

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814231.7

[51] Int. Cl.

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/90 (2006.01)

B01D 53/79 (2006.01)

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100342954C

[22] 申请日 2003.6.19 [21] 申请号 03814231.7

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 19 [33] US [31] 60/389,781

[86] 国际申请 PCT/US2003/019443 2003. 6. 19

[87] 国际公布 WO2004/000443 英 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 17

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·C·斯泰肯 P·A·莫里斯

J·J·S·巴恩斯

[56] 参考文献

DE4435103A 1996.4.4

US5540047A 1996.7.30

US6017503A 2000.1.25

审查员 王 辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

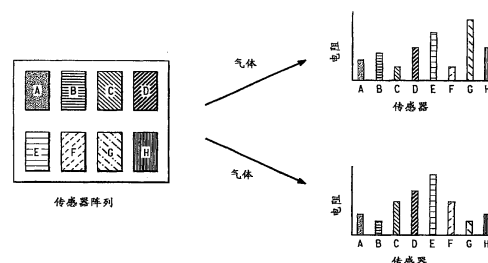
权利要求书 3 页 说明书 42 页 附图 9 页

[54] 发明名称

还原氮氧化物的方法和设备,及其控制

[57] 摘要

本发明公开了一种还原氮氧化物的方法和设备,及其控制。



1. 一种还原由排放源排出的气体混合物中的氮氧化物气体的设备，其包括

- (a) 用于从排放源向下游输送气体混合物的排气管路，
- (b) 用于把还原剂注入到该管路中的注入器，
- (c) 用于催化氮氧化物还原的催化剂，
- (d) 一个或多个位于注入器上游管路中的气体分析仪，和

(e) 一个或多个位于注入器下游管路中的气体分析仪，其中至少一个下游分析仪测定有关气体混合物组成含量的信息，其包括涉及以下方面的信息：(i) 气体混合物中独立的气体组分的单独的浓度，和(ii) 气体混合物中气体组分亚组的集合浓度，

其中至少一个气体分析仪包含至少四种化学/电子活性材料的阵列，所述化学/电子活性材料选自下式的金属氧化物： M^1O_x ， $M^1_aM^2_bO_x$ ，或者 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ ；或者其混合物，

其中 M^1 选自Ce, Ga, Nb, Ni, Sn, Ti, W和Zn；和/或 M^2 和 M^3 彼此独立地选自Al, Cr, Ga, Mn, Nb, Ni, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, W, Y和Zn；

其中在 $M^1_aM^2_bO_x$ 中， M^1 和 M^2 不同，在 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 中， M^1 、 M^2 和 M^3 不同；

a、b和c彼此独立地为约0.0005 - 约1；

x是足以使存在的氧平衡所述化学/电子活性材料中存在的其他元素的电荷的数。

2. 根据权利要求1的设备，其中一个或多个气体分析仪位于催化剂下游的管路中，或者位于注入器和催化剂二者下游的管路中。

3. 根据权利要求1的设备，其中至少一个下游的气体分析仪包含至少四种化学/电子活性材料的阵列，所述化学/电子活性材料选自下式的金属氧化物： M^1O_x ， $M^1_aM^2_bO_x$ ，或者 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ ；或者其混合物，

其中 M^1 选自Ce, Ga, Nb, Ni, Sn, Ti, W和Zn；和/或 M^2 和 M^3 彼此独立地选自Al, Cr, Ga, Mn, Nb, Ni, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, W, Y和Zn；

其中在 $M^1_aM^2_bO_x$ 中， M^1 和 M^2 不同，在 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 中， M^1 、 M^2 和 M^3 不同；

a、b和c彼此独立地为约0.0005 - 约1；

x是足以使存在的氧平衡所述化学/电子活性材料中存在的其他元素的电荷的数。

4. 根据权利要求1或3的设备，其中还原剂是氨气或脲。

5. 根据权利要求1或3的设备, 其中气体分析仪向决策程序输出信号。

6. 根据权利要求5的设备, 其中气体分析仪向控制还原剂注入的决策程序输出信号。

7. 根据权利要求5的设备, 其中气体分析仪向计算应注入还原剂的量的决策程序输出信号。

8. 根据权利要求1或3的设备, 其中排放源是固定的燃烧源, 或是用于运输或消遣的交通工具中的燃烧源, 或者是用于建筑、维修或工业操作的设备中的燃烧源。

9. 根据权利要求8的设备, 其中燃烧源是发电厂, 炉子, 蒸汽轮机, 或气轮机。

10. 根据权利要求1或3的设备, 其中 (a) 气体混合物中的气体组分亚组包括氮氧化物, (b) 气体混合物中的独立的气体组分包括还原剂, (c) 气体混合物中的独立的气体组分包括一种氮氧化物, 或 (d) 气体混合物中的独立的气体组分包括氨气。

11. 一种在由排放源排出的包含有氮氧化物的多组分气体混合物, 其中通过将还原剂注入到该气体混合物中并使该气体混合物与催化剂相接触来降低氮氧化物, 在这样的气体混合物中降低未反应的还原剂的量或释放量的方法, 其包括

(a) 测定有关气体混合物组成含量的信息, 其包括涉及以下方面的信息: (i) 气体混合物中独立的气体组分的单独的浓度, 和 (ii) 气体混合物中气体组分亚组的集合浓度, 并

(b) 根据所述有关气体混合物的组成含量信息来控制还原剂的注入,

其中步骤 (a) 中测定的信息包括一个或多个气体分析仪的输出, 其中至少一个气体分析仪包含至少四种化学/电子活性材料的阵列, 所述化学/电子活性材料选自下式的金属氧化物: M^1O_x , $M^1_aM^2_bO_x$, 或者 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$; 或者其混合物,

其中 M^1 选自 Ce, Ga, Nb, Ni, Sn, Ti, W 和 Zn; 和/或 M^2 和 M^3 彼此独立地选自 Al, Cr, Ga, Mn, Nb, Ni, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, W, Y 和 Zn;

其中在 $M^1_aM^2_bO_x$ 中, M^1 和 M^2 不同, 在 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 中, M^1 、 M^2 和 M^3 不同;

a、b 和 c 彼此独立地为约 0.0005 - 约 1;

x是足以使存在的氧平衡所述化学/电子活性材料中存在的其他元素的电荷的数。

12. 根据权利要求11的方法，其中（a）在注入还原剂之前和/或在气体混合物接触任何催化剂之前、（b）在注入还原剂之后和/或在气体混合物接触任何催化剂之后、或（c）在注入还原剂之前和之后和/或在气体混合物接触任何催化剂之前和之后，测定有关气体混合物组成含量的信息。

13. 根据权利要求11的方法，其进一步包括依据有关气体混合物的组成含量信息确定应注入到气体混合物中的还原剂的量的步骤。

14. 根据权利要求11的方法，其进一步包括将有关气体混合物组成含量的信息输出到决策程序。

15. 根据权利要求11的方法，其中（a）气体混合物中的气体组分亚组包括氮氧化物，（b）气体混合物中的独立的气体组分包括还原剂，（c）气体混合物中的独立的气体组分包括一种氮氧化物，或（d）气体混合物中的独立的气体组分包括氨气。

还原氮氧化物的方法和设备，及其控制

本申请要求2002年6月19日提交的美国临时申请No. 60/389,781的优先权，为此，将其全文在此引入作为本申请的一部分。

技术领域

本发明涉及用于还原氮氧化物的方法和设备。特别是，本发明涉及为了有助于还原的控制，使用气体分析仪来获得有关包含氮氧化物的多组分气体混合物的组成含量的信息。

背景技术

由排放源放出的氮氧化物(NO_x)，比如由于燃烧形成的氮氧化物，是产生“酸雨”问题、光化烟雾问题和相应对环境的损害的主要原因之一。因此，在排放到大气中之前，应该尽可能最大限度地从排放源排出的气体，比如燃烧过程的废气中除去这些有害的物质。

呈 NO_2 和主要是 NO 形式的氮氧化物的一种来源是由煤、油、煤气、汽油、柴油或其他化石燃料燃烧形成的。化石燃料的燃烧例如，在固定的装置如炉子中进行，这种炉子是用于产生或利用热量的装置。炉子可以用于锅炉，如发电厂中：驱动汽轮机的蒸汽发生器，可以用于工业性作业如熔炉或化学反应器，或者用于供热给人类消耗。

化石燃料还在移动装置中燃烧，包括供应机械动力的装置如内燃机，其用于运输或消遣的交通工具中，或者用于建造、维修或工业操作的设备；或者用于燃气轮机，一种通过压缩的燃烧流体（如空气）驱动的涡轮机，如用于喷气式飞机的发动机。然而，在固定的应用场合也可以找到如内燃机或燃气轮机的排气装置。如上述那些装置排出的废气是包含有氮氧化物的多组分气体混合物。焚烧工业或者城市垃圾的装置也会排出氮氧化物。另外，这些源还会排出一氧化碳和烃。

在需要控制将还原剂注入到含氮氧化物的气体混合物中这一方面，存在着问题。人们希望尽可能实现气体混合物中存在的大多数氮氧化物的还原。为此，往往把相对于所存在的氮氧化物的量而言化学计量过量的还原剂注入到气体混合物中，并因此注入到氮氧化物中。使用过量的还原剂与其说是故意，不如说主要是因为不能获得与气体混合物组成含量有关的信息，从而不足以准确地计算出所需要的还原

剂的化学计算当量。含有氮氧化物的气体混合物的组成含量，在气体混合物通过管路由排放源到最终目的地的终点，如排放到大气中的地点时，往往以极其不可预知的方式发生变化。因此，因为希望还原大多数的氮氧化物，所以所注入的还原剂的量以后证明是过量的。不论其是否是由于根据不正确或者不完全的信息的计算造成的，使用过量的策略以确保没被利用的不会太少，或者不论什么量均存在着反应不完全，都会经历相同的不希望后果，即，未反应的还原剂被排放到大气中，其自身变为污染物。当还原剂是氨气时，这被称为氨失误。在未净化的或包含有硫氧化物的气体混合物中，未反应的氨气还能够与硫氧化物反应，形成腐蚀性的、粘性硫酸铵和/或硫酸氢铵沉积物，淤塞管路。

因而，需要一种能还原氮氧化物的方法和设备，该方法和设备能控制还原反应、特别是能控制还原剂注入到含有氮氧化物的气体混合物中。特别是，需要一种能够根据气体混合物的有关组成含量信息计算应该注入的还原剂的量的方法和设备。

本发明通过提供一种方法和设备来满足这些需要，在所述方法和设备中，对气体混合物进行分析以提供有关其组成含量的信息。在某些实施方案中，通过气体分析仪进行分析，所述气体分析仪可以置于气体混合物输送时经过的管路内部的适当位置上，所述位置能有机会产生有关气体混合物的有用信息，特别是有关其氮氧化物含量的信息。在某些其他的实施方案中，为此目的使用的气体分析仪输出有关气体混合物中单一气体组分的含量和/或气体亚组的总含量。在某些其他的实施方案中，所述信息输入到决策程序和/或映射（map）中，并可以用来计算应注入到气体混合物中的希望的还原剂量，从而计算应注入到待还原的氮氧化物中的希望的还原剂量。下文将更具体地描述本发明的其他实施方案，或者鉴于以下说明，这些实施方案对本领域技术人员来说将显而易见。

发明内容

本发明的一个实施方案是一种还原由排放源排出的氮氧化物气体的设备，其包括（a）用于从排放源向下游输送氮氧化物气体的排气管路，（b）用于把还原剂注入到该管路中的注入器，和（c）一个或多个位于注入器上游管路中的气体分析仪。

本发明的另一个实施方案是，在由排放源排出的包含氮氧化物的多组分气体混合物中，其中通过把还原剂注入到该气体混合物中而还原氮氧化物，在这样的气体混合物中确定应注入的还原剂的量，或降低未反应的还原剂的量或释放量的方法，它是通过测定有关气体混合物的组成含量信息，并根据这一信息控制还原剂的注入来实现的。

本发明的另一个实施方案是，在由排放源排出的包含氮氧化物的多组分气体混合物中，其中通过把还原剂注入到该气体混合物中并使气体混合物与催化剂接触而还原氮氧化物，在这样的气体混合物中确定应注入的还原剂的量，或者降低未反应的还原剂的量或释放量的方法，它是通过在气体混合物与任何催化剂接触之前测定有关气体混合物的组成含量信息，并根据这一信息控制还原剂的注入来实现的。

本发明的另一个实施方案是，在由排放源排出的包含氮氧化物的多组分气体混合物中，其中通过把还原剂注入到该气体混合物中并使气体混合物与催化剂接触而还原氮氧化物，在这样的气体混合物中确定应注入的还原剂的量，或者降低未反应的还原剂的量或释放量的方法，它是通过在气体混合物与一种催化剂接触之后测定有关气体混合物的组成含量信息，并根据这一信息控制还原剂的注入来实现的。

本发明的另一个实施方案是，在由排放源排出的包含氮氧化物的多组分气体混合物中，其中通过把还原剂注入到该气体混合物中并使气体混合物与催化剂接触而还原氮氧化物，在这样的气体混合物中确定应注入的还原剂的量，或者降低未反应的还原剂的量或释放量的方法，它是通过在气体混合物与所有的催化剂接触之后测定有关气体混合物的组成含量信息，并根据这一信息控制还原剂的注入来实现的。

附图说明

图1描述了化学/电子活性材料的阵列。

图2是在化学/电子活性材料的阵列中与电介质覆层重叠形成十六个空白穴的交叉梳状电极图样（pattern）的简图。

图3描述了在化学/电子活性材料的阵列中的电极图样、电介质图样、和传感器材料图样。

图4是气体，如锅炉排出的燃烧废气通过SCR系统的流程图。

图5是气体，如锅炉排出的燃烧废气通过SCR系统的流程图。

图6示出在SCR系统中催化剂或催化剂床的布置。

图7是气体，如锅炉排出的燃烧废气通过包含气体分析仪的SCR系统的流程图。

图8是表明气体分析仪布置的内燃机简图。

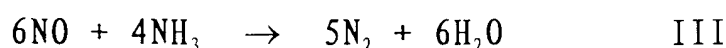
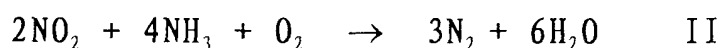
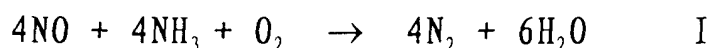
图9是表明与SCR系统相连的气体分析仪布置的内燃机简图。

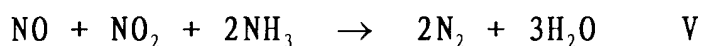
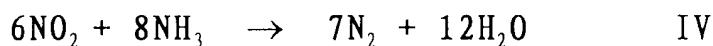
具体实施方式

