

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4856851号
(P4856851)

(45) 発行日 平成24年1月18日 (2012. 1. 18)

(24) 登録日 平成23年11月4日 (2011. 11. 4)

(51) Int. Cl.	F I
F 2 3 N 5/00 (2006. 01)	F 2 3 N 5/00 J
F O 1 N 3/10 (2006. 01)	F O 1 N 3/10 Z
F O 2 D 21/08 (2006. 01)	F O 2 D 21/08 3 O 1 E
F O 2 D 41/14 (2006. 01)	F O 2 D 41/14 3 1 O A
F O 2 D 45/00 (2006. 01)	F O 2 D 45/00 3 6 8 Z
請求項の数 6 (全 39 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-584474 (P2003-584474)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年4月4日 (2003. 4. 4)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-522663 (P2005-522663A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年7月28日 (2005. 7. 28)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/010417		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02003/087550		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成15年10月23日 (2003. 10. 23)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成18年4月4日 (2006. 4. 4)		7
(31) 優先権主張番号	60/370, 445	(74) 代理人	100127926
(32) 優先日	平成14年4月5日 (2002. 4. 5)		弁理士 結田 純次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス放出プロセスを制御する方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種またはそれ以上の炭化水素および窒素酸化物を含むガスの多成分混合物を放出するプロセスを制御する方法であって、

(a) プロセスを制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップ、

(b) 放出された混合ガスの組成についての入力される情報を、 $Al_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Mn_aY_bO_x$ 、 $Nb_aW_bO_x$ 、 $Nb_aSr_bTi_cO_x$ 、 $Nb_aSr_bW_cO_x$ 、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ 、 $Sb_aSn_bO_x$ および $Ti_aZn_bO_x$ からなる群より選択される少なくとも 4 つの化学／電気活性材料であって、前記材料の少なくとも一つは、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ および $Sb_aSn_bO_x$ からなる群より選択される前記化学／電気活性材料 (式中、a、b および c は、それぞれ独立して 0.0005 ~ 1 であり、x は、存在する酸素が、化学／電気活性物質における他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である) のアレイから提供するステップ、および

(c) プロセスの動作特性を調節するための意思決定ルーチンから出力を提供するステップ

を含んでなる方法。

【請求項 2】

1 種またはそれ以上の炭化水素および窒素酸化物を含むガスの多成分混合物を放出する化学反応において、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する方法であっ

て、

(a) デバイスの動作を制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップ、

(b) 放出された混合ガスの組成についての入力される情報を、 $Al_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Mn_aY_bO_x$ 、 $Nb_aW_bO_x$ 、 $Nb_aSr_bTi_cO_x$ 、 $Nb_aSr_bW_cO_x$ 、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ 、 $Sb_aSn_bO_x$ および $Ti_aZn_bO_x$ からなる群より選択される少なくとも4つの化学／電気活性材料であって、前記材料の少なくとも一つは、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ および $Sb_aSn_bO_x$ からなる群より選択される前記化学／電気活性材料（式中、a、bおよびcは、それぞれ独立して0.0005～1であり、xは、存在する酸素が、化学／電気活性物質における他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である）のアレイから提供するステップ、および

10

(c) デバイスの動作特性を調節するための意思決定ルーチンから出力を提供するステップを含んでなる方法。

【請求項3】

1種またはそれ以上の炭化水素および窒素酸化物を含むガスの多成分混合物中の個々のガスまたはガスのサブグループの濃度の代表的値を、(i) ガスの多成分混合物を放出するプロセス、または、(ii) 化学反応の生成物としてガスの多成分混合物が送出されるデバイスの動作特性の状態の代表的値に関係付ける、マップを較正する方法であって、

(a) $Al_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Mn_aY_bO_x$ 、 $Nb_aW_bO_x$ 、 $Nb_aSr_bTi_cO_x$ 、 $Nb_aSr_bW_cO_x$ 、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ 、 $Sb_aSn_bO_x$ および $Ti_aZn_bO_x$ からなる群より選択される少なくとも4つの化学／電気活性材料であって、前記材料の少なくとも一つは、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ および $Sb_aSn_bO_x$ からなる群より選択される前記化学／電気活性材料（式中、a、bおよびcは、それぞれ独立して0.0005～1であり、xは、存在する酸素が、化学／電気活性物質における他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である）のアレイを、混合ガス内に提供するステップ、

20

(b) 混合ガスの成分へのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電気的応答として、それぞれの化学／電気活性材料の電気的特性の測定値を提供するステップ、

30

(c) 化学／電気活性材料の電気的応答をパターン認識手段に入力するステップ、および

(d) パターン認識手段の出力として多成分混合物中の個々のガスまたはガスのサブグループの濃度の代表的値を、マップに提供するステップを含んでなる方法。

【請求項4】

1種またはそれ以上の炭化水素および窒素酸化物を含むガスの多成分混合物を放出するプロセスを制御する装置であって、

(a) $Al_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Mn_aY_bO_x$ 、 $Nb_aW_bO_x$ 、 $Nb_aSr_bTi_cO_x$ 、 $Nb_aSr_bW_cO_x$ 、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ 、 $Sb_aSn_bO_x$ および $Ti_aZn_bO_x$ からなる群より選択される少なくとも4つの化学／電気活性材料であって、前記材料の少なくとも一つは、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ および $Sb_aSn_bO_x$ からなる群より選択される前記化学／電気活性材料（式中、a、bおよびcは、それぞれ独立して0.0005～1であり、xは、存在する酸素が、化学／電気活性物質における他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である）のアレイ、

40

(b) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電気的応答として、それぞれの化学／電気活性材料の電気的特性の測定値を提供する手段、

(c) 化学／電気活性材料の入力された電気的応答から混合ガスの組成についての情報を決定する手段、および

50

(d) 放出された混合ガスの組成について決定される情報を考慮して、プロセスを制御する意思決定ルーチンを含んでなる装置。

【請求項5】

1種またはそれ以上の炭化水素および窒素酸化物を含むガスの多成分混合物を放出する化学反応において、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する装置であって、

(a) $Al_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Mn_aY_bO_x$ 、 $Nb_aW_bO_x$ 、 $Nb_aSr_bTi_cO_x$ 、 $Nb_aSr_bW_cO_x$ 、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ 、 $Sb_aSn_bO_x$ および $Ti_aZn_bO_x$ からなる群より選択される少なくとも4つの化学／電気活性材料であって、
前記材料の少なくとも一つは、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ および $Sb_aSn_bO_x$ からなる群より選択される前記化学／電気活性材料（式中、 a 、 b および c は、それぞれ独立して0.0005～1であり、 x は、存在する酸素が、化学／電気活性物質における他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である）のアレイ、

10

(b) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電気的応答として、それぞれの化学／電気活性材料の電気的特性の測定値を提供する手段、

(c) 化学／電気活性材料の入力された電気的応答から混合ガスの組成についての情報を決定する手段、および

(d) 放出された混合ガスの組成について決定される情報を考慮して、プロセスを制御する意思決定ルーチンを含んでなる装置。

20

【請求項6】

請求項4または5に記載の装置を含んでなる、輸送用の車両、あるいは、建設、メンテナンスまたは工業運転のための機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスの多成分混合物を放出するプロセスを制御する方法および装置、または、ガスの多成分混合物を放出する化学反応の生成物が送出されるデバイスに関する。より詳しくは、本発明は、かかる制御の目的で、化学反応により放出されるガスの組成物に関する情報を使用することに関する。

30

【背景技術】

【0002】

ガスの多成分混合物を放出するプロセスには多くの例がある。そのような一プロセスが、すなわち内燃機関における燃焼が、かなり実際的な重要性を有し、従って詳細に検討されてきた化学反応である。エンジンのシリンダの内部で起こる燃焼は、炭化水素燃料が酸化される化学反応である。ガスの多成分混合物が、この反応によりエンジン排気ガスの形態で放出される。しかし、この反応の生成物には、排気ガス自体だけでなく、シリンダ内でピストンを動かす際になされる仕事もまた含まれる。放出制御装置を含めて、エンジンの様々な構成部材が、このようにそれぞれ、化学反応の生成物が送出されるデバイスの働きをする。炭化水素燃料の燃焼は、化学反応のうち比較的単純なタイプであるけれども、その反応により生み出されるガスの力が、ピストンを膨張させて、エンジンおよびその関連する構成部材の全てに動力を供給する方法は、より複雑であり、制御を必要とする。現代の自動車エンジンの場合、様々なセンサおよびアクチュエータからの入力を利用する、エンジン制御装置（「ECU」）内のデジタル処理コンピュータにより、制御が達成される。

40

【0003】

ECUの基本的な目的は、燃費効率、運転しやすさおよび有害な放射物の減少を最適化する性能を提供することである。エンジンの様々な動作特性の状態または条件に関する信

50

号がECUに送られる。どの信号がECUに入力されるかに関する典型的なエンジン動作特性には、スロットル位置、吸気マニホールド圧力、吸気空気流、クランク位置、エンジントルクおよび空燃比（「ラムダ」と呼ばれる）値がある。かかる入力を考慮して制御のために調節されることになるエンジン動作特性には、燃料噴射時期、スパーク進角、空燃比、排気ガスリサイクル（「EGR」）およびアイドルの空気制御モータが含まれる。エンジンは、燃料を空気によって水、二酸化炭素およびその他化学種に酸化させる、実質的に化学プラントであるけれども、燃焼プロセスの化学的状態についての何らかの情報を現在提供することができる唯一のセンサはラムダセンサであり、それは、排気ガスの流れ中でなされる測定に基づいて、エンジンの空燃比值を推定することに限定される。

【0004】

10

ECUに入力される信号と、それによって制御され、エンジン性能が最適化される動作特性との間の関係を明らかにするために、多くの仕事になされてきた。この仕事は、燃焼プロセス、エンジン動特性およびその他の送出機構の構成部材の理論上のモデルに基づいている。例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3を参照されたい。これらのモデルは、エンジン動作特性および排気流の化学組成の両方を予測することを試みているが、しかし、それらは非常に複雑になりがちであり、かつおよそその結果だけを与える。この理由のため、エンジン・マッピングを使用する、経験的な制御システムが採用されてきた。

【0005】

20

エンジン作動を較正すると、取り付けられたトランスミッションの有無にかかわらずどちらでも、マップが作成され、それには、どの情報が集められ、かつECUに入力されているかに関する一個もしくはそれ以上の動作特性と、入力された情報を考慮して調節される一個もしくはそれ以上の動作特性との間の、経験的に観察された関係が記録される。例えば、図4は、速度と負荷を、エンジン排気ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）の存在に関する測定に関係付けるマップを示す。マップにより画定される表面に沿ってどのように移動するかにより、エンジンを、一動作状態から別の動作状態まで移動させることができるかがわかるだろう。そうする際に、必要に応じて、パラメータのうちの少なくとも1個の値を、一定に保持することができる。

【0006】

30

現在のエンジン設計技術では、広範囲の条件にわたる汚染物質の放出を評価するために、エンジン排ガスを含むマップが一般に使われる。最初の較正時に得られたマップが、安定である、または、予測できる変化を受ける、のいずれかであると仮定され、後者の場合には、適応可能なアルゴリズムを使用して、モデルの変化を予測する。入力信号、制御された動作特性およびマップ化された排ガスレベルの関係を使用することにより、機械的な性能と排ガス含有量の予測された関係が正確であり、したがって、所望の特性の排出ガス制御が、エンジンの機械的な性能を制御する、同じ動作特性の制御から、得られるという仮定のもとに、エンジンを作動させてきた。

【0007】

40

しかし、エンジン・マッピングを使用した制御システムが、入力信号と同程度にすぎない制御とマップの妥当性を提供することがわかってきた。エンジンがすり減るにつれて、センサは較正を失い、燃料組成は変化し、基礎燃焼プロセスおよび排気流の内容が安定なままであるとされた仮定が、無効になる。エンジン排気ガスの完全な分析を提供することができ、エンジンのサービスの間、リアルタイムで正確なままの情報を提供することができる精密な分析機器は、実験室でマップを最初に較正する間を除いて、かかる目的に使用するのには实际的でない。

【0008】

これらの欠点は、一入力としてラムダ、すなわち空燃比を組み入れたマップに関して特に深刻である。ラムダセンサのうちには2種の一般的なタイプ、すなわち階段状に変化するラムダセンサおよび適用性が広いラムダセンサがある。階段状に変化するラムダセンサは、ジルコニア濃淡電池に基づき、 $\lambda = 0.95$ と $\lambda = 1.05$ の間で作動する。このセ

50

ンサは、エンジン中の空燃比制御のために使用され、およそ化学量論 ($\lambda = 1$) で作動する。触媒コンバータは、理論混合気によって最もよく作動するので、 $\lambda = 1$ で作動させることが望ましい。適用性が広いラムダセンサは、ラムダのかなり広い範囲にわたって作動し、それにより、希薄混合気燃焼エンジンの閉ループ制御が可能になる。希薄（酸素リッチ）で運転することは、燃料の全てが燃焼することを確実にするために、重要である。

【0009】

上記などのラムダセンサは、排気ガスが濃厚か希薄かどうかを示す単一の信号を発生する（適用性が広いセンサの場合、どの程度濃厚かまたは希薄かを示す）。この単一信号は、その中の酸化ガス対還元ガスの比を反映して、排気流中のすべてのガスの混成物から導かれる。この種のラムダセンサは、排気流のガス組成についての詳細情報を提供することができず、このセンサから導かれるラムダ値は、一意的なガス組成を表示していない。ガスの異なる組合せが、同じラムダ値を生み出すことがある。この種のラムダセンサはまた、酸素がジルコニア電池を通して容易に拡散するので、しばしば酸素センサと呼ばれるが、しかし、このセンサは、排気ガスの流れ内の個々の成分としての酸素の個々の濃度について何の情報も提供しない。酸素の高い拡散係数を有する金属酸化膜をラムダセンサとして使用した場合でさえ、金属酸化膜の交差感受性が、その他の成分が排気流中に存在できる程度について、または、燃焼が起きた条件について、仮定することを必要とするので、得られラムダ値は、排気ガスの流れ内の個々の成分としての酸素の個々の濃度について有益な情報を提供しない。

【0010】

ラムダセンサは、希薄混合気燃焼エンジン中の窒素酸化物 (NO_x) 吸収器のモニタリングおよび制御にも使用することができる。例えば特許文献1に記載されているように、上流側の従来の酸素貯蔵セクションおよび下流側の NO_x 貯蔵セクションを含む、2 パーツの触媒コンバータのうちの排気ガスの下流側での酸素欠乏は、酸素貯蔵場所および NO_x 貯蔵触媒コンバータ内の一酸化二窒素貯蔵場所が空になったときに、起こるだけである。これらの場所は、濃厚混合気がそれら貯蔵場所を介して通過することにより、空にされる。濃厚な排ガス混合物に対する上流側センサと下流側センサの応答における時間差が、 NO_x 貯蔵容量の測度として使用される。しかし、これは排気ガス流れ中の NO_x 含有量の測定ではない。

