

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4823518号
(P4823518)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 1 A
B O 1 D 53/56 (2006.01)	B O 1 D 53/34 1 2 9 E
B O 1 D 53/74 (2006.01)	F O 1 N 3/08 H
F O 1 N 3/08 (2006.01)	F O 1 N 3/08 Z A B B

請求項の数 6 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2004-515990 (P2004-515990)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年6月19日 (2003. 6. 19)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-535435 (P2005-535435A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年11月24日 (2005. 11. 24)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/019443		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02004/000443		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成15年12月31日 (2003. 12. 31)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成18年6月15日 (2006. 6. 15)		7
(31) 優先権主張番号	60/389, 781	(74) 代理人	100127926
(32) 優先日	平成14年6月19日 (2002. 6. 19)		弁理士 結田 純次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸
		(74) 代理人	100091731
			弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物を還元するための方法および装置、ならびにその制御

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放出源から放出される窒素酸化物ガスを還元するための装置であって、

(a) 放出源から下流の方に窒素酸化物ガスを輸送するための排気ガス導管、

(b) 還元剤を導管の中に注入するためのインジェクター、および

(c) インジェクターより上流側の導管内に位置させた、化学/電気活性材料のアレイが、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 並びに、 $Al_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Mn_aY_bO_x$ 、 $Nb_aTi_bO_x$ 、 $Nb_aW_bO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ 、 $Sb_aSn_bO_x$ 、 $Ta_aTi_bO_x$ および $Ti_aZn_bO_x$ からなる一群から選択されたものを少なくとも3つ含む、ここでa、bおよびcはそれぞれ独立して、0.0005～1であり；ここでxは、化学/電気活性材料中で、存在している酸素が他の元素の電荷とバランスがとれるのに充分な数である、少なくとも4つの化学/電気活性材料のアレイを含む1つもしくはそれ以上のガス分析計を含んでなる装置。

【請求項 2】

インジェクターより下流側の導管内に位置させた1つもしくはそれ以上のガス分析計をさらに含む請求項1に記載の装置。

【請求項 3】

燃焼源が、発電プラント、燃焼炉、蒸気タービン、またはガスタービンである請求項1に記載の装置。

【請求項 4】

放出源が、輸送用またはリクレーション用車両における燃焼源であるか、または建設、

保守、または工業的操作のための機器における燃焼源である請求項 1 に記載の装置。

【請求項 5】

放出源から放出され、窒素酸化物を含み、ガス混合物中に還元剤を注入することによって窒素酸化物が還元される多成分ガス混合物中で、未反応の還元剤の放出量を減少させる方法であって、

ガス混合物の組成含有率に関する情報を求める工程、および

化学 / 電気活性材料のアレイが、 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 並びに、 $Al_aNi_bO_x$ 、 $Cr_aTi_bO_x$ 、 $Mn_aY_bO_x$ 、 $Nb_aTi_bO_x$ 、 $Nb_aW_bO_x$ 、 $Ni_aZn_bO_x$ 、 $Sb_aSn_bO_x$ 、 $Ta_aTi_bO_x$ および $Ti_aZn_bO_x$ からなる一群から選択されたものを少なくとも 3 つ含む、ここで a、b および c はそれぞれ独立して、0.0005 ~ 1 であり；ここで x は、化学 / 電気活性材料中で、存在している酸素が他の元素の電荷とバランスがとれるのに十分な数である、少なくとも 4 つの化学 / 電気活性材料のアレイを含むガス分析計から求められたガス混合物の組成含有率に関する情報に関連させて還元剤の注入を制御する工程

を含んでなる方法。

【請求項 6】

ガス混合物を触媒と接触させ、そして、ガス混合物の組成含有率に関する情報を、

- (a) ガス混合物がいずれかの触媒と接触するより前に、
- (b) ガス混合物がいずれかの触媒と接触した後で、または
- (c) ガス混合物がいずれかの触媒と接触する前と後の両方で、

求める請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、米国仮出願第 60 / 389,781 号 (2002 年 6 月 19 日に提出) の利益を主張するものであり、該出願のすべてを、すべての目的において本明細書の一部として援用するものとする。

【技術分野】

【0002】

本発明は、窒素酸化物を還元するための方法および装置に関する。より詳しくは本発明は、還元の制御に役立たせる目的で、窒素酸化物を含む多成分ガス混合物の組成含有率に関する情報を得るためのガス分析計の使用に関する。

【背景技術】

【0003】

放出源から放出される窒素の酸化物 (NO_x)、たとえば燃焼の結果として生成するようなものは、「酸性雨」問題、光化学スモッグ問題の主原因で、環境に被害をもたらすものとされている。したがってそれらの有害物質は、燃焼プロセスからの排気ガスのような、放出源により放出されるガスから可能な限り除去してから、環境中に排出するべきである。

【0004】

NO_2 および主として NO の形態の、窒素酸化物の排出源の 1 つは、石炭、石油、ガス、ガソリン、ディーゼル燃料その他化石燃料を燃焼させることにより生成するものである。化石燃料を燃焼させるのは、たとえば固定式の装置、たとえば熱の発生または応用のための機器である燃焼炉である。燃焼炉は、発電プラントで蒸気タービンを動かすための蒸気発生器のようなボイラーに関連して、溶鉱炉または化学反応器におけるような工業的運転に関連して、または個人が消費する熱の供給に関連して、使用される。

【0005】

さらに、輸送や娯楽のための車両の内燃機関のような、機械動力を供給するための機器を含めた、移動式の機器、または建設、保守または工業用の設備の一部；または、圧縮した燃焼流体 (たとえば空気) により駆動されるタービンで、たとえばジェット航空機のエンジンに使用されているようなガスタービン、などの中でも化石燃料を燃焼させている。

しかしながら、内燃機関またはガスタービンのようなガスを放出する機器は、固定式の用途でも使われている。上に挙げたような機器から排出される排気ガスは、窒素酸化物を含むガスの多成分混合物である。窒素酸化物はさらに、工業廃棄物や都市廃棄物の焼却プラントからも放出される。それに加えて、一酸化炭素および炭化水素もまた、それらの放出源から放出される。

【 0 0 0 6 】

窒素酸化物を含むガス混合物の中への還元剤の注入を制御する必要性に関しては、問題がある。そのガス混合物中に存在する窒素酸化物を、可能な限り大量に還元させるようにするのが望ましい。その目的のために、存在している窒素酸化物の量に関して、化学量論的に過剰な量の還元剤が、そのガス混合物中に、したがってその窒素酸化物中に注入されることが多い。還元剤を過剰に使用するのは、設計上そうになっている訳ではなく、その主な原因は、ガス混合物の組成含有率に関して、化学量論的に当量の必要となる還元剤を正確に計算できるほどの情報が得られないからである。窒素酸化物を含むガス混合物の組成含有率は、その放出源から究極の行き先たとえば大気への排出地点まで、導管を移動している間に変化することが多く、それを予想することは極端に困難である。その結果、窒素酸化物の大部分を還元させることを期待するために、かなりの量の還元剤を注入して、後になって過剰であったことが明らかになるのである。このことの原因が、不正確あるいは不完全な情報に基づいた計算のためなのか、または、使用量が少なすぎる運転はしないとの確信から過剰量を採用する戦略のためなのか、または、量のいかに関わらず反応が不完全なるためなのか、は別にして、同じような望ましくない結果が経験される、すなわち未反応の還元剤が大気中に排出されて、それ自体が汚染物質となってしまうのである。アンモニアが還元剤の場合には、これはアンモニアスリップと呼ばれている。スクラバーを通していないか、その他の理由で硫酸酸化物を含むガス混合物では、未反応のアンモニアがその硫酸酸化物とも反応することができ、腐蝕性で粘着性のある硫酸アンモニウムおよび/または硫酸水素アンモニウムの析出物を生じて、導管の機構を汚染する。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

そのため、還元反応の制御、特に、窒素酸化物を含有するガス混合物中への還元剤の注入の制御が可能な、窒素酸化物を還元するための方法および装置が必要とされている。具体的には、ガス混合物の組成含有率についての情報に関連して、注入すべき還元剤の量を計算することを可能とする方法および装置が必要とされている。

【 0 0 0 8 】

本発明はこのような必要性を満たそうとするもので、ガス混合物の分析を行うことでその組成含有率に関する情報が得られるような、方法および装置を提供する。ある種の実施態様においては、その中をガス混合物が輸送されている導管内部の、ガス混合物についての有用な情報、特にその窒素酸化物含量に関する有用な情報が展開される機会の得られやすい位置に置いた、ガス分析計を用いて解析を行う。別なある種の実施態様においては、この目的のために、ガス混合物内における、その中の個々の成分ガスの含量および/またはその中のガスのサブグループの合計の含量に関する信号を出力するガス分析計を採用する。また別なある種の実施態様においては、その情報を意志決定ルーチンおよび/またはマップの中に入力して、ガス混合物の中、従って還元すべき窒素酸化物の中に注入すべき還元剤の所望の量を計算するのに使用することができる。本発明のその他の実施態様については以下にさらに具体的に説明するが、以下の記述を読めば当業者には明らかとなるであろう。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明の1つの実施態様は、放出源から放出される窒素酸化物ガスを還元するための装置であって、それに含まれるのは、(a) 前記放出源から下流の方に窒素酸化物ガスを輸送するための排気ガス導管、(b) 還元剤を前記導管の中に注入するためのインジェクタ

一、および(c)前記インジェクターより上流側の前記導管内に位置する1つもしくはそれ以上のガス分析計である。

【0010】

本発明の別な実施態様は、放出源から放出され、窒素酸化物を含む多成分ガス混合物内で、前記ガス混合物の中に還元剤を注入することによって窒素酸化物を還元させる場合に、前記ガス混合物の組成含有率に関する前記情報を求め、前記ガス混合物の組成含有率に関する前記情報に関連させて前記還元剤の注入を制御することにより、注入すべき還元剤の量を求める方法、またはその量を減らすかもしくは未反応の還元剤の放出を削減する方法である。

【0011】

10

本発明の別な実施態様は、放出源から放出され、窒素酸化物を含む多成分ガス混合物内で、前記ガス混合物の中に還元剤を注入し、前記ガス混合物を触媒と接触させることによって窒素酸化物を還元させる場合に、前記ガス混合物をいかなる触媒と接触させるよりも前に、前記ガス混合物の組成含有率に関する情報を求め、前記ガス混合物の組成含有率に関する前記情報に関連させて前記還元剤の注入を制御することにより、注入すべき還元剤の量を求める方法、またはその量を減らすかもしくは未反応の還元剤の放出を削減する方法である。

【0012】

本発明の別な実施態様は、放出源から放出され、窒素酸化物を含む多成分ガス混合物内で、前記ガス混合物の中に還元剤を注入し、前記ガス混合物を触媒と接触させることによって窒素酸化物を還元させる場合に、前記ガス混合物を触媒と接触させた後に、前記ガス混合物の組成含有率に関する情報を求め、前記ガス混合物の組成含有率に関する前記情報に関連させて前記還元剤の注入を制御することにより、注入すべき還元剤の量を求める方法、またはその量を減らすかもしくは未反応の還元剤の放出を削減する方法である。

20

【0013】

本発明の別な実施態様は、放出源から放出され、窒素酸化物を含む多成分ガス混合物内で、前記ガス混合物の中に還元剤を注入し、前記ガス混合物を触媒と接触させることによって窒素酸化物を還元させる場合に、前記ガス混合物をすべての触媒と接触させた後に、前記ガス混合物の組成含有率に関する情報を求め、前記ガス混合物の組成含有率に関する前記情報に関連させて前記還元剤の注入を制御することにより、注入すべき還元剤の量を求める方法、またはその量を減らすかもしくは未反応の還元剤の放出を削減する方法である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

窒素酸化物は、約850～約1200、好ましくは約900～約1100の温度では、触媒が存在していなくても還元剤と接触させることで、減少させることができる。これは通常、選択的無触媒還元と呼ばれている。還元を実施するのに十分な高温を得るための最も一般的な方法は、それから窒素酸化物が放出されている、燃焼源のような、放出源の中または近くで、窒素酸化物を含むガス混合物の中に還元剤を注入することである。窒素酸化物は、放出源の高温のためにほとんどが転換されて毒性のない分子状窒素となる。典型的に使用される還元剤はアンモニア(たとえば、無水アンモニア)であるが、尿素もまたそれに代わる還元剤として使用される。無触媒還元の場合には、接触還元(後述)に比較して、同程度の還元をさせようとする、3倍から4倍の還元剤が必要である。

40

【0015】

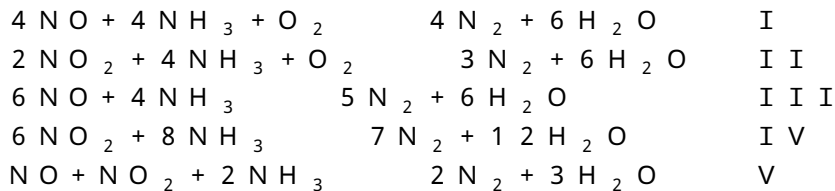
したがってより一般的なのは選択的接触還元であって、その場合、放出源、たとえば燃焼源から放出される窒素酸化物の減少は、触媒の存在下で窒素酸化物と還元剤とが接触することにより起きる。必要とされる還元剤を最適に利用できるようにするためには、選択的接触還元プロセスが、燃焼装置のような放出源からの窒素酸化物を除去するのに適しているが、その理由は排気ガス中の酸素含量にある。還元剤としては、アンモニアガス(たとえば、無水アンモニア)そのものが適していることが証明されているが、それは、アン

50

モニアは適当な反応触媒の存在下では窒素の酸化物と容易に反応するが、そのガス中に存在する酸素とはほんのわずかしかなら反応しないからである。尿素もそれに代わる還元剤として選択される。

【0016】

たとえば燃焼排気ガス中に含まれる窒素酸化物を選択的に還元するためには、その排気ガス流れの中に、加圧下で蒸気状のアムモニア（ NH_3 ）が、鋭意検討されているところではあるが、圧力をかけずに水に溶解させたアムモニアをフィードし、接続した導管ガス流路の内部に適切なパッフルを用いた混合セクションにより、流線が認められないようなアムモニアの分布と、排気ガスの流れ中の温度を得ることが知られている。燃焼炉の煙道から放出されるガス混合物にはたとえば、1～20容積パーセントの O_2 、40～2000容積ppmの窒素酸化物、および10～5000容積ppmの SO_2 および SO_3 が含まれる。還元剤としてのアムモニアを使用することによる窒素酸化物の接触還元は典型的には、次に示す1つもしくはそれ以上の反応に従って進行する。



【0017】

図4に見られるように、典型的な燃焼プロセスにおいては、燃焼炉（1）から排出される煙道ガスは、パイプ（20）を通過して、高温で運転されている電子フィルター（2）に入って、そこでダストを除去される。次いでアムモニア/空気-混合物を、インジェクター（3）を通して導入してそのガスと接触させるが、フィルター（2）よりも下流側で排気ガスの中へ均一に分散させる。次いでその混合物を、パイプ（22）を通して、接触還元反応器（4）の中へフィードする。

【0018】

図4に示しているように、反応器（4）の中の触媒（7）は、触媒床を垂直に配置したものであってもよく、その第1シリーズの床を（5）を第2シリーズの床（6）よりも上に配置する。所望により、ガス分析計を個々の触媒床の間に配置することもできるし、あるいは第1シリーズと第2シリーズの床5と6の間に配置することもできる。この触媒は、排気ガス中の窒素酸化物を接触還元させるために、たとえば、積み重ねて配置したモノリシックなセラミックハニカム触媒の形態であってもよい。反応器（4）の中に位置させる、触媒の間、あるいは個々の触媒床の間の距離は、各種幅広い範囲で許される。触媒または触媒床の空間配置における寸法は、導管内でのガスに乱流的な横方向の動きを作り、局所混合や「チャネリング」を避けることができるように、決める。

