

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-519202

(P2017-519202A)

(43) 公表日 平成29年7月13日 (2017.7.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/404 (2006.01)	GO 1 N 27/404	3 4 1 J
GO 1 N 27/30 (2006.01)	GO 1 N 27/30	B
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/404	3 4 1 K
	GO 1 N 27/416	3 1 1 G
	GO 1 N 27/416	3 1 6 Z
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-567993 (P2016-567993)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月13日 (2015.5.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年1月16日 (2017.1.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/000990
 (87) 国際公開番号 W02015/172886
 (87) 国際公開日 平成27年11月19日 (2015.11.19)
 (31) 優先権主張番号 102014007137.5
 (32) 優先日 平成26年5月16日 (2014.5.16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 503432043
 ドレーガー セイフティー アクチエンゲ
 ゼルシャフト ウント コンパニー コマ
 ンディートゲゼルシャフト アウフ アク
 チエン
 ドイツ連邦共和国 リューベック レーヴ
 アルシュトラッセ 1
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100098501
 弁理士 森田 拓
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学式ガスセンサ用の電極、電極の製造方法および電極の使用

(57) 【要約】

本発明は、電気化学式ガスセンサ (1) 用の電極 (100) に関する。この電極はガス透過性のメンブレンを有しており、このガス透過性のメンブレン (4) 上には、グラフェン層 (3) が電極材料として被着されている。このような電極 (100) は、例えば、揮発性の液体内のグラフェンまたは酸化グラフェンからの分散液が、ガス透過性のメンブレン上加えられ、揮発性の液体が気化されることによって製造されている。

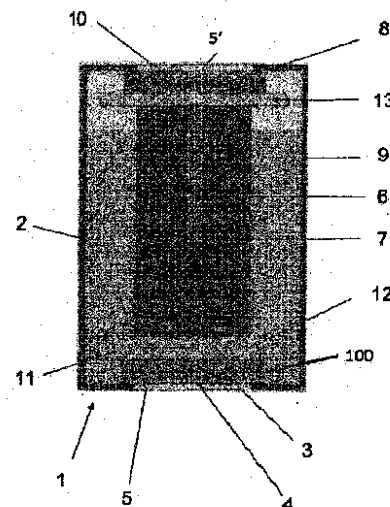


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電気化学式ガスセンサ(1)用の電極(100)において、
前記電極は、ガス透過性のメンブレンを有しており、
前記ガス透過性のメンブレン(4)上に、グラフェン層(3)が電極材料として被着されている、
電極(100)。

【請求項 2】

前記グラフェン層(3)は、分散液から、前記ガス透過性のメンブレン(4)上に被着されている、
請求項 1 記載の電極。

10

【請求項 3】

前記グラフェン層(3)は、多層グラフェンとして存在している、
請求項 1 または 2 記載の電極。

【請求項 4】

前記グラフェン層(3)は、
a. グラフェンパウダーを揮発性の液体内に分散させるステップと、
b. ステップ a) において製造されたグラフェン分散液を、前記ガス透過性のメンブレン(4)上加えるステップと、
c. 前記揮発性の液体を気化させるステップと、
によって製造されている、
請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の電極。

20

【請求項 5】

前記ガス透過性のメンブレン上に被着されている前記グラフェン層(3)は、還元された酸化グラフェンから成る、
請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の電極。

【請求項 6】

前記電極(100)は、
a. ガス透過性のメンブレン(4)を準備するステップと、
b. 酸化グラフェン分散液を前記ガス透過性のメンブレン(4)上加えるステップと、
c. 前記ガス透過性のメンブレン(4)上に沈殿した酸化グラフェンを還元剤によって処理するステップと、
を有している方法によって製造されている、
請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の電極。

30

【請求項 7】

前記電極(100)は、
a. 酸化グラフェンを揮発性の液体内に分散させるステップと、
b. 酸化グラフェン分散液が少なくとも部分的にグラフェン分散液に移行するように、前記酸化グラフェン分散液を還元剤で処理するステップと、
c. ステップ b) に相応して処理された前記分散液を前記ガス透過性のメンブレン(4)上加えるステップと、
d. 前記揮発性の液体を気化させるステップと、
を有する方法によって製造されている、
請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の電極。

40

【請求項 8】

前記還元剤は、ヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンおよびヨウ化水素を含んでいる混合物と、を含んでいるグループから選択されている、
請求項 6 または 7 記載の電極。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の電極(100)の製造方法であって、

50

- a. 揮発性の液体を分散媒として用いて、グラフェン含有分散液および／または酸化グラフェン含有分散液を準備するステップと、
 - b. 前記分散液をガス透過性のメンブレン（４）上加えるステップと、
 - c. グラフェンおよび／または酸化グラフェンが前記ガス透過性のメンブレン（４）上で、グラフェン層および／または酸化グラフェン層（３）として沈殿するように、前記揮発性の液体を気化させるステップと、
 - d. 任意に、前記酸化グラフェンを還元剤で処理するステップと、
- を有しており、