【0011】

【特許文献1】米国特許第6, 216, 448号明細書

【非特許文献1】アルジー (Arsie)、ピアニーゼ (Pianese) およびリゾー (Rizzo) の、「火花点火機関における性能および放出物の予測のためのモデル—順番に構築された手法 (Models for the Prediction of Performance and Emissions in a Spark Ignition Engine — A Sequentially Structured Approach)」、SAE論文980779、1998。

【非特許文献2】ヘイウッド (Heywood)、J. B.、「内燃機関の原理 (Internal Combustion Engine Fundamentals)」、マグローヒル (McGraw Hill) (1988)。

【非特許文献3】パルクラベック (Pulkrabek)、W. W.、「内燃機関の工学原理 (Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine)」、プレントイスホール (Prentice Hall) (1997)。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、多成分混合ガスを放出する（化学反応などの）プロセスを制御する方法および装置、または、多成分混合ガスを放出する化学反応の生成物が送出される（内燃機関などの）デバイスを有することが望ましいだろう。これらの方法と装置は、1種もしくはは

それ以上の個々の成分ガスの、または、その中のガスのサブグループの、放出されたガス流れ内の個々の濃度についての情報を、入力として受け入れ、場合によりマップに利用する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一実施形態は、(a) 1個もしくはそれ以上の信号であって、そのそれぞれが、混合ガス中の同じ個々の成分ガスの、放出された混合ガス内の個々の濃度に、および／または、混合ガス中のガスのサブグループの総合濃度に関係付けられている、信号を出力するステップと、(b) 信号を、プロセスを制御するための意思決定ルーチンに入力するステップと、(c) プロセスの動作特性を調節するために、信号を意思決定ルーチンから出力するステップとにより、多成分混合ガスを放出するプロセスを制御する方法である。

10

【0014】

本発明の別の実施形態は、(a) プロセスを制御するための意思決定ルーチンまたはマップを提供するステップと、(b) 化学／電気活性物質のアレイからの、放出された混合ガスの組成についての情報を、意思決定ルーチンまたはマップに提供するステップと、(c) プロセスの動作特性を調節するために出力を提供するステップとにより、多成分混合ガスを放出するプロセスを制御する方法である。

【0015】

本発明の別の実施形態は、(a) プロセスを制御するために、(i) プロセスの動作特性についての情報を、(i i) 放出された混合ガスの組成についての情報に関係付けるマップから、情報が入力される意思決定ルーチンを提供するステップと、(b) 意思決定する時に、放出された混合ガスの組成についての情報をマップに提供するステップとにより、多成分混合ガスを放出するプロセスを制御する方法である。

20

【0016】

本発明の別の実施形態は、(a) プロセスを制御するために、情報がマップから入力される意思決定ルーチンと、(b) (i) 放出された混合ガスの組成についての情報であって、意思決定する時まで未確定である情報を、(i i) プロセスの動作特性についての情報に関係付けるマップとを含む、多成分混合ガスを放出するプロセスを制御する装置である。

【0017】

本発明の別の実施形態は、多成分混合ガスを放出する化学反応において、(a) 1個もしくはそれ以上の信号であって、そのそれぞれが、混合ガス中の同じ個々の成分ガスの、放出された混合ガス内の個々の濃度に、および／または、混合ガス中のガスのサブグループの総合濃度に関係付けられている、信号を出力するステップと、(b) デバイスの動作を制御するために、信号を意思決定ルーチンに入力するステップと、(c) デバイスの動作特性を調節するために、信号を意思決定ルーチンから出力するステップとにより、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する方法である。

30

【0018】

本発明の別の実施形態は、多成分混合ガスを放出する化学反応において、(a) デバイスを制御するための意思決定ルーチンまたはマップを提供するステップと、(b) 化学／電気活性物質のアレイからの、放出された混合ガスの組成についての情報を、意思決定ルーチンまたはマップに提供するステップと、(c) デバイスの動作特性を調節するための出力を提供するステップとを含んでなる、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する方法である。

40

【0019】

本発明の別の実施形態は、多成分混合ガスを放出する化学反応において、(a) デバイスを制御するために、(i) 動作特性についての情報を、(i i) 放出された混合ガスの組成についての情報に関係付けるマップから、情報が入力される意思決定ルーチンを提供するステップと、(b) 意思決定する時に、放出された混合ガスの組成についての情報をマップに提供するステップとにより、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制

50

御する方法である。

【0020】

本発明の別の実施形態は、多成分混合ガスを放出する化学反応において、(a) デバイスを制御するために、情報がマップから入力される意思決定ルーチンと、(b) (i) 放出された混合ガスの組成についての情報であって、意思決定する時まで未確定である情報を、(ii) デバイスの動作特性についての情報に関係付けるマップとを含む、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する装置である。本発明の別の実施形態は、化学反応の生成物が送出されるデバイス自体であり、上記のような制御装置を含む。

【0021】

本発明の方法と装置は、混合ガス中の、成分ガスまたはガスのサブグループの濃度と関係付けられている情報を好都合に利用する能力を有する。なぜなら、情報を、必要に応じて、(i) 1種またはいかなる数のガスの多様な集団に関係付けることができる、および／または(ii) 1種もしくはそれ以上の個々の成分の、および／または、混合物中のガスのサブグループの、混合物内の実際の濃度を算出するために使用することができるからである。かかる広範囲の量および品質の情報を、更にはマップおよび／または意思決定ルーチンに使用して、プロセスまたはデバイスの動作特性を調節することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

化学反応などのプロセスを制御するために、本発明の方法と装置を使用することができる方法の一例が、内燃機関の制御、あるいは、それに関連した構成部材または機器の中にある。

【0023】

内燃機関の動作は、通常ECUにより制御される。図5は、ブロック図の形態でECU 2の内部の構造を示す。マイクロプロセッサ(「CPU」) 4などの中央処理装置は、データバス6、アドレスバス8および制御バス10を経由して、(i) CPU 4内の計算の結果を一時的に保存するためのランダムアクセスメモリ(「RAM」) 12、(ii) CPU 4およびマップ内で実行される制御プログラムを保存するためのリードオンリーメモリ(「ROM」) 14、(iii) 入力カウンタ16、(iv) アナログーデジタル(A/D) コンバータ18、および、(v) 入出力ポート20、に接続され、上記のバスを介してCPU 4およびRAM 12の間で入力データおよび出力データを発信し、かつ受信する。CPU 4は、ROM 14、RAM 12および入出力装置20の間で、データ通信およびデータ数値演算を行う。ROM 14は、そこに永久に保存される固定されたデータ、および、数値演算に有用な制御プログラムを有し、RAM 12は、数値演算により得られた値を一時的に保存する働きをする。信号は、センサ17から信号処理回路19へ、および、そこからA/Dコンバータ18へ入力される。

【0024】

エンジンの動作を制御するために、CPUは、エンジンの様々な動作特性についての多数の意思決定ルーチンを行う。CPUは、センサから様々な動作特性の状態または条件についての情報を集め、その情報を意思決定ルーチンに入力する。意思決定ルーチンは、1個もしくはそれ以上のアルゴリズムおよび／または数学的な演算をその情報に施し、個々の動作特性が有するはずの所望の状態または条件に相当する値の形態で意思決定を得る。意思決定ルーチンの結果に基づいて、CPUにより命令が与えられ、または、CPUにより制御されて、それが、1個もしくはそれ以上の動作特性の状態または条件の変化を引き起こし、したがってまた、エンジンの動作の変化を引き起こす。

【0025】

情報がCPUに入力されることになる動作特性には、例えば、バッテリー電圧、大気圧、吸気管陰圧、吸気温度、エンジン冷却水温度、エンジン回転速度、エンジントルク、弁リフト、絞り弁開度、スパーク進角、点火またはスタータスイッチのオン／オフ位置、点火進角、排気ガス循環(「EGR」) バルブ開度、エンジンに供給される空燃比および排気ガス含有量のうちの1つもしくはそれ以上が含まれる。これらの特性についての情報が

、それぞれの特性を代表する機械的なおよび／または物理的な特性を測定することができるセンサおよび検出器から、CPUに送られる。

【0026】

CPUがアクセスする意思決定ルーチンにより行われる決定を使用して、例えば燃料の量を、したがってシリンダに供給される空燃比を調節することにより、燃焼の化学反応を制御することができる。エンジンに供給される空燃比を制御する基本的なシステムが、図6に示される。シリンダ22の上端部に取り付けられたシリンダヘッド24を有するシリンダ22を含むエンジンが、示されている。シリンダ22の中には、軸方向に往復運動するピストン26があり、ピストンは、シリンダ22およびシリンダヘッド24とともに体積可変の燃焼室28を画定する。シリンダヘッド24には、吸気口30および排気口32が形成されており、それらは、それぞれ吸気弁34および排気弁36に結合している。吸気口30は吸気通路38に接続され、一方、排気口32は排気通路40に接続される。

10

【0027】

吸気通路38には、吸気口30の近くに配置される噴射弁42が設けられている。吸気通路38にはさらに、絞り弁44および空気フロー検出器46があり、それらは、絞り弁44の上流側に配置されている。吸気通路38の上流側端部には、エアークリーナ48がある。排気通路40の中には、空燃比（ラムダ）検出器50がある。さらに、排気通路40には、当技術分野で知られているようなタイプの触媒デバイス52が設けられている。エンジンには、エンジン速度検出器などのセンサ54がさらに設けられている。

20

【0028】

燃料噴射弁42は、燃料供給ソース（図示せず）に接続され、制御された圧力の下で燃料が供給される。バルブ42は、デューティ係数ソレノイドタイプのものでよく、そのタイプでは、バルブ42にかけられる電気パルスのデューティ係数により、バルブ42を介して噴射される燃料の量が決定される。CPU4がバルブ42を駆動して、エンジンに供給される燃料の量を制御し、それが、燃焼において具体化される化学反応のパラメータである。

【0029】

CPU4は、センサおよび検出器の出力に、好ましくは排気ガスの構成物の含有量についての情報を出力するものに接続され、それらの出力に意思決定ルーチンを適用し、その次に燃料噴射弁42に転送される出力パルスを生成する。CPU4は、所望の空燃比が確立されるように、様々なセンサおよび検出器によって検出されるエンジンの動作条件に基づいて、エンジンに供給される燃料の量を算出するように機能する。例えば、常態のエンジン作動条件では、理論空燃比を維持することが好ましく、CPU4は、かかる場合、量論比の混合気を供給するために必要とされる燃料量に対応する、基本的な燃料量信号を生成することになる。また、シリンダに送られる酸素（または、空気などの酸素源）の量を調節することにより、または、排気ガスの構成物の含有量についての情報に関するスパーク進角を調節することにより、燃焼の反応を制御することができる。

30

【0030】

等しく重要なのは、化学反応の生成物が送出されるデバイスを制御するために、本発明の方法と装置を使用することである。エンジンの中の燃焼反応の場合、排気ガス流れ自体が反応の生成物であり、それが、排気ガス再循環装置などの様々なデバイス、または、触媒コンバータなどの汚染対策デバイス、および／または NO_x の貯蔵または低減（還元）のためのデバイスに送出される。排気流の構成物の含有量についての情報を、センサおよび検出器からECUに入力することができ、ECUは、意思決定ルーチンの中でその情報を利用して、例えば、排気ガス再循環バルブに関するセッティング、SCR触媒コンバータへの還元剤の注入の程度、または、硫黄によって汚染されたときの NO_x 触媒の再生を制御する信号を出力することができる。典型的な排気ガスには、酸素、一酸化炭素、水素、二酸化硫黄、アンモニア、 CO_2 、 H_2S 、メタノール、水、炭化水素（例えば $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 、および、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ が、飽和または不飽和であるもの、あるいは、ヘテロ原子によって場合により置換されているもの、並びに、その環状および芳香族類似体）、

40

50

窒素酸化物（例えば NO 、 NO_2 、 N_2O または N_2O_4 ）、あるいは、酸素化された炭素（ CO 、 CO_2 または C_5O_3 ）が含まれる。ある種の実施形態では、対象となるガスは、1種もしくはそれ以上の NO_x 、炭化水素およびアンモニアを含むことになる。ある種の他の実施形態では、しかし、この方法および装置が、酸素に関する何らの信号、測定値、情報または分析値を提供しないことが望ましい。

【0031】

エンジンの中の燃焼の化学反応の別の生成物は、反応により発生する力であり、ピストンを動かす仕事をする。燃焼の化学反応により生ずる力を、エンジン構成部材に伝動することにより動力が供給されるエンジン構成部材を、トルクまたはエンジン回転速度などの動作特性を調節する命令により、やはりECUによって制御することができる。

10

【0032】

上記のような燃料供給の制御などの意思決定ルーチンを行う際に、CPUは、マップを使用することができ、好ましくは使用することになる。マップは、ROM14にあり、化学反応の様々なパラメータについての情報の、または、生成物または反応物が送出されるデバイスの、例えばエンジンの様々な動作特性についての情報の、電子的な収集物である。一実施形態では、特定のパラメータまたは特性に関して、ある範囲の定量化された値をマップ内に記載することができる。これは、例えば、 25°C のインクリメントに分割した、 350 と 750°C の間の温度範囲とすることができよう。記載された範囲のパラメータまたは動作特性の個々の値それぞれに関して、マップが、次に、1個もしくはそれ以上のその他のパラメータまたは動作特性の、または、意思決定ルーチンにおいて使用される因子の、許容範囲内の値と関連付けることになる。マップを、リレーショナルデータベースの形態で確立することができ、コンピュータープログラムのルックアップ命令によりアクセスすることができる。

20

【0033】

エンジンの動作を制御する意思決定ルーチンの実行では、電気的な信号のサイズなどの値が、これは動作特性Aの状態または条件の典型であるが、CPUに入力されることになる。次に信号を、意思決定ルーチンがどのように利用し得るかの一例では、CPUは、動作特性BおよびCそれぞれに、状態または条件の代表的な値を決定し、マップを読みとって、BおよびCの値を考慮して、動作特性Aに対するターゲット値Dを決定する。ターゲット値を、マップにそのようなものとして記録されている、予め選択された値とすることができ、または、マップに記録されている数値演算によって、CPUにより算出される値とすることができる。Dを特定する計算は、BおよびCの値が決定された場合にだけ行われる。例えば、決定が、AとBの差の絶対値からできていてもよく、この絶対値が、Cに加えられたとき、ターゲット値Dになる。

30

【0034】

動作特性Aの値をターゲット値Dと比較して、AがDに対し所望の関係にある場合、CPUは、エンジンに、その動作に何らかの調節を行うことを命令しない。AがDに対し所望の関係にない場合、意思決定プロセスは、さらなる代わりの具体化において、マップを読み込み、動作特性EおよびFの値を用いて、Aの値に対し所望の値または範囲を決定することができ、または、マップを読み込み、EおよびFに数値演算を行う際に使用される係数を決定することにより、Aに対し所望の値を算出することができよう。EおよびFの値は、決定を行う時点で、決定してもよく、または、マップの中に保存された、予め選択された値としてもよい。いずれの場合も、一旦、Aに対する所望の値が決定されたら、CPUは、エンジンの必要な動作特性を命令して、Aに対する所望の値を得るのに必要な方法で調節される。これは、動作特性Aそれ自体を調節することにより、または、Aの状態または条件に影響を与えることができる他の動作特性を調節することにより、行うことができる。

