

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 10 月 11 日 (11.10.2007)

PCT

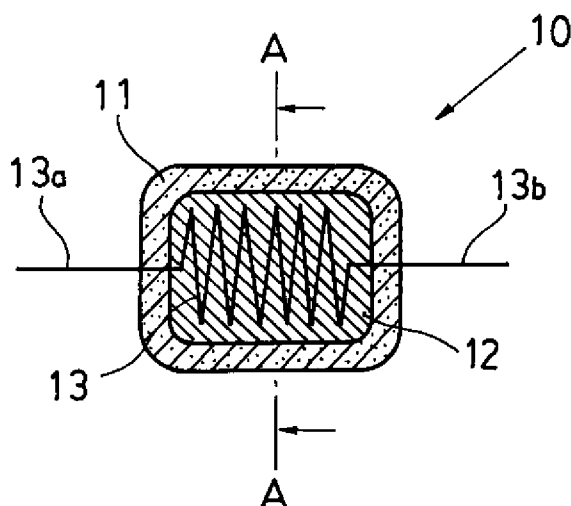
(10) 国際公開番号
WO 2007/114267 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056902
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 29 日 (29.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-100258 2006 年 3 月 31 日 (31.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シチズンホールディングス株式会社 (CITIZEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1888511 東京都西東京市田無町六丁目 1 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 郁生 (TAKAHASHI, Ikuo) [JP/JP]; 〒1888511 東京都西東京市田無
- 町六丁目 1 番 1 2 号 シチズン時計株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大澤 敬 (OSAWA, Takashi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 2 0 番 2 号 池袋ホワイトハウスビル 8 1 8 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

/ 続葉有 /

(54) Title: CATALYTIC COMBUSTION TYPE GAS SENSOR, DETECTION DEVICE AND COMPENSATING DEVICE

(54) 発明の名称: 接触燃焼式ガスセンサとその検知素子および補償素子



(57) Abstract: A detection device for catalytic combustion type gas sensor, comprising heat conducting layer (12) and, buried therein, heater coil (13), the heat conducting layer (12) at its surface coated with or supporting combustion catalyst layer (11) capable of combustion of a detection target gas brought into contact therewith, wherein both of the combustion catalyst layer (11) and the heat conducting layer (12) consist of a fired material whose main component is tin oxide. The fired material of the heat conducting layer (12) is preferably one obtained by firing at temperature higher than that for the fired material of the combustion catalyst layer (11) and subsequent atomization. Accordingly, the durability and waterproof performance of the gas sensor per se can be enhanced, and without the need to take measures such as special environment setting, mounting thereof on FCV can be realized.

(57) 要約: 熱伝導層 (12) 中にヒータコイル (13) を埋設し、その熱伝導層 (12) の表面に検知対象ガスを接触により燃焼させる燃焼触媒層 (11) を被覆するか担持した接触燃焼式ガスセンサ用検知素子であり、燃焼触媒層 (11) および熱伝導層 (12) を、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料で構成する。その熱伝導層 (12) の焼成材料を、燃焼触媒層 (11) の焼成材料より高温で焼成し、微粉にしたものによって形成するとよい。それにより、ガスセンサ自体の耐久性および耐水性能を高め、特別な環境を設定するなどの対策をとらなくても、FCVに搭載することも可能にする。



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

接触燃焼式ガスセンサとその検知素子および補償素子

技術分野

[0001] この発明は、各種のガス漏れを検知する接触燃焼式ガスセンサ用検知素子と補償素子、並びにそれらを備えた接触燃焼式ガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 従来から、水素ガスやメタンガス等の可燃性ガスを検知するセンサとして、接触燃焼式ガスセンサが知られている。接触燃焼式ガスセンサは、例えば図13に示すように、検知対象ガスを接触により燃焼させる燃焼触媒層21を表面に被覆するか担持する熱伝導層(触媒担体)22中にヒータコイル23を埋設した検知素子20を使用し、その検知素子20のヒータコイル23に通電して所定の温度に加熱しておき、可燃性ガスが燃焼触媒層21に接触して燃焼すると、その燃焼による温度上昇によりヒータコイル23の抵抗値が変化するので、それを電圧として検出することにより燃焼ガスの存在を検知するものである(例えば、特許文献1参照)。

[0003] また、周囲温度の変化による影響を補償するために、図14に示すように、センサ本体25の内部に検知素子20(抵抗値 R_D)と直列に補償素子26(抵抗値 R_C)を接続し、2個の固定の抵抗素子27(抵抗値 R_1)と28(抵抗値 R_2)を直列に接続した直列回路と並列に接続してホイートストンブリッジ回路を構成し、その並列回路の両端間に電源29によって直流電圧を印加し、検知素子20と補償素子26の接続点aと2個の抵抗素子27, 28の接続点bとの間の出力電圧 V_{out} を検出するようにしたガス検知装置も、同じ特許文献1に記載されている。この場合の補償素子26としては、検知素子20と同じ電気的特性をもつヒータコイルを燃焼触媒層の代わりに補償材料層を被覆した熱伝導層中に埋設したものを使用する。

[0004] 上述したホイートストンブリッジ回路の出力電圧 V_{out} は、検知素子20と補償素子26の通電抵抗(R_D と R_C)のバランスに応じた電圧を示す。清浄大気中においては、検知素子20と補償素子26がそれぞれ内蔵するヒータコイルの発熱量と大気中に発散される放熱量との平衡状態で抵抗値 R_D と抵抗値 R_C が決まり、出力電圧 V_{out} はゼロ

点値を生成する。検知対象ガスが検知素子20に接触すると、接触燃焼によって検知素子20の温度が上昇してその抵抗値 R_D だけが上昇するため、出力電圧 V_{out} が上昇し、その上昇分によって対象ガスを検知する。

[0005] ところで、近年ガソリンのような化石燃料を使用せず、廃棄ガスによる大気汚染の心配もない燃料電池自動車(以下「FCV」と略称する)が実用化され始めたが、そのFCVには水素の漏れを高感度で検出するためのガスセンサの設置が義務付けられている。

しかし、自動車部品に対しては、部品を結露させて凍結させたり、90℃の蒸気中に暴露しながらON-OFF動作を繰り返す等の過酷な試験が課される。これらの試験は、いずれも自動車部品に対して水分の印加が行われ、その耐久性が問われるものであるが、FCVに搭載される部品に対しても同様な耐久性が求められている。

[0006] 接触燃焼式ガスセンサは、FCV用水素センサとして総合的な適応性が高い動作原理を持つセンサの一つとされているが、構造的に耐水性能が高いとは云えなかった。

そこで、その理由を簡単に説明する。従来の接触燃焼式ガスセンサにおける検知素子と補償素子は、図13に示したような断面構造を有しており、検知素子20においては、燃焼触媒層21の厚さ方向においても水素の燃焼活性を得るべく、水素の浸透が可能なスポンジ状の断面構造を有しており、燃焼触媒層21に対する水蒸気や細かな水滴などの進入は容易である。

[0007] また、その燃焼触媒層21の構成材料は、「酸化スズ+酸化鉄+白金微粉+パラジウム微粉+その他」であり、これらの材料の親水特性からも水滴などの保持能力が高い特性を示す。

