

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G01N 33/22

(11) 공개번호 특2001-0049489
(43) 공개일자 2001년06월15일

(21) 출원번호	10-2000-0030846
(22) 출원일자	2000년06월05일
(30) 우선권주장	164520 1999년06월10일 일본(JP) 219351 1999년08월02일 일본(JP)
(71) 출원인	니혼도꾸슈도교 가부시키키가이샤 오카무라 가네오 일본국 아이치켄 나고야시 미주호쿠 다카츠지-초14-18
(72) 발명자	후지타히로키 일본국아이치켄나고야시미주호쿠다카츠지-초14-18니혼도꾸슈도교가부시키키가 이샤내 기타노야쇼지 일본국아이치켄나고야시미주호쿠다카츠지-초14-18니혼도꾸슈도교가부시키키가 이샤내 가토겐지 일본국아이치켄나고야시미주호쿠다카츠지-초14-18니혼도꾸슈도교가부시키키가 이샤내 후마도모히로 일본국아이치켄나고야시미주호쿠다카츠지-초14-18니혼도꾸슈도교가부시키키가 이샤내 이노우에류지 일본국아이치켄나고야시미주호쿠다카츠지-초14-18니혼도꾸슈도교가부시키키가 이샤내 오시마다카후미 일본국아이치켄나고야시미주호쿠다카츠지-초14-18니혼도꾸슈도교가부시키키가 이샤내
(74) 대리인	김병진

심사청구 : 없음

(54) 가연성 가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 가연성 가스농도측정방법, 및 탄화수소가스 농도측정장치 및 이것을이용한 탄화수소가스 농도측정방법

요약

(과제) 산소농도의 변화에 대한 의존성이 작고, 온도 의존성이 작은 가연성 가스 농도측정장치 및 방법, 및 탄화수소가스 농도측정장치 및 방법을 제공한다.

(해결수단) 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체의 내표면에 기준전극이 되는 페이스트를 도포하고, 또한 외표면에 있어서, 고체 전해질체내에 설치되는 히터소자의 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위에만 제 1 기준전극층이 되는 백금을 도금하고, 이어서 제 2 기준전극층이 되는 금분말과 산화인듐분말 10중량부를 함유하는 페이스트를 백금도금층 위에 도포하고서 소성한다. 그 후, 검지전극의 표면에는 용사에 의해서 스피넬을 함유하는 확산층을 형성하고, 선단부가 고체 전해질체의 내측 바닥부에 접하도록 히터소자를 설치하고, 내부저항을 측정하기 위한 리드선을 기준전극에서 인출하고, 이 리드선 및 검지전극의 리드선을 온도제어장치에 접속한다.

대표도

도12

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 사용례

- 도 2는 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 사용례
- 도 3은 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 사용례
- 도 4는 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 구비하는 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 모식적인 종단면도
- 도 5는 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 구비하는 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 모식적인 종단면도
- 도 6은 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 구비하는 본 발명의 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 모식적인 종단면도
- 도 7은 적층판형의 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 모식적인 횡단면도
- 도 8은 적층판형의 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 모식적인 횡단면도
- 도 9는 산소농도의 보정을 위한 산소농도 측정수단을 구비하는 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 모식적인 횡단면도
- 도 10은 적층판형의 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 모식적인 횡단면도
- 도 11은 고체 전해질체내의 온도와 오프셋의 상관관계를 나타내는 그래프
- 도 12는 산소농도와 센서출력의 상관관계를 나타내는 그래프
- 도 13은 피측정가스의 온도와 센서출력의 상관관계를 나타내는 그래프
- 도 14는 피측정가스와 피측정가스의 종류에 대응한 센서출력의 상관관계를 나타내는 그래프
- 도 15는 온도제어수단의 사용 및 미사용에 있어서의 센서출력의 상관관계를 나타내는 그래프
- 도 16은 실시예에서 사용한 히터소자의 선단형상을 모식적으로 나타내는 도면
- 도 17은 가연성 가스 농도측정장치(H1)의 상면의 온도분포도
- 도 18은 가연성 가스 농도측정장치(H1)의 우측면의 온도분포도
- 도 19는 가연성 가스 농도측정장치(H1)의 하면의 온도분포도
- 도 20은 가연성 가스 농도측정장치(H1)의 좌측면의 온도분포도
- 도 21은 가연성 가스 농도측정장치(H2)의 상면의 온도분포도
- 도 22는 가연성 가스 농도측정장치(H2)의 우측면의 온도분포도
- 도 23은 가연성 가스 농도측정장치(H2)의 하면의 온도분포도
- 도 24는 가연성 가스 농도측정장치(H2)의 좌측면의 온도분포도

※도면 중 주요부분에 대한 부호의 설명※

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| 1 - 고체 전해질체 | 21 - 기준전극 |
| 21' - 기준전극 리드선 | 22a - 제 1 전극층 |
| 22b - 제 2 전극층 | 22' - 검지전극 리드선 |
| 23 - 산소검지전극 | 23' - 산소검지전극 리드선 |
| 3 - 내부저항 측정용 전극 | 31 - 내부저항 측정용 리드선 |
| 4 - 히터소자 | 41 - 발열저항체 |
| 42 - 발열저항체 리드부 | 43 - 히터소자 리드선 |
| 5 - 확산층 | 6 - 보강층 |
| 7 - 온도제어장치 | 8 - 센서출력 측정수단 |
| 9 - 산소농도보정수단 | |
| B - 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 | |
| T - 고체 전해질체의 선단부를 포함하는 면 | |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 가연성 가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 가연성 가스 농도측정방법, 및 탄화수소가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 탄화수소가스 농도측정방법에 관한 것이다. 더 상세하게는 기체 중에 존

재하는 가연성 가스 및 탄화수소가스의 농도를 측정할 수 있고, 특히 동시에 존재하는 산소농도에 대한 의존성이 작은 가연성 가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 가연성 가스 농도측정방법, 및 탄화수소가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 탄화수소가스 농도측정방법에 관한 것이다.

본 발명의 가연성 가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 가연성 가스 농도측정방법, 및 탄화수소가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 탄화수소가스 농도측정방법에 의하면, 모든 내연기관의 연소배기가스에 함유되는 가연성 가스(탄화수소가스 등)의 농도를 측정할 수 있다. 특히, 린번 엔진(lean-burn engine)등에 매우 적합하게 이용된다.

이제까지 내연기관에 있어서의 연소효율을 최적화하기 위해서 또한 연소배기가스 중에 함유되는 가연성 가스의 연소를 가능한 한 진행시키기 위해서, 연소배기가스 중에 함유되는 성분, 특히 산소의 비율을 측정하고, 이 데이터를 피드백함으로써 연소 및 배기가스의 연소효율을 최적화 하여 왔다. 그러나, 최근에는 거둬드는 배기가스규제의 강화 및 연료절감의 사고(思考)에서, 연소배기가스 중에 함유되는 가연성 가스 성분을 예민하게 검지할 수 있고 또한 그 농도를 측정할 수 있는 장치 및 방법이 요망되고 있다.

예를 들면, 린번 엔진은 연료절감을 촉진시킬 수 있는 것이지만, 한편으로는 다량의 질소산화물을 배출하기 때문에, 도 1에 나타난 바와 같이 사용연료를 인젝터등으로 촉매 컨버터 이전에 첨가하여 이 질소산화물을 정화하는 시스템이 검토되고 있다. 또, 이제까지 촉매 컨버터를 장착하고 있지 않았던 디젤 엔진에서도 촉매 컨버터의 장착이 요망되고 있으며, 또한 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이 촉매 컨버터의 열화를 검지하기 위한 센서로서 가연성 가스의 농도측정이 가능한 센서를 설치하는 것도 검토되고 있다.

그러나, 린번 엔진에서는 종래의 엔진에 비해 산소농도의 변화가 크고, 린(lean)조건하에서는 산소농도가 특히 높아지게 된다. 따라서, 산소농도에 의존하지 않고 또한 탄소수가 많은(산소수 2~15정도) 탄화수소를 검지할 수 있는 가연성 가스 농도측정장치가 요망되고 있다.

이와 같은 가연성 가스를 검지할 수 있는 기술로서 일본국 특표평8-510840호 공보 및 특개평10-82763호 공보에 개시된 것이 알려져 있다. 전자의 공보에서는 검지전극이 금, 은, 백금, 비스무트 등을 함유하여도 되는 취지가 기술되어 있다. 또, 후자의 공보에서는 검지전극에 관한 것이 특별히 기술되어 있지 않다. 그러나, 이들 공보에서는 산소농도에 대한 의존성 및 연소배기가스의 온도에 대한 의존성 등을 각각 저하시키는 기술에 관해서는 전혀 언급되어 있지 않다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 과제를 해결하기 위한 것으로서, 연소배기가스 중의 산소농도 및 피측정가스의 온도에 대한 의존성을 억제하여 탄화수소가스 등의 가연성 가스를 예민하게 검지하고, 또한 이들 농도를 정확하게 측정하여 안정한 응답성을 나타내는 가연성 가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 가연성 가스 농도측정방법, 및 탄화수소가스 농도측정장치 및 이것을 이용한 탄화수소가스 농도측정방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 제 1 발명의 가연성 가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 금 및 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

상기 "가연성 가스"로서는, 예를 들면 탄소수 2~15의 탄화수소, 수소, 일산화탄소, 암모니아 등을 들 수 있다.

상기 "고체 전해질체"로서는 지르코니아계 소결체, LaGaO₃계 소결체 등과 같은 공지의 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질을 사용할 수 있다.

상기 "기준전극"은 기준가스와 접하는 전극, 혹은 산소펌프에 의해서 형성된 일정한 압력의 산소분위기 하에 놓여지는 전극 또는 피측정가스 중의 가연성 가스 성분과 접촉한 경우에 검지전극보다도 높은 전위를 나타낼 수 있는 전극이고, 상기 "검지전극"은 피측정가스에 쏘이는 전극이다.

상기 "히터소자"는 고체 전해질체를 가열하여 소정의 온도로 유지하기 위한 소자로서 그 형상 및 재질 등은 공지의 것을 사용할 수 있다. 상기 "고체 전해질체"가 바닥부를 가지는 원통형의 것인 경우에는 환봉형상 및 평판형상 등과 같은 봉형상의 히터소자를 사용할 수 있다. 한편, 적층판형(積層板型)의 가연성 가스 농도측정장치인 경우에는 히터소자를 적층체의 일부에 일체로 구비하여도 되고, 고체 전해질체 근방에 별체로 구비하여도 된다.

상기 "금속산화물"로서는 전이금속원소의 산화물을 들 수 있다. 이것 중에서도 In, Fe, Ta, Ga, Sr, Eu, W, Ce, Ti, Zr 및 Sn 등의 원소 중 적어도 1종의 산화물을 함유하는 것이 바람직하고, 특히 산화인듐 및 산화철 중 어느 일종을 함유하는 것이 바람직하다. 이것에 의해서 산소농도의 의존성이 극히 작은 가연성 가스 농도측정장치를 얻을 수 있다.

