

(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
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/222001 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 27/416 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022945

(22) 国際出願日: 2017年6月22日(22.06.2017)

(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 2016-124420 2016年6月23日(23.06.2016) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 中垣 邦彦 (NAKAGAKI Kunihiko); D61476 クロンベルク・イム・タウヌス ヴェスターバッハシュトラッセ 32、エヌジーケー

ー ヨーロッパ ゲーエムベーハー内 Kronberg im Taunus (DE), シュミット ディートマール (SCHMITT Dietmar); D61476 クロンベルク・イム・タウヌス ヴェスターバッハシュトラッセ 32、エヌジーケー ヨーロッパ ゲーエムベーハー内 Kronberg im Taunus (DE).

(74) 代理人: 千葉剛宏, 外(CHIBA Yoshihiro et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木2丁目1番1号 新宿マイズタワー 16階 Tokyo (JP).

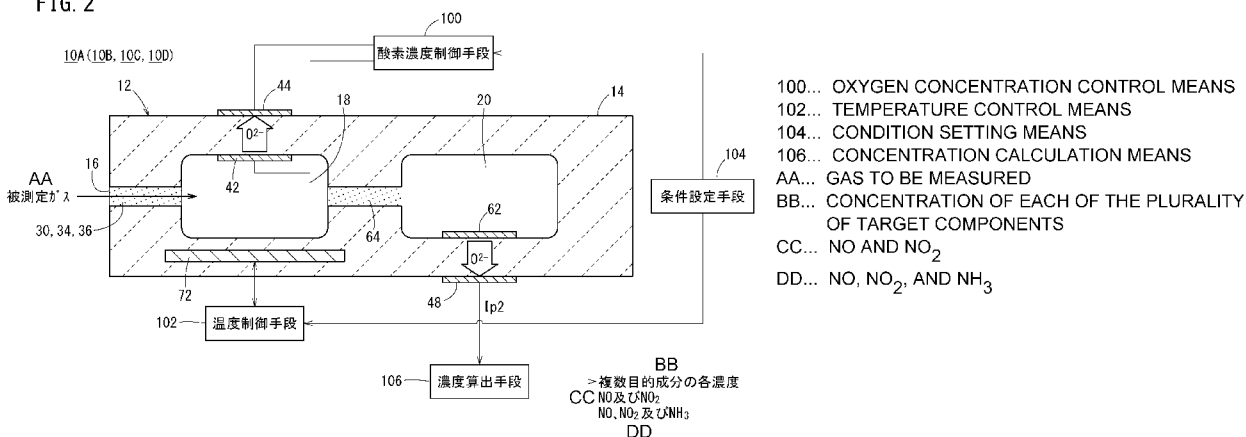
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: GAS SENSOR, AND METHOD FOR MEASURING CONCENTRATIONS OF PLURALITY OF TARGET COMPONENTS IN GAS TO BE MEASURED

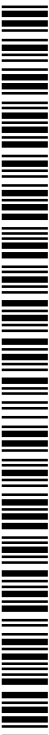
(54) 発明の名称: ガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法

[図2]

FIG. 2



(57) Abstract: The present invention relates to a gas sensor, and a method for measuring the concentrations of a plurality of target components in a gas to be measured. The gas sensor is provided with: an oxygen concentration control means (100) for controlling the oxygen concentration in an oxygen concentration adjustment chamber (18); a temperature control means (102) for controlling the temperature of a sensor element (12); a condition setting means (104) which sets the oxygen concentration of the oxygen concentration adjustment chamber (18) and/or the temperature of the sensor element (12) to conditions corresponding to the types of target components in the introduced gas to be measured; and a concentration calculation means (106) which calculates the concentrations of the different target components on the basis of the respective sensor outputs obtained under the plurality of conditions corresponding to the types of target components.



WO 2017/222001 A1

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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、ガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法に関する。ガスセンサは、酸素濃度調整室（18）内の酸素濃度を制御する酸素濃度制御手段（100）と、センサ素子（12）の温度を制御する温度制御手段（102）と、酸素濃度調整室（18）の酸素濃度及びセンサ素子（12）の温度の少なくとも一方を、導入された被測定ガスの目的成分の種類に応じた条件に設定する条件設定手段（104）と、目的成分の種類に応じた複数の条件下で得られた各センサ出力に基づいて複数のそれぞれ異なる目的成分の濃度を算出する濃度算出手段（106）とを有する。

明 細 書

発明の名称：

ガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、被測定ガス中の複数目的成分の各濃度を測定することが可能なガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、直列2室構造を持ったNO_xセンサ（直列2室型NO_xセンサ）、及びそれを用いたNO_x測定方法（例えば特開2015-200643号公報参照）や、酸化物半導体電極を用いた混成電位型、あるいは抵抗変化型のNO₂センサ、あるいはNH₃センサが知られている（例えば特開2013-068632号公報及び特開2009-243942号公報参照）。

[0003] また、酸化物半導体電極の混成電位を用いてNH₃濃度を測定する方法が知られている。この方法は、NO_x濃度を別のセンサで測定し、NO、NO₂が存在しない場合は酸化物半導体電極の混成電位をそのまま使用し、NO、NO₂が存在する場合は酸化物半導体電極の混成電位に補正を加える方法である（例えば特表2009-511859号公報参照）。

発明の概要

[0004] 近年、各国のCO₂排出量規制が強化される傾向にあり、ディーゼル車の普及率が増えつつある。希薄燃焼を用いるディーゼルエンジンは、CO₂排出量が少ない代わりに過剰な酸素を含む排気ガス中のNO_x浄化が困難である欠点を持つ。そのため、CO₂排出量規制の強化と同様に、NO_x排出量の規制も強化されつつある。現在は、CO₂排出量、すなわち、燃料消費量を損なわずにNO_x浄化が行える選択還元型触媒システム（以下、SCRシステムと記す）がNO_x浄化の主流を占めている。SCRシステムは、注入した尿素を排気ガスと反応させてアンモニアを生成し、アンモニアとNO_xを反応させてN₂とO₂に分解する。このSCRシステムにおいて、NO_x浄化効率を

100%に近づけるためには、尿素の注入量を増やす必要があるが、尿素注入量を増やすと未反応のアンモニアが大気に排出されるおそれがある。このため、 NO_x とアンモニアを区別できるセンサが求められている。

[0005] さらには、米国において、酸化触媒（以下、DOC触媒と記す）、ディーゼルパティキュレートフィルタ（以下、DPFと記す）、選択還元型触媒（以下、SCR触媒と記す）の個別故障診断の義務付けに対する準備が進められている。DPF、SCR触媒の故障診断は、既存のPMセンサ、 NO_x センサで可能であるが、DOC触媒に対しては有効な故障診断手段が見つかっていない。現在は、 200°C 以下の低温時のDOC触媒下流に漏れ出す炭化水素（以下、HCと記す）量を測定する方法や、DOC触媒下流に排出されるNOと NO_2 の比率から故障を判断する方法等が推奨されている。特に、NOと NO_2 の比率における NO_2 の減少は、HC流出量の増大よりも早期に起こるため、より安全な故障診断方法として期待されている。このため、NOと NO_2 を区別できるセンサが求められている。

[0006] 上述した特開2015-200643号公報記載の NO_x センサ及び NO_x 測定方法は、NO、 NO_2 、 NH_3 をNOに変換し、変換後のNOを分解して発生した O_2 の量、もしくは濃度を測定する。そのため、NO、 NO_2 、 NH_3 の総量は測定できても各々を区別することができなかった。

[0007] 特開2013-068632号公報及び特開2009-243942号公報記載の酸化物半導体電極は、NO、 NO_2 の選択性に優れている反面、NOと NO_2 に対する感度の出力特性が正負逆であるため、NOと NO_2 が共存する雰囲気下では、正しくNO、もしくは NO_2 濃度を測定することができなかった。

[0008] 特表2009-511859号公報記載のセンサは、酸化物半導体電極の排気ガス中における不安定さ、及び基板との密着強度の弱さから、長期間にわたり精度良く NH_3 濃度を測定することが困難であった。

[0009] 本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、排気ガスのような未燃成分、酸素の存在下に共存する複数成分（例えばNO、 NO_2 、 NH_3

)の濃度を長期間にわたり精度よく測定することができるガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法を提供することを目的とする。

[0010] [1] 第1の本発明に係るガスセンサは、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、該構造体に形成され、被測定ガスが導入されるガス導入口と、前記構造体内に形成され、前記ガス導入口に連通する酸素濃度調整室と、前記構造体内に形成され、前記酸素濃度調整室に連通する測定室とを有するセンサ素子と、前記酸素濃度調整室内の酸素濃度を制御する酸素濃度制御手段と、前記センサ素子の温度を制御する温度制御手段と、前記酸素濃度調整室の酸素濃度及び前記センサ素子の温度の少なくとも一方を、導入された前記被測定ガスの目的成分の種類に応じた条件に設定する条件設定手段と、前記目的成分の種類に応じた複数の条件下で得られた各センサ出力に基づいて複数のそれぞれ異なる前記目的成分の濃度を算出する濃度算出手段とを有することを特徴とする。

[0011] [2] 第1の本発明において、前記酸素濃度調整室は、前記ガス導入口に連通する主調整室と、前記主調整室に連通する副調整室とを有し、前記測定室は前記副調整室に連通していてもよい。

[0012] [3] 第1の本発明において、前記酸素濃度調整室内にポンプ電極を有し、前記測定室内に測定電極を有し、前記ポンプ電極は、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ことが好ましい。

[0013] [4] 第1の本発明において、複数の目的成分は、NO及びNO₂であってもよい。

[0014] [5] この場合、以下のようにして、NO及びNO₂の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定する。前記濃度算出手段は、第1関係式と第2関係式とに基づいて、NO及びNO₂の各濃度を算出する。ここで、前記第1関係式は、前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表

す。前記第2関係式は、前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表す。

[0015] [6] あるいは、以下のようにして、NO及びNO₂の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定する。前記濃度算出手段は、第1マップを使用する。第1マップは、予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と前記出力差とで特定されるポイント毎にそれぞれNO濃度及びNO₂濃度の関係が登録されている。そして、前記濃度算出手段は、実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力、及び前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた前記出力差を、前記第1マップと比較して、NO及びNO₂の各濃度を求める。

[0016] [7] [5] 又は [6] において、前記条件設定手段は、前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定することが好ましい。

[0017] [8] 第1の本発明において、複数の目的成分は、NO、NO₂及びNH₃であってもよい。

[0018] [9] この場合、以下のようにして、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、NH₃の全てをNOに変換する条件を第2条件として設定する。前記条件設定手段は、NOをも一部分解させながらNO₂をNOに変換し、且つ、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定する。前記濃度算出手段は、第3関係式と第4関係式と第5関係式とに基づいて、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出する。ここで、前記第3関係式は、前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH

3及びオフセット電流の関係を表す。第4関係式は、前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す。第5関係式は、前記第3条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す。

[0019] [10] あるいは、以下のようにして、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定手段は、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、NH₃の全てをNOに変換する条件を第2条件として設定する。前記条件設定手段は、NOをも一部分解させながらNO₂をNOに変換し、且つ、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定する。前記濃度算出手段は、第2マップを使用する。第2マップは、予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた第1出力差と、前記第3条件下でのセンサ出力から前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた第2出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第1出力差と、前記第2出力差とで特定されるポイント毎にそれぞれNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度の関係が登録されている。そして、前記濃度算出手段は、実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力と、実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の第1出力差、及び実使用中の前記第3条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の第2出力差を、前記第2マップと比較して、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を求める。

[0020] [11] [9]又は[10]において、前記条件設定手段は、前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定し、その後、前記第3条件に設定することが好ましい。

[0021] [12] 第2の本発明に係る被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法

は、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、該構造体に形成され、被測定ガスが導入されるガス導入口と、前記構造体内に形成され、前記ガス導入口に連通する酸素濃度調整室と、前記構造体内に形成され、前記酸素濃度調整室に連通する測定室とを有するセンサ素子を使用し、前記酸素濃度調整室の酸素濃度及び前記センサ素子の温度の少なくとも一方を、導入された前記被測定ガスの目的成分の種類に応じた条件に設定する条件設定ステップと、前記目的成分の種類に応じた複数の条件下で得られた各センサ出力に基づいて複数のそれぞれ異なる前記目的成分の濃度を算出する濃度算出ステップとを有することを特徴とする。

[0022] [13] 第2の本発明において、複数の目的成分は、NO及びNO₂であってもよい。

[0023] [14] この場合、以下のようにして、NO及びNO₂の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定する。前記濃度算出ステップは、第1関係式と第2関係式とに基づいて、NO及びNO₂の各濃度を算出する。ここで、第1関係式は、前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表す。第2関係式は、前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表す。

[0024] [15] あるいは、以下のようにして、NO及びNO₂の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定する。前記濃度算出ステップは、第1マップを使用する。第1マップは、予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と前記出力差とで特定

されるポイント毎にそれぞれNO濃度及びNO₂濃度の関係が登録されている。そして、前記濃度算出ステップは、実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力、及び前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた前記出力差を、前記第1マップと比較して、NO及びNO₂の各濃度を求める。

[0025] [16] [14] 又は [15] において、前記条件設定ステップは、前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定することが好ましい。

[0026] [17] 第2の本発明において、複数の目的成分は、NO、NO₂及びNH₃であってもよい。

[0027] [18] この場合、以下のようにして、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、NH₃の全てをNOに変換する条件を第2条件として設定する。前記条件設定ステップは、NOをも一部分解させながらNO₂をNOに変換し、且つ、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定する。前記濃度算出ステップは、第3関係式と第4関係式と第5関係式とに基づいて、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出する。ここで、前記第3関係式は、前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す。第4関係式は、前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す。第5関係式は、前記第3条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す。

[0028] [19] あるいは、以下のようにして、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出してもよい。すなわち、前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定する。前記条件設定ステップは、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、NH₃の全てをNOに変換す

る条件を第2条件として設定する。前記条件設定ステップは、NOをも一部分解させながらNO₂をNOに変換し、且つ、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定する。前記濃度算出ステップは、第2マップを使用する。第2マップは、予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた第1出力差と、前記第3条件下でのセンサ出力から前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた第2出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第1出力差と、前記第2出力差とで特定されるポイント毎にそれぞれNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度の関係が登録されている。そして、前記濃度算出ステップは、実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力と、実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の第1出力差、及び実使用中の前記第3条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の第2出力差を、前記第2マップと比較して、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を求める。

[0029] [20] [18] 又は [19] において、前記条件設定ステップは、前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定し、その後、前記第3条件に設定することが好ましい。

[0030] 本発明に係るガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法によれば、排気ガスのような未燃成分、酸素の存在下に共存する複数成分（例えばNO、NO₂、NH₃）の濃度を長期間にわたり精度よく測定することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、第1の実施の形態に係るガスセンサ（第1ガスセンサ）～第4の実施の形態に係るガスセンサ（第4ガスセンサ）の一構造例を示す断面図である。

[図2]図2は、第1ガスセンサ～第4ガスセンサを模式的に示す構成図である。

[図3]図3 A及び図3 Bは、センサ素子の温度（素子温度）に対する酸素濃度調整室内の酸素濃度の特性を示す図であり、図3 Aは、NOの分解、未分解の関係を示し、図3 Bは、NO₂の分解、未分解の関係を示す。

[図4]図4は、第1ガスセンサ及び第2ガスセンサにおいて、第1条件下での酸素濃度調整室内の反応と測定室内の反応を模式的に示す説明図である。

[図5]図5は、第1ガスセンサ及び第2ガスセンサにおいて、第2条件下での酸素濃度調整室内の反応と測定室内の反応を模式的に示す説明図である。

[図6]図6 Aは、第1条件下でのNO濃度に対するセンサ出力の特性と、第2条件下でのNO濃度に対するセンサ出力の特性を示すグラフである。図6 Bは、第1条件下でのNO₂濃度に対するセンサ出力の特性と、第2条件下でのNO₂濃度に対するセンサ出力の特性を示すグラフである。

[図7]図7は、第1ガスセンサによるNO及びNO₂の測定処理を示すフローチャートである。

[図8]図8は、第2ガスセンサで使用される第1マップをグラフ化して示す図である。

[図9]図9は、第2ガスセンサで使用される第1マップをテーブルの形式で示す説明図である。

[図10]図10は、第2ガスセンサによるNO及びNO₂の測定処理を示すフローチャートである。

[図11]図11 A及び図11 Bは、センサ素子の温度（素子温度）に対する酸素濃度調整室内の酸素濃度の特性を示す図であり、図11 Aは、NOの分解、未分解の関係を示し、図11 Bは、NO₂の分解、未分解の関係を示す。

[図12]図12は、センサ素子の温度（素子温度）に対する酸素濃度調整室内の酸素濃度の特性、特に、NH₃の分解、未分解の関係を示す図である。

[図13]図13は、第3ガスセンサ及び第4ガスセンサにおいて、第1条件下での酸素濃度調整室内の反応と測定室内の反応を模式的に示す説明図である。

[図14]図14は、第3ガスセンサ及び第4ガスセンサにおいて、第2条件下

での酸素濃度調整室内の反応と測定室内の反応を模式的に示す説明図である。

[図15]図15は、第3ガスセンサ及び第4ガスセンサにおいて、第3条件下での酸素濃度調整室内の反応と測定室内の反応を模式的に示す説明図である。

[図16]図16Aは、第1条件下でのNO濃度に対するセンサ出力の特性と、第2条件下でのNO濃度に対するセンサ出力の特性と、第3条件下でのNO濃度に対するセンサ出力の特性とを示すグラフである。図16Bは、第1条件下でのNO₂濃度に対するセンサ出力の特性と、第2条件下でのNO₂濃度に対するセンサ出力の特性と、第3条件下でのNO₂濃度に対するセンサ出力の特性とを示すグラフである。

[図17]図17は、第1条件下でのNH₃濃度に対するセンサ出力の特性と、第2条件下でのNH₃濃度に対するセンサ出力の特性と、第3条件下でのNH₃濃度に対するセンサ出力の特性とを示すグラフである。

[図18]図18は、第3ガスセンサによるNO、NO₂及びNH₃の測定処理を示すフローチャートである。

[図19]図19は、第4ガスセンサで使用される第2マップをグラフ化して示す図である。

[図20]図20は、第4ガスセンサで使用される第2マップをテーブルの形式で示す説明図である。

[図21]図21は、第4ガスセンサによるNO、NO₂及びNH₃の測定処理を示すフローチャート（その1）である。

[図22]図22は、第4ガスセンサによるNO、NO₂及びNH₃の測定処理を示すフローチャート（その2）である。

[図23]図23は、1サイクル内において、第1条件に設定している期間、第2条件に設定している期間及び第3条件に設定している期間の一例を示すタイムチャートである。

発明を実施するための形態

- [0032] 以下、本発明に係るガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法の実施の形態例を図1～図23を参照しながら説明する。なお、本明細書において、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味として使用される。
- [0033] 先ず、第1の実施の形態に係るガスセンサ（以下、第1ガスセンサ10Aと記す）は、図1及び図2に示すように、センサ素子12を有する。センサ素子12は、酸素イオン伝導性の固体電解質からなる構造体14と、該構造体14に形成され、被測定ガスが導入されるガス導入口16と、構造体14内に形成され、ガス導入口16に連通する酸素濃度調整室18と、構造体14内に形成され、酸素濃度調整室18に連通する測定室20とを有する。
- [0034] 酸素濃度調整室18は、ガス導入口16に連通する主調整室18aと、主調整室18aに連通する副調整室18bとを有する。測定室20は副調整室18bに連通している。
- [0035] 具体的には、センサ素子12の構造体14は、第1基板層22aと、第2基板層22bと、第3基板層22cと、第1固体電解質層24と、スペーサ層26と、第2固体電解質層28との6つの層が、図面視で下側からこの順に積層されて構成されている。各層は、それぞれジルコニア（ ZrO_2 ）等の酸素イオン伝導性固体電解質層にて構成されている。
- [0036] センサ素子12の先端部側であって、第2固体電解質層28の下面と第1固体電解質層24の上面との間には、ガス導入口16と、第1拡散律速部30と、主調整室18aと、第2拡散律速部32と、副調整室18bとが備わっている。さらに、第1拡散律速部30と酸素濃度調整室18との間には、緩衝空間34と、第3拡散律速部36とが設けられていてもよい。ガス導入口16と、第1拡散律速部30と、緩衝空間34と、第3拡散律速部36と、主調整室18aと、第2拡散律速部32と、副調整室18bは、この順に連通する態様にて隣接形成されている。ガス導入口16から副調整室18bに至る部位を、ガス流通部とも称する。
- [0037] ガス導入口16と、緩衝空間34と、主調整室18aと、副調整室18b

