(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5745455号

(P5745455)

(45) 発行日 平成27年7月8日 (2015.7.8)

(24) 登録日 平成27年5月15日 (2015.5.15)

(51) Int.Cl.		FΙ		
GO1N 27/416	(2006.01)	GO1N	27/46	331
GO1N 27/409	(2006.01)	G O 1 N	27/46	376
		GO1N	27/58	В

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 (65) 公開番号	特願2012-95896(P2012-95896) 平成24年4月19日(2012.4.19) 特開2013-221931(P2013-221931A)	(73)特許権者	f 000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(43) 公開日	平成25年10月28日 (2013.10.28)	(74)代理人	110000578
審査請求日	平成26年1月29日 (2014.1.29)		名古屋国際特許業務法人
		(72)発明者	柿元 志郎
			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
		(72)発明者	中埜 吉博
			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
		(72)発明者	山田 哲生
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルチガスセンサおよびマルチガスセンサ装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

被測定ガスに含まれる窒素酸化物の濃度を測定するNOxセンサ部と、 前記被測定ガスに含まれるアンモニアの濃度を測定するアンモニアセンサ部と、 前記NOxセンサ部および前記アンモニアセンサ部を加熱するヒータ部と、

が一体に設けられたセンサ素子部を有し、軸線方向に延びるマルチガスセンサであって、 前記アンモニアセンサ部は、同じ構成要素からなる第1アンモニアセンサ部および第2 アンモニアセンサ部を有し、

前記第2アンモニアセンサ部は、前記センサ素子部のうち、前記第1アンモニアセンサ 部よりも温度が低い領域に配置されていることを特徴とするマルチガスセンサ。

【請求項2】

前記センサ素子部には、前記NOXセンサ部の加熱を制御するために用いられる温度を 測定する温度検出部が設けられ、

前記第1アンモニアセンサ部は、前記センサ素子部のうち、前記第2アンモニアセンサ 部と比較して前記温度検出部に近い位置に配置されていることを特徴とする請求項1記載 のマルチガスセンサ。

【請求項3】

前記NOxセンサ部は、

第1固体電解質体、および該第1固体電解質体上に設けられ、第1測定室の内部と外部 に位置する一対の第1電極を有し、前記第1測定室に導入される被測定ガス中の酸素の汲 ²⁰

み出しまたは汲み入れを行う第1ポンピングセルと、

第2固体電解質体、および該第2固体電解質体上に設けられ、第2測定室の内部と外部 に位置する一対の第2電極とを有し、前記第1測定室にて酸素濃度が調整されて前記第2 測定室に流入したガス中のNOx濃度に応じた第2ポンピング電流が前記一対の第2電極 間に流れる第2ポンピングセルと、

を備え、

前記温度検出部が、前記第1ポンピングセルの下流側で、かつ前記第2ポンピングセル の上流側に設けられてなり、

前記第1アンモニアセンサ部は、前記センサ素子部の外表面であり、前記軸線方向にお ける前記温度検出部と同じ位置に設けられることを特徴とする請求項2記載のマルチガス ¹⁰ センサ。

【請求項4】

前記第1アンモニアセンサ部および前記第2アンモニアセンサ部は、共通の基準電極を 用いて構成されていることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマルチガスセンサ。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかに記載のマルチガスセンサと、

前記NO×センサ部の出力、前記第1アンモニアセンサ部の出力、および、前記第2ア ンモニアセンサ部の出力に基づいて、前記被測定ガスに含まれる一酸化窒素、二酸化窒素 およびアンモニアの濃度を算出する演算部と、

20

が設けられていることを特徴とするマルチガスセンサ装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、被測定ガスに含まれる窒素酸化物の濃度およびアンモニアの濃度の測定に用 いられるマルチガスセンサおよびマルチガスセンサ装置に関する。

【背景技術】

[0002]

近年、ディーゼルエンジンなどの内燃機関から排出される排気ガスに含まれる窒素酸化物(NOx)を浄化する技術として、尿素SCR(選択触媒還元)システムが注目されている。尿素SCRシステムは、アンモニア(NH₃)と窒素酸化物(NOx)とを化学反応させて、窒素酸化物を窒素(N₂)に還元することにより、排気ガスに含まれる窒素酸化物を浄化するシステムである。

[0003]

この尿素SCRシステムでは、窒素酸化物に対して供給されるアンモニアの量が過剰に なると、未反応のアンモニアが排気ガスに含まれたまま外部に放出されるおそれがあった 。このようなアンモニアの放出を抑制するために、排気ガスに含まれるアンモニアの濃度 を測定するセンサ素子を含む複数種類のガス濃度を測定可能なマルチガスセンサが尿素S CRシステムに用いられている(例えば、特許文献1および2参照)。この尿素SCRシ ステムでは、マルチガスセンサで測定されるアンモニアの濃度、つまり排気ガスに含まれ るアンモニアの濃度が所定範囲内になるように、窒素酸化物の還元に用いられるアンモニ アの量が調節されている。

40

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-075546号公報

【特許文献 2 】米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 6 1 2 4 2 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

上述の特許文献1に記載されたマルチガスセンサは、NOxセンサにNH₃検知セルを 設けたものである。このマルチガスセンサでは、NOxセンサから出力される測定信号と 、NH₃検知セルから出力される測定信号しか得られない。そのため、測定対象のガス種 が3つの場合、例えば一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)およびアンモニア(N H₃)の場合には、3つのガス種の正確な濃度の算出は困難であり、不十分な精度の濃度 しか求めることができない虞があった。

[0006]

上述の特許文献2に記載されたマルチガスセンサは、NH₃検知セル、NO₂検知セルお よびNO×セルを組合せたものであり、NH₃検知セルの測定信号、NO₂検知セルの測定 信号、および、NO×セルの測定信号に基づいて、アンモニア、一酸化窒素、二酸化窒素 ¹⁰ のそれぞれの濃度を算出するものである。

【0007】

しかしながら、特許文献2に記載されたマルチガスセンサでは、NH₃検知セルの電極 と、NO₂検知セルの電極とが異なる材料から形成されている。そのため、NH₃検知セル およびNO₂検知セルのそれぞれに対して信頼性を確保する措置を取る必要があった。つ まり、電極の劣化度合いが異なるおそれがあり、マルチガスセンサの使用期間が長くなる と、電極の劣化度合いの差が大きくなり、ガス種の濃度の測定精度が悪化する可能性があ るという問題があった。

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、一酸化窒素の濃度、二 20 酸化窒素の濃度およびアンモニアの濃度の測定精度の悪化を抑制することができるマルチ ガスセンサおよびマルチガスセンサ装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0009]

上記目的を達成するために、本発明は、以下の手段を提供する。

本発明のマルチガスセンサは、被測定ガスに含まれる窒素酸化物の濃度を測定するNO ×センサ部と、前記被測定ガスに含まれるアンモニアの濃度を測定するアンモニアセンサ 部と、前記NO×センサ部および前記アンモニアセンサ部を加熱するヒータ部と、が一体 に設けられたセンサ素子部を有し、軸線方向に延びるマルチガスセンサであって、前記ア ンモニアセンサ部は、同じ構成要素からなる第1アンモニアセンサ部および第2アンモニ アセンサ部を有し、前記第2アンモニアセンサ部は、前記センサ素子部のうち、前記第1 アンモニアセンサ部よりも温度が低い領域に配置されていることを特徴とする。 【0010】

30

40

50

本発明のマルチガスセンサによれば、測定時において第1アンモニアセンサ部と第2ア ンモニアセンサ部との間に温度差があるため、第1アンモニアセンサ部および第2アンモ ニアセンサ部における一酸化窒素および二酸化窒素に対する反応の程度に差が生じる。そ のため、NO×センサ部、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部のそれ ぞれから異なる値の出力を得ることができる。この3つの出力を用いて演算を行うことに

より、一酸化窒素、二酸化窒素およびアンモニアの濃度を求めることができる。

【0011】

なお、好ましくは第1アンモニアセンサ部と第2アンモニアセンサ部との間の温度差を 50 以上とすることで、第1アンモニアセンサ部と、第2アンモニアセンサ部との間の 出力差を十分に確保できる。そのため、3つの異なる値の出力を確実に確保することがで き、演算により求める一酸化窒素濃度、二酸化窒素濃度およびアンモニア濃度の精度をよ り確保しやすくなる。

【0012】

また、具体的な演算方法としては、アンモニアの影響が含まれるNO x センサ部の出力 (窒素酸化物濃度の出力値)、窒素酸化物(一酸化窒素および二酸化窒素)の影響が含ま れる第1アンモニアセンサ部の出力(アンモニア濃度の出力値)、および、同じく窒素酸 化物の影響が含まれる第2アンモニアセンサ部の出力(アンモニア濃度の出力値)の3つ