본 제 2 발명의 가연성 가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고, 상기 제 1 전극층은 백금 및 금 중 적어도 일종을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금 및 금속산화물 중 적어도 일종을 함유하는(단, 상기 제 1 전극층과 상기 제 2 전극층의 성분비율이 동일한 경우를 제외한다) 것을 특징으로 한다.

상기 "가연성 가스", "기준전극", "검지전극", "히터소자", "고체 전해질체" 및 "금속산화물"은 상기한

제 1 발명과 같다.

본 제 2 발명과 같이 검지전극이 "제 1 전극층"과 "제 2 전극층"을 구비함으로써 가연성 가스가 함유되지 않은 피측정가스의 센서출력(이하, 이 때의 센서출력을 단지 "오프셋(offset)"이라 한다)을 저하시킬 수 있으며, 동시에 고체 전해질체에 대한 검지전극의 접착성을 향상시킬 수 있다.

이 오프셋은 금속산화물을 함유하는 전극이 직접 고체 전해질체에 접하여 형성되면 상승하기 쉽다. 오프셋이 상승하면 피측정가스에 함유되는 가연성 가스에 대한 센서출력이 상대적으로 작아지게 되므로 바람직하지 않다. 이것에 대하여, 금속산화물을 함유하는 제 2 전극층과 고체 전해질체 사이에 백금 및 금 중 적어도 일층을 함유하는 제 1 전극층을 형성한 경우에는 오프셋을 낮게 억제할 수 있다. 따라서, 가연성 가스를 보다 정확하게 검지 및 측정할 수 있다.

금 및 금속산화물을 함유하는 검지전극을 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에서는 오프셋을 0~40mV, 더욱이 0~10mV로 억제할 수 있다. 또, 금만을 함유하는 검지전극을 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에 대하여, 금 및 금속산화물을 함유하는 검지전극을 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에서는 오프셋을 40~120mV 저하시킬 수 있다.

또, 금속산화물을 함유하는 전극층을 고체 전해질체에 접하여 형성하면, 고체 전해질체와 검지전극의 접착성이 불충분하게 되는 일이 있다. 이것에 대하여, 금속산화물을 함유하는 제 2 전극층과 고체 전해질체 사이에 백금 및 금 중 적어도 일층을 함유하는 제 1 전극층을 형성함으로써, 고체 전해질체와 검지전극의 접착성을 크게 향상시킬 수 있다.

접착성을 보다 향상시키기 위해서, 금도금된 박층(薄層)(층두께 0.01~30 μ m) 또는 유기금화합물을 소성한 박층(층두께 0.01~30 μ m)을 제 1 전극층과 제 2 전극층 사이에 더 형성할 수 있다. 또, 고체 전해질체와 제 1 전극층 사이에도 상기한 바와 같은 박층을 형성함으로써 접착층을 향상시킬 수 있다.

상기 제 1 전극층은, 이 제 1 전극층 전체를 100중량부로 한 경우에, 백금 또는 금을 50중량부 이상(더 바람직하게는 80중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 90중량부 이상) 함유하는 것이 바람직하다. 또, 이 제 1 전극층 전체를 백금 또는 금으로만 형성할 수도 있다. 또한, 백금 및 금 이외에 로듐 및 인듐 등을 함유할 수 있다. 이것들을 함유함으로써 제 1 전극층의 내열성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 제 1 전극층을 90중량부의 백금과 10중량부의 로듐으로 형성할 수 있다.

제 1 전극층의 두께는 특히 한정되는 것은 아니지만, 25 μ m 이하로 하는 것이 바람직하고, 5 μ m 이하인 것이 더 바람직하다.

본 제 3 발명의 가연성 가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층과, 상기 제 2 전극층의 표면에 형성되는 제 3 전극층을 구비하고, 상기 제 1 전극층은 백금을 주성분으로 하고, 상기 제 2 전극층은 금을 주성분으로 하고, 상기 제 3 전극층은 금 및 금속산화물 중 적어도 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

상기 "가연성 가스", "기준전극", "검지전극", "히터소자", "고체 전해질체" 및 "금속산화물"은 상기한 제 1 발명과 같다. 상기 "제 1 전극층"은, 이 제 1 전극층 전체를 100중량부로 한 경우에, 백금을 80중량부 이상(더 바람직하게는 90중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 95중량부 이상) 함유하는 것이 바람직하다. 상기 "제 2 전극층"은, 이 제 2 전극층 전체를 100중량부로 한 경우에, 금을 80중량부 이상(더 바람직하게는 90중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 95중량부 이상) 함유하는 것이 바람직하다.

본 제 3 발명과 같이 검지전극이 "제 1 전극층", "제 2 전극층" 및 "제 3 전극층"을 구비함으로써 상기한 제 2 발명과 마찬가지로 오프셋을 저하시킬 수 있다. 또, 동시에 검지전극과 고체 전해질체의 접착성을 더욱 더 향상시킬 수 있다. 본 제 3 발명에서도 상기한 제 2 발명과 마찬가지로 각 전극층 사이에 금도금된 박층 또는 유기금화합물을 소성한 박층 등을 형성함으로써 검지전극과 고체 전해질체의 접착성을 더 향상시킬 수 있다.

상기한 제 1 발명~제 3 발명에 있어서의 검지전극은 고체 전해질체의 피측정가스에 쏘이는 표면 전체에 형성할 수 있다. 그러나, 제 4 발명과 같이 고체 전해질체의 표면에 있어서, 히터소자 내부에 형성된 발열저항체에 대응하는 부위(이하, 이 부위를 단지 "고온균열부"라 한다)에만 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 "발열저항체에 대응하는 부위"란, 환언하면 고체 전해질체의 표면에 있어서, 그 수직하에 발열저항체가 존재하는 부위이다.

또, 제 5 발명과 같이 히터소자 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위(이하, 이 부분도 단지 "고온균열부"라 한다)에만 형성되는 것이 바람직하다.

가연성 가스 농도측정장치가 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 구비하는 경우에는, 상기 "발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면" 및 "고체 전해질체의 선단부"는 도 5 및 도 6에 나타내는 "B" 및 "T"의 부분이다. 또, 적층판형의 고체 전해질체를 구비하는 가연성 가스 농도측정장치의 경우에는, 상기 "발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면" 및 "고체 전해질체의 선단부"는 도 7에 나타내는 "B" 및 "T"의 부분이다.

제 4 발명 및 제 5 발명에서의 "고온균열부"는, 히터소자에 의해서 고체 전해질체의 표면 온도를 더 고온으로 또한 균일하고 안정하게 유지하기 쉬운 부분이다. 따라서, 이 고온균열부에만 전극을 형성함으로써 센서출력의 온도 의존성을 낮게 억제할 수 있다. 이 고온균열부에 있어서의 고체 전해질체의 표면 온도는 350~750℃(더 바람직하게는 450~650℃, 더욱 더 바람직하게는 500~600℃)로 유지할 수 있으며, 또한 히터소자에 전압을 인가한 후의 정상상태에서 온도변화를 설정온도의 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 이내(더 바람직하게는 설정온도의 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 이내, 더욱 더 바람직하게는 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이내)의 사이에서 제어할 수 있는 것이 바

람직하다.

이 고온균열부는, 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에 있어서는, 예를 들어 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면을 도 5 및 도 6에 나타내는 B로 한 경우, 이 면의 전후 5mm 이내(더 바람직하게는 2mm 이내)의 면과, 경계면에 평행하고 고체 전해질체의 선단부를 포함하는 면(T)과의 사이에 놓이는 부위이다.

한편, 적층판형의 고체 전해질체를 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에 있어서는, 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면을 도 7에 나타내는 B로 한 경우, 이 면의 전후 3mm 이내(더 바람직하게는 1mm 이내)의 면과, 경계면에 평행하고 고체 전해질체의 선단부를 포함하는 면(T)과의 사이에 놓이는 부분이다. 또한, 검지전극은 고온균열부의 전면에 형성되어 있어도 되고, 또 고온균열부의 일부에 형성되어 있어도 된다. 또한, 기준전극도 고온균열부의 일부에 형성되는 것이 바람직하다.

본 제 6 발명의 가연성 가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 금 및 백금 중 적어도 금을 함유하고, 상기 검지전극은 상기 히터소자 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위에만 형성되는 것을 특징으로 한다.

상기 "가연성 가스", "기준전극", "검지전극", "히터소자" 및 "고체 전해질체"는 상기한 제 1 발명과 같다. 또, 상기 "발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방" 및 상기 "고체 전해질체의 선단부"는 상기한 제 4 발명과 같다.

본 제 1 발명~제 6 발명의 가연성 가스 농도측정장치 중, 제 1 전극층이 백금을 함유하고(바람직하게는 50중량부 이상, 더 바람직하게는 80중량부 이상), 제 2 전극층이 금을 함유하는 경우에는, 이 제 2 전극층을 구성하는 금은 평균입경 0.1~100 μ m(바람직하게는 0.2~50 μ m, 더욱 더 바람직하게는 0.5~30 μ m)의 금분말을 함유하는 페이스트를 소성함에 의해서 형성하는 것이 바람직하다. 금분말의 평균입경이 0.1 μ m 미만이면, 충분한 감도를 얻기 어렵다. 한편, 평균입경이 100 μ m을 넘는 경우에는 형성된 제 2 전극층의 층두께를 균일하게 유지하기 어렵고, 센서출력이 분산되기 쉽다.

본 제 7 발명의 가연성 가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고, 상기 제 1 전극층은 백금을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금을 함유하고(단, 상기 제 1 전극층과 상기 제 2 전극층의 성분비율이 동일한 경우를 제외한다), 상기 제 2 전극층은 평균입경 1~100 μ m(바람직하게는 2~50 μ m, 더욱 더 바람직하게는 5~30 μ m)의 금분말을 함유하는 페이스트를 소성함으로써 형성된 것인 것을 특징으로 한다.

상기 "가연성 가스", "기준전극", "검지전극", "히터소자", "고체 전해질체" 및 "금속산화물"은 상기한 제 1 발명과 같다. 금분말의 평균입경이 1 μ m 미만인 경우에는 충분한 감도의 향상이 인정되기 어렵다. 또, 평균입경이 100 μ m을 넘는 경우에는 형성된 제 2 전극층의 층두께를 균일하게 유지하기 어렵고, 센서출력이 분산되기 쉬어 바람직하지 않다. 상기한 바와 같이 입경이 큰 금분말로 검지전극을 형성함으로써 가연성 가스에 대한 감도를 향상시킬 수 있다. 이와 같이 감도가 향상되는 이유는 확실하지 않다. 큰 입경의 금분말을 사용한 경우에는 소성한 한 후에도 큰 입경이 유지되기 쉽다. 즉, 검지전극을 구성하는 금은 소성한 후에도 큰 입경으로 존재하는 것이 바람직하다고 생각할 수 있다.

또한, 제 2 전극층은 금 이외에 상기한 제 1 발명과 마찬가지로 금속산화물을 함유할 수 있다. 또, 제 2 전극층이 금을 주성분으로 하고, 이 제 2 전극층의 표면에 제 3 전극층을 구비하는 경우에는, 제 3 전극층은 금 및 금속산화물을 함유할 수 있다. 또한, 제 1 전극층에 금이 함유되는 경우, 및 제 3 전극층에 금이 함유되는 경우에는 같은 입경의 금분말을 함유하는 페이스트로 형성하는 것이 바람직하다.