は、スペーサ層 26 をくり抜いた態様にて設けられた内部空間である。緩衝空間 34 と、主調整室 18 a と、副調整室 18 b はいずれも、各上部が第 2 固体電解質層 28 の下面で、各下部が第 1 固体電解質層 24 の上面で、各側部がスペーサ層 26 の側面で区画されている。

[0038] 第 1 拡散律速部 30、第 2 拡散律速部 32、第 3 拡散律速部 36 はいずれも、2 本の横長のスリット（図面に垂直な方向が開口の長手方向）として設けられている。

[0039] また、第 3 基板層 22 c の上面と、スペーサ層 26 の下面との間であって、ガス流通部よりも先端側から遠い位置には、基準ガス導入空間 38 が設けられている。基準ガス導入空間 38 は、上部がスペーサ層 26 の下面で、下部が第 3 基板層 22 c の上面で、側部が第 1 固体電解質層 24 の側面で区画された内部空間である。基準ガス導入空間 38 には、基準ガスとして、例えば酸素や大気が導入される。

[0040] ガス導入口 16 は、外部空間に対して開口している部位であり、該ガス導入口 16 を通じて外部空間からセンサ素子 12 内に被測定ガスが取り込まれる。

[0041] 第 1 拡散律速部 30 は、ガス導入口 16 から取り込まれた被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。

[0042] 緩衝空間 34 は、外部空間における被測定ガスの圧力変動（被測定ガスが自動車の排気ガスの場合であれば排気圧の脈動）によって生じる被測定ガスの濃度変動を打ち消すことを目的として設けられる。なお、センサ素子 12 は、緩衝空間 34 を備えてもよいし、備えなくてもよい。

[0043] 第 3 拡散律速部 36 は、緩衝空間 34 から主調整室 18 a に導入される被測定ガスに、所定の拡散抵抗を付与する部位である。第 3 拡散律速部 36 は、緩衝空間 34 が設けられることに付随して設けられる部位である。

[0044] 緩衝空間 34 及び第 3 拡散律速部 36 が設けられない場合は、第 1 拡散律速部 30 と主調整室 18 a とが直接に連通する。

[0045] 主調整室 18 a は、ガス導入口 16 から導入された被測定ガス中の酸素分

圧を調整するための空間として設けられる。酸素分圧は、主ポンプセル40が作動することによって調整される。

[0046] 主ポンプセル40は、主内側ポンプ電極42と、外側ポンプ電極44と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性の固体電解質とを含んで構成される電気化学的ポンプセル（主電気化学的ポンピングセル）である。主内側ポンプ電極42は、主調整室18aを区画する第1固体電解質層24の上面、第2固体電解質層28の下面、及び、スペーサ層26の側面のそれぞれのほぼ全面に設けられている。外側ポンプ電極44は、第2固体電解質層28の上面の主内側ポンプ電極42と対応する領域に外部空間に露出する態様にて設けられている。主内側ポンプ電極42と外側ポンプ電極44は、被測定ガス中のNO_x成分に対する還元能力を弱めた材料で構成される。例えば平面視矩形形状の多孔質サーメット電極（例えば、0.1wt%~30.0wt%のAuを含むPt等の貴金属とZrO₂とのサーメット電極）として形成される。

[0047] 主ポンプセル40は、センサ素子12の外部に備わる第1可変電源46によりポンプ電圧V_{p0}を印加して、外側ポンプ電極44と主内側ポンプ電極42との間にポンプ電流I_{p0}を流すことにより、主調整室18a内の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間の酸素を主調整室18a内に汲み入れることが可能となっている。

[0048] また、センサ素子12は、電気化学的センサセルである第1酸素分圧検出センサセル50を有する。この第1酸素分圧検出センサセル50は、主内側ポンプ電極42と、第3基板層22cの上面と第1固体電解質層24とに挟まれる基準電極48と、これらの電極に挟まれた酸素イオン伝導性の固体電解質とによって構成されている。基準電極48は、外側ポンプ電極44等と同様の多孔質サーメットからなる平面視ほぼ矩形形状の電極である。また、基準電極48の周囲には、多孔質アルミナからなり、且つ、基準ガス導入空間38につながる基準ガス導入層52が設けられている。すなわち、基準電極48の表面に、基準ガス導入空間38の基準ガスが基準ガス導入層52を介

して導入されるようになっている。第1酸素分圧検出センサセル50は、主調整室18a内の雰囲気と基準ガス導入空間38の基準ガスとの間の酸素濃度差に起因して主内側ポンプ電極42と基準電極48との間に起電力V0が発生する。

[0049] 第1酸素分圧検出センサセル50において生じる起電力V0は、主調整室18aに存在する雰囲気中の酸素分圧に応じて変化する。センサ素子12は、上記起電力V0によって、主ポンプセル40の第1可変電源46をフィードバック制御する。これにより、第1可変電源46が主ポンプセル40に印加するポンプ電圧Vp0を、主調整室18aの雰囲気中の酸素分圧に応じて制御することができる。

[0050] 第2拡散律速部32は、主調整室18aでの主ポンプセル40の動作により酸素濃度（酸素分圧）が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを副調整室18bに導く部位である。

[0051] 副調整室18bは、予め主調整室18aにおいて酸素濃度（酸素分圧）が調整された後、第2拡散律速部32を通じて導入された被測定ガスに対して、さらに補助ポンプセル54による酸素分圧の調整を行うための空間として設けられている。これにより、副調整室18b内の酸素濃度を高精度に一定に保つことができるため、この第1ガスセンサ10Aは、精度の高いNOx濃度測定が可能となる。

[0052] 補助ポンプセル54は、電気化学的ポンプセルであり、副調整室18bに面する第2固体電解質層28の下面のほぼ全体に設けられた補助ポンプ電極56と、外側ポンプ電極44と、第2固体電解質層28とによって構成される。

[0053] なお、補助ポンプ電極56についても、主内側ポンプ電極42と同様に、被測定ガス中のNOx成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

[0054] 補助ポンプセル54は、補助ポンプ電極56と外側ポンプ電極44との間に所望の電圧Vp1を印加することにより、副調整室18b内の雰囲気中の

酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間から副調整室 18 b 内に汲み入れることが可能となっている。

[0055] また、副調整室 18 b 内における雰囲気中の酸素分圧を制御するために、補助ポンプ電極 56 と、基準電極 48 と、第 2 固体電解質層 28 と、スペーサ層 26 と、第 1 固体電解質層 24 とによって電気化学的センサセル、すなわち、補助ポンプ制御用の第 2 酸素分圧検出センサセル 58 が構成されている。

[0056] なお、この第 2 酸素分圧検出センサセル 58 にて検出される起電力 V_1 に基づいて電圧制御される第 2 可変電源 60 にて、補助ポンプセル 54 がポンピングを行う。これにより、副調整室 18 b 内の雰囲気中の酸素分圧は、 NO_x の測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御されるようになっている。

[0057] また、これと共に、補助ポンプセル 54 のポンプ電流 I_{p1} が、第 1 酸素分圧検出センサセル 50 の起電力 V_0 の制御に用いられるようになっている。具体的には、ポンプ電流 I_{p1} は、制御信号として第 1 酸素分圧検出センサセル 50 に入力され、その起電力 V_0 が制御されることにより、第 2 拡散律速部 32 から副調整室 18 b 内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となるように制御される。第 1 ガスセンサ 10 A を NO_x センサとして使用する際は、主ポンプセル 40 と補助ポンプセル 54 との働きによって、副調整室 18 b 内での酸素濃度は各条件の所定の値に精度良く保たれる。

[0058] NO_x 濃度の測定は、主として、測定用ポンプセル 61 の動作により行われる。測定用ポンプセル 61 は、測定電極 62 と、外側ポンプ電極 44 と、第 2 固体電解質層 28 と、スペーサ層 26 と、第 1 固体電解質層 24 とによって構成された電気化学的ポンプセルである。測定電極 62 は、副調整室 18 b に面する第 1 固体電解質層 24 の上面に直に設けられ、第 4 拡散律速部 64 によって被覆されている。第 4 拡散律速部 64 は、アルミナ (Al_2O_3) 等のセラミックス多孔体にて構成される膜である。第 4 拡散律速部 64 は

、測定電極62に流入するNO_xの量を制限する役割を担う。また、第4拡散律速部64は、測定電極62の保護膜としても機能する。従って、測定電極62の周囲は測定室20として機能する。測定電極62は、被測定ガス中のNO_x成分に対する還元能力を、主内側ポンプ電極42よりも高めた材料にて構成された多孔質サーメット電極である。測定電極62は、測定電極62上の雰囲気中に存在するNO_xを還元するNO_x還元触媒としても機能する。

[0059] 測定用ポンプセル61は、測定電極62の周囲（測定室20）の雰囲気中における窒素酸化物の分解によって生じた酸素を汲み出して、その発生量をポンプ電流I_{p2}、すなわち、センサ出力として検出することができる。

[0060] また、測定電極62の周囲（測定室20）の酸素分圧を検出するために、第1固体電解質層24と、測定電極62と、基準電極48とによって電気化学的センサセル、すなわち、測定用ポンプ制御用の第3酸素分圧検出センサセル66が構成されている。第3酸素分圧検出センサセル66にて検出された起電力V₂に基づいて第3可変電源68が制御される。

[0061] 副調整室18b内に導かれた被測定ガスは、酸素分圧が制御された状況下で第4拡散律速部64を通じて測定電極62に到達する。測定電極62の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて酸素を発生する。そして、この発生した酸素は測定用ポンプセル61によってポンピングされる。その際、第3酸素分圧検出センサセル66にて検出された起電力V₂が一定となるように第3可変電源68の電圧V_{p2}が制御される。測定電極62の周囲において発生する酸素の量は、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に比例する。従って、測定用ポンプセル61のポンプ電流I_{p2}を用いて被測定ガス中の窒素酸化物濃度を算出することができる。

[0062] また、この第1ガスセンサ10Aは、電気化学的なセンサセル70を有する。このセンサセル70は、第2固体電解質層28と、スペーサ層26と、第1固体電解質層24と、第3基板層22cと、外側ポンプ電極44と、基準電極48とを有する。このセンサセル70によって得られる起電力V_{re}

- fにより、センサ外部の被測定ガス中の酸素分圧が検出可能となっている。
- [0063] さらに、センサ素子12においては、第2基板層22bと第3基板層22cとに上下から挟まれた態様にて、ヒータ72が形成されている。ヒータ72は、第1基板層22aの下面に設けられた図示しないヒータ電極を通して外部から給電されることより発熱する。ヒータ72が発熱することによって、センサ素子12を構成する固体電解質の酸素イオン伝導性が高められる。ヒータ72は、酸素濃度調整室18の全域にわたって埋設されており、センサ素子12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、ヒータ72の上下面には、第2基板層22b及び第3基板層22cとの電氣的絶縁性を得る目的で、アルミナ等からなるヒータ絶縁層74が形成されている。
- [0064] さらに、第1ガスセンサ10Aは、図2に模式的に示すように、酸素濃度制御手段100と、温度制御手段102と、条件設定手段104と、濃度算出手段106とを有する。酸素濃度制御手段100は、酸素濃度調整室18内の酸素濃度を制御する。温度制御手段102は、センサ素子12の温度を制御する。条件設定手段104は、酸素濃度調整室18の酸素濃度及びセンサ素子12の温度の少なくとも一方を、導入された被測定ガスの目的成分の種類に応じた条件に設定する。濃度算出手段106は、目的成分の種類に応じた複数の条件下で得られた各センサ出力に基づいて複数のそれぞれ異なる目的成分の濃度を算出する。
- [0065] なお、酸素濃度制御手段100、温度制御手段102、条件設定手段104及び濃度算出手段106は、例えば1つ又は複数のCPU（中央処理ユニット）と記憶装置等を有する1以上の電子回路にて構成される。電子回路は、例えば記憶装置に記憶されているプログラムをCPUが実行することにより、所定の機能が実現されるソフトウェア機能部である。もちろん、複数の電子回路を機能に合わせて接続したFPGA（Field-Programmable Gate Array）等の集積回路で構成してもよい。
- [0066] 従来は、NO、NO₂の目的成分に対して、酸素濃度調整室18内で全てを

NOに変換した後、測定室20に導入し、これら2成分の総量を測定していた。つまり、2つの目的成分毎の濃度、すなわち、NO及びNO₂の各濃度を測定することができなかった。

[0067] これに対して、第1ガスセンサ10Aは、上述した酸素濃度制御手段100、温度制御手段102、条件設定手段104及び濃度算出手段106を具備することで、NO及びNO₂の各濃度を測定することができるようにしたものである。

[0068] 酸素濃度制御手段100は、条件設定手段104にて設定された条件と、第1酸素分圧検出センサセル50（図1参照）において生じる起電力V0とに基づいて、第1可変電源46をフィードバック制御することにより、酸素濃度調整室18内の酸素濃度を、上記条件に従った濃度に調整する。

[0069] 温度制御手段102は、条件設定手段104にて設定された条件と、センサ素子12の温度を計測する温度センサ（図示せず）からの計測値とに基づいて、ヒータ72をフィードバック制御することにより、センサ素子12の温度を、上記条件に従った温度に調整する。

[0070] 条件設定手段104は、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、また、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定する。

[0071] ここで、第1条件及び第2条件について、図3A及び図3Bを参照しながら説明する。図3A及び図3Bは、センサ素子12の温度に対する酸素濃度調整室18内の酸素濃度の特性を示すもので、特に、図3Aは、NOの分解、未分解の関係を示し、図3Bは、NO₂の分解、未分解の関係を示す。

[0072] そして、第1条件は、図3Aにおいて、NO分解率が0%の境界線La上のポイントPaに設定される。すなわち、図3Bにおいて、NO₂からNOへの分解率100%境界線La上のポイントPaに設定される。第2条件は、図3Aにおいて、NOの未分解領域内のポイントPbに設定される。すなわち、図3Bにおいて、NO₂からNOへの分解率100%境界線LbとNO₂からNOへの分解率0%境界線Lcとの間のポイントPbに設定される。例

例えば NO_2 の80%が NO に分解し、 NO_2 の20%が未分解となるポイントPbに設定される。本実施の形態における第1条件から第2条件への変更は、例えば温度を一定にして、酸素濃度調整室18内の酸素濃度を変更することにより行われる。上述の測定条件の設定は、あくまでも一例であり、本発明の基本概念である「酸素濃度調整室の酸素濃度や温度の設定条件を基準となる条件から置き換えることで、酸素濃度調整室内で起こる目的成分(NO 、 NO_2 、 NH_3)の化学平衡を変化させて、意図的に測定室で得られるセンサ出力を変動させ、基準条件でのセンサ出力、及び条件置き換えによるセンサ出力の変動分から各々の成分濃度を求める」から外れない限り、任意に測定条件を設定することができる。例えば、酸素濃度調整室18内の酸素濃度を一定にして温度を変更する等がある。

[0073] なお、図3Aにおける NO 分解率0%境界線、 NO 分解率100%境界線は、絶対的な分解反応の進行を表すものではない。例えば NO 分解率0%境界線であれば、それ以上、酸素濃度調整室18の酸素濃度を上げて、測定室20に配置された測定用ポンプセル61に流れるポンプ電流 I_{p2} の NO 濃度に対する傾き(すなわち、感度係数)が増加しなくなる酸素濃度調整室18の酸素濃度と測定素子温度の組合せを示す。 NO 分解率100%境界線であれば、被測定ガス中の NO 濃度を増加させても測定室20に配置された測定用ポンプセル61に流れるポンプ電流 I_{p2} が増加しないような酸素濃度調整室18の酸素濃度と測定素子温度の組合せを示す。

[0074] これらの境界線は酸素濃度調整室18内に配置される主内側ポンプ電極42の触媒活性や電極の微構造によって変化するため、素子温度や電極材料、及び電極微構造ごとに実験的に確認されるべきものである。

[0075] 図3Bにおける $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ 分解率0%境界線、及び $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ 分解率100%境界線も同様に絶対的な分解反応の進行を表すものではない。例えば $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ 分解率0%境界線は、それ以上、酸素濃度調整室18の酸素濃度を上げて測定室20に配置された測定用ポンプセル61に流れるポンプ電流 I_{p2} の NO_2 濃度に対する傾き(すなわち、感度係数)が増加しなくなる

酸素濃度調整室 18 の酸素濃度と測定素子温度の組合せを示す。NO₂→NO 分解率 100%境界線は、それ以上、酸素濃度調整室 18 の酸素濃度を下げても、測定室 20 に配置された測定用ポンプセル 61 に流れるポンプ電流 I_{p2} の NO₂ 濃度に対する傾き（すなわち、感度係数）が低下しなくなる酸素濃度調整室 18 の酸素濃度と測定素子温度の組合せを示す。

[0076] ここで、酸素濃度調整室 18 内での反応と測定室 20 内での反応を図 4 及び図 5 の模式図並びに図 6 A 及び図 6 B のグラフを参照しながら簡単に説明する。

[0077] 先ず、第 1 条件に設定した場合、図 4 に示すように、酸素濃度調整室 18 内では NO は分解されず、NO のままである。一方、NO₂ は、 $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ の分解反応が生じる。従って、酸素濃度調整室 18 から測定室 20 内に NO が入り込み、NO₂ は入り込まない。測定室 20 内では、 $\text{NO} \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応が生じ、このうち、O₂ が汲み出されることによって、センサ出力（ポンプ電流 I_{p2}）として検出される。

[0078] 第 2 条件に設定した場合は、図 5 に示すように、酸素濃度調整室 18 内では、NO は分解されず、NO のままである。一方、NO₂ については、例えば 80% の NO₂ が $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ の分解反応によって NO に分解され、残りの 20% の NO₂ は分解されない。従って、酸素濃度調整室 18 から測定室 20 内に NO と NO₂ が入り込むこととなる。測定室 20 内では、 $\text{NO} \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応と、 $\text{NO}_2 \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + \text{O}_2$ の分解反応が生じる。このうち、O₂ が汲み出されることによって、センサ出力（ポンプ電流 I_{p2}）として検出される。