(3)

の出力から、アンモニアおよび二酸化窒素の影響を取り除いた一酸化窒素の濃度、アンモニアおよび一酸化窒素の影響を取り除いた二酸化窒素の濃度、および、一酸化窒素および 二酸化窒素の影響を取り除いたアンモニアの濃度を算出することができる。 【0013】

ここで、高温領域に配置される第1アンモニアセンサ部と、低温領域に配置される第2 アンモニアセンサ部とは構成要素が同じであっても、配置される領域の温度(つまりセン サ部の温度)が異なることにより、出力における窒素酸化物の影響の度合いが変わってく る。言い換えると、出力における窒素酸化物の影響度はセンサ部の温度に依存している。 そのため、第1アンモニアセンサ部の出力と、第2アンモニアセンサ部の出力とは、異な る出力として扱うことができ、これにNO×センサ部の出力を加えた3つの異なる出力を 用いて、一酸化窒素、二酸化窒素およびアンモニアの濃度を求めることができる。 【0014】

また、第1アンモニアセンサ部と第2アンモニアセンサ部とを構成する要素を同じとす ることにより、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部の経時的な劣化の 程度も同程度となる。そのため、別々の構成要素を用いて第1アンモニアセンサ部および 第2アンモニアセンサ部を構成する場合と比較して、第1アンモニアセンサ部および第2 アンモニアセンサ部の間の出力の関係を一定に保ちやすくできる。言い換えると、第1ア ンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部の出力を較正する必要性が低くなり、一 酸化窒素濃度、二酸化窒素濃度およびアンモニア濃度の精度を保ちやすくなる。

【0015】

なお「構成要素が同じ」とは、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部 が同材料からなる同構成を有していることを指し、たとえば、公知のようにアンモニアセ ンサ部が固体電解質体、およびその表面に設けられた一対の電極にて構成されている場合 、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部が、それぞれ固体電解質体およ び一対の電極(構成)にて形成されており、かつこの固体電解質体、および一対の電極が 同材料であることを指す。

[0016]

さらに、NO×センサ部、第1アンモニアセンサ部の温度および第2アンモニアセンサ 部の温度のうち、低温側の温度の下限は500 であることが好ましく、高温側の温度の 上限は800 であることが好ましい。このように、低温側の温度の下限を500 とす ることでNO×センサ部、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部のセン サを活性化させることができ、高温側の温度の上限を800 とすることで、NO×セン サ部、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部のアンモニア検出性能の低 下を抑制することができる。

【0017】

上記発明において前記センサ素子部には、前記NO×センサ部の加熱を制御するために 用いられる温度を測定する温度検出部が設けられ、前記第1アンモニアセンサ部は、前記 センサ素子部のうち、前記第2アンモニアセンサ部と比較して前記温度検出部に近い位置 に配置されていることが好ましい。

[0018**]**

このように高温領域に配置される第1アンモニアセンサ部を、温度検出部に近い位置に 配置することにより、第1アンモニアセンサ部の温度を正確に制御することができる。特 に、第1アンモニアセンサ部の温度を、上述の上限温度である800 に近い温度に制御 する場合には、上限温度を超えることによる第1アンモニアセンサ部の検出性能の低下を 抑制しやすくなる。

【0019】

上記発明において前記NO×センサ部は、第1固体電解質体、および該第1固体電解質 体上に設けられ、第1測定室の内部と外部に位置する一対の第1電極を有し、前記第1測 定室に導入される被測定ガス中の酸素の汲み出しまたは汲み入れを行う第1ポンピングセ ルと、第2固体電解質体、および該第2固体電解質体上に設けられ、第2測定室の内部と 10

20

外部に位置する一対の第2電極とを有し、前記第1測定室にて酸素濃度が調整されて前記 第2測定室に流入したガス中のNO×濃度に応じた第2ポンピング電流が前記一対の第2 電極間に流れる第2ポンピングセルと、を備え、前記温度検出部が、前記第1ポンピング セルの下流側で、かつ前記第2ポンピングセルの上流側に設けられてなり、前記第1アン モニアセンサ部は、前記センサ素子部の外表面であり、前記軸線方向における前記温度検 出部と同じ位置に設けられることが好ましい。

[0020]

このように、NO×センサ部が上述の構成で形成されている場合には、温度検出部を、 第1ポンピングセルの下流側で、かつ第2ポンピングセルの上流側に設けることで、NO ×センサ部の略中央の温度を測定することができ、NO×センサ部の加熱を良好に制御す ることができる。その上、第1アンモニアセンサ部を、センサ素子部の外表面であり、軸 線方向における温度検出部と同じ位置に設けることで、第1アンモニアセンサ部の温度を より正確に制御することができる。

[0021]

上記発明においては、前記第1アンモニアセンサ部および前記第2アンモニアセンサ部 は、共通の基準電極を用いて構成されていることが好ましい。

【0022】

このように第1アンモニアセンサ部の基準電極および第2アンモニアセンサ部の基準電 極を共通の電極とすることにより、マルチガスセンサにおける測定精度の悪化を抑制でき る。具体的には、第1アンモニアセンサ部の基準電極の劣化度合いと、第2アンモニアセ ンサ部の基準電極の劣化度合いが一致するため、基準電極を別々に設けた場合と比較して 、劣化度合いの違いによる測定精度の悪化が抑制される。

20

10

[0023]

本発明のマルチガスセンサ装置は、上記本発明のマルチガスセンサと、前記NO x セン サ部の出力、前記第1アンモニアセンサ部の出力、および、前記第2アンモニアセンサ部 の出力に基づいて、前記被測定ガスに含まれる一酸化窒素、二酸化窒素およびアンモニア の濃度を算出する演算部と、が設けられていることを特徴とする。

【0024】

本発明のマルチガスセンサ装置によれば、上記本発明のマルチガスセンサが設けられて いるため、NO×センサ部、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部のそ れぞれから異なる値の出力に基づいて演算を行い、一酸化窒素、二酸化窒素およびアンモ ニアの濃度を出力することができる。

30

【発明の効果】

【 0 0 2 5 】

本発明のマルチガスセンサおよびマルチガスセンサ装置によれば、測定時において第1 アンモニアセンサ部と第2アンモニアセンサ部との間に温度差を設けることにより、NO ×センサ部、第1アンモニアセンサ部および第2アンモニアセンサ部のそれぞれから異な る値の出力を得ることができる。この異なる値の3つの出力に基づく演算によって、NO 濃度、NO2濃度およびNH3濃度を求めることにより、一酸化窒素の濃度、二酸化窒素の 濃度およびアンモニアの濃度の測定精度の悪化を抑制できるという効果を奏する。 【図面の簡単な説明】

40

【0026】

【図1】本発明の一実施形態に係るマルチガスセンサの構成を説明する長手方向に沿う断 面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るマルチガスセンサ装置の構成を説明するブロック図で ある。

【図3】第1および第2アンモニアセンサ部の構成を説明する展開図である。

【図4】第1および第2アンモニアセンサ部、並びにNO×センサ部の検出特性を説明す る図である。

【図5】第1および第2アンモニアセンサ部、並びにNOxセンサ部の検出特性を説明す 50

る図である。

【図 6】第 1 および第 2 アンモニアセンサ部、並びに N O × センサ部の検出特性を説明す る図である。

【図7】第1および第2アンモニアセンサ部、並びにNO×センサ部の検出特性を説明す る図である。

【図8】本実施形態の補正処理を行う前後のNO濃度、NO₂濃度およびNH₃濃度の違い を説明する図である。

【図9】本実施形態の補正処理を行う前後のNO濃度、NO₂濃度およびNH₃濃度の違い を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

[0027]

10

この発明の一実施形態に係るマルチガスセンサ装置1について、図1から図9までを参照しながら説明する。本実施形態のマルチガスセンサ装置1は、ディーゼルエンジンから 排出される排気ガス(被測定ガス)に含まれる窒素酸化物(NO x)を浄化する尿素SC Rシステムに用いられるものである。より具体的には、排気ガスに含まれるNO x と、ア ンモニア(尿素)とを反応させた後の排気ガスに含まれる一酸化窒素(NO)、二酸化窒 素(NO₂)およびアンモニアの濃度を測定するものである。

[0028]

なお、本実施形態のマルチガスセンサ装置1が適用されるエンジンは、上述のディーゼ ルエンジンであってもよいし、ガソリンエンジンにも適用することができ、特にエンジン ²⁰ の形式を限定するものではない。

