_x 濃度]、[実 NH_3 濃度] にそれぞれ相当し、これらの比率が、 NH_3 感度となる。すなわち、上記式 (2) を下記式 (21) のように変形すると、 NH_3 感度を求める式となり、拡散比率が大きいほど、 NH_3 感度が向上する。

$$[\text{NH}_3 \text{ 感度}] = [\text{NH}_3 \text{ に由来する } \text{NO}_x \text{ 濃度}] / [\text{実 } \text{NH}_3 \text{ 濃度}] \quad \dots (21)$$

【0065】

したがって、上述したように、ガス導入部 3 に NH_3 酸化抑制層 41 を設けて、ルイス酸性度の低い α -アルミナ等にて構成し、ガス導入部 3 における NH_3 の酸化を抑制することにより、 NH_3 感度に対する環境要因等の影響を低減して、感度ばらつきを抑制することができる。その場合には、所望の NH_3 酸化抑制作用が得られる範囲で、多孔質保護層 4 に θ -アルミナ等からなるトラップ層 42 を設けることにより、耐被毒性を向上させることができる。

【0066】

図 12 は、ガス導入部 3 の多孔質保護層 4 の全体を θ -アルミナで構成した場合と、 α -アルミナで構成した NH_3 酸化抑制層 41 を外層として含む場合とで、 NH_3 感度の中央値と、環境要因及びセンサ要因による感度ばらつきを比較して示している。ガス導入部 3 の拡散抵抗層 31 は、 α -アルミナで構成したものとする。なお、各層の層厚は、上記図 6 の NH_3 感度の算出において前提としたガス導入部 3 と同様とし、図 12 における NH_3 感度中央値の評価環境は、以下の通りとした。

（評価環境）

流速：10 m/s

ガス温：常温

ガス雰囲気：大気

NH_3 濃度：100 ppm

【0067】

図 12 中の左側に示されるように、 θ -アルミナで構成した多孔質保護層 4 を含むガス導入部 3 の、 NH_3 感度の中央値は、0.91 と 1 未満であり、0.6 から 1.2 程度の範囲で NH_3 感度のばらつきが大きくなった。これは、 NH_3 感度のばらつきに含まれるセンサ要因ばらつき、すなわち、多孔質保護層 4 の構造に起因するばらつき（±31%）が大きくなることによる。また、頻度因子である繰返しばらつき（±1.58%）は比較的小さいものの、環境要因によるばらつき（ガス流速依存性：±12.5%、 NH_3 濃度依存性：±6%）が大きくなり、 NO_x 検出の精度が全体に低くなる。

【0068】

これに対して、図 12 中の右側に示されるように、 α -アルミナで構成した NH_3 酸化抑制層 41 を多孔質保護層 4 の外層として含むガス導入部 3 の、 NH_3 感度の中央値は、1.1 を上回り、感度ばらつきは、1.0 から 1.2 程度の範囲と大きく低減した。これは、図 13、図 14 に NH_3 感度寄与を比較して示すように、センサ要因及び環境要因の変動に対して、 α -アルミナで構成した NH_3 酸化抑制層 41 を含む多孔質保護層 4 では、 NH_3 感度への影響がより小さいことによる。

【0069】

図13の上図に示すように、多孔質保護層4の温度変化に対して、 θ -アルミナは、温度が上昇するほど NH_3 感度が低下するが、 α -アルミナは、図中に示す通常の使用温度範囲において、 NH_3 感度への影響はほとんどない。また、図13の下図に示すように、多孔質保護層4の膜厚変化に対して、 θ -アルミナは、膜厚が厚くなるほど NH_3 感度が低下するが、 α -アルミナは通常範囲において、 NH_3 感度への影響はほとんどない。

【0070】

さらに、図14の上図に示すように、多孔質保護層4の密度変化に対して、 θ -アルミナは、密度が上昇するほど NH_3 感度が低下するが、 α -アルミナは通常範囲において、 NH_3 感度への影響はほとんどない。なお、図14の下図に示すように、多孔質保護層4の結晶化度の変化、すなわち、多孔質保護層4の焼き付け温度が低くなると、 α -アルミナの NH_3 感度が低下する傾向があることが判明した。そのため、所望の NH_3 感度が得られるように、多孔質保護層4の焼き付け温度を設定し、多孔質保護層4の結晶化度を維持することが望ましい。

【0071】

図15に示すように、環境要因の変化に対して、 θ -アルミナは、ガス流速が 10 m/s から 30 m/s へ上昇するにつれて NH_3 感度が上昇するが、 α -アルミナは NH_3 感度への影響はほとんどない。また、図16に示すように、 NH_3 濃度の変化に対しても、 θ -アルミナは、 NH_3 濃度 100 ppm から 300 ppm へ上昇するにつれて NH_3 感度が低下するが、 α -アルミナは NH_3 感度への影響はほとんどない。