40

【0035】

同様に、望ましくはマップからの入力を受信し、かかる入力を考慮して出力を発生し、反応の1個もしくはそれ以上のパラメータを調節する意思決定ルーチンにより、化学反応

50

を制御することができる。

【0036】

本発明では、化学反応により放出されるガスの、例えばエンジンの排気ガスの構成物の含有量についての情報が、化学反応を制御する、または、反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する意思決定プロセスへの入力として使用される。上記例では、エンジンの排気ガスについての情報を、動作特性A、B、C、EまたはFのうちの任意の1個もしくはそれ以上に関して入力される代表的値として使用することができ、または、意思決定ルーチンにより行われるようになる演算の係数として使用することができる。本発明では、放出されたガス流れ中の特定の個々の成分ガスの、または、放出されたガス流れ中の成分ガスの全てではない一部の特定のサブグループの、あるいは、個々の成分およびサブグループ両方の、放出されたガス流れ内の個々の濃度と関係する1個もしくはそれ以上の信号の形態で、ガス組成についての情報が意思決定ルーチンに入力される。この関係は、例えばlog値、逆数値または比例値を含めて、単調な関係式などの数学的な関係式とすることができる。これは、化学／電気活性物質のアレイを、放出されたガス流れに暴露させ、例えば電氣的または光学的信号でよい信号を発生させることにより、達成される。

10

【0037】

例えば、ガスの多成分混合物を放出するプロセスを制御する方法では、または、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する方法がある、ガスの多成分混合物を放出する化学反応では、第1および第2の信号などの、1個もしくはそれ以上の信号を出力することが可能であり、そのそれぞれが、(i)同じ個々の成分ガスの、例えば第1および第2の個々の成分ガスの、放出された混合ガス内の個々の濃度、および／または(ii)放出された混合ガス中の成分ガスのサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度に関係付けられる。次に1個または複数の信号が、プロセスを制御するための意思決定ルーチンに入力され、信号が、プロセスまたはデバイスの動作特性を調節するための意思決定ルーチンから出力される。信号の数は、2個以上である場合、2個以上、4個以上、6個以上、8個以上、10個以上、または12個以上などの任意の所望の数でよい。好適な実施形態では、信号は、混合ガスに暴露されている化学／電気活性物質の抵抗に比例する。この信号は、逆数、比例またはlog関数などの演算を受けることができるけれども、例えばアルゴリズム内で、係数、因子またはその他の値を必要とする、何らの計算なしで信号を利用することが好ましい。

20

30

【0038】

放出されたガス流れ中の特定の成分ガスまたはサブグループの、放出されたガス流れ内の個々の濃度についての情報を供給する能力が、マップを較正することを可能にする。制御される反応またはデバイスがサービスに入る前にマップを構築する場合、実際のサービスにおいて予想されるすべての条件に近づけるために、異なる条件の十分に豊富なサンプルの下で、反応またはデバイスを系統的に作動させることにより、様々なパラメータまたは動作特性の代表的値を決定しなければならない。放出されたガス流れ中の個々の成分またはサブグループの濃度に基づいて、マップに記録すべき情報を、同じ動作条件の下で測定された他のパラメータまたは動作特性の値に関係付けて供給するために、化学／電気活性物質のアレイを使用して、放出されたガス流れの組成を分析することができる。

40

【0039】

所望なら、しかし、放出されたガス流れ中の個々の成分またはサブグループの濃度に関係付けられる情報を供給するこの能力を使用して、反応またはデバイスのサービス中の間、リアルタイムでマップを較正または再較正することができる。例えば、個々のガス成分またはサブグループの濃度の代表的値と、様々なパラメータまたは動作特性の代表的値との間の関係を、リアルタイムで供給されるガス濃度の値と共に、マップに確立することができよう。これは、数値演算を必要とする意思決定ルーチンという形をとることがあり得て、そこでは、個々のガス成分またはサブグループの濃度の代表的値が、因子または係数として使用される。意思決定ルーチンの実行において、数値演算が行われ、決定をするときまで、個々のガス成分またはサブグループの濃度の代表的値を未確定のままにすること

50

ができるだろう。個々のガス成分またはサブグループの濃度の代表的値が決定され、意思決定をする時にだけ意思決定ルーチンに供給される。したがって、決定がなされる時現在に正確ではないかも知れない情報に基づいて、決定を行う必要がない。1個もしくはそれ以上のパラメータまたは動作特性を、個々のガス成分またはサブグループの濃度についての情報に関係付けるマップは、ガス濃度についての情報が、反応またはデバイスがサービス中の間、リアルタイムで供給され、実質的に絶えずリアルタイムでマップを再校正できるので、その時は明らかに重要な価値を有する。

【0040】

本発明では、放出されたガス組成についての情報を、放出されたガス流れの分析値を供給する、1個もしくはそれ以上の化学／電気活性物質を使用した装置から、マップに供給することができる。この装置により生成された応答は、次いで通常、マップへの入力としての操作なしで、場合により他のセンサからの入力と一緒に使用され、マップにより、様々な異なる動作条件の代表的なものである、予め保存された値と整合または比較される。代替の実施形態では、しかし、その値が、アルゴリズムにより操作を受けて、反応の、または、反応の生成物が送出されるデバイスの制御をさらに精密化することができる。

【0041】

やはりエンジンの場合、燃焼反応またはエンジンを制御するために、1個もしくはそれ以上の化学／電気活性物質を含む装置をECUの動作に組み入れることができる、いくつかの方法がある。化学／電気活性物質を、排気流中の個々のガス状の成分またはガスのサブグループに対し感度を有する、センサのアレイとして作成することができる。かかるセンサを、個々のガスまたはガスサブグループに一義的に応答する半導体材料から製造することができる。ガスサブグループは、共通の特性、例えば類似した酸化電位、電気陰性度またはフリーラジカルを形成する能力を有する。これらが、燃焼を特徴づける場合に対象となる特性である。排気流内のガスのサブグループの典型的な例が、炭化水素または窒素酸化物である。したがって、排ガス流れにより形成される多成分混合ガスに対する化学／電気活性物質のアレイの応答を使用して、エンジンの中の燃焼反応の現状を特徴づけることができる。

【0042】

図7および8は、排気システムの中のセンサ材料のアレイのいくつかの可能な場所を示す。図7および8のエンジンには、質量空気流および外気温度センサ60、アイドルの空気弁62、スロットル位置バルブ64、排気ガス再循環バルブ66、空気温度センサ68、圧力センサ70、空気取入口72、吸気マニホールド74、燃料噴射器76、スパークプラグ78、クランク位置センサ80、カム位置センサ82、冷媒温度センサ84、プレ触媒コンバータ86、放出制御装置（例えばNO_xの貯蔵または低減のための触媒コンバータおよび／またはデバイス）90、および、温度センサ92が含まれている。図7は、化学／電気活性物質のアレイ用の3つの可能な場所94、96、98を示し、それは、放出制御装置の上流側または下流側でよい。矢印は、必要に応じて、ECUまで／から1個もしくはそれ以上のセンサまたはアクチュエータまで／からの情報のフローを提供することが可能な場所を示す。化学／電気活性物質のアレイから集められ、ECUにより処理された情報を使用して、例えば、排気ガス再循環バルブ66または燃料噴射器76を制御することができる。

【0043】

位置94のアレイは、エンジンの近くに配置され、個々のシリンダからの排ガスに対し直接に応答する。その近さと速い応答のため、この位置でのアレイを使用して、個別のシリンダそれぞれの動作を制御することができる。この位置でのアレイは、非常に高い排ガス温度にさらされ、そのため半導体センサ材料がまさに適切である。図7の位置96のアレイは、冷却器を動作させ、プレ触媒により組成がすでに改変されているガスに暴露される。しかし、この点でのガス流れは、ECUがエンジン制御のために使用できる、依然として多くの化学的情報を含んでいる。これはまた、触媒コンバータの動作を制御するために、センサ材料のアレイを用いてフィードフォワード制御を使用するのに適切な位置であ

10

20

30

40

50

り、触媒コンバータは、未燃燃料の酸化の完了を触媒する。位置 98 は、それを使用して、エンジン放出物および触媒コンバータのその時点の状態をモニタすることができる位置である。この位置のアレイからの情報に基づいて、触媒コンバータを、再生することができ、または、そうしない場合はフィードバックプロセス制御を介して制御することができる。

【0044】

放出物制御装置 90 は、 NO_x の貯蔵または低減用のデバイス、例えば選択的な触媒還元（「SCR」）コンバータでよい。SCR コンバータを使用して、 NO_x を減少させる場合、アンモニアまたは尿素などの還元剤を、ガス流れ中の NO_x と接触させ、その触媒反応が窒素および水を生成する。図 8 は、SCR コンバータを使用する制御システムにおいて、センサのアレイの展開を示す。この配置のセンサは、フィードフォワード制御（位置 104 または 106）またはフィードバック（位置 108）制御いずれも使用することができる。センサのアレイがアンモニアに応答するとき、制御システムを使用して、触媒床を未反応で通過する窒素酸化物およびアンモニアの両方の放出物を検出し、かつ最小にすることができる。後者は、アンモニアスリップとして知られている状態である。流動ガスの流れの中に還元剤を注入するために、リザーバ 102 およびポンプ 100 が備えられている。

【0045】

内燃機関並びにその関連する構成部材および機器は、本発明の方法と装置により制御されて、多くの様々な目的に使用することができる。例えば、自動車、トラック、バス、機関車、航空機、宇宙船、ボート、ジェットスキー、全地形車または雪上車などの輸送もしくはレクリエーション用の任意のタイプの車両における動力源として、あるいは、ポンプ、リフト、ホイスト、クレーン、発電機などの建設、メンテナンスまたは工業運転用の機器、または、解体工事、土類移動、掘削、ボーリング、採鉱もしくは土地保全用の機器における動力源として、を含めることができる。

【0046】

本発明を内燃機関の制御に関して詳述したけれども、本発明は、それに限定されず、反応生成物が送出されるエンジン以外のデバイスを制御するために、実質的に類似した方法で容易に使用することができる。他のかかるデバイスには、例えば炉または発電機に使用されるようなボイラーが含まれる。これらのデバイスでは、デバイスに送出される対象となる反応生成物が、石炭または天然ガスなどの化石燃料を燃焼する際の固有の発熱により、熱として放出されるエネルギーの場合がある。例えば、ボイラー上のスチームバルブの設定を、ボイラーを加熱するバーナーにより放出される混合ガスの構成物の含有量についての情報を考慮して、調節することができる。廃棄物が焼却される熱併給発電プラントでは、対象となる反応生成物が、燃料および／または廃棄物を燃焼することにより放出されるガス混合物の場合がある。ガスの混合物が、スタックの中のスクラバーなどのデバイスに送出され、スクラビングデバイスが、スクラバーからのガス上流側および／または下流側の混合物の構成物の含有量を考慮して、汚染対策のために制御される場合がある。

【0047】

また本発明の方法と装置を使用して、その動作特性を調節することにより、ガス放出プロセスを制御することができる。かかるプロセスの具体的な種類が、ガスの多成分混合物を放出する化学反応である。動作特性として反応のパラメータを調節することにより、かかる反応を制御することができる。ガスの混合物の構成物の含有量についての情報を考慮して、調節を行うことができる。上記したように、供給される燃料の量などの、そのパラメータを調節することにより、燃焼の反応を制御することができる。反応の他の種類に関して、調節できるパラメータには、

反応物の供給速度、未反応の反応物を含む再循環ストリームの供給速度、または、再循環ストリームの経路を定めること、もしくは、バイパスすること、反応器に返送する前の精製ステップ、により決定される反応物の濃度；

熱交換器を介した伝熱、または、体積もしくは圧力の変化により調節される熱的条件；

ベントの設定の調節による圧力調整；

移動床の移動速度、または、触媒再生の頻度により調節される触媒条件；

回分式容器における時間の長さ、または、管反応器の場合によるセクションの、経路を定めることもしくはバイパスすること、により調節される滞留時間分布；あるいは、

攪拌速度、ポンプアラウンド速度、気泡もしくは液体噴霧によるかき混ぜ速度、または、インライン攪拌機の経路を定めることもしくはバイパスすること、により調節される反応器の中のフローパターン、が含まれる。

【0048】

そこから放出されるガスの混合物の構成物の含有量についての情報を考慮して、制御することができる他の例示的な化学反応には、天然ガスの部分酸化による合成ガスの製造が含まれ、それは、広範囲の炭化水素への重要な経路である。このプロセスの第一の恩恵は、それが、「足止めされたガス」を、すなわち遠隔エリアにある天然ガスを、容易な運搬のために液体状態に転化するのを可能にすることである。部分酸化では、天然ガスが、触媒を介して酸素と反応して、COおよびH₂を形成する。COおよびH₂の測定に基づいてフィードバック制御することが、空気および天然ガスの混合物の供給を調節する際に非常に有用だろう。このような方法で、混合物または全体フローを変えることにより、触媒活性の変化を補償することが可能だろう。

10

【0049】

H₂CNの製造は、ナイロン用のアジピン酸の製造において重要なステップである。H₂CNは、天然ガス、空気（または酸素）およびアンモニアが触媒を介して反応するアンドルソフ法により、製造される。生成物は、H₂CN、水蒸気および未反応の化学種である。複合生産物の構成物の分析に基づいて、フィードバック制御することが、反応混合物、反応物の予熱温度および全体フローの調節を可能にする。このプロセスは、触媒の活性変化に非常に影響されやすく、これらの変化の診断およびこれらの補償調節を、生成物組成を分析することにより、達成することができる。

20

【0050】

鋼の熱処理は、H₂/CO混合物などの、主として浸炭環境において行われる。熱処理は非常に高い温度の炉で行う。この反応性の環境では、炭素活量および酸素活量を一定にすることを確実にするため、一定のガス組成を維持することが不可欠である。このことは、処理される鋼の品質の適合性を確実にする。ガスセンサを使用して、ガス含有量の調節により、炉環境に迅速なフィードバック制御を提供することができる。

30

【0051】

天然ガス中のH₂Sから固体硫黄を製造するために、クラウス法が使用される。H₂Sは、エタノールアミンで天然ガスから除去され、H₂Sは、低温度でエタノールアミンとともに錯体を形成する。天然ガスから分離した後、エタノールアミンが加熱され、H₂Sが排除される。次にH₂Sストリームは、SO₂に部分酸化される。次にH₂SとSO₂が反応して、水と液体硫黄が形成される。このプロセスの重要な分析段階は、それが量論比にあることを確かにする、H₂SとSO₂の混合物の測定である。化学／電気活性物質のアレイが、両方のガスの濃度を測定することができ、所望の比を得る、または、維持するのに必要なように、両方のガス量への調節が行われる。