【0019】

ガス混合物は、還元反応器（4）から、所望により、パイプ24を通して硫黄酸化物スクラバー（8）へ送るが、そこで硫黄酸化物は水または希硫酸水溶液と反応して、濃 H_2SO_4 を形成する。スクラバー（8）から出てくる完全に清浄化した排気ガスをパイプ（26）によって煙突（9）に送って、大気中に排出させる。図4においては、排気ガスはその放出源の燃焼炉（1）から放出されて、パイプと他の構成要素を移動していった、最終的な行き先である煙突（9）に達し、大気中に排出される。燃焼炉（1）から煙突（9）への流れの方向を下流側とし、その反対方向を上流側と考える。排気ガス混合物がその中を移動していきその中で還元反応が起きる、パイプとその他の構成要素は、共に働いて、ガス混合物の流動、輸送、処理および処置のための導管となっている。ガス分析計、またはその（単一または複数の）ガス検出要素は、この導管の中のいかなる位置にも設置することが可能であって、それはパイプの中であってもよいし、あるいは、反応器4の中に位置する触媒（7）のような構成要素の中であってもよい。図4の装置では、多段の触媒床が画かれているが、同じやり方で、その装置に複数の触媒を入れることも同様に可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

別な方法として、図 5 に示したように、ダストフィルター (2) を触媒 (7) よりも下流側に位置させてもよい。さらに別な方法として、図 6 に示したように、脱窒対象のガス混合物を、1 つもしくはそれ以上の触媒または触媒床を含む反応器 3 0 の中を、水平に通過させることもできる。上述のように、この水平配置において複数の触媒および / または触媒床を用いることができるが、1 つもしくはそれ以上のガス分析計をそれぞれの触媒および / または触媒床の間に位置させることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明による方法においては、窒素酸化物を選択的に還元させるのに適した触媒ならば、実質的にどのような触媒でも使用することができる。それらの例を挙げれば、活性炭、または鉄、チタン (たとえば、マンガンベースの TiO_2)、タンゲステン、バナジウムおよびモリブデンの酸化物の混合物である触媒 (たとえば、独国特許第 2 4 5 8 8 8 号明細書参照、該特許のすべてを、すべての目的において本明細書の一部として援用するものとする)、または天然または合成アルミニウムシリケート、たとえばゼオライト (ZSM-5) からの触媒、または、白金族の貴金属を含む触媒などがある。たとえば、窒素酸化物および硫黄酸化物を含む煙道ガス流れを、二酸化チタン (TiO_2)、シリカ (SiO_2) および / またはアルミナ (Al_2O_3) を含む担体に担持させた 3 ~ 15 重量 % の五酸化バナジウム (V_2O_5) を実質的に含有する触媒を含む触媒床を通すことができる。

【 0 0 2 2 】

窒素酸化物を還元させるための触媒は、いかなる幾何学的形状を有していてもよく、たとえば、ハニカムモノリスの形状、ペレット成形物、あるいは粒子状の形状であってもよい。しかしながら、たとえばハニカム触媒のように、触媒床の中に、大きな空間と平行になったガスチャンネルが得られるような触媒形状が好ましいが、その理由は、導管中のガスにはかなり大量のダストを含んでいることが多く、そのようにしておかないと触媒床を閉塞させてしまう可能性があるからである。ハニカム形状であれば背圧がかかりにくく、またダストをより簡単に除去できる可能性があるからである。脱窒触媒は、たとえば、長さが 1 5 0 mm x 1 5 0 mm x 1 5 0 mm の寸法、セル密度が 1 6 / cm^2 で、モルデン沸石タイプのゼオライトコーティングをした、ムライトハニカム本体からなる、担持触媒として製造することができる。粒状活性炭の場合には典型的には、移動床が使用される。

【 0 0 2 3 】

触媒は、触媒活性のある物質のみからなってもよいし (固体触媒)、あるいは、場合によりさらにその表面積を大きくするための酸化物質層でコーティングした不活性な、セラミックまたは金属体の上に、触媒活性のある物質を析出させたものでもよい (担持触媒)。たとえば、触媒は、好ましくは流れを垂直に下向きとした、固体床反応器の形状の中に入れてもよい。その反応器には、触媒活性のある物質として結晶性バナジウム - チタン化合物を含むハニカム構造が含まれていてもよい。導管ガスブローの大きさを選定する際には、固体床反応器における圧力損失を考慮に入れる。反応器の中で垂直に下向きに流すのは、固体不純物の触媒内部への堆積を防ぎ、それらを受容可能な範囲に維持するためである。発生する堆積物は、圧縮空気またはスチームを用いて断続的に除去する。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、単一反応器の中で実施される触媒反応は、温度範囲約 2 5 0 ~ 5 5 0 、好ましくは約 3 5 0 ~ 4 5 0 、より好ましくは約 3 8 0 ~ 4 2 0 で実施することができる。温度が高すぎるために、還元剤が変質 (たとえば、アンモニアの NO_x と水への転化) するようなことがあってはならないし、また、温度が低すぎるために、還元剤が放出された NO_x と完全に反応せずに、大気中に放出されて、それ自体が汚染物質となってしまうようなこともあってはならない。還元剤と窒素酸化物とのモル比は典型的には、約 0 . 6 ~ 1 . 8 、好ましくは約 1 . 0 ~ 1 . 4 の範囲である。発電プラントのような燃焼源を含む設備を全負荷運転したような場合には、煙道ガス温度は容易に 3 5 0 ~ 4 0 0 に達することができるが、このような温度は脱窒触媒が使用できる温度である。変動負荷運

10

20

30

40

50

転の場合には、部分負荷の領域では煙道ガスの温度が一般に、触媒を働かせるのに必要な最低温度より低くなってしまうので、その反応温度を維持するために、ボイラーで熱を除去する最後の工程の前に、典型的には、煙道ガスを分岐させるためのバイパス接続システムが必要となる。

【 0 0 2 5 】

高ダスト領域での運転を実施すると、さらにその上に、導管ダストによる触媒の摩耗が起こり、それが堆積の原因となって触媒チャンネルや細孔を閉塞させることになる。そのような問題を防ぐために、比較的短い間隔で、（たとえば）加熱スチームを用いた吹き飛ばしによって清浄化してやる必要がある。しかしながら、この還元工程は、ダストをほとんど含まないか、大部分のダストを予め除去した排気ガスを使用して実施するのが好ましいが、それは、触媒に対する機械的または熱的負荷がかなり低減されるからである。ダストを除去するためには、高温電子フィルターを使用するのが特に好適である。このタイプのフィルターは、低温型の電子フィルターに比較すると設備費が少し高くつくが、再加熱の手段と、触媒の摩耗に関わる問題を避けることが可能である。さらにいずれの実施態様も、除去したダストが還元剤を汚染しないという利点を有している。

【 0 0 2 6 】

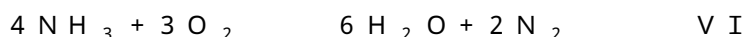
煙道ガス中の窒素酸化物の含量を効果的に減少させるための、先に挙げた 1 つの方法は、反応 I ~ V に従う場合に必要な化学量論量よりも過剰に還元剤を添加することであった。しかしながら、還元剤が脱窒反応において完全に転化されない場合には、排気ガスが大気中に放出された後にも、少量の還元剤が排気ガス中に存在し（その還元剤がアンモニアの場合には「アンモニアスリップ」と言われる）、処理した煙道ガス中の還元剤の含量を、受容可能なレベルのたとえば 5 ~ 10 容積 ppm に抑えようという、通常設定される目標が達成できない。代替の方法で、還元剤を化学量論量未満で使用し、触媒の使用量を増やすことでそれを補おうとすると、触媒費用が高くなる。さらに、脱窒プロセスの効率も低下するが、それは、還元剤が化学量論量に欠けるということが反応にとっては限定因子であって、受容可能なレベルには窒素酸化物の還元が起きないからである。本発明の方法と装置を使用すると、脱窒にかけるガス混合物の組成含有率についての情報が得られ、ガス混合物の中に注入すべき還元剤の正確な量を求めることができ、その結果未反応の還元剤の放出を減少させることが可能となる。

【 0 0 2 7 】

脱窒反応を制御するという目的のためには、ガス混合物が大気中に放出される前に、前記ガス混合物の組成含有率についての情報を得て、反応の成果を評価できることが好ましい。そのようなタイプの情報入手は、たとえば、反応が無触媒の場合には、ガス混合物が還元剤の注入点を過ぎた後で、また触媒反応の場合にはガス混合物が還元反応器より下流側に過ぎた後で、1 つもしくはそれ以上の地点で行うことができる。別な方法として、未反応の還元剤を酸化させるための酸化触媒を用いる場合には、その組成物に関する情報は、ガス混合物がその酸化触媒より下流を通過した後の 1 つもしくはそれ以上の地点で求めることもできる。

【 0 0 2 8 】

そのような酸化触媒を用い、還元剤がたとえばアンモニアであるような場合には、以下の反応に従って、アンモニアを酸化して窒素と水にする：



この目的のための典型的な酸化触媒は、遷移金属系のもので、たとえば、銅、クロム、マンガンおよび/または鉄の酸化物を含むものである。シリカに担持させた、バナジウムとアルカリ金属の原子比が約 1 : 2 から 1 : 5 までの範囲となるように助触媒としての少なくとも 1 種のアルカリ金属を含む、実質的に約 2 ~ 7 重量%のバナジウムからなる触媒を使用するのが有利であるが、それはこの触媒が反応 V I による高い転化率を与えるからである。使用するのに好ましいアルカリ金属はカリウムである。

【 0 0 2 9 】

本発明の方法と装置を用いて窒素酸化物の還元を制御することを可能とする方法の 1 例

は、たとえば窒素酸化物を含有するガス混合物の中への還元剤注入を制御することによる、窒素酸化物の中への還元剤注入を制御することである。燃焼源から放出される窒素酸化物の場合には、還元反応の制御は、燃焼によって生成する排気ガスの流れの組成含有率によって影響される。窒素酸化物の中に還元剤を注入する前および後のいずれの時点においても、測定点における排気ガスの組成含有率に関する情報が得られる。

【 0 0 3 0 】

窒素酸化物を含有するガス混合物の組成含有率に関する情報は、ガス混合物に暴露させたガス分析から得ることができる。このことは、窒素酸化物を含有する混合物を、その放出源からその最終的な行き先、たとえば大気中への排出まで輸送している導管の中に1つもしくはそれ以上のガス分析計を設置することによって、最も都合よく実施される。燃焼源から放出される排気ガスの場合、燃焼排気ガスは高温に達するために、それによって多くの分析機器を構成している材料および計装が劣化することから、これは1つの挑戦と言える。本発明で使用するようなガス分析計は、温度が約300 もしくはそれ以上のガスまたはガス混合物に暴露させても、劣化を起こさない、あるいは作動不良を起こさないものである。この分析計は、約400 またはそれ以上、約500 またはそれ以上、約600 またはそれ以上、約700 またはそれ以上、約800 またはそれ以上、約900 またはそれ以上、または約1000 またはそれ以上でも劣化しない、あるいは作動不良を起こさないことが好ましい。したがって、本発明において使用するガス分析計は、反応要素またはそのガス検出要素を含めて、上記のような温度を有するガス混合物に設置することができ、したがって、還元反応をさせるために還元剤を注入するのと同じの導管の中に位置させることができる。導管に組み込んだままの分析計は、その分析計の信号出力を他へ伝送してさらに処理するために、導線とは接続されるが、分析計と、還元すべき窒素酸化物または窒素酸化物を含有するガス混合物との間の唯一の接触は、その中を窒素酸化物が発生源からその最終的な行き先まで輸送される導管の中で起きる。この分析計は、分析のために導管の外部にある別なチャンバーにガスを引き出して操作するものではない。

【 0 0 3 1 】

窒素酸化物を含有するガス混合物に暴露されるガス分析計は、還元反応を制御するための、ガス混合物の組成含有率に関連する情報を得るために使用される。その情報は特に、たとえば窒素酸化物を含有するガス混合物の中への還元剤の注入によって、窒素酸化物の中への還元剤の注入を制御するために使用される。還元剤が注入される前、または（触媒を使用する場合なら）ガス混合物が触媒と接触するより前に得られるガス混合物の組成含有率に関する情報を使用することによって、化学量論的に正確な還元剤の量を計算するのに役立たせることが可能となる。この「化学量論的に正確な」量とは、混合物中に存在するすべての窒素酸化物と反応するのに十分な量であって、しかも、その混合物と共に下流に輸送されてそれ自体汚染物質となってしまうような過剰の還元剤を供給しない量のことを言う。還元剤を注入した後で得られるガス混合物の組成含有率に関する情報は、化学量論的に正確な還元剤の量を求めた計算の正しさを評価するのに使用することができる。インジェクターより下流のガス混合物、および（触媒を使用するならば）触媒よりも下流のガス混合物が、目的とするよりも多くの窒素酸化物、または目的とするよりも多くの還元剤を含んでいることからその計算が正確でなかったということが判れば、還元反応の位置よりも下流側で得られた情報をベースにして、計算の調整をすることができる。

【 0 0 3 2 】

図7は、触媒を使用した還元反応器44の位置よりも上流側40と下流側42の両方、さらには、前記還元剤の注入点よりも上流側46にガス分析計を配置しうることを示した流路図である。導線48、50および52によって、ガス混合物の組成含有率についての情報が還元剤制御システム54に送られる。還元剤を注入するためのポンプに加えて、この還元剤制御システムには、意志決定ルーチンおよび/またはマップが含まれていてもよい。ガス分析計46からの情報を制御システム54に供給することで、ガス混合物中へ注入すべき還元剤の量についての第1の計算を実施に役立たせることができる。ガス分析計

40からの情報を制御システム54に供給することで、還元剤が目的通りの量と分布でガス混合物中にあるかどうかを評価して、そしてそのような知見をもとに、ガス混合物中へ注入すべき還元剤の量の元々の計算に必要な調整を加えるのに役立たせることができる。ガス分析計42からの情報を制御システム54に供給することで、窒素酸化物と還元剤の両方が目的とする程度までそのガス混合物から消失しているかどうかを評価して、そしてそのような知見をもとに、ガス混合物中へ注入すべき還元剤の量の元々の計算に必要な調整を加えるのに役立たせることができる。

【0033】

ガス発生源56は、固定式の燃焼源、たとえば、燃焼炉または蒸気タービンのためのボイラー；固定式、移動式または自己推進式とすることが可能な燃焼源、たとえばガスタービンまたは内燃機関；または燃焼を伴わない化学反応、たとえば工業用プロセスなどであってもよい。還元剤としてアンモニアを挙げているが、他の還元剤たとえば尿素なども使用できる。

【0034】

還元剤のインジェクターの操作を制御するために、この還元剤制御システムでは、還元反応の各種操作特性についての、ある種の意志決定ルーチンを実施する。ガス分析計が制御システムに提供する情報は、操作特性、たとえば還元剤の注入の量と速度など、反応開始前のガス混合物中の還元剤の存在、および反応が完結した後にガス混合物中における窒素酸化物および/または還元剤の存在量からの反応の成果、などである。還元剤制御システムは、ガス混合物中に存在すると測定された窒素酸化物の量をもとにして、必要な還元剤の初期量を計算し、反応前に還元剤がガス混合物の中にうまく取り込まれるかどうかの程度、および還元剤のスリップなしに窒素酸化物がそのガス混合物から反応により無くなる程度に応じて、その計算を調整することによって、還元剤の注入を制御する。

【0035】

還元剤制御システムにおける意志決定ルーチンは、マイクロプロセッサチップによってプログラムを実行し、その情報に、1つもしくはそれ以上のアルゴリズムおよび/または数学的演算を適用して、具体的な操作特性によって処理すべき、目的とする状態または条件に相当する数値の形で決定を行う。意志決定ルーチンの結果をもとにして、還元剤制御システムによって指示が出され、それによって、還元剤の注入の速度および量を変更させて、還元反応を可能な限り理想的な実施状況に変化させるが、その理想的な状況は、残存窒素酸化物が最小となり、還元剤のスリップが最小となることで特徴つけることができる。本発明の好ましい実施態様においては、還元される窒素酸化物を含有するガス混合物は、還元反応の後では、窒素酸化物がゼロまたは実質的にゼロ、および/または還元剤がゼロまたは実質的にゼロである。