補償素子の補償材料層はスポンジ状の断面構造を有してはいないが、その構成材料は「酸化スズ+酸化銅+その他」であり、親水特性自体は検知素子と同様である。

一方、検知素子と補償素子の燃焼触媒層や補償材料層の内側に位置する熱伝導層は、構造的に緻密であり、またその構成材料が「アルミナ+チタニア+窒化ホウ素+酸化ビスマスガラス+その他」などであり、これらの要因から疎水性を示す。

[0008] そのため、その構成層間の含水特性の相違により、高湿度環境中ではその構成層間における剥離を発生させる。特に、検知素子や補償素子に結露が生じ、それが凍

結した場合、燃焼触媒層や補償材料層が熱伝導層の表面から欠落することが起きた。それによって、検知素子と補償素子の通電抵抗値が初期の値から変動し、ホイートストンブリッジ回路の出力電圧のゼロ点出力値が大きく変動し、誤検知が発生してしまうことになる。

そのため、FCVメーカーによっては、水素センサに水がかからないように専用環境を設定するなどの高コスト要因を含む対応をとっており、今後のFCV普及には水素センサ自体の耐水性能の向上が求められている。

[0009] このような従来のガスセンサの耐久性を高める技術としては、例えば特許文献2に見られるように、被検出ガスが流通する流路中のガスセンサ取付位置より上流側に隣接して、被検出ガスを加熱するヒータを設け、ガスセンサの結露を防止することが提案されている。

特許文献1:特開平3-162658号公報

特許文献2:特開2004-69436号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、このように被検出ガスをヒータによって加熱してガスセンサの結露を防止するのでは、これを接触燃焼式ガスセンサに適用しても対処療法的な手段にすぎず、接触燃焼式ガスセンサ自体の耐久性および耐水性能を高めることはできない。

この発明はこのような背景に鑑みてなされたものであり、接触燃焼式ガスセンサ自体の耐久性および耐水性能を高め、特別な環境を設定するなどの対策をとらなくても、FCVに搭載することも可能にすることを目的とする。そのために、耐久性および耐水性能が高い接触燃焼式ガスセンサ用検知素子と補償素子を提供し、さらに、その検知素子と補償素子を備えた接触燃焼式ガスセンサも提供する。

課題を解決するための手段

[0011] この発明による接触燃焼式ガスセンサ用検知素子は、熱伝導層中にヒータコイルを埋設し、その熱伝導層の表面に検知対象ガスを接触により燃焼させる燃焼触媒層を被覆するか担持した検知素子であって、上記の目的を達成するため、上記燃焼触媒

層および熱伝導層を、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料で構成することを特徴とする。

[0012] その熱伝導層を、上記燃焼触媒層の焼成材料より高温で焼成された酸化スズを主成分とする焼成材料の微粉によって形成するとよい。

さらに、その熱伝導層の焼成材料に、白金とパラジウムの少なくとも一方を添加するとなおよい。

また、上記熱伝導層を形成する焼成材料の微粉を、酸化ビスマス系低融点ガラスで結着するのが望ましい。

[0013] この発明による接触燃焼式ガスセンサ用補償素子は、熱伝導層中にヒータコイルを埋設し、その熱伝導層の表面に補償材料層を被覆するか担持した補償素子であって、上記の目的を達成するため、上記補償材料層および熱伝導層を、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料で構成することを特徴とする。

その熱伝導層を、上記補償材料層の焼成材料より高温で焼成された酸化スズを主成分とする焼成材料の微粉によって形成するとよい。

さらに、上記熱伝導層を形成する焼成材料の微粉を、酸化ビスマス系低融点ガラスで結着するのが望ましい。

[0014] この発明による接触燃焼式ガスセンサは、上記の目的を達成するため、上述したこの発明による接触燃焼式ガスセンサ用検知素子と補償素子とを備え、その検知素子のヒータコイルと補償素子のヒータコイルとを直列に接続した第1の直列回路と、第1の抵抗素子と第2の抵抗素子とを直列に接続した第2の直列回路とを並列に接続してホイートストンブリッジ回路を構成する。

そして、上記第1の直列回路と第2の直列回路の接続点間に直流電圧を印加し、上記検知素子と補償素子との接続点と上記第1の抵抗素子と第2の抵抗素子との接続点との間の電圧を、検知対象ガスの検出信号として出力するようにしたものである。

種々の燃焼性ガスを上記検知対象ガスとすることができるが、水素ガスの検知に特に有効である。

発明の効果

[0015] この発明による接触燃焼式ガスセンサは、検知素子と補償素子の耐久性および耐水性能を高められるので、センサ自体の耐久性および耐水性能を高めることができ、特別な環境を設定するなどの対策をとらなくても、FCVに搭載することも可能になる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]この発明による接触燃焼式ガスセンサ用検知素子の一実施例を示す長手方向に沿う断面図である。

[図2]この発明による接触燃焼式ガスセンサ用補償素子の一実施例を示す長手方向に沿う断面図である。

[図3]図1のA－A線に沿う検知素子の拡大断面図である。

[図4]図4における破線Bで囲んだ部分を拡大して焼結活性度を示す図である。

[図5]この発明の他の実施例の図5と同様な図である。

[図6]この発明に使用する熱伝導層の材料を製造する工程を説明するためのフロー図である。

[図7]この発明による接触燃焼式ガスセンサにおける検知素子の取付状態を示すセンサ本体の正面図である。

[図8]この発明による接触燃焼式ガスセンサの基本的な回路構成を示す図である。

[図9]この発明による熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの凍結試験の結果を示す線図である。

[図10]従来の熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの凍結試験の結果を示す線図である。

[図11]この発明による熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの結露中電源ON－OFF試験結果を示す線図である。

[図12]従来の熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの結露中電源ON－OFF試験結果を示す線図である。

[図13]従来の接触燃焼式ガスセンサ用検知素子の一例を示す長手方向に沿う断面図である。

[図14]従来の接触燃焼式ガスセンサの基本的な回路構成を示す図である。

符号の説明

- [0017] 1:接触燃焼式ガスセンサのセンサ本体 3:マウントベース
4, 5:電極ピン 7:第1の抵抗素子 8:第2の抵抗素子
9:電源 10:検知素子 11:燃焼触媒層
12, 12': 検知素子の熱伝導層 13:検知素子のヒータコイル
30:補償素子 31:補償材料層
32:補償素子の熱伝導層 33:補償素子のヒータコイル

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 以下、この発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて具体的に説明する。

まず、この発明による接触燃焼式ガスセンサ用検知素子と補償素子の実施例を図1～図6を用いて説明する。

図1はその検知素子の長手方向に沿う断面図、図3はそのA-A線に沿う横断面図である。この検知素子10は、ヒータコイル13のビード部を熱伝導層12に埋設し、その熱伝導層12の表面に、検知対象ガスを接触により酸化燃焼させる触媒層である燃焼触媒層(酸化触媒層ともいう)11を被覆させている。

- [0019] ヒータコイル13は、白金線、白金－ロジウム合金等の白金系合金線で作られる。例えば、線径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 程度の原線を芯金に巻き付けて一重巻回コイルを作成し、それを再度芯金に巻き付けてビード部となる部分を二重巻きにするとよい。このようにするとヒータコイル13の熱伝導層12との接触面積が大きくなると共に抵抗値が高くなるので、高いガス感度が得られる。また、リード部13a、13bも一重巻回コイルになっているため、外部からの衝撃を吸収することができ、衝撃に強いセンサとなる。しかし、これに限るものではなく、従来の一般的なヒータコイル、すなわちビード部が一重巻回コイルで、リード部は直線状のものを使用してもよい。

