(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G01N 27/00

(45) 공고일자 1999년05월15일
(11) 등록번호 10-0171227
(24) 등록일자 1998년10월19일

(21) 출원번호 10-1994-0001430
(22) 출원일자 1994년01월27일
(65) 공개번호 특1994-0018663
(43) 공개일자 1994년08월18일
(30) 우선권주장 010,626 1993년01월28일 미국(US)

(73) 특허권자 텔레다인 인더스트리스, 인코오포레이티드 게리 엘. 릴레이
미합중국 캘리포니아 90067 로스 앤젤레스 슈트 1800 애비뉴 오브 더 스타즈 1901
(72) 발명자 모하메드 라자크
미합중국 캘리포오니아 91745 하시엔다 하이츠 #342 하시엔다 부울러바드 2401
(74) 대리인 이상섭, 나영환

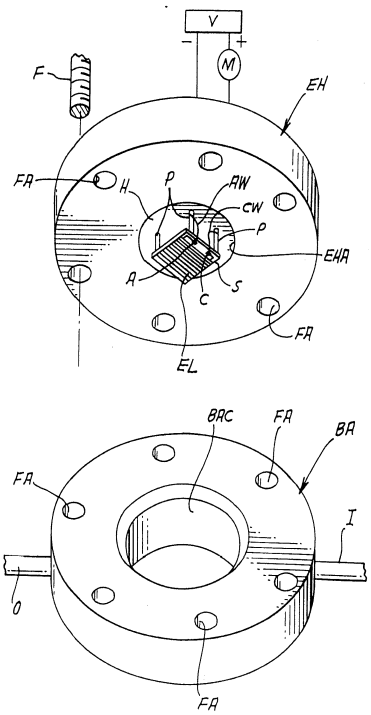
심사관 : 김인기

(54) 가스 센서

요약

본 발명은 화학적 센서에 있어 전해질로서 유용한 멤브레인 또는 박막형태의 개선된 과불소화, 이온-교환 중합체에 관한 것이다. 이 중합체는 대략 180℃ 이하에서 중합체의 이온 전도성을 유지하도록 붕산 또는 붕산과 인산의 혼합물과 같은 산으로 처리한다. 개선된 중합제 전해질은 서로 맞물린 양식으로 배치된 전극과 이 전극 위에 주조된 전해질 필름을 가진 두 전극구조에 의해 수분을 감지하는데 이용된다. 이 전해질은 각종 가스를 감지하기 위한 세 전극 센서에 포함된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

가스 센서

[도면의 간단한 설명]

제1도는 전해식 감지 전지 또는 전기화학식 감지 전지에 유용한 본 발명에 따른 개량된 전해질 소자에 대한 개요도로서, 본 발명을 구체화한 도면.

제2도는 제1도 유형의 전해질 소자를 이용한 전해식 수분 감지 전지조립체에 대한 분해도에 관한 것으로서, 부재들은 분리해내어 블록형으로 도시한 본 발명을 구체화한 도면.

제3도는 제2도의 센서 홀더(sensor holder)에 대한 분리 정면도.

제4도는 제3도의 센서 홀더에 대한 분리 후면도.

제5도는 제4도의 선 5-5를 따라 절단한 단면도.

제6도는 제2도의 센서 블록에 대한 분리 저면도로서, 부재들은 점선의 외곽선으로 도시한 도면.

제7도는 제6도의 센서 블록에 대한 분리 상면도.

제8도는 제7도의 선 8-8을 따라 절단한 단면도.

제9도는 표면에 전해질 층이 없는 상태의, 표면상에 서로 맞물린 전도선이 용착된, 제2도의 두 전극 감지 전지용 제2도 기판의 분리 상면도.

제10도는 전압 전위 적용과 전류 감지 회로를 나타내는 제9도의 전극단자에 대한 다이아그램.

제11도는 표면상에 서로 맞물린 전도선이 용착된, 제2도 유형의 세 전극센서에 사용하기 위한 세 전극용 제9도 기판 유형의 분리 상면도.

제12도는 감지 및 카운터 전극간에 연결된 블록 형태로 감지 회로와 작동 및 기준 전극 사이에 정해진 전압 전위의 연결을 나타내는 제11도 유형의 세 전극 구성에 대한 다이아그램으로서, 본 발명을 구체화한 도면.

제13도는 제1도의 전해질을 이용한 세 전극, 전기화학식 감지 전지에 대한 부분 정단면 조립도로서, 본 발명을 구체화한 도면.

