



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1646799 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 03807924. 0

(22) 申请日 2003. 04. 04

(30) 优先权数据

60/370, 445 2002. 04. 05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004. 10. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2003/010417 2003. 04. 04

(87) PCT申请的公布数据

W003/087550 EN 2003. 10. 23

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 J·C·斯泰肯 P·A·莫里斯

J·J·巴恩斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 卢新华 段晓玲

(51) Int. Cl.

F01N 11/00(2006. 01)

F01N 3/20(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 9516109 A1, 1995. 06. 15, 全文.

US 2002/0017467 A1, 2002. 02. 14, 全文.

审查员 张广宇

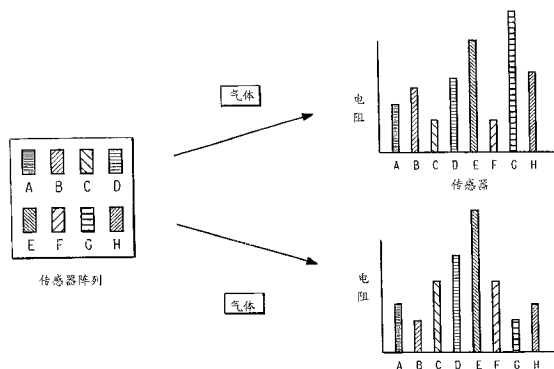
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 8 页

(54) 发明名称

用于控制气体排放过程的方法、装置和相关部件

(57) 摘要

这里公开了一种用于对诸如化学反应排放多组分气体混合物的过程进行控制的方法和装置；并用于对传输化学反应排放多组分气体混合物产物的部件进行控制。



1. 一种用于对排放多组分气体混合物的过程进行控制的方法,包括
 - (a) 提供
 - (i) 信号 A,该信号是与排放的气体混合物的不分离组分内,在其中的第一单组分气体的单一浓度相关联的,和
 - (ii) 信号 B,该信号是和第一亚群气体在其中的集合浓度相关联的;
 - (b) 传输这些信号至一决策程序,用于控制该过程;和
 - (c) 输出来自该决策程序的信号,用于调节该过程的工作特性。
2. 按照权利要求 1 的方法,还包括提供一种信号 C,该信号是与该排放的气体混合物内在其中第二单组分气体的单一浓度相关联的。
3. 按照权利要求 1 的方法,还包括提供一种信号 D,该信号是与该排放的气体混合物内在其中第二组分气体的亚群的集合浓度相关联的。
4. 按照权利要求 1 的方法,其中所述信号 A 是在该排放的气体混合物内单组分气体的浓度。
5. 按照权利要求 1 的方法,其中所述信号 B 是在该排放的气体混合物内组分的亚群气体的浓度。
6. 按照权利要求 1 的方法,其中至少一种信号是与电压、电流、电阻、阻抗、或电容相关联的。
7. 按照权利要求 1 的方法,其中至少一种信号是通过将金属氧化物半导体的阵列置于该气体混合物中而提供的。
8. 按照权利要求 1 的方法,其中至少一种信号是比例于将一种化学 / 电活性材料置于该气体混合物中时的电阻。
9. 按照权利要求 1 的方法,其中该气体混合物内的单组分气体选自氧、一氧化碳、氢、二氧化硫、氨、 CO_2 、 H_2S 、甲醇、水、一种烃和一种氮氧化物。
10. 按照权利要求 1 的方法,其中该气体混合物内的单组分气体不是氧。
11. 按照权利要求 1 方法,其中组分的亚群气体的成员是烃类或氮氧化物。
12. 一种根据权利要求 1 的方法,包括
 - (a) 提供一种使有关该排放的气体混合物组成的信息与该过程的工作特性相关联的映象;
 - (b) 对来自各化学 / 电活性材料阵列的映象提供该有关排放的气体混合物组成信息;和
 - (c) 对一种决策程序提供来自该映象的信息,用于调节该过程工作特性。
13. 按照权利要求 1 的方法,其中该过程是一种化学反应,所调节的工作特性是反应中反应物的相对量。
14. 按照权利要求 1 的方法,其中该过程是在内燃机中的燃烧化学反应。
15. 按照权利要求 14 的方法,其中信号是由化学 / 电活性材料的阵列提供的,和该阵列被放置于催化转化器或用来储存或消除 NO_x 部件的上游或下游。
16. 按照权利要求 1 的方法,其中该过程是一种生物化学反应。
17. 按照权利要求 1 的方法,其中该过程是在内燃机中的燃烧化学反应,和该决策程序控制提供给引擎的空气对燃料比率。

18. 按照权利要求 1 的方法,其中该过程是在内燃机中的燃烧化学反应,和该决策程序控制该引擎的排气循环阀。

19. 一种用于对排放多组分气体混合物的过程进行控制的装置,包括

(a) 提供以下 (i) 和 (ii) 的装置:

(i) 信号 A,该信号是与排放的气体混合物的不分离组分内,在其中的第一单组分气体的单一浓度相关联的,和

(ii) 信号 B,该信号是和第一亚群气体在其中的集合浓度相关联的;

(b) 一种决策程序,用于控制该过程,其中,所述信号被传输到该过程。

20. 根据权利要求 19 的装置,其还包括一种映象,它关联了有关该排放气体混合物的组成的信息与有关该过程的工作特性信息;其中所述信号被传输到所述映象,并且信息从所述映象被输出到所述决策程序。

21. 按照权利要求 19 的装置,其中该气体混合物内的单组分气体选自氧、一氧化碳、氢、二氧化硫、氨、 CO_2 、 H_2S 、甲醇、水、一种烃和一种氮氧化物。

22. 按照权利要求 19 的装置,其中该气体混合物内的单组分气体不是氧。

23. 按照权利要求 19 的装置,其中有关该气体混合物组成的信息是与电压、电流、电阻、阻抗、或电容呈相关形式的信号。

24. 按照权利要求 19 的装置,其中所述信号 A 是该排放混合物内,在其中的单组分气体的单一浓度。

25. 按照权利要求 19 的装置,其中信号 B 是与该排放混合物内组分的亚群气体在其中的集合浓度相关联的。

26. 按照权利要求 19 的装置,其中该气体混合物内组分的亚群气体的成员是烃类或氮氧化物。

27. 按照权利要求 19 的装置,还包括一化学/电活性材料的阵列。

28. 按照权利要求 27 的装置,其中至少一种化学/电活性材料是一种半导电的金属氧化物。

29. 按照权利要求 19 的装置,其中该过程是一种生物化学反应。

30. 按照权利要求 19 的装置,其中该过程是在内燃机中燃烧的化学反应。

31. 按照权利要求 30 的装置、其中信息是由化学/电活性材料的阵列提供的,和该阵列被放置于催化转化器或用于储存或消除 NO_x 部件的上游或下游。

32. 按照权利要求 19 的装置,其中所述过程是在一种内燃机中的燃烧化学反应,和该决策程序控制提供给引擎的空气对燃料比率。

33. 按照权利要求 19 的装置,其中所述过程是在一种内燃机中的燃烧化学反应,和该决策程序控制引擎的排气循环阀。

34. 一种用于运输的机动车,包括按照权利要求 19 的装置。

35. 用于建筑、维修或工业操作的装置,包括按照权利要求 19 的装置。

用于控制气体排放过程的方法、装置和相关部件

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及对排放多组分气体混合物的过程或对传输化学反应排放的多组分气体混合物产物的部件进行控制的方法和装置。尤其,为了这种控制,涉及利用由化学反应排放的有关气体组成的信息。

[0003] 技术背景

[0004] 排放多组分气体混合物的过程有许多实例。一种这样的过程,即内燃机中的燃烧,就是具有重大实际意义的一种化学反应,因而对其已进行了详细地研究。在引擎的汽缸内发生的燃烧是一种其中烃类燃料被氧化的化学反应过程。通过这个反应以引擎排气物的形式排放出多组分气体混合物。但是,这个反应的产物不仅包括排气物本身,而且还包括移动汽缸中的活塞而做的功。因此,引擎的各种构件,包括排气污染控制部件,均起到传输化学反应产物的部件的作用。尽管烃类燃料的燃烧是一种相对简单类型的化学反应,但其中通过反应产生的气体,膨胀驱动活塞,对引擎和所有与之相关构件产生作用力的方式,却更为复杂,而且要求控制。对于现代汽车引擎,控制是通过引擎控制单元(“ECU”)中的数字处理电脑,依靠来自各种传感器和启动器的传输而实现的。

[0005] ECU 的根本目的在于促使燃料效率,驱动能力和减少有害排放物的性能最佳化。有关引擎各种工作特性的状态或条件信号都提供给 ECU。作为对 ECU 传输信号的典型引擎工作特性是节流位置、吸入歧管压力、进口空气流量、曲柄位置、引擎转矩和空气对燃料比(被称为“ λ ”)值。基于这些传输可调节控制的引擎工作特性包括燃料注入计时、提前点火、空气对燃料比、排气循环(“EGR”)和空转气控马达。尽管引擎基本上是用空气氧化燃料为水、二氧化碳及其它化学物种的一种化工装置,但目前能提供有关燃烧过程化学状态任何信息的唯一传感器就是 λ 传感器,它限于根据对排气物流的测定,推断引擎的空气对燃料比值。

[0006] 为使引擎性能最佳化,对于建立在 ECU 传输信号与由此控制其工作特性之间的关系,已进行了大量研究。这种研究是基于燃烧过程、引擎动力学及其它动力传动系构件的理论模型。参见,例如,Archie、Pianese 和 Rizzo 著的“火花塞点火引擎性能和排放预报模型——一种顺序结构化法”,SAE 论文 980779,1998。Heywood, J. B. “内燃机基本原理”,McGraw Hill(1988)。Pulkrabek, W. W., 著“内燃机工程基本原理”,Prentice Hall(1997)。这些模型都试图预测引擎工作特性和排气流化学组分,但它们倾向于十分复杂,而且仅能得出近似结果。因此,采纳了一种经验控制系统,利用引擎的映象(mapping)。

[0007] 定标引擎运转,有或无连接的传动变速器,构成一种映象(map),它记录了经验观察到的在一种或多种工作特性如收集信息并传输给 ECU 与一种或多种基于传输信息调节工作特性间的关系。例如,图 4 说明一种映象,关联了速度对荷载对有关引擎排气中氮氧化物(NO_x)存在的测定。可以看出,沿该图所限定的表面移动,怎样才能移动引擎从一种操作状态到另一种状态。这样做,只要需要就可以保持至少一个参数值恒定。

[0008] 在当前引擎设计工艺中,包括引擎排气的映象一般用于估计在宽范围条件下污染物的排放。做出了在原始定标过程中获得的映象是稳定的或遭遇可预测的变化的假设,这

时利用自适应算法 (adaptive algorithms) 来估计模型变化。利用传输信号、受控工作特性和映象的排气物含量间的关系,已使引擎操作在对机械性能和排气含量间的预测关系是精确的假设上,因此,对所需性质排放物的控制是由于对同样的支配引擎机械性能的工作特性进行控制的结果。

[0009] 但是,已经发现,利用引擎映象的控制系统构成了仅与传输信号和映象有效性一样好的控制。随着引擎磨损,传感器失去校准,燃料组成变化和所作的基本燃烧过程和排气流含量保持稳定的假设变得无效。精密分析装置,能对引擎排气物提供完全分析,又能使引擎运行过程中实时保持信息精确,但对于这种目标,使用起来是不切实际的,除非在实验室初期映象校准过程中。

[0010] 对于引入 λ 即空气-燃料比作为传输的映象,这些缺陷是特别严重的。有两种普通类型的 λ 传感器:步进变化 λ 传感器和宽程 λ 传感器。步进变化 λ 传感器是基于一种氧化锆浓差电池,操作在 $\lambda = 0.95$ 和 $\lambda = 1.05$ 之间。这种传感器用于引擎中空气/燃料比控制,操作约在化学计量 ($\lambda = 1$) 下。最好是操作在 $\lambda = 1$ 下,因为催化转化器最好用理论混合物进行操作。宽量程 λ 的传感器,操作 λ 范围非常宽,它能闭环控制贫燃烧引擎。贫运行 (Running lean) (富氧的) 对于保证所有燃料燃烧是重要的。

[0011] 诸如上述的 λ 传感器产生单一信号,指示排气是否富或贫 (而在宽量程传感器情况下,指示富或贫达到什么程度)。这种单信号源于排气流中所有气体的复合物,反映其中对气体进行氧化与进行还原的比率。这类 λ 传感器不能提供关于排气流的气体组成详细信息,而且源于这种传感器的 λ 值并不指示唯一气体的组成。不同气体的组合能构成相同的 λ 值。这类 λ 传感器有时也称为氧传感器,因为氧扩散易于穿越氧化锆电池,但这种传感器不提供任何有关排气流内作为单组分氧的单一浓度的信息。即使当对氧扩散系数高的金属氧化物膜用于作为 λ 传感器时,所得 λ 值也提供不了有关氧作为单组分在排气流内单一浓度的有用信息,因为金属氧化物膜的交叉敏感性要求对有关排气流中可能存在的其它组分的含量或有关发生燃烧的条件做出假设。

[0012] λ 传感器也可用于监视与控制贫燃烧引擎中的氧化氮 (NO_x) 吸收剂。如 US 6, 216, 448 中所述,两段式催化转化器包含上游常规氧储存段和下游 NO_x 存储段,其下游排气中氧气不足,仅发生在当氧储存测位以及 NO_x 存储催化转化器中的氧化氮储存测位是排空的时候。这些测位是由于传输富混合气穿过它们而被排空的。上游和下游传感器对富排气混合物响应的时差被用作为一种对 NO_x 储存容量的测定。但是,这并不是对排气流中 NO_x 含量的测定。

[0013] 因此,可能最好的是,要提供一些方法和装置,用于排放多组分气体混合物的过程 (如化学反应) 或对传输化学反应排放的多组分混合物产物的部件 (诸如内燃机) 进行控制。这些方法和装置接受如有关在排放气流中一种或多种单组分气体或组分的亚群 (subgroups) 气体在其中的单一浓度信息传输信息,并任选在映象中利用这些信息。

