

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月20日(20.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/095440 A1

(51) 国際特許分類:
B82Y 30/00 (2011.01) B01J 23/648 (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/039138

(22) 国際出願日: 2020年10月16日(16.10.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-206038 2019年11月14日(14.11.2019) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).

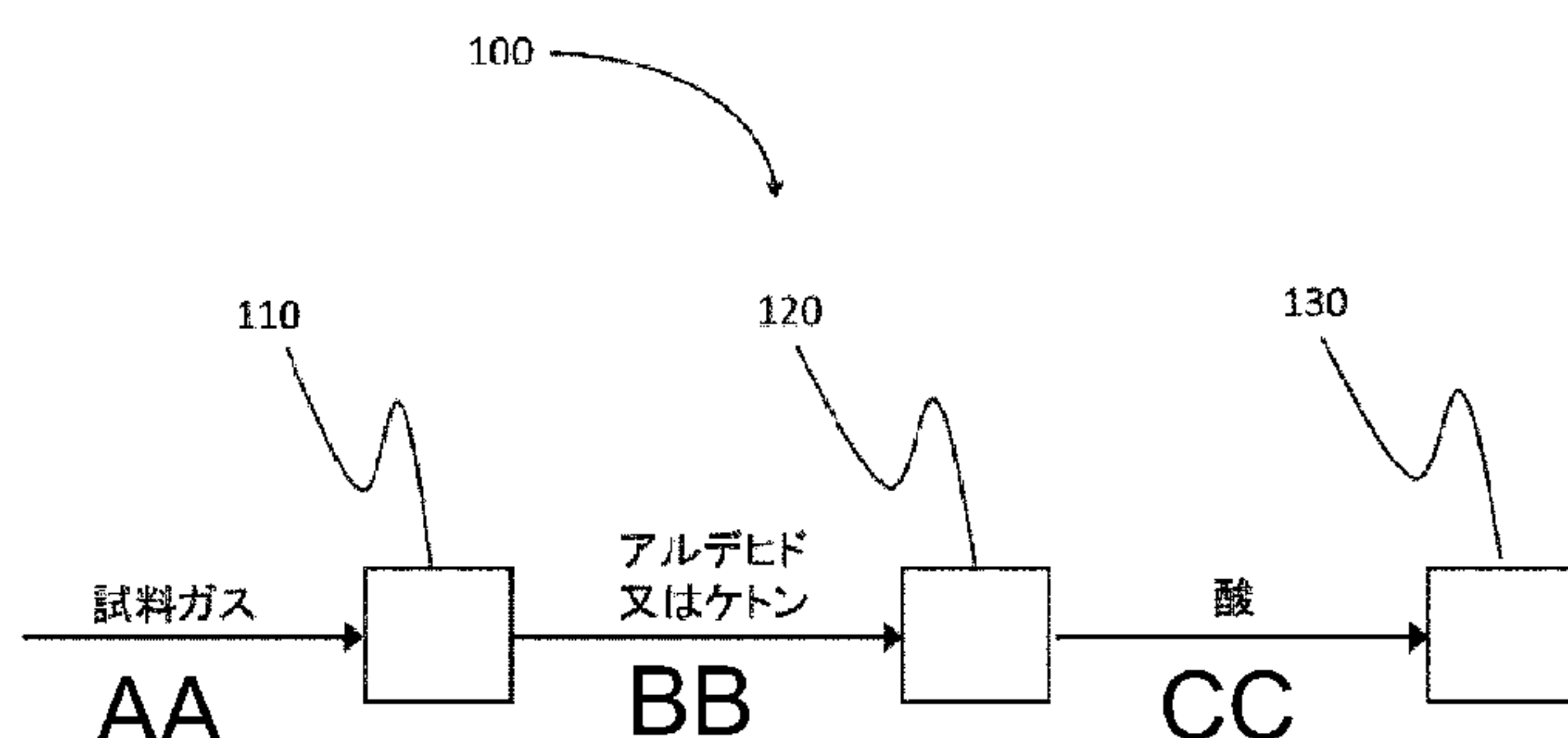
(72) 発明者: 石原 伸輔 (ISHIHARA, Shinsuke); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 中西 尚志(NAKANISHI, Takashi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 洪 達超(HONG, Dachao); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 大森 純一(OMORI, Junichi); 〒1070052 東京都港区赤坂7-5-47 U & M 赤坂ビル2F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: ALKENE DETECTION GAS SENSOR, AND SYSTEM USING SAME

(54) 発明の名称: アルケン検知ガスセンサ、及び、それを用いたシステム



AA Sample gas
BB Aldehyde or ketone
CC Acid

(57) Abstract: [Problem] To provide a compact and reusable alkene-detection gas sensor for detecting an alkene, and a system using same. [Solution] An alkene detection gas sensor for detecting an alkene in a sample gas according to the present invention comprises: a first reaction section which contains a palladium catalyst and oxidizes an alkene in a sample gas to convert the oxidized alkene into an aldehyde and/or a ketone; a second reaction section which contains hydroxylamine salts and reacts with the aldehyde and/or ketone converted in the first reaction section to generate an acid; and a response section which includes an electrode supporting a semiconductor material of which the electrical resistance value changes depending on the generated acid, wherein the palladium catalyst, the hydroxylamine salts, and the semiconductor material are separated from each other.

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】 小型かつ繰り返し利用可能で、アルケンを検知する、アルケン検知ガスセンサ及びそれを用いたシステムを提供すること。 【解決手段】 本発明の試料ガス中のアルケンを検知するアルケン検知ガスセンサは、パラジウム触媒を含有し、試料ガス中のアルケンを酸化してアルデヒド及び／又はケトンに変換する第1の反応部と、ヒドロキシルアミン塩類を含有し、第1の反応部で変換されたアルデヒド及び／又はケトンと反応して酸を発生させる第2の反応部と、発生した酸によって電気抵抗値が変化する半導体材料を担持した電極を備える応答部とを備え、パラジウム触媒とヒドロキシルアミン塩類と半導体材料とは離隔されている。

明 細 書

発明の名称：

アルケン検知ガスセンサ、及び、それを用いたシステム

技術分野

[0001] 本発明は、アルケンガスを検知するアルケン検知ガスセンサ、及び、それを用いたシステムに関する。

背景技術

[0002] アルケンは炭素－炭素間二重結合を有する化学物質の総称である。アルケンは、様々な化学物質（例えば、ポリエチレン、エタノール）を合成するための原料であり、工業的に大規模に用いられている。

[0003] また、最も単純なアルケンであるエチレンは植物ホルモンとして機能し、果物や野菜の熟成を促進することから、追熟に用いられている。一方で、果物や野菜から放出される過剰なエチレンは、腐敗を進行させることから、果物や野菜の保存や流通においては、大気中に含まれるエチレンの濃度を適切に管理することが望ましい。エチレン濃度を測定する方法として、検知管やガスクロマトグラフィーなどがあるが、繰り返し測定や小型化に課題がある。また、電気化学的にエチレンガスを検出する小型センサ（例えば、D r a g e r 社製、S e n s o r X S E C O r g a n i c V a p o r s 6 8 0 9 1 1 5）が市販されてはいるが、スペックを精査すると、エチレン以外の有機化学物質蒸気にも応答するものが多く、アルケン（特に、エチレン）を選択的に検出するには課題がある。

[0004] 例えば、追熟に用いられるエチレン濃度は、ばれいしょ4～20ppm、バナナ300～1000ppm、キウイフルーツ10ppm程度であり、これらの濃度を選択性高く、繰り返し検出できる小型のエチレンセンサであれば、応用の可能性が高い。

[0005] また、近年、カーボンナノチューブを用いて、エチレンガスを検知するセンサが開発された（例えば、特許文献1を参照）。特許文献1のセンサによ

れば、カーボンナノチューブと遷移金属錯体の混合物を用い、エチレン分子が遷移金属錯体に配位する現象がカーボンナノチューブ表面近傍の化学環境を変化させ、カーボンナノチューブの導電性を変化させる。導電性の変化量は、定電圧下で流れる電流値の変化量として、小型の装置（例えば、電気抵抗計）で簡単に検出できる。しかしながら、遷移金属錯体は、配位性を有するエチレン以外の分子（例えば、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトアルデヒド、水）も吸着し、カーボンナノチューブの導電性を変化させるため、エチレンの選択的検知には課題がある。

[0006] 一方、炭素材料を用いてホルムアルデヒドを検知する小型センサが開発された（例えば、特許文献2を参照）。特許文献2のホルムアルデヒド検知センサは、少なくともヒドロキシルアミン塩類を含有し、ホルムアルデヒドと反応し、酸を発生させる反応部と、反応部で発生した酸によって電気抵抗値が変化する炭素材料を担持した電極を備える応答部とを備える。センサは繰り返し利用可能であり、ホルムアルデヒドの常時モニタリングが可能である。特許文献2のセンサのさらなる用途が開発されれば望ましい。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2013／184222号

特許文献2：国際公開第2019／049693号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 以上から、本発明は、小型かつ繰り返し利用可能で、アルケンを検知する、アルケン検知ガスセンサ及びそれを用いたシステムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明による試料ガス中のアルケンを検知するアルケン検知ガスセンサは、パラジウム触媒を含有し、前記試料ガス中のアルケンを酸化してアルデヒ

ド及び／又はケトンに変換する第1の反応部と、ヒドロキシルアミン塩類を含有し、前記第1の反応部で変換されたアルデヒド及び／又はケトンと反応して酸を発生させる第2の反応部と、前記発生した酸によって電気抵抗値が変化する半導体材料を担持した電極を備える応答部とを備え、前記パラジウム触媒と前記ヒドロキシルアミン塩類と前記半導体材料とは離隔されており、これにより上記課題を解決する。

前記アルケンがエチレンであってもよい。

前記パラジウム触媒は、金属パラジウム（Pd）又はパラジウムイオン（Pd²⁺）を無機固体物に担持させた固体触媒であってもよい。

前記無機固体物は、V₂O₅-TiO₂、CeO₂-TiO₂、V₂O₅-CeO₂、V₂O₅-ゼオライト、CeO₂-ゼオライト、V₂O₅-SiO₂、CeO₂-SiO₂、V₂O₅-Al₂O₃、CeO₂-Al₂O₃、Cu₂O-TiO₂、Cu₂O-TiO₂、CuO-TiO₂、Cu₂O-ゼオライト、Cu₂O-SiO₂、CuO-ゼオライト、CuO-SiO₂、Cu₂O-Al₂O₃、CuO-Al₂O₃、V₂O₅-シリカアルミナ、CeO₂-シリカアルミナ、Cu₂O-シリカアルミナ、CuO-シリカアルミナ、V₂O₅-ZnO、CeO₂-ZnO、Cu₂O-ZnO、CuO-ZnO、V₂O₅-ZrO₂、CeO₂-ZrO₂、Cu₂O-ZrO₂、CuO-ZrO₂、V₂O₅-WO₃、CeO₂-WO₃、Cu₂O-WO₃、及び、CuO-WO₃からなる群から少なくとも1種選択されてもよい。

前記固体触媒が、下記一般式（1）で表されてもよい。

$$(Pd + Pd^{2+})_x (V_2O_5)_y (TiO_2)_z \cdots (1)$$

式（1）中のx、y、及びzはそれぞれ、 $0.0001 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.40 \leq z \leq 0.998$ 、 $x + y + z = 1$ を満たす数である。

前記第1の反応部は、前記固体触媒が収容されたカラムを備え、前記試料ガスは、前記カラムに導入されてもよい。

前記固体触媒は粉末であり、前記固体触媒は、紙、セルロース、疎水性ポ

リマー、親水性ポリマー、多孔質ガラス、ガラスファイバー、多孔質炭素材料、及び、多孔質酸化物からなる群から選択される多孔質材料に担持又は内包されてもよい。

前記ヒドロキシルアミン塩類は、ヒドロキシルアミン (NH_2OH) 又はヒドロキシルアミン誘導体 (NH_2OR 、ただし、Rは、芳香族、環式又は非環式の炭化水素化合物、又は、それらの誘導体である) をハロゲン化水素、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸及びトリフルオロ酢酸からなる群から選択される酸によって中和して得られる塩であってもよい。

前記ヒドロキシルアミン塩類は、多孔質フィルターに内包されてもよい。

前記多孔質フィルターは、紙、セルロース、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、多孔質ガラス、ガラスファイバー、多孔質炭素材料、及び、多孔質酸化物からなる群から選択されてもよい。

前記第2の反応部と前記応答部との間にスペーサを有してもよい。

前記第1の反応部と前記第2の反応部との間にスペーサを有してもよい。

前記半導体材料は、炭素材料であってもよい。

前記炭素材料は、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェン、フラーレン、及び、それらの誘導体からなる群から選択されてもよい。

前記カーボンナノチューブは、半導体型単層カーボンナノチューブと金属型カーボンナノチューブとの混合物であって、金属型カーボンナノチューブに対する半導体型単層カーボンナノチューブの含有量比が2よりも大きくてもよい。

前記第1の反応部を加熱する加熱装置をさらに備えてもよい。

前記第1の反応部の前段に位置し、前記試料ガスを加湿する加湿装置をさらに備えてもよい。

前記試料ガスの導入先を切り替える切替装置をさらに備え、前記切替装置は、前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するか、前記試料ガスを前記第1の反応部に導入することなく前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するか、又は、前記試料ガスを前記第1

の反応部及び前記第2の反応部に導入することなく前記応答部に導入するかを切り替えてもよい。

少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部、及び、前記試料ガスの導入先を切り替える切替装置をさらに備え、前記切替装置は、前記試料ガスを前記第3の反応部に導入することなく、前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するか、前記試料ガスを前記第1の反応部及び前記第3の反応部に導入することなく前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するか、前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部及び前記第3の反応部に導入することなく前記応答部に導入するか、又は、前記試料ガスを前記第1の反応部に導入することなく前記第3の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するかを切り替えてもよい。

少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部をさらに備え、直列に接続された前記第1の反応部と前記第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入される第1流路と、直列に接続された前記第3の反応部と前記第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第3の反応部に導入される第2流路と、直列に接続された第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第2の反応部に導入される第3流路と、前記応答部を有し、前記試料ガスが前記応答部に導入される第4流路と、を備えてもよい。

前記酸化剤又は酸化触媒は、少なくとも V_2O_5 を含んでもよい。

本発明による試料ガス中のアルケンを検知するアルケン検知ガスセンサと、検出手段とを備えるアルケン検知システムは、前記アルケン検知ガスセンサが、上述のアルケン検知ガスセンサであり、前記検出手段は、前記アルケン検知ガスセンサからの電気抵抗値の変化を検出し、これにより上記課題を解決する。

前記アルケン検知ガスセンサ及び前記検出手段の動作を制御する制御手段

をさらに備えてもよい。

前記アルケン検知ガスセンサは、前記試料ガスの導入先を切り替える切替装置をさらに備えてもよい。

前記アルケン検知ガスセンサは、少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部をさらに備え、前記制御手段は、前記切替装置の動作を制御することにより、前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記第3の反応部及び前記応答部の接続状態を制御し、少なくとも2以上の異なる接続状態を選択し、前記選択された少なくとも2以上の異なる接続状態のそれぞれで測定された前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記入手した前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンを検知してもよい。

前記制御手段は、前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記試料ガスを前記第1の反応部及び前記第2の反応部に導入することなく前記応答部に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記応答部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンによる応答と温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答とを区別し、前記試料ガス中のアルケンを検知してもよい。

前記制御手段は、前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記試料ガスを前記第1の反応部に導入することなく前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第2の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記電気抵抗値の変化を比較し、前記

試料ガスのアルケンによる応答と前記試料ガスのアルデヒド及び／又はケトンによる応答とを区別し、前記試料ガス中のアルケンを検知してもよい。

前記アルケン検知ガスセンサは、少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部をさらに備え、前記制御手段は、前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記試料ガスを前記第1の反応部に導入することなく前記第3の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第3の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンによる応答と前記試料ガス中のアルコールによる応答とを区別し、前記試料ガス中のアルケンを検知してもよい。

前記アルケン検知ガスセンサは、少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部をさらに備え、直列に接続された前記第1の反応部と前記第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入される第1流路と、直列に接続された前記第3の反応部と前記第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第3の反応部に導入される第2流路と、直列に接続された第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第2の反応部に導入される第3流路と、前記応答部を有し、前記試料ガスが前記応答部に導入される第4流路と、を備えてもよい。前記制御手段は、前記試料ガスが前記第1流路に導入された際の前記第1流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記試料ガスが前記第2流路に導入された際の前記第2流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記試料ガスが前記第3流路に導入された際の前記第3流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前

記試料ガスが前記第4流路に導入された際の前記第4流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンによる応答と、前記試料ガスの温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答と、前記試料ガス中のアルデヒド及び／又はケトンによる応答と、前記試料ガス中のアルコールによる応答とを区別し、前記試料ガス中のアルケンを検知してもよい。

発明の効果

- [0010] 本発明による試料ガス中のアルケンを検知するアルケン検知ガスセンサは、パラジウム触媒を含有する第1の反応部と、ヒドロキシルアミン塩類を含有する第2の反応部と、酸によって電気抵抗値が変化する半導体材料を担持した電極を備える応答部とを備える。
- [0011] 第1の反応部は、パラジウム触媒を含有するため、アルケンを酸化し、アルデヒド及び／又はケトンに変換できる（例えば、アルケンがエチレンの場合にはアセトアルデヒドに変換できる）。第2の反応部は、ヒドロキシルアミン塩類を含有するため、アルデヒド及び／又はケトンと選択的に反応して酸を発生する。発生した酸が、応答部に含まれる半導体材料に吸着することにより、電気抵抗値の変化としてアルケンを検知できる。ここで、パラジウム触媒、ヒドロキシルアミン塩類及び半導体材料のそれぞれが離隔しているため、互いに反応することなく、安定してアルケンを検知できる。
- [0012] 第1の反応部は触媒であるため、繰り返し利用が可能である。第2の反応部に含まれるヒドロキシルアミン塩類はアルデヒド又はケトンとの縮合反応によって消費されるが、試料ガス中に含まれるアルケンよりも過剰量を用いることで、実用上、繰り返し利用が可能である。応答部に含まれる半導体材料は平衡によって酸を吸脱着するため、繰り返し利用可能である。さらに、触媒、ヒドロキシルアミン塩類、ならびに、半導体材料は、いずれも、ごく微量でよいから、小型化を可能にする。
- [0013] 本発明のアルケン検知ガスセンサを検出手段と組み合わせれば、小型かつ繰り返し利用可能で、アルケンを高度に検知するセンサ及びシステムを提供

できる。本願明細書において、小型とは大人 1 人が余裕をもって持ち運べる大きさと重さを意味する。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図
[図2]本発明の例示的なアルケン検知ガスセンサを示す模式図
[図3]本発明の別の例示的なアルケン検知ガスセンサを示す模式図
[図4]本発明の別のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図
[図5]本発明のさらに別のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図
[図6]本発明のなおさらに別のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図
[図7]本発明のアルケン検知システムを示すブロック図
[図8]本発明の別のアルケン検知システムを示すブロック図
[図9A]例 1 によるアルケン検知ガスセンサ（清浄ガス導入時）を示す模式図
[図9B]例 1 によるアルケン検知ガスセンサ（試料ガス導入時）を示す模式図
[図10]例 1 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図
[図11]例 2 によるセンサの 1-ヘキセンに対する応答特性を示す図
[図12]例 3 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図
[図13]例 4 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図
[図14]例 5 によるセンサのエタノールに対する応答特性を示す図
[図15]例 6 によるセンサのアセトアルデヒドに対する応答特性を示す図
[図16]例 7 によるセンサのトルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、重クロロホルム、メタンに対する応答特性を示す図
[図17]例 8 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図
[図18]例 9 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図
[図19]例 10 によるアルケン検知ガスセンサを示す模式図
[図20]例 10 による第 2 の反応部を製造するプロシーダを示す図
[図21]例 10 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図
[図22]例 11 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

[0016] (実施の形態 1)

実施の形態 1 では、本発明のアルケン検知ガスセンサ及びその動作について説明する。

図 1 は、本発明のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図である。

[0017] アルケン検知ガスセンサ 100 は、パラジウム触媒を含有し、試料ガス中のアルケンを酸化してアルデヒド及び／又はケトンに変換する第 1 の反応部 110 と、ヒドロキシルアミン塩類を含有し、第 1 の反応部で変換されたアルデヒド及び／又はケトンと反応して酸を発生させる第 2 の反応部 120 と、発生した酸によって電気抵抗値が変化する半導体材料を担持した電極を備える応答部 130 とを備え、パラジウム触媒とヒドロキシルアミン塩類と半導体材料とは離隔されている。本願明細書において、用語「離隔」とは、物理的に混合していない状態を意図する。図 1 では、1 つの第 2 の反応部 120 と 1 つの応答部 130 とを示すが、2 以上あってもよい。

[0018] 各構成要素について詳述する。

パラジウム触媒は、均一系（溶液系）及び不均一系（固体系）のパラジウム触媒が採用可能であるが、パラジウムイオン（ Pd^{2+} ）又は金属パラジウム（ $\text{Pd}(0)$ ）を無機固体物に担持した不均一系触媒（固相触媒）が、センサとしての取り扱いに優れ、パラジウム触媒とアルケンの接触効率を向上させる上で好ましい。

[0019] パラジウムイオン（ Pd^{2+} ）又は金属パラジウムを担持する無機固体物は、例示的には、活性炭、ゼオライト、二酸化チタン、シリカゲルなどの無機固体材料である。また、好ましくは、これらに塩化銅（ CuCl_2 、 CuCl ）や、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）を添加する。これにより、アルケンのアルデヒド及び／又はケトンへの酸化（一般的にこの触媒反応は Wacker 酸化反応として知られる）が活性化し、安定性が向上し得る。

[0020] 無機固体物は、好ましくは、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 、 V_2O

$\text{V}_2\text{O}_5-\text{CeO}_2$ 、 V_2O_5 -ゼオライト、 CeO_2 -ゼオライト、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2-\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 、 Cu_2O -ゼオライト、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 CuO -ゼオライト、 $\text{CuO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 V_2O_5 -シリカアルミナ、 CeO_2 -シリカアルミナ、 Cu_2O -シリカアルミナ、 CuO -シリカアルミナ、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ 、 CeO_2-ZnO 、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}-\text{ZnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CuO}-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ 、 CeO_2-WO_3 、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 、及び、 $\text{CuO}-\text{WO}_3$ からなる群から選択される。ここで、表記「 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 」とは、 TiO_2 に V_2O_5 が添加されていることを意図し、他も同様である。

[0021] 固体触媒は、好ましくは、 $(\text{Pd} + \text{Pd}^{2+})_x (\text{V}_2\text{O}_5)_y (\text{TiO}_2)_z$ で表される。式中の x 、 y 及び z はそれぞれ、 $0.0001 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.40 \leq z \leq 0.998$ 、 $x + y + z = 1$ を満たす。このような固体触媒を用いれば、上述したWacker反応が促進する。

[0022] 固体触媒は、好ましくは、粉末であり、多孔質材料に担持又は内容されていてもよい。これにより、パラジウム触媒とヒドロキシルアミン塩類と半導体材料との離隔を容易にする。

[0023] このような多孔質材料は、好ましくは、紙、セルロース、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、多孔質ガラス、ガラスファイバー、多孔質炭素材料、及び、多孔質酸化物からなる群から選択される。これらの材料であれば、試料ガスが導入され、Wacker反応を阻害することはない。

[0024] 好ましくは、多孔質材料は、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲の比表面積を有し、 10 nm 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下の範囲の細孔径を有し、 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の細孔容積を有する。これにより、反応に必要なかつ将来的な交換を不要とするだけの固体触媒を担持できる。

- [0025] 第1の反応部110は、パラジウム触媒又は固体触媒を充填したカラムを備えてもよい。これにより、試料ガスに含まれるアルケンとパラジウム触媒との接触を効率的に行うことができる。試料ガスはカラムに導入されるため、カラム内を通過する試料ガスの流速を遅くすれば、パラジウム触媒との接触時間が長くなり、アルケンからアルデヒド／ケトンへの変換率を向上することができる。
- [0026] 第1の反応部110は、加熱装置をさらに備えてもよい。これによりWacker反応触媒の活性が増大し得る。加熱装置は、パラジウム触媒を25℃以上100℃以下の温度範囲で加熱できる任意の加熱装置を採用できる。
- [0027] 第1の反応部110は、酸素（ O_2 ）を添加する装置や水蒸気（ H_2O ）を添加する加湿装置を前段にさらに備えてもよい。これによりWacker反応触媒の活性が増大し得る。
- [0028] 第2の反応部120におけるヒドロキシルアミン塩類は、ヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）を揮発性の酸で中和して得られる。例示的には、ハロゲン酸塩、硝酸塩及びトリフルオロ酢酸塩からなる群から選択される中和塩である。第2の反応部120で発生した酸が揮発性であれば、離隔した応答部130まで拡散によって到達することができる。
- [0029] なお、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩など不揮発性の酸からなる中和塩に、 $NaCl$ などの揮発性の酸からなる中和塩を混合したものも、前述の揮発性の酸で中和して得られる塩（例示的には、ハロゲン酸塩、硝酸塩、及びトリフルオロ酢酸塩）に含まれる。
- [0030] これらのヒドロキシルアミン塩類は、容易に入手又は合成可能である。中でも、アルデヒド又はケトンと反応した際に揮発性の高い強酸が発生するものが、応答部130に含まれる半導体材料を強く正孔ドーピングし、アルケンの高感度検出につながるため好ましく、例示的には、ヒドロキシルアミンのハロゲン酸塩（ $NH_2OH \cdot HCl$ 、 $NH_2OH \cdot HBr$ ）やトリフルオロ酢酸塩（ $NH_2OH \cdot CF_3COOH$ ）である。
- [0031] あるいは、ヒドロキシルアミン塩類は、ヒドロキシアミン誘導体 NH_2OR