[0079] 第 1 条件下において、NO のみを導入する場合に、NO 濃度に対するセンサ出力は、図 6 A に示すように、NO 濃度が 0 ppm のとき、図 3 A 及び図 3 B におけるポイント P a の酸素濃度に対応したオフセット電流 OS₁ が現れる。そして、NO 濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇する。

[0080] 第 1 条件下において、NO₂ のみを導入する場合に、NO₂ 濃度に対するセ

ンサ出力は、図6Bに示すように、NO₂濃度が0ppmのとき、図6Aと同様に、オフセット電流OS₁が現れる。そして、NO₂濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、NOとNO₂の拡散係数の差によって、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも小さい。第1条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、0.9程度となる。

[0081] 従って、第1条件下でのセンサ出力IP₁と、第1条件下でのNO濃度に対応するセンサ出力(NO)及びNO₂濃度に対応するセンサ出力(NO₂)との第1関係式(1)は、以下の通りになる。

$$IP_1 = NO + 0.9NO_2 + OS_1 \quad \dots\dots (1)$$

[0082] 同様に、今度は、第2条件下において、NOのみを導入した場合に、NO濃度に対するセンサ出力は、図6Aに示すように、NO濃度が0ppmのとき、図3BにおけるポイントPbの酸素濃度に対応したオフセット電流OS₂が現れる。そして、NO濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇する。NOのみを導入することから、NO濃度の傾きは、第1条件の場合と同じになる。

[0083] 第2条件下において、NO₂のみを導入した場合に、NO₂濃度に対するセンサ出力は、図6Bに示すように、NO₂濃度が0ppmのとき、図6Aと同様に、オフセット電流OS₂が現れる。そして、NO₂濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも大きい。これは、分解されずに測定室20に到達したNO₂が分解されることで、O₂の量が、NOが分解される量よりも多くなることによる。第2条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、1.12程度となる。

[0084] 従って、第2条件下でのセンサ出力IP₂と、第2条件下でのNO濃度に対応するセンサ出力(NO)及びNO₂濃度に対応するセンサ出力(NO₂)との第2関係式(2)は、以下の通りになる。

$$IP_2 = NO + 1.12NO_2 + OS_2 \quad \dots\dots (2)$$

[0085] オフセット電流OS₁及びOS₂は共に定数であることから、第1関係式(1)及び第2関係式(2)の2元連立方程式を解くことにより、NOとNO₂

とが混在した被測定ガス中のNO濃度とNO₂濃度を算出することができる。

- [0086] ここで、第1ガスセンサ10AによるNO及びNO₂の測定処理について図7のフローチャートも参照しながら説明する。
- [0087] 先ず、図7のステップS1において、第1ガスセンサ10Aは、ガス導入口16を通じて酸素濃度調整室18内にNO及びNO₂が混在する被測定ガスを導入する。
- [0088] ステップS2において、条件設定手段104は、第1条件に設定して、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102を起動する。
- [0089] ステップS3において、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102は、酸素濃度調整室18内の酸素濃度あるいはセンサ素子12の温度を第1条件に従った酸素濃度あるいは温度に調整する。
- [0090] ステップS4において、濃度算出手段106は、第1条件下でのセンサ出力(IP₁)を取得する。
- [0091] ステップS5において、条件設定手段104は、第2条件に設定して、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102を起動する。
- [0092] ステップS6において、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102は、酸素濃度調整室18内の酸素濃度あるいはセンサ素子12の温度を第2条件に従った酸素濃度あるいはセンサ温度に調整する。
- [0093] ステップS7において、濃度算出手段106は、第2条件下でのセンサ出力(IP₂)を取得する。
- [0094] ステップS8において、濃度算出手段106は、上述した第1関係式(1)及び第2関係式(2)の2元連立方程式を解くことにより、NOとNO₂とが混在した被測定ガス中のNO濃度とNO₂濃度を算出する。
- [0095] ステップS9において、第1ガスセンサ10Aは、NO及びNO₂の測定処理の終了要求(電源断、メンテナンス等)があるか否かを判別する。終了要求がなければ、ステップS1以降の処理を繰り返す。そして、ステップS9において、終了要求があった段階で、第1ガスセンサ10AでのNO及びNO₂の測定処理を終了する。

- [0096] このように、第1ガスセンサ10Aは、NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件（第1条件）下でのセンサ出力を取得し、また、NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件（第2条件）下でのセンサ出力を取得するようにしている。そして、第1条件下でのセンサ出力と、第1条件下でのNO濃度に対するセンサ出力及びNO₂濃度に対するセンサ出力との第1関係式と、第2条件下でのセンサ出力と、第2条件下でのNO濃度に対するセンサ出力及びNO₂濃度に対するセンサ出力との第2関係式とに基づいて、NO及びNO₂の各濃度を算出するようにしている。
- [0097] これにより、排気ガスのような未燃成分、酸素の存在下に共存する複数目的成分（例えばNO、NO₂）の雰囲気下においても、複数目的成分の各濃度を長期間にわたり精度よく測定することができる。
- [0098] しかも、第1ガスセンサ10Aは、従来では実現できなかったNOとNO₂の各濃度を測定する処理を、ハードウェアとしての各種測定装置等を別途付加することなく、第1ガスセンサ10Aの制御系のソフトウェアを変更するだけで、容易に実現することができる。その結果、NO_x浄化システムの制御並びに故障検知に対する精度を高めることができる。特に、DOC（Diesel Oxidation Catalyst）触媒下流の排気ガス中のNOとNO₂とを区別することが可能となり、DOC触媒の劣化検知に寄与する。
- [0099] 次に、第2の実施の形態に係るガスセンサ（以下、第2ガスセンサ10Bと記す）について、さらに図8及び図9も参照しながら説明する。
- [0100] この第2ガスセンサ10Bは、上述した第1ガスセンサ10Aとほぼ同様の構成を有するが、濃度算出手段106の構成が異なる。
- [0101] すなわち、第2ガスセンサ10Bの濃度算出手段106は、第1条件下でのセンサ出力と、第2条件下でのセンサ出力から第1条件下でのセンサ出力とを差し引いた出力差と、第1マップ110（図8及び図9参照）とに基づいて、NO及びNO₂の各濃度を求める。
- [0102] 第1マップ110は、グラフ化して示すと、例えば図8に示すように、横

軸に、第1条件下でのセンサ出力が設定され、縦軸に第2条件下でのセンサ出力から第1条件下でのセンサ出力とを差し引いた出力差〔#2−#1〕が設定されたグラフとなる。

- [0103] この第1マップ110は、被測定ガス中のNO及びNO₂の濃度（あるいは濃度比）を示すポイントが、3つのポイントp1、p7及びp20で囲まれた三角形の領域に存在していることを示している。
- [0104] 図8中、ポイントp1は、被測定ガス中、NOが計測可能な上限濃度（例えば500ppm系）で、NO₂が0ppmである場合であって、第1条件下でのセンサ出力I_{max}（μA）（ラインL1参照）と、第2条件下でのセンサ出力から第1条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差ΔI_{min}（μA）（ラインL2参照）とを結ぶ交点である。
- [0105] 同様に、ポイントp7は、NOが0ppmで、NO₂が500ppmである場合であって、第1条件下でのセンサ出力I_{max}（μA）（ラインL1参照）と、第2条件下でのセンサ出力から第1条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差ΔI_{max}（μA）（ラインL3参照）とを結ぶ交点である。
- [0106] ポイントp20は、NO及びNO₂が共に0ppmである場合であって、第1条件下でのセンサ出力0（μA）（横軸）と、第2条件下でのセンサ出力から第1条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差ΔI_{min}（μA）とを結ぶ交点である。
- [0107] さらに、この第1マップ110は、代表的に、例えば500ppm系、250ppm系、125ppm系について、ラインL2からそれぞれ同じ割合毎にポイントを設定し、各ポイントに対応してそれぞれNO濃度とNO₂濃度を割り当てている。分かり易くテーブルの形式で示すと、図9に示すような内容となる。これらの濃度は、実験あるいはシミュレーションにて求めている。
- [0108] 第1条件下でのセンサ出力と上記出力差〔#2−#1〕から第1マップ110上のポイントを特定することで、NO濃度とNO₂濃度を求めることができる。例えばポイントp1では、NO濃度が500ppm、NO₂濃度が0ppm

p m、ポイント p 2 では、NO 濃度が 4 0 0 p p m、NO₂ 濃度が 1 1 1 p p m、ポイント p 3 では、NO 濃度が 3 0 0 p p m、NO₂ 濃度が 2 2 2 p p m である。第 1 マップ 1 1 0 上に該当するポイントが存在しない場合は、最も近いポイントを特定し、例えば既知の近似計算にて NO 濃度と NO₂ 濃度を求めればよい。

[0109] ここで、第 2 ガスセンサ 1 0 B による NO 及び NO₂ の測定処理について図 1 0 のフローチャートも参照しながら説明する。

[0110] 先ず、図 1 0 のステップ S 1 0 1 ~ S 1 0 7 は、上述した第 1 ガスセンサ 1 0 A の処理（図 7 のステップ S 1 ~ S 7 参照）と同様であるため、その重複説明を省略する。

[0111] その後、ステップ S 1 0 8 において、濃度算出手段 1 0 6 は、第 1 条件下でのセンサ出力と、第 2 条件下でのセンサ出力から第 1 条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差 [# 2 - # 1] とから第 1 マップ 1 1 0 上の 1 つのポイントを特定する。

[0112] ステップ S 1 0 9 において、第 1 マップ 1 1 0 から、特定したポイントに対応する NO 濃度及び NO₂ 濃度を読み出して、今回、測定した NO 濃度及び NO₂ 濃度とする。第 1 マップ 1 1 0 上に該当するポイントが存在しない場合は、上述したように、最も近いポイントを特定し、例えば既知の近似計算にて NO 濃度と NO₂ 濃度を求める。

[0113] ステップ S 1 1 0 において、第 2 ガスセンサ 1 0 B は、NO 及び NO₂ の測定処理の終了要求（電源断、メンテナンス等）があるか否かを判別する。終了要求がなければ、ステップ S 1 0 1 以降の処理を繰り返す。そして、ステップ S 1 1 0 において、終了要求があった段階で、第 2 ガスセンサ 1 0 B での NO 及び NO₂ の測定処理を終了する。

[0114] この第 2 ガスセンサ 1 0 B においても、上述した第 1 ガスセンサ 1 0 A と同様の効果を奏する。特に、第 1 マップ 1 1 0 上の特定したポイントから NO 濃度及び NO₂ 濃度を読み出せばよいため、複雑な演算処理が不要となり、短時間で NO 濃度及び NO₂ 濃度を取得することができる。

- [0115] 次に、第3の実施の形態に係るガスセンサ（以下、第3ガスセンサ10Cと記す）について図1、図2、図11A～図18を参照しながら説明する。
- [0116] この第3ガスセンサ10Cは、上述した第1ガスセンサ10Aとほぼ同様の構成を有するが、3つの目的成分、すなわち、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を測定することができる点で異なる。
- [0117] すなわち、上述した第1条件及び第2条件に加えて、NOを一部分解させて、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定する。
- [0118] ここで、NH₃を考慮した第1条件～第3条件について、図11A～図12を参照しながら説明する。
- [0119] 図11Aは、NOの分解、未分解の関係を示したもので、縦軸に酸素濃度調整室18内の酸素濃度を示し、横軸にセンサ素子12の温度を示す。図11A中、破線Laは、 $\text{NO} \rightarrow (1/2) \text{N}_2 + (1/2) \text{O}_2$ の分解反応が0%、すなわち、当該分解反応が発生しない境界線を示す。破線Ldは、当該分解反応が100%起こる境界線を示す。また、プロットPaは、第1条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。プロットPbは、第2条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。プロットPcは、第3条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。この図11Aから、第1条件及び第2条件ではNOの分解反応は進まないが、第3条件ではNOのうちの20%が $\text{NO} \rightarrow (1/2) \text{N}_2 + (1/2) \text{O}_2$ に分解することがわかる。
- [0120] 同様に、図11Bは、NO₂の分解、未分解の関係を示したもので、縦軸に酸素濃度調整室18内の酸素濃度を示し、横軸にセンサ素子12の温度を示す。図11B中、破線Lcは、 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + (1/2) \text{O}_2$ の分解反応が0%、すなわち、当該分解反応が発生しない境界線を示す。破線Lbは、当該分解反応が100%起こる境界線を示す。また、プロットPaは、第1条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。プロットPbは、第2条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。プロットPcは、第3条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。この図11Bから、第1条件及び第3条件ではNO₂の分解反応が100%進むが、第2条件ではNO₂のうちの20%が分解されな

いことがわかる。

[0121] 図12は、 NH_3 の酸化、未酸化の関係を示したもので、縦軸に酸素濃度調整室18内の酸素濃度を示し、横軸にセンサ素子12の温度を示す。図12中、破線Leは、 $\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ の酸化反応が0%、すなわち、当該酸化反応が発生しない境界線を示す。破線Lfは、当該酸化反応が100%起こる境界線を示す。また、プロットPaは、第1条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。プロットPbは、第2条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。プロットPcは、第3条件に相当する酸素濃度と素子温度を示す。この図12から、第1条件及び第2条件では NH_3 の酸化反応が100%進むが、第3条件では NH_3 のうちの10%が分解されないことがわかる。

[0122] なお、図12における NH_3 酸化率100%境界線、 NH_3 酸化率0%境界線は絶対的な酸化反応の進行を表すものではない。例えば NH_3 酸化率100%境界線であれば、それ以上、酸素濃度調整室18の酸素濃度を上げて測定室20に配置された測定用ポンプセル61に流れるポンプ電流Ip2の NH_3 濃度に対する傾き（すなわち、感度係数）が増加しなくなる酸素濃度調整室18の酸素濃度と測定素子温度の組合せを示す。 NH_3 酸化率0%境界線であれば、被測定ガス中の NH_3 濃度に対して測定用ポンプセル61に流れるポンプ電流Ip2が測定室20内に酸素を汲み込む方向に流れるような酸素濃度調整室18の酸素濃度と測定素子温度の組合せを示している。これらの境界線は、酸素濃度調整室18内に配置される主内側ポンプ電極42の触媒活性や電極の微構造によって変化するため、素子温度や電極材料、及び電極微構造ごとに実験的に確認されるべきものである。

[0123] 第3の実施の形態における第1条件から第3条件への変更は、例えば温度を一定にして、酸素濃度調整室18内の酸素濃度を変更することにより行われるが、本発明の基本概念である「酸素濃度調整室の酸素濃度や温度の設定条件を基準となる条件から変更することで、酸素濃度調整室内で起こる目的成分（ NO 、 NO_2 、 NH_3 ）の化学平衡を変化させて、意図的に測定室で得

られるセンサ出力を変動させ、基準条件でのセンサ出力、及び条件変更によるセンサ出力の変動分から各々の成分濃度を求める」から外れない限り、任意に測定条件を設定することができる。例えば、酸素濃度調整室18内の酸素濃度を一定にして温度を変更する等がある。

[0124] ここで、酸素濃度調整室18内での反応と測定室20内での反応を図13～図15の模式図を参照しながら簡単に説明する。

[0125] 先ず、第1条件に設定した場合、図13に示すように、酸素濃度調整室18内では、NOは分解されず、NOのままである。NO₂については、 $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ の分解反応が生じる。NH₃については、 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ の酸化反応によってNOに酸化される。従って、酸素濃度調整室18から測定室20内にNOが入り込み、NO₂及びNH₃は入り込まない。測定室20内では、 $\text{NO} \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応が生じ、このうち、O₂が汲み出されることによって、センサ出力（ポンプ電流I_{p2}）として検出される。

[0126] 第2条件に設定した場合は、図14に示すように、酸素濃度調整室18内では、NOは分解されず、NOのままである。NO₂については、例えば80%のNO₂が $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ の分解反応によってNOに分解され、残りの20%のNO₂は分解されない。NH₃については、 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ の酸化反応によってNOに酸化される。従って、酸素濃度調整室18から測定室20内にNOとNO₂が入り込むこととなる。測定室20内では、 $\text{NO} \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応と $\text{NO}_2 \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + \text{O}_2$ の分解反応が生じる。このうち、O₂が汲み出されることによって、センサ出力（ポンプ電流I_{p2}）として検出される。この場合、測定室20内に入り込んだNO₂により余剰の酸素イオンが持ち込まれることになり、第1条件、第3条件に比べてセンサ出力は大きくなる。

[0127] 第3条件に設定した場合は、図15に示すように、酸素濃度調整室18内では、NOについては、例えば20%のNOが $(1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応によって分解され、残りの80%のNOは分解されない。NO₂

については、 $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ の分解反応が生じると共に、分解反応で生成されたNOの20%も $(1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応によって分解される。NH₃については、例えば90%のNH₃が $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ の酸化反応によってNOに酸化され、残りの10%のNH₃は酸化されない。ここでも酸化反応で生成したNOの20%が $(1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応によって分解される。従って、酸素濃度調整室18から測定室20内にNOとNH₃が入り込むこととなる。測定室20内では、 $\text{NO} \rightarrow (1/2)\text{N}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の分解反応と $\text{NH}_3 + (3/2)\text{NO} \rightarrow (3/2)\text{H}_2\text{O} + (5/4)\text{N}_2$ の分解反応が生じる。この場合、測定室20内のNOがNH₃の分解に消費され、第1条件、及び第2条件に比べてセンサ出力が低下する。

[0128] 図16Aに示すように、第1条件下において、NOのみを導入する場合に、NO濃度に対するセンサ出力は、NO濃度が0 ppmのとき、第1条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₁が現れる。そして、NO濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇する。

[0129] 図16Bに示すように、第1条件下において、NO₂のみを導入する場合に、NO₂濃度に対するセンサ出力は、NO₂濃度が0 ppmのとき、第1条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₁が現れる。そして、NO₂濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、NOとNO₂の拡散係数の差によって、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも小さい。第1条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、0.9程度となる。

[0130] 図17に示すように、第1条件下において、NH₃のみを導入する場合に、NH₃濃度に対するセンサ出力は、NH₃濃度が0 ppmのとき、第1条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₁が現れる。そして、NH₃濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも大きい。第1条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、1.1程度となる。

[0131] 従って、第1条件下でのセンサ出力 $I P_1$ と、第1条件下でのNO濃度に対応するセンサ出力(NO)、NO₂濃度に対応するセンサ出力(NO₂)及びNH₃濃度に対応するセンサ出力(NH₃)との第3関係式(3)は、以下の通りになる。

$$I P_1 = NO + 0.9 NO_2 + 1.1 NH_3 + OS_1 \quad \dots\dots (3)$$

[0132] 同様に、図16Aに示すように、今度は、第2条件下において、NOのみを導入する場合に、NO濃度に対するセンサ出力は、NO濃度が0ppmのとき、第2条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₂が現れる。そして、NO濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇する。NOのみを導入することから、NO濃度の傾きは、第1条件の場合と同じになる。

[0133] 図16Bに示すように、第2条件下において、NO₂のみを導入する場合に、NO₂濃度に対するセンサ出力は、NO₂濃度が0ppmのとき、第2条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₂が現れる。そして、NO₂濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも大きい。これは、分解されずに測定室20に到達したNO₂が分解されることで、O₂の量が、NOが分解される量よりも多くなることによる。第2条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、1.12程度となる。

[0134] 図17に示すように、第2条件下において、NH₃のみを導入する場合に、NH₃濃度に対するセンサ出力は、NH₃濃度が0ppmのとき、第2条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₂が現れる。そして、NH₃濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも大きい。第1条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、1.1程度となる。