前記ステップ a、b、c および d は、選択的に、a、b、c、d の順番または a、d、b、c の順番で実行可能である、

方法。

【請求項 10】

気体の状態にある、または、溶液である前記還元剤を使用する、
請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記還元剤は、ヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンおよびヨウ化水素を含んでいる混合物と、を含んでいるグループから選択されている、
請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 12】

電気化学式ガスセンサ（１）内での測定電極（１００）としての、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の電極（１００）の使用。

【請求項 13】

前記電気化学式ガスセンサ（１）は、プロポフォルを求めるためのガスセンサである、
請求項 12 記載の使用。

【請求項 14】

前記電気化学式ガスセンサ（１）は、二酸化塩素を求めるためのガスセンサである、
請求項 12 記載の使用。

【請求項 15】

電気化学式ガスセンサ（１）、有利には、プロポフォルまたは二酸化塩素を検出するための電気化学式ガスセンサ（１）において、

前記電気化学式ガスセンサ（１）は、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の少なくとも 1 つの電極（１００）を有している、
電気化学式ガスセンサ（１）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学式ガスセンサ用の電極、この種の電極の製造方法、この種の電極の使用およびこの種の電極を有する電気化学式ガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学式ガスセンサは一般的に公知である。これらは通常、複数の電極を有している。これらの電極は電解液と導電性接触し、このようにして、ガルバニック要素（以降では、電気化学式測定セルとも称される）を形成する。種々の分析物の特別な検出のために、ここでは、電解液の組成も、電極の元になる材料も重要である。ここでの基本的な前提条件は、電極が少なくとも部分的に導電性材料から成る、ということである。従って、種々の金属の他に、炭素も、電極の元になり得る材料である。

【0003】

この関連において、独国特許発明第 1 9 9 3 9 0 1 1 号明細書（DE 199 39 011 C1）から、ダイヤモンドライクカーボン（DLC - diamond like carbon）を F₂ または C₁₂ 等の

10

20

30

40

50

有毒ガス用のガスセンサにおける測定電極材料として使用することが知られている。このような電極によって、約 2 ppm までの測定領域範囲がカバーされる。

【0004】

独国特許発明第 102006014713 号明細書 (DE 10 2006 014 713 B3) も、炭素ベースの測定電極を備えた電気化学式ガスセンサ、すなわち、カーボンナノチューブを含んでいる測定電極を備えた電気化学式ガスセンサを開示している。これは例えば、分析物、例えば SO_2 またはジボランの検出のために使用可能である。しかし、他のガス、例えば H_2S またはオゾンに対する相対的に高い交差感度も生じてしまう。

【0005】

他の公知の炭素変化形態は、グラフェンである。導電性グラフェンを製造する種々の方法が公知であり、これは例えば、カメラフラッシュを用いて酸化グラフェンを還元すること (カメラフラッシュ法) によって、または、UV 光の照射によって行われる。しかし、電気化学式ガスセンサにおいて効果的に使用可能な電極を製造するためにグラフェンを使用することは、これまで成功していない。カメラフラッシュ法によって内側の導電性層を製造することが可能ではあるが、この場合には酸化グラフェン層の表面が破壊されてしまい、従って、外部からこの層に近寄る分析物との反応は不可能である。カメラフラッシュの代わりに、表面を傷めない方法、例えば UV 光の照射が使用される場合には、表面がグラフェンに変えられた後に反応が終了し、内側に位置する材料が還元されない、という恐れが生じてしまう。この結果、電極を効果的に、かつ、電気化学式ガスセンサの十分に幅広い測定領域において使用することを可能にするのに十分な導電性は得られない。

10

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の課題は、電気化学式ガスセンサ用の改善された電極を提供することである。このような電極を有する電気化学式ガスセンサは、できるだけ幅の広い測定領域 (高い測定領域動性) を有するべきであり、同時に、できるだけ低い交差感度を有するべきである。測定電極が柔軟に組み込み可能であることも、処理が容易であることも望ましい。電極材料としてグラフェンが使用可能な、このような電極を製造する方法を提供することも特に望ましい。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

解決策として、本発明は、請求項 1 の特徴部分に記載された構成を有する電気化学式ガスセンサ用の電極、並びに、請求項 6 に記載された、このような電極の製造方法、並びに、請求項 9 に記載された、電気化学式ガスセンサにおける電極の使用を提示する。さらなる構成は、各従属請求項に記載されている。

【0008】

電気化学式ガスセンサ用の電極では、本発明は、電極がガス透過性のメンブレンを有することを提示する。ここでこのガス透過性のメンブレン上には、グラフェン層が電極材料として被着されている。

