(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
2005 年2 月17 日 (17.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/015191 A1

(51) 国際特許分類[7]: G01N 27/16, 25/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010210

(22) 国際出願日: 2003 年8 月11 日 (11.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒100-8280 東京都 千代田区 丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金枝 雅人 (KANEEDA,Masato) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県 日立市 大みか町七丁目２番１号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 飯塚 秀宏 (IIZUKA,Hidehiro) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県 日立市 大みか町七丁目２番１号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 吉井 泰雄 (YOSHII,Yasuo) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県 日立市 大みか町七丁目２番１号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 吉田 紀子 (YOSHIDA,Noriko) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県 日立市 大みか町七丁目２番１号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 東山 和寿 (HIGASHIYAMA,Kazutoshi) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県 日立市 大みか町七丁目２番１号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP). 上川 将行 (KAMIKAWA,Masayuki) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県 日立市 大みか町七丁目２番１号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 作田 康夫 (SAKUTA,Yasuo); 〒100-8220 東京都 千代田区 丸の内一丁目５番１号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SC, SG, TN, TT, TZ, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA.

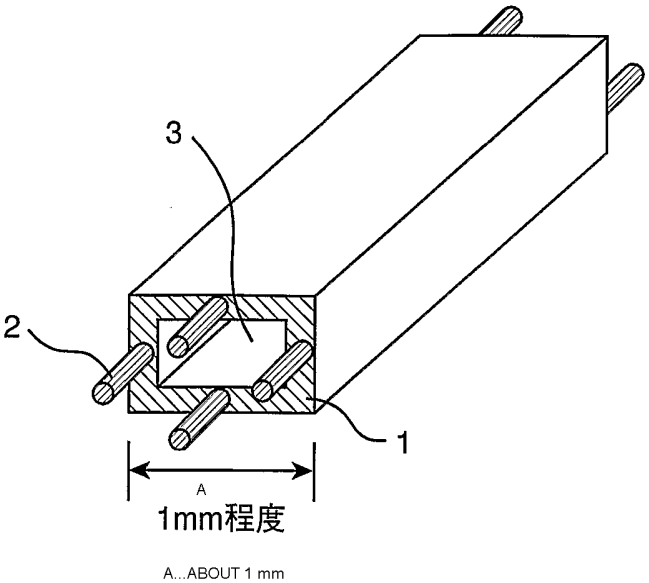
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: GAS SENSOR AND GAS DETECTING METHOD

(54) 発明の名称: ガスセンサ及びガス検知方法



(57) Abstract: A combustible gas detecting sensor which has a catalyst capable of burning a combustible gas when contacted with the gas and a device for measuring the temperature of the catalyst, and an apparatus for removing a combustible gas not to be detected, wherein a gas not to be detected is removed by the apparatus and then a gas containing only a combustible gas to be detected is passed through the above catalyst and is burned by the contact with the catalyst, and at least one of the amount and the concentration of said combustible gas to be detected is determined from the temperature change of the catalyst; and a gas sensor for NOx or SOx, wherein when an air/fuel ratio of an exhaust gas is lean, NOx or SOx in the exhaust gas is captured within a catalyst, and subsequently an exhaust gas to be contacted with the catalyst is switched to that having a rich or stoichiometric air/fuel ratio and the heat generated by the reduction of the NOx or SOx having been captured above is measured, to thereby determine the content of NOx or SOx in the above lean exhaust gas.

[続葉有]

WO 2005/015191 A1

WO 2005/015191 A1

２文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の可燃性ガス検知センサは、可燃性ガスを接触燃焼させる触媒と該触媒の温度を測定する触媒温度測定装置及び検知対象外の可燃性ガスを除去する被対象可燃性ガス除去装置を有する。そして、被対象可燃性ガス除去装置にて検知対象外の可燃性ガスを除去し検知対象可燃性ガスのみが含まれるようにしたガスを前記触媒に流通させて接触燃焼させ、その時触媒の温度変化から可燃性ガスの量と濃度の少なくとも一方を求めるようにした。

又、本発明は、空燃比がリーンの時にはガス中のＮＯｘまたはＳＯｘを触媒中に捕捉し、その後該触媒に接触させるガスの空燃比をストイキもしくはリッチに切り替えることにより、捕捉したＮＯｘまたはＳＯｘを還元する際に発生する熱を検知してリーンガス中のＮＯｘ，ＳＯｘ量を計測するＮＯｘ，ＳＯｘガスセンサを提供する。

明　　細　　書

ガスセンサ及びガス検知方法

技術分野

本発明は、可燃性ガスの量或いは濃度を検知するためのガスセンサ及びガス検知方法に関する。また、ガス中に含まれる窒素酸化物あるいは硫黄酸化物の量或いは濃度を検知するためのガスセンサ及びガス検知方法に関する。本発明は、自動車の排ガスのように内燃機関から排出される排ガスに含まれるガス成分を検知するのに好適である。

背景技術

ガスセンサの一つに接触燃焼式ガスセンサがある。このガスセンサの原理は、白金線の上に酸化触媒を塗布したものを検知素子とし、素子表面での可燃性ガスの接触燃焼反応に伴う温度上昇を、白金線の電気抵抗の変化として検出するものである。１９９１年１２月２０日　第１版第１刷発行「触媒利用技術集成」発売元(株)大学図書　第２２９－２３１頁には、この接触燃焼式ガスセンサの素子構造及び検知原理について記載されている。

この先行技術文献には、本方式のガスセンサはガス選択性に劣ると記載されている。自動車等の内燃機関から排出される排ガスには、炭化水素，一酸化炭素，水素などの複数種の可燃性ガスが共存して含まれている。また、炭化水素もCH_4，C_3H_8，ナフサ等の複数種が含まれている。

したがって、本発明の目的は、複数の可燃性ガスが共存して含まれているガスから、特定の１種または２種以上の可燃性ガスの量あるいは濃

度を検知できるようにした接触燃焼式ガスセンサ及びガス検知方法を提供することにある。

又、ガス中に含まれている窒素酸化物或いは硫黄酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知できるようにしたガスセンサ及びガス検知方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、可燃性ガスを接触燃焼させる触媒と該触媒の温度を測定する触媒温度測定装置とを備え、該触媒上で可燃性ガスが接触燃焼したときの触媒の温度変化を測定して可燃性ガスの量と濃度の少なくとも一方を求めるようにした接触燃焼式ガスセンサにおいて、検知対象外の可燃性ガスを除去する非対象可燃性ガス除去装置を設け、検知対象外の可燃性ガスが除去されたガスを前記触媒に接触させるようにしたことにある。

前記触媒には、ガスが一方向に流れるようにガス流通路を設けることが望ましい。このようにすれば、ガス流通路を流れるガス以外のガスが触媒に接触するのを防止でき、センサの検知精度を高めることができる。

前記非対象可燃性ガス除去装置すなわち測定対象以外の可燃性ガスを除去する装置としては、触媒，選択透過膜，フィルター等を用いることができるが、本発明では、特に触媒を用いることを推奨する。

貴金属例えば白金（Ｐｔ），パラジウム（Ｐｄ），ルテニウム（Ｒｕ），ロジウム（Ｒｈ）から選ばれた少なくとも１種を活性成分として含む触媒、或いは鉄（Ｆｅ），コバルト（Ｃｏ）及びマンガン（Ｍｎ）から選ばれた少なくとも１種を活性成分として含む触媒は、触媒の加熱温度を変えることにより特定の可燃性ガスを選択的に接触燃焼除去できるという性質がある。また、触媒成分や量を変えることでも、特定の可燃性ガ

スを選択的に接触燃焼除去することは可能である。本発明では、触媒のこのような性質を利用し、非対象可燃性ガス除去装置として使用することを推奨する。なお、複数の可燃性ガスの量或いは濃度を個別に検知したい場合には、触媒を複数個備えることで対応できる。ただし、その場合、触媒同士が接触すると、接触燃焼反応で発生した熱が隣の触媒に伝達されて、測定精度に悪影響が及ぶことがあるので、各触媒は非接触にしておくことが望ましい。

アルミナ（Al_2O_3）担体にＰｄを担持した触媒を例にとって、本発明を説明する。本触媒は、H_2の着火温度が最も低く、次いでＣＯ，CH_4の順に着火温度が高くなる。したがって、H_2，ＣＯ，CH_4が共存して含まれているガスからCH_4を検知したい場合には、本触媒を２つ設置し、まず先にＣＯは着火するがCH_4は着火しない温度に加熱温度を設定した触媒にガスを接触させ、次いでCH_4が着火する温度に加熱温度を設定した触媒にガスを接触させる。これにより、前段の触媒にてH_2とＣＯを燃焼させて除去し、後段の触媒へはCH_4を含むガスのみを流通させることができる。前段の触媒は、ＣＯが着火する温度に加熱されているので、ＣＯは勿論のことＣＯよりも低温で着火するH_2も燃焼除去される。CH_4の燃焼除去を行う触媒に触媒温度測定装置を設置しておき、CH_4が燃焼除去される際の温度変化を測定すれば、それよりCH_4の量或いは濃度を求めることができる。

