



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103191630 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201310089596. 2

(22) 申请日 2003. 06. 19

(30) 优先权数据

60/389866 2002. 06. 19 US

(62) 分案原申请数据

03814016. 0 2003. 06. 19

(71) 申请人 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. 德鲁伊特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 孟慧岚

(51) Int. Cl.

B01D 53/76 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

B01D 53/30 (2006. 01)

F01N 3/08 (2006. 01)

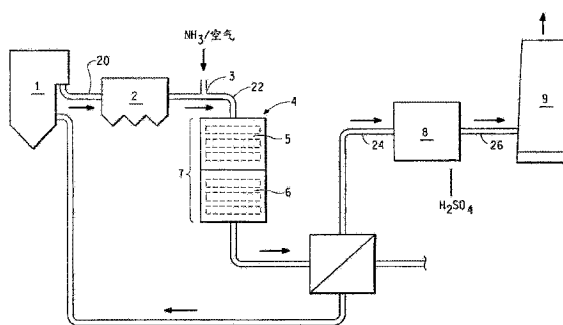
权利要求书1页 说明书29页 附图9页

(54) 发明名称

还原氮氧化物的方法和装置

(57) 摘要

本发明涉及还原氮氧化物的方法和装置。具体地说,本发明涉及一种对由排放源(1)排出的多组分气体混合物中包含的氮氧化物进行还原的装置,其包括(a)将气体混合物从排放源(1)传送至下游的排气管道(20), (b)将还原剂注入管道(20)内的注射器(3),以及(c)位于管道内注射器(3)下游的一个或多个气体分析仪。



1. 一种对由排放源排出的多组分气体混合物中包含的氮氧化物进行还原的装置,包括:

- (a) 排气管道,用于将气体混合物从排放源传送至下游,
- (b) 注射器,用于将还原剂注入气体混合物中,以及
- (c) 一个或多个气体分析仪,位于管道中注射器的下游;

其中气体分析仪包括以下化学 / 电学活性材料的阵列(i)-(v),所述阵列中各自的化学 / 电学活性材料包括:

- (i) 由 $Sb_aSn_bO_x$, $Ta_aTi_bO_x$ 和 $Ti_aZn_bO_x$ 组成的组 ;或
- (ii) 由 $Nb_aTi_bO_x$, $Ni_aZn_bO_x$ 和 SnO_2 组成的组 ;或
- (iii) 由 $Ni_aZn_bO_x$, SnO_2 和 $Ta_aTi_bO_x$ 组成的组 ;或
- (iv) 由 SnO_2 , $Ta_aTi_bO_x$ 和 $Ti_aZn_bO_x$ 组成的组 ;或
- (v) 由 $Ta_aTi_bO_x$, $Ti_aZn_bO_x$ 和 ZnO 组成的组 ;

其中, a、b 及 c 分别为 0.0005 到 1;

x 是一个足以使存在的氧与化学 / 电学活性材料中其它元素的电荷相平衡的数字,以及

其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中单个气体组分的单个浓度有关的信号,和至少一个与气体混合物中组分气体亚群的集体浓度有关的信号。

2. 如权利要求 1 所述的装置,其进一步包括催化氮氧化物还原的催化剂。

3. 如权利要求 2 所述的装置,其中催化剂位于气体分析仪的上游。

4. 如权利要求 1 所述的装置,其进一步包括一个或多个位于管道内注射器上游的气体分析仪。

5. 如权利要求 4 所述的装置,其进一步包括催化氮氧化物还原的催化剂。

6. 如权利要求 5 所述的装置,其中催化剂位于所述注射器上游的气体分析仪的下游。

7. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的装置,其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中单个氮氧化物组分的单个浓度有关或与气体混合物中所有氮氧化物组分的集体浓度有关的信号。

8. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的装置,其中气体分析仪输出信号至决策程序。

9. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的装置,其中气体分析仪输出信号至控制还原剂注入的决策程序。

10. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的装置,其中气体分析仪输出信号至计算需注入的还原剂量的决策程序。

11. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的装置,其中还原剂为氨或尿素。

12. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的装置,其中排放源为固定的燃烧源。

13. 如权利要求 12 所述的装置,其中燃烧源为发电厂、炉子、蒸汽轮机或燃气涡轮。

14. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的装置,其中气体分析仪输出信号至一个映射,从该映射输出信号至决策程序。

还原氮氧化物的方法和装置

[0001] 本申请是分案申请,其母案的申请日为 2003 年 6 月 19 日、申请号为 03814016.0,名称为“还原氮氧化物的方法和装置”。

[0002] 本申请要求于 2002 年 6 月 19 日申请的美国临时申请 No. 60/389866 的优先权,为所有目的将该申请的全文在此引入作为本申请的一部分。

技术领域

[0003] 本发明涉及还原氮氧化物的方法和装置。尤其是,涉及使用气体分析仪获得与多组分气体混合物的组分含量有关的信息,从而辅助控制还原,其中所述气体混合物中含有氮氧化物。

背景技术

[0004] 由排放源排出的例如燃烧所形成的氮氧化物(NO_x)是“酸雨”问题、光化学烟雾问题以及由此对环境造成的危害的主要原因之一。因此,必须在排放源排出的气体,例如燃烧过程的排放物排放至大气之前将气体中的这些有害物质尽最大可能地去除。

[0005] 以 NO_2 和主要为 NO 形式存在的氮氧化物的一个来源是由煤、油、气体、汽油、柴油燃料或其它化石燃料燃烧形成的。化石燃料的燃烧发生在例如固定装置中,例如炉子,所述装置用于产生或利用热。炉子可以与锅炉结合使用,例如用在蒸汽发生器中,所述蒸汽发生器驱动发电厂的蒸汽轮机,炉子的使用可以与工业操作有关,例如用于熔炉或化学反应器,或炉子的使用可以与为人类消耗提供热量有关。

[0006] 化石燃料还可以在移动装置中燃烧,所述装置包括提供机械动力的装置,例如内燃机,其可以用于车辆中从而进行运输或娱乐,或用于建筑、维护或工业操作的设备中;或用于燃气涡轮,其是由压缩燃烧流体(例如空气)驱动的,例如用于喷气式飞机的发动机中。但是,排出气体的装置例如内燃机或燃气涡轮也可以用于固定应用中。如上述的装置排出的废气为含有氮氧化物的多组分气体混合物。氮氧化物还可以由工业或市政废物的焚烧工厂排出。此外,上述源还可以排出一氧化碳和碳氢化合物。

[0007] 关于需要对将还原剂注入含有氮氧化物的气体混合物进行控制存在着问题。所希望的是使气体混合物中的氮氧化物尽可能大量地被还原。出于该目的,根据所存在的氮氧化物的量,通常将化学计量过量的还原剂注入气体混合物并由此进入氮氧化物内。过量还原剂的使用并不是设计本身所需要的,其主要原因是没有足够的关于气体混合物的组分含量的信息,从而不足以准确计算出所需要的化学计量当量的还原剂。当含有氮氧化物的气体混合物从其排放源经管道至其终点,例如排放至大气的地点时,其组分含量的变动通常是极不可预测的。这样,由于需要对氮氧化物的大部分进行还原,因此所注入的还原剂的量在事后证明是过量的。不管其是否是由于基于不准确或不完整信息的计算所导致的,为了确保有少量没有被利用或者不论量是多少存在着不完全反应而采用的过量的策略,其结果并不是人们所期望的,未反应的还原剂排放至大气中,其本身成了污染物。当氨为还原剂时,其会导致公知的“氨失误”。对于没有经过净化的气体混合物,或气体混合物中含有硫氧

化物时,未反应的氨同样能够与硫氧化物反应从而生成腐蚀性的粘的硫酸铵和 / 或硫酸氢铵沉淀物,从而损害管道。

[0008] 因此,需要有一种还原氮氧化物的方法和装置,提供对还原反应的控制,尤其是控制将还原剂注入含有氮氧化物的气体混合物中。特别地,需要有一种方法和装置,根据有关气体混合物的组分含量的信息,能够计算出需注入的还原剂的量。

[0009] 本发明满足了这些要求,提供一种对气体混合物进行分析的方法和装置,从而提供了与其组分含量有关的信息。在特定实施方案中,通过气体分析仪提供所述分析,所述分析仪可以放置在气体混合物所经过的导管的某些位置上,在这些位置上有利于得到关于气体混合物的有用信息,特别是有关其氮氧化物含量的信息。在另外的特定实施方案中,出于该目的采用气体分析仪,所述气体分析仪输出关于气体混合物中单一组成气体的含量和 / 或其中的气体亚群的集体含量的信号。在另外的特定实施方案中,将所述信息输入决策程序和 / 或映射,其可用于计算注入气体混合物中以及由此注入需还原的氮氧化物中的还原剂的需要量。本发明的其它实施方案如下文的详细描述,或者通过以下描述,这些实施方案对本领域技术人员来说将是显而易见的。

发明内容

[0010] 本发明的一个实施方案是还原氮氧化物的装置,所述氮氧化物含在由排放源排出的气体混合物中,所述装置包括(a)用于将来自排放源的气体混合物向下游传输的排气管道,(b)用于将还原剂注入管道的注射器,以及(c)位于管道内注射器下游的一个或多个气体分析仪。

[0011] 本发明的另一实施方案是还原由排放源排出的氮氧化物气体的装置,其包括(a)用于将来自排放源的氮氧化物气体向下游传输的排气管道,(b)用于将还原剂注入管道的注射器,(c)催化氮氧化物还原的第一催化剂,(d)位于第一催化剂下游的气体分析仪,以及(e)位于所述气体分析仪下游的用于催化氮氧化物还原的第二催化剂。

[0012] 在由排放源排出的含有氮氧化物的气体混合物中,将还原剂注入气体混合物中并使气体混合物与催化剂接触从而还原氮氧化物,本发明的另一实施方案是通过确定与气体混合物的组成含量有关的信息,以及根据与气体混合物的组成含量有关的信息控制还原剂的注射,从而确定需注射入的还原剂的量或者减少未反应还原剂的量或排放的方法。

[0013] 在由排放源排出的含有氮氧化物的气体混合物中,将还原剂注入气体混合物中并使气体混合物与催化剂接触从而还原氮氧化物,本发明的另一实施方案是通过确定与第一催化剂接触之后但是与第二催化剂接触之前的气体混合物的组成含量的信息,以及根据与气体混合物的组成含量有关的信息控制还原剂的注射,从而确定需注射入的还原剂的量或者减少未反应还原剂的量或排放的方法。

[0014] 具体地说,本发明涉及以下方面:

[0015] 1. 一种对由排放源排出的多组分气体混合物中包含的氮氧化物进行还原的装置,包括:

[0016] (a) 排气管道,用于将气体混合物从排放源传送至下游,

[0017] (b) 注射器,用于将还原剂注入管道中,以及

[0018] (c) 一个或多个气体分析仪,位于管道中注射器的下游。

- [0019] 2. 如第 1 项所述的装置,其进一步包括催化氮氧化物还原的催化剂。
- [0020] 3. 如第 2 项所述的装置,其中催化剂位于气体分析仪的上游。
- [0021] 4. 如第 2 项所述的装置,其中催化剂位于气体分析仪的下游。
- [0022] 5. 如第 2 项所述的装置,其中第一催化剂位于气体分析仪的上游,第二催化剂位于所述气体分析仪的下游。
- [0023] 6. 如第 5 项所述的装置,其中催化剂包括多个垂直排列的催化剂床,第一催化剂床垂直位于气体分析仪的上游,第二催化剂床垂直位于所述气体分析仪的下游。
- [0024] 7. 如第 2 项所述的装置,其中第一气体分析仪位于催化剂的上游,第二气体分析仪位于所述催化剂的下游。
- [0025] 8. 如第 1 项所述的装置,其包括多个气体分析仪。
- [0026] 9. 如第 2 项所述的装置,其包括多个气体分析仪,其中第一催化剂位于所述多个气体分析仪的上游,第二催化剂位于所述多个气体分析仪的下游。
- [0027] 10. 如第 1 项所述的装置,其进一步包括一个或多个位于管道内注射器上游的气体分析仪。
- [0028] 11. 如第 10 项所述的装置,其进一步包括催化氮氧化物还原的催化剂。
- [0029] 12. 如第 11 项所述的装置,其中催化剂位于气体分析仪的上游。
- [0030] 13. 如第 11 项所述的装置,其中催化剂位于气体分析仪的下游。
- [0031] 14. 如第 11 项所述的装置,其中第一催化剂位于气体分析仪的上游,第二催化剂位于所述气体分析仪的下游。
- [0032] 15. 如第 14 项所述的装置,其中催化剂包括多个垂直排列的催化剂床,第一催化剂床位于气体分析仪的上游,第二催化剂床位于所述气体分析仪的下游。
- [0033] 16. 如第 11 项所述的装置,其中第一气体分析仪位于催化剂的上游,第二气体分析仪位于所述催化剂的下游。
- [0034] 17. 如第 11 项所述的装置,其包括多个气体分析仪,其中第一催化剂位于所述多个气体分析仪的上游,第二催化剂位于所述多个气体分析仪的下游。
- [0035] 18. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪包括化学 / 电活性材料阵列。
- [0036] 19. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中单个气体组分的单个浓度有关的信号。
- [0037] 20. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中组分气体亚群的集体浓度有关的信号。
- [0038] 21. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中单个气体组分的单个浓度有关的信号,以及至少一个与气体混合物中组分气体亚群的集体浓度有关的信号。
- [0039] 22. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出信号至决策程序。
- [0040] 23. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中位于所有催化剂上游的气体分析仪以及位于所有催化剂下游的气体分析仪均输出信号至决策程序。
- [0041] 24. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中位于所有催化剂上游的气体分析仪、位于第一催化剂下游和第二催化剂上游的气体分析仪以及位于所有催化剂下游的气体分析

仪均输出信号至决策程序。

[0042] 25. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出信号至映射。

[0043] 26. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出信号至控制还原剂注入的决策程序。

[0044] 27. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出信号至计算需注入的还原剂量的决策程序。

[0045] 28. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中单个氮氧化物组分的单个浓度有关的信号。

[0046] 29. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中所有氮氧化物组分的集体浓度有关的信号。

[0047] 30. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中气体分析仪输出至少一个与气体混合物中一个或多个或所有氮氧化物组分的单个浓度有关的信号,所述信号被输出至计算需注入的还原剂量的决策程序。

[0048] 31. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中还原剂为氨。

[0049] 32. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中还原剂为尿素。

[0050] 33. 如第 1、2、10 或 11 项所述的装置,其中燃烧源为固定的。

[0051] 34. 包括如第 1、2、10 或 11 项所述的还原氮氧化物气体的装置的发电厂。

[0052] 35. 包括如第 1、2、10 或 11 项所述的还原氮氧化物气体的装置的炉子。

[0053] 36. 包括如第 1、2、10 或 11 项所述的还原氮氧化物气体的装置的蒸汽轮机。

[0054] 37. 包括如第 1、2、10 或 11 项所述的还原氮氧化物气体的装置的燃气涡轮。

附图说明

[0055] 附图 1 显示了化学 / 电活性材料阵列。

[0056] 附图 2 为在化学 / 电活性材料阵列中覆盖有电介质覆盖层的交指状电极图样的示意图,其形成 16 个空白孔。

[0057] 附图 3 描述了在化学 / 电活性材料阵列中的电极图样、电介质图样以及传感器材料图样。

[0058] 附图 4 为气体流动的布局示意图,例如来自锅炉的燃烧废气经过 SCR 系统。

[0059] 附图 5 为气体流动的布局示意图,例如来自锅炉的燃烧废气经过 SCR 系统。

[0060] 附图 6 显示了将催化剂或催化剂床放置于 SCR 系统中。

[0061] 附图 7 是气体流动的布局示意图,例如来自锅炉的燃烧废气经过含有气体分析仪的 SCR 系统。

[0062] 附图 8 为内燃机的示意图,其显示了气体分析仪的布置。

[0063] 附图 9 为内燃机的示意图,其显示了气体分析仪和 SCR 系统的布置。

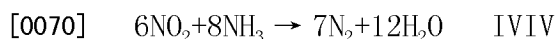
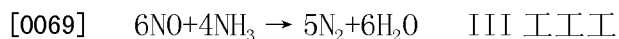
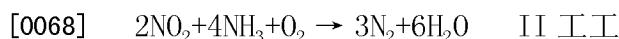
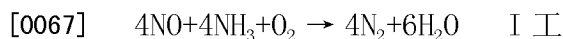
具体实施方式