40

【0052】

燃料電池における、水素またはメタノールと酸素または酸素源の間の反応を、CO₂、CO、水素、H₂S、SO₂およびアンモニアなどの、電池から放出されるガスのストリームを分析することにより、制御することができる。反応物の供給速度を調節することにより、反応を制御することができる。

【0053】

化学反応に加えて、また、本発明の方法と装置を使用して、ガスの多成分混合物を放出する生化学反応を制御することができる。生化学反応は、反応物または生成物の一部または全てが、単または多細胞生物である場合の反応である。化学反応と同様に、動作特性として、反応のパラメータを調節することにより、生化学反応を制御することができる。反

50

応により放出されるガスの混合物の構成物の含有量についての情報を考慮して、調節を行うことができる。

【0054】

発酵では、例えば、最適条件は操作の狭い範囲内だけで達成される。プロセスのタイプに応じて、栄養水準を、酸化体のそれと同調して最適化しなければならない。発酵槽の頭隙に配置される装置を用いて放出ガスを分析することが、仕込む前に、かかる装置を反応器の他の全てのパーツと一緒に殺菌できるので、制御目的のために好都合である。頭隙検体の典型的なセットは、酸素、二酸化炭素およびキシレンであろう。調節し得る生化学反応のパラメータには、温度、攪拌速度、スパージャもしくは気泡によるかき混ぜの程度、pH、滞留時間、酸素の供給速度、消泡剤の供給速度、または、場合により仕込む際の反応物の加熱もしくは過による殺菌が含まれる。

10

【0055】

化学的または生化学的反応ではないガス放出プロセスもまた、その操作パラメータを調節することにより、制御することができる。例えば、単純なしかし正確なガス混合が、多くの産業で要求されていることである。電子半導体製造工業で使用される腐食および堆積ガスにとって、並びに、殺菌ガスにおける臭化メチルまたはエチレン二酸化物いずれかの混合にとって、かかるガス混合が必要である。かかる混合ガスの構成物の含有量を分析することが、混合プロセスにおいて存在するガスの相対的な量の調節により、混合プロセスの制御を可能にする。

【0056】

20

合成反応からの固体生成物の回収では、乾燥または脱揮発分プロセスがしばしば使用される。回収プロセスの制御は、オフガスの構成物の含有量についての情報を考慮して、達成することができる。この制御は、乾燥器への送り速度、乾燥器での滞留時間または乾燥器の温度などの、乾燥過程の動作特性を調節することにより、遂行することができる。次のような特性を調節することができる。

トンネル乾燥機の場合のような、連続的な箱形乾燥器のロードの速度またはサイズ；

乾燥媒体が、それによってスクリーン底部、通気乾燥器を通過する圧力；

乾燥媒体の流れ方向：例えば乾燥カラム内の並流、向流または交差流；あるいは、

ドラム乾燥機の回転速度、連続的なプレート乾燥器上のブラウ速度またはコニカルミキサ乾燥器におけるスクリュウ速度。

30

蒸留もまた、他の目的と同様に、生成物回収のために使用でき、カラム頂部での蒸気の構成物の含有量の分析値を使用して、蒸留プロセスを制御することができる。ガス分析から得られる情報を考慮して調節することができる蒸留の動作特性には、還流比、場合によるカラム入口点への供給原料のリルーティングおよび蒸気圧が含まれる。

【0057】

本発明では、ガスの多成分混合物を放出するプロセスを制御する方法において、または、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する方法がある、ガスの多成分混合物を放出する化学反応において、プロセスまたはデバイスを制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受け取る意思決定ルーチンを備えることができる。放出された混合ガスの組成についての入力された情報は、化学／電気活性物質のアレイから提供を受けることができ、情報が入力として提供された後、プロセスまたはデバイスの動作特性を調節するために、意思決定ルーチンからの出力があるだろう。可能な選択または追加として、必要に応じて、放出された混合ガスの組成についての情報を、プロセスまたはデバイスの動作特性に関係付けるマップを備えることができ、放出された混合ガスの組成についての情報が、化学／電気活性物質のアレイからマップに提供される。その時、プロセスまたはデバイスの動作特性を調節するために、マップからの情報を、意思決定ルーチンに提供することが可能である。

40

【0058】

したがって、本発明では、化学／電気活性物質のアレイが、上記目的のために、温度可変の条件の下で多成分ガスシステム中の1種もしくはそれ以上の検体ガスを直接検出する

50

ことに使用される。「直接検出する」は、ガス検知材料のアレイが、流動ガスのストリーム中などの、多成分ガスシステムを構成するガス混合物に暴露されることを意味する。アレイを、混合ガス内に、より詳しくは、必要に応じて混合ガス源内に、位置させることができる。あるいは、混合ガスが、別の場所にあるその源から導入されるチャンバ内に、アレイがあってもよい。ガスが、アレイが配置されているチャンバに導入される場合、配管、管路または他の任意の適切なガス送出装置により、ガス混合物をチャンバに入れ、またチャンバから取り出すことができる。

【0059】

多成分混合ガスのガス検知材料への曝露の際、応答を得ることができ、応答は、混合ガス中の検体ガス自体の1個もしくはそれ以上の濃度の関数だろう。センサ材料を、各検体ガスに同時に（または実質的に同時に）暴露させ、混合物の、および／またはその1種もしくはそれ以上の検体成分の分析を実施することを可能にするために、検体ガスを、多成分混合ガスから物理的に分離する必要はない。本発明を使用して、例えば、自動車の放出物などの混合ガス中の変動する温度で、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、ブタンなどの炭化水素、 CO_2 、 H_2S 、二酸化硫黄、ハロゲン、水素、水蒸気、有機リンガスおよびアンモニアなどの燃焼ガスの応答を得ることができ、したがって燃焼ガスの濃度を検出および／または測定することができる。

【0060】

本発明は、システム中の1種もしくはそれ以上の個々の検体ガス成分の、例えば応答を得る、存在を検出する、および／または濃度を算出するために、検出材料のアレイを利用して、混合ガスおよび／またはその成分を分析する。「アレイ」は、例えば図1に示されているように、空間的に分離されている少なくとも2個の異なる材料を意味する。アレイは、例えば、3、4、5、6、8、10または12個の、あるいは、所望の他の多いまたは少ない数のガス検出材料を含むことができる。分析すべき混合物中の個々のガスまたはガスのサブグループそれぞれに対し、少なくとも1個のセンサ材料を備えることが好ましい。しかし、混合物中の、個々のガス成分に、および／またはガスの特定のサブグループに応答する、複数のセンサ材料を配置することが望ましいだろう。例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12個のセンサの群を使用して、混合物中の、1種もしくはそれ以上の個々の成分ガス、および／またはガスの1種もしくはそれ以上のサブグループの、存在を検出する、および／または、濃度を算出することができる。センサの群は、共通のメンバーを有しても、または、有さなくてもよく、これを使用して、混合物中の、個々のガス成分またはガスのサブグループである検体に対し、応答を得ることができる。サブグループとして検体である、ガスのサブグループは、それ自体もまた検体である個々のガスをメンバーとして、含んでも、または、含まなくてもよい。

【0061】

本発明は、ガス流れに存在すると予想されるガスを検出するのに有用である。例えば、燃焼プロセスでは、存在すると予想されるガスには、酸素、窒素酸化物（例えば NO 、 NO_2 、 N_2O または N_2O_4 ）、一酸化炭素、炭化水素（例えば $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 、および、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ が、飽和または不飽和であるもの、あるいは、ヘテロ原子によって場合により置換されているもの、並びに、その環状および芳香族類似体）、アンモニアもしくは硫化水素、二酸化硫黄、 CO_2 またはメタノールが含まれる。対象となる他のガスには、アルコール蒸気、溶媒蒸気、水素、水蒸気、並びに、飽和および不飽和の炭化水素から誘導されるもの、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボニル、生体分子および微生物を含むことができる。対象となる検体である多成分混合ガスの成分が、一酸化炭素などの個々のガスであってもよく、窒素酸化物（ NO_x ）または炭化水素などの、混合物に含まれるガスの全てではない一部のサブグループであってもよく、あるいは、1種もしくはそれ以上の個々のガスの、および、1種もしくはそれ以上のサブグループの組合せであってもよい。ガスのサブグループが検体である場合、化学／電気活性物質は、サブグループのメンバー一体の、多成分混合ガス内の総合濃度に応答するだろう。

【0062】

化学／電気活性物質が暴露されることになる混合物に含まれる検体ガスは、単一のガス、一体になったガスのサブグループ、あるいは、窒素などの不活性ガスと混合した、1種もしくはそれ以上のガスまたはサブグループの場合がある。対象となる特別のガスが、ドナーおよびアクセプタガスである。一酸化炭素、 H_2S および炭化水素などの、半導体材料に電子を供与するガス、または、 O_2 、窒素酸化物（一般に NO_x として表される）などの半導体材料から電子を受け入れるガス、並びに、ハロゲンガスがある。ドナーガスに暴露させる場合、n型半導体材料は、電気抵抗が減少し、電流が増大することになり、n型半導体材料は、したがって I^2R 加熱のために、温度の上昇を示すことになる。アクセプタガスに暴露させる場合、n型半導体材料は、電気抵抗が増加し、電流が減少することになり、したがって、 I^2R 加熱による温度が、低下を示すことになる。p型半導体材料では、それぞれの場合に反対のことが起こる。

10

【0063】

ガス濃度の測定などの、これらのセンサ材料を使用して、混合ガスの構成物の含有量に関係付けられる情報を得ることは、1種もしくはそれ以上の検体ガスを含む混合物に材料を曝露させた際の、少なくとも1個の、しかし好ましくはそれぞれ全ての材料のACインピーダンスなどの、電気的特性の変化に基づくことができる。また、電気容量、電圧、電流、あるいはACまたはDC抵抗などの、センサ材料の他の電気的特性の変化の程度によって、混合ガスの分析を行うことができる。DC抵抗の変化は、例えば、一定の電圧で温度変化を測定することにより、決定することができる。センサ材料のこれらの例示的な特性のうちの1つにおける変化が、混合ガス内の検体ガスの分圧の関数であり、そのことがひいては、検体ガスの分子がセンサ材料の表面に吸着され、したがってその材料の電気的な応答特性に影響を及ぼすときの濃度を決定する。化学／電気活性物質のアレイを使用することにより、1種もしくはそれ以上の検体ガスを含む混合物に曝露した際に材料により示されるそれぞれの応答パターンを使用して、同時におよび直接に、多成分ガスシステムの中の少なくとも1種のガスの、存在を検出する、および／または濃度を測定することができる。本発明は、更にはガスシステムの組成を決定するのに使用することができる。コンセプトが図1に概略的に例示され、以下に例証される。

20

【0064】

例示のため、検体ガスを含む混合物へのセンサ材料の曝露について、理論上の例を以下に考察しよう。応答が得られた場合、イベントが正（+）として表され、応答が得られない場合、イベントが負（-）として表される。材料1は、ガス1およびガス2に応答する。しかし、ガス3には応答を示さない。材料2は、ガス1およびガス3に応答する。しかし、ガス2には応答を示さない。材料3は、ガス2およびガス3に応答する。しかし、ガス1には応答を示さない。

30

【0065】

【表1】

	材料 1	材料 2	材料 3
ガス 1	+	+	-
ガス 2	+	-	+
ガス 3	-	+	+

40

【0066】

したがって、材料1、2および3よりなるアレイが、未知のガスに対し次の応答を示す場合、その時、未知のガスは、ガス2として識別されるだろう。

【0067】

【表 2】

	材料 1	材料 2	材料 3
未知ガス	+	-	+

【0068】

それぞれのセンサ材料の応答は、混合物内の分圧の、したがって、検体ガス濃度の、または、検体ガスのサブグループの総合濃度の、関数だろう。応答は、数値などの処理可能な値として、定量化または記録することができる。このような場合、1個もしくはそれ以上の応答の値を使用して、混合物内の、1種もしくはそれ以上の検体ガスの存在についての量的な情報を作り出すことができる。多成分ガスシステムでは、計量化学、ニューラルネットワークまたは他のパターン認識技術を使用して、システムの混合物中の1種もしくはそれ以上の検体ガスの濃度を算出することができる。

10

【0069】

使用される検出材料は、化学／電気活性物質である。「化学／電気活性物質」は、混合物中の少なくとも1種の個々のガスに電気的に応答する材料である。いくつかの金属酸化物半導体材料、その混合物、または、金属酸化物半導体と他の無機化合物との混合物が、化学／電気活性であり、本発明において特に有用である。ここで使用される様々な化学／電気活性材料それぞれが、混合物および／または検体ガスに曝露した際、他の化学／電気活性材料それぞれに比べて、異なる種類および／または程度の、電気的に検出可能な応答を呈するものが好ましい。その結果、適切に選択された化学／電気活性材料のアレイを使用して、例えば、検体ガスと相互作用させることにより、検体ガスを検出することにより、あるいは、混合物中の1種もしくはそれ以上の検体ガスまたはサブグループの存在および／または濃度を決定することにより、その中の重要でない干渉ガスの存在にもかかわらず、多成分混合ガスを分析することができる。それぞれのガス検出材料の主成分のモル百分率が、他のそれぞれのモル百分率と異なることが好ましい。

20

【0070】

化学／電気活性材料は、いかなるタイプでもよいが、特に有用なのは、 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 および ZnO などの半導体金属酸化物である。これらの特定の材料は、それらの化学的および熱的安定性のために有利である。化学／電気活性材料は、2個以上の半導体材料の混合物、または、半導体材料と無機材料との混合物、あるいは、それらの組合せであってもよい。対象となる半導体材料は、これには限定されないが、アルミナまたはシリカなどの絶縁体であり、多成分混合ガスの条件の下で安定である、適切な固形基材に堆積することができる。その時アレイは、基材に堆積されたセンサ材料という形をとる。他の適切なセンサ材料には、バルクもしくは薄膜タイプの単結晶もしくは多結晶半導体、非晶質の半導体材料および金属酸化物から構成されていない半導体材料が含まれる。

30

【0071】

複数の金属を含む化学／電気活性材料は、化合物または固溶体である必要はなく、離散的な金属および／または金属酸化物の多相物理的混合物でもよい。前駆体材料による固体拡散の程度が様々であるので、このことから化学／電気活性材料が形成されるが、最終の材料が組成こう配を呈することがあり、それらが、結晶性または非晶質性であってもよい。適切な金属酸化物は、次のものである。