(Rは、芳香族、環式若しくは非環式の炭化水素化合物、又は、それらの誘導体である)のハロゲン酸塩、硝酸塩、トリフルオロ酢酸塩からなる群から選択される有機化合物の中和塩である。例えば、メチル化、アセチル化されたヒドロキシルアミン塩類があり得る。中でも、Rが芳香族のベンゼン環又はニトロベンゼンを含むハロゲン酸塩($\text{NH}_2\text{OR} \cdot \text{HCl}$ 、 $\text{NH}_2\text{OR} \cdot \text{HBr}$)、トリフルオロ酢酸塩($\text{NH}_2\text{OR} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$)等であり、オーベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩などが例示される。なお、本明細書において、「誘導体」とは、官能基の導入、酸化、還元、原子の置換などを行っても元の構造や性質が大幅に変化しない程度に改変された化合物等を意図する。

[0032] あるいは、ヒドロキシルアミン塩類は、ヒドロキシルアミンが、高分子や無機化合物の表面に担持された固体材料 NH_2OQ (Qは、高分子、ポリマービーズ、シリカゲルなど)であって、ハロゲン酸、硝酸、トリフルオロ酢酸処理によって中和されたものであってもよい。

[0033] ヒドロキシルアミン塩類の代わりに、カルボニル化合物と縮合反応を起こすことが知られているアミン塩類やヒドラジン塩類、及びそれらの誘導体を用いてもよい。

[0034] ヒドロキシルアミン塩類が結晶又は粉末状態の場合には、多孔質フィルターに内包されていてもよい。これにより、第2の反応部120の取り扱いが簡便になる。

[0035] このような多孔質フィルターは、通気性を有することが好ましく、ヒドロキシルアミン塩類との反応性がなく、ヒドロキシルアミン塩類を担持可能な細孔を有する材料からなればよい。例示的には、ろ紙等に代表される紙、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、ポリマーフィルター、多孔質ガラス、多孔質炭素材料、及び多孔質酸化物からなる群から選択される材料からなる。これらは、市販品を容易に入手できる多孔質フィルターである。水による濡れを防ぐ目的では、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの疎水性ポリマーからなる多孔質フィルターが好ましい。

[0036] 第2の反応部120は、ヒドロキシルアミン塩類を充填したカラムを備えてもよい。これにより、第1の反応部110で生成したカルボニル化合物（アルデヒド又はケトン）とヒドロキシルアミン塩類との接触を効率的に行うことができる。生成したカルボニル化合物を含有するガスはカラムに導入されるため、カラム内を通過するガスの流速を遅くすれば、ヒドロキシルアミン塩類との接触時間が長くなり、アルデヒド／ケトンから酸への変換率を向上することができる。

[0037] 応答部130における半導体材料は、酸の吸着によって電気抵抗値が変化する半導体材料であれば特に制限はないが、このような材料には、炭素材料、導電性高分子、無機半導体などがある。酸の吸着によって、電気抵抗値が増えるか減るかは、半導体材料の性質に依存するが、どちらの性質のもので用いることができる。正孔ドーピングによって電気抵抗値が減少するp型半導体では、酸の吸着によって電気抵抗値が減少するものが多く、本明細書で用いているカーボンナノチューブはp型半導体であり、酸との接触によって電気抵抗値が減少することが知られている。

[0038] 炭素材料は、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェン、フラーレン、及び、これらの誘導体からなる群から選択される材料である。これらは、酸の吸着によって電気抵抗値が変化することが知られている。中でも、カーボンナノチューブは入手が容易であるとともに、優れた電気物性と安定性を有しており、好ましい。誘導体としては、表面にアミン、カルボン酸等の官能基を有するものや、表面を分散剤等により被覆したものを意図する。

[0039] また、カーボンナノチューブは、グラフェンの重なり層数によって、単層、二層、多層カーボンナノチューブと分けられるが、本発明ではいずれも採用できる。中でも、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の一部は、半導体性を有しており、酸に対して電気抵抗値の変化を生じやすいため好ましい。また、SWCNTの表面は疎水的で安定なグラフェンシートであり、湿度変化に対する応答が小さく、酸によって変性しにくいことから好まし

い。

[0040] SWCNTが半導体となるか金属体となるかは、グラフェンシートの巻き方のキラリティーによって決定され、合成されたSWCNTは、半導体と金属体を2：1の割合で含む混合物である。酸の蒸気に対するSWCNTの応答感度、すなわち電気抵抗値の変化量を増大させる目的で、半導体SWCNTを分離精製し、半導体SWCNTを半導体材料として供することもできる。半導体を分離精製する方法は、特許文献2に記載のカラム分離法などが採用できる。金属型カーボンナノチューブに対する半導体型単層カーボンの含有量比が2よりも大きくてもよい。

[0041] また、通常、強い $\pi-\pi$ 相互作用によってバンドル構造を形成しているSWCNTを1本ずつに分散させてから電極上に塗布することで、酸蒸気と接触できるSWCNTの表面積が増すので、酸蒸気への応答感度が増大し、それにより、アルデヒドの検出感度を増大させることができる。SWCNTを分散させる方法としては、溶媒中での超音波処理に加えて、分散剤による分散処理を併用することが採用できる。分散剤としては、特許文献2に記載の超分子ポリマーの他、ポリフルオレンなどの π 共役高分子や、ドデシル硫酸ナトリウムなどの両親媒性界面活性剤が採用できる。溶媒としては、有機溶媒と水が採用できる。有機溶媒の中でも、オルトジクロロベンゼンはSWCNTの分散性が高いことが知れており、好ましい。

[0042] 半導体材料として用いられる導電性高分子は、例えば、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン及びそれらの誘導体からなる群から選択される導電性高分子である。これらの導電性高分子であれば、酸の蒸気に接触することによって電気抵抗値が変化するので、応答部130中の半導体材料として採用できる。

[0043] 例えば、p型半導体であるポリチオフェンの場合には、広く実用化されているPEDOT（ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン））－PSS（ポリ（4－スチレンスルホン酸））のように、酸によって正孔ドーパされる

ことにより、導電性が上昇する。また、ポリアニリン、ポリピロールなどの塩基性官能基を含有した導電性高分子は、酸分子との親和性が高く、酸分子の吸着によるバンドギャップの変化に伴って電気抵抗値が変化するため、より好ましい。

[0044] 無機半導体は、例えば、 SnO_2 （酸化スズ）、 In_2O_3 （酸化インジウム）、 ZnO （酸化亜鉛）、 Fe_2O_3 （酸化鉄）などガスセンサとして実績のある無機酸化物半導体が採用できる。

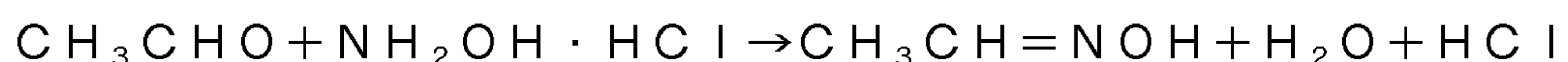
[0045] 半導体材料は、酸が吸着しやすいよう、内部空間を有しながら重なりあって、高い比表面積を有していることが望ましく、多孔体や網目構造体（ネットワーク）を形成してもよい。半導体材料は薄膜であることが、検出感度の向上において望ましい。

[0046] 半導体材料は、通常使用される電極材料からなる電極上に担持されるが、電極は、例示的には、Au、Pt、Ag及びこれらの合金、又はグラッシーカーボンなどの導電性炭素材料からなる群から選択される材料からなる。電極の形状は、例示的には、楕形電極等である。

[0047] 本発明のセンサ100の動作原理を説明する。

パラジウム触媒を含む第1の反応部110は、試料ガス中に含まれるアルケンをアルデヒド及び／又はケトンへと酸化する。アルケンの酸化に関わる基質は、例示的には、酸素（ O_2 ）と水（ H_2O ）である。前述の基質が酸素と水である場合には、大気成分から容易に入手できるため望ましい。

[0048] 第2の反応部120では、ヒドロキシルアミン塩類が、第1の反応部110で生成したカルボニル化合物（アルデヒド又はケトン）と縮合反応し、酸の蒸気を発生する。ここでは、簡素化のため、カルボニル化合物としてアセトアルデヒド、及び、ヒドロキシルアミン塩類としてヒドロキシルアミン塩酸塩の場合を下記の式に示す。他のカルボニル化合物とヒドロキシルアミン塩類の組み合わせであっても、同様の縮合反応によって酸を発生する。



[0049] 第2の反応部120で発生した酸により、応答部130に含まれる半導体

材料の電気抵抗値が変化する。これにより、試料ガス中にアルケンを含有すると判定できる。詳細には、半導体材料がp型の場合、酸が吸着することによって、正孔注入されて、下降することが多い。アルケン検知ガスセンサ100に導入するガスを、アルケンを含まない清浄ガスから、アルケンを検知したい試料ガスへと切り替え、一定時間経過後における応答部130の電気抵抗値 R_t （又は電流値 I_t ）を測定し、下記の式で表される電気抵抗値の相対変化量に基づいてアルケンを検知する。また、前述の相対変化量とアルケン濃度の相関関係（別途作成した検量線）とから、アルケンの濃度を換算してもよい。 R_0 は、清浄ガス雰囲気下における応答部130の電気抵抗値である。

$$\text{電気抵抗値の相対変化量 (\%)} = (R_t - R_0) / R_0 \times 100$$

[0050] 測定終了後、センサ100に導入する気体を清浄ガスへと切り替えることで、半導体材料に吸着した酸分子が平衡脱離することで一定時間後には電気抵抗値が測定開始前の状態へと回復し、繰り返し測定を行うことができる。

[0051] 第1の反応部110で発生するアルデヒド及び／又はケトンの濃度は、供給されるアルケンの濃度と相関があり、また、第2の反応部120で発生する酸の濃度は、供給されるアルデヒド及び／又はケトンの濃度と相関がある。さらに、応答部130で生じる電気抵抗値の変化は、供給される酸の濃度と相関がある。したがって、反応部110、反応部120、応答部130が離隔して連結した仕組みを採用すれば、あらかじめ作成しておいた検量線を用いて、アルケンの濃度を定量することができる。

[0052] 図2は、本発明の例示的なアルケン検知ガスセンサを示す模式図である。

[0053] 図2のアルケン検知ガスセンサ200は、パラジウム触媒140を備える第1の反応部110と、ヒドロキシルアミン塩酸塩150を備える第2の反応部120と、半導体材料180を担持した電極170を備える応答部130とを備える。電極170は基板160上に配置されており、パラジウム触媒140とヒドロキシルアミン塩類150と半導体材料180とは離隔されている。パラジウム触媒140及びヒドロキシルアミン塩類150はそれぞれ

れカラム内に充填されており、試料ガスが第１の反応部１１０のカラムに導入されるよう構成されている。

[0054] 第１の反応部１１０において、試料ガスに含まれるアルケンが、パラジウム触媒１４０との接触によってアセトアルデヒド及び／又はケトンに変換され、第２の反応部へと供される。続いて、第２の反応部において、アセトアルデヒド及び／又はケトンがヒドロキシルアミン塩類１５０と反応し、酸の蒸気が発生し、応答部１３０に供される。応答部１３０では、電極１７０には定電圧が印加され、電流計によって、半導体材料１８０を流れる電流値が測定される。酸の蒸気によって半導体材料１８０の導電性が変化すると、電流計が、電気抵抗値の変化を電気信号として検出し、試料ガスがアルケンを含有すると判定できる。

[0055] このようなアルケン検知ガスセンサ２００は、例えば以下のようにして製造される。まず、電極１７０を有する基板１６０を用意する。半導体材料１８０を溶媒に溶解又は分散させる。溶媒は、揮発性であれば特に制限はないが、例示的には、ｐ-ジクロロベンゼンである。次いで、電極１７０上にこの溶液／分散液をドロップキャストする。溶媒の乾燥後、応答部１３０が得られる。

[0056] パラジウム触媒をガラス管に詰め、ガス流路中に組み込むことにより第１の反応部１１０を構築する。ヒドロキシルアミン塩類をガラス管に詰め、第１の反応部１１０の後段のガス流路中に組み込むことにより第２の反応部１２０を構築する。第２の反応部１２０の後段に応答部１３０を設置することにより本発明のセンサ２００が得られる。

[0057] 図３は、本発明の別の例示的なアルケン検知ガスセンサを示す模式図である。

[0058] 図３のアルケン検知ガスセンサ３００は、パラジウム触媒１４０を備える第１の反応部１１０と、ヒドロキシルアミン塩酸塩１５０を備える第２の反応部１２０と、半導体材料１８０を担持した電極１７０を備える応答部１３０とを備える。電極１７０は基板１６０上に配置されており、パラジウム触

媒 1 4 0 とヒドロキシルアミン塩類 1 5 0 と半導体材料 1 8 0 とは離隔されている。パラジウム触媒 1 4 0 及びヒドロキシルアミン塩類 1 5 0 はそれぞれ多孔質フィルターに担持されており、試料ガスがセンサ 3 0 0 全体に導入されるようになっている。

[0059] アルケン検知ガスセンサ 3 0 0 では、アルケンがパラジウム触媒 1 4 0 と接触してアルデヒド又はケトンが発生し、発生したアルデヒド又はケトンが拡散によってヒドロキシルアミン塩酸塩 1 5 0 と接触して酸が発生し、発生した酸が拡散によって半導体材料 1 8 0 と接触して、応答部 1 3 0 において電気抵抗値の変化として検知される。なお、ヒドロキシルアミン塩酸塩 1 5 0 及び半導体材料 1 8 0 とダイレクトに接触したアルケンは、応答部に影響を及ぼさない。このようなアルケン検知ガスセンサ 3 0 0 は、例えば以下のようにして製造される。

[0060] パラジウム触媒及びヒドロキシルアミン塩類をそれぞれメタノール等溶媒に添加し、この分散液または溶液を、多孔質材料にドロップキャストする。溶媒を乾燥除去することによって、第 1 の反応部 1 1 0 及び第 2 の反応部 1 2 0 が得られる。センサ 2 0 0 と同様にして得た応答部 1 3 0 にスペーサ 1 9 0 を設置し、その上に反応部 1 2 0、さらにスペーサ 1 9 0 を設置し、その上に第 1 の反応部 1 1 0 を設置することにより、第 1 の反応部 1 1 0 と第 2 の反応部 1 2 0 と応答部 1 3 0 とが離隔して配置された状態となる。スペーサ 1 9 0 は例示的には、0. 2 mm であり、素材に制限はない。

[0061] 図示しないが、カラムを備えた第 1 の反応部／第 2 の反応部と、多孔質フィルター又は多孔質材料を備えた第 2 の反応部／第 1 の反応部とを組み合わせてもよい。

[0062] 応答部 1 3 0 は、アルケン以外の化学物質によってアルケンと同様の応答を惹起し得る可能性がある。アルケンと混同しやすい化学物質として、酸性ガス、アルコール蒸気、アルデヒド蒸気、ケトン蒸気が想定される。以降では簡単のため、アルコール蒸気、アルデヒド蒸気、ケトン蒸気を、単にアルコール、アルデヒド、ケトンと称する場合がある。

[0063] 例えば、酸性ガス及び温湿度変化は、応答部 1 3 0 に直接作用し、半導体材料の導電性を変化させるため、第 1 の反応部 1 1 0 及び第 2 の反応部 1 2 0 を通じてアルケンから生成する酸の蒸気と混同しやすい。

[0064] アルコール蒸気は、第 1 の反応部 1 1 0 が酸化触媒であるため、その活性次第では、アルコールも酸化されて、アルデヒド及び／又はケトンが生成する可能性がある。アルコールから生成するアルデヒド及び／又はケトンは、第 2 の反応部 1 2 0 において酸の蒸気を発生する。そのため、アルコールに由来する酸の蒸気は、アルケンに由来する酸の蒸気と混同しやすい。

[0065] アルデヒド及びケトンの蒸気は、第 2 の反応部 1 2 0 に直接作用して酸の蒸気を発生する。そのため、アルデヒド及びケトンに由来する酸の蒸気は、アルケンから生成する酸の蒸気と混同しやすい。

[0066] 試料ガス中のアルケンによる応答と、酸性ガス、アルコール、アルデヒド、ケトン及び温湿度変化による応答とを明確に区別することが可能なアルケン検知ガスセンサについて、図 4 ～図 6 を参照しながら説明する。

[0067] 図 4 は、本発明の別のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図である。

[0068] アルケン検知ガスセンサ 4 0 0 は、図 1 に示すアルケン検知ガスセンサ 1 0 0 に加えて試料ガスの流路の切替装置 4 1 0 を備える以外は、アルケン検知ガスセンサ 1 0 0 と同様である。

[0069] 切替装置 4 1 0 は、試料ガスを第 1 の反応部 1 1 0、第 2 の反応部 1 2 0、応答部 1 3 0 の順に導入するか、試料ガスを第 1 の反応部 1 1 0 に導入することなく第 2 の反応部 1 2 0、応答部 1 3 0 の順に導入するか、又は、試料ガスを第 1 の反応部 1 1 0 及び第 2 の反応部 1 2 0 に導入することなく応答部 1 3 0 に導入するかを切り替える。

[0070] 切替装置 4 1 0 が、試料ガスを第 1 の反応部 1 1 0、第 2 の反応部 1 2 0、応答部 1 3 0 の順に導入するよう切り替えた場合、図 1 に示すアルケン検知ガスセンサ 1 0 0 と同様に動作する。

[0071] 切替装置 4 1 0 が、試料ガスを第 1 の反応部 1 1 0 を迂回して、第 2 の反応部 1 2 0 及び応答部 1 3 0 に導入するよう切り替えた場合、試料ガス中に

アルケンが存在しても、アルケン自体は第2の反応部120において酸性ガスを発生しないので、応答部130では応答がみられない。一方、試料ガス中にアルデヒド又はケトンが存在すれば、第1の反応部110を迂回した場合でも、第2の反応部120に到達すれば酸の蒸気を発生するので、応答部130で応答が見られる。

[0072] したがって、試料ガスを第1の反応部110に適用した場合の応答部130の応答（電気抵抗値）と、第1の反応部110を迂回させ、第2の反応部120に適用した場合の応答部130の応答（電気抵抗値）とを比較すれば、アルケンによる応答と、アルデヒド及びケトンによる応答と明確に区別することができ、高度にアルケンガスを検知できる。

[0073] 切替装置410が、試料ガスを第1の反応部110と第2の反応部120とを迂回して、応答部130に導入するよう切り替えた場合、試料ガスに含有されるアルケン、アルデヒド及びケトンは、応答部130において半導体の導電性を変化させないので、応答部130では応答がみられない。一方、試料ガス中の酸の蒸気又は試料ガスの温湿度変化は、第1の反応部110と第2の反応部120を迂回した場合でも、応答部130に直接作用して応答を示す。

[0074] したがって、試料ガスを、第1の反応部110及び第2の反応部120を適用した場合の応答部130の応答と、第1の反応部110及び第2の反応部120を迂回させた場合の応答部130の応答とを比較すれば、アルケンによる応答と、温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答とを区別することができる。

[0075] 図5は、本発明のさらに別のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図である。

[0076] 図5のアルケン検知ガスセンサ500は、図4に示すアルケン検知ガスセンサ400に加えて、アルコールと反応して、アルデヒド及び／又はケトンが発生させる第3の反応部510をさらに備える。第3の反応部510は、アルコールを酸化して、アルデヒド及び／又はケトンに酸化する能力を有す

る酸化剤又は酸化触媒を備えており、アルケンをアルデヒド及び／又はケトンへと酸化する能力を有しない。図5では、第1の反応部110と第3の反応部510とは並列に配置される。

[0077] このような酸化剤又は酸化触媒は、クロロクロム酸ピリジニウム、ニクロム酸ピリジニウム、酸化バナジウム (V_2O_5) 等を担持させた二酸化チタンなどであるが、少なくとも V_2O_5 を含むことが好ましい。

[0078] 切替装置410は、試料ガスを第3の反応部510に導入することなく第1の反応部110、第2の反応部120、応答部130の順に導入するか、試料ガスを第1の反応部110及び第3の反応部510に導入することなく第2の反応部120、応答部130の順に導入するか、試料ガスを第1の反応部110、第2の反応部120及び第3の反応部510に導入することなく応答部130に導入するか、又は、試料ガスを第1の反応部110に導入することなく第3の反応部510、第2の反応部120、応答部130の順に導入するかを切り替える。

[0079] 切替装置410が、試料ガスを第1の反応部110を迂回して、第3の反応部510、第2の反応部120及び応答部130に導入するよう切り替えた場合、試料ガス中にアルコールが存在すると、応答部130で応答が見られる。

[0080] したがって、試料ガスを、第3の反応部510に導入することなく第1の反応部110、第2の反応部120及び応答部130に導入した場合の応答部130の応答と、第1の反応部110に導入することなく第3の反応部510、第2の反応部120及び応答部130に導入した場合の応答部130の応答とを比較すれば、アルケンによる応答と、アルコールによる応答とを区別することができる。

[0081] 当然ながら、図4のアルケン検知ガスセンサ400と同様に、切替装置410が試料ガスの導入先を切り替えることにより、アルケンによる応答と、アルデヒド及び／又はケトンによる応答と、温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答とを区別することができる。

[0082] 図6は、本発明のなおさらに別のアルケン検知ガスセンサを示すブロック図である。

[0083] 図6のアルケン検知ガスセンサ600は、第1の反応部110、2以上の第2の反応部120、2以上の応答部130、及び、アルコールと反応して、アルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部510をさらに備える。

[0084] アルケン検知ガスセンサ600は、複数の第2の反応部（120-1～120-3）及び複数の応答部（130-1～130-4）を有し、試料ガスが流動する第1～第4流路610～640を備える。

第1流路610は、直列に接続された、第1の反応部110と、第2の反応部120-1と、応答部130-1とを有し、試料ガスが第1の反応部110に導入される。

第2流路620は、直列に接続された、第3の反応部510と、第2の反応部120-2と、応答部130-2とを有し、試料ガスが第3の反応部510に導入される。

第3流路630は、直列に接続された、第2の反応部120-3と、応答部130-3とを有し、試料ガスが第2の反応部120-3に導入される。

第4流路640は、応答部130-4を有し、応答部130-4に試料ガスが導入される。

[0085] アルケン検知ガスセンサ600の第1流路610は、試料ガス中のアルケンによって応答する。しかしながら、前述のように、第1流路610中の応答部130-1で検出される応答は、アルコール、アルデヒド、ケトン、酸蒸気又は温湿度変化に由来する誤応答である可能性がある。

[0086] 第2流路620は、試料ガス中のアルコール、アルデヒド、ケトン、酸蒸気又は温湿度変化によって応答する。ただし、第2流路620は、アルケンには応答しない。第3流路630は、アルデヒド、ケトン、酸蒸気又は温湿度変化によって応答する。ただし、第3流路630は、アルケンとアルコールとは応答しない。第4流路640は、温湿度変化又は酸蒸気によって応

答する。ただし、第4流路640は、アルケンとアルコールとアルデヒドとケトンとには応答しない。簡単のため、検知を一覧に示す。

[0087] [表1]

ガス種等	第1段	第2段	第3段	第4段
アルケン	○	×	×	×
アルコール	△	○	×	×
アルデヒド	△	○	○	×
ケトン	△	○	○	×
酸	△	○	○	○
温湿度変化	△	○	○	○

表1：第1段～第4段におけるガス種等の応答の有無の一覧
○：応答、×：非応答、△：誤応答

[0088] このようにして、複数の応答部130から同時に集められた応答を解析することにより、試料ガス中のアルケンによる応答と、その他のアルケンと混同しやすい化学物質による応答とを明確に区別できる。

[0089] 図6では、3個の第2の反応部120－1～120－3と、4個の応答部130－1～130－4を用いたが、第2の反応部120及び応答部130の個数は例示であってこれに限らない。さらに多くの、あるいは、より少ない第2の反応部120及び応答部130を備えてもよい。

[0090] 応答部130は、酸によって電気抵抗値の変化を生じる半導体材料130を備えた電極を用いるものとして説明してきたがこれに限らない。応答部130は、酸に応答して電気信号の変化を生じる任意の素子を採用でき、例えば、静電容量の変化を生じる素子、共鳴周波数の変化を生じる素子（例えば、水晶振動子マイクロバランス）、機械的変位を生じる素子（例えば、カンチレバー）等がある。これらを組み合わせることにより、アルケンを検出することができる。

[0091] （実施の形態2）

実施の形態2では、実施の形態1で説明した本発明のアルケン検知ガスセンサを用いたシステムについて説明する。

[0092] 図7は、本発明のアルケン検知システムを示すブロック図である。

[0093] 本発明のアルケン検知システム700（以降では単に本発明のシステムと称する場合がある）は、少なくとも、本発明のセンサ100～300（図1～図3）と、センサ100～300からの電気抵抗値の変化を検出する検出手段710とを備える。図7では、本発明のシステム700は、電源720に接続されている。電源720は固定の電源、電池等であり得る。