[0064] 没有催化剂时,在温度约 850℃至约 1200℃下,优选约 900℃至约 1100℃,通过与还原剂接触可以还原氮氧化物。其通常称为选择性非催化还原。使温度足够高从而进行还原的最常见方法是,在排放氮氧化物的排放源处或附近,例如燃烧源,将还原剂注入含有氮

氧化物的气体混合物中。氮氧化物主要是通过排放源的高温转化成无毒的分子氮。氨(例如无水氨)是通常所采用的还原剂,但是尿素也可以作为另一备选的还原剂。与催化还原(以下描述)相比,在非催化还原中需要三至四倍的还原剂才能达到相同的还原程度。

[0065] 因此,更常用的是选择性催化还原,其中通过将氮氧化物和还原剂与催化剂接触,从而使由排放源例如燃烧源排出的氮氧化物减少。为了对所需要的还原剂进行优化利用,优选采用催化还原方法来从排放源例如燃烧废气中除去氮氧化物,这是由于在所述废气中含有氧气。作为还原剂,经证明氨气(例如无水氨)是较为合适的,这是因为氨气在适当的反应催化剂存在下很容易与氮氧化物反应,但是只与气体中的氧气在极小程度下反应。尿素可以作为还原剂的另一选择。

[0066] 为了对燃烧废气中的氮氧化物进行选择性的还原,例如,已知所采用的方法是,在压力下将气态氨(NH_3)注入废气流中,或者在没有压力的条件下将溶于水的氨注入废气蒸汽中,同时借助于在邻近的管道气体通道中设置具有适当节流的混合节段,从而在废气流中实现氨和温度的无烟带分布。炉子烟道排出的气体混合物可能含有,例如 1-20 体积%的氧气、40-2000ppm (体积浓度)氮氧化物以及 10-5000ppm (体积浓度) SO_2 和 SO_3 。采用氨作为还原剂的氮氧化物的催化还原通常根据以下一个或多个反应进行:



[0072] 如附图 4 所示,在典型的燃烧过程中,来自炉子(1)的烟道气体经导管(20)进入高温电除尘器(2),在此使所述气体不含灰尘。然后通过注射器(3)引入氨/空气混合物与所述气体接触,并在除尘器(2)下游的废气流中均匀分布。然后所述混合物经导管(22)进入催化还原反应器(4)。

[0073] 如附图 4 所示,反应器(4)中的催化剂(7)可以是垂直排列的催化剂床,第一组催化剂床(5)位于第二组催化剂床(6)的上面。如果需要,可以将气体分析仪放置在单个催化剂床之间,或位于第一组和第二组催化剂床(5)和(6)之间。催化剂可以是例如单块的陶瓷蜂窝状催化剂的形式,所述催化剂一块接一块地放置,从而对废气中的氮氧化物进行催化还原。在反应器(4)中,催化剂之间和单个催化剂床之间可允许的距离具有较宽的范围。确定催化剂或催化剂床间隔设置的尺寸,从而确保气体在管道中产生湍流状横向移动,并避免局部混合或“沟流”。

[0074] 如果需要,气体混合物可以从还原反应器(4)经导管(24)传输至硫氧化物净化器(8),在此使硫氧化物与水或含水稀硫酸反应生成浓 H_2SO_4 。离开净化器(8)的经完全纯化的废气然后经导管(26)传输至烟囱(9),从而排入大气。在附图 4 中,废气从其来源即炉子(1)排出,经管线和其它组件传输至其目的地,烟囱(9),从而排放至大气。从炉子(1)至烟囱(9)的流动方向认为是向下游,相反方向为向上游。废气混合物传输所经过的以及在其中发生还原反应的管线和其它组件一起作为气体混合物流动、传输、处理和沉积的管道。气体分析仪或其气体传感组件可以定位在沿着该管道的任意位置,不论是在导管内还是位于组件内,例如反应器(4)中的催化剂(7)中。在附图 4 中的装置中举例说明的是多个催化剂

床,类似地,所述装置也可以含有多种催化剂。

[0075] 另外,如附图 5 所示,滤尘器(2)可以位于催化剂(7)的下游。在另一方案中,如附图 6 所示,需脱氮的气体混合物可以水平经过含有一种或多种催化剂或催化剂床的反应器(30)。如上所述,在该水平构造中可以采用多种催化剂和 / 或催化剂床,一个或多个气体分析仪可以位于每种催化剂和 / 或催化剂床之间。

[0076] 在本发明的方法中,基本上可以采用所有的适于对氮氧化物进行选择还原的催化剂。它们的例子包括活性炭,或者催化剂,其为铁、钛(例如基于锰的 TiO_2)、钨、钒以及钼的氧化物的混合物(参见,例如 DE2458888,为所有目的将该申请的全文在此引入作为本申请的一部分),或者是由天然或合成硅酸铝构成的催化剂,例如沸石(ZSM-5),或者是含有铂族贵金属的催化剂。例如,含有氮氧化物和硫氧化物的烟道气流可以通过催化剂床,所述催化剂床由位于载体上的催化剂构成,所述催化基本上由 3-15 重量%五氧化钨(V_2O_5)构成,而载体由二氧化钛(TiO_2)、硅石(SiO_2)、和 / 或氧化铝(Al_2O_3)构成。

[0077] 氮氧化物还原用的催化剂可以具有任意几何形状,例如单块蜂窝状或小球形或颗粒状。然而,优选使催化剂床中出现大的空隙和平行气体通道的催化剂形状,例如蜂窝状催化剂,这是由于管道气体通常含有大量的灰尘,其会堵塞催化剂床。蜂窝状形式提供了较低的回压,并可以更加简单地除去灰尘。脱氮催化剂可以由例如载体催化剂构成,所述载体催化剂由莫来石蜂窝状主体(其具有 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 150\text{mm}$ 的尺寸,其孔密度为 $16/\text{cm}^2$),以及发光沸石类型的沸石涂层构成。对于颗粒状活性炭,通常使用移动床。

[0078] 所述催化剂可以完全由以下组成,具有催化活性的团块(固体催化剂),或可以沉积在惰性、陶瓷或金属主体上的具有催化活性的物质,所述主体可以任选涂覆扩大表面积氧化物层(载体催化剂)。例如,所述催化剂可以是固体床反应器形式,其流动方向优选垂直向下。所述反应器可以包括蜂窝状结构,其中含有晶状钒-钛化合物作为具有催化活性的物质。在设计管道气体鼓风机的尺寸时应考虑固体床反应器的压力损失。在反应器中垂直向下流动用于防止固体杂质在催化剂内的沉积或者使它们在可接受的范围内。通过吹入压缩空气或蒸汽间断地除去所产生的积垢。

[0079] 优选在单个反应器中进行的催化反应可以在约 $250-550^\circ\text{C}$ 的温度下进行,优选约 $350-450^\circ\text{C}$,更优选地 $380-420^\circ\text{C}$ 。所述温度不应过高或过低,过高使还原剂降解(例如氨转化为 NO_x 和水),过低使还原剂不能完全与所排出的 NO_x 反应,从而释放进入大气,其本身成为污染物。还原剂和氮氧化物的摩尔比通常为约 0.6-1.8,优选约 1.0-1.4。如果在含有燃烧源的设施例如发电厂中进行满负荷运行时,烟道气体的温度很容易达到 $350-400^\circ\text{C}$,在所述温度下,可以利用脱氮催化剂。当在变动负荷运行的条件下,通常烟道气体的温度降至催化剂在部分负荷区域内运行时所需要的最低温度,从而通常需要一旁路系统用于在除去锅炉中热量的最后一步之前将烟道气体分出来,从而维持反应温度。

[0080] 而且,在高灰尘区域内进行操作可以由于管道灰尘而导致催化剂磨损,引起灰尘沉积从而导致催化剂通道或孔堵塞。为了防止出现上述并发现象,需要在相对较短的时间间隔用(例如)热蒸汽将其吹走,从而进行清洗。然而,优选对含有极少量灰尘或大部分灰尘已经被去除的废气实施所述还原步骤,这是因为所述催化剂的机械和热负荷少得多。为了除去灰尘,采用高温电滤尘器尤其适用。与低温工作的电滤尘器相比,该类型的过滤器需要相对高一些的投资,但是避免了再加热设施以及与催化剂磨损有关的问题。另外,所述两个

实施方案均具有的优势是除去的灰尘不会被还原剂污染。

[0081] 为了使烟道气体中氮氧化物含量有效地降低,一种方法是如上所述以超过根据反应 I-V 所需的化学计量加入过量的还原剂。但是,如果在脱氮反应中所述还原剂没有完全转化,并且当废气排入大气时,其中还存在少量的还原剂(如果还原剂为氨时称为“氨失误”),这样就不能满足限制经处理的烟道气体中还原剂含量的通常目的,所述目的是将其控制在可接受水平,例如体积浓度为 5-10ppm。另一种方法是采用少于化学计量的还原剂,并采用体积增加的催化剂进行补偿,但是其增加了催化剂成本。而且,脱氮过程的效率将由于缺少化学计量的还原剂而降低,其是所述反应的限制因素,从而不会使氮氧化物的还原达到可接受的水平。本发明的方法和装置提供了关于正在进行脱氮处理的气体混合物的组成含量的信息,这样可以确定需要注射入气体混合物中的还原剂的正确量,从而减少了未反应还原剂的释放。

[0082] 为了控制脱氮反应,在气体混合物排入大气之前,还需要通过确定其组成含量以评价反应是否成功。如果所述反应是无催化的,可以在例如当气体混合物通过注入还原剂的地点之后的一个或多个位置进行所述确定,或者,如果所述反应是经过催化的,可以在当气体混合物通过还原反应器的下游的一个或多个位置进行所述确定。另一选择,如果采用氧化催化剂对未反应的还原剂进行氧化,可以在当气体混合物通过氧化催化剂下游的一个或多个位置确定与组分有关的信息。

[0083] 当采用上述氧化催化剂时,所述还原剂例如是氨,根据以下反应,氨被氧化成氮气和

水;

$$[0084] \quad 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 \quad \text{VI}$$

[0085] 用于该典型的典型氧化催化剂是以过渡金属为基础的,例如含有铜、铬、锰和 / 或铁的氧化物的催化剂。较为有利地是采用以下催化剂,该催化剂基本上由约 2-7 重量%、在硅石载体上的钒组成,其中钒用至少一种碱金属助催化,钒与碱金属的原子比为约 1:2 至 1:5,有利之处在于根据所述反应 VI,所述催化剂具有高的转化程度。所采用的碱金属优选为钾。

[0086] 本发明的方法和装置可以用来控制氮氧化物还原的方式的一个例子是对还原剂注入氮氧化物进行控制,例如控制将还原剂注入含有氮氧化物的气体混合物中。如果氮氧化物是由燃烧源排出的,可以根据燃烧所放出的废气流的组分含量对还原反应进行控制。可以在将还原剂注入氮氧化物之前或之后的各点上及时获得与废气的组成含量有关的信息。

[0087] 可以由暴露于气体混合物的气体分析仪获得与含有氮氧化物的气体混合物的组成含量有关的信息。最方便的方法是将一个或多个气体分析仪放置于管道中,含有氮氧化物的混合物从其排放源经过所述管道到达其终点,例如排入大气中。当废气是从燃烧排出的,那么其构成一个挑战,这是由于燃烧废气所达到的高温将降解构成许多分析仪器的材料和结构。当暴露于温度约 300℃ 或更高的气体或气体混合物时,本发明采用的气体分析仪不会被降解或发生故障。优选地,所述分析仪在更高的温度也不会降解或发生故障,例如约 400℃ 或更高,约 500℃ 或更高,约 600℃ 或更高,约 700℃ 或更高,约 800℃ 或更高,约 900℃ 或更高或约 1000℃ 或更高。因此,在本发明中使用的气体分析仪包括其反应性或气体传感组件可以放置在具有如上所述温度的气体混合物中,从而位于注入还原剂以进行还原反应

的同一管道内。尽管分析仪安装在管道内时其与导线连接,所述导线传送分析仪的信号输出至其它地方供进一步的处理,但是,分析仪和需还原的氮氧化物或含有氮氧化物的气体混合物的唯一接触发生在将氮氧化物从来源排放至终点的管道内。所述分析仪并不是通过将气体从管道中提取出以在一个独立的位于管道外部的腔室中进行分析而工作。

[0088] 暴露于含有氮氧化物的气体混合物的气体分析仪提供与气体混合物的组分含量有关的信息,从而控制还原反应。尤其是,采用所述信息控制将还原剂注入氮氧化物中,例如通过控制将还原剂注入含有氮氧化物的气体混合物中。在注入还原剂之前或所述气体混合物与催化剂接触(如果使用催化剂)之前获得的有关气体混合物的组分含量的信息可以帮助计算还原剂的正确化学计量。所述“正确化学计量”是指足够与混合物中存在的所有氮氧化物反应的量,而不需要提供过量的还原剂,所述过量还原剂本身作为污染物随着混合物传送至下游。在注入还原剂之后获得的关于所述气体混合物的组成含量的信息可用于评价所述计算的准确性,所述计算确定了还原剂的正确化学计量。如果位于注射器下游和催化剂(如果使用催化剂)下游的气体混合物中含有多于所期望的氮氧化物或者还原剂,则表明所述计算是不准确的,那么可以根据从发生所述还原反应的位置的下游获得的信息,对所述计算进行调整。

[0089] 附图 7 显示了将气体分析仪放置在还原反应器 44 上游 40、下游 42 以及注入还原剂的位置的上游 46 的布局示意图,所述反应器 44 中采用了催化剂。通过导线 48、50 和 52,将有关气体混合物的组分含量的信息输入还原剂控制系统 54。除了注射还原剂的泵之外,所述还原剂控制系统可以含有决策程序和 / 或映射(decision-making routine and/or map)。来自气体分析仪 46 的信息可以前馈入控制系统 54,从而辅助进行有关需注入气体混合物中的还原剂量的第一计算。来自气体分析仪 40 的信息可以反馈至控制系统 54,以评价气体混合物中还原剂的量和分布是否如所期望的,根据上述发现,有助于根据需要对需注入气体混合物中的还原剂量的原始计算进行调整。来自气体分析仪 42 的信息可以反馈至控制系统 54,以评价气体混合物中的氮氧化物和还原剂是否降至所需要的程度,以及根据所述发现,有助于根据需要对需注入气体混合物中的还原剂量的原始计算进行调整。

[0090] 气体源 56 可以是固定的燃烧源,例如炉子或蒸汽涡轮的锅炉;可以是固定的、移动的或自推进的燃烧源,例如燃气涡轮或内燃机;或者不涉及燃烧的化学反应,例如工业工艺。尽管显示氨为还原剂,但是其它的还原剂例如尿素也是有用的。