【0029】

マルチガスセンサ装置1には、図1および図2に示すように、センサ本体であるマルチ ガスセンサ2と、マルチガスセンサ2を制御すると共にセンサ出力を演算処理することに より、NO、NO2およびアンモニアの濃度を算出する制御部(演算部)3と、が主に設 けられている。

[0030]

マルチガスセンサ2には、図1に示すように、センサ素子部10と、主体金具110と 、セパレータ134と、接続端子138と、が主に設けられている。なお、以下の説明で は、マルチガスセンサ2のセンサ素子部10が配置されている側(図1の下側)を先端側 、接続端子138が配置されている側(図1の上側)を後端側と表記する。 【0031】

30

センサ素子部10は、軸線O方向に延びる板形状を有する。センサ素子部10の後端に は電極端子部10A、10Bが配置されている。図1においては、図示を容易にするため に、センサ素子部10に形成された電極端子部を、電極端子部10Aおよび電極端子部1 0Bのみとしているが、実際には、後述するNO×センサ部11や第1アンモニアセンサ 部21や第2アンモニアセンサ部22が有する電極等の数に応じて、複数の電極端子部が 形成されている。なお、センサ素子部10のより詳細な説明は後述する。

【0032】

主体金具110は、マルチガスセンサ2をディーゼルエンジンの排気管に固定するネジ 40 部111が外表面に形成された筒状の部材である。主体金具110には、軸線方向に貫通 する貫通孔112と、貫通孔112の径方向内側に突出する棚部113と、が主に設けら れている。棚部113は、貫通孔112の径方向外側から中心に向かって先端側へ近づく 傾きを有する内向きのテ パ面として形成されている。

【0033】

また、主体金具110は、センサ素子部10の先端側を、貫通孔112から先端側に突 出させ、センサ素子部10の後端側を貫通孔112の後端側に突出させた状態で保持する ものである。

【0034】

主体金具110の貫通孔112の内部には、先端側から後端側に向かって順に、センサ ⁵⁰

素子部10の径方向周囲を取り囲む筒状の部材であるセラミックホルダ114、粉末充填 層である滑石リング115,116、セラミックスリーブ117が積層されている。 【0035】

セラミックスリーブ117と主体金具110の後端側の端部との間には、加締めパッキン118が配置されている。セラミックホルダ114と主体金具110の棚部113との間には、金属ホルダ119が配置されている。金属ホルダ119は、滑石リング115や セラミックホルダ114を保持するものである。主体金具110の後端側の端部は、加締 めパッキン118を介してセラミックスリーブ117を先端側に向かって押し付けるよう に加締められる部分である。

【0036】

主体金具110の先端側の端部には、外部プロテクタ121および内部プロテクタ12 2が設けられている。外部プロテクタ121および内部プロテクタ122は、先端側の端 部が閉塞されたステンレス鋼などの金属材料から形成された筒状の部材である。内部プロ テクタ122は、センサ素子部10の先端側の端部を覆った状態で主体金具110に溶接 され、外部プロテクタ121は、内部プロテクタ122を覆った状態で主体金具110に 溶接されている。

【 0 0 3 7 】

主体金具110の後端側の端部には、筒状に形成された外筒131の先端側の端部が固定されている。さらに、外筒131の後端側の端部である開口には、当該開口を閉塞する グロメット132が配置されている。

[0038]

グロメット132には、リード線141が挿通されるリード線挿通孔133が形成されている。リード線141は、センサ素子部10の電極端子部10Aや、電極端子部10B に電気的に接続されるものである。

【 0 0 3 9 】

セパレータ134は、センサ素子部10の後端側に配置された筒状に形成された部材で ある。セパレータ134の内部に形成された空間は、軸線方向に貫通する挿通孔135で ある。セパレータ134の外表面には、径方向外側に突出する鍔部136が形成されてい る。

[0040]

30

10

20

セパレータ134の挿通孔135には、センサ素子部10の後端部が挿入され、電極端 子部10A、10Bがセパレータ134の内部に配置される。

【0041】

セパレータ134と外筒131との間には、筒状に形成された保持部材137が配置されている。保持部材137は、セパレータ134の鍔部136と当接すると共に、外筒1 31の内面とも当接することにより、セパレータ134を外筒131に対して固定保持す るものである。

[0042]

接続端子138は、セパレータ134の挿通孔135内に配置される部材であり、セン サ素子部10の電極端子部10Aや電極端子部10Bと、リード線141と、をそれぞれ 40 独立に電気的に接続する導電部材である。なお、図1では、図示を容易にするために、2 つの接続端子138のみが図示されている。

【0043】

マルチガスセンサ装置1の制御部3は、図2に示すように、マルチガスセンサ装置1が 搭載された車両の車両側制御装置であるECU200と電気的に接続されている。ECU 200は、制御部3で算出された排気ガス中のNO濃度、NO2濃度およびアンモニア濃 度を示すデータを受信し、受信データに基づいてディーゼルエンジンの運転状態の制御処 理を実行したり、触媒に蓄積されたNO×の浄化処理を実行したりするものである。 【0044】

ここで、センサ素子部10の構成の詳細について、図2を参照しながら説明する。なお ⁵⁰

30

、図2では説明の便宜のために、センサ素子部10の長手方向に沿う断面図のみを表示している。

【0045】

センサ素子部10には、NO×センサ部11と、第1アンモニアセンサ部21および第 2アンモニアセンサ部22と、が主に設けられている。本実施形態におけるNO×センサ 部11、第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22は、それぞれ公 知のNO×センサと同様な構成、公知のアンモニアセンサと同様な構成を有している。 【0046】

NOxセンサ部11は、主に、絶縁層10e、第1固体電解質体12a、絶縁層10d 、第3固体電解質体16a、絶縁層10c、第2固体電解質体18a、及び絶縁層10b ¹⁰ 、10aが、この順に積層された構造となっている。上述の各絶縁層10a、10b、1 0c、10d、10eはアルミナを主体として形成されている。

【0047】

さらにNO×センサ部11には、第1測定室S1が第1固体電解質体12aと第3固体 電解質体16aとの層間に設けられ、NO×測定室に相当する第2測定室S2が、第1固 体電解質体12aと第2固体電解質体18aとの層間に、第3固体電解質体16aを貫通 して設けられている。

【0048】

被測定ガスが導入される第1測定室S1の入口端(図2の左側の端)には、第1拡散抵抗体14が配置されている。第1測定室S1における入口端と反対側の端(図2の右側の ²⁰端)には、第1測定室S1と第2測定室S2とを区画する第2拡散抵抗体15が配置されている。上述の第1拡散抵抗体14および第2拡散抵抗体15はアルミナ等の多孔質物質から形成され、被測定ガスの透過性を有している。

【0049】

NO×センサ部11には、さらに、NO×センサ部11や、第1アンモニアセンサ部2 1や、第2アンモニアセンサ部22を活性温度にまで昇温し、それぞれのセンサを構成す る固体電解質体における酸素イオンの導電性を高めるヒータ(ヒータ部)19が設けられ ている。ヒータ19は、白金または白金を含む合金を、センサ素子部10の長手方向に沿 って延びる長尺板状に形成したものであり、絶縁層10bおよび絶縁層10aの間に埋設 されるものである。

【0050】

その他にNO×センサ部11には、第1ポンピングセル12と、酸素濃度検出セル16と、第2ポンピングセル18と、が設けられている。

[0051]

第1ポンピングセル12は、酸素イオン導電性を有するジルコニアを主体とする第1固 体電解質体12aと、白金を主体とする内側第1ポンピング電極(第1電極)12bおよ び外側第1ポンピング電極(第1電極)12cと、から主に構成されている。

【0052】

内側第1ポンピング電極12bは、第1固体電解質体12aにおける第1測定室S1に 露出する面に設けられている。さらに内側第1ポンピング電極12bは、多孔質体からな ⁴⁰ る保護層12dによって第1測定室S1側の表面が覆われている。

【0053】

外側第1ポンピング電極12cは、内側第1ポンピング電極12bの対極となる電極で あり、内側第1ポンピング電極12bとの間に第1固体電解質体12aを挟んで配置され るものである。絶縁層10eにおける外側第1ポンピング電極12cが配置された領域に 相当する部分は、くり抜かれて多孔質体12eが充填されている。多孔質体12eは、外 側第1ポンピング電極12cと外部との間でガス(酸素)の出入りを可能とするものであ る。

[0054]

酸素濃度検出セル16は、第1ポンピングセル12と下流側で、かつ第2ポンピングセ 50

ル18の上流側に配置されている。この酸素濃度検知セル16は、ジルコニアを主体とす る第3固体電解質体16aと、白金を主体とし、第3固体電解質体16aを間に挟んで配 置された検知電極16bおよび基準電極16cと、から主に構成されている。

[0055]