在没有催化剂的情况下，通过与还原剂在约850 - 约1200℃，优选约900 - 约1100℃的温度下接触，氮氧化物可以得到还原。这通常称为选择性的非催化还原。提供足以进行还原的足够高的温度的最常见的方式是在正在排出氮氧化物的排放源如燃烧源中或其附近，把还原剂注入到包含有氮氧化物的气体混合物中。通过排放源的高温，氮氧化物主要转化为无毒的氮分子。氨气（例如无水氨）是通常使用的还原剂，但是脌是还原剂的一种备选方案。同催化还原（如下所述）相比，在非催化还原中，为了达到相同的还原程度，需要3 - 4倍量的还原剂。

因而，更常见的是选择性催化还原，其中排放源如燃烧源排出的氮氧化物，通过氮氧化物、还原剂与催化剂的接触而得到降低。为了确保所需还原剂的最优利用，由于废气中的氧含量，优选使用选择性催化还原法来从排放源如燃烧废气中脱除氮氧化物。作为还原剂，氨气（例如无水氨）本身已经被证明是很适当的，因为它在适当的反应催化剂存在下，很容易与氮氧化物反应，但是与气体中存在的氧却只有轻微程度的反应。脌是还原剂的备选方案。

对于燃烧废气中包含的氮氧化物的选择性还原来说，例如，大家都公知，把气化的氨气（ NH_3 ）在压力下注入到废气流中或者在没有压力的情况下将溶于水的氨气注入到废气流中，同时通过邻接管路气体通道中具有适当挡板的混合段，实现废气流中氨气和温度的无需蒸汽发生器的（streamer-free）分布。从炉子烟道中放出的气体混合物可以包含，例如，1-20体积%的氧气，40 - 2000体积ppm的氮氧化物，和10 - 5000体积ppm的 SO_2 和 SO_3 。使用氨气作为还原剂的氮氧化物的催化还原通常根据一个或多个以下反应进行：





如图4所示,在典型的燃烧过程中,炉子(1)中产生的烟道气通过管道(20)进入到高热电滤器(2)中,在此烟道气被除去粉尘。然后,通过注入器(3)引入氨气/空气混合物,使其与所述的气体接触,并均匀分布在过滤器(2)下游的废气流中。然后,混合物被通过管道(22)送料到催化还原反应器(4)中。

由图4可见,反应器(4)中的催化剂(7)可以是催化剂床的立式阵列,第一阵列床(5)位于第二阵列床(6)之上。如果希望的话,在独立的催化剂床之间,或者在第一和第二阵列床(5,6)之间可以放置气体分析仪。催化剂可以呈,例如整块的陶瓷蜂窝催化剂的形式,它们一块接一块地放置来实现废气中氮氧化物的催化还原。对于位于反应器(4)内的催化剂之间、或者单独的催化剂床之间可允许的距离来说,范围很宽。确定催化剂或催化剂床的间隔排列尺寸,以确保在管路中产生气体的湍流横向运动并避免局部混合或者“沟流”。

如果希望的话,气体混合物可以从还原反应器(4)通过管道(24)被输送到硫氧化物洗涤器(8)中,在那里,硫氧化物与水或稀硫酸水溶液反应,形成浓硫酸。然后,离开洗涤器(8)的完全纯化的废气可以被通过管道(26)输送到用于排放到大气中的烟道(9)中。在图4中,废气从其源,即炉子(1)排出,被通过管道及其他部件输送到其最终目的地,即烟道(9)中,以排放到大气中。从炉子(1)到烟道(9)的流向被认为是向下游,而反方向则被认为是向上游。废气混合物输送所通过的以及在其中发生还原反应的管道及其他组件一起形成用于气体混合物流动、输送、操作和处理的管路。气体分析仪或者其气体传感元件可以放置在沿着这一管路的任何位置上,不论是在管道中还是在组件内,如位于反应器(4)中的催化剂(7)内。在图4的设备中举例说明的是多个催化剂床,以类似的方式,该设备也可以包含多种催化剂。

或者,如图5所示,滤尘器(2)可以位于催化剂(7)的下游。在另外的备选方案中,如图6所示,即将要脱氮的气体混合物可以水平经过包含有一种或多种催化剂或者一个或多个催化剂床的反应器(30)。如上所述,多种催化剂和/或多个催化剂床可以以这种水平结

构的形式使用，一个或多个气体分析仪可以位于每一催化剂和/或催化剂床之间。

在本发明的方法中，可以使用基本上所有的适合于氮氧化物选择性还原的催化剂。其实例是活性碳，或者氧化铁、氧化钛（锰基 TiO_2 ）、氧化钨、氧化钒和氧化钼的混合物催化剂（参见，例如DE 2458888，为此其全文引入作为本发明的一部分）或者由天然或合成硅酸铝形成的催化剂，例如，沸石（ZSM-5），或者是包含有铂族贵金属的催化剂。例如，包含氮氧化物和硫氧化物的烟道气流可以通过含有催化剂的催化剂床，其中所述催化剂基本上由载于由二氧化钛（ TiO_2 ）、二氧化硅（ SiO_2 ）、和/或氧化铝（ Al_2O_3 ）组成的载体上的3-15重量%的五氧化二钒（5）组成。

用于氮氧化物还原的催化剂可以是任何几何形状，如呈蜂窝整块形式、或球粒状或颗粒形式。但是，优选能在催化剂床中产生大的空隙并具有平行气体通路的催化剂形状，如蜂窝状催化剂，因为管路气往往包含相当大量的粉尘，它们可能会阻塞催化剂床。蜂窝形式提供较低的背压，并可能会更简单地清除粉尘。脱氮催化剂可以制备成，例如载体催化剂的形式，这种载体催化剂由尺寸为150毫米x150毫米x150毫米长、孔（cell）密度为 $16/\text{cm}^2$ 的莫来石蜂窝体和丝光沸石型沸石涂层组成。对于颗粒活性炭来说，通常使用移动床。

催化剂可以完全由有催化活性的物质（固体催化剂）组成，或者催化活性的物质可以沉积在惰性的、陶瓷或金属体上，其任选可以另外涂有增大表面积的氧化物层（载体催化剂）。例如，催化剂可以呈固体床反应器形式，流动方向优选垂直向下流动。反应器可以包含蜂窝状结构，这种结构中含晶体钒-钛化合物作为催化活性物质。在确定管路气体鼓风机的尺寸时，要考虑固体床反应器中的压力损失。反应器中垂直向下流动是用来防止固体杂质沉积在催化剂内或者使它们保持在可接受的范围内。发生的“结垢”间断地通过鼓以压缩空气或者蒸汽而除去。

优选在单一反应器中进行的催化反应可以在约250-550℃，优选约350-450℃，更优选约380-420℃的温度范围内进行。该温度不应该高得使还原剂发生降解（如氨气转化为 NO_x 和水），或者低得使还原剂不能完全与排放出的 NO_x 反应，从而释放到大气中并本身变成污染物。

还原剂与氮氧化物的摩尔比通常为约0.6-1.8，优选约1.0-1.4。在包含燃烧源的工厂，如发电厂满负荷操作的情况下，烟道气温度可以很容易地达到350-400℃，这是脱氮催化剂可以被利用的温度。在操作负荷可变的情况下，烟道气温度一般说来降低到催化剂在部分荷载区域中操作所需要的最低温度以下，这样，为了保持反应温度，通常需要旁路连接体系来在锅炉的最后一个散热步骤之前将烟道气分流。

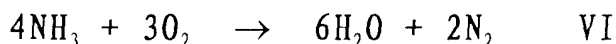
此外，在高粉尘区进行的操作会使催化剂被粉尘磨蚀，并可能产生沉积，从而闭塞催化剂通路或孔。为了防止这种复杂情况，需要在相对短的时间间隔内通过喷射（例如）热蒸汽来进行清洗。但是，优选使用含尘量小或者已经很大程度上从其中除去了粉尘的废气来进行还原步骤，因为催化剂的机械和热负荷会显著变小。对于粉尘的脱除来说，使用高温电滤器是特别适当的。相对于低温操作的电滤器来说，这种类型的过滤器需要稍微高的投资，但是却避免了再加热措施和与催化剂磨蚀有关的问题。另外，这两个实施方案有下列好处，即脱除的粉尘上不会污染有还原剂。

为了有效地降低烟道气中的氮氧化物含量，如上所述，一种方法是加入超过根据反应I-V所需化学计量的还原剂。但是，如果还原剂在脱氮反应中没有完全转化，那么在它被排放到大气中之后，就会有少量（如果还原剂是氨气的话，称为“氨失误”）存在于废气中，这样就不会满足把处理过的烟道气中还原剂的含量限定在可接受程度，如5-10体积ppm的通常目标。使用低于化学计量的还原剂量，同时通过利用增加量的催化剂对其进行补偿的备选方案将会增加催化剂的费用。此外，脱氮过程的效率将会降低，这是因为缺乏化学计量的还原剂将会构成反应的限制因素，并且不会发生氮氧化物可接受程度的还原。本发明的方法和设备用来提供有关正在进行脱氮的气体混合物的组成含量信息，以便能够确定恰当的应该注入到气体混合物中的还原剂量，从而减少未反应还原剂的释放。

为了控制脱氮反应，也希望在气体混合物排放到大气中之前，通过测定有关气体混合物的组成含量信息而评价反应的成效。这类测定可以，例如，如果反应是非催化的话，则在气体混合物通过还原剂的注入点后的一个或多个位置上进行，或者如果反应被催化的话，则在气体混合物通过还原反应器的下游的一个或多个位置上进行。或者，

如果提供有氧化催化剂来氧化未反应的还原剂，那么有关组成的信息可以在气体混合物通过氧化催化剂的下游之后在一个或多个位置上进行测定。

当使用这种氧化催化剂时，还原剂是例如氨气，氨气被根据以下反应氧化为氮气和水：



用于这一目的的典型的氧化催化剂以过渡金属为基础，例如那些包含有铜、铬、锰和/或铁的氧化物的催化剂。有利的是使用基本上由载于二氧化硅载体上的用至少一种碱金属促进的约2-7重量%的钒所组成的催化剂，其中钒与碱金属的原子比为约1:2 - 1:5，这是因为这种催化剂能得到高的根据反应VI的转化率。所使用的碱金属优选钾。

其中可使用本发明的方法和设备来控制氮氧化物还原的方式的一个实例是控制还原剂向氮氧化物中的注入，如控制还原剂向包含有氮氧化物的气体混合物中的注入。在氮氧化物是由燃烧源排出的情况下，可以根据燃烧所放出的废气流的组成含量实现对还原反应的控制。可以在把还原剂注入到氮氧化物的前后各个时间点获得有关废气组成含量的信息。

有关包含有氮氧化物的气体混合物的组成含量的信息可以由暴露于气体混合物的气体分析仪得到。这最方便的是通过把一个或多个气体分析仪安置在含氮氧化物的混合物从其排放源输送到其最后目的地，比如排放到大气中的管路中而完成。在废气是从燃烧源排出的情况下，这意味着是一种挑战，因为燃烧废气所达到的高温将会使制造许多分析仪器的材料和仪表的性能降低。用于本发明的气体分析仪是一种不会由于暴露在温度约300℃或以上的的气体或气体混合物中而发生性能降低或者失灵的仪器。优选，该分析仪在甚至更高的温度，如约400℃或以上，约500℃或以上，约600℃或以上，约700℃或以上，约800℃或以上，约900℃或以上，或者约1000℃或以上都不会性能降低或失灵。因此，用于本发明的气体分析仪，包括其活性或者气体传感元件，可以放置在具有如上所述温度的气体混合物中，以及因此可以位于相同的在其中注入还原剂以实现还原反应的管路中。尽管当分析仪安装在管路中时，它连接到把分析仪的输出信号传输到用于进一步处理的其它地方的导线上，但是，在分析仪与待还原的氮氧化物或

者含有氮氧化物的气体混合物之间的唯一接触发生在氮氧化物从其源输送到最后目的地的管路中。分析仪并不是在管路外面的独立舱中通过从所述管路抽取用于分析的气体来运行的。

为了控制还原反应，使用暴露于含氮氧化物的气体混合物的气体分析仪来提供有关气体混合物组成含量的信息。使用这一信息，特别是控制还原剂注入到氮氧化物中，如通过控制还原剂注入到含有氮氧化物的气体混合物中。在还原剂注入之前，或者在气体混合物与催化剂接触之前（如果使用催化剂的话）得到的有关气体混合物的组成含量信息可以用来帮助计算还原剂的化学计量准确量。这一“化学计量准确”量是指足以与混合物中存在的所有氮氧化物反应而不提供过量的、将与混合物一起被输送到下游而本身成为污染物的还原剂的量。在还原剂注入之后得到的有关气体混合物的组成含量信息可以用来评价用以确定还原剂的化学计量准确量的计算的精确程度。如果在注入器下游，以及如果使用催化剂的话，在催化剂下游的气体混合物包含有比希望的更多的氮氧化物或者比希望的更多的还原剂，则表明所述计算不精确，就可根据在还原反应位置的下游得到的这种信息对计算进行调整。

图7表明了气体分析仪在其中使用催化剂的还原反应器44位置的上游40和下游42，以及在还原剂注入点上游46的一种可能的布置示意图。通过导体48、50和52，有关气体混合物组成含量的信息将被送到还原剂控制系统54中。除了用于注入还原剂的泵之外，还原剂控制系统可以包含决策程序和/或映射。从气体分析仪46得到的信息可以前馈到控制系统54中以帮助进行第一次计算，计算出应注入到气体混合物中的还原剂的量。来自于气体分析仪40的信息可以反馈到控制系统54中，以评价气体混合物中的还原剂是否适量到所需程度和具有所需分布，并根据这一结论，有助于根据需要对注入到气体混合物中的还原剂量的原始计算进行调整。来自于气体分析仪42的信息可以反馈到控制系统54中，以评价是否气体混合物中氮氧化物和还原剂都减少到了所需程度，并根据这一结论，有助于根据需要对注入到气体混合物中的还原剂量的原始计算进行调整。

气源56可以是固定燃烧源，如炉子或者用于汽轮机的锅炉；可以是固定的、移动的或者自动推进的燃烧源，如燃气轮机或者内燃机；

或者不涉及燃烧的化学反应，如工业生产过程。尽管氨气被表明作为还原剂，但其他的还原剂如脲也是有用的。

为了控制还原剂注入器的操作，还原剂控制系统执行某些有关还原反应的各种操作特性的决策程序。气体分析仪向控制系统提供有关操作特性的信息，如还原剂的注入量和注入速率，有关反应发生之前气体混合物中还原剂存在的信息，以及有关就反应完成后气体混合物中氮氧化物和/或还原剂存在程度来确定反应成效的信息。还原剂控制系统通过根据测定的气体混合物中存在的氮氧化物的量计算出所需的还原剂的初始量，并通过根据在反应发生之前还原剂成功引入到气体混合物中的程度和根据在不发生还原剂失误的情况下氮氧化物已经从气体混合物中反应去除的程度来调整上述计算来控制还原剂的注入。

还原剂控制系统中的决策程序是通过微处理器芯片运行的，并且把一个或多个算法和/或数学运算施用于那些信息上，以得到呈数值形式的决策，这些数值相当于特定操作特性应具有的期望的状态或者条件。根据决策程序的结果，由还原剂控制系统给出使还原剂的注入速率或量发生变化的指令，从而使还原反应尽可能移动得接近于理想性能，即，其特征是剩余最少的氮氧化物和发生最小程度的还原剂失误。在本发明的优选实施方案中，包含被还原的氮氧化物的气体混合物，在还原反应之后，不含或者基本不含氮氧化物，和/或不含或者基本不含还原剂。