また、H_2，ＣＯ，CH_4の各可燃性ガスの量或いは濃度をそれぞれ測定したい場合には、触媒を３つ設けて、最初にH_2は着火するがＣＯ，CH_4は着火しない温度に設定された触媒にガスを流通させてＣＯのみを燃焼させる。次いでＣＯは着火するがCH_4は着火しない温度に設定された触媒にガスを流通させてＣＯを燃焼させる。最後にCH_4が着火

する温度に設定された触媒にガスを流通させてCH_4を燃焼させる。各触媒にそれぞれ触媒温度測定装置を設置しておき、それぞれの触媒の温度変化を測定すれば、H_2，ＣＯ及びCH_4の各可燃性ガスの量或いは濃度を求めることができる。触媒を所定の温度に加熱するために、各触媒にはそれぞれヒータを備えておくことが望ましい。

本発明のガスセンサは、白金線或いは鉄－パラジウム合金線等よりなる測温抵抗体の上に触媒層を塗布等により形成したものを以ってガス検知素子とすることができる。触媒上で可燃性ガスが燃焼すると、燃焼熱により白金線或いは鉄－パラジウム合金線の温度が上昇する。白金線或いは鉄－パラジウム合金線は、その温度により電気抵抗が異なるので、可燃性ガス燃焼時の電気抵抗の変化を計測することにより可燃性ガスの濃度あるいは量を求めることができる。この場合、上記ガス検知素子と同様の構造を持つが触媒層を形成していない補償素子を用いて、ガス検知素子と補償素子を二辺とするブリッジ回路を構成すれば、両素子の電気抵抗の差を測定することができ、より精密にガス濃度あるいは量を計測することができる。なお、鉄－パラジウム合金線を測温抵抗体として用いる場合には、白金に比べて温度係数が大きく、比抵抗が大きいので、印加電圧を高くすることができ、センサ出力を大きくしてセンサ感度を高めることができるという効果がある。

触媒の温度変化を測定する手段としては、前記測温抵抗体を用いるほかに、熱電変換素子を用いることができる。可燃性ガスが触媒上で燃焼すると燃焼熱が発生する。その際に触媒にはガス流通路に沿って温度の勾配ができる。その温度勾配に沿うように熱電変換素子を設置しておけば、温度勾配に従って熱電変換素子に熱起電力が発生する。この熱起電力を計測すれば発生した燃焼熱を求めることができ、可燃性ガスの量あ

るいは濃度を検知することができる。熱電変換素子としては、温度の勾配を検知できるものであればなんでも良く、例えばBi_2Te_3，$BiSb_4Te_{7.5}$，Bi_2Te_2Se，PbSnTeとMnTeとの混合物、$Si_{78}Ge_{22}$，TeSbGeAg，$Cu_{1.97}Ag_{0.03}Se$，GdSe等よりなる金属間化合物を用いることができる。

可燃性ガスを接触燃焼させる触媒には、既に述べたように貴金属やMn，Fe及びCo等の遷移金属を含むものを使用することができる。これらの触媒活性成分は、その分散性を高めるために多孔質担体上に担持することが望ましい。多孔質担体には、アルミナのほかに、チタニア，シリカ，シリカ－アルミナ，ジルコニア，マグネシア等の金属酸化物或いはLaとAlとの複合酸化物等を用いることができる。

本発明の可燃性ガス検知ガスセンサは、窒素酸化物（以下、NOxという）センサまたは硫黄酸化物（以下、SOxという）センサと組み合わせて用いることができる。この場合、可燃性ガスのみならずNOxまたはSOxも同時に測定することができる。また、本発明の可燃性ガスセンサを酸素（O_2）センサと組み合わせて用いると、ガス中のHC，CO，O_2濃度を検知することができるため、排ガスの空燃比（空気Aと燃料Fの重量比率A／F比）を算出することができる。

本発明のNOxガスセンサは、流入する排ガスが酸化雰囲気であるときに該排ガス中に含まれる窒素酸化物を捕捉し、流入する排ガスが還元雰囲気であるときに捕捉した前記窒素酸化物を可燃性ガスとの接触反応により窒素に還元する窒素酸化物還元触媒と、該触媒の温度を測定する触媒温度測定装置とを備える。この触媒に酸化雰囲気の排ガスをまず接触させ、次いで還元雰囲気の排ガスを接触させて、還元雰囲気のガスを接触させたときに触媒の温度がどの程度上昇したかを測定すれば、酸化

雰囲気の排ガスに含まれるＮＯｘの量或いは濃度を検知することができる。本ＮＯｘガスセンサは、本発明の可燃性ガスセンサと同様に白金線或いは鉄－パラジウム合金線の上に触媒層を形成して検知素子とすることができる。

また、還元雰囲気のガスに含まれるＮＯｘを検知したい場合には、本発明のＮＯｘガスセンサにガスを接触させる前に、本発明の可燃性ガスセンサにガスを接触させ、ここで可燃性ガスを燃焼除去して酸化雰囲気にしてからＮＯｘガスセンサにガスを流通させるか或いは酸素を含んだガスを添加して酸化雰囲気のガスにしてからＮＯｘガスセンサに接触させることが望ましい。次いで、ＮＯｘガスセンサに還元雰囲気のガスを流通させるときには、可燃性ガスセンサの触媒の温度を低くして可燃性ガスが着火しないようにしておくか、或いは可燃性ガスセンサをバイパスしてＮＯｘガスセンサに還元雰囲気ガスを流通させることが望ましい。

本明細書において、酸化雰囲気のガスとは、酸素過剰のガスいわゆるリーンバーン排ガスを意味し、還元雰囲気のガスとは、燃料過剰のガスいわゆる理論空燃比（ストイキ）や空燃比がリッチの状態で燃焼された排ガスを意味する。

本発明のＮＯｘガスセンサにおいて、ＮＯｘ捕捉触媒は、ＮＯｘ捕捉機能を有する成分とＮＯｘ還元機能を有する成分とを含むことが望ましい。ＮＯｘ捕捉機能を有する成分は、Ｎａ，Ｋ及びＬｉ等のアルカリ金属またはＳｒ，Ｃａ及びＢａ等のアルカリ土類金属から選ばれることが望ましい。これらの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。また、ＮＯｘ還元機能を有する成分は、Ｒｈ，Ｐｔ及びＰｄからなる貴金属から選ばれることが望ましい。これらの貴金属も１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの成分に加えて更

にＭｎを含むようにすれば、酸化雰囲気におけるＮＯｘ捕捉能力を一層高めることができる。これらの成分は、その分散性を高めるためにアルミナ等の多孔質担体に担持されることが望ましい。

本発明の硫黄酸化物（ＳＯｘ）ガスセンサは、排ガスが酸化雰囲気であるときに排ガス中の硫黄分を捕捉し排ガスが還元雰囲気であるときに捕捉した硫黄分を脱離する硫黄捕捉触媒と、該硫黄捕捉触媒の温度を測定する触媒温度測定装置を備える。このガスセンサに酸化雰囲気の排ガスを接触させたのち還元雰囲気の排ガスを接触させて、硫黄捕捉触媒上に捕捉されている硫黄分が触媒から脱離する際に発生する熱を測定し、これから酸化雰囲気の排ガスに含まれる硫黄酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知する。

還元雰囲気の排ガスに含まれる硫黄酸化物を検知する場合には、先のＮＯｘガスセンサで説明したのと同様に、可燃性ガスセンサを設けるか、或いは酸素含有ガス添加手段を設けて、還元雰囲気のガスを酸化雰囲気のガスに変換すればよい。

硫黄捕捉触媒は、硫黄捕捉機能を有する成分と硫黄分を脱離する機能を有する成分とを含むことが望ましい。硫黄捕捉機能を有する成分は、Ｎａ，Ｋ及びＬｉ等のアルカリ金属またはＳｒ，Ｃａ及びＢａ等のアルカリ土類金属から選ばれる１種または２種以上よりなることが望ましい。また、硫黄分を脱離する機能を有する成分は、Ｒｈ，Ｐｔ及びＰｄから選ばれる貴金属の１種または２種以上からなることが望ましい。これらの成分は、その分散性を高めるためにアルミナ等の多孔質担体上に担持されることが望ましい。

硫黄捕捉触媒としてＰｔＮａ／Al_2O_3を用いた場合には、下記反応式により、酸化雰囲気のＳＯｘが触媒に取り込まれるものと推定され

る。

$SO_2+1/2O_2+Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4+CO_2$

次に還元雰囲気のガスを流通させると、下記反応式により触媒から硫黄分が脱離する。

$Na_2SO_4+CO, HC \rightarrow Na_2CO_3, SO_2, CO_2, H_2O, N_2$

硫黄分は、主にSO_2として脱離されるものと思われる。硫黄分が触媒から脱離される際には発熱が生じ、触媒に捕捉された硫黄量が多いとそれに応じて発熱量も多くなる。従って還元反応時の触媒の温度上昇を測定することにより、捕捉された硫黄量が分かり、排ガス中のＳＯｘ量あるいは濃度を検知することができる。

本発明の硫黄捕捉触媒には、ＮＯｘガスセンサのＮＯｘ捕捉触媒に使用される触媒成分と同様の成分が使用できる。したがって、ガス中にＮＯｘとＳＯｘが共存すると、ＳＯｘ捕捉触媒といえどもＮＯｘとSOxの両方が取り込まれてしまう可能性がある。このことは、ＮＯｘ捕捉触媒についてもいえる。このため、還元反応時の触媒の温度上昇がＮＯｘとＳＯｘのどちらに起因するものなのか判断がつかない場合がある。