検知電極16bは、第3固体電解質体16aにおける第1測定室S1に露出する面であ って、内側第1ポンピング電極12bよりも下流側、言い換えると、第2拡散抵抗体15 側の領域に設けられている。

[0056]

検知電極16bの対極である基準電極16cは、絶縁層10cを切り抜いて形成した基 10 準酸素室17の内部に配置されている。この基準酸素室17の内部には、多孔質体が充填 されている。基準酸素室17には、第1測定室S1から送りこまれた酸素が存在し、基準 酸素室17内の酸素が酸素基準とされている。

[0057]

第2ポンピングセル18は、ジルコニアを主体とする第2固体電解質体18aと、白金 を 主 体 と す る 内 側 第 2 ポ ン ピ ン グ 電 極 (第 2 電 極) 1 8 b お よ び 第 2 ポ ン ピ ン グ 対 電 極 (第2電極)18cと、から主に構成されている。

[0058]

内側第2ポンピング電極18bは、第2固体電解質体18aにおける第2測定室S2に 露出する領域に設けられている。第2ポンピング対電極18cは、第2固体電解質体18 aにおける基準酸素室17に露出する領域であって、基準電極16cと対向する部分に設 けられている。

20

30

40

さらに、上述の内側第1ポンピング電極12b、検知電極16b、および、内側第2ポ ンピング電極18bは、それぞれ基準電位に接続されている。

[0060]

[0059]

その一方で、第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22は、NO × センサ部11の外表面、より具体的には、絶縁層10eの上に形成されている。第1ア ンモニアセンサ部21は、NOxセンサ部11における基準電極16cと軸線O方向に略 同位置(例えば図2の上側)に配置され、第2アンモニアセンサ部22は、第1アンモニ アセンサ部21に対して後端側に隣接して配置されている。

[0061]

本発明においては、酸素濃度検知セル16の温度が測定されており(本発明の温度検知 部に相当)、この測定された温度をもとに、ヒータ19が加熱されている。また、第1ア ンモニアセンサ部21の温度が650 となる位置に、第1アンモニアセンサ部21が配 置されている。なお、本実施形態では、第2アンモニアセンサ部22は、第1アンモニア センサ部21よりも温度が100 低くなる位置に配置されている。 [0062]

第1アンモニアセンサ部21は、図2および図3に示すように、白金を主体とする第1 基準電極(基準電極)21aと、ジルコニアを主体とするアンモニア用固体電解質体23 と、酸化コバルトおよびジルコニアを主体とする第1中間層21bと、金を主体とする第 1アンモニア電極21cと、から主に構成されている。第2アンモニアセンサ部22は、 白金を主体とする第2基準電極(基準電極)22aと、アンモニア用固体電解質体23と 、酸化コバルトおよびジルコニアを主体とする第2中間層22bと、金を主体とする第2 アンモニア電極22cと、から主に構成されている。さらに、第1アンモニアセンサ部2 1 および第2アンモニアセンサ部22は、多孔質からなる保護層24によって一体に覆わ れている。

[0063]

第1基準電極21aおよび第2基準電極22aは、絶縁層10eの外側面(図3の上側 の面)に配置された矩形状の電極であり、絶縁層10eの長手方向(図3の左右方向)に 延びる、白金を主体とする基準電極リード25により一体的に形成されている。基準電極 リード25の後端側(図3の右側)の端部は、電極端子部を形成している。 [0064]

アンモニア用固体電解質体23は、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)等の酸素イ オン伝導性材料で構成されたものであり、絶縁層10 e との間に第1基準電極21 a およ び第2基準電極22aを挟んで配置されるものである。言い換えると、アンモニア用固体 電解質体23は、第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22に共通 のものである。

[0065]

第1中間層21bおよび第2中間層22bは、酸化コバルト(Co₃O₄)を含む材料か 10 ら形成された層であり、第1中間層21bおよび第2中間層22bは、アンモニア用固体 電解質体23の外側面であって、それぞれ第1基準電極21aおよび第2基準電極22a と対向する位置に配置されたものである。

[0066]

第1アンモニア電極21cおよび第2アンモニア電極22cは、金を主成分とする材料 から形成された電極であり、検知電極として働くものである。第1アンモニア電極21c および第2アンモニア電極22cは、それぞれ第1中間層21bおよび第2中間層22b の外側面に配置されたものである。言い換えると、第1アンモニア電極21cは、第1基 準電極21aとの間にアンモニア用固体電解質体23および第1中間層21bを挟んで配 置されたものであり、第2アンモニア電極22cは、第2基準電極22aとの間にアンモ ニア用固体電解質体23および第2中間層22bを挟んで配置されたものである。 [0067]

第1アンモニア電極21cには、第1アンモニア電極リード21dが第1アンモニア電 極21cから後端側に向かって延びて形成され、第2アンモニア電極22cには、第2ア ンモニア電極リード22dが第2アンモニア電極22cから後端側に向かって延びて形成 されている。第1アンモニア電極リード21dおよび第2アンモニア電極リード22dは 、白金を主成分とする材料で形成されている。また、第1アンモニア電極リード21dお よび第2アンモニア電極リード22dの後端側の端部は、電極端子部を形成している。 [0068]

第1アンモニア電極21cおよび第2アンモニア電極22cは、アンモニアとの反応性 が高い。そのため、第1アンモニア電極21cと第1基準電極21aとの間、および、第 2アンモニア電極22cと第2基準電極22aとの間には起電力(電位差)が生じる。 [0069]

なお、本実施形態では、第1アンモニア電極21cおよび第2アンモニア電極22cと 第1中間層21bおよび第2中間層22bとを分けて設けているが、第1アンモニア電極 21 c および第2アンモニア電極22 c に、第1中間層21 b および第2中間層22 b に 含まれる酸化コバルトを含有させて、第1中間層21bおよび第2中間層22bを省略し てもよい。

[0070]

保護層24は、第1アンモニア電極21c及び第2アンモニア電極22cへの被毒物質 の付着を防止すると共に、外部から第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセ ンサ部22に流入する被測定ガスの拡散速度を調整するものである。保護層24を形成す る材料としては、アルミナ(酸化アルミニウム)、スピネル(MgA1₂О₄)、シリカア ルミナ、および、ムライトの群から選ばれる少なくとも1種の材料を例示できる。保護層 24による被測定ガスの拡散速度は、保護層24の厚さや、粒径や、粒度分布や、気孔率 や、配合比率などを調整することにより調整される。

[0071]

なお、上述の実施形態のように保護層24を設けてもよいし、保護層24を設けること なく第1アンモニア電極21cや、第2アンモニア電極22cなどを露出させてもよく、 特に限定するものではない。

[0072]

上述の第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22は、以下の説明 のようにして製造することができる。

【0073】

まず、絶縁層10eの上に第1基準電極21aおよび第2基準電極22aを形成する材料を印刷と同様な手法(以下、「印刷手法」と表記する。)を用いて配置し、その上に、 アンモニア用固体電解質体23を形成する材料を印刷手法で配置する。その後、1500 で焼成することにより、第1基準電極21a、第2基準電極22a、および、アンモニ ア用固体電解質体23が形成される。

[0074]

次いで、アンモニア用固体電解質体23の上に、第1中間層21bおよび第2中間層2 10 2bを形成する材料を印刷手法で配置する。その後、1000 で焼成することにより、 第1中間層21bおよび第2中間層22bが形成される。

【0075】

さらに、第1中間層21bおよび第2中間層22bの上に、それぞれ第1アンモニア電 極21c及び第2アンモニア電極22cを形成する材料を印刷により配置し、所定温度(例えば、1000)で焼成することにより、第1アンモニア電極21cおよび第2アン モニア電極22cが配置される。最後に、第1基準電極21a、第2基準電極22a、ア ンモニア用固体電解質体23、第1中間層21b、第2中間層22b、第1アンモニア電 極21cおよび第2アンモニア電極22cを覆うように、アルミナ等を含むペーストをス クリーン印刷により配置し、所定温度(例えば、1000)で焼成することにより、保 護層24が形成される。以上により第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセ ンサ部22が完成する。

20

30

[0076]

制御部3には、図2に示すように、回路基板上に配置されたアナログ回路である制御回路50と、マイクロコンピュータ60と、が設けられている。

[0 0 7 7]

マイクロコンピュータ60は、制御部3の全体を制御するものである。マイクロコンピ ュータ60には、中央演算処理装置であるCPU61と、記憶手段であるRAM62およ びROM63と、信号入出力部64と、A/Dコンバータ65と、クロック(図示せず。)と、が主に設けられている。マイクロコンピュータ60は、ROM63などに予め格納 されたプログラムをCPU61が実行することにより、各種の処理を行うものである。 【0078】

