

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-532971

(P2004-532971A)

(43) 公表日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G01N 25/48

F I

G01N 25/48

テーマコード (参考)

2 G O 4 O

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2002-546197 (P2002-546197)  
 (86) (22) 出願日 平成13年11月28日 (2001.11.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年5月28日 (2003.5.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/044767  
 (87) 国際公開番号 W02002/044702  
 (87) 国際公開日 平成14年6月6日 (2002.6.6)  
 (31) 優先権主張番号 09/724, 536  
 (32) 優先日 平成12年11月28日 (2000.11.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP

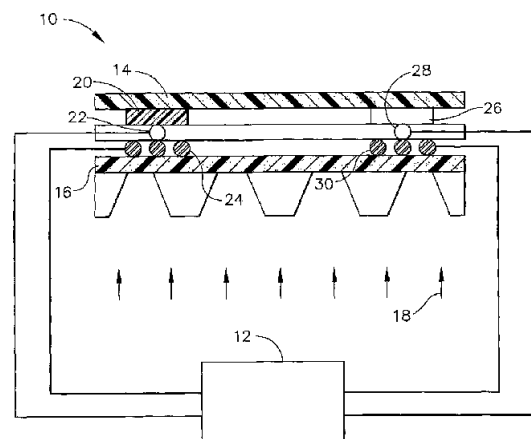
(71) 出願人 500575824  
 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100076691  
 弁理士 増井 忠式  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着に基づく一酸化炭素センサおよび方法

## (57) 【要約】

一酸化炭素センサおよび方法が、図示され、記述される。センサは、担持材料上に分散されている吸着剤を含む感知エレメントを含む。吸着剤は、一酸化炭素を発熱的に吸着することが可能である。また、センサは、感知エレメントに接触する温度センサと、温度センサに結合する信号処理モジュールと、を含む。温度センサは、感知エレメントの温度上昇を示す信号を処理モジュールに伝達し、それにより、一酸化炭素の吸着を、したがって、一酸化炭素の存在を示す。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一酸化炭素センサであって、該一酸化炭素センサは、  
感知エレメントと、  
温度センサと、  
前記温度センサと連絡する信号処理モジュールと、  
を備え、  
前記感知エレメントが、担持材料上に分散された吸着剤であって、一酸化炭素を発熱的に  
吸着させることが可能な吸着剤を備え、  
前記温度センサが、感知エレメントの温度を示す信号を前記処理モジュールに送る、一酸化炭素センサ。 10

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の一酸化炭素センサであって、該一酸化炭素センサはさらに、  
少なくとも感知エレメント上に吸着されている一酸化炭素の脱着温度まで、前記感知エレ  
メントを加熱する加熱エレメントであって、吸着剤によって吸着されている一酸化炭素の  
脱着と、吸着剤の再生とをもたらす、加熱エレメントを、  
備える一酸化炭素センサ。

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載の一酸化炭素センサであって、該一酸化炭素センサはさらに、  
前記感知エレメント、前記温度センサ及び前記加熱エレメントの前に、配置される通気膜 20  
支持基板を、  
備える一酸化炭素センサ。

## 【請求項 4】

請求項 2 に記載の一酸化炭素センサであって、該一酸化炭素センサはさらに、  
前記感知エレメント、前記温度センサ及び前記加熱エレメントの背後に、配置される保護  
膜を、  
備える一酸化炭素センサ。

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載の一酸化炭素センサであって、  
前記吸着剤が、一価の  $\text{Ag}^+$ 、一価の  $\text{Cu}^+$ 、およびそれらの混合物からなるグループから 30  
選択される、一酸化炭素センサ。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の一酸化炭素センサであって、  
前記担持材料が、ゼオライト、アルミナ、シリカゲル、炭素質材料、およびそれらの混合  
物からなるグループから選択される、一酸化炭素センサ。

## 【請求項 7】

請求項 1 に記載の一酸化炭素センサであって、  
前記温度センサが、第 1 の温度センサであり、  
該一酸化炭素センサはさらに、  
一酸化炭素を吸着しない非吸着性材料を備える基準エレメントと、 40  
前記処理モジュールに結合されており、基準エレメントの温度を示す信号を是前記処理モ  
ジュールに送る第 2 の温度センサと、  
を備える一酸化炭素センサ。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の一酸化炭素センサであって、  
前記加熱エレメントが、第 1 の加熱エレメントであり、  
該一酸化炭素センサはさらに、  
前記基準エレメントを加熱する第 2 の加熱エレメントを、  
備える一酸化炭素センサ。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載の一酸化炭素センサであって、前記第 1 の加熱エレメントおよび前記第 2 の加熱エレメントが、互いに連絡している、一酸化炭素センサ。

【請求項 10】

ガス中の一酸化炭素の存在を検出する方法であって、該方法は、担持材料の層上に分散されている吸着剤を備える感知エレメントを、一酸化炭素を含むガスに曝露するステップであって、吸着剤が、一酸化炭素を発熱的に吸着することが可能である、ステップと、ガス中の少なくとも一部の一酸化炭素を吸着剤上に吸着させ、その結果、感知エレメントの温度上昇をもたらすステップと、感知エレメントの温度上昇を用い、それにより、ガス中の一酸化炭素の存在を示すステップと、を含む方法。 10

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法であって、該方法はさらに、少なくとも吸着剤により吸着されている一酸化炭素の脱着温度まで感知エレメントを加熱し、それにより、吸着剤によって吸着されている一酸化炭素の脱着と吸着剤の再生とをもたらすステップを、含む方法。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の方法であって、前記感知エレメントがさらに、温度センサと、前記温度センサと連絡している信号処理モジュールと、を備える、方法。 20