[0135] 従って、第2条件下でのセンサ出力 $I P_2$ と、第2条件下でのNO濃度に対応するセンサ出力(NO)、NO₂濃度に対応するセンサ出力(NO₂)及びNH₃濃度に対応するセンサ出力(NH₃)との第4関係式(4)は、以下の

通りになる。

$$I P_2 = N O + 1.12 N O_2 + 1.1 N H_3 + O S_2 \quad \dots\dots (4)$$

[0136] 同様に、今度は、第3条件下において、NOのみを導入する場合に、NO濃度に対するセンサ出力は、NO濃度が0 ppmのとき、図16Aに示すように、第3条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₃が現れる。そして、NO濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、NO濃度の傾きは、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも小さい。これは、酸素濃度調整室18内で10%のNOが分解されることによる。第1条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、0.9程度となる。

[0137] 第3条件下において、NO₂のみを導入する場合に、NO₂濃度に対するセンサ出力は、NO₂濃度が0 ppmのとき、図16Bに示すように、第3条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₃が現れる。そして、NO₂濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、NOとNO₂の拡散係数の差、及び酸素濃度調整室18内で10%のNOが分解されることによって、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも小さい。第1条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、0.8程度となる。

[0138] 第3条件下において、NH₃のみを導入する場合に、NH₃濃度に対するセンサ出力は、NH₃濃度が0 ppmのとき、図17に示すように、第3条件下の酸素濃度調整室18内の酸素濃度に由来するオフセット電流OS₃が現れる。そして、NH₃濃度が上昇するにつれて、センサ出力も比例的に上昇するが、その傾きは、第1条件下でのNO濃度の傾きよりも小さい。第1条件下でのNO濃度の傾きを1としたとき、0.72程度となる。

[0139] 従って、第3条件下でのセンサ出力IP₃と、第3条件下でのNO濃度に対応するセンサ出力(NO)、NO₂濃度に対応するセンサ出力(NO₂)及びNH₃濃度に対応するセンサ出力(NH₃)との第5関係式(5)は、以下の通りになる。

$$I P_3 = 0.9 N O + 0.8 N O_2 + 0.72 N H_3 + O S_3 \quad \dots\dots (5)$$

- [0140] オフセット電流 $O S_1$ 、 $O S_2$ 及び $O S_3$ は共に定数であることから、第3関係式 (3)、第4関係式 (4) 及び第5関係式 (5) の3元連立方程式を解くことにより、 $N O$ 、 $N O_2$ 及び $N H_3$ とが混在した被測定ガス中の $N O$ 濃度、 $N O_2$ 濃度及び $N H_3$ 濃度を算出することができる。
- [0141] ここで、第3ガスセンサ10Cによる $N O$ 、 $N O_2$ 及び $N H_3$ の測定処理について図18のフローチャートを参照しながら説明する。
- [0142] 先ず、図18のステップS201において、第3ガスセンサ10Cは、ガス導入口16を通じて酸素濃度調整室18内に $N O$ 、 $N O_2$ 及び $N H_3$ が混在する被測定ガスを導入する。
- [0143] ステップS202において、条件設定手段104は、第1条件に設定して、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102を起動する。
- [0144] ステップS203において、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102は、酸素濃度調整室18内の酸素濃度あるいはセンサ素子12の温度を第1条件に従った酸素濃度あるいはセンサ温度に調整する。
- [0145] ステップS204において、濃度算出手段106は、第1条件下でのセンサ出力 ($I P_1$) を取得する。
- [0146] ステップS205において、条件設定手段104は、第2条件に設定して、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102を起動する。
- [0147] ステップS206において、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102は、酸素濃度調整室18内の酸素濃度あるいはセンサ素子12の温度を第2条件に従った酸素濃度あるいはセンサ温度に調整する。
- [0148] ステップS207において、濃度算出手段106は、第2条件下でのセンサ出力 ($I P_2$) を取得する。
- [0149] ステップS208において、条件設定手段104は、第3条件に設定して、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手段102を起動する。
- [0150] ステップS209において、酸素濃度制御手段100あるいは温度制御手

段102は、酸素濃度調整室18内の酸素濃度あるいはセンサ素子12の温度を第3条件に従った酸素濃度あるいはセンサ温度に調整する。

- [0151] ステップS210において、濃度算出手段106は、第3条件下でのセンサ出力（ IP_3 ）を取得する。
- [0152] ステップS211において、濃度算出手段106は、上述した第3関係式（3）、第4関係式（4）及び第5関係式（5）の3元連立方程式を解くことにより、 NO 、 NO_2 及び NH_3 とが混在した被測定ガス中の NO 濃度、 NO_2 濃度及び NH_3 濃度を算出する。
- [0153] ステップS212において、第3ガスセンサ10Cは、 NO 、 NO_2 及び NH_3 の測定処理の終了要求（電源断、メンテナンス等）があるか否かを判別する。終了要求がなければ、ステップS201以降の処理を繰り返す。そして、ステップS212において、終了要求があった段階で、第3ガスセンサ10Cでの NO 、 NO_2 及び NH_3 の測定処理を終了する。
- [0154] このように、第3ガスセンサ10Cは、 NO を分解させることなく、 NO_2 を全て NO に変換する条件（第1条件）下でのセンサ出力を取得し、また、 NO を分解させることなく、 NO_2 の一部を NO に変換する条件（第2条件）下でのセンサ出力を取得し、 NO を一部分解させて、 NH_3 の一部を NO に変換する条件を第3条件として設定するようにしている。そして、上述した第3関係式、第4関係式及び第5関係式に基づいて、 NO 、 NO_2 及び NH_3 の各濃度を算出するようにしている。
- [0155] これにより、排気ガスのような未燃成分、酸素の存在下に共存する複数目的成分（例えば NO 、 NO_2 、 NH_3 ）の雰囲気下においても、複数目的成分の各濃度を長期間にわたり精度よく測定することができる。
- [0156] しかも、第3ガスセンサ10Cは、従来では実現できなかった NO 、 NO_2 及び NH_3 の各濃度を測定する処理を、ハードウェアとしての各種測定装置等を別途付加することなく、第3ガスセンサ10Cの制御系のソフトウェアを変更するだけで、容易に実現することができる。その結果、 NO_x 浄化システムの制御並びに故障検知に対する精度を高めることができる。特に、 DO

C触媒下流の排気ガス中のNOとNO₂とを区別することが可能となり、DOC触媒の劣化検知に寄与する。しかも、SCRシステム下流の排気ガス中のNO、NO₂及びNH₃とを区別することも可能となり、SCRシステムの尿素注入量の精密制御、及び劣化検知に寄与する。

[0157] 次に、第4の実施の形態に係るガスセンサ（以下、第4ガスセンサ10Dと記す）について、さらに図19及び図20も参照しながら説明する。

[0158] この第4ガスセンサ10Dは、上述した第3ガスセンサ10Cとほぼ同様の構成を有するが、濃度算出手段106の構成が異なる。

[0159] すなわち、第4ガスセンサ10Dの濃度算出手段106は、第1条件下でのセンサ出力と、第2条件下でのセンサ出力から第1条件下でのセンサ出力を差し引いた第1出力差[#2-#1]と、第3条件下でのセンサ出力から第2条件下でのセンサ出力を差し引いた第2出力差[#3-#2]と、第2マップ112とに基づいて、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を求める。

[0160] 第2マップ112は、グラフ化して示すと、例えば図19に示すように、x軸に、第1条件下でのセンサ出力が設定され、x軸と直交するy軸に第1出力差[#2-#1]が設定され、x軸及びy軸と直交するz軸に第2出力差[#3-#2]が設定されたグラフとなる。

[0161] そして、この第2マップ112は、複数のポイントが設定され、各ポイントに対してそれぞれNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を割り当てている。分かり易くテーブルの形式で示すと、図20に示すような内容となる。図20では、代表的に500ppm系のみを示している。これらの濃度は、実験あるいはシミュレーションにて求めている。この第2マップ112は、三次元構造（図19参照）を有するため、第1条件下でのセンサ出力と、第1出力差[#2-#1]と、第2出力差[#3-#2]とで、1つのポイントが特定される。このポイントに対応するNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を第2マップ112から読み出すことで、NO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を求めることができる。

[0162] 例えばポイントp1では、NO濃度が500ppm、NO₂濃度が0ppm

、NH₃濃度が0 ppm、ポイントp10では、NO濃度が300 ppm、NO₂濃度が222 ppm、NH₃濃度が0 ppm、ポイントp18では、NO濃度が200 ppm、NO₂濃度が150 ppm、NH₃濃度が150 ppmである。第2マップ112上に該当するポイントが存在しない場合は、最も近いポイントを特定し、例えば既知の近似計算にてNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を求めればよい。

[0163] ここで、第4ガスセンサ10DによるNO、NO₂及びNH₃の測定処理について図21及び図22のフローチャートを参照しながら説明する。

[0164] 先ず、図21及び図22のステップS301～S310は、上述した第3ガスセンサ10Cの処理（図18のステップS201～S210参照）と同様であるため、その重複説明を省略する。

[0165] その後、図22のステップS311において、濃度算出手段106は、第1条件下でのセンサ出力と、第2条件下でのセンサ出力から第1条件下でのセンサ出力を差し引いた第1出力差[#2-#1]と、第3条件下でのセンサ出力から第2条件下でのセンサ出力を差し引いた第2出力差[#3-#2]とから第2マップ112上の1つのポイントを特定する。

[0166] ステップS312において、第2マップ112のうち、特定したポイントに対応するNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を読み出して、今回、測定したNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度とする。第2マップ112上に該当するポイントが存在しない場合は、最も近いポイントを特定し、例えば既知の近似計算にてNO濃度、NO₂及びNH₃濃度を求める。

[0167] ステップS313において、第4ガスセンサ10Dは、NO、NO₂及びNH₃の測定処理の終了要求（電源断、メンテナンス等）があるか否かを判別する。終了要求がなければ、図21のステップS301以降の処理を繰り返す。そして、ステップS313において、終了要求があった段階で、第4ガスセンサ10DでのNO、NO₂及びNH₃の測定処理を終了する。

[0168] この第4ガスセンサ10Dにおいても、上述した第3ガスセンサ10Cと同様の効果を奏する。特に、第2マップ112上の特定したポイントからN

O濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を読み出せばよいため、複雑な演算処理が不要となり、短時間でNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を取得することができる。

[0169] なお、本発明に係るガスセンサ及び被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法は、上述の実施の形態に限らず、本発明の要旨、すなわち、下記（a）～（c）を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

（a） 目的成分の種類、成分数に応じて酸素濃度調整室の酸素濃度や温度の設定条件を、基準となる条件から他の条件に置き換える。

（b） （a）の条件の置き換えによって、酸素濃度調整室内で起こる目的成分（例えばNO、NO₂、NH₃）の化学平衡を変化させて、意図的に測定室で得られるセンサ出力を変動させる。

（c） 基準となる条件でのセンサ出力、及び条件の置き換えによるセンサ出力の変動分から各々の成分濃度を求める。

[0170] 例えば副調整室18bを省略して、主調整室18aのみで構成された酸素濃度調整室18の奥側に測定電極62と第4拡散律速部64を有する測定室20を設けるようにしてもよい。

[0171] また、図23に示すように、第1条件に設定している期間T_aを長く保ち、第2条件に設定している期間T_bと第3条件に設定している期間T_cを短くしてもよい。この場合、基準となる第1条件下でのセンサ出力を精度よく確保することができ、NO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度を正確に測定することができる。また、第2条件に設定している状態から第3条件に設定する過程で、一旦、第1条件に設定してもよい。第3条件下でのセンサ出力の測定精度を向上させることができる。もちろん、第1条件に設定している期間T_a、第2条件に設定している期間T_b及び第3条件に設定している期間T_cをそれぞれ均等に設定してもよい。

請求の範囲

[請求項1]

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（14）と、該構造体（14）に形成され、被測定ガスが導入されるガス導入口（16）と、前記構造体（14）内に形成され、前記ガス導入口（16）に連通する酸素濃度調整室（18）と、前記構造体（14）内に形成され、前記酸素濃度調整室（18）に連通する測定室（20）とを有するセンサ素子（12）と、

前記酸素濃度調整室（18）内の酸素濃度を制御する酸素濃度制御手段（100）と、

前記センサ素子（12）の温度を制御する温度制御手段（102）と、

前記酸素濃度調整室（18）の酸素濃度及び前記センサ素子（12）の温度の少なくとも一方を、導入された前記被測定ガスの目的成分の種類に応じた条件に設定する条件設定手段（104）と、

前記目的成分の種類に応じた複数の条件下で得られた各センサ出力に基づいて複数のそれぞれ異なる前記目的成分の濃度を算出する濃度算出手段（106）とを有することを特徴とするガスセンサ。

[請求項2]

請求項1記載のガスセンサにおいて、

前記酸素濃度調整室（18）は、前記ガス導入口（16）に連通する主調整室（18a）と、前記主調整室（18a）に連通する副調整室（18b）とを有し、

前記測定室（20）は前記副調整室（18b）に連通していることを特徴とするガスセンサ。

[請求項3]

請求項1又は2記載のガスセンサにおいて、

前記酸素濃度調整室（18）内にポンプ電極（42）を有し、

前記測定室（20）内に測定電極（62）を有し、

前記ポンプ電極（42）は、前記測定電極（62）よりも触媒活性が低い材料で構成されていることを特徴とするガスセンサ。

[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、
複数の目的成分は、NO及びNO₂であることを特徴とするガスセンサ。

[請求項5] 請求項4記載のガスセンサにおいて、
前記条件設定手段(104)は、
NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、
NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定し、
前記濃度算出手段(106)は、
前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表す第1関係式と、
前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表す第2関係式と、
に基づいて、NO及びNO₂の各濃度を算出することを特徴とするガスセンサ。

[請求項6] 請求項4記載のガスセンサにおいて、
前記条件設定手段(104)は、
NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、
NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定し、
前記濃度算出手段(106)は、
予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と前記出力差とで特定されるポイント毎にそれぞれNO濃度及びNO₂濃度の関係が登録された第1マップ(110)を使用し、

前記濃度算出手段（106）は、

実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力、及び前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた前記出力差を、前記第1マップ（110）と比較して、NO及びNO₂の各濃度を求めることを特徴とするガスセンサ。

[請求項7] 請求項5又は6記載のガスセンサにおいて、

前記条件設定手段（104）は、

前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定することを特徴とするガスセンサ。

[請求項8] 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、

複数の目的成分は、NO、NO₂及びNH₃であることを特徴とするガスセンサ。

[請求項9] 請求項8記載のガスセンサにおいて、

前記条件設定手段（104）は、

NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、

NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、NH₃の全てをNOに変換する条件を第2条件として設定し、

NOをも一部分解させながらNO₂をNOに変換し、且つ、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定し、

前記濃度算出手段（106）は、

前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す第3関係式と、

前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す第4関係式と、

前記第3条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す第5関係式と、

に基づいて、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出することを特

徴とするガスセンサ。

[請求項10]

請求項8記載のガスセンサにおいて、

前記条件設定手段(104)は、

NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、

NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、NH₃の全てをNOに変換する条件を第2条件として設定し、

NOをも一部分解させながらNO₂をNOに変換し、且つ、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定し、

前記濃度算出手段(106)は、

予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた第1出力差と、前記第3条件下でのセンサ出力から前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた第2出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第1出力差と、前記第2出力差とで特定されるポイント毎にそれぞれNO濃度、NO₂濃度及びNH₃濃度の関係が登録された第2マップ(112)を使用し、

前記濃度算出手段(106)は、

実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力と、実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の前記第1出力差、及び実使用中の前記第3条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の前記第2出力差を、前記第2マップ(112)と比較して、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を求めることを特徴とするガスセンサ。

[請求項11]

請求項9又は10記載のガスセンサにおいて、

前記条件設定手段(104)は、

前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定し、その後、前記

第3条件に設定することを特徴とするガスセンサ。

[請求項12]

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(14)と、該構造体(14)に形成され、被測定ガスが導入されるガス導入口(16)と、前記構造体(14)内に形成され、前記ガス導入口(16)に連通する酸素濃度調整室(18)と、前記構造体(14)内に形成され、前記酸素濃度調整室(18)に連通する測定室(20)とを有するセンサ素子(12)を使用し、

前記酸素濃度調整室(18)の酸素濃度及び前記センサ素子(12)の温度の少なくとも一方を、導入された前記被測定ガスの目的成分の種類に応じた条件に設定する条件設定ステップと、

前記目的成分の種類に応じた複数の条件下で得られた各センサ出力に基づいて複数のそれぞれ異なる前記目的成分の濃度を算出する濃度算出ステップとを有することを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項13]

請求項12記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

複数の目的成分は、NO及びNO₂であることを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項14]

請求項13記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

前記条件設定ステップは、

NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、

NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定し、

前記濃度算出ステップは、

前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表す第1関係式と、

前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂及びオフセット電流の関係を表す第2関係式と、

に基づいて、NO及びNO₂の各濃度を算出することを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項15] 請求項13記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

前記条件設定ステップは、

NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、

NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換する条件を第2条件として設定し、

前記濃度算出ステップは、

予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と前記出力差とで特定されるポイント毎にそれぞれNO濃度及びNO₂濃度の関係が登録された第1マップ(110)を使用し、

前記濃度算出ステップは、

実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力、及び前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた前記出力差を、前記第1マップ(110)と比較して、NO及びNO₂の各濃度を求めることを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項16] 請求項14又は15記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

前記条件設定ステップは、

前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定することを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項17] 請求項12記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

複数の目的成分は、NO、NO₂及びNH₃であることを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項18] 請求項17記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

前記条件設定ステップは、

NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、

NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、NH₃の全てをNOに変換する条件を第2条件として設定し、

NOをも一部分解させながらNO₂をNOに変換し、且つ、NH₃の一部をNOに変換する条件を第3条件として設定し、

前記濃度算出ステップは、

前記第1条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す第3関係式と、

前記第2条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す第4関係式と、

前記第3条件下でのセンサ出力を構成するNO、NO₂、NH₃及びオフセット電流の関係を表す第5関係式と、

に基づいて、NO、NO₂及びNH₃の各濃度を算出することを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項19] 請求項17記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

前記条件設定ステップは、

NOを分解させることなく、NO₂を全てNOに変換し、且つ、NH₃をも全てNOに変換する条件を第1条件として設定し、

NOを分解させることなく、NO₂の一部をNOに変換し、且つ、

NH_3 の全てを NO に変換する条件を第2条件として設定し、

NO をも一部分解させながら NO_2 を NO に変換し、且つ、 NH_3 の一部を NO に変換する条件を第3条件として設定し、

前記濃度算出ステップは、予め実験的に求められた前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第2条件下でのセンサ出力から前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた第1出力差と、前記第3条件下でのセンサ出力から前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた第2出力差とから、前記第1条件下でのセンサ出力と、前記第1出力差と、前記第2出力差とで特定されるポイント毎にそれぞれ NO 濃度、 NO_2 濃度及び NH_3 濃度の関係が登録された第2マップ(112)を使用し、

前記濃度算出ステップは、

実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力と、実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第1条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の第1出力差、及び実使用中の前記第3条件下でのセンサ出力から実使用中の前記第2条件下でのセンサ出力を差し引いた実使用中の第2出力差を、前記第2マップ(112)と比較して、 NO 、 NO_2 及び NH_3 の各濃度を求めることを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[請求項20]