このような場合には、ＮＯｘガスセンサとＳＯｘガスセンサの両方を設置して、ＮＯｘガスセンサによるＮＯｘ還元除去時の設定温度とSOxガスセンサによる硫黄分脱離時の設定温度を違えることが望ましい。硫黄分の脱離温度或いはＮＯｘの還元温度は、使用される触媒の成分や組成比によっても異なるが、両者を比べると、一般にはＳＯｘの還元温度の方が高い。例えば、先に述べたアルカリ金属やアルカリ土類金属を含む触媒は、ＮＯｘ還元温度が１００～４００℃であるのに対して、硫黄分の脱離温度は５００～８００℃である。したがって、ＮＯｘガスセンサで使用する触媒温度域においては触媒からの硫黄の脱離は殆ど生ぜず、

ＳＯｘによる干渉を殆ど受けることなくＮＯｘに起因する温度上昇のみを測定することができる。一方、ＳＯｘセンサで使用する温度域においてはＮＯｘの還元及び硫黄の脱離が同時に生じる。従って、まずＮＯｘセンサを用いてＮＯｘ濃度あるいは量を測定しておき、次にＳＯｘガスセンサでＳＯｘを検知するようにすれば、下記式から、ＳＯｘに起因する温度上昇が分かり、ＳＯｘの濃度あるいは量を求めることができる。

（ＳＯｘに起因する温度上昇）＝（ＳＯｘセンサで検知した温度上昇）

－（測定したＮＯｘ濃度あるいは量から推定される温度上昇）

本発明によるガスセンサにおいて、ガス流通路の断面形状は、四角形，丸型，六角形等様々な形状を取り得る。四角形或いは六角形の場合には、センサを積層して用いることができるため、省スペース化につながるという利点がある。一方、丸型断面の場合には、ガス拡散の不均一が無くなるという利点がある。

本発明によるガスセンサの断面積は０．１mm^2～３０mm^2が好適である。これより小さいと、ガス流通路内の圧損が高くなり、ガスが流通炉内を拡散しにくくなる。また、これより大きいと可燃性ガスが触媒と反応しにくくなり、正確なガス検知がしにくくなり、応答性も悪くなる。

ＮＯｘガスセンサにおいて、触媒へＮＯｘを捕捉させる時の温度は、好ましくは５０℃～４００℃であり、１００℃～３５０℃が特に好適である。これより温度が低すぎても高すぎてもＮＯｘが捕捉されにくくなり、正確なＮＯｘ検知ができなくなるおそれがある。また、ＳＯｘセンサに使用する触媒へ硫黄分を捕捉させる時の温度は、好ましくは５０℃～６００℃であり、１００℃～４５０℃が特に好適である。これより温度が低すぎても高すぎても硫黄分が捕捉されにくくなり、正確なＳＯｘ検知ができなくなるおそれがある。

本発明のガスセンサに流通させるガス量は、センサ内の触媒に対してＳＶ＝１０００／ｈ～１０００００／ｈが好適である。これより小さいと、センサ内へのガス拡散が遅くなり複数のガス種を含むガスから特定のガスを検知する際のガス選択性が低下する。また、これより大きいと触媒上での反応が進みにくくなり、正確にガス濃度或いは量を検知することが難しくなる。本発明のガスセンサは、例えばエアフローセンサーを用いて得られた排ガス量と組み合わせることで、より正確にガス濃度あるいは量を検知できるようになる。

本発明のガスセンサに使用される触媒の調製方法は特に限定されず、含浸法，混練法，共沈法，ゾルゲル法，イオン交換法，蒸着法等の物理的調製方法或いは化学反応を利用した調製方法等がいずれも適用できる。また、触媒の出発原料には、硝酸化合物，酢酸化合物，錯体化合物，水酸化物，炭酸化合物，有機化合物などの種々の化合物や金属或いは金属酸化物を用いることができる。

本発明のガスセンサを、一例としてリーンバーンエンジン車に適用した場合について考察する。リーンバーン車には、リーン領域においても排ガス中のＮＯｘを除去できるようにリーンＮＯｘ触媒が設置されている。リーンＮＯｘ浄化触媒は、触媒に流入する排ガスの空燃比がリーンの状態のときに排ガス中のＮＯｘを吸着または吸収により捕捉し、触媒に流入する排ガスの空燃比がリーンの状態からリッチ或いはストイキの状態に切り替えられると、該触媒に捕捉されていたＮＯｘがN_2へ還元されるように構成されている。そして、リーンバーン車は、通常の市街地走行では空燃比１８以上のリーンで運転され、加速時或いは始動時には空燃比１４．７或いはそれ以下のストイキまたはリッチで運転されるように設定されている。リーンＮＯｘ浄化触媒に排ガス中の硫黄が付着

し蓄積すると、リーン運転でのＮＯｘ捕捉性能が劣化してしまう。このとき、本発明のＮＯｘガスセンサをリーンＮＯｘ触媒の前後に設置してＮＯｘの濃度或いは量を検知するようにすれば、リーン時にリーンNOx浄化触媒に捕捉されているＮＯｘ量が分かるため、リーンＮＯｘ浄化触媒がどの程度劣化しているかを判断できる。つまり、本発明のＮＯｘガスセンサにてリーンＮＯｘ浄化触媒の劣化状態をモニタリングすることにより、リーン状態からストイキまたはリッチ状態へ切り替えるタイミング或いは、ストイキまたはリッチで運転する時間、更にはＥＧＲ（exhaust gas recirculation）を行うタイミング等の制御へフィードバックをかけることができ、更にＯＢＤ（on-board-diagnostic system）法規制への対応にも用いることができる。

本発明のガスセンサは、このほかにも、例えば三元触媒の劣化状態のモニタリングに用いることができる。また、ＥＧＲ通路に本発明のNOxセンサを設置すれば、ＥＧＲ通路内のＮＯｘ濃度のみならず排ガス温度も同時に検知できるため、ＥＧＲの制御が正確にできるようになる。

なお、本発明のＮＯｘセンサは、ＳＯｘ含有ガスに接触すると硫黄分が付着し、センサの感度が低下するおそれがある。このような場合には、ＮＯｘセンサ内の触媒を６００℃以上に加熱して、ストイキもしくはリッチのガスを流すようにすれば、触媒に付着した硫黄分を脱離することができる。

また、本発明のＳＯｘセンサを自動車に搭載されている触媒の前後に設置すると、リーン時に触媒に捕捉されている硫黄量が分かるため、触媒の硫黄分による被毒度合いを判断することができ、リッチスパイクモードにより触媒から硫黄分を脱離させるタイミングを判断することができる。また、このとき、リッチスパイクモードにより触媒から脱離した

硫黄分を計測するようにすれば、触媒の性能がどの程度回復したかを判断することもできる。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の一実施例によるガスセンサの斜視図である。

第２図は、触媒による可燃性ガスの燃焼率を示したグラフである。

第３図は、複数のガスが存在する場合のガス検知例を示した概略図である。

第４図は、触媒の温度変化を検知するために熱電変換素子を用いた時の斜視図である。

第５図は、触媒の温度変化を検知するために、白金（Ｐｔ）線を用いた場合と熱電変換素子を用いた場合との比較図である。

第６図は、触媒による可燃性ガスの燃焼率を示したグラフである。

第７図は、ＮＯｘ還元反応の前後での触媒の温度変化を示したグラフである。

第８図は、リーンＮＯｘ浄化触媒の前後にＮＯｘセンサを設置した例を示す概略図である。

第９図は、ガス中のＮＯｘを検知する例を示した概略図である。

第１０図は、リーンＮＯｘ浄化触媒の前後にＳＯｘセンサを設置した例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

（実施例１）

第１図は、本発明の一実施例によるガスセンサを示している。このガスセンサは、Ｐｔ線２の上に触媒層１が形成されており、触媒層２のほ

ぼ中央部に矩形断面のガス流通路３が設けられている。このガスセンサのガス検知メカニズムについて説明する。まず、Ｐｔ線２の両端には常時、電流を流しておく。触媒層１に可燃性ガスが接触すると、触媒作用で可燃性ガスが燃焼し、それに伴ってＰｔ線の温度が上昇しＰｔ線２の電気抵抗が大きくなる。するとＰｔ線２の両端に電位差Ｅが発生する。この電位差Ｅは可燃性ガスの燃焼によって生じるＰｔ線の電気抵抗変化ΔＲに比例し、また、ΔＲは可燃性ガスの燃焼によるＰｔ線２の温度変化ΔＴに比例する。このため、下式が得られる。

Ｅ＝ｋ１×ΔＲ＝ｋ２×ΔＴ

更にＰｔ線の温度変化ΔＴは可燃性ガスの燃焼に伴う発熱量Ｑに比例し、発熱量Ｑは可燃性ガスの濃度Ｃ及びモル燃焼熱ΔＨにも比例するため、下式が得られる。

Ｅ＝ｋ２×ΔＴ＝ｋ３×Ｑ＝Ｋ×Ｃ×ΔＨ

なお、前記２つの式において、ｋ１，ｋ２及びｋ３は定数である。

したがって、センサの出力電圧は可燃性ガスが決まっていれば可燃性ガスの濃度Ｃに比例するため、Ｐｔ線両端の電位差Ｅを計測すればガス濃度Ｃが求まることになる。また、ガス濃度及びガス全体の流量が分かれば、可燃性ガスの量も計算できることになる。この方法のほかに、Ｐｔ線の電気抵抗の変化と可燃性ガスの濃度との関係をマッピングしておけば、そのマップを用いて可燃性ガス濃度を容易に求めることができる。