【0009】

40

ガス透過性のメンブレンは、例えば、ポリテトラフルオロエチレンからの多孔性のメンブレンであり得る。しかし、当然ながら、他のメンブレン材料も可能である。例えば、ガス透過性のメンブレンが PFA、FEP からのメンブレンであってもよく、また、Cyclopore^(R)、Isopore または Nuclepore^(R) からのメンブレンであってもよく、従って、ポリカーボネート若しくはポリエステルからのメンブレンであってもよい。ガス透過性のメンブレンはここでは、電極材料のための担体として用いられる。電極材料は典型的に、電極としてガルバニ電池内で作用する成分である。本発明では、電極材料は、層として担体上に被着されているグラフェンから成る。このグラフェンは、ここで単層 (シングルレイヤー) グラフェンとして存在していても、多層 (マルチレイヤー) グラフェンとして存在していてもよい。電極が、ガス透過性のメンブレンとグラ

50

フェン層だけから成るのは特に有利である。

【0010】

グラフェンが分散液 (Dispersion) から、ガス透過性のメンブレン上に被着されているのも有利である。この場合には、この分散液が、グラフェンを含んでいる分散液 (グラフェン分散液) であっても、グラフェン前駆物質、例えば酸化グラフェンを含んでいる分散液 (酸化グラフェン分散液) であってもよい。このようにして得られた電極は、電気化学式ガスセンサにおいて使用されるのに十分な導電性を有している。特に、ここで、本発明の電極の抵抗が、 $10\text{ k}\Omega$ 、有利には $200\text{ }\Omega$ よりも低いことが有利である。

【0011】

驚くべきことに、このような電極は、高い選択性と測定領域動性とを備えた電気化学式センサを提供するのに特に良好に適していることが判明している。特にここでは、センサの交差感度も低減され得る。さらに、このような電極は驚くべきことに頑強である。従って、問題なく、さらなる処理を行うことができる。しかも、この際に損傷を受けること、または、品質が損なわれることはない。さらに、本発明の電極は極めて、湿気の変動の影響を受けにくい。

【0012】

第1の、特に簡単な実施形態では、グラフェンは、多層グラフェンとして存在する。このような電極、すなわち、多層グラフェンがコーティングされているガス透過性のメンブレンを有している電極は、有利には、明るい灰色から暗い灰色までの色を有している。これは例えば、低いコストで得られるグラフェンパウダーを揮発性の液体 (分散媒) 内に分散させ、ガス透過性のメンブレン上に注ぐことによって製造可能である。次に、この分散媒が気化する。この際に、多層グラフェンの均一な薄い層がメンブレン上に生じる。従って、本発明の電極は、ガス透過性のメンブレンを有する電極であり、ここで、ガス透過性のメンブレンはグラフェン層を電極材料として有しており、グラフェン層が、

a) グラフェンパウダーを揮発性の液体内に分散させるステップと、
b) ステップ a) において製造されたグラフェン分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップと、
c) 揮発性の液体を気化させるステップと

を有する方法によって製造されていることが明らかにされている。ステップ a) に相応したグラフェンパウダーの分散によって、ここで、ステップ b) で使用されるグラフェン分散液が製造される。揮発性の液体は、任意の揮発性の液体であってよく、前提条件は、グラフェンおよび/または酸化グラフェンがその中に分散可能である、ということであり、例えばこれは、極めて簡易な場合には水であり得る。有機溶媒、例えば、プロパノールを混ぜるおよび/または使用することも可能である。

【0013】

ガス透過性のメンブレン上に被着されているグラフェン層が、還元された酸化グラフェンから成るのも有利である。例えば、グラフェン層を形成するグラフェンが、ヒドラジンまたはヨウ化水素またはヒドラジンとヨウ化水素からの混合物による酸化グラフェンの還元によって生じたグラフェンであってよい。グラフェンへの酸化グラフェンの還元は、ここでは、担体、すなわちガス透過性のメンブレン上の層堆積の前に行われても、この層堆積の間に行われても、この層堆積の後に行われてもよい。

【0014】

例えば、ガス透過性のメンブレンの上のグラフェンは、次のことによって製造されるグラフェンである。すなわち、まずは、水を含んだ酸化グラフェン分散液をガス透過性のメンブレン上加え、次に、酸化グラフェンがメンブレン上に沈殿した後に、還元剤によって処理を行うことによって製造されるグラフェンである。還元剤は、ここで例えば、ヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンとヨウ化水素からの混合物とから選択可能である。換言すれば、電極が、

a) ガス透過性のメンブレンを準備するステップ

b) ガス透過性のメンブレン上に酸化グラフェン分散液を加えるステップ

10

20

30

40

50

c) ガス透過性のメンブレン上に沈殿した酸化グラフェンを還元剤によって処理するステップ

を有する方法によって製造されているのは有利である。

【0015】

ここで、この還元剤は、有利には、ヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンとヨウ化水素とを含んでいる混合物とを含んでいるグループから選択されている。