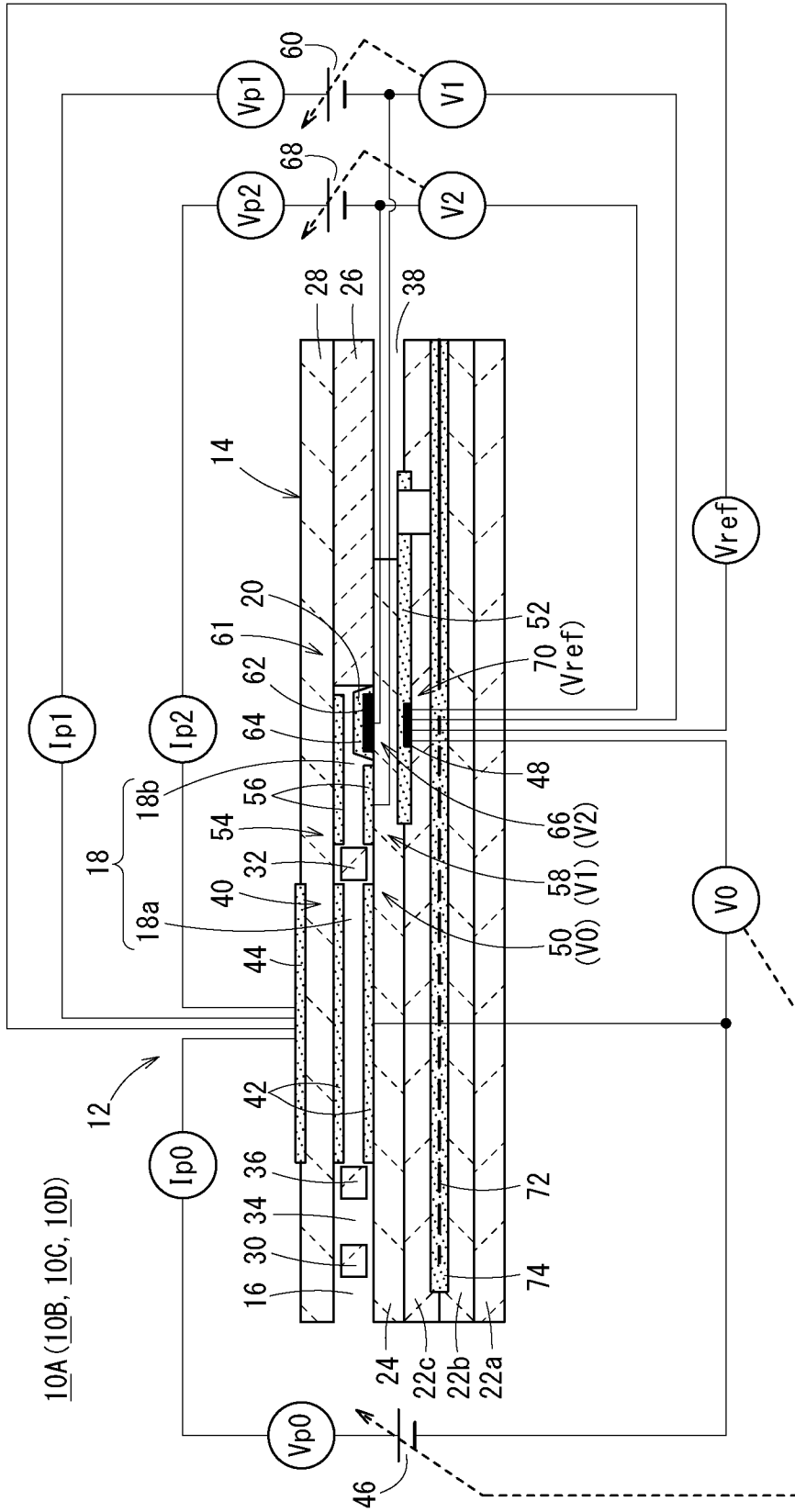
請求項18又は19記載の被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法において、

前記条件設定ステップは、

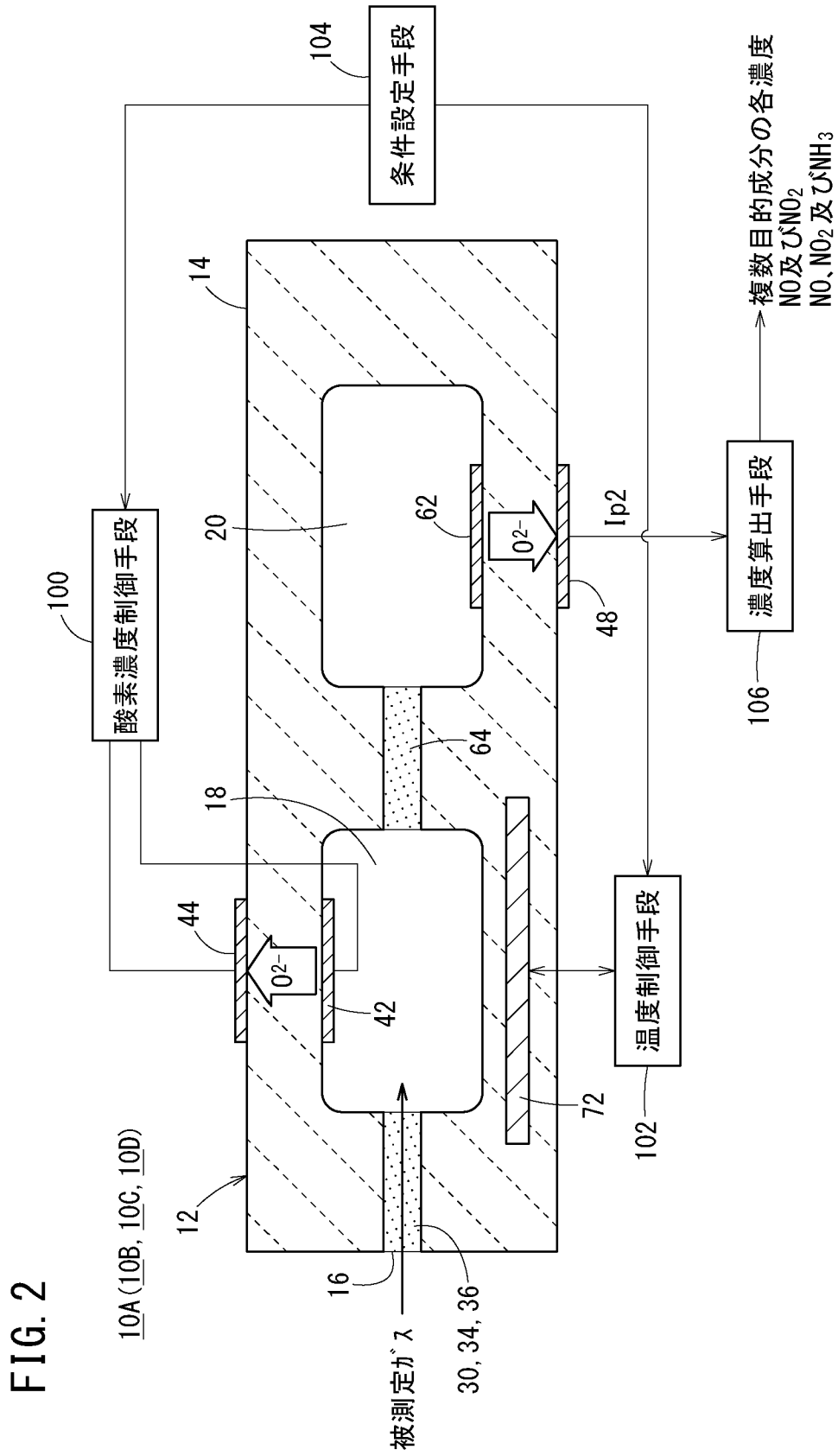
前記第1条件に設定した後、前記第2条件に設定し、その後、前記第3条件に設定することを特徴とする被測定ガス中の複数目的成分の濃度測定方法。

[図1]

FIG. 1



[図2]



[図3]

FIG. 3A

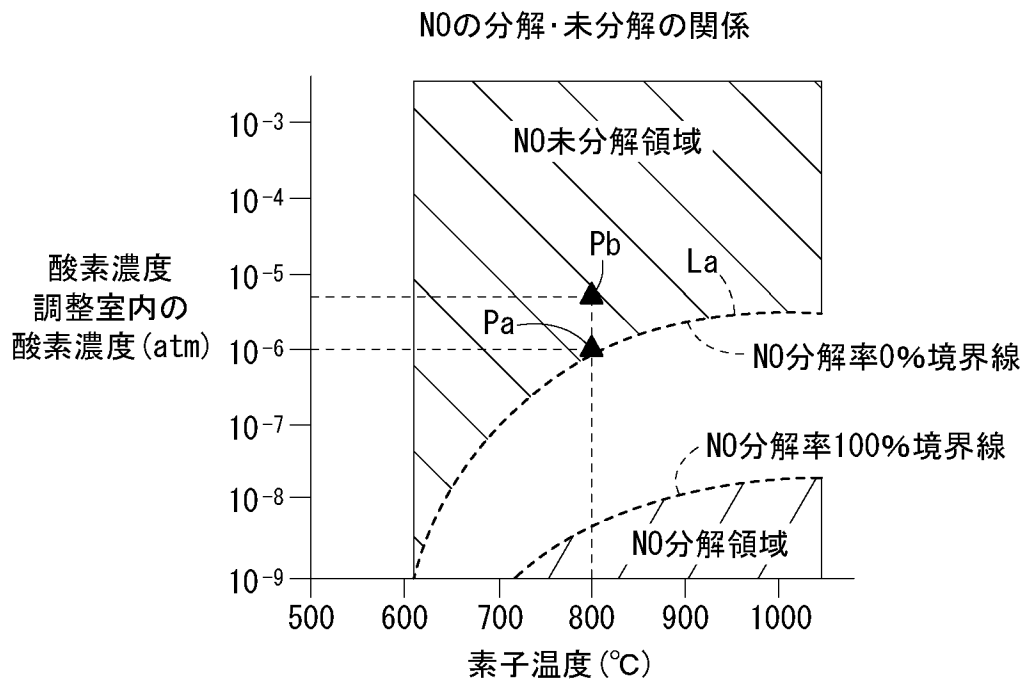
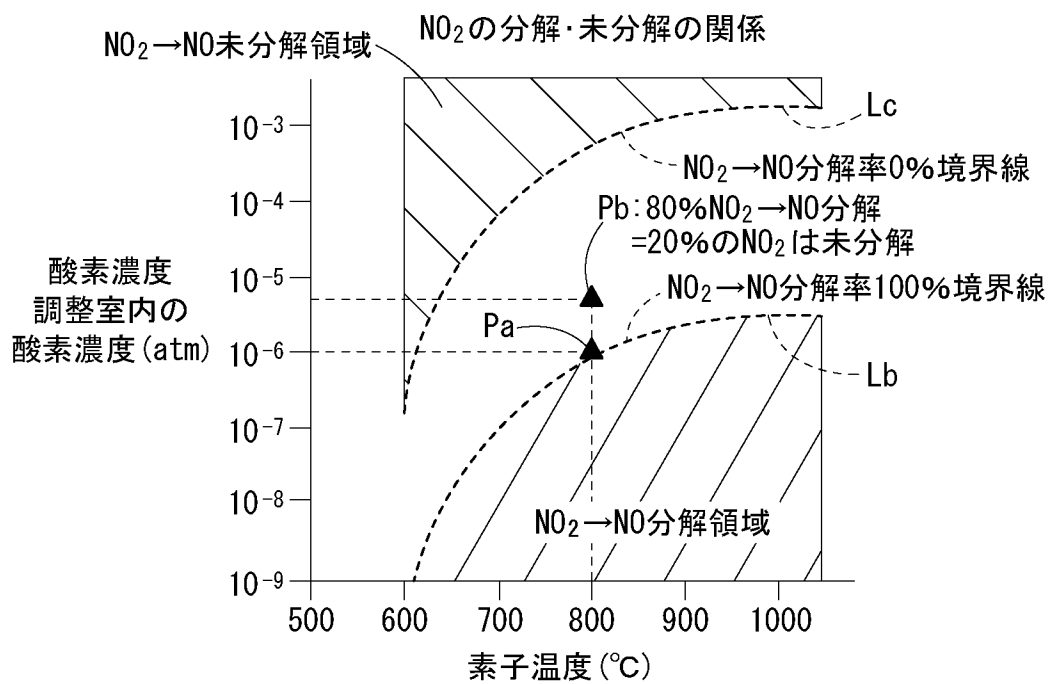
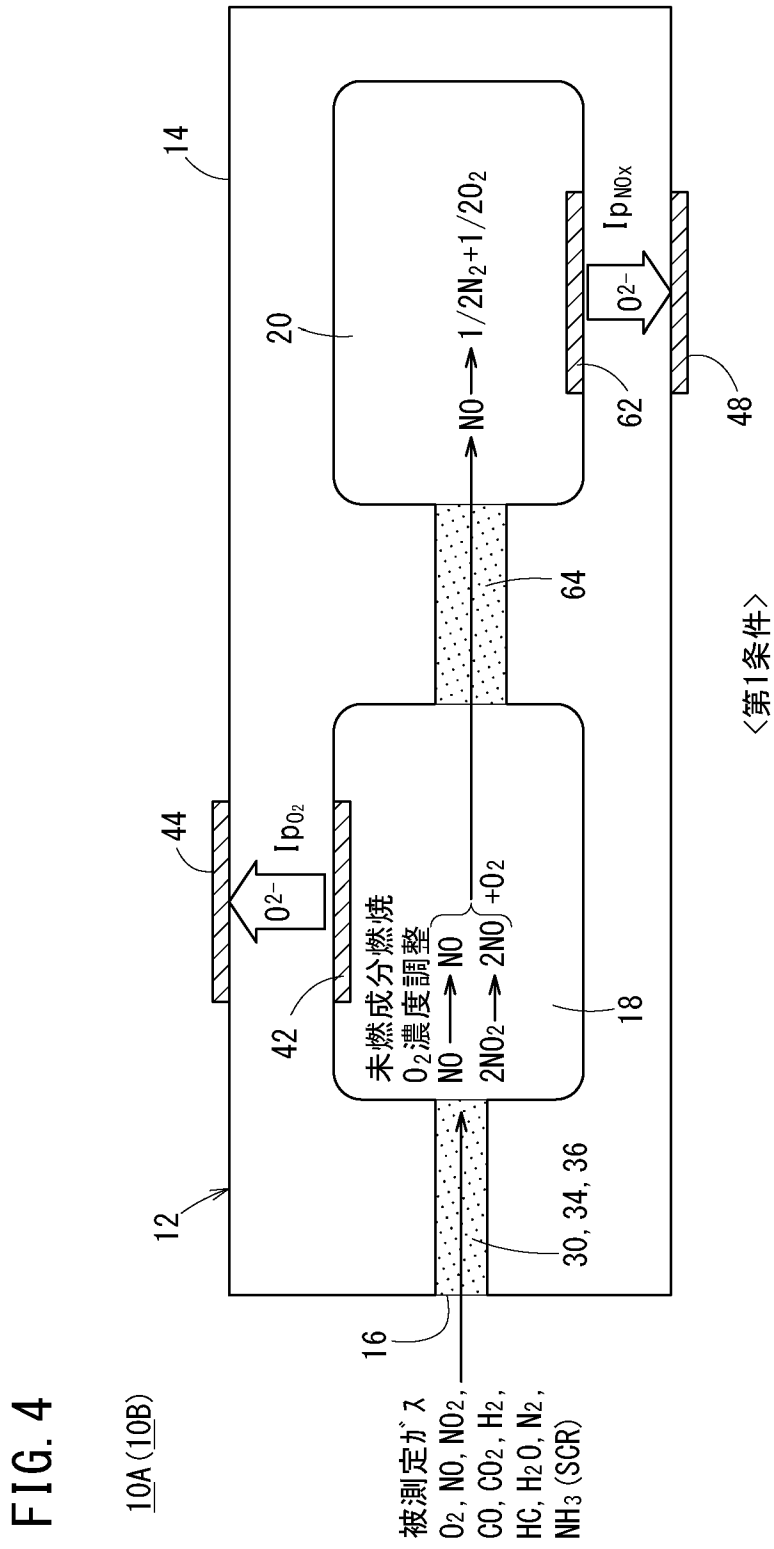


FIG. 3B



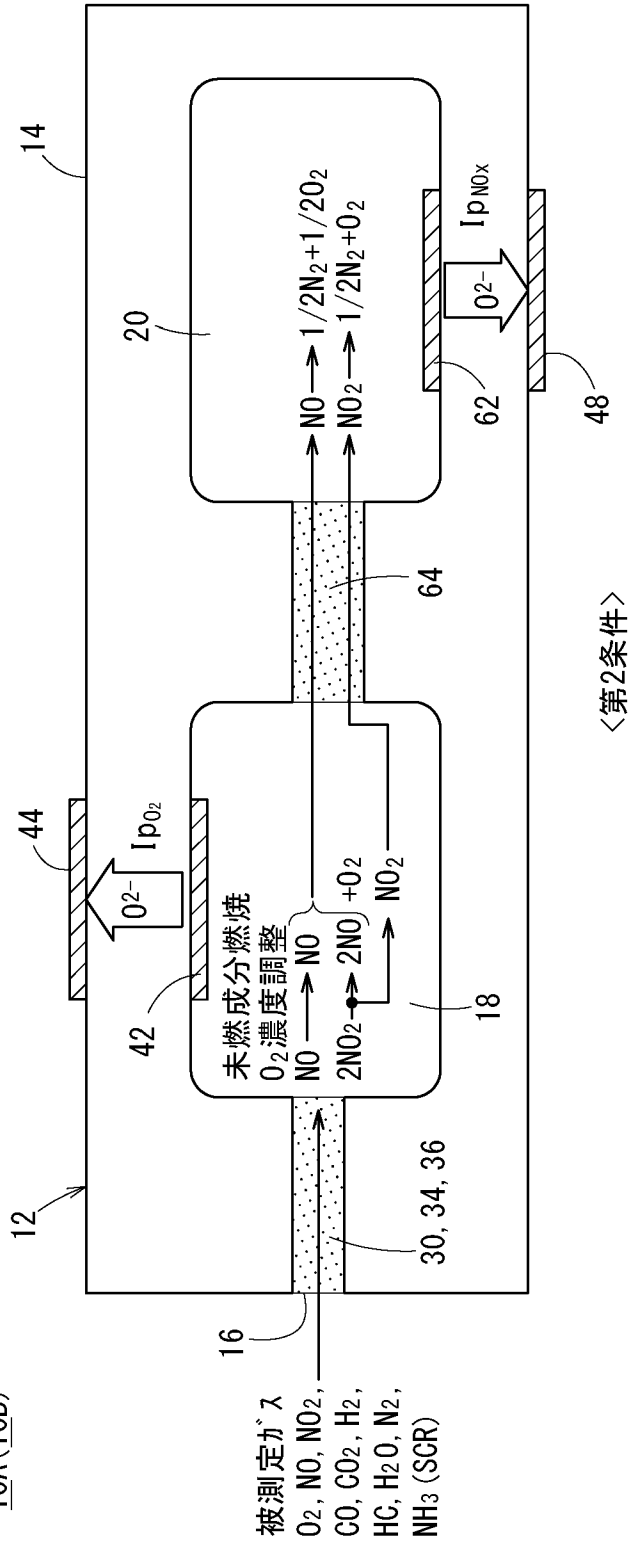
[図4]