在进行决策程序时，还原剂控制系统可以，并优选使用映射。映射存在于一个只读存储器中，是有关还原反应各种操作特性信息的电子集合。在一个实施方案中，在映射中就可以就操作特性而言列出许多量化的值。这可以是例如在350-750℃之间的温度范围，分成每25℃为一增量。对于列出的范围中的每个单独的参数或者操作特性值，映射都会与一个或多个其他的操作特性的可接受值、或者用于决策程序的因子相关联。映射可以以关系数据库的形式建立，并可以通过在计算机程序中用查找指令来访问。

在执行用来控制氮氧化物还原反应操作的决策程序中，代表操作特性A的状态或者条件的值，如电信号大小，可以输入到还原剂控制系统中。在一个决策程序会随后如何利用该信号的实例中，微处理器

芯片确定代表操作特性B和C中每一操作特性的状态或者条件的值，并读取映射以根据B和C的值，确定用于操作特性A的目标值D。该目标值可以是预先选定的本身被记录在映射中的值，或者可以通过映射中记录的数学运算由还原剂控制系统计算出来的值，确定D值的这一计算过程只有在测定B和C值的情况下才进行的。例如，可以测定A与B之间差的绝对值，并且当其与C相加时，这一绝对值变成目标值D。

将操作特性A的值与目标值D进行对比，如果A与D处于希望的关系，则还原剂控制系统不给出在操作中进行任何调整的指令。如果A与D没有处于希望的关系，则在另外的备选实施方案中，决策程序可以读取映射，以根据操作特性E和F的值来确定，A的期望值或者数值的范围；或者通过读取映射来确定用于对E和F进行数学运算时使用的系数，从而计算A的期望值。E和F的值可以在进行决策的时候确定，或者可以是保存在映射中的预先选定的值。无论在哪种情况下，一旦确定出A的期望值，还原剂控制系统就发出指令，以达到A的期望值所需要的方式调整必要的还原反应操作特性。这可以通过调整操作特性A本身，或者通过调整其他可能影响A的状态或者条件的操作特性来完成。例如，控制还原反应时，可以通过调整还原剂的注入量或注入频率，通过调整在不同位置上的注入器的注入时控(timing)，通过加热或冷却气体混合物或还原催化剂，和/或通过调整排放源的操作如通过调整燃烧反应中的燃料空气比来实现。

在本发明中，有关由化学反应排出的气体，如燃烧源废气的组成含量信息可以用作还原剂控制系统中进行决策的输入值。在上述实例中，有关燃烧废气的信息可以用作相应于任何一个或多个操作特性A、B、C、E或F的典型输入值，或者可以用作决策程序执行的运算的系数。在本发明中，有关气体组成的信息被以一个或多个信号方式输入到决策程序中，所述信号与排出气流中特定的单一组分气体、或其中某些但非所有的组分气体构成的特定亚组、或者单一组分和亚组的单独浓度有关。所述关系可以是数学关系，如单调关系，包括例如对数、倒数或者换算值。这是通过将气体分析仪，如化学/电子活性材料阵列暴露于排出气流中以生成例如，可以是电或者光信号来完成的。

提供有关排出气流中特定组分气体或其亚组的单独浓度的信息的能力使得可以校准映射。在需进行控制的反应或装置投入使用之前建

立映射时，必须通过在足以接近实际使用中所预期的所有条件的大样本的不同条件下，对反应或者装置进行系统的操作，来确定代表各种各样参数或操作特性的值。气体分析仪，如化学/电子活性材料阵列，可用于分析排出气流的组成，以提供应被记录到映射中并与在相同操作条件下测定的其他参数或者操作特性的值相关联的、以各个组分或者亚组的浓度为基础的信息。

但是，如果优选的话，这种提供有关排出气流中各个组分或者亚组浓度信息的能力可用于在还原反应正在进行的同时，对映射进行实时校准或再校准。例如，可以通过用实时提供的气体浓度的值，在映射中建立代表单独气体组分或其亚组浓度的值与代表各种参数或操作特性的值之间的关系。这可以采取包括数学运算的决策程序的形式，其中代表单独气体组分或者亚组的浓度用作因子或者系数。在执行决策程序进行数学运算来作出决定的过程之前，代表单独气体组分或者亚组浓度的值可以保持未确定的状态。只有在进行决策的时候才确定代表单独气体组分或其亚组浓度的值并提供给决策程序，因此，不需要根据在做出决策的时候可能不精确的信息来做出决策。当映射中一个或多个参数或者操作特性与有关单独气体组分或者亚组浓度的信息相关联，而这些有关气体浓度的信息是在反应或装置正在使用过程中实时提供的时，那么这样的映射明显具有重要的价值，因为基本上可以不断地对映射进行实时的重新校准。

在本发明中，有关排出气体组成的信息可以由气体分析仪提供给映射，其中所述气体分析仪使用一种或多种对排出气流进行分析的化学/电子活性材料。然后，气体分析仪产生的响应作为输入，任选与由其他传感器如温度传感器得到的输入一起，用于控制还原反应的算法运算中。

又是在发动机的情况下，有若干种方式可以将气体分析仪，如含一种或多种化学/电子活性材料的设备，结合到还原剂控制系统的操作过程中，以控制还原剂的注入并最终控制还原反应。化学/电子活性材料可以构造成对多组分气体混合物如废气流中的单独气体组分或气体亚组敏感的传感器阵列。这样的传感器可以用对单独气体或具有共同特性的气体亚组做出特异响应的半导体材料制造，所述共同特性如类似的氧化电势、电负性、或者形成自由基的能力。这些是在表征

燃烧时使人感兴趣的性能。

燃烧反应的排出气流中单独的气体 and 气体亚组的典型实例包括氧气、一氧化碳、氢气、二氧化硫、氨气、 CO_2 、 H_2S 、甲醇、水、烃（如 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，并且其可以是饱和的或者不饱和的，或者任选被杂原子取代；和其环状及芳族类似物）、氮氧化物（如 NO 、 NO_2 、 N_2O 或 N_2O_4 ）或者氧化碳（ CO 、 CO_2 或 C_5O_3 ）。因此，化学/电子活性材料阵列对于由废气流形成的这种多组分气体混合物的响应可以用于确定对于还原反应需要什么类型的控制才能完成在不产生不可接受的还原剂失误的情况下将氮氧化物含量降低到最大限度的反应。

作为一个例子，图8和9示出了气体分析仪，如传感器材料阵列在车辆内燃机的排气系统中的若干可能位置。图8和9的发动机包括质量气流和外部温度传感器60，怠速气阀62，油门位置阀64，废气再循环阀66，空气温度传感器68，压力传感器70，进气口72，吸入歧管74，燃料喷射器76，火花塞78，曲柄位置传感器80，凸轮位置传感器82，冷却剂温度传感器84，预催化转化器86，排放控制装置（如催化转化器和/或用于储存或减少 NO_x 的装置）90，和温度传感器92。图8和9所示的温度传感器不需要位于排放控制装置90或SCR催化剂104的相邻位置，或者另外的温度传感器可以处在沿着排气管路的其它地方。图8示出了气体分析仪的3种可能的位置94、96、98，其可以位于排放控制装置的上游或者下游。箭头表示这样的位置，在这些位置上，如果希望的话，将可以从发动机控制单元向一个或多个传感器或致动器提供信息流，或者从一个或多个传感器或致动器向发动机控制单元提供信息流。

处于位置94的气体分析仪位置接近发动机，对来自单独气缸的废气直接做出响应。由于它接近并会做出快速响应，所以这一位置上的阵列可用于获得来自于、或者用于控制每一单独气缸操作的信息。这一位置上的阵列暴露于很高的废气温度下，在这一温度下，半导体传感器材料是非常适合的。图8中，在位置96上的气体传感器操纵冷却器，并暴露于组成已经被预催化剂改性的气体中。但是，此时的气流仍然包含很多可以用于控制氮氧化物还原的化学信息。这也是通过用传感器材料阵列进行前馈控制以控制催化转化器操作的适当位置，所述催化转化器催化未燃烧燃料的完全氧化。位置98可用于监测发动机

排出物和催化转化器的当前状态。根据这一位置的气体分析仪的信息，可以对催化转化器进行再生或相反通过反馈工艺控制法来对催化转化器进行控制。

图9示出了SCR催化剂104和气体传感器在控制系统中的使用，其中还原剂在位置110被注入到排气管路中。还原剂来自于储存器102，并通过还原剂控制系统100注入到排气管路中。还原剂控制系统100包括用于将还原剂注入到排气管路中的必要的泵，并连接到微处理器芯片上，用于向和从微处理器芯片传输信号以控制还原剂的注入。在这一配置方案中，可以使用气体分析仪如气体传感器，进行前馈（位置106）或者反馈（位置108）控制。气体传感器对燃烧排出气流中可能存在的各种各样的气体，如氨气、氮氧化物、一氧化碳、氧、烃和水做出响应。还原剂控制系统和还原剂的注入可以用由位于还原催化剂上游和/或下游以及任选还原剂注入器上游和/或下游的气体分析仪得到的信息加以控制。为了控制还原反应，有关含氮氧化物的气体混合物的组成含量信息被提供给微处理器芯片中的决策程序和/或映射，以便加工成送往还原剂泵、送往发动机本身或者送往加热或冷却装置的信号。

其中氮氧化物的还原通过本发明的方法和设备加以控制的内燃机可以用于许多不同的目的，例如包括，任何类型的用于运输或消遣的交通工具，如汽车、卡车、公共汽车、火车、飞机、航天飞船、船、喷气式雪橇、全地形车或者雪上汽车；或者用在用于建筑、维修或者工业操作的设备中，如泵、电梯、卷扬机、起重机、发电机，或者用在用于爆破、运土、挖掘、钻井、采矿或草地维护（grounds keeping）的设备中。

尽管已经从燃烧，即矿物燃料的氧化所生成的氮氧化物的还原控制方面对本发明进行了详细的描写，但它同样适用于对由任何其他类型化学反应生成的气体混合物中可能存在的氮氧化物的还原。它也同样适用于对没有与其他气体混合的氮氧化物的还原，其中，例如气体分析仪用来测定有关氮氧化物组中每一单独的氮氧化物的相对浓度的信息。它也同样适用于除了氨气和脲之外的还原剂。

因此，将可看出，在本发明的各种实施方案中，由于可以有多个还原剂注入器，所以可以有一个或多个气体分析仪位于管路中每一还

原剂注入器的上游或者下游。如果使用滤尘器的话，它可以位于还原剂注入器和/或一个或多个气体分析仪的上游。

如果存在催化剂的话，催化剂可以位于一个或多个气体分析仪的上游或者下游。第一催化剂可以位于一个或多个气体分析仪的上游，第二催化剂可以位于一个或多个气体分析仪的下游，特别当催化剂是多个垂直排列的催化剂床时。第一气体分析仪可以位于催化剂的上游，第二气体分析仪可以位于催化剂的下游。一个或多个气体分析仪可以位于第一和第二催化剂之间。一个或多个气体分析仪可以位于气体混合物的流动目的地，如向大气中排放的排放点上。

如果气体分析仪向决策程序输出信号，则处于所有催化剂上游的气体分析仪、处于第一催化剂下游和第二催化剂上游的气体分析仪、和/或处于所有催化剂下游的气体分析仪均可以各自向决策程序输出信号。气体分析仪可以输出至少一个涉及气体混合物中单独的氮氧化物组分的单独浓度的信号，和/或可以输出至少一个涉及气体混合物中所有氮氧化物组分的集合浓度的信号。气体分析仪转而又可以向映射输出信号。气体分析仪也可以将信号输出给例如通过计算应该注入的还原剂的量而控制还原剂注入的决策程序。

有关气体混合物组成含量的信息可以在注入还原剂之前，和/或在气体混合物接触任何催化剂之前测定。有关气体混合物组成含量的信息也可以在气体混合物与第一催化剂接触之后但是还未与第二催化剂接触之前测定，或者在气体混合物已经与所有的催化剂都接触之后测定。例如，处于所有催化剂上游的气体分析仪，和处于所有催化剂下游的气体分析仪可以各自输出单独的信号给决策程序。

还原剂的注入可以相应于有关气体混合物组成含量的这种信息，如通过确定应当注入到气体混合物中的还原剂的量来进行控制。有关气体混合物组成含量的信息可以是一个或多个气体分析仪的输出，并且可以涉及气体混合物中独立的气体组分（如氮氧化物）的单独的浓度，和/或涉及气体混合物中气体组分亚组（如所有的氮氧化物）的集合浓度。

在本发明中，化学/电子活性材料阵列用于在可变温度条件下直接感应多组分气体系统中的一种或多种被分析气体。“直接感应”意思指气体感应材料阵列将暴露于组成多组分气体系统的气体的混合物

中，如暴露于流动气流中。如果希望的话，该阵列可以处于气体混合物内，更特别是处于气体混合物源内。或者，尽管不是优选的，但该阵列可以存在于一个舱内，气体混合物被从处于另一位置的源导向该舱中。当气体被导入在其中设置了阵列的舱中时，气体混合物可以通过管道、管路或任何其他适当的输气设备进入和离开该舱。

当气体感应材料暴露于多组分气体混合物时可以获得一个响应，这一响应将是气体混合物中一种或多种被分析气体本身的浓度的函数。传感器材料将同时（或者基本上同时）暴露于每一种被分析气体，并且为了能够进行混合物和/或其中的一个或多个被分析组分的分析，被分析气体在物理上不必从多组分气体混合物中分离出来。本发明可以用于例如，在可变温度下，获得对气体混合物如汽车废气中燃烧气体的响应，并因此检测和/或测定燃烧气体的浓度，如氧气、一氧化碳、氮氧化物、烃如丁烷、 CO_2 、 H_2S 、二氧化硫、卤素、氢气、水蒸汽、有机磷气体、以及氨气的浓度。

本发明使用感应材料阵列来分析气体混合物和/或其组分，以便例如获得对于体系中一种或多种单独的被分析气体组分的响应，并检测其是否存在和/或计算其浓度。“阵列”意思指至少两种不同的、如同图1所示在空间上分开的材料。该阵列可以包含，例如3、4、5、6、8、10或者12种气体感应材料，或者根据需要，包含其他更大或更小数目的气体感应材料。优选，对于待分析混合物中的每一种单独的气体或者气体亚组提供至少一种传感器材料。但是，可能希望，提供一种以上的对混合物中的单独气体组分和/或特定的气体亚组产生响应的传感器材料。例如，一组至少2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或者12个传感器可用于检测混合物中是否存在一种或多种单独的气体组分和/或一种或多种气体亚组，和/或计算其浓度。传感器组可以或者可以不必具有共同的成员，其可用于获得对于被分析物，即混合物中单独的气体组分或者气体亚组的响应。气体亚组，即亚组形式的被分析物可以、或者可以不必包含本身也是被分析物的单独的气体作为其成员。