【0036】

意志決定ルーチンを実施するには、その還元剤制御システムでは、マップを使用してもよい、というよりは、好ましくは使用する。マップはリード・オンリー・メモリー中に記録されている、還元反応の各種操作特性についての情報の電子蓄積情報である。1つの実施態様においては、具体的な操作特性に関連させたマップの中に、一連の定量化された数値が記述される。これはたとえば、350～750の間の温度範囲を、25刻みに分割するようなことである。次いで、記述された範囲内で、パラメーターまたは操作特性の個々それぞれの数値に関して、マップが1つもしくはそれ以上のその他の操作特性についての受容可能な数値、または意志決定ルーチンに使用される因子に関連づける。マップは、リレーショナルデータベースの形態で作成することができ、コンピュータプログラムのブックアップインストラクションによってアクセスすることができる。

【0037】

窒素酸化物を還元させる反応の操作を制御するための意志決定ルーチンを実施するにおいては、操作特性Aの状態または条件を代表するような、たとえば電気信号の大きさのような数値を、その還元剤制御システムに入力することができる。次いでその信号をどのように意志決定ルーチンによって使用し得るかについての1つの例においては、そのマイク

10

20

30

40

50

ロプロセッサチップが、それぞれ操作特性BおよびCの状態または条件の代表値を決定し、BおよびCのための数値を参照しながら、操作特性Aのための目標値Dを決定する。その目標値は、そのようにマップの中に記録されてある、予め選択された数値であってもよいし、あるいは、還元剤制御システムによってマップ中に記録された数学的演算を用いて計算された数値であってもよいが、Dを特定するための計算は、BおよびCの数値が求められた場合だけに実施する。たとえば、AとBとの間の差の絶対値を求め、そしてこの絶対値をCに加えて、目標値Dとする。

【0038】

操作特性Aの数値を目標値Dと比較し、AがDに対して望ましい関係にあれば、その還元剤制御システムは、操作におけるいかなる調整も指示することはない。AがDに対して所望の関係にないような場合には、その意志決定プロセスは、さらに別な態様として、マップを読み取って、操作特性EおよびFのための数値に対応する、Aの数値の所望の値または範囲を求めるか；または、マップを読み取ることにより、Aのための所望の数値を計算して、EおよびFについての数学的演算を実施するのに使用する係数を求めることができる。EおよびFのための数値は、意志決定の時点で求められるか、あるいはマップ中に蓄積されていた予め選択された数値とすることができる。いずれの場合においても、Aのための所望の数値が求まりさえすれば、その還元剤制御システムが還元反応に必要な操作特性に指示を出して、Aの所望の値を得るのに必要な様に調整する。操作特性Aそのものを制御してもよいし、あるいは、Aの状態または条件に影響を及ぼすことが可能な他の操作特性を制御してもよい。たとえば、還元反応は、還元剤の注入の量または頻度を調整することによって、または異なった位置にあるインジェクターによる注入のタイミングを調整することによって、または、ガス混合物または還元触媒を加熱または冷却したり、および/または放出源の操作を調整する、たとえば燃焼反応における燃料対空気の比を調整したりすることによって、制御することが可能である。

【0039】

本発明において、化学反応によって放出されるガス、たとえば燃焼源の排気ガスの組成含有率に関する情報は、還元剤制御システムの意志決定に入力するために使用できる。先に挙げた例においては、燃焼排気ガスに関する情報は、操作特性A、B、C、EまたはFのうちのいずれか1つもしくはそれ以上に関して入力する代表値として使用するか、または意志決定ルーチンによって実行しようとしている操作の係数として使用することができる。本発明においては、ガス組成物についての情報は、意志決定ルーチンの中に1つもしくはそれ以上の信号の形で入力されるが、そのような信号は、その放出ガス流れの中に含まれる特定の個々の成分ガスや、含まれる成分ガスの全部ではないがそのいくつかからなる特定のサブグループや、個々の成分とサブグループの両方、についてのそれぞれの濃度に関連するものである。その関係は数学的な関係であってよく、たとえば単調な関係でもよいし、あるいは、対数、逆数、または縮尺値を含んでいてもよい。これはガス分析計、たとえば化学/電気活性材料のアレイを放出ガス流れに暴露させることによって発生させることができるが、それらはたとえば電氣的信号であっても光信号であってもよい。

【0040】

放出ガス流れの中に含まれている特定の成分ガスまたはサブグループの個々の濃度についての情報を得ることが可能であるために、マップを較正することが可能となる。制御すべき反応または機器を実使用する前にマップを作る場合には、各種のパラメーターまたは操作特性を代表する数値を、実使用の場合に予想されるすべての条件を近似させ、十分に大きな、サンプルサイズの異なった条件のもとで、その反応または機器を系統的に運転してみて、求めておかねばならない。ガス分析計、たとえば化学/電気活性材料のアレイは、放出ガス流れの組成物を分析し、含まれる個々の成分またはサブグループの濃度に関する情報を得るのに使用して、同一の操作条件下で測定された他のパラメーターまたは操作特性の数値に関連させて、マップ中に記録させる。

【0041】

しかし場合によっては、放出ガスの流れにおける個々の成分またはサブグループの濃度

10

20

30

40

50

に関する情報を与えるこの能力を、還元反応を実行中にリアルタイムでマップを校正または再校正するのに使用することができる。たとえば、マップの中で、個々のガス成分またはサブグループの濃度を代表する数値と各種のパラメーターまたは操作特性の代表値との間の関係を確立することで、供給すべきガス濃度の値をリアルタイムで得ることができる。これは、個々のガス成分またはサブグループの濃度を代表する数値を因子または係数として使用した、数学的演算を含む意志決定ルーチンの形をとることもできる。数学的演算が意志決定ルーチンの実行において実施されて決定が下されるまでは、その個々のガス成分またはサブグループの濃度を代表する数値を求めないでおくこともできる。決定をする段階になってのみ、個々のガス成分またはサブグループの濃度を代表する数値を求めて、そして意志決定ルーチンに供給するのであり、そしてそのようにしてなされた決定は、その決定がなされた時点では正確ではなくなってしまうような情報にもとづいてなされる必要はない。1つもしくはそれ以上のパラメーターまたは操作特性を、個々のガス成分またはサブグループの濃度についての情報と、反応または機器が実働時にリアルタイムで得られたガス濃度についての情報とに関連づけたマップは、明らかに、実質的な価値を有しているが、その理由はリアルタイムにひっきりなしに、実質的にマップの再校正をすることが可能だからである。

10

【0042】

本発明において、放出されたガス組成物についての情報は、放出ガス流れの分析が可能な1つもしくはそれ以上の化学/電気活性材料を用いたガス分析計から、マップに供給することができる。次いで、ガス分析計から得られる応答を、場合により他のセンサーたとえば温度センサーからの入力と共に、還元反応を制御するアルゴリズムの演算の中に、入力として使用する。

20

【0043】

再びエンジンの場合に戻るが、ガス分析計、たとえば1つもしくはそれ以上の化学/電気活性材料を含む装置を還元剤制御システムの運転の中に組み込んで、還元剤の注入を制御し、さらに究極的には還元反応を制御することができるようにするには、いくつかの方法がある。この化学/電気活性材料は、多成分ガス混合物、たとえば排気ガスの流れの中の、個々のガス成分またはサブグループに対する感度を有するセンサーのアレイとして構築されている。そのようなセンサーは、共通の特性、たとえば類似の酸化電位、電気陰性度またはフリーラジカルの形成能を有するガスまたはガスのサブグループに対して、独自の応答をする半導体材料から製造することができる。それらは、燃焼を特徴づけようとするときに、関心の対象となる性質である。

30

【0044】

燃焼反応からの排気ガス流れ内の個々のガスおよびガスのサブグループの典型例を挙げれば、酸素、一酸化炭素、水素、二酸化硫黄、アンモニア、 CO_2 、 H_2S 、メタノール、水、炭化水素（たとえば、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 、および同様のもので置換または非置換のもの、または場合によりヘテロ原子で置換されているもの；およびその環状または芳香族類似物）、窒素酸化物（たとえば NO 、 NO_2 、 N_2O または N_2O_4 ）または酸素化炭素（ CO 、 CO_2 または C_5O_3 ）などがある。排気ガスの流れにより形成されるそのようなガスの多成分混合物に対する化学/電気活性材料のアレイの応答を使用して、窒素酸化物含量を可能な限り大きな割合で減少させるような反応を進め、しかも容認することができない還元剤のスリップを起こさせることないようにするには、還元反応に対してどのような制御が必要とされるかを定めることができる。

40

【0045】

一例として図8および9に、車両用内燃機関の排気ガスシステム中のガス分析計、たとえばセンサー材料のアレイの取りうるいくつかの位置を示している。図8および9のエンジンに含まれるのは、空気質量流量および外部温度センサー60、アイドルエアバルブ62、スロットルポジションバルブ64、排気ガスリサイクルバルブ66、エア温度センサー68、圧力センサー70、エアインテーク72、インテークマニホールド74、燃料インジェクター76、スパークプラグ78、クランクポジションセンサー80、カムポジシ

50

ョンセンサー 82、冷却剤温度センサー 84、前処理触媒コンバータ 86、放出制御機器（たとえば触媒コンバータおよび/またはNO_xを貯蔵または抑制するための機器）90、および温度センサー 92である。図8および9に示した温度センサーは、放出制御機器 90またはSCR触媒 104の近傍に位置させる必要はなく、また追加の温度センサーを排気ガス導管の中のどこかに位置させることも可能である。図8には、ガス分析計の設置可能な3つの位置 94、96、98を示しており、それらは放出制御機器の上流側または下流側であってよい。矢印は、エンジンコントロールユニットから1つもしくはそれ以上のセンサーまたはアクチュエーターへの、または1つもしくはそれ以上のセンサーまたはアクチュエーターからエンジンコントロールユニットへの、情報の流れを与えることが可能な位置を示している。

10

【0046】

位置 94におけるガス分析計は、エンジンに近いところにあり、シリンダーからの排気ガスに直接応答する。すぐ近くにあり応答が早いために、この位置におけるアレイは、それぞれ個々のシリンダーの運転から情報を得たり、または運転の調節をしたりするために使用される。この位置におけるアレイは、非常に高温の排気ガスに暴露されるが、そのような温度は半導体センサー材料には非常に適している。図8の位置 96にあるガスセンサーは、冷却器を作動させるもので、前処理触媒によって既に組成が変化されているガスに暴露される。しかしながら、この地点におけるガス流れにはまだ、化学物質に関する情報が大量に含まれていて、それを窒素酸化物の還元を制御するために使用することができる。この位置はさらに、センサー材料のアレイを使用することによるフィードフォワード制御を採用して、未燃焼の燃料を完全に酸化させるための触媒作用を有する触媒コンバータの働きを制御するには、好適な位置でもある。位置 98は、エンジンの排気ガスと触媒コンバータの現況を監視するために使用できる位置である。この位置におけるガス分析計からの情報に基づいて、その触媒コンバータを再生させたり、フィードバックプロセス制御を用いて他の制御を行ったりすることができる。

20

【0047】

図9には、SCR触媒 104と制御システムにおけるガスセンサーの配備を示していて、ここでは還元剤は、位置 110において排気ガス導管中に注入されている。還元剤は貯層 102から供給され、還元剤制御システム 100を通して排気ガス導管中に注入される。還元剤制御システム 100には、排気ガス導管中に還元剤を注入するために必要なポンプが含まれており、またマイクロプロセッサチップと接続されていて、還元剤の注入を制御するための信号をマイクロプロセッサチップとの間でやりとりしている。このような配列では、ガス分析計、たとえばガスセンサーは、フィードフォワード制御（位置 106）またはフィードバック制御（位置 108）のいずれで使用してもよい。このガスセンサーは、燃焼排気ガス流れ中に存在する可能性のある、たとえばアンモニア、窒素酸化物、一酸化炭素、酸素、炭化水素、および水など各種のガスに応答できる。この還元剤制御システム、および還元剤の注入は、ガス分析計から得られる情報によって制御することができるが、ガス分析計は、還元触媒より上流側および/または下流側の両方に位置させることができるし、場合によっては、還元剤のインジェクターより上流側および/または下流側に位置させることができる。窒素酸化物を含むガス混合物の組成含有率についての情報は意志決定ルーチンおよび/またはマイクロプロセッサチップ中のマップに送られて、還元反応を制御する目的の信号に変換されてから、還元剤ポンプ、エンジンそのもの、または加熱もしくは冷却用機器に送りこまれる。

30

40

【0048】

窒素酸化物の還元が本発明の方法と装置により制御されているような内燃機関は、各種多くの用途に使用することが可能で、そのような例を挙げれば、たとえば、乗用車、トラック、バス、機関車、航空機、宇宙船、ボート、ジェットスキー、全地形型車両、もしくはスノーモービルなど、各種輸送用、リクレーション用車両；または、建設、保守、または工業的操作のための機器、たとえば、ポンプ、リフト、ホイスト、クレーン、発電機、または、取り壊し用、地ならし、採掘、掘削、採鉱もしくは用地整備などがある。

50

【 0 0 4 9 】

本発明について、燃焼すなわち化石燃料の酸化によって発生する、窒素酸化物の還元
の制御に関して詳しく説明してきたが、他のタイプの化学反応により発生するガス混合物
に見いだされる窒素酸化物を還元することに対しても、同様に適用できる。これはさら
に、他のガスとの混合物になっていない窒素酸化物を還元することに対しても同様に適用
でき、たとえば、ガス分析計を、窒素酸化物の群の中のそれぞれ個々の窒素酸化物の相
対的な濃度に関する情報を得るために使用することもできる。さらに、アンモニアや尿
素に加えて、還元剤類にも同様に使用できる。

【 0 0 5 0 】

したがって、本発明の各種の実施態様においては、複数の還元剤のインジェクターがあ
ってもよく、それぞれの還元剤のインジェクターより上流側または下流側の導管中に、1
つもしくはそれ以上のガス分析計を位置させることができるということは、理解されるで
あろう。ダストフィルターを使用する場合には、還元剤のインジェクターおよび/または
1つもしくはそれ以上のガス分析計よりは上流側にそれを設置するのがよい。

【 0 0 5 1 】

触媒を存在させるならば、その触媒は、1つもしくはそれ以上のガス分析計より上流側
または下流側に位置させることができる。特に触媒が複数の垂直方向に配置された触媒床
であるような場合には、第1の触媒を1つもしくはそれ以上のガス分析計より上流側に位
置させ、第2の触媒を1つもしくはそれ以上のガス分析計より下流側に位置させることも
できる。第1のガス分析計を触媒よりも上流側に位置させ、第2のガス分析計をその触媒
よりも下流側に位置させることもできる。1つもしくはそれ以上のガス分析計を、第1の
触媒と第2の触媒の間に位置させることもできる。1つもしくはそれ以上のガス分析計
を、ガス混合物の流れの行き先の地点、たとえば大気中へ排出する地点に位置させるこ
とも可能である。

【 0 0 5 2 】

ガス分析計が意志決定ルーチンに対して信号を出力する場合、どの触媒よりも上流側に
あるガス分析計、第1の触媒より下流側でかつ第2の触媒より上流側にあるガス分析計、
および/またはどの触媒よりも下流側にあるガス分析計がそれぞれ、意志決定ルーチン
に対して信号を出力する。ガス分析計は、ガス混合物中にある個々の窒素酸化物成分の、
ガス混合物中の個々の濃度に関する少なくとも1つの信号を出力してもよいし、および/ま
たはガス混合物中にあるすべての窒素酸化物成分の、ガス混合物中の合計の濃度に関
する少なくとも1つの信号を出力してもよい。その代わりに、そのガス分析計が、マップ
に対して信号を出力することもできる。ガス分析計はさらに、意志決定ルーチンに信号
を出力し、その意志決定ルーチンが、たとえば注入すべき還元剤の量を計算することによ
って、還元剤の注入を調節することもできる。

【 0 0 5 3 】

ガス混合物の組成含有率に関する情報は、還元剤を注入する前、および/または前記ガ
ス混合物がいずれかの触媒と接触するより前に求めることができる。ガス混合物の組成
含有率に関する情報はさらに、ガス混合物が第1の触媒に接触した後でかつガス混合物
が第2の触媒と接触する前か、または、ガス混合物がすべての触媒と接触した後に求
めることもできる。たとえば、すべての触媒より上流側にあるガス分析計、およびすべ
ての触媒より下流側にあるガス分析計がそれぞれ、意志決定ルーチンに対して独立した
信号を出力することも可能である。