[0094] 検出手段710は、電気抵抗値の変化を検出できれば特に制限はないが、例示的には、電流計又は電圧計である。電流計であれば、電圧が既知であれば、電流の大きさを測定することによって応答部130の電気抵抗値の変化を検出できる。電圧は直流でも交流でもよい。

[0095] 本発明のシステム700の動作原理を説明する。

試料ガスがセンサ100～300に導入されると、試料ガスがアルケンを含有する場合、上述したように、センサ100～300の応答部130において電気抵抗値の変化が生じる。検出手段710は、応答部130で生じた電気抵抗値の変化を検出する。このようにして、試料ガス中にアルケンが存在することを検知できる。

[0096] あるいは、システムは、温度や湿度に基づく誤応答のデータを予めデータベースに格納した制御手段（図示せず）を備えており、制御手段が、検出手段710が検出した本発明のセンサ100～300における応答部130の電気抵抗値の変化と、制御手段のデータベースに格納されたデータとを比較し、正応答と誤応答との区別や、濃度補正をするようにしてもよい。

[0097] 図8は、本発明の別のアルケン検知システムを示すブロック図である。

[0098] 本発明のアルケン検知システム800は、少なくとも、本発明のセンサ400～600（図4～図6）と、センサ400～600からの電気抵抗値の変化を検出する検出手段710と、センサ400～600及び検出手段710の動作を制御する制御手段810とを備える。ここでも、制御手段810は、上述したようなデータベースを格納するメモリ等を備え得る。制御手段810は、中央演算処理装置（CPU）、メモリ、必要に応じて通信手段を

備えていてもよく、パーソナルコンピュータを使用できる。

[0099] 本発明のシステム 800 の動作原理を説明する。

ここでは、システム 800 がアルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第 3 の反応部 510（図 5、図 6）を備えるセンサ 500、600 を用いた場合を説明する。

[0100] 制御手段 810 は、切替装置 410（図 5）の動作を制御することにより、第 1 の反応部 110（図 5）、第 2 の反応部 120（図 5）、第 3 の反応部 510（図 5）及び応答部 130（図 5）の接続状態を制御し、少なくとも 2 以上の異なる接続状態を選択し、選択された少なくとも 2 以上の異なる接続状態のそれぞれで測定された応答部 130（図 5）からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。制御手段 810 は、入手した電気抵抗値の変化を比較し、試料ガス中のアルケンを検知する。

異なる接続状態とは、例えば、第 1 の反応部 110 と第 2 の反応部 120 と応答部 130 とを順に接続する第 1 の接続状態、第 3 の反応部 510 と第 2 の反応部 120 と応答部 130 とを順に接続する第 2 接続状態、第 2 の反応部 120 と応答部 130 とを順に接続する第 3 接続状態、及び応答部 130 のみに接続する第 4 接続状態とがある。

少なくとも 2 以上の異なる接続状態では、第 1 の接続状態が必ず選択され、第 2～第 4 の接続状態の少なくとも 1 以上が選択される。

[0101] より詳細に説明する。

本発明のシステム 800 がセンサ 400 を備えている場合の動作原理を説明する。

[0102] 制御手段 810 は、センサ 400 の切替装置 410（図 4）及び検出手段 710 を以下のように制御する。

（制御 1）制御手段 810 は、試料ガスを第 1 の反応部 110（図 4）、第 2 の反応部 120（図 4）、応答部 130（図 4）の順に導入するよう切替装置 410（図 4）を制御し、この際の応答部 130 からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。

（制御２）制御手段８１０は、試料ガスを第１の反応部１１０に導入することなく第２の反応部１２０、応答部１３０の順に導入するよう切替装置４１０を制御し、この際の応答部１３０からの電気抵抗値の変化を検出手段７１０から入手する。なお、入手したデータを内部メモリ（図示せず）等に格納してもよい。

（制御３）制御手段８１０は、試料ガスを第１の反応部１１０及び第２の反応部１２０に導入することなく応答部１３０に導入するよう切替装置４１０を制御し、この際の応答部１３０からの電気抵抗値の変化を検出手段７１０から入手する。

[0103] 制御手段８１０は、制御１を実行した際に得られた電気抵抗値の変化と、制御２を実行した際に得られた電気抵抗値の変化とを比較し、試料ガス中のアルケンによる応答（正応答）と試料ガス中のアルデヒド及び／又はケトンによる応答（誤応答）とを区別し、試料ガス中のアルケンを検知する。

[0104] 制御手段８１０は、制御１を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が有意に大きく、制御２を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が実質ゼロ（検出手段７１０の誤差レベル相当）であれば、試料ガス中にアルケンが存在すると判定でき、いずれの電気抵抗値の変化も有意に大きい場合には、試料ガス中にアルデヒド及び／又はケトンが存在することによる誤応答であると判定する。

[0105] 制御手段８１０は、制御１を実行した際に得られた電気抵抗値の変化と、制御３を実行した際に得られた電気抵抗値の変化とを比較し、試料ガス中のアルケンによる応答（正応答）と温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答（誤応答）とを区別し、試料ガス中のアルケンを検知する。

[0106] 制御手段８１０は、制御１を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が有意に大きく、制御３を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が実質ゼロ（検出手段７１０の誤差レベル相当）であれば、試料ガス中にアルケンが存在すると判定でき、いずれの電気抵抗値の変化も有意に大きい場合には、試料ガス中に酸蒸気が存在するか、及び／又は、試料ガスの温湿度変化が生じた

かによる誤応答であると判定する。

[0107] 制御手段 810 は、制御 1 及び制御 2 のみを行ってもよいし、制御 1 と制御 3 のみを行ってもよいし、制御 1 ～制御 3 すべてを行ってもよい。

[0108] 本発明のシステム 800 がセンサ 500 を備えている場合の動作原理を説明する。

[0109] 制御手段 810 は、センサ 500 の切替装置 410（図 5）及び検出手段 710 を以下のように制御する。

（制御 1）制御手段 810 は、試料ガスを第 1 の反応部 110（図 5）、第 2 の反応部 120（図 5）、応答部 130（図 5）の順に導入するよう切替装置 410 を制御し、この際の応答部 130 からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。

（制御 4）制御手段 810 は、試料ガスを第 1 の反応部 110 に導入することなく第 3 の反応部 510、第 2 の反応部 120、応答部 130 の順に導入するよう切替装置 410 を制御し、この際の応答部 130 からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。

[0110] 制御手段 810 は、制御 1 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化と、制御 4 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化とを比較し、試料ガス中のアルケンによる応答と試料ガス中のアルコールによる応答とを区別し、試料ガス中のアルケンを検知する。

[0111] 制御手段 810 は、制御 1 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が有意に大きく、制御 4 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が実質ゼロ（検出手段 710 の誤差レベル相当）であれば、試料ガス中にアルケンが存在すると判定でき、いずれの電気抵抗値の変化も有意に大きい場合には、試料ガス中にアルコールが存在することによる誤応答であると判定する。

[0112] 当然ながら、センサ 500 を用いた場合に、制御手段 810 が、さらに、上述の制御 1 と制御 2、制御 1 と制御 3、あるいは、制御 1 ～制御 3 を実行し、試料ガス中のアルケンによる応答と、温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答と、アルデヒド及び／又はケトンによる応答とを区別するようにして

もよい。

[0113] 本発明のシステム 800 がセンサ 600 を備えている場合の動作原理を説明する。

[0114] 制御手段 810 は、センサ 600（図 6）及び検出手段 710 を以下のように制御する。

（制御 5）制御手段 810 は、試料ガスが第 1 流路 610（図 6）に導入された際の応答部 130-1（図 6）からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。

（制御 6）制御手段 810 は、試料ガスが第 2 流路 620（図 6）に導入された際の応答部 130-2（図 6）からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。

（制御 7）制御手段 810 は、試料ガスが第 3 流路 630（図 6）に導入された際の応答部 130-3（図 6）からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。

（制御 8）制御手段 810 は、試料ガスが第 4 流路（図 6）に導入された際の応答部 130-4（図 6）からの電気抵抗値の変化を検出手段 710 から入手する。

[0115] 制御手段 810 は、電気抵抗値の変化を比較し、試料ガス中のアルケンによる応答と、試料ガスの温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答と、試料ガス中のアルデヒド及び／又はケトンによる応答と、試料ガス中のアルコールによる応答とを区別し、試料ガス中のアルケンを検知する。

[0116] 制御手段 810 は、制御 5 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が有意に大きく、制御 6～8 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が実質ゼロ（検出手段 710 の誤差レベル相当）であれば、試料ガス中にアルケンが存在すると判定できる。

[0117] 制御手段 810 は、制御 5 及び制御 6 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が有意に大きく、制御 7 及び制御 8 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が実質ゼロ（検出手段 710 の誤差レベル相当）であれば、試料ガ

ス中にアルコールが存在することによる誤応答であると判定できる。

[0118] 制御手段 810 は、制御 5、制御 6 及び制御 7 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が有意に大きく、制御 8 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が実質ゼロ（検出手段 710 の誤差レベル相当）であれば、試料ガス中にアルデヒド及び／又はケトンが存在することによる誤応答であると判定できる。

[0119] 制御手段 810 は、制御 5 ～制御 8 を実行した際に得られた電気抵抗値の変化が有意に大きければ、試料ガス中に酸蒸気が存在するか、及び／又は、試料ガスの温湿度変化が生じていることによる誤応答であると判定できる。

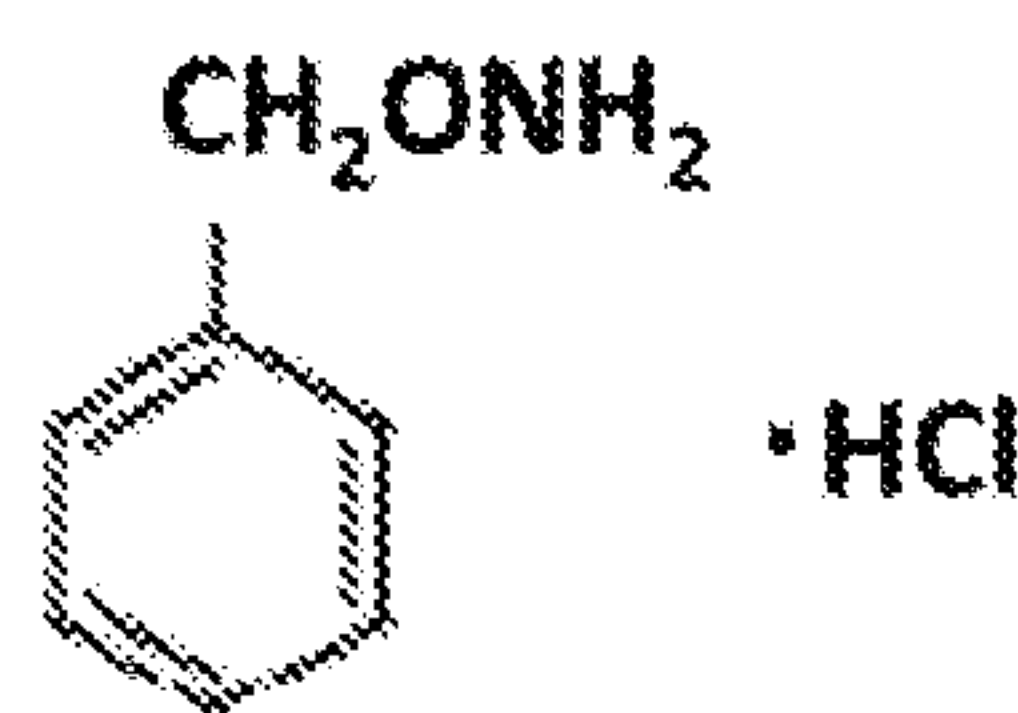
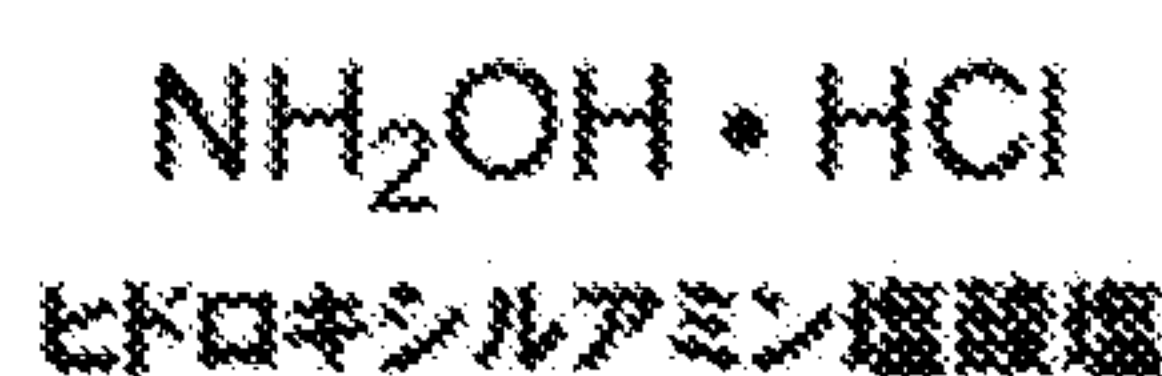
[0120] 本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0121] [試薬及び材料]

以降の例で用いた試薬及び材料について説明する。試薬は、特に記載のない限りは、精製することなく、そのまま使用した。ヒドロキシルアミン塩類としては、次式に示す 2 種を用い、東京化成工業株式会社から購入した。

[0122] [化1]



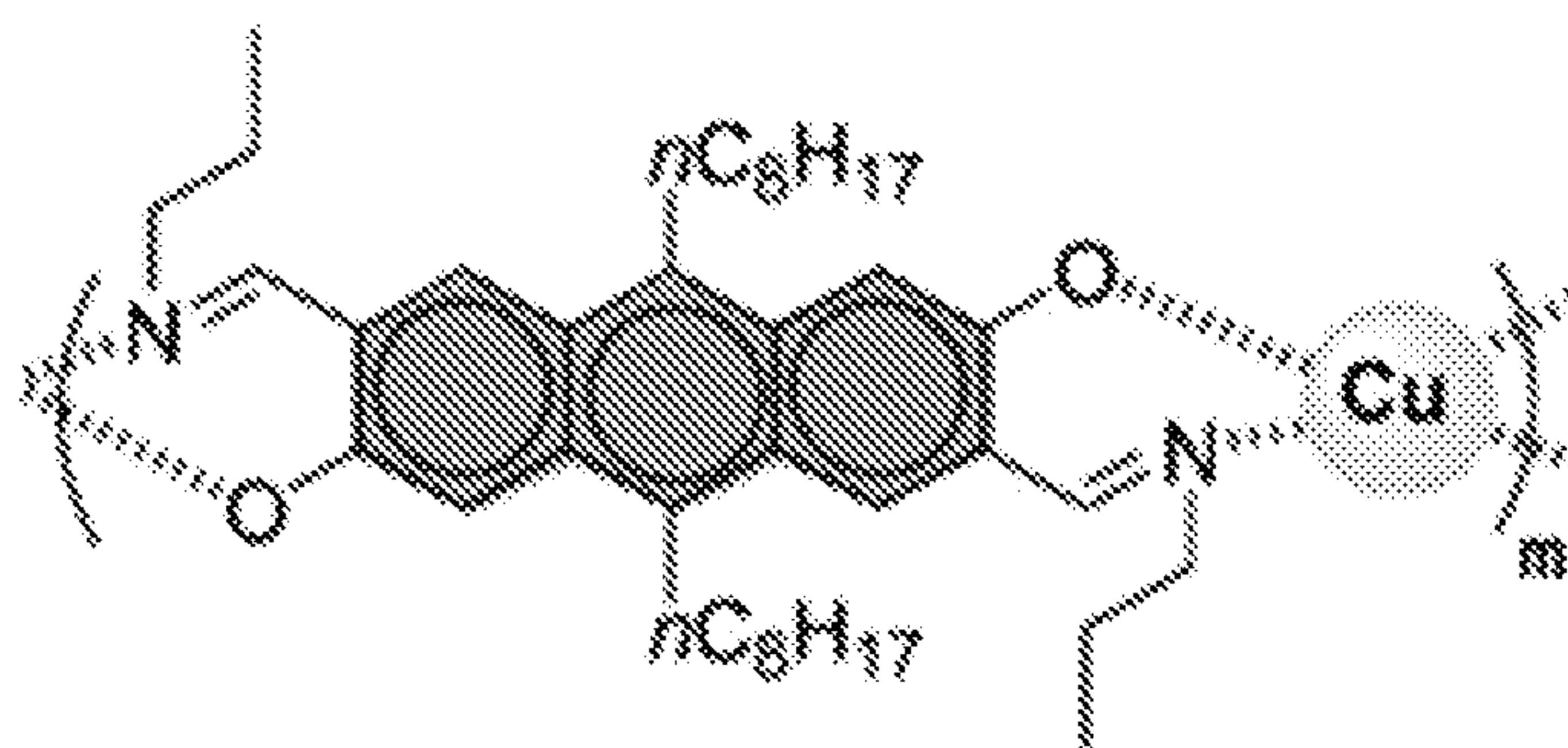
o-ベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩

[0123] 応答部 130 に用いる半導体材料は、特許文献 2 に記載した半導体リッチ

な単層カーボンナノチューブ（SWCNT）、米国NanoC社のPurified SWCNT（PT200）、ポリ（3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル）のいずれかを用いた。いずれの半導体の場合においても、電極には、酸化アルミニウム製セラミック基板上に形成されたAuからなる楕形電極（BVT Technologies製、No. CC1. W1）を用いた。電極間距離は200 μm であった。

[0124] 半導体リッチなSWCNTは、一酸化炭素の不均質化反応を利用したHiPco（高圧CO）法によって調製された米国NanoIntegriss社製のものを購入した。SWCNTを、Yomogida, Y. ら, Nat. Commun., 2016, 7, 12056に基づいて、半導体型と金属型とに分離した。さらに、次式に示すIshihara, S. ら, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 8221-8227に基づいて調製した超分子ポリマー（ n は直鎖状の C_8H_{17} を表し、 m の平均値は、15-20程度）を用いて半導体リッチなSWCNTを分散させ、表面積を向上させた。

[0125] [化2]



[0126] ポリ（3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル）の合成方法を説明する。ポリ（3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル）は、E. E. Nestorov ら, Macromolecules, 2014, Vol. 47, p. 506-516にしたがって合成したシス-（2,2'-ビチオフェン）-5-イルブロモ[1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]ニッケル（II）、及び、A. Staubitz ら, Organic Letters

rs, 2013, Vol. 15, p. 4666–4669にしたがって合成した2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェンを用いて合成した。

[0127] 詳細に説明する。マグネット攪拌子を入れたシュレンク管を真空下で加熱乾燥し、真空ラインを用いてアルゴン雰囲気下とした。2-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェン99mgと溶媒精製装置（ニッコーハンセン社製）で処理した脱水テトラヒドロフラン2.5mLを加え、 -20°C に冷却した。この溶液に1.3mol/Lのイソプロピルマグネシウムクロリド-塩化リチウム錯体のテトラヒドロフラン溶液（アルドリッチ社製）214 μL を -20°C で滴下して加え、20分間攪拌したのち、室温で70分間攪拌した。

[0128] 反応混合物にシス-（2, 2'-ビチオフェン）-5-イルブロモ[1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]ニッケル（II）5.4mgの脱水テトラヒドロフラン溶液0.2mLを加え、室温で22時間反応させた。反応終了後、反応混合物に3mol/Lの塩酸1mLを加え、30分間攪拌し、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過で乾燥剤を除去し、溶媒を減圧下で留去した。

[0129] 得られた粗生成物を2.5mLのテトラヒドロフランに溶解し、20mLのメタノール中に滴下し、生じた分散質を遠心機で沈殿させた。上澄みのデカンテーションと沈殿物のメタノールでの洗浄を3回繰り返したのち、減圧下で乾燥させ、深赤色の固体35mgを得た。

[0130] この固体をゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）測定により分子量を測定した。分子量は、 $M_w = 25100\text{ g/mol}$ 、 $M_n = 21200\text{ g/mol}$ 、 $M_w/M_n = 1.17$ であり、重合体であるポリ（3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル）が合成されていることを確認した。また、得られた固体のテトラヒドロフラン溶液は、オレンジ～赤色を呈しており、ポリチオフェンに特徴的な吸収波長を有していた。

[0131] 第1の反応部に含まれるパラジウム触媒として、パラジウム担持量が異なる4種類のPd-V₂O₅-TiO₂を合成して用いた。また、比較のため、パ

ラジウムが担持されていない $V_2O_5-TiO_2$ も合成した。

[0132] パラジウム触媒の合成方法を詳細に説明する。300 mL ナス型フラスコにマグネット攪拌子を入れ、二酸化チタン (TiO_2) 粉末 (Evonik Industries 社製、P25) 1.0 g と純水 100 mL を加えた。室温下、15 分攪拌した。次に、純水 10 mL に溶かしたメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) (Sigma-Aldrich 社製) 53.8 mg を加え、さらに、0.1 M の硝酸水溶液を加えて、pH を 4.0 に調整した。室温で 1 時間攪拌し、エバポレーターで溶媒を除去した。残留物を終夜で真空乾燥 (120°C) した。残留物をるつぼに移し、電気炉を用いて 400°C で 4 時間加熱した。この一連の過程を繰り返して、 $V_2O_5-TiO_2$ を 2.5 g 得た。

[0133] $V_2O_5-TiO_2$ 500 mg をるつぼに入れ、これを 5 セット用意した。5 セットのるつぼ各々に、塩化パラジウムを 0 mg、0.84 mg、1.68 mg、3.37 mg、6.67 mg を含む 0.5 M の塩酸水溶液 1 mL を加え、超音波処理を 10 分間行った。るつぼを電気炉にて、400°C で 4 時間処理した。電気炉の昇温速度は、5°C/分であった。これにより、約 500 mg の $Pd-V_2O_5-TiO_2$ を得た。得られた 5 種類の $Pd-V_2O_5-TiO_2$ を、それぞれ、 $Pd-V_2O_5-TiO_2(0)$ 、 $Pd-V_2O_5-TiO_2(0.84)$ 、 $Pd-V_2O_5-TiO_2(1.68)$ 、 $Pd-V_2O_5-TiO_2(3.37)$ 、 $Pd-V_2O_5-TiO_2(6.67)$ と命名し、カッコ内の値は合成に用いた塩化パラジウムの重量である。なお、 $Pd-V_2O_5-TiO_2(0)$ は、パラジウムを担持しておらず、 $V_2O_5-TiO_2$ と同義である。

[0134] [例 1]

例 1 では、図 9 A および図 9 B に示すアルケン検知ガスセンサ 900 を製造し、エチレンの検知を行った。

図 9 A は、例 1 によるアルケン検知ガスセンサ (清浄ガス導入時) を示す模式図である。

図9Bは、例1によるアルケン検知ガスセンサ（試料ガス導入時）を示す模式図である。

[0135] 第1の反応部110に含まれるパラジウム触媒140として、 $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ （3.37）を用い、第2の反応部120に含まれるヒドロキシルアミン塩類150として $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ （ヒドロキシルアミン塩酸塩）を用い、応答部130に含まれる半導体材料180として半導体型を95重量%、金属型を5重量%含有する単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を上述の超分子ポリマーで分散させたものを用いた。

[0136] 第1の反応部110を以下のように構築した。 $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ （3.37）の粉末200mgを、ガラス管（内径5mm、長さ5cm）に充填した。ガラス管の両端にはグラスウールを詰め、 $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ （3.37）の粉末がガラス管内に保持されるようにした。第2の反応部120及び応答部130の構成は、特許文献2の実施例8に記載のセンサと同様にし、第2の反応部120及び応答部130をセンサ室920に収容した。

[0137] ガラス管の両端にガスクューブを接続し、気体が流れるようにした。 $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ （3.37）を充填したガラス管を電気オーブン910（ETTAS社製、IW-300S）に入れ、40℃にて加熱して、定温状態とした。電気オーブン910の窓口から、前述のガラス管の両端に接続された2本のガスクューブを取り出し、一方のガスクューブから前述のガラス管内へと試料ガスを導入した。出口側のチューブを通じて、第1の反応部110と反応した後の試料ガスを、前述の第2の反応部120、応答部130へと送った。

[0138] 清浄ガスと試料ガスとの切り替えは、図9Aおよび図9Bに示すように、第1の反応部110の後方で行った。

[0139] 試料ガスの作製方法について説明する。5Lのテドラー（登録商標）バックに、50%の相対湿度と、エチレン（0.1-1000ppm）を含む大気を調整した。まず、プッシュ管（GLサイエンス製）から純エチレン0.5mL又は5mLをシリンジで採取し、5Lの大気を含むテドラーバックに

加えることで、100 ppm及び1000 ppmの試料ガスを調整した。エチレンの濃度は、検知管（ガステック製、No. 172）で確認した。

[0140] 続いて、100 ppmの試料ガス50 mLをシリンジでとり、5 Lのテドラーバックに加えることで、1 ppmの試料ガスを調整した。1000 ppmの試料ガスを50 mLシリンジでとり、5 Lのテドラーバックに加えることで、10 ppmの試料ガスを調整した。

[0141] 本願明細書の実施例では、センサの応答として、電流値の変化を $\{(I_{(t)} - I_0) / I_0\} \times 100 (\%)$ で正規化した値を用いた。ここで、 I_0 は、特に言及がない限り、アルケンを含まない清浄大気（清浄ガス）を、第1の反応部110を迂回して、第2の反応部120及び応答部130に導入して1分以上安定化させた際に検出される、応答部130における電流値である。