제14도는 특정 가스류를 전기화학적으로 감지하기 위한, 제13도 센서조립체에 대한 부분 입면, 정단면도.

제15도는 제14도의 세 전극 센서에 연결된 감지 회로 수단과 퍼텐시오스타트(potentiostatic) 회로 수단을 블록 형태로 나타낸 개요도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

EL : 전해질층　　S : 기판

A : 양 전극　　C : 음 전극

AL,CL : 전도선　　AW,SW : 납선

H : 헤더　　EH : 전극 홀더

EHA : 중앙 구멍　　BAC : 공동

BA : 블록　　I : 주입구 튜빙

O : 배출구 튜빙　　V : 전원

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가스 센서 및 더욱 구체적으로는 화학식 센서에 있어 전해질로서 유용한 고형의, 과불소화 이온-교환 중합체의 개량품 및 두 전극, 갈바니(galvanic) 구성체 및 세 전극, 폴라로그래픽 구조체 양자에 상기 개량된 전해질 소자를 사용하여 제조한 개량 센서에 관한 것이다.

본 발명은 1990년 4월 23일자 출원되어 본 출원과 동일한 양수인에게 양도된 미합중국 특허 출원 일련 번호 제513,091호(1992년 11월 17일자로 미합중국 특허 제5,164,053호로서 특허 허여됨)에 개시되고 청구된 전기화학식감지 전지 및 처리된, 고형의 이온-교환 중합체 전해질 소자의 개량품이다. 상기 종래 문헌에서는, 전기화학식 감지 전지가 단지 몇몇 가스, 즉 산소 및 수소만을 감지하는 것에 국한되었다. 십억분율(parts per billion) 범위로 반응성 가스를 감지할 수 있는 전기화학식 센서에 유용한 전극과 관련해서, 1992년 2월 4일자로 특허 허여되고 본 출원인과 동일한 양수인이 권리를 소유하고 있는 미합중국 특허 제5,085,760호에 기재되고 청구된 전극은 가스를 전기화학적으로 감지하는데 있어 본 발명에 유용하다.

반도체 및 집적 회로 조립 공정의 효율은 제작 과정에 이용되는 재료의 품질뿐 아니라 제작 장소의 환경에 대해서도 민감하다. 선행 특허 제5,085,760호의 발명은 제작 과정에 필요한 불활성 블랭킷팅(blanketing) 가스에 존재하는 십억분율 범위의 극히 소량의 산소를 감지하거나 검색하는 것에 관한 것이다. 제작 공정시의 문제점은 가스 공급 기류 내 극히 소량의 수분의 존재도 집적회로 등의 생산량 및 품질 양자 모두에 큰 영향을 미칠 수 있다는 것이다. 종래, 높은 수치의 백만분율(ppm) 내지 십억분율(ppb) 이하 수준의 가스 공급기류 내 수분을 검색하기 위해 각종의 정교한 분석 기구가 개발되었다. ppb(parts per billion) 이하 수준의 측정에 이용된 다수의 상기 종래 기구는 상당히 복잡하고 고가이다. 가스 내 물을 분해 또는 분열하는 전해 메카니즘에 의거한 종래 기구는 비교적 간단하고 가격도 저렴하지만, 십억분율 이하수준의 수분을 측정하는데 있어 감도가 부족하고 느린 감응 및 회복 시간을 나타낸다. 이들 전해식 습도계는 문헌 F. A. Keidel, Analytical Chemistry, Vol. 31, No. 12, 페이지 2043(1959)에 기재된 원리를 이용하였다. 상기 잘 알려진 종래의 습도계는 오산화인 P_2O_5와 같은 흡습성 전해질로 덮여진 한 쌍의 전극을 가진 전해식 전지로 이루어져 있다. 이 센서에서, 가스 내 수증기는 흡습층 표면에서 흡수되어 가스상의 산소와 수소로 전해된다. 전해식 전지에 의해 인출된 전류를 통해 전해되는 물의 양을 직접 측

정할 수 있다. 평형상태에서의 전지 전류와 가스 유속에 의해 가스 기류 중의 물의 양이 절대적이고 지속적으로 측정된다.