[図5]

FIG. 5

10A (10B)



[図6]

FIG. 6A

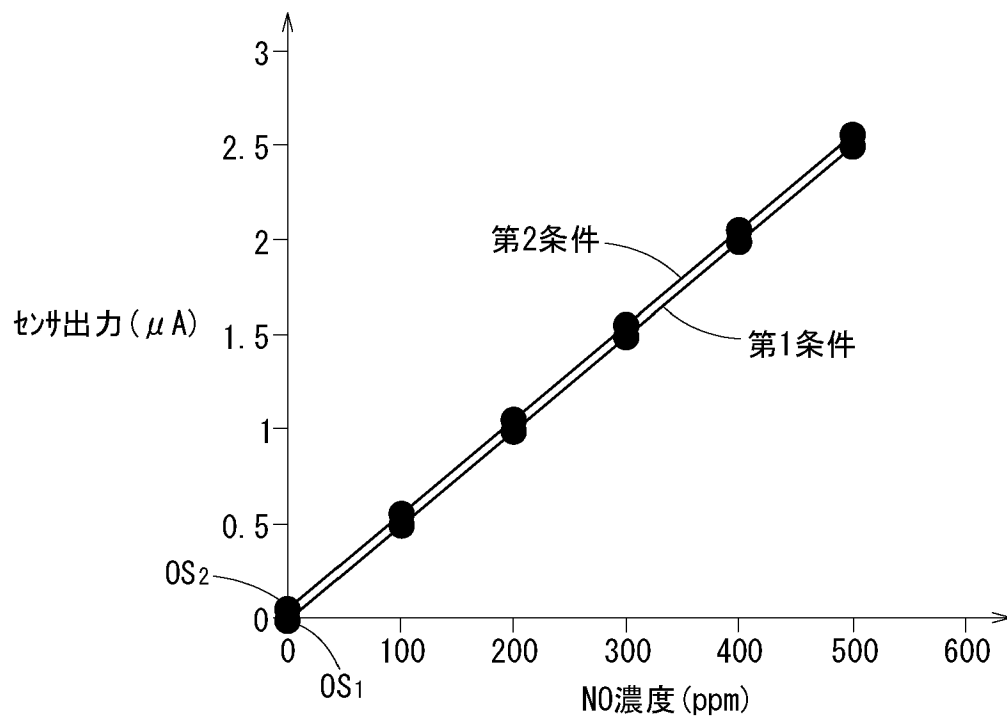
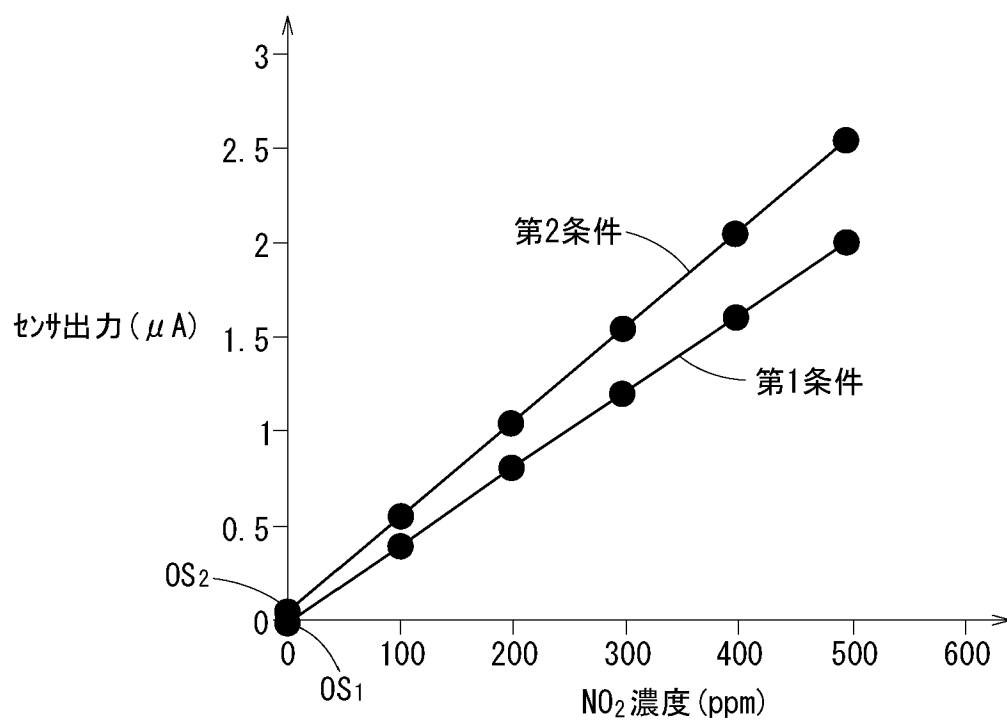
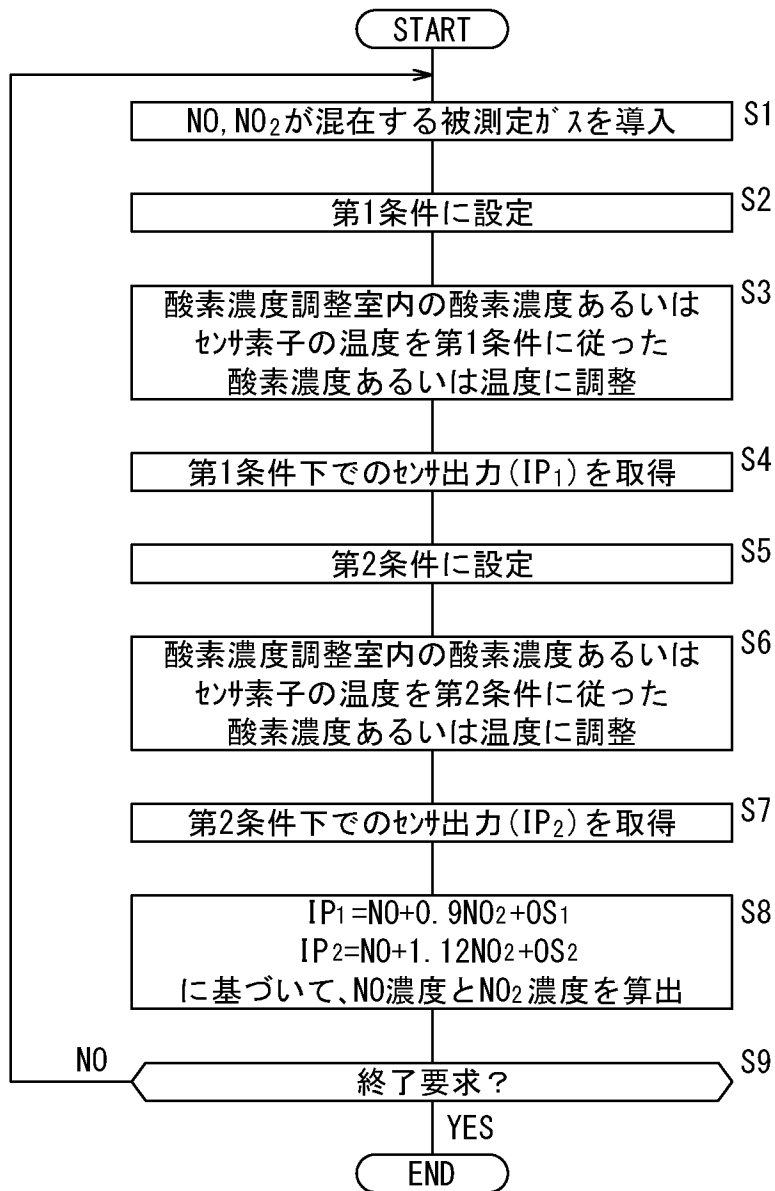


FIG. 6B



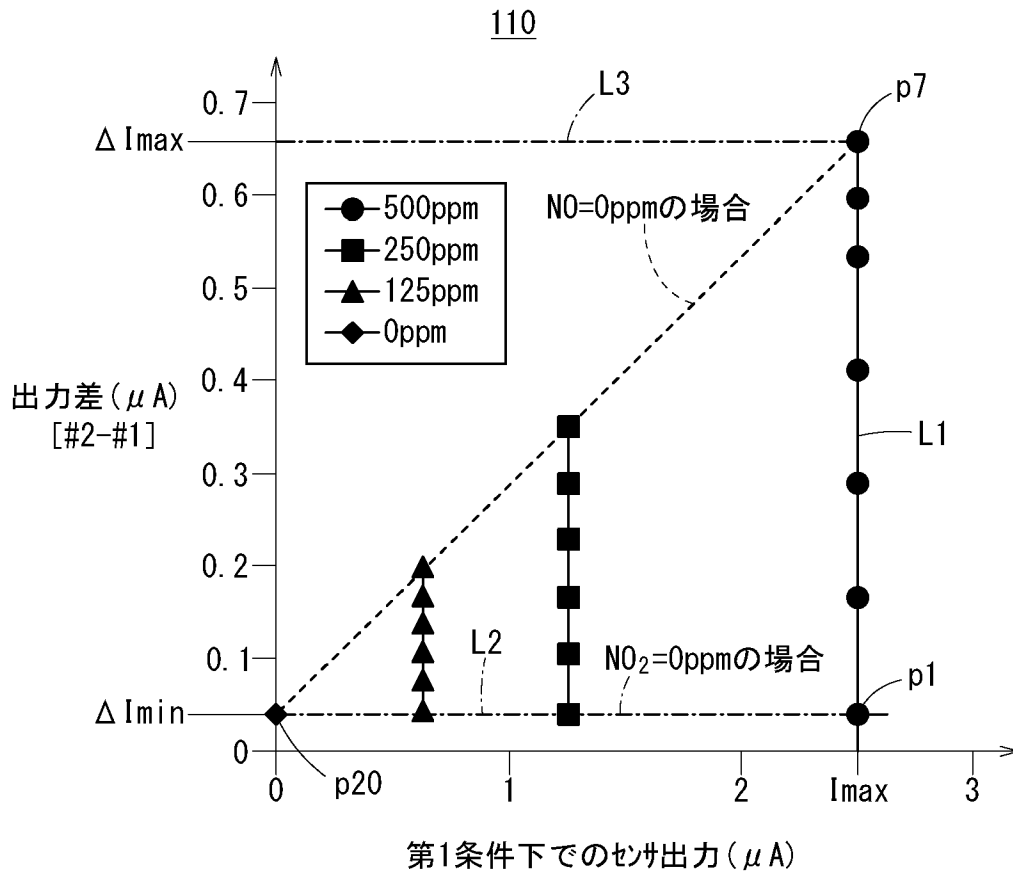
[図7]

FIG. 7



[図8]

FIG. 8



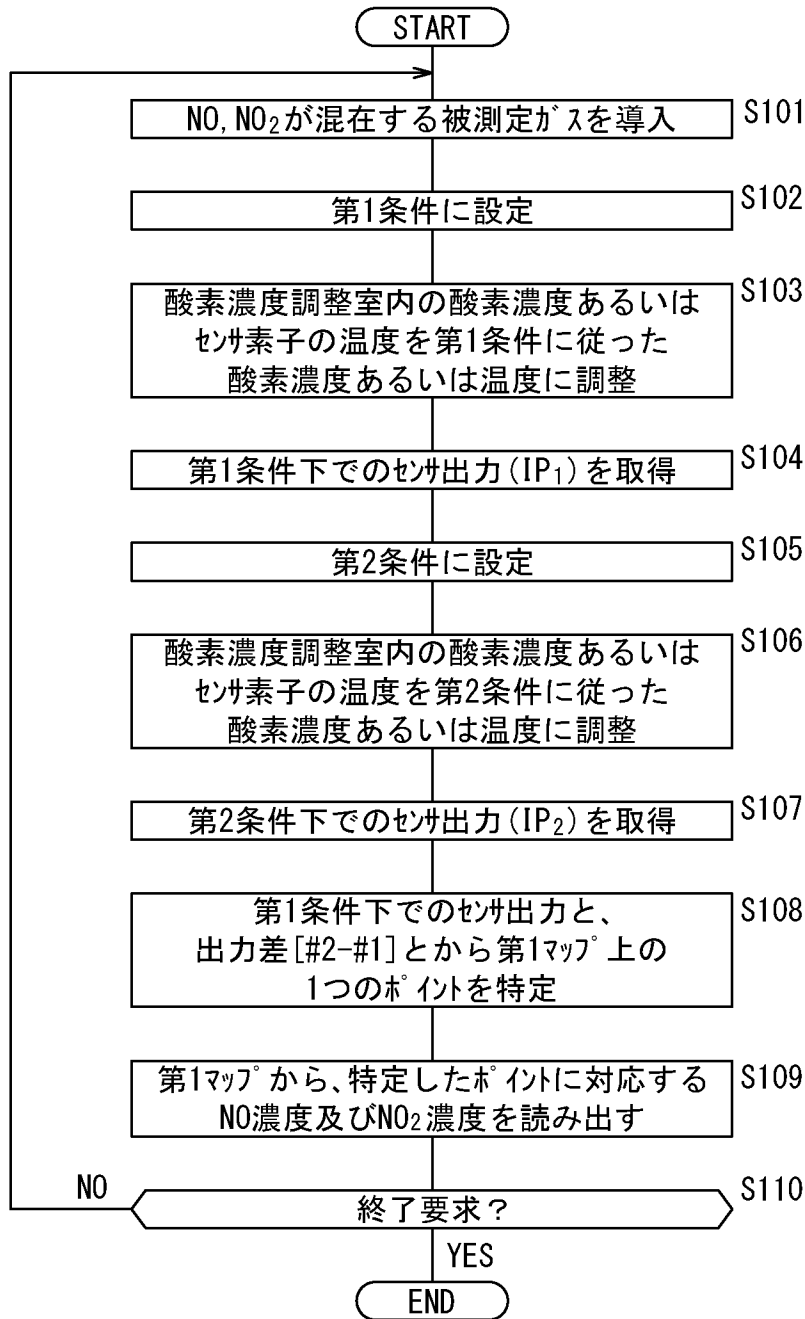
[図9]

FIG. 9

	2成分系の濃度 (ppm)			第1条件下での センサ出力 (μ A)			第2条件下での センサ出力 (μ A)			出力差 (μ A)	ポイント
	Total	NO	NO ₂	Total	NO	NO ₂	Total	NO	NO ₂		
500ppm系	500	500	0	2.505	2.505	0.000	2.550	2.500	0.000	0.045	p1
	511	400	111	2.505	2.000	0.500	2.672	2.000	0.622	0.167	p2
	522	300	222	2.505	1.500	1.000	2.794	1.500	1.244	0.289	p3
	533	200	333	2.505	1.000	1.500	2.916	1.000	1.866	0.411	p4
	544	100	444	2.505	0.500	2.000	3.039	0.500	2.489	0.534	p5
	550	50	500	2.505	0.250	2.250	3.100	0.250	2.800	0.595	p6
250ppm系	556	0	556	2.505	0.000	2.500	3.161	0.000	3.111	0.656	p7
	250	250	0	1.255	1.250	0.000	1.300	1.250	0.000	0.045	p8
	256	200	56	1.255	1.000	0.250	1.361	1.000	0.311	0.106	p9
	261	150	111	1.255	0.750	0.500	1.422	0.750	0.622	0.167	p10
	267	100	167	1.255	0.500	0.750	1.483	0.500	0.933	0.228	p11
	272	50	222	1.255	0.250	1.000	1.544	0.250	1.244	0.289	p12
125ppm系	278	0	278	1.255	0.000	1.250	1.605	0.000	1.555	0.350	p13
	125	125	0	0.630	0.625	0.000	0.675	0.625	0.000	0.045	p14
	128	100	28	0.630	0.500	0.125	0.705	0.500	0.155	0.075	p15
	131	75	56	0.630	0.375	0.250	0.736	0.375	0.311	0.106	p16
	133	50	83	0.630	0.250	0.375	0.766	0.250	0.466	0.136	p17
	136	25	111	0.630	0.125	0.500	0.797	0.125	0.622	0.167	p18
0ppm系	139	0	139	0.630	0.000	0.625	0.827	0.000	0.777	0.197	p19
	0	0	0	0.005	0.000	0.000	0.050	0.000	0.000	0.045	p20

[図10]

FIG. 10



[図11]