제 1 발명~제 7 발명에 있어서의 검지전극의 표면에는 제 8 발명과 같이 확산층을 더 구비하는 것이 바람직하다. 상기 "확산층"은 피측정가스 중에 함유되는 가연성 가스를 검지전극까지 통과시킬 수 있는 층이면 되고, 통상 스피넬 및/또는 알루미늄나 등에 의해서 형성된다. 이 확산층은, 피측정가스가 확산층의 표면에 도달하기까지의 유속 및 유량에 관계없이 이 확산층을 통과함에 의해서 검지전극에 도달하는 피측정가스의 유속 및 유량을 거의 일정하게 유지시킬 수 있다. 즉, 피측정가스의 유속 및 유량에 대한 의존성을 저감시킬 수 있다. 이 확산층은 피독(被毒)에 대한 보호층 및 강도를 증가시키기 위한 보강층 등의 효과도 동시에 가질 수 있다. 또, 이 확산층은 2층 이상이어도 된다.

상기 확산층은 제 9 발명과 같이 수소 및 일산화탄소 중 적어도 일층을 산화하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 이것은, 본 발명의 가연성 가스 농도측정장치에서는 가연성 가스 중 수소 및 일산화탄소에 대하여 특히 예민하게 센서출력을 응답하는 경우가 있고, 이 수소 및 일산화탄소 중 적어도 일층의 검지신호를 제외한 센서출력을 얻는 것을 목적으로 할 경우에는 이것들을 산화 또는 흡착하여 검지전극까지 도달하지 못하도록 함으로써, 수소 및 일산화탄소를 제외하는 가연성 가스에 대한 보다 정확한 검지 및 측정을 할 수 있다. 이와 같은 수소를 산화시킬 수 있는 촉매 성분으로서, 예를 들면 Pb, Ag, Au, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, Co, Ni, Mn, Cu, Cd, Fe, V, Cr, Ce, Y 및 La 등을 들 수 있다. 또, 상기한 바와 마찬가지로 일산화탄소의 검지신호를 제외한 센서출력을 얻는 것을 목적으로 할 경우에는, 일산화탄소를 선택적 또는 우선적으로 산화 또는 흡착시킬 수 있는 성분으로서, 예를 들면 Pb, Ag, Au, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, Co, Ni, Mn, Cu, Cd, Fe, V, Cr, Ce, Y 및 La 등을 들 수 있다. 또한, 이것들의 성분을 함유함으로써 일산화탄소의 산화, 질소산화물의 환원을 할 수도 있다.

특히, 제 10 발명과 같이 확산층은 백금 및 팔라듐 중 적어도 일층을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 확산층이 "백금"을 함유하는 경우에는 백금을 함유하지 않은 경우에 비해 수소 및 특히 일산화탄소에 대한 센서출력을 저하시킬 수 있다. 동시에 일산화탄소를 제외하는 다른 가연성 가스에 대한 센서출력도 저하되나, 특히 예민하게 검지되는 수소 및 일산화탄소에 대한 센서출력을 저하시킬 수 있기 때문에, 수

소 및 일산화탄소에 대한 이것들을 제외하는 다른 가연성 가스의 감도는 상대적으로 커지게 된다. 따라서, 피측정가스 중에 수소 및 일산화탄소가 함유되더라도 이것들에 의한 영향을 작게 억제할 수 있으며, 이것들을 제외하는 다른 가연성 가스의 검지 및 측정을 보다 정확하게 할 수 있다.

이와 같이 백금을 함유하는 확산층을 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에 의해서 수소를 함유하는 피측정가스를 측정할 경우, 온도 300℃, 유량 15리터/분, H₂가 1000ppm, O₂가 7%, CO₂가 10% 및 H₂O이 10%이고, 잔부가 N₂인 피측정가스를 검지전극의 표면 온도가 570℃가 되도록 제어하면서 측정하면, 백금을 함유하지 않은 것에 비해 수소의 센서출력을 80mV 이상(약 25% 이상) 저하시킬 수 있다.

또, 백금을 함유하는 확산층을 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에 의해서 일산화탄소를 함유하는 피측정가스를 측정할 경우, 온도 300℃, 유량 15리터/분, CO가 1000ppm, O₂가 7%, CO₂가 10% 및 H₂O이 10%이고, 잔부가 N₂인 피측정가스를 검지전극의 표면 온도가 570℃가 되도록 제어하면서 측정하면, 백금을 함유하지 않은 것에 비해 일산화탄소의 센서출력을 80mV 이상(약 80% 이상), 더욱이 85mV 이상(약 85% 이상) 저하시킬 수 있다.

한편, 확산층이 "팔라듐"을 함유하는 경우에는 팔라듐을 함유하지 않은 경우에 비해 일산화탄소를 제외하는 다른 가연성 가스에 대한 센서출력을 크게 할 수 있다. 동시에 일산화탄소에 대한 감도는 저하시킬 수 있다. 따라서, 특히 예민하게 검지되는 일산화탄소의 영향을 작게 억제함으로써, 일산화탄소를 제외하는 다른 가연성 가스의 검지 및 측정을 보다 정확하게 할 수 있다.

팔라듐을 함유하는 확산층을 구비하는 가연성 가스 농도측정장치에 의해서 일산화탄소를 함유하는 피측정가스를 측정할 경우, 온도 300℃, 유량 15리터/분, 프로필렌이 1000ppm 또는 CO가 1000ppm, O₂가 7%, CO₂가 10% 및 H₂O이 10%이고, 잔부가 N₂인 피측정가스를 검지전극의 표면 온도가 570℃가 되도록 제어하면서 측정하면, 팔라듐을 함유하지 않은 것에 비해 일산화탄소의 센서출력을 14mV 이상(약 15% 이상), 더욱이 20mV 이상(약 20% 이상) 저하시킬 수 있다. 또한, 상기 가연성 가스 농도측정장치에 의하면, 프로필렌의 센서출력은 15mV 이상(약 13% 이상), 더욱이 20mV 이상(약 16% 이상) 향상시킬 수 있다.

본 발명의 가연성 가스 농도측정장치는, 제 11 발명에 나타난 바와 같이, 상기 고체 전해질체의 내부저항에 의거하여 히터소자에 대한 인가전압을 제어하는 온도제어수단을 구비하는 것이 바람직하다. 상기 "온도제어수단"의 구성은 특히 한정되는 것은 아니지만, 통상 고체 전해질체의 내부저항을 측정하는 수단과 이 내부저항에 의거하여 히터의 인가전압을 제어하는 인가전압제어수단을 구비한다. 이 내부저항의 측정은, 고체 전해질체에 형성된 기준전극 및 검지전극간의 저항측정, 고체 전해질체에 내부저항 측정용 전극으로서 별도의 도체층을 더 형성하고, 이 도체층과 검지전극간의 저항측정 또는 이 도체층과 기준전극간의 저항측정에 의해서 할 수 있다. 상기 내부저항 측정용 전극은 기준전극 및 검지전극과는 별개로 형성할 수 있다(예를 들면, 도 6 및 도 9).

또한, 제 12 발명과 같이 고체 전해질체는 바닥부를 가지는 원통형이고, 고체 전해질체내에 설치되는 히터소자는 봉형상이고, 고체 전해질체의 길이방향의 중심축과 히터소자의 길이방향의 중심축은 실질적으로 동일하고, 또한 히터소자의 선단의 적어도 일부는 고체 전해질체의 바닥부 내면에 접하여 있는 것이 바람직하다.

상기 "실질적으로 동일"이란 고체 전해질체의 길이방향의 중심축과 히터소자의 길이방향의 중심축이 동일한 것 또는 중심축이 서로 500μm 이하(더 바람직하게는 200μm 이하, 더욱 더 바람직하게는 50μm 이하) 이간(離間)되는 것을 나타낸다.

이와 같은 위치에 히터소자를 설치함으로써, 고체 전해질체의 표면에 있어서 고온(바람직하게는 400~650℃, 더 바람직하게는 450~600℃, 더욱 더 바람직하게는 480~590℃)인 부위를 더 크게 할 수 있다. 또한, 이와 같이 고온이고 또한 온도의 분산이 작은(최고온도와 최저온도의 차가 100℃ 이내, 더 바람직하게는 80℃ 이내, 더욱 더 바람직하게는 50℃ 이내) 부위를 크게 할 수 있다. 즉, 검지전극이 형성되어 있다 하더라도 고체 전해질체의 표면의 온도차에 의한 가연성 가스 농도측정장치의 온도 의존성을 더 저감할 수 있다.

상기 고체 전해질체의 표면에 있어서 고온이고 또한 균일한 온도분포를 나타내는 부위(고온균열부와 동일하다고는 할 수 없다)에서는, 가연성 가스 농도측정장치의 최고 표면온도가 400~650℃인 경우에, 가연성 가스 농도측정장치의 바닥부에서 머리부방향으로 1mm가 되는 위치의 외주에 있어서의 평균온도와 바닥부에서 머리부방향으로 5mm가 되는 위치의 외주에 있어서의 평균온도의 차를 50℃ 이하(더 바람직하게는 40℃ 이하, 더욱 더 바람직하게는 30℃ 이하)로 할 수 있다. 또한, 가연성 가스 농도측정장치의 최고 표면온도가 400~650℃인 경우에, 90도씩 각도가 다른 4방향에서의 각각의 최고 온도의 분산을 60℃ 이하(더 바람직하게는 50℃ 이하, 더욱 더 바람직하게는 40℃ 이하)로 억제할 수 있다.

또한, 가연성 가스 농도측정장치의 표면이란, 금속등으로 이루어진 장착용 유지구등을 떼어낸 상태의 표면인 것을 의미한다. 즉, 확산층이 형성되어 있는 경우에는 확산층의 표면 온도이고, 확산층이 형성되어 있지 않은 경우에는 검지전극 또는 고체 전해질체의 표면 온도이다.

제 1 발명~제 11 발명의 가연성 가스 농도측정장치에서는 온도에 의한 센서출력의 의존성을 보다 작게 하는 것이 중요하다. 그러므로, 고온균열부에만 검지전극을 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 고온균열부내에 있어서의 온도분포도 더욱 균일한 것이 바람직하다. 따라서, 제 12 발명과 같이 고체 전해질체의 중심축과 히터소자의 중심축을 동일 또는 거의 동일하게 하는 것이 바람직하다. 이것에 의해서 가연성 가스 농도측정장치의 고온균열부의 둘레면에 있어서의 온도분포가 더 균일하게 된다.

또한, 히터소자의 선단의 적어도 일부가 내접(內接)하도록 함으로써 가연성 가스 농도측정장치의 바닥부 말단까지 보다 균일한 온도분포를 달성할 수 있다. 이와 같이 내접하도록 하기 위해서는, 히터소자의 선단부를 그 선단축을 향하여 갈수록 외주가 작아지게 되는 것과 같은 형상으로 할 수 있다. 예를 들

면, 고체 전해질체의 내부 바닥면과 같은 R형상으로 할 수 있다.