$I_{(t)}$ は、第2の反応部120及び応答部130へと導入するガスを、第1の反応部110と接触した試料ガスに切り替えてから t 秒後（ t は後述する300秒である）の電流値である。特に言及がない限り、応答部130への印加電圧は0.1 Vであった。

[0142] 図9のセンサ900を用いて、エチレンに対する応答特性を調べた。湿度50%を含む清浄大気（流量25 mL/分）にセンサ900を1000秒さらし、応答部130を安定化させた。その間、試料ガス（エチレン濃度：0 ppm、1 ppm、10 ppm）を、定量ポンプを用いて流速25 mL/分にてセンサ900の第1の反応部110に導入し、1000秒の時点で清浄ガスと試料ガスとを切り替えて、第2の反応部120及び応答部130を300秒間試料ガスにさらして電流値の変化を測定した。次いで、再度試料ガスを清浄大気に切り替えて、清浄大気を第2の反応部120及び応答部130に700秒間さらし、応答をリカバリーさせた。このプロセスを3回繰り返した。結果を図10に示す。

[0143] 図10は、例1によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図である。

[0144] 図10（A）～図10（C）に示すように、測定開始から1000秒まで

清浄大気（図中のB）を流し、センサ900の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中のA）を300秒間流すと、電流値の明瞭な変化（ここでは増加）が見られた。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0145] さらに、図10（A）～図10（C）によれば、試料ガスに含まれるエチレンの濃度が高くなるほど、応答部130における電流値の増加が大きいことが分かった。これは、エチレンが第1の反応部110によってアセトアルデヒドに酸化され、アセトアルデヒドが第2の反応部120によって酸を発生させ、酸が応答部130で検出されたためである。

[0146] 一方、図10（D）によれば、試料ガスがエチレンを含まない場合には、明瞭な電流値の変化は見られなかった。わずかに見られる変化は、切り替え操作に伴うノイズや微妙な湿度の変化である。

[0147] なお、10ppmのエチレンを含む湿度50%の大気が、40℃におかれたPd-V₂O₅-TiO₂（3.37）を200mg含む前述のガラス管内を25mL／分の流速で通過した場合、エチレンの約85～95%が、アセトアルデヒドへと変換されていることを検知管（ガステック製、92M又は92L）で確認し、変換効率は少なくとも1時間以上安定していた。また、同条件で、Pd-V₂O₅-TiO₂（0.84）、Pd-V₂O₅-TiO₂（1.68）、Pd-V₂O₅-TiO₂（6.67）を用いた場合でも、アセトアルデヒドが検出されたが、エチレンの変換効率はPd-V₂O₅-TiO₂（3.37）よりも若干（10～30%程度）低かった。

[0148] このことから、Pd-V₂O₅-TiO₂（3.37）が第1の反応部110に用いるパラジウム触媒として最適であることがわかった。また、Pd-V₂O₅-TiO₂（0）では、アセトアルデヒドは全く検出されなかったことから、パラジウムが必須であることがわかった。

[0149] 以上より、本発明のアルケン検知ガスセンサは、エチレンを検知でき、繰り返しの測定ならびに定量も可能であることが示された。

[0150] [例2]

例2では、例1のアルデヒド検知ガスセンサ（図9）を用い、他のアルケンである、1-ヘキセンの検知を行った。1-ヘキセンを860ppm含む試料ガスを用い、例1と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図11に示す。

[0151] 図11は、例2によるセンサの1-ヘキセンに対する応答特性を示す図である。

[0152] 図11に示すように、測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中のA）を300秒間流すと、電流値の明瞭な変化が見られた。これは、1-ヘキセンが第1の反応部110によって1-ヘキサナール及び／又は2-ヘキサノンに酸化され、これらのアセトアルデヒド／ケトンが第2の反応部120によって酸を発生させ、酸が応答部130で検出されたためである。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0153] 図示しないが、1-ヘキセンを含まない試料ガスに対しては、図10（D）と同様に、電流値の明瞭な変化を示さなかった。

[0154] 以上より、本発明のアルケン検知ガスセンサは、様々なアルケンを検知できることが示された。

[0155] [例3]

例3では、例1で製造したアルデヒド検知ガスセンサに切替装置410（図4）を取り付け、図4に示すアルデヒド検知ガスセンサを製造し、エチレンの検知を行った。エチレンを10ppm含む試料ガスの導入先の切り替えを行った以外は、例1と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図12に示す。

[0156] 図12は、例3によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図である。

[0157] 図12に示すように、測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その間、試料ガスが第1の反応部110を迂回し、第2の反応部120及び応答部130に導入されるよう切替装置410を切り替えておき、1000秒の時点で清浄大気と試料ガスとを切り替えて、試料ガス（図中のA）を第2の反応部120に300秒間流すと、電流値の減少が見られた。これは、切り替え操作に伴う微小な湿度変化などの影響であり、例1におけるエチレンへの応答とは電流値の増減も異なり、バックグラウンドシグナルとして処理できる。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0158] 以上より、本発明のアルケン検知ガスセンサにおいて、第1の反応部を迂回した場合には、アルケンを検知しないことが示された。

[0159] [例4]

例4では、例3で製造したアルデヒド検知ガスセンサにアルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部510（図5）を取り付け、図5に示すアルデヒド検知ガスセンサを製造し、エチレンの検知を行った。

[0160] 200mgの $V_2O_5-TiO_2$ 粉末をガラス管に充填し、両端にガラスウールを詰めて、第3の反応部510とした。エチレンを10ppm含む試料ガスの導入先の切り替えを行った以外は、例1と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図13に示す。

[0161] 図13は、例4によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図である。

[0162] 図13に示すように、測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その間、試料ガスが第1の反応部110を迂回し、第3の反応部510、第2の反応部120及び応答部130に導入されるよう切替装置410を切り替えておき、1000秒の

時点で第2の反応部120と応答部130に導入するガスを清浄ガスから試料ガスへと切り替え（図中のA）300秒保持すると、電流値の減少が見られた。これは、切り替え操作に伴う微小な湿度変化などの影響であり、例1におけるエチレンへの応答とは電流値の増減が逆であった。このことから $V_2O_5-TiO_2$ は、エチレンをアセトアルデヒドに変換する能力がないと考えることができる。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返して、応答に再現性があることが分かった。

[0163] 例1及び例4の比較により、本発明のアルケン検知ガスセンサにおいて、第1の反応部110は、少なくともパラジウムを含んでいる必要があることが示された。

[0164] [例5]

例5では、例4で製造したアルケン検知ガスセンサ（図5）を用いて、エタノールの検知を行った。

[0165] 試料ガスの作製方法について説明する。5Lのテドラーバックに、50%の相対湿度とエタノール500ppmを含む大気を調整した。エタノールの飽和蒸気をシリンジで採取し、5Lの大気（湿度50%）を含むテドラーバックに加えることで、エタノール500ppmの試料ガスを調整した。エタノールの濃度を検知管（ガステック製、No. 112L）で確認した。

[0166] 図5のセンサを用いて、エタノールに対する応答特性を調べた。湿度50%を含む清浄大気（流量25mL/分）にセンサを1000秒さらし、応答部130を安定化させた。一方、エタノールを含有する試料ガスを、定量ポンプを用いて流速25mL/分にてセンサの第1の反応部110に導入しておき、1000秒の時点で、清浄大気と試料ガスとを切り替え、300秒保持して電流値の変化を測定した。次いで、清浄大気を第2の反応部120及び応答部130に700秒間さらし、応答をリカバリーさせた。このプロセスを3回繰り返した。結果を図14の実線に示す。

[0167] 次に、試料ガスが第1の反応部110を迂回し、第3の反応部510、第

2の反応部120及び応答部130に導入されるよう切替装置410を切り替え、同様の手順にてエタノールに対する応答特性を調べた。結果を図14の破線に示す。

[0168] 次に、試料ガスが第1の反応部110及び第3の反応部510を迂回し、第2の反応部120及び応答部130に導入されるよう切替装置410を切り替え、同様の手順にてエタノールに対する応答特性を調べた。結果を図14の一点鎖線に示す。

[0169] 図14は、例5によるセンサのエタノールに対する応答特性を示す図である。

[0170] 図14の破線のデータについて説明する。測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中のA）を300秒間流すと、電流値の明瞭な増加が見られた。これは、第3の反応部510において、エタノールがアセトアルデヒドへと酸化され、続いて第2の反応部120においてアセトアルデヒドが酸を発生させ、応答部130にて酸が検出されたためである。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0171] 図14の実線のデータについて説明する。測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中のA）を300秒間流すと、破線のデータよりも小さいものの電流値の変化が見られた。これは、 $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ (3.37) がエタノールに対して若干の酸化性を有し、第1の反応部110において、エタノールがアセトアルデヒドへと酸化され、続いて第2の反応部120においてアセトアルデヒドが酸を発生させ、応答部130にて酸が検出されたためである。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0172] 図14の一点鎖線のデータについて説明する。測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中のA）を300秒間流すと、電流値のわずかな減少が見られた。これは、切り替え操作、湿度の変化、有機分子の物理吸着などによる影響である。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0173] 以上より、例1、例4及び例5の結果を総合すると、第1の反応部110は、アルケンに対して応答するが、アルコールに対してもわずかに応答することが分かった。一方、第3の反応部510は、アルコールに対して応答するが、アルケンに対して応答しないことが分かった。

[0174] これらから、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部510を用いることにより、試料ガス中のアルケンによる応答と試料ガス中のアルコールによる応答とを区別し、試料中のアルケンを検知できることが示された。

[0175] [例6]

例6では、例3で製造したアルケン検知ガスセンサ（図4）を用いて、アセトアルデヒドの検知を行った。

[0176] 試料ガスの作製方法について説明する。5Lのテドラーバックに、50%の相対湿度と、アセトアルデヒド10ppmを含む大気を調整した。まず、アセトアルデヒドの飽和蒸気をシリンジ採取し、5Lの大気（湿度50%）を含むテドラーバックに加えることで、アセトアルデヒド1000ppmの試料ガスを調整した。アセトアルデヒドの濃度を、検知管（ガステック製、No. 92M）で確認した。続いて、アセトアルデヒド1000ppmの大気50mLをシリンジ採取し、5Lの大気（湿度50%）を含むテドラーバックに加えることで、アセトアルデヒド10ppmの試料ガスを調整した。アセトアルデヒドの濃度を、検知管（ガステック製、No. 92L）で確認した。

[0177] 図4のセンサを用いて、アセトアルデヒドに対する応答特性を調べた。湿度50%を含む清浄大気（流量25 mL／分）にセンサを1000秒さらし、応答部130を安定化させた。一方、アセトアルデヒドを含有する試料ガスを、定量ポンプを用いて流速25 mL／分にてセンサの第1の反応部110に導入し、1000秒の時点で清浄大気と試料ガスとを切り替えて、300秒保持して電流値の変化を測定した。次いで、清浄大気を第2の反応部120及び応答部130に700秒間さらし、応答をリカバリーさせた。このプロセスを3回繰り返した。結果を図15の実線に示す。

[0178] 次に、試料ガスが第1の反応部110を迂回し、第2の反応部120及び応答部130に導入されるよう切替装置410を切り替え、同様の手順にてアセトアルデヒドに対する応答特性を調べた。結果を図15の破線に示す。

[0179] 図15は、例6によるセンサのアセトアルデヒドに対する応答特性を示す図である。

[0180] 図15の実線のデータについて説明する。測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中のA）を300秒間流すと、電流値の増加が見られた。これは、アセトアルデヒドが第1の反応部110を通過し、続いて第2の反応部120においてアセトアルデヒドが酸を発生させ、応答部130にて酸が検出されたためである。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中のB）を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0181] 図15の破線のデータについて説明する。測定開始から1000秒まで清浄大気（図中のB）を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中のA）を300秒間流すと、電流値の増加が見られた。これは、第2の反応部120においてアセトアルデヒドが酸を発生させ、応答部130にて酸が検出されたためである。次いで、試料ガスから清浄大気（図中のB）へと切り替え、700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

。

[0182] また、図 15 によれば、第 1 の反応部 110 を通過させた場合の応答（実線）と、第 1 の反応部 110 を迂回させた場合の応答（破線）とは、ほぼ同じであり、アセトアルデヒドは第 1 の反応部 110 で吸着されることなく、定量的に通過できると考えられる。

[0183] 以上より、例 1、例 3 及び例 6 の結果を総合すると、第 1 の反応部 110 は、アルケンに対して応答するが、アルデヒド／ケトンなどのカルボニル化合物を第 2 の反応部 120 へと通過させるため、同様に応答を示すことが分かった。一方、第 2 の反応部 120 は、カルボニル化合物に対して応答するが、アルケンに対して応答しないことが分かった。

[0184] これらから、第 1 の反応部 110 と第 2 の反応部 120 と応答部 130 とを用いた場合の応答と、第 1 の反応部 110 を迂回し、第 2 の反応部 120 と応答部 130 とを用いた場合の応答とを比較することにより、試料ガス中のアルケンによる応答と試料ガス中のカルボニル化合物による応答とを区別し、試料中のアルケンを検知できることが示された。

[0185] [例 7]

例 7 では、例 1 のアルデヒド検知ガスセンサ（図 9）を用い、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、重クロロホルム、メタンへの応答を調べた。ここで用いた、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、重クロロホルム、メタンは、第 1 の反応部 110 及び第 2 の反応部 120 に作用させても、酸を発生しないと化学的に予想される官能基を含む化合物の例である。なお、市販のクロロホルムはエタノールを安定剤として含んでいるため、本例ではエタノールを含まない NMR 測定用の重クロロホルムを用いた。

[0186] 5 L のテドラーバックに、トルエン 120 ppm、アセトニトリル 600 ppm、テトラヒドロフラン 800 ppm、クロロホルム 1020 ppm、又はメタン 1000 ppm を含む、相対湿度 50% の大気を調整した。トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、クロロホルムを含む試料ガス

は、ディフュージョンチューブ法によって発生させ、濃度は溶媒の重量減少量から算出した。メタンを含む試料ガスは、例1に記載のエチレンと同じ方法にて調整した。このようにして調整した試料ガスを用いて、例1と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図16に示す。

[0187] 図16は、例7によるセンサのトルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、重クロロホルム、メタンに対する応答特性を示す図である。

[0188] 図16(A)～図16(E)に示すように、測定開始から1000秒まで清浄大気(図中のB)を流し、センサ900の電流値を安定化させた。その後、第1の反応部110を通過させた各試料ガス(図中のA)を300秒間流すと、電流値の減少が見られた。これは、切り替え操作や、分子が半導体材料に物理的吸着したことに伴う応答であり、アルケンに見られる応答と逆である。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気(図中のB)を700秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計3回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。

[0189] 以上より、本発明のセンサは、第1の反応部110及び第2の反応部120に作用させても酸を発生しない化合物(例えば、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、重クロロホルム、メタン)に対して応答せず、アルケンの高度な検知が可能であることが示された。

[0190] [例8]

例8では、例1のアルデヒド検知ガスセンサ(図9)を用い、酸素を含まない不活性ガス中に含まれるアルケンの検知を行った。

[0191] 5Lのテドラーバックに、50%の相対湿度と、エチレン(10ppm)を含む窒素を調整した。まず、プッシュ管(GLサイエンス製)から純エチレン5mLをシリンジで採取し、5Lの窒素を含むテドラーバックに加えることで、1000ppmの試料ガスを調整した。次いで、1000ppmの試料ガスを50mLシリンジでとり、5Lのテドラーバックに加えることで、10ppmの試料ガスを調整した。

[0192] このようにして調整した試料ガスを用いて、清浄大気に代えて、清浄窒素

(湿度 50%) を用いた以外は、例 1 と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図 17 に示す。

[0193] 図 17 は、例 8 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図である。

[0194] 測定開始から 1000 秒まで清浄窒素（図中の B）を流し、センサ 900 の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中の A）を 300 秒間流すと、電流値の明瞭な増加が見られた。これは、窒素中のエチレンが第 1 の反応部 110 によってアセトアルデヒドに酸化され、これらのアセトアルデヒドが第 2 の反応部 120 によって酸を発生させ、酸が応答部 130 で検出されたためである。次いで、試料ガスを清浄窒素に切り替え、清浄窒素（図中の B）を 700 秒間流すと、センサの応答にリカバリーが確認された。これを合計 3 回繰り返し、応答に再現性があることが分かった。本測定条件においては、第 1 の反応部 110 における $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ に含まれる V_2O_5 が酸化剤として機能していると解される。

[0195] 以上より、本発明のアルケン検知ガスセンサは、酸素を含まない不活性雰囲気中のアルケンを検知できることが示された。

[0196] [例 9]

例 9 では、例 3 で製造したアルデヒド検知ガスセンサ（図 4）を用いて、エチレンを含まない清浄大気は用いず、エチレンを含む試料ガスのみを用いて、エチレンの検知を行った。エチレンを 10 ppm 含む試料ガスの導入先の切り替えを行った以外は、例 1 と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図 18 に示す。

[0197] 図 18 は、例 9 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図である。

[0198] 先ず、試料ガスが、第 1 の反応部 110 を迂回し、第 2 の反応部 120 及び応答部 130 に導入されるよう切替装置 410 を切り替え、試料ガスを第 2 の反応部 120 に 2000 秒間さらし（図中の B）、応答部 130 を安定化させた。第 1 の反応部 110 を迂回しているため、エチレンはアセトアル

デヒドに変換されず、応答は見られない。

[0199] 測定開始から2000秒後において、試料ガスが、第1の反応部110、第2の反応部120及び応答部130に導入されるよう切替装置410を切り替え、試料ガス（図中のA）を300秒間流した。その結果、応答部130において電流値の上昇（増加）がみられた。これは、エチレンが第1の反応部110でアセトアルデヒドへと変換され、続いて第2の反応部120においてアセトアルデヒドが酸を発生させ、応答部130にて酸が検出されたためである。

[0200] 次いで、試料ガスが、再度、第1の反応部110を迂回し、第2の反応部120及び応答部130に導入されるよう切替装置410を切り替え、試料ガス（図中のB）を第2の反応部120に流し、8000秒まで維持したところ、センサの応答にリカバリーが見られた。

[0201] 以上より、本発明のアルケン検知ガスセンサにおいて、切替装置を用い、第1の反応部を迂回することにより、清浄大気を用いることなく、試料ガスのみを用いたアルケンの検知が可能であることが示された。

[0202] [例10]

例10では、図19に示すアルケン検知ガスセンサ1900を製造し、エチレンの検知を行った。

図19は、例10によるアルケン検知ガスセンサを示す模式図である。

[0203] 第1の反応部110に含まれるパラジウム触媒140として、 $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ （6.67）を用い、第2の反応部120に含まれるヒドロキシルアミン塩類150としてオーベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩（ $\text{NH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}\cdot\text{HCl}$ ）を用い、応答部130に含まれる半導体材料180として米国NanoC社のPurified SWCNT（PT200）を用いた。第1の反応部110は、例1と同様にして構築した。

[0204] 図20は、例10による第2の反応部を製造するプロシージャを示す図である。

[0205] 第2の反応部120には、ヒドロキシルアミン塩類としてオーベンジルヒ

ドロキシルアミン塩酸塩（東京化成製）を用い、多孔質フィルターにヒドロキシルアミン塩類の固体粉末を挟み込んで内包させたタイプを採用した。

[0206] 厚さ0.2 mmの塩化ビニル製のビニルテープ（S c o t c h社製）に、皮ポンチを用いて直径4 mmの円形の穴をあけ、粘着面側に直径6 mmにくり抜いたポリテトラフルオロエチレン（P T F E）の疎水性メンブレンフィルタ（A d v a n t e c社製、孔径0.2マイクロメートル、T O 2 0 A 0 4 7 A）を付着させ、ビニルテープの穴を隙間なく埋めた。このビニルテープと疎水性メンブレンフィルタとからなる構成体を2セット準備し、一方の疎水性メンブレンフィルタ部位の上（ビニルテープの粘着面がない側）に、オーベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩の粉末を約2 mg載せ、もう一方の構成体を、オーベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩が2枚のメンブレンフィルタで挟まれるように被せて、2枚の構成体を接着させた。これにより、オーベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩の固体は、多孔質フィルターによって挟まれて保持された状態となり、ホルムアルデヒドとの反応によって発生した酸の蒸気は多孔質フィルターを通過して、応答部130に到達できる。

[0207] 応答部130を以下のようにして構築した。SWCNT（21.9 mg）を、o-ジクロロベンゼン（o-DCB）29.1 mLに懸濁させた。懸濁液を、室温下で、30分間超音波処理した。得られた懸濁液（約0.5 mL）を、o-DCBで10倍に希釈して、室温下でさらに30分間超音波処理し、0.1 mg/mLのSWCNTを含むo-DCBを得た。SWCNTは分散され、目視によるSWCNTの凝集体は見られなかった。橢形電極上に約1マイクロリットルをドロップキャストし、乾燥によりo-DCBを除去した。6個センサを作製し、電気抵抗値を電気抵抗計によって測定したところ、30-80 k Ω の範囲内であった。電極部を綿棒で擦り、SWCNTを一部除去することで、電気抵抗値が150 k Ω 程度となるように調整し、センサの抵抗値を統一した。

[0208] 第2の反応部120を、厚さ0.2 mmであり、ビニルテープ材料からなるスペーサを挟んで応答部130の上に設置し、センサ室920に収容した

。

[0209] ガラス管の両端にガスチューブを接続し、気体が流れるようにした。Pd-V₂O₅-TiO₂ (6.67) を充填したガラス管を電気オーブン910に入れた。電気オーブン910の窓口から、前述のガラス管の両端に接続された2本のガスチューブを取り出し、一方のガスチューブから前述のガラス管内へと試料ガスを導入した。出口側のチューブを通じて、第1の反応部110と反応した後の試料ガスを、前述の第2の反応部120、応答部130へと送った。なお、電気オーブン910による加熱は行わず、室温(20℃)にて実験を行った。

[0210] 例10では、清浄ガスと試料ガスとの切り替えは、図19に示すように、第1の反応部110の前方で行った。そのため、ガスが第1の反応部110を通過し、第2の反応部120及び応答部130に到達するまでに時間を要し、ガスの切り替え操作とセンサの応答とに時間差が生じることに留意されたい。時間差は、流路の長さや、試料ガスの流速に依存する。

[0211] 相対湿度65%を含む清浄大気、相対湿度65%とエチレン10ppmを含む試料ガス、及び、応答部130に1.0Vの印加電圧を用いた以外は、例1と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図21に示す。

[0212] 図21は、例10によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図である。

[0213] 図21に示すように、測定開始から1000秒まで清浄大気(図中のB)を流し、応答部130の電流値を安定化させた。その後、試料ガス(図中のA)を500秒間流すと、電流値の増加が確認された。これは、エチレンが第1の反応部110によってアセトアルデヒドに酸化され、アセトアルデヒドが第2の反応部120によって酸を発生させ、酸が応答部130で検出されたためである。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気(図中のB)を3000秒まで維持したところ、センサの応答にリカバリーが見られた。

[0214] 以上より、本発明のアルケン検知ガスセンサにおいて、第1の反応部11

0に使用するパラジウム量には自由度があること、第1の反応部110は室温で使用可能であること、第2の反応部120に粉末状のヒドロキシルアミン塩類(NH_2OR)が使用できること、応答部130において例1とは異なる炭素材料が使用できることが示された。

[0215] [例11]

例11では、図19に示すアルケン検知ガスセンサにおいて、第1の反応部110に含まれるパラジウム触媒140として、 $\text{Pd}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ (0.84)を用い、第2の反応部120に含まれるヒドロキシルアミン塩類150としてヒドロキシルアミン塩酸塩($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)を用い、応答部130に含まれる半導体材料180としてポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)を用いた以外は、例10と同様にしてアルケン検知ガスセンサを製造し、エチレンの検知を行った。第1の反応部110は、例1と同様にして構築した。

[0216] ヒドロキシルアミン塩酸塩を飽和するまでメタノールに添加した。上澄み溶液を、親水性のPTFEメンブレンフィルタ(メルクミリポア社製Omni pore、孔径 $0.2\mu\text{m}$ 、JGWP04700)に一滴ドロップキャストした。メタノールを大気中で乾燥させ、ハサミで横幅6mm、縦幅3mmの長方形の小片を切り出し、第2の反応部120を製造した。第2の反応部120に担持されたヒドロキシルアミン塩酸塩は約0.5mgと見積もられた。

[0217] ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)0.45mgにテトラヒドロフラン0.6mLを加え、超音波処理ならびに約 50°C への加熱によって、完全に溶解させた。得られた溶液を、櫛形電極上に約0.5マイクロリットルドロップキャストし、乾燥によりテトラヒドロフランを除去した。6個センサを作製し、1週間大気中で放置した。電気抵抗値を電気抵抗計によって測定したところ、約4-6M Ω であった。このようにして、センサの応答部130を製造した。

[0218] 第2の反応部120を、厚さ0.2mmであり、ビニルテープ材料からな

るスピーサを挟んで応答部 1 3 0 の上に設置し、センサ室 9 2 0 に収容した。

[0219] 相対湿度 5 8 % を含む清浄大気、及び、相対湿度 5 8 % とエチレン 1 0 p p m を含む試料ガスを用いた以外は、例 1 0 と同様にして電流値の変化を測定した。結果を図 2 2 に示す。