[0014] 发明综述

[0015] 本发明的一个实施方案是对排放多组分气体混合物的过程进行控制的一种方法,通过 (a) 提供一种或多种信号,各信号是与排放的气体混合物内相同单组分气体在其中的单一浓度,及/或其中组分的亚群气体的集合浓度相关联的;(b) 对用于控制该过程的决策程序传输信号;和 (c) 从该决策程序输出信号,用于调节该过程的工作特性。

[0016] 本发明另一实施方案是用于对排放多组分气体混合物的过程进行控制的一种方法,通过 (a) 提供一种用于控制该过程的决策程序或映象;(b) 对该决策程序或来自一阵列化学/电话性材料的映象,提供有关该排放的气体混合物组成的信息;和 (c) 提供用于调节该过程工作特性的输出。

[0017] 本发明的另一实施方案是用于对排放多组分混合物气体的过程进行控制的一种方法,通过 (a) 提供一种用于控制该过程的决策程序,对其传输来自映象的信息,此映象关联了 (i) 该过程工作特性的信息与 (ii) 有关排放的气体混合物组成的信息;和 (b) 在做决策时对该映象提供有关所排放的气体混合物组成的信息。

[0018] 本发明的又另一实施方案是对排放多组分气体混合物的过程进行控制的一种装置,包括 (a) 一种用于控制该过程的决策程序,对其传输来自映象的信息,和 (b) 一种映象,此映象关联了 (i) 在做决策时之前还不确定的有关排放的气体混合物组成的信息与 (ii) 有关该过程工作特性信息。

[0019] 本发明又另一实施方案是在排放多组分气体混合物的化学反应中对传输化学反应产物的部件进行操作控制的一种方法,包括 (a) 提供一种或多种信号,各种信号都是与该排放的气体混合物内相同单组分气体在其中单一浓度及/或组分的亚群气体在其中的集合浓度相关联的;(b) 对决策程序传输信号,用于控制所述部件的操作;和 (c) 输出来自决策程序的信号,用于调节部件工作特性。

[0020] 对于排放多组分气体混合物的化学反应,本发明另一实施方案是对传输化学反应产物的部件的操作进行控制的一种方法,包括 (a) 提供一种决策程序或映象,用于控制该部件;(b) 对决策程序或映象,提供来自一阵列化学/电话性材料阵列的有关该排放气体混合物组成的信息;和 (c) 提供一种用于调节该部件的工作特性的输出。

[0021] 对于在排放多组分的气体混合物的化学反应,本发明另一实施方案是对传输化学反应产物的部件进行操作控制的一种方法,通过 (a) 提供一种决策程序,用于控制该部件,对其传输来自映象的信息,此映象关联了 (i) 该过程工作特性的信息与 (ii) 有关排放的气体混合物组成的信息;和 (b) 在做出决策时,对该映象提供有关排放的气体混合物组成的信息。

[0022] 对于排放多组分气体混合物的化学反应,本发明另一实施方案是对传输化学反应产物的部件进行操作控制的一种装置,包括 (a) 一种决策程序,用于控制该部件,对其传输来自一阵列映象的信息,和 (b) 一种映象,该映象关联了 (i) 在做决策之前还不确定的有关该排放气体混合物组成的信息与 (ii) 有关该部件工作特性信息。本发明的另一实施方案是对其传输化学反应产物的部件本身,包含如上所述的一种控制装置。

[0023] 本发明方法和装置能有利利用涉及气体混合物中某一组分气体或组分的亚群气体的浓度信息,因为这种信息,如果需要,可以是与 (i) 一个或任何数目的不同组群的气体相关联的及/或 (ii) 可以用于计算该混合物内一种或多种单组分及/或组分的亚群气体的实际浓度。这样大量数量和质量的信又应用于映象及/或决策程序中,以调节过程或部件的工作特性。

[0024] 附图简述

[0025] 图 1 描述一阵列化学/电话性材料。

[0026] 图 2 是在一阵列化学/电话性材料中,用介电覆盖层覆盖交错电极的图案,形成

十六个空白槽的一种示意图。

[0027] 图 3 描述在一阵列化学 / 电活性材料中电极图案中, 电介质图案和传感器材的图案。

[0028] 图 4 是一种对关联速度 - 负荷 - 有关氮氧化物 (NO_x) 含量测定的映象说明。

[0029] 图 5 是引擎控制单元中央处理器的入出信号流图。

[0030] 图 6 是对内燃机汽缸和相关构件的剖视图。

[0031] 图 7 是说明内燃机中一阵列气敏元件布局示意图。

[0032] 图 8 是说明内燃机中一阵列气敏元件布局示意图。

[0033] 发明详述

[0034] 其中可采用本发明方法和装置控制诸如化学反应过程的一种方式实施例是关于控制内燃机、构件或与其相关装置的。

[0035] 操作内燃机一般通过 ECU 控制。图 5 以方框图形式说明 ECU 2 的内部构造。中央处理单元 (“CPU”) 4, 诸如微处理器, 按以下方式将数据总线 6、地址总线 8 和控制总线 10 连接至 (i) 随机存取存储器 (“RAM”) 12, 用于暂时存储 CPU 4 内的计算结果; (ii) 只读存储器 (“ROM”) 14, 用于存储 CPU4 内的待执行控制程序; (iii) 传输计数器 16; (iv) 数字模拟 (A/D) 转换器 18; 和 (v) 传输 / 输出端口 20, 用于通过以上总线给出和接受在 CPU 4 和 RAM 12 之间的传输数据与输出数据。CPU 4 执行在 ROM 14、RAM 12 和 I/O 单元 20 之间数据传输和数据算术运算。ROM 14 始终存储其中适用于算术运算的固定数据和控制程序, RAM 12 起暂时存储算术运算所得数值的作用。信号从传感器 17 被传输至信号处理电路 19, 并由此进入 A/D 转换器 18。

[0036] 为控制引擎操作, CPU 执行许多有关引擎各种工作特性的决策程序。CPU 搜集来自传感器的有关各种工作特性状态或条件的信息, 将信息传输至决策程序。该决策程序对这些信息施行一种或多种算法及 / 或数学运算, 以获得等同于某具体工作特性所应具备的理想状态或条件的数值形式的决策。根据该决策程序的结果, 由 CPU 给出指令, 或由 CPU 给予控制, 引发一种或多种工作特性状态条件的变化, 并由此也引起引擎操作的变化。

[0037] 可对 CPU 传输信息的有关工作特性可包括例如, 一个或多个的: 电池电压、大气压、进气管负压力、进气温度、引擎冷却水温度、引擎速度、引擎转矩、阀门开启高度、节流阀开口、点火提前、点燃或起动机电门开关位置、点火提前角、排气再循环 (“EGR”) 阀门开度、对引擎供送的空气对燃料比、和排气容量。将有关这些特性的信息, 通过能测定代表各特性的机械及 / 或物理性能的传感器和检测器, 提供给 CPU。

[0038] 可把由 CPU 所访问的决策程序做出的决策, 通过例如调节燃料量, 从而调节对汽缸提供的空气 / 燃料比, 用于控制燃烧化学反应。图 6 说明一种对引擎控制空气 - 燃料比率的基础系统。所示的是一台引擎, 包括汽缸 22, 连接在汽缸 22 顶端的气缸盖 24。汽缸 22 中有一个活塞 26, 轴向往复移动, 和由汽缸 22 和气缸盖 24 限定了一个容量可变的燃烧室 28。气缸盖 24 上配置有进气口 30 和排气口 32, 二者分别与进气阀 34 和排气阀 36 相通。进气口 30 连接入口通路 38, 排气口 32 连接排气通路 40。

[0039] 入口通路 38 上设有一个喷油阀 42, 它位于进气口 30 的附近。入口通路 38 还有一个节流阀 44 和一个空气流量检测器 46, 此通路被安置在节流阀 44 的上游。入口通路 38 上游端, 有一个空气滤清器 48。排气通路 40 上, 有一个空气 / 燃料比 (λ) 检测器 50。此

外,此排气通路 40 上设有一个本领域已知类型的催化部件 52。此引擎还配备有一个传感器 54,诸如引擎速度检测器。

[0040] 喷油阀 42 连接燃料供应源(未示出),在控制压力下供给燃料。此阀 42 可以是占空因素(duty factor)螺管(solenoid)型的,其中燃料喷射通过阀 42 的数量是通过对阀 42 施加的电脉冲占空因素确定的。CPU 4 启动阀 42 控制供给引擎的燃料量,它是具体实施燃烧化学反应的一个参数。

[0041] CPU 4 连接传感器和检测器的输出口,优选地是连接提供有关排出气体组成含量信息的输出口,将决策程序用于那些输出,并又产生输出脉冲,传输至喷油阀 42。CPU 4 功能在于,根据各种传感器和检测器检测的引擎运行条件,计算供给引擎的燃料量,使之达到所需的空气/燃料比。例如,在引擎正常运行条件下,优选的是要保持化学计量的空气/燃料比,而且 CPU 4 在此情况下会产生一种基本燃料量的信号,与构成化学计量比的空气燃料混合气所需燃料量相当。此燃烧反应也可通过调节对汽缸的氧(或氧源如空气)的注入量,或调节与排出气体组成含量信息相关的点火提前。

[0042] 采用本发明方法和装置,控制传输化学反应产物的部件,也是同等重要的。在引擎处于燃烧反应情况下,排气流本身就是反应产物,并将其传输到各个部件诸如排气再循环系统,或减轻污染部件如催化转化器,及/或用于存储或消除(减少) NO_x 的部件。可将来自传感器和检测器的有关排气流的组成含量信息传输给 ECU, ECU 可利用那些在决策程序中的信息输出控制信号,控制对例如排气再循环阀的设定,注入还原剂至 SCR 催化转化器中的容量,或再生被硫污染时的 NO_x 催化剂。一般排出气体包括氧、一氧化碳、氢、二氧化硫、氨、 CO_2 、 H_2S 、甲醇、水、烃类(诸如 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$,它同样可以是饱和或不饱和的,或是任选被杂原子取代的;和其环族和芳香族的同系物)、氧化氮(诸如 NO 、 NO_2 、 N_2O 或 N_2O_4)或氧化后的碳(CO 、 CO_2 或 C_5O_3)。在某些实施方案中,受关注的气体可包括一种或多种 NO_x 、烃类和氨。但是,在某些其它实施方案中,可能不希望这种方法和装置提供任何信号、测定、信息、或对氧的分析。

[0043] 在引擎中燃烧化学反应的另一产物是通过反应产生的作用力对移动活塞做功。引擎部件,通过对其传输由燃烧化学反应所产生的作用力而被发动,也可以由 ECU 通过指令加以控制,调整诸如转矩或引擎速度的工作特性。

[0044] 在执行决策程序中,诸如在如上所述的燃料供给的控制中,CPU 可利用且优选实行一种映象。映象存在于 ROM 14 中,而且是一种有关化学反应各种参数的共同电子信息,或传输产物或传输反应的部件诸如引擎的有关各种工作特性的共同电子信息。在一组实施方案中,可在映象内对具体参数或特性设定定量的数值范围。这可能例如是在 $350\text{--}750^\circ\text{C}$ 之间被分成 25°C 增量的温度范围。对于在该设定范围内的各参数或工作特性的单值,此映象可能因此关联一个或多个其它参数或工作特性的容许值,或一个用于决策程序的因子。可以以相关数据库的形式建立一种映象,并可通过计算机程序中的查找指令予以存取。

[0045] 在控制引擎操作的决策程序的执行中,可对 CPU 传输一个诸如电信号规模的数值,它代表工作特性 A 的状态或条件。在如何才能通过决策程序利用这种信号的一个实施例中,CPU 确定代表各工作特性 B 和 C 的状态或条件的数值,根据 B 和 C 值读取映象,以确定对工作特性 A 的目标值 D。此目标值可能是记录在该映象中的一个预选定值,或可能是 CPU 通过对记录在该映象中的一种数学运算计算出的一个数值,其计算规定只有在 B 和 C 值被

确定之时得出 D。例如,可以由 A 与 B 之差的绝对值确定 D 值,和将该绝对值在加上 C 时才变成目标值 D。

[0046] 将工作特性 A 值与目标值 D 进行比较,如果 A 处于对 D 期望的关系中,CPU 不命令引擎对其操作做出任何调节。在又另外一些实施方案中,如果 A 不处于对 D 期望的关系中,则该决策程序可读取该映象,按照工作特性 E 和 F 值,确定一个对 A 的期望值或或数值范围;或通过读取该映象,对 A 计算一个期望值,以确定用于执行对 E 和 F 数学运算的系数。E 和 F 值可能是在构成决策时确定的,或可能是存储于该映象中的预定值。在这两种情况下,一旦确定了对 A 的期望值,CPU 就指令引擎,以必要的方式调节必需的工作特性,以获得对 A 期望值。这一点可通过调节工作特性 A 本身或调节其它能影响 A 的状态或条件的工作特性完成。

[0047] 同样,控制化学反应,也可通过决策程序,优选接受来自映象的输入,并基于这种输入产生输出,以调节该反应的一个或多个参数。

[0048] 在本发明中,有关由化学反应排放气体的组成含量信息,诸如引擎排气,被用于作为一种对决策程序的输入,控制该化学反应,或控制反应产物的传输部件的操作。在上述实施例中,有关引擎排气的信息可用于作为对任何一个或多个工作特性 A、B、C、E 或 F 输入的代表性数值,或可用于作为在决策程序启动执行操作中的一个系数。将有关气体组成的信息,以一种或多种与该排放气流内的具体单组分气体、或特定的某些组分的亚群的而非所有在其中的组分气体、或各单组分与组分的亚群二者一起的单一浓度相关联的信号形式,输入本发明决策程序中。这种关联关系可以是一种数学关系式,诸如单调的关系式,包括例如对数、倒数或换算值的。这是通过将一阵列化学 / 电活性材料置于该排放气流中,产生一种可以是例如电或光信号的方法来实现的。