[0091] 为了控制还原剂注射器的运作,还原剂控制系统执行有关还原反应的不同运行特点的特定决策程序。气体分析仪向控制系统提供有关运行特点的信息,例如还原剂注入的量和速率、在反应发生之前气体混合物中是否存在所述还原剂、以及根据反应完成后气体混合物中氮氧化物和 / 或还原剂存在的量确定反应是否成功。所述还原剂控制系统根据所确定的气体混合物中存在的氮氧化物的量,计算需要注入的还原剂的初始量,并根据反应前气体混合物中成功并入的还原剂的程度和根据不发生还原剂失误时气体混合物中已经反应了的氮氧化物的程度来调整所述计算,从而控制还原剂的注入。

[0092] 通过微处理器芯片运行所述还原控制系统中的决策程序,并对上述信息应用一个或多个运算法则和 / 或数学运算,从而得到数值形式的决定,其等同于特定运行特征应具有的需要状态或条件。基于决策程序的结果,还原控制系统给出指示,改变还原剂注入的速率和量,从而使还原反应尽可能地接近理想状态,所述理想状态的特征是具有最小量的残

余氮氧化物和最小的还原剂失误。在本发明的优选实施方案中,含有氮氧化物的气体混合物在还原反应后被还原成不含有或基本不含有氮氧化物,和 / 或不含有或基本不含有还原剂。

[0093] 在执行决策程序时,所述还原剂控制系统可以并优选采用映射。映射位于只读存储器中,其为关于还原反应的各种运行特征的电子集合。在一个实施方案中,可以在映射中设置关于特定运行特征的量值范围。其可以是例如 350 至 750℃ 的温度范围,所述范围被分为每 25℃ 为一增量。对于在所设定范围内的每个参数或运行特征的每一单个值,所述映射可以为一个或多个其它运行特征赋予一可接受值,或者可以用于决策程序的因子。所述映射可以是关系数据库的形式,可以通过计算机程序的查找指示访问所述映射。

[0094] 在执行决策程序以控制氮氧化物的还原反应的运行时,可以将代表运行特征 A 的状态或条件的值,例如电信号大小,输入还原剂控制系统。在决策测序如何利用信号的一个例子中,微处理器芯片确定代表每个运行特征 B 和 C 的状态或条件的值,并读取映射,根据 B 和 C 的值,确定运行特征 A 的目标值 D。所述目标值可以是记录在映射中的预先选定的值,或者是还原剂控制系统通过记录在映射中的数学运算进行计算得出的值,其中,只有在 B 和 C 的值确定的情况下才能进行指定 D 的计算。例如,确定 A 和 B 之差的绝对值,所述绝对值加上 C 时,成为目标值 D。

[0095] 运行特征 A 的值与目标值 D 相比,如果 A 与 D 存在所期望的关系,则还原剂控制系统不作出任何调整操作的指示。如果所述 A 与 D 不存在所期望的关系,则在其它备选实施方案中,决策过程读取映射以便根据运行特征 E 和 F 的值确定 A 的期望值或值范围;或者通过读取映射确定在执行对 E 和 F 的数学运算中采用的系数,计算 A 的期望值。E 和 F 的值可在进行决策时确定,或者可以是存储在映射中的预先选择的值。在任一种情况下,一旦确定了 A 的期望值,所述还原剂控制系统指导对还原反应所必需的运行特征进行调整,调整方式是获得 A 的期望值所必须的。可以通过调整运行特征 A 本身或调整其它可以影响 A 的状态或条件的运行特征进行上述操作。例如,可以通过以下方式控制还原反应:调整注入的还原剂的量或频率,调整不同位置的注射器的注射时间,对气体混合物或还原催化剂进行加热或冷却,和 / 或调整排放源的运行,例如控制燃烧反应中的燃料空气比。

[0096] 在本发明中,关于由化学反应排出的气体混合物例如燃烧源的废气的组分含量信息可用作还原剂控制系统的决策程序的输入。在上述例子中,关于燃烧废气的信息可作为输入的有关一个或多个运行特征 A、B、C、D、E 或 F 的代表值,或者可以作为决策程序执行的运算的系数。在该发明中,关于气体组成的信息被输入决策系统中,其形式是一个或多个信号,所述信号与所排出的气流中特定单个组成气体或由某些气体而不是所有气体构成的特定亚群或单个组分和亚群的单个浓度有关。所述关系可以是数学关系,例如单调关系,包括例如对数、倒数值或换算值。以上是通过将气体分析仪例如化学 / 电活性材料阵列暴露于所排出的气流中从而产生例如电或光信号来实现的。

[0097] 提供有关所排出的气流中特定组分气体或亚群的单个浓度信息的能力使得可以对映射进行校准。在需要进行控制的反应或装置使用之前,当建立映射时,必须对包括不同条件的足够大样本下系统地运行所述反应或装置,从而确定代表各种参数或运行特征的值,所述足够大样本接近了在实际运行中所有可能发生的条件。气体分析仪例如化学 / 电活性材料阵列可用于分析所排出的气流的组成,从而提供基于其中单个组分或亚群的浓度

的信息,所述信息记录于映射中,并与在相同运行条件下所测量的其它参数值或运行特征相关。

[0098] 然而优选地,所述提供有关排出的气流中的单个组分或亚群的浓度的能力被用于在还原反应进行时对映射进行实时校准或重新校准。例如,可以用实时提供的气体浓度的值,在映射中建立代表单个气体或亚群的浓度的值和代表不同参数或运行特征的值之间的联系。其可以是涉及数学运算的决策程序,其中代表单个气体组分或亚群的浓度的值用作因子或系数。代表单个气体组分或亚群的浓度的值可以是未确定的,直至在决策系统中执行所述数学运算从而作出决策。只有当作出决策时才确定代表单个气体组分或亚群的浓度的值并提供给决策程序,因此不需要基于在作决策时可能不准确的信息作出决策。当映射中一个或多个参数或运行特征与有关单个气体组分或亚群的浓度的信息相关,而所述关于气体浓度的信息是在反应或装置正在工作时实时提供的,那么所述映射显然具有重大的价值,因为这使得基本上可以对所述映射进行实时的连续重新校准。

[0099] 在本发明中,可以将关于排出气体组成的信息从气体分析仪提供给映射,所述分析仪采用一种或多种电/化学活性材料,从而对排出的气流进行分析。然后将气体分析仪产生的响应作为输入,任选与其它传感器例如温度传感器的输入一起,用于对还原反应进行控制的运算法则的运算中。

[0100] 就发动机而言,有几种方式将气体分析仪(例如含有一种或多种电/化学活性材料的装置)结合进还原剂控制系统的运行中,以控制还原剂的注射,最终控制还原反应。所述一种或多种电/化学活性材料可以构成传感器阵列,其对多组分气体混合物例如废气流中的单个气体组分或气体亚群具有敏感性。所述传感器可以由半导体材料制成,所述材料只对具有共同特征的单个气体或气体亚群产生响应,所述共同特征例如类似的氧化电势、负电性或形成自由基的能力。当对燃烧进行表征时,上述是所关心的性能。

[0101] 来自燃烧反应的废气流中的单个气体和气体亚群的典型例子包括氧气、一氧化碳、氢气、二氧化硫、氨、 CO_2 、 H_2S 、甲醇、水、碳氢化合物(例如 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 其可以是饱和的或不饱和的,或任选由杂原子替代;及其环状或芳香族类似物)、氮氧化物(例如 NO 、 NO_2 、 N_2O 或 N_2O_4),或氧化碳(CO 、 CO_2 或 C_5O_3)。电/化学活性材料阵列对由废气流形成的多组分气体混合物的响应可以用于确定需要对还原反应进行何种类型的控制从而进行反应,使得在所述反应中最大可能地降低氮氧化物含量,而不会引起不可接受的还原剂失误。

[0102] 作为例子,附图 8 和 9 显示了气体分析仪例如传感器材料阵列在车辆内燃机的排气系统中的几种可能位置。附图 8 和 9 中的发动机包括质量气流和外部温度传感器 60、怠速阀 62、节流位置阀 64、废气再循环阀 66、空气温度传感器 68、压力传感器 70、进气孔 72、进气歧管 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、排放控制装置(例如催化转化器和/或存储或减少 NO_x 的装置)90 以及温度传感器 92。附图 8 和 9 所示的温度传感器不需要放置于邻近排放控制装置 90 或 SCR 催化剂 104,或其它的温度传感器可以位于排气管道的其它位置。附图 8 显示了气体分析仪的三种可能位置 94、96、98,它们可以是排放控制装置的上游或下游。箭头表示根据需要供信息进/出发动机控制单元进/出一个或多个传感器或致动器的位置。

[0103] 位置 94 处的气体分析仪邻近发动机放置,并直接对单独气缸的废气产生响应。由于其紧邻性和快速响应,该位置的所述阵列可以从每个独立气缸获得信息或控制每个独立

气缸的运行。位于该位置的阵列暴露于非常高的废气温度,而半导体传感器材料非常适合该温度。附图 8 中位置 96 处的气体传感器在较低的温度下工作,暴露于已经通过预催化而在组成上发生改变的气体。但是,该处的气流仍然含有很多化学信息,这些化学信息可以用于控制氮氧化物的还原。该处位置还适合于前馈控制,通过传感器材料阵列控制催化转化器的操作,所述催化转化器催化未燃烧燃料的完全氧化。位置 98 可用于监测发动机的排放和催化转化器的当前状态。基于来自该处的气体分析仪的信息,所述催化转化器可以再生或者经反馈过程控制。

[0104] 附图 9 显示了 SCR 催化剂 104 以及气体传感器在控制系统中的设置,其中将还原剂在位置 110 处注入排气管道。还原剂由贮罐 102 提供,并通过还原剂控制系统 100 注入废气管道中。还原剂控制系统 100 包括将还原剂注入废气管道中所必需的泵,并与微处理芯片连接以使信号被传送至微处理器芯片或从微处理器芯片传出,从而控制还原剂的注入。气体分析仪例如气体传感器可以在该设置中用于前馈(位置 106)或反馈(位置 108)控制。所述气体传感器对多种可能存在于燃烧废气流中的气体产生响应,例如氨、氮氧化物、一氧化碳、氧气、碳氢化合物以及水。所述还原剂控制系统以及还原剂的注入可以由来自气体分析仪的信息进行控制,所述气体分析仪位于还原催化剂的上游和/或下游,任选位于还原剂注射器的上游和/或下游。有关含有氮氧化物的气体混合物的组成含量的信息被提供给微处理器芯片中的决策程序和/或映射,从而将其处理成信号,所述信号发送至还原剂泵、发动机或加热或冷却装置,从而控制还原反应。

[0105] 用本发明的方法和装置控制其氮氧化物还原的内燃机可以用于多种目的,包括例如,任何类型的用于运输或娱乐的车辆,例如小汽车、卡车、公共汽车、火车头、飞机、太空船、船、水艇、全地形车或摩托雪橇;或用于建筑、维护或工业操作的设备,例如泵、电梯、起重机、吊车、发电机,或者用于拆除、运土、挖掘、钻探、开矿或草地维护的设备。

[0106] 尽管根据对燃烧(即化石燃料的氧化)所产生的氮氧化物的还原控制对本发明进行了详细描述,但是本发明还适用于对任何其它类型化学反应产生的气体混合物中可能存在的氮氧化物的还原。其同样还适用对于不与其它气体形成混合物的氮氧化物的还原,其中例如气体分析仪用于确定与氮氧化物群中每个单个氮氧化物的相对浓度有关的信息。该发明同样还适用于除了氨和尿素之外的还原剂。

[0107] 由此可以看出,在本发明的不同实施方案中,由于可以具有多个还原剂注射器,因此可以在每个还原剂注射器的上游或下游在导管内设置一个或多个气体分析仪。如果使用滤尘器,滤尘器可以设置在还原剂注射器和/或一个或多个气体分析仪的上游。

[0108] 如果存在催化剂,所述催化剂可以位于一个或多个气体分析仪的上游或下游。第一催化剂可以位于一个或多个气体分析仪的上游,第二催化剂可以位于一个或多个气体分析仪的下游,当催化剂为多个垂直排列的催化剂床时尤其如此。第一气体分析仪可以位于催化剂的上游,第二气体催化剂可以位于所述催化剂的下游。一个或多个气体分析仪可以位于第一和第二催化剂之间。一个或多个气体分析仪可以位于气体混合物的流动流的终点,例如排入大气的位置。

[0109] 如果气体分析仪输出信号至决策程序,位于所有催化剂上游的气体分析仪、位于第一催化剂下游和第二催化剂上游的气体分析仪、和/或位于所有催化剂下游的气体分析仪中的每一个都可以输出信号至决策程序。气体分析仪可以输出至少一个与气体混合物中

单个氮氧化物组分的单个浓度有关的信号,和 / 或输出至少一个与气体混合物中所有氮氧化物组分的集体浓度有关的信号。所述气体分析仪又可以输出信号至映射。所述气体分析仪还可以输出信号至控制还原剂注入的决策程序,例如通过计算需注入的还原剂的量进行控制。

[0110] 在注入还原剂之前和 / 或气体混合物与任意催化剂接触之前,可以确定与气体混合物的组分含量有关的信息。也可以在气体混合物与第一催化剂接触之后但是在与第二催化剂接触之前,或者在气体混合物接触了所有催化剂之后,确定与气体混合物的组分含量有关的信息。例如,位于所有催化剂上游的气体分析仪以及位于所有催化剂下游的气体分析仪的每一个均可以输出单独的信号至决策程序。

[0111] 可以根据上述有关气体混合物的组分含量的信息控制还原剂的注入,例如确定需要注入气体混合物中的还原剂量。有关气体混合物的组分含量的信息可以是一个或多个气体分析仪的输出,可以与气体混合物中单个气体组分(例如氮氧化物)的单个浓度有关,和 / 或与气体混合物中组分气体亚群(例如所有的氮氧化物)的集体浓度有关。

[0112] 在本发明中,化学 / 电活性材料阵列在变化的温度条件下直接检测多组分气体系统中的一个或多个分析物气体。“直接检测”是指气体传感材料阵列被暴露于构成多组分气体系统的气体的混合物,例如流动气体流。所述阵列可以设置于气体混合物内,尤其是如果需要的话可以位于气体混合物源内。另一选择,尽管不是优选的,所述阵列可以位于一腔室中,气体混合物从位于另一位置的来源进入所述腔室。当气体进入其中设置有阵列的腔室中时,所述气体混合物可以通过管线、管道或其它任何适当的气体传送装置进入和离开腔室。

[0113] 当气体传感材料暴露于多组分气体混合物时,可以获得响应,所述响应是气体混合物中一种或多种分析物气体的浓度的函数。传感器材料将同时(或基本同时)暴露于每种分析物气体,一种分析物气体不需要与多组分气体混合物物理隔离开,以便能够对所述混合物和 / 或其中的一种或多种分析物组分进行分析。所述发明可以用于例如获得响应,从而检测燃烧气体和 / 或测量其浓度,例如不同温度下气体混合物例如汽车尾气中的氧气、一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物例如丁烷、 CO_2 、 H_2S 、二氧化硫、卤素、氢气、水蒸气、有机磷气体以及氨。

[0114] 本发明利用传感材料阵列分析气体混合物和 / 或其中的组分,以便例如获得对系统中一种或多种分析物气体的响应,检测系统中一种或多种分析物气体的存在和 / 或计算其浓度。“阵列”是指至少两种在空间上分隔开的不同材料,例如附图 1 中所示。所述阵列可以包括例如 3, 4, 5, 6, 8, 10 或 12 种气体传感材料,或根据需要具有更多或更少的数量。优选地,对于待分析的混合物中的每种单独气体或气体亚群均提供至少一种传感材料。但是,较为可取的是提供一种以上对混合物中的单个气体和 / 或一特定气体亚群产生响应的传感材料。例如,包括至少 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 或 12 个传感器的传感器组可用于检测混合物中一种或多种单独组分气体和 / 或一种或多种气体亚群的存在,和 / 或计算其浓度。传感器组可以具有也可以不具有相同的组件,其可用于获得对分析物的响应,所述分析物是混合物中的独立气体组分或气体亚群。正如“亚群”所指,作为分析物的气体亚群可以含有或不含有其本身也是一种分析物的单个气体作为其中的一个组分。