[0220] 図 2 2 は、例 1 1 によるセンサのエチレンに対する応答特性を示す図である。

[0221] 図 2 2 に示すように、測定開始から 1 0 0 0 秒まで清浄大気（図中の B）を流し、応答部 1 3 0 の電流値を安定化させた。その後、試料ガス（図中の A）を 5 0 0 秒間流すと、電流値の増加が確認された。これは、エチレンが第 1 の反応部 1 1 0 によってアセトアルデヒドに酸化され、アセトアルデヒドが第 2 の反応部 1 2 0 によって酸を発生させ、酸が応答部 1 3 0 で検出されたためである。次いで、試料ガスを清浄大気に切り替え、清浄大気（図中の B）を 4 0 0 0 秒まで維持したところ、センサの応答にリカバリーが見られた。

[0222] 再度、試料ガス（図中の A）を 5 0 0 秒間流すと、電流値の増加が確認され、清浄大気を 4 5 0 0 秒まで維持したところ、センサの応答にリカバリーが見られ、応答に再現性があることを確認した。

[0223] 以上より、本発明によるアルケン検知ガスセンサにおいて、応答部 1 3 0 には様々な半導体材料が使用可能であることが示された。

産業上の利用可能性

[0224] 本発明のアルケン検知ガスセンサ、及び、それを用いたシステムは、電気抵抗値の変化によって、アルケンを選択的かつ高感度に検知できる。センサ及びシステムは、小型であり、常にアルケンをモニタリングすることができるので、アルケンの検知や濃度管理を行うための検知ガスセンサとして機能する。植物ホルモンであるエチレンを常時モニタリングできる小型センサ及びシステムは、果物や野菜の追熟、保存、輸送などの管理に役立てることができる。

符号の説明

[0225] 100、200、300、400、500、600、900、1900

アルケン検知ガスセンサ

110 第1の反応部

120 第2の反応部

130 応答部

140 パラジウム触媒

150 ヒドロキシルアミン塩類

160 基板

170 電極

180 半導体材料

190 スペーサ

410 切替装置

510 第3の反応部

610 第1流路

620 第2流路

630 第3流路

640 第4流路

700、800 アルケン検知システム

710 検出手段

720 電源

810 制御手段

910 電気オープン

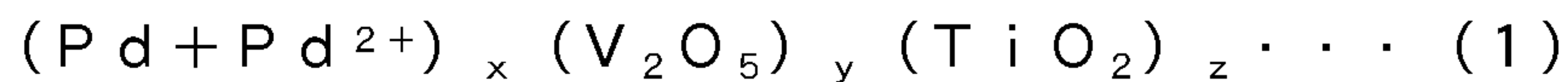
920 センサ室

請求の範囲

- [請求項1] 試料ガス中のアルケンを検知するアルケン検知ガスセンサであって、
- 、
- パラジウム触媒を含有し、前記試料ガス中のアルケンを酸化してアルデヒド及び／又はケトンに変換する第1の反応部と、
- ヒドロキシルアミン塩類を含有し、前記第1の反応部で変換されたアルデヒド及び／又はケトンと反応して酸を発生させる第2の反応部と、
- 前記発生した酸によって電気抵抗値が変化する半導体材料を担持した電極を備える応答部と
- を備え、
- 前記パラジウム触媒と前記ヒドロキシルアミン塩類と前記半導体材料とは離隔されている、アルケン検知ガスセンサ。
- [請求項2] 前記アルケンがエチレンである、請求項1に記載のセンサ。
- [請求項3] 前記パラジウム触媒は、金属パラジウム（Pd）又はパラジウムイオン（Pd²⁺）を無機固体物に担持させた固体触媒である、請求項1又は2に記載のセンサ。
- [請求項4] 前記無機固体物は、V₂O₅-TiO₂、CeO₂-TiO₂、V₂O₅-CeO₂、V₂O₅-ゼオライト、CeO₂-ゼオライト、V₂O₅-SiO₂、CeO₂-SiO₂、V₂O₅-Al₂O₃、CeO₂-Al₂O₃、Cu₂O-TiO₂、Cu₂O-TiO₂、CuO-TiO₂、Cu₂O-ゼオライト、Cu₂O-SiO₂、CuO-ゼオライト、CuO-SiO₂、Cu₂O-Al₂O₃、CuO-Al₂O₃、V₂O₅-シリカアルミナ、CeO₂-シリカアルミナ、Cu₂O-シリカアルミナ、CuO-シリカアルミナ、V₂O₅-ZnO、CeO₂-ZnO、Cu₂O-ZnO、CuO-ZnO、V₂O₅-ZrO₂、CeO₂-ZrO₂、Cu₂O-ZrO₂、CuO-ZrO₂、V₂O₅-WO₃、CeO₂-WO₃、Cu₂O-WO₃、及び、CuO-WO₃からなる群から

少なくとも 1 種選択される、請求項 3 に記載のセンサ。

[請求項5] 前記固体触媒が、下記一般式 (1) で表される、請求項 4 に記載のセンサ。



式 (1) 中の x 、 y 、及び z はそれぞれ、 $0.0001 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.40 \leq z \leq 0.998$ 、 $x + y + z = 1$ を満たす数である。

[請求項6] 前記第 1 の反応部は、前記固体触媒が収容されたカラムを備え、
前記試料ガスは、前記カラムに導入される、請求項 3～5 のいずれかに記載のセンサ。

[請求項7] 前記固体触媒は粉末であり、
前記固体触媒は、紙、セルロース、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、多孔質ガラス、ガラスファイバー、多孔質炭素材料、及び、多孔質酸化物からなる群から選択される多孔質材料に担持又は内包されている、請求項 3～6 のいずれかに記載のセンサ。

[請求項8] 前記ヒドロキシルアミン塩類は、ヒドロキシルアミン (NH_2OH) 又はヒドロキシルアミン誘導体 (NH_2OR 、ただし、 R は、芳香族、環式又は非環式の炭化水素化合物、又は、それらの誘導体である) をハロゲン化水素、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸及びトリフルオロ酢酸からなる群から選択される酸によって中和して得られる塩である、請求項 1～7 のいずれかに記載のセンサ。

[請求項9] 前記ヒドロキシルアミン塩類は、多孔質フィルターに内包されている、請求項 1～8 のいずれかに記載のセンサ。

[請求項10] 前記多孔質フィルターは、紙、セルロース、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、多孔質ガラス、ガラスファイバー、多孔質炭素材料、及び、多孔質酸化物からなる群から選択される、請求項 9 に記載のセンサ。

[請求項11] 前記第 2 の反応部と前記応答部との間にスペーサを有する、請求項

9又は10に記載のセンサ。

[請求項12] 前記第1の反応部と前記第2の反応部との間にスペーサを有する、請求項7、9～11のいずれかに記載のセンサ。

[請求項13] 前記半導体材料は、炭素材料である、請求項1～12のいずれかに記載のセンサ。

[請求項14] 前記炭素材料は、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェン、フラーレン、及び、それらの誘導体からなる群から選択される、請求項1～13のいずれかに記載のセンサ。

[請求項15] 前記カーボンナノチューブは、半導体型単層カーボンナノチューブと金属型カーボンナノチューブとの混合物であって、金属型カーボンナノチューブに対する半導体型単層カーボンナノチューブの含有量比が2よりも大きい、請求項14に記載のセンサ。

[請求項16] 前記第1の反応部を加熱する加熱装置をさらに備える、請求項1～15のいずれかに記載のセンサ。

[請求項17] 前記第1の反応部の前段に位置し、前記試料ガスを加湿する加湿装置をさらに備える、請求項1～16のいずれかに記載のセンサ。

[請求項18] 前記試料ガスの導入先を切り替える切替装置をさらに備え、
前記切替装置は、前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するか、前記試料ガスを前記第1の反応部に導入することなく前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するか、又は、前記試料ガスを前記第1の反応部及び前記第2の反応部に導入することなく前記応答部に導入するかを切り替える、請求項1～17のいずれかに記載のセンサ。

[請求項19] 少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部、及び、前記試料ガスの導入先を切り替える切替装置をさらに備え、

前記切替装置は、前記試料ガスを前記第3の反応部に導入することなく、前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入

するか、前記試料ガスを前記第 1 の反応部及び前記第 3 の反応部に導入することなく前記第 2 の反応部、前記応答部の順に導入するか、前記試料ガスを前記第 1 の反応部、前記第 2 の反応部及び前記第 3 の反応部に導入することなく前記応答部に導入するか、又は、前記試料ガスを前記第 1 の反応部に導入することなく前記第 3 の反応部、前記第 2 の反応部、前記応答部の順に導入するかを切り替える、請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載のセンサ。

- [請求項20] 少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンが発生させる第 3 の反応部をさらに備え、
直列に接続された前記第 1 の反応部と前記第 2 の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第 1 の反応部に導入される第 1 流路と、
直列に接続された前記第 3 の反応部と前記第 2 の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第 3 の反応部に導入される第 2 流路と、
直列に接続された前記第 2 の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第 2 の反応部に導入される第 3 流路と、
前記応答部を有し、前記試料ガスが前記応答部に導入される第 4 流路と、を備える、請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載のセンサ。

- [請求項21] 前記酸化剤又は酸化触媒は、少なくとも V_2O_5 を含む、請求項 19 又は 20 に記載のセンサ。

- [請求項22] 試料ガス中のアルケンを検知するアルケン検知ガスセンサと、検出手段とを備えるアルケン検知システムであって、
前記アルケン検知ガスセンサは、請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載のアルケン検知ガスセンサであり、
前記検出手段は、前記アルケン検知ガスセンサからの電気抵抗値の変化を検出する、システム。

- [請求項23] 前記アルケン検知ガスセンサ及び前記検出手段の動作を制御する制

御手段をさらに備える、

請求項 2 2 に記載のシステム。

[請求項24] 前記アルケン検知ガスセンサは、前記試料ガスの導入先を切り替える切替装置をさらに備える、請求項 2 3 に記載のシステム。

[請求項25] 前記アルケン検知ガスセンサは、少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第 3 の反応部をさらに備え、

前記制御手段は、

前記切替装置の動作を制御することにより、前記第 1 の反応部、前記第 2 の反応部、前記第 3 の反応部及び前記応答部の接続状態を制御し、少なくとも 2 以上の異なる接続状態を選択し、

前記選択された少なくとも 2 以上の異なる接続状態のそれぞれで測定された前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記入手した前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンを検知する、請求項 2 4 に記載のシステム。

[請求項26] 前記制御手段は、

前記試料ガスを前記第 1 の反応部、前記第 2 の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第 1 の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記試料ガスを前記第 1 の反応部及び前記第 2 の反応部に導入することなく前記応答部に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記応答部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンによる応答と温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答とを区別し、前記試料ガス中のアルケンを検知する、請求項 2 4 又は 2 5 に記載のシステ

ム。

[請求項27]

前記制御手段は、

前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記試料ガスを前記第1の反応部に導入することなく前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第2の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガスのアルケンによる応答と前記試料ガスのアルデヒド及び／又はケトンによる応答とを区別し、前記試料ガス中のアルケンを検知する、請求項24～26のいずれか記載のシステム。

[請求項28]

前記アルケン検知ガスセンサは、少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部をさらに備え、

前記制御手段は、

前記試料ガスを前記第1の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記試料ガスを前記第1の反応部に導入することなく前記第3の反応部、前記第2の反応部、前記応答部の順に導入するよう前記切替装置を制御し、前記試料ガスが前記第3の反応部に導入された際の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンによる応答と前記試料ガス中のアルコールによる応答とを区別し、前記試

料ガス中のアルケンを検知する、請求項 24 ～ 27 のいずれかに記載のシステム。

[請求項29]

前記アルケン検知ガスセンサは、

少なくとも酸化剤又は酸化触媒を含有し、アルコールと反応してアルデヒド及び／又はケトンを発生させる第3の反応部をさらに備え、

直列に接続された前記第1の反応部と前記第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第1の反応部に導入される第1流路と、

直列に接続された前記第3の反応部と前記第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第3の反応部に導入される第2流路と、

直列に接続された前記第2の反応部と前記応答部とを有し、前記試料ガスが前記第2の反応部に導入される第3流路と、

前記応答部を有し、前記試料ガスが前記応答部に導入される第4流路と、を備え、

前記制御手段は、

前記試料ガスが前記第1流路に導入された際の前記第1流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記試料ガスが前記第2流路に導入された際の前記第2流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

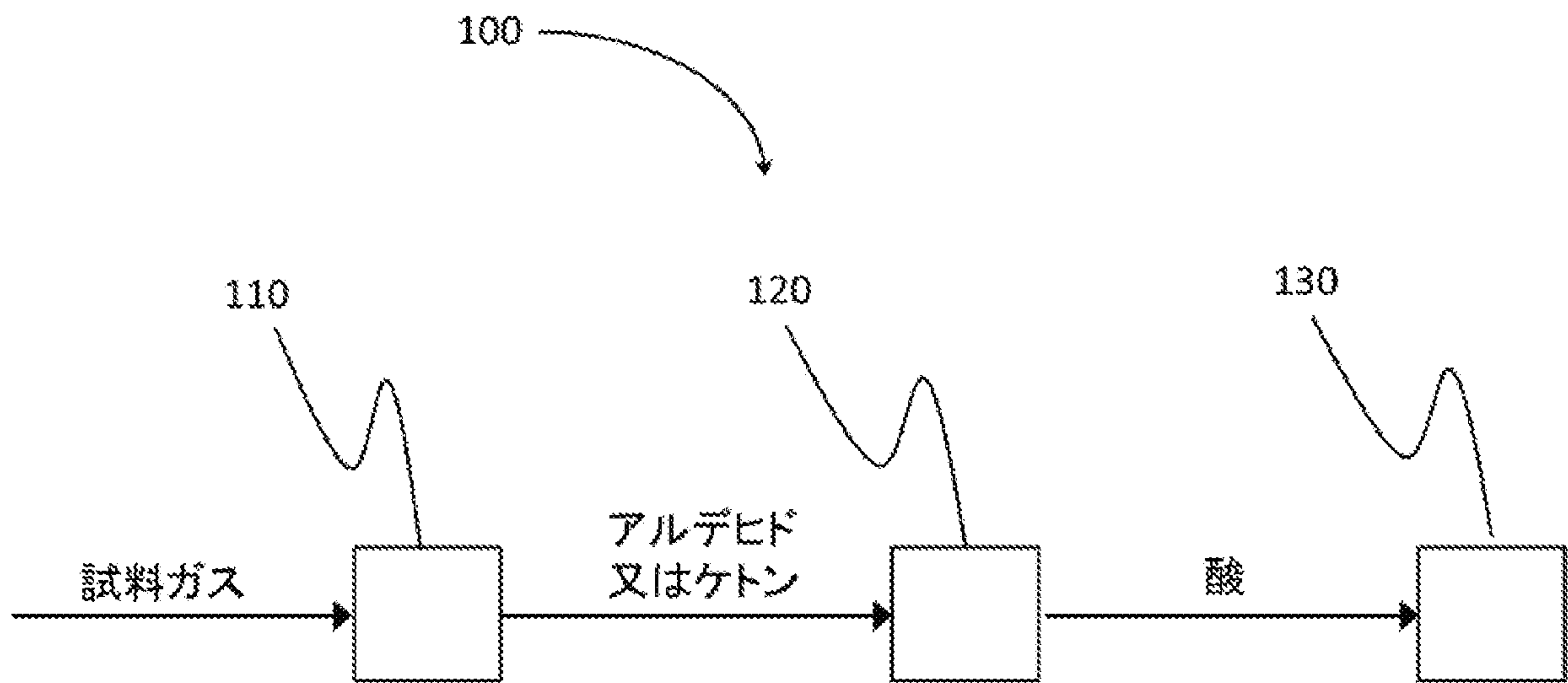
前記試料ガスが前記第3流路に導入された際の前記第3流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

前記試料ガスが前記第4流路に導入された際の前記第4流路の前記応答部からの電気抵抗値の変化を前記検出手段から入手し、

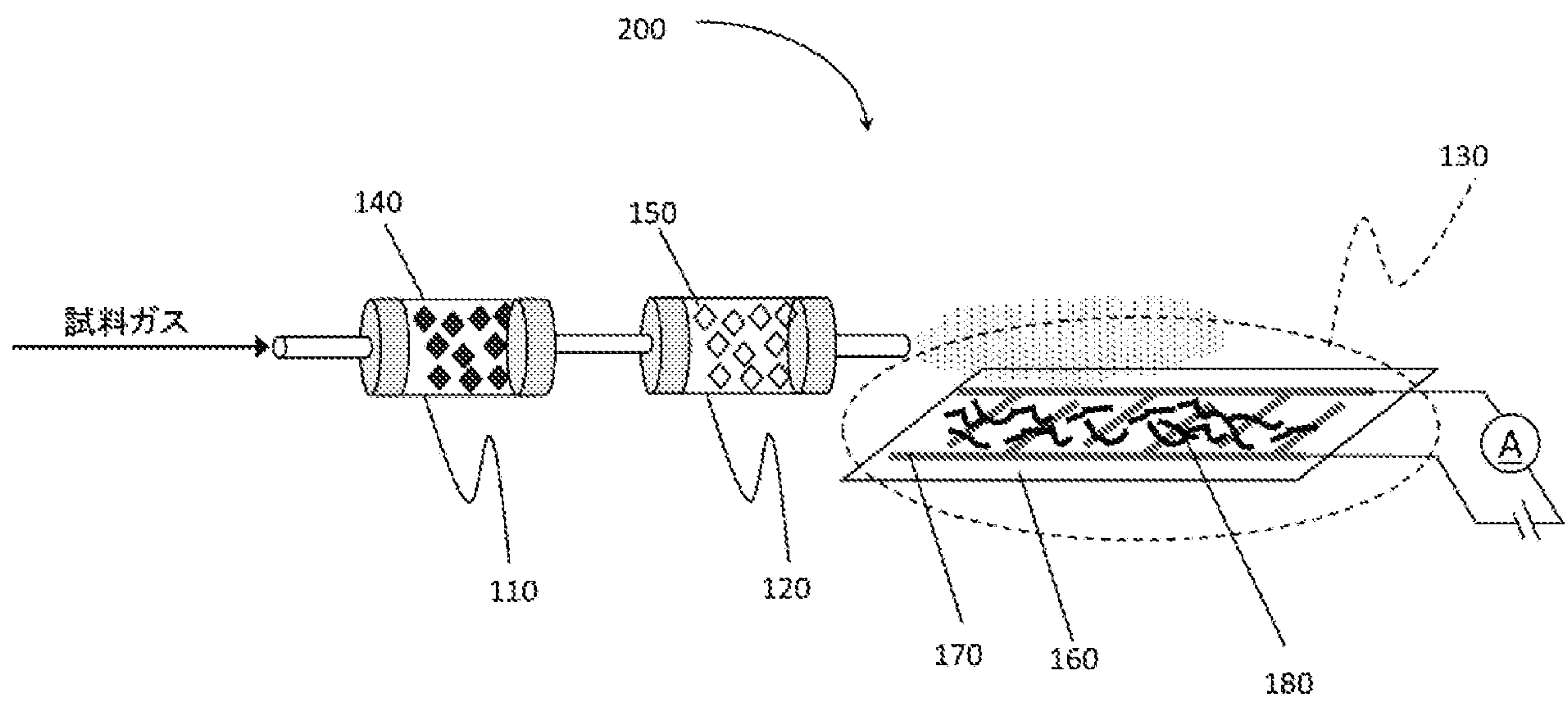
前記電気抵抗値の変化を比較し、前記試料ガス中のアルケンによる応答と、前記試料ガスの温湿度変化及び／又は酸蒸気による応答と、前記試料ガス中のアルデヒド及び／又はケトンによる応答と、前記

試料ガス中のアルコールによる応答とを区別し、前記試料ガス中のアルケンを検知する、請求項 2 3 に記載のシステム。

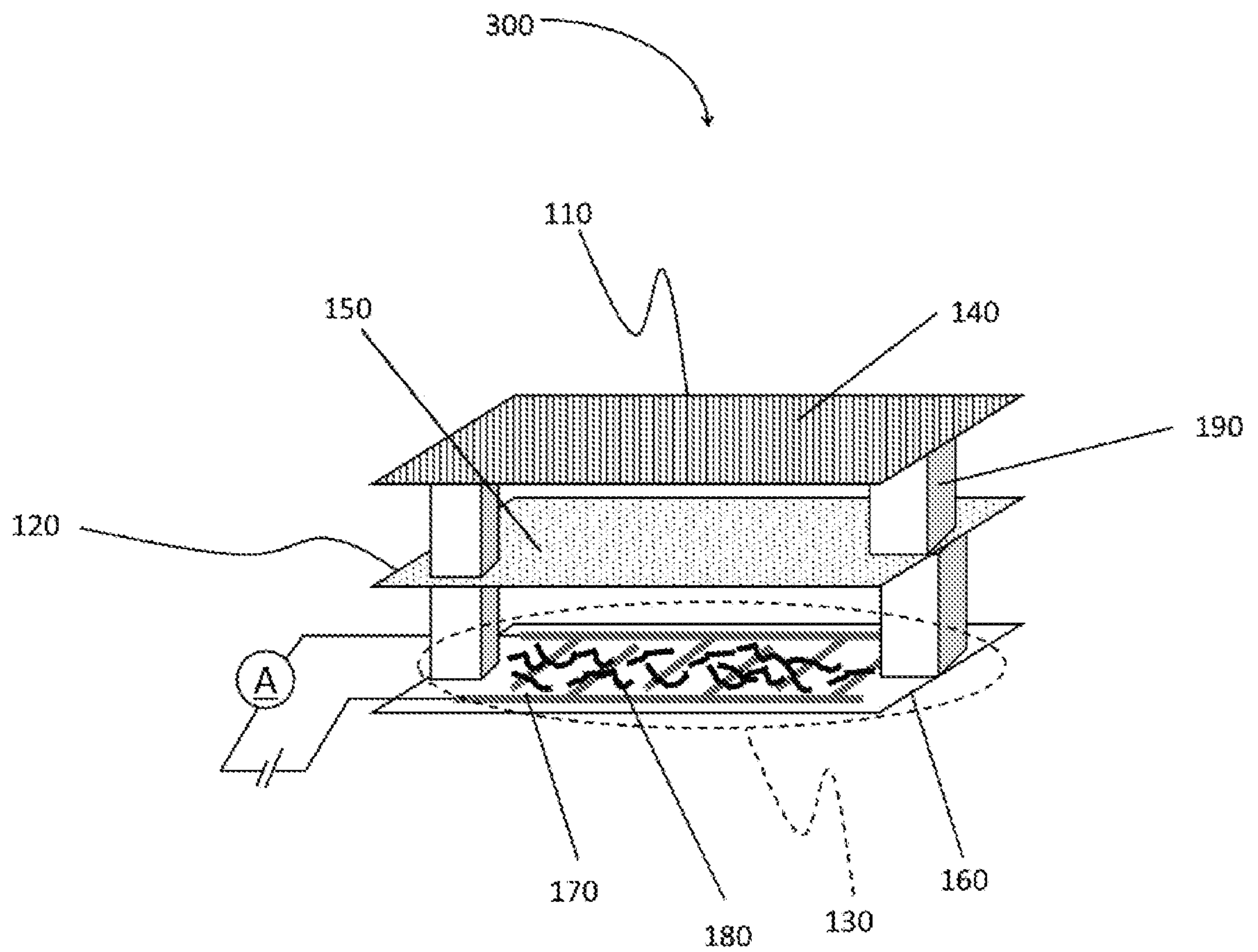
[図1]