【0016】

ここで、ステップc)に相応する還元剤による処理を種々の方法で行うことができる。例えば、酸化グラフェンが沈殿しているガス透過性のメンブレンが、還元ガス、例えばヒドラジンまたはヨウ化水素またはヒドラジンとヨウ化水素からの混合物によって蒸気処理されることが可能である。択一的に、ガス透過性のメンブレンを、その上に位置している酸化グラフェンとともに、ヒドラジン溶液および/またはヨウ化水素溶液内に浸すこともできる。

【0017】

ステップb)で使用される酸化グラフェン分散液は有利には、揮発性の液体内の酸化グラフェンの分散によって準備される。ここでも、この揮発性の液体は、任意の揮発性の液体であってよく、前提条件は、グラフェンおよび/または酸化グラフェンが、その中に分散可能である、ということであり、例えばこれは、極めて簡単な場合には水であり得る。有機溶媒、例えばプロパノールを混ぜるおよび/または使用することも可能である。

【0018】

従って本発明の電極が、以下のステップによって製造可能なグラフェン層を有しているガス透過性のメンブレンを有している電極でもあり得ることが明らかにされている。すなわち、

a) 酸化グラフェンを揮発性の液体内に分散させるステップと、

b) 酸化グラフェンが、分散液から、ガス透過性のメンブレン上に、酸化グラフェン層として沈殿するように、ステップa)において製造された酸化グラフェン分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップと、

c) 酸化グラフェン層を還元剤によって処理するステップ

である。ここでも、還元剤は有利には、ヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンとヨウ化水素とを含んでいる混合物とを含んでいるグループから選択される。

【0019】

ここで、全てのケースにおいて、ステップb)の後に、付加的なステップとして、

b') 分散液を濃縮するステップ

を行うのも有利である。このようにして、ガス透過性のメンブレン上への酸化グラフェンの沈殿が助長され、促進される。分散液の濃縮はここでは例えば、分散液が完全に乾燥するまで、揮発性の液体を完全または部分的に気化させることによって行われる。ここで、この分散液によって処理されたガス透過性のメンブレンを例えば真空中に晒すこともできる。従って、特に有利な実施形態では、電極は、以下のステップによって製造可能なグラフェン層を有しているガス透過性のメンブレンを有している電極である。すなわち、

a) 酸化グラフェンを、揮発性の液体内に分散させるステップ(酸化グラフェン分散液を製造するステップ)と、

b) 酸化グラフェンが分散液からガス透過性のメンブレン上に酸化グラフェン層として沈殿するように、ステップa)において製造された酸化グラフェン分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップと、

b') 分散液を濃縮する、有利には、揮発性の液体の気化によって分散液を濃縮するステップと、

c) 酸化グラフェン層を還元剤で処理するステップと

によって製造可能なグラフェン層である。ここでこの還元剤は、ヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンと要素とを含んでいる混合物とを含んでいるグループから選択されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

択一的に、はじめに酸化グラフェン分散液が還元剤によって処理され、このように還元された分散液が次に、ガス透過性のメンブレン上加えることも可能である。換言すれば、電極は、グラフェン層を電極材料として有しているガス透過性のメンブレンを有する電極であってもよく、ここでこの電極は以下のステップを有する方法によって製造可能である。すなわち、

- a) 酸化グラフェンを揮発性の液体内に分散させるステップ
- b) 酸化グラフェン分散液が完全にまたは少なくとも部分的にグラフェン分散液に移行するように酸化グラフェン分散液を還元剤で処理するステップ
- c) ステップ b) に相応して処理された分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップ
- d) 揮発性の液体を気化させるステップ

によって製造可能である。還元剤はここでも、ヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンとヨウ化水素とを含んでいる混合物とを含んでいるグループから選択可能である。

【 0 0 2 1 】

全てのケースにおいて、還元された酸化グラフェンは、暗い灰色の層を、ガス透過性のメンブレンの上に形成する。このようにして得られた電極は、メンブレン上での卓越した導電性と、高い耐摩耗性とを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

本発明はさらに、以下のステップを有する、本発明の電極を製造する方法を提示する。すなわち、

- a. 揮発性の液体を分散媒として用いて、グラフェン含有分散液および / または酸化グラフェン含有分散液を準備するステップ
- b. この分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップ
- c. グラフェンおよび / または酸化グラフェンがガス透過性のメンブレン上で、グラフェン層および / または酸化グラフェン層として沈殿するように、揮発性の液体を気化させるステップ
- d. 任意に、酸化グラフェンを還元剤で処理するステップ

である。ここでステップ a、b、c および d を選択的に、a、b、c、d の順番または a、d、b、c の順番で実行することができる。

【 0 0 2 3 】

ステップ d) はここでは、任意に、それぞれ、電極材料として、ステップ a) において、酸化グラフェン含有材料が分散された場合にのみ、実行される。例えば、はじめに、酸化グラフェンの均一な層を、ガス透過性のメンブレンの上に作成することができる。この層は次に、還元剤によって、グラフェン層に変換され得る。このようにして得られたグラフェン層は電極材料として用いられ、ガス透過性のメンブレンは電極材料のため担体として用いられる。