本发明可用于检测预计在气流中存在的那些气体。例如，在燃烧过程中，预计存在的气体包括氧气，氮氧化物（如 NO ， NO_2 ， N_2O 或 N_2O_4 ），一氧化碳，烃（如 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，它们可以是饱和的或者不饱和的，或者任

选被杂原子取代；以及其环状和芳族类似物），氨气或者硫化氢，二氧化硫， CO_2 ，或者甲醇。使人感兴趣的其他气体可以包括醇蒸汽，溶剂蒸汽，氢气，水蒸汽，以及由饱和和不饱和烃、醚、酮、醛、羧基化物、生物分子和微生物衍生的那些气体。多组分气体混合物中作为使人感兴趣的被分析物的组分可以是单独的气体如一氧化碳；可以是混合物中包含的一些但不是全部气体的亚组，如氮氧化物（ NO_x ）或者烃；或者可以是一种或多种单独的气体与一种或多种亚组的组合。当气体亚组是被分析物时，化学/电子活性材料将对多组分气体混合物中亚组成员的集合浓度产生响应。

化学/电子活性材料将暴露于其中的混合物中所含的被分析气体可以是单一的气体，气体一起形成的亚组，或者与惰性气体如氮气混合的一种或多种气体或者亚组。使人感兴趣的特定的气体是给体和受体气体。它们或者是给半导体材料贡献电子的气体，如一氧化碳、 H_2S 和烃，或者是从半导体材料接受电子的气体，如 O_2 、氮氧化物（通常表示为 NO_x ），和卤素。当暴露于给体气体中时，N型半导体材料的电阻将降低，电流将增加，因此，由于 I^2R 的加热，将表现出温度升高。当暴露于受体气体中时，N型半导体材料的电阻将增大，电流降低，因此，由于 I^2R 的加热，将表现出温度降低。在以上每一种情况下，用P型半导体材料将出现相反的情况。

使用这些传感器材料来获得有关气体混合物的组成含量信息，如气体浓度的测量，可以基于当材料暴露于含有一种或多种被分析气体的混合物中时，至少一种材料，但是优选每种和所有材料的电性能改变，如AC阻抗方面的改变。气体混合物的分析也可以根据传感器材料的其他电性质，如电容、电压、电流或者AC或DC电阻方面的变化程度来实现。DC电阻的变化可以例如，通过测定在恒定电压下温度的变化来测定。传感器材料的这些示例性性能之一的变化是气体混合物中被分析气体分压的函数，它又可测定被分析气体分子吸附到传感器材料表面上时的浓度，从而影响材料的电响应特征。通过使用化学/电子活性材料阵列，在其暴露于含有一种或多种被分析气体的混合物中时，它们显示出的相应响应的图样可用于同时并且直接检测多组分气体系统中至少一种气体的存在与否，和/或测定其浓度。本发明又可用于测定气体系统的组成。这一概念将在图1中进行示意性的阐述，

并在下文中举例说明。

为了举例说明起见，考虑以下将传感器材料暴露于含有被分析气体的混合物的理论实例。其中，当得到响应时，事件被描写成正（+），当无响应时，事件被描写成负（-）。材料1对气体1和气体2有响应，但对气体3未做出响应。材料2对气体1和气体3有响应，但是对气体2无响应，材料3对气体2和气体3有响应，但是对气体1无响应。

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

因此，如果由材料1、2和3组成的阵列对未知气体给出以下响应：

	材料1	材料2	材料3
未知气体	+	-	+

则应当确定未知气体为气体2。每一传感器材料的响应均应当是混合物中被分析气体的分压或被分析气体亚组的集体分压的函数，因此也是被分析气体的浓度或者被分析气体亚组的集合浓度的函数；且该响应可以被量化或者记录为可处理的值，如数值。在此情况下，一个或多个响应值可用于生成有关混合物中一种或多种被分析气体存在的定量信息。在多组分气体体系中，化学统计、神经网络或者其他图样识别技术可用于计算混合物体系中一种或多种被分析气体的浓度。

使用的感应材料是化学/电子活性材料。“化学/电子活性材料”是指对于混合物中的至少一种单独的气体具有电响应的材料。一些金属氧化物半导体材料、其混合物、或者金属氧化物半导体与其他无机化合物的混合物具有化学/电子活性，并且特别适合用于本发明中。本发明中使用的各种化学/电子活性材料中的每一种在暴露于混合物和/或被分析气体时，比起每一种其他的化学/电子活性材料来，均优选显示不同种类和/或程度的可检测的电响应。因此，经过适当选择的化学/电子活性材料的阵列可用于分析多组分气体混合物，如通过

与被分析气体相互作用、感应被分析气体、或者测定混合物中一种或多种被分析气体或其亚组是否存在和/或其浓度来分析多组分气体混合物，不论其中是否存在不使人感兴趣的干扰气体。优选，每一种气体传感材料的主要组分的摩尔百分数都与每一种其它材料的不同。

所述化学/电子活性材料可以是任何类型，但是特别有用的是半导体金属氧化物如 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 和 ZnO 。这些特定的材料由于其化学和热稳定性而具有优势。该化学/电子活性材料可以是两种或多种半导体材料的混合物，或者是半导体材料与无机物质的混合物，或者是其组合。使人感兴趣的半导体材料可以沉积在适当的固体基材上，该固体基材是一种绝缘体，例如但不限于氧化铝或者二氧化硅，并且在多组分气体混合物的条件下是稳定的。所述阵列可以是沉积在基材上的传感器材料的形式。其他适当的传感器材料包括块体（bulk）型或者薄膜型单晶或者多晶半导体，无定形半导体材料，以及不由金属氧化物组成的半导体材料。

在各种不同的实施方案中，基材可以是高温多层陶瓷，是由 Al_2O_3 、 AlN ，以及少量的 BeO 和 SiC 制成的。但是，氧化铝的含量占优势，组合物的约92-96wt%是 Al_2O_3 。所述结构由许多层陶瓷组成，在这些层之间发生金属化，并且还包括通过各层用于电接触的通孔。具有许多层陶瓷的大模块的众所周知的应用是IBM在1983年用于大型计算机的新产品“热传导模块”（TCM）。该模块具有33层，有133硅片通过倒装片焊接装配于其上。

这类非烧结的挠性陶瓷由氧化铝粉、有机粘合剂和溶剂组成。该材料从容器中向下扩展到下面的传输载体上。通过经由下面的、距离受到精密控制的“刮片”，陶瓷“带”（“印刷电路板基板”）在传输载体上形成适当的厚度。该带被切割成适当的尺寸，并用数控的冲孔工具或者永久的、用于大量生产既定产品的专用冲孔工具冲压出孔和组件凹槽。通孔的金属化和导体的制造通过钨（或者钼）的丝网印刷完成。它们是唯一可以经受住在随后的烧结过程中的高处理温度的金属。所有的层在流体静（或者单轴）压力下，在用以蒸发粘合剂和溶剂的高温（500-600℃）下层压在一起。然后，整个结构在氢气气氛中、在1370-1650℃下烧结30-50小时。

对于小电路来说，许多模块是在一个基材上制造的，单独的电路

可以通过在加工结束时将基材断裂而分开。之后，把外触点铜焊到基材上，最后，可以在钨的上面用镍作为扩散隔层来在表面上镀积上金。所述镀层优选通过电解的方式完成，以获得充分的厚度，并且如果可以形成对导线图样的所有部分的电接触的话，则具有优良的导电性。否则，使用化学镀。

在加工过程中，陶瓷大约线性收缩18%。在电路的设计过程中要考虑到这一点，包括旁侧和厚度方面的收缩，它们会影响特性阻抗。由于收缩依赖于材料和加工方法，所以完成的电路通常具有0.5-1%的线性尺寸公差。这些陶瓷基材具有低的TCE，优良的对Si和GaAs、以及无铅SMD组件的热匹配性，优良的对特性阻抗的控制，和优良的高频性能。高产品合格率地得到许多层是可能的，因为在层压之前可以对每一层进行检查，并把有缺点的层丢弃。在所述缺点当中，包括内层的低导电率（薄片电阻率为约15mohm/平方），将会造成延迟的高的介电常数，较差的脉冲上升时间，增加的功率损失以及在极高频率下的交扰。

含一种以上金属的化学/电子活性材料不必是复合物或者固溶体，而可以是离散金属和/或金属氧化物的多相物理混合物。因为形成化学/电子活性材料的前体材料会有不同程度的固态扩散，所以最终的材料可能会显示出组成梯度，并且它们可以是晶体或者无定形态。适当的金属氧化物是具有如下特征的那些：

- i) 当在约400℃或以上的温度下时，具有的电阻率约为1 - 约 10^6 欧姆·厘米，优选约1 - 约 10^5 欧姆·厘米，更优选约 $10 - 10^4$ 欧姆·厘米；
- ii) 对于至少一种使人感兴趣的气体显示出化学/电响应；和
- iii) 是稳定的并具有机械完整性，即能够附着于基材上并且在操作温度下不会发生降解。

金属氧化物也可以包含少量或者痕量的水，以及存在于前体材料中的元素。

传感器材料可以任选包含一种或多种添加剂，用于促进传感器材料附着在基材上，或者用于改变传感器材料的电导、电阻或者选择性。用来改变传感器材料的电导、电阻或者选择性的添加剂的实例包括银、金或者铂，以及玻璃料。用来促进附着的添加剂的实例包括玻璃料，这是一类在加热时转化为玻璃或者珐琅的磨得很细的无机矿物

质，或者是在固态时保留其无定形特性的快速淬火的玻璃。玻璃料前体化合物在高温下熔化，并通过将熔融物快速倾入到流体如水中或通过经由旋转的金属辊倾倒而淬火。前体化合物通常是固体化合物如氧化物、硝酸盐或者碳酸盐的机械混合物，或者可以从溶液中共沉淀或形成胶凝。用于玻璃料的适当的前体材料包括碱金属和碱土金属的铝硅酸盐和铝硼硅酸盐，铜，铅，磷，钛，锌和锆。玻璃料作为添加剂时，其用量可以是占制造传感器的化学/电子活性材料的总体积的最多30体积%，优选最高达10体积%。

如果希望的话，传感器材料中也可以包含例如，催化使人感兴趣的气体的氧化或者提高对特定被分析气体的选择性的那些添加剂；或者包含一种或多种掺杂物，其用于将N型半导体转化为P型半导体，或者反之亦然。这些添加剂的使用量可以是占制造所述传感器的化学/电子活性材料的最多30重量%，优选最高达10重量%。

在制造时，使用的任何玻璃料或者其他添加剂都不需要均一或者均匀地分布在整个传感器材料中，而是可以依照要求局限在或者接近于其特定的表面上。如果希望的话，每一种化学/电子活性材料均可以覆盖着多孔的电介质覆盖层。

在本发明中，用作传感器材料的化学/电子活性材料可以是，例如下式的金属氧化物： M^1O_x ， $M^1_aM^2_bO_x$ ，或者 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ ；或者其混合物，其中

M^1 、 M^2 和 M^3 是在存在氧气时在500℃以上燃烧时会形成稳定氧化物的金属；

M^1 选自周期表第2-15族和镧系元素；

M^2 和 M^3 彼此独立地选自周期表第1-15族和镧系元素；

在 $M^1_aM^2_bO_x$ 中， M^1 和 M^2 不相同，在 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 中， M^1 、 M^2 和 M^3 不相同；

a、b和c彼此独立地为约0.0005 - 约1；

x是足以使存在的氧平衡所述化学/电子活性材料中存在的其他元素的电荷的数。

在某些优选实施方案中，金属氧化物材料可以包括这样的材料，其中：

M^1 选自Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Nb, Ni, Pr, Ru, Sn, Ti, Tm, W, Yb, Zn, 和Zr；和/或

M^2 和 M^3 彼此独立地选自Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pr, Rb, Ru, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, 和Zr;

但是其中在 $M_a^1 M_b^2 O_x$ 中, M^1 和 M^2 不同, 在 $M_a^1 M_b^2 M_c^3 O_x$ 中, M^1 、 M^2 和 M^3 不同。

在某些其他的优选实施方案中, 金属氧化物材料可以包括这样的材料, 其中:

$M^1 O_x$ 是 CeO_x , CoO_x , CuO_x , FeO_x , GaO_x , NbO_x , NiO_x , PrO_x , RuO_x , SnO_x , TaO_x , TiO_x , TmO_x , WO_x , YbO_x , ZnO_x , ZrO_x , 具有银添加剂的 SnO_x , 具有银添加剂的 ZnO_x , 具有铂添加剂的 TiO_x , 具有玻璃料添加剂的 ZnO_x , 具有玻璃料添加剂的 NiO_x , 具有玻璃料添加剂的 SnO_x , 或具有玻璃料添加剂的 WO_x ; 和/或

$M_a^1 M_b^2 O_x$ 是 $Al_a Cr_b O_x$, $Al_a Fe_b O_x$, $Al_a Mg_b O_x$, $Al_a Ni_b O_x$, $Al_a Ti_b O_x$, $Al_a V_b O_x$, $Ba_a Cu_b O_x$, $Ba_a Sn_b O_x$, $Ba_a Zn_b O_x$, $Bi_a Ru_b O_x$, $Bi_a Sn_b O_x$, $Bi_a Zn_b O_x$, $Ca_a Sn_b O_x$, $Ca_a Zn_b O_x$, $Cd_a Sn_b O_x$, $Cd_a Zn_b O_x$, $Ce_a Fe_b O_x$, $Ce_a Nb_b O_x$, $Ce_a Ti_b O_x$, $Ce_a V_b O_x$, $Co_a Cu_b O_x$, $Co_a Ge_b O_x$, $Co_a La_b O_x$, $Co_a Mg_b O_x$, $Co_a Nb_b O_x$, $Co_a Pb_b O_x$, $Co_a Sn_b O_x$, $Co_a V_b O_x$, $Co_a W_b O_x$, $Co_a Zn_b O_x$, $Cr_a Cu_b O_x$, $Cr_a La_b O_x$, $Cr_a Mn_b O_x$, $Cr_a Ni_b O_x$, $Cr_a Si_b O_x$, $Cr_a Ti_b O_x$, $Cr_a Y_b O_x$, $Cr_a Zn_b O_x$, $Cu_a Fe_b O_x$, $Cu_a Ga_b O_x$, $Cu_a La_b O_x$, $Cu_a Nb_b O_x$, $Cu_a Ni_b O_x$, $Cu_a Pb_b O_x$, $Cu_a Sn_b O_x$, $Cu_a Sr_b O_x$, $Cu_a Ti_b O_x$, $Cu_a Zn_b O_x$, $Cu_a Zr_b O_x$, $Fe_a Ga_b O_x$, $Fe_a La_b O_x$, $Fe_a Mo_b O_x$, $Fe_a Nb_b O_x$, $Fe_a Ni_b O_x$, $Fe_a Sn_b O_x$, $Fe_a Ti_b O_x$, $Fe_a W_b O_x$, $Fe_a Zn_b O_x$, $Fe_a Zr_b O_x$, $Ga_a La_b O_x$, $Ga_a Sn_b O_x$, $Ge_a Nb_b O_x$, $Ge_a Ti_b O_x$, $In_a Sn_b O_x$, $K_a Nb_b O_x$, $Mn_a Nb_b O_x$, $Mn_a Sn_b O_x$, $Mn_a Ti_b O_x$, $Mn_a Y_b O_x$, $Mn_a Zn_b O_x$, $Mo_a Pb_b O_x$, $Mo_a Rb_b O_x$, $Mo_a Sn_b O_x$, $Mo_a Ti_b O_x$, $Mo_a Zn_b O_x$, $Nb_a Ni_b O_x$, $Nb_a Nb_b O_x$, $Nb_a Sr_b O_x$, $Nb_a Ti_b O_x$, $Nb_a W_b O_x$, $Nb_a Zr_b O_x$, $Ni_a Si_b O_x$, $Ni_a Sn_b O_x$, $Ni_a Y_b O_x$, $Ni_a Zn_b O_x$, $Ni_a Zr_b O_x$, $Pb_a Sn_b O_x$, $Pb_a Zn_b O_x$, $Rb_a W_b O_x$, $Ru_a Sn_b O_x$, $Ru_a W_b O_x$, $Ru_a Zn_b O_x$, $Sb_a Sn_b O_x$, $Sb_a Zn_b O_x$, $Sc_a Zr_b O_x$, $Si_a Sn_b O_x$, $Si_a Ti_b O_x$, $Si_a W_b O_x$, $Si_a Zn_b O_x$, $Sn_a Ta_b O_x$, $Sn_a Ti_b O_x$, $Sn_a W_b O_x$, $Sn_a Zn_b O_x$, $Sn_a Zr_b O_x$, $Sr_a Ti_b O_x$, $Ta_a Ti_b O_x$, $Ta_a Zn_b O_x$, $Ta_a Zr_b O_x$, $Ti_a V_b O_x$, $Ti_a W_b O_x$, $Ti_a Zn_b O_x$, $Ti_a Zr_b O_x$, $V_a Zn_b O_x$, $V_a Zr_b O_x$, $W_a Zn_b O_x$, $W_a Zr_b O_x$, $Y_a Zr_b O_x$, $Zn_a Zr_b O_x$,