- [0020] 熱伝導層12と燃焼触媒層11は、含水特性の相違を小さくして物理的親和性を図ることによって、高湿度環境中での耐水特性を向上させることができる。但し、燃焼触媒層11に対しては、ガス感度特性の観点から変更せず、熱伝導層12を燃焼触媒層11の材料を変更してそれを実現した。

そのため、この検知素子10の熱伝導層12と燃焼触媒層11は、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料からなる

[0021] さらに好ましくは、燃焼触媒層11は、従来の検知素子の場合と同様に、酸化スズ(SnO_2)を主成分とし、必要に応じて酸化鉄を加え、触媒として微粉状の白金(Pt)とパラジウム(Pd)を分散させて、大気中で600℃程度の温度で焼成した焼成材料を、熱伝導層12の表面に被覆する。

[0022] 熱伝導層12は、従来のアルミナとチタニアの代わりに酸化スズを用いる。但し、熱伝導層用の酸化スズは燃焼触媒層用のものとは異なり、1100～1200℃の大気中で高温焼成を行い、燃焼触媒層用の600℃焼成のものに比べて結晶水の含有率を下げ、且つその焼成材料の微粉を使用して形成するとよい。

[0023] また、熱伝導層用酸化スズに対しては、白金とパラジウムの少なくとも一方、好ましくは両方を添加するとよい。それによって、従来の検知素子の熱伝導層と燃焼触媒層との界面に設定していた白金—パラジウムの間層が不要になり、ガス検知感度の向上も図ることができる。従来は、この中間層の設定は、検知素子の製造工程において、アルミナ—チタニア系の熱伝導層の表面に白金—パラジウム溶液を塗布し、熱処理によりその熱伝導層の表面に形成していた。この実施例によれば、この中間層形成工程を省略することができる。

[0024] さらに、この実施例では、上述した熱伝導層用の酸化スズ系焼成材料粉に、酸化ビスマス系低融点ガラスを混合して結着させる。それによって、内部に微細な細孔が分布し、検知対象ガスの熱伝導層12に対する進入を許す。

このような、この発明の検知素子に使用する好ましい熱伝導層用材料を製造する工程を図6に示すフロー図によって説明する。

まず、スズ塩と鉄塩を水溶液化および混合して焼成する。そうして生成した酸化スズと酸化鉄からなる焼成材料に白金塩とパラジウム塩とを添加して再度焼成した微粉に、酸化ビスマス系低融点ガラスを混合して、熱伝導層用材料とする。

[0025] なお、熱伝導層用材料を極微細化した微粉にするのは、熱伝導層における空隙層の生成を回避して、熱伝導性能が鈍化するのを防止するためである。

このように熱伝導層を変更した結果、検知素子10に結露が発生して凍結が起きた

場合でも、従来発生した燃焼触媒層が熱伝導層の表面から欠落するようなことが無くなり、接触燃焼式ガスセンサ用検知素子の耐久性および耐水性能が大幅に高まった。

[0026] また、熱伝導層12の材料に白金もパラジウムも添加しない場合は、図4に示すように、燃焼活性度が燃焼触媒層11では高いが熱伝導層12内では低く、可燃性ガスの接触燃焼は熱伝導層12内では発生しない。これに対して、熱伝導層12の材料に白金とパラジウムの少なくとも一方を添加すると、図5に示すように、燃焼活性度が熱伝導層12内でも高くなる。それによって、可燃性ガスの接触燃焼が、燃焼触媒層11の全域から熱伝導層12の内部にまで発生するようになり、可燃性ガスの検知感度が向上する。

[0027] 図2は、この発明による接触燃焼式ガスセンサ用補償素子の一実施例を示す長手方向に沿う断面図である。

この補償素子30は、ヒータコイル33のビード部を熱伝導層32に埋設し、その熱伝導層32の表面に、補償材料層31を被覆させている。

この補償素子30のヒータコイル33と熱伝導層32は、検知素子10のヒータコイル13および熱伝導層12と同じ材料で同じ熱容量になるように構成される。したがって、ヒータコイル33は、白金線あるいは白金－ロジウム合金等の白金系合金線で作られる。

[0028] 熱伝導層32は、従来のアルミナとチタニアの代わりに酸化スズを主成分とする焼成材料によって形成される。

補償材料層31も、検知素子10の燃焼触媒層11と同じく酸化スズを主成分とする焼成材料に酸化銅などを添加することによって、燃焼触媒層11と同じ熱容量になるように形成される。しかし、酸化触媒となる白金やパラジウムは添加しない。

[0029] 熱伝導層32の酸化スズを主成分とする焼成材料は、補償材料層31の焼成材料より高温で焼成された酸化スズを主成分とする焼成材料の微粉によって形成するとよい。さらに、その熱伝導層を形成する焼成材料の微粉を酸化ビスマス系低融点ガラスで結着するとよい。これらについては、前述した検知素子10の熱伝導層12の場合と同じであるから、詳細な説明は省略する。

この補償素子30も、熱伝導層の材料を変更して補償材料層との物理的親和性を図ったので、補償素子30に結露が発生して凍結が起きた場合でも、従来発生した補償材料層が熱伝導層の表面から欠落するようなことが無くなり、接触燃焼式ガスセンサ用補償素子の耐久性および耐水性能が大幅に高まった。

[0030] 次に、この発明による接触燃焼式ガスセンサの実施例を図7および図8によって説明する。図7はこのセンサ本体の正面図である。

この図7に示すセンサ本体1は、セラミックや樹脂からなる板状のマウントベース3を有し、そのマウントベース3を貫通する外部接続用の電極ピン4、5に、上述したこの発明による接触燃焼式ガスセンサ用検知素子10が、その両端から出ているヒータコイル13のリード部13a、13bに係着して固定されている。

[0031] また、この図には現れていないが、この検知素子10と並んで、上述したこの発明による接触燃焼式ガスセンサ用補償素子30が、同様にそのヒータコイル33の両端のリード部を別の一对の電極ピンに係着して固定されている。

この検知素子10と補償素子30は、マウントベース3と、ガス透過性を有する金網又は金属粉もしくはセラミック粉の焼結体からなる図示していない防爆構造体によって囲まれている。

[0032] 図8はこの発明による接触燃焼式ガスセンサの基本的な回路構成を示し、ホイートストンブリッジ回路とそれに直流電圧を印加する電源による回路図である。

センサ本体1の上述した検知素子(D素子)10と補償素子(C素子)30とが直列に接続された第1の直列回路と、第1の抵抗素子7と第2の抵抗素子8とを直列に接続した第2の直列回路とを並列に接続してホイートストンブリッジ回路を構成している。そして、第1の直列回路と第2の直列回路の接続点間に電源9によって直流電圧を印加し、検知素子10と補償素子30との接続点aと第1の抵抗素子7と第2の抵抗素子8との接続点bとの間の電圧 V_{out} を検知対象ガスの検出信号として出力する。

[0033] ここで、検知素子10、補償素子30、第1の抵抗素子7、および第2の抵抗素子8の各通電抵抗値を、それぞれ R_D 、 R_C 、 R_1 、 R_2 とすると、 $R_1 \times R_2 = R_D \times R_C$ のときに、ホイートストンブリッジ回路の出力電圧 V_{out} はゼロボルト(0mV)になる。なお、第1の抵抗素子7と第2の抵抗素子8は同じ抵抗値で温度特性も同じものを使用するのが