[0115] 本发明可用于检测气流中可能存在的气体。例如,在燃烧过程中,可能存在的气体

包括氧气、氮氧化物(例如 NO、NO₂、N₂O 或 N₂O₄)、一氧化碳、碳氢化合物(例如 C_nH_{2n+2}, 可以是饱和的或不饱和的, 或任选被杂原子替代; 及其环状或芳香族类似物)、氨或硫化氢、二氧化硫、CO₂ 或甲醇。其它感兴趣的气体可以包括乙醇蒸汽、溶剂蒸汽、氢气、水蒸气、衍生自饱和及不饱和碳氢化合物的气体、醚、酮、醛、羰基化合物、生物分子和微生物。多组分气体混合物中作为感兴趣的分析物的组分可以是单个气体, 例如一氧化碳; 可以是混合物中的某些气体但不是所有气体构成的亚群, 例如氮氧化物(NO_x) 或碳氢化合物; 或是一种或多种单个气体和一种或多种亚群的组合。当气体亚群为分析物时, 化学 / 电活性材料对多组分气体混合物中所述亚群的所有成分的集体浓度产生响应。

[0116] 化学 / 电活性材料所接触的混合物中含有的分析物气体可以是单个气体、气体亚群、或与惰性气体例如氮气混合的一种或多种气体或亚群。感兴趣的特定气体为供体气和受体气。这些气体是将电子供给半导体材料的气体, 例如一氧化碳、H₂S 和碳氢化合物, 或者是从半导体材料接收电子的气体, 例如 O₂、氮氧化物(通常表示为 NO_x) 和卤素。当暴露于供体气时, n 型半导体材料的电阻值减少、电流增加, 从而由于 I²R 加热其显示出温度升高。当暴露于受体气时, n 型半导体材料的电阻值增加、电流减少, 从而由于 I²R 加热显示出温度下降。P 型半导体材料表现相反。

[0117] 当材料暴露于含有一种或多种分析物气体的混合物时, 可以基于至少一种所述材料, 优选是每种和所有材料的电性能所发生的改变, 例如 AC 阻抗, 利用所述传感器材料获得与气体混合物组分含量有关的信息如气体浓度的测量值。可以根据所述传感器材料的其它电性能的改变程度, 例如电容、电压、电流、或 AC 或 DC 电阻, 对气体混合物进行分析。例如可以通过测量恒定电压下的温度改变来确定 DC 电阻的改变。传感器材料的其中一种上述性能的变化是气体混合物中分析物气体分压的函数, 其又确定了当分析物气体分子吸附于传感器材料表面上时气体的浓度, 从而影响了所述材料的电响应特征。通过使用化学 / 电活性材料阵列, 当其暴露于含有一种或多种分析物气体的混合物时, 所述材料显示的各个响应的图样(pattern) 可用于同时和直接检测多组分气体系统中至少一种气体的存在, 和 / 或计算其浓度。本发明反过来又可用于确定气体系统的组成。附图 1 中示意性地阐述了所述构思, 以下将对其举例描述。

[0118] 为了进行描述, 以下给出了传感器材料暴露于含有一种分析物气体的混合物的理论示例。当获得响应时, 事件描述为阳性(+), 当没有获得响应时, 事件描述为阴性(-)。材料 1 对气体 1 和气体 2 产生响应, 但是对气体 3 不响应。材料 2 对气体 1 和气体 3 产生响应, 但是对气体 2 不响应, 材料 3 对气体 2 和 3 产生响应, 但是对气体 1 不响应。

[0119]

	材料 1	材料 2	材料 3
气体 1	+	+	-
气体 2	+	-	+
气体 3	-	+	+

[0120] 因此, 如果由材料 1、2 和 3 构成的阵列对未知气体的响应如下,

[0121]

	材料 1	材料 2	材料 3
未知气体	+	-	+

[0122] 则所述未知气体被确认为气体 2。每个传感器材料的响应是混合物中分析物气体或分析物气体亚群的分压的函数,以及由此也是分析物气体的浓度或分析物气体亚群的集体浓度的函数;可以将响应量化或记录为一个可处理值,例如数值。在上述情况下,一个或多个响应的值可用于生成有关混合物中存在一种或多种分析物气体的定量信息。在多组分气体系统中,可以采用化学计量学、神经网络或其它图样识别技术计算混合物系统中的一种或多种分析物气体的浓度。

[0123] 所使用的传感材料为化学/电活性材料。“化学/电活性材料”是对混合物中至少一种单个气体具有电响应的材料。某些金属氧化物半导体材料、它们的混合物或金属氧化物半导体和其它无机化合物的混合物是化学/电活性材料,在本发明中尤其有用。当本文中使用的每种不同化学/电活性材料暴露于混合物和/或分析物气体时,所述材料优选显示出类型和/或程度不同于其它化学/电活性材料的可检测电响应。因此,经适当选择的化学/电活性材料阵列可用于分析多组分气体混合物,例如通过与分析物气体相互作用,检测分析物气体或确定混合物中一种或多种分析物气体或亚群的存在和/或浓度,而不考虑其中存在的不感兴趣的干扰气体。优选地,每种气体传感材料中的主要成分的摩尔百分比不同于其它材料的主要成分的摩尔百分比。

[0124] 所述化学/电活性材料可以是任何类型,但是半导体金属氧化物例如 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 和 ZnO 尤其有用。由于其具有化学和热稳定性,因此这些特定材料具有优势。化学/电活性材料可以是两种或多种半导体材料的混合物、或半导体材料和无机材料的混合物、或它们的组合。感兴趣的半导体材料可以沉积在适当的固体基片上,所述基片为绝缘体,例如但不局限于氧化铝或硅石,在多组分气体混合物的条件下是稳定的。所述阵列可以是沉积在基片上的传感器材料的形式。其它合适的传感器材料包括大块或薄膜型单晶体或多晶体半导体材料、无定形半导体材料以及不是由金属氧化物构成的半导体材料。

[0125] 所述含有一种以上金属的化学/电活性材料不一定是复合物或固溶体,而可以是离散的金属和/或金属氧化物的多相物理混合物。由于形成化学/电活性材料的前体材料的固态扩散程度不同,最终材料可能显示出组成梯度,其可以是晶体或无定形的。适当的金属氧化物为:

[0126] i) 当温度为约 400°C 或更高时,电阻率为约 1 至约 $10^6\text{ohm}\cdot\text{cm}$, 优选约 1 至约 $10^5\text{ohm}\cdot\text{cm}$, 更优选约 10 至约 $10^4\text{ohm}\cdot\text{cm}$;

[0127] ii) 对至少一种感兴趣的气体显示出化学/电响应;以及

[0128] iii) 是稳定的并具有机械完整性,能够吸附于基片上,在操作温度下不降解。

[0129] 所述金属氧化物还可以含有少量或微量的水和存在于前体材料中的元素。

[0130] 传感器材料任选地含有一种或多种添加剂,从而促进其吸附于基片上,或改变传感器材料的导电率、电阻或选择性。改变传感器材料的导电率、电阻或选择性的添加剂的例子包括 Ag、Au 或 Pt, 以及玻璃料。促进粘附的添加剂的例子包括玻璃料,所述玻璃料是在加热时转化为玻璃或珐琅质的经精细研磨的无机矿物质,或是在固态时保持其无定性品质的快速淬冷玻璃。玻璃料前体化合物在高温下熔融并淬火,其通常是通过将熔融物快速倒

进液体例如水中或经旋转金属辊倾倒进行淬火。前体化合物通常是固体化合物的机械混合物,例如氧化物、硝酸盐或碳酸盐;或者可以从溶液中共沉淀或形成胶凝。合适的用于玻璃料的前体材料包括碱金属和碱土金属的铝硅酸盐和铝硼硅酸盐、铜、铅、磷、钛、锌和锆。作为添加剂的玻璃料在构成传感器的化学/电活性材料的总体积中可占最高达 30 体积%,优选为最高达 10 体积%。

[0131] 如果需要,所述传感器材料还可以含有添加剂,例如催化感兴趣气体的氧化或促进对某一特定分析物气体的选择性的添加剂;或含有一种或多种掺杂剂,其能将 n 型半导体材料转化为 p 型半导体,或相反。这些添加剂在构成传感器的化学/电活性材料中可占最高达 30 重量%,优选为最高达 10 重量%。

[0132] 所使用的任一玻璃料或其它添加剂不需要在制作时在整个传感器材料中均匀或均质分布,而是可以根据需要位于特定表面上或附近。如果需要,每个化学/电活性材料可以由多孔电介质覆盖层覆盖。

[0133] 本发明中用作传感器材料的化学/电活性材料可以是例如具有分子式 M^1O_x , $M^1_aM^2_bO_x$ 或者 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 的金属氧化物,或它们的混合物,其中

[0134] M^1 , M^2 和 M^3 为在氧气存在下在高于 500 °C 燃烧时能够形成稳定氧化物的金属;

[0135] M^1 选自周期表第 2-15 族的元素以及镧系元素;

[0136] M^2 和 M^3 分别选自周期表第 1-15 族的元素以及镧系元素;

[0137] M^1 和 M^2 在 $M^1_aM^2_bO_x$ 中是不相同的, M^1 , M^2 和 M^3 在 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 中是不相同的;

[0138] a、b 及 c 分别为约 0.0005 到约 1;以及

[0139] x 是一个足以使存在的氧与化学/电活性材料中其它元素的电荷相平衡的数字。

[0140] 在某些优选实施方案中,所述金属氧化物材料可以包括这样的材料,其中:

[0141] M^1 选自包括 Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Nb, Ni, Pr, Ru, Sn, Ti, Tm, W, Yb, Zn, 及 Zr 的组;和 / 或

[0142] M^2 和 M^3 分别独立选自下列的组,包括: 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;

[0143] 但是, M^1 和 M^2 在 $M^1_aM^2_bO_x$ 中是不相同的, M^1 , M^2 和 M^3 在 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 中是不相同的。

[0144] 在某些其它优选实施方案中,所述金属氧化物材料可以包括:

[0145] M^1O_x 为 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 , 含有 Ag 添加剂的 SnO_x , 含有 Ag 添加剂的 ZnO_x , 含有 Pt 添加剂的 TiO_x , 含玻璃料添加剂的 ZnO_x , 含玻璃料添加剂的 NiO_x , 含玻璃料添加剂的 SnO_x , 或者含玻璃料添加剂的 WO_x ; 和 / 或

[0146] $M^1_aM^2_bO_x$ 为 $Al_aCr_bO_x$, $Al_aFe_bO_x$, $Al_aMg_bO_x$, $Al_aNi_bO_x$, $Al_aTi_bO_x$, $Al_aV_bO_x$, $Ba_aCu_bO_x$, $Ba_aSn_bO_x$, $Ba_aZn_bO_x$, $Bi_aRu_bO_x$, $Bi_aSn_bO_x$, $Bi_aZn_bO_x$, $Ca_aSn_bO_x$, $Ca_aZn_bO_x$, $Cd_aSn_bO_x$, $Cd_aZn_bO_x$, $Ce_aFe_bO_x$, $Ce_aNb_bO_x$, $Ce_aTi_bO_x$, $Ce_aV_bO_x$, $Co_aCu_bO_x$, $Co_aGe_bO_x$, $Co_aLa_bO_x$, $Co_aMg_bO_x$, $Co_aNb_bO_x$, $Co_aPb_bO_x$, $Co_aSn_bO_x$, $Co_aV_bO_x$, $Co_aW_bO_x$, $Co_aZn_bO_x$, $Cr_aCu_bO_x$, $Cr_aLa_bO_x$, $Cr_aMn_bO_x$, $Cr_aNi_bO_x$, $Cr_aSi_bO_x$, $Cr_aTi_bO_x$, $Cr_aY_bO_x$, $Cr_aZn_bO_x$, $Cu_aFe_bO_x$, $Cu_aGa_bO_x$, $Cu_aLa_bO_x$, $Cu_aNb_bO_x$, $Cu_aNi_bO_x$, $Cu_aPb_bO_x$, $Cu_aSn_bO_x$, $Cu_aSr_bO_x$, $Cu_aTi_bO_x$, $Cu_aZn_bO_x$, $Cu_aZr_bO_x$, $Fe_aGa_bO_x$, $Fe_aLa_bO_x$, $Fe_aMo_bO_x$, $Fe_aNb_bO_x$, $Fe_aNi_bO_x$, $Fe_aSn_bO_x$, $Fe_aTi_bO_x$, $Fe_aW_bO_x$, $Fe_aZn_bO_x$, $Fe_aZr_bO_x$, $Ga_aLa_bO_x$, $Ga_aSn_bO_x$, $Ge_aNb_bO_x$, $Ge_aTi_bO_x$, $In_aSn_bO_x$, $K_aNb_bO_x$, $Mn_aNb_bO_x$, $Mn_aSn_bO_x$, $Mn_aTi_bO_x$,

$\text{Mn}_a\text{Y}_b\text{O}_x$, $\text{Mn}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Mo}_a\text{Pb}_b\text{O}_x$, $\text{Mo}_a\text{Rb}_b\text{O}_x$, $\text{Mo}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, $\text{Mo}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Mo}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Si}_b\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Y}_b\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{Pb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, $\text{Pb}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Rb}_a\text{W}_b\text{O}_x$, $\text{Ru}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, $\text{Ru}_a\text{W}_b\text{O}_x$, $\text{Ru}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, $\text{Sb}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Sc}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, $\text{Si}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Si}_a\text{W}_b\text{O}_x$, $\text{Si}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Sn}_a\text{Ta}_b\text{O}_x$, $\text{Sn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Sn}_a\text{W}_b\text{O}_x$, $\text{Sn}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Sn}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{Sr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Ta}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Ta}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{Ti}_a\text{V}_b\text{O}_x$, $\text{Ti}_a\text{W}_b\text{O}_x$, $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{V}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{V}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{W}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{W}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{Y}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, $\text{Zn}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Ni}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, 含玻璃料添加剂的 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 或者含玻璃料添加剂的 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$; 和 / 或

[0147] $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 为 $\text{Al}_a\text{Mg}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, $\text{Al}_a\text{Si}_b\text{V}_c\text{O}_x$, $\text{Ba}_a\text{Cu}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Ca}_a\text{Ce}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$, $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$, $\text{Co}_a\text{Pb}_b\text{Sn}_c\text{O}_x$, $\text{Co}_a\text{Pb}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, $\text{Cr}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Cu}_a\text{Fe}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$, $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{Sr}_c\text{O}_x$, $\text{Fe}_a\text{Nb}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Fe}_a\text{Pb}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, $\text{Fe}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Fe}_a\text{Ta}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Fe}_a\text{W}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$, $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, $\text{La}_a\text{Mn}_b\text{Na}_c\text{O}_x$, $\text{La}_a\text{Mn}_b\text{Sr}_c\text{O}_x$, $\text{Mn}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Mo}_a\text{Pb}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{W}_c\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, $\text{Sn}_a\text{W}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, $\text{Sr}_a\text{Ti}_b\text{V}_c\text{O}_x$, $\text{Sr}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$, 或者 $\text{Ti}_a\text{W}_b\text{Zr}_c\text{O}_x$ 。

[0148] 在某些其他优选实施方案中, 金属氧化物材料包括在由第一和第二化学 / 电学活性材料构成的阵列中的那些, 其中所述化学 / 电学活性材料选自下列组中的一对:

[0149] (i) 第一种材料为 M^1O_x , 且第二种材料为 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$;

[0150] (ii) 第一种材料为 M^1O_x , 且第二种材料为 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$;

[0151] (iii) 第一种材料为 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$, 且第二种材料为 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$;

[0152] (iv) 第一种材料为第一种 M^1O_x , 且第二种材料为第二种 M^1O_x ;

[0153] (v) 第一种材料为第一种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$, 且第二种材料为第二种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$;

[0154] (vi) 第一种材料为第一种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$, 且第二种材料为第二种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$;

[0155] 其中 M^1 选自包括 Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Nb, Ni, Pr, Ru, Sn, Ti, Tm, W, Yb, Zn, 及 Zr 的组;

[0156] M^2 和 M^3 分别独立选自下列的组, 包括: 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;

[0157] M^1 和 M^2 在 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 中是不相同的, M^1 、 M^2 和 M^3 在 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 中是不相同的;

[0158] a、b 及 c 分别为约 0.0005 到约 1; 以及

[0159] x 是一个足以使存在的氧与化学 / 电学活性材料中其它元素的电荷相平衡的数字。

[0160] 在某些其它优选实施方案中, 含有两种或两种以上化学 / 电学活性材料的阵列可以选自由以下构成的组: (i) 包括 M^1O_x 的化学 / 电学活性材料; (ii) 包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 的化学 / 电学活性材料; 和 (iii) 包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 的化学 / 电学活性材料;

[0161] 其中 M^1 选自由 Al, Ce, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Nb, Ni, Pr, Sb, Sn, Ta, Ti, 和 Zn 构成的组;

[0162] 其中 M^2 和 M^3 分别独立选自由 Ga, La, Mn, Ni, Sn, Sr, Ti, W, Y, Zn 构成的组;

[0163] 其中 M^1 和 M^2 在 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 中是不相同的, M^1 、 M^2 和 M^3 在 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 中是不相同的;

[0164] 其中 a、b 及 c 分别为约 0.0005 到约 1; 以及

[0165] 其中 x 是一个足以使存在的氧与化学 / 电学活性材料中其它元素的电荷相平衡的

数字。

[0166] M^1 可以例如选自由 Al, Cr, Fe, Ga, Mn, Nb, Ni, Sb, Sn, Ta, Ti 和 Zn 构成的组,或选自由 Ga, Nb, Ni, Sb, Sn, Ta, Ti 和 Zn 构成的组。 M^2 、 M^3 或 M^2 和 M^3 可以选自由 La, Ni, Sn, Ti 和 Zn 构成的组,或者由 Sn, Ti 和 Zn 构成的组。

[0167] 所述阵列可以含有其它数量的化学 / 电活性材料,例如 4 种或 8 种。所述阵列可以至少含有一种包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料以及至少三种各自包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料。另一选择,所述阵列可以包括 (i) 至少一种包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料以及至少四种各自包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料;或者 (ii) 至少两种各自包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料以及至少四种各自包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料;或者 (iii) 至少三种各自包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料以及至少一种包括 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 的化学 / 电活性材料。

[0168] 可用于本发明的装置的化学 / 电活性材料可以选自由以下所构成的组中的一个或多个组分:

- [0169] 包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0170] 包括 CeO_2 的化学 / 电活性材料
- [0171] 包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0172] 包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0173] 包括 $Cr_aY_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0174] 包括 $Cu_aGa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0175] 包括 $Cu_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0176] 包括 CuO 的化学 / 电活性材料
- [0177] 包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0178] 包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0179] 包括 $Fe_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0180] 包括 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0181] 包括 $Mn_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0182] 包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0183] 包括 $Nb_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0184] 包括 $Nb_aTi_bZn_cO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0185] 包括 $Nb_aW_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0186] 包括 NiO 的化学 / 电活性材料
- [0187] 包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0188] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料
- [0189] 包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0190] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料
- [0191] 包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料,以及
- [0192] 包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0193] 包括 WO_3 的化学 / 电活性材料,以及
- [0194] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料,
- [0195] 其中, a、b 及 c 分别为约 0.0005 到约 1;以及 x 是一个足以使存在的氧与化学 /

电活性材料中其它元素的电荷相平衡的数字。

[0196] 在本发明中有用的化学 / 电活性材料还可以选自上述构成的亚组, 所述亚组是省略上述列表所列的整个组中的一个或多个组分而形成的。因此在该例中, 所述化学 / 电活性材料不仅可以是由具有任意大小的亚组中选出的一个或多个组分, 所述亚组是从上述列表所列的整个组中形成的, 而且所述亚组还可以包括那些已经从上述整个组中省略出来以形成所述亚组的组分。通过从上述列表所构成的整个组中省略不同组分所形成的亚组还可以包括任意数量的整个组中的组分, 从而所述亚组中不含有从整个组中排除出去以构成该亚组的组分。以下给出了代表性的亚组。

[0197] 例如包括 M^1O_x 的化学 / 电活性材料可以选自由以下构成的组:

[0198] 包括 CeO_2 的化学 / 电活性材料

[0199] 包括 CuO 的化学 / 电活性材料

[0200] 包括 NiO 的化学 / 电活性材料

[0201] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料

[0202] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料

[0203] 包括 WO_3 的化学 / 电活性材料, 以及

[0204] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料

[0205] 上述组中的一个或多个以下组分可以含有玻璃料添加剂:

[0206] 包括 CeO_2 的化学 / 电活性材料

[0207] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料, 以及

[0208] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料。

[0209] 包括 $M^1_a M^2_b O_x$ 的化学 / 电活性材料或包括 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ 的化学 / 电活性材料可以选自由以下构成的组:

[0210] 包括 $Al_a Ni_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0211] 包括 $Cr_a Mn_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0212] 包括 $Cr_a Ti_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0213] 包括 $Cr_a Y_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0214] 包括 $Cu_a Ga_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0215] 包括 $Cu_a La_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0216] 包括 $Fe_a La_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0217] 包括 $Fe_a Ni_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0218] 包括 $Fe_a Ti_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0219] 包括 $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0220] 包括 $Mn_a Ti_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0221] 包括 $Nb_a Sr_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0222] 包括 $Nb_a Ti_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0223] 包括 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0224] 包括 $Nb_a W_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0225] 包括 $Ni_a Zn_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

[0226] 包括 $Sb_a Sn_b O_x$ 的化学 / 电活性材料

- [0227] 包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0228] 包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料。
- [0229] 上述组中的一个或多个以下组分可以含有玻璃料添加剂 :
- [0230] 包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0231] 包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0232] 包括 $Cu_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0233] 包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0234] 包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0235] 包括 $Fe_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0236] 包括 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0237] 包括 $Nb_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0238] 包括 $Nb_aTi_bZn_cO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0239] 包括 $Nb_aW_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0240] 包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0241] 包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0242] 包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0243] 包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料。
- [0244] 在本发明的装置中, 包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学 / 电活性材料可以选自由以下构成的组 :
- [0245] 包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0246] 包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0247] 包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0248] 或由以下构成的组 :
- [0249] 包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0250] 包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0251] 包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0252] 或由以下构成的组
- [0253] 包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0254] 包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0255] 包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0256] 或由以下构成的组
- [0257] 包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0258] 包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0259] 包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0260] 或由以下构成的组
- [0261] 包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0262] 包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0263] 包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0264] 包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0265] 包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及

- [0266] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0267] 或由以下构成的组
- [0268] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0269] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0270] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0271] 或由以下构成的组
- [0272] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0273] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0274] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0275] 或由以下构成的组
- [0276] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0277] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0278] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0279] 或由以下构成的组
- [0280] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0281] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0282] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0283] 或由以下构成的组
- [0284] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0285] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0286] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0287] 或由以下构成的组
- [0288] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0289] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0290] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0291] 或由以下构成的组
- [0292] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0293] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0294] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0295] 或由以下构成的组
- [0296] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0297] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0298] 包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0299] 或由以下构成的组
- [0300] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0301] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0302] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0303] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0304] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及

- [0305] 包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0306] 或由以下构成的组
- [0307] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0308] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0309] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0310] 或由以下构成的组
- [0311] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0312] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0313] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0314] 或由以下构成的组
- [0315] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0316] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0317] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料。
- [0318] 在本发明的装置中, 包括 $\text{M}_a^1\text{M}_b^2\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料或包括 $\text{M}_a^1\text{M}_b^2\text{M}_c^3\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料可以选自由以下构成的组:
- [0319] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0320] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0321] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0322] 或由以下构成的组
- [0323] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0324] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0325] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0326] 或由以下构成的组
- [0327] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0328] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0329] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0330] 或由以下构成的组
- [0331] 包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0332] 包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0333] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0334] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0335] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0336] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0337] 或由以下构成的组
- [0338] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0339] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0340] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0341] 或由以下构成的组
- [0342] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料

- [0343] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0344] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0345] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0346] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0347] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0348] 或由以下构成的组
- [0349] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0350] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0351] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0352] 或由以下构成的组
- [0353] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0354] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0355] 包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0356] 或由以下构成的组
- [0357] 包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0358] 包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0359] 包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0360] 包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0361] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0362] 包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0363] 或由以下构成的组
- [0364] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0365] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0366] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0367] 在本发明的装置中, 包括 M^1_aO_x 的化学 / 电活性材料、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由以下构成的组:
- [0368] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0369] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0370] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0371] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料
- [0372] 或由以下构成的组
- [0373] 包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0374] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0375] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0376] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料
- [0377] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0378] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0379] 或由以下构成的组
- [0380] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料

- [0381] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0382] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料
- [0383] 或由以下构成的组
- [0384] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0385] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0386] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0387] 或由以下构成的组
- [0388] 包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0389] 包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0390] 包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0391] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0392] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0393] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0394] 在本发明的装置中, 包括 M_a^1O_x 的化学 / 电活性材料、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由以下构成的组:
- [0395] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0396] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0397] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料
- [0398] 或由以下构成的组
- [0399] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0400] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0401] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0402] 或由以下构成的组
- [0403] 包括 SnO_2 的化学 / 电活性材料
- [0404] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0405] 包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0406] 或由以下构成的组
- [0407] 包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0408] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0409] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0410] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料
- [0411] 或由以下构成的组
- [0412] 包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0413] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0414] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0415] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料
- [0416] 或由以下构成的组
- [0417] 包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0418] 包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学 / 电活性材料

- [0419] 包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0420] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料
- [0421] 或由以下构成的组
- [0422] 包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0423] 包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0424] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料
- [0425] 或由以下构成的组
- [0426] 包括 $Nb_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0427] 包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0428] 包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0429] 包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0430] 包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0431] 包括 ZnO 的化学 / 电活性材料
- [0432] 或由以下构成的组
- [0433] 包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0434] 包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0435] 包括 CuO 的化学 / 电活性材料
- [0436] 或由以下构成的组
- [0437] 包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料,
- [0438] 包括 CuO 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0439] 包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0440] 或由以下构成的组
- [0441] 包括 CuO 的化学 / 电活性材料
- [0442] 包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0443] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料
- [0444] 或由以下构成的组
- [0445] 包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0446] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0447] 包括 WO_3 的化学 / 电活性材料
- [0448] 或由以下构成的组
- [0449] 包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0450] 包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0451] 包括 CuO 的化学 / 电活性材料
- [0452] 包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学 / 电活性材料
- [0453] 包括 Pr_6O_{11} 的化学 / 电活性材料, 以及
- [0454] 包括 WO_3 的化学 / 电活性材料
- [0455] 任何将所述化学 / 电活性材料沉积在基片上的方法都是适用的。用于沉积的一个方法是将半导体材料施加至氧化铝基片上, 所述基片上丝网印刷有电极。所述半导体材料可以通过以下方法沉积在电极顶部: 将半导体材料手工绘制在基片上, 将材料吸进孔中, 薄

膜沉积或厚膜印刷技术。大多数方法之后都采用最终焙烧,从而烧结半导体材料。

[0456] 在基片上丝网印刷电极和化学 / 电活性材料的技术在附图 2-3 中阐述。附图 2 描述了一种方法,采用了其上覆盖有电介质材料的交指状电极,并形成了可以沉积化学 / 电活性材料的空白孔。附图 3 描述一用于由 6 种材料构成的阵列的电极丝网图样,其印刷在基片的两侧从而提供具有 12 种材料的阵列芯片。两个所述电极相互平行,从而其仅有六种不同材料。从附图 3 所示的阵列由上往下数,上面两种材料只能同时由与它们共同接触的分叉电极触及。其下是电介质材料的丝网图样,所述电介质材料丝网印刷于位于基片两侧的电极顶部,从而防止由于与气体混合物的接触而导致所述材料受污染,例如烟灰的沉积降低了传感器材料对气体的敏感性或导致短路。下面是真正传感器材料的丝网图样。其印刷于位于电极顶部的介电层的孔中。当阵列中采用多于一种的材料,一次印刷一种材料。

[0457] 根据所需要的选择性,在制作时,阵列中传感器材料的几何形状可以改变,包括例如厚度、选择作为传感器的复合物或组合物以及施加在阵列两侧的电压等特征。如果需要,根据其使用的要求,所述装置构建成大小可以使其通过一开口,所述开口是直径不超过约 150mm 的圆,或不超过约 100mm,或不超过约 50mm,或不超过约 25mm,或不超过约 18mm。所述传感器材料优选并联在电路中,其中在所述传感器两端的电压为约 1 至 20 伏,优选约 1 至 12 伏。

[0458] 应注意的是,可以测量的电响应特征类型包括 AC 阻抗或电阻、电容、电压、电流或 DC 电阻。优选采用电阻作为传感器材料的电响应特征,对其进行测量从而对气体混合物和 / 或其中的组分进行分析。例如,适当的传感器材料可以是当温度约为 400℃或更高时其电阻率为至少约 $1\text{ohm} \cdot \text{cm}$,优选地至少约 $10\text{ohm} \cdot \text{cm}$,而不超过 $10^6\text{ohm} \cdot \text{cm}$,优选不超过 $10^5\text{ohm} \cdot \text{cm}$,更优选不超过 $10^4\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 。这种传感器材料还具有以下特征,当暴露于气体混合物时,与不暴露情况下的电阻相比,优选在温度约为 400℃或更高时,其电阻的变化至少为约 0.1%,优选至少为约 1%。当采用这种材料,当其暴露于多组分气体混合物时,可以产生与所述材料所显示的电阻成比例的信号。

[0459] 为了分析混合物和 / 或其中的感兴趣的气体组分,不论测量的响应特征类型,较为可取的是所采用的传感器材料的该响应特征的量化值在延长的时间阶段是稳定的。当传感器材料暴露与含有分析物的混合物时,在恒定温度下长时间暴露于混合物期间,作为含有分析物的特定气体混合物的组成的函数的分析物浓度以及传感器材料的响应值优选保持恒定,或仅仅在很小范围内变化。例如,如果有变化,则在至少约一分钟的时间内,或者优选在数小时内,例如至少约 1 小时,优选至少约 10 小时,更优选至少约 100 小时,最优选至少约 1000 小时的时间内,响应值的变化范围不超过约 20%,优选不超过约 10%,更优选不超过约 5%,最优选不超过约 1%。上述类型的传感器材料的一个优点在于它们具有这种响应稳定性的特征。

[0460] 相对于含有分析物气体或气体亚群的多组分气体混合物,化学 / 电活性材料所显示的电响应特征来源于所述化学 / 电活性材料的表面与含有所述分析物的气体混合物相接触。所述电响应特征为受所述化学 / 电活性材料暴露于所述多组分气体混合物影响的电性能,例如电容、电压、电流、AC 阻抗、或 AC 或 DC 电阻。当所述材料暴露于气体混合物时,可以一次或多次获得作为有用量度的所述电性能或电性能变化的量化值或者与所述量化值成比例的信号。