制御回路50は、基準電圧比較回路51と、Ip1ドライブ回路52と、Vs検出回路 53と、Icp供給回路54と、Ip2検出回路55と、Vp2印加回路56と、ヒータ 駆動回路57と、第1起電力検出回路58と、第2起電力検出回路59と、から主に構成 されている。

[0079]

I p 1 ドライブ回路 5 2 は、NO x センサ部 1 1 の外側第 1 ポンピング電極 1 2 c に電気的に接続され、V s 検出回路 5 3 および I c p 供給回路 5 4 は、基準電極 1 6 c に並列に電気的に接続されている。 I p 2 検出回路 5 5 および V p 2 印加回路 5 6 は、第 2 ポンピング対電極 1 8 c に並列に電気的に接続され、ヒータ駆動回路 5 7 は、ヒータ 1 9 に電気的に接続されている。

【0080】

第1起電力検出回路58は、第1アンモニアセンサ部21における第1基準電極21a および第1アンモニア電極21cに電気的に接続され、第2起電力検出回路59は、第2 アンモニアセンサ部22における第2基準電極22aおよび第2アンモニア電極22cに 電気的に接続されている。さらに、第1起電力検出回路58は、第1基準電極21aおよ び第1アンモニア電極21cの間の起電力である、第1アンモニア起電力EMFを検出し てマイクロコンピュータ60に出力している。第2起電力検出回路59は、同様に、第2 基準電極22aおよび第2アンモニア電極22cの間の起電力である、第2アンモニア起

50

【0081】

I p 1 ドライブ回路 5 2 は、内側第 1 ポンピング電極 1 2 b と外側第 1 ポンピング電極 1 2 c との間に第 1 ポンピング電流 I p 1 を供給するとともに、供給した第 1 ポンピング 電流 I p 1 を検出するものである。

【0082】

V s 検出回路 5 3 は、検知電極 1 6 b と基準電極 1 6 c との間の電圧 V s を検出し、検 出した結果を基準電圧比較回路 5 1 に出力するものである。基準電圧比較回路 5 1 は、基 準電圧(例えば、4 2 5 m V)とV s 検出回路 5 3 の出力(電圧 V s)とを比較し、比較 した結果を I p 1 ドライブ回路 5 2 に出力するものである。

[0083]

I p 1 ドライブ回路 5 2 は、電圧 V s が上述の基準電圧と等しくなるように I p 1 電流 の流れる向きと、大きさとを制御するとともに、第 1 測定室 S 1 内の酸素濃度を N O x が 分解しない程度の所定値に調整するものである。

【0084】

I c p 供給回路 5 4 は、検知電極 1 6 b と基準電極 1 6 c との間に微弱な電流 I c p を 流すものであり、電流 I c p を供給することで、酸素を第 1 測定室 S 1 から基準酸素室 1 7 内に送り込み、基準電極 1 6 c を基準となる所定の酸素濃度に晒させるものである。 【0085】

V p 2 印加回路 5 6 は、内側第 2 ポンピング電極 1 8 b と第 2 ポンピング対電極 1 8 c 20 との間に、一定電圧 V p 2 (例えば、 4 5 0 m V)を印加し、 N O x を窒素と酸素に分解 させるものである。一定電圧 V p 2 は、被測定ガス中の N O x ガスが酸素と N₂ガスに分 解する程度の電圧である。

【0086】

I p 2 検出回路 5 5 は、第 2 ポンピングセル 1 8 に流れる第 2 ポンピング電流 I p 2 を 検出するものである。第 2 ポンピング電流 I p 2 は、NO × の分解により生じた酸素が第 2 測定室 S 2 から第 2 固体電解質体 1 8 a を介して第 2 ポンピング対電極 1 8 c 側に汲み 出される際に流れる電流である。

【0087】

I p 1 ドライブ回路 5 2 は、検出した第 1 ポンピング電流 I p 1 の値を A / D コンバー 3 9 6 5 に出力するものであり、 I p 2 検出回路 5 5 は、検出した第 2 ポンピング電流 I p 2 の値を A / D コンバータ 6 5 に出力するものである。 A / D コンバータ 6 5 は、第 1 ポ ンピング電流 I p 1 および第 2 ポンピング電流 I p 2 の値をデジタル変換し、信号入出力 部 6 4 を介して C P U 6 1 に出力するものである。

[0088]

次に、制御回路50による制御について以下に説明する。

まず、エンジンが始動されて外部から制御回路50に電力が供給されると、ヒータ駆動 回路57からヒータ19に電力が供給される。電力が供給されたヒータ19は熱を発生し て、第1ポンピングセル12、酸素濃度検出セル16、および、第2ポンピングセル18 を活性化温度まで加熱させる。

【0089】

ヒータ19によってNO×センサ部11が目標とする温度まで加熱されると、それに伴ってNO×センサ部11の上に配置された第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22もそれぞれの所望温度に昇温される。

[0090]

さらに、I c p 供給回路5 4 から、検知電極1 6 b と基準電極1 6 c との間に電流 I c p が供給される。すると酸素が酸素を第1測定室S1から基準酸素室17内に送り込まれ 、送りこまれた酸素は酸素基準となる。

【0091】

第1ポンピングセル12や、酸素濃度検出セル16や、および、第2ポンピングセル1 50

10

8が活性化温度に加熱されると、第1ポンピングセル12により、第1測定室S1内の酸素の汲み出しが行われる。つまり、第1測定室S1に流入した被測定ガス(排ガス)中の酸素が、第1ポンピングセル12の内側第1ポンピング電極12bから外側第1ポンピング電極12cに向かって汲み出される。

【0092】

第1測定室S1内の酸素濃度は、酸素濃度検出セル16の電極間電圧VSに対応した濃度になる。Ip1ドライブ回路52は、電極間電圧VSが上述の基準電圧となるように、 第1ポンピングセル12に流れる第1ポンピング電流Ip1を制御する。このようにする ことで、第1測定室S1内の酸素濃度は、NOXが分解しない程度に調整される。 【0093】

第1測定室S1において酸素濃度が調整された被測定ガスは、次に、第2測定室S2に 流入する。第2測定室S2において被測定ガスに含まれるNO×は、窒素と酸素に分解さ れる。つまり、第2ポンピングセル18の電極間電圧として、Vp2印加回路56から一 定電圧Vp2(例えば450mV)が印加されると、NO×は窒素と酸素に分解される。 一定電圧Vp2は、被測定ガス中のNO×ガスが酸素とN2ガスに分解する程度の電圧で あり、酸素濃度検出セル16の制御電圧の値より高い電圧である。

【0094】

NO x の分解により生じた酸素は、第2 ポンピングセル18により第2測定室S2から 汲み出される。このとき第2 ポンピングセル18には、酸素を汲み出すために第2 ポンピ ング電流 I p2が供給される。第2 ポンピング電流 I p2とNO x 濃度との間には直線比 例関係があるため、I p2検出回路55によって検知される第2 ポンピング電流 I p2は 、NO x 濃度と直線比例する値となる。

【0095】

その一方で、第1アンモニアセンサ部21の第1基準電極21aと第1アンモニア電極 21cとの間には、被測定ガスに含まれるアンモニア濃度に応じて起電力が発生する。第 1起電力検出回路58は、第1基準電極21aと第1アンモニア電極21cとの間の起電 力を第1アンモニア起電力として検出する。同様に、第2アンモニアセンサ部22の第2 基準電極22aと第2アンモニア電極22cとの間にも、アンモニア濃度に応じて起電力 が発生する。第2起電力検出回路59は、第2基準電極22aと第2アンモニア電極22 cとの間の起電力を第2アンモニア濃起電力として検出する。

【0096】

なお、第2ポンピング電流 I p 2 の値には、第2測定室 S 2 における被測定ガスの酸素 濃度、NO₂濃度およびアンモニア濃度の影響も含まれている。また、第1アンモニアセ ンサ部21から出力される第1アンモニア起電力 E M F および第2アンモニアセンサ部2 2から出力される第2アンモニア起電力 E M F には、被測定ガスの酸素濃度、NO濃度、 NO₂濃度および各センサ部11、21、22の温度の影響も含まれている。本実施形態 では、第2ポンピング電流 I p 2、第1アンモニア起電力および第2アンモニア起電力か ら酸素濃度の影響を取り除いた後に、NO濃度、NO₂濃度およびアンモニア濃度を演算 処理により求めている。なお、当該演算処理の詳細については後述する。また、酸素濃度 は、第1ポンピング電流 I p 1から関係式を用いて求められるものを用いている。