【 0 0 2 4 】

従って、この方法の第 1 の本発明による形態では、この方法は、

- a. 揮発性の液体を分散媒として用いて、グラフェン含有分散液を準備するステップ
 - b. この分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップ
 - c. グラフェンが、ガス透過性のメンブレンの上にグラフェン層として沈殿するように、揮発性の液体を気化させるステップ
- を有している。

【 0 0 2 5 】

本発明の別の形態では、この方法は、

- a. 揮発性の液体を分散媒として用いて、酸化グラフェン含有分散液を準備するステップ
- b. この分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップ
- c. 酸化グラフェンが、ガス透過性のメンブレン上に酸化グラフェン層として沈殿するように揮発性の液体を気化させるステップ

d. ガス透過性メンブレンの上にグラフェン層が生じるように、酸化グラフェン層を還元剤によって処理するステップを有している。

【0026】

本発明のさらに別の形態では、この方法は、

a) 揮発性の液体を分散媒として用いて、酸化グラフェン含有分散液を準備するステップ
d) 酸化グラフェンを還元剤によって処理するステップ
b) この分散液をガス透過性のメンブレン上加えるステップ
c) 先行するステップd)に相応して、酸化グラフェンから形成されたグラフェンが、ガス透過性のメンブレン上にグラフェン層として沈殿するように揮発性の液体を気化させるステップを有している。

10

【0027】

上述のように、ステップd.に相応した還元剤による処理を、例えば、酸化グラフェン層の気化によって行うことができる。ここでは有利には、ガスである還元剤が使用される。択一的に、ガス透過性のメンブレンを、酸化グラフェン層とともに、還元剤内に浸すこともできる。このような場合には、有利には、溶液である還元剤が使用される。分散液における酸化グラフェンの処理が、ガス透過性のメンブレン上への被着前に行われる場合にも、ガスである還元剤も、溶液である還元剤も使用することができる。この点では、全てのケースにおいて、還元剤が気体の状態において、または、溶液として使用されるのが有利であることが明らかである。

20

【0028】

さらに、驚くべきことに、還元剤がヒドラジンと、ヨウ化水素と、ヒドラジンとヨウ化水素とを含んでいる混合物とを含んでいるグループから選択されているのが特に有利であることが判明している。ここで、ヨウ化水素またはヒドラジンとヨウ化水素からの混合物が特に有利であり、ヨウ化水素が極めて有利である。

【0029】

本発明の電極は特に有利には測定電極として電気化学式ガスセンサ内に組み込まれ得る。分解質の正確な組成に応じて、ここで、種々の物質が、このガスセンサによって検出可能である。例えば、麻酔ガス、例えばプロポフォールの検出が可能である。ガス、例えば、二酸化塩素の検出も可能である。

30

【0030】

この点では、本発明は別の態様において、電気化学式ガスセンサにおける測定電極としての本発明の電極の使用に関する。ここで、この電気化学式ガスセンサは、プロポフォールを求めるためのガスセンサであってよい。電気化学式ガスセンサが、二酸化塩素を求めるための電気化学式ガスセンサであることも可能である。上述した課題の別の解決策が、上述した少なくとも1つの本発明の電極を有している電気化学式ガスセンサにあること、有利には、プロポフォールおよび/または二酸化塩素を検出する電気化学式ガスセンサにあることが明らかである。

【0031】

プロポフォールまたは二酸化塩素の検出のためのこのような電気化学式ガスセンサの使用の他に、このような電気化学式ガスセンサによって別の気体の分析物も求めることが可能である。ここで分析物に応じて、異なる電解質が、場合によっては、媒介物質が添加されて、使用可能である。例えば、相応する電解質が選択されている場合、水素化物ガス、例えばジボラン、シラン、ホスフィンまたはアルシンの検出が可能であり、または、フェノール類の検出、または、ガス、例えば Cl_2 , NO_2 , H_2O_2 , O_3 , SO_2 等々の検出も可能である。

40

【0032】

さらなる特徴、詳細および細部は以降で説明する図および実施例から明らかである。当然ながら、これらの実施例は単に例示的なものであり、当業者には、この説明に基づいて

50

、問題なく、別の形態および実施例が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 3 】

【図 1】測定センサである本発明の電極を備えた、本発明の電気化学式ガスセンサの概略図

【図 2】例 2 に相応した本発明の電極を使用するガスセンサを用いたプロポフォル（20 p p b）を求めることによって得られる測定ダイアグラム

【図 3】例 3 に相応した本発明の電極を使用するガスセンサを用いた二酸化塩素（1.4 p p m）を求めることによって得られる測定ダイアグラム

【発明を実施するための形態】

10

【 0 0 3 4 】

図 1 に概略的に示されている電気化学式ガスセンサ 1 は、センサ筐体 2 を有している。このセンサ筐体 2 内には、測定電極 1 0 0 と任意の参照電極 6 と補助電極 8 とが配置されている。センサ筐体 2 は、さらに、第 1 の開口部 5 と第 2 の開口部 5' とを有している。第 1 の開口部 5 はガス入口として用いられる。第 1 の開口部 5 は、測定電極 1 0 0 に対向して位置している。従って開口部 5 を通って流入するガスは、直接的に、測定電極 1 0 0 に当たる。第 2 の開口部 5' はガス出口として用いられる。第 2 の開口部 5' は、補助電極 8 に対向して位置している。従って補助電極 8 に生じるガスは、直接的に、開口部 5' を通って、ガスセンサ 1 から出ることができる。