[0461] 当阵列暴露于气体混合物,确定每种化学/电活性材料的电响应,确定所述响应的装置包括连接传感器材料的导线。所述导线依次连接电输入和输出电路,其包括数据获取和操作装置,所述装置适于测量和记录传感器材料的作为电信号的响应。响应值,例如与电阻有关的量度可以通过信号的大小来指示。不论分析物是一种或多种单个气体和/或一个或多个气体亚群,传感器阵列可以产生一个或多个关于混合物中每种分析物组分的信号。

[0462] 确定每种化学/电活性材料的电响应,该电响应不同于每种其它化学/电活性材料的电响应。其可以通过以下实现,使电流顺序通过每种化学/电活性材料,采用多路复用器从而得到在例如时域或频域区分一种材料和另一种材料的信号。因此优选地是,在具有任意其他上述材料的串联电路上不连接化学/电活性材料。然而,通过其将电流传至化学/电活性材料的电极可以设置成与一种以上的材料接触。电极可以与阵列中所有或少于所有的化学/电活性材料接触。例如,如果阵列中具有12种化学/电活性材料,电极可以与包括2,3,4,5或6(或任选地,在每个例子中更多)种化学/电活性材料的组中的每一组分接触。所述电极优选设置为允许电流顺序通过上述化学/电活性材料组中的每一组分。

[0463] 例如印刷电路的导线可以用于连接电压电源和传感器材料,当在传感器材料两端施加电压时,产生通过所述材料的相应的电流。尽管电压可以是AC或DC,电压的强度通常保持恒定。所得到的电流与施加的电压和传感器材料的电阻成比例。可以确定所述材料的电流、电压或电阻形式的响应,这样的装置包括市售的模拟电路部件,例如精确电阻器、滤波电容器以及运算放大器(例如OPA4340)。由于电压、电流和电阻中的每一个均是其它两个电性能的已知函数,其中一个性能的已知量可以很容易地转化为另一个性能的量。

[0464] 例如根据电响应的数字化可以确定电阻。对电响应进行数字化的装置包括本领域公知的模数(A/D)转换器,也可以包括例如涉及比较器运算的电组件和电路。如上所述,在传感器材料的两端施加电压而产生的电压信号形式的电响应作为比较器部分(例如LM339)的输入。采用由运算放大器(例如LT1014)和外部晶体管(例如PN2007a)构成的恒流电源对电容器充电,其产生的线性斜坡电压驱动比较器的其它输入。用微计算机(例如T89C51CC01)控制并监测所述斜坡。第二比较器部分同样由斜坡电压驱动,但是与精确参考电压相比。所述微计算机捕获从斜坡起始点至激活比较器的时间长度,从而产生基于所计数时间的信号。

[0465] 然后由微计算机根据以下比率计算或量化所述传感器材料的电阻,所述比率为所述材料的电压输出衍生的时间信号与相应于已知参考电压以及最终相应于作为参考电压的函数的电阻的时间信号的比率。微处理器芯片例如T89C51CC01可用于此功能。通过对如上述确定的电阻和之前确定的电阻值进行比较,所述微处理器芯片还可作为确定传感器材料的电阻变化的装置。

[0466] 可以通过例如采用电路组件,例如阻抗计、电容计或电感计确定电性能,例如阻抗或电容。

[0467] 对化学/电活性材料的阵列的温度进行数字化的装置包括例如如上所述将代表温度测量装置的物理性能、状态或条件转化为基于计数时间的信号的组件。

[0468] 在一个实施方案中,当以如上所述的方式产生电响应例如电阻时,完成了对多组分气体混合物的分析。当传感器材料暴露于气体混合物时,由于所述材料显示的电阻量度

是混合物中一种或多种组分气体的分压的函数,所以经测量的电阻提供了关于所述气体混合物的组成的有用信息。所述信息可以例如指示混合物中特定气体或气体亚群的存在与否。然而在其它实施方案中,优选对电响应进行处理或进一步地处理,其方式必须获得与混合物中一种或多种特定气体或气体亚群的浓度有关的信息,或者计算混合物内一种或多种组成气体或亚群的实际浓度。

[0469] 获得混合物内一种或多种单个气体和 / 或一个或多个气体亚群的相对浓度的信息,或检测混合物中一种或多种单个气体和 / 或亚群的存在或计算其实际浓度可用的装置以包括模型运算法则以及信号前处理和输出后处理,所述模型运算法则结合了 PLS (Projection onto Latent Systems) 模型、反向传播神经网络模型或两者的结合。信号前处理包括但不限于例如以下运算,主成分分析、简单线性转换和按比例缩放、对数和自然对数转换、原始信号值(例如电阻)的差分以及对数值的差分。所述运算法则包括参数已事先确定的模型,所述模型经验性地模拟经预处理的输入信号和有关感兴趣的气体浓度的信息之间的关系。输出后处理包括但不限于上述列出的所有运算,以及它们的逆运算。

[0470] 采用方程构建所述模型,在所述方程中,常数、系数或其它因子衍生自预先确定的值,所述值表示单个传感器材料对待分析混合物中可能存在的作为其中一个组分的特定单个气体或亚群的经过精确测定的响应。可以以任何方式构建该方程,其中将温度作为一个值,其独立于暴露于气体混合物时所述传感器材料产生的电响应。阵列中每种单个传感器材料对混合物中至少一种组成气体或亚群的响应与每种其它传感器不同,确定每个传感器的不同响应,并用于构建该模型中使用的方程。

[0471] 阵列温度的改变可以通过传感器材料的电响应特征例如电阻的量化值的改变来表征。当混合物中感兴趣的气体的分压恒定时,传感器材料的电响应特征值可以随着阵列温度以及由此的材料温度的变化而变化。为了确定或测量温度变化的程度及其变化值,可以测量电响应特征值的改变。阵列的温度与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阵列保持在预先选择的温度。如果用加热器对阵列进行加热,阵列的温度将基本位于加热器循环开始和结束之间的温度范围内。

[0472] 虽然不需要但是优选的是,温度的测量独立于与气体混合物的组成含量有关的信息的测量。其可以如下实现,不采用出于确定温度的另外目的而提供组成信息的传感器,而任选将温度测量装置与传感器材料并联连接而不是串联连接。测量温度的装置包括与传感器阵列结合的热电偶或高温计。如果温度确定装置为热敏电阻,其通常是对分析物气体不产生响应的材料,则所述热敏电阻优选由与所有气体传感器的构成材料不同的材料制成。不管采用何种方法确定温度或温度变化,温度值或量化的温度变化值是理想的输入,优选数字形式,根据该输入可以对气体混合物和 / 或其中的组分进行分析。

[0473] 在本发明的方法和装置中,不同于各种现有技术,不需要为了进行分析而例如通过膜或电解池将混合物中的组成气体分离出来。当采用本发明装置进行分析时也不需要采用系统外部的参考气体,其目的是例如使响应或分析结果返回基线值。然而,代表参比状态的值可以作为运算法则中的一个因子,所述运算法则用于确定与气体混合物组成有关的信息。除了预先测试外,在确定当每种单个传感器材料暴露于每种单个分析物气体时所赋予的标准化响应值期间,所述传感器材料仅仅暴露于含有分析物气体和 / 或亚群的混合物。所述传感器材料不暴露于任何其它气体从而得到响应值,用于与暴露于含有分析物的混合

物获得的响应值进行比较。因此,仅仅采用当化学 / 电活性材料暴露于含有分析物的混合物时得到的电响应对混合物进行分析。将传感器材料暴露于包含在混合物中并非分析物本身的任何气体不能推断出关于分析物气体和 / 或亚群的任何信息。

[0474] 因此,本发明在汽车尾气系统的较高温度下有用,通常为约 400℃至约 1000℃。但是,除了汽油和柴油内燃机之外,本发明可以用于各种其它的燃烧过程,包括各种烟道排放或燃烧器排放,例如来自化学生产、发电、废物焚烧以及空气加热。这些应用要求在通常具有高腐蚀性的环境下在 ppm 至百分比水平上检测气体,例如氮氧化物、氨、一氧化碳、碳氢化合物以及氧气。

[0475] 当多组分气体混合物包括氮氧化物、碳氢化合物或两者、或任一种上述提及的其它气体时,所述装置可用于确定多组分气体混合物中氮氧化物和 / 或碳氢化合物的存在和 / 或浓度。所述装置还可用于确定可能存在于多组分气体混合物中的一种或多种本文提及的其它气体的存在和 / 或浓度。出于该目的,在本发明的装置中,一种或多种包括 $M_a^1O_x$ 的化学 / 电活性材料、包括 $M_a^1M_b^2O_x$ 的化学 / 电活性材料以及包括 $M_a^1M_b^2M_c^3O_x$ 的化学 / 电活性材料的电响应可以与气体混合物中一种或多种氮氧化物的存在有关,与气体混合物中碳氢化合物的存在有关,与气体混合物中所有氮氧化物的集体浓度有关,与气体混合物中碳氢化合物的浓度有关。

[0476] 因此,本发明提供了直接检测多组分气体系统中一种或多种气体的存在和 / 或浓度的方法和装置,包括至少由两种化学 / 电活性材料构成的阵列,所述材料被选择用于检测多组分气体气流中分析物气体或气体亚群。所述多组分气体系统几乎可以位于所有以下温度,所述温度不能过高或过低导致传感器材料降解或传感器装置发生故障。在一个实施方案中,所述气体系统可以位于较低的温度例如室温(约 25℃)或者约 0℃至低于约 100℃的温度范围内,而在其它实施方案中,所述气体混合物可以位于较高温度下,例如约 400℃至约 1000℃或更高。因此,所述气体混合物可以具有约 0℃或更高,约 100℃或更高,约 200℃或更高,约 300℃或更高,约 400℃或更高,约 500℃或更高,约 600℃或更高,约 700℃或更高,约 800℃或更高,然而低于约 1000℃,低于约 900℃,低于约 800℃,低于约 700℃,低于约 600℃,低于约 500℃,低于约 400℃,低于约 300℃,低于约 200℃,或者低于约 100℃的温度。

[0477] 在气体混合物为高于约 400℃的应用中,所述传感器材料和阵列的温度可以基本上仅仅由包含气体分析物的气体混合物的温度确定,优选由其单独确定。其通常是一可变温度。当对更高温度的气体进行分析时,较为可取的是为所述阵列提供加热器从而将所述传感器材料快速升至最小温度。然而,一旦分析开始,通常将加热器(如果使用)关闭,不需要提供任何方法将传感器材料维持在预先选定的温度。这样,传感器材料的温度升高至或降低至与周围环境温度相同的水平。周围环境的温度以及由此的传感器和阵列的温度通常基本仅仅由阵列所暴露的气体混合物的温度确定(或导致)。

[0478] 在气体混合物低于 400℃的应用中,优选地,保持传感器材料和阵列在预先选定的约 200℃或更高的温度下,优选 400℃或更高。所述预先选定的温度基本上是恒定的,优选为恒定的。所述预先选定的温度还可以是约 500℃或更高,约 600℃或更高,约 700℃或更高,约 800℃或更高,约 900℃或更高,或约 1000℃或更高。其可以通过在阵列中以本领域公知的方式结合加热器而很容易地实现。如果需要,可以为每个独立的化学 / 电活性材料提

供单独的微加热器装置,任一或多种材料可以加热至相同或不同的温度。在上述情况下,气体混合物的温度还可以低于约 300℃,低于约 200℃,低于约 100℃或低于大约 50℃。在这些低温应用中,对所述化学 / 电活性材料进行加热的装置可以是电压电源,其电压为约 10^{-3} 至约 10^{-6} 伏。其上放置有所述材料的基片可以由选自硅、碳化硅、氮化硅和含有电阻掺杂剂的氧化铝中的一种或多种构成。用于这些低温应用的装置通常足够小以便可以手持。

[0479] 然而,这种加热技术还可用于对高温气体的分析。当气体混合物的温度高于约 400℃,则所述传感器材料可以通过加热器保持在恒定或基本恒定的预先选定的温度下,该温度高于气体混合物的温度。上述预先选定的温度可以为约 500℃或更高,约 600℃或更高,约 700℃或更高,约 800℃或更高,约 900℃或更高,或约 1000℃或更高。如果气体混合物的温度高于加热器的预先选定的温度,在此时间内,加热器将关闭。但仍可以采用温度传感器来测量气体混合物的温度,将该值提供作为运算法则的输入,通过所述运算法则确定与气体混合物的组成有关的信息。

[0480] 总之可以看出,本发明提供了确定、测量和记录当暴露于气体混合物时阵列中存在的每种化学 / 电活性材料所显示的响应的装置。可以采用任意可以确定、测量和记录电性能变化的装置,例如能够测量材料的 AC 阻抗的变化的装置,所述材料对在其表面吸附的气体分子的浓度产生响应。其它用于确定电性能的装置适用于测量例如电容、电压、电流或 DC 电阻。另外,可以测量和记录传感材料的温度的变化。所述化学检测方法和装置可以进一步提供了测量或分析混合物和 / 或待测气体的装置,从而可以确认气体的存在和 / 或测量它们的浓度。这些装置可以包括能够例如执行化学计量、神经网络或其它模式识别技术的仪器或设备。所述化学传感器装置可以进一步包括用于化学 / 电活性材料阵列的外壳,检测装置以及分析装置。

[0481] 所述装置包括基片、至少两种化学 / 电活性材料的阵列、以及检测当暴露于气体系统时每种化学 / 电活性材料的电性能变化的装置,其中所述材料被选择用于检测多组分气体中的一种或多种预定气体。传感器材料阵列应当能够检测感兴趣的分析物,而不管由于多组分混合物中存在有其它几个组分而导致的竞争反应。出于该目的,本发明采用如本文所述的传感器材料阵列或多种传感器材料,每种材料对待测混合物中的至少一种气体组分具有不同的敏感性。通过对构成所述传感器的材料的组成进行适当选择,得到了具有所需敏感性而且能够产生上述分析测量类型和结果的传感器。上文描述了不同类型的用于该目的的材料。阵列中传感器的数量通常大于或等于混合物中待分析的单个气体组分的数量。

[0482] 有关本发明的装置的进一步描述、所述装置的应用以及使用该装置的方法参见于 2002 年 4 月 5 日申请的美国临时申请 No. 60/370445,以及 2002 年 4 月 5 日申请的美国申请 SN10/117472。出于所有目的,上述申请的全文作为本文的一部分在本文中结合。