【0072】

これらの結果から、ガス導入部3は、固定値として設定される NH_3 感度が、予め所定の範囲となるように、各層を組み合わせる構成するのがよい。具体的には、多孔質保護層4が NH_3 酸化抑制層41を含まない場合の NH_3 感度 α を基準として、ガス導入部3の NH_3 感度が、 1α 以上となるように、好適には、 1.1α 以上 1.3α 以下の範囲となるように構成されることが望ましい。

【0073】

NH_3 感度は、上述したように、多孔質保護層4を通過する NO 、 N_2 と NH_3 の拡散比率の差に応じたものとなる。例えば、多孔質保護層4の全体が θ -アルミナにて構成される場合の NH_3 感度 α の理論値を基準とすると($\alpha=1$)、多孔質保護層4の全体が α -アルミナにて構成される場合の NH_3 感度の理論値は、 1.33 となる。したがって、トラップ層42を含む他の層の構成における NH_3 酸化を考慮して、ガス導入部3の構成を、 NH_3 感度が $1.1\alpha \sim 1.3\alpha$ 程度の範囲となるように構成することが望ましい。

【0074】

これにより、拡散速度の大きい NH_3 がより多く被測定ガス室2内へ拡散し、センサ出力を高めると共に、 NH_3 酸化が抑制されることにより、感度ばらつきも低減し、安定したセンサ出力が得られる。これに対し、多孔質保護層4の全体が θ -アルミナにて構成される場合には、ガス導入部3の構成や環境の変化による感度ばらつきが大きくなり、 NH_3 感度の中央値が、理論値を下回るものと考えられる。

【0075】

このように、多孔質保護層4に α -アルミナからなる NH_3 酸化抑制層41を設けることにより、 NH_3 感度の変動が抑制される。したがって、 NH_3 感度の固定値として設定し、 NH_3 由来の補正量を算出することが可能となり、さらには、算出した補正量を用いて、本来の NO_x 濃度の検出を精度よく行うことが可能になる。

【0076】

本発明は上記各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の実施形態に適用することが可能である。例えば、上記実施形態では、センサ素子1のガス導入部3において、多孔質保護層4を NH_3 酸化抑制層41及びトラップ層42を含む二層構造としたが、構成の異なる三層以上の複層構造であってもよい。

【0077】

また、センサ素子 1 は、上記実施形態では、ポンプセルとセンサセル及びモニタセルを備える 3 セル構造としたが、ポンプセルとセンサセルとの 2 セル構造であってもよい。さらに、被測定ガス室 2 は、ポンプセルが収容される上流側の室と、センサセル及びモニタセルが収容される下流側の室とに、区画することも可能である。このように、センサ素子 1 の構造は、必ずしも上記実施形態に示したものに限らず、適宜変更することができる。

【符号の説明】

【 0 0 7 8 】

S NO_x センサ

1 センサ素子

1 p ポンプセル

1 s センサセル

1 0 センサ制御部

2 被測定ガス室

3 ガス導入部

3 1 拡散抵抗層

4 多孔質保護層

4 1 NH₃酸化抑制層

10

20

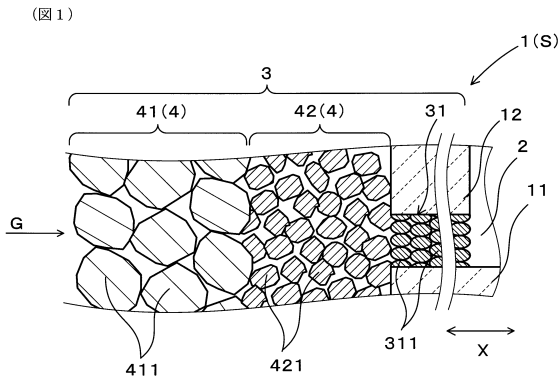
30

40

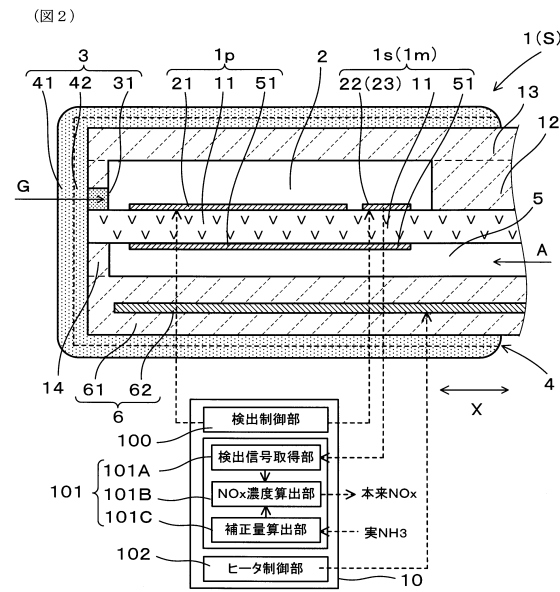
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