【 0 0 5 4 】

還元剤の注入は、ガス混合物の組成含有率に関するそのような情報に関連させて、た
とえばガス混合物中へ注入すべき還元剤の量を決めることによって、制御することが可
能である。ガス混合物の組成含有率に関する情報は、1つもしくはそれ以上のガス分析
計の出力であってもよく、そして、ガス混合物中にある個々のガス成分（たとえば窒
素酸化物）の、ガス混合物中の個々の濃度に関連させたり、および/またはガス混合
物中にあるすべての窒素酸化物成分（たとえば窒素酸化物全部）の、ガス混合物中の
合計した濃度に関連させ

たりするものであってよい。

【0055】

本発明においては、化学／電気活性材料のアレイを、各種の温度条件下で、多成分ガス系の中の1つもしくはそれ以上の分析対象ガスを直接検出するために使用する。「直接検出する」ということは、ガス検出材料のアレイを、たとえば流動ガスの流れのような、多成分ガス系を構成しているガスの混合物に暴露することを意味している。このアレイは、ガス混合物内、より具体的には、所望によりガス混合物の供給源の中に置くことができる。それとは別な方法で、好ましいといえるものではないが、アレイをチャンバーの中に置き、それに他の場所にある供給源からガス混合物を送ることもできる。アレイを設置したチャンバーにガスを送るとき、そのガス混合物は、パイプ、導管、その他各種ガス輸送機器によって、チャンバーへの出入りをさせることができる。

10

【0056】

多成分ガス混合物に対してガス検出材料を暴露させることにより応答が得られ、その応答は、ガス混合物中の1つもしくはそれ以上の分析対象ガスそれ自体の濃度の関数となるであろう。センサー材料は、それぞれの分析対象ガスに同時に（あるいは実質的に同時に）暴露されるが、個々の分析対象ガスを多成分ガス混合物から物理的に分離しなくても、混合物としての分析および／またはその中の1つもしくはそれ以上の分析対象成分の分析を実施することができる。本発明は、各種の温度の、自動車の排気のようなガス混合物中の燃焼ガス、たとえば酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、ブタンのような炭化水素、 CO_2 、 H_2S 、二酸化硫黄、ハロゲン、水素、水蒸気、有機リンのガス、およびアンモニアの濃度に応答し、その結果、検出および／または測定することに使用することができる。

20

【0057】

本発明で使用するのは、ガス混合物および／またはそれらの成分を分析するための検出材料のアレイであって、系内の1つもしくはそれ以上の個々の分析対象ガス成分に応答し、存在を検出し、および／またはそれらの濃度を計算する。「アレイ」という用語は、たとえば図1に示したような、空間的に分離された少なくとも2種の異なった材料を意味する。アレイには、たとえば、3、4、5、6、8、10または12種のガス検出材料を含むことができるが、所望によりそれらよりも多い、または少ない数であってもよい。分析すべき混合物の中の個々のガスまたはガスのサブグループのそれぞれに対して、少なくとも1種のセンサー材料が備えられているのが好ましい。しかしながら、混合物中の個々のガス成分および／または特定のガスのサブグループに対して応答性のある2種以上のセンサー材料を備えておくのが望ましい。たとえば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12種のセンサーの群を用いて、混合物中の1つもしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび／または1つもしくはそれ以上のガスのサブグループの存在を検出および／または濃度の計算をすることができる。センサーの群は、共通の要素の有無にかかわらず、混合物中にある個々のガス成分またはガスのサブグループである分析対象に対する応答を得るのに使用することができる。サブグループとして分析対象となっているガスのサブグループには、それ自体もまた分析対象である個々のガスを、要素の1つとして含んでいてもいなくてもよい。

30

【0058】

本発明は、ガス流れの中に存在していると予想されるガスを検出するのに有用である。たとえば、燃焼プロセスにおいては、存在すると予想されるガスとしては、酸素、窒素酸化物（たとえば NO 、 NO_2 、 N_2O または N_2O_4 ）、一酸化炭素、炭化水素（たとえば $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 、それらは飽和であっても不飽和であってもよく、あるいは、場合によってはヘテロ原子で置換されていてもよく；そして環状および芳香族の類似体であってもよい）、アンモニアまたは硫化水素、二酸化硫黄、 CO_2 またはメタノールなどが挙げられる。その他の対象とするガスとしては、アルコール蒸気、溶媒蒸気、水素、水蒸気、および飽和および不飽和炭化水素から誘導されたもの、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボニル、生体分子および微生物などが挙げられる。関連する分析対象である多成分ガス混合物の成分は、一酸化炭素のような個々のガスであってもよいし；窒素酸化物（ NO_x

40

50

）または炭化水素のような混合物に含まれるガスの全部ではないが一部のサブグループであってもよい；あるいは1つもしくはそれ以上の個々のガスと1つもしくはそれ以上のサブグループとを組み合わせたものであってもよい。ガスのサブグループを分析対象とする場合には、化学／電気活性材料は、多成分ガス混合物中での、サブグループの要素をまとめた合計の濃度に応答する。

【0059】

化学／電気活性材料を暴露させる混合物中に含まれる（単一または複数の）分析対象ガスは、単一のガス、ガスを合わせたサブグループ、あるいは窒素のような不活性ガスと混合した1つもしくはそれ以上のガスまたはサブグループであってよい。対象とする特定のガスは、ドナーおよびアクセプターガスである。それらのガスは、半導体材料に電子を供与する、たとえば一酸化炭素、 H_2S および炭化水素類であっても、あるいは、半導体材料から電子を受容する、たとえば O_2 、窒素酸化物（一般に NO_x として表される）およびハロゲン類であってもよい。ドナーガスに暴露させると、 n -型半導体材料では抵抗が減少し、電流が増加し、その結果それは I^2R 加熱のための温度上昇を示す。アクセプターガスに暴露させると、 n -型半導体材料では抵抗が増加し、電流が減少し、その結果それは I^2R 加熱のための温度低下を示す。 p -型半導体材料の場合には、それぞれの場合で逆の現象が起きる。

【0060】

それらのセンサー材料を使用してたとえばガス濃度の測定をすることにより、ガス混合物の組成含有率に関する情報を取得するということは、1つもしくはそれ以上の分析対象ガスを含む混合物にその材料を暴露させることによって、材料の少なくとも1つ、好ましくはそれぞれおよび全部の電気的性質、たとえばACインピーダンスが変化することに基づいている。ガス混合物の分析はさらに、センサー材料のその他の電気的性質、たとえばキャパシタンス、電圧、電流またはACもしくはDC抵抗における変化の大きさを基にして実施することも可能である。DC抵抗の変化はたとえば、一定電圧下での温度の変化を測定することによって求めることができる。それら例示したセンサー材料の性質の1つにおける変化は、ガス混合物内の分析対象ガスの分圧の関数であって、それが次に、分析対象ガスの分子がセンサー材料の表面上に吸着されその材料の電気的応答特性に影響を及ぼしている場合における、濃度を与える。化学／電気活性材料のアレイを使用することによって、その材料を1つもしくはそれ以上の分析対象ガスを含む混合物に暴露させることによって示される個々の応答のパターンを使用すれば、同時かつ直接に、多成分ガス系中の少なくとも1種のガスの存在を検出したり、および／または濃度を測定したりすることが可能となる。そのため本発明は、ガス系の組成を求めるために使用することもできる。その概念について図1に概略的に示し、以下において例を挙げて説明する。

【0061】

説明のため、分析対象ガスを含む混合物に対してセンサー材料を暴露させた、以下に示す理論例を考えられたい。応答が得られた場合、その事象をプラス（+）と表し、応答が得られない場合、その事象をマイナス（-）と表す。材料1は、ガス1とガス2とには応答するが、ガス3には応答を示さない。材料2は、ガス1とガス3とには応答するが、ガス2には応答を示さず、材料3は、ガス2とガス3とには応答するが、ガス1には応答を示さない。

【0062】

【表1】

	材料1	材料2	材料3
ガス1	+	+	-
ガス2	+	-	+
ガス3	-	+	+

10

20

30

40

【 0 0 6 3 】

したがって、材料 1、2 および 3 からなるアレイが、未知ガスに対して以下のような応答を示した場合には、

【 0 0 6 4 】

【表 2】

	材料 1	材料 2	材料 3
未知ガス	+	−	+

10

【 0 0 6 5 】

この未知ガスはガス 2 であると同定される。それぞれのセンサー材料の応答は、混合物内における分圧、したがって、分析対象ガスの濃度、または分析対象ガスのサブグループの総合的な濃度の関数となり、そしてその応答は、処理可能な値、たとえば数値として定量化または記録することができる。そのような場合、1 つもしくはそれ以上の応答の値を使用して、1 つもしくはそれ以上の分析対象ガスの混合物内における存在に関する定性的な情報を発生させることができる。多成分ガス系において、計量化学法、神経回路網またはその他のパターン認識技術を使用して、系の混合物の 1 つもしくはそれ以上の分析対象ガスの濃度を計算することができる。

【 0 0 6 6 】

20

使用される検出材料は化学 / 電気活性材料である。「化学 / 電気活性材料」とは、混合物中の少なくとも 1 種の個々のガスに対して電氣的応答を示す材料である。ある種の金属酸化物半導体材料、それらの混合物、または金属酸化物半導体と他の無機化合物との混合物は、化学 / 電気活性を有していて、本発明においては特に有用である。本明細書において使用される各種の化学 / 電気活性材料のそれぞれは、混合物および / または分析対象ガスに暴露させたときに、他の化学 / 電気活性材料のそれぞれとは異なった種類および / または大きさの、電氣的に検出可能な応答を示すのが好ましい。その結果、適切に選択した化学 / 電気活性材料を有するアレイを、多成分ガス混合物を分析するために使用することができるが、そのためには、その中に対象としていない妨害ガスの存在がたとえ有ったとしても、たとえば分析対象ガスとの相互作用、分析対象ガスの検出、または混合物中の 1 つもしくはそれ以上の分析対象ガスまたはサブグループの存在および / または濃度の決定をおこなう。それぞれのガス検出材料の主成分のモルパーセントがそれぞれ互いに他とは違っているのが好ましい。

30

【 0 0 6 7 】

化学 / 電気活性材料はどのようなタイプのものであってもよいが、特に有用なのは、半導体金属酸化物の、たとえば SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 および ZnO である。これら具体的に挙げた材料は、化学的安定性および熱安定性を有しているので有利である。化学 / 電気活性材料は、2 種もしくはそれ以上の半導体材料の混合物や、半導体材料と無機材料との混合物や、それらの組合せであってもよい。対象としている半導体材料は、絶縁材であってその多成分ガス混合物のある条件下で安定な適当な固体基材の上に析出させることができるが、そのような基材としては、たとえばアルミナまたはシリカが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。したがってこのアレイは、基材の上に析出させたセンサー材料の形をとっている。その他好適なセンサー材料としては、バルクまたは薄膜のタイプの単結晶または多結晶半導体、非晶質半導体材料、および非金属酸化物からなる半導体材料が挙げられる。

40

【 0 0 6 8 】

各種の実施態様において、この基材は、 Al_2O_3 、 AlN ならびに少量の BeO および SiC から調製される、高温多層セラミックとすることができる。しかしながら、アルミナ含量が組成物の約 92 ~ 96 重量%と圧倒的に高く、これは Al_2O_3 である。その構造は、セラミックの多層と、層の間の金属処理と、電氣的な接続のための層の間のパイ

50

アホールとからなっている。セラミックの多層を有する大型のモジュールのよく知られた用途は、IBMが1983年にメインフレームコンピュータのために使用した、先駆的な製品の「サーマル・コンダクション・モジュール(Thermal Conduction Module)」(TCM)である。このモジュールには33層あって、133個のシリコンチップがフリップチップソルダリングによって搭載されていた。

【0069】

このタイプの非焼結の曲げやすいセラミックは、アルミナ粉末、有機バインダーおよび溶媒からできている。その材料を容器から、その下の輸送担体の上に広げる。そのセラミック「テープ」(「グリーンシート」)を、間隔を厳密に調節した「ドクターブレード」の下を通過させて、その輸送担体の上に適当な厚みをつくりだす。そのテープを適当な大きさに切断し、数値制御のパンチングマシンを使用するか、または一定の製品を大量に生産する場合ならばその製品のための専用のパンチングマシンを使用して、ホールと構成要素のキャピティを開ける。パイアホールの金属処理および導体の取り付けは、タングステン(またはモリブデン)のスクリーン印刷により行う。これらは、それに続けて実施する焼結工程の際の高い加工温度に耐えうる唯一の金属である。すべての層を静水圧(または単軸圧)下、高温(500~600)で積層して、バインダーと溶媒を蒸発させる。次いで全体の構造を水素雰囲気下、1370~1650で30~50時間かけて焼結させる。

【0070】

小さな回路の場合、1つの基材の上に多くのモジュールを作成し、その個々の回路は工程の最後に基材を切断することによって分離できる。次いで外部接点を基材に蝕付けし、最後に、タングステンの上の拡散障壁としてのニッケルと共に、金を表面にメッキする。このメッキは、導体パターンの全体を導電性とすることができるのならば、十分な厚みと良好な導電性が得られるように、電気メッキとするのが好ましい。それ以外の場合には、化学メッキを使用する。

【0071】

この工程の間に、セラミックは長さで約18%収縮する。このことは、特性インピーダンスに影響を及ぼす横方向および厚み方向の両方において、回路の設計時に考慮に入れている。収縮は材料と工程に依存するので、仕上がった回路は典型的には、長さの寸法公差を0.5~1%見込んである。これらのセラミック基材は、低TCEx性、SiおよびGaAsさらには無鉛SMD要素に対する良好な熱的適合性、特性インピーダンスに対する良好な制御性、および良好な高周波特性などを有している。多くの層では高い生産性を有することが可能であるが、それは、積層させる前にそれぞれの層を検査して不良な層を除去しておくことが可能であるからである。いくつかの欠点としては、内側層における電導性が低いこと(面積抵抗率約15m/sq)および誘電率が高いことがあり、そのために、遅延、パルス立上がり時間不良および電力損失の増大および超短波領域でのクロストークなどが起きる。

【0072】

2種以上の金属を含む化学/電気活性材料は化合物または固溶体である必要はなく、離散した金属および/または金属酸化物の多相物理的混合物であってもよい。化学/電気活性材料形成の原料となる前駆体材料による固相拡散の程度に差があるので、最終的な材料が組成勾配を示すこともあり得るし、またそれらは結晶質であっても非晶質であってもよい。好適な金属酸化物は以下の性質を有する:

- i) 温度が約400もしくはそれ以上である場合には、その電気固有抵抗が約 $1 \sim 10^6 \cdot \text{cm}$ 、好ましくは約 $1 \sim 10^5 \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは約 $10 \sim 10^4 \cdot \text{cm}$ であり;
- ii) 対象とする少なくとも1種のガスに化学/電氣的応答を示し;そして
- iii) 安定で機械的結着性を有する、すなわち、基材に接着することが可能で操作温度において劣化しない。

それらの金属酸化物には、少量または微量の水和物および前駆体材料中に存在している元

素がさらに含まれていてもよい。

【0073】

場合により、このセンサー材料には、基材に対する接着性を向上させたり、センサー材料のコンダクタンス、抵抗または選択性を変化させたりするような、1つもしくはそれ以上の添加物を加えることもできる。センサー材料のコンダクタンス、抵抗または選択性を変化させる添加物の例としては、Ag、AuまたはPt、さらにはフリットなどが挙げられる。接着性を向上させるための添加物の例としては、加熱によりガラス質またはエナメル質に転換される、微粉碎された無機鉱物質であるフリットや、固相になってもその非晶質な性質を維持している急冷ガラス、などが挙げられる。フリット前駆体化合物は、高温で溶融させてから急冷させるが、通常は水のような流体の中に溶融物を急速に注入するか、またはスピニング金属ローラーの間に注入する。前駆体化合物は通常、酸化物、硝酸塩または炭酸塩などのような固体化合物の機械的な混合物であるが、溶液から共沈またはゲル化させたものでもよい。フリットのための好適な前駆体としては、アルカリおよびアルカリ土類のアルミノ-シリケートおよびアルミノ-ボロ-シリケート、銅、鉛、リン、チタン、亜鉛、およびジルコニウムなどが挙げられる。添加物としてのフリットは、そのセンサーの製造原料となる化学/電気活性材料の全容積の30容積パーセントまで、好ましくは10容積パーセントまでの量で使用するのがよい。