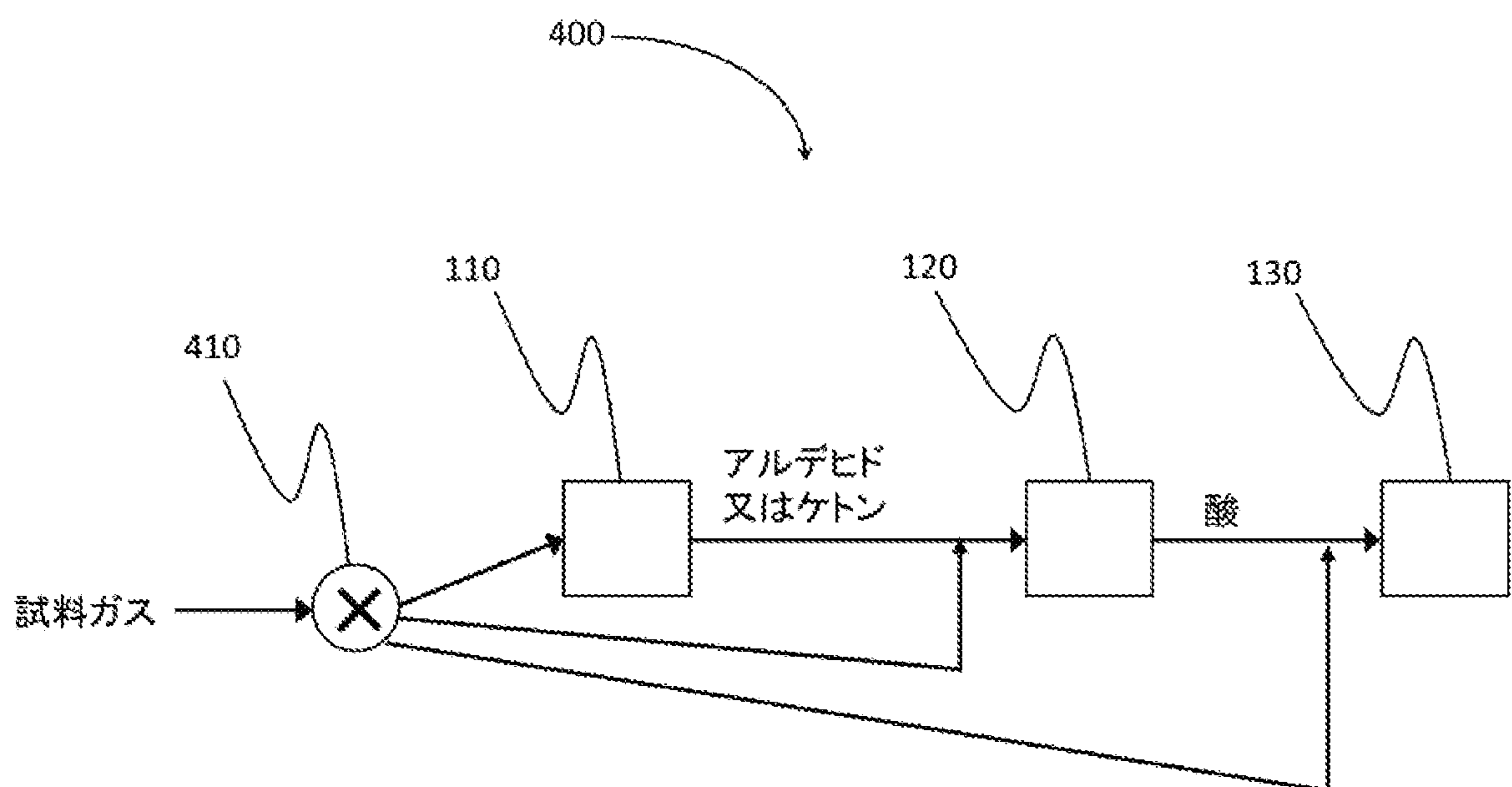
[図2]



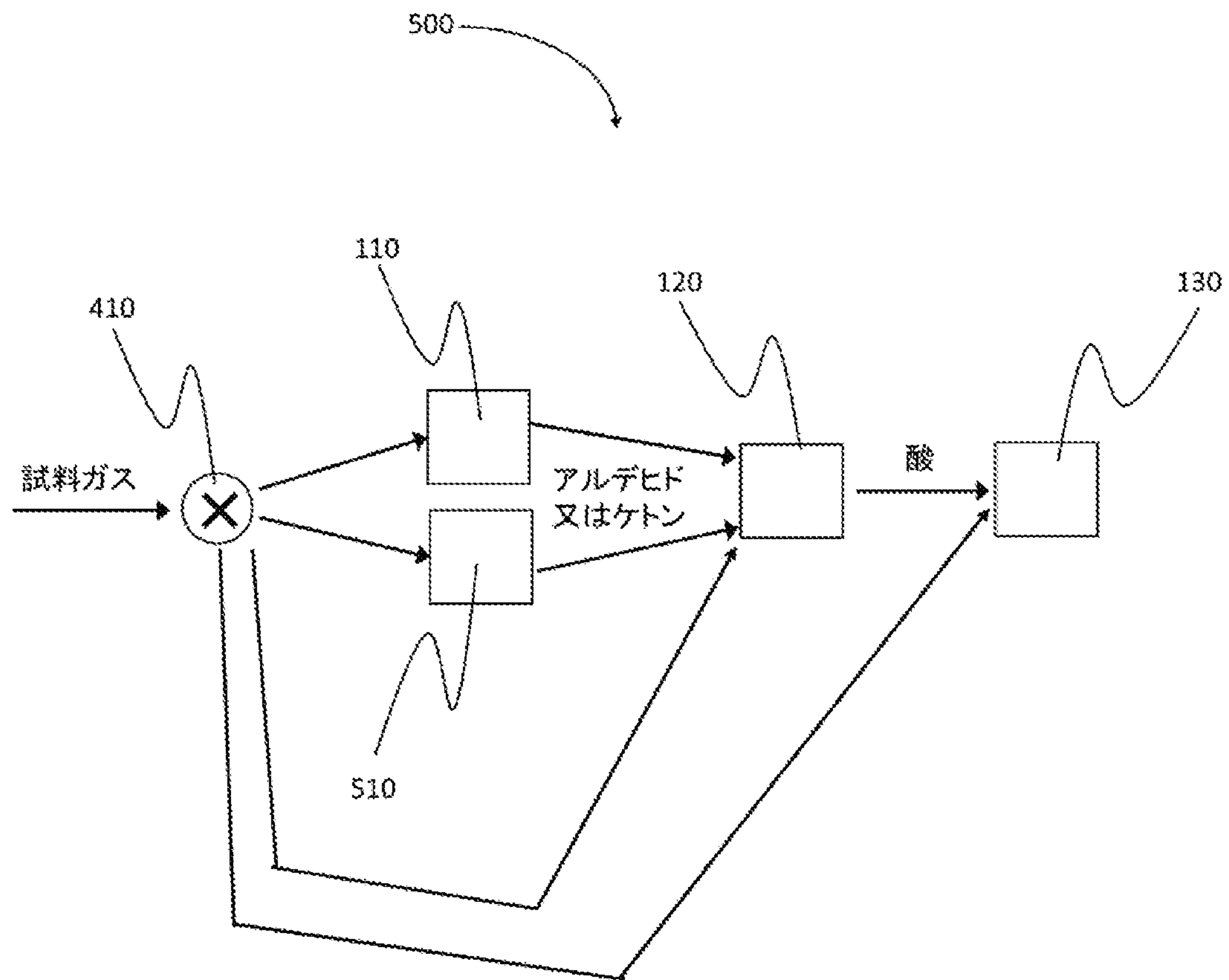
[図3]



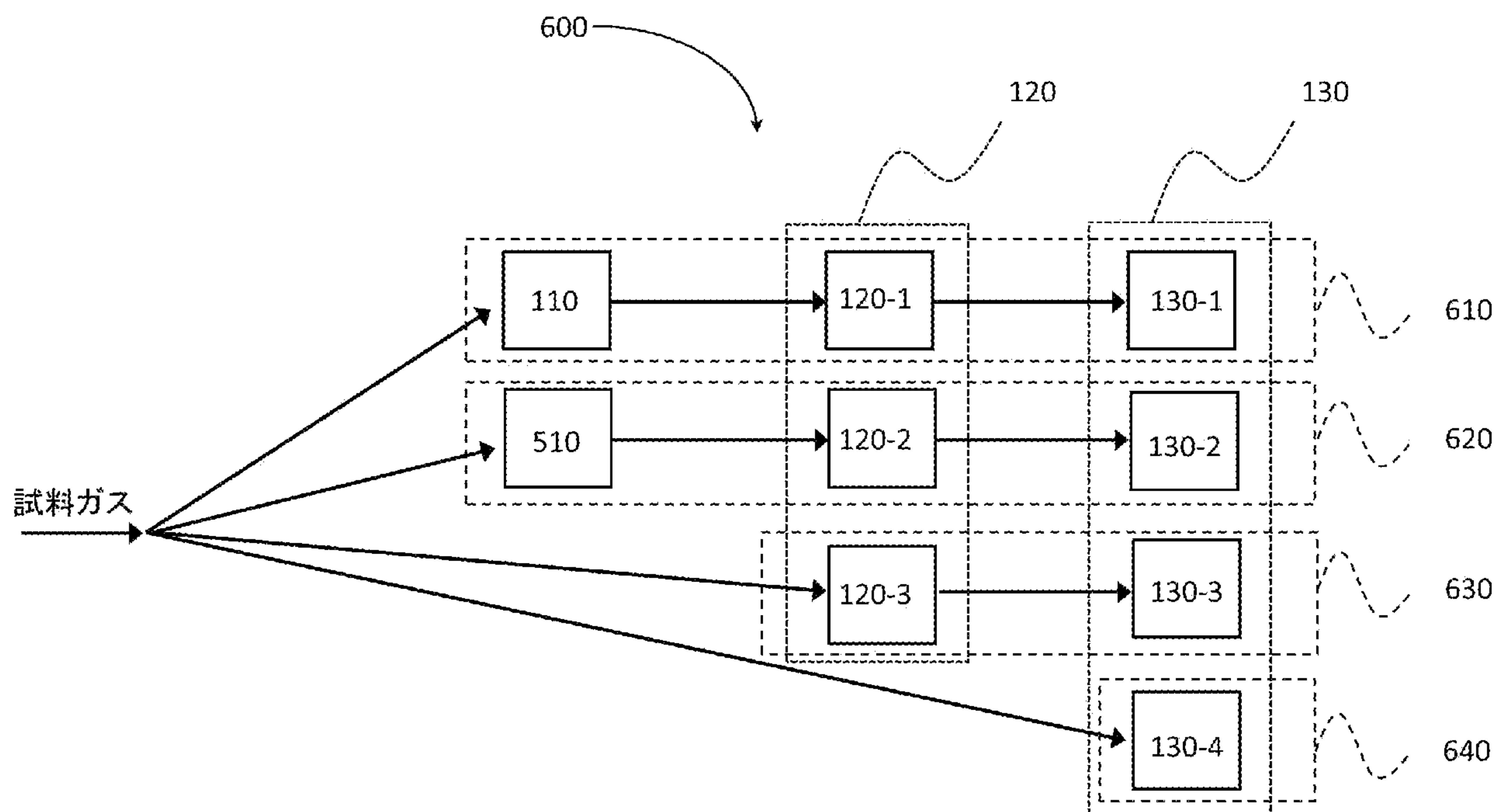
[図4]



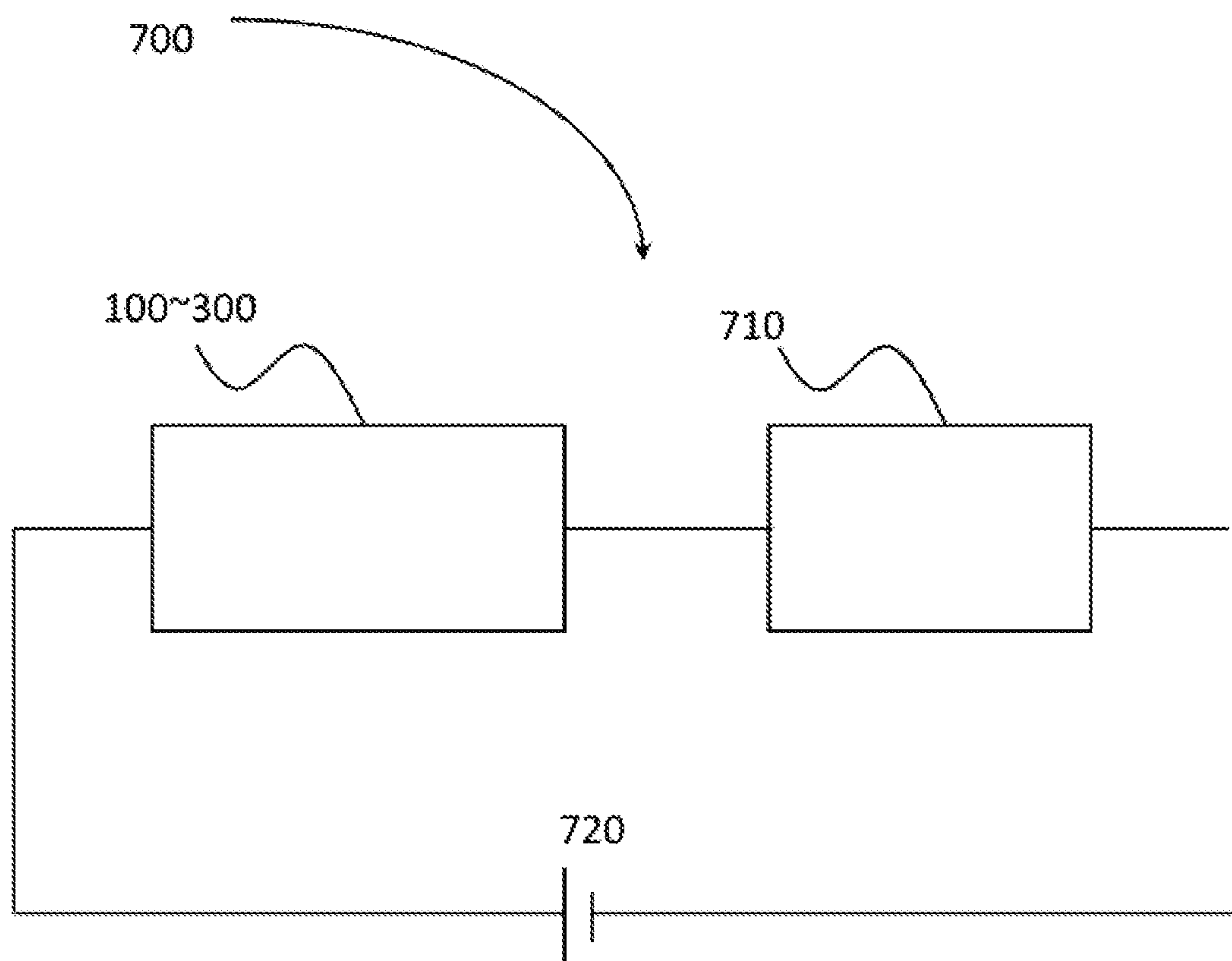
[図5]



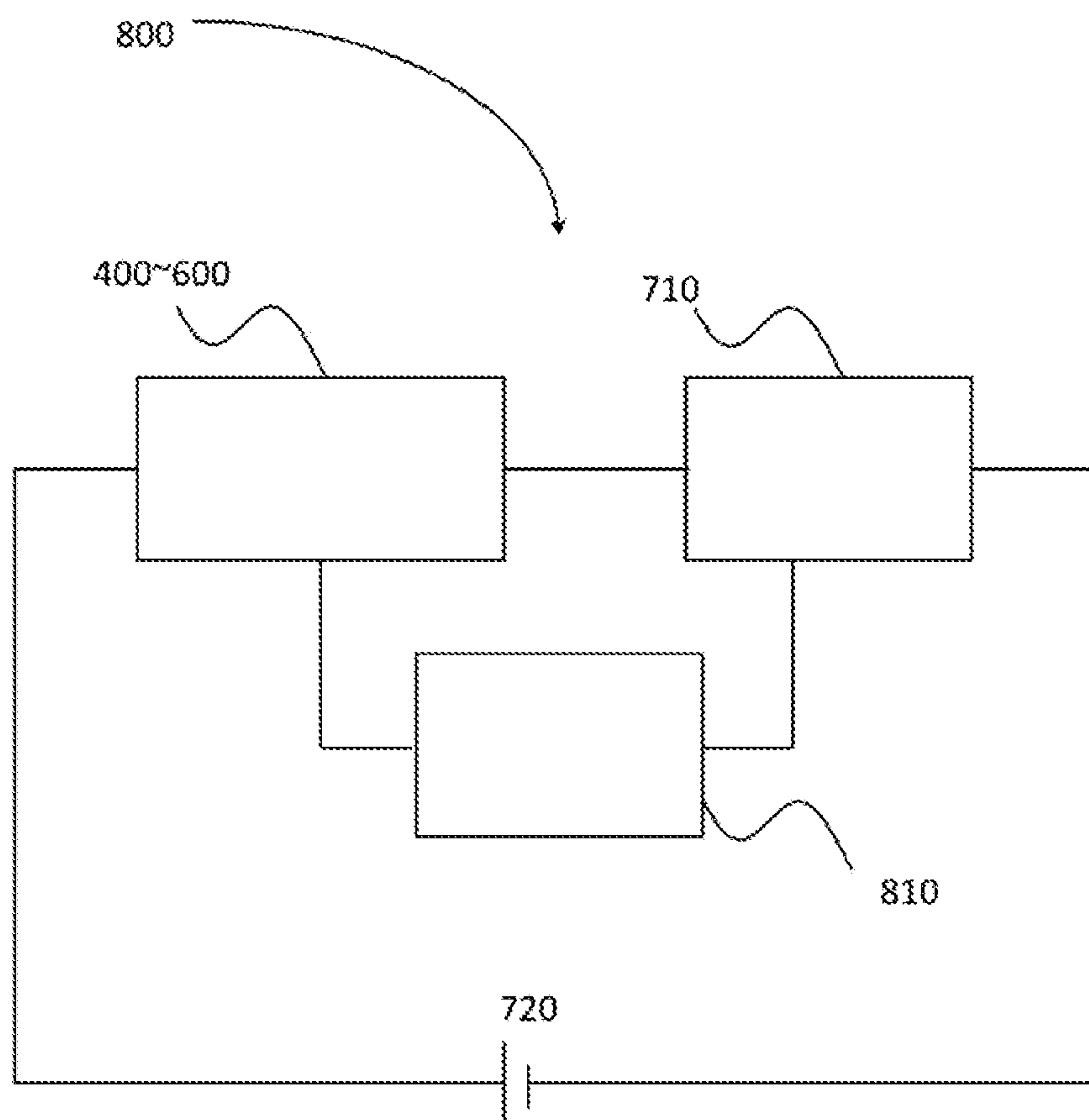
[図6]



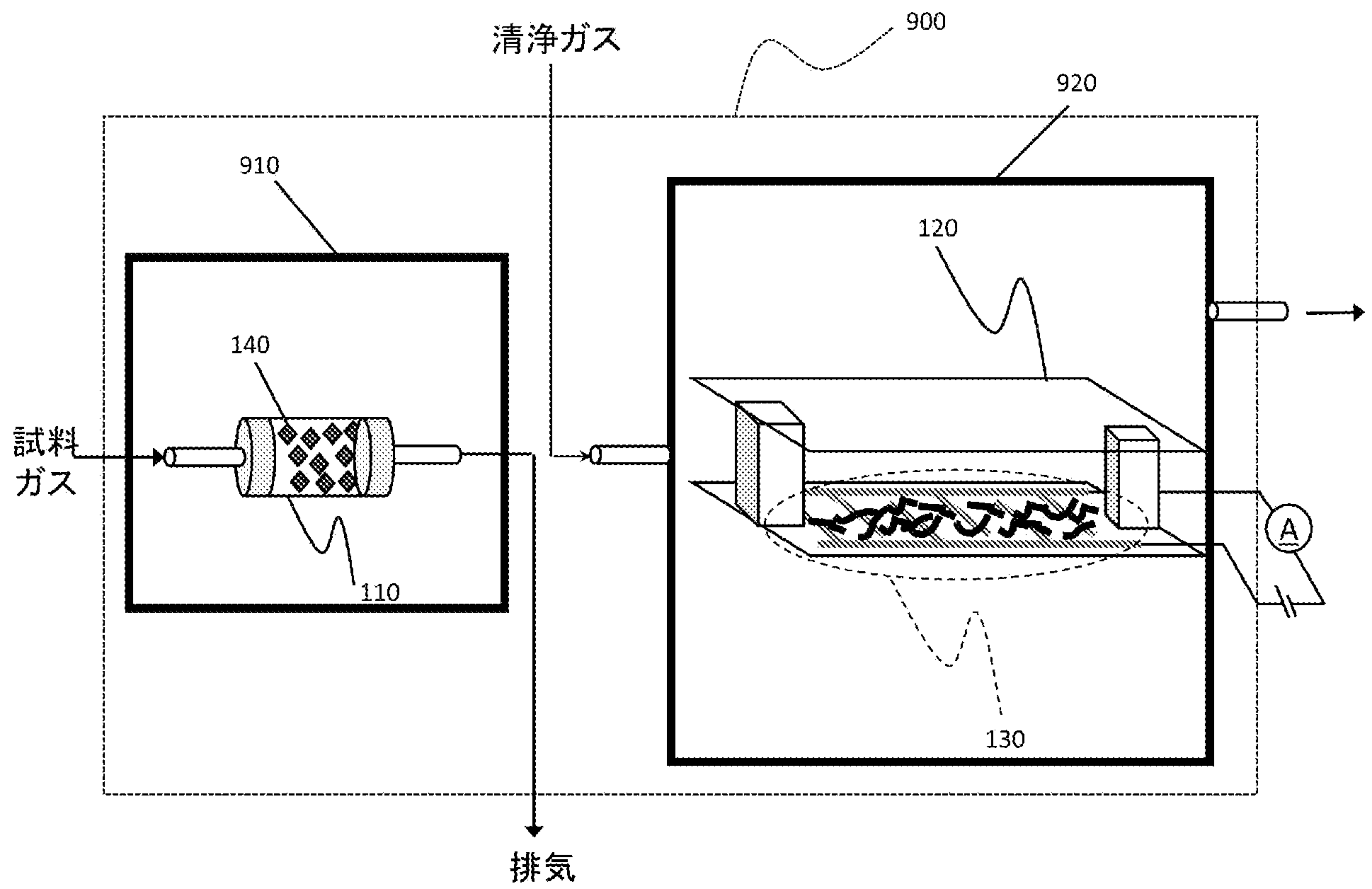
[図7]



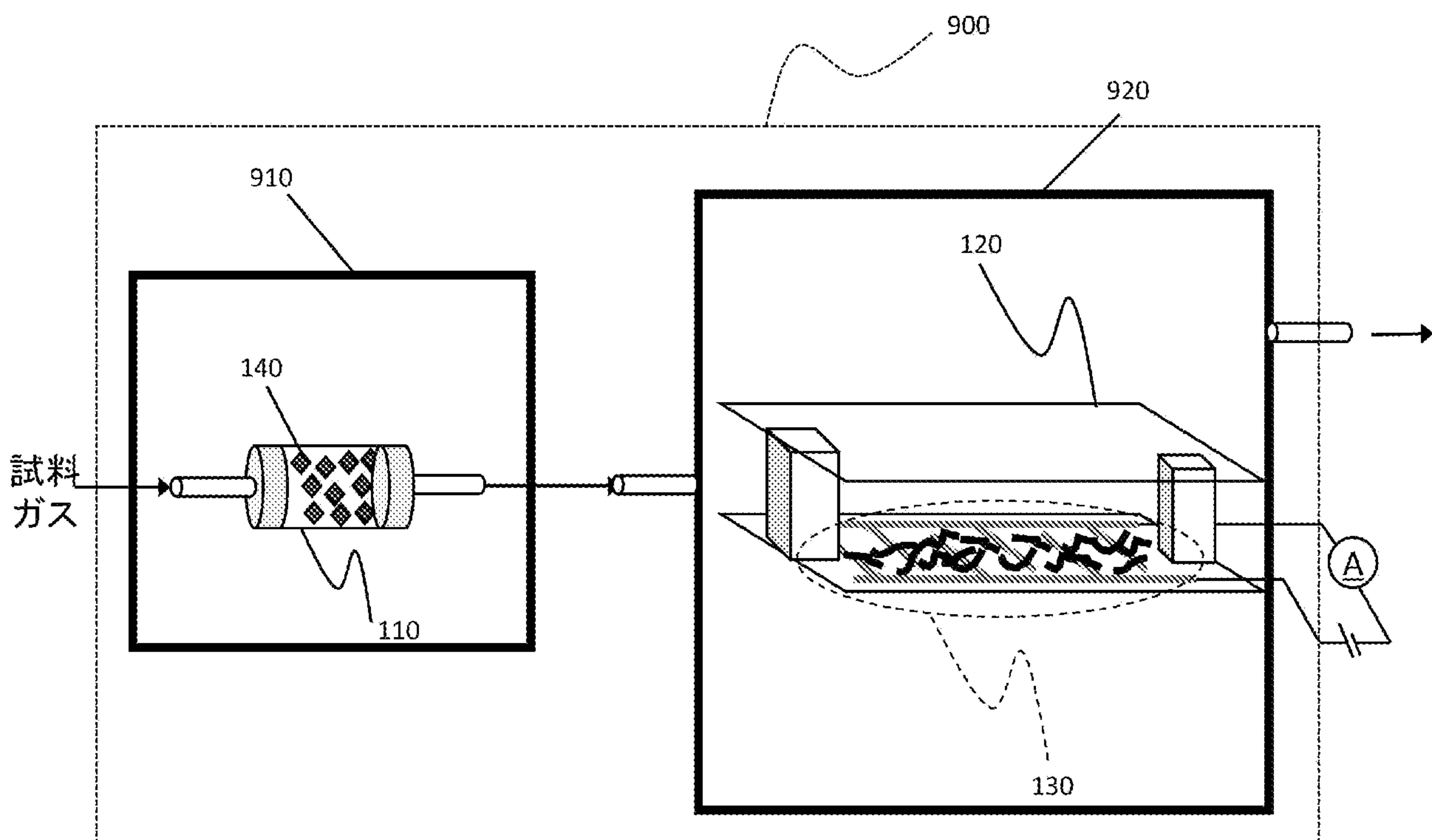
[図8]