具有玻璃料添加剂的 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Ni}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, 具有玻璃料添加剂的 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 或具有玻璃料添加剂的 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, 和/或

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

在某些其他的优选实施方案中, 金属氧化物材料可以包括那些在第一和第二化学/电子活性材料的阵列中的那些, 其中所述化学/电子活性材料选自以下组中的一对:

- (i) 第一材料是 M^1O_x , 和第二材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$;
- (ii) 第一材料是 M^1O_x , 第二材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$;
- (iii) 第一材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$, 第二材料是 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$;
- (iv) 第一材料是第一种 M^1O_x , 和第二材料是第二种 M^1O_x ;
- (v) 第一材料是第一种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$, 第二材料是第二种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$;

和

- (vi) 第一材料是第一种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$, 和第二材料是第二种 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$;

其中 M^1 选自Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Nb, Ni, Pr, Ru, Sn, Ti, Tm, W, Yb, Zn, 和Zr;

M^2 和 M^3 彼此独立地选自Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pr, Rb, Ru, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, 和Zr;

但是, 在 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 中, M^1 和 M^2 不同, 在 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 中, M^1 、 M^2 和 M^3 不同; a、b和c彼此独立地为约0.0005 - 约1;

x是足以使存在的氧平衡所述化学/电子活性材料中存在的其他元素的电荷的数。

在某些其他的优选实施方案中，两种或多种化学/电子活性材料的阵列可以选自(i)包括 M^1O_x 的化学/电子活性材料，(ii)包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学/电子活性材料，和(iii)包括 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 的化学/电子活性材料；

其中 M^1 选自Al, Ce, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Nb, Ni, Pr, Sb, Sn, Ta, Ti, W和Zn；

其中 M^2 和 M^3 彼此独立地选自Ga, La, Mn, Ni, Sn, Sr, Ti, W, Y, Zn；

其中在 $M^1_aM^2_bO_x$ 中， M^1 和 M^2 各不相同，在 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 中， M^1 、 M^2 和 M^3 各不相同；

其中，a、b和c彼此独立地为约0.0005 - 约1；

其中，x是足以使存在的氧平衡所述化学/电子活性材料中存在的其他元素的电荷的数。

M^1 可以，例如选自Al, Cr, Fe, Ga, Mn, Nb, Ni, Sb, Sn, Ta, Ti和Zn，或选自Ga, Nb, Ni, Sb, Sn, Ta, Ti和Zn。 M^2 、 M^3 、或者 M^2 和 M^3 可以选自La, Ni, Sn, Ti和Zn，或者选自由Sn、Ti和Zn组成的组。

所述阵列可以包含其他数目的化学/电子活性材料，如4种或者8种，并且该阵列可以包含至少一种含有 M^1O_x 的化学/电子活性材料，和至少3种各自包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学/电子活性材料。或者，所述阵列可以包含(i)至少一种含有 M^1O_x 的化学/电子活性材料，和至少4种各自含有 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学/电子活性材料；或(ii)至少两种各自包括 M^1O_x 的化学/电子活性材料，和至少4种各自包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学/电子活性材料；或(iii)至少3种各自包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学/电子活性材料，和至少一种包括 $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$ 的化学/电子活性材料。

用于本发明设备的化学/电子活性材料可以选自以下组中的一个或多个成员：

包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 CeO_2 的化学/电子活性材料，

包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 CuO 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 NiO 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 SnO_2 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 WO_3 的化学/电子活性材料, 和
包括 ZnO 的化学/电子活性材料,

其中, a 、 b 和 c 彼此独立地为约0.0005 - 约1;

其中, x 是足以使存在的氧平衡所述化学/电子活性材料中存在的其他元素的电荷的数。

用于本发明的化学/电子活性材料也可以选自通过从以上所列整个组中省略任何一个或多个成员所形成的前述亚组。因此, 在这种情况下, 所述化学/电子活性材料不仅可以是选自可以由以上所列整个组形成的任何大小的任何亚组的任意的一个或多个成员, 而且所述亚组也可以排除已经从整个组中省略的以形成亚组的那些成员。通过从以上所列整个组中省略各种不同的成员形成的亚组包含任何数目的整个组的成员, 这样就使得形成所述亚组时被排除的整个组的那些成员

不存在于该亚组中。以下列出典型的亚组。

包括 M^1O_x 的化学/电子活性材料可以, 例如, 选自:

包括 CeO_2 的化学/电子活性材料,

包括 CuO 的化学/电子活性材料,

包括 NiO 的化学/电子活性材料,

包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料,

包括 SnO_2 的化学/电子活性材料,

包括 WO_3 的化学/电子活性材料, 和

包括 ZnO 的化学/电子活性材料。

在上述材料中, 一个或多个以下成员可以包含玻璃料添加剂:

包括 CeO_2 的化学/电子活性材料,

包括 SnO_2 的化学/电子活性材料, 和

包括 ZnO 的化学/电子活性材料。

包括 $M^1_a M^2_b O_x$ 的化学/电子活性材料, 或者包括 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ 的化学/电子活性材料可以选自:

包括 $Al_a Ni_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Cr_a Mn_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Cr_a Ti_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Cr_a Y_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Cu_a Ga_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Cu_a La_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_a La_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_a Ni_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_a Ti_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括的 $Mn_a Ti_b O_x$ 化学/电子活性材料,

包括 $Nb_a Sr_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Nb_a Ti_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Nb_a W_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Ni_a Zn_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Sb_a Sn_b O_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和

包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料。

在上述材料中, 一个或多个以下成员可以包含玻璃料添加剂:

包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Cu_aLa_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Ga_aTi_bZn_cO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Nb_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Nb_aTi_bZn_cO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Nb_aW_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和

包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料。

在本发明的装置中, 包括 $M^1_aM^2_bO_x$ 的化学/电子活性材料可以选自由如下构成的组:

包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料

包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和

包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $Cr_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和

包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $Fe_aLa_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和

包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $Fe_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料
包括 $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和

包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Fe}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Nb}_a\text{Sb}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

在本发明的设备中，包括 $\text{M}_a^1\text{M}_b^2\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料或者包括 $\text{M}_a^1\text{M}_b^2\text{M}_c^3\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料可以选自由如下构成组：

包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，

包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和

包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和
包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Cr}_a\text{Y}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Cu}_a\text{Ga}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Fe}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和
包括 $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和
包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料

在本发明的设备中，包括 M^1O_x 的化学/电子活性材料，包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，或包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，可以选自由如下构成组：

包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和
包括 SnO_2 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Ga}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 SnO_2 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和
包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组：

包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，
包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料，和
包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Mn}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{Zn}_c\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

在本发明的设备中, 包括 M^1O_x 的化学/电子活性材料, 或包括 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料可以选自由如下构成组:

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 SnO_2 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 SnO_2 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 SnO_2 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 ZnO 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 ZnO 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 ZnO 的化学/电子活性材料

或由如下构成的组:

包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 ZnO 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $Nb_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Ni_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Sb_aSn_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Ta_aTi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Ti_aZn_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 ZnO 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $Al_aNi_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 CuO 的化学/电子活性材料

或由如下构成的组:

包括 $Cr_aMn_bO_x$ 的化学/电子活性材料,
包括 CuO 的化学/电子活性材料, 和
包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 CuO 的化学/电子活性材料,
包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学/电子活性材料, 和
包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $Nb_aSr_bO_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料, 和

包括 WO_3 的化学/电子活性材料。

或由如下构成的组:

包括 $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 $\text{Cr}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 CuO 的化学/电子活性材料,

包括 $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{O}_x$ 的化学/电子活性材料,

包括 Pr_6O_{11} 的化学/电子活性材料, 和

包括 WO_3 的化学/电子活性材料。

将化学/电子活性材料沉积到基材上的任何方法都是适当的。一种沉积方法是把半导体材料施用于氧化铝基材上, 其中电极已被丝网印刷在氧化铝基材上。半导体材料可以通过用手工将半导体材料涂刷在基材上、将材料吸移到孔中、薄膜沉积、或厚膜印刷等方法沉积在电极上面。大部分方法后面紧接着进行最后的焙烧以烧结半导体材料。

在基材上丝网印刷电极和化学/电子活性材料的方法示于图 2-3 中。图 2 描述了使用覆盖有电介质材料的交叉梳形电极形成可在其中沉积化学/电子活性材料的空白孔的方法。图 3 描述了用于 6 种材料的阵列的电极丝网图样, 其中所述材料被印刷在基材的两个面上以得到 12 种材料的阵列芯片。

两个电极是平行的, 这样它只持有 6 种独特的材料。从图 3 中所示的阵列的顶部向下数, 顶部的两种材料只能通过它们所共同接触的交叉电极来同时访问。在其下部是用于电介质材料的丝网图样, 这种电介质材料被丝网印刷在处于基材两个侧面的电极之上, 用来防止材料由于与气体混合物接触而被淤塞, 如烟灰的沉积可能会降低传感器材料对于气体的敏感性或导致短路。其下是用于实际传感器材料的丝网图样。它被印刷在处于电极顶部的电介质的孔中。当在该阵列中使用一种以上的材料时, 每次印刷一种独立的材料。

当构成阵列时, 传感器材料的几何形状, 包括诸如其厚度等特性、用作传感器的复合物或组合物的选择、在该阵列间施加的电压, 都可以根据所需的敏感性进行变化。如果希望的话, 根据它的使用需求, 设备的大小可以构造得使得它可以通过直径至多为约 150 毫米, 或至

多为约100毫米，或至多为约50毫米，或至多为约25毫米，或至多为约18毫米的圆形开口。传感器材料在电路中优选并联，其中在传感器材料之间施加有约1 - 约20，优选约1 - 约12伏的电压。

正如已经提到的那样，可以测定的电响应特性的类型包括AC阻抗或电阻，电容，电压，电流或DC电阻。优选使用电阻作为传感器材料的电响应特性，对这一特性给以测定是为了分析气体混合物和/或其中的组分。例如，适当的传感器材料可以是具有以下特性的那些：当在约400℃或以上的温度下时，其电阻率至少为约1欧姆·厘米，优选至少约10欧姆·厘米，但是不超过约 10^6 欧姆·厘米，优选不超过约 10^5 欧姆·厘米，更优选不超过约 10^4 欧姆·厘米。这种传感器材料也可以表征为，优选在约400℃或以上的温度下，在暴露于气体混合物时，与没有暴露时的电阻相比，显示出在电阻方面的变化为至少约0.1%，优选至少约1%。使用这种材料，可以产生与当该材料暴露于多组分气体混合物时所显示的电阻成正比的信号。

不管为了分析混合物和/或其中使人感兴趣的气态组分所测定的响应特性类型如何，最好是利用那些在持续时间段内其响应特性的量化值稳定的传感器材料。当传感器材料暴露于含有被分析物的混合物，其中被分析物的浓度是含有被分析物的特定的气体混合物组成的函数时，传感器材料的响应值在暴露于混合物的过程中，在持续时间段内，在恒温下将优选保持恒定或者只有很小程度的变化。例如，如果它发生变化的话，响应值的变化在至少约1分钟内，或优选如至少约1小时内，优选至少约10小时内，更优选至少约100小时内，最优选至少约1000小时内，将不超过约20%，优选不超过约10%，更优选不超过约5%，最优选不超过约1%。上述类型的传感器材料的一个优点是它们具有这种响应稳定性的特征。

就含有被分析气体或气体亚组的多组分气体混合物而言，化学/电子活性材料显示的电响应特性源自于该化学/电子活性材料的表面与含有被分析物的气体混合物的接触。电响应特性是一种电性能，如电容，电压，电流，AC阻抗，或AC或DC电阻，它受化学/电子活性材料暴露于多组分气体混合物的具体情况的影响。电性能或电性能变化的量化值，或者与该量化值成比例的信号可以在该材料暴露于气体混合物的一次或多次地得到，作为有用的量度。

在该阵列暴露于气体混合物时，测定对于每一种化学/电子活性材料的电响应，用于测定该响应的装置包括连接传感器材料的导体。该导体又连接到电输入与输出电路中，视情况而定，包括数据采集和运算装置，用来测量并记录由传感器材料显示的呈电信号形式的响应。响应值，如有关电阻的测量值可以用信号的大小表示。传感器阵列可以产生一个或多个关于混合物中每一被分析组分的信号，不管被分析物是一种或多种单独的气体 and/或是一种或多种气体亚组。

对每一种单独的化学/电子活性材料来说，其独立于每一种其他的化学/电子活性材料来测定电响应。这可以通过使用多路调制器在一种材料与另一种材料之间提供例如在时域或频域中有区别的信号用电流顺序地访问每一种化学/电子活性材料来实现。因此，优选没有化学/电子活性材料与任何其他的这类材料连接在串联电路中。尽管如此，有电流通过它而去往化学/电子活性材料的一个电极可以布置得与一种以上的材料相接触。电极可以与阵列中全部的、或者少于全部的化学/电子活性材料相接触。例如，如果一个阵列具有12种化学/电子活性材料，则电极可以与一组2、3、4、5或6种（或任选，在每一种情况下更多）化学/电子活性材料中的每一成员相接触。所述电极将优选被布置得允许电流顺序地通过这组化学/电子活性材料的每一成员。