[0049] 例如,在对排放多组分气体混合物的过程的控制方法中,或在对排放多组分气体混合物的化学反应过程需要对传输化学反应产物的部件进行操作控制的方法中,有可能提供一种或多种信号,诸如第一和第二信号,各信号是与 (i) 该排放的气体混合物内相同单组分气体诸如第一和第二单组分气体的单一浓度,及 / 或 (ii) 在该排放的气体混合物内组分的亚群各组分气体在其中的集合浓度相关联的。为此,将信号或各信号输入至控制该过程的决策程序中;并将来自该决策程序的信号输出,用于调节该过程或部件的工作特性。信号数目,如果在一个以上,可以是任何所需的数目,诸如 2 或更多个,4 或更多个,6 或更多个,8 或更多个,10 或更多个或 12 或更多个。在一组优选实施方案中,该信号是比例于已将其置于气体混合物中过的化学 / 电活性材料的电阻。尽管这种信号可能经受诸如求倒数、换算或对数函数的运算,但优选地是,利用不经任何涉及系数、因子或其它数值的计算诸如算术中计算的信号。

[0050] 能提供有关在排放气流内特定组分气体或组分的亚群在其中单一浓度的信息,使得有可能定标映象。在构建待控反应或部件投入运行之前的映象时,必须通过在不同条件下足够多的样品系统地运行该反应或部件的方法,确定各种参数或工作特性的代表性数值,以近似实际运行中所预期的所有条件。可采用一化学 / 电活性材料的阵列,分析该排放气流的组成,提供基于在映象中待记录其中的有关单独组分或组分的亚群浓度的信息,这些信息与相同操作条件下测定的其它参数或工作特性数值是相关联的。

[0051] 但是,如果需要,可利用这种能提供与该排放气流中单独组分或组分的亚群浓度

相关联的信息的性能,实时定标或再定标该反应或部件运行中的映象。例如,可能利用待实时提供的气体浓度值,在映象中建立代表该单个气体组分或组分的亚群的浓度值与代表各种参数或工作特性数值之间的一种关系式。这样就可采取涉及数学运算决策程序的形式,其中采用代表单个气体组分或组分的亚群的浓度值作为因子或系数。在执行决策程序,完成数学运算,做出决策之前,代表单个气体组分或组分的亚群的浓度值可能都保持是未定的。只有在做出决策之时,才能确定代表单个气体组分或组分的亚群的浓度值,并提供给决策程序,因此,这种决策不必根据当前做决策时可能还不精确的信息。一种映象,其中一个或多个参数或工作特性是与有关单个气体组分或组分的亚群浓度的信息相关联的,其有关气体浓度的信息是在反应或部件使用中的同时实时提供的,显然它因此具有实际值,因为有可能不断实时地基本再定标该映象。

[0052] 在本发明中,可以通过利用一种或多种化学 / 电活性材料的装置,提供该排放气流的分析,将有关排放气体组成的信息提供给映象。接着通过该装置产生的响应一般被用作对映象的输入而无须处理,任选地与来自其它传感器的输入一起,并通过该映象与先前存储的代表各种不同操作条件的数值进行匹配或比较。但是,在另一个实施方案中,可以对这些数值通过算术进行处理,以进一步细化对反应的控制或细化对已向其传输反应产物的部件进行控制。

[0053] 对于引擎的又一种情况,有几途径,可把装有一种或多种化学 / 电活性材料的装置插至 ECU 操作中,控制燃烧反应或引擎。可将这些化学 / 电活性材料构建成为一阵列传感器,对排气流中单个气体组分或组分的亚群具有敏感性。制造这些传感器,可采用仅对具有共同特性诸如相似氧化势、电负性或能够形成自由基的单个气体或气体组分的亚群才有响应的半导体材料。在表征燃烧时这些特性都是有意义的。在排气流内组分的亚群气体的典型实例是烃类或氮氧化物。因此,可用一化学 / 电活性材料的阵列对由排气流形成的多组分气体混合物的响应来表征引擎中燃烧反应的当前状态。

[0054] 图 7 和图 8 说明排气系统中一阵列的传感器材的几种可能位置。图 7 和 8 中的引擎包括空气质量流量和室外温度传感器 60、空转空气阀 62、节流位置阀 64、排气再循环阀 66、空气温度传感器 68、压力传感器 70、进气口 72、吸入歧管 74、燃料喷射器 76、火花塞 78、曲柄位置传感器 80、凸轮位置传感器 82、冷却剂温度传感器 84、预催化转化器 86、排放物控制部件(诸如催化转化器及 / 或用于存储或消除 NO_x 的部件)90、和温度传感器 92。图 7 说明对于一阵列化学 / 电活性材料三可能的位置 94、96、98,它们可处在排放物控制部件的上游或下游。箭头指示,如果需要,应当可能构成信息流去往 / 来自一种或或多种传感器或启动器去往 / 来自 ECU 的位置。可利用收集来自一阵列化学 / 电活性材料的和由 ECU 处理后的信息来控制例如排气再循环阀 66 或燃料喷射器 76。

[0055] 将处在位置 94 的阵列定位于接近引擎处,直接响应来自单个气缸的排气。在这个位置上的阵列因其接近程度和快速响应可用来控制各单个气缸的操作。将这个位置上的阵列置于对其半导体传感器材非常适宜的很高排气温度下。在图 7 位置 96 上的阵列操作冷却器,并被置于通过预催化剂已改进组成的气体中。但是,在这一点上的气流仍包含有许多化学信息,可由 ECU 用于引擎控制。这也是一个适宜采用前馈控制的位置,利用一阵列传感器,来控制催化转化器的操作,催化未燃燃料完全氧化。位置 98 是一个可用于监测引擎排出物和催化转化器当前状态的位置。根据来自该位置阵列的信息,可再生催化转化器,或通

过反馈过程控制对其加以控制。

[0056] 排放物控制部件 90 可以是一种用于存储或消除 NO_x 的部件, 诸如选择性催化还原 (“SCR”) 转换器。当 SCR 转换器用于消除 NO_x 时, 还原剂诸如氨或尿素与气流中 NO_x 相接触, 催化反应产生氮和水。图 8 说明传感器阵列在利用 SCR 转换器的控制系统中的配置。这种排列中的传感器可用于前馈 (位置 104 或 106) 控制或反馈 (位置 108) 控制。由于传感器阵列应是对氨响应的, 这种控制系统可用于检测穿过该催化剂床的未反应氮氧化物和氨的排放, 并使之排放减到最小, 后者是一种被称为减氨 (ammonia slip) 条件。提供储罐 102 和泵 100 是用于注射还原剂进入燃气流中的。

[0057] 一种内燃机和其相关构件和装置, 用本发明的方法和装置加以控制, 可用于许多不同目的, 包括例如作为任何类型运输或娱乐机动车的电源, 诸如汽车、卡车、公共汽车、火车、飞机、宇宙飞船、船舶、喷射滑雪、全地形车 (allterrain vehicle) 或雪上汽车 (snowmobile); 或用于建筑、维修或工业操作中的设备, 诸如泵、千斤顶、卷扬机、起重机、发电机、或用于拆除、运土、挖掘、钻孔、采矿或 groundskeeping 中的设备。

[0058] 尽管在内燃机的控制方面对本发明做了详细描述, 但本发明并非受限制于此, 而且本发明可容易地以一种基本同样方式用于对传输反应产物而非引擎的部件进行控制。其它这些部件包括蒸汽锅炉, 如用于加热炉或产生动力。对于某些这种部件, 对该部件传输的受关注的反应产物可以是能量, 能量是矿物燃料如煤或天然气燃烧中本征温升过程而释放出来的热量。例如, 可根据有关加热锅炉燃烧器所排放的气体混合物的组成含量信息, 调节锅炉蒸汽阀的设定值。对于其中焚烧废料的废热发电装置, 受关注的反应产物可能是通过燃料及 / 或废料燃烧排放的气体混合物。将这种气体混合物传输至诸如火烟中的洗涤塔部件, 对该洗涤部件可根据来自该洗涤塔上游及 / 或下游的气体混合物组成含量加以控制, 以减轻污染。

[0059] 本发明的方法和装置也可通过调节其工作特性用于控制排放气体的过程。这种过程的一种特定类型是一种排放多组分气体混合物的化学反应。这种反应可以通过调节如工作特性和反应参数加以控制。这种调节可根据有关该气体混合物的组成含量信息构成。如上所述, 燃烧反应可通过调节其参数诸如燃料供给量加以控制。对于其它类的反应, 可调节的参数包括:

[0060] 反应物浓度, 如通过反应物进料速率、含未反应的反应物的循环液流的进料速率, 或传输再循环液流通过或绕开在返回反应器之前的提纯步骤来确定;

[0061] 热条件, 如通过穿过热交换器的热传递, 或通过改变体积或压力的方法来调节;

[0062] 压力调节, 通过对排气口的设定值调节;

[0063] 催化条件, 如通过移动床的移动速率, 或催化剂再生频率的方法调节;

[0064] 停留时间分布, 如通过在间隙容器中的持续时间, 或传输穿过或绕开管式反应器的任选段的方法调节; 或

[0065] 反应器中的流型, 如通过搅拌速率、泵循环回流速率、鼓泡或液体喷雾的搅动速率、或传输穿过或绕开在线混合器的方法调节。

[0066] 可根据有关由其排放的气体混合物组成含量的信息加以控制的其它说明性化学反应包括合成气的生产, 采用部分氧化天然气的方法, 这种反应是通往各种烃类的一种重要途径。这个过程的主要好处是它能使“捻合气体 (stranded gas)”即边远地区的天然气

转化成容易传输的液体。在部分氧化中,天然气与氧经催化剂反应,形成 CO 和 H_2 。根据对 CO 和 H_2 的测定,反馈控制应当非常适合调节空气和天然气混合物的进料。这样做,有可能通过改变混合物或总流量来补偿催化剂活性的变化。

[0067] HCN 的生产是耐纶所用己二酸生产中的一个重要步骤。HCN 是按安德卢索夫(Andrussow)法使天然气、空气(或氧)与氨通过催化剂进行反应而生产的。其产物是 HCN、水蒸汽和未反应的物质。根据对产物混合的组成分析,反馈控制可调节对反应物的混合、反应物预热温度和总流量。这种过程对催化剂活性变化非常敏感,可通过产物组成的分析,实现对这种变化的判断和对其进行补偿调节。

[0068] 钢的热处理主要是在渗碳环境中诸如 H_2 /CO 混合物中完成的。热处理进行在很高温度的加热炉中。关键在于,在这种反应环境中必须保持恒定的气体组成,以确保碳活性和氧活性恒定。这样就保证了受处理钢品质的一致性。可用气敏元件,调节气体含量,构成对加热炉环境的快速反馈控制。

[0069] 克劳斯法用于从天然气中 H_2S 生产固体硫。用乙醇胺,使之与天然气在较低温度下形成一种络合物的方法,脱除天然气中的 H_2S 。在分离天然气后,加热乙醇胺驱赶 H_2S 。接着部分氧化 H_2S 流,使之成为 SO_2 。然后再使 H_2S 和 SO_2 反应,形成水和液态硫。这个过程的关键分析相是测定 H_2S 和 SO_2 混合物,以保证它处于化学计量比下。一阵列化学/电话性材料可量测两种气体的浓度,按照要求调节所制备的二气体之一的数量,以达到或保持所需要的比率。

[0070] 对燃料电池中氢或甲醇与氧或氧源之间的反应,可通过对电池排放的气体物流,诸如 CO_2 、CO、氢、 H_2S 、 SO_2 和氨的分析,加以控制。这种反应可以通过调节反应物的进料速率加以控制。

[0071] 除化学反应外,本发明方法和装置也可用于控制排放多组分气体混合物的生物化学反应。生物化学反应是一种其中某些或所有反应物或产物是单细胞或多细胞的生物体。同化学反应一样,对生物化学反应也可通过调节作为工作特性的反应参数加以控制。可根据反应排放的气体混合物的组成含量,进行调节。

[0072] 例如,在发酵中,最佳条件仅在窄操作范围的范围内实现。与过程的类型有关,营养液水平必须与氧化剂一起最佳化。用位于发酵罐顶部空间的一种装置,分析排放气体,对控制目标是有用的,因为对这样的装置可在加料之前与反应器的所有其它部件一起消毒。顶部空间分析物的典型组合可能是氧、二氧化碳和二甲苯。可以调节的生物化学反应参数包括温度、搅拌速率、喷雾器或鼓泡的搅拌度、pH 值、停留时间、供氧速率、消泡剂供给速率、或加料时对反应物通过加热或过滤的任选消毒。

[0073] 对非化学或生化反应的气体排放过程,也可通过调节其操作参数加以控制。例如,简单而精确的气体混合过程是许多工业要求的。对于电子半导体制造工业所用的各种蚀刻和沉积气体是需要这样的气体混合的,对于消毒气体中溴甲烷或二氧化乙烯的混合也是需要的。对这些气体混合物组成含量的分析,使能通过调节混合过程中存在的气体相对量来控制混合过程。

[0074] 对于合成反应的固体产物的回收,通常利用干燥或脱挥发份的过程。对这种回收过程的控制,可根据有关废气组成的含量信息来完成。这种控制可通过调节干燥过程的工作特性实现,诸如调节对干燥器的进料速率、干燥器中的停留时间、或干燥器的温度。诸如

可以调节以下特性：

[0075] 连续盘式干燥器的速度或负荷规模，如在隧道式干燥器：

[0076] 干燥介质穿过丝网底部及 / 或穿过循环干燥器的压力：

[0077] 干燥介质流向，并流、反流或交错流，例如在干燥塔中的；

[0078] 干燥转鼓旋转速度、连续板式干燥器上刮板 (plows) 速度，或锥形混合机干燥器中螺杆速度。蒸馏也可用于产物回收以及其它目的，塔顶蒸汽组成含量分析，也可用于控制蒸馏操作。根据由气体分析获得的信息，可能调节的蒸馏工作特性包括回流比、对塔任选传输点的循环进料、和蒸气压。

[0079] 在本发明中，对于多组分气体混合物排放过程的控制方法，或对于排放多组分气体混合物的化学反应其中涉及对传输化学反应产物的部件进行操作控制的方法，可构成一种用于控制该过程或部件的决策程序，使之接受如有关排放的气体混合物组成的输入信息。提供来自化学 / 电活性材料阵列的有关该排放气体混合物组成的输入信息；并在提供作为输入的这种信息之后可能由决策程序产生一种输出，用于调节该过程或部件的工作特性。如果需要，另外，还可提供一种映象，该映象将有关排放的气体混合物组成的信息与该过程或部件工作特性关联一起，并通过化学 / 电活性材料阵列，把有关该排放气体混合物组成的信息提供给该映象。然后，就可能由该映象把信息提供给决策程序，用于调节该过程或部件工作特性。