10

【0074】

所望により、センサー材料にはさらに、たとえば、対象とするガスの酸化の触媒となったり、特定の分析対象ガスの選択性を向上させたりする添加物を含んでいたり；あるいはn型半導体をp型半導体に、あるいはその逆に転換させる、1つもしくはそれ以上のドーパントを含んでいてもよい。これらの添加物は、そのセンサーの製造原料となる化学/電気活性材料の30重量パーセントまで、好ましくは10重量パーセントまでの量で使用するのがよい。

20

【0075】

使用するフリットやその他の添加物はいずれも、組み込む際にそのセンサー材料の全体にわたって均質、均一に分散させる必要はなく、目的に応じて、それらの特定の表面上または表面近くに局在化させてもよい。それぞれの化学/電気活性材料は、所望により、多孔質誘電体オーバーレイヤーで覆ってもよい。

【0076】

本発明においてセンサー材料として使用される化学/電気活性材料は、たとえば、式 $M^1 O_x$ 、 $M^1_a M^2_b O_x$ 、または $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ で表される金属酸化物；またはそれらの混合物であってよく、

30

- ここで
- ・ M^1 、 M^2 および M^3 は、500より高温で酸素の存在下で焼成したときに安定な酸化物を形成する金属であり；
- ・ M^1 は、周期律表第2～15族およびランタニド族から選択され；
- ・ M^2 および M^3 はそれぞれ独立して、周期律表第1～15族およびランタニド族から選択され；
- ・ M^1 と M^2 は、 $M^1_a M^2_b O_x$ の中では同一ではなく、そして M^1 と M^2 と M^3 は、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ の中では同一ではなく；
- ・ a、b、およびcはそれぞれ独立して、約0.0005～約1の範囲にあり；そして
- ・ xは、化学/電気活性材料中で、存在している酸素が存在している他の元素の電荷とバランスがとれるのに十分な数である。

40

【0077】

ある種の好ましい実施態様においては、この金属酸化物材料としては、以下の条件のものが含まれる：

- ・ M^1 が、Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Nb、Ni、Pr、Ru、Sn、Ti、Tm、W、Yb、Zn、およびZrよりなる群から選択され；および/または
- ・ M^2 および M^3 がそれぞれ独立して、Al、Ba、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、C

50

r、Cu、Fe、Ga、Ge、In、K、La、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Pr、Rb、Ru、Sb、Sc、Si、Sn、Sr、Ta、Ti、Tm、V、W、Y、Yb、Zn、およびZrよりなる群から選択されるが；

ここで、 M^1 と M^2 は、 $M^1_a M^2_b O_x$ の中では同一ではなく、そして M^1 と M^2 と M^3 は、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ の中では同一ではない。

【0078】

ある種の他の好ましい実施態様においては、この金属酸化物材料としては、以下の条件のものが含まれる：

- ・ $M^1 O_x$ が、 $Ce O_x$ 、 $Co O_x$ 、 $Cu O_x$ 、 $Fe O_x$ 、 $Ga O_x$ 、 $Nb O_x$ 、 $Ni O_x$ 、 $Pr O_x$ 、 $Ru O_x$ 、 $Sn O_x$ 、 $Ta O_x$ 、 $Ti O_x$ 、 $Tm O_x$ 、 $W O_x$ 、 $Yb O_x$ 、 $Zn O_x$ 、 $Zr O_x$ 、 $Sn O_x$ プラスAg添加物、 $Zn O_x$ プラスAg添加物、 $Ti O_x$ プラスPt添加物、 $Zn O_x$ プラスフリット添加物、 $Ni O_x$ プラスフリット添加物、 $Sn O_x$ プラスフリット添加物、または $W O_x$ プラスフリット添加物；および/または
- ・ $M^1_a M^2_b O_x$ が、 $Al_a Cr_b O_x$ 、 $Al_a Fe_b O_x$ 、 $Al_a Mg_b O_x$ 、 $Al_a Ni_b O_x$ 、 $Al_a Ti_b O_x$ 、 $Al_a V_b O_x$ 、 $Ba_a Cu_b O_x$ 、 $Ba_a Sn_b O_x$ 、 $Ba_a Zn_b O_x$ 、 $Bi_a Ru_b O_x$ 、 $Bi_a Sn_b O_x$ 、 $Bi_a Zn_b O_x$ 、 $Ca_a Sn_b O_x$ 、 $Ca_a Zn_b O_x$ 、 $Cd_a Sn_b O_x$ 、 $Cd_a Zn_b O_x$ 、 $Ce_a Fe_b O_x$ 、 $Ce_a Nb_b O_x$ 、 $Ce_a Ti_b O_x$ 、 $Ce_a V_b O_x$ 、 $Co_a Cu_b O_x$ 、 $Co_a Ge_b O_x$ 、 $Co_a La_b O_x$ 、 $Co_a Mg_b O_x$ 、 $Co_a Nb_b O_x$ 、 $Co_a Pb_b O_x$ 、 $Co_a Sn_b O_x$ 、 $Co_a V_b O_x$ 、 $Co_a W_b O_x$ 、 $Co_a Zn_b O_x$ 、 $Cr_a Cu_b O_x$ 、 $Cr_a La_b O_x$ 、 $Cr_a Mn_b O_x$ 、 $Cr_a Ni_b O_x$ 、 $Cr_a Si_b O_x$ 、 $Cr_a Ti_b O_x$ 、 $Cr_a Y_b O_x$ 、 $Cr_a Zn_b O_x$ 、 $Cu_a Fe_b O_x$ 、 $Cu_a Ga_b O_x$ 、 $Cu_a La_b O_x$ 、 $Cu_a Na_b O_x$ 、 $Cu_a Ni_b O_x$ 、 $Cu_a Pb_b O_x$ 、 $Cu_a Sn_b O_x$ 、 $Cu_a Sr_b O_x$ 、 $Cu_a Ti_b O_x$ 、 $Cu_a Zn_b O_x$ 、 $Cu_a Zr_b O_x$ 、 $Fe_a Ga_b O_x$ 、 $Fe_a La_b O_x$ 、 $Fe_a Mo_b O_x$ 、 $Fe_a Nb_b O_x$ 、 $Fe_a Ni_b O_x$ 、 $Fe_a Sn_b O_x$ 、 $Fe_a Ti_b O_x$ 、 $Fe_a W_b O_x$ 、 $Fe_a Zn_b O_x$ 、 $Fe_a Zr_b O_x$ 、 $Ga_a La_b O_x$ 、 $Ga_a Sn_b O_x$ 、 $Ge_a Nb_b O_x$ 、 $Ge_a Ti_b O_x$ 、 $In_a Sn_b O_x$ 、 $K_a Nb_b O_x$ 、 $Mn_a Nb_b O_x$ 、 $Mn_a Sn_b O_x$ 、 $Mn_a Ti_b O_x$ 、 $Mn_a Y_b O_x$ 、 $Mn_a Zn_b O_x$ 、 $Mo_a Pb_b O_x$ 、 $Mo_a Rb_b O_x$ 、 $Mo_a Sn_b O_x$ 、 $Mo_a Ti_b O_x$ 、 $Mo_a Zn_b O_x$ 、 $Nb_a Ni_b O_x$ 、 $Nb_a Ni_b O_x$ 、 $Nb_a Sr_b O_x$ 、 $Nb_a Ti_b O_x$ 、 $Nb_a W_b O_x$ 、 $Nb_a Zr_b O_x$ 、 $Ni_a Si_b O_x$ 、 $Ni_a Sn_b O_x$ 、 $Ni_a Y_b O_x$ 、 $Ni_a Zn_b O_x$ 、 $Ni_a Zr_b O_x$ 、 $Pb_a Sn_b O_x$ 、 $Pb_a Zn_b O_x$ 、 $Rb_a W_b O_x$ 、 $Ru_a Sn_b O_x$ 、 $Ru_a W_b O_x$ 、 $Ru_a Zn_b O_x$ 、 $Sb_a Sn_b O_x$ 、 $Sb_a Zn_b O_x$ 、 $Sc_a Zr_b O_x$ 、 $Si_a Sn_b O_x$ 、 $Si_a Ti_b O_x$ 、 $Si_a W_b O_x$ 、 $Si_a Zn_b O_x$ 、 $Sn_a Ta_b O_x$ 、 $Sn_a Ti_b O_x$ 、 $Sn_a W_b O_x$ 、 $Sn_a Zn_b O_x$ 、 $Sn_a Zr_b O_x$ 、 $Sr_a Ti_b O_x$ 、 $Ta_a Ti_b O_x$ 、 $Ta_a Zn_b O_x$ 、 $Ta_a Zr_b O_x$ 、 $Ti_a V_b O_x$ 、 $Ti_a W_b O_x$ 、 $Ti_a Zn_b O_x$ 、 $Ti_a Zr_b O_x$ 、 $V_a Zn_b O_x$ 、 $V_a Zr_b O_x$ 、 $W_a Zn_b O_x$ 、 $W_a Zr_b O_x$ 、 $Y_a Zr_b O_x$ 、 $Zn_a Zr_b O_x$ 、 $Al_a Ni_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Cr_a Ti_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Fe_a La_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Fe_a Ni_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Fe_a Ti_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Nb_a Ti_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Nb_a W_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Ni_a Zn_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Ni_a Zr_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Sb_a Sn_b O_x$ プラスフリット添加物、 $Ta_a Ti_b O_x$ プラスフリット添加物、または $Ti_a Zn_b O_x$ プラスフリット添加物；および/または
- ・ $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ が、 $Al_a Mg_b Zn_c O_x$ 、 $Al_a Si_b V_c O_x$ 、 $Ba_a Cu_b Ti_c O_x$ 、 $Ca_a Ce_b Zr_c O_x$ 、 $Co_a Ni_b Ti_c O_x$ 、 $Co_a Ni_b Zr_c O_x$ 、 $Co_a Pb_b Sn_c O_x$ 、 $Co_a Pb_b Zn_c O_x$ 、 $Cr_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Cu_a Fe_b Mn_c O_x$ 、 $Cu_a La_b Sr_c O_x$ 、 $Fe_a Nb_b Ti_c O_x$ 、 Fe_a

$Pb_b Zn_c O_x$ 、 $Fe_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Fe_a Ta_b Ti_c O_x$ 、 $Fe_a W_b Zr_c O_x$ 、 $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ 、 $La_a Mn_b Na_c O_x$ 、 $La_a Mn_b Sr_c O_x$ 、 $Mn_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Mo_a Pb_b Zn_c O_x$ 、 $Nb_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Nb_a Sr_b W_c O_x$ 、 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ 、 $Ni_a Sr_b Ti_c O_x$ 、 $Sn_a W_b Zn_c O_x$ 、 $Sr_a Ti_b V_c O_x$ 、 $Sr_a Ti_b Zn_c O_x$ 、または $Ti_a W_b Zr_c O_x$ 。

【0079】

ある種の他の好ましい実施態様においては、金属酸化物材料には、第1および第2の化学/電気活性材料のアレイの中にあるものが含まれ、ここでその化学/電気活性材料は以下のものよりなる群を組み合わせたものから選択され：

- (i) 第1の材料が $M^1 O_x$ 、第2の材料が $M^1_a M^2_b O_x$ ；
- (ii) 第1の材料が $M^1 O_x$ 、第2の材料が $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ ；
- (iii) 第1の材料が $M^1_a M^2_b O_x$ 、第2の材料が $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ ；
- (iv) 第1の材料が第1の $M^1 O_x$ 、第2の材料が第2の $M^1 O_x$ ；
- (v) 第1の材料が第1の $M^1_a M^2_b O_x$ 、第2の材料が第2の $M^1_a M^2_b O_x$ ；そして
- (vi) 第1の材料が第1の $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ 、第2の材料が第2の $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ ；

ここで

- ・ M^1 が、Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Nb、Ni、Pr、Ru、Sn、Ti、Tm、W、Yb、Zn、およびZrよりなる群から選択され；
- ・ M^2 および M^3 がそれぞれ独立して、Al、Ba、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、In、K、La、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Pr、Rb、Ru、Sb、Sc、Si、Sn、Sr、Ta、Ti、Tm、V、W、Y、Yb、Zn、およびZrよりなる群から選択されるが；
- ・ M^1 と M^2 は、 $M^1_a M^2_b O_x$ の中では同一ではなく、そして M^1 と M^2 と M^3 は、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ の中では同一ではなく；
- ・ a、b および c はそれぞれ独立して、約0.0005～約1であり；そして
- ・ x は、化学/電気活性材料中で、存在している酸素が存在している他の元素の電荷とバランスがとれるのに十分な数である。

【0080】

ある種の他の好ましい実施態様においては、2種もしくはそれ以上の化学/電気活性材料のアレイは、(i) $M^1 O_x$ を含む化学/電気活性材料、(ii) $M^1_a M^2_b O_x$ を含む化学/電気活性材料、および (iii) $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含む化学/電気活性材料、よりなる群から選択することができるが；

- ・ ここで M^1 は、Al、Ce、Cr、Cu、Fe、Ga、Mn、Nb、Ni、Pr、Sb、Sn、Ta、Ti、W および Zn よりなる群から選択され；
- ・ ここで M^2 および M^3 はそれぞれ独立して Ga、La、Mn、Ni、Sn、Sr、Ti、W、Y、Zn よりなる群から選択され；
- ・ ここで M^1 と M^2 は、 $M^1_a M^2_b O_x$ の中においてはそれぞれ異なり、そして M^1 と M^2 と M^3 は、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ の中においてはそれぞれ異なり；
- ・ ここで a、b および c はそれぞれ独立して、約0.0005～約1であり；そして
- ・ ここで x は、化学/電気活性材料中で、存在している酸素が他の元素の電荷とバランスがとれるのに十分な数である。

【0081】

M^1 はたとえば、Al、Cr、Fe、Ga、Mn、Nb、Ni、Sb、Sn、Ta、Ti および Zn よりなる群から選択されるか、または、Ga、Nb、Ni、Sb、Sn、Ta、Ti および Zn よりなる群から選択され、 M^2 、 M^3 、または M^2 と M^3 は、La、Ni、Sn、Ti および Zn よりなる群から選択されるか、または Sn、Ti および Zn よりなる群から選択される。

【0082】

このアレイには、他の数、たとえば4個または8個の化学／電気活性材料を含むことができ、またアレイには、 $M^1 O_x$ を含んでなる少なくとも1種の化学／電気活性材料と、それぞれ $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる少なくとも3種の化学／電気活性材料とが含まれていてもよい。別な方法として、アレイに以下のものが含まれていてもよい：

- (i) $M^1 O_x$ を含んでなる少なくとも1種の化学／電気活性材料と、それぞれ $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる少なくとも4種の化学／電気活性材料；または
- (ii) それぞれ $M^1 O_x$ を含んでなる少なくとも2種の化学／電気活性材料と、それぞれ $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる少なくとも4種の化学／電気活性材料；または
- (iii) それぞれ $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる少なくとも3種の化学／電気活性材料と、 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる少なくとも1種の化学／電気活性材料。

10

【0083】

本発明の装置において有用な化学／電気活性材料は、以下のものよりなる群からの1つもしくはそれ以上の要素から選択することができる：

- ・ $Al_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ CeO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_a Mn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ CuO を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a W_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ NiO を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Pr_6 O_{11}$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ WO_3 を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ ZnO を含んでなる化学／電気活性材料であって、

20

30

ここでa、bおよびcはそれぞれ独立して、約0.0005～約1であり；そしてここでxは、化学／電気活性材料中で、存在している酸素が他の元素の電荷とバランスがとれるのに十分な数である。