40

i) 約 400°C 以上の温度にある場合、約 $1 \sim 10^6 \text{ ohm-cm}$ 、好ましくは約 $1 \sim 10^5 \text{ ohm-cm}$ 、より好ましくは約 $10 \sim 10^4 \text{ ohm-cm}$ の固有抵抗を有する、

ii) 対象となる少なくとも1種のガスに対し化学／電気応答を示す、

iii) 安定であり、かつ機械的な整合性を有し、基材に固着することが可能であり、かつ動作温度で劣化しない。

金属酸化物はまた、前駆体材料に存在する水和物および元素をわずかにまたは微量に含ん

50

でもよい。

【0072】

センサ材料は、基材への固着性を強化するために、または、コンダクタンス、抵抗、またはセンサ材料の選択性を変えるために、1個もしくはそれ以上の添加剤を場合により含むことができる。コンダクタンス、抵抗またはセンサ材料の選択性を変えるための添加剤の例には、Ag、Au、またはPt、およびフリットが含まれる。固着性を強化するための添加剤の例には、加熱してガラスまたはエナメルに変化した、細かく研磨した無機鉱物、あるいは、ソリッドステートの中にその非晶質の品質を保持した急冷ガラスであるフリットが含まれる。フリット前駆体化合物は、高温で溶解され、かつ、通常熔融物を水などの流体の中に速やかに注ぐことにより、または、回転金属ローラーを介して注ぐことにより、急冷される。前駆体化合物は通常、酸化物、硝酸塩または炭酸塩などの固体物質の機械的混合物であり、あるいは溶液から共沈殿またはゲル化させることができる。フリット用の適切な前駆体材料には、アルカリおよびアルカリ土類アルミノケイ酸塩およびアルミノホウ珪酸塩、銅、鉛、リン、チタン、亜鉛およびジルコニウムが含まれる。添加剤としてのフリットは、センサが製作される化学／電気活性材料の全体体積の30体積パーセントまで、好ましくは10体積パーセントまでの量で使用する事ができる。

10

【0073】

必要に応じて、センサ材料はまた、例えば、対象となるガスの酸化を触媒する、または、特定の検体ガスの選択性を強化する添加剤を含むことができ、あるいは、n半導体をp半導体に、またはその逆に変換する、1種もしくはそれ以上のドーパントを含むことができる。これらの添加剤は、センサが製作される化学／電気活性材料の30重量パーセントまで、好ましくは10重量パーセントまでの量で使用する事ができる。

20

【0074】

使用されるいかなるフリットまたは他の添加剤は、製造時、センサ材料の全体にわたって一様にまたは均一に分布している必要はなく、その特定の表面上または近くに所望通りに局在化していてもよい。それぞれの化学／電気活性材料を、必要に応じて、多孔性の誘電体オーバーレイでカバーしてもよい。

【0075】

本発明でセンサ材料として使用される化学／電気活性材料は、例えば、式 $M^1 O_x$ 、 $M^1_a M^2_b O_x$ または $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ の金属酸化物、あるいは、その混合物でよく、式中、

30

M^1 、 M^2 および M^3 は、500℃超で酸素の存在下で焼成したとき、安定な酸化物を形成する金属であり、

M^1 は、周期表2～15族およびランタニド族から選択され、

M^2 および M^3 は、それぞれ独立して周期表1～15族およびランタニド族から選択され、

M^1 および M^2 は、 $M^1_a M^2_b O_x$ において同じでなく、 M^1 、 M^2 および M^3 は、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ において同じでなく、

a、bおよびcは、それぞれ独立して約0.0005～1の範囲にあり、

xは、存在する酸素が、化学／電気活性物質に存在する他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である。

40

【0076】

ある種の好適な実施形態では、金属酸化物材料は、

M^1 が、Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Nb、Ni、Pr、Ru、Sn、Ti、Tm、W、Yb、ZnおよびZrよりなる群から選択され、および／または、

M^2 および M^3 が、それぞれ独立して、Al、Ba、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、In、K、La、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Pr、Rb、Ru、Sb、Sc、Si、Sn、Sr、Ta、Ti、Tm、V、W、Y、Yb、ZnおよびZrよりなる群から選択され、

しかし、 M^1 および M^2 が、 $M^1_a M^2_b O_x$ において同じでなく、 M^1 、 M^2 およびM

50

³ は、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ において同じでない、ものを含むことができる。

【0077】

ある種の他の好適な実施形態では、金属酸化物材料は、

$M^1 O_x$ が、 CeO_x 、 CoO_x 、 CuO_x 、 FeO_x 、 GaO_x 、 NbO_x 、 NiO_x 、 PrO_x 、 RuO_x 、 SnO_x 、 TaO_x 、 TiO_x 、 TmO_x 、 WO_x 、 YbO_x 、 ZnO_x 、 ZrO_x 、添加物 Ag を有する SnO_x 、添加物 Ag を有する ZnO_x 、添加物 Pt を有する TiO_x 、添加物フリットを有する ZnO_x 、添加物フリットを有する NiO_x 、添加物フリットを有する SnO_x 、または、添加物フリットを有する WO_x であり、および／または、

$M^1_a M^2_b O_x$ が、 $Al_a Cr_b O_x$ 、 $Al_a Fe_b O_x$ 、 $Al_a Mg_b O_x$ 、 $Al_a Ni_b O_x$ 、 $Al_a Ti_b O_x$ 、 $Al_a V_b O_x$ 、 $Ba_a Cu_b O_x$ 、 $Ba_a Sn_b O_x$ 、 $Ba_a Zn_b O_x$ 、 $Bi_a Ru_b O_x$ 、 $Bi_a Sn_b O_x$ 、 $Bi_a Zn_b O_x$ 、 $Ca_a Sn_b O_x$ 、 $Ca_a Zn_b O_x$ 、 $Cd_a Sn_b O_x$ 、 $Cd_a Zn_b O_x$ 、 $Ce_a Fe_b O_x$ 、 $Ce_a Nb_b O_x$ 、 $Ce_a Ti_b O_x$ 、 $Ce_a V_b O_x$ 、 $Co_a Cu_b O_x$ 、 $Co_a Ge_b O_x$ 、 $Co_a La_b O_x$ 、 $Co_a Mg_b O_x$ 、 $Co_a Nb_b O_x$ 、 $Co_a Pb_b O_x$ 、 $Co_a Sn_b O_x$ 、 $Co_a V_b O_x$ 、 $Co_a W_b O_x$ 、 $Co_a Zn_b O_x$ 、 $Cr_a Cu_b O_x$ 、 $Cr_a La_b O_x$ 、 $Cr_a Mn_b O_x$ 、 $Cr_a Ni_b O_x$ 、 $Cr_a Si_b O_x$ 、 $Cr_a Ti_b O_x$ 、 $Cr_a Y_b O_x$ 、 $Cr_a Zn_b O_x$ 、 $Cu_a Fe_b O_x$ 、 $Cu_a Ga_b O_x$ 、 $Cu_a La_b O_x$ 、 $Cu_a Na_b O_x$ 、 $Cu_a Ni_b O_x$ 、 $Cu_a Pb_b O_x$ 、 $Cu_a Sn_b O_x$ 、 $Cu_a Sr_b O_x$ 、 $Cu_a Ti_b O_x$ 、 $Cu_a Zn_b O_x$ 、 $Cu_a Zr_b O_x$ 、 $Fe_a Ga_b O_x$ 、 $Fe_a La_b O_x$ 、 $Fe_a Mo_b O_x$ 、 $Fe_a Nb_b O_x$ 、 $Fe_a Ni_b O_x$ 、 $Fe_a Sn_b O_x$ 、 $Fe_a Ti_b O_x$ 、 $Fe_a W_b O_x$ 、 $Fe_a Zn_b O_x$ 、 $Fe_a Zr_b O_x$ 、 $Ga_a La_b O_x$ 、 $Ga_a Sn_b O_x$ 、 $Ge_a Nb_b O_x$ 、 $Ge_a Ti_b O_x$ 、 $In_a Sn_b O_x$ 、 $K_a Nb_b O_x$ 、 $Mn_a Nb_b O_x$ 、 $Mn_a Sn_b O_x$ 、 $Mn_a Ti_b O_x$ 、 $Mn_a Y_b O_x$ 、 $Mn_a Zn_b O_x$ 、 $Mo_a Pb_b O_x$ 、 $Mo_a Rb_b O_x$ 、 $Mo_a Sn_b O_x$ 、 $Mo_a Ti_b O_x$ 、 $Mo_a Zn_b O_x$ 、 $Nb_a Ni_b O_x$ 、 $Nb_a Ni_b O_x$ 、 $Nb_a Sr_b O_x$ 、 $Nb_a Ti_b O_x$ 、 $Nb_a W_b O_x$ 、 $Nb_a Zr_b O_x$ 、 $Ni_a Si_b O_x$ 、 $Ni_a Sn_b O_x$ 、 $Ni_a Y_b O_x$ 、 $Ni_a Zn_b O_x$ 、 $Ni_a Zr_b O_x$ 、 $Pb_a Sn_b O_x$ 、 $Pb_a Zn_b O_x$ 、 $Rb_a W_b O_x$ 、 $Ru_a Sn_b O_x$ 、 $Ru_a W_b O_x$ 、 $Ru_a Zn_b O_x$ 、 $Sb_a Sn_b O_x$ 、 $Sb_a Zn_b O_x$ 、 $Sc_a Zr_b O_x$ 、 $Si_a Sn_b O_x$ 、 $Si_a Ti_b O_x$ 、 $Si_a W_b O_x$ 、 $Si_a Zn_b O_x$ 、 $Sn_a Ta_b O_x$ 、 $Sn_a Ti_b O_x$ 、 $Sn_a W_b O_x$ 、 $Sn_a Zn_b O_x$ 、 $Sn_a Zr_b O_x$ 、 $Sr_a Ti_b O_x$ 、 $Ta_a Ti_b O_x$ 、 $Ta_a Zn_b O_x$ 、 $Ta_a Zr_b O_x$ 、 $Ti_a V_b O_x$ 、 $Ti_a W_b O_x$ 、 $Ti_a Zn_b O_x$ 、 $Ti_a Zr_b O_x$ 、 $V_a Zn_b O_x$ 、 $V_a Zr_b O_x$ 、 $W_a Zn_b O_x$ 、 $W_a Zr_b O_x$ 、 $Y_a Zr_b O_x$ 、 $Zn_a Zr_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Al_a Ni_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Cr_a Ti_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Fe_a La_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Fe_a Ni_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Fe_a Ti_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Nb_a Ti_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Nb_a W_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Ni_a Zn_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Ni_a Zr_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Sb_a Sn_b O_x$ 、添加物フリットを有する $Ta_a Ti_b O_x$ 、または、添加物フリットを有する $Ti_a Zn_b O_x$ であり、および／または、

$M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ が、 $Al_a Mg_b Zn_c O_x$ 、 $Al_a Si_b V_c O_x$ 、 $Ba_a Cu_b Ti_c O_x$ 、 $Ca_a Ce_b Zr_c O_x$ 、 $Co_a Ni_b Ti_c O_x$ 、 $Co_a Ni_b Zr_c O_x$ 、 $Co_a Pb_b Sn_c O_x$ 、 $Co_a Pb_b Zn_c O_x$ 、 $Cr_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Cu_a Fe_b Mn_c O_x$ 、 $Cu_a La_b Sr_c O_x$ 、 $Fe_a Nb_b Ti_c O_x$ 、 $Fe_a Pb_b Zn_c O_x$ 、 $Fe_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Fe_a Ta_b Ti_c O_x$ 、 $Fe_a W_b Zr_c O_x$ 、 $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ 、 $La_a Mn_b Na_c O_x$ 、 $La_a Mn_b Sr_c O_x$ 、 $Mn_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Mo_a Pb_b Zn_c O_x$ 、 $Nb_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Nb_a Sr_b W_c O_x$ 、 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ 、 $Ni_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Sn_a W_b Zn_c O$

x 、 $Sr_aTi_bV_cO_x$ 、 $Sr_aTi_bZn_cO_x$ 、または、 $Ti_aW_bZr_cO_x$ である、ものを含むことができる。

【0078】

ある種の他の好適な実施形態では、金属酸化物材料は、第1および第2の化学／電気活性材料のアレイにあるものを含むことができ、この場合、化学／電気活性材料は、

(i) 第1の材料が M^1O_x であり、第2の材料が $M^1_aM^2_bO_x$ である、

(ii) 第1の材料が M^1O_x であり、第2の材料が $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ である、

(iii) 第1の材料が $M^1_aM^2_bO_x$ であり、第2の材料が $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ である、

(iv) 第1の材料が第1の M^1O_x であり、第2の材料が第2の M^1O_x である、

(v) 第1の材料が第1の $M^1_aM^2_bO_x$ であり、第2の材料が第2の $M^1_aM^2_bO_x$ である、および、

(vi) 第1の材料が第1の $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ であり、第2の材料が第2の $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ である、よりなる群の対から選択され、式中、

M^1 は、Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Nb、Ni、Pr、Ru、Sn、Ti、Tm、W、Yb、ZnおよびZrよりなる群から選択され、

M^2 および M^3 は、それぞれ独立してAl、Ba、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、In、K、La、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Pr、Rb、Ru、Sb、Sc、Si、Sn、Sr、Ta、Ti、Tm、V、W、Y、Yb、ZnおよびZrよりなる群から選択され、

しかし、 M^1 および M^2 は、 $M^1_aM^2_bO_x$ において同じでなく、 M^1 、 M^2 および M^3 は、 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ において同じでなく、

a、bおよびcは、それぞれ独立して約0.0005～約1であり、

xは、存在する酸素が、化学／電気活性物質に存在する他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である。

【0079】

ある種の他の好適な実施形態では、2つ以上の化学／電気活性材料のアレイは、(i) M^1O_x を含む化学／電気活性材料、(ii) $M^1_aM^2_bO_x$ を含む化学／電気活性材料、および、(iii) $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ を含む化学／電気活性材料よりなる群から選択することができ、

式中、 M^1 は、Al、Ce、Cr、Cu、Fe、Ga、Mn、Nb、Ni、Pr、Sb、Sn、Ta、Ti、WおよびZnよりなる群から選択され、

式中、 M^2 および M^3 は、それぞれ独立してGa、La、Mn、Ni、Sn、Sr、Ti、W、Y、Znよりなる群から選択され、

式中、 M^1 および M^2 は、 $M^1_aM^2_bO_x$ においてそれぞれ異なり、 M^1 、 M^2 および M^3 は、 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ においてそれぞれ異なり、

式中、a、bおよびcは、それぞれ独立して約0.0005～約1であり、

式中、xは、存在する酸素が、化学／電気活性物質に存在する他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である。

【0080】

M^1 は、例えばAl、Cr、Fe、Ga、Mn、Nb、Ni、Sb、Sn、Ta、TiおよびZnからなる群から、または、Ga、Nb、Ni、Sb、Sn、Ta、TiおよびZnよりなる群から選択することができる。 M^2 、 M^3 、または M^2 および M^3 は、La、Ni、Sn、TiおよびZnよりなる群から、または、Sn、TiおよびZnよりなる群から選択することができる。

【0081】

アレイは、4または8個などの他の数の化学／電気活性材料を含むことができ、アレイは、 M^1O_x を含んでなる少なくとも1個の化学／電気活性材料、および、それぞれが $M^1_aM^2_bO_x$ を含んでなる少なくとも3個の化学／電気活性材料を含むことができる。あるいは、アレイは、(i) M^1O_x を含んでなる少なくとも1個の化学／電気活性材料