본 제 1 발명~제 12 발명의 가연성 가스 농도측정장치에서는 검지전극을 상기한 바와 같이 구성함으로써 오프셋을 작게 할 수 있다. 그러나, 본 발명의 가연성 가스 농도측정장치는 산소농도에도 영향을 받는다. 따라서, 정확하게 가연성 가스를 검지·측정하기 위해서는 산소농도에 대응하는 센서출력을 빼는 보정을 하는 것이 바람직하다.

이와 같은 보정은 다음과 같은 방법에 의해서 할 수 있다. 예를 들면, 가연성 가스 농도측정장치의 고체 전해질체의 일부를 산소센서로서 사용하여 산소농도를 측정하는 방법, 산소센서를 가연성 가스 농도측정장치와는 별체로 구비하여 산소농도를 측정하는 방법, 기준전극과 검지전극을 피측정가스에 쏘이는 동일한 분위기측에 형성하여 산소농도에 의한 센서출력이 제거된 센서출력을 직접 얻는 방법 등을 들 수 있다.

본 제 13 발명의 탄화수소가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 금 및 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

상기 "탄화수소가스"로서는, 예를 들면 탄소수 2~15의 탄화수소를 들 수 있다. 본 발명의 탄화수소가스 농도측정장치에서는 특히 탄소수 2~15의 불포화탄화수소를 예민하게 검지 및 정확하게 농도측정할 수 있다. 상기 "기준전극"은 기준가스와 접하는 전극, 혹은 산소펌프에 의해서 형성된 일정한 압력의 산소분위기하에 놓여지는 전극 및/또는 피측정가스 중의 탄화수소가스 성분과 접촉한 경우에 검지전극보다도 낮은 전위를 나타낼 수 있는 전극이다. 또, "검지전극", "히터소자", "고체 전해질체" 및 "금속산화물"에 관해서는 상기한 제 1 발명과 같다.

제 14 발명의 탄화수소가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고, 상기 제 1 전극층은 백금 및 금 중 적어도 일층을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금 및 금속산화물 중 적어도 일층을 함유하는(단, 상기 제 1 전극층과 상기 제 2 전극층의 성분비율이 동일한 경우를 제외한다) 것을 특징으로 한다.

제 15 발명의 탄화수소가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층과, 상기 제 2 전극층의 표면에 형성되는 제 3 전극층을 구비하고, 상기 제 1 전극층은 백금을 주성분으로 하고, 상기 제 2 전극층은 금을 주성분으로 하고, 상기 제 3 전극층은 금 및 금속산화물 중 적어도 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

본 제 14 발명 및 제 15 발명에 있어서의 "탄화수소가스", "기준전극", "검지전극", "히터소자", "고체 전해질체" 및 "금속산화물"은 상기한 제 13 발명과 같다. 또, 제 14 발명에 있어서의 "제 1 전극층" 및 "제 2 전극층"은 상기한 제 2 발명과 같다. 또한, 제 15 발명에 있어서의 "제 1 전극층", "제 2 전극층" 및 "제 3 전극층"은 상기한 제 3 발명과 같다.

또, 제 16 발명 및 제 17 발명에 나타난 바와 같이, 상기한 제 4 발명 및 제 5 발명과 마찬가지로 검지전극은 고온균열부에만 형성되는 것이 바람직하다.

제 18 발명의 탄화수소농도 측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 금 및 백금 중 적어도 금을 함유하고, 상기 검지전극은 상기 히터소자의 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위에만 형성되는 것을 특징으로 한다.

상기 "탄화수소가스", "기준전극", "검지전극", "히터소자" 및 "고체 전해질체"는 상기한 제 13 발명과 같다. 또, 상기 "발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방" 및 "고체 전해질체의 선단부"는 상기한 제 6 발명과 같다.

제 19 발명의 탄화수소가스 농도측정장치는, 산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고, 상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고, 상기 제 1 전극층은 백금을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금을 함유하고(단, 상기 제 1 전극층과 상기 제 2 전극층과의 성분비율이 동일한 경우를 제외한다), 상기 제 2 전극층은 평균입경 1~100 μm (바람직하게는 2~50 μm , 더욱 더 바람직하게는 5~30 μm)의 금분말을 함유하는 페이스트를 소성함으로써 형성된 것인 것을 특징으로 한다.

상기 "탄화수소가스", "기준전극", "검지전극", "히터소자" 및 "고체 전해질체"는 상기한 제 13 발명과 같다. 또, 금분말의 평균입경에 관해서는 상기한 제 7 발명과 같다.

제 13 발명~제 19 발명에 있어서의 검지전극의 표면에는, 제 20 발명과 같이 확산층을 더 구비하는 것이 바람직하다는 것은 상기한 제 8 발명과 같다. 또한, 상기한 제 9 발명과 마찬가지로, 상기 확산층은 제 21 발명과 같이 수소 및 일산화탄소 중 적어도 일층을 산화하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 특히, 상기한 제 10 발명과 마찬가지로, 상기 확산층은 제 22 발명과 같이 백금 및 팔라듐 중 적어도 일층을 함유하는 것이 바람직하다.

백금을 함유하는 확산층을 구비하는 탄화수소가스 농도측정장치에 의해서 수소를 함유하는 피측정가스를 측정할 경우, 온도 300℃, 유량 15리터/분, H₂가 1000ppm, O₂가 7%, CO₂가 10% 및 H₂O이 10%이고, 잔부가

N_2 인 피측정가스를 검지전극의 표면 온도가 $570^{\circ}C$ 가 되도록 제어하면서 측정하면, 백금을 함유하지 않은 것에 비해 수소의 센서출력을 80mV 이상(약 25% 이상) 저하시킬 수 있다.

또, 백금을 함유하는 확산층을 구비하는 탄화수소가스 농도측정장치에 의해서 일산화탄소를 함유하는 피측정가스를 측정할 경우, 온도 $300^{\circ}C$, 유량 15리터/분, CO가 1000ppm, O_2 가 7%, CO_2 가 10% 및 H_2O 이 10%이고, 잔부가 N_2 인 피측정가스를 검지전극의 표면 온도가 $570^{\circ}C$ 가 되도록 제어하면서 측정하면, 백금을 함유하지 않은 것에 비해 일산화탄소의 센서출력을 80mV 이상(약 80% 이상), 더욱이 85mV 이상(약 85% 이상) 저하시킬 수 있다.

팔라듐을 함유하는 확산층을 구비하는 탄화수소가스 농도측정장치에 의해서 일산화탄소를 함유하는 피측정가스를 측정할 경우, 온도 $300^{\circ}C$, 유량 15리터/분, 프로필렌이 1000ppmC 또는 CO가 1000ppm, O_2 가 7%, CO_2 가 10% 및 H_2O 이 10%이고, 잔부가 N_2 인 피측정가스를 검지전극의 표면 온도가 $570^{\circ}C$ 가 되도록 제어하면서 측정하면, 팔라듐을 함유하지 않은 것에 비해 일산화탄소의 센서출력을 14mV 이상(약 15% 이상), 더욱이 20mV 이상(약 20% 이상) 저하시킬 수 있다. 또한, 상기 탄화수소가스 농도측정장치에 의하면, 프로필렌의 센서출력은 15mV 이상(약 13% 이상), 더욱이 20mV 이상(약 16% 이상) 향상시킬 수 있다.

제 23 발명의 탄화수소가스 농도측정장치는, 상기한 제 11 발명과 마찬가지로, 고체 전해질체의 내부저항에 의거하여 히터소자에 대한 인가전압을 제어하는 온도제어수단을 구비하는 것이 바람직하다. 또, 제 24 발명의 탄화수소가스 농도측정장치는, 상기한 제 12 발명과 마찬가지로, 고체 전해질체는 바닥부를 가지는 원통형이고, 고체 전해질체내에 설치되는 히터소자는 봉형상이고, 고체 전해질체의 길이방향의 중심축과 히터소자의 길이방향의 중심축은 실질적으로 동일하고, 또한 히터소자의 선단의 적어도 일부는 고체 전해질체의 바닥부 내면에 접하여 있는 것이 바람직하다. 또, 상기한 제 13 발명~제 24 발명의 탄화수소가스 농도측정장치에 있어서, 산소농도에 대응하는 센서출력을 빼는 보정을 하는 것이 바람직하다.

(발명의 실시형태)

이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[1] 바닥부를 가지는 원통형의 가연성 가스 농도측정장치의 제조

4.5몰%의 Y_2O_3 을 함유하는 이트리아 안정화 지르코니아(이하, 단지 YSZ라 한다) 분말을 러버 다이(rubber die)에 충전하고서 가압 성형하였다. 얻어진 성형체의 외표면에 검지전극 리드선이 되는 페이스트를 인쇄하고서 소성하여 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 얻었다. 이 고체 전해질체의 내표면에 기준전극이 되는 백금을 도금하였다. 이어서, 제 1 전극층이 되는 백금을 도금하고, 또한 금분말 90중량부와 각 금속산화물 분말 10중량부를 함유하는 분말에 바인더, 분산제 및 용제로서 부틸카르비톨(butyl carbitol)을 소정량 첨가하고서 혼련하여 얻은 제 2 전극층이 되는 페이스트를 백금도금층 위에 도포하고, $880^{\circ}C$ 에서 10분간 소성하였다. 그 후, 각각의 검지전극 표면에는 용사(溶射)에 의해서 스피넬을 함유하는 확산층을 형성하였다. 또한, 선단부가 고체 전해질체의 내측 바닥부에 접하도록 히터소자를 설치하였다. 이어서, 기준전극 리드선, 검지전극 리드선 및 히터소자 리드선을 온도제어장치에 접속하여 가연성 가스 농도측정장치를 얻었다.

[2] 검지전극의 검토

① 오프셋의 온도 의존성의 비교

[1]에서 얻어진 가연성 가스 농도측정장치 중, 검지전극을 금으로만 형성한 '장치 1', 검지전극을 금 및 금속산화물을 함유하는 1층으로만 형성한 '장치 2', 검지전극을 백금이 도금된 제 1 전극층과 금 90중량부와 산화이트륨 10중량부를 함유하는 제 2 전극층으로 이루어지도록 2층으로 형성한 '장치 3'을 사용하여, 오프셋의 온도 의존성을 비교하였다. 이 측정은 실온, 대기중에서 하되, 고체 전해질체의 내부저항이 500 Ω , 1000 Ω , 1500 Ω 및 2000 Ω 이 되도록 히터소자를 통전하여 오프셋과 고체 전해질체내의 온도를 측정함으로써 실시하였다. 이 결과를 그래프로 하여 도 11에 나타낸다.