40

【0084】

本発明において有用な化学／電気活性材料はさらに、上に列記した全体のグループからいずれか1つもしくはそれ以上の要素を省くことによって形成される、先行するもののサブグループから選択することも可能である。その結果、そのような場合には、その化学／電気活性材料が、上に列記した全体のグループから形成することが可能な各種サイズの各種のサブグループから選択される1つもしくはそれ以上の要素であってよいだけでなく、前記サブグループがそのサブグループを形成させるために全体のグループから省かれた要素を除外することも可能である。上に列記した全体のグループから各種の要素を省くこと

50

によって形成されたサブグループには、さらに、全体のグループのいくつかの要素を含み、それによって、そのサブグループを形成するために除外された全体のグループのそれらの要素が、そのサブグループには存在しないようにすることもできる。代表的なサブグループを以下に示す。

【0085】

たとえば、 $M^1 O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料は、以下のものよりなる群から選択することができる：

- ・ CeO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ CuO を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ NiO を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ WO_3 を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ ZnO を含んでなる化学／電気活性材料。

10

【0086】

上記のうちで、以下のものよりなる群の1つもしくはそれ以上の要素：

- ・ CeO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ SnO_2 を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ ZnO を含んでなる化学／電気活性材料、

には、フリット添加物を含んでいてもよい。

20

【0087】

$M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、または $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料は、以下のものよりなる群から選択することができる：

- ・ $Al_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_a Mn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_a W_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料。

30

40

【0088】

上記のうちで、以下のものよりなる群の1つもしくはそれ以上の要素：

- ・ $Al_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a La_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、

50

・ $Ga_aTi_bZn_cO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Nb_aTi_bZn_cO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Nb_aW_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 には、フリット添加物を含んでいてもよい。

【 0 0 8 9 】

10

本発明の装置においては、 $M^1_aM^2_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料は以下のものよりなる群から選択することができる：

・ $Al_aNi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Cr_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Fe_aLa_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

・ $Cr_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Fe_aLa_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Fe_aNi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

20

・ $Fe_aLa_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Fe_aNi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

・ $Fe_aNi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

・ $Al_aNi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Cr_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Fe_aLa_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Fe_aNi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

30

・ $Al_aNi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Cr_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Mn_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

・ $Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

40

・ $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 または以下のものよりなる群

・ $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
 ・ $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 および
 ・ $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

50

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

10

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

20

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

30

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料。

【0090】

本発明の装置においては、 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、または $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料は、以下のものよりなる群から選択することができる：

- ・ $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

40

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

50

または以下のものよりなる群

- ・ $Al_a Ni_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Cr_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

10

または以下のものよりなる群

- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

20

または以下のものよりなる群

- ・ $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Nb_a W_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Cr_a Y_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Cu_a Ga_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Cu_a La_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Fe_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Nb_a W_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

30

または以下のものよりなる群

- ・ $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料。

【0091】

本発明の装置においては、 $M^1 O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、 $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、または $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料は、以下のものよりなる群から選択することができる：

40

- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ SnO_2 を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ SnO_2 を含んでなる化学 / 電気活性材料、

50

- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
 - ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- または以下のものよりなる群
- ・ $Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料。
 - ・ $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
 - ・ $Pr_6 O_{11}$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料。
- ・ $Pr_6 O_{11}$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

10

または以下のものよりなる群

- ・ $Cr_a Mn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Mn_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Nb_a Sr_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料。
- ・ $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料。
- ・ $Pr_6 O_{11}$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料。

【0092】

本発明の装置においては、 $M^1 O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、または $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料は、以下のものよりなる群から選択することができる：

20

- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ SnO_2 を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ SnO_2 を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ SnO_2 を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、

30

または以下のものよりなる群

- ・ $Nb_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ ZnO を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Ni_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ ZnO を含んでなる化学 / 電気活性材料、

40

または以下のものよりなる群

- ・ $Sb_a Sn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および
- ・ ZnO を含んでなる化学 / 電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Ta_a Ti_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、
- ・ $Ti_a Zn_b O_x$ を含んでなる化学 / 電気活性材料、および

50

- ・ ZnO を含んでなる化学／電気活性材料、
- または以下のものよりなる群
- ・ $Nb_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ni_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Sb_aSn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ta_aTi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Ti_aZn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ ZnO を含んでなる化学／電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Al_aNi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_aMn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ CuO を含んでなる化学／電気活性材料、

10

または以下のものよりなる群

- ・ $Cr_aMn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ CuO を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料。

または以下のものよりなる群

- ・ CuO を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、

20

または以下のものよりなる群

- ・ $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料。
- ・ Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ WO_3 を含んでなる化学／電気活性材料、

または以下のものよりなる群

- ・ $Al_aNi_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Cr_aMn_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ CuO を含んでなる化学／電気活性材料、
- ・ $Nb_aSr_bO_x$ を含んでなる化学／電気活性材料。
- ・ Pr_6O_{11} を含んでなる化学／電気活性材料、および
- ・ WO_3 を含んでなる化学／電気活性材料。

30

【0093】

化学／電気活性材料を基材に析出させるためには、好適ならばどのような方法を用いてもよい。析出のために使用される１つの技術は、半導体材料をアルミナ基材のうえに塗布し、その上に電極をスクリーン印刷する方法がある。半導体材料を電極の上に析出させるには、基材の上への半導体の手による塗布、材料のウェル中へのピペッティング、薄膜析出、または厚膜印刷法などを用いることができる。ほとんどの方法では、それに続けて最終的な焼成をおこなって、半導体材料を焼結させる。

【0094】

電極および化学／電気活性材料を基材にスクリーン印刷する方法を、図２～３に示す。図２には、誘電材料でオーバーレイしたインターデジテッド電極を使用し、バンクウェルを形成させ、その中に化学／電気活性材料を析出させることが可能な方法を示している。図３には、６個の材料のアレイのための電極のスクリーンパターンを示しているが、それは基材の両面に印刷されて、１２個の材料のアレイチップを与える。電極の内の２つは並列であるので、独自には６個の材料が保持される。図３に示したアレイの上から下へと順に数えていくが、上の２つの材料は、それらが共通の接点を有するスプリット電極によって同時にのみアクセスすることが可能である。その下にあるのが、誘電材料のためのスクリーンパターンで、これは基材の両面の上の電極上にスクリーン印刷されて、ガス混合物と接触することによりその材料が汚れること、たとえば、センサー材料のガスに対する感度を低下させたり、短絡を起こさせたりする可能性があるすずの析出を防止する

40

50

ためのものである。その下が、実際のセンサー材料のスクリーンパターンである。これは、電極の上にある誘電体の中の孔に印刷される。アレイに2種以上の材料を使用する場合には、個々の材料を同時に印刷する。

【0095】

アレイに組み込むセンサー材料の寸法は、その厚み、センサーとして使用する化合物または組成物の選択、およびアレイにかける電圧などの特性を含めて、必要とされる感度に合わせて変えることができる。所望により、装置を、その用途での必要に合わせて、その直径が約150mm以下、または約100mm以下、または約50mm以下、または約25mm以下、または約18mm以下の円の大きさの開口部分を通ることができるような大きさに作ることができる。センサー材料は、センサー材料に対して約1～約20ボルト、好ましくは約1～約12ボルトの電圧をかける回路に、並列で接続するのが好ましい。

10

【0096】

上述のように、測定可能な電氣的応答特性のタイプとしては、ACインピーダンスまたは抵抗、キャパシタンス、電圧、電流またはDC抵抗などが含まれる。ガス混合物および/またはその中の成分の分析をするために測定する、センサー材料の電氣的応答特性としては、抵抗を使用するのが好ましい。たとえば、好適なセンサー材料は、約400 またはそれ以上の温度における電気固有抵抗が、少なくとも約 $1 \cdot \text{cm}$ 、好ましくは少なくとも約 $10 \cdot \text{cm}$ 、そして約 $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは約 $10^5 \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは約 $10^4 \cdot \text{cm}$ 以下のものである。そのようなセンサー材料は、好ましくは約400 またはそれ以上の温度においてガス混合物に暴露させたときに、暴露させない場合の抵抗と比較して、その抵抗の変化が少なくとも約0.1パーセント、好ましくは少なくとも約1パーセントであることを特徴とするものでもよい。そのような材料を使用することにより、それが多成分ガス混合物に暴露されたときに、材料が示す抵抗に比例した信号を発生させることが可能となる。

20

【0097】

混合物および/またはその中の対象とするガス成分を分析する目的で測定される、応答特性のタイプのいかに関わらず、長期間にわたってその応答特性の定量化された値が安定であるような、センサー材料を使用するのが望ましい。分析対象を含む混合物にセンサー材料を暴露させた場合に、その分析対象の濃度が、それが含まれる特定のガス混合物の組成の関数であるので、センサー材料の応答の値は、一定の温度で長期間にわたって混合物に暴露させている間、一定に維持されるか、ほんのわずかしき変化しないのが好ましい。たとえば応答の値は、たとえ変化するとしても、その変化が、少なくとも約1分の期間、好ましくは数時間、たとえば少なくとも約1時間、好ましくは少なくとも約10時間、より好ましくは少なくとも約100時間、そして最も好ましくは少なくとも約1000時間の間にわたって、約20パーセント以下、好ましくは約10パーセント以下、より好ましくは約5パーセント以下、最も好ましくは約1パーセント以下であるのが好ましい。上記のタイプのセンサー材料の利点の1つは、それらがこのタイプの応答安定性を有していることを特徴としていることにある。

30

【0098】

分析対象ガスまたはガスのサブグループを含む多成分ガス混合物に関して化学/電気活性材料によって示される電氣的応答特性は、化学/電気活性材料の表面が(1つまたは複数の)分析対象物を含むガス混合物と接触することによってもたらされる。電氣的応答特性とは、化学/電気活性材料を多成分ガス混合物に暴露させたときに影響を受ける、電氣的な性質、たとえばキャパシタンス、電圧、電流、ACインピーダンス、またはACもしくはDC抵抗などである。電氣的性質または電氣的性質における変化の定量化された値、またはその定量化された値に比例した信号を、その材料をガス混合物に暴露させている間の1つもしくはそれ以上の時間での有用な測定値として得ることができる。

40

【0099】

電氣的応答は、アレイをガス混合物に暴露させることによってそれぞれの化学/電気活性材料について求め、そしてその応答を求める手段としては、センサー材料を相互に接続

50

している導体がある。この導体は次いで、電気的な入出力回路、たとえばセンサー材料によって電気信号の形で示される応答を測定および記録するのに適したデータ取得および操作機器、に接続されている。応答の数値、たとえば抵抗に関する測定値は、信号の大きさとして示すことができる。その分析対象が1つもしくはそれ以上の個々のガスおよび/または1つもしくはそれ以上のガスのサブグループのいずれであったとしても、1つもしくはそれ以上の信号を、混合物中のそれぞれの分析対象成分に関するセンサーのアレイによって発生させることができる。

【0100】

電気的応答は、個々の化学/電気活性材料それぞれで、他の化学/電気活性材料のそれぞれのものとは別個に求める。このことは、たとえば、時間領域または周波数領域における、1つの材料と他の材料との間で区別した信号を得るためのマルチプレクサーを使用して、それぞれの化学/電気活性材料に順に電流でアクセスすることによって達成することができる。したがって、化学/電気活性材料はすべて、他の材料と直列回路で結合しないことが好ましい。それにも関わらず、それによって電流を化学/電気活性材料に通す1つの電極を重ねて、2種以上の材料と接触させることは可能である。1つの電極を、アレイの中の全部の、あるいは全部よりは少ない化学/電気活性材料と接触させることができる。たとえば、アレイに12個の化学/電気活性材料がある場合に、1つの電極を、化学/電気活性材料の2、3、4、5または6（あるいは場合により、それぞれの場合でもっと多く）のグループのそれぞれの要素と接続させることができる。この電極は、化学/電気活性材料のそのようなグループのそれぞれの要素に、順を追って電流が通ることができるように重ねるのが好ましい。

【0101】

印刷回路のような導体を用いて、電圧源をセンサー材料に接続することができ、電圧をセンサー材料にかけたときに、相当する電流がその材料の中で流れる。その電圧はACでもDCでもよいが、その電圧の大きさは典型的には、一定に保たれる。得られる電流は、加えた電圧と、センサー材料の抵抗の両方に比例する。電流、電圧または抵抗のいずれかの形による材料の応答を求めることができるが、それを実施するための手段としては、精密抵抗器、フィルタリングコンデンサーおよび演算増幅器（たとえば、OPA4340）などの、市販のアナログ回路部品などが挙げられる。電圧と電流と抵抗はそれぞれ、他の2つの電気的性質の関数として知られており、1つの性質についての量が判れば、他の量に容易に変換することができる。

【0102】

抵抗は、たとえば、電気的応答の数値化に関連して、求めることができる。電気的応答を数値化するための手段としては、当業者には公知のアナログ-デジタル(A/D)コンバータがあるし、また、たとえば、コンパレーターの操作を含む電気的な要素および回路であってもよい。上記のように、センサー材料に対して電圧をかけた結果として得られる、電圧信号の形の電気的応答は、コンパレーターセクション（たとえば、LM339）への入力として使用される。コンパレーターへのその他の入力は、演算増幅器（たとえばLT1014）および外部トランジスタ（たとえばPN2007a）で形成される定電流源を用いて、コンデンサーに充電することによって作られる、直線ランプでドライブされる。このランプは、マイクロコンピュータ（たとえばT89C51CC01）によって、制御および監視する。第2のコンパレーターセクションもまたランプ電圧でドライブされるが、正確な基準電圧と比較される。このマイクロコンピュータが、ランプのスタートからコンパレーターの活性化までの時間の長さを捕らえ、カウント時間を基準として信号を発生させる。

【0103】

次いでマイクロコンピュータによって、材料からの電圧出力から得られる時間信号と、公知のルックアップ電圧に相当する時間信号との比、究極的にはルックアップ電圧の関数である抵抗によって、センサー材料の抵抗を計算するか、または数値として定量化する。この機能のためには、マイクロプロセッサチップ、たとえばT89C51CC01を使

用することができる。このマイクロプロセッサチップはさらに、センサー材料の抵抗における変化を求める手段としても使用することができ、その際には、上記のようにして求めた抵抗を、先に求めた抵抗の値と比較する方法を用いる。

【0104】

インピーダンスまたはキャパシタンスのような電気的性質は、たとえば、インピーダンスメーター、キャパシタンスメーターまたはインダクタンスメーターなどの回路要素を使用することによって、求めることができる。

【0105】

化学/電気活性材料のアレイの温度を数値化するための手段としては、たとえば、温度測定機器の物理的性質、状態または条件を代表する信号をカウント時間に基づく信号に変換する、上述の要素が挙げられる。

10

【0106】

1つの実施態様においては、多成分ガス混合物の分析は、上述のように、電気的応答、たとえば抵抗が生成したところで完了している。ガス混合物に暴露させることによってセンサー材料で示される抵抗の測定は、混合物内での1つもしくはそれ以上の成分ガスの分圧の関数となるので、抵抗がガス混合物の組成に関する有用な情報を提供している。その情報は、たとえば、混合物内での、特定のガスまたはガスのサブグループの有無を表すものであってもよい。しかしながら、別な実施態様においては、混合物内の1つもしくはそれ以上の特定の成分ガスまたはガスのサブグループの濃度に関する情報を得たり、あるいは混合物内の1つもしくはそれ以上の成分ガスまたはサブグループの実際の濃度を計算したりするために必要な状態にするために、電気的応答を処理、あるいは再処理することが好ましい場合もある。

20

【0107】

混合物内の1つもしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび/または1つもしくはそれ以上のガスのサブグループの相対的な濃度に関する情報を得るための手段、または、混合物内の1つもしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび/またはサブグループの存在の確認または実際の濃度の計算をするための手段には、信号前処理および出力後処理と併せて、PLS(プロジェクトン・オントウ・ラテント・システムズ(Projection onto Latent Systems))モデル、逆行性伝播神経回路網モデルのいずれか、またはそれらの組合せを取り込んだモデリング・アルゴリズムを含んでいてもよい。信号前処理に含まれるものとしては、主成分分析、単純線形変換ならびにスケーリング、対数および自然対数変換、未加工信号値(たとえば、抵抗)の差分、対数値の差分、などのような演算が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。そのアルゴリズムには、そのパラメーターが前もって求められているモデルで、前処理された入力信号と、対象としている種のガス濃度に関する情報との間の関係を実験的にモデル化するようなモデルが含まれる。出力の後処理には、上述のすべての演算と、さらにはそれらの逆演算が含まれるが、これらだけに限定される訳ではない。