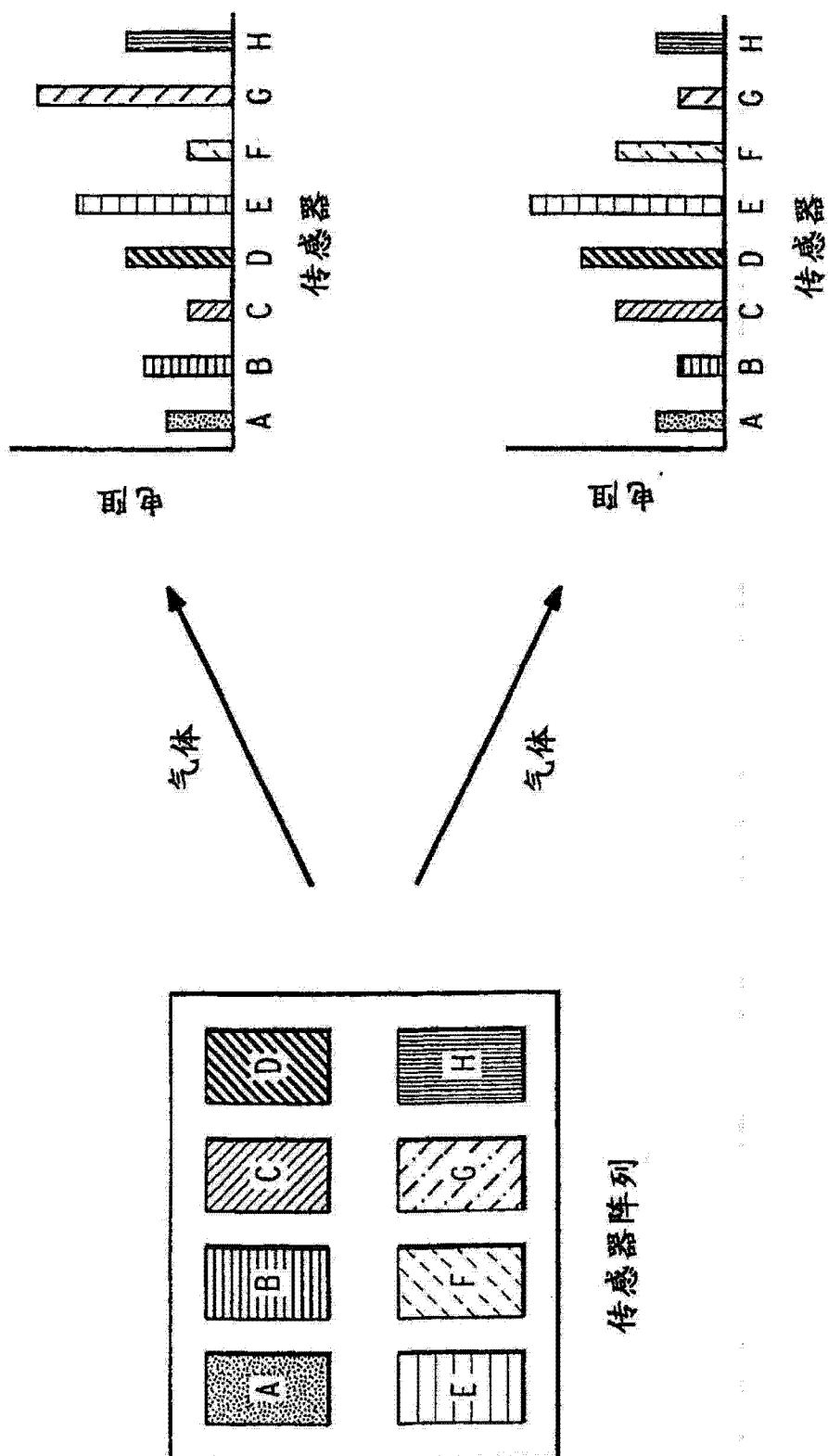


图 1

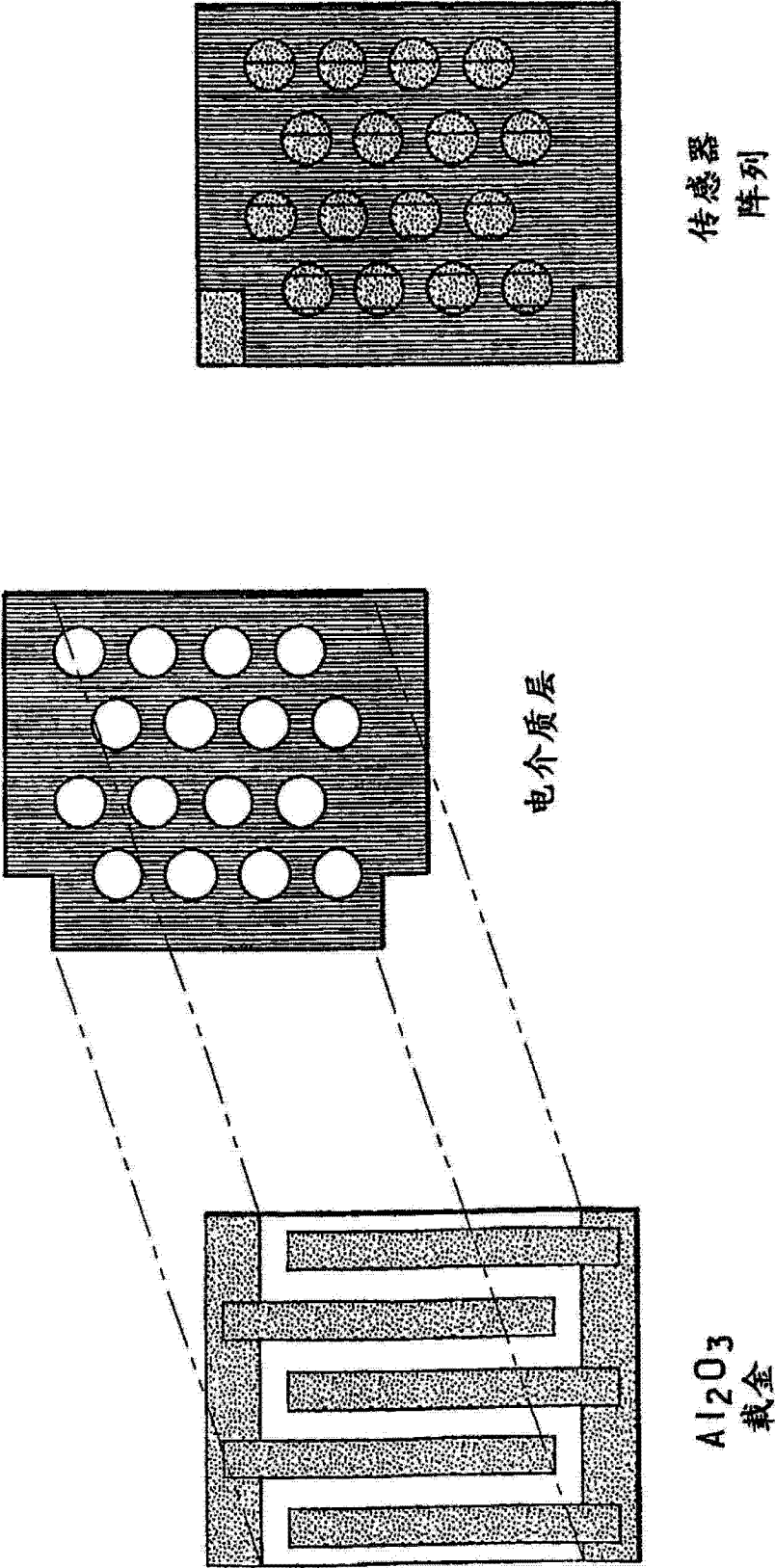


图 2

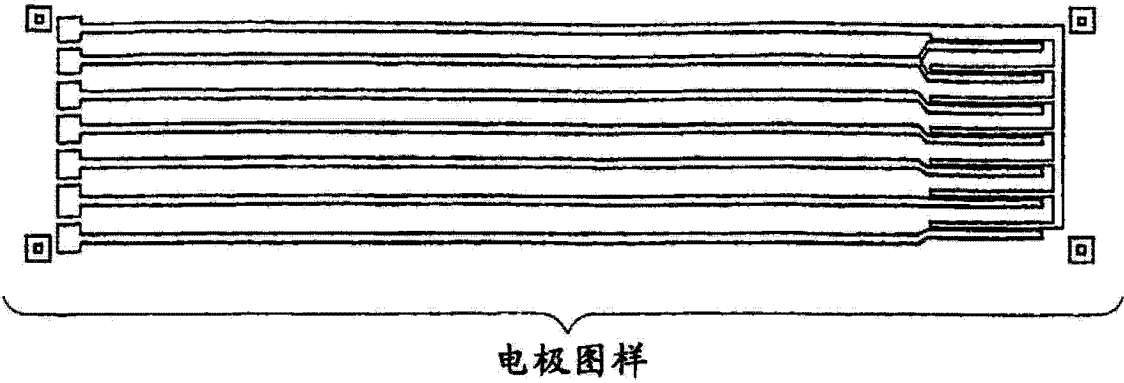


图 3A

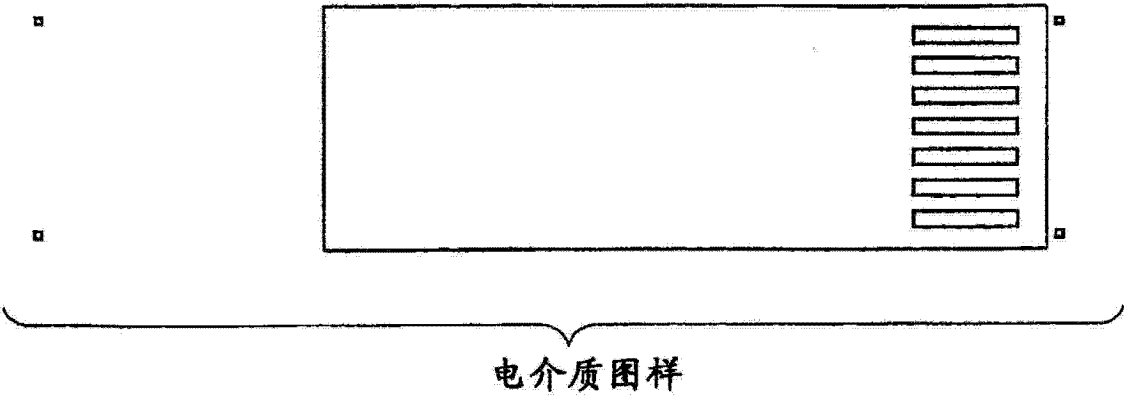


图 3B



图 3C

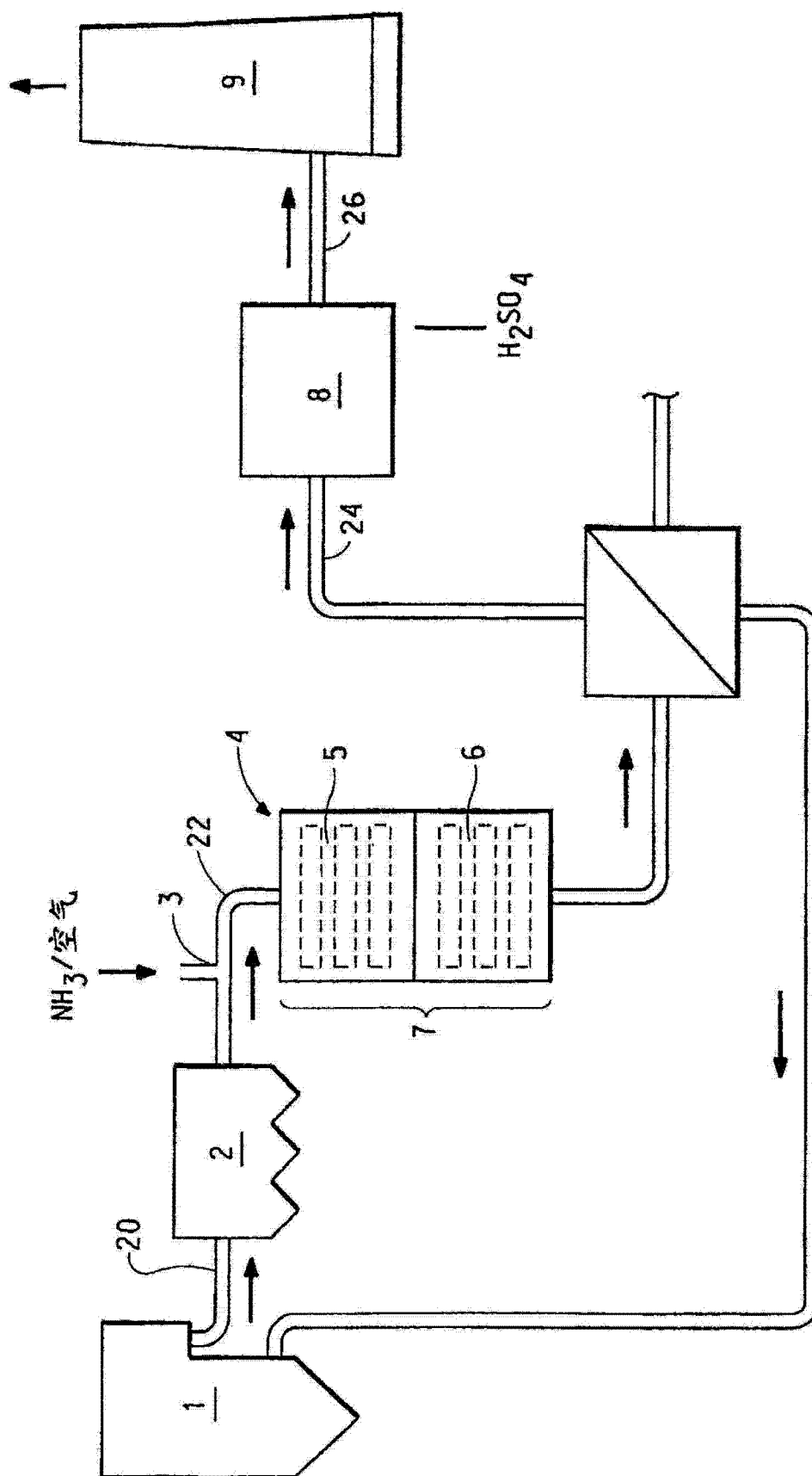