导体，比如印刷电路，可以用来把电压源连接到传感器材料上，并且，当有电压施加在传感器材料上时，会通过该材料形成相应的电流。尽管电压可以是AC或DC，但电压的数值通常将保持不变。所得到的电流同时与外加电压和传感器材料的电阻成比例。可以测定材料的呈电流、电压或者电阻形式的响应，完成这一测定任务的装置包括工业模拟电路元件，如精密电阻、滤波电容器和运算放大器（如OPA4340）。因为电压、电流和电阻中的每一个均是其他两种电性质的已知的函数，所以可以很容易地把一种性能的已知量转化为另一种性能的量。

电阻的测定可以，例如，与电响应的数字化相关连。如本领域中已知的，将电响应数字化的装置包括模数（A/D）转换器，以及可以包括，例如，涉及到比较器运算的电子元件和电路。如上所述在传感器材料上施加电压而产生的呈电压信号形式的电响应被用作比较器部

分（如LM339）的输入。比较器的另一个输入由用恒流电源给电容器充电时产生的线性斜坡电压驱动，而所述恒流电源则是由运算放大器（如LT1014）和外部晶体管（如PN2007a）组成的。斜坡由微机（如T89C51CC01）控制并监测。第二比较器部分也由斜坡电压驱动并且与精确的参比电压相比较。微机捕捉从斜坡开始一直到启动比较器产生以计数时间为基础的信号为止的时间长度。

然后由微机计算传感器材料的电阻，或者量化为数值形式，计算基础是由材料的电压输出得到的时间信号与相应于已知参比电压，并最终相应于作为参比电压函数的电阻的时间信号之比。微处理器芯片，如T89C51CC01，可以用于这一功能。微处理器芯片也可以用作通过将如上测定的电阻和预先确定的电阻值进行比较而测定传感器材料电阻变化的装置。

电性质如阻抗或者电容可以，例如通过利用电路元件如阻抗计、电容计或者电感计来测定。

用于将化学/电子活性材料阵列的温度数字化的装置可以包括，例如，如上所述将代表测温仪器的物理性质、状态或者条件的信号转化为以计数时间为基础的信号元件。

在一个实施方案中，多组分气体混合物的分析是根据以上述方式形成电响应，如电阻来完成的。因为在暴露于气体混合物时传感器材料显示出的电阻度量值是混合物内一种或多种组分气体分压的函数，因此测定的电阻提供了有关气体混合物组成的有用信息。该信息可以，例如表示混合物内是否存在特定的气体或者气体亚组。然而，在其他的实施方案中，可能优选对电响应进行处理或者另外的处理，处理的方式是获得有关一种或多种特定组分气体或者气体亚组在混合物内的浓度，或者计算出一种或多种组分气体或者亚组在混合物内的实际浓度所需的方式。

用于获得关于一种或多种单独组分气体和/或一种或多种气体亚组在混合物内的相对浓度的信息，或者用于检测混合物内是否存在一种或多种单独组分气体和/或亚组，或者计算其实际浓度的方法，可以包括模型算法，其结合了PLS（在潜在体系上的投影）模型、反向传播神经网络模型、或者这两种模型的组合，一同包括信号预处理和输出后处理。信号预处理包括，但是不局限于以下操作，如主成分分

析、简单的线性变换以及按比例缩放、对数和自然对数变换、原始信号值（例如电阻）的差分、和对数值的差分。该算法包含有一种模型，该模型的参数已经被预先设定，而且经验地模拟了预处理的输入信号与有关使人感兴趣的种类的气体浓度信息之间的关系。输出后处理包括，但是不局限于，所有以上所列的运算，以及它们的逆运算。

使用公式来构造这一模型，在使用的公式中，常量、系数或者其他因子都源自于表征独立的传感器材料对于预期以组分形式存在于待分析混合物中的特定的单独气体或者亚组的电响应的预先测定值。在建立公式时采用的方式可以是，将温度考虑为单独的与传感器材料在暴露于气体混合物时显示的电响应无关的值的任何方式。阵列中每一种单独的传感器材料，在其对混合物中至少一种组分气体或者亚组的响应方面，都与每一种其他的传感器不同，而且每一传感器的这些不同的响应都被测定并用于建立在模型中使用的公式。

阵列中温度的变化可以通过传感器材料的电响应特性，例如电阻的量化值变化来表示。当使人感兴趣的气体在混合物中的分压保持恒定时，传感器材料的电响应特性值可能会随阵列温度、因此也是该材料的温度的变化而变化。可以测定电响应特性值的这种变化，以便测定或者测量温度的变化程度，以及温度的变化值。阵列的温度应当与气体混合物的温度相同，或者基本上相同，除非该阵列通过位于基材上的加热器维持在预定的温度。如果该阵列被通过加热器加热，则该阵列的温度将基本上处于加热器开与关循环的温度范围内。

不需要，但是优选，不根据有关气体混合物的组成含量信息来进行温度的测量。这可以通过不使用那些用于测温的另外目的而提供组成信息的传感器，和任选，通过将温度测量装置与传感器材料并联而不是串联连接在电路中来完成。用于测定温度的装置包括与传感器阵列组合的热电偶或者高温计。如果测温装置是热敏电阻，即，一种通常对被分析气体不产生响应的材料，那么，该热敏电阻优选由与制造任何气体传感器的材料不同的材料制成。不管测定温度或者温度变化的方法如何，温度值或者量化的温度变化是所希望的输入，优选其为数字化的形式，从这种输入可以进行气体混合物和/或其组分的分析。

在本发明的方法和设备中，与各种先有技术不同，为了进行分析，不必通过例如膜或者电解池分离出混合物的组分气体。当利用本发明

进行分析时，也不必使用体系以外的参比气体，例如以便将响应或者分析结果调回到基线值。但是，代表参比状态的值可以用作用来测定有关气体混合物组成信息的算法中的因子。除了在测定标准化的响应值，即测定将每一独立的传感器材料暴露于每一独立的被分析气体时产生的响应值的初步试验之外，传感器材料均只暴露于包含有被分析气体和/或亚组的混合物中。传感器材料并不暴露于任何其他的气体来获得响应值，用于与暴露于含有被分析物的混合物时得到的响应值进行比较。因此，进行混合物的分析时只依据在化学/电子活性材料暴露于含有被分析物的混合物时获得电响应。没有任何有关被分析气体和/或亚组的信息是以传感器材料暴露于混合物中所含的除被分析物本身以外的任何气体为基础推断的。

因此，本发明可在汽车排气体系中存在的较高温度下使用，通常为约400 - 约1000℃。但是，除了汽油和柴油内燃机之外，本发明还可以用于许多其他的燃烧过程，包括各种烟囱或燃烧器排放过程，如由化学制造、发电、垃圾焚化和热风供暖产生的燃烧器排放。这些应用场合需要检测ppm到百分含量的气体，如氮氧化物、氨气、一氧化碳、烃和氧气，通常是在腐蚀性很强的环境中检测。

当多组分气体混合物包括氮氧化物，烃，或者两者都包括，或者任何一种本发明中所提到的其他气体时，该设备可以用来测定多组分气体混合物中是否存在氮氧化物和/或烃和/或测定其浓度。该设备也可以用来确定可能存在于多组分气体混合物中的任何一种或多种本发明中提及的其他气体存在与否和/或测定其浓度。为此，在本发明的设备中，一种或多种包括 M^1O_x 的化学/电子活性材料，包括 $M^1_a M^2_b O_x$ 的化学/电子活性材料，和包括 $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ 的化学/电子活性材料的电响应可能与一种或多种以下情况有关：即气体混合物中是否存在氮氧化物，气体混合物中是否存在烃，气体混合物中所有氮氧化物的集合浓度，以及气体混合物中烃的浓度。

因此，本发明提供用于直接感应多组分气体体系中是否存在一种或多种气体和/或感应其浓度的方法和设备，其包括至少两种化学/电子活性材料的阵列，这两种化学/电子活性材料被选择用来检测多组分气体流中的被分析气体或者气体亚组。多组分气体系统可以处于基本上任何不低得或者不高得使传感器材料性能降低或者要不然就是使

传感器设备失灵的溫度下。在一个实施方案中，气体系统可以处于較低的溫度如室温（約25℃），或者是在約0℃ - 低於約100℃範圍內的任何溫度，而在其他的实施方案中，气体混合物則可以在較高的溫度下，如在約400℃ - 約1000℃或以上範圍內。因此，气体混合物的溫度可以是，約0℃或以上，約100℃或以上，約200℃或以上，約300℃或以上，約400℃或以上，約500℃或以上，約600℃或以上，約700℃或以上，或者約800℃或以上，但是低於約1000℃，低於約900℃，低於約800℃，低於約700℃，低於約600℃，低於約500℃，低於約400℃，低於約300℃，低於約200℃，或者低於約100℃。

在气体混合物高於約400℃的应用场合，传感器材料和所述阵列的溫度可以基本上只由，并优选只由包含有气态被分析物的气体混合物的溫度来决定。这通常是一可变的溫度。当分析較高溫度的气体时，可能需要为该阵列提供加热器以便将传感器材料快速提高到最低溫度下。然而，一旦分析开始，通常就需要把加热器（如果使用的话）关掉，并且不提供任何将传感器材料保持在预定溫度下的方法。因此，传感器材料的溫度升高或者降低到与周围环境溫度相同的程度。周围环境的溫度，因此也是传感器和所述阵列的溫度，通常基本上只由该阵列所暴露的气体混合物的溫度决定（或由其产生）。

在气体混合物低於約400℃的场合，可能优选将传感器材料和阵列保持在预定的約200℃或以上，优选400℃或以上的溫度下。这一预定溫度可以基本上恒定，或者优选恒定。预定的溫度也可以是約500℃或以上，約600℃或以上，約700℃或以上，約800℃或以上，約900℃或以上，或者約1000℃或以上。这可以很方便地用与该阵列结合的加热器，通过本领域已知的方式实现。如果希望的话，对于每一种单独的化学/电子活性材料可以提供单独的微加热器装置，并且任何一种或多种所述材料可以加热到相同或者不同的溫度。在此情况下，气体混合物的溫度也可以低於約300℃，低於約200℃，低於約100℃，或者低於約50℃。在这些低温应用场合中，加热化学/电子活性材料的装置可以是电压为約 10^{-3} - 約 10^{-6} 伏特的电压源。在其上放置所述材料的基材可以由选自硅、碳化硅、四氮化三硅、含有电阻掺杂物的氧化铝中的一种或多种材料制成。用于这些低温应用的设备往往小得足以手持。

但是，这一加热方法也可应用于高温气体分析。当气体混合物的温度在约400℃以上时，则传感器材料还可以通过加热器保持在恒定或基本上恒定的高于气体混合物温度的预定温度下。这种预定的温度可以是约500℃或以上，约600℃或以上，约700℃或以上，约800℃或以上，约900℃或以上，或者约1000℃或以上。如果气体混合物的温度超过加热器的预定温度，则加热器可以在这一时间段内关掉。然而，将仍然用温度传感器来测量气体混合物的温度，并将该值作为输入提供给用来测定有关气体混合物组成信息的算法。

总之，很显然，本发明提供确定、测量和记录存在于阵列中的每一化学/电子活性材料在暴露于气体混合物时显示的响应的装置。可以使用将能确定、测量和记录电性质变化的任何装置，如能够测量材料在对其表面上吸附的气体分子的浓度作出响应时AC阻抗变化的装置。用于测定电性质的其他装置是适当的用于测量，例如，电容，电压，电流或者DC电阻的装置。或者，可以测量并记录传感材料温度的变化。化学传感方法和设备进一步提供用于测量或者分析混合物和/或被检测气体以便确定气体是否存在和/或测定其浓度的装置。这些装置可以包括能够，例如进行化学统计、神经网络或者其他模式识别技术分析的仪器或者设备。化学传感器设备将进一步包括用于所述化学/电子活性材料阵列的外壳，检测装置，和分析装置。

所述设备包括基材，至少两种选择用于检测多组分气体物流中的一种或多种预定气体的化学/电子活性材料的阵列，和检测每一化学/电子活性材料在暴露于所述气体系统中时出现的电性质变化的装置。所述传感器材料阵列将能检测到使人感兴趣的被分析物，不论由多组分混合物中若干其他组分的存在所引起的竞争反应如何。为此，本发明使用传感器材料的阵列或者许多种传感器材料，如本发明中所述，每一种材料对于待检测混合物中的至少一种气体组分具有不同的敏感性。具有所需敏感性，而且可以用来产生上述分析度量类型和结果的传感器是通过选择适当的用于制造传感器的材料组成来实现的。用于这一目的的各种适当的材料类型如上所述。所述阵列中传感器的数目通常大于或等于混合物中待分析的独立的气体组分的数目。