30

【0108】

分析対象の混合物内の成分として存在が予想される特定の個々のガスまたはサブグループに対する、個々のセンサー材料の正確に測定した電気的応答の、予め求められた数値特性から、定数、係数またはその他の因子が誘導された数式を使用して、そのモデルは構築されている。それらの数式は、センサー材料をガス混合物に暴露させることによって示される電気的応答からは独立した別個の値として、温度を考慮に入れるような方式で構築されていてよい。アレイ中のそれぞれ個々のセンサー材料は、混合物中の少なくとも1種の成分ガスまたはサブグループに対する応答において、他のそれぞれのセンサーとは異なっていて、このような、それぞれのセンサーの応答における差を求め、モデルに使用する数式を構築するのに使用する。

40

【0109】

アレイ内での温度の変化は、センサー材料の電気的応答特性、たとえば抵抗の定量化された数値の中の変化により示すことができる。混合物中での対象とするガスの分圧が一定

50

の場合には、センサー材料の電気的応答特性の値は、アレイ、したがってその材料の温度が変化すると共に、変化する可能性がある。電気的応答特性の値におけるこの変化は、温度の変化の大きさ、したがって温度の数値を求めたり測定することを目的として、測定することができる。アレイを、基材に取り付けたヒーターを用いて予め定めた温度に維持しているような場合を除けば、アレイの温度はそのガス混合物の温度と同じ、あるいは実質的に同じとなる。アレイをヒーターを用いて加熱しているような場合には、アレイの温度は、そのヒーターのサイクルのオン・オフによる範囲内に実質的に入る。

【 0 1 1 0 】

温度の測定は、ガス混合物の組成含有率に関する情報とは独立して実施するのが、必須ではないが、好ましい。これは、温度測定を付随的な目的として組成に関する情報を得るセンサーを使用することにより実施することはできず、場合によっては、センサー材料と直列の回路ではなく、並列の回路で温度測定機器と接続させることによって可能となる。温度を測定する手段としては、センサーのアレイに組み込んだ、熱電対または高温計などが挙げられる。温度測定機器が、典型的には分析対象ガスには応答しない材料であるサーミスターである場合には、そのサーミスターは、ガスセンサーの原料となった材料とは異なった材料で作成するのが好ましい。温度または温度変化を求める方法のいかに関わらず、温度の値または定量化された温度変化の値は、好ましくは数値化した形とすると、望ましい入力値であって、それからガスの混合物および／またはその中の成分の分析を行うことができる。

【 0 1 1 1 】

本発明の方法および装置において、各種の先行技術と異なっているのは、分析を実施する目的で混合物の成分ガスを、たとえば膜や電解セルを用いたりして分離する必要がないということである。本発明の手段を用いて分析を行う場合には、たとえば、応答値または分析値の結果をベースライン値に戻すことを目的とするような、系の外部の比較ガスを用いる必要もない。しかしながら、標準状態を代表する数値は、それによりガス混合物の組成に関する情報を求めるアルゴリズムにおける、因子として使用することはできる。それぞれ個々のセンサー材料のそれぞれ個々の分析対象ガスへの暴露に対して当てはめる標準化させた応答値を求めるための予備試験の場合は、例外として、センサー材料は、分析対象ガスおよび／またはサブグループが含まれる混合物だけに暴露される。そのセンサー材料は、分析対象ガスを含む混合物への暴露から得られる数値に比較できるような応答値が得られるその他のどのようなガスにも暴露されない。したがって、混合物の分析は、その分析対象ガスを含む混合物へ化学／電気活性材料を暴露させることによって得られる電気的応答からのみ、実行される。そのセンサー材料を、混合物内に含まれる分析対象ガスそのもの以外のいかなるガスに対して暴露させても、分析対象ガスおよび／またはサブグループに関する情報は何も得られない。

【 0 1 1 2 】

したがって本発明は、自動車の排気系に見られるような高温、典型的には約 400 ~ 約 1000 の範囲において有用である。しかしながら、ガソリンおよびディーゼル内燃機関に加えて、本発明が適用できるその他各種の燃焼プロセスが存在し、そのようなものとしては、たとえば化学品製造、発電、ごみ焼却および空気加熱などから出てくる、すべてのタイプの煙道ガスやバーナー排気物が挙げられる。それらの用途においては、窒素酸化物、アンモニア、一酸化炭素、炭化水素および酸素のようなガスを ppm レベルから、典型的には腐蝕性の高い環境においてはパーセントレベルで、検出する必要がある。

【 0 1 1 3 】

多成分ガス混合物が、窒素酸化物、炭化水素もしくはその両方、または本明細書に記載したその他各種ガス類を含んでなる場合には、この装置は、多成分ガス混合物中の窒素酸化物および／または炭化水素の存在および／または濃度を求めるために使用することができる。この装置は、多成分ガス混合物中に存在しうる、本明細書に記載した 1 つもしくはそれ以上のその他のガスの存在および／または濃度を求めるためにも、使用することが可能である。この目的のために、本発明の装置においては、 $M^1 O_x$ を含んでなる化学／電

気活性材料、 $M^1_a M^2_b O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、および $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ を含んでなる化学／電気活性材料、の1つもしくはそれ以上の電氣的応答を、ガス混合物内の窒素酸化物の存在、ガス混合物内の炭化水素の存在、ガス混合物内のすべての窒素

酸化物の合計濃度、およびガス混合物内の炭化水素の濃度、の1つもしくはそれ以上に関連づけることが可能である。

【0114】

したがって本発明は、多成分ガス系の中の1つもしくはそれ以上のガスの存在および／または濃度を直接に検出するための方法および装置を提供し、多成分ガス流れ中の分析対象ガスまたはガスのサブグループを検出するために選択した少なくとも2種の化学／電気活性材料のアレイを含んでなる。この多成分ガス系は実質的にはいかなる温度であってもよいが、ただし、あまりにも低すぎたり高すぎたりして、そのセンサー材料が劣化したり、そのセンサー装置が悪影響を受けたりしない限りにおいてである。1つの実施態様においては、そのガス系は、室温（約25）のような低温や、場合によっては約0 から約100 未満のような範囲であってもよいし、また別な実施態様においては、ガス混合物が、約400 から約1000 もしくはそれ以上の範囲のような高温であってもよい。したがってそのガス混合物の温度は、約0 もしくはそれ以上、約100 もしくはそれ以上、約200 もしくはそれ以上、約300 もしくはそれ以上、約400 もしくはそれ以上、約500 もしくはそれ以上、約600 もしくはそれ以上、約700 もしくはそれ以上、または約800 もしくはそれ以上であり、しかも、約1000 未満、約900 未満、約800 未満、約700 未満、約600 未満、約500 未満、約400 未満、約300 未満、約200 未満、または約100 未満であってもよい。

【0115】

ガス混合物の温度が約400 を超える用途においては、センサー材料およびアレイの温度は、実質的にガス分析計が入っているガス混合物の温度によってのみ、そして好ましくはそのみで求めてもよい。これは、温度可変の場合の典型例である。もっと高温のガスを分析する場合には、アレイにヒーターを取り付けて、センサー材料が速やかに最低温度に達するようにするのが望ましい。しかしながら、いったん分析が始まれば、典型的にはそのヒーター（使用した場合であるが）の電源を切り、そのセンサー材料を予め定めた温度に維持するための方法を使用することはない。この場合そのセンサー材料の温度は、周辺環境の温度に合わせて、同じように上下する。周辺環境の温度、したがってこのセンサーおよびアレイの温度は典型的には、実質的にアレイが暴露されているガス混合物の温度だけで求められる（決まってくる）。

【0116】

ガス混合物の温度が約400 より低い用途においては、センサー材料およびアレイを、予め定めた約200 もしくはそれ以上の温度、好ましくは400 もしくはそれ以上の温度に維持するのが好ましい。この予め定めた温度というのは、実質的に一定、好ましくは一定とする。この予め定めた温度は、約500 もしくはそれ以上、約600 もしくはそれ以上、約700 もしくはそれ以上、約800 もしくはそれ以上、約900 もしくはそれ以上、または約1000 もしくはそれ以上とすることができる。これは、当業者には公知の方法であるが、アレイにヒーターを取り付けることにより、都合よく実施できる。所望により、個別のマイクロヒーターの手段をそれぞれ個別の化学／電気活性材料に与えることも可能で、1つもしくはそれ以上の材料はどれでも、同一または異なった温度に加熱することができる。そのような場合のガス混合物の温度は、約300 未満、約200 未満、約100 未満、または約50 未満であってもよい。そのような低温での用途では、化学／電気活性材料を加熱するための手段は、約 10^{-3} ～約 10^{-6} ボルトの範囲の電圧を有する電源とすることができる。その上に材料を搭載する基材は、ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、および抵抗性ドーパントを含むアルミナよりなる群の1つもしくはそれ以上から選択される材料から製造することができる。それらの低温用途

で使用される機器は、人の手で持てるくらい小さなものであることが多い。

【 0 1 1 7 】

しかしながら、この加熱方法は、高温のガスを分析する場合にも適用できる。ガス混合物の温度が約 4 0 0 よりも高い場合でもなお、ヒーターを用いて、そのガス混合物の温度よりも高い、一定または実質的に一定な予め定めた温度に、センサー材料を維持することもできる。そのような予め定めた温度は、約 5 0 0 もしくはそれ以上、約 6 0 0 もしくはそれ以上、約 7 0 0 もしくはそれ以上、約 8 0 0 もしくはそれ以上、約 9 0 0 もしくはそれ以上、または約 1 0 0 0 もしくはそれ以上とすることができる。ガス混合物の温度がヒーターのために予め定めた温度を超えるようなことがあれば、その間はヒーターの電源を切ることができる。しかしながらこの場合にも、温度センサーを使用してガス混合物の温度を測定し、そしてその値をアルゴリズムに入力し、それによってガス混合物の組成に関する情報を得ることができる。

10

【 0 1 1 8 】

要約すれば、これまでで明らかになったように、本発明が提供するものは、ガス混合物に暴露させた場合に、アレイの中に存在するそれぞれの化学 / 電気活性材料の示す応答を、求め、測定し、そして記録する手段である。電気的性質における変化を求め、測定し、そして記録する各種の手段を使用することが可能で、そのような手段としては、その表面に吸着されたガス分子の濃度に応じた、材料の A C インピーダンスにおける変化を測定することができるような機器が挙げられる。電気的性質を求めるためのその他の手段としてはたとえば、キャパシタンス、電圧、電流または D C 抵抗を測定するのに適した機器がある。別な方法として、検出材料における温度の変化を測定し、記録することもできる。さらに、化学的な検出方法および装置も、混合物および / または検出されたガスの測定または分析をするための手段を与えることができ、それにより、ガスの存在を検出したり、および / またはそれらの濃度を測定したりすることができる。これらの手段には、たとえば、計量化学法、神経回路網またはパターン認識技術を実施できるような設備や機器が含まれていてもよい。その化学センサー装置はさらに、化学 / 電気活性材料のアレイのためのハウジング、検出のための手段、および分析のための手段を含んでなる。

20

【 0 1 1 9 】

その機器には、基材と、多成分ガス流れ中の 1 つもしくはそれ以上の予め定めたガスを検出するために選択された少なくとも 2 種の化学 / 電気活性材料のアレイと、そのガス系に暴露されることによる、存在しているそれぞれの化学 / 電気活性材料における電気的性質の変化を検出するための手段、とが含まれる。センサー材料のアレイは、多成分混合物中のいくつかの他の成分の存在によってもたらされる競走反応あったとしても、分析対象ガスを検出することができるようにするべきである。この目的のために、本発明では、本明細書に記述してきたように、アレイまたは複数のセンサー材料を使用しており、その 1 つ 1 つが、検出すべき混合物の少なくとも 1 つのガス成分に対して、異なった感度を有している。必要な感度を有し、上記のような各種分析測定および結果をもたらすように操作できるセンサーは、センサーの原料となる材料の適当な組成を選択することによって得ることができる。この目的のために適した各種のタイプの材料を、上に記載してきた。アレイの中のセンサーの数は典型的には、混合物の中で分析する個々のガス成分の数と同じかそれよりも多い。

30

40

【 0 1 2 0 】

本発明の装置、その装置の使用、およびその装置の使用方法に関するさらなる記述は、米国仮出願第 6 0 / 3 7 0 , 4 4 5 号明細書 (出願日 2 0 0 2 年 4 月 5 日) および米国出願番号第 1 0 / 1 1 7 , 4 7 2 号明細書 (出願日 2 0 0 2 年 4 月 5 日) に見いだすことができるが、これらの出願それぞれのすべてを、すべての目的において本明細書の一部として援用するものとする。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

- 1 . 放出源から放出される窒素酸化物ガスを還元するための装置であって、
(a) 放出源から下流の方に窒素酸化物ガスを輸送するための排気ガス導管、

50

(b)還元剤を導管の中に注入するためのインジェクター、および
(c)インジェクターより上流側の導管内に位置させた1つもしくはそれ以上のガス分析計を含んでなる装置。

2. 窒素酸化物の還元に触媒作用を有する触媒をさらに含んでなる上記1に記載の装置。

3. インジェクターより下流側、および触媒より下流側にあるガス分析計をさらに含んでなる上記2に記載の装置。

4. 第1のガス分析計を触媒よりも上流側に位置させ、第2のガス分析計を触媒よりも下流側に位置させる上記2に記載の装置。

5. 複数のガス分析計を触媒よりも上流側に位置させ、そして複数のガス分析計を触媒よりも下流側に位置させる、複数のガス分析計を含んでなる上記2に記載の装置。

10

6. (a)第1の触媒、(b)第1の触媒よりも下流側に位置させたガス分析計、および(c)ガス分析計よりも下流側に位置させた第2の触媒を含んでなる上記2に記載の装置。

7. 第1および第2の触媒がそれぞれ、垂直に配置された触媒床である上記6に記載の装置。

8. 第1および第2の触媒の間に位置させた複数のガス分析計をさらに含んでなる上記6に記載の装置。

9. 第2の触媒よりも下流側に1つもしくはそれ以上のガス分析計をさらに含んでなる上記6に記載の装置。

20

10. すべての触媒よりも下流側に1つもしくはそれ以上のガス分析計をさらに含んでなる上記2に記載の装置。

11. 還元剤がアンモニアである上記1または2に記載の装置。

12. 還元剤が尿素である上記1または2に記載の装置。

13. 放出源が固定式である上記1または2に記載の装置。

14. 上記1または2に記載の窒素酸化物ガスを還元するための装置を含んでなる、発電プラント。

15. 上記1または2に記載の窒素酸化物ガスを還元するための装置を含んでなる、燃焼炉。

16. 上記1または2に記載の窒素酸化物ガスを還元するための装置を含んでなる、蒸気タービン。

30

17. 上記1または2に記載の窒素酸化物ガスを還元するための装置を含んでなる、ガスタービン。

18. 上記1または2に記載の窒素酸化物ガスを還元するための装置を含んでなる、輸送用またはリクレーション用車両。

19. 上記1または2に記載の窒素酸化物ガスを還元するための装置を含んでなる、建設、保守、または工業的操作のための機器。

20. 放出源から放出され、窒素酸化物を含み、ガス混合物中に還元剤を注入することによって窒素酸化物が還元される多成分ガス混合物中で、未反応の還元剤の量または放出を減少させる方法であって、

40

ガス混合物の組成含有率に関する情報を求める工程、および
ガス混合物の組成含有率に関する情報に関連させて還元剤の注入を制御する工程
を含んでなる方法。

21. ガス混合物を触媒と接触させるが、ガス混合物をいずれかの触媒と接触させるよりも前に、ガス混合物の組成含有率に関する情報を求める上記20に記載の方法。

22. ガス混合物をいずれかの触媒と接触させた後で、ガス混合物の組成含有率に関する情報を求める工程をさらに含んでなる上記21に記載の方法。

23. ガス混合物を触媒と接触させ、そして、ガス混合物の組成含有率に関する情報を、ガス混合物をいずれかの触媒と接触させた後に求める上記20に記載の方法。

24. ガス混合物を第1および第2の触媒と接触させ、そしてガス混合物の組成含有

50

率に関する情報を、ガス混合物を第1の触媒と接触させた後ではあるが、ガス混合物を第2の触媒と接触させるよりも前に求める上記20に記載の方法。

25. ガス混合物を触媒と接触させ、そして、ガス混合物の組成含有率に関する情報を、ガス混合物をすべての触媒と接触させた後に求める上記20に記載の方法。

26. ガス混合物の組成含有率に関する情報に関連させて、ガス混合物中に注入すべき還元剤の量を求める工程をさらに含んでなる上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

27. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、1つもしくはそれ以上のガス分析計からの出力である上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

28. ガス混合物が排気ガス導管によって放出源より下流側に輸送され、ガス分析計が導管内に位置している上記27に記載の方法。

10

29. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、化学/電気活性材料のアレイから求められる上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

30. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、ガス混合物内の個々のガス成分の、ガス混合物内の個々の濃度に関連する上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

31. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、ガス混合物内の成分ガスのサブグループの、ガス混合物内の合計の濃度に関連する上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

32. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、ガス混合物内の個々のガス成分の、ガス混合物内の個々の濃度に関連し、そして、ガス混合物内の成分ガスのサブグループの、ガス混合物内の合計の濃度に関連する上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

20

33. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、意志決定ルーチンに入力される上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

34. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、マップに入力される上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

35. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、ガス混合物内の個々の窒素酸化物成分の、ガス混合物内の個々の濃度に関連する上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

30

36. ガス混合物の組成含有率に関する情報が、ガス混合物内のすべての窒素酸化物成分の、ガス混合物内の合計の濃度に関連する上記20、21、23または25のいずれかに記載の方法。

37. ガス分析計が、化学/電気活性材料のアレイを含んでなる上記27に記載の方法。

38. ガス分析計が、ガス混合物内の個々のガス成分の、ガス混合物内の個々の濃度に関連する、少なくとも1つの信号を出力する上記27に記載の方法。

39. ガス分析計が、ガス混合物内のガス成分のサブグループの、ガス混合物内の合計の濃度に関連する、少なくとも1つの信号を出力する上記27に記載の方法。

40. ガス分析計が、ガス混合物内の個々のガス成分の、ガス混合物内の個々の濃度に関連する、少なくとも1つの信号と、ガス混合物内のガス成分のサブグループの、ガス混合物内の合計の濃度に関連する、少なくとも1つの信号とを出力する上記27に記載の方法。

40

41. ガス分析計が、意志決定ルーチンに信号を出力する上記27に記載の方法。

42. すべての触媒より上流側にあるガス分析計と、すべての触媒より下流側にあるガス分析計の両方が、意志決定ルーチンに信号を出力する上記27に記載の方法。

43. すべての触媒より上流側にあるガス分析計と、第1の触媒より下流側および第2の触媒より上流側にあるガス分析計と、すべての触媒より下流側にあるガス分析計がそれぞれ、意志決定ルーチンに信号を出力する上記27に記載の方法。

44. ガス分析計がマップに信号を出力する上記27に記載の方法。

50

４５． ガス分析計が、還元剤の注入を制御する意志決定ルーチンに信号を出力する上記２７に記載の方法。

４６． ガス分析計が、注入すべき還元剤の量を計算する意志決定ルーチンに信号を出力する上記２７に記載の方法。

４７． ガス分析計が、ガス混合物内の個々の窒素酸化物成分の、ガス混合物内の個々の濃度に関連する、少なくとも１つの信号を出力する上記２７に記載の方法。

４８． ガス分析計が、ガス混合物内のすべての窒素酸化物成分の、ガス混合物内の合計の濃度に関連する、少なくとも１つの信号を出力する上記２７に記載の方法。

４９． ガス分析計が、ガス混合物内の１つもしくはそれ以上または全部の窒素酸化物成分の、ガス混合物内の個々の濃度に関連する、少なくとも１つの信号を出力し、信号が注入すべき還元剤の量を計算する意志決定ルーチンに出力される上記２７に記載の方法。

10

５０． 放出源が固定式である上記２０、２１、２３または２５のいずれかに記載の方法。

５１． 放出源が、輸送用またはリクレーション用車両であるか、または建設、保守、または工業的操作のための機器である上記２０、２１、２３または２５のいずれかに記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【０１２１】

【図１】化学／電気活性材料のアレイを示す図である。

【図２】誘電体のオーバーレイヤーにより覆い、化学／電気活性材料のアレイ中に１６個のブランクウェルを形成する、インターデジテッド電極のパターンの概略図である。

20

【図３】化学／電気活性材料のアレイ中の電極パターン、誘電体パターン、およびセンサー材料パターンを示す図である。

【図４】ＳＣＲシステムを通過させる、たとえばボイラーからの燃焼排気ガスのようなガスの流路図である。

【図５】ＳＣＲシステムを通過させる、たとえばボイラーからの燃焼排気ガスのようなガスの流路図である。

【図６】ＳＣＲシステム中の触媒または触媒床の配置を示す図である。

【図７】ガス分析計を含む、ＳＣＲシステムを通過させる、たとえばボイラーからの燃焼排気ガスのようなガスの流路図である。

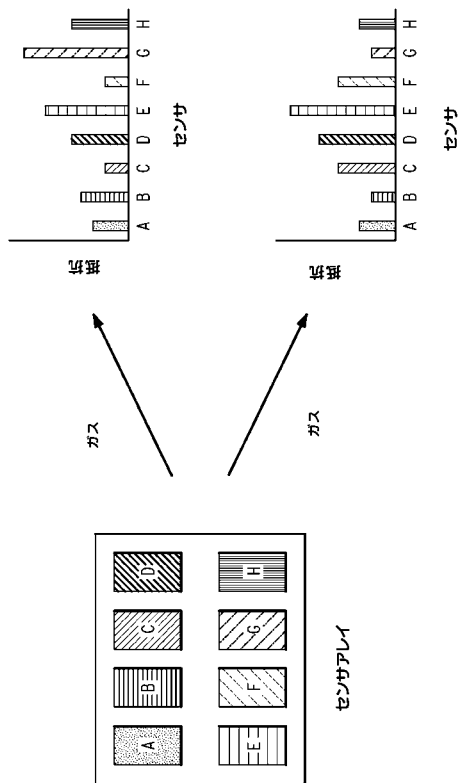
30

【図８】ガス分析計の配置を示す内燃機関の概略図である。

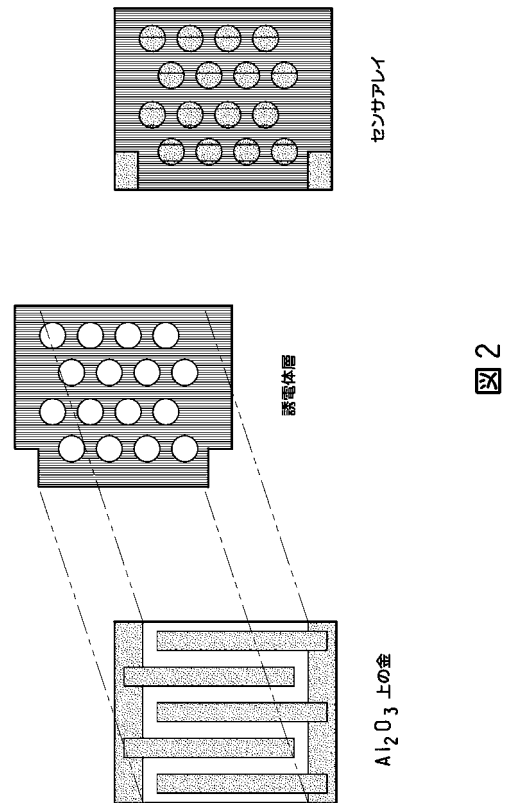
【図９】ＳＣＲシステムと組み合わせたガス分析計の配置を示す内燃機関の概略図である。

。

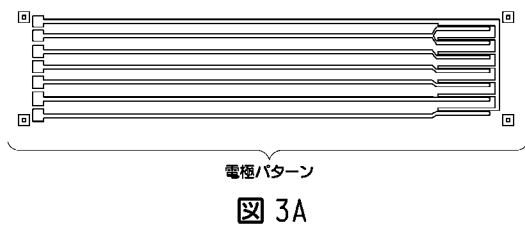
【図 1】



【図 2】



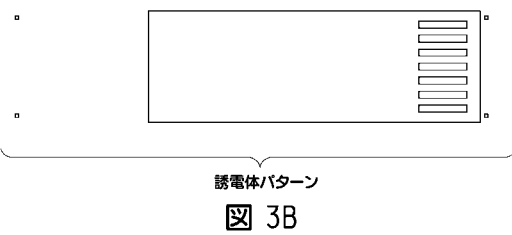
【図 3 A】



【図 3 C】



【図 3 B】



【図 4】

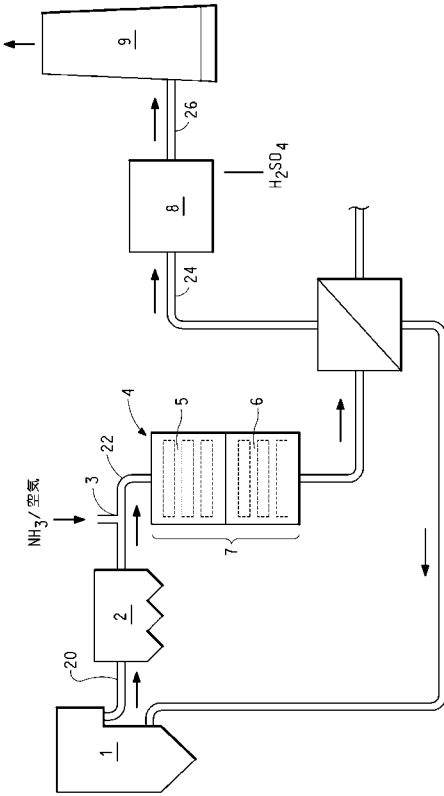


図 4

【図 5】

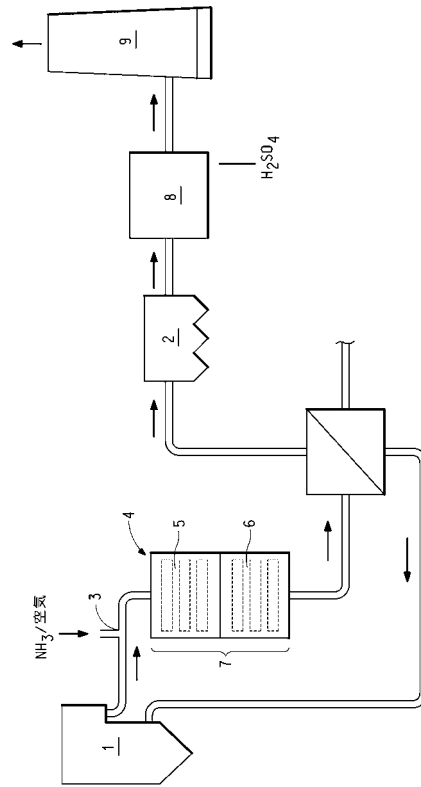


図 5

【図 6】

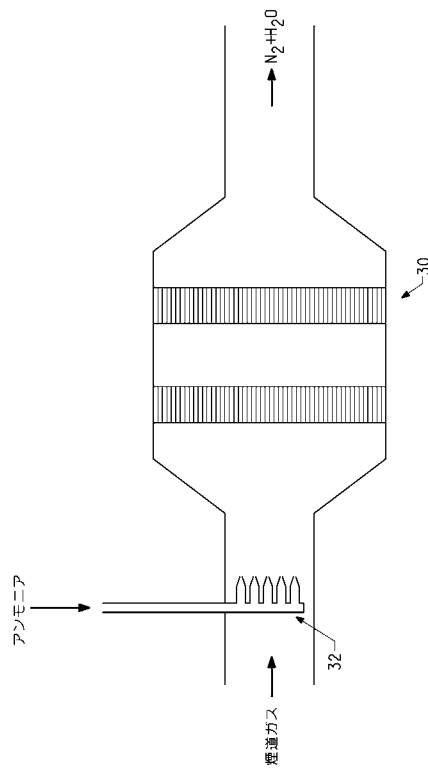


図 6

【図 7】

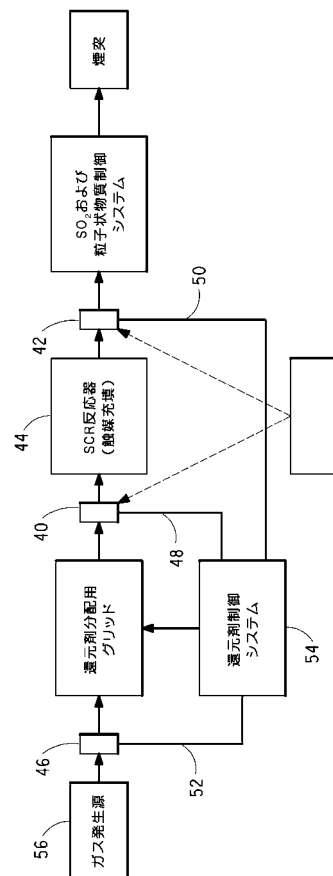


図 7

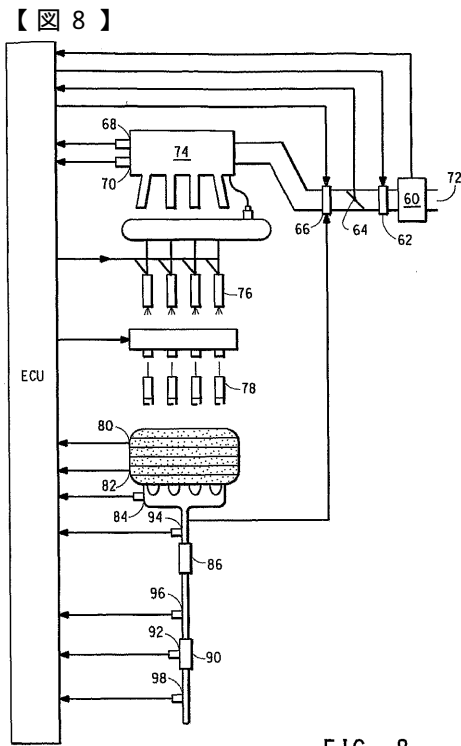


FIG. 8

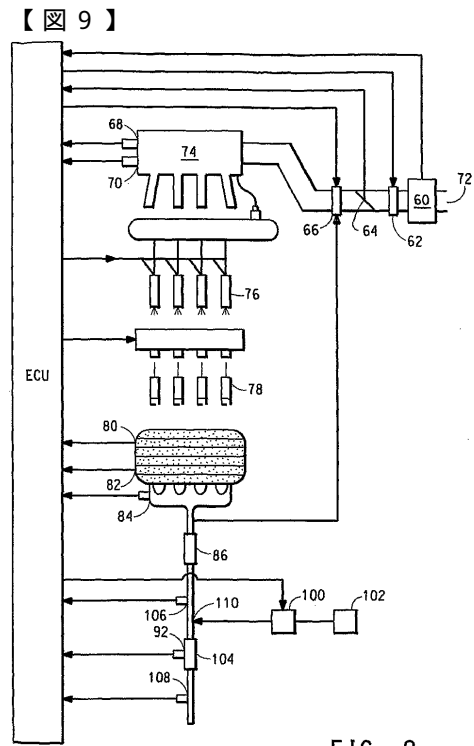


FIG. 9

フロントページの続き

- (72)発明者 スタイシエン, ジョン・カール
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 5 0 ランデンバーグ・フrintヒルロード 1 7 3 5
- (72)発明者 モリス, パトリシア・エイ
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 1 0 モンチャニン・ポストオフィスボックス 5 3 2
- (72)発明者 バーンズ, ジョン・ジェイムズ
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 ホツケシン・ピアソンズリッジ 4 1

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 1 1 7 5 5 3 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 0 9 7 8 4 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 8 3 0 8 7 (W O , A 1)
特開 2 0 0 0 - 2 8 2 8 4 3 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 3 3 3 9 3 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01D 53/94
B01D 53/56
B01D 53/74
F01N 3/08