图 4

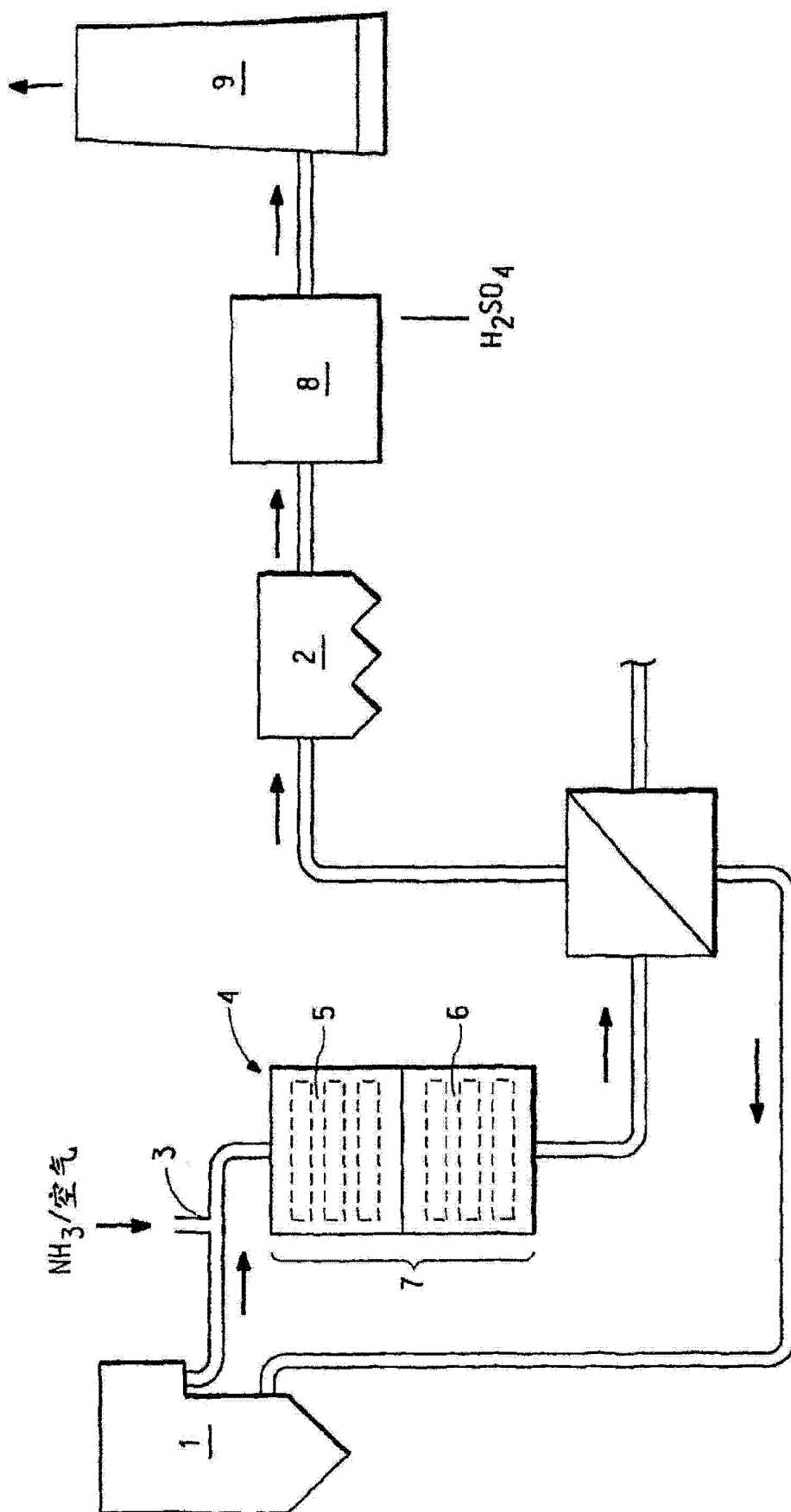


图 5

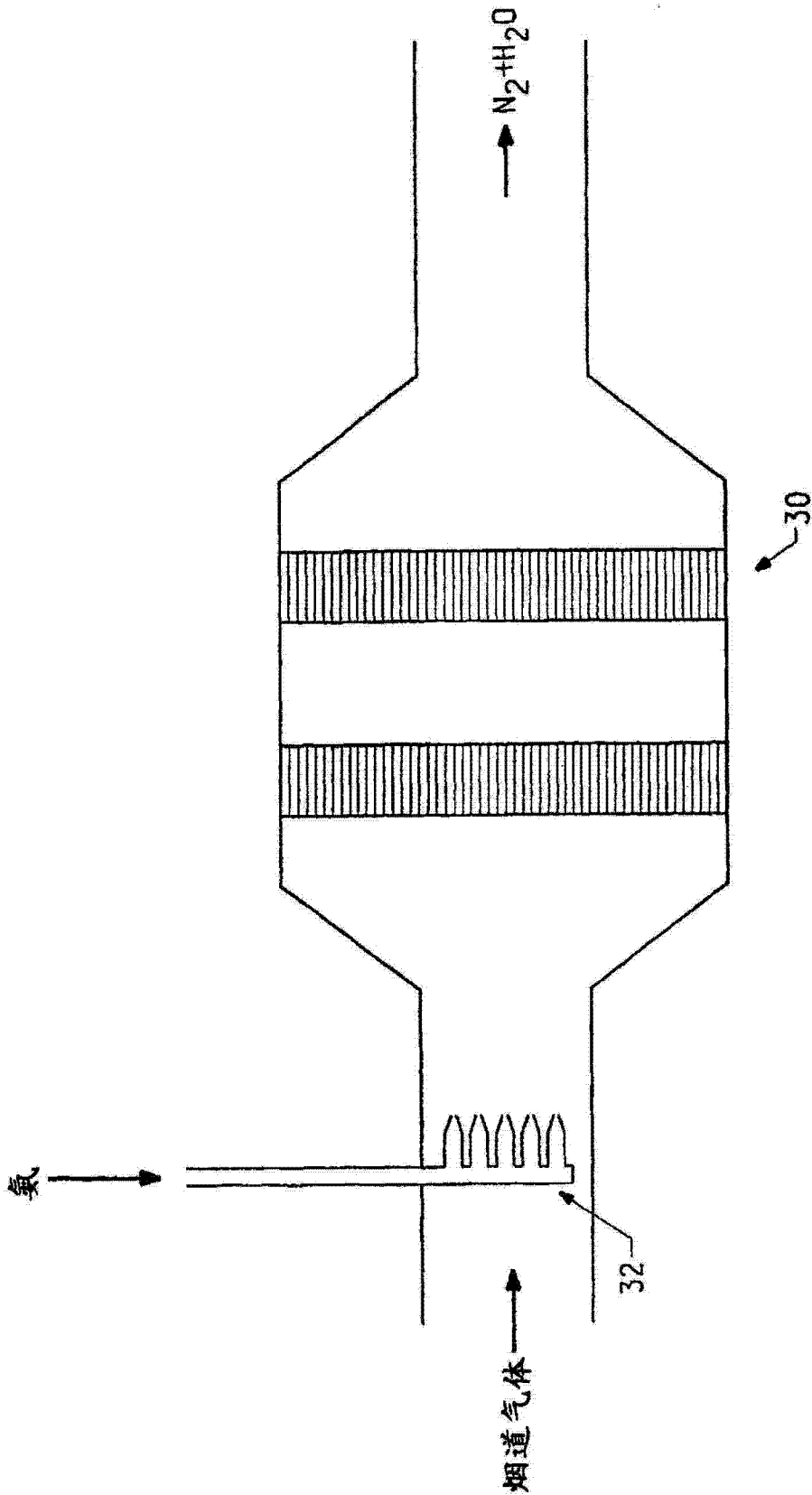


图 6

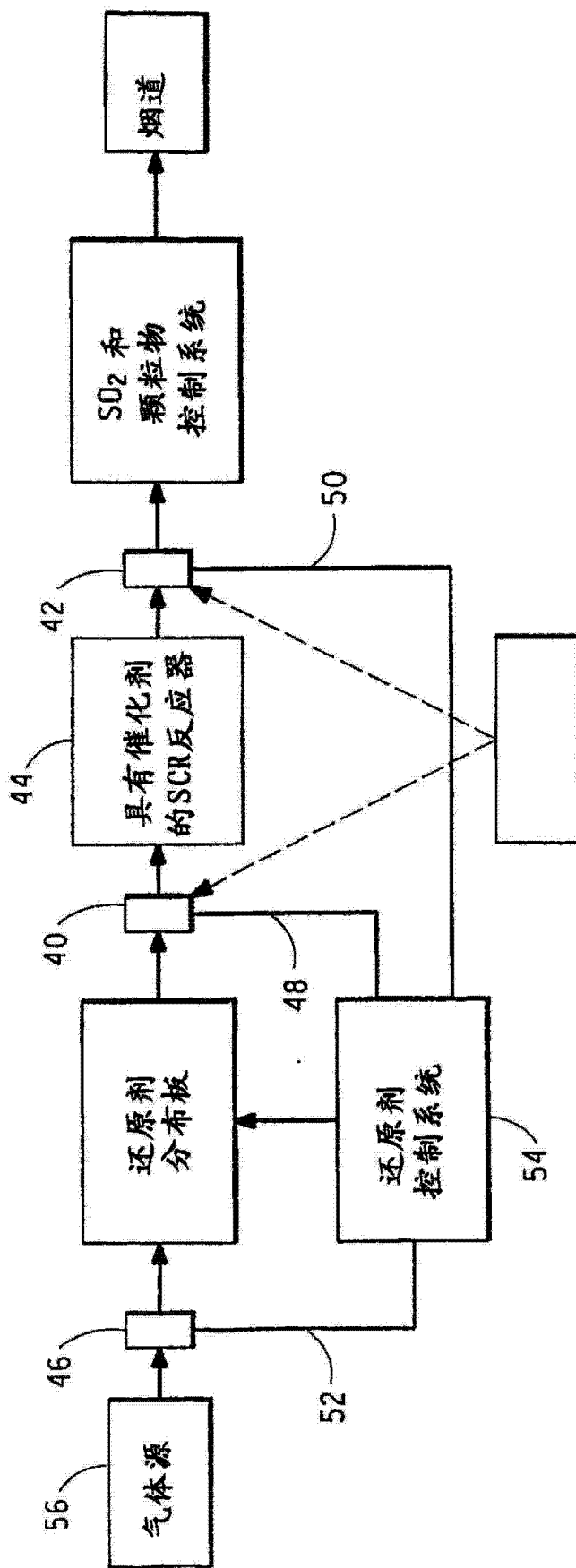


图 7

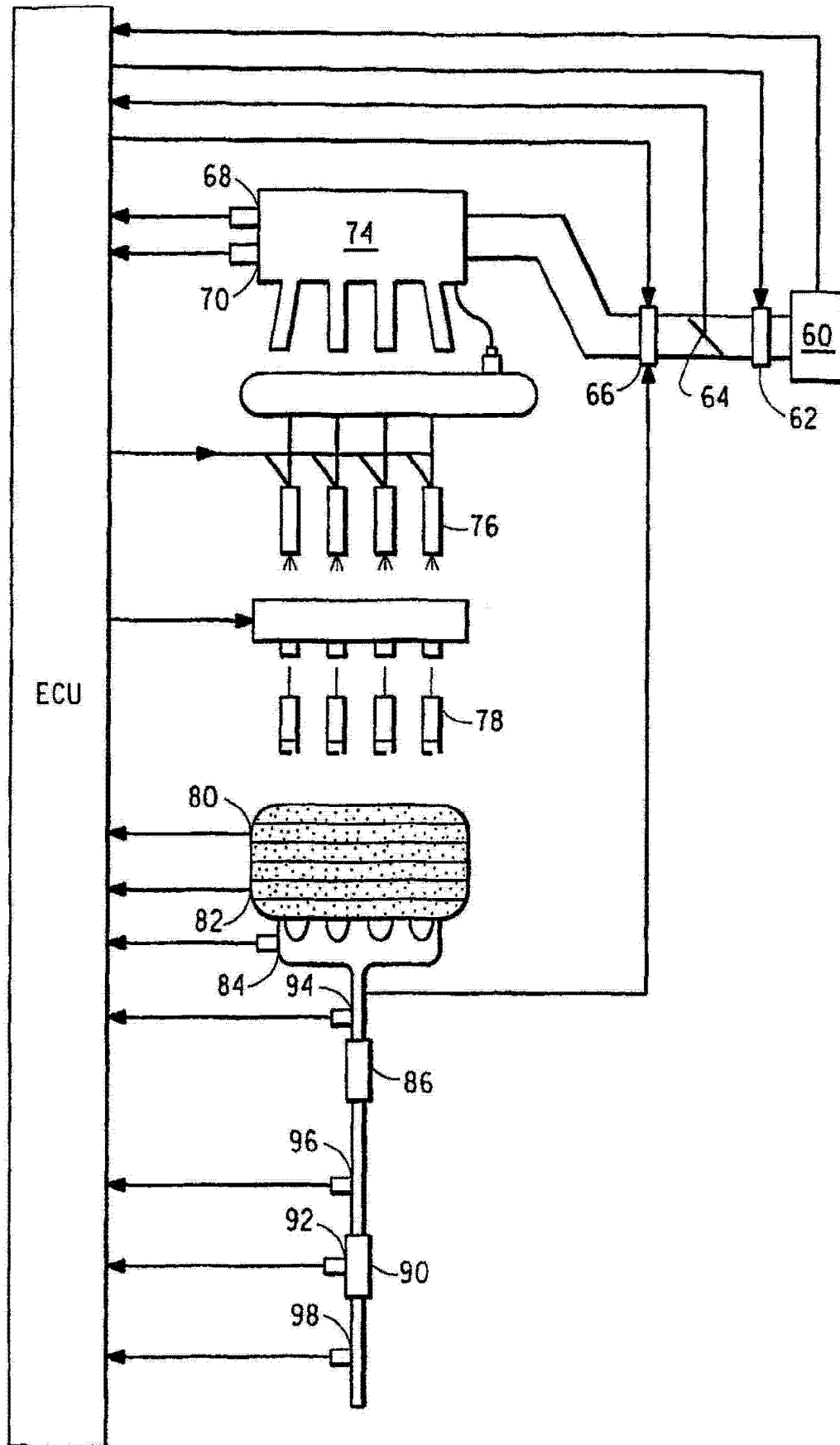


图 8

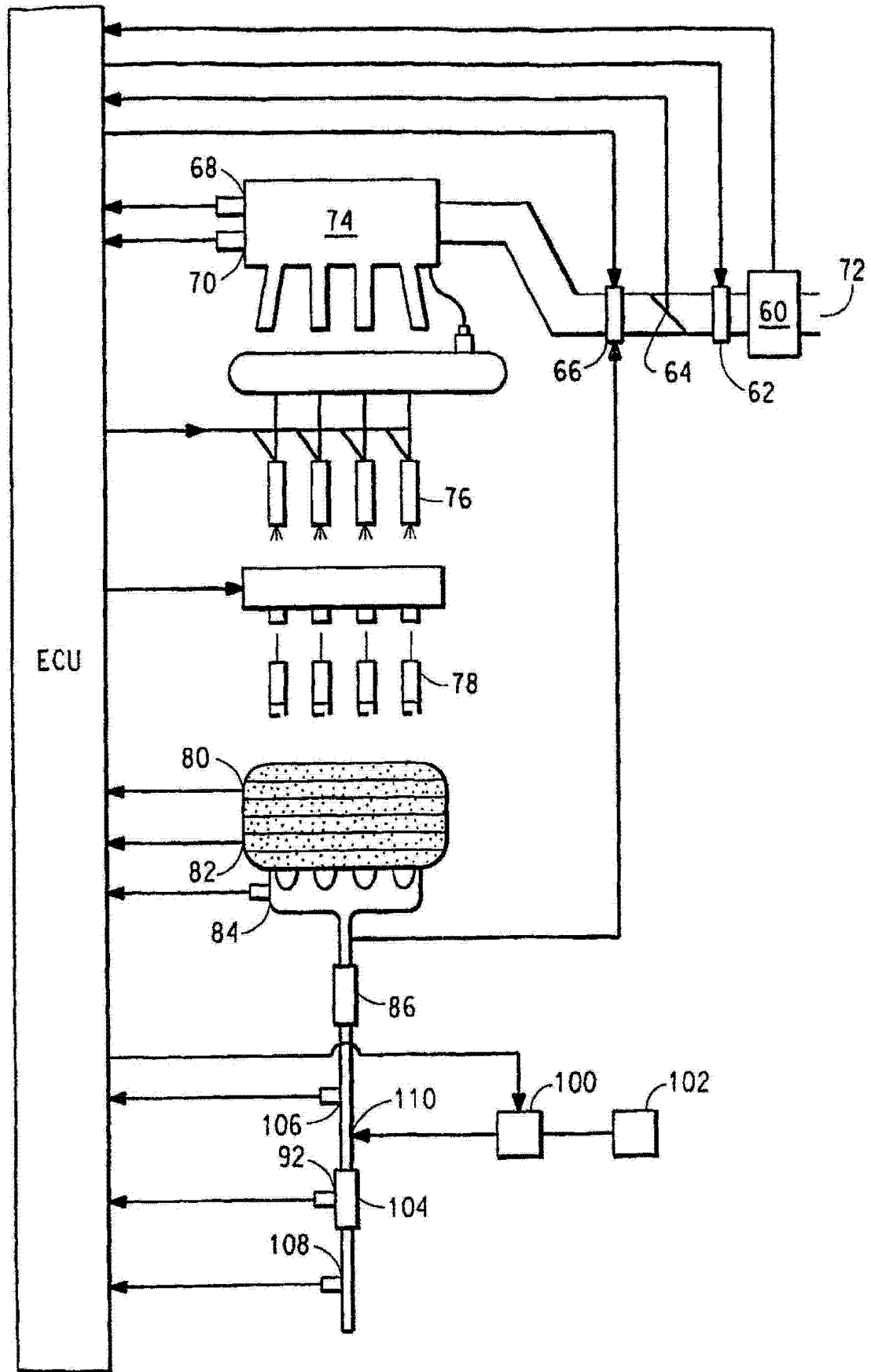


图 9