[0080] 在本发明中，由此将一阵列化学 / 电活性材料用于上述目的，在可变温度条件下引导传感多组分气体系统中的一种或多种分析物。所谓“引传感”指的是将气敏元件的阵列，置于构成该多组分气体系统的气体混合物中，诸如流动气体流中。可将该阵列定位在气体混合物内，更具体地说，如果需要，可定位在气体混合物源内。另外，这种阵列可处于一个从另一位置的气体混合物源引导该气体混合物进入的室中。当气体引导进入其中放置该阵列的室中时，可通过配管、导管、或任何其它适宜气体传输装置将气体混合物引入和移出该室。

[0081] 将气敏元件置于该多组分气体混合物中时可获得一种响应，这种响应将是该气体混合物中一个或多个分析物气体本身浓度的函数。这些传感器材将同时（或基本同时）被置于各分析物气体中，而不必将分析物气体物理地分离成能进行分析的混合物及 / 或其一个或多个分析物的组分。本发明可用于例如获得对燃烧气体诸如氧、一氧化碳、氮氧化物、烃类如丁烷、 CO_2 、 H_2S 、二氧化硫、卤素、氢、水蒸汽、有机磷气体以及氨的浓度响应，并由此检测及 / 或调节其在气体混合物如汽车排放物中在可变温度下的浓度。

[0082] 本发明利用传感器材阵列，分析气体混合物及 / 或其组分，以获得例如对该系统中一种或多种单分析物气体组分存在的响应，检测其存在及 / 或计算其浓度。所谓“阵列”指的是至少两空间分隔的不同元件，如图 1 所示。该阵列可包括例如，3、4、5、6、8、10 或 12 个中气敏元件，或按需要，可包括其它更多或更少数目的气敏元件。优选的是，对待分析混合物中的各单个气体或组分的亚群气体各提供至少一种传感器材。但最好的是，提供一种以上对该混合物中各单个气体组分及 / 或具体组分的亚群气体有响应的传感器材。例如，一组至少 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 个传感器，能用于检测该混合物中一个或多个单组分气体及 / 或一个或多个组分的亚群气体的存在，及 / 或计算其浓度。各传感器组，均可共有或可不必共有一些成员，用于获得对该混合物中单个气体组分或组分的亚群气体分析物

的响应。亚群气体,作为组分的亚群的分析物,也可包含或可不包含其本身也是分析物的单个气体成员。

[0083] 本发明对检测那些预期在气流中存在的气体也是有用的。例如,在燃烧过程中,预期存在的气体包括氧、氧化氮(诸如 NO 、 NO_2 、 N_2O 或 N_2O_4)、一氧化碳、烃类(诸如 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 同样可以是饱和或不饱和的,或是任选被杂原子取代的;和其环族和芳族烃的同系物)、氨或 H_2S 、二氧化硫、 CO_2 或甲醇。其它受关注的气体可包括:醇蒸汽、溶剂蒸汽、氢、水蒸汽、以及衍生于饱和及不饱和的烃、醚、酮、醛、羰基化物、生物分子以及微生物的那些蒸汽。受关注的被分析物多组分气体混合物的组分可以是单一的气体,诸如一氧化碳;可以是某些而不是所有包括在混合物气体中的组分的亚群如氮氧化物(NO_x)或烃类;或可以是一种或多种单一气体以及一种或多种组分的亚群的组合。当组分的亚群气体是一种分析物时,化学/电活性材料将会对与组分的亚群成员一起的多组分气体混合物内的集合浓度有响应。

[0084] 对于化学/电活性材料将被置于其中的混合物,其内所含分析物气体可以是单一气体、与之一起的组分的亚群气体、或与惰性气体如氮相混合的一种或多种气体或组分的亚群。受关注的具体气体是给予体和受体气体。这些都或是对半导体材料给予电子的,如一氧化碳、 H_2S 和烃类,或是接受来自半导体材料的电子的,诸如 O_2 、氮氧化物(一般描述为 NO_x) 和卤素。当其被置于给予体气体中时, n- 型半导体材料电阻降低,增大了电流,因此,它会由于 I^2R 加热而显示温度升高。当被置于受体气体中时, n- 型半导体材料电阻升高,而减低了电流,因此,它会由于 I^2R 加热显示温度降低。对于 p- 型半导体材料,各类情况均反向发生。

[0085] 利用这些传感器材,获得有关气体混合物的组成含量信息,诸如气体浓度的测定,可基于在将各材料置于含一种或多种分析物气体混合物中时至少一种材料的电性能变化,但优选的是基于各材料及全部材料的电性能变化如 AC 阻抗的变化。气体混合物的分析,也可以按照传感器材的其它电特性如电容、电压、电流或 AC 或 DC 电阻的变化程度完成。例如,可以通过测定恒电压下的温度变化,确定 DC 电阻的变化。传感器材的这些直观特性之一的变化是该气体混合物内分析物气体的分压的函数,此函数本身又决定了被吸附在传感器材表面上的分析物气体分子的浓度,从而实现了该材料的电响应特性。通过利用化学/电活性材料阵列,可将该材料被置于含一种或多种分析物气体中所呈现的各响应图案,用来同时和直接地检测多组分气体系统中至少一种气体的存在,及/或测定其浓度。也可将本发明用于决定气体系统的组成。对这个概念图解说明于图 1 中,并举例说明于下。

[0086] 为了说明,现考虑以下将传感器材置于含分析物气体混合物中的理论实例。凡有响应时,其结果写为正(+),无响应时,其结果写为负(-)。器材 1 对气体 1 和气体 2 有响应,但对气体 3 显示无响应。器材 2 对气体 1 和气体 3 有响应,但对气体 2 无响应,器材 3 对气体 2 和气体 3 有响应、但对气体 1 无响应。

	器材 1	器材 2	器材 3
气体 1	+	+	-
气体 2	+	-	+

气体 3	-	+	+
------	---	---	---

[0087] 因此,如果一个包括器材 1、2 和 3 的阵列,得出对未知气体以下的响应:

	器材 1	器材 2	器材 3
未知气体	+	-	+

[0088] 则应当确定该未知气体是气体 2。各传感器材的响应应当是分析物气体混合物内分压或浓度的函数,或亚群分析物气体的集合浓度的函数;而且此响应可能是定量或被记录为一种可处理值,诸如一个数值。在此例中,可以利用一种或多种响应值来形成有关气体混合物内一种或多种分析物存在的定量信息。对于多组分气体系统,可能利用化学计量、神经网络或其它图式识别技术来计算该系统混合物中一种或多种分析物气体的浓度。

[0089] 所用这些传感材料都是化学/电活性的材料。“化学/电活性材料”是一种对混合物中至少一种单个气体有电响应的材料。某些金属氧化物半导体材料,其混合物,或金属氧化物半导体与其它无机化合物的混合物,都是化学/电活性的,而且是特别适用于本发明的。这里所用各种化学/电活性材料的每一种,而非各其它化学/电活性材料,在将其置于该混合物及/或被分析物气体中时,均优选呈现不同类型及/或不同程度的电可检测响应。因此,可以采用经适当选择的化学/电活性材料阵列,来分析多组分气体混合物,诸如通过与分析物气体的相互作用,传感分析物气体,或决定混合物中一种或多种分析物气体或组分的亚群的存在及/或浓度,而不论其中有无不受关注的气体干扰的存在。优选地是,各气敏元件主要组分的摩尔百分数不同于各其它元件的。

[0090] 该化学/电活性材料可以是任何类型的,但尤其有用的是半导电的金属氧化物,诸如 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 以及 ZnO 。这些具体材料由于其化学及热稳定性而有利。这种化学/电活性材料可以是两种或更多种半导体材料的混合物,或半导体材料与无机材料的混合物,或其组合。可以使这种受关注的半导体材料沉积在适宜的固体基片上,即绝缘体上,诸如但不局限于氧化铝或二氧化硅上,而且在该多组分气体混合物条件下它是稳定的。于是,这种阵列取得如沉积在基片上传感器材的形式。其它适宣传感器材包括整体型或薄膜型的单晶或多晶半导体、无定形半导体材料、和不是由金属氧化物所组成的半导体器材。

[0091] 这种含一种以上的金属的化学/电活性材料不必是一种化合物或固体溶液,但可以是数种离散金属及/或金属氧化物的一种多相物理混合物。由于形成化学/电活性材料的前体材料会有不同程度的固态扩散,其最终材料可能出现若干组成梯度,它们可以是结晶的或无定形的。适宜的是以下金属氧化物:

[0092] i) 当温度在约 400°C 或以上时,其电阻率约 $1-10^6$ 欧姆-厘米,优选约 $1-10^5$ 欧姆-厘米,更优选约 $10-10^4$ 欧姆-厘米;

[0093] ii) 对至少一种受关注的气体显示化学/电响应;及

[0094] iii) 是稳定的而且具有机械完整性,能粘附于基片上,且在操作温度下不衰变。这种金属氧化物也可有较少或痕量的水合和前体材料中存在的元素。

[0095] 这些传感器材可任选包含一种或多种添加剂,以促进对基片的粘着,或改变传感器材的传导性、强度或选择性。改变传感器材的传导性、强度或选择性的添加剂实例包括银、金或铂,以及玻璃料(frits)。促进粘着力的添加剂的实例包括玻璃料,玻璃料是磨得很

细的加热时能变换成玻璃或珐琅的无机矿物,或迅速淬火仍能保持其固态中无定形品质的玻璃。玻璃料前体化合物是在高温下被熔化又被淬火的,通常通过迅速将熔体倾注至诸如水的流体中,或倾注穿过旋转的金属滚筒。这种前体化合物通常是固体化合物如氧化物、硝酸盐或碳酸酯的机械混合物,或可以是通过溶液被共沉淀或凝胶化的。对于玻璃料的适宜前体材料包括碱和碱土铝硅酸盐和铝硼硅酸盐、铜、铅、磷、钛、锌和锆。玻璃料作为添加剂用量可最多为制备传感器的化学 / 电活性材料总体积的 30 体积%,优选最多 10 体积%。

[0096] 如果需要,这些传感器材也可含一些例如催化氧化受关注的气体,或提高对具体分析物气体的选择性的添加剂;或含一种或多种转化 n- 型半导体为 p- 型半导体或使此反向的掺杂物。这些添加剂用量可最多为制备该传感器的化学 / 电活性材料总体积的 30 体积%,优选最多 10 体积%。

[0097] 所用任何玻璃料或其它添加剂不必是均一或均匀分布于整个如所制造的传感器材中,但可按需要,使之处于其某一具体表面之上或邻近。如果需要,可用多孔介电覆盖层覆盖各化学 / 电活性材料。

[0098] 在本发明中用作传感器材的化学 / 电活性材料例如可以是金属氧化物,其化学式为 M^1O_x 、 $M^1M^2O_x$ 、或 $M^1M^2M^3O_x$;或其混合物,其中 M^1 、 M^2 和 M^3 是在氧存在下于 500°C 以上焙烧时形成稳定氧化物的金属;

[0099] M^1 选自周期表 2-15 族和镧系元素族;

[0100] M^2 和 M^3 各单独选自周期表 1-15 族和镧系元素族;

[0101] $M^1M^2O_x$ 中, M^1 和 M^2 是不相同的,而 $M^1M^2M^3O_x$ 中, M^1 、 M^2 和 M^3 不相同的;

[0102] a、b 和 c 各单独处于约 0.0005-1 的范围;和

[0103] x 是一个数字,它足以使存在氧平衡存在于该化学 / 电活性材料中其它元素的电荷。

[0104] 在某些优选实施方案,金属氧化物材料可包括以下的金属氧化物,其中:

[0105] M^1 选自 Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Nb、Ni、Pr、Ru、Sn、Ti、Tm、W、Yb、Zn、和 Zr;和 / 或

[0106] M^2 和 M^3 各单独选自 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、和 Zr;但其中 $M^1M^2O_x$ 中的 M^1 和 M^2 是不同的,而 $M^1M^2M^3O_x$ 中的 M^1 、 M^2 和 M^3 是不同的。

[0107] 在某些其它优选实施方案中,其金属氧化物材料可包括以下的金属氧化物,其中:

[0108] M^1O_x 是 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 、 SnO_x 与 Ag 的添加剂、 ZnO_x 与 Ag 的添加剂、 TiO_x 与 Pt 的添加剂、 ZnO_x 与玻璃料的添加剂、 NiO_x 与玻璃料的添加剂、 SnO_x 与玻璃料的添加剂、或 WO_x 与玻璃料的添加剂;及 / 或

[0109] $M^1M^2O_x$ 是 $Al_aCr_bO_x$ 、 $Al_aFe_bO_x$ 、 $Al_aMg_bO_x$ 、 $Al_aNi_bO_x$ 、 $Al_aTi_bO_x$ 、 $Al_aV_bO_x$ 、 $Ba_aCu_bO_x$ 、 $Ba_aSn_bO_x$ 、 $Ba_aZn_bO_x$ 、 $Bi_aRu_bO_x$ 、 $Bi_aSn_bO_x$ 、 $Bi_aZn_bO_x$ 、 $Ca_aSn_bO_x$ 、 $Ca_aZn_bO_x$ 、 $Cd_aSn_bO_x$ 、 $Cd_aZn_bO_x$ 、 $Ce_aFe_bO_x$ 、 $Ce_aNb_bO_x$ 、 $Ce_aTi_bO_x$ 、 $Ce_aV_bO_x$ 、 $Co_aCu_bO_x$ 、 $Co_aGe_bO_x$ 、 $Co_aLa_bO_x$ 、 $Co_aMg_bO_x$ 、 $Co_aNb_bO_x$ 、 $Co_aPb_bO_x$ 、 $Co_aSn_bO_x$ 、 $Co_aV_bO_x$ 、 $Co_aW_bO_x$ 、 $Co_aZn_bO_x$ 、 $Cr_aCu_bO_x$ 、 $Cr_aLa_bO_x$ 、 $Cr_aMn_bO_x$ 、 $Cr_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aSi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Cr_aY_bO_x$ 、 $Cr_aZn_bO_x$ 、 $Cu_aFe_bO_x$ 、 $Cu_aGa_bO_x$ 、 $Cu_aLa_bO_x$ 、 $Cu_aNa_bO_x$ 、 $Cu_aNi_bO_x$ 、 $Cu_aPb_bO_x$ 、 $Cu_aSn_bO_x$ 、 $Cu_aSr_bO_x$ 、 $Cu_aTi_bO_x$ 、 $Cu_aZn_bO_x$ 、 $Cu_aZr_bO_x$ 、 $Fe_aGa_bO_x$ 、 $Fe_aLa_bO_x$ 、 $Fe_aMo_bO_x$ 、 $Fe_aNb_bO_x$ 、 $Fe_aNi_bO_x$ 、 $Fe_aSn_bO_x$ 、 $Fe_aTi_bO_x$ 、 $Fe_aW_bO_x$ 、 $Fe_aZn_bO_x$ 、