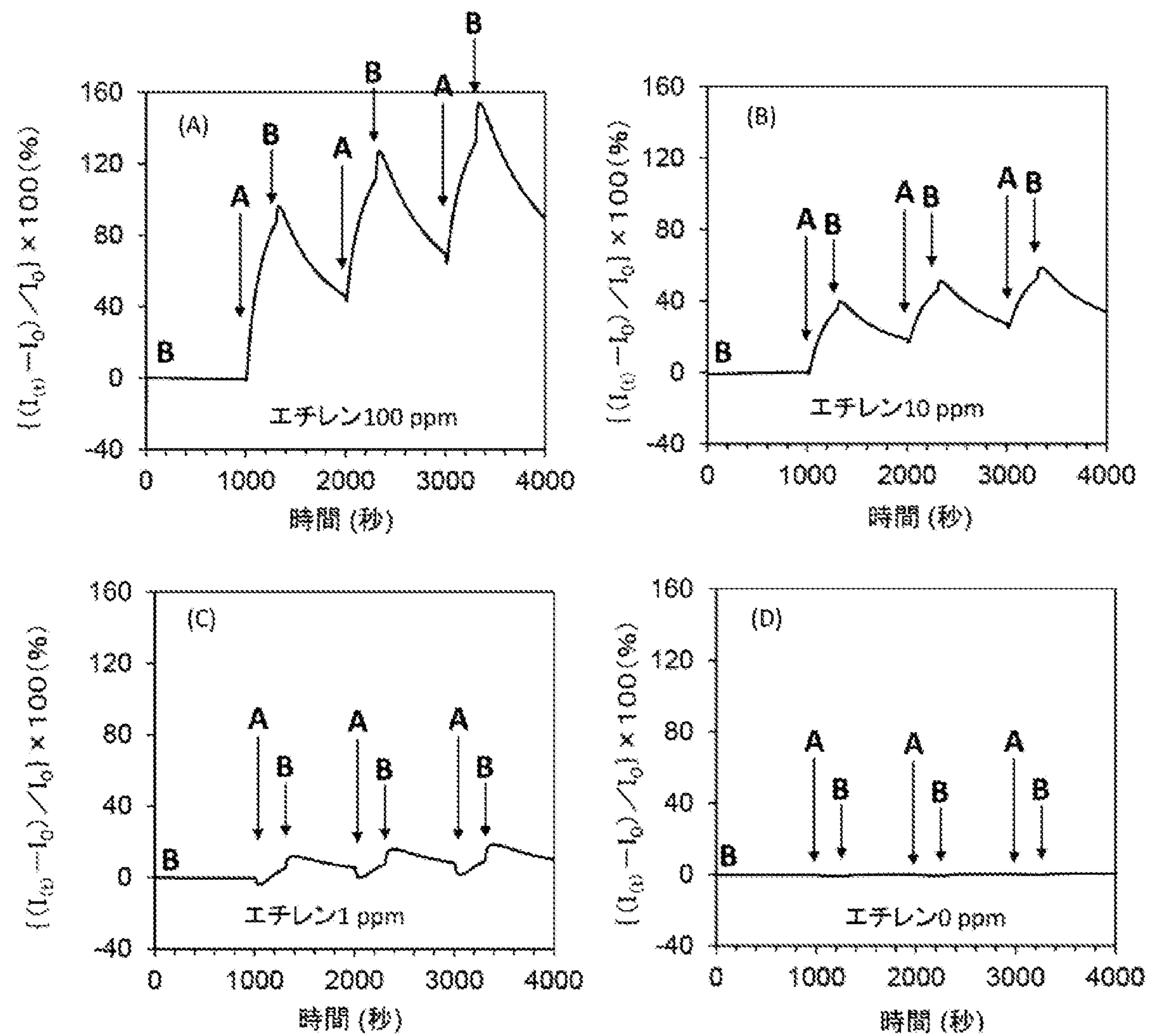
[図9A]



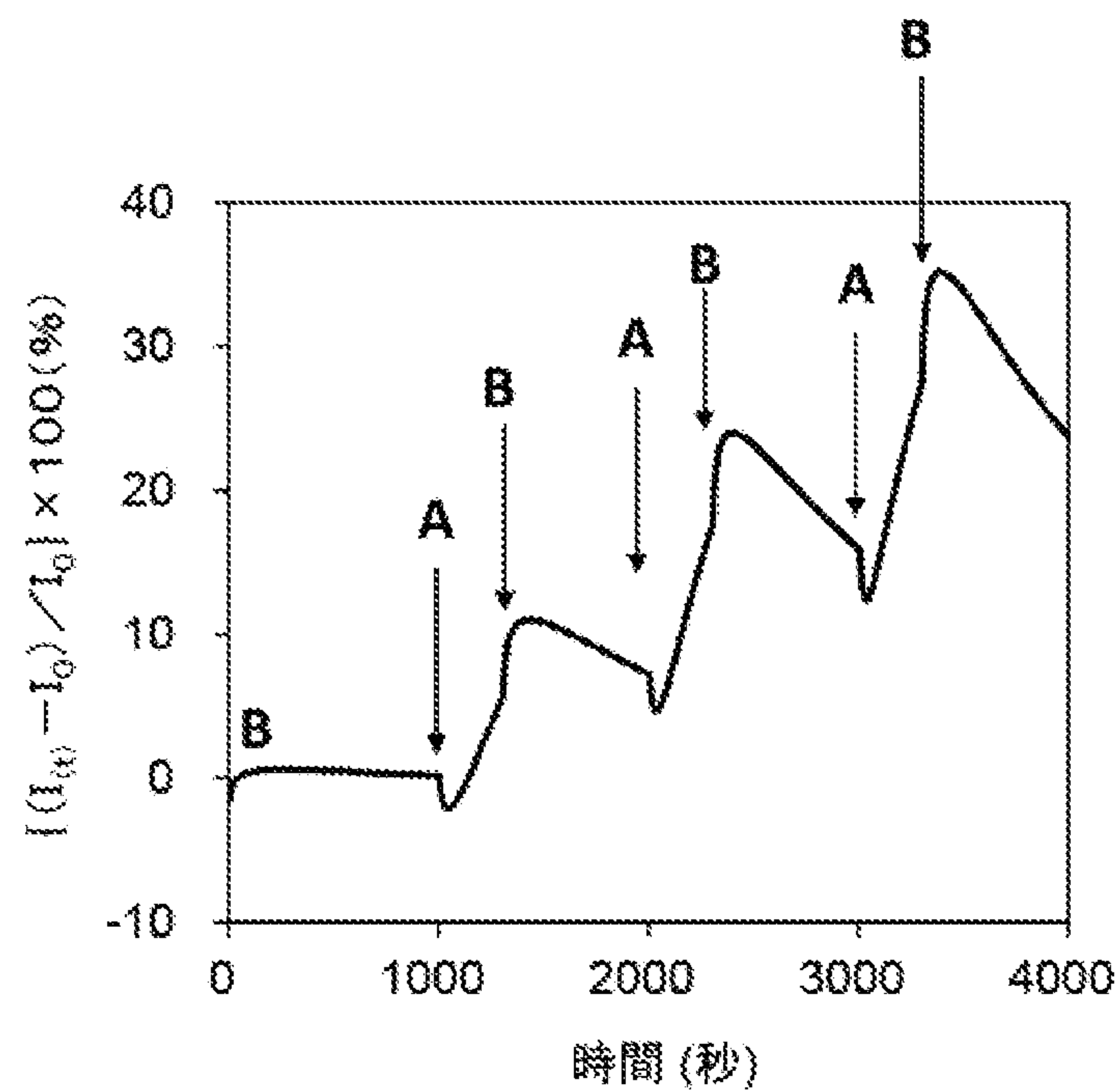
[図9B]



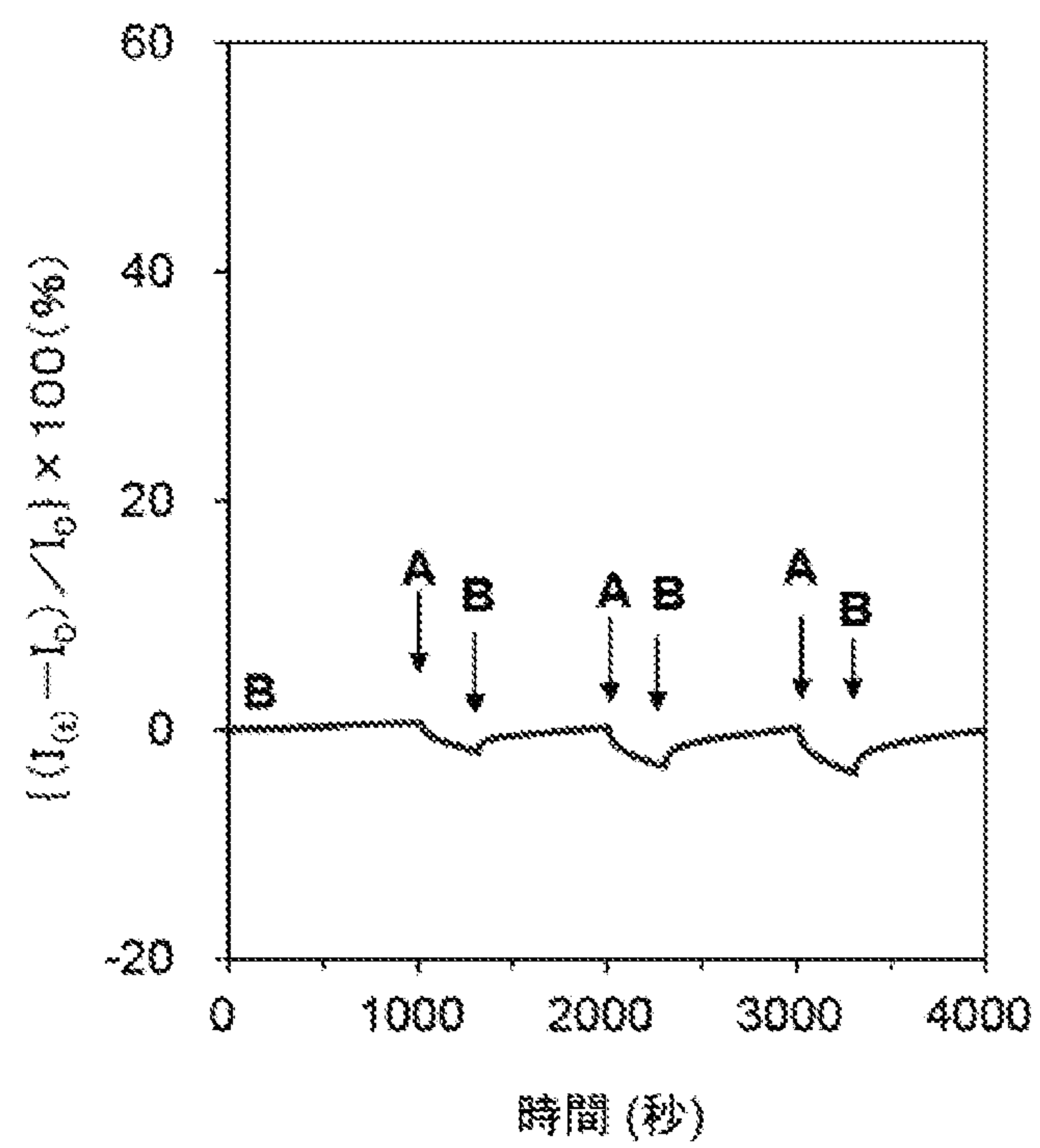
[図10]



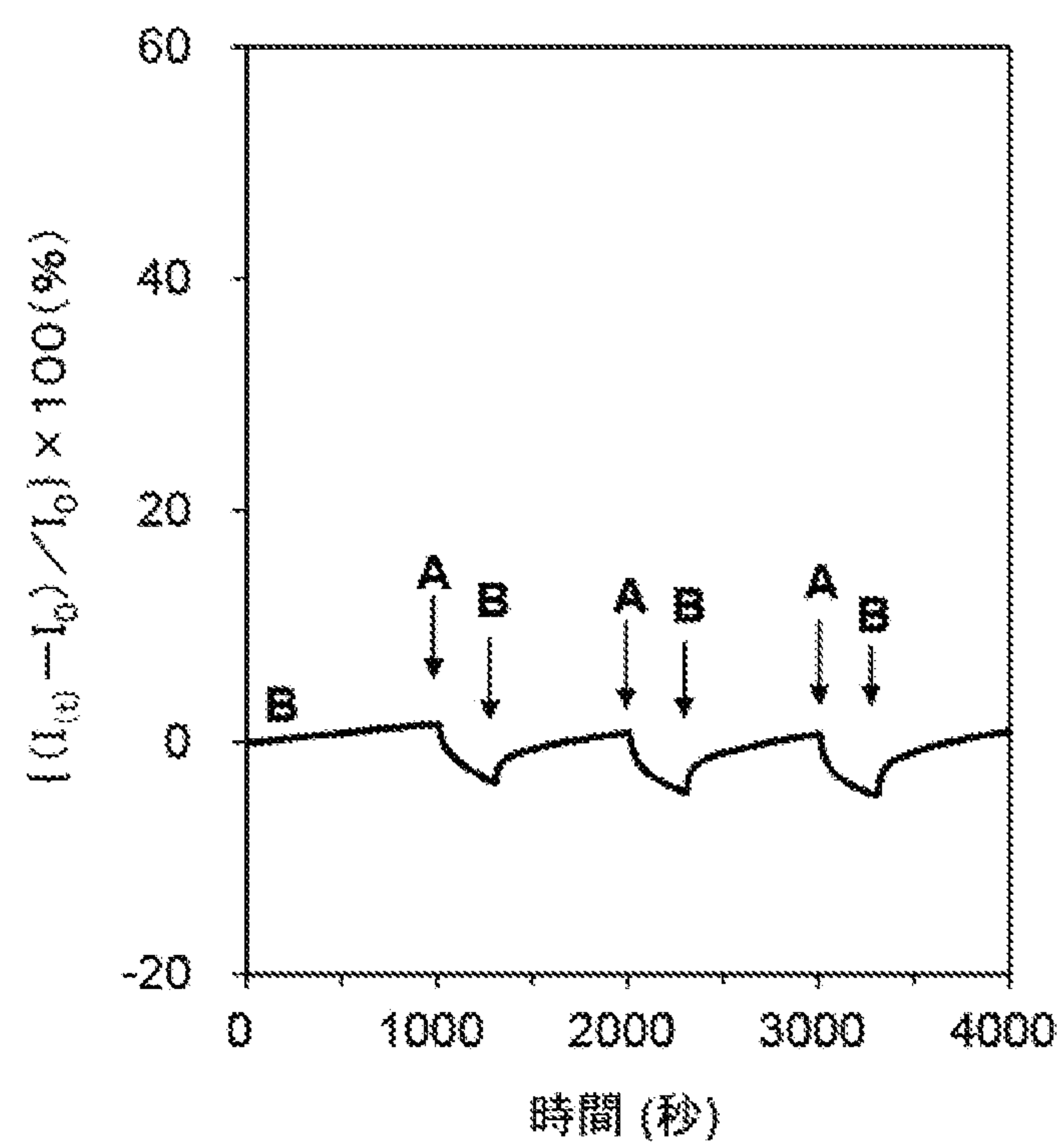
[図11]



[図12]

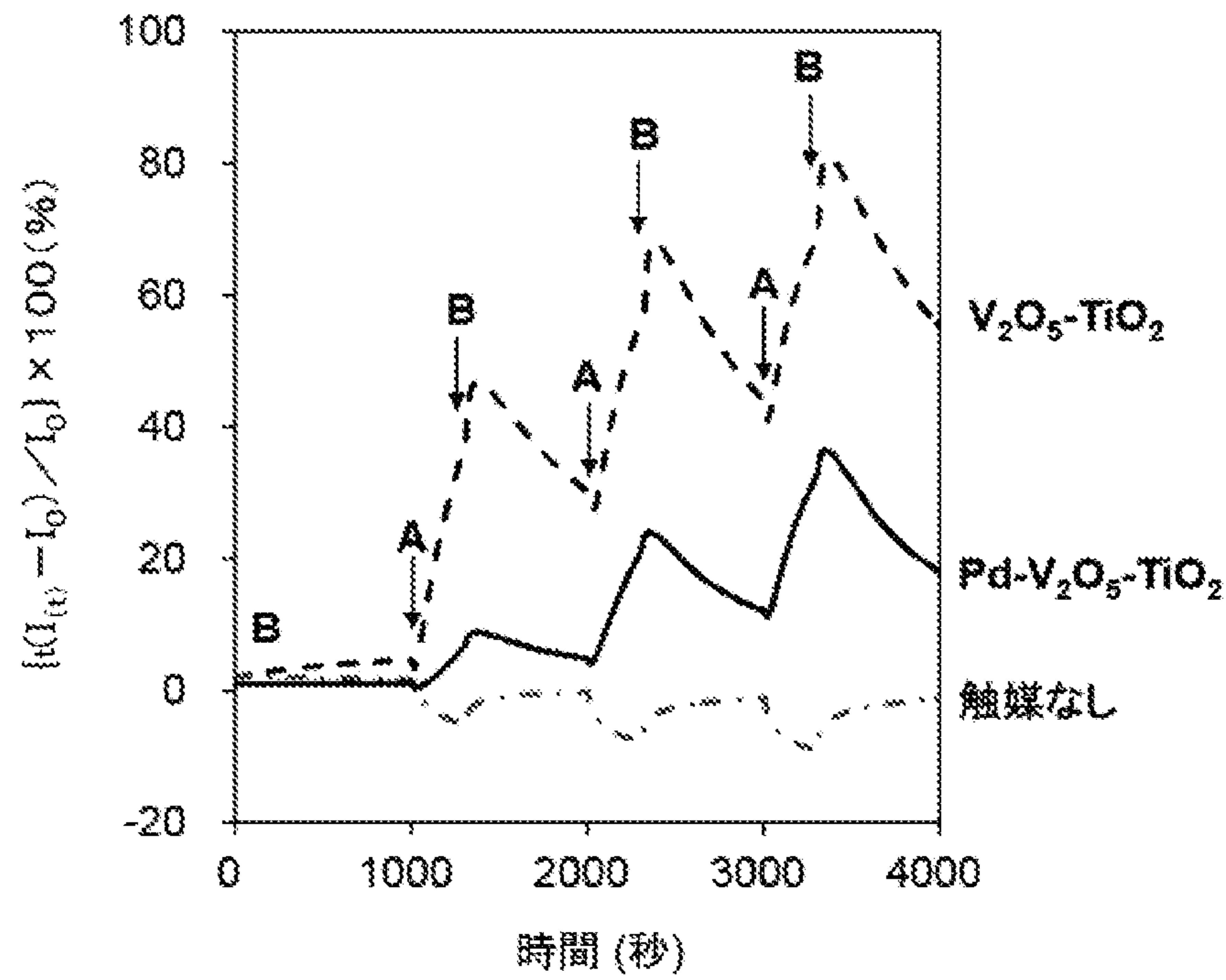


[図13]

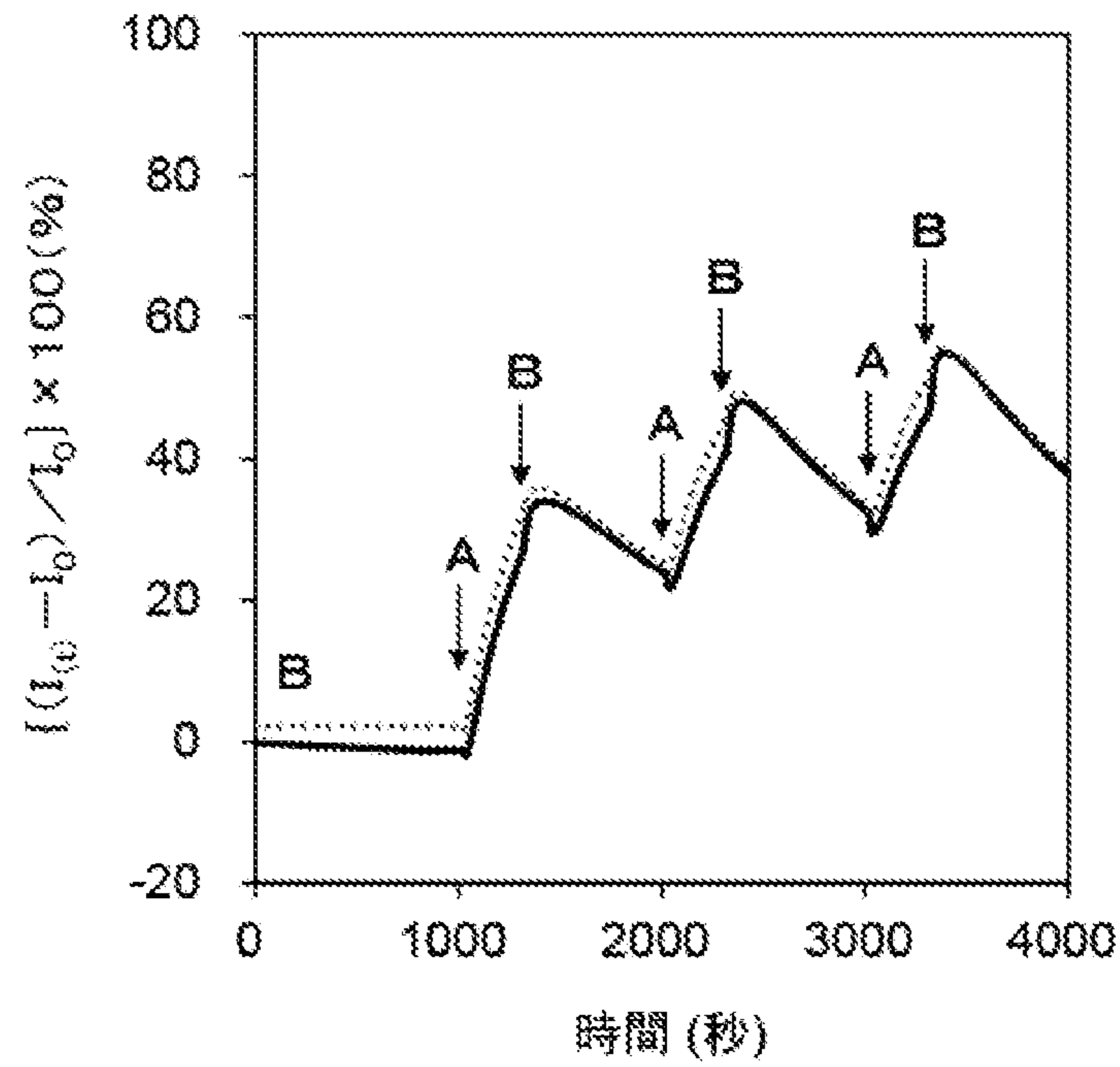


2000

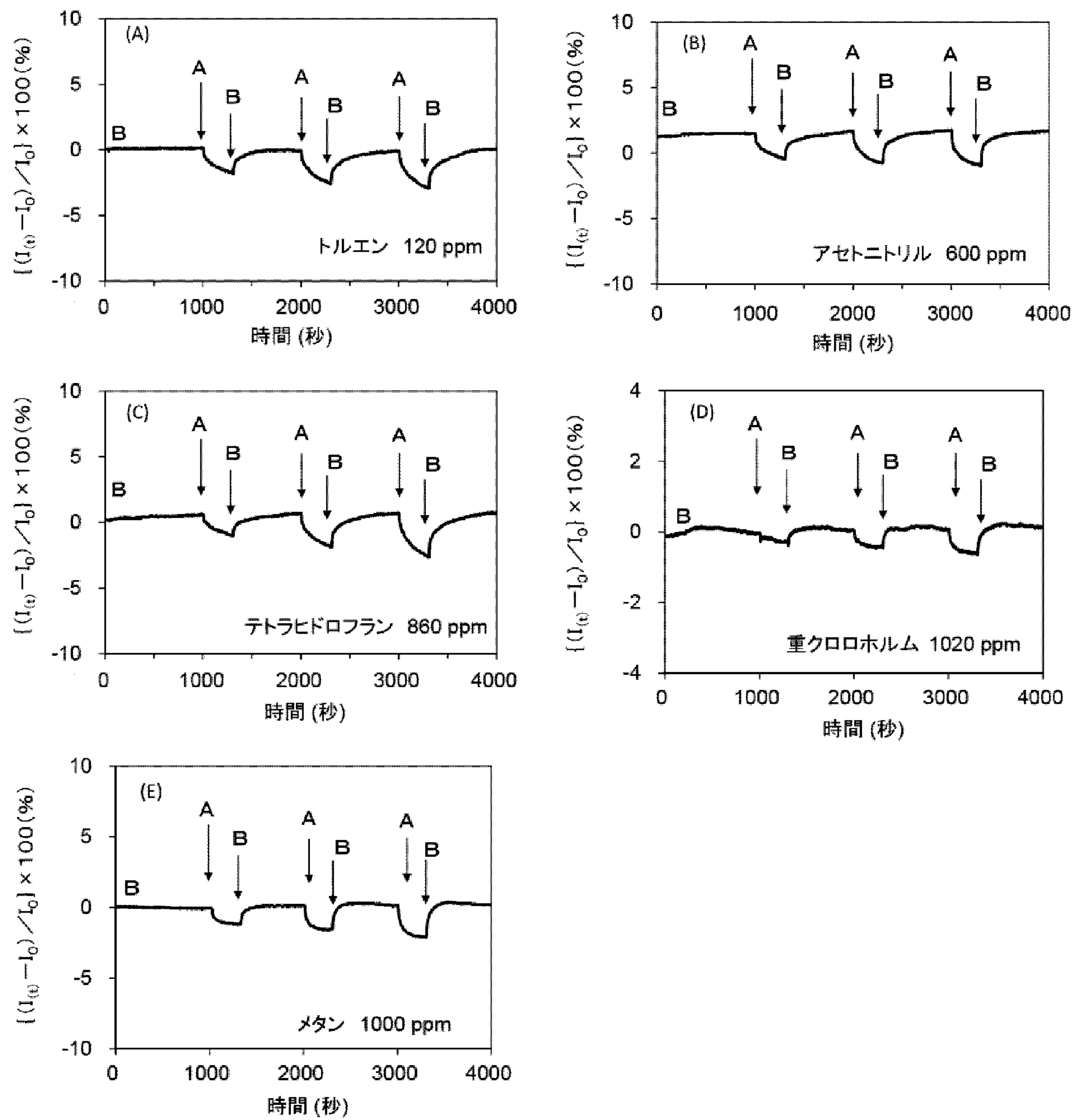
[図14]