望ましい。

[0034] 出力電圧を可変し得る電源9により、検知素子10のヒータコイルと補償素子30のヒータコイルの直列回路に定格電圧を印加すると、検知素子10および補償素子30にその動作温度が生成され、清浄な大気中においては、各素子が内蔵するヒータコイルからの熱供給成分と大気中に発散される放熱成分との平衡状態における各通電抵抗値 R_D 、 R_C に依存した出力電圧 V_{out} が得られる。このときの出力電圧を「ゼロ点値」という。もし検知対象ガスが存在して、それが検知素子10の図1に示した燃焼触媒層11に接触して燃焼すると、ヒータコイル13の温度が上昇してその通電抵抗値 R_D のみが増加するので、出力電圧 V_{out} はガス感度に応じた分だけプラス(+)側に上昇し、そとを検知することができる。

[0035] 検知対象ガスとしては、例えば、メタンガス、水素ガス、LPガス(液化石油ガス)、プロパンガス、ブタンガス、エチレンガス、一酸化炭素ガス、またはエタノールやアセトン等の有機成分ガスが挙げられる。

燃料電池自動車(FCV)にこの接触燃焼式ガスセンサを搭載すれば、水素ガスの漏れを感度よく検知することができる。

[0036] そして、この接触燃焼式ガスセンサは、この発明による検知素子10と補償素子30を用いているので、耐久性および耐水性能が著しく向上したので、自動車部品に対する過酷な試験にも合格することができる。

その冷凍試験結果を表1、表2と図9、図10に示し、結露中電源ON-OFF試験結果を表3、表4と図11、図12に示す。検知対象ガスとしては水素(H_2)ガスを用い、センサ出力変動の単位は $[H_2/ppm]$ である。

[0037] 表1と図9は、この発明による熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの凍結試験の結果を示すデータであり、冷凍回数が600回になっても、センサ出力変動は最大のサンプルでも $\pm 500 [H_2/ppm]$ 以内である。

これに対し、表2と図10は、従来の熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの凍結試験の結果を示すデータであり、冷凍回数が400回を超えると、センサ出力変動が急激に増加して $\pm 500 [H_2/ppm]$ を超え、検知素子と補償素子のいずれか又は両方が破損し始めたことが判る。

[0038] 表3と図11は、この発明による熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの結露中電源ON－OFF試験結果を示すデータであり、結露中電源ON回数が6000回になっても、センサ出力変動は最大のサンプルでも ± 50 $0[\text{H}_2/\text{ppm}]$ 以内である。

表4と図12は、従来の熱伝導層仕様の検知素子と補償素子を使用した接触燃焼式ガスセンサの結露中電源ON－OFF試験結果を示すデータであり、結露中電源ON回数が4000回を超えると、センサ出力変動が急激に増加して $\pm 500[\text{H}_2/\text{ppm}]$ を超え、検知素子と補償素子のいずれか又は両方が破損し始めたことが判る。

[0039] なお、この発明による接触燃焼式ガスセンサおよびその検知素子と補償素子の構造や形状、材料あるいはその製造方法等は、上述した実施例に限るものではなく、特許請求の範囲に記載した事項以外は適宜変更し得ることは勿論である。

[0040] [表1]

凍結回数	本発明による熱伝導層仕様				
	a	b	c	d	e
0	0	0	0	0	0
100	0	-3	7	-12	9
200	83	-32	10	-31	13
300	172	-78	42	-88	40
400	249	-113	91	-105	85
500	312	-198	109	-134	121
600	367	-220	153	-181	186

[0041] [表2]

凍結回数	(単位: H_2/ppm) 従来の熱伝導層仕様				
	f	g	h	i	j
0	0	0	0	0	0
100	-32	-62	-12	-82	51
200	-292	-126	-281	-6	193
300	-203	-85	-386	-94	328
400	-408	-145	-426	-117	434
500	-528	-916	-1052	-282	1144
600	-600	-1126	-1545	-1192	1810

[0042] [表3]

ON回数	本発明による熱伝導層仕様				
	k	l	m	n	o
0	0	0	0	0	0
1000	16	23	-3	5	-2
2000	91	41	-18	17	-17
3000	189	69	-32	22	-21
4000	223	98	-49	38	-34
5000	289	130	-66	44	-49
6000	307	164	-87	67	-62

[0043] [表4]

(単位: H₂/ppm)

ON回数	従来の熱伝導層仕様				
	p	q	r	s	t
0	0	0	0	0	0
1000	-84	308	70	-58	-145
2000	-343	171	283	-2	192
3000	-481	154	413	-79	55
4000	-508	153	467	176	406
5000	-700	1121	1097	-112	1010
6000	-769	1420	1548	-982	1534

産業上の利用可能性

- [0044] この発明による検知素子と補償素子および接触燃焼式ガスセンサは、各種の可燃性ガスを使用する機器やシステムあるいはそれらを設置した室内などのガス漏れ検知装置として広範に適用することができる。特に、今後急速な実用化が望まれる燃料電池は、燃料として可燃性の水素ガスを使用するため、水素漏れを検出するセンサを装備することが必須であり、燃料電池自動車においては、内部の1区画ごとに水素センサを設置することが義務付けられた。また、産業用あるいは家庭用の補助電源として使用する燃料電池システムなどにも水素ガスセンサを設けることは必須であり、これらの水素センサにもこの発明を適用することが極めて有効である。

請求の範囲

- [1] 熱伝導層中にヒータコイルを埋設し、該熱伝導層の表面に検知対象ガスを接触により燃焼させる燃焼触媒層を被覆するか担持した接触燃焼式ガスセンサ用検知素子であって、
前記燃焼触媒層および前記熱伝導層が、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料からなることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ用検知素子。
- [2] 前記熱伝導層が、前記燃焼触媒層の焼成材料より高温で焼成された酸化スズを主成分とする焼成材料の微粉によって形成されたことを特徴とする請求項1記載の接触燃焼式ガスセンサ用検知素子。
- [3] 前記熱伝導層の焼成材料に、白金とパラジウムの少なくとも一方が添加されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の接触燃焼式ガスセンサ用検知素子。
- [4] 前記熱伝導層を形成する焼成材料の微粉が、酸化ビスマス系低融点ガラスで結着されていることを特徴とする請求項2に記載の接触燃焼式ガスセンサ用検知素子。
- [5] 前記熱伝導層の焼成材料に、白金とパラジウムの少なくとも一方が添加されていることを特徴とする請求項4に記載の接触燃焼式ガスセンサ用検知素子
- [6] 熱伝導層中にヒータコイルを埋設し、該熱伝導層の表面に補償材料層を被覆するか担持した接触燃焼式ガスセンサ用補償素子であって、
前記補償材料層および前記熱伝導層が、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料からなることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ用補償素子。
- [7] 前記熱伝導層が、前記補償材料層の焼成材料より高温で焼成された酸化スズを主成分とする焼成材料の微粉によって形成されたことを特徴とする請求項6に記載の接触燃焼式ガスセンサ用補償素子。
- [8] 前記熱伝導層を形成する焼成材料の微粉が、酸化ビスマス系低融点ガラスで結着されていることを特徴とする請求項7に記載の接触燃焼式ガスセンサ用補償素子。
- [9] 接触燃焼式ガスセンサ用検知素子と接触燃焼式ガスセンサ用補償素子とを備え、
前記検知素子が、
熱伝導層中にヒータコイルを埋設し、該熱伝導層の表面に検知対象ガスを接触により燃焼させる燃焼触媒層を被覆するか担持し、前記燃焼触媒層および前記熱伝導