$\text{Fe}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ga}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ga}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ge}_a\text{Nb}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ge}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{In}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{K}_a\text{Nb}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_a\text{Nb}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mo}_a\text{Pb}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mo}_a\text{Rb}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mo}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Mo}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ni}_a\text{Si}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ni}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ni}_a\text{Yb}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ni}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Pb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Pb}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Rb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ru}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ru}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ru}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sb}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sc}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Si}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Si}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Si}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sn}_a\text{Ta}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sn}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sn}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sn}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Sr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ta}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ta}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ti}_a\text{V}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ti}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{V}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{V}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{W}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 、 $\text{W}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Y}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Zn}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 、 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂、 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂、 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Ni}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂， $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂，或 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 与玻璃料的添加剂，及 / 或

[0110] $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 是 $\text{Al}_a\text{Mg}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Al}_a\text{Si}_b\text{V}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Ba}_a\text{Cu}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Ca}_a\text{Ce}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_a\text{Pb}_b\text{Sn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_a\text{Pb}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Cr}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Cu}_a\text{Fe}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{Sr}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Fe}_a\text{Nb}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Fe}_a\text{Pb}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Fe}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Fe}_a\text{Ta}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Fe}_a\text{W}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{La}_a\text{Mn}_b\text{Na}_c\text{O}_x$ 、 $\text{La}_a\text{Mn}_b\text{Sr}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Mn}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Mo}_a\text{Pb}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{W}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Ni}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Sn}_a\text{W}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Sr}_a\text{Ti}_b\text{V}_c\text{O}_x$ 、 $\text{Sr}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 、或 $\text{Ti}_a\text{W}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$ 。

[0111] 在某些其它优选实施方案中，金属氧化物材料可包括第一和第二化学 / 电活性材料的阵列，其中化学 / 电活性材料选自包括以下的组合对：

[0112] (i) 第一材料是 M^1O_x ，和第二材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ ；

[0113] (ii) 第一材料是 M^1O_x ，和第二材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ ；

[0114] (iii) 第一材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ ，和第二材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ ；

[0115] (iv) 第一材料是第一 M^1O_x ，和第二材料是第二 M^1O_x ；

[0116] (v) 第一材料是第一 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ ，和第二材料是第二 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ ；和

[0117] (vi) 第一材料是第一 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ ，和第二材料是第二 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ ；

[0118] 其中

[0119] M^1 选自 Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Nb、Ni、Pr、Ru、Sn、Ti、Tm、W、Yb、Zn、和 Zr；

[0120] M^2 和 M^3 是各单独选自 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、和 Zr；

[0121] 但 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 中的 M^1 和 M^2 是不同的，和 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 中的 M^1 、 M^2 和 M^3 是不同的；

[0122] a、b 和 c 各单独为约 0.0005-1；和

[0123] x 是一个数目，足以使其氧的存在平衡其化学 / 电活性材料中其它元素存在的电荷。

[0124] 在某些其它优选实施方案中，两种或多种化学 / 电活性材料的阵列可以选自 (i) 包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料，(ii) 包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料，和 (iii) 包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料；

[0125] 其中 M^1 选自 Al、Ce、Cr、Cu、Fe、Ga、Mn、Nb、Ni、Pr、Sb、Sn、Ta、Ti、W 和 Zn；

[0126] 其中 M^2 和 M^3 各单独选自 Ga、La、Mn、Ni、Sn、Sr、Ti、W、Y、Zn；

[0127] 其中 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 中的 M^1 和 M^2 是各不同的，和 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 中的 M^1 、 M^2 和 M^3 是各不同的；

[0128] 其中 a、b 和 c 各单独为约 0.0005-1；和

[0129] 其中 x 是一个数目，它足以使氧的存在平衡在其化学 / 电活性材料中其它元素存

在的电荷。

[0130] M^1 可例如选自 Al、Cr、Fe、Ga、Mn、Nb、Ni、Sb、Sn、Ta、Ti 和 Zn、或选自 Ga、Nb、Ni、Sb、Sn、Ta、Ti 和 Zn。 M^2 、 M^3 或 M^2 及 M^3 可选自 La、Ni、Sn、Ti 和 Zn、或选自 Sn、Ti 和 Zn。

[0131] 该阵列可包含其它数目的化学 / 电活性材料, 诸如四种或八种, 和该阵列可包含至少一种包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料, 和至少三种各包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 另外, 该阵列可包含 (i) 至少一种包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料, 和至少四种各包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料; 或 (ii) 至少两种各包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料, 和至少四种各包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料; 或 (iii) 至少三种各包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 和至少一种包括 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 的化学 / 电活性材料。

[0132] 适用于本发明装置的化学 / 电活性材料可选自一种或多种以下的成员:

[0133] 包括 $Al_aNi_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0134] 包括 CeO_2 的一种化学 / 电活性材料,

[0135] 包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0136] 包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0137] 包括 $Cr_aY_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0138] 包括 $Cu_aGa_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0139] 包括 $Cu_aLa_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0140] 包括 CuO 的一种化学 / 电活性材料,

[0141] 包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0142] 包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0143] 包括 $Fe_aTi_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0144] 包括 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0145] 包括 $Mn_aTi_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0146] 包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和

[0147] 包括 $Nb_aTi_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0148] 包括 $Nb_aTi_bZn_cO_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0149] 包括 $Nb_aW_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0150] 包括 NiO 的一种化学 / 电活性材料, 和

[0151] 包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0152] 包括 Pr_6O_{11} 的一种化学 / 电活性材料,

[0153] 包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0154] 包括 SnO_2 的一种化学 / 电活性材料,

[0155] 包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和

[0156] 包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0157] 包括 WO_3 的一种化学 / 电活性材料, 和

[0158] 包括 ZnO 的一种化学 / 电活性材料。其中 a、b 和 c 各单独为约 0.0005-1; 和其中 x 是一个数目, 它足以使存在的氧平衡在该化学 / 电活性材料中其它元素的电荷。

[0159] 可用于本发明的化学 / 电活性材料也可选自从上列整个族中略去任何一种或多种成员后而在先形成的组分的亚群。因此, 在这种情况下, 该化学 / 电活性材料不仅可以选

自由上列整个族可形成任何类型组分的亚群中的任何一种或多种成员,而且该组分的亚群也可不包括为形成该组分的亚群已从整个族中略去的成员。此外,通过略去上列整个族中各种成员而形成的组分的亚群还可包含整个族中的任何数目的成员,以便整个族中被排除的那些成员形成该组分的亚群中所没有的组分的亚群。现列举代表性的组分的亚群于下。

[0160] 例如以上的一种或更多种成员选自:

[0161] 包括 CeO_2 的一种化学 / 电活性材料,

[0162] 包括 SnO_2 的一种化学 / 电活性材料,

[0163] 包括 ZnO 的一种化学 / 电活性材料,

[0164] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0165] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0166] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0167] 包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0168] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0169] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0170] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0171] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0172] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0173] 包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0174] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0175] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0176] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和

[0177] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料可包含一种玻璃料添加剂。

[0178] 在本发明的装置中,包括 $\text{M}_a^1\text{M}_b^2\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料可以选自:

[0179] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0180] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和

[0181] 包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料;或选自

[0182] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0183] 包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和

[0184] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料;或选自

[0185] 包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料的组合

[0186] 包括 $_{ab}\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和

[0187] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 一种化学 / 电活性材料;或选自

[0188] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0189] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和

[0190] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料;或是选自

[0191] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料

[0192] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0193] 包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

[0194] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

- [0195] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0196] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0197] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0198] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0199] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0200] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0201] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0202] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0203] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0204] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0205] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0206] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0207] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0208] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0209] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0210] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0211] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0212] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0213] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0214] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0215] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0216] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0217] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0218] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0219] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0220] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0221] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0222] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0223] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0224] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0225] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0226] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0227] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0228] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0229] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0230] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料、
- [0231] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0232] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0233] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

- [0234] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0235] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料。
- [0236] 在本发明装置中, 包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料、或包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料可以选自:
- [0237] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料
- [0238] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0239] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料; 或是选自
- [0240] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0241] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0242] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料; 或是选自
- [0243] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料
- [0244] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0245] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料; 或是选自
- [0246] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料
- [0247] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0248] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0249] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料
- [0250] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0251] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料;
- [0252] 或是选自
- [0253] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0254] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0255] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料; 或是选自
- [0256] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0257] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0258] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0259] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0260] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0261] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料; 或是选自
- [0262] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0263] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0264] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料; 或是选自
- [0265] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0266] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0267] 包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料; 或是选自
- [0268] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0269] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0270] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0271] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,

- [0272] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0273] 包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0274] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0275] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0276] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料。
- [0277] 在本发明装置中, 包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料、或包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料、或包括 $\text{M}^1_a{}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 可以选自 :
- [0278] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0279] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0280] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0281] 包括 SnO_2 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0282] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0283] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0284] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0285] 包括 SnO_2 的一种化学 / 电活性材料,
- [0286] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0287] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0288] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0289] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0290] 包括 Pr_6O_{11} 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0291] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料
- [0292] 包括 Pr_6O_{11} 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0293] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0294] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0295] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0296] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0297] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0298] 包括 Pr_6O_{11} 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0299] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;
- [0300] 在本发明装置中, 包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料, 或包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 可以选自 :
- [0301] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0302] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0303] 包括 SnO_2 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0304] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0305] 包括 SnO_2 的一种化学 / 电活性材料, 和
- [0306] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0307] 包括 SnO_2 的一种化学 / 电活性材料,
- [0308] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料, 和

- [0309] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0310] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0311] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0312] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0313] 包括 ZnO 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0314] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0315] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0316] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0317] 包括 ZnO 一种化学 / 电活性材料 ;或其包括
- [0318] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0319] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0320] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0321] 包括 ZnO 一种化学 / 电活性材料 ;或其包括
- [0322] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0323] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0324] 包括 ZnO 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0325] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0326] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0327] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0328] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0329] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0330] 包括 ZnO 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0331] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0332] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0333] 包括 CuO 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0334] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0335] 包括 CuO 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0336] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0337] 包括 CuO 的一种化学 / 电活性材料,
- [0338] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0339] 包括 Pr_6O_{11} 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0340] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0341] 包括 Pr_6O_{11} 的一种化学 / 电活性材料,和
- [0342] 包括 WO_3 的一种化学 / 电活性材料 ;或是选自
- [0343] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0344] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0345] 包括 CuO 的一种化学 / 电活性材料,
- [0346] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的一种化学 / 电活性材料,
- [0347] 包括 Pr_6O_{11} 的一种化学 / 电活性材料,和

[0348] 包括 WO_3 的一种化学 / 电活性材料。

[0349] 对基片沉积化学 / 电活性材料的任何方法都是适宜的。一种用于沉积的技术是将半导体材料涂在其上被印有丝网电极的氧化铝基片上。可通过手工涂刷半导体材料于基片上, 滴注材料进入凹处, 薄膜沉积或厚膜印刷术的方法, 将这种半导体材料沉积在电极的顶部。大多数方法都是通过最后的焙烧, 使半导体材料烧结。

[0350] 对于用电极和化学 / 电活性材料丝网印刷基片的方法, 说明于图 2-3 中。图 2 表明利用以介电材料覆盖的交叉梳状电极, 形成可使化学 / 电活性材料沉积其中的空格凹处。图 3 表明对于一种具有 6 种材料的阵列的电极丝网图案, 印刷在基片的双面上, 构成一种具有 12 种材料阵列的晶片。两电极并联以使之仅固定 6 种单独材料。由图 3 所示阵列的顶部递减计数, 仅顶部两种材料能同时插入分隔电极, 使与之均分接触。其下是介电材料的丝网图案, 被丝网印刷在基片两侧的电极上部, 以防止该材料与气体混合物接触而积垢, 诸如沉积的烟灰会降低传感器材对气体的敏感性, 或引起短路。其下是实际传感器材的丝网图案。这是被印刷在电极顶部电介质孔眼中的。当一种以上的材料用于该阵列时, 对一次仅印刷各单个材料的一种。

[0351] 按阵列制造的传感器材几何形状, 包括特性诸如其厚度、选择用作该传感器的化合物或组合物和对该阵列所施加的电压, 均可根据所要求的敏感性而改变。如果需要, 可以将此装置构造成其尺寸可被传输穿过开口的, 此开口圆圈尺寸, 可按其使用要求所规定, 直径不超过约 150 毫米, 或不超过约 100 毫米, 或不超过约 50 毫米, 或不超过约 25 毫米, 或不超过约 18 毫米。这些传感器材优选为线路并联连接, 对传感器材可施加约 1-20 伏特, 优选约 1-12 伏特的电压。