ここで、マイクロコンピュータ60のROM63には、以下に説明する各種のデータが 格納されている。CPU61は、ROM63から当該各種データを読み込み、第2ポンピ ング電流Ip2の値、第1アンモニア起電力および第2アンモニア起電力から酸素濃度の 影響を取り除くなどの種々の演算処理を行う。

【0098】

ROM63には、「アンモニア起電力 - アンモニア濃度出力関係式」と、「アンモニア 濃度出力 - 補正アンモニア濃度出力関係式」と、「第2ポンピング電流Ip2-NO×濃 度出力関係式」が格納されている。

[0099]

40

10

30

なお、各種データは、上述のように所定の関係式として設定されていてもよいし、セン サの出力から各種ガス濃度を算出するものであればよく、例えばテーブルとして設定され ていてもよい。その他にも、予めガス濃度が既知のガスモデルを用いて得られた値(関係 式やテーブルなど)とされていてもよい。

【 0 1 0 0 】

「アンモニア起電力 - アンモニア濃度出力関係式」は、第1アンモニアセンサ部21お よび第2アンモニアセンサ部22から出力されたアンモニア起電力と、被測定ガスのアン モニア濃度に係るアンモニア濃度出力との関係を表す式である。

【0101】

「アンモニア濃度出力 - 補正アンモニア濃度出力関係式」は、酸素濃度別に設定された ものであり、酸素濃度の影響を受けた第1アンモニア濃度出力と、酸素濃度の影響を除去 した補正アンモニア濃度出力との関係を表す式、および、酸素濃度の影響を受けた第2ア ンモニア濃度出力と、酸素濃度の影響を除去した補正アンモニア濃度出力との関係を表す 式である。

[0102]

なお、「アンモニア濃度出力 - 補正アンモニア濃度出力関係式」に設定されていない所 定の酸素濃度におけるアンモニア濃度出力 - 補正アンモニア濃度出力関係式は、以下のよ うに求めることができる。つまり、所定の酸素濃度よりも低濃度の設定された酸素濃度に おける「アンモニア濃度出力 - 補正アンモニア濃度出力関係式」と、高濃度の設定された 酸素濃度における「アンモニア濃度出力 - 補正アンモニア濃度出力関係式」と、から外挿 法を用いて所定の酸素濃度におけるアンモニア濃度出力 - 補正アンモニア濃度出力関係式 を求めることができる。

20

30

40

50

[0103]

「第2ポンピング電流IP2-NO×濃度出力関係式」は、第2ポンピング電流IP2 と、被測定ガスのNO×濃度との関係を表す式である。

[0104]

次に、マイクロコンピュータ60のCPU61において実行される、第2ポンピング電流Ip2、第1アンモニア起電力EMFおよび第2アンモニア起電力EMFから、NO濃度、NO2濃度およびアンモニア濃度を求める演算処理について説明する。

【0105】

CPU61は、第2ポンピング電流Ip2、第1アンモニア起電力および第2アンモニ ア起電力が入力されると、第1アンモニア濃度出力および第2アンモニア濃度出力を求め る演算処理を行う。具体的には、ROM63から「アンモニア起電力 - アンモニア濃度出 力関係式」を呼び出し、当該関係式を用いて第1アンモニア濃度出力および第2アンモニ ア濃度出力を算出する処理を行う。

【0106】

次いで、第1アンモニア濃度出力および第2アンモニア濃度出力から酸素濃度の影響を 取り除いた補正第1アンモニア濃度出力および補正第2アンモニア濃度出力を求める演算 処理を行う。具体的には、ROM63から「アンモニア濃度出力 - 補正アンモニア濃度出 力関係式」を呼び出し、当該関係式を用いて補正第1アンモニア濃度出力および補正第2 アンモニア濃度出力を算出する処理を行う。

【 0 1 0 7 】

さらに、第2ポンピング電流Ip2からNO×濃度出力を求める演算処理を行う。具体 的には、ROM63から「第2ポンピング電流Ip2-NO×濃度出力関係式」を呼び出 し、当該関係式を用いてNO×濃度出力を算出する処理を行う。

【0108】

NOx濃度出力、補正第1アンモニア濃度出力および補正第2アンモニア濃度出力が求められると、CPU61は、以下に説明する補正式(1)から補正式(3)を用いた演算を行うことで、被測定ガスのNO濃度、NO₂濃度およびNH₃濃度を求める。 【0109】 x = (1 + a y) (1 + b z) A + c z · · · (1)

x = (1 + dy + ez) B + fz · · · (2)

 $C = y + 0 . 8 z + 1 . 2 x \cdot \cdot (3)$

ここで、 x は N H₃濃度であり、 y は N O 濃度であり、 z は N O₂濃度である。また、 A は第 1 アンモニア濃度出力であり、 B は第 2 アンモニア濃度出力であり、 C は N O x 濃度 出力である。さらに、 a , b , c , e , f は補正係数である。

【 0 1 1 0 】

なお、補正式(1)は第1アンモニアセンサ部21の特性に基づいて定まり、補正式(2)は第2アンモニアセンサ部22の特性に基づいて定まり、補正式(3)はNO×セン サ部11の特性に基づいて定まる式である。なお、(1)から(3)は、補正式の一例を 示したものであり、ガス検知特性に応じて、他の補正式や、係数等を適宜変更しても良い

[0111]

上述の補正式(1)から(3)に基づくNO濃度y、NO₂濃度zおよびNH₃濃度xの 計算手順は以下の通りである。

1.補正式(2)および(3)より、式を×=・・・z、y=・・・zの形式に変形する。

2.上述の式を補正式(1)に代入してzについての2次方程式を求める。

3. 求められた NO₂濃度 z の 2 次方程式についての、解の公式を用いて NO₂濃度 z の値 を求める。なお、 z の 2 次項の係数が 0 の場合には、 N H₃濃度 x を 0 とする。

4.補正式(1)と(3)、zの値から、NO濃度yを算出する。

5 . 補正式(3)にNO濃度yおよびNO₂濃度zを入力してNH₃濃度×を算出する。 【0112】

次に、図4から図9を参照しながら、第1アンモニアセンサ部21、第2アンモニアセンサ部22およびNO×センサ部11の検出特性を説明するとともに、本実施形態の補正 処理を行う前後のNO濃度、NO₂濃度およびNH₃濃度の違いについて説明する。 【0113】

まず、図4を用いて第1アンモニアセンサ部21、第2アンモニアセンサ部22および NO×センサ部11の単体のNO、NO₂およびNH₃に対する検出特性について説明する 。なお、図4(a)が第1アンモニアセンサ部21の検出特性を説明するグラフであり、 図4(b)が第2アンモニアセンサ部22の検出特性を説明するグラフであり、図4(c)がNO×センサ部11検出特性を説明するグラフである。また、各グラフにおける白抜 きの菱形())で表示されたグラフがNH₃のみが投入された際のセンサからの出力濃度 を表すグラフであり、白抜き三角())がNOのみが投入された際の出力濃度を表すグラ フであり、白抜き丸())がNO₂のみが投入された際のセンサからの出力濃度を表すグ ラフである。

【0114】

高温側に配置された第1アンモニアセンサ部21について見ると、NH₃についてのみ、投入濃度に比例した正確な出力濃度が出力されていることが判る。NOに対しては出力がなく、NO₂に対しては投入濃度が高くなるに伴い、出力濃度が低下している。また、低温側に配置された第2アンモニアセンサ部22についても、第1アンモニアセンサ部2 1と略同様な出力濃度となっている。

[0115]

NO×センサ部11について見ると、NO、NO₂およびNH₃に対して投入濃度が高く なるに伴い、出力濃度が増加している。特に注目する点としては、NO×センサ部11が 、NOやNO₂と同様に、NH₃に対しても感度を有していることである。

【0116】

次に、図5を用いて、NOを含む被測定ガスに対して投入されるNH₃の濃度を変化さ せた場合(NO₂は含まれていない)の第1アンモニアセンサ部21、第2アンモニアセ ンサ部22およびNO×センサ部11の検出特性について説明する。なお、被測定ガスに

10

30

20

含まれるNO濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフにおける白抜きの菱形()で表示されたグラフは、NO濃度が0ppmの場合を表し、白抜き三角()は20ppmの場合を表し、白抜き丸()は50ppmである場合を表している。 【0117】

図5(a)に示している、第1アンモニアセンサ部21について見ると、NO濃度の高低に関わらず、投入されたNH₃濃度に比例した正確な出力濃度が出力されていることが 判る。言い換えると、第1アンモニアセンサ部21は、NO濃度の影響をほとんど受けて いないことが判る。

[0118]

また、図5(b)に示している、第2アンモニアセンサ部22について見ると、NO濃 ¹⁰ 度が高くなるに伴い、投入されたNH₃濃度よりも低い出力濃度が出力され、グラフの傾 きが変化することが判る。言い換えると、NO濃度が高くなるに伴い、第2アンモニアセ ンサ部22の検出感度が低下することが判る。