이 결과, 검지전극을 금으로만 형성한 '장치 1'에 대하여, '장치 2' 및 '장치 3'에서는 온도 의존성이 저하된 것을 알 수 있다. 또, 검지전극을, 백금을 주성분으로 하는 제 1 전극층이 형성된 2층 구조로 함으로써 온도 의존성을 더 크게 저하시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

② 전극성분에 따른 산소농도 의존성의 비교

[1]에서 얻어진 가연성 가스 농도측정장치 중, 백금이 도금된 제 1 전극층과 금으로만 된 제 2 전극층으로 이루어지는 2층 구조의 검지전극을 가지는 '장치 4'와, 백금이 도금된 제 1 전극층과 금 90중량부 및 산화이트륨 10중량부를 함유하는 제 2 전극층으로 이루어지는 2층 구조의 검지전극을 가지는 '장치 5'와, 백금이 도금된 제 1 전극층과 금 90중량부 및 산화철 10중량부를 함유하는 제 2 전극층으로 이루어지는 2층 구조의 검지전극을 가지는 '장치 6'을 사용하여, 전극성분에 따른 산소농도 의존성을 비교하였다. 이 측정은, 피측정가스의 온도가 $300^{\circ}C$, 유량 15리터/분, 조성이 프로필렌 500ppmC(FID분석계에 의한 농도), CO_2 10% 및 H_2O 10%이고, 산소농도를 1%, 7%, 15%로 변화시키고, 잔부를 N_2 로 한 피측정가스에 있어서, 고체 전해질체의 내부저항이 1000 Ω 이 되도록 제어하면서 히터소자를 통전(검지전극의 표면 온도가 약 $570^{\circ}C$)하여 산소농도에 대한 센서출력을 그래프화 하였다. 이 결과를 그래프로 하여 도 12에 나타낸다.

이 결과, 검지전극에 금속산화물을 함유시킴으로써 산소농도 의존성을 크게 저하시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 금으로만 된 제 2 전극층을 가지는 '장치 4'의 경우, 그 센서출력이 산소농도의 변화에 따라서 최대 약 70mV 변동하는 것을 알 수 있다. 이것에 대하여, 제 2 전극층에 금속산화물을 함유시킨 '장치 5' 및 '장치 6'에서는 그 변동을 20mV 이하, 더욱이 10mV 이하로 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

③ 검지전극의 형성에 사용하는 금분말의 입경에 따른 비교

[1]과 같이 하여 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 얻고, 이 고체 전해질체의 내표면에 기준전극이 되는 백금을 도금하였다. 이어서, 고체 전해질체의 외표면에 검지전극을 구성하는 제 1 전극층으로서 백금을 도금하고, 또한 입경이 다른 3종류(평균입경 0.6 μ m, 8.2 μ m, 22 μ m)의 금분말 90중량부와 산화인듐분말 10중량부를 함유하는 분말에 바인더, 분산제 및 용제로서 부틸카르비톨을 소정량 첨가하고서 혼련하여 얻은 제 2 전극층이 되는 페이스트를 백금도금층 위에 도포하고, 880℃에서 10분간 소성하였다. 그 후, 확산층, 히터소자를 설치하고, 기준전극 리드선, 검지전극 리드선 및 히터소자 리드선을 온도제어장치에 접속하여 가연성 가스 농도측정장치를 얻었다.

또한, 상기한 바와 같이 하되 제 1 전극층을 형성하지 않은 가연성 가스 농도측정장치를 입경이 다른 3종류의 금분말을 사용하여 얻었다.

이들 6종류의 가연성 가스 농도측정장치에 의해서, 히터소자에는 항상 9V의 전압이 인가되도록 제어하면서, 피측정가스의 온도가 300℃, 유량 15리터/분, 조성이 프로필렌 500ppmC(FID분석계에 의한 농도), O₂가 7%, CO가 10% 및 H₂O이 10%이고, 잔부가 N₂인 피측정가스를 측정하였다. 이 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

금분말의 입경		0.6 μ m	8.2 μ m	22 μ m
센서출력(mV)	백금층있음	86	220	270
	백금층 없음	248	221	156

상기 결과에서, 제 1 전극층으로서 백금으로 이루어지는 전극층이 형성되어 있는 경우에는, 사용하는 금분말의 평균입경이 클수록 감도가 향상되는 것을 알 수 있다. 한편, 제 1 전극층이 형성되어 있지 않은 가연성 가스 농도측정장치에서는 입경이 작은 측이 감도가 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은, 제 1 전극층을 가지는 가연성 가스 농도측정장치에서는 입경이 큰 금분말을 사용함으로써 혼성전위를 발생하지 않거나 또는 발생하기 어렵다고 생각되는 '금-백금'합금의 형성을 억제할 수 있기 때문이라고 생각된다.

④ 검지전극의 형성장소에 따른 센서출력의 피측정가스 온도 의존성의 비교

[1]에서 얻어진, 백금이 도금된 제 1 전극층과 금 90중량부 및 산화인듐 10중량부 또는 산화철 10중량부를 함유하는 제 2 전극층으로 이루어지는 2층 구조의 검지전극을 가지는 가연성 가스 농도측정장치 중, 검지전극이 고체 전해질체의 외주면 전체에 형성된 '장치 7'과, 고체 전해질체의 외주면에 있어서 원통 내에 설치된 히터소자내의 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 사이에만 형성된 '장치 8'을 사용하여, 검지전극의 형성장소에 따른 센서출력의 피측정가스 온도 의존성을 비교하였다. 이 측정은, 유량 15리터/분, 프로필렌 500ppmC, 산소 7%, CO₂ 10%, H₂O 10%, 잔부를 N₂로 한 피측정가스, 및 프로필렌 0ppmC, 산소 7%, CO₂ 10%, H₂O 10%, 잔부를 N₂로 한 피측정가스의 양측의 조성에 있어서, 피측정가스의 온도를 150~500℃까지 변화시키면서 실시하였다. 이 결과를, Y축에 센서출력을 X축에 피측정가스의 온도를 구성한 그래프로 하여 도 13에 나타낸다.

이 결과, 검지전극을 고체 전해질체의 외주면 중 온도가 더 높고 균일하게 유지되는 부분에만 형성함으로써, 피측정가스의 온도에 따른 센서출력의 변동을 억제할 수 있는 것을 알 수 있다. 피측정가스에 가연성 가스(프로필렌)가 함유되고, 피측정가스의 온도가 400℃ 이상인 경우에 특히 큰 효과가 인정된다.

⑤ 가연성 가스의 종류에 따른 센서출력의 비교

[1]에서 얻어진 가연성 가스 농도측정장치 중, 백금이 도금된 제 1 전극층과 금 90중량부 및 산화인듐 10중량부를 함유하는 제 2 전극층으로 이루어지는 2층 구조의 검지전극을 가지는 '장치 9'를 사용하여, 가연성 가스의 종류에 따른 센서출력을 비교하였다. 이 측정은, 피측정가스의 온도가 300℃, 유량 15리터/분, 그 조성이 CO₂ 10%, H₂O 10%, 산소 7%, 잔부를 N₂로 한 피측정가스에 있어서, 도면에 나타낸 바와 같은 가연성 가스의 농도를 변화시키면서 실시하였다. 이 결과를, Y축에 센서출력을 X축에 피측정가스 중에 함유되는 가연성 가스의 농도를 구성한 그래프로 하여 도 14에 나타낸다.

이 결과, 본 발명의 가연성 가스 농도측정장치는 모든 가연성 가스를 충분히 검지할 수 있는 것이지만, 특히 그 농도를 정확하게 측정할 수 있는 가스로서는 프로필렌, 이소부텐 및 크실렌 등의 2중결합을 가지는 불포화 탄화수소에 대한 응답성이 우수한 것을 알 수 있다.

[3] 확산층의 검토

[1]과 같이 하여 스피넬을 함유하는 확산층이 형성된 가연성 가스 농도측정장치를 얻었다. 또, [1]과 같이 하여 얻어진 전극 및 확산층 등이 형성된 고체 전해질체를 0.05g/l의 염화백금산수용액에 디핑하고, 10분간 진공상태로 하였다. 그 후, 100℃에서 3분 이상 건조시킨 후, 대기중에서 800℃로 1시간 소성을 하였다. 그 후, 선단부가 고체 전해질체의 내측 바닥부에 접하도록 히터소자를 설치하였다. 그 후, 기준전극 리드선, 검지전극 리드선 및 히터소자 리드선을 온도제어장치에 접속하여 확산층에 백금을 함유하는 가연성 가스 농도측정장치를 얻었다. 또한, [1]과 같이 하여 얻어진 전극 및 확산층 등이 형성된 고체 전해질체를 0.05g/l의 초산팔라듐수용액에 디핑하고, 같은 공정을 거쳐 확산층에 팔라듐을 함유하는 가연성 가스 농도측정장치를 얻었다.

이와 같이 하여 얻어진 확산층에 백금 및 팔라듐을 함유하지 않은 가연성 가스 농도측정장치, 확산층에

백금을 함유하는 가연성 가스 농도측정장치, 확산층에 팔라듐을 함유하는 가연성 가스 농도측정장치의 3 종류에 의해서, 히터소자에는 내부저항이 항시 1000 Ω (검지전극의 표면 온도 570℃)이 되도록 제어하면서, 피측정가스의 온도가 300℃, 유량 15리터/분, 조성이 프로필렌 1000ppmC 또는 CO 1000ppm, O₂가 7%, CO₂가 10% 및 H₂O가 10%이고, 잔부가 N₂인 피측정가스를 측정하였다. 이 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

확산층		-	백금함유	팔라듐함유
센서출력(mV)	프로필렌	123.14	50.98	139.18
	일산화탄소	98.26	14.12	79.08

이 결과, 백금을 함유하는 확산층이 형성된 가연성 가스 농도측정장치에서는 백금을 함유하지 않는 가연성 가스 농도측정장치에 비해 CO의 센서출력을 84mV 이상 저하시킬 수 있었다. 이와 같이 센서출력이 저하된 이유는 확실하지 않으나, 백금의 촉매작용에 의해서 연소되어 검지전극에까지 도달하는 H₂ 및 CO의 양이 감소되었기 때문이라고 생각할 수 있다. 또한, 프로필렌에 대한 센서출력도 저하되었으나, 그 저하량이 특히 CO에 비해 작기 때문에 상대적으로 프로필렌에 대한 감도는 향상되는 것이 된다.

한편, 팔라듐을 함유하는 확산층을 가지는 가연성 가스 농도측정장치에서는 팔라듐을 함유하지 않는 확산층을 가지는 가연성 가스 농도측정장치에 비해 프로필렌에 대한 센서출력이 약 13% 향상되고, 반대로 CO에 대한 출력센서는 약 20% 저하시킬 수 있었다.

[4] 온도제어수단의 검토

[1]에서 얻어진 '장치 1'(검지전극이 금 90중량부 및 산화인듐 10중량부를 함유한다)을 사용하여, 온도제어수단을 사용한 경우의 센서출력과 온도제어수단을 사용하지 않은 경우의 센서출력을 비교하였다. 이 측정은, 피측정가스의 온도 300℃ 및 500℃, 유속 15리터/분, 피측정가스의 조성은 산소 7%, CO₂ 10%, H₂O 10%, 프로필렌 500ppmC로 하여 실시하였다. 또, 온도제어수단을 사용하는 장치에서는 고체 전해질체의 내부저항을 1000 Ω 으로 제어하고, 온도제어수단을 사용하지 않는 장치에서는 히터의 인가전압을 9V로 유지하였다. 결과를 도 15에 나타낸다.