10

20

30

40

50

、および、それぞれが $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる少なくとも4個の化学／電気活性材料、または、(i i)それぞれが $M^1 O_x$ を含んでなる少なくとも2個の化学／電気活性材料、および、それぞれが $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる少なくとも4個の化学／電気活性材料、または、(i i i)それぞれが $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる少なくとも3個の化学／電気活性材料、および、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる少なくとも1個の化学／電気活性材料、を含むことができる。

【0082】

本発明の装置において有用な化学／電気活性材料は、

$Al_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

CoO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、

10

$Cr_a Mn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

CuO を含んでなる化学／電気活性材料、

$Fe_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Fe_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

20

$Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Nb_a W_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

NiO を含んでなる化学／電気活性材料、

$Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Pr_6 O_{11}$ を含んでなる化学／電気活性材料、

$Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、

30

$Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および

$Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

WO_3 を含んでなる化学／電気活性材料、および

ZnO を含んでなる化学／電気活性材料、

よりなる群の1個もしくはそれ以上のメンバーから選択することができ、式中、a、bおよびcは、それぞれ独立して約0.0005～約1であり、式中、xは、存在する酸素が、化学／電気活性物質中の他の元素の電荷を釣り合わせるのに十分な数である。

【0083】

本発明において有用な化学／電気活性材料はまた、上記リストに記載の全部の群から、任意の1個もしくはそれ以上のメンバーを削除することにより形成される、前記のサブグループから選択することができる。その結果、かかる場合の化学／電気活性材料は、上記リストに記載の全部の群から形成できる任意のサイズの任意のサブグループから選択される、任意の1個もしくはそれ以上のメンバーであるだけでなく、そのサブグループが、サブグループを形成するために全部の群から削除したメンバーを除外してもよい。上記リスト中の全部の群から様々なメンバーを削除することにより形成されるサブグループは、サブグループを形成するために除外されている、全部の群のそれらのメンバーがサブグループに存在しないように、全部の群の任意の数のメンバーをさらに含むことができる。代表的サブグループを以下に記載する。

40

【0084】

例えば、上記のうち、

50

CeO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
 SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
 ZnO を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

10

よりなる群の 1 個もしくはそれ以上のメンバーは、添加物フリットを含むことができる。

【0085】

本発明の装置では、 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料は、
 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

20

30

40

50

または、

$Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Cr_a Mn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

10

または、

$Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

20

または、

$Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Fe_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Cr_a Mn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Fe_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

30

または、

$Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

40

または、

$Cr_a Mn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

選択することができる。

【0086】

本発明の装置では、 $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、または、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料は、

$Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

50

または、

$Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Al_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

10

または、

$Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

20

または、

$Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

30

または、

$Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Nb_a W_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Nb_a W_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

40

または、

$Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

選択することができる。

【0087】

本発明の装置では、 $M^1 O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、 $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、または、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料は、

50

$Ga_aTi_bZn_cO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_aTi_bZn_cO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $Nb_aTi_bZn_cO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $Cr_aMn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Mn_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_aTi_bZn_cO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 選択することができる。

【0088】
 本発明の装置では、 M^1O_x を含んでなる化学／電気活性材料、または、 $M^1_aM^2_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料は、
 $Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 ZnO を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
 または、
 $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および

ZnOを含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、
または、

$Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
ZnOを含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
ZnOを含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

10

または、

$Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
ZnOを含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Al_aNi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cr_aMn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
CuOを含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

20

または、

$Cr_aMn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
CuOを含んでなる化学／電気活性材料、および
 $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

CuOを含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
 Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

または、

$Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、および
 WO_3 を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

30

または、

$Al_aNi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 $Cr_aMn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
CuOを含んでなる化学／電気活性材料、
 $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
 Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、および
 WO_3 を含んでなる化学／電気活性材料よりなる群から、

40

選択することができる。

【0089】

基材に化学／電気活性材料を堆積させるいかなる方法も適切である。堆積に使用される一技術は、その上に電極がスクリーン印刷されるアルミナ基材上に、半導体材料を塗布することである。基材の上へ半導体材料を手動で塗布すること、ウェルの中へ材料をピペットで移すこと、薄膜堆積または厚膜印刷技術により、半導体材料を電極の上に堆積することができる。大部分の技術は最終の焼成を続けて行い、半導体材料を焼結させる。

【0090】

電極および化学／電気活性材料を基材にスクリーン印刷する技術が、図2～3に例示されている。図2は、誘電材料をかぶせた、互いに嵌合する電極を使用する方法を表し、そ

50

の中に化学／電気活性材料を堆積することができるブランクウェルが形成される。図3は、基材の両側面に印刷され、12材料のアレイチップを提供する、材料6個のアレイの場合の電極スクリーンパターンを表す。電極のうちの2個は並列であるので、アレイは一意的な材料6個だけを保持している。図3に示されるアレイの最上部からカウントダウンすると、上部2個の材料は、上部2個の材料が接触を共有する分割電極により、同時にアクセスすることができるだけである。その下には誘電材料のためのスクリーンパターンがあり、ガスに対するセンサ材料の感度を落とす、または、短絡を引き起こすおそれがある、煤の沈積などの、混合ガスとの接触により、材料を汚染されることから防ぐために、誘電材料が基材の両側面上の電極の最上部にスクリーン印刷される。その下に実際のセンサ材料のためのスクリーンパターンがある。これは、電極の最上部の誘電体の中の穴に印刷される。複数の材料がアレイに使用されるとき、個々の材料は一つずつ印刷される。

10

【0091】

アレイに製造するときのセンサ材料の幾何形状は、その厚さ、センサとして使用するための化合物の選択または組成、およびアレイの両端間に印加される電圧などの特性を含めて、必要とされる感度に応じて変化させることができる。必要に応じて、その使用要件が規定するように、約150mmを超えない、または約100mmを超えない、または約50mmを超えない、または約25mmを超えない、または約18mmを超えない直径を有する円のサイズである開口部を、それが通り抜けることができるようなサイズで、装置を構成することができる。センサ材料は、好ましくは回路の中に並列に接続され、約1～約20、好ましくは約1～約12ボルトの電圧が、回路のセンサ材料の両端間に印加される。

20

【0092】

強調したように、測定できる電氣的応答特性のタイプには、ACインピーダンスまたは抵抗、電気容量、電圧、電流またはDC抵抗が含まれる。センサ材料の電氣的な応答特性として、抵抗を使用することが好ましく、その応答特性を測定して、混合ガスおよび／またはその中の成分の分析を行う。例えば、適切なセンサ材料は、約400℃以上の温度にある場合、少なくとも約1ohm-cm、好ましくは少なくとも約10ohm-cm、なおかつ、約 10^6 ohm-cmを超えない、好ましくは約 10^5 ohm-cmを超えない、より好ましくは約 10^4 ohm-cmを超えない抵抗率を有するものでよい。かかるセンサ材料はまた、好ましくは約400℃以上の温度で、混合ガスへの曝露の際に、曝露なしの場合の抵抗と比較して、少なくとも約0.1パーセント、好ましくは少なくとも約1パーセントの抵抗変化を呈するものとして特徴づけることができる。かかる材料を使用する場合、必要に応じて、1個もしくはそれ以上の任意の化学／電気活性材料が、対象となる混合ガスへの曝露の際に呈する抵抗に比例する信号を発生させることが可能である。

30

【0093】

対象となる混合物および／またはその中のガス状の成分を分析する目的で測定される応答特性のタイプに関係なく、その応答特性の定量化された値が延長された時間にわたって安定であるセンサ材料を利用することが望ましい。センサ材料を検体を含む混合物に曝露する場合、検体の濃度が検体をその中に含む特定の混合ガスの組成の関数であるので、一定温度で延長された数時間にわたって混合物に曝露される間、センサ材料の応答値が一定のまま、または、小さい程度だけ変化するのが好ましいだろう。例えば、応答値は、それが変化する場合、少なくとも約1分間にわたり、または、好ましくは時間の期間、例えば少なくとも約1時間、好ましくは少なくとも約10時間、より好ましくは少なくとも約100時間、最も好ましくは少なくとも約1000時間にわたり、約20パーセント以下、好ましくは約10パーセント以下、より好ましくは約5パーセント以下、最も好ましくは約1パーセント以下だけ、変化するだろう。上記タイプのセンサ材料の利点の一つは、それらがこの種の応答の安定性により特徴づけられるということである。

40

【0094】

アレイの混合ガスへの曝露の際の電氣的応答は、それぞれの化学／電気活性材料毎に決定され、応答を決定する手段には、センサ材料を相互接続する導電体が含まれる。導電体

50

は今度は、電気的な信号の形態でセンサ材料が呈する応答を測定かつ記録するのに適切なデータ取得および操作デバイスを含めて、電気的な入出力回路に接続される。抵抗に関する測定値などの応答の値は、信号のサイズにより示すことができる。検体が、1種もしくはそれ以上の個々のガスの、および／または、ガスの、1個もしくはそれ以上のサブグループであるかどうか、混合物中のそれぞれの検体成分に関して、1個もしくはそれ以上の信号を、センサのアレイが発生することができる。

【0095】

電気的応答は、個々の化学／電気活性材料それぞれに対して、他の化学／電気活性材料それぞれの電気的応答から分離して、決定される。これは、例えば、時間領域または周波数領域内の一方の材料と他方の材料の間の微分された信号を出力するマルチプレクサを使用して、化学／電気活性材料それぞれに電流で順番にアクセスすることにより、達成することができる。したがって、化学／電気活性材料が、直列回路において他のいかなるかかる材料とも接合していないことが好ましい。それにもかかわらず、化学／電気活性材料に電流を通す1個の電極を、複数の材料と接触させるように配置することができる。電極を、アレイ中の化学／電気活性材料の全てと、または、全てより少ない少数と接触させることができる。例えば、アレイが12個の化学／電気活性材料を有する場合、電極は、化学／電気活性材料の2、3、4、5または6の群のそれぞれのメンバーと（または、場合によりそれぞれの場合においてより多く）接触することができる。化学／電気活性材料のかかる群のそれぞれのメンバーに電流が順番に通るのを可能にするように、電極を配置することが好ましいだろう。

【0096】

プリント回路などの導電体を使用して、電圧源をセンサ材料に接続することができ、電圧がセンサ材料の両端間に印加されたとき、対応する電流が材料を介して形成される。電圧はACまたはDCでよいが、通常電圧の高さは一定に保持されることになる。得られる電流は、印加電圧およびセンサ材料の抵抗の両方に比例する。電流、電圧または抵抗のいずれかの形の材料の応答を決定することができ、そうする手段には、高精度抵抗器、フィルタリングキャパシタおよび演算増幅器（例えばOPA4340）などの商用のアナログ回路構成機器が含まれる。電圧、電流および抵抗が、それぞれ他の2つの電気的特性の既知の関数であるので、1つの特性についての既知の量が、別の特性に容易に変換することができる。

【0097】

抵抗は、例えば、電気的応答のデジタル化を伴って、決定することができる。電気的応答をデジタル化する手段には、当技術分野で知られている、デジタル（A/D）コンバータに類似したものが含まれ、例えばコンパレータの操作を含む電気的な構成機器および回路を含むことができる。電圧をセンサ材料の両端間に印加した結果として上記のようにして得た、電圧信号の形の電気的応答は、コンパレータセクション（例えばLM339）への入力として使用される。コンパレータへの他の入力は、演算増幅器（例えばLT1014）および外部トランジスタ（例えばPN2007a）から構成される定電流源を使用して、キャパシタを充電することにより生成される直線ランプにより駆動される。ランプは、マイクロコンピュータ（例えばT89C51CC01）により制御かつモニタされる。第2のコンパレータセクションもまた、ランプ電圧により駆動され、しかし、正確な基準電圧と比較される。マイクロコンピュータが、ランプの起動からコンパレータの活動化までの時間の長さを捕捉して、計数された時間に基づいて信号を発生させる。

【0098】

次にセンサ材料の抵抗が、材料の電圧出力から生じたタイムシグナル対既知のルックアップ電圧に、最終的にはルックアップ電圧の関数である抵抗に、対応するタイムシグナルの比から、マイクロコンピュータにより算出される、または値として定量化される。T89C51CC01などのマイクロプロセッサチップがこの機能のために使用することができる。マイクロプロセッサチップはまた、以前に決定された抵抗値に対して上記決定された抵抗を比較することにより、センサ材料の抵抗の変化を決定する手段として働くことが

できる。

【0099】

インピーダンスまたは電気容量などの電気的特性は、例えば、インピーダンス計、容量計またはインダクタンスメータなどの電気回路構成機器を使用することにより、決定することができる。

【0100】

化学／電気活性材料のアレイの温度をデジタル化する手段には、例えば、温度測定器の物理的性質、状態または条件の代表的信号を、計数された時間に基づく信号に変換する、上記のような構成機器を含めることができる。

【0101】

一実施形態では、多成分混合ガスの分析が、上記方法で抵抗などの電気的応答を生成した際に完了する。混合ガスへの曝露の際にセンサ材料により呈される抵抗の測定値が、1種もしくはそれ以上の成分ガスの、混合物内の分圧の関数であるので、測定された抵抗は、混合ガスの組成についての有益な情報を提供する。この情報により、例えば、特定のガスまたはガスのサブグループの、混合物内の存在または不存在が示される。他の実施形態では、しかし、1種もしくはそれ以上の特定の成分ガスまたはガスのサブグループの、混合物内の濃度に関する情報を得るのに、または、1種もしくはそれ以上の成分ガスまたはサブグループの、混合物内の実際の濃度を算出するのに必要な方法で、電気的応答を操作する、または、さらに操作することが好ましいだろう。

【0102】

1種もしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび／または1種もしくはそれ以上のガスのサブグループの、混合物内の相対的な濃度に関する情報を得る手段、あるいは、1種もしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび／または混合物内のサブグループの、存在を検出する手段または実際の濃度を算出する手段には、PLS（潜在的システム上への投影（Projection onto Latent Systems））モデル、バックプロパゲーションニューラルネットワークモデルまたはこの二つの組合せのいずれかを、信号前処理および出力後処理とともに、組み入れたモデリングアルゴリズムを含めることができる。信号前処理には、これに限定されないが、主成分分析のような演算、単純な一次変換およびスケールリング、対数および自然対数変換、未処理の信号値（例えば抵抗）の差分、並びに、対数値の差分が含まれる。アルゴリズムは、そのパラメータが前もって決定されており、前処理された入力信号と対象となる化学種のガス濃度に関する情報との間の関係を、経験的にモデル化するモデルを含む。出力後処理には、これに限定されないが、上記全ての演算およびその逆演算が含まれる。

【0103】

分析すべき混合物中の成分として存在することが予想される特定の個々のガスまたはサブグループに対する、個々のセンサ材料の精密に測定された電気的応答に特徴的な所定の値から、定数、係数または他の因子が導出される式を使用して、モデルが組み立てられる。混合ガスへの曝露の際にセンサ材料が呈する電気的応答から分離した、およびそれを除いた値として、温度を考慮に入れる任意の方法で、式を組み立てることができる。アレイ中の個々のセンサ材料それぞれは、混合物中の少なくとも1種の成分ガスまたはサブグループへのその応答が、他のセンサそれぞれと異なり、センサそれぞれのこれらの異なる応答を決定しかつ使用して、モデルに使用される式が組み立てられる。