[0352] 如所指出的, 可量测类型的电响应特性包括 AC 阻抗或电阻、电容、电压、电流或 DC 电阻。优选的是用电阻作为所测传感器材的电响应特性, 完成对其中气体混合物及 / 或组分的分析。例如, 适宜的传感器材可以是当温度约 400°C 或以上时, 其电阻率至少约 1 欧姆 - 厘米的材料, 优选至少约 10 欧姆 - 厘米, 甚至不超过约 10^6 欧姆 - 厘米, 优选不超过约 10^5 欧姆 - 厘米, 更优选不超过约 10^4 欧姆 - 厘米。这种传感器材也可表征为, 其电阻在置于温度优选在约 400°C 以上的气体混合物中时, 与没有置于这种情况的电阻相比, 呈现变化至少 0.1%, 优选至少约 1%。当利用这种材料时, 如果需要, 就可能形成一种电阻信号, 比例于任何一种或多种化学 / 电活性材料在置于受关注的气体混合物中时所呈现的电阻信号。

[0353] 为了分析其中混合物及 / 或受关注气体的组分, 不管所测响应特性的类型怎样, 最好要利用其响应特性定量值长期稳定的传感器材。当该传感器材置于含分析物的混合物中时, 被分析物的浓度是其所含具体气体混合物组成的函数, 该传感器材的响应值, 在恒温下长时间置于混合物过程中, 优选应保持不变, 或改变程度较小。例如, 即使数值变了, 在至少约 1 分钟期间内, 或优选在几小时诸如至少约 1 小时的期间内, 优选至少约 10 小时, 更优选至少约 100 小时, 和最优选至少约 1000 小时内, 其响应值改变也不应超过约 20%、优选不超过约 10%, 更优选不超过约 5%, 最优选不超过约 1%。上述类型传感器材的一个优点是它们以这种响应稳定性为特征。

[0354] 电响应是在该阵列置于气体混合物中时对各化学 / 电活性材料确定的, 用于确定响应的设备包括与传感器材内连接的导体。这些导体又连接电传输与输出线路连接, 包括数据获取和处理部件, 适应于测定和记录由传感器材以电信号形式呈现的响应。其响

应值,诸如有关电阻的测定,可由信号强弱指示。一种或多种信号,可由传感器阵列对混合物中各分析物组分形成,而不论该分析物是一种或多种单气体及 / 或一种或多种组分的亚群气体。

[0355] 电响应是与其它各化学 / 电活性材料的电响应分离而单独对各单个化学 / 电活性材料确定的。实现这一点,可利用一种多路调制器,通过用电流顺序访问各化学 / 电活性材料,提供在一种材料与另一种材料之间在例如时域或频率域方面的差分信号。因此,优选的是,没有化学 / 电活性材料以串联电路与任何其它这类材料连接。一个电极,对某一化学 / 电活性材料传输电流,仍然可被设计用来接触一种以上的材料。电极可与阵列中所有或其少数几个种化学 / 电活性材料接触。例如,如果一个阵列有 12 种化学 / 电活性材料,则一个电极就可能与一组有 2、3、4、5、6 种 (或在各情况下任选有更多种) 化学 / 电活性材料中的各成员有接触。优选将电极设计成可使电流顺序传输至该组各化学 / 电活性材料的成员。

[0356] 可将诸如印制电路的导体用于连通电压电源与传感器材,而且在对传感器材施加电压时,产生相应电流穿过该传感器。尽管该电压可以是 AC 或 DC 的,但一般均保持电压大小恒定。所得电流比例于所施加的电压和传感器材的电阻。可以以电流、电压或电阻的形式确定该传感器的响应,为此其设备包括工业模拟电路构件,诸如精密电阻、滤波电容器和运算放大器 (诸如 OPA4340)。由于电压、电流和电阻各是另两种电特性的已知函数,可容易地将一种已知量的特性转化为另一已知量的特性。

[0357] 可例如结合电响应的数字化来确定电阻。用于数字化电响应的设备包括如本领域所已知的数字模拟转换器 (A/D),而且可能例如包括涉及运算比较器的电器部件和线路。以电压信号形式的电响应,如上述对传感器材施加电压结果所激发的,被用于作为对比较器段 (诸如 LM339) 的传输。另一种对比较器的传输是通过利用一种恒流电源对电容器充电产生的一种线性斜坡电压 (linear ramp) 所激发的,此恒流电源由一个运算放大器 (诸如 LT1014) 和一个外部晶体管 (诸如 PN2007a) 配置而成。该斜坡电压受微计算机 (诸如 T89C51CC01) 控制和检测。第二比较器段也是受斜坡电压激发,但它是与精确基准电压比较的。该微计算机捕获来自该斜坡电压激发比较器的启动时间长度,产生基于计时的信号。

[0358] 然后用微计算机,根据该材料电压输出激发的时间信号对相应查表已知电压和最终对应于查表电压函数的电阻的时间信号之比率,计算或定量该传感器材的电阻的一个数值。可利用对于这个函数的微处理器芯片,诸如 T89C51CC01。该微处理器芯片,通过对上述确定的电阻与先前测定的电阻值进行比较,也可起到确定传感器材电阻变化设备的作用。

[0359] 例如,利用线路构件诸如阻抗计,电容计或电感计,可确定电特性如阻抗或电容。

[0360] 用于使化学 / 电活性材料阵列的温度数字化的设备,可包括例如上述那些使代表温度测量部件的物理性质,状态或条件信号转化为基于计时信号的构件。

[0361] 在一组实施方案中,按上述方法在产生电响应如电阻时,对多组分气体混合物的分析是完全的。在传感器材被置于气体混合物中时呈现的电阻测定是在该混合物内一种或多种气体组分分压的函数,所测电阻构成了有关该气体混合物组成的有用信息。这种信息例如可指示在该混合物内有或无某种具体气体或组分的亚群气体存在。但是,在其它实施方案中,可能优选的是,以能获得与该混合物内一种或多种具体组分气体或组分的亚群气体浓度相关连信息的必要方式处理或进一步处理电响应,或计算该混合物内一种或多种组分气体或组分的亚群的实际浓度。

[0362] 用于获得有关该混合物内一种或多种单组分气体及 / 或一种或多种组分的亚群气体相对浓度的信息的设备,或用于检测该混合物内一种或多种单组分气体及 / 或组分的亚群存在,或计算其实际浓度的设备,可包括模型化算法,这种算法引入了或 PLS(对隐系统预测)模型、反向传播神经网络模型,或对此两种模型的组合,同时进行信号预处理与输出后处理。信号预处理包括,但不局限于这些诸如主组分分析、简单线性变换和换算、对数和自然对数变换、原始信号值差分(如电阻)、和对数值差分的运算。这种算法包含一种其参数已预先确定的模型,和凭经验模型化预处理传输信号与有关所关注物种气体浓度信息之间关系的模型。输出后处理包括,但不局限于所有上列运算,以及其逆运算。

[0363] 利用若干公式,公式中的常数、系数或其它因子衍生于预测值来构建这种模型,此预测值以对单个传感器材精确测定其对具体单个气体或组分的亚群的电响应为特征,该具体单个气体或组分的亚群是预期存在于某待分析混合物中的某个组分。构建这些公式可以任何方式,将温度考虑为一独立数值,且不同于由传感器材在置于气体混合物时所呈现的电响应值。在该阵列中各单个传感器材,在其对混合物中至少一种组分气体或组分的亚群的响应方面,不同于各其它传感器,而且各传感器的这些不同响应被确定下来,用于构建该模型中所用的公式。

[0364] 在该阵列中温度变化,可通过传感器材电响应特性的定量值例如电阻的变化来指示,在所关注的混合物中气体的恒定分压下,传感器材电响应特性可随阵列温度而变化,因而也随该材料而变化。为了确定或测定温度变化的程度,因而也是其数值的变化,这种电响应特性值中的变化是可测定的。该阵列的温度将会与该气体混合物的温度相同或基本相同,除非通过位于基片上的加热器使该阵列保持在预定温度下。如果该阵列正受加热器加热,则该阵列的温度应基本上处于该加热器循环开和关的范围中。

[0365] 不要求,但却优选的是,单独测定与气体混合物组成含量相关的温度信息。完成这一点,可不用传感器所提供的组成信息来另外确定温度,而是任选通过并联而非串联线路连接测量温度部件与该传感器材的方法。测定温度的设备包括插入传感器阵列的热电偶或高温计。热敏电阻一般是对分析物气体不响应的材料,如果温度测定部件是热敏电阻,则优选采用与制造任何气体传感器所用的不相同的材料来制作该热敏电阻。不管测定温度或温度变化的方法是那种,温度值或温度的定量变化是一种理想的传输,优选以数字化的形式传输,根据其传输可完成对气体混合物及 / 或其中组分的分析。

[0366] 在本发明方法和装置中,与各已有技术不同,为进行分析,不必分离混合物中的各组分气体,诸如通过膜或电解池。当利用本发明分析时,也不必采用系统外的参比气体,诸如为了使响应或分析结果返回基线值。但是,代表参比状态的数值可用于作为算法中的系数,通过它确定与该气体混合物组成相关的信息。除初步试验外,在此试验过程中确定将单个传感器材置于各单个分析物气体中各被指定的标准化响应值,仅将这些传感器材置于其中含有被分析物及 / 或组分的亚群的混合物中。但不将这些传感器材置于任何其它气体中,以获得响应值可用于与将其置于含某一分析物的混合物中所获得的响应值进行比较。因此,仅根据将化学 / 电活性材料置于含该分析物的混合物中时获得的电响应,进行对该混合物的分析。没有有关分析物气体及 / 或组分的亚群信息是通过使传感器材置于不同于该混合物内所含分析物本身的任何气体中的方法来推断的。

[0367] 因此,本发明可用于汽车排放物系统中所遇到的较高温下,一般在约

400-1000℃的温度范围。但是,除汽油及柴油内燃机外,还有各种其它燃烧过程可应用本发明,包括诸所有类型的烟囱或燃烧器的排放物,诸如化学品生产、发电、垃圾焚烧和热风供暖所产生的。这些应用要求检测一般在高强腐蚀性环境中处于百万分之几至百分之几水平的气体,诸如氮氧化物、氨、一氧化碳、烃类和氧。

[0368] 当多组分气体混合物包括氧化氮、烃类、或两者、或任何这里所述其它气体时,均可采用这种装置来确定多组分气体混合物中氧化氮及 / 或烃类的存在及 / 或浓度。这种装置也可用于确定任何一种或多种乃至其它这里所述可能存在于多组分气体混合物中的气体的存在及 / 或浓度。为此目的,在本发明装置中对包括 M^1O_x 的一种或更多种的化学 / 电活性材料、包括 $M^1_a M^2_b O_x$ 的一种化学 / 电活性材料和包括 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ 的一种或多种化学 / 电活性材料的电响应,都可使之与该气体混合物内一种或多种氧化氮的存在、气体混合物内烃类的存在、气体混合物内所有氮氧化物的集合浓度和气体混合物内烃类浓度相关联。

[0369] 本发明也可用于检测和测定其它系统中的气体,诸如检测其臭味是重的统,及 / 或在较低温度下诸如医学、农业或饮食工业中的、或建筑业或运输机动车排风系统中的气体。例如可能采用化学 / 电活性材料阵列来补充或标定气相色谱仪的结果。

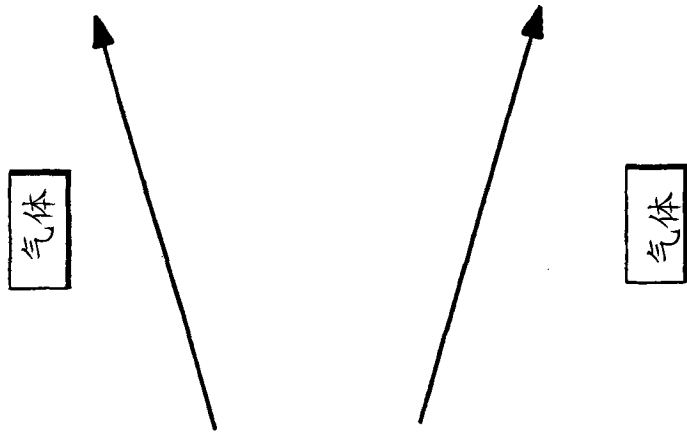
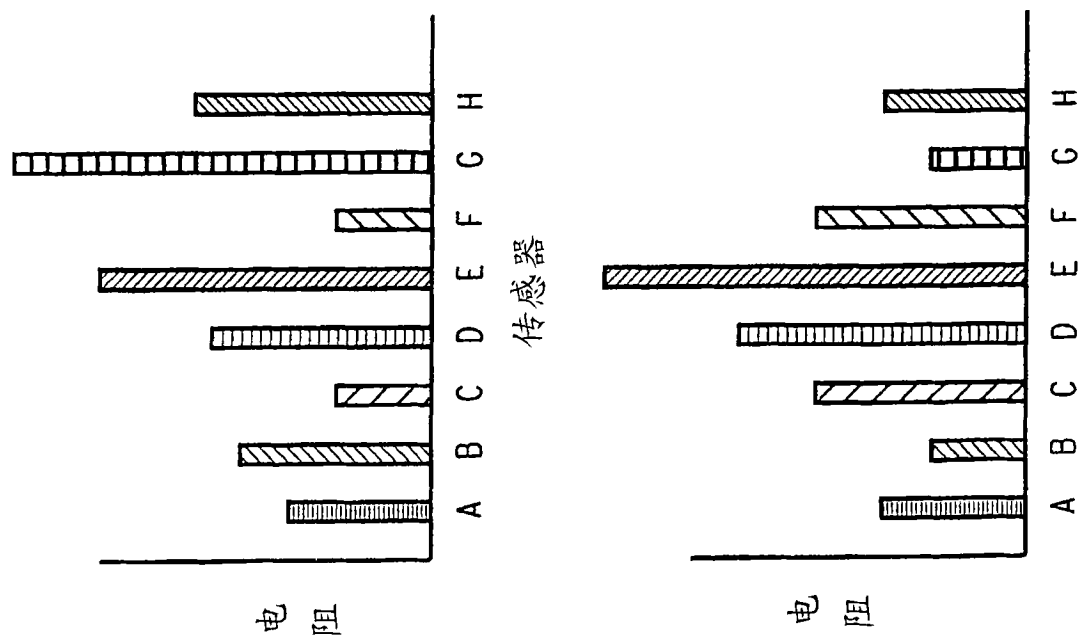
[0370] 因此,本发明提供了若干直接传感多组分气体系统中一种或多种气体的存在及 / 或浓度的方法和装置,包括有至少两种化学 / 电活性材料的一种阵列被选来检测多组分气流中的被分析物气体或组分的亚群。这种多组分气体系统基本上可处于其温度不低至或不会高至使传感器材衰变或另外造成传感器装置故障的任何温度下。在一组实施方案中,该气体系统可能处于较低的温度如室温(约 25℃),或另外处于约 0℃至 100℃以下的范围,而在其它实施方案中,该气体混合物可处于更高的温度范围,诸如约 400-1000℃或以上。因此,该气体混合物温度可在约 0℃或以上,约 100℃或以上,约 200℃或以上、约 300℃或以上、约 400℃或以上、约 500℃或以上、约 600℃或以上、约 700℃或以上、或约 800℃或以上,但是约 1000℃以下,约 900℃以下,约 800℃以下、约 700℃以下、约 600℃以下、约 500℃以下、约 400℃以下、约 300℃以下、约 200℃以下、或约 100℃以下。