도 15에 나타난 바와 같이, 피측정가스의 온도가 500℃이고 프로필렌의 농도가 500ppmC인 경우에 온도제어수단을 사용함으로써 115.9mV의 센서출력이 얻어지는 것에 대하여, 온도제어수단을 사용하지 않는 경우는 21.8mV로 작은 충분히 검지하기 어려운 것을 알 수 있다. 또, 온도제어수단을 사용하지 않는 경우는, 같은 농도라 하더라도 피측정가스의 온도가 변화함에 따라서 약 130mV의 차가 난다. 이것에 대하여, 온도제어수단을 사용한 경우는, 온도에 따른 센서출력의 차를 불과 10mV로 억제할 수 있는 것을 알 수 있다. 이 결과에서, 본 발명에서는 온도제어수단을 구비함으로써 보다 예민한 검지 및 정확한 측정이 가능하게 되는 것을 알 수 있다.

[5] 히터소자의 위치 검토

[1]과 같이 하여 얻어진 가연성 가스 농도측정장치(제 1 전극층은 백금도금, 제 2 전극층은 금 90중량부 + 산화인듐 10중량부)에 도 16에 나타난 바와 같은 선단(先端)형상의 히터소자를, 한 쪽은 히터소자의 중심축이 고체 전해질체내의 중심축과 겹쳐지도록 삽입함과 아울러 히터소자의 선단부를 고체 전해질체내의 바닥부 내면에 접하도록 설치하고(이하, 이 가연성 가스 농도측정장치를 "H1"이라 한다), 다른 쪽은 히터소자의 선단부가 고체 전해질체의 측부에 내접하도록 경사지게 설치하였다(이하, 이 가연성 가스 농도측정장치를 "H2"라 한다). 또한, 이들 모두에 내부저항이 1000 Ω 이 되도록 히터소자에 인가하는 전압을 제어하였다. 이와 같이 하고서, 이들 2종류의 가연성 가스 농도측정장치의 표면 온도를 서모그래피에 의하여 각각 90도 상이한 4면에서 측정하였다. 이 결과를 도 17~도 24에 나타낸다.

이 결과, 도 17~도 24에서의 점 3에 있어서, H2에서의 온도의 분산은 약 63℃ 이상인 것에 대하여 H1에서의 온도의 분산은 약 49℃이다. 또, H2의 표면에서의 최고 온도는 548℃인 것에 대하여 H1에서는 562℃이다. 또, 4면 모두의 점 1~점 5에 있어서의 온도의 평균치(20점의 평균온도)는, H2에서는 486℃인 것에 대하여 H1에서는 약 510℃로 높게 되어 있다.

또한, 그 고온부의 범위는, H1에서는 넓고, H2에서는 좁게 되어 있는 것을 도면으로부터 알 수 있다. 즉, H2에 있어서의 점 1에서의 평균온도는 약 453℃이고, 점 3에서의 평균온도는 약 514℃이고, 점 1과 점 3에 있어서의 평균온도의 차는 61℃이다. 이것에 대하여, H1에 있어서의 점 1에서의 평균온도는 약 507℃이고, 점 3에서의 평균온도는 약 542℃이고, 점 1과 점 3에 있어서의 평균온도의 차는 35℃이다. 따라서, 가연성 가스 농도측정장치의 선단부와 발열저항체에 의해서 가장 가열되기 쉬운 부분의 온도차가 작고, 고온균열부는 더 고온으로 유지되고, 균일한 온도분포를 가지는 것을 알 수 있다.

[6] 산소농도의 보정 검토

[1]에서 작성한 가연성 가스 농도측정장치(제 1 전극층은 백금도금, 제 2 전극층은 금 90중량부 + 산화인듐 10중량부, 스피넬을 용사한 확산층만)을 사용하였다. 또, 히터소자에는 내부저항이 항시 1000 Ω (검지전극의 표면 온도 570℃)이 되도록 제어하면서, 피측정가스의 온도가 300℃, 유량 15리터/분, 조성이 프로필렌 530ppmC, O₂가 1%, 7% 및 15%, CO₂가 10% 및 H₂O가 10%이고, 잔부가 N₂인 피측정가스 3종류를 측정하였다. 이 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

실제의 산소농도		1%	7%	15%
보정있음	센서출력(mV)	112.4	114.6	115.1
	산출 프로필렌농도(ppmC)	491.5	530	540.1
보정없음	센서출력(mV)	174.1	114.6	94.9
	산출 프로필렌농도(ppmC)	4240.7	530.8	266.7

표 3에 있어서의 "보정없음"은 각 산소농도하에서 측정한 센서출력값에서 산소농도가 7%인 때에 있어서의 오프셋을 뺀 값을 센서출력으로 하여 프로필렌농도를 산출한 결과이다. 한편, "보정있음"은 각 산소농도하에서 측정한 센서출력값에서 오프셋 근사곡선에서 구한 오프셋을 뺀 값을 센서출력으로 하고, 이 값에서 프로필렌의 농도를 산출한 값이다.

이 결과, 실제로 피측정가스 중에 함유되는 프로필렌의 농도가 530ppmC인 것에 대하여, 산소농도가 7%에 고정되어 있는 것으로 가정하여 산출한 프로필렌의 농도는 266.7~4240.7ppmC로 정밀도가 나뉘었다. 이것에 대하여 산소농도를 측정한 후에 산소농도에 대한 보정을 한 경우는 491~540ppmC로 극히 가까운 값이 산출되었다.

[7] 적층판형의 가연성 가스 농도측정장치 및 탄화수소가스 농도측정장치의 제조

알루미나로 된 2장의 그린 시트(green sheet) 사이에 발열저항체등이 되는 히터 패턴을 형성한 히터소자가 되는 기판 위에 기준전극을 형성하였다. 또한, 이 기준전극 위에 미리 제조한 YSZ를 함유하는 고체 전해질체가 되는 페이스트를 도포하였다. 이 고체 전해질체가 되는 페이스트 위에 제 1 전극층 및 내부저항 측정용 전극이 되는 백금층을 인쇄하고, 일체로 소성하였다. 그 후, 제 1 전극층 위에, 제 2 전극층이 되는 금 90중량부와 산화인듐 10중량부를 함유하는 혼합분말에 바인더, 분산제, 용제로서 부틸카르비톨을 소정량 첨가하고서 혼련한 페이스트를 도포하고, 880℃에서 10분간 소성하였다. 이어서, 제 2 전극층의 표면에는 용사에 의해서 스피넬을 함유하는 확산층을 형성하였다. 이어서, 기준전극 리드선, 검지전극 리드선 및 내부저항 측정용 전극 리드선을 온도제어수단에 접속하여 적층판형의 가연성 가스 농도측정장치를 얻었다. 같은 방법으로 탄화수소가스 농도측정장치를 얻었다. 이들 장치에 의해서, 바닥부를 가지는 원통형의 고체 전해질체를 구비하는 가연성 가스 농도측정장치와 마찬가지로 산소농도에 대한 의존성이 작고, 피측정가스의 온도에 대한 의존성이 작은 예민한 검지능력 및 정확한 측정능력이 얻어진다.

발명의 효과

본 제 1 발명의 가연성 가스 농도측정장치에 의하면, 피측정가스 중에 함유되는 가연성 가스를 예민하게 검지하여 정확하게 그 농도를 측정할 수 있으며, 또한 피측정가스 중에 함유되는 산소농도의 의존성을 극히 작게 억제할 수 있다. 제 2 발명 및 제 3 발명의 가연성 가스 농도측정장치에 의하면, 오프셋을 작게 억제하고, 피측정가스의 온도에 대한 의존성을 작고, 특히 정밀도 좋게 검지 및 측정을 할 수 있다. 제 13 발명의 탄화수소가스 농도측정장치에 의하면, 피측정가스 중에 함유되는 탄화수소가스를 예민하게 검지하여 정확하게 그 농도를 측정할 수 있으며, 또한 피측정가스 중에 함유되는 산소농도의 의존성을 극히 작게 억제할 수 있다. 제 14 발명 및 제 15 발명의 탄화수소가스 농도측정장치에 의하면, 오프셋을 작게 억제하고, 피측정가스의 온도에 대한 의존성이 작고, 특히 정밀도 좋게 검지 및 측정을 할 수 있다. 제 25 발명의 가연성 가스 농도측정방법 및 제 26 발명의 탄화수소가스 농도측정방법에 의하면, 특히 정확한 목적가스의 농도를 측정할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 금 및 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 2

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고,

상기 제 1 전극층은 백금 및 금 중 적어도 일층을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금 및 금속산화물 중 적어도 일층을 함유하는(단, 상기 제 1 전극층과 상기 제 2 전극층의 성분비율이 동일한 경우를 제외한다) 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 3

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전

극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층과, 상기 제 2 전극층의 표면에 형성되는 제 3 전극층을 구비하고,

상기 제 1 전극층은 백금을 주성분으로 하고, 상기 제 2 전극층은 금을 주성분으로 하고, 상기 제 3 전극층은 금 또는 금속산화물 중 적어도 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 검지전극은 상기 히터소자 내부에 형성된 발열저항체에 대응하는 부위에만 형성되는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 검지전극은 상기 히터소자 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위에만 형성되는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 6

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 금 및 백금 중 적어도 금을 함유하고,

상기 검지전극은 상기 히터소자 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위에만 형성되는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 7

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고,

상기 제 1 전극층은 백금을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 평균입경 1~100 μ m의 금분말을 함유하는 페이스트를 소성함에 의해서 형성된 것인 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 검지전극의 표면에 확산층을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 확산층은 수소 및 일산화탄소 중 적어도 일층을 산화하는 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 확산층은 백금 및 팔라듐 중 적어도 일층을 함유하는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질체의 내부저항에 의거하여 상기 히터소자에 대한 인가전압을 제어하는 온도제어수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질체는 바닥부를 가지는 원통형이고, 상기 고체 전해질체내에 설치되는 상기 히터소자는 봉형상이고, 상기 고체 전해질체의 길이방향의 중심축과 상기 히터소자의 길이방향의 중심축은 실질적으로 동일하고, 또한 상기 히터소자의 선단의 적어도 일부는 상기 고체 전해질체의 바닥부 내면에 접하여 있는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정장치.