키들(Keidel) 원리에 의거한 상이한 물리적 구성을 가진 전해식 전지가 문헌에 기재된 바 있다. 가장 효과가 현저하고 빈번히 사용되는 물리적 구성은 말단에서 말단까지 전선관의 내벽상에 평행으로 나선 배치된 한 쌍의 전극선을 가진 도관 또는 대안적으로는 승온에서의 전해에 의해 인산 박층을 탈수시킴으로써 유도된 흡습성 필름 P_2O_5의 박층으로 피복된 절연 표면상에 용착된 전극의 서로 맞물린 그리드(gird)의 형태이다. 이러한 구성체의 주된 문제점은 전해질 층이 (1) 다량의 수분에 장기간 노출되면 전극을 유출시키는 경향이 있는 인산으로 전환되며, (2) 십억분율 이하 수준의 수분량을 가진 가스에 장기간 노출시키면 전해질층의 균열이 야기된다는 것이다. 이러한 원치 않는 상태는 둘다 전해질층의 단절을 야기시키며 결과적으로 센서는 그 감도를 상실하게 된다. 또한, 전해질 층이 완전히 탈수되면 수분 함량의 소폭 변화에 대한 센서의 감응이 매우 둔감된다.

미합중국, 델라웨어주의 윌밍톤에 소재하는 이. 아이 듀 퐁 드 뉴모르 앤드 컴패니, 인코오포레이티드(E. I. du Pont de Nemours Company, Inc.)에서 시판하며 나피온(Nation) 소자라는 상품명으로 알려진 종래의 고형의, 과불소화 이온-교환 중합체가 전해식 센서의 전해질 소자로서 사용되어 왔다. 상기 이온-교환 중합체는 미량의 물 감지를 위해 한쌍의 전극 사이에 샌드위치된 박막 형태로, 1985년 4월 30일자 특허 허여된 미합중국 특허 제4,514,278호에 개시된 것이다. 1990년 9월 4일자 특허 허여된 미합중국특허 제4,954,238호는 관상 기판상의 전극쌍 위에 주조된 나피온 유형의 이온-교환 필름 형태의 수분 감지 습도계 소자에 대해 기술하고 있다. 이들 나피온 장치는 키들-오산화인 필름 자체보다는 단점이 적은 것으로 판단된다. 그러나, 이들 나피온을 주재료로 하는 습도 센서는 동일한 물리적 구성과 낮은 검출 한계치에 대해 비례 효과를 나타내는 P_2O_5를 사용한 것에 비해 두 등급 이상 정도 감도가 떨어진다. 과불소화 이온-교환 중합체전해질(나피온)의 낮은 감도는 주로 소량의 수분의 존재 하에서 나피온 중합체의 이온 전도성 감소에 기인한다. 물이 나피온 멤브레인에서 이온전도가 발생하도록 나피온 중합체의 설폰산 그룹의 수소 이온을 용매합시키는데 필수적이라는 것은 잘 알려진 사실이다. 이 때문에, 비습윤된 가스를 가지며 중합체에 물을 공급하기 위한 수단이 없는 매우 건조한 환경이나 약 100℃ 이상의 온도에서 전해질 소자로서 이온-교환 중합체를 사용하는 것은 불가능하다.

상기 언급된 선행 기술인 미합중국 특허 제5,164,053호에는 센서의 전해질 소자로 고형의, 과불소화 이온-교환 중합체(PFIEP) 소자를 이용하는 개량된 전기화학식 감지 전지에 대해 기술되어 있다. 전술된 특허에 의해 당해 기술 분야에 교시된 전해질 소자는 180℃ 정도의 온도 이하에서 중합체의 이온 전도성을 유지하기 위해 인산으로 평형시킨 고형의 중합체 전해질을 이용한다. 이 선행 특허는 중합체에 물을 첨가할 필요 없이 중합체와 이온전도성을 유지하기 위해 수소 결합 네트워크를 제공하는 인산에 의해 이온-교환의 설폰산 그룹의 수소 이온을 용매합시키는 것에 대해 교시하고 있다. 이에 대한 일반 구조식은 다음과 같다:

$$-CF_2-SO_3H+H_3PO_4 \quad \rightarrow \quad -CF_2-SO_3^{-}(H_4PO_4)^{+}$$

PFIEP 소자의 H^+ 용매합 산 산 용매합된 PFIEP 산 그룹

전해식 습도 센서에 있어 나피온 물질의 용액에 인산을 혼입하는 것이 공지의 종래기술보다 뛰어난 감도로 비교적 건성의 환경에서도 기능한다는 사실이 문헌에서 보고되었음이 최근에야 알려지게 되었다. 이는 문헌 Huang 등, Analytical Chemistry, Vol. 63, No. 15, 1991년 8월 1일, 페이지 1570-1573에 기재되어 있다. 백만분율 이하의 수분량을 검출하기 위한 공지의 습도 센서는 통상 30-100볼트에서 작동된다. 이러한 전기적 작동조건하에서, 인산은 탈수 형태의 오산화인 P_2O_5로 쉽게 전환된다. 이는 전해질층으로 하여금 그 연속성을 상실하게 하며 이에 의해 센서는 그 감도를 상실한다. 본 발명의 발명자는 전기화학식 센서에 인산 평형화된 과불소화 이온-교환 중합체 전해질을 사용하고, 두 전극 사이의 전압을 미합중국 특허 제5,164,053호에 기재된 바와 같이 통상 1.23볼트 이하로 하는 경우(1.23볼트는 수소와 산소 전극 사이의 열역학적 전압임), 인산이 탈수 형태로 전환되지 않으며 따라서 전해질 소자의 전도성이 유지된다는 사실을 밝혀냈다. 본 발명의 발명자는 또한 수분 센서에 인산 처리된, 고형의 과불소화 이온-교환 중합체 전해질 소자를 이용하고, 전압을 통상 30-100볼트로 하는 경우는, 장시간에 걸쳐 극히 건성의 환경(십억분율 정도의 습도)에서 인산의 일부가 P_2O_5 형태로 전환되며 이에 의해 센서 감도의 저하가 야기된다는 사실을 알아냈다.

선행 기술의 또 다른 양태는 Surface Type Microelectronic Gas and Vapor Sensor에 대한 1990년 2월 13일자 특허 허여된 미합중국 특허 제4,900,405호에 밝혀져 있다. 이 종래기술은 주로 이온 이동이 빠르도록 기판의 표면상의 활성 부위내 동일 면상에서 서로 근접하게 배치한 두개, 세 개 또는 그 이상의 전극 구조체를 가진 각종 미세-감지 구조체에 대해 기술하고 있다. 이 기판은 전기 절연재 또는 반도체 재료로 구성된 것일 수 있다. 이들 구조체는 나피온 유형의 이온-교환 중합체를 포함한 고형의 전해질을 사용하며 이러한 중합체의 흡습성을 이용한 것이다. 그러나 나피온 유형의 이온-교환부재를 이용하는 상기 구조체는 모두 건조되어 전술한 마이크로 센서가 비활성화되는 것을 막기 위해 고형의 전해질 매질과 접촉되게 수성 저장기를 사용해야 한다. 이러한 문제점은 전술한 미합중국 특허 제5,164,053호에 의해 해결되며 본원에 의해 더욱 개선된다.

세 전극과 함께 수성 전해질을 이용하는 다른 선행 기술은 주변 공기 중의 각종 불순물을 별도로 검출하고 측정할 수 있는 수단을 기재하고 있는데, 이는 미합중국 특허 제3,776,832호에 밝혀져 있다. 가스상의 유독성 대기 오염물질은 공기중의 일산화탄소, 산화질소, 탄화수소, 에탄올 및 메탄올로 구성된 그룹 중에서 선택하였다. 이는 동일한 공기 샘플을 일련의 개별 전지를 통해 운반함으로써 수행되는데 이때 각 전지는 단일 불순물만을 검출하도록 구성되고 한정되어 있다. 이 선행 기술 특허는 감지하고자 하는 가스류에 따라 선택된 전압을 가진 세 전극 센서 중 기준 전극과 양극 또는 감지전극간에 일정 또는 고정된 상대적인 전위차를 유지하기 위해 퍼텐시오스타트회로 수단을 사용하는 것에 대해 기술하고 있다.

이후, 계속 사용하는 동안에 건조되지 않는, 현재 공지된 시판용 장치보다 안정성이 크고 감응과 회복 시간이 빠르며, 비교적 저렴한 전기화학식/전해식 개량 센서에 대한 요구가 있어 왔다.

본 발명은 장기간 동안 이온 전도성을 유지하는, 센서의 전해질 소자로서 인산이나 붕산 또는 붕산과 인산의 사전 선택된 혼합물로 처리된 고형의, 과불소화 이온-교환 중합체(나피온)로 구성된, 저렴한 고형의 개량 전해질소자를 제공한다. 전술한 유형의 산 평형시킨, 고형의 과불소화 이온-교환중합체는 반응물 또는 그 생성물이 상기 이온-교환 중합체와 화학적으로 반응하지 않아 중합체의 이온 전도성이 상실되는 경우의 전기-활성 가스류 검출용 전해식 전지에 전해질 소자로 사용할 수 있다.