第１図に示す構造のガスセンサを以下のようにして製作し、各種可燃性ガスの着火温度を測定した。まず、触媒の調製方法について説明する。

硝酸Ａｌと硝酸Ｌａを水に溶解した混合溶液を攪拌しながらNH_3を加えてＬａとＡｌの共沈物を得た。この共沈物を１２０℃で乾燥、続い

て６００℃で１時間焼成した。さらにその後９００℃で１時間焼成してＬａとＡｌとの複合酸化物を製造した。この複合酸化物を担体として、ジニトロジアンミンＰｄ硝酸溶液を含浸した後、１２０℃で乾燥、続いて６００℃で１時間焼成した。これにより、$Al_2O_3$１００ｇに対して、Ｌａが元素換算で１３ｇ、Ｐｄが１ｇ含有されているＰｄ／（Ｌａ－Ａｌ）酸化物触媒を調製した。以下、この触媒を触媒Ａと称する。触媒Ａにアルミナゾルを添加し調製したスラリーを、１セルのみのコージェライト製ハニカム（４００セル／inc^2）にＰｔ線を設置したものに対して、ハニカム１Ｌ換算で触媒を１９０ｇコーティングした後、１２０℃で乾燥、続いて６００℃で１時間焼成した。以上により、Ｐｄを触媒活性成分として含む第１図に示す構造のガスセンサを得た。本ガスセンサは断面が四角形であり、断面の一辺の長さはおよそ１mm である。Ｐｔ線２が設置された方向の長さはおよそ５mm である。このガスセンサの周りには、断熱材を設置して、外気との断熱性を高めた。

第１図に示す構造のガスセンサに対して、ヒーターを用いて外部から熱を加え、第１表に示す可燃性ガスを個別に流通させ、その着火温度を評価した。可燃性ガスの濃度はCH_4の場合はモル比で３％（残りは空気）とし、それ以外の可燃性ガスに関しては発熱量換算でCH_4が３％である場合と等しくなるように濃度を調整した。第１表に各種可燃性ガスの着火温度を示す。

第１表

可燃性ガスの着火温度

可燃性ガス	着火温度（℃）
H_2	５５
ＣＯ	１９５
CH_4	３５５
C_3H_8	３３０
ナフサ	２２５

着火温度は、可燃性ガスの種類によって異なることが分かる。従って、例えばH_2，ＣＯ，CH_4が含まれているガスに対してCH_4の濃度を計測する場合には、本実施例のガスセンサに使用されている触媒と同種のものを本ガスセンサの上流に設置し、その触媒の温度を３００℃に設定してガスを流通させれば、H_2，ＣＯが燃焼除去されCH_4のみが本発明のガスセンサに流入することになり、CH_4を選択的に検知することができる。

（実施例２）

第１図に示すセンサを積層することにより容量を６c.c.としたセンサを製作した。但しセンサに設置するＰｔ線の数は１本のみとした。このガスセンサに、H_2，ＣＯ，CH_4ガスを個別に流通させ、ガスセンサ流通前後の触媒の燃焼率を計測した。流通ガス量は３Ｌ／min とした。ガス濃度は実施例１と同様にした。次式により可燃性ガスの燃焼率を求めた。

燃焼率（％）＝((触媒に流入した可燃性ガス量)－(触媒から流出した可燃性ガス量))／(触媒に流入した可燃性ガス量）×１００

第２図にセンサの温度に対するH_2，CO_2，CH_4の浄化率を示す。

第２図から、例えばセンサ温度が１５０℃においてはH_2が殆ど燃焼し、ＣＯ，CH_4は燃焼しないことが分かる。また、センサ温度が２５０℃においては、ＣＯ，H_2が燃焼し、CH_4は燃焼しないことが分かる。従って、H_2，ＣＯ，CH_4が共存するガス（このようなガスは自動車排ガスによく見られる）に対し、第３図に示すように複数のガスセンサを設置して、それぞれの温度を特定の可燃性ガスが選択的に燃焼するように設定しておけば、H_2，ＣＯ，CH_4の各ガスの濃度或いは量を選択的に検知することができる。第３図のセンサにおいて、センサ部（ａ）の温度を１５０℃に設定しておけば、H_2ガスのみが燃焼し、その燃焼熱をＰｔ線の電気抵抗変化から評価すればH_2の濃度あるいは量を求めることができる。また、センサ部（ｂ）の温度を２５０℃に設定すればＣＯのみが燃焼し、ＣＯの濃度あるいは量を測定することができる。さらにセンサ部（ｃ）の温度を５５０℃に設定すれば、CH_4の濃度あるいは量を計測することができる。

なお、本実施例において、たとえばH_2，ＣＯ，CH_4がそれぞれ１mol燃焼した場合に発生する燃焼熱は、H_2が６８．３kcal、ＣＯが６７．６kcal、CH_4が２１２．９kcal(高等学校「新選化学」，昭和６０年１２月１０日新興出版社啓林館発行、第７６頁表１参照）であり、センサのガス流通路の断熱性を高めておけば、第３図の例えばセンサ部（ａ）においてH_2が燃焼した場合、ガス温度が高まる為、センサ部（ｂ）（ｃ）の触媒を加熱するために要するヒーター電力等を節約できる。

（実施例３）

触媒温度の変化を検知する素子としてＰｔ線の代わりに熱電変換素子４を用いた例を説明する。第４図は本実施例のセンサの概念図を示す。可燃性ガスがガス流通路３内において触媒層１によって燃焼した際、セ

ンサ前段部分ほど可燃性ガスが燃焼しやすく、従ってガス燃焼に伴う燃焼熱もセンサ前段部の方が大きい。このため、ガス流通路に沿って触媒温度Ｔの勾配ができる。これを模式的に示したのが第５図の（Ｉ）である。第５図の（Ｉ）はリッチガスを流通後の触媒の温度とリッチガス流通前の触媒の温度との差ΔＴが、センサ入り口からの距離によって変化する様子を示している。その場合、第５図の（Ⅱ）のように、Ｐｔ線の電気抵抗Ｒを計測する方式ではＰｔ線の電気抵抗Ｒも勾配が生じてしまう。第５図の（Ⅱ）は、リッチガス流通後のＰｔ線の電気抵抗とリッチガス流通前のＰｔ線の電気抵抗との差ΔＶｒが、センサ入り口からの距離によって変化する様子を示している。従って、例えば触媒入り口からの距離を表しているａ点とｂ点、ａ点とｃ点にて電気抵抗変化を計測する方式では両者の結果に違いが生じる。一方、第５図の（Ⅲ）のように、その温度勾配に沿うように熱電変換素子を予め設置しておく場合、温度勾配に従って熱電変換素子に熱起電力が発生する。リッチガス流通後の熱起電力とリッチガス流通前の熱起電力との差ΔＶｓは、計測点による違いが小さく、従ってセンサ内温度の勾配によるガス濃度あるいは量の検知誤差が少ない。

（実施例４）

触媒Ａにおいて、Ｐｄの代わりにＰｔ及びＲｕ，Ｍｎ，Ｃｏ，Ｆｅを担持したこと以外は触媒成分、調製法は同じにして触媒Ｂ～Ｆを調製した。触媒Ｂに関して、実施例２と同様の測定を行った結果を第６図に示す。また、触媒Ｃ～Ｆに関して、それぞれのガスに対して浄化率が５０％となる温度を第２表に示した。ここで浄化率が５０％になる温度としたのは、触媒性能を判断するのに浄化率５０％が基準にされるからである。第６図及び第２表により、触媒の成分及びガス種類によって燃焼温度が

異なることが分かる。従って、センサに設置する触媒に関して、触媒Ａのみならず触媒Ｂ～Ｆを組み合わせて加熱温度等を最適化することによりガス検知時のガス選択性が高まる。

第２表

	活性成分	H_2	ＣＯ	CH_4
触媒Ｃ	Ｒｕ	２２０	１９０	未測定
触媒Ｄ	Ｍｎ	２１０	２１０	５４５
触媒Ｅ	Ｃｏ	１７０	２０３	６０５
触媒Ｆ	Ｆｅ	未測定	２１０	未測定

（実施例５）

アルミナ粉末及びアルミナの前駆体からなり硝酸酸性に調製したスラリーを、Ｐｔ線を取り付けたコージェライト製ハニカム（４００セル／inc^2）にコーティングした後、該アルミナコートハニカムに第一回目含浸成分として硝酸Ｃｅ溶液を含浸した後、１２０℃で乾燥、続いて６００℃で１時間焼成した。次に第二回目含浸成分として該Ｃｅ担持ハニカムにジニトロジアンミンＰｔ硝酸溶液とジニトロジアンミンＰｄ硝酸溶液と硝酸Ｒｈ溶液と硝酸Ｍｎと酢酸Ｋの混合溶液を含浸し、２００℃で乾燥、続いて６００℃で１時間焼成した。次に第三回目含浸成分として、酢酸Ｋ溶液と硝酸Ｎａ溶液と硝酸Ｌｉ溶液とＴｉゾルの混合溶液を含浸した後、２００℃で乾燥、続いて６００℃で１時間焼成した。第二回目含浸液と第三回目含浸液に含有されているＫは同じ添加量とした。