20

【 0 0 3 5 】

センサ筐体 2 は、電解質 9 によって満たされている。電解質 9 は、測定電極 1 0 0 を覆っている。さらに、電解質 9 は、補助電極 8 並びに参照電極 6 と導電性に接触している。図示の実施例では、このために、センサ筐体 2 内に芯 7 が形成されている。芯 7 によって、電解質 9 が、補助電極 8 の方へ案内される。参照電極 6 はこの実施例では、芯 7 内に配置されている。当然ながら、導電性コンタクトを電解質 9 と電極、特に電解質 9 と測定電極 1 0 0 と補助電極 8 との間に形成する、別の配置様式および手法が可能である。

30

【 0 0 3 6 】

電気化学式ガスセンサ 1 は、これに加えて、複数の不織布 1 1、1 2、1 3 を有している。これらは、残りのセンサコンポーネントを、相互に正しい間隔で、確実に安定させるために用いられる。換言すれば、不織布 1 1、1 2、1 3 は、測定電極 1 0 0 と、補助電極 8 と、参照電極 6 を伴う芯 7 とを、それらの位置に保持し、これらの構成部分が相互に各所望の間隔で位置することを保証する。

40

【 0 0 3 7 】

図 1 から、測定電極 1 0 0 が、ガス透過性のメンブレン 4 上に加えられているグラフェン層 3 から成ることが見て取れる。

【 0 0 3 8 】

補助電極 8 は有利には、貴金属から成る、または、同様に炭素から成る。例えば、金、白金、および / または、イリジウムが電極材料として考えられる。

【 0 0 3 9 】

電解質 9 は、第 1 の形態では、硫酸から成る。吸湿性のアルカリ金属ハロゲン化物、またはアルカリ土類金属ハロゲン化物を導電性電解質として使用する形態も可能である。電解質 9 は任意に、付加的に媒介物質を有することができる。

50

【 0 0 4 0 】

例 1 - 電気化学式ガスセンサにおいて使用するための電極の製造

還元された酸化グラフェンからの、電気化学式ガスセンサにおいて使用される電極は、以下のように製造されたものである。まずは、1 L の蒸留水と 1 g の単層酸化グラフェンとからの酸化グラフェン分散液が製造された。ここから 4.5 m l の溶液が取り出され、約 70 m l の 2 - プロパノールと混ぜられた。次に、この分散液が、80 m m の直径を有するガス透過性のメンブレン（PTFE メンブレン）に注がれた。次に、分散媒が真空中で気化された。このようにして得られた酸化グラフェン電極は、次に約 5 時間、濃縮され

50

たヨウ化水素溶液内に浸され、その後、空気で乾燥された。得られた電極は、ガス透過性のメンブレン（４）から成る。このガス透過性のメンブレン上に、グラフェン層（３）が、電極材料として被着されている。これは $140 \Omega \text{ cm}^{-1}$ の抵抗を有している。グラフェン層（３）が、分散液から、ガス透過性のメンブレン（４）上に被着されており、グラフェン層が、

- a) グラフェンパウダーを揮発性の液体内に分散させるステップと、
- b) ステップ a) において製造されたグラフェン分散液をガス透過性のメンブレン（４）上加えるステップと、
- c) 揮発性の液体を気化させるステップと

を有する方法によって製造されていることが明らかである。グラフェン層（３）は、さらに、還元された酸化グラフェンから成る。

【００４１】

電極（１００）を製造するために、ガス透過性のメンブレン（４）は有利には、この方法の始めに準備され、その後、酸化グラフェン分散液が、ガス透過性のメンブレン（４）上加えられた。

【００４２】

例２ - グラフェン電極を用いたプロポフォールの検出

本発明の測定電極を備えた本発明の電気化学式ガスセンサに、 20 ppb の濃度のプロポフォールが供給された。 50% の相対空気湿度および 20°C の周辺温度の下で、このガス供給が行われた。図２において、電気化学式ガスセンサが、ほぼ台状の測定曲線を呈していることが見て取れる。ここで横軸にはガス供給時間が秒で示されており、縦軸にはセンサ電流が示されている。ガス供給は、時点 t_1 で開始され、時点 t_2 で終了した。センサ電流が、時点 t_1 でのガス供給の開始時にほぼ跳躍的に変化し、反応ガス（プロポフォール）を迅速かつ確実に示していることが見て取れる。時点 t_2 での反応ガスの中断後に、ガスセンサは同様に、迅速に、再び、初期状態に戻る。