【請求項 13】

請求項 10 に記載の方法であって、前記吸着剤が、一価の  $\text{Ag}^+$ 、一価の  $\text{Cu}^+$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される、方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法であって、前記担持材料が、ゼオライト、アルミナ、シリカゲル、炭素質材料、およびそれらの混合物からなるグループから選択される、方法。

【請求項 15】

請求項 10 に記載の方法であって、該方法はさらに、非一酸化炭素吸着性材料を備える基準エレメントを、前記ガスに曝露させるステップと、感知エレメントの温度と基準エレメントの温度とを感知するステップと、感知エレメントの温度から基準エレメントの温度を減じて、感知エレメントの正味の温度上昇を得るステップと、を含む、方法。 30

【請求項 16】

一酸化炭素センサであって、担持材料上に分散されている吸着剤を備える感知エレメントであって、吸着剤が、一酸化炭素を発熱的に吸着することが可能である、感知エレメントと、感知エレメントの温度を感知する第 1 の温度センサと、一酸化炭素を吸着しない非吸着性材料を備える基準エレメントと、基準エレメントの温度を感知する第 2 の温度センサと、第 1 の温度センサと第 2 の温度センサと連絡している信号処理モジュールと、吸着剤により吸着されている一酸化炭素の、少なくとも脱着温度まで、感知エレメントを加熱する加熱エレメントであって、吸着剤によって吸着されている一酸化炭素の脱着と吸着剤の再生とをもたらす加熱エレメントと、を備え、前記第 1 の温度センサが、感知エレメントの温度を示す信号を処理モジュールに送り、また、前記第 2 の温度センサが、基準エレメントの温度を示す信号を処理モジュールに送る、一酸化炭素センサ。 40

【請求項 17】

請求項 16 に記載の一酸化炭素センサであって、前記吸着剤が、一価の  $\text{Ag}^+$ 、一価の  $\text{Cu}^+$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される、一酸化炭素センサ。

【請求項 18】

請求項 16 に記載の一酸化炭素センサであって、前記担持材料が、ゼオライト、アルミナ、シリカゲル、炭素質材料、およびそれらの混合物からなるグループから選択される、一酸化炭素センサ。

【請求項 19】

請求項 16 に記載の一酸化炭素センサであって、該一酸化炭素センサはさらに、前記感知エレメント、前記基準エレメント、前記第 1 の温度センサ、前記第 2 の温度センサ及び前記加熱エレメントの前に、配置される通気膜支持基板を、  
備える一酸化炭素センサ。

10

【請求項 20】

請求項 16 に記載の一酸化炭素センサであって、該一酸化炭素センサはさらに、前記感知エレメント、前記基準エレメント、前記第 1 の温度センサ、前記第 2 の温度センサ及び前記加熱エレメントの背後に、配置される保護膜を、  
備える一酸化炭素センサ。

【請求項 21】

請求項 16 に記載の一酸化炭素センサであって、前記加熱エレメントが、前記基準エレメントも加熱する、一酸化炭素センサ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にガスセンサに関連し、より具体的には、一酸化炭素センサに関連する。

【背景技術】

【0002】

一酸化炭素センサは、広く様々な用途に使用され、その用途は、エネルギー源として化石燃料を用いる加熱設備の監視と、内燃機関からの排気ヒューム（排気ガス）の監視とを含む。2つの他の用途は、自動清浄オープンと燃料電池とを含む。

【0003】

詳細には、自動清浄オープンは、一定の時間の高電力容量での高温燃焼によって炭素質残留物を除去する清浄化サイクルを含む。高温燃焼は、比較的大量のエネルギーを消費するので、燃焼プロセスが完結すると直ぐに自動的にオープンの電源を切る、効率的な自動清浄サイクルへの必要性が存在する。これを達成する1つの方法は、加熱サイクルの間、一酸化炭素の発生を監視することであろう。詳細には、典型的な汚れたオープンは、 $427$  ( $800^\circ\text{F}$ ) を超える温度で清浄にする場合、温度約  $288$  ( $550^\circ\text{F}$ ) で一酸化炭素を放出し始めるであろう。放出される一酸化炭素量は、およそ  $427$  ( $800^\circ\text{F}$ ) で、約  $1500\text{ ppm}$  のピークに達するであろう。このピーク値に到達した後、サイクルの終わりにおいて、一酸化炭素濃度は、およそ  $200\text{ ppm}$  に低下する。典型的なオープンについて、適切な電源切断点は、一酸化炭素濃度約  $200\text{ ppm}$  で存在するであろう。

30

40

【0004】

したがって、自動清浄オープンのサイクルおよび他の一酸化炭素を放出する装置を監視する一酸化炭素センサであって、丈夫な、高感度の一酸化炭素センサへの必要性が存在する。さらに、このセンサは、 $50\text{ ppm}$  未満の比較的低濃度の一酸化炭素濃度を検出するのに十分な感度を有しなければならない。

【0005】

現在入手可能な一酸化炭素センサは、赤外吸着センサと、薄膜金属酸化物技術（例えば、酸化スズセンサなど）と、を含む。赤外吸着センサは、センサが高コスト、かつ低感度であるため、家庭用オープン市場に、不適切である。また、金属薄膜酸化物センサも、湿気のある環境においてセンサが一般に良好に作動しないので、自動清浄オープンサイクルの

50

監視における使用に、不適切である。さらに、金属酸化物センサは、再生するのに長時間を要する。

【0006】

したがって、自動清浄オープンおよび他の一酸化炭素を放出する装置において使用する一酸化炭素センサであって、低コストの、応答の速い、かつ高感度の一酸化炭素センサへの必要性が存在する。