【0119】

さらに、図5(c)に示している、NO×センサ部11について見ると、投入されたNH3濃度に比例した値の出力濃度が出力され、かつ、NO濃度が高くなるに伴い出力濃度を示すグラフが高濃度側へ平行移動する(オフセットする)ことが判る。

【0120】

次に、図6を用いて、NO₂を含む被測定ガスに対して投入されるNH₃の濃度を変化さ せた場合(NOは含まれていない)の第1アンモニアセンサ部21、第2アンモニアセン り部22およびNOxセンサ部11の検出特性について説明する。なお、被測定ガスに含 まれるNO₂濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフにおける白抜きの菱形()で表示されたグラフは、NO₂濃度が0ppmの場合を表し、白抜き三角()は20 ppmの場合を表し、白抜き丸()は50ppmである場合を表している。 【0121】

図6(a)に示している、第1アンモニアセンサ部21について見ると、投入されるNH₃濃度の変化に対する出力濃度の値の変化に与えるNO₂濃度の影響は小さいが、投入されるNH₃濃度の変化に対する出力濃度の値そのものは小さくなることが判る。つまり、出力濃度のグラフの傾きの変化は小さいが、グラフが低濃度側に平行移動することが判る

。言い換えると、NO₂濃度が高くなると、第1アンモニアセンサ部21は、主に出力濃 度が低濃度側にオフセットすることが判る。

【0122】

図6(b)に示している、第2アンモニアセンサ部22について見ると、投入されるNH₃濃度の変化に対する出力濃度の値の変化に与えるNO₂濃度の影響が大きいことが判る。つまり、出力濃度のグラフの傾きの変化が大きいことが判る。その一方で、当該グラフの平行移動は、第1アンモニアセンサ部21と比較すると小さい。言い換えると、NO₂ 濃度が高くなると、第2アンモニアセンサ部22は、主に検出感度が低下することが判る

0

【0123】 図6(c)に示している、NO×センサ部11について見ると、投入されたNH₃濃度 に比例した値の出力濃度が出力され、かつ、NO₂濃度が高くなるに伴い出力濃度を示す グラフが高濃度側へ平行移動する(オフセットする)ことが判る。

【0124】

次に、図7を用いて、NOを含む被測定ガスに対して投入されるNO₂の濃度を変化さ せた場合(NH₃は含まれていない)の第1アンモニアセンサ部21、第2アンモニアセ ンサ部22およびNOxセンサ部11の検出特性について説明する。なお、被測定ガスに 含まれるNO濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフにおける白抜きの菱形()で表示されたグラフは、NO濃度が0ppmの場合を表し、白抜き三角()は20p pmの場合を表し、白抜き丸()は50ppmである場合を表している。 【0125】

(16)

40

20

30

40

図7(a)に示している、第1アンモニアセンサ部21について見ると、投入されるN O2濃度が高くなるに伴い出力濃度の値は低下し、かつ、出力濃度はNO濃度の高低の影響をほとんど受けていないことが判る。

【0126】

図7(b)に示している、第2アンモニアセンサ部22について見ると、第1アンモニ アセンサ部21と同様に、投入されるNO2濃度が高くなるに伴い出力濃度の値は低下し、かつ、出力濃度はNO濃度の高低の影響をほとんど受けていないことが判る。

【0127】

図7(c)に示している、NO×センサ部11について見ると、投入されるNO₂濃度 に比例した値の出力濃度が出力され、かつ、NO濃度が高くなるに伴い出力濃度を示すグ ¹⁰ ラフが高濃度側へ平行移動する(オフセットする)ことが判る。

【0128】

次に図8および図9を用いて、本実施形態の補正処理を行う前後のNO濃度、NO2濃 度およびNH3濃度の違いについて説明する。図8(a)は、妨害ガスであるNOを含む 被測定ガスに対して投入されるNH3の濃度を変化させた場合(NO2は含まれていない) の求められた補正前のNH3濃度と、補正後のNH3濃度とを示すグラフである。

【0129】

なお、被測定ガスに含まれるNO濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフにお ける白抜きの菱形()および黒塗りの菱形()で表示されたグラフは、NO濃度が0 ppmの場合を表し、白抜き三角()および黒塗り三角()は20ppmの場合を表 し、白抜き丸()および黒塗り丸()は50ppmである場合を表している。さらに 、白抜きマーク(,,)で表されたグラフは補正前のNH₃濃度を表し、黒塗りマ ーク(,,)で表されたグラフは補正後のNH₃濃度を表している。

【0130】

図8(a)に示される補正前のNH₃濃度を見ると、NO濃度が高くなるに伴い、求められたNH₃濃度が低下し、感度が低下していることが判る。言い換えると、求められたNH₃濃度にNO濃度の影響が含まれていることが判る。これに対して、補正後のNH₃濃度を見ると、NO濃度に関わらず、投入されたNH₃濃度を正しく表すNH₃濃度が求められていることが判る。言い換えると、NO濃度の影響が排除されたNH₃濃度が求められていることが判る。

[0131]

図8(b)は、妨害ガスであるNH₃を含む被測定ガスに対して投入されるNOの濃度 を変化させた場合(NO₂は含まれていない)の求められた補正前のNO濃度と、補正後のNO濃度とを示すグラフである。

【0132】

なお、被測定ガスに含まれるNH₃濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフに おける白抜きの菱形()および黒塗りの菱形())で表示されたグラフは、NH₃濃度 が0ppmの場合を表し、白抜き三角()および黒塗り三角()は20ppmの場合 を表し、白抜き丸()および黒塗り丸()は50ppmである場合を表している。さ らに、白抜きマーク(,,)で表されたグラフは補正前のNO濃度を表し、黒塗り マーク(,,)で表されたグラフは補正後のNO濃度を表している。 【0133】

図8(b)に示される補正前のNO濃度を見ると、NH₃濃度が高くなるに伴い、求められたNO濃度が増加し、NO濃度の値がオフセットしていることが判る。言い換えると、求められたNO濃度にNH₃濃度の影響が含まれていることが判る。これに対して、補正後のNO濃度を見ると、求められたNO濃度の値がオフセットしているものの、補正前と比較するとオフセット幅が減少していることが判る。言い換えると求められたNO濃度に対するNH₃濃度の影響が抑制されていることが判る。

【0134】

図 8 (c) は、妨害ガスである N H₃を含む被測定ガスに対して投入される N O₂の濃度 ⁵⁰

を変化させた場合(NOは含まれていない)の求められた補正前のNO₂濃度と、補正後のNO₂濃度とを示すグラフである。

【0135】

なお、被測定ガスに含まれるNH₃濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフに おける白抜きの菱形()および黒塗りの菱形())で表示されたグラフは、NH₃濃度 が0ppmの場合を表し、白抜き三角()および黒塗り三角()は20ppmの場合 を表し、白抜き丸())および黒塗り丸())は50ppmである場合を表している。さ らに、白抜きマーク(,,))で表されたグラフは補正前のNO₂濃度を表し、黒塗 りマーク(,,))で表されたグラフは補正後のNO₂濃度を表している。

【0136】

図8(c)に示される補正前のNO2濃度を見ると、NH3濃度が高くなるに伴い、求められたNO2濃度が増加し、NO2濃度の値がオフセットしていることが判る。言い換えると、求められたNO2濃度にNH3濃度の影響が含まれていることが判る。これに対して、補正後のNO2濃度を見ると、求められたNO2濃度の値がオフセットしているものの、補正前と比較するとオフセット幅が減少していることが判る。言い換えると求められたNO2濃度に対するNH3濃度の影響が抑制されていることが判る。

【0137】

図9(a)は、妨害ガスであるNO₂を含む被測定ガスに対して投入されるNH₃の濃度 を変化させた場合(NOは含まれていない)の求められた補正前のNH₃濃度と、補正後のNH₃濃度とを示すグラフである。

[0138]

なお、被測定ガスに含まれるNO₂濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフに おける白抜きの菱形()および黒塗りの菱形())で表示されたグラフは、NO₂濃度 が0ppmの場合を表し、白抜き三角()および黒塗り三角()は20ppmの場合 を表し、白抜き丸())および黒塗り丸()は50ppmである場合を表している。さ らに、白抜きマーク(,,))で表されたグラフは補正前のNH₃濃度を表し、黒塗 りマーク(,,))で表されたグラフは補正後のNH₃濃度を表している。