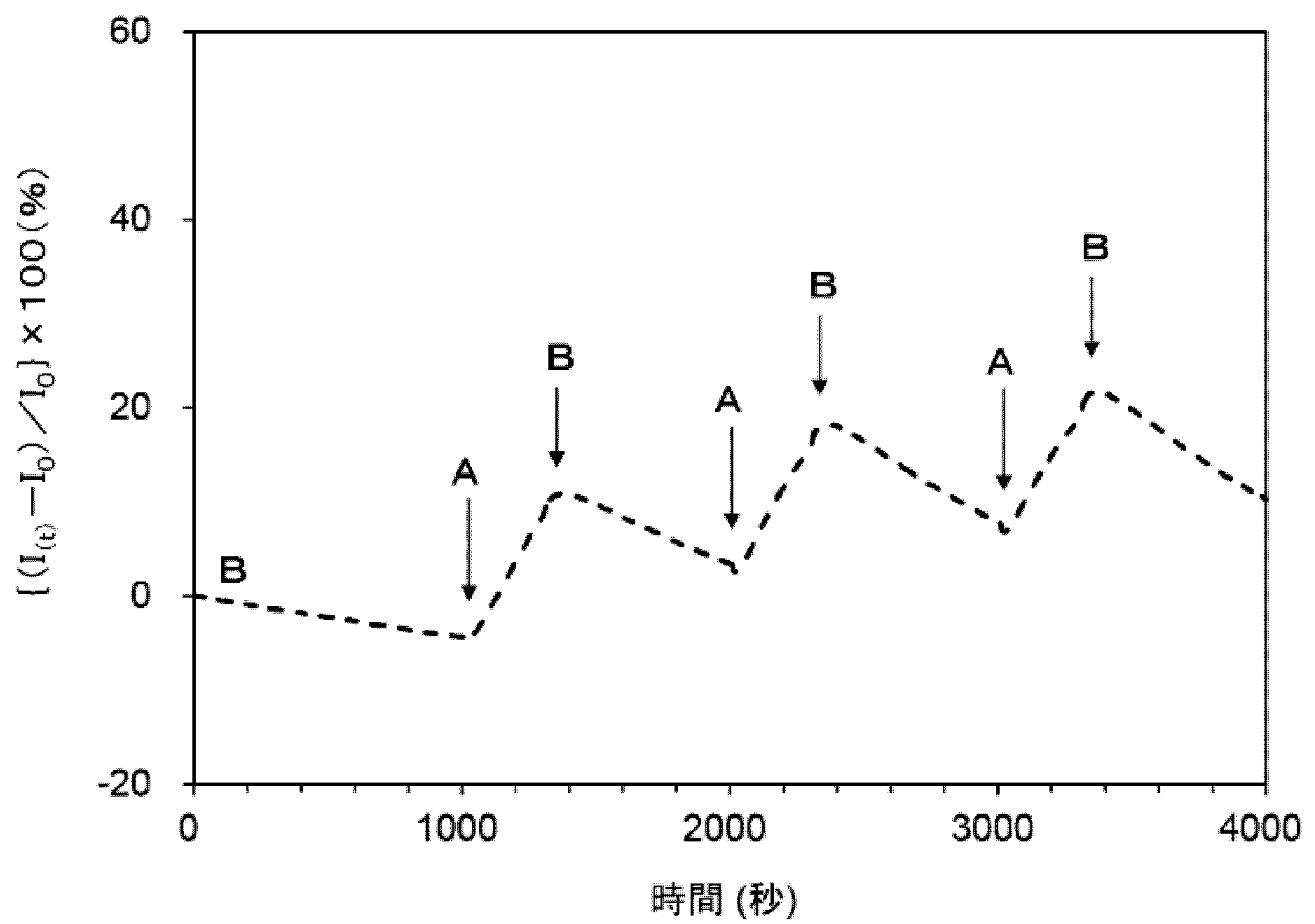
[図15]



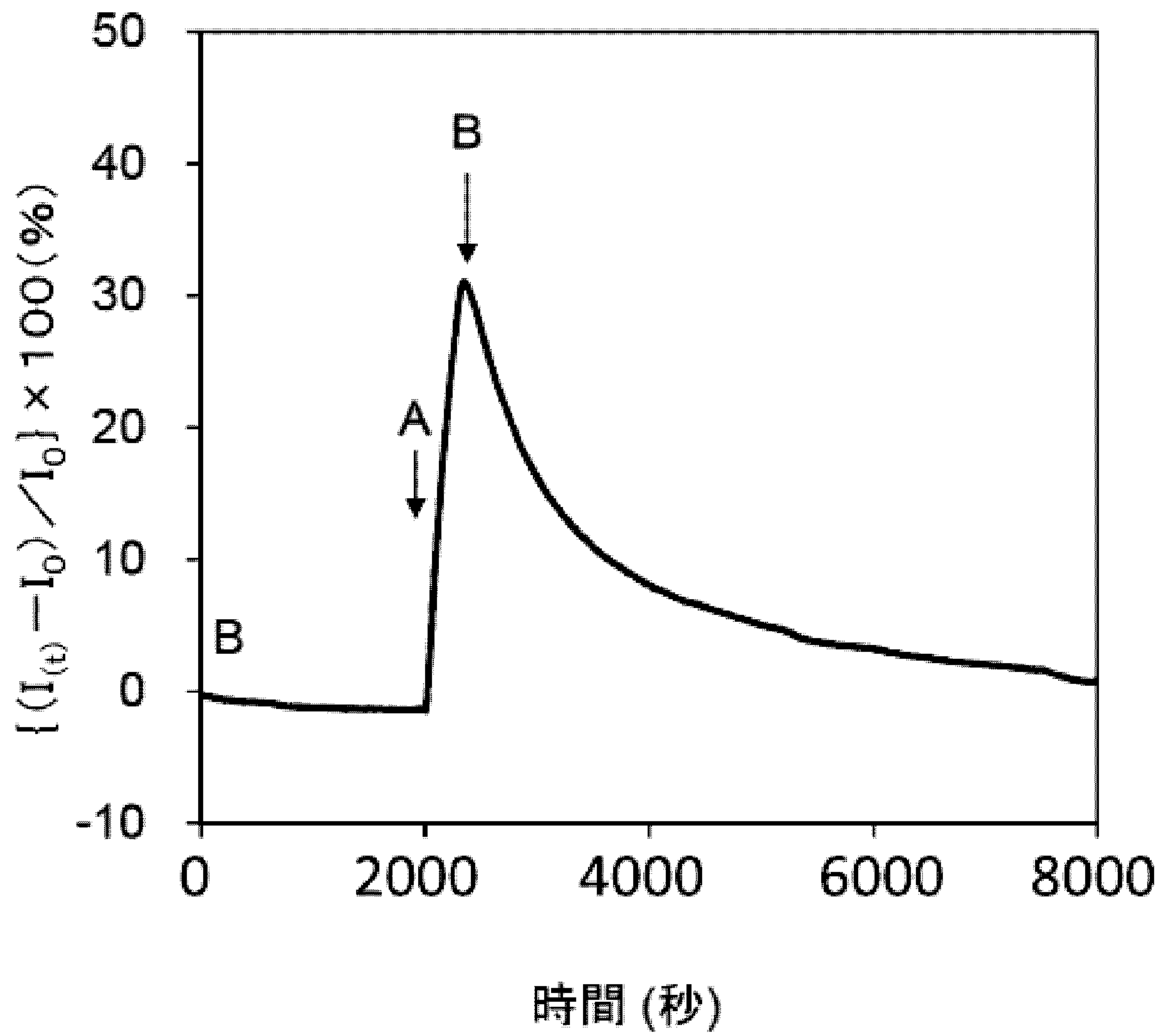
[図16]



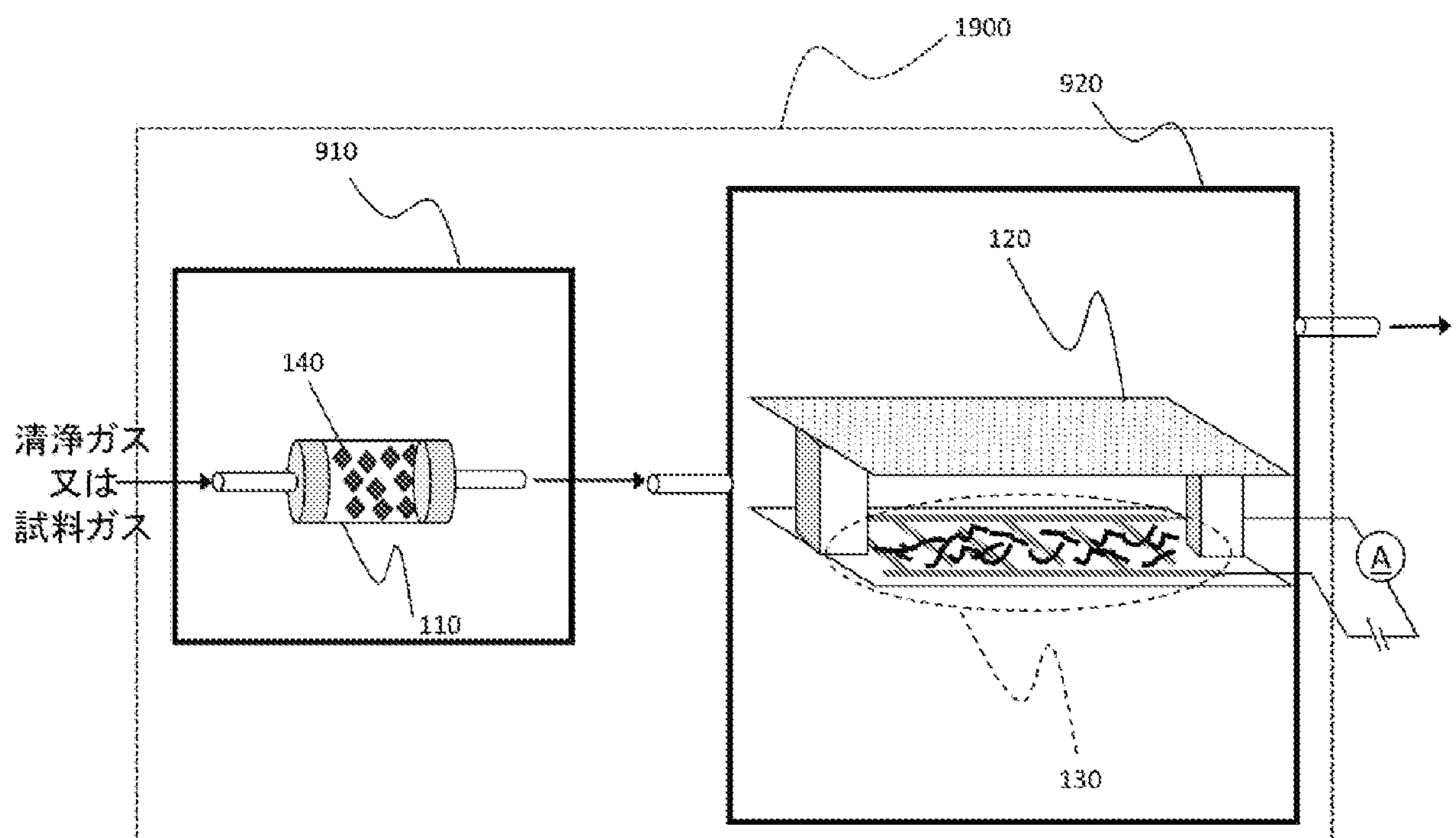
[図17]



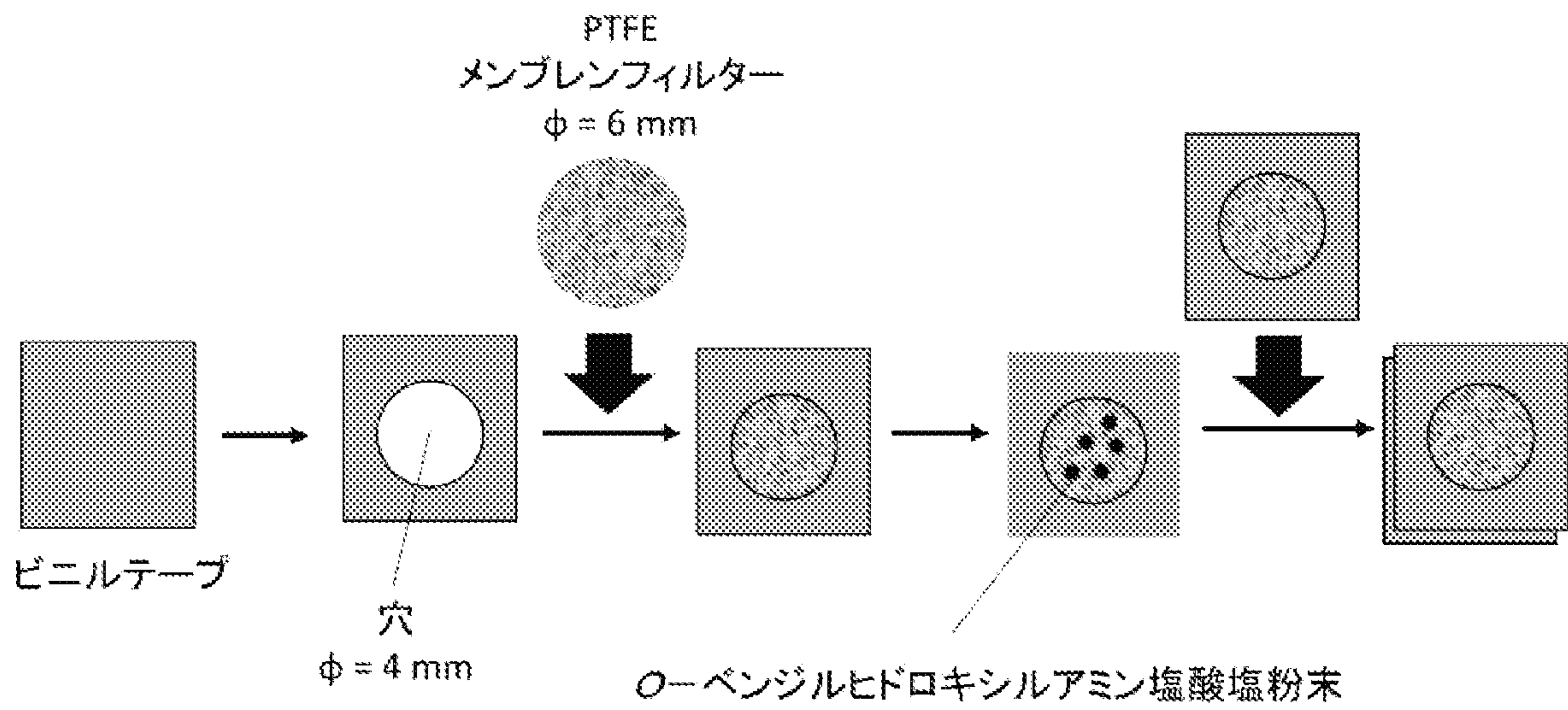
[図18]



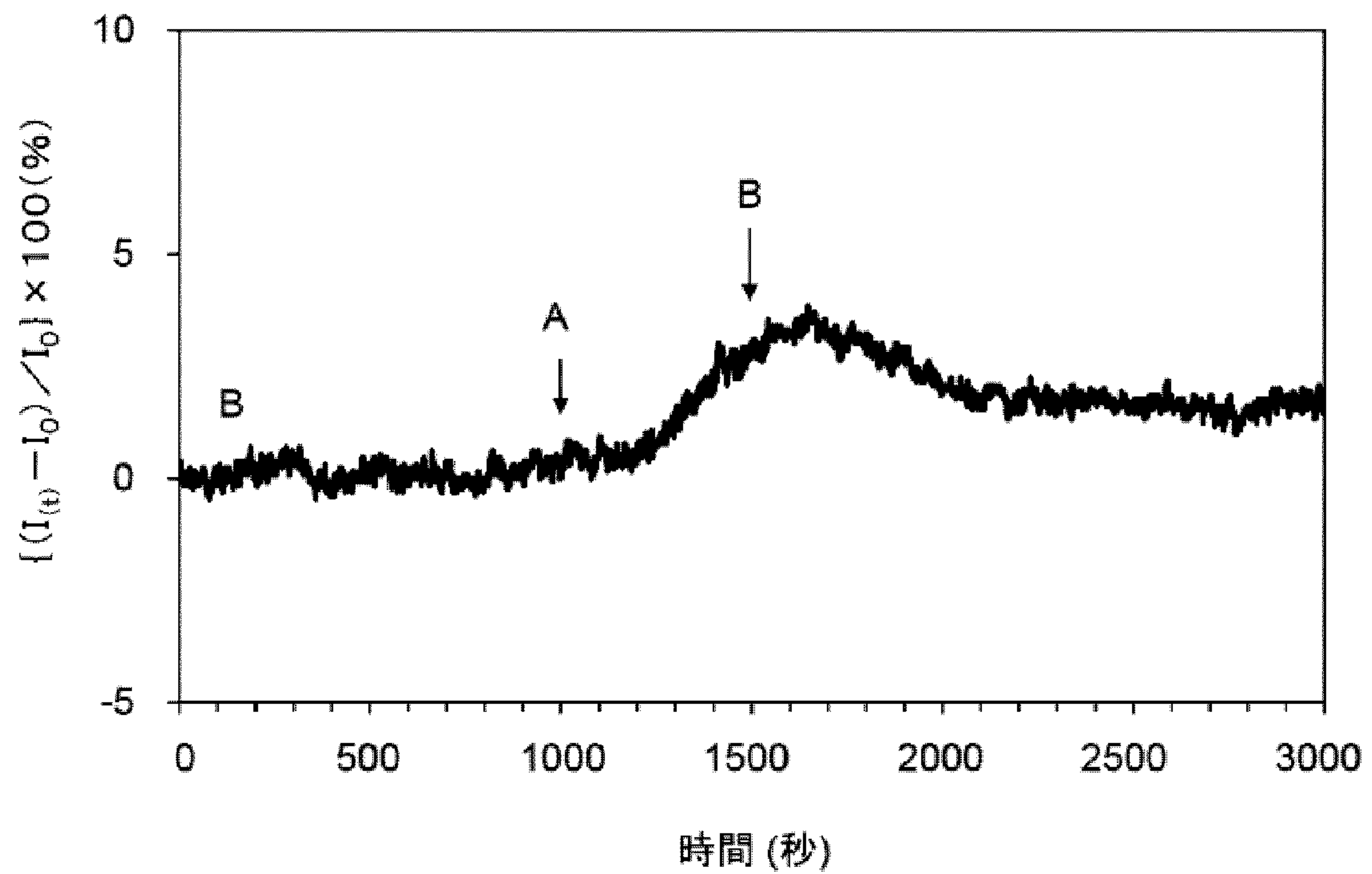
[図19]



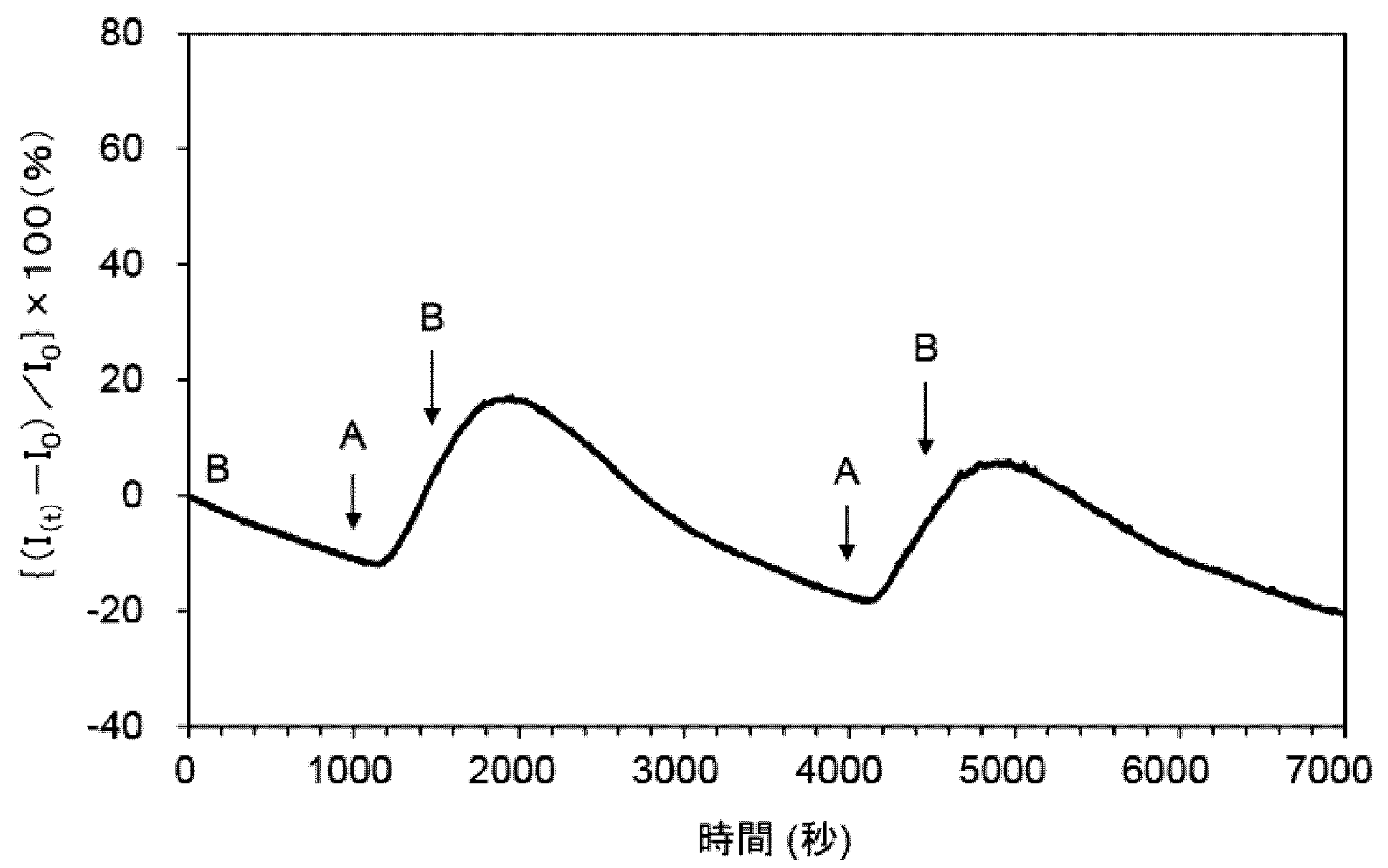
[図20]



[図21]



[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/039138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B82Y30/00(2011.01)i, G01N27/12(2006.01)i, B01J23/648(2006.01)i
FI: G01N27/12B, G01N27/12C, G01N27/12M, B01J23/648Z, B82Y30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G01N27/00-G01N27/24, G01N33/00, G01N33/497

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/49693 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 14 March 2019 (2019-03-14), entire text, all drawings	1-29
A	JP 2017-521685 A (C2SENSE, INC.) 03 August 2017 (2017-08-03), paragraphs [0063]-[0069]	1-29
A	JP 2019-109087 A (CANON INC.) 04 July 2019 (2019-07-04), paragraphs [0091], [0121], [0122]	1-29

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒

See patent family 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 application or patent 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

05 November 2020

Date of mailing of the international search report

17 November 2020

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/039138

WO 2019/49693 A1 14 March 2019

(Family: none)

JP 2017-521685 A 03 August 2017

US 2017/0212104 A1
paragraphs [0061]–[0067]
WO 2016/010855 A1
EP 3170002 A1
CA 2955168 A1
CN 106687811 A

JP 2019-109087 A 04 July 2019

WO 2019/117039 A1

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/039138
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） B82Y 30/00(2011.01)i; G01N 27/12(2006.01)i; B01J 23/648(2006.01)i FI: G01N27/12 B; G01N27/12 C; G01N27/12 M; B01J23/648 Z; B82Y30/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） G01N27/00-G01N27/24, G01N33/00, G01N33/497		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 0 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JSTChina/JST7580（JDreamIII）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	W0 2019/49693 A1（国立研究開発法人物質・材料研究機構）14.03.2019（2019 - 03 - 14） 全文全図	1-29
A	JP 2017-521685 A（シー２センス， インコーポレイテッド）03.08.2017（2017 - 08 - 03） 段落[0063]-[0069]	1-29
A	JP 2019-109087 A（キャノン株式会社）04.07.2019（2019 - 07 - 04） 段落[0091], [0121]-[0122]	1-29
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 05.11.2020	国際調査報告の発送日 17.11.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 櫃本 研太郎 2J 4411 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/49693	A1	14.03.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-521685	A	03.08.2017	US	2017/0212104 A1
				段落[0061]-[0067]	
				WO	2016/010855 A1
				EP	3170002 A1
				CA	2955168 A1
				CN	106687811 A
JP	2019-109087	A	04.07.2019	WO	2019/117039 A1