FIG. 11A

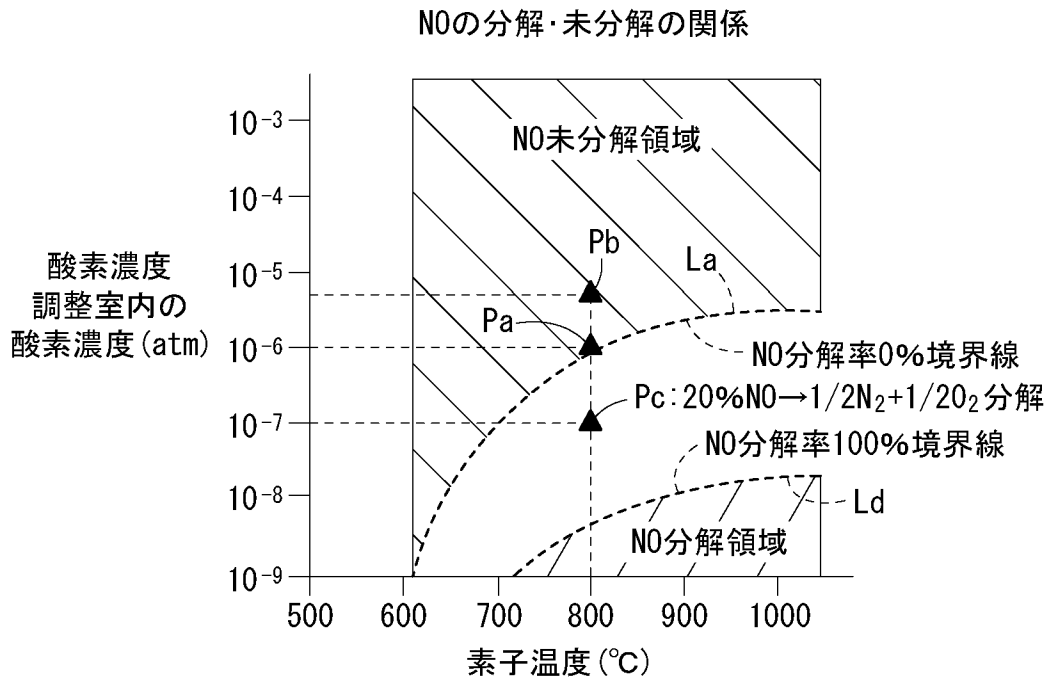
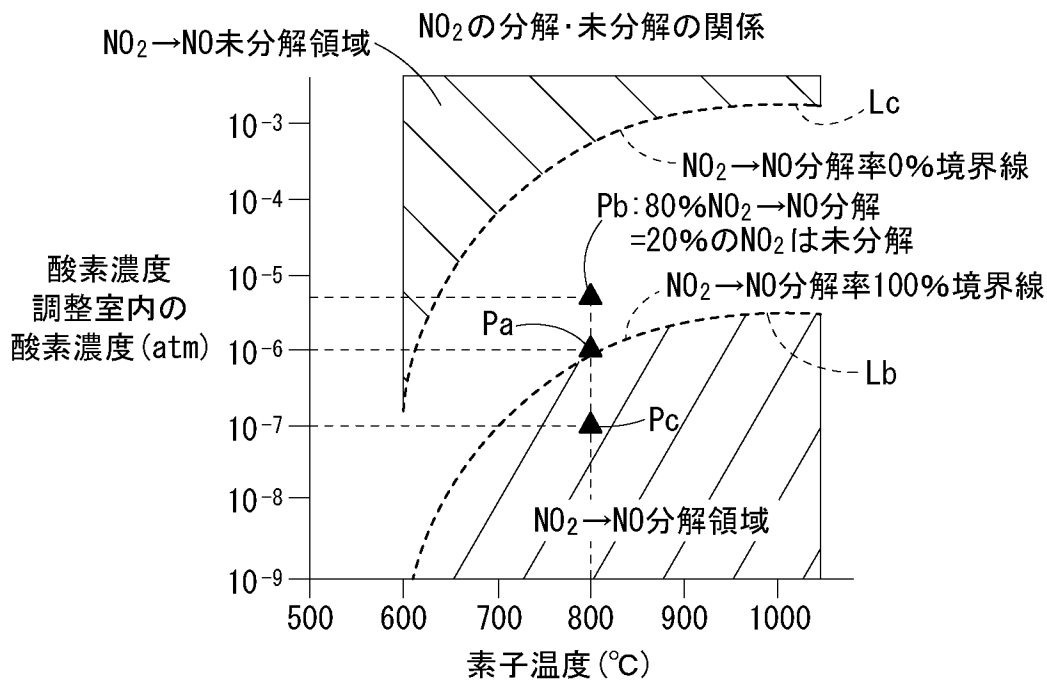
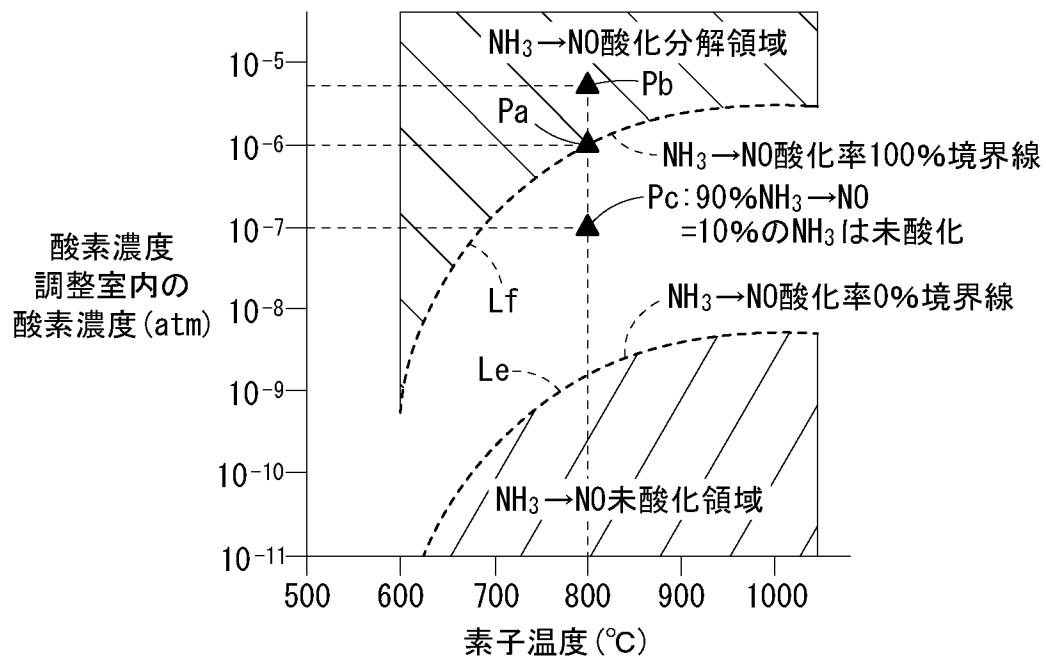


FIG. 11B



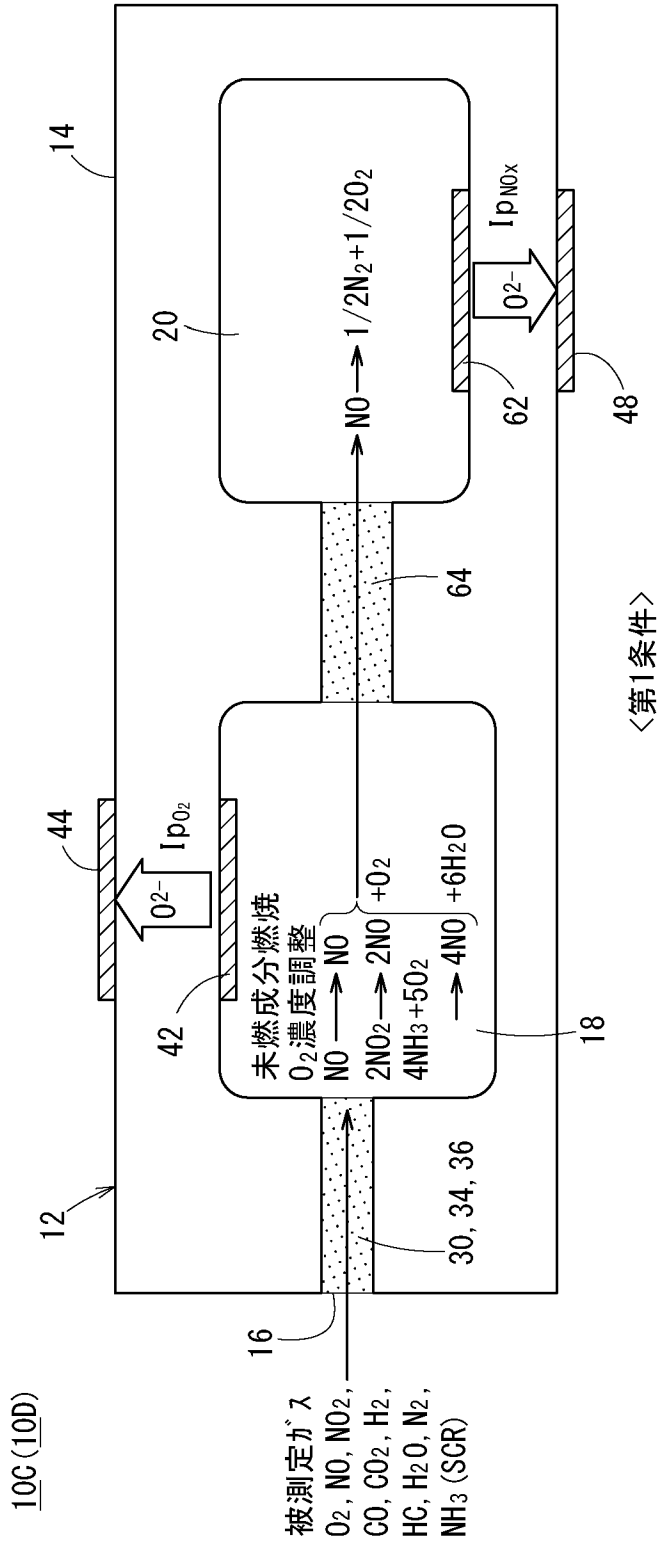
[図12]

FIG. 12

NH₃の酸化・未酸化の関係

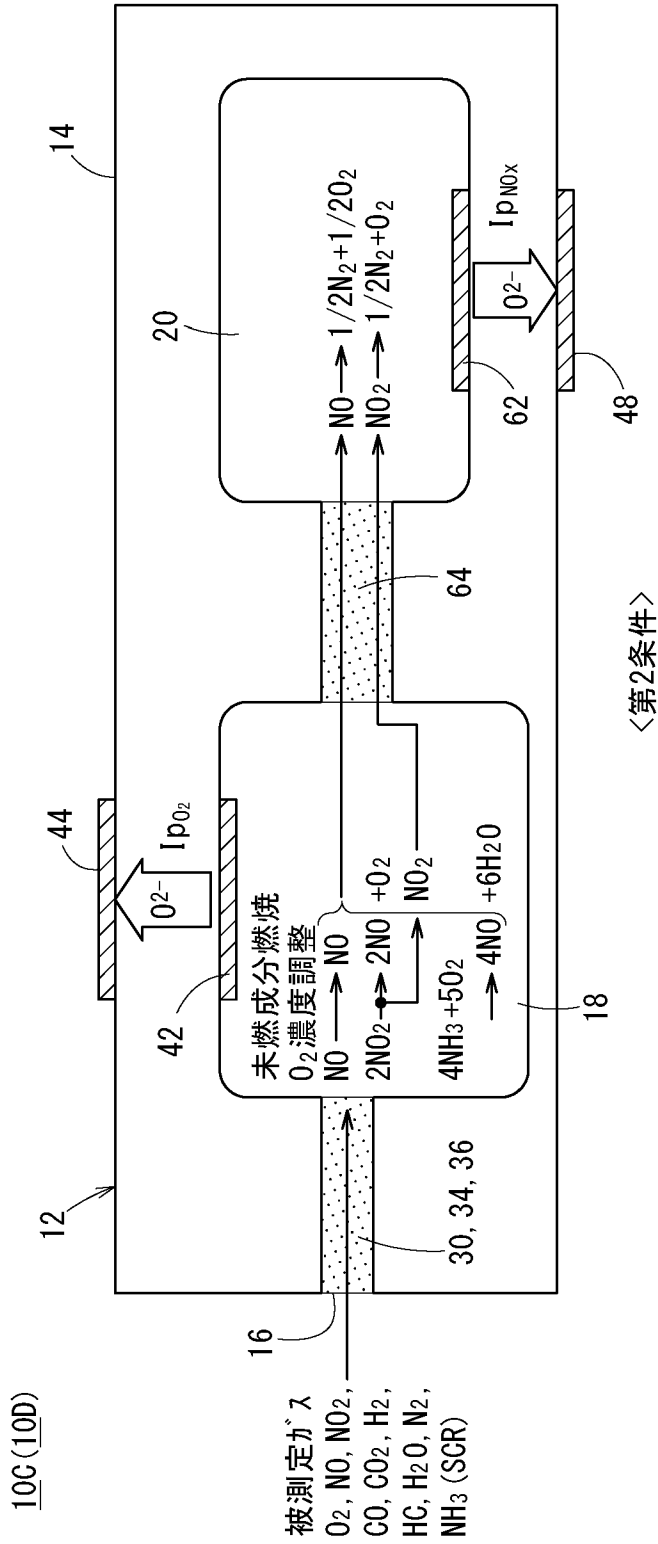
[図13]

FIG. 13



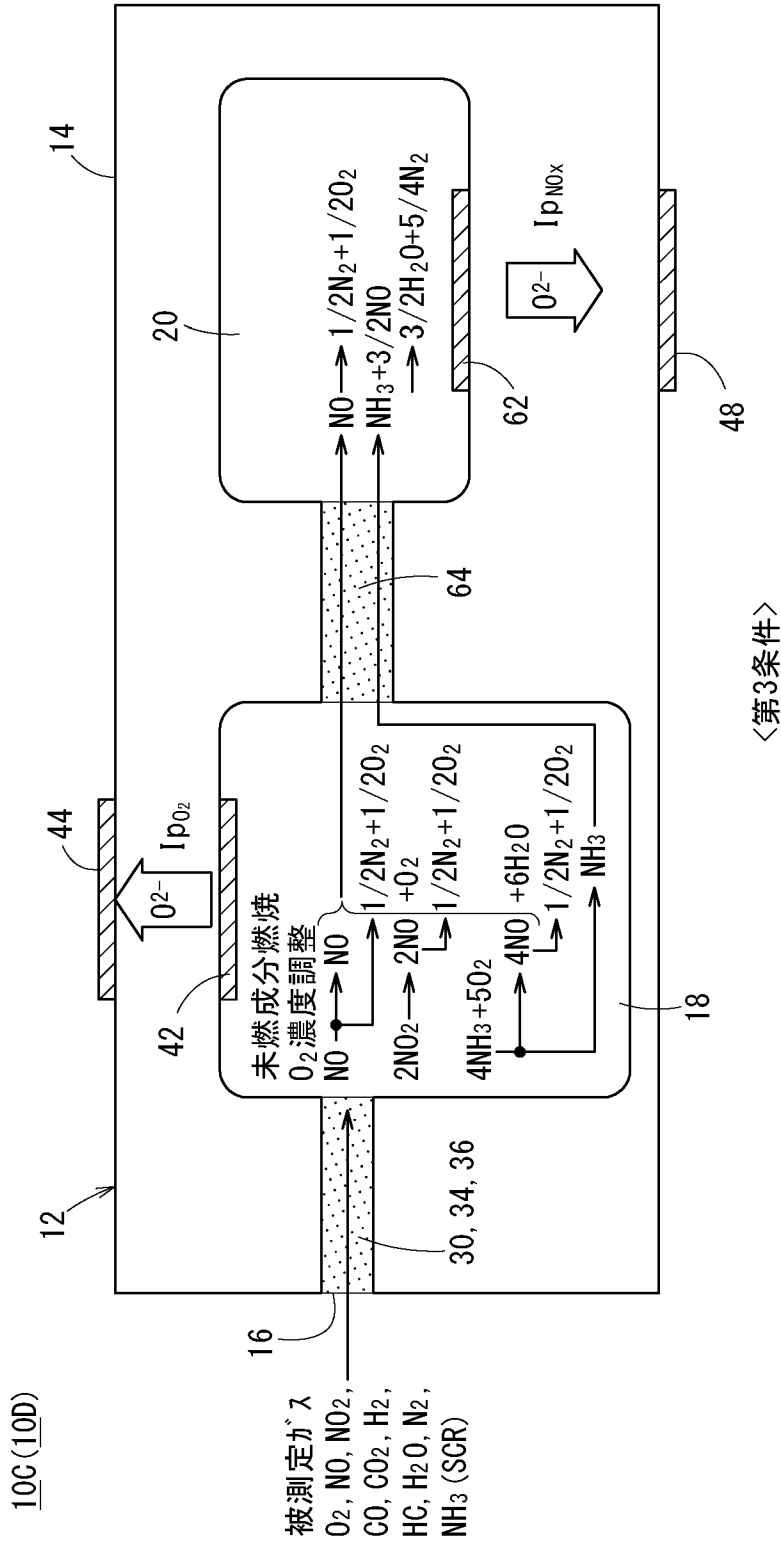
[図14]

FIG. 14



[図15]

FIG. 15



[図16]

FIG. 16A

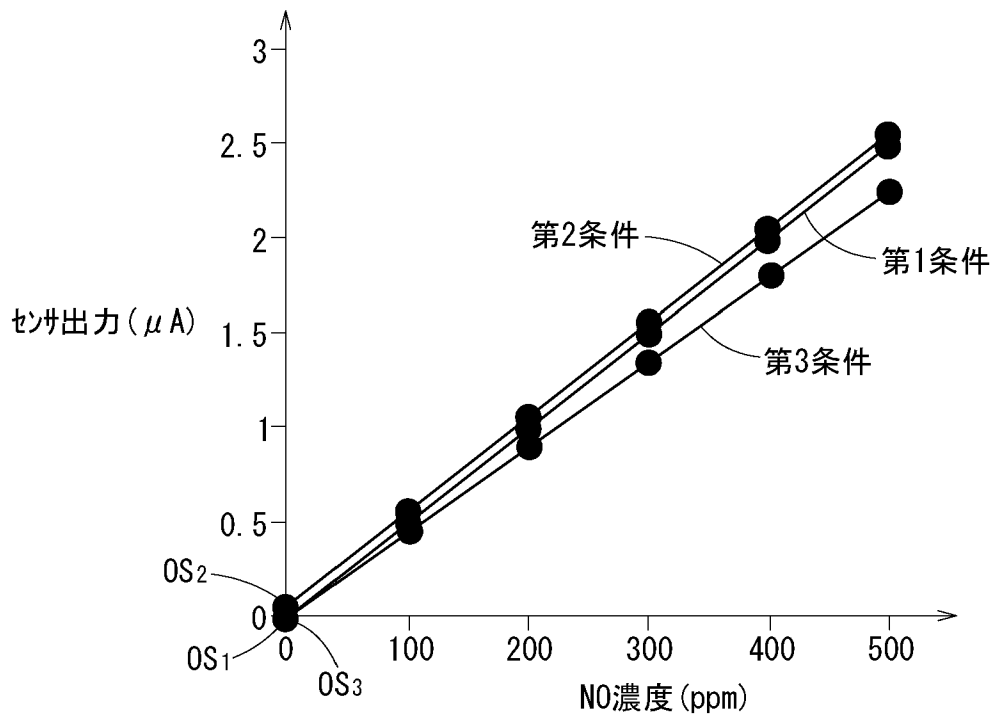
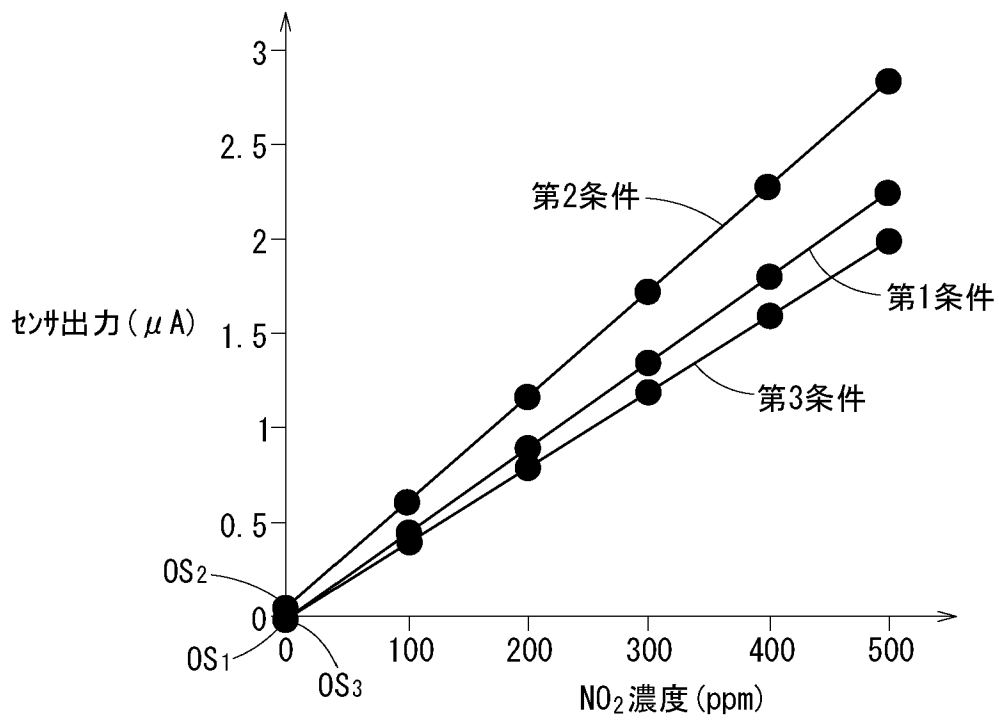
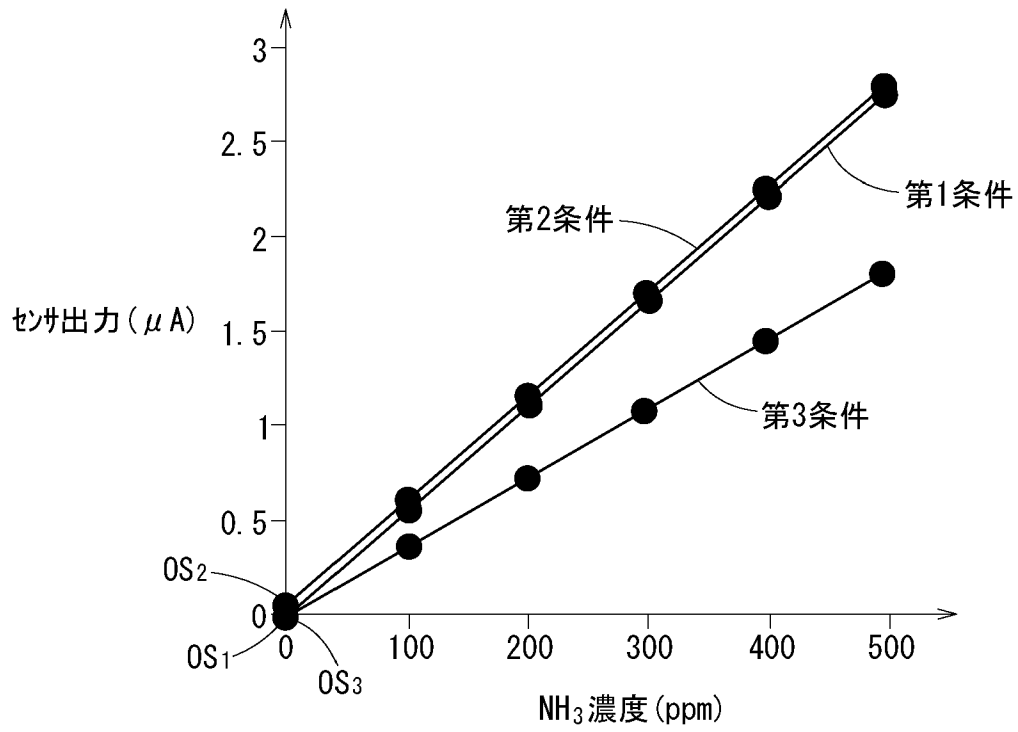