【0007】

上述のように、一酸化炭素センサについての他の用途は、燃料電池に関連している。燃料電池は、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換する公知の装置である。各燃料電池は、電解質の両端に配置される1組の電極を備える。一方の電極表面は、水素または水素含有ガス燃料に曝露され、他方の電極表面は、酸素を含む酸化ガスに曝露される。電気化学反応によって、電極において電気エネルギーが生成される。典型的には、吸着剤は、水素または水素含有ガス燃料に曝露されるアノードの表面上で使用される。燃料電池に関連する1つの知られている問題は、一酸化炭素の吸着による、この吸着剤の汚染である。

【0008】

したがって、ここでも、燃料電池のアノードに供給される水素または水素含有ガス燃料に関して一酸化炭素レベルを監視する一酸化炭素センサであって、丈夫な、高感度の一酸化炭素センサへの必要性が存在する。やはり、既存の赤外センサは、高コスト、かつ低感度であるため、望ましくないものであり、また、金属薄膜酸化物センサは、再生時間が遅いため、不利である。したがって、燃料電池のアノードに供給される水素含有ガス燃料中の一酸化炭素濃度を監視する一酸化炭素センサであって、丈夫な、高感度、かつ経済的な一酸化炭素センサへの必要性が存在する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

下記の発明の概要は、本発明に独特な、いくつかの革新的特徴の理解を深めるため提供するものであり、全面的な記述であることを意図するものではない。本発明の種々の態様の全面的な評価は、全部の明細書、特許請求の範囲、図面、および要約書を、全体として把握することにより得ることができる。

【0010】

本発明の一実施形態は、感知エレメントと感知エレメントの温度を測定する温度センサと温度センサに結合した信号処理モジュールとを含む一酸化炭素センサを提供することにより、先に注目した必要性を満たしている。感知エレメントは、担持材料上に分散されている吸着剤を含む。吸着剤は、一酸化炭素を発熱的に吸着することが可能である。

【0011】

他の実施形態において、また、センサは、加熱エレメントも含む。詳細には、加熱エレメントは、少なくとも吸着されている一酸化炭素の脱着温度まで、感知エレメントを加熱し、その結果、吸着されている一酸化炭素の脱着と、吸着剤の再生とをもたらす。好ましい吸着剤は、一価の銀 ( $Ag^+$ )、一価の銅 ( $Cu^+$ )、およびそれらの混合物である。担持材料は、ゼオライト、アルミナ、シリカゲル、炭素質材料、またはそれらの混合物とすることができる。センサは、感知エレメントの前部側に、または、感知エレメント、温度センサ、および加熱エレメントの上流に、配置される通気膜支持基板を含むことができる。センサは、感知エレメント、温度センサ、および加熱エレメントの背後に配置される保護膜を含むことができる。

【0012】

さらに他の実施形態において、基準エレメントは、一酸化炭素を吸着しない非吸着性材料を含む。第2の温度センサは、基準エレメントに接触している。この第2の温度センサは、処理モジュールに結合されており、処理モジュールに基準エレメントの温度を示す信号を送る。また、加熱エレメントは、基準エレメントのために提供されることができ、または、単一の加熱エレメントは、感知エレメントおよび基準エレメントの両方のために採用

10

20

30

40

50

されることができる。

【0013】

また、本発明は、ガス中の一酸化炭素の存在を検出する方法も提供する。この方法は、一酸化炭素を含む可能性のある又は可能性のないガスに、感知エレメントを曝露するステップを含む。感知エレメントは、担持材料の層上に分散されている吸着剤を含む。吸着剤は、一酸化炭素を発熱的に吸着することが可能である。また、この方法は、ガス中の少なくとも一部の一酸化炭素を吸着剤上に吸着させるステップを含み、それによって、発熱性吸着による感知エレメントの温度上昇をもたらす。感知エレメントの温度上昇は、試験されるガス中における一酸化炭素の存在の印として、用いることができる。

【0014】

本発明の新規な特徴は、下記の発明の詳細な説明を考察することにより、当分野の技術者に明らかになるであろうし、または、本発明の実施によって知ることができる。しかし、発明の詳細な説明および提示する特定の例は、本発明のある実施形態を示しているが、例示の目的のみにより提供されるものであることを理解されたい。なぜならば、発明の詳細な説明、およびそれに続く特許請求の範囲から、本発明の範囲内における種々の変更および改変が、当分野の技術者に明らかになるからである。

【0015】

添付図面は、本発明を例示し、また、発明の詳細な説明とともに、本発明の原理を説明する役割を果たしている。図面において、別々の図にわたる同じ参照数字は、同一の構成要素又は機能的に同様な構成要素を示し、また、図面は、明細書に組み入れ、明細書の一部を構成する。

【0016】

本発明の上記の、および他の特徴および利点は、添付図面とともに読まれるべき下記の例示的实施形態の詳細な記述から、明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

図1は、本発明に従って作製した一酸化炭素センサ10であって、処理モジュール12に結合された一酸化炭素センサ10の一実施形態を概略的に例示している。一酸化炭素センサ10は、保護膜カバー14と、矢印18により一般的に示される空気流に面する通気膜16と、を備える。一酸化炭素吸着層20は、保護膜14と温度プローブもしくはセンサ22との間に配置される。

【0018】

一酸化炭素吸着層20は、担持材料上に分散されている吸着剤を含む。好ましい吸着剤は、低コストであるため、一価の銅化合物である。しかし、銀化合物、および一価の銅化合物と一価の銀化合物との混合物も、本発明の一酸化炭素センサにおける有用な吸着剤として、使用することができる。適当な担持材料は、ゼオライト、アルミナ、シリカゲル、炭素質材料などの高表面積材料を含む。担持されている $Cu^+$ および/または $Ag^+$ は、酸素、二酸化炭素、メタン、窒素、および他の化学種の存在下で、一酸化炭素について選択的である。