以上により、ハニカム１Ｌに対してアルミナが１９０ｇ、及び元素換算でＣｅ２７ｇ，Ｎａ１２．４ｇ，Ｋ１５．６ｇ，Ｌｉ１．６ｇ，Ｔｉ４．３ｇ，Ｍｎ１３．７ｇ，Ｒｈ０．１３９ｇ，Ｐｔ２．７９２ｇ，Ｐｄ１．３５

ｇを含有する触媒Ｇを得た。

この触媒を用いて、第１図に示す構造のＮＯｘガスセンサを作成し、次の条件でＮＯｘ還元時に発生する熱の測定を行った。まず、第１図に示すセンサを積層して容量を６c.c.としたものを、石英ガラス製反応管中に固定した。この反応管を電気炉中に導入し、センサに導入されるガス温度が１５０℃となるように加熱制御した。反応管に導入されるガスは、自動車のエンジンが理論空燃比で運転されているときの排ガスを想定したモデルガス（以下ストイキモデルガス）と、自動車のエンジンがリーンバーン運転を行っているときの排ガスを想定したモデルガス（以下、リーンモデルガス）を３分毎に切り替えて導入した。ストイキモデルガスの組成は、ＮＯｘ：１０００ppm，C_3H_8：１８００ppm，ＣＯ：０.６％，CO_2：１０％，O_2：０.５％，H_2：０.３％，H_2O：４％，N_2：残部とした。リーンモデルガスの組成は、ＮＯｘ：１６０ppm～５００ppm，C_3H_8：３００ppm，ＣＯ：０.１％，CO_2：４％，O_2：１１％，H_2O：４％，N_2：残部とした。リーンモデルガスのＮＯｘ濃度が１６０ppm，３００ppm，５００ppm の３つの場合について実験を行った。

この時、リーン雰囲気において触媒に捕捉されたＮＯｘはストイキガスを流通させると還元されるが、その際に熱が発生し、触媒温度が上昇する。ストイキガス流通による触媒温度の変化を下式により算出した。

触媒温度変化ΔＴ(℃)＝(ストイキに切り替え３分後の触媒層温度(℃))－(ストイキに切り替える直前の触媒層温度（℃))

上記試験法により、ＮＯｘ濃度を変化させて触媒温度変化ΔＴ（℃）を計測した結果を第７図に示す。リーン雰囲気でのＮＯｘ濃度が高いほどストイキ流通時の触媒温度変化は大きく、この結果を用いればΔＴを

計測することにより、リーン雰囲気でのＮＯｘ濃度或いは量を計測することができる。従って空燃比がリーンの排ガスと空燃比がリッチ或いはストイキの排ガスとが流入する内燃機関の排ガス流路にこのセンサを設置することにより、ＮＯｘ濃度あるいは量を検知できる。

（実施例６）

第８図は実施例５で用いたＮＯｘガスセンサ５を、リーンバーン車に搭載した概略図である。第８図に示すように、本発明によるＮＯｘセンサを自動車に搭載されているリーンＮＯｘ浄化触媒６の前後に設置し、それぞれのＮＯｘ濃度あるいは量の時間変化を計測すれば、下式によりリーン時にリーンＮＯｘ浄化触媒に捕捉されているＮＯｘ量が分かる。

捕捉ＮＯｘ量＝（リーンＮＯｘ浄化触媒に流入した総ＮＯｘ量）

－（リーンＮＯｘ浄化触媒後流から出た総ＮＯｘ量）

触媒に捕捉されたＮＯｘ量を計測することにより、リーン運転時における触媒のＮＯｘ浄化率の経時変化を検知することができるため、ストイキもしくはリッチに切り替えるタイミングを判断することができる。更に、触媒の劣化度合いを検知することも可能となる。

（実施例７）

可燃性ガス酸化触媒Ｄと、触媒Ｇとを組み合わせて形成したＮＯｘセンサを第９図に示す。測定対象ガスの組成はＮＯｘ：１０００ppm，ＣＯ：０．６％，O_2：１．０％，H_2：０．３％，N_2：残部とした。第９図の（Ｉ）に示すように、触媒Ｄの温度を５００℃に設定し、さらに触媒Ｇの温度を１５０℃に設定すると、触媒Ｄにおいて測定ガス中の可燃性ガスH_2，ＣＯは全て燃焼し、ガス中にはＮＯｘ，O_2，CO_2，H_2O，N_2のみとなる。このガスを触媒Ｇに流通させることによりＮＯｘを触媒上に捕捉させることができる。次に、第９図の（Ⅱ）に示

すように触媒Ｄの加熱温度を５０℃以下に設定して、可燃性ガスを含めたガスを触媒Ｇに流通させれば、触媒Ｇ上に捕捉されたＮＯｘが還元され、その時点での還元熱を計測することにより、ガス中のＮＯｘを検知することができる。第９図のごとき構成のガスセンサを用いれば、ガス雰囲気を切り替えることなく、ガス中のＮＯｘを検知することができる。

（実施例８）

アルミナ粉末及びアルミナの前駆体からなり硝酸酸性に調製したスラリーを、Ｐｔ線が取り付けられたコージェライト製ハニカム（４００セル／inc^2）にコーティングした後、該アルミナコートハニカムに含浸成分として硝酸Ｎａ溶液を含浸した後、１２０℃で乾燥、続いて６００℃で１時間焼成した。以上により、ハニカム１Ｌに対してアルミナが１９０ｇ、及びNa_2CO_3が４２ｇを含有する触媒Ｈを得た。

触媒Ｈを用いて第１図に示す構造のＳＯｘガスセンサを作成した。第１図に示すセンサを積層することにより容量を６c.c.としたセンサを石英ガラス製反応管中に固定した。この反応管を電気炉中に導入し、センサに導入されるガス温度が３００℃となるように加熱制御した。反応管に導入されるガスは、SO_2含有リーンモデルガス（組成C_3H_6：３００ppm，ＣＯ：０．１％，CO_2：４％，O_2：１１％，H_2O：４％，SO_2：３００ppm，N_2：残部）とした。このリーンモデルガスをセンサ内に流通させた。この時、触媒Ｈ中のＮａは、下式の反応により、一部硫酸Ｎａとなる。

$$Na_2CO_3 + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2$$

このセンサを６００℃に保持し、モデルガス（組成：C_3H_6：６００ppm，ＣＯ：０．６％，CO_2：１２％，O_2：０．５％，H_2：０．３％，H_2O：１１％，N_2：残部）を１０min センサ内のガス流通路に流通

させた場合に発生する熱をＭＡＬＴ２（パソコン用熱力学データベース：日本熱測定学会）により計算した。その結果、発生する熱は３４００ｋＪであった。発生する熱は触媒Ｈ中に含有されているNa_2SO_4がNa_2CO_3，SO_2，H_2Sに変化する際に発生する熱であると考えられる。従って、発生した熱を計測すれば、センサに含有されていたＳ量つまり、リーンガスをセンサ内に流通させた場合のリーンガス中のＳＯｘ濃度あるいは量を検知することができる。

第１０図は上記ＳＯｘガスセンサ７を、空燃比がリーンの排ガスと空燃比がリッチ或いはストイキの排ガスとが流入するリーンバーン車に搭載した図である。第１０図に示すように、本発明によるＳＯｘセンサを自動車に搭載されているリーンＮＯｘ浄化触媒６の前後に設置し、それぞれのＳＯｘ濃度あるいは量の時間変化を計測すれば、下式によりリーン時にリーンＮＯｘ浄化触媒に捕捉されているＳＯｘ量が分かる。

捕捉ＳＯｘ量＝（リーンＮＯｘ浄化触媒に流入した総ＳＯｘ量）

－（リーンＮＯｘ浄化触媒後流から出た総ＳＯｘ量）

リーンＮＯｘ浄化触媒に捕捉されたＳＯｘ量を計測することにより、リーンＮＯｘ浄化触媒がＳＯｘによりどの程度被毒を受けているのかが分かる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、複数のガスが共存している場合でも特定の可燃性ガスの濃度或いは量を選択的に検知することができる。さらにＮＯｘ，ＳＯｘの濃度或いは量を選択的に検知することができる。

自動車排ガス規制が強化されるなか、より高精度のＨＣセンサ，NOxセンサ，ＳＯｘセンサが要望される。また、ＰＥＦＣ（polymer

electrolyte fuel cell）を用いた燃料電池車においては、H_2漏れ検知のために、H_2とＣＯの共存ガスにおいてそれぞれのガス濃度を正確に検知できるセンサが要望される。本発明は、これらの要望に応えるものである。