層が、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料からなり、

前記補償素子が、

熱伝導層中にヒータコイルを埋設し、該熱伝導層の表面に補償材料層を被覆するか担持し、前記補償材料層および前記熱伝導層が、いずれも酸化スズを主成分とする焼成材料からなり、

前記検知素子のヒータコイルと前記補償素子のヒータコイルとを直列に接続した第1の直列回路と、第1の抵抗素子と第2の抵抗素子とを直列に接続した第2の直列回路とを並列に接続してホイートストンブリッジ回路を構成し、

前記第1の直列回路と前記第2の直列回路の接続点間に直流電圧を印加し、前記検知素子と前記補償素子との接続点と前記第1の抵抗素子と前記第2の抵抗素子との接続点との間の電圧を、検知対象ガスの検出信号として出力するようにしたことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

[10] 請求項9に記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子の熱伝導層が、前記燃焼触媒層の焼成材料より高温で焼成された酸化スズを主成分とする焼成材料の微粉によって形成され、

前記補償素子の熱伝導層が、前記補償材料層の焼成材料より高温で焼成された酸化スズを主成分とする焼成材料の微粉によって形成されていることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

[11] 請求項10に記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子の熱伝導層および前記補償素子の熱伝導層をそれぞれ形成する前記焼成材料の微粉が、酸化ビスマス系低融点ガラスで結着されていることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

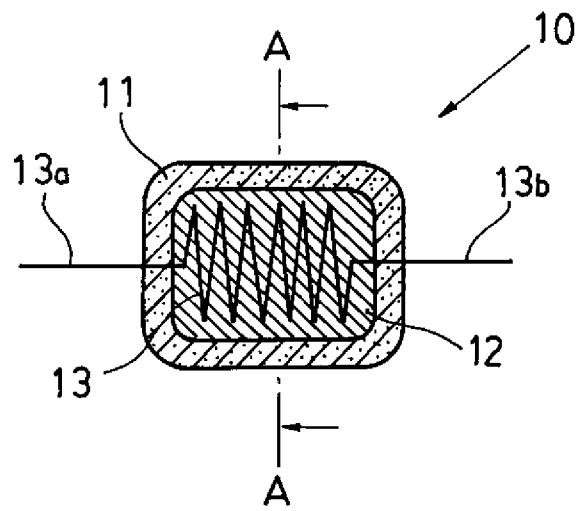
[12] 請求項9から11のいずれか1項に記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記検知素子の熱伝導層の焼成材料に、白金とパラジウムの少なくとも一方が添加されていることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ用検知素子。

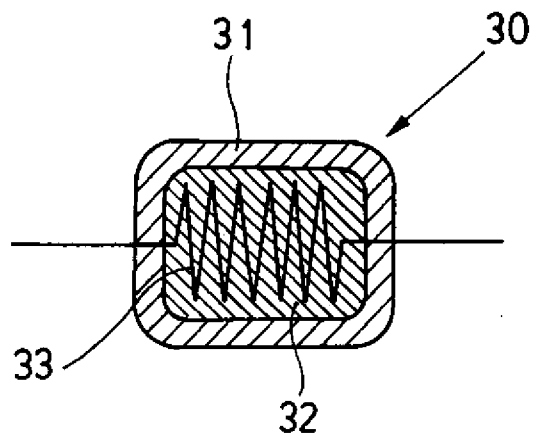
[13] 前記検知対象ガスが水素ガスである請求項9から11のいずれか1項に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

[14] 前記検知対象ガスが水素ガスである請求項12に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

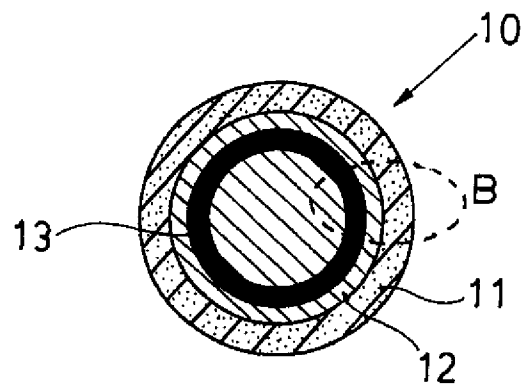
[図1]



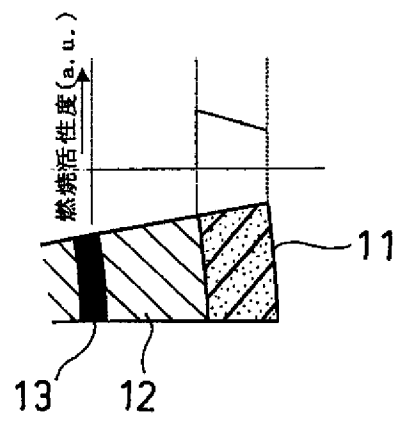
[図2]



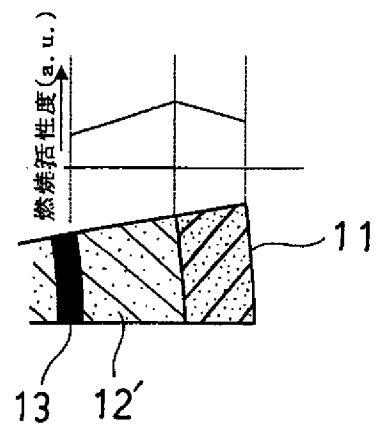
[図3]