[0371] 在气体混合物高于约 400℃的应用中,该传感器材和其阵列的温度基本上仅由或优选唯一由其中含有气体分析物的气体混合物的温度来确定。这样一般温度是可变的。当分析更高温度的气体时,可能最好的是,对加热器配备使传感器迅速达到最低温度的传感器阵列。而一旦分析开始,加热器(如果使用)就断开,不提供任何可维持该传感器处于预定温度的方法。因此,该传感器材温度会上升或下降至与周围环境相同的温度。环境温度,且因此该传感器和其阵列的温度,一般仅主要由该阵列置于其中的气体混合物的温度决定(由于其结果)。

[0372] 在气体混合物低于约 400℃应用中,优选的可能是,要保持该传感器材和其阵列处于预定约 200℃或以上的温度,优选 400℃或以上。这个预定温度可能是基本不变的,或优选不变的。此预定温度也可在约 500℃或以上、约 600 或以上、约 700℃或以上、约 800℃或以上、约 900℃或以上、或约 1000℃或以上。按本领域已知方式,采用插入有该传感器阵列的加热器,可能方便做到这一点。如果需要、可对各单独化学 / 电活性材料提供一种单独的微加热器,并可使任何一种或多种材料加热到相同或不同的温度。在此情况下,气体混合物的温度也可以在约 300℃以下,约 200℃以下、约 100℃以下、或约 50℃以下。在这些低温应用中,加热化学 / 电活性材料的设备可以是一种电压电源,其电压在约 10^{-3} - 10^{-6} 伏特的范

围。其上放置这些材料的基片可以由选自一种或多种包括含电阻性添加剂的硅、碳化硅、氮化硅和氧化铝的材料制成。在这些低温应用中所用部件通常较小,人手足以握住。

[0373] 但是这样的加热技术也可应用于分析高温气体。当气体混合物在约 400℃ 以上时,这种传感器材仍然可以通过加热器来维持其恒定,或基本恒定的预定温度,即高于该气体混合物的温度。这个预定的温度可以为约 500℃ 或以上,约 600℃ 或以上、约 700℃ 或以上、约 800℃ 或以上、约 900℃ 或以上或约 1000℃ 以上。应使气体混合物温度超过对加热器所预定的温度,这时加热器就可停止循环。但是,仍然要用温度传感器来测定传感器材的温度,并提供对算法的传输值,通过该算法确定与该气体混合物组成有关的信息。