【００４３】

例３ - グラフェン電極を用いた二酸化塩素の検出

本発明の測定電極を備えた本発明の電気化学式ガスセンサに、 1.4 ppm の濃度の二酸化塩素が供給された。 50% の相対空気湿度および 20°C の周辺温度の下で、このガス供給が行われた。図３において、電気化学式ガスセンサがほぼ台状の測定曲線を呈していることが見て取れる。ここで横軸にはガス供給時間が秒で示されており、縦軸にはセンサ電流が示されている。ガス供給は、時点 t_1 で開始され、時点 t_2 で終了した。センサ電流が、時点 t_1 でのガス供給の開始時にほぼ跳躍的に変化し、反応ガス（二酸化塩素）を迅速かつ確実に示していることが見て取れる。時点 t_2 での反応ガスの中断後に、ガスセンサは同様に、迅速に、再び、初期状態に戻る。

【００４４】

ここに記載された実施例および形態は当然ながら、単に例示的なものである。多数の、さらなる、ここには明示的に示されていない形態があることが自明である。これらも、本発明の考察に含まれており、従って、本特許請求の範囲の保護のもとにある。

【符号の説明】

【００４５】

- １ 電気化学式センサ
- １００ 測定電極、電極
- ２ 筐体
- ３ グラフェン層
- ４ メンブレン
- ５ 開口部
- ５' 開口部
- ６ 参照電極
- ７ 芯

10

20

30

40

50

- 8 補助電極
- 9 電解質
- 10 メンブレン
- 11 不織布
- 12 不織布
- 13 不織布
- t 1 時点
- t 2 時点

【図 1】

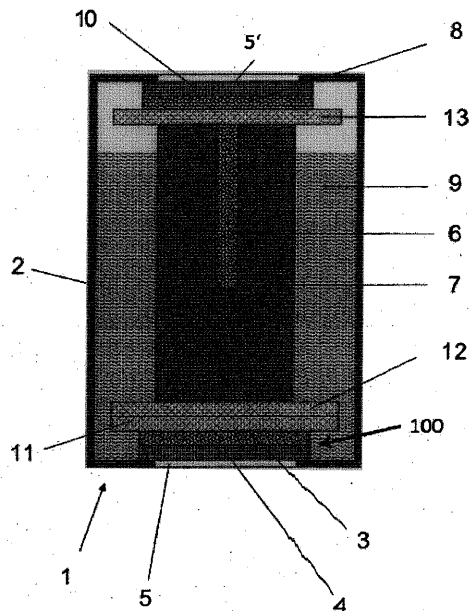


Fig. 1

【図 2】

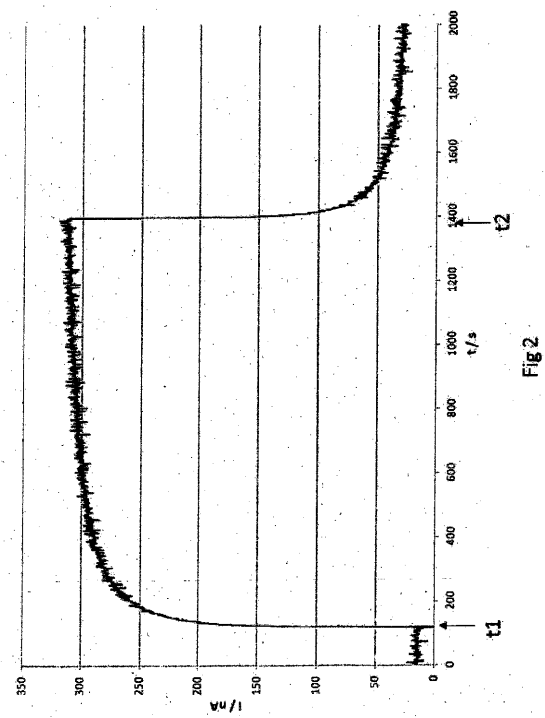


Fig 2

【図 3】

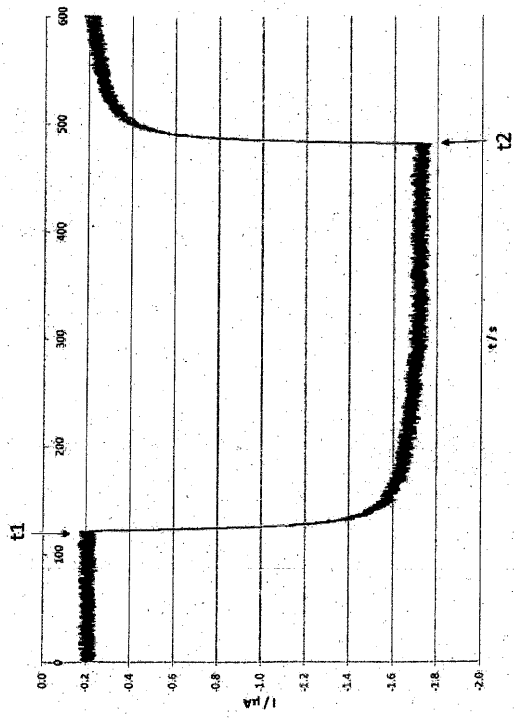


Fig 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/000990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01N27/30 G01N27/404
ADD.