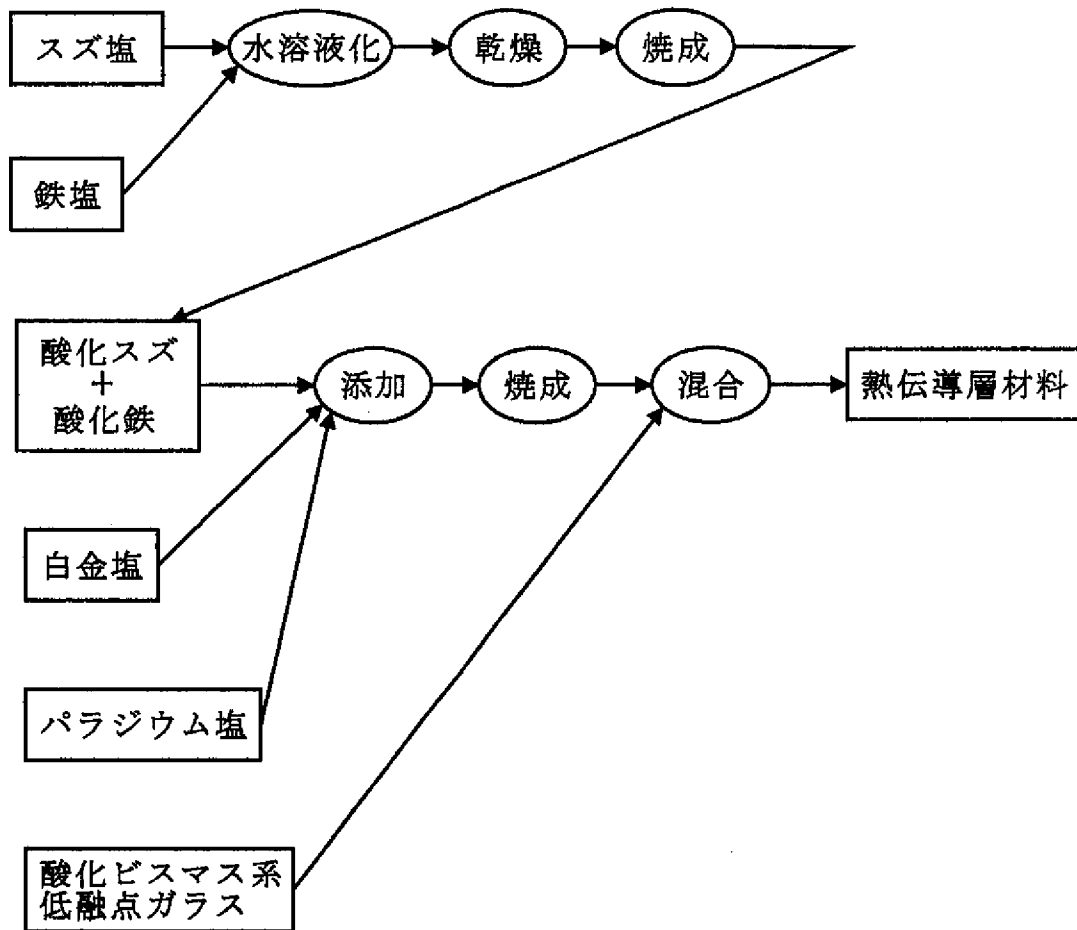
[図4]



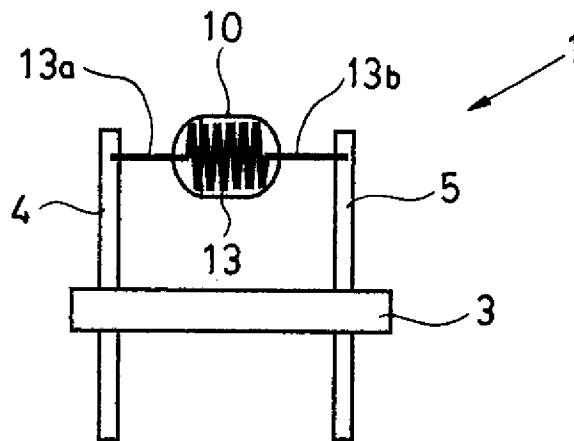
[図5]



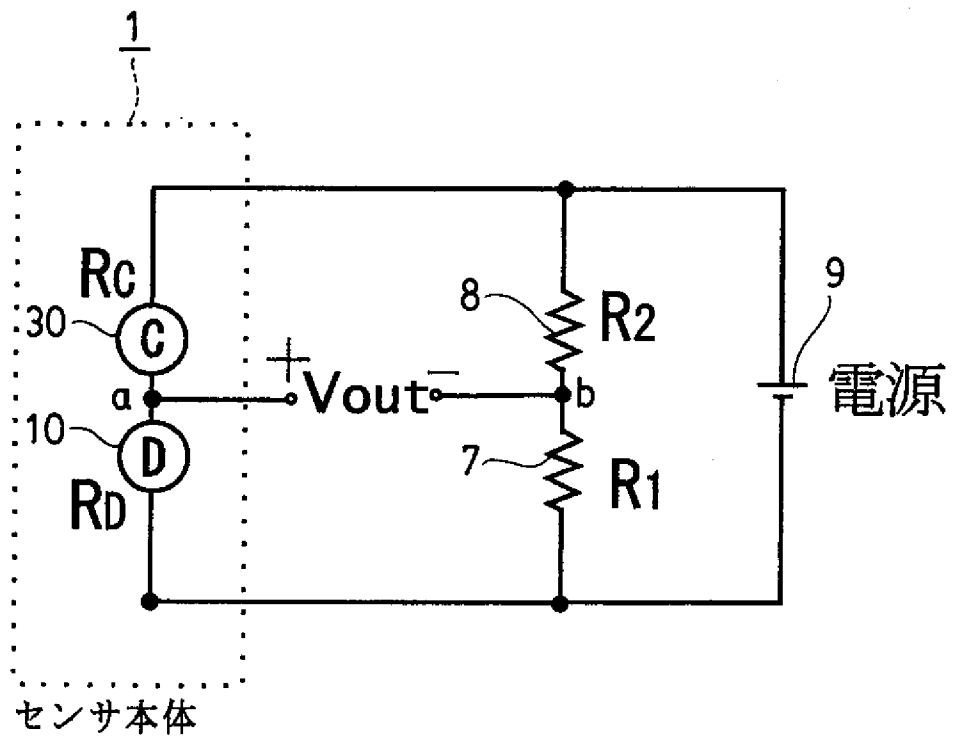
[図6]



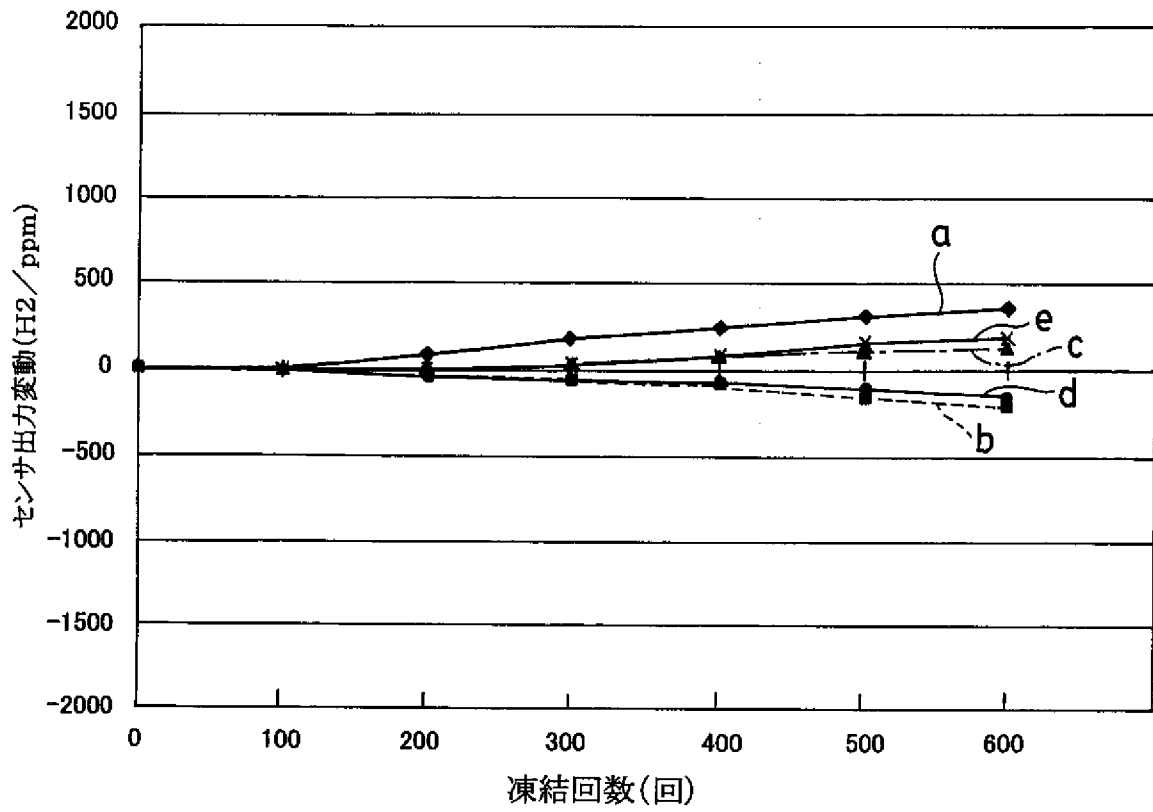
[図7]