FIG. 16B



[図17]

FIG. 17



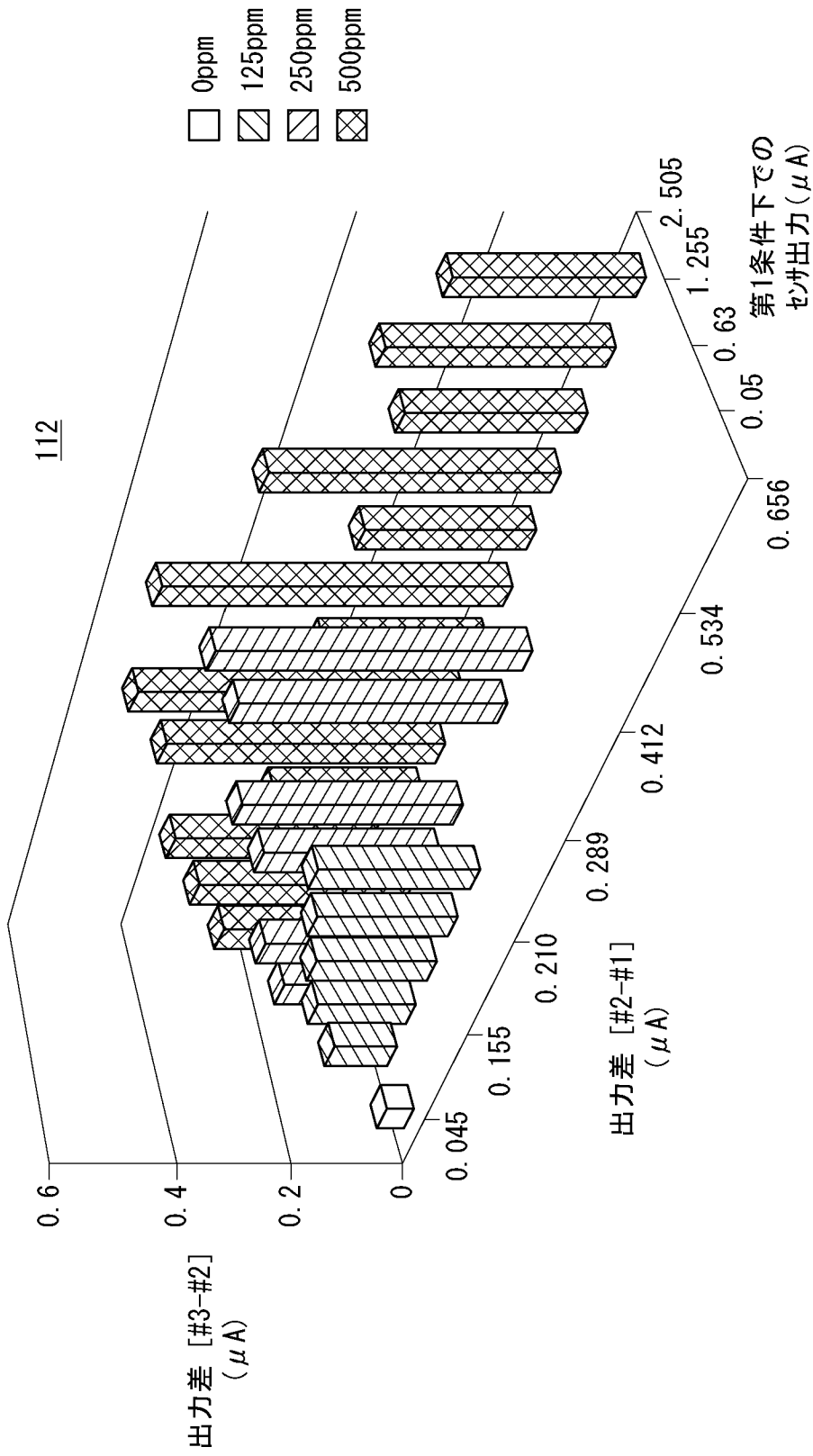
[図18]

FIG. 18



[図19]

FIG. 19



[図20]

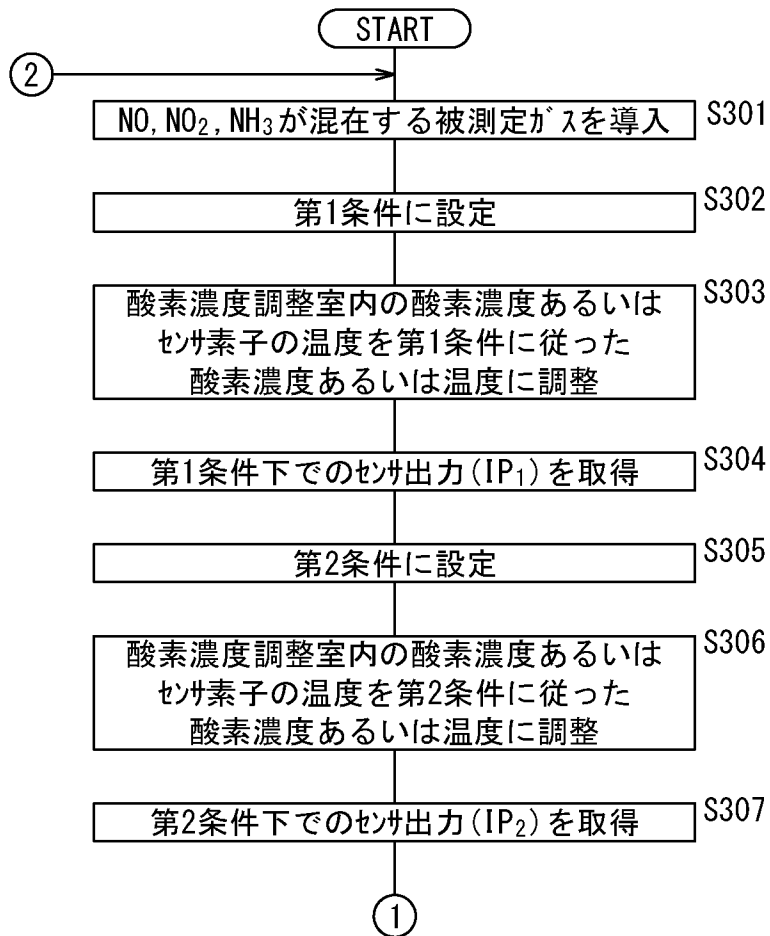
FIG. 20

500ppm系

濃度 (ppm)				第1条件下での センサ出力 (μA)				第2条件下での センサ出力 (μA)				第3条件下での センサ出力 (μA)				出力差 (μA)		ポイント
Total	NO	NO ₂	NH ₃	Total	NO	NO ₂	NH ₃	Total	NO	NO ₂	NH ₃	Total	NO	NO ₂	NH ₃	#2-#1	#3-#2	
500	500	0	0	2.505	2.500	0.000	0.000	2.55	2.500	0.000	0.000	2.251	2.250	0.000	0.000	0.045	0.299	p1
491	400	0	91	2.505	2.000	0.000	0.500	2.55	2.000	0.000	0.500	2.128	1.800	0.000	0.327	0.045	0.422	p2
482	300	0	182	2.505	1.500	0.000	1.000	2.55	1.500	0.000	1.000	2.006	1.350	0.000	0.655	0.045	0.544	p3
473	200	0	273	2.505	1.000	0.000	1.500	2.55	1.000	0.000	1.500	1.883	0.900	0.000	0.982	0.045	0.667	p4
464	100	0	364	2.505	0.500	0.000	2.000	2.55	0.500	0.000	2.000	1.760	0.450	0.000	1.309	0.045	0.790	p5
459	50	0	409	2.505	0.250	0.000	2.250	2.55	0.250	0.000	2.250	1.698	0.225	0.000	1.472	0.045	0.852	p6
455	0	0	455	2.505	0.000	0.000	2.500	2.55	0.000	0.000	2.500	1.637	0.000	0.000	1.636	0.045	0.913	p7
500	500	0	0	2.505	2.500	0.000	0.000	2.55	2.500	0.000	0.000	2.251	2.250	0.000	0.000	0.045	0.299	p8
511	400	111	0	2.505	2.000	0.500	0.000	2.67	2.000	0.622	0.000	2.245	1.800	0.444	0.000	0.165	0.425	p9
522	300	222	0	2.505	1.500	1.000	0.000	2.79	1.500	1.244	0.000	2.240	1.350	0.889	0.000	0.285	0.550	p10
533	200	333	0	2.505	1.000	1.500	0.000	2.92	1.000	1.866	0.000	2.234	0.900	1.333	0.000	0.415	0.686	p11
544	100	444	0	2.505	0.500	2.000	0.000	3.04	0.500	2.489	0.000	2.229	0.450	1.778	0.000	0.535	0.811	p12
550	50	500	0	2.505	0.250	2.250	0.000	3.10	0.250	2.800	0.000	2.226	0.225	2.000	0.000	0.595	0.874	p13
556	0	556	0	2.505	0.000	2.500	0.000	3.16	0.000	3.111	0.000	2.223	0.000	2.222	0.000	0.655	0.937	p14
500	500	0	0	2.505	2.500	0.000	0.000	2.55	2.500	0.000	0.000	2.251	2.250	0.000	0.000	0.045	0.299	p15
500	400	50	50	2.505	2.000	0.225	0.275	2.61	2.000	0.280	0.275	2.181	1.800	0.200	0.180	0.105	0.429	p16
500	300	100	100	2.505	1.500	0.450	0.550	2.66	1.500	0.560	0.550	2.111	1.350	0.400	0.360	0.155	0.549	p17
500	200	150	150	2.505	1.000	0.675	0.825	2.72	1.000	0.840	0.825	2.041	0.900	0.600	0.540	0.215	0.679	p18
500	100	200	200	2.505	0.500	0.900	1.100	2.77	0.500	1.120	1.100	1.971	0.450	0.800	0.720	0.265	0.799	p19
509	0	300	209	2.505	0.000	1.350	1.150	2.88	0.250	1.680	1.150	1.953	0.000	1.200	0.752	0.375	0.927	p20
528	0	400	128	2.505	0.000	1.800	0.701	2.99	0.000	2.240	0.700	2.059	0.000	1.600	0.458	0.485	0.931	p21
546	0	500	46	2.505	0.000	2.250	0.250	3.10	0.000	2.800	0.250	2.165	0.000	2.000	0.164	0.595	0.935	p22

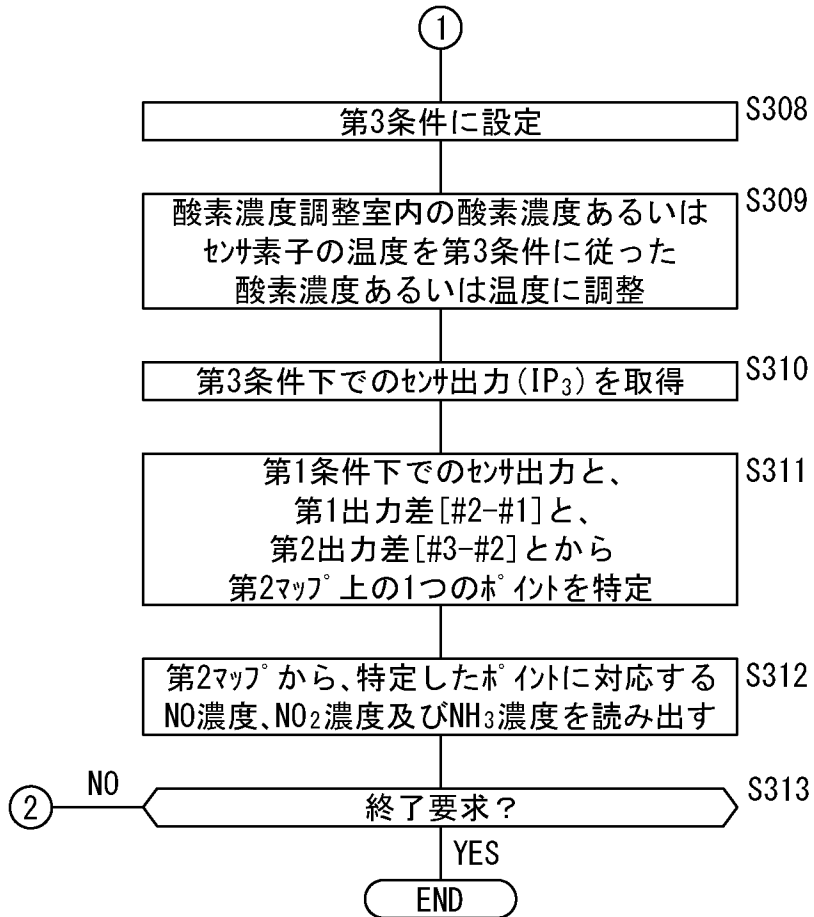
[図21]

FIG. 21



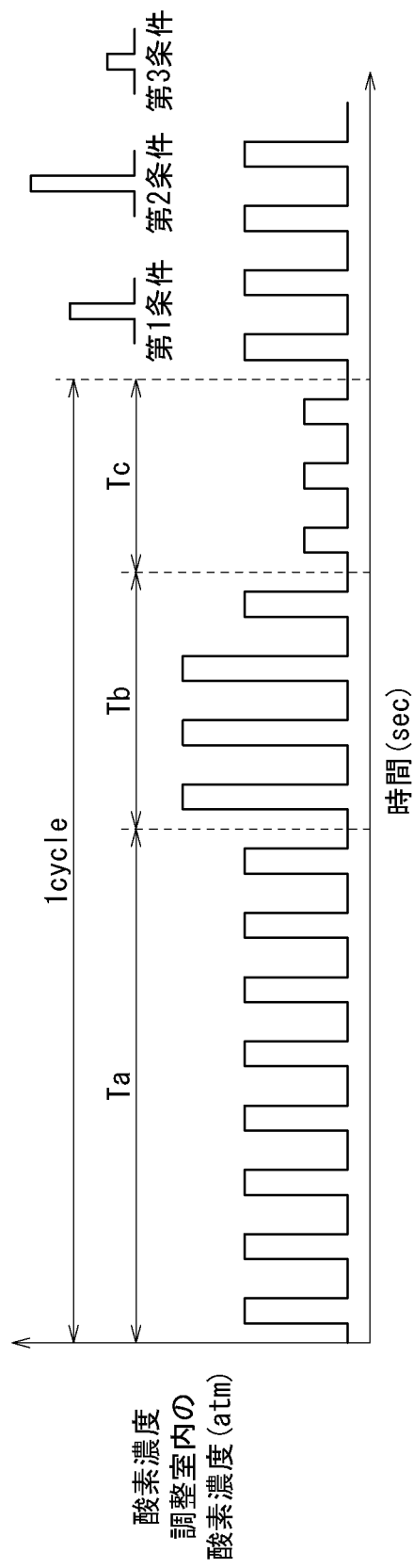
[図22]

FIG. 22



[図23]

FIG. 23



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/022945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N27/416(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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X Y A	JP 2016-14597 A (Nippon Soken, Inc.), 28 January 2016 (28.01.2016), claims; paragraphs [0002], [0012] to [0046]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1, 3, 12 2 4-11, 13-20
Y A	JP 2015-200643 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 November 2015 (12.11.2015), paragraphs [0024] to [0061]; fig. 2 & US 2015/0276659 A1 paragraphs [0031] to [0069]; fig. 2 & EP 2927677 A1	2 1, 3-20

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 August 2017 (18.08.17)	Date of mailing of the international search report 29 August 2017 (29.08.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-34814 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 19 February 2015 (19.02.2015), entire text; all drawings & US 2015/0013431 A1 Whole document & DE 102014213213 A1	1-20
A	JP 2015-31604 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 February 2015 (16.02.2015), entire text; all drawings & US 2015/0034484 A1 Whole document & EP 2833135 A1	1-20
A	JP 2014-139579 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 31 July 2014 (31.07.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2013-221931 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 28 October 2013 (28.10.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	US 2010/0161242 A1 (DELPHI TECHNOLOGIES, INC.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text; all drawings & EP 2169395 A2 Whole document	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N27/416(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 (IPC))

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X Y A	JP 2016-14597 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 2016.01.28, 特許請求の範囲、[0002]、[0012] - [0046]、第1 - 3図 (ファミリーなし)	1, 3, 12 2 4-11, 13-20
Y A	JP 2015-200643 A (日本碍子株式会社) 2015.11.12, [0024] - [0061]、第2図 & US 2015/0276659 A1, [0031]-[0069], Fig. 2 & EP 2927677 A1	2 1, 3-20

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

「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

18.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/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)	2 J	9 2 1 8
黒田 浩一		
電話番号 03-3581-1101 内線	3 2 5 2	

C (続き) . 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
A	JP 2015-34814 A (日本特殊陶業株式会社) 2015.02.19, 全文、全図 & US 2015/0013431 A1, Whole document & DE 102014213213 A1	1-20
A	JP 2015-31604 A (日本碍子株式会社) 2015.02.16, 全文、全図 & US 2015/0034484 A1, Whole document & EP 2833135 A1	1-20
A	JP 2014-139579 A (日本特殊陶業株式会社) 2014.07.31, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2013-221931 A (日本特殊陶業株式会社) 2013.10.28, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-20
A	US 2010/0161242 A1 (DELPHI TECHNOLOGIES, INC.) 2010.06.24, 全 文、全図 & EP 2169395 A2, Whole document	1-20