請　求　の　範　囲

１．可燃性ガスを接触燃焼させる触媒と該触媒の温度を測定する触媒温度測定装置とを備え、該触媒上で可燃性ガスが接触燃焼したときの触媒の温度変化を測定して可燃性ガスの量と濃度の少なくとも一方を求めるようにした接触燃焼式ガスセンサにおいて、検知対象外の可燃性ガスを除去する非対象可燃性ガス除去装置を設け、検知対象外の可燃性ガスが除去されたガスを前記触媒に接触させるようにしたことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

２．請求項１において、第１の前記触媒のほかに第２の接触燃焼触媒を設け、該第２の触媒を通ったガスが第１の前記触媒に接触するようにし、該第２の触媒の温度を検知対象の可燃性ガスが着火する温度よりも低く設定し、第１の前記触媒の温度を検知対象の可燃性ガスは着火するが検知対象の可燃性ガスよりも高温で着火する可燃性ガスは着火しない温度に設定して、前記第２の触媒にて検知対象の可燃性ガスよりも低温で着火する可燃性ガスを燃焼除去した後のガスを第１の前記触媒に接触させるようにしたことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

３．請求項１において、複数個の接触燃焼触媒を可燃性ガスが順次に接触するように設け、複数個の各触媒にそれぞれ触媒温度測定装置を備え、それぞれの触媒は目標とする可燃性ガスは着火するがそれよりも高温で着火する可燃性ガスは着火しない温度に設定し、可燃性ガスの流れ方向の上流側の触媒にて低温で着火する可燃性ガスを検知し可燃性ガス流れ方向の下流側の触媒になるにしたがって順次に高温で着火する可燃性ガスを検知するようにしたことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

４．請求項１において、前記触媒にガスが一方向に通り向けるようにガス流通路を形成したことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

５．請求項３において、H_2とＣＯ及び炭化水素が共存する可燃性ガスから炭化水素を検知する場合に、炭化水素の着火温度が最も高い接触燃焼触媒を少なくとも２つ備え、最も下流側の触媒に前記触媒温度測定装置を備え且つ該触媒の温度を炭化水素が着火する温度に設定し、その他の触媒の温度をH_2とＣＯは着火するが炭化水素は着火しない温度に設定することを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

６．可燃性ガスが触媒上で接触燃焼したときの触媒の温度変化をもとに可燃性ガスの量と濃度の少なくとも一方を求めるようにした接触燃焼式ガス検知方法において、検知対象外の可燃性ガスを事前に除去してから前記触媒上で検知対象とする可燃性ガスを接触燃焼させるようにしたことを特徴とする接触燃焼式ガス検知方法。

７．請求項６において、複数種の可燃性ガスが共存するガスから目標とする検知対象可燃性ガスを検知するにあたり、前記複数種の可燃性ガスが共存するガスを第１の前記触媒に接触させるよりも前に第２の接触燃焼触媒に接触させ、該第２の触媒の温度を検知対象可燃性ガスが着火するよりも低温に設定して該第２の触媒上で検知対象可燃性ガスよりも低温で着火する可燃性ガスを燃焼除去するようにしたことを特徴とする接触燃焼式ガス検知方法。

８．請求項７において、第１の前記触媒の温度を検知対象可燃性ガスは着火するがそれよりも高温で着火する可燃性ガスは着火しない温度に設定することを特徴とする接触燃焼式ガス検知方法。

９．排ガスに含まれる窒素酸化物の量と濃度の少なくとも一方を検出するガスセンサであり、流入する排ガスが酸化雰囲気であるときに該排ガス中に含まれる窒素酸化物を捕捉し流入する排ガスが還元雰囲気であるときに捕捉した前記窒素酸化物を可燃性ガスとの接触反応により窒素に

還元する窒素酸化物還元触媒と、該触媒の温度を測定する触媒温度測定装置とを備え、該触媒に酸化雰囲気の排ガスを接触させたのち還元雰囲気の排ガスを接触させて該触媒上の窒素酸化物が窒素に還元されるときの該触媒の温度変化を測定して窒素酸化物の濃度及び量の少なくとも一方を検知するようにしたことを特徴とする窒素酸化物ガスセンサ。

１０．請求項９において、前記窒素酸化物還元触媒は、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも１種と、Ｒｈ，Ｐｔ及びＰｄからなる貴金属から選ばれた少なくとも１種を含むことを特徴とする窒素酸化物用ガスセンサ。

１１．請求項９に記載された窒素酸化物還元触媒を有するガスセンサに酸化雰囲気の排ガスを接触させて該触媒上に窒素酸化物を捕捉し、次いで、該触媒に還元雰囲気の排ガスを接触させて該触媒に捕捉されている窒素酸化物を可燃性ガスと接触反応させて窒素に還元し、窒素酸化物が窒素に還元されるときの温度変化を検出して酸化雰囲気の排ガスに含まれる窒素酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知するようにしたことを特徴とする窒素酸化物の検知方法。

１２．請求項９に記載された窒素酸化物還元触媒を有するガスセンサにより還元雰囲気の排ガスに含まれる窒素酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知する方法であって、還元雰囲気の排ガスを酸化雰囲気の排ガスに変換したのち前記ガスセンサに接触させて排ガス中の窒素酸化物を該窒素酸化物還元触媒上に捕捉し、次に還元雰囲気の排ガスを前記ガスセンサに接触させて前記触媒上に捕捉されている窒素酸化物を窒素に還元し、窒素酸化物が窒素に還元されるときの触媒の温度変化から窒素酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知するようにしたことを特徴とする窒素酸化物の検知方法。

１３．請求項１２において、前記還元雰囲気の排ガスを酸化雰囲気の排ガスに切り替える方法が、還元雰囲気の排ガスを可燃性ガス接触燃焼触媒に流通させて可燃性ガスを燃焼除去するか、あるいは還元雰囲気の排ガスに酸素を含むガスを添加して酸化雰囲気のガスにすることからなることを特徴とする窒素酸化物の検知方法。

１４．排ガスに含まれる硫黄酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知するガスセンサであり、排ガスが酸化雰囲気であるときに排ガス中の硫黄分を捕捉し排ガスが還元雰囲気であるときに捕捉した硫黄分を脱離する硫黄捕捉触媒と、該硫黄捕捉触媒の温度を測定する触媒温度測定装置を備え、該触媒に酸化雰囲気の排ガスを接触させたのち還元雰囲気の排ガスを接触させて該触媒上の硫黄分を脱離させる際に発生した熱から硫黄酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知するようにしたことを特徴とする硫黄酸化物ガスセンサ。

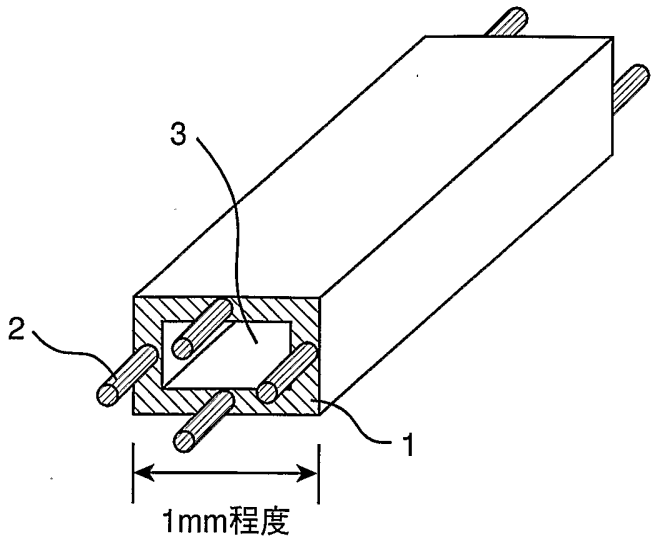
１５．請求項１４において、前記硫黄捕捉触媒は、硫黄捕捉機能を有する成分と、硫黄を脱離する機能を有する成分を含み、硫黄捕捉成分がアルカリ金属またはアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも１種よりなり、硫黄脱離成分がＲｈ，Ｐｔ，Ｐｄからなる貴金属から選ばれた少なくとも１種よりなることを特徴とする硫黄酸化物ガスセンサ。

１６．請求項１４に記載された硫黄捕捉触媒を有するガスセンサに酸化雰囲気の排ガスを接触させて該触媒上に排ガス中に含まれる硫黄分を捕捉し、次いで、該触媒に還元雰囲気の排ガスを接触させて該触媒に捕捉されている硫黄分を還元性ガスと接触反応させて脱離し、硫黄分が脱離するときの温度変化を検出して酸化雰囲気の排ガスに含まれる硫黄酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知するようにしたことを特徴とする硫黄酸化物の検知方法。