청구항 13

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 금 및 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 14

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고,

상기 제 1 전극층은 백금 및 금 중 적어도 일층을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금 및 금속산화물 중 적어도 일층을 함유하는(단, 상기 제 1 전극층과 상기 제 2 전극층의 성분비율이 동일한 경우를 제외한) 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 15

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층과, 상기 제 2 전극층의 표면에 형성되는 제 3 전극층을 구비하고,

상기 제 1 전극층은 백금을 주성분으로 하고, 상기 제 2 전극층은 금을 주성분으로 하고, 상기 제 3 전극층은 금 또는 금속산화물 중 적어도 금속산화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 16

청구항 13 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

상기 검지전극은 상기 히터소자 내부에 형성된 발열저항체에 대응하는 부위에만 형성되는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치

청구항 17

청구항 13 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 검지전극은 상기 히터소자 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위에만 형성되는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 18

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 금 및 백금 중 적어도 금을 함유하고,

상기 검지전극은 상기 히터소자 내부에 형성된 발열저항체와 발열저항체 리드부의 경계면 근방에서 고체 전해질체의 선단부까지의 부위에만 형성되는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 19

산소이온 전도성을 가지는 고체 전해질체와, 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 기준전극 및 검지전극과, 상기 고체 전해질체를 가열하는 히터소자를 구비하고,

상기 검지전극은 상기 고체 전해질체의 표면에 형성되는 제 1 전극층과, 상기 제 1 전극층의 표면에 형성되는 제 2 전극층을 구비하고,

상기 제 1 전극층은 백금을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 금을 함유하고, 상기 제 2 전극층은 평균입경 1~100 μ m의 금분말을 함유하는 페이스트를 소성함에 의해서 형성된 것인 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 20

청구항 13 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 검지전극의 표면에 확산층을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 확산층은 수소 및 일산화탄소 중 적어도 일층을 산화하는 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 22

청구항 20에 있어서,

상기 확산층은 백금 및 팔라듐 중 적어도 일층을 함유하는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 23

청구항 13 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질체의 내부저항에 의거하여 상기 히터소자에 대한 인가전압을 제어하는 온도제어수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 24

청구항 13 내지 청구항 23 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질체는 바닥부를 가지는 원통형이고, 상기 고체 전해질체내에 설치되는 상기 히터소자는 봉형상이고, 상기 고체 전해질체의 길이방향의 중심축과 상기 히터소자의 길이방향의 중심축은 실질적으로 동일하고, 또한 상기 히터소자의 선단의 적어도 일부는 상기 고체 전해질체의 바닥부 내면에 접하여 있는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정장치.

청구항 25

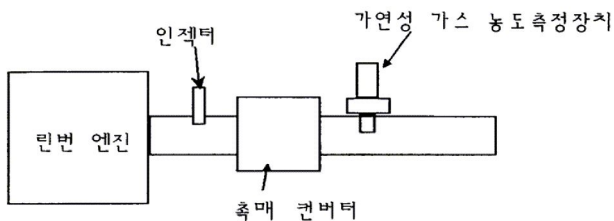
청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 기재된 가연성 가스 농도측정장치에 있어서, 상기 고체 전해질체의 내부저항을 일정 주기마다 측정하여 상기 내부저항이 일정하게 되도록 히터소자에 대한 인가전압을 제어하는 것을 특징으로 하는 가연성 가스 농도측정방법.

청구항 26

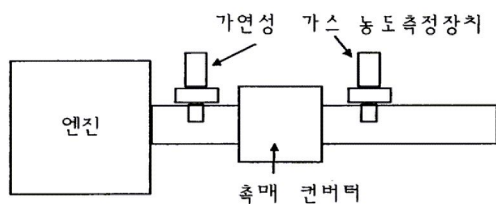
청구항 13 내지 청구항 24 중 어느 한 항에 기재된 가연성 가스 농도측정장치에 있어서, 상기 고체 전해질체의 내부저항을 일정 주기마다 측정하여 상기 내부저항이 일정하게 되도록 히터소자에 대한 인가전압을 제어하는 것을 특징으로 하는 탄화수소가스 농도측정방법.