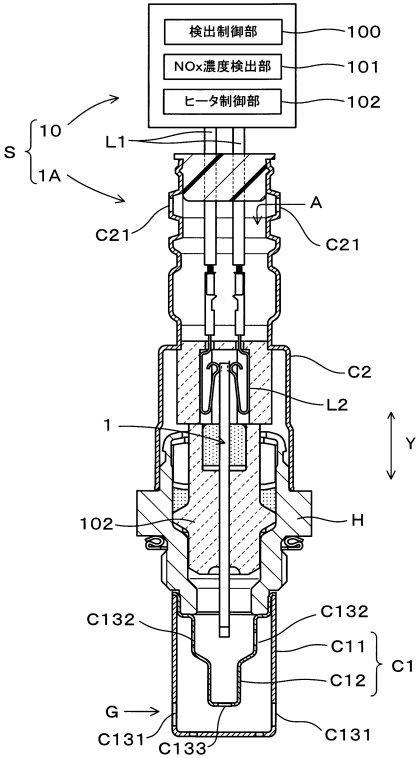
30

40

50

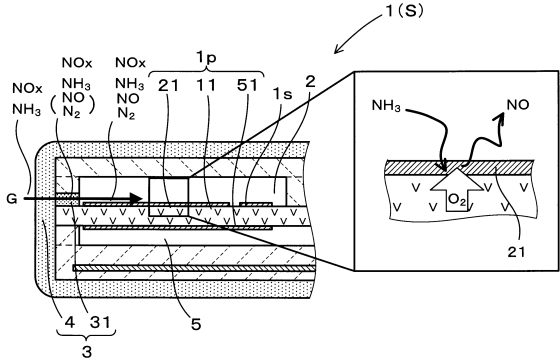
【図 3】

(図 3)



【図 4】

(図 4)

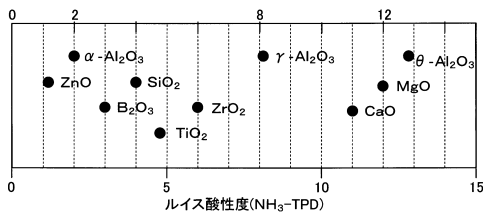


10

20

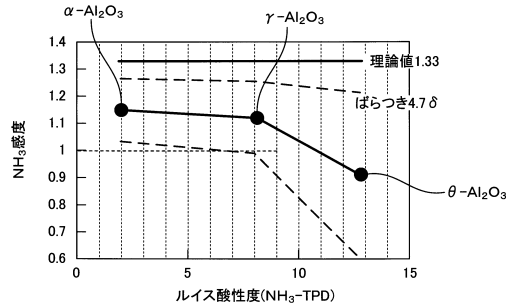
【図 5】

(図 5)



【図 6】

(図 6)



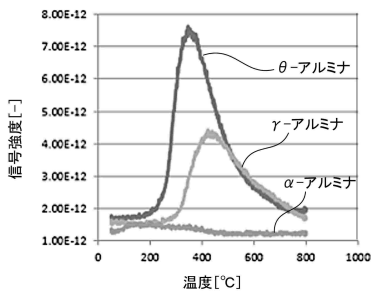
30

40

50

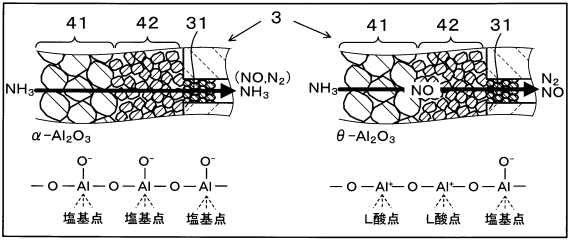
【図 7】

(図 7)



【図 8】

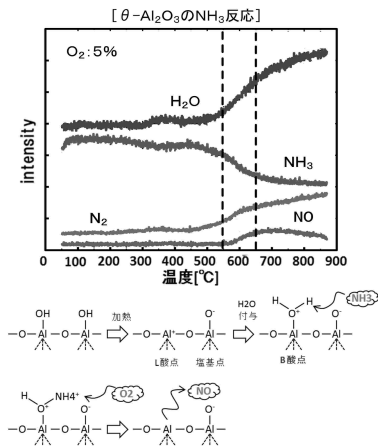
(図 8)