【0104】

アレイの中の温度変化は、センサ材料の電気的応答特性の、例えば抵抗の定量化された値の変化により、示すことができる。混合物中の対象となるガスが一定の分圧のとき、アレイの、したがって材料の温度変化に伴い、センサ材料の電気的応答特性の値が変化するだろう。電気的応答特性の値におけるこの変化は、温度の変化の程度を、したがって温度の値を決定しまたは測定する目的で測定することができる。アレイを、基材に配置したヒータにより予め選択された温度に維持しない場合を除き、アレイの温度は、混合ガスの温度と同じ、または実質的に同じだろう。アレイがヒータにより加熱される場合、アレイの

温度は、実質的にヒータがオンオフの循環をする範囲内になるだろう。

【0105】

この温度測定を、混合ガスの構成物の含有量に関する情報から独立して行うことは、必要ではないが、しかし好ましい。温度を決定する追加の目的で、構成物の情報を提供するセンサを使用せずに、場合により、直列ではなく並列回路の温度測定器を、センサ材料に接続することにより、これを行うことができる。温度を測定する手段には、センサのアレイに内蔵された熱電対またはパイロメータが含まれる。温度決定デバイスがサーミスタである場合、それは通常検体ガスに応答しない材料であるが、サーミスタを、任意のガスセンサを製作できる材料とは異なる材料から製作するのが好ましい。温度または温度変化が決定される方法に関係なく、温度値または定量化された温度変化は、好ましくはデジタル化された形の入力が見望しく、それからガス混合物および／またはその中の成分の分析を行うことができる。

10

【0106】

本発明の方法と装置では、各種の先行技術とは異なり、膜または電解浴によるなどの、分析を行うために混合物の成分ガスを分離する必要が全くない。本発明によって分析を行う場合、応答または分析結果をベースライン値に戻す目的などで、システムへの外部標準ガスを使用する必要がやはりない。しかし、基準状態の代表的値を、混合ガスの組成に関する情報を決定するアルゴリズム中の因子として使用してもよい。事前の試験を除いては、その間は、個々の検体ガスそれぞれへの個々のセンサ材料それぞれの曝露に対応付けられた標準化された応答値が決定されるが、センサ材料は、検体ガスおよび／またはサブグループを含む混合物だけに暴露される。センサ材料は、検体を含む混合物への曝露から得られる応答値との比較の目的で応答値を得るために、他のいかなるガスにも暴露されない。したがって、混合物の分析は、検体を含む混合物への化学／電気活性材料の曝露の際に得られる電氣的応答だけから行われる。センサ材料を、混合物内に含まれる検体自体以外のいかなるガスに曝露しても、検体ガスおよび／またはサブグループについての情報が示されない。

20

【0107】

したがって、本発明は、自動車の放出システムに見出される高温度で、典型的には約 400℃～約 1000℃の範囲で有用である。しかし、ガソリンおよびディーゼル内燃機関に加えて、例えば化学的製造、電気発生、廃棄物焼却および空気暖房から生ずる、すべての種類のスタックまたはバーナー放出物を含めて、本発明を応用することができる様々な他の燃焼プロセスがある。これらの応用分野は、一般的には高度に腐食性の環境において ppm～パーセントレベルで、窒素酸化物、アンモニア、一酸化炭素、炭化水素および酸素などのガスの検出を必要とする。

30

【0108】

多成分混合ガスが窒素酸化物、炭化水素またはその両方、あるいは、本明細書で言及したあらゆる他のガスを含んでなる場合、この装置を使用して、多成分混合ガス中の窒素酸化物および／または炭化水素の存在および／または濃度を決定することができる。またこの装置を使用して、多成分混合ガスに存在するかも知れない、本明細書で言及した他のガスに至るまで、任意の 1 種もしくはそれ以上の存在および／または濃度を決定することができる。この目的のため、本発明の装置では、1 個もしくはそれ以上の、 $M^1 O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、 $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料の電氣的応答を、1 種もしくはそれ以上の、混合ガス内の窒素酸化物の存在、混合ガス内の炭化水素の存在、混合ガス内のすべての窒素酸化物の総合濃度および混合ガス内の炭化水素の濃度に関係付けることができる。

40

【0109】

本発明はまた、臭気の検出が重要であり、および／または低温度であるような他のシステムにおいて、例えば、医療、農業または食品および飲料工業において、あるいは、ビルディングまたは輸送用車両の通気システムにおいて、ガスを検出しかつ測定するのに有用

50

である。化学／電気活性材料のアレイを使用して、例えば、ガスクロマトグラフの結果を補充する、または、それを較正することができる。

【0110】

したがって、本発明は、多成分ガスシステム中の1種もしくはそれ以上のガスの存在および／または濃度を直接に検出する方法と装置を提供し、多成分ガス流れ中の検体ガスまたはガスのサブグループを検出するように選択された、少なくとも2個の化学／電気活性材料のアレイを含んでなる。多成分ガスシステムは、センサ材料を劣化させる、または、そうでない場合はセンサ装置を誤動作させるほど低くないまたは高くない、実質的に任意の温度にあってもよい。一実施形態では、ガスシステムは、室温（約25℃）または約0℃～約100℃未満の範囲のどこかなどの、低温度にあってもよく、一方、他の実施形態では、混合ガスは、約400℃～約1000℃以上の範囲などの高温にあってよい。したがって、混合ガスは、約0℃以上、約100℃以上、約200℃以上、約300℃以上、約400℃以上、約500℃以上、約600℃以上、約700℃以上、または、約800℃以上である、なおかつ、約1000℃未満である、約900℃未満である、約800℃未満である、約700℃未満である、約600℃未満である、約500℃未満である、約400℃未満である、約300℃未満である、約200℃未満である、または、約100℃未満である温度を有することができる。

10

【0111】

混合ガスが約400℃を超える応用では、ガス状の検体が含まれている混合ガスの温度により、センサ材料およびアレイの温度だけを実質的に決定することができ、それを単独で決定するのが好ましい。これは、通常、変動する温度である。より高い温度のガスが分析される場合、センサ材料を速やかに最低の温度に戻すため、ヒータにアレイを形成することが望ましいかも知れない。しかし、一旦分析が開始すると、通常ヒータ（使用される場合）のスイッチが切られ、予め選択された温度にセンサ材料を維持する方法は、全く提供されない。したがって、センサ材料の温度は、周囲環境の温度が上昇または低下するのと同じ程度に、上昇または低下する。周囲環境の、したがってセンサおよびアレイの温度は、実質的に、アレイが暴露される混合ガスの温度だけにより通常決定される（または、から得られる）。

20

【0112】

混合ガスが約400℃未満である応用では、センサ材料およびアレイを約200℃以上、好ましくは400℃以上の予め選択された温度に維持することが好ましいだろう。この予め選択された温度は、実質的に一定にすることができ、または、一定が好ましい。予め選択された温度はまた、約500℃以上、約600℃以上、約700℃以上、約800℃以上、約900℃以上、または、約1000℃以上であってもよい。これは、当技術分野で知られているような方法で、ヒータを組み入れたアレイによって都合よく行うことができる。必要に応じて、別々の微小なヒータ手段を、別々の化学／電気活性材料それぞれに供給することができ、1個もしくはそれ以上の任意の材料を、同じまたは異なる温度に加熱することができる。かかる場合の混合ガスの温度はまた、約300℃未満、約200℃未満、約100℃未満、または、約50℃未満にあってもよい。これらの低温度の応用では、化学／電気活性材料を加熱する手段は、約 10^{-3} ～約 10^{-6} ボルトの範囲の電圧を有する電圧源とすることができる。材料を配置する基材を、シリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素および抵抗性ドーパントを含むアルミナよりなる群の1個もしくはそれ以上から選択される材料から製作することができる。これらの低温度の応用に使用されるデバイスは、しばしば人の手の中に保持するのに十分に小さい。

30

40

【0113】

しかし、この加熱技術は、高温ガスの分析にもまた適用できる。混合ガスの温度が約400℃を超える場合、それにもかかわらず、センサ材料を、混合ガスの温度より高い、一定のまたは実質的に一定の予め選択された温度に、ヒータにより維持することができる。こうした予め選択された温度は、約500℃以上、約600℃以上、約700℃以上、約800℃以上、約900℃以上、または、約1000℃以上にあってもよい。万一混合ガ

50

スの温度がヒータの予め選択された温度を超える場合、かかる時間の間、ヒータを循環的に切ってもよい。しかし、センサ材料の温度を測定するために、温度センサを依然として使用し、混合ガスの組成に関する情報が決定されるアルゴリズムへの入力としてその値を提供することになる。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. ガスの多成分混合物を放出するプロセスを制御する方法であって、

(a-1) プロセスを制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップ、

(a-2) 放出された混合ガス内に化学／電気活性材料のアレイを提供するステップ、

(a-3) 500℃より高い温度にアレイを加熱するステップ、

(a-4) 混合ガスの成分へのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定するステップ、

(a-5) ベースライン応答値、比較応答値、または標準ガス値ではない、化学／電気活性材料の電氣的応答を、パターン認識手段に入力するステップ、および

(a-6) プロセスの動作特性を調節するために、放出された混合ガスの組成についての、パターン認識手段により決定される情報を考慮して、意思決定ルーチンから出力を提供するステップ、あるいは、

(b-1) プロセスを制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップ、

(b-2) 放出された混合ガスの組成についての入力される情報を、化学／電気活性材料であって、それぞれ、約400℃以上の温度にある場合、(i) 約1オーム-cm～約 10^5 オーム-cmの範囲の電気抵抗率を有し、(ii) 個々のガス成分への材料の曝露の際に、曝露前の抵抗と比較して、少なくとも約0.1パーセントの電気抵抗の変化を呈する、化学／電気活性材料のアレイから提供するステップ、

(b-3) プロセスの動作特性を調節するための意思決定ルーチンから出力を提供するステップ、あるいは、

(c-1) プロセスを制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップ、

(c-2) 意思決定をする時に、意思決定ルーチンに提供される、放出された混合ガスの組成についての情報を決定するステップ、および

(c-3) プロセスの動作特性を調節するための意思決定ルーチンから出力を提供するステップ
を含んでなる方法。

2. ガスの多成分混合物を放出する化学反応において、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する方法であって、

(a-1) デバイスの動作を制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップと、

(a-2) 放出された混合ガス内に化学／電気活性材料のアレイを提供するステップ、

(a-3) 500℃より高い温度にアレイを加熱するステップ、

(a-4) 混合ガスの成分へのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定するステップ、

(a-5) ベースライン応答値、比較応答値、または標準ガス値ではない、化学／電気活性材料の電氣的応答を、パターン認識手段に入力するステップ、および

(a-6) デバイスの動作特性を調節するために、放出された混合ガスの組成についての、パターン認識手段により決定される情報を考慮して、意思決定ルーチンから出力を提供するステップ、あるいは、

(b-1) デバイスの動作を制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップ、

(b-2) 放出された混合ガスの組成についての入力される情報を、化学／電気活性材料であって、それぞれ、約400℃以上の温度にある場合、(i) 約1オーム-cm～約

10

20

30

40

50

10⁵オーム・cmの範囲の電気抵抗率を有し、(i i) 個々のガス成分への材料の曝露の際に、曝露前の抵抗と比較して、少なくとも約0.1パーセントの電気抵抗の変化を呈する、化学／電気活性材料のアレイから提供するステップ、および

(b-3) デバイスの動作特性を調節するための意思決定ルーチンから出力を提供するステップ、あるいは、

(c-1) デバイスの動作を制御するために、放出された混合ガスの組成についての情報を入力として受信する意思決定ルーチンを提供するステップ、

(c-2) 意思決定をする時に、意思決定ルーチンに提供される、放出された混合ガスの組成についての情報を決定するステップ、および

(c-3) デバイスの動作特性を調節するための意思決定ルーチンから出力を提供するステップを含んでなる方法。

10

3. 混合ガスの組成についての情報が、混合物内の個々の成分ガスの、混合物中の個々の濃度に関係付けられている上記1または2に記載の方法。

4. 混合ガスの組成についての情報が、混合物の個々の成分ガスの、混合物中の個々の濃度である上記1または2に記載の方法。

5. 混合ガスの組成についての情報が、混合ガス中の成分ガスのサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度に関係付けられている上記1または2に記載の方法。

6. 第1および第2の信号を提供するステップを含んでなり、第1の信号が、混合ガス中の成分ガスの第1のサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度に関係付けられ、第2の信号が、混合ガス中の成分ガスの第2のサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度に関係付けられている上記1または2に記載の方法。

20

7. 混合ガスの組成についての情報が、混合ガス中の成分ガスのサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度である上記1または2に記載の方法。

8. 混合ガス内の個々の成分ガスが、酸素、一酸化炭素、水素、二酸化硫黄、アンモニア、CO₂、H₂S、メタノール、水、炭化水素および窒素酸化物よりなる群から選択される上記1または2に記載の方法。

9. 混合ガス内の個々の成分ガスが酸素でない上記1または2に記載の方法。

10. 成分ガスのサブグループのメンバーが炭化水素または窒素酸化物である上記1または2に記載の方法。

30

11. (a) プロセスが化学反応であり、調節される動作特性が反応における反応物の相対的な量である、あるいは、

(b) その生成物がデバイスに送出される化学反応において、調節される動作特性が反応における反応物の相対的な量である
上記1または2に記載の方法。

12. (a) 制御されるプロセスが、あるいは、

(b) その生成物がデバイスに送出される化学反応が、
内燃機関中の燃焼の化学反応である上記1または2に記載の方法。

13. 混合ガスの組成についての情報が、少なくとも2個の化学／電気活性材料のアレイから提供され、アレイが、NO_xの貯蔵または低減のための触媒コンバータまたはデバイスの上流側または下流側に配置される上記12に記載の方法。

40

14. 意思決定ルーチンが、内燃機関に供給される空燃比を制御する、または、内燃機関のための排気ガス再循環バルブを制御する上記12に記載の方法。

15. プロセスまたは反応が生化学反応である上記1または2に記載の方法。

16. ガスの多成分混合物中の個々のガスまたはガスのサブグループの濃度の代表的値を、(i) ガスの多成分混合物を放出するプロセス、または、(i i) 化学反応の生成物としてガスの多成分混合物が送出されるデバイスの動作特性の代表的値に関係付ける、マップを較正する方法であって、

(a-1) 混合ガス内に化学／電気活性材料のアレイを提供するステップ、

(a-2) 500℃より高い温度にアレイを加熱するステップ、

50

(a-3) 混合ガスの成分へのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定するステップ、

(a-4) ベースライン応答値、比較応答値、または標準ガス値ではない、化学／電気活性材料の電氣的応答を、パターン認識手段に入力するステップ、および

(a-5) パターン認識手段により決定される情報を考慮して、多成分混合物中の個々のガスまたはガスのサブグループの濃度の代表的値を、マップに提供するステップ、あるいは、