【0019】

例えば、30において、「0.554 g  $CuCl$  / g  $NaY$ 」のローディング (loading) における $NaY$ 担持 $CuCl$ は、約100 ppmの濃度において、吸着剤1グラム当たり1ミリモルの一酸化炭素を吸着するであろう。吸着熱は、「-48.8 kJ / モル $CO$ 」であると測定されている。一酸化炭素に関して、二酸化炭素、酸素、メタン、および窒素に優る、良好な選択性が観察される。200 × 100 マイクロメートルのセンサ領域と、5 マイクロメートルの吸着厚さとを仮定すると、高度に分散された $Cu^+$ は、一酸化炭素を吸着でき、5秒の吸着時間を仮定すると、0.1の温度上昇をもたらす。この温度上昇は、一酸化炭素を感知するために用いることができる。

【0020】

吸着剤を再生するため、または、より高い温度で一酸化炭素センサ10を作動させるため

10

20

30

40

50

に、加熱エレメント 24 を提供する。図 1 に示すように、温度センサ 22 および加熱エレメント 24 は、処理モジュール 12 に結合される。好ましくは、温度センサ 22 および加熱エレメント 24 は、小寸法、低コスト、および高信頼性のため、マイクロブリッジ構造の形で、提供される。マイクロブリッジ構造の詳細は、当分野の技術者にはよく知られているので、ここでは繰り返さない（例えば、米国特許第 4,478,077 号、4,501,144 号、4,624,137 号、4,651,564 号、4,683,159 号、および 4,696,188 号を参照されたい）。

#### 【0021】

一酸化炭素センサ 10 の正確さを向上させるために、基準エレメント 26 を提供することができる。基準エレメント 26 は、非一酸化炭素吸着材料を含む。第 2 の温度センサ 28 又は基準温度センサ 28 は、基準エレメント 26 の温度を検出する。図に示すように、基準温度センサ 28 も、処理モジュール 12 と連絡している。したがって、どんな周囲温度の上昇も、基準温度センサ 28 により検出することができ、周囲温度の上昇を、温度センサ 22 が感知する感知エレメント 20 の温度上昇から、差し引くことができる。別個の加熱エレメント 30 を、基準エレメント 26 のために提供することもでき、または、単一のエレメントを、感知エレメント 20 と基準エレメント 26 とを加熱する目的で、提供することができる。

10

#### 【0022】

他の実施例として、ゼオライト上に分散された  $\text{CuCl}$ 、および  $200 \times 100$  マイクロメートル  $\times 5$  マイクロメートルの吸着剤寸法を使用して、選択容量 10 パーセント ( $\text{g/g}$ ) を仮定すると、 $0.00043$  マイクロモルの一酸化炭素を吸着することができる。吸着熱  $62.8 \text{ kJ/mol}$  ( $15 \text{ kcal/mol}$ ) を仮定すると、放出されるであろう全体の熱は、 $27$  マイクロジュールである。吸着が完結する線形取り込み ( $\text{linear uptake}$ ) を  $20$  秒と仮定すると、熱消費率は、 $1.35$  マイクロワットとなるであろう。これは、 $0.027$  の推定温度上昇に相当する。

20

#### 【0023】

本発明を実施するのに使用される電子回路は、当分野の技術者に知られている。好ましくは、温度センサ 22 と、加熱エレメント 24、30 とは、マイクロブリッジ構造で、提供される。本発明の一酸化炭素センサ 10 は、知られているマイクロ電気機械システム ( $\text{MEMS}$ ) 技術を使用して、製造することができる。

30

#### 【0024】

本明細書に示す実施形態および例は、本発明およびその実用的用途を最も良く説明するために提供され、それにより、当分野の技術者が、本発明を実施、活用できるようになる。しかし、当分野の技術者は、前述の記述および例が、例示および例の目的だけで提供されていることを認めるであろう。本発明の、他の変形形態および改変は、当分野の技術者には明らかであろうし、このような変形形態および改変は、添付する特許請求の範囲の意図する所である。言及している記述は、網羅的であること、または、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。特許請求の範囲の精神および範囲を逸脱することなく、上記の教示に照らして、多くの改変および変形形態が可能である。本発明の使用において、異なった特性を有する構成要素を包含することができると考えられる。全ての点で等価的なものに対する全面的な認識を加えて、本発明の範囲を、添付する特許請求の範囲によって定めるものとしたい。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0025】

【図 1】本発明の一実施形態の、例示的な一酸化炭素センサを示す概略横断面図である。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 June 2002 (06.06.2002)

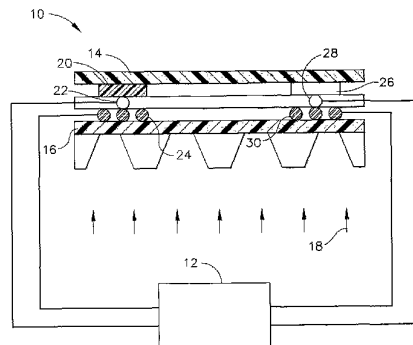
PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/44702 A2**

- (51) International Patent Classification: **G01N 27/00** Crest Drive, Freeport, IL 61032 (US). **BONNE, Ulrich**; 4936 Shady Oak Road, Hopkins, MN 55343 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/44767
- (22) International Filing Date: 28 November 2001 (28.11.2001) (74) Agents: **CRISS, Roger, H.** et al.; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- (25) Filing Language: English (81) Designated State (national): JP.
- (26) Publication Language: English (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Priority Data: 09/724,536 28 November 2000 (28.11.2000) US
- (71) Applicant: **HONEYWELL INTERNATIONAL INC.** [US/US]; 101 Columbia Avenue, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- (72) Inventors: **CHANG, Chiu, H.**, 511 Revere Lane, Palatine, IL 60067 (US). **ALDERMAN, Richard, A.**, 106 Park

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ADSORPTION BASED CARBON MONOXIDE SENSOR AND METHOD



(57) Abstract: A carbon monoxide sensor and method is shown and described. The sensor includes a sensing element that includes an adsorbent dispersed over a support material. The adsorbent is capable of exothermically adsorbing carbon monoxide. The sensor also includes a temperature sensor in contact with the sensing element and a signal processing module coupled to the temperature to the temperature sensor. The temperature sensor communicates signals indicative of a temperature increase of the sensing element to the processing module, thereby indicating an adsorption and, therefore, a presence of carbon monoxide.