【0139】

図9(a)に示される補正前のNH₃濃度を見ると、NO₂濃度が高くなるに伴い、投入 されるNH₃濃度の変化に対する求められたNH₃濃度の値の変化が減少するとともに、求 められたNH₃濃度の値も低下することが判る。言い換えるとグラフの傾きが小さくなる と共に、グラフが低濃度側にオフセットすることが判る。これに対して、補正後のNH₃ 濃度を見ると、求められたNH₃濃度におけるNO₂濃度の影響が大幅に抑制されているこ とが判る。

[0 1 4 0 **]**

図9(b)は、妨害ガスであるNO₂を含む被測定ガスに対して投入されるNOの濃度 を変化させた場合(NH₃は含まれていない)の求められた補正前のNO濃度と、補正後のNO濃度とを示すグラフである。

【0141】

なお、被測定ガスに含まれるNO₂濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフに 40 おける白抜きの菱形()および黒塗りの菱形()で表示されたグラフは、NO₂濃度 が0ppmの場合を表し、白抜き三角()および黒塗り三角()は20ppmの場合 を表し、白抜き丸()および黒塗り丸()は50ppmである場合を表している。さ らに、白抜きマーク(,,)で表されたグラフは補正前のNO濃度を表し、黒塗り マーク(,,)で表されたグラフは補正後のNO濃度を表している。

【0142】

図9(b)に示される補正前のNO濃度を見ると、NO2濃度が高くなるに伴い、求められたNO濃度が増加し、NO濃度の値がオフセットしていることが判る。言い換えると、求められたNO濃度にNO2濃度の影響が含まれていることが判る。これに対して、補正後のNO濃度を見ると、求められたNO濃度におけるNO2濃度の影響が大幅に抑制さ

10

20

れていることが判る。

【0143】

図9(c)は、妨害ガスであるNOを含む被測定ガスに対して投入されるNO₂の濃度 を変化させた場合(NH₃は含まれていない)の求められた補正前のNO₂濃度と、補正後のNO₂濃度とを示すグラフである。

【0144】

なお、被測定ガスに含まれるNO濃度は所定の一定値に固定されており、各グラフにお ける白抜きの菱形()および黒塗りの菱形()で表示されたグラフは、NO濃度が0 ppmの場合を表し、白抜き三角()および黒塗り三角()は20ppmの場合を表 し、白抜き丸()および黒塗り丸()は50ppmである場合を表している。さらに 、白抜きマーク(,,)で表されたグラフは補正前のNO₂濃度を表し、黒塗りマ ーク(,,)で表されたグラフは補正後のNO₂濃度を表している。 【0145】

図9(b)に示される補正前のNO2濃度を見ると、NO濃度が高くなるに伴い、求められたNO2濃度が増加し、NO濃度の値がオフセットしていることが判る。言い換えると、求められたNO2濃度にNO濃度の影響が含まれていることが判る。これに対して、補正後のNO2濃度を見ると、求められたNO2濃度におけるNO濃度の影響が大幅に抑制されていることが判る。

【0146】

上記の構成のマルチガスセンサ装置1によれば、測定時に第1アンモニアセンサ部21 20 と第2アンモニアセンサ部22との間に温度差があるため、第1アンモニアセンサ部21 および第2アンモニアセンサ部22におけるNOおよびNO2に対する検出感度などに差 が生じる。そのため、NO×センサ部11、第1アンモニアセンサ部21および第2アン モニアセンサ部22のそれぞれから異なる値の出力濃度を得ることができる。この3つの 出力濃度を用いて演算を行うことにより、一酸化窒素、二酸化窒素およびアンモニアの濃 度を求めることができる。

[0147]

また、具体的な演算方法としては、NH₃の影響が含まれるNO×センサ部11の出力 濃度(NO濃度の出力濃度)、NO×(NOおよびNO₂)の影響が含まれる第1アンモ ニアセンサ部21の出力濃度(NH₃濃度の出力濃度)、および、同じくNO×の影響が 含まれる第2アンモニアセンサ部22の出力濃度(NH₃濃度の出力濃度)の3つの出力 濃度から、NH₃およびNO₂の影響を取り除いたNOの濃度、NH₃およびNOの影響を 取り除いたNO₂の濃度、および、NOおよびNO₂の影響を取り除いたNH₃の濃度を算 出することができる。

【0148】

ここで、高温領域に配置される第1アンモニアセンサ部21と、低温領域に配置される 第2アンモニアセンサ部22とは構成要素が同じであっても、配置される領域の温度(つ まりセンサ部の温度)が異なることにより、出力濃度におけるNO×の影響の度合いが変 わってくる。言い換えると、出力濃度におけるNO×の影響度はセンサ部の温度にも依存 している。そのため、第1アンモニアセンサ部21の出力濃度と、第2アンモニアセンサ 部22の出力濃度とは、異なる出力濃度として扱うことができ、これにNO×センサ部1 1の出力を加えた3つの異なる出力濃度を用いて、NO、NO2およびNH3の濃度を求め ることができる。

【0149】

また、第1アンモニアセンサ部21と第2アンモニアセンサ部22とを構成する要素を 同じとすることにより、第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22 の経時的な劣化の程度も同程度となる。そのため、別々の構成要素を用いて第1アンモニ アセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22を構成する場合と比較して、第1アン モニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ部22の間の出力濃度の関係を一定に保 ちやすくなる。言い換えると、第1アンモニアセンサ部21および第2アンモニアセンサ 30

10

部22の出力濃度を較正する必要性が低くなり、NO、NO₂およびNH₃濃度の精度を保 ちやすい。

【0150】

なお、本実施形態においては、第1アンモニアセンサ部21は、アンモニア用固体電解 質体23、第1基準電極21a、第1中間層21b、第1アンモニア電極21c、および 保護層24からなり、第2アンモニアセンサ部22は、アンモニア用固体電解質体23、 第2基準電極22a、第2中間層22b、第2アンモニア電極21c、および保護層24 からなり、同じ構成を有している。また、第1基準電極21aと第2基準電極22a、第 1中間層21bと第2中間層22b、第1アンモニア電極21cと第2アンモニア電極2 2cとは、同材料からなる。

【0151】

高温領域に配置される第1アンモニアセンサ部21を、温度検出部に相当する酸素濃度 検知セル16に近い位置に配置することにより、第1アンモニアセンサ部21の温度を正 確に制御することができる。特に、第1アンモニアセンサ部21の温度を、上述の上限温 度である800 に近い温度に制御する場合には、上限温度を超えることによる第1アン モニアセンサ部21の検出性能の低下を抑制しやすくなる。

【0152】

そして、第1アンモニアセンサ部21を、センサ素子部10の外表面であり、軸線O方向における酸素濃度検知セル16と同じ位置に設けることで、第1アンモニアセンサ部2 1の温度をより正確に制御することができる。なお、「同じ位置」とは、酸素濃度検知セル16と第1アンモニアセンサ部21とが軸線O方向において重なるように配置されていることを指す。

【0153】

さらに、第1アンモニアセンサ部21の第1基準電極21aおよび第2アンモニアセン サ部22の第2基準電極22aを共通の電極とすることにより、マルチガスセンサ2およ びマルチガスセンサ装置1における測定精度の悪化を抑制できる。具体的には、第1基準 電極21aの劣化度合いと、第2基準電極22aの劣化度合いが一致するため、基準電極 を別々に設けた場合と比較して、劣化度合いの違いによる測定精度の悪化が抑制される。 【符号の説明】

[0154]

1…マルチガスセンサ装置、2…マルチガスセンサ、3…制御部(演算部)、11…N
O×センサ部、12…第1ポンピングセル、12a…第1固体電解質体、12b…内側第 1ポンピング電極(第1電極)、12c…外側第1ポンピング電極(第1電極)、18…
第2ポンピングセル、18a…第2固体電解質体、18b…内側第2ポンピング電極(第 2電極)、18c…第2ポンピング対電極(第2電極)、19…ヒータ(ヒータ部)、2 1…第1アンモニアセンサ部、21a…第1基準電極(基準電極)、22…第2アンモニ アセンサ部、22a…第2基準電極(基準電極)、S1…第1測定室、S2…第2測定室 30

10









21



【図4】 (a)



(b)

(c)







(22)



(b)

(c)



10 20 30 40 NO2投入濃度/ppm 50

フロントページの続き

(72)発明者 京本 卓 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

(72)発明者 寺本 諭司 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 櫃本 研太郎

(56)参考文献 特開2010-038806(JP,A) 特開2001-133447(JP,A) 特開昭62-228155(JP,A) 特開昭60-036949(JP,A) 特開2011-075546(JP,A) 特現2011-501145(JP,A) 特表2011-501145(JP,A) 米国特許第06861939(US,B1) 米国特許第04655901(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 1 N 2 7 / 4 0 7

G 0 1 N 2 7 / 4 1 7