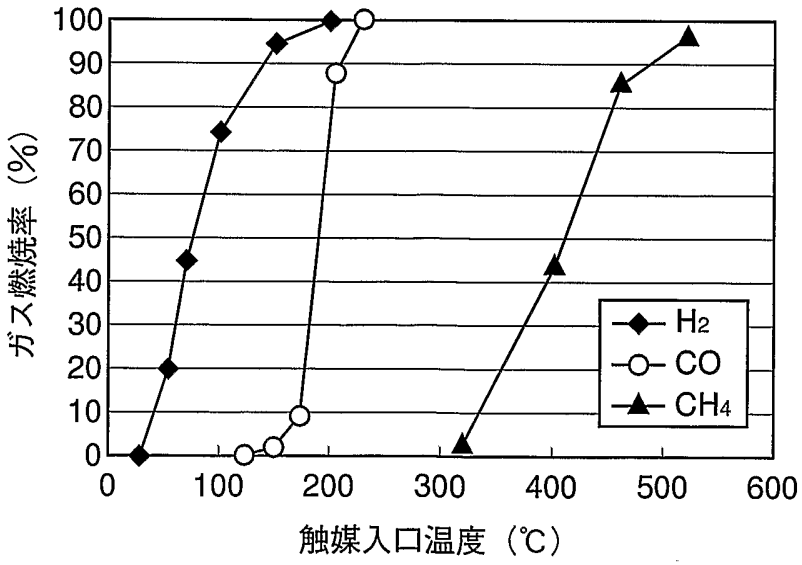
１７．請求項１４に記載された硫黄捕捉触媒を有するガスセンサにより還元雰囲気の排ガスに含まれる硫黄酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知する方法であって、還元雰囲気の排ガスを酸化雰囲気の排ガスに変換したのち前記ガスセンサに接触させて排ガス中の硫黄分を該硫黄捕捉触媒上に捕捉し、次に還元雰囲気の排ガスを前記ガスセンサに接触させて前記触媒上に捕捉されている硫黄分を脱離させ、硫黄分が脱離するときの触媒の温度変化から硫黄酸化物の量及び濃度の少なくとも一方を検知するようにしたことを特徴とする窒素酸化物の検知方法。

１８．請求項１７において、前記還元雰囲気の排ガスを酸化雰囲気の排ガスに切り替える方法が、還元雰囲気の排ガスを可燃性ガス接触燃焼触媒に流通させて可燃性ガスを燃焼除去するか、あるいは還元雰囲気の排ガスに酸素を含むガスを添加して酸化雰囲気のガスにすることからなることを特徴とする硫黄酸化物の検知方法。

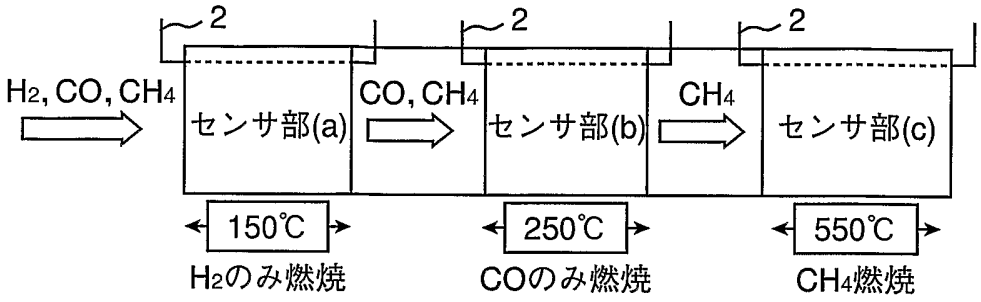
第１図


3
2
1
1mm程度

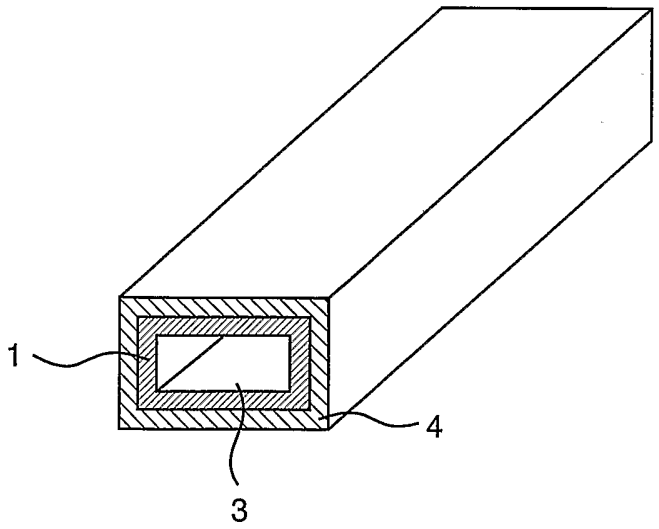
第２図


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
600
ガス燃焼率（%）
触媒入口温度（℃）
H2
CO
CH4

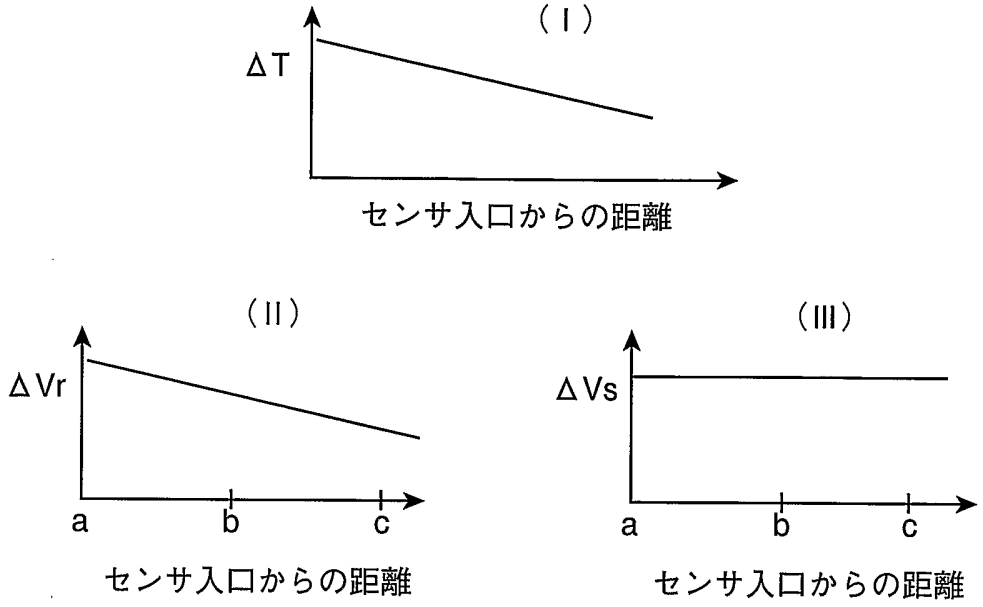
第3図


2
2
2
H2, CO, CH4
センサ部(a)
CO, CH4
センサ部(b)
CH4
センサ部(c)
150℃
250℃
550℃
H2のみ燃焼
COのみ燃焼
CH4燃焼

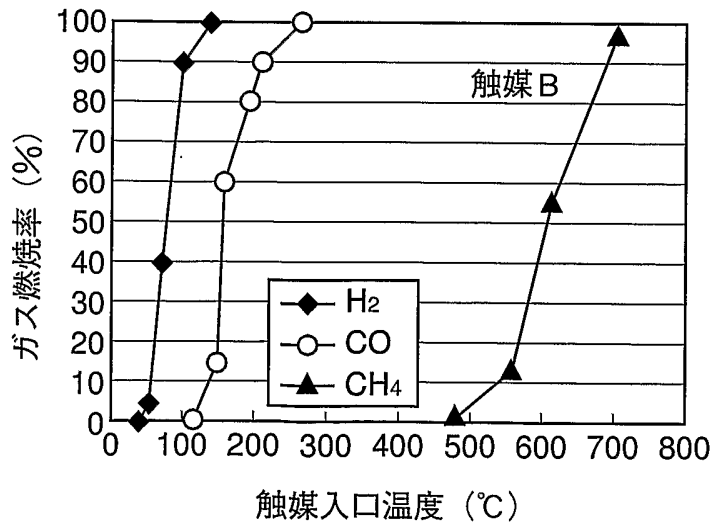
第4図


1
4
3

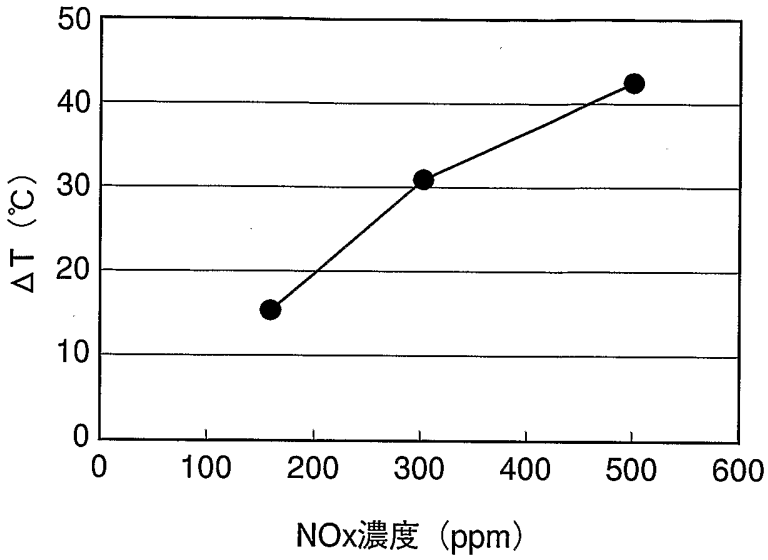
第5図


(I)
ΔT
センサ入口からの距離
(II)
ΔVr
a
b
c
センサ入口からの距離
(III)
ΔVs
a
b
c
センサ入口からの距離

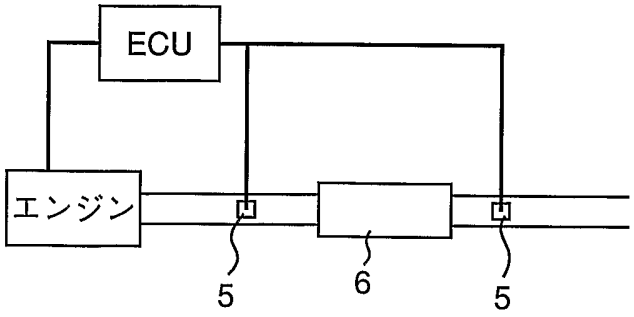
第6図


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
ガス燃焼率（%）
触媒B
H2
CO
CH4
0
100
200
300
400
500
600
700
800
触媒入口温度（℃）