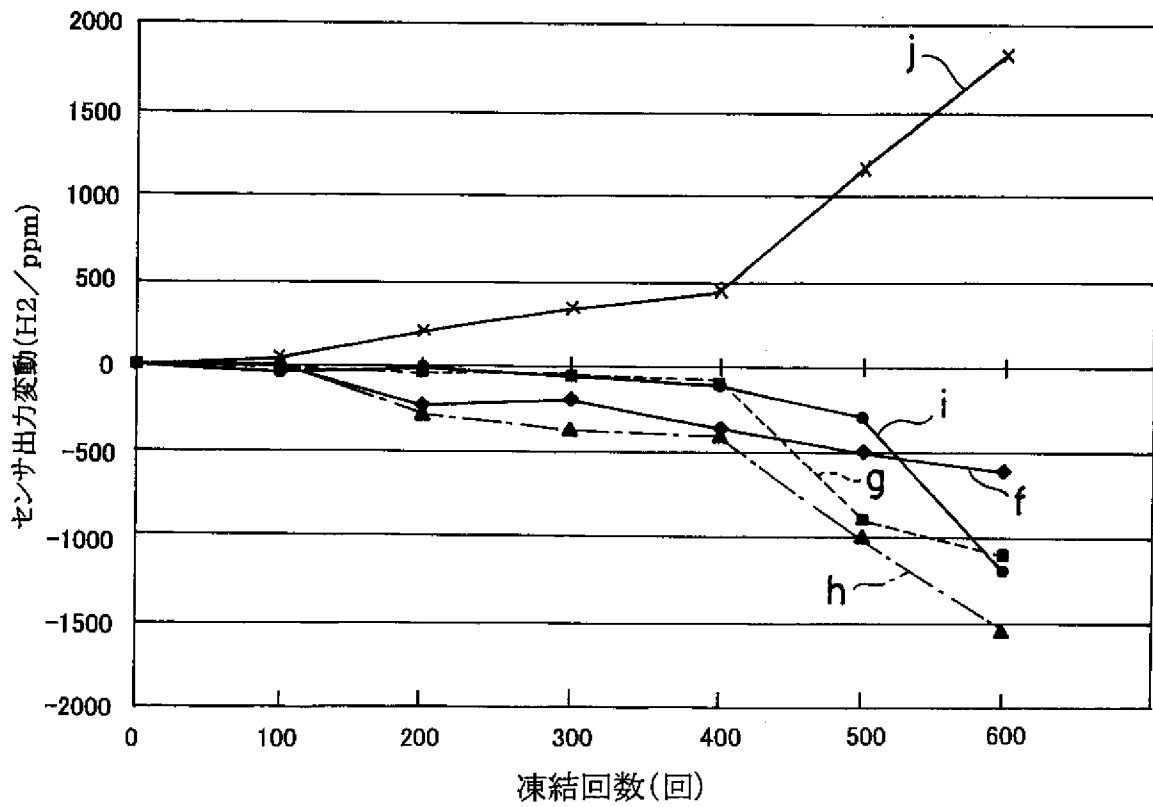
[図8]



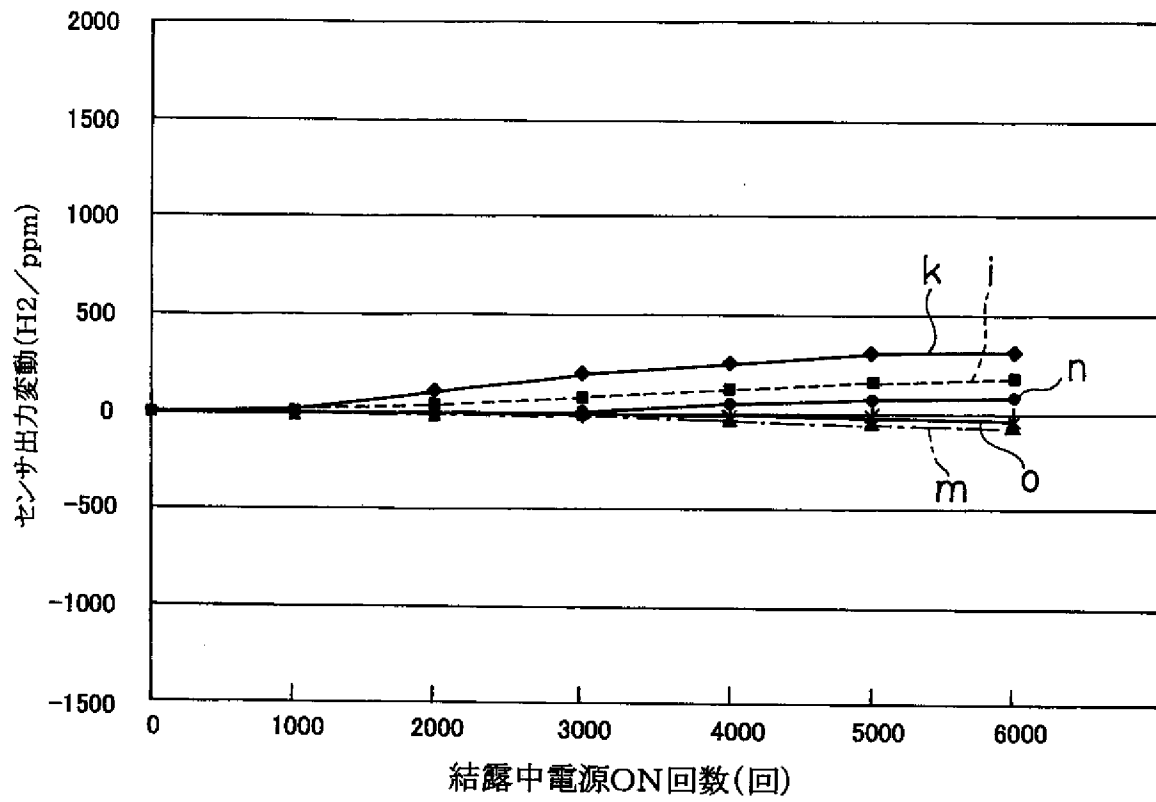
[図9]