10

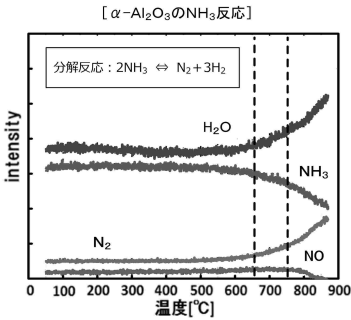
【図 9】

(図 9)



【図 10】

(図 10)



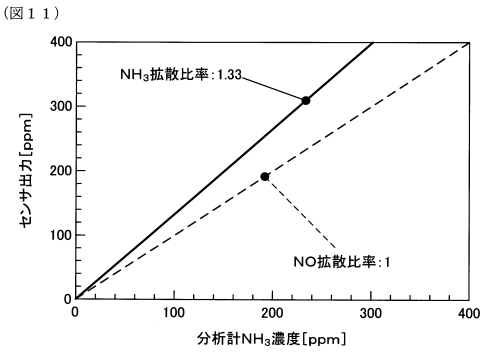
20

30

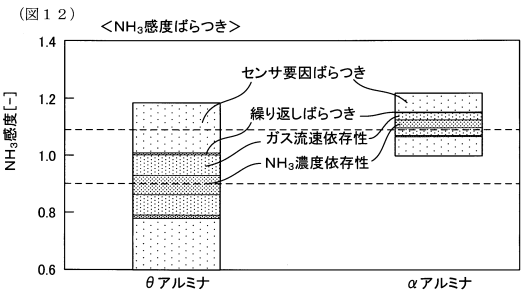
40

50

【図 1 1】

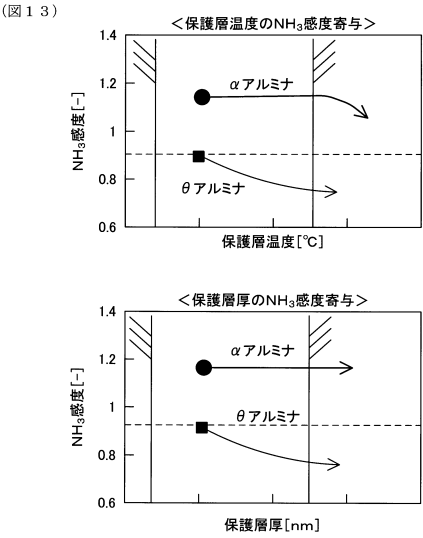


【図 1 2】

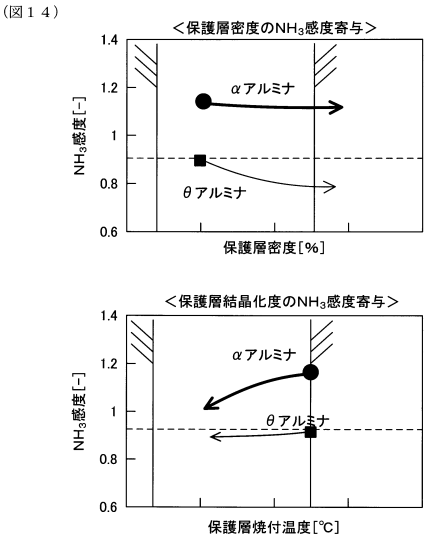


10

【図 1 3】



【図 1 4】



20

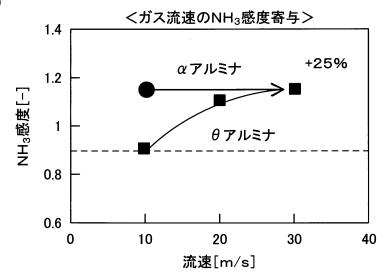
30

40

50

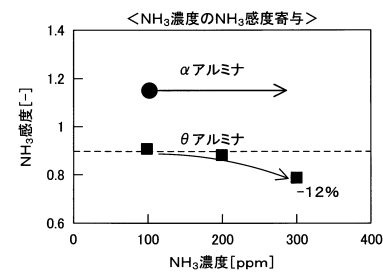
【図 1 5】

(図 1 5)



【図 1 6】

(図 1 6)



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2015/163103 (WO, A1)
 国際公開第2020/144827 (WO, A1)
 特開2018-132368 (JP, A)
 特開2008-191043 (JP, A)
 特開2002-071639 (JP, A)
 米国特許出願公開第2007/0125664 (US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 G01N 27/416