WO 02/44702 A2



WO 02/44702

1

PCT/US01/44767

**ADSORPTION BASED CARBON MONOXIDE SENSOR AND METHOD****Technical Field of the Invention**

The present invention relates generally to gas sensors and, more particularly, to carbon  
5   monoxide sensors.

**Background of the Invention**

Carbon monoxide sensors are used in a wide variety of applications, including the  
monitoring of heating installations that employ fossil fuels as an energy source and the  
10   monitoring of exhaust fumes from internal combustion engines. Two additional applications  
involve self-cleaning ovens and fuel cells.

Specifically, self-cleaning ovens include a cleaning cycle that removes carbonaceous  
residues through a high-temperature burning at a high-power capacity for a fixed amount of time.  
15   Because the high-temperature burning consumes a relatively large quantity of energy, there is a  
need for efficient self-cleaning cycles that automatically shut off the oven as soon as the burning  
process is complete. One way to accomplish this would be to monitor the carbon monoxide  
evolution during the heating cycle. Specifically, it is known that a typical dirty oven, when being  
cleaned at temperatures exceeding 800°F, will begin to emit carbon monoxide at a temperature  
20   of about 550°F. The amount of carbon monoxide being emitted will peak at around 800°F at a  
value of about 1500 ppm. After this peak value is reached, the carbon monoxide concentration  
decreases to around 200 ppm at the end of the cycle. An appropriate shut down point will occur  
for a typical oven at a carbon monoxide concentration of about 200 ppm.

WO 02/44702

2

PCT/US01/44767

Therefore, there is a need for a robust, high-sensitivity carbon monoxide sensor to monitor self-cleaning oven cycles and other carbon monoxide emitting devices. Further, the sensor must be sensitive so as to detect a relatively low concentration of carbon monoxide of less than 50 ppm.

5

Currently-available carbon monoxide sensors include infrared adsorption sensors and thin film metal oxide technology, such as tin oxide sensors. The infrared adsorption sensors are inappropriate for the household oven market due to their high cost and low sensitivity. The thin film metal oxide sensors are also inappropriate for use in monitoring self-cleaning oven cycles because they generally don't work well in a humid environment. Further, metal oxide sensors take a long time to regenerate.

10

Accordingly, there is a need for a low-cost, fast-response and high-sensitivity carbon monoxide sensor for use in self-cleaning ovens and other carbon monoxide emitting devices.

15

As noted above, another application for carbon monoxide sensors is in connection with fuel cells. Fuel cells are known devices that convert chemical energy of a fuel to electrical energy. Each fuel cell includes a pair of electrodes arranged across an electrolyte. The surface of one electrode is exposed to hydrogen or a hydrogen-containing gaseous fuel and the surface of the other electrode is exposed to an oxygen-containing oxidizing gas. Electrical energy is produced at the electrodes through electrochemical reactions. Typically, an adsorbent is used on the surface of the anode that is exposed to hydrogen or the hydrogen-containing gaseous fuel. One known problem associated with fuel cells is the poisoning of this adsorbent by the adsorption of carbon monoxide.

20

Therefore, there is also a need for a robust, high-sensitivity carbon monoxide sensor for monitoring the carbon monoxide level of the hydrogen or hydrogen-containing gaseous fuel fed to the anodes of a fuel cell. Again, existing infrared sensors are undesirable due to their high  
5 cost and low sensitivity and thin-film metal oxide sensors are disadvantageous due to their slow regeneration time. Thus, there is a need for a robust, high-sensitivity and economical carbon monoxide sensor for monitoring the concentration of carbon monoxide in the hydrogen-containing fuel fed to the anodes of a fuel cell.

WO 02/44702

4

PCT/US01/44767

### Summary of the Invention

The following summary of the invention is provided to facilitate an understanding of some of the innovative features unique to the present invention and is not intended to be a full description. A full appreciation of the various aspects of the invention can be gained by taking  
5 the entire specification, claims, drawings, and abstract as a whole.

One embodiment of the present invention satisfies the aforementioned need by providing a carbon monoxide sensor that includes a sensing element, a temperature sensor for measuring the temperature of the sensing element and a signal processing module coupled to the  
10 temperature sensor. The sensing element includes an adsorbent dispersed over a support material. The adsorbent is capable of exothermically adsorbing carbon monoxide.

In other embodiments, the sensor also includes a heating element. Specifically, the heating element heats the sensing element to a temperature that is at least as high as the  
15 desorption temperature of the adsorbed carbon monoxide, resulting in a desorption of the adsorbed carbon monoxide and a regeneration of the adsorbent. The preferred adsorbents are monovalent silver ( $\text{Ag}^+$ ), monovalent copper ( $\text{Cu}^+$ ) and mixtures thereof. The support material may be zeolite, alumina, silica gel, carbonaceous materials or mixtures thereof. The sensor may include a permeable membrane support substrate disposed on a front side of the sensing  
20 element or upstream of the heating element, temperature sensor and heating element. The sensor may include a protective membrane disposed behind the sensing element, temperature sensor and heating element.

In still other embodiments, a reference element includes a non-adsorbing material that

WO 02/44702

5

PCT/US01/44767

does not adsorb carbon monoxide. A second temperature sensor is in contact with the reference element. This second temperature sensor is coupled to the processing module and sends signals indicative of the temperature of the reference element to the processing module.

A heating element may also be provided for the reference element, or a single heating element  
5 may be employed for both the sensing element and reference element.