(b-1) 化学／電気活性材料であって、それぞれ、約400℃以上の温度にある場合、(i) 約1オーム-cm～約10⁵オーム-cmの範囲の電気抵抗率を有し、(ii) 個々のガス成分への材料の曝露の際に、曝露前の抵抗と比較して、少なくとも約0.1パーセントの電気抵抗の変化を呈する、化学／電気活性材料のアレイを、混合ガス内に提供するステップ、

(b-2) 混合ガスの成分へのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定するステップ、

(b-3) 化学／電気活性材料の電氣的応答をパターン認識手段に入力するステップ、および

(b-4) パターン認識手段により決定される情報を考慮して、多成分混合物中の個々のガスまたはガスのサブグループの濃度の代表的値を、マップに提供するステップを含んでなる方法。

17. 混合ガス内の個々の成分ガスが、酸素、一酸化炭素、水素、二酸化硫黄、アンモニア、CO₂、H₂S、メタノール、水、炭化水素および窒素酸化物よりなる群から選択される上記16に記載の方法。

18. 混合ガス内の個々の成分ガスが酸素でない上記16に記載の方法。

19. 成分ガスのサブグループのメンバーが、炭化水素または窒素酸化物である上記16に記載の方法。

20. (a) プロセスが化学反応であり、調節される動作特性が反応における反応物の相対的な量である、あるいは、

(b) その生成物がデバイスに送出される化学反応において、調節される動作特性が反応における反応物の相対的な量である
上記16に記載の方法。

21. (a) 制御されるプロセスが、あるいは、

(b) その生成物がデバイスに送出される化学反応が、
内燃機関中の燃焼の化学反応である上記16に記載の方法。

22. 混合ガスの組成についての情報が、少なくとも2個の化学／電気活性材料のアレイから提供され、アレイが、NO_xの貯蔵または低減のための触媒コンバータまたはデバイスの上流側または下流側に配置される上記21に記載の方法。

23. 動作特性が、内燃機関に供給される空燃比、または、内燃機関のための排気ガス再循環バルブの制御である上記21に記載の方法。

24. プロセスまたは反応が生化学反応である上記16に記載の方法。

25. ガスの多成分混合物を放出するプロセスを制御する装置であって、

(a-1) 化学／電気活性材料のアレイ、

(a-2) 500℃より高い温度にアレイを加熱するヒータ、

(a-3) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定する手段、

(a-4) 入力されたベースライン応答値、比較応答値、または標準ガス値ではない、化学／電気活性材料の入力された電氣的応答から、混合ガスの組成についての情報を決定する手段、および

(a-5) 放出された混合ガスの組成について決定される情報を考慮して、プロセスを制御するための意思決定ルーチン、あるいは、

(b-1) 化学／電気活性材料であって、それぞれ、約400℃以上の温度にある場合

10

20

30

40

50

、(i) 約1 オーム・cm～約 10^5 オーム・cmの範囲の電気抵抗率を有し、(ii) 個々のガス成分への材料の曝露の際に、曝露前の抵抗と比較して、少なくとも約0.1パーセントの電気抵抗の変化を呈する、化学／電気活性材料のアレイ、

(b-2) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定する手段、

(b-3) 化学／電気活性材料の入力された電氣的応答から混合ガスの組成についての情報を決定する手段、および

(b-4) 放出された混合ガスの組成について決定される情報を考慮して、プロセスを制御する意思決定ルーチン、あるいは、

(c-1) プロセスを制御する意思決定ルーチン、

(c-2) 化学／電気活性材料のアレイ、

(c-3) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定する手段、

(c-4) 意思決定をする時に、混合ガスの組成についての情報を、化学／電気活性材料の入力された電氣的応答から決定する手段、および

(c-5) 放出された混合ガスの組成についての情報を意思決定ルーチンに入力する手段

を含んでなる方法。

26. ガスの多成分混合物を放出する化学反応において、化学反応の生成物が送出されるデバイスの動作を制御する装置であって、

(a-1) 化学／電気活性材料のアレイ、

(a-2) 500℃より高い温度にアレイを加熱するヒータ、

(a-3) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定する手段、

(a-4) 入力されたベースライン応答値、比較応答値、または標準ガス値ではない、化学／電気活性材料の入力された電氣的応答から、混合ガスの組成についての情報を決定する手段、および

(a-5) 放出された混合ガスの組成について決定される情報を考慮して、プロセスを制御する意思決定ルーチン、あるいは、

(b-1) 化学／電気活性材料であって、それぞれ、約400℃以上の温度にある場合、(i) 約1 オーム・cm～約 10^5 オーム・cmの範囲の電気抵抗率を有し、(ii) 個々のガス成分への材料の曝露の際に、曝露前の抵抗と比較して、少なくとも約0.1パーセントの電気抵抗の変化を呈する、化学／電気活性材料のアレイ、

(b-2) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定する手段、

(b-3) 化学／電気活性材料の入力された電氣的応答から混合ガスの組成についての情報を決定する手段、および

(b-4) 放出された混合ガスの組成について決定される情報を考慮して、プロセスを制御する意思決定ルーチン、あるいは、

(c-1) プロセスを制御する意思決定ルーチン、

(c-2) 化学／電気活性材料のアレイ、

(c-3) 放出された混合ガスへのアレイの曝露の際に、それぞれの化学／電気活性材料の電氣的応答を決定する手段、

(c-4) 意思決定をする時に、混合ガスの組成についての情報を、化学／電気活性材料の入力された電氣的応答から決定する手段、および

(c-5) 放出された混合ガスの組成についての情報を意思決定ルーチンに入力する手段

を含んでなる装置。

27. 混合ガスの組成についての情報が、混合物内の個々の成分ガスの、混合物中の個々の濃度に関係付けられている上記25または26に記載の装置。

10

20

30

40

50

28. 混合ガスの組成についての情報が、混合物の個々の成分ガスの、混合物中の個々の濃度である上記25または26に記載の装置。

29. 混合ガスの組成についての情報が、混合ガス中の成分ガスのサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度に関係付けられている上記25または26に記載の装置。

30. 第1および第2の信号を提供する手段を含んでなり、第1の信号が、混合ガス中の成分ガスの第1のサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度に関係付けられており、第2の信号が、混合ガス中の成分ガスの第2のサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度に関係付けられている上記25または26に記載の装置。

31. 混合ガスの組成についての情報が、混合ガス中の成分ガスのサブグループの、放出された混合ガス内の総合濃度である上記25または26に記載の装置。

10

32. 混合ガス内の個々の成分ガスが、酸素、一酸化炭素、水素、二酸化硫黄、アンモニア、 CO_2 、 H_2S 、メタノール、水、炭化水素および窒素酸化物よりなる群から選択される上記25または26に記載の装置。

33. 混合ガス内の個々の成分ガスが酸素でない上記25または26に記載の装置。

34. 成分ガスのサブグループのメンバーが炭化水素または窒素酸化物である上記25または26に記載の装置。

35. (a) プロセスが化学反応であり、調節される動作特性が反応における反応物の相対的な量であり、または、

(b) その生成物がデバイスに送出される化学反応において、調節される動作特性が反応における反応物の相対的な量である
上記25または26に記載の装置。

20

36. (a) 制御されるプロセスが、または、

(b) その生成物がデバイスに送出される化学反応が、
内燃機関中の燃焼の化学反応である上記25または26に記載の装置。

37. 化学／電気活性材料のアレイが、 NO_x の貯蔵または低減のための触媒コンバータまたはデバイスの上流側または下流側に配置される上記36に記載の装置。

38. 意思決定ルーチンが、内燃機関に供給される空燃比を制御する、または、内燃機関のための排気ガス再循環バルブを制御する上記36に記載の装置。

39. プロセスまたは反応が生化学反応である上記25または26に記載の装置。

40. 上記25または26に記載の装置を含んでなる、輸送用の車両、あるいは、建設、メンテナンスまたは工業運転のための機器。

30

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】化学／電気活性物質のアレイを表す図である。

【図2】誘電体オーバーレイでかぶせられ、化学／電気活性物質のアレイの中に16個のブランクウェルが形成された、互いに嵌合された電極のパターンの概略図である。

【図3】化学／電気活性物質のアレイの中の電極パターン、誘電体パターンおよびセンサ材料パターンを表す図である。

【図4】速度と負荷を、窒素酸化物(NO_x)の存在に関する測定に関係付けるマップの説明図である。

40

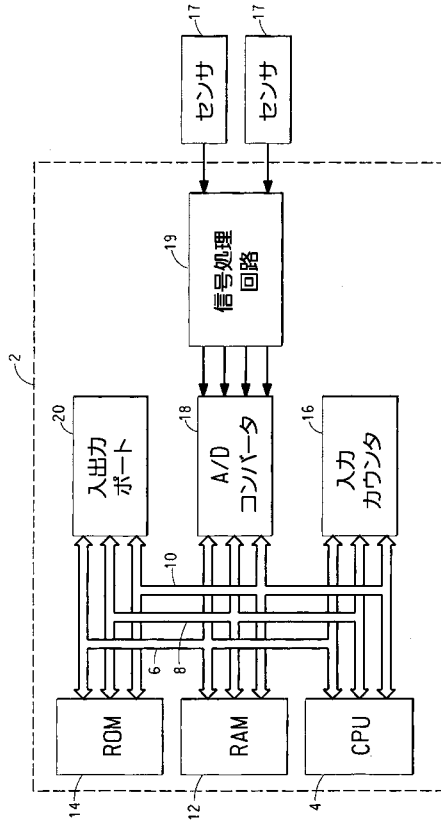
【図5】エンジン制御装置の中央処理装置への、および、からの信号のフロー図である。

【図6】内燃機関のシリンダおよび関連する構成部材の断面図である。

【図7】ガスセンサのアレイの内燃機関の中の配置を示す、内燃機関の概略レイアウトである。

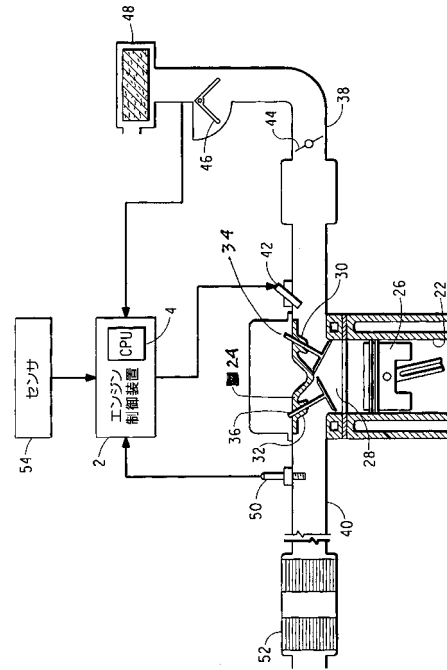
【図8】ガスセンサのアレイの内燃機関の中の配置を示す、内燃機関の概略レイアウトである。

【図 5】



5 ☒

【図 6】



6
X

【图 7】

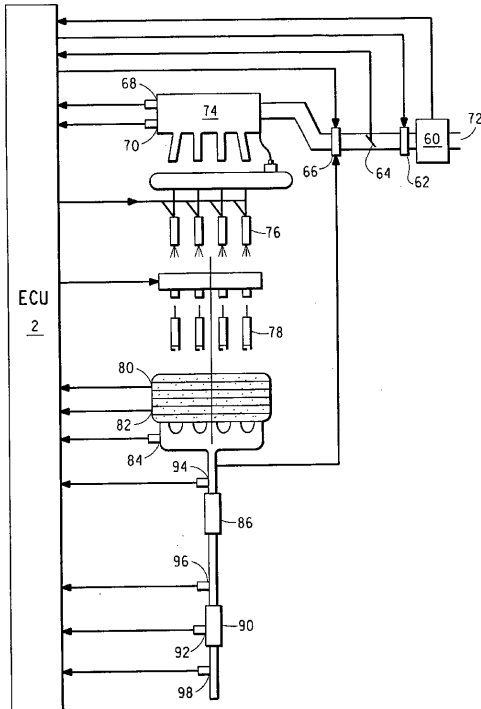


FIG. 7

【图 8】

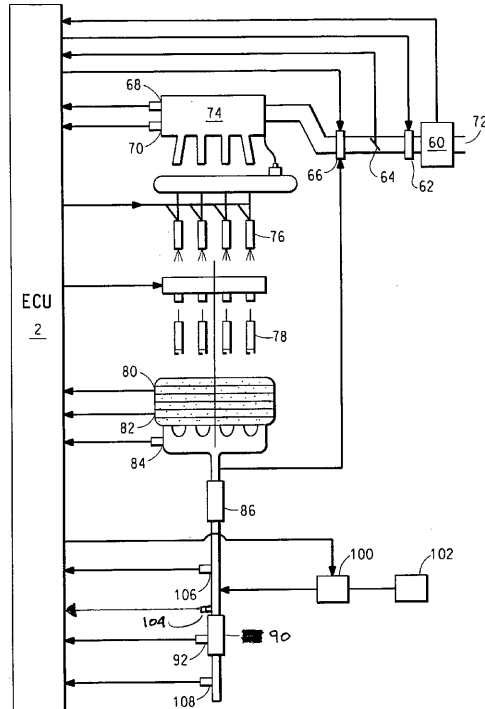


FIG. 8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
F 0 2 M	25/07	(2006.01)	F 0 2 D	45/00 3 7 2 Z
G 0 1 N	27/04	(2006.01)	F 0 2 M	25/07 5 5 0 D
G 0 1 N	27/12	(2006.01)	G 0 1 N	27/04 P
G 0 1 N	27/22	(2006.01)	G 0 1 N	27/12 A
G 0 1 N	27/416	(2006.01)	G 0 1 N	27/12 B
G 0 1 N	27/409	(2006.01)	G 0 1 N	27/22 A
			G 0 1 N	27/46 3 3 1
			G 0 1 N	27/46 3 7 1 G
			G 0 1 N	27/46 3 1 1 H
			G 0 1 N	27/46 3 1 1 G
			G 0 1 N	27/58 B
			G 0 1 N	27/46 3 7 6

- (72)発明者 スタイシエン, ジョン・カール
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19350ランデンバーグ・フリントヒルロード1735
- (72)発明者 モリス, パトリシア・エイ
アメリカ合衆国デラウェア州19710モンチャニン・ピーオーボックス532
- (72)発明者 バーンズ, ジョン・ジェイムズ
アメリカ合衆国デラウェア州19707ホツケシン・ピアソンズリッジ41

審査官 吉澤 伸幸

- (56)参考文献 特開平10-267885 (JP, A)
特開昭57-066347 (JP, A)
国際公開第01/013087 (WO, A1)
特表平08-500447 (JP, A)
特公平06-076980 (JP, B2)
特公平06-023710 (JP, B2)
特開平08-062168 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F23N 5/00
F01N 3/10
F02D 21/08
F02D 41/14
F02D 45/00
F02M 25/07
G01N 27/04