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)

G01N C01B

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

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

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/305927 A1 (CHOI JAE-YOUNG [KR] ET AL) 21 November 2013 (2013-11-21)	1-11
A	paragraphs [0040], [0041] paragraph [0044] - paragraph [0051] paragraph [0060] - paragraph [0069] paragraphs [0072], [0073], [0076]; figure 2	12-15
X	WO 2011/159922 A2 (UNIV NEW YORK STATE RES FOUND [US]; BANERJEE SARBAJIT [US]; WHITTAKER) 22 December 2011 (2011-12-22)	1-11
A	paragraph [0045] - paragraph [0049]	12-15
	----- -/--	

☒ 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

23 July 2015

Date of mailing of the international search report

03/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Komenda, Peter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/000990

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/138698 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; UNIV KING FAHD PET & MINERALS [SA]) 19 September 2013 (2013-09-19)	1
A	paragraphs [0057], [0063], [0066]; figure 1 -----	12-15
X	US 2013/192461 A1 (MILLER SETH A [US] ET AL) 1 August 2013 (2013-08-01)	1
A	paragraphs [0061], [0077], [0078]; figure 3B -----	12-15
A	GB 2 342 168 A (DRAEGER SICHERHEITSTECH GMBH [DE]) 5 April 2000 (2000-04-05) abstract; figure 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013305927 A1	21-11-2013	KR 20130128686 A US 2013305927 A1	27-11-2013 21-11-2013
WO 2011159922 A2	22-12-2011	US 2013156678 A1 WO 2011159922 A2	20-06-2013 22-12-2011
WO 2013138698 A1	19-09-2013	AU 2013231930 A1 CN 104411642 A EP 2825508 A1 US 2013270188 A1 WO 2013138698 A1	30-10-2014 11-03-2015 21-01-2015 17-10-2013 19-09-2013
US 2013192461 A1	01-08-2013	CN 104487382 A US 2013192461 A1 WO 2013115762 A1	01-04-2015 01-08-2013 08-08-2013
GB 2342168 A	05-04-2000	DE 19845318 A1 FR 2784190 A1 GB 2342168 A	20-04-2000 07-04-2000 05-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. G01N27/30 G01N27/404
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G01N C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2013/305927 A1 (CHOI JAE-YOUNG [KR] ET AL) 21. November 2013 (2013-11-21)	1-11
A	Absätze [0040], [0041] Absatz [0044] - Absatz [0051] Absatz [0060] - Absatz [0069] Absätze [0072], [0073], [0076]; Abbildung 2	12-15
X	WO 2011/159922 A2 (UNIV NEW YORK STATE RES FOUND [US]; BANERJEE SARBAJIT [US]; WHITTAKER) 22. Dezember 2011 (2011-12-22)	1-11
A	Absatz [0045] - Absatz [0049]	12-15
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2015

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Komenda, Peter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000990

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/138698 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; UNIV KING FAHD PET & MINERALS [SA]) 19. September 2013 (2013-09-19)	1
A	Absätze [0057], [0063], [0066]; Abbildung 1 -----	12-15
X	US 2013/192461 A1 (MILLER SETH A [US] ET AL) 1. August 2013 (2013-08-01)	1
A	Absätze [0061], [0077], [0078]; Abbildung 3B -----	12-15
A	GB 2 342 168 A (DRAEGER SICHERHEITSTECH GMBH [DE]) 5. April 2000 (2000-04-05) Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2013305927	A1	21-11-2013	KR	20130128686 A	27-11-2013
			US	2013305927 A1	21-11-2013

WO 2011159922	A2	22-12-2011	US	2013156678 A1	20-06-2013
			WO	2011159922 A2	22-12-2011

WO 2013138698	A1	19-09-2013	AU	2013231930 A1	30-10-2014
			CN	104411642 A	11-03-2015
			EP	2825508 A1	21-01-2015
			US	2013270188 A1	17-10-2013
			WO	2013138698 A1	19-09-2013

US 2013192461	A1	01-08-2013	CN	104487382 A	01-04-2015
			US	2013192461 A1	01-08-2013
			WO	2013115762 A1	08-08-2013

GB 2342168	A	05-04-2000	DE	19845318 A1	20-04-2000
			FR	2784190 A1	07-04-2000
			GB	2342168 A	05-04-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ザブリナ ゾマー

ドイツ連邦共和国 リューベック ギンスターヴェーク 1 2

(72)発明者 フランク メット

ドイツ連邦共和国 リューベック シェーンベッケナー シュトラッセ 3 アー