The present invention also provides a method of detecting a presence of carbon monoxide in a gas. The method includes exposing a sensing element to a gas that may or may not include carbon monoxide. The sensing element includes an adsorbent dispersed over a  
10 layer of a support material. The adsorbent is capable of exothermally adsorbing carbon monoxide. The method also includes adsorbing at least a portion of the carbon monoxide in the gas onto the adsorbent, thereby resulting in an increase in the temperature of the sensing element due to the exothermal adsorption. An increase in the temperature of the sensing element can be used as an indication of a presence of carbon monoxide in the gas being tested.

15

The novel features of the present invention will become apparent to those of skill in the art upon examination of the following detailed description of the invention or can be learned by practice of the present invention. It should be understood, however, that the detailed description of the invention and the specific examples presented, while indicating certain embodiments of the present  
20 invention, are provided for illustration purposes only because various changes and modifications within the scope of the invention will become apparent to those of skill in the art from the detailed description of the invention and claims that follow.

WO 02/44702

6

PCT/US01/44767

**Brief Description of the Drawing**

The accompanying figures, in which like reference numerals refer to identical or functionally-similar elements throughout the separate views and which are incorporated in and form part of the specification, further illustrate the present invention and, together with the detailed description of the invention, serve to explain the principles of the present invention.

FIG. 1 is a schematic cross-sectional view of an exemplary carbon monoxide sensor of one embodiment of the present invention.

The above and other features and advantages of the present invention will become apparent from the following detailed description of illustrative embodiments, to be read in conjunction with the accompanying drawing.

WO 02/44702

7

PCT/US01/44767

**Detailed Description of Preferred Embodiments**

FIG. 1 illustrates schematically one embodiment of a carbon monoxide sensor 10 made in accordance with the present invention and coupled to a processing module 12. The carbon monoxide sensor 10 includes a protective membrane cover 14 and a permeable membrane 16, which faces the air flow indicated generally by the arrows 18. A carbon monoxide adsorbing layer 20 is disposed between the protective membrane 14 and a temperature probe or sensor 22.

The carbon monoxide adsorbing layer 20 comprises an adsorbent dispersed over a support material. A preferred adsorbent is monovalent copper compounds due to their low cost. However, silver compounds and mixtures of monovalent copper and monovalent silver compounds can also serve as useful adsorbents in the carbon monoxide sensor of the present invention. Suitable support materials include high surface area materials such as zeolites, alumina, silica gel, carbonaceous materials, and others. The supported  $\text{Cu}^+$  and/or  $\text{Ag}^+$  are selective for carbon monoxide in the presence of oxygen, carbon dioxide, methane, nitrogen and other chemical species.

For example, at 30°C, a NaY-supported CuCl at a loading of 0.554 g CuCl/g NaY will adsorb one millimole of carbon monoxide per gram of adsorber at a concentration of about 100 ppm. The heat of adsorption has been measured to be -48.8 kJ/mole of CO. Good selectivity is observed for carbon monoxide over carbon dioxide, oxygen, methane and nitrogen. Assuming a sensor area of 200 by 100 micrometers and an adsorbent thickness of 5 micrometers, a highly dispersed  $\text{Cu}^+$  can adsorb carbon monoxide and provide a temperature rise of 0.1°C assuming an adsorption time of five seconds. This temperature rise can be used for the sensing of carbon

WO 02/44702

8

PCT/US01/44767

monoxide.

To regenerate the adsorbent or to operate the carbon monoxide sensor 10 at a higher temperature, a heating element 24 is provided. As shown in FIG. 1, the temperature sensor 22 and heating element 24 are coupled to the processing module 12. The temperature sensor 22 and the heating element 24 are preferably provided in the form of a microbridge structure due to their small size, low cost and high reliability. The details of the microbridge structures will not be repeated here as they are well known to those skilled in the art (see, e.g., U.S. Pat. Nos. 4,478,077; 4,501,144; 4,624,137; 4,651,564; 4,683,159; and 4,696,188).

10

To improve the accuracy of the carbon monoxide sensor 10, a reference element 26 can be provided. The reference element 26 comprises non-carbon monoxide adsorbing material. A second temperature sensor or reference temperature sensor 28 detects the temperature of the reference element 26. As shown, the reference temperature sensor 28 is also in communication with the processing module 12. Thus, any increase in the ambient temperature can be detected by the reference temperature sensor 28 and the ambient increase in temperature can be deducted from the increase in temperature of the sensing element 20 as sensed by the temperature sensor 22. A separate heating element 30 can also be provided for the reference element 26 or a single element can be provided for purposes of heating the sensing element 20 and reference element 26.

20

By way of another example, using CuCl dispersed on zeolite and an adsorber size of 200 by 100 micrometers by 5 micrometers, 0.00043 micromoles of carbon monoxide can be adsorbed assuming a selective capacity of 10 percent (g/g). Assuming a heat of adsorption of



WO 02/44702

9

PCT/US01/44767

15 kcal/mole, the total heat that will be released is 27 micro-joules. Assuming a linear uptake of 20 seconds for the adsorption to be completed, the heat rate would be 1.35 microwatts. This corresponds to an estimated temperature rise of 0.027°C.

5           The electronics used to implement the present invention are known to those skilled in the art. The temperature sensor 22 and heating elements 24, 30 are preferably provided in a micro-bridge structure. The carbon monoxide sensor 10 of the present invention can be manufactured using known microelectromechanical systems (MEMS) technology.

10           The embodiments and examples set forth herein are presented to best explain the present invention and its practical application and to thereby enable those skilled in the art to make and utilize the invention. Those skilled in the art, however, will recognize that the foregoing description and examples have been presented for the purpose of illustration and example only. Other variations and modifications of the present invention will be apparent to those  
15 of skill in the art, and it is the intent of the appended claims that such variations and modifications be covered. The description as set forth is not intended to be exhaustive or to limit the scope of the invention. Many modifications and variations are possible in light of the above teaching without departing from the spirit and scope of the following claims. It is contemplated that the use of the present invention can involve components having different characteristics. It is intended that  
20 the scope of the present invention be defined by the claims appended hereto, giving full cognizance to equivalents in all respects.