有关本发明设备的进一步的说明，该设备的用途以及该设备的使用方法可以参见2002年4月5日提交的美国临时申请No. 60/370,445，

和2002年4月5日提交的美国申请SN10/117,472, 为此, 每一个文件均全文引入作为本发明的一部分。

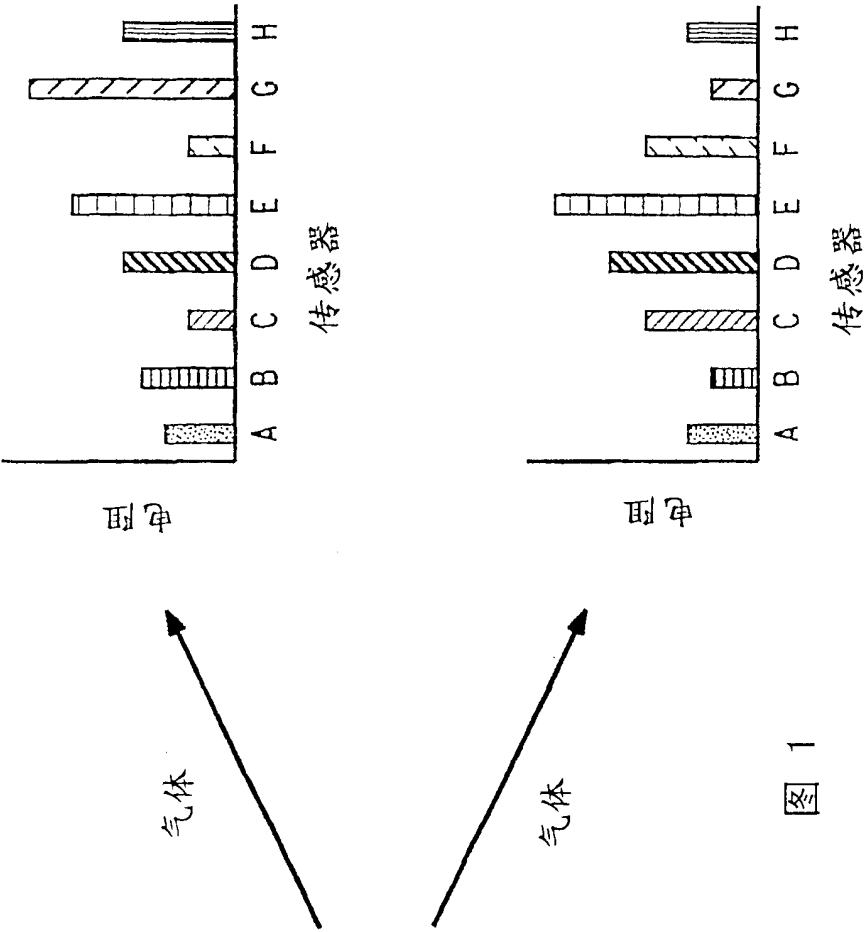
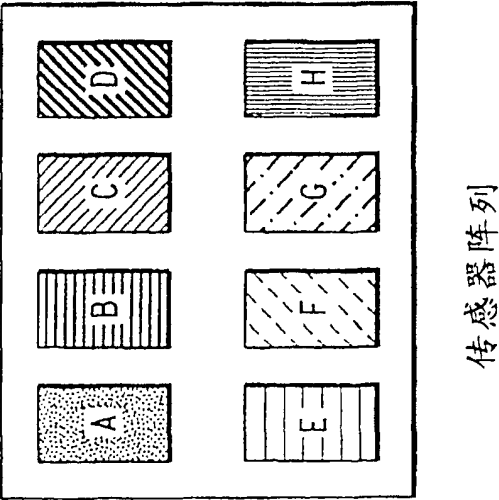
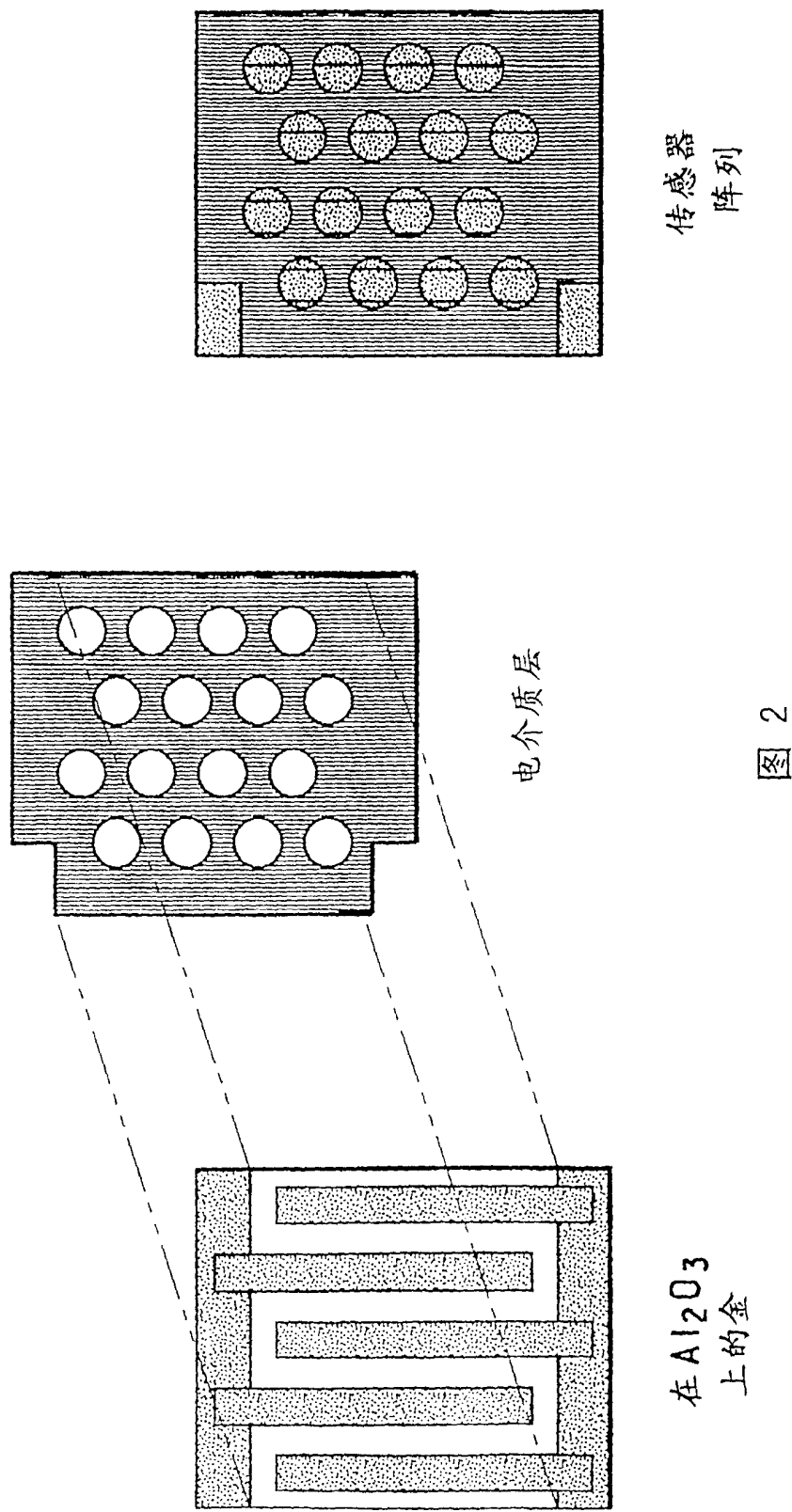