	A		B		C		D
	E		F		G		H

传感器阵列

图 1

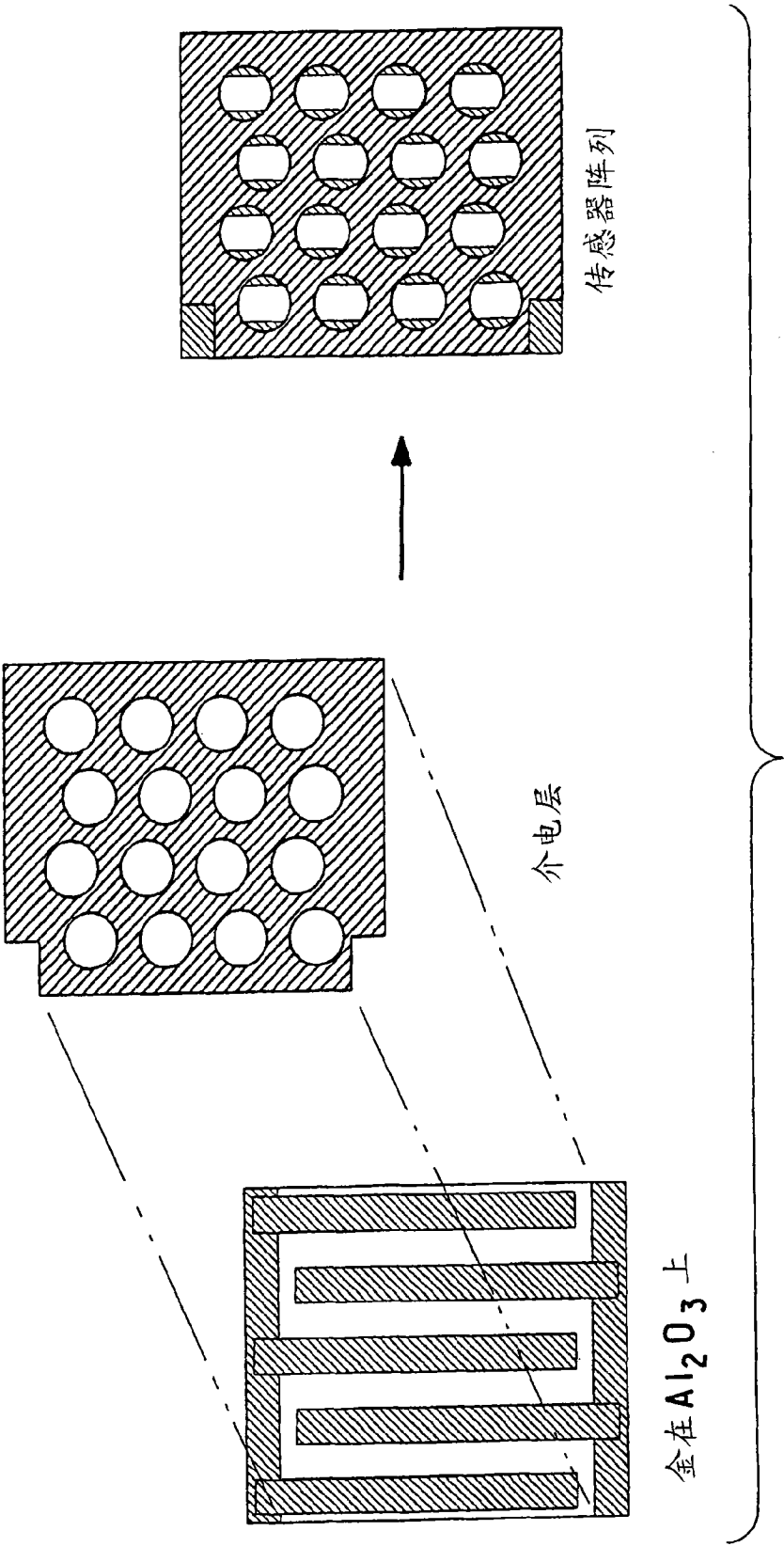


图 2

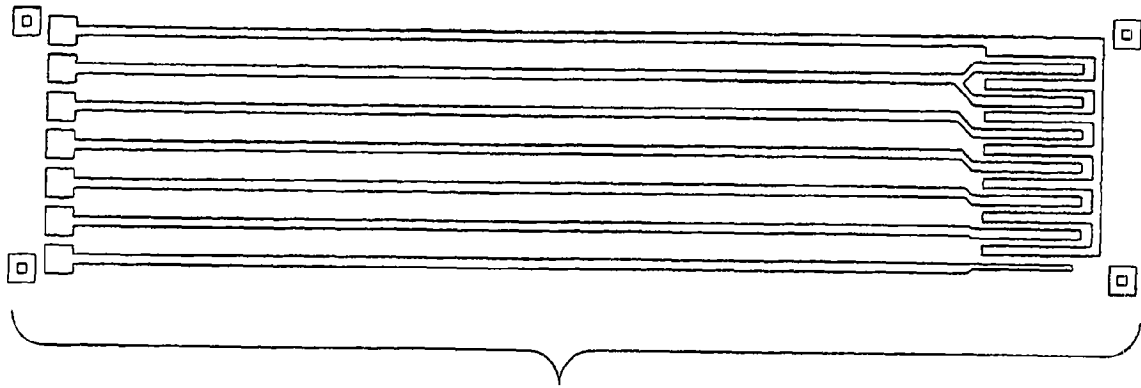


图 3A

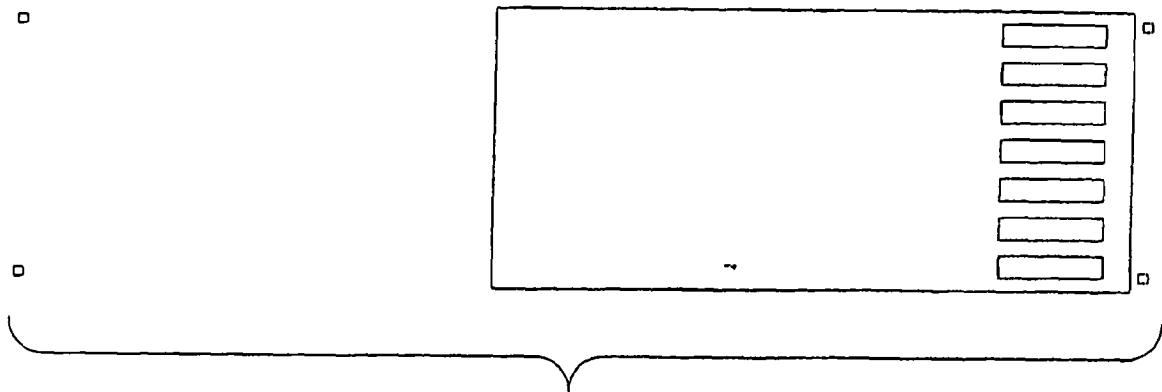


图 3B



图 3C

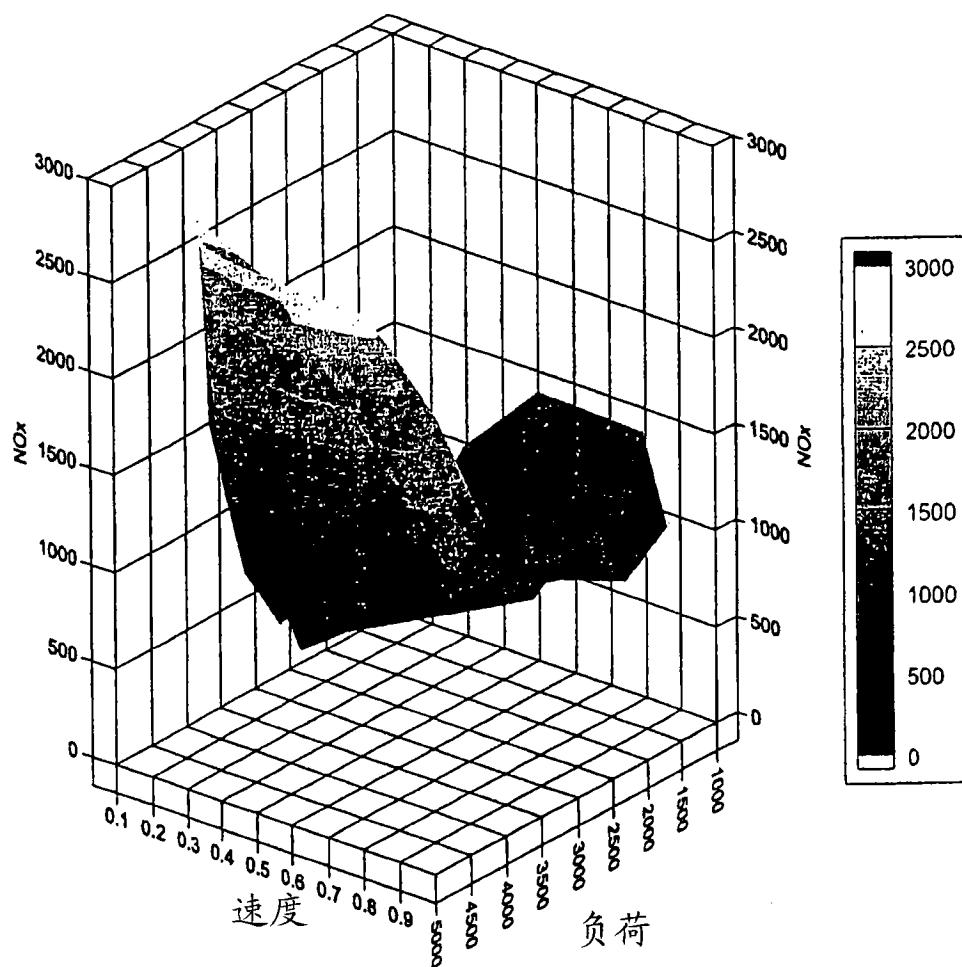


图 4

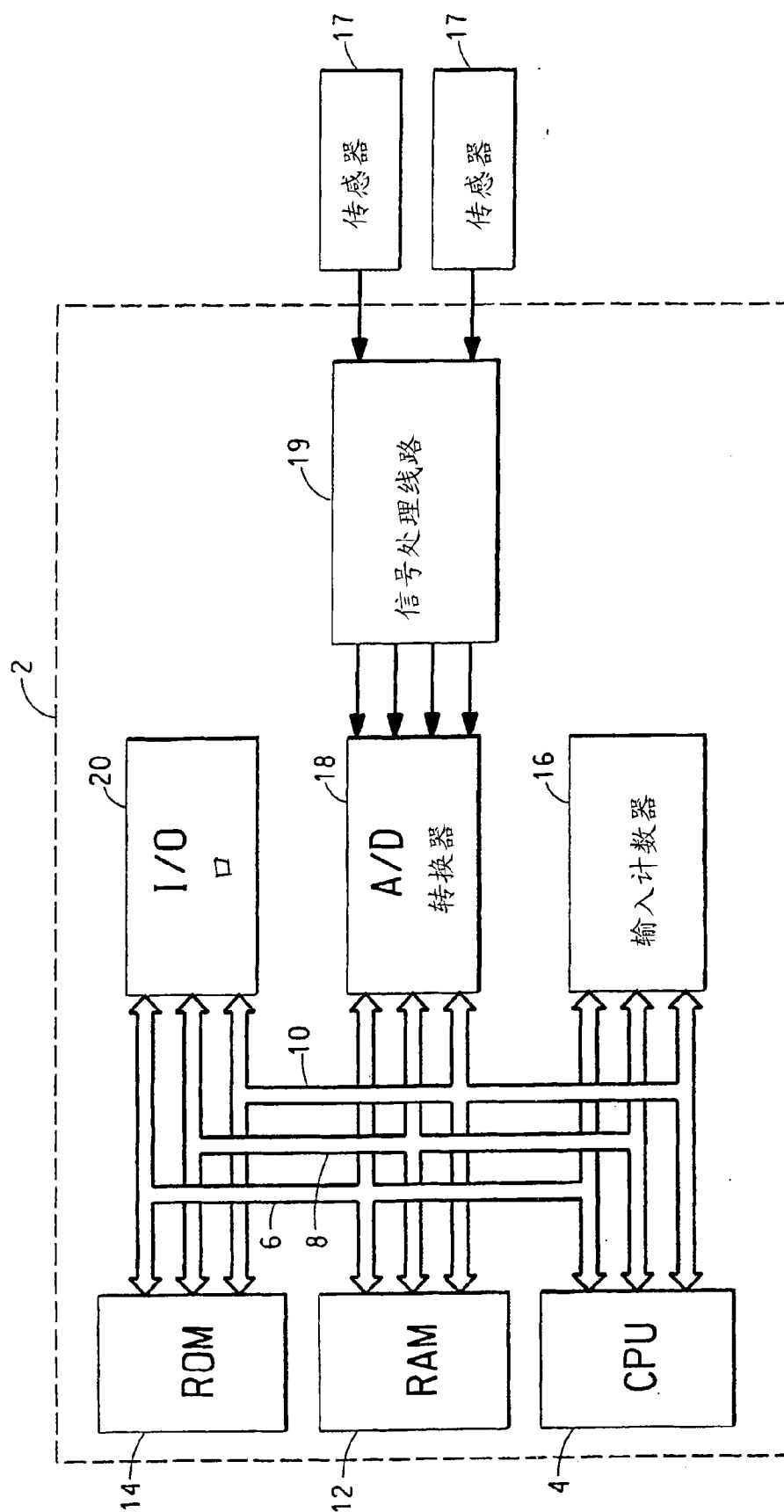


图 5

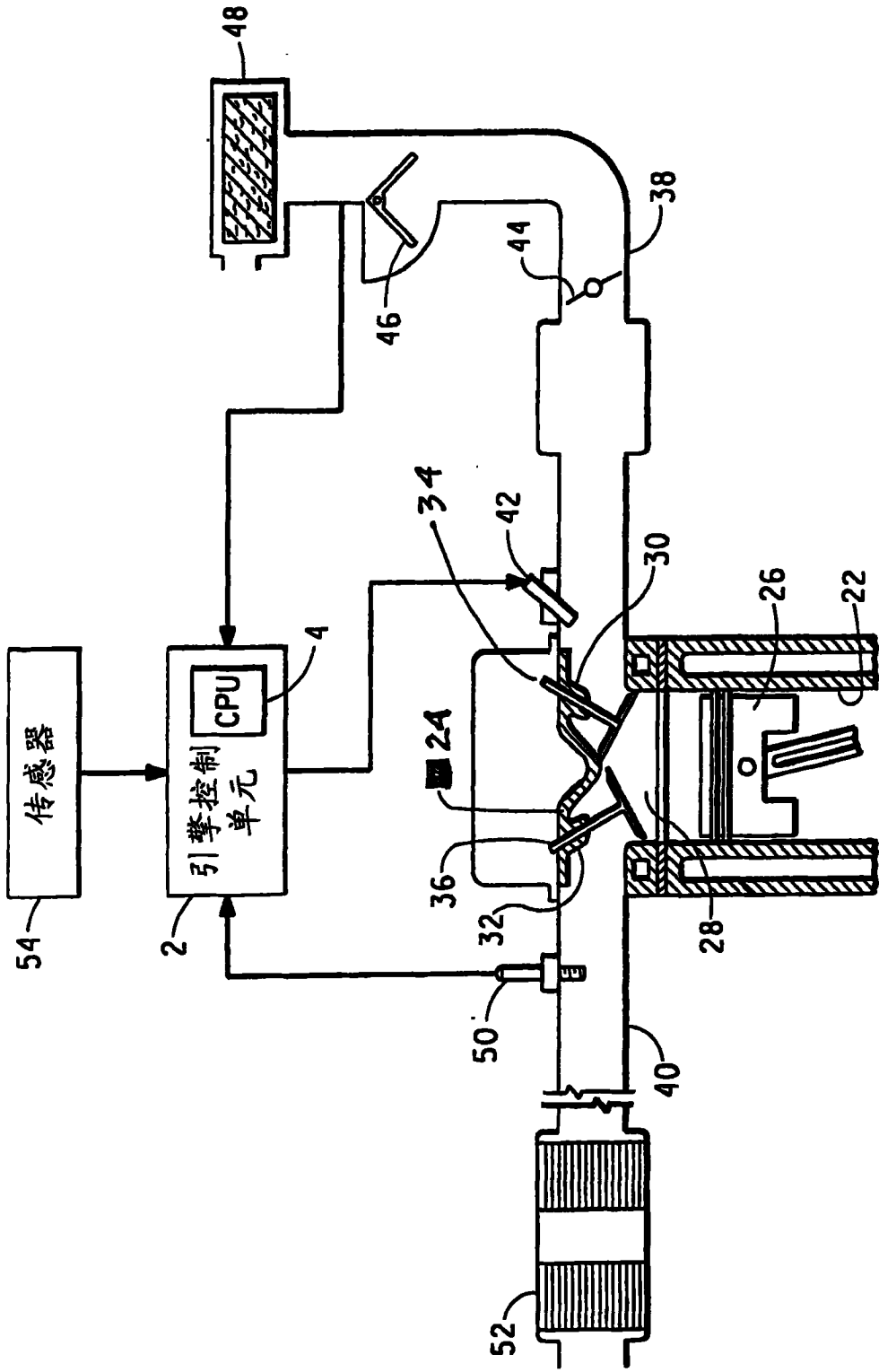


图 6

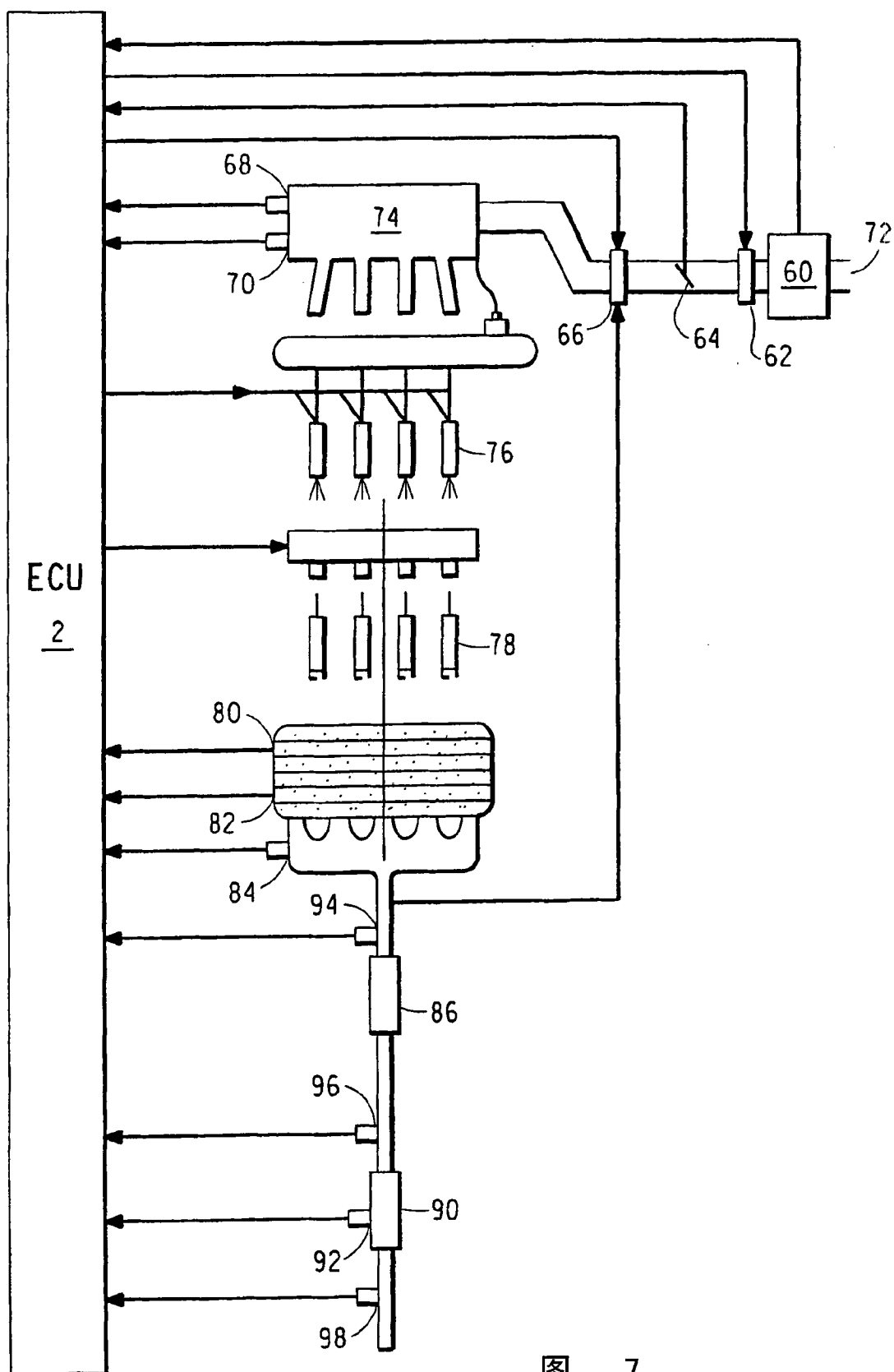


图 7

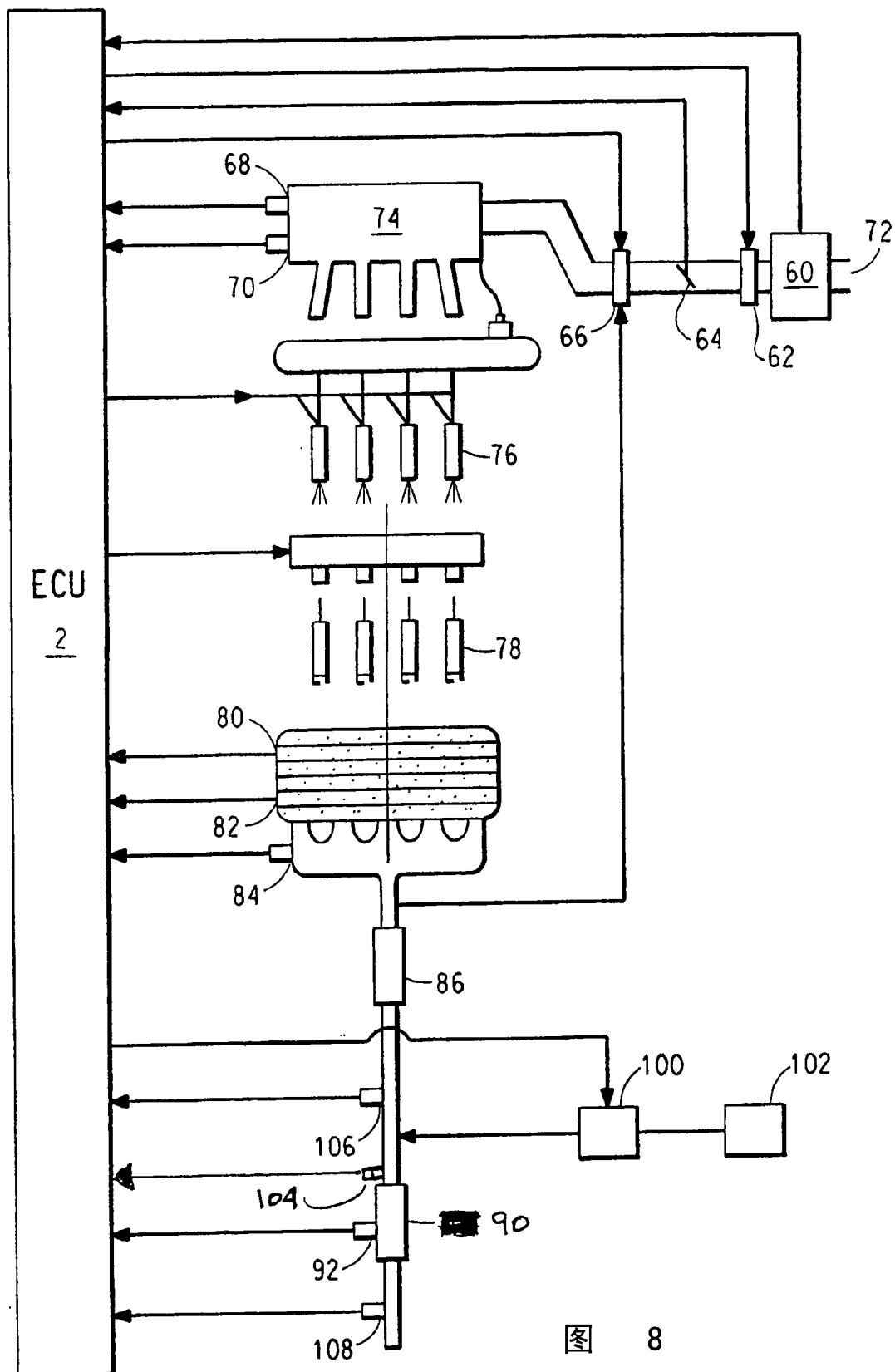


图 8