WO 02/44702

10

PCT/US01/44767

## CLAIMS

The embodiments of an invention in which an exclusive property or right is claimed are defined as follows:

1. A carbon monoxide sensor comprising:
  - a sensing element;
  - a temperature sensor;
  - a signal processing module in communication with the temperature sensor;
- 5 the sensing element comprising an adsorbent dispersed over a support material, the adsorbent capable of exothermally adsorbing carbon monoxide; and
  - the temperature sensor sending signals indicative of the temperature of the sensing element to the processing module.
2. The carbon monoxide sensor of Claim 1 further comprising a heating element to heat the sensing element to a temperature that is at least as high as the desorption temperature of carbon monoxide adsorbed onto the sensing element thereby resulting in an desorption of the carbon monoxide adsorbed by the adsorbent and a regeneration of the adsorbent.
- 5 3. The carbon monoxide sensor of Claim 2 further comprising a permeable membrane support substrate disposed in front of the sensing element, temperature sensor and heating element.
4. The carbon monoxide sensor of Claim 2 further comprising a protective membrane disposed behind the sensing element, temperature sensor and heating element.

WO 02/44702

11

PCT/US01/44767

5. The carbon monoxide sensor of Claim 1 wherein the adsorbent is selected from the group consisting of monovalent  $\text{Ag}^+$ , monovalent  $\text{Cu}^+$  and mixtures thereof.
6. The carbon monoxide sensor of Claim 1 wherein the support material is selected from the group consisting of zeolite, alumina, silica gel, carbonaceous materials and mixtures thereof.
7. The carbon monoxide sensor of Claim 1 wherein the temperature sensor is a first temperature sensor, and wherein the carbon monoxide sensor further comprises:  
a reference element comprising a non-adsorbing material that does not adsorb carbon monoxide, and  
5 a second temperature sensor, the second temperature sensor being coupled to the processing module and sending signals indicative of the temperature of the reference element to the processing module.
8. The carbon monoxide sensor of Claim 7 wherein the heating element is a first heating element, and wherein the carbon monoxide sensor further comprises a second heating element to heat the reference element.
9. The carbon monoxide sensor of Claim 8 wherein the first and second heating elements are in communication with one another.
10. A method of detecting a presence of carbon monoxide in a gas comprising the steps of:  
exposing a sensing element comprising an adsorbent dispersed over a layer of a support material to the gas that comprises carbon monoxide, the adsorbent capable of exothermally

WO 02/44702

12

PCT/US01/44767

adsorbing carbon monoxide;

- 5        adsorbing at least a portion of the carbon monoxide in the gas onto the adsorbent  
resulting in an increase in the temperature of the sensing element; and  
         using the temperature increase of the sensing element thereby indicating the presence of  
carbon monoxide in the gas.

11.    The method of Claim 10 further comprising the step of heating the sensing element to a  
temperature that is at least as high as the desorption temperature of carbon monoxide adsorbed  
by the adsorbent thereby resulting in a desorption of said carbon monoxide adsorbed by the  
adsorbent and a regeneration of the adsorbent.

5

12.    The method of Claim 10 wherein the sensing element further comprises a temperature  
sensor and a signal processing module in communication with the temperature sensor.

13.    The method of Claim 10 wherein the adsorbent is selected from the group consisting of  
monovalent  $\text{Ag}^+$ , monovalent  $\text{Cu}^+$  and mixtures thereof.

14.    The method of claim 13 wherein the support material is selected from the group  
consisting of zeolite, alumina, silica gel, carbonaceous materials and mixtures thereof.

15.    The method of claim 10 further comprising the steps of:  
         exposing a reference element comprising non-carbon monoxide adsorbing material to  
the gas;  
         sensing a temperature of the sensing element and a temperature of the reference

WO 02/44702

13

PCT/US01/44767

- 5 element;  
subtracting the temperature of the reference element from the temperature of the sensing  
element to provide a net temperature increase of the sensing element.
16. A carbon monoxide sensor comprising:  
a sensing element comprising an adsorbent dispersed over a support material, the  
adsorbent capable of exothermally adsorbing carbon monoxide,  
a first temperature sensor to sense a temperature of the sensing element,  
5 a reference element comprising a non-adsorbing material that does not adsorb carbon  
monoxide;  
a second temperature sensor to sense a temperature of the reference element;  
a signal processing module in communication with the first and second temperature  
sensors;  
10 the first temperature sensor sending signals indicative of a temperature of the sensing  
element to the processing module and the second temperature sensor sending signals indicative  
of a temperature of the reference element to the processing module; and  
a heating element to heat the sensing element to a temperature that is at least as high as  
the desorption temperature of carbon monoxide adsorbed by the adsorbent thereby resulting in  
15 a desorption of the carbon monoxide adsorbed by the adsorbent and a regeneration of the  
adsorbent.
17. The carbon monoxide sensor of Claim 16 wherein the adsorbent is selected from the  
group consisting of monovalent  $\text{Ag}^+$ , monovalent  $\text{Cu}^+$  and mixtures thereof.

WO 02/44702

14

PCT/US01/44767

18. The carbon monoxide sensor of Claim 16 wherein the support material is selected from the group consisting of zeolite, alumina, silica gel, carbonaceous materials and mixtures thereof.
19. The carbon monoxide sensor of Claim 16 further comprising a permeable membrane support substrate disposed in front of the sensing element, reference element, first and second temperature sensors and heating element.
20. The carbon monoxide sensor of Claim 16 further comprising a protective membrane disposed behind the sensing element, reference element, first and second temperature sensors and heating element.
21. The carbon monoxide sensor of Claim 16 wherein the heating element also heats the reference element.