도면

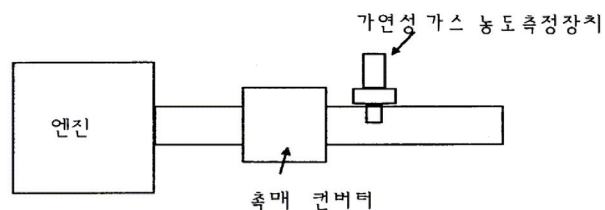
도면1



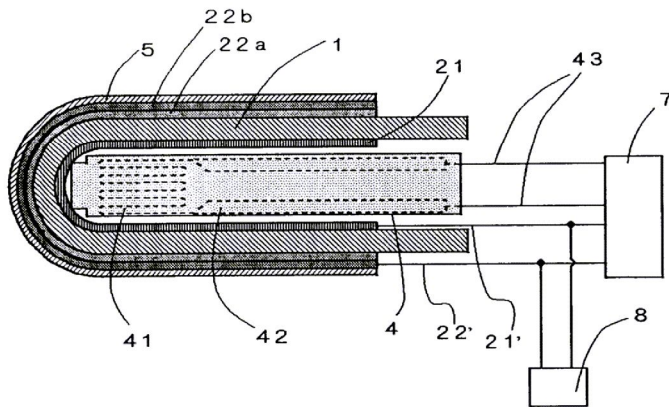
도면2



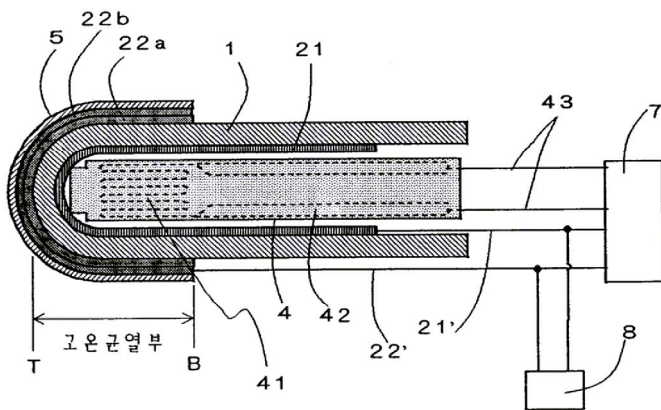
도면3



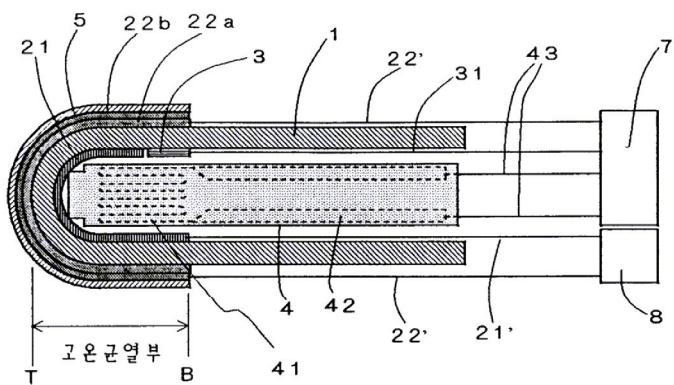
도면4



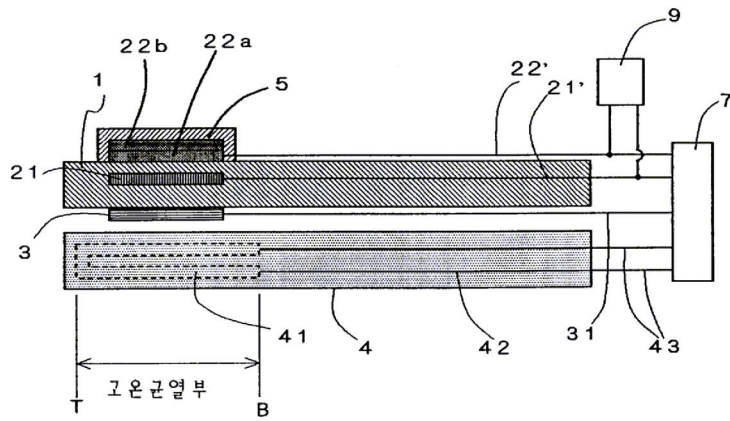
도면5



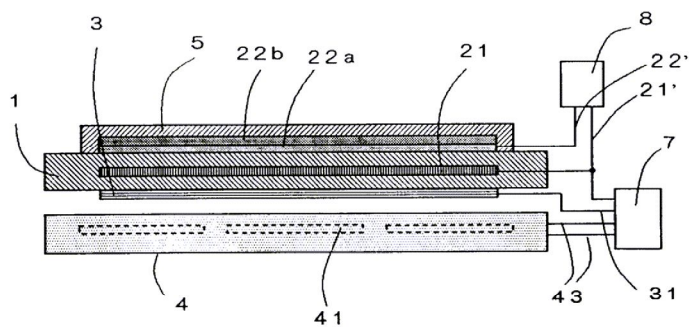
도면6



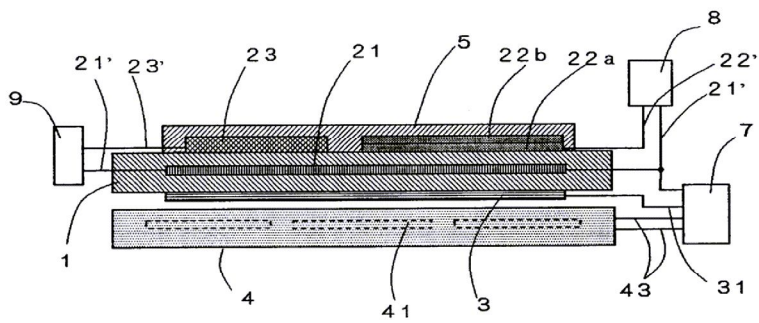
도면7



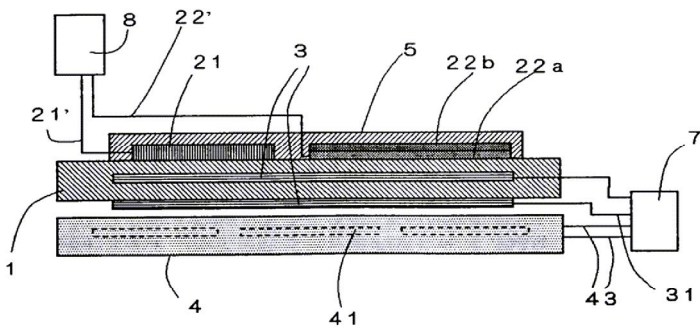
도면8



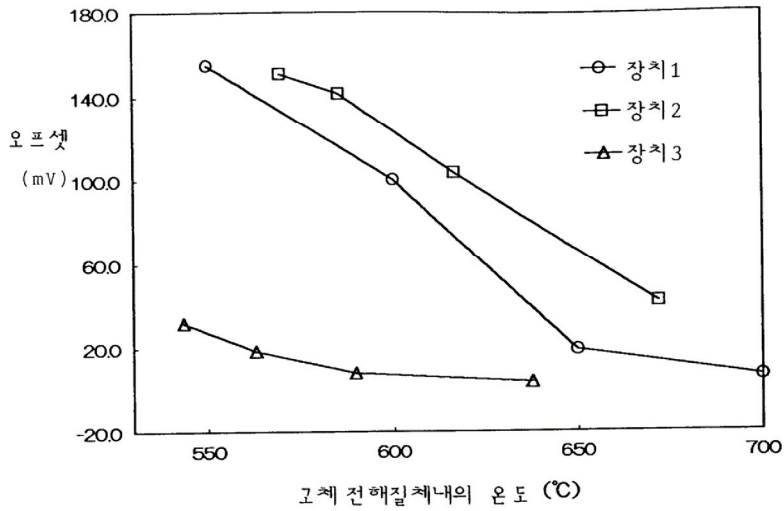
도면9



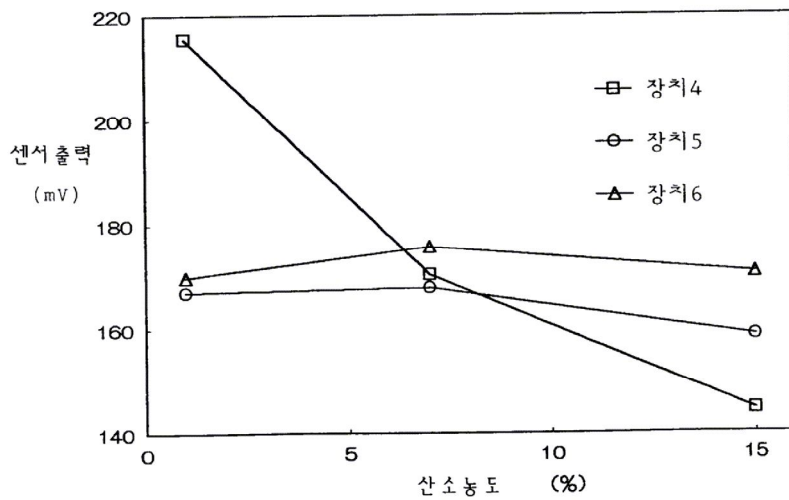
도면10



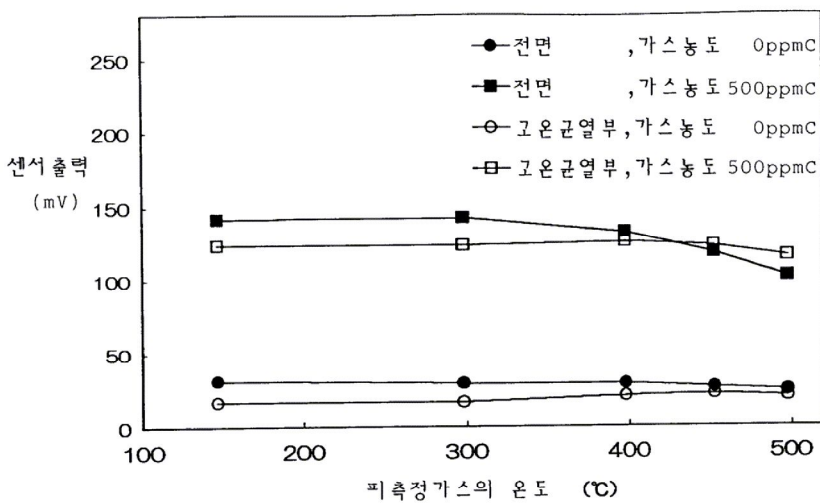
도면11



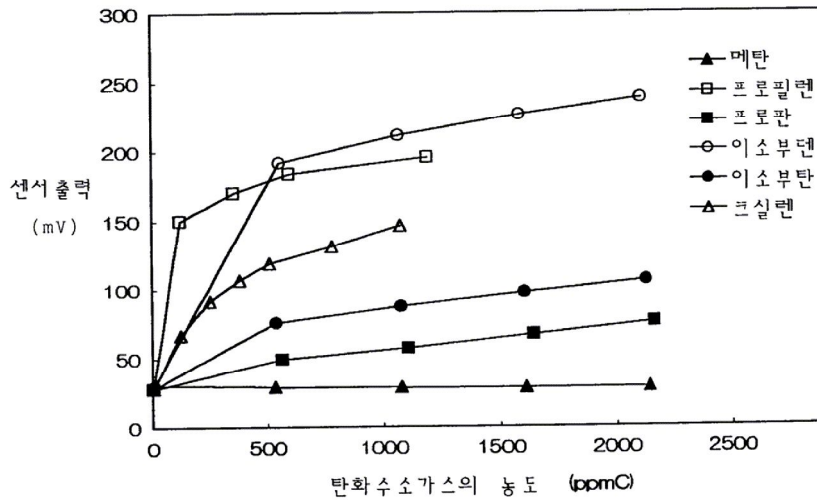
도면12



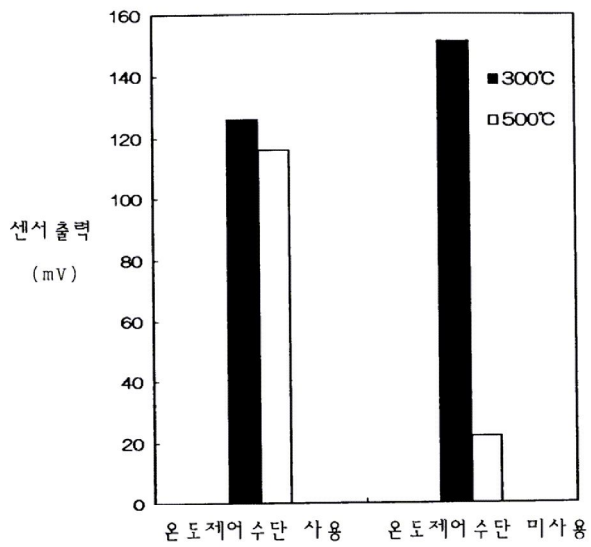
도면13



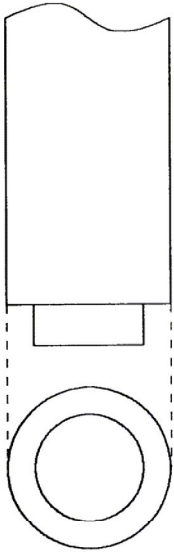
도면14



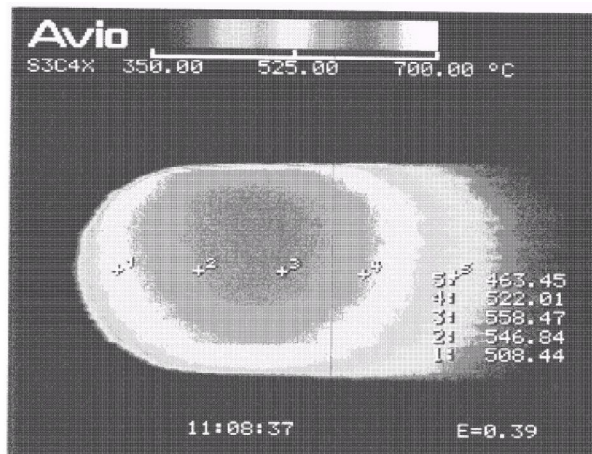
도면15



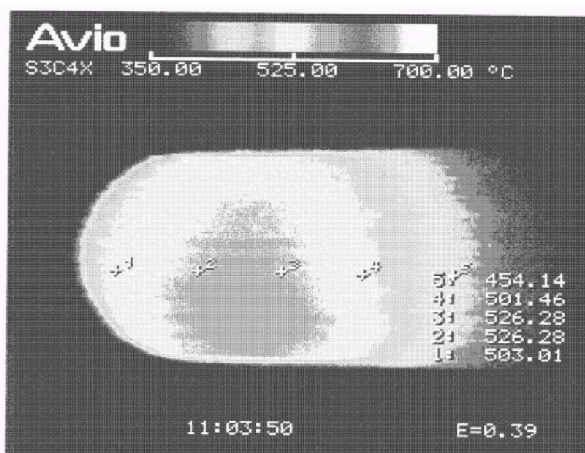
도면16



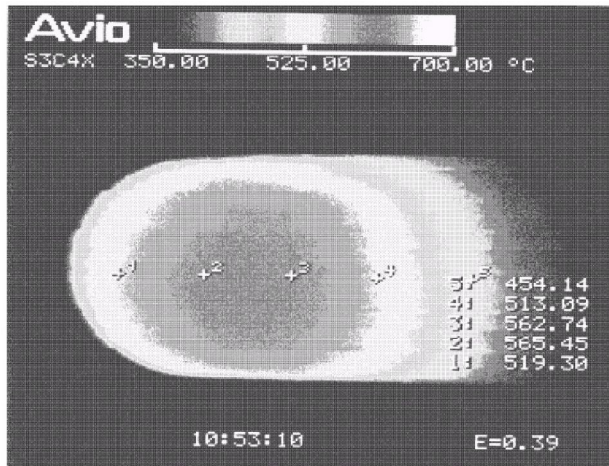
도면17



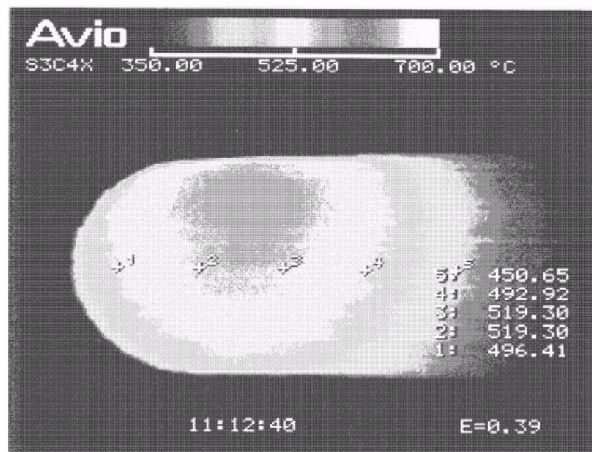
도면18



도면19



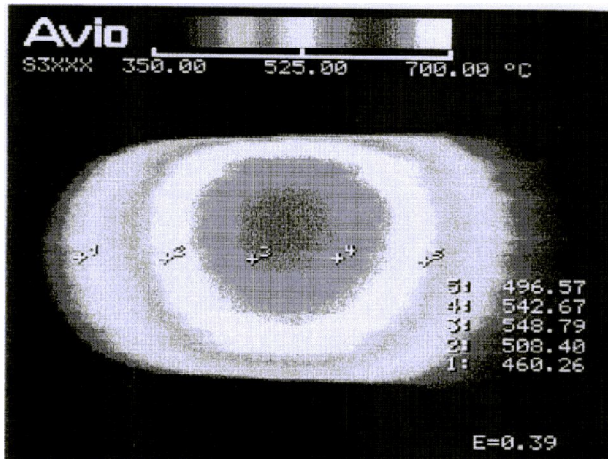
도면20



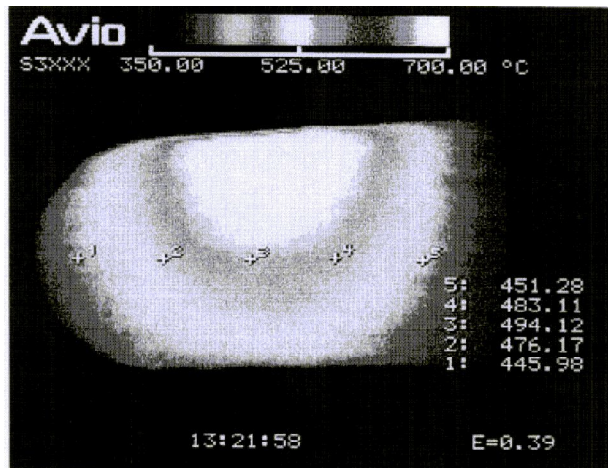
도면21



도면22



도면23



도면24