图 1





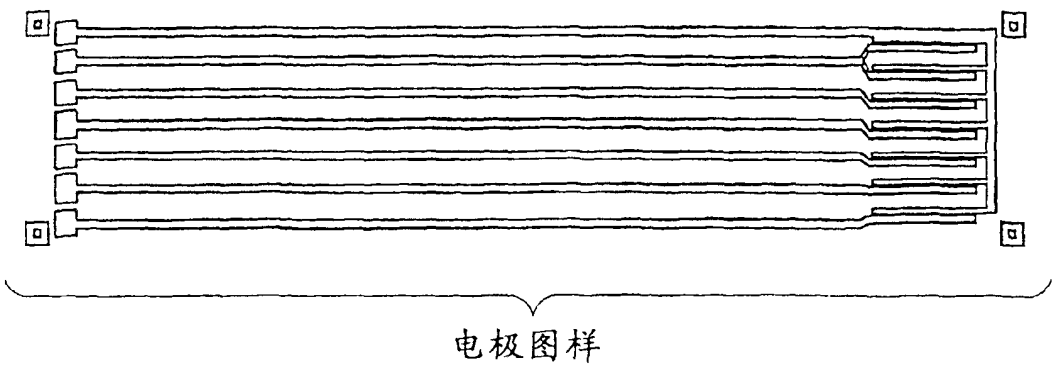


图 3A

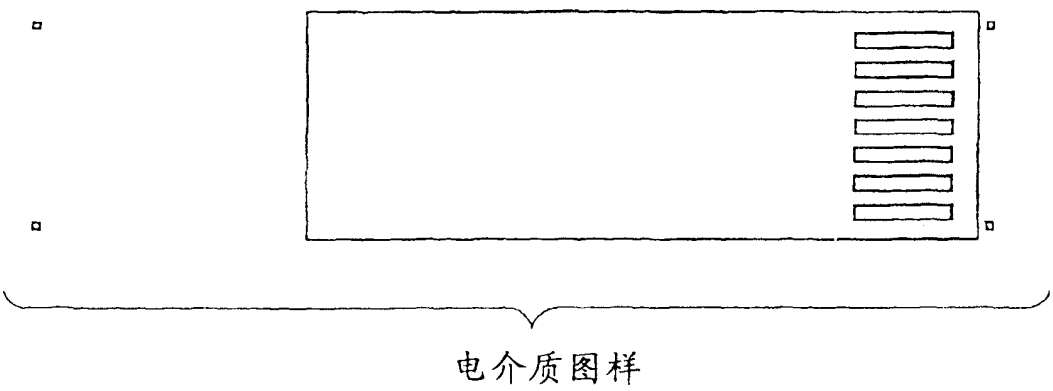


图 3B



图 3C

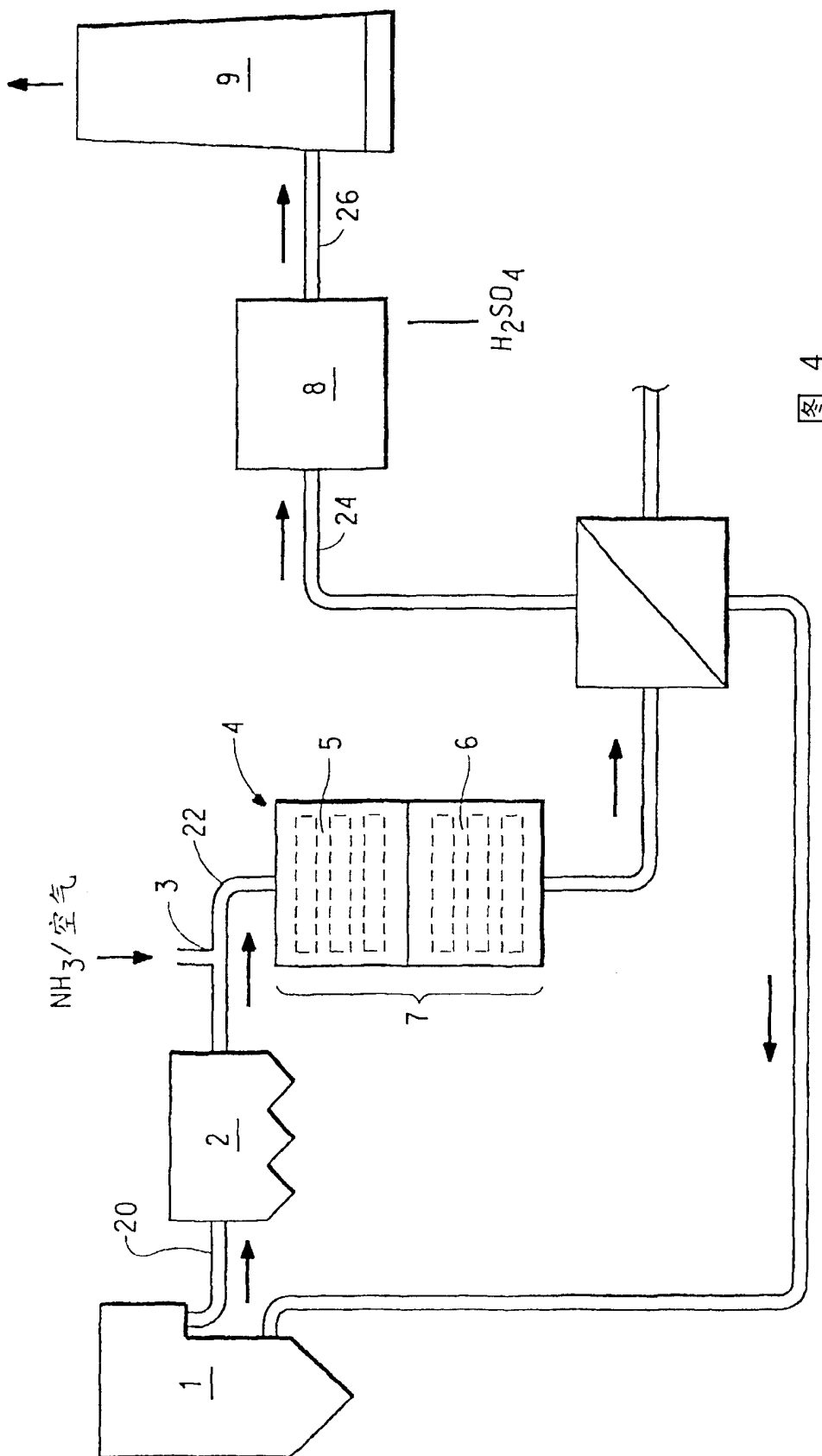


图 4

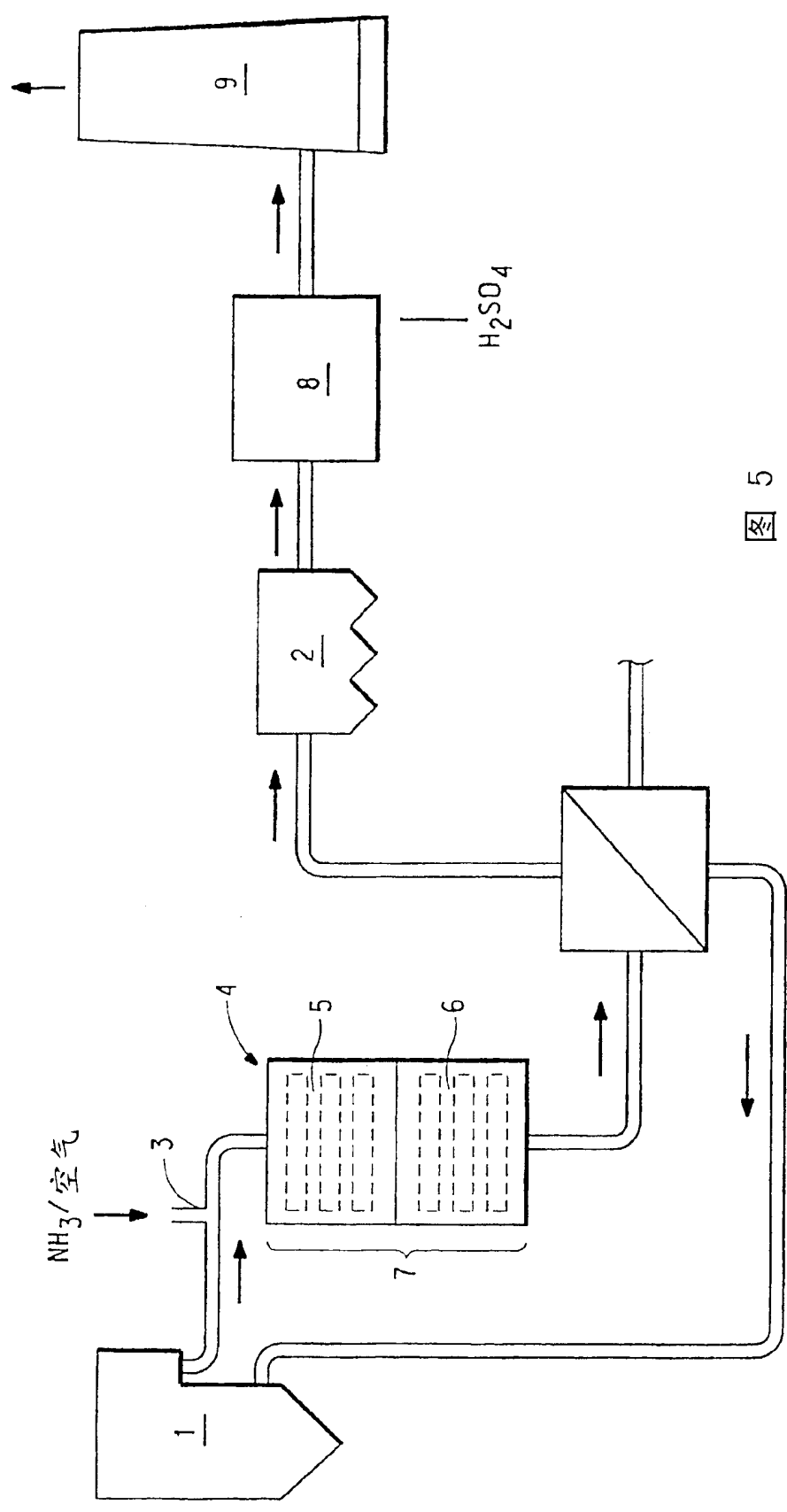


图 5

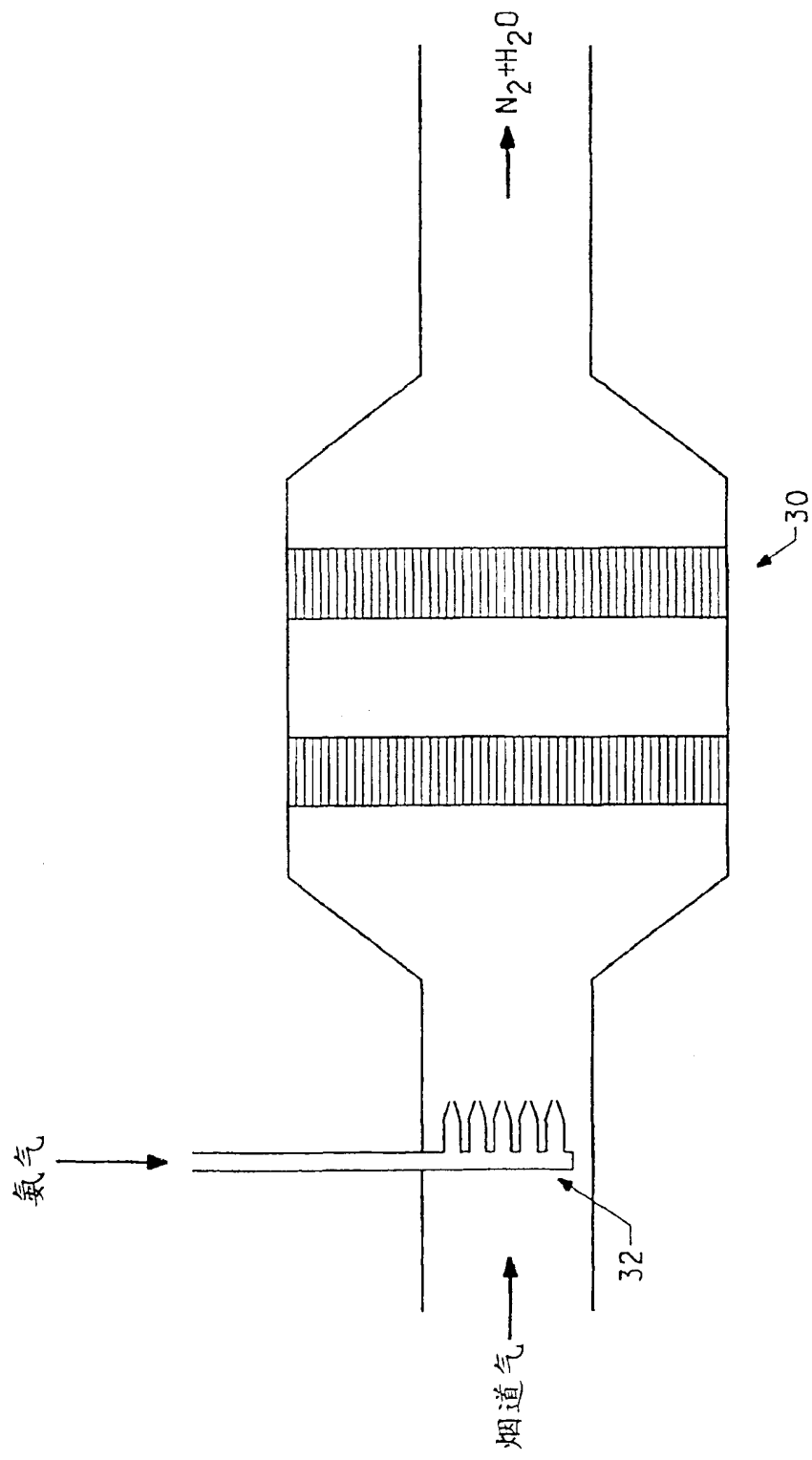


图 6

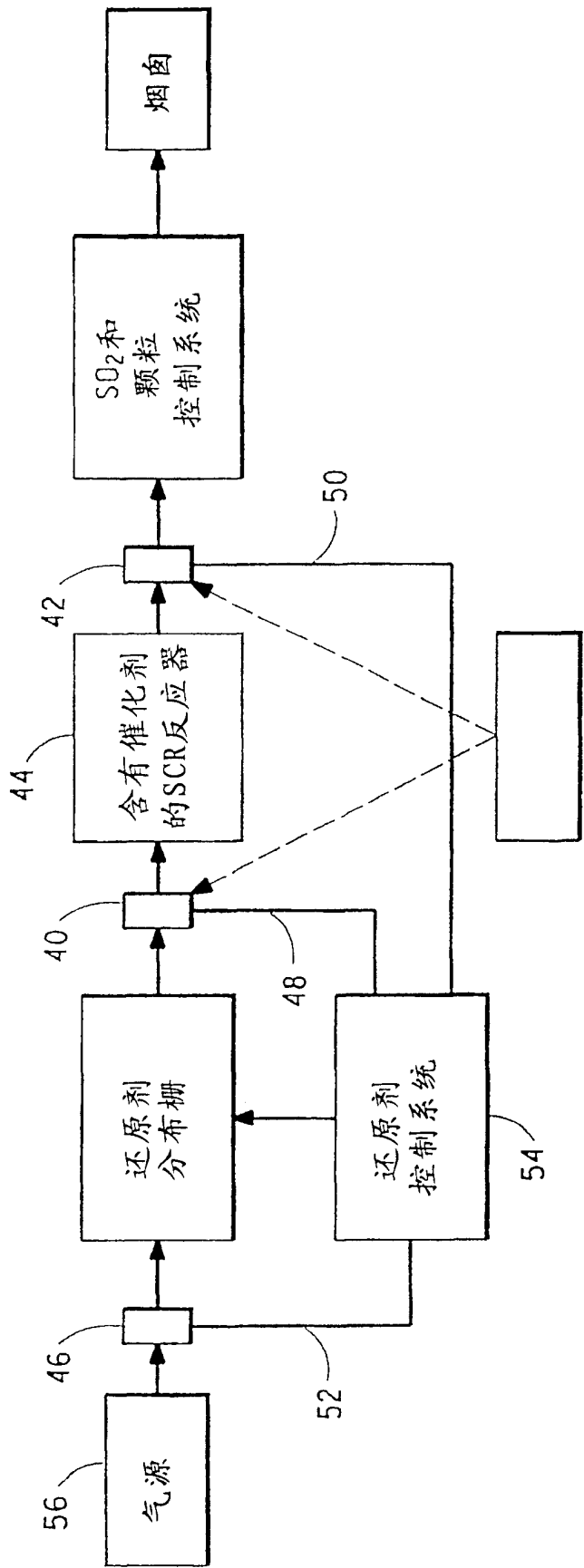


图 7

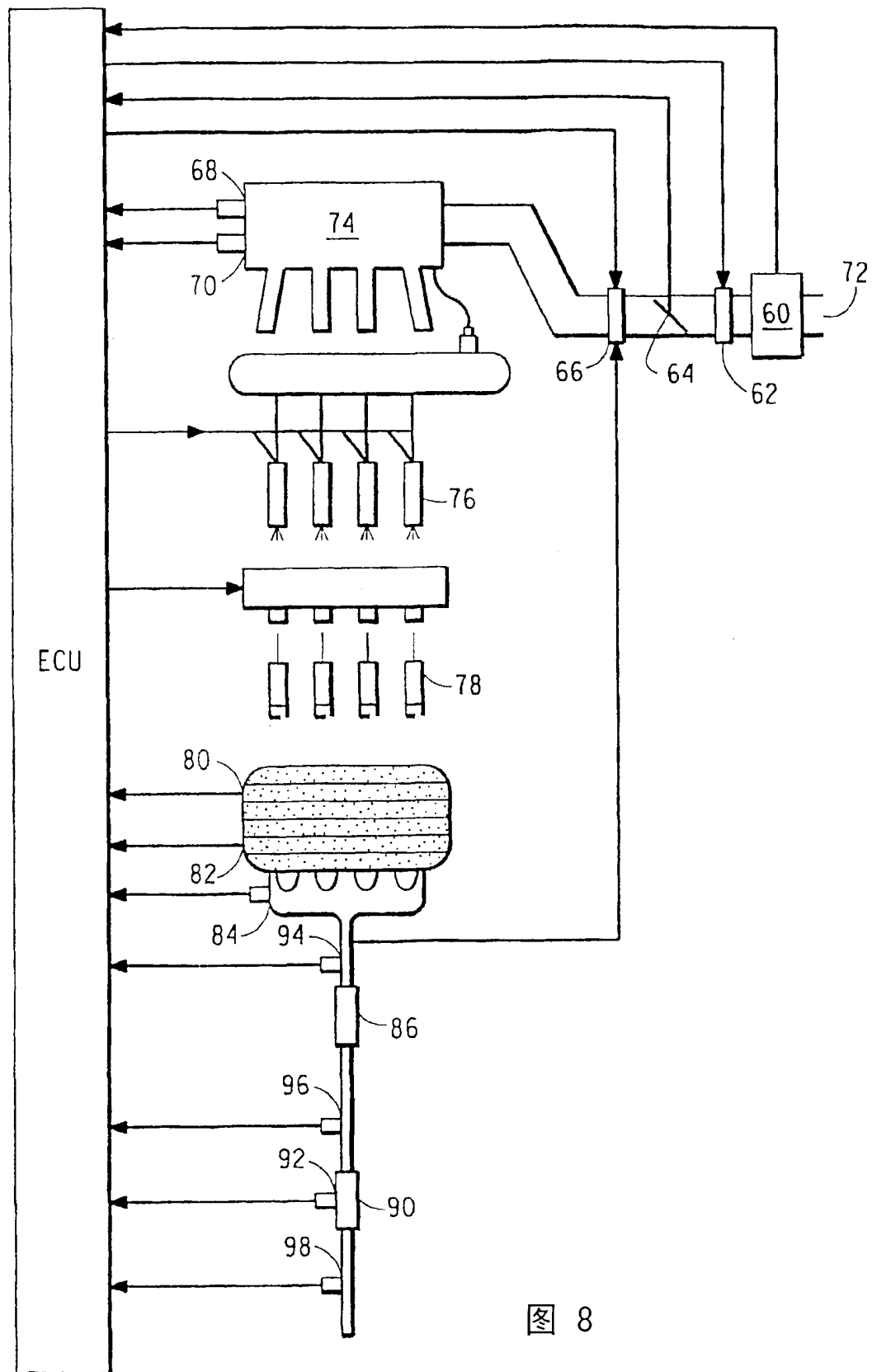


图 8

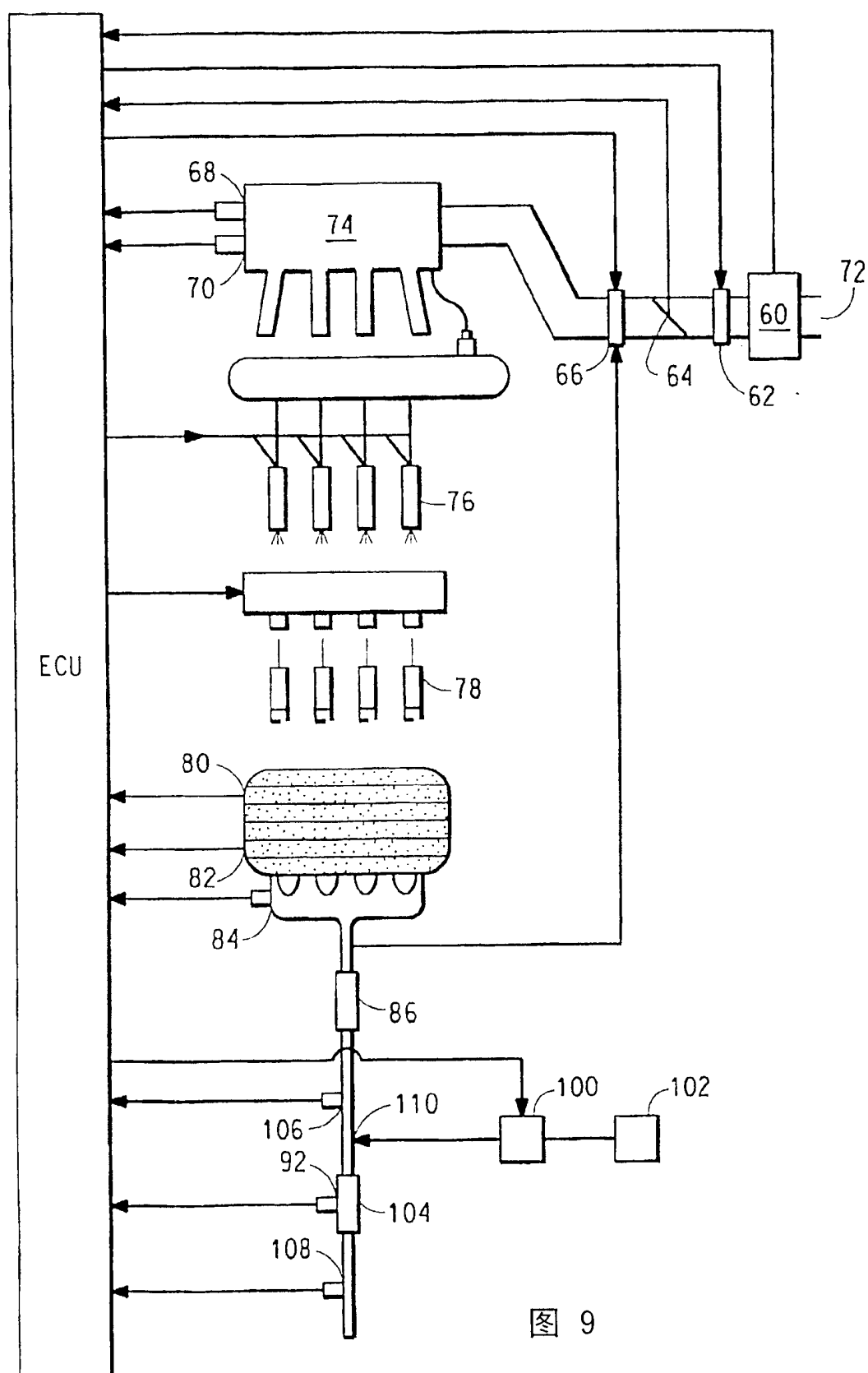


图 9