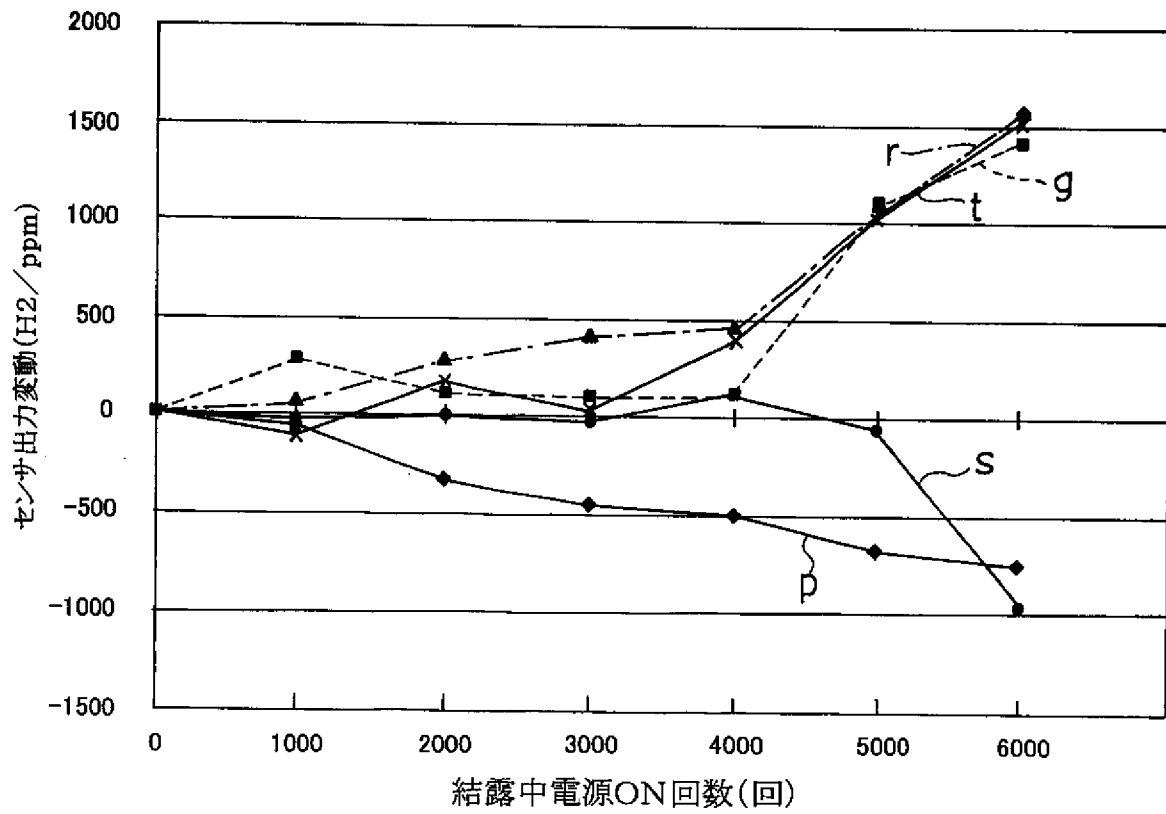
[図10]



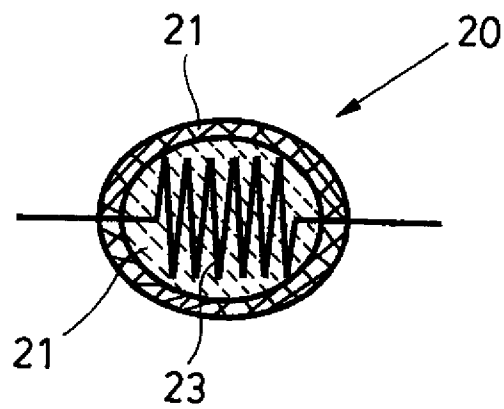
[図11]



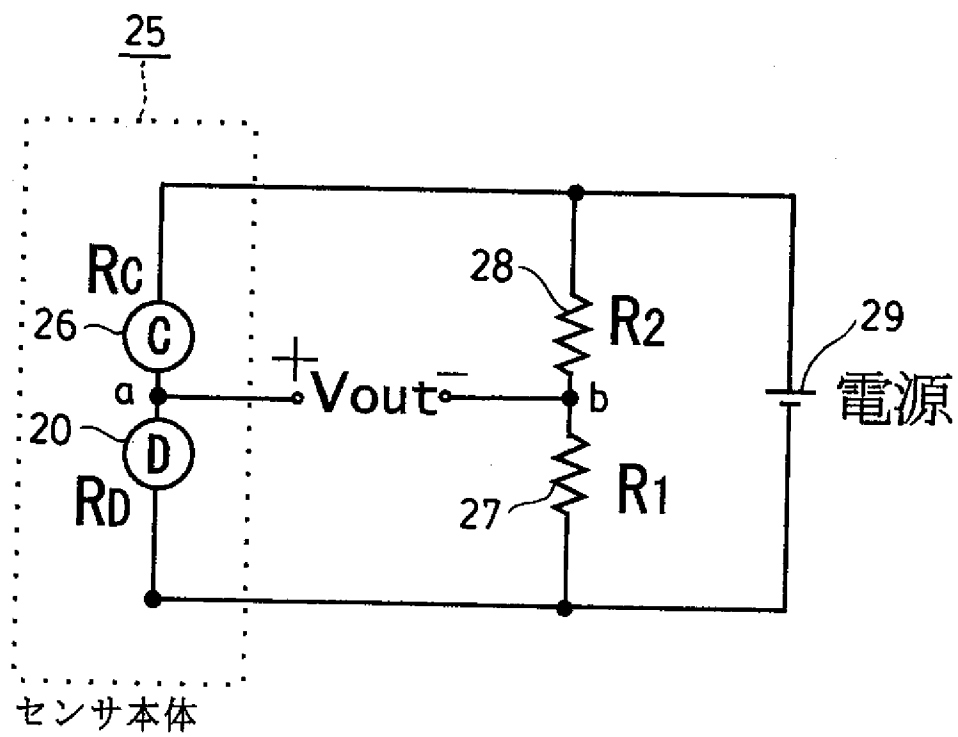
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/16(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/00-27/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-315845 A (Citizen Watch Co., Ltd.), 10 November, 2005 (10.11.05), Full text; all drawings & US 2005-220672 A1	1-14
Y	JP 3624928 B2 (Fuji Electric FA Components & Systems Co., Ltd.), 10 December, 2004 (10.12.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
Y	JP 2002-139469 A (Yazaki Corp.), 17 May, 2002 (17.05.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2007 (18.06.07)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2007 (26.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056902

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-8048 A (National Research Development Corp.), 16 January, 1987 (16.01.87), Full text; all drawings & EP 206839 A2	4, 5, 8, 11
A	JP 11-132980 A (New Cosmos Electric Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
Y	JP 2000-292399 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 20 October, 2000 (20.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G01N27/16(2006. 01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G01N27/00-27/24			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-315845 A（シチズン時計株式会社）2005. 11. 10, 全文、全図 & US 2005-220672 A1		1-14
Y	JP 3624928 B2（富士電機機器制御株式会社）2004. 12. 10, 全文、全図 （ファミリーなし）		1-14
Y	JP 2002-139469 A（矢崎総業株式会社）2002. 05. 17, 全文、全図 （ファミリーなし）		1-14
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 8 . 0 6 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 6 . 0 6 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 田中 洋介 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 2	2 W 3 0 0 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 62-8048 A (ナショナル・リサーチ・デベロップメント・コーポレイション) 1987. 01. 16, 全文、全図 & EP 206839 A2	4, 5, 8, 11
A	JP 11-132980 A (新コスモス電機株式会社) 1999. 05. 21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2000-292399 A (富士電機株式会社) 2000. 10. 20, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14