WO 02/44702

1/1

PCT/US01/44767

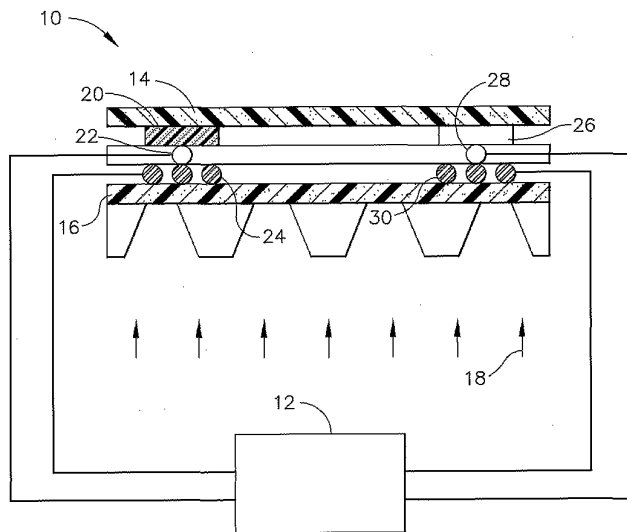


FIG. 1

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 June 2002 (06.06.2002)

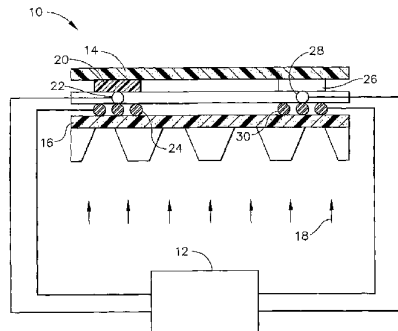
PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/044702 A3**

- (51) International Patent Classification: **G01N 25/48** Crest Drive, Freeport, IL 61032 (US); **BONNE, Ulrich**: 4936 Shady Oak Road, Hopkins, MN 55343 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/44767
- (22) International Filing Date: 28 November 2001 (28.11.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/724,536 28 November 2000 (28.11.2000) US
- (71) Applicant: **HONEYWELL INTERNATIONAL INC.** [US/US], 101 Columbia Avenue, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- (72) Inventors: **CHANG, Chin, H.**: 511 Revere Lane, Palatine, IL 60067 (US); **ALDERMAN, Richard, A.**: 106 Park
- (74) Agents: **CRISS, Roger, H.** et al.; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- (81) Designated State (national): JP.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Published: — with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 23 January 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ADSORPTION BASED CARBON MONOXIDE SENSOR AND METHOD



(57) Abstract: A carbon monoxide sensor and method is shown and described. The sensor includes a sensing element that includes an adsorbent dispersed over a support material. The adsorbent is capable of exothermically adsorbing carbon monoxide. The sensor also includes a temperature sensor in contact with the sensing element and a signal processing module coupled to the temperature to the temperature sensor. The temperature sensor communicates signals indicative of a temperature increase of the sensing element to the processing module, thereby indicating an adsorption and, therefore, a presence of carbon monoxide.

WO 02/044702 A3



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/44767
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 G01N25/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPC-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 608 154 A (KATO NOBUHIDE ET AL) 4 March 1997 (1997-03-04)  column 2, line 53 -column 4, line 33; figures 5,6	1,2,5,7, 10,13, 16,17
A	JAEGLE M ET AL: "Micromachined thin film SnO <sub>2</sub> gas sensors in temperature-pulsed operation mode" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 57, no. 1-3, 7 September 1999 (1999-09-07), pages 130-134, XP004252996 ISSN: 0925-4005 figure 1  -/-	1,16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 October 2002		11/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 051 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer:  Thomte, M

Form PCT/ISA210 (second sheet) July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 01/44767

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 795 545 A (MOYA ADAM D ET AL) 18 August 1998 (1998-08-18) column 2, line 18 -column 4, line 20 column 6, line 42 -column 7, line 41; figures 1,5	1,10,16
A	EP 0 529 668 A (HUGHES AIRCRAFT CO) 3 March 1993 (1993-03-03) the whole document	1-21

1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 01/44767

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5608154	A	04-03-1997	JP	7253411 A	03-10-1995
			DE	19509027 A1	21-09-1995
			GB	2287543 A ,B	20-09-1995
US 5795545	A	18-08-1998	EP	0990144 A1	05-04-2000
			JP	2000511636 T	05-09-2000
			WO	9744650 A1	27-11-1997
EP 0529668	A	03-03-1993	US	5252949 A	12-10-1993
			CA	2076896 A1	01-03-1993
			DE	69217431 D1	27-03-1997
			DE	69217431 T2	26-06-1997
			EP	0529668 A1	03-03-1993
			IL	102939 A	29-12-1994
			JP	2064586 C	24-06-1996
			JP	5203605 A	10-08-1993
			JP	7097097 B	18-10-1995
			MX	9204980 A1	01-03-1993

---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100096068

弁理士 大塚 住江

(72)発明者 チャン, チン・エイチ

アメリカ合衆国イリノイ州 6 0 0 6 7 , パラタイン, レヴェレ・レイン 5 1 1

(72)発明者 オルダーマン, リチャード・エイ

アメリカ合衆国イリノイ州 6 1 0 3 2 , フリーポート, パーク・クレスト・ドライブ 1 0 6

(72)発明者 ボン, ウルリヒ

アメリカ合衆国ミネソタ州 5 5 3 4 3 , ホブキンズ, シャディ・オウク・ロード 4 9 3 6

F ターム(参考) 2G040 AA02 AB14 BA23 CB02 DA02 DA12 EA02 EB02 FA01 GA05

GA07