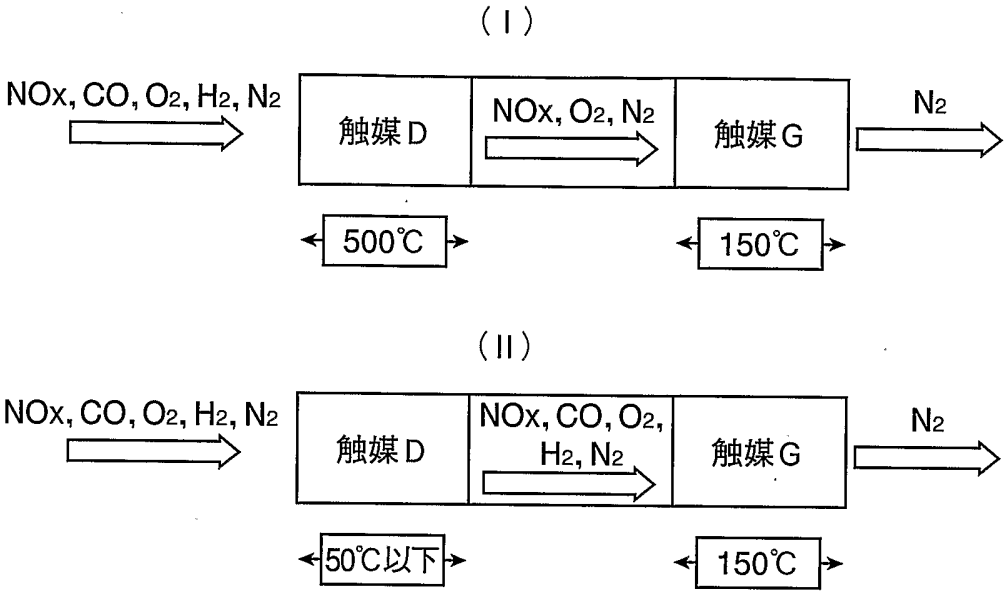
第7図


50
40
30
20
10
0
ΔT（℃）
0
100
200
300
400
500
600
NOx濃度（ppm）

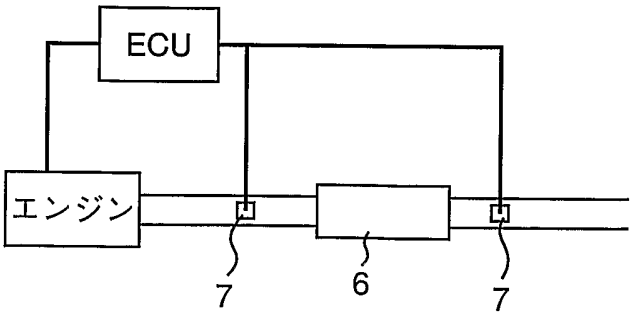
第8図


ECU
エンジン
5
6
5

第9図


(I)
NOx, CO, O2, H2, N2
触媒D
NOx, O2, N2
触媒G
N2
500℃
150℃
(II)
NOx, CO, O2, H2, N2
触媒D
NOx, CO, O2, H2, N2
触媒G
N2
50℃以下
150℃

第10図


ECU
エンジン
7
6
7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G01N27/16, G01N25/22

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[7] G01N27/00-27/24, G01N25/00-25/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-23403 A (Tokyo Gas Chemical Kabushiki Kaisha), 29 January, 1999 (29.01.99), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1,2,4,6,7,8
X	JP 8-159999 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 21 June, 1996 (21.06.96), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none)	1
A	JP 51-143395 A (Figaro Engineering Inc.), 09 December, 1976 (09.12.76), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1

[X] 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 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
08 October, 2003 (08.10.03)	28 October, 2003 (28.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10210

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 5831145 A (Eleftherios M. Logothetis et al.), 03 November, 1998 (03.11.98), Column 1, line 65 to column 2, line 14 & JP 11-44666 A Page 2, right column, line 25 to page 3, left column, line 5	1
A	JP 6-66788 A (Tokyo Gas Co., Ltd., New Cosmos Electric Co., Ltd.), 11 March, 1994 (11.03.94), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	3,5
A	JP 9-15185 A (Kabushiki Kaisha Mori Seisakusho), 17 January, 1997 (17.01.97), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-8
A	JP 55-96442 A (Kabushiki Kaisha Kaku), 22 July, 1980 (22.07.80), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-8
A	WO 91/19971 A (Catalytica, Inc.), 12 June, 1991 (12.06.91), Full text; Figs. 1 to 9 & JP 6-501545 A Full text; Figs. 1 to 9	9-18
A	WO 91/19975 A (Catalytica, Inc.), 12 June, 1991 (12.06.91), Full text; Figs. 1 to 9 & JP 6-501544 A Full text; Figs. 1 to 4	9-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10210

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Inventions according to claims 1 to 8 have a problem of the measurement of an amount or concentration of a combustible gas utilizing a combustion reaction caused by contact, and have a subject matter that a means for removing a combustible gas not to be detected is provided upstream from a gas sensor utilizing a combustion reaction caused by contact.

On the other hand, inventions according to claims 9 to 18 have a problem of the measurement of an amount or concentration of nitrogen oxides and sulfur oxides contained in an exhaust gas utilizing the temperature change of a catalyst caused by a reduction reaction, and have a subject matter that a

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

catalyst is contacted with an exhaust gas having an oxidizing atmosphere and consequently with an exhaust gas having a reducing atmosphere.

Accordingly, this international application does not comply with the requirement of unity of invention, since the application does not relate to an invention or a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP03／10210

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷　G01N　27／16,　G01N　25／22

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（IPC））

Int. Cl⁷　G01N　27／00－27／24,　G01N　25／00－25／72

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	1922－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－2003年
日本国登録実用新案公報	1994－2003年
日本国実用新案登録公報	1996－2003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）

JICSTファイル（JOIS）

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	関連する請求の範囲の番号
X	JP　11－23403　A（東京ガスケミカル株式会社）1999.01.29，全文，第1－5図（ファミリーなし）	1,2,4,6,7,8
X	JP　8－159999　A（富士電気株式会社）1996.06.21，全文，第1－11図（ファミリーなし）	1
A	JP　51－143395　A（フィガロ技研株式会社）1976.12.09，全文，第1－4図（ファミリーなし）	1

☒ 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矛盾するものではなく、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 08.10.03	国際調査報告の発送日　28.10.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 平田　佳規　2W　3009 電話番号　03－3581－1101　内線　3290

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

Ｃ（続き）．　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	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＵＳ　５８３１１４５　Ａ（Eleftherios M. Logothetis et al.）１９９８．１１．０３，第１欄第６５行～第２欄第１４行　＆　ＪＰ　１１－４４６６６　Ａ，第２頁右欄第２５行～第３頁左欄第５行	1
Ａ	ＪＰ　６－６６７８８　Ａ（東京ガス株式会社，新コスモス電機株式会社）１９９４．０３．１１，全文，第１－２図（ファミリーなし）	3,5
Ａ	ＪＰ　９－１５１８５　Ａ（株式会社森製作所）１９９７．０１．１７，全文，第１－３図（ファミリーなし）	1-8
Ａ	ＪＰ　５５－９６４４２　Ａ（株式会社カーク）１９８０．０７．２２，全文，第１－２図（ファミリーなし）	1-8
Ａ	ＷＯ　９１／１９９７１　Ａ（Catalytica, Inc.）１９９１．０６．１２，全文，第１－９図　＆　ＪＰ　６－５０１５４５　Ａ，全文，第１－９図	9-18
Ａ	ＷＯ　９１／１９９７５　Ａ（Catalytica, Inc.）１９９１．０６．１２，全文，第１－９図　＆　ＪＰ　６－５０１５４４　Ａ，全文，第１－４図	9-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０２１０

第Ⅰ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第８条第３項（ＰＣＴ１７条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲 _____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲 _____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲 _____は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１－８に係る発明は、接触燃焼反応を利用して可燃性ガスの量又は濃度を測定することを課題とし、接触燃焼式ガスセンサの前段に検知対象外の可燃性ガスを除去する除去手段を設けたことを主要部とするものである。

一方、請求の範囲９－１８に係る発明は、触媒での還元反応による温度変化を利用して排ガスに含まれる窒素酸化物や硫黄酸化物の量又は濃度を測定することを課題とし、触媒に酸化雰囲気の排ガスを接触させた後、還元雰囲気の排ガスを接触させることを主要部とするものである。

したがって、この国際出願は、一の発明又は単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明に関するものではないので、単一性の要件を満たしていない。

1．☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。