개량된 전해질 소자를 포함하는 감지 전지와 관련해서, 전해식 센서는 갈바니 또는 폴라로그래픽 유형으로 전해 작용을 수행하기에 적합한 전도성물질로 된 소정의 수의 전극을 부착함으로써 생산된다. 개량된 전해질 소자를 사용하는 전기화학식 센서는 상기 특허 제5,164,053호에 기술된 바와 같이 갈바니 전지 구조 중, 한쌍의 통기성 또는 가스 확산 전극 사이에 개량된 전해질 소자를 샌드위치하거나, 폴라로그래픽 유형의 개량된 전해질 소자의 동일면상에 두 전극 또는 세 전극을 적용시킴으로써 제조할 수 있다. 개량된 전해질은 또한 특정 전기활성 가스류를 감지하기 위한 목적으로, 두 전극 또는 세 전극의 전기화학식 센서에 이용할 수도 있다.

폭넓은 구조적 관점에서 볼 때, 개량된 전해질 소자는 180℃ 이하의 온도에서 그 이온 전도성을 유지하기 위해 산으로 처리된 과불소화, 이온-교환 중합체소자의 박막 또는 박층 멤브레인의 형태로 할 수 있다. 중합체의 산 처리는 붕산 단독 또는 붕산과 인산의 사전 선택된 혼합물로 수행한다.

센서의 관점에서 볼 때, 전해식 센서는 세 전극 구조체를 이용할 경우, 가스 또는 특정 가스류 중에서 수분을 감지하기 위한 다수의 전극을 장착한 기판 상에 처리된 이온-교환 중합체의 박막을 용착시킴으로써 제조할 수 있다. 멤브레인 형태로 된 동일 처리된 전해질 소자는 두 전극 또는 세 전극 구성체에 선택된 가스 감지용 전기화학식 센서로 사용할 수 있다. 세 전극 구성에 있어서는, 감지하고자 하는 목적 가스류에 따라 감지 전극과 기준 전극 사이에 소정의 전위를 유지하기 위해 퍼텐시오스타트 회로 수단이 이용된다.

도면을 참고로 하여 본원을 살펴보면, 제1도에는 임의의 전기화학식센서에 사용될 수 있는 형태의 본 발명의 전해질 소자 EL에 대해 상세히 기술되어 있다. 사용된 기본 재료는 중합체에 수소 결합 네트워크를 제공하여 물 첨가 없이도 중합체의 전도성을 유지하도록 이온-교환 중합체의 설폰산그룹의 수소 이온을 용매합하는 산 또는 산의 혼합물로 평형시킨 고형의, 과불소화, 이온-교환 중합체이다. 본 발명자는 중합체 수소 이온의 용매합이 본 명세서에 참고문헌으로 인용된 상기에서 언급된 바 있는 미합중국 특허 제5,164,053호에서 인산에 대해 기재된 바와 동일한 방법에 의해 인산 외에 붕산과 같은 비교적 약산을 사용함으로써 수행할 수 있다는 사실을 또한 밝혀냈다. 전해식 수분 센서에 있어, 붕산이 무수 산화 붕소로 전환되는 것은 동일 작동 조건하에서 인산이 P_2O_5 무수 형태로 전환되는 것에 비해 미미하다. 그러므로, 수득되는 붕산 처리된 중합체 멤브레인 EL은 장기간 동안 이온전도성을 유지한다. 그러나 붕산 평형시킨 중합체 EL은 인산에 비해 붕산에 의해 제공된 수소 결합 네트워크가 상대적으로 적기 때문에 인산 평형시킨 중합체보다 이온 전도성이 현저히 낮다. 소량 %의 인산을 포함하는 붕산으로 중합체를 평형시키면 극히 건성의 조건하에서도 중합체의 이온 전도성이 증대되고 장기간, 즉 수개월간 전도성이 유지된다는 사실이 밝혀졌다. 붕산과 인산의 혼합물로 평형시켰을 때 중합체의 이온 전도성 증가는 전술된 산 그룹의 모든 수소 이온이 인산에 의해 용매합될 때까지 혼합물 내 인산의 농도와 직접적으로 관련이 있다. 그러므로, 감지하고자 하는 가스에 따른 가스센서에서 요구되는 안정성과 이온 전도성 정도에 따라, 중합체를 제1도에 예시된 바와 같이 붕산 단독으로 또는 붕산과 인산의 특별히 사전 선택된 혼합물로 평형시킬 수 있다는 사실이 밝혀졌다.

나피온 유형의 산 평형시킨, 과불소화, 이온-교환 중합체 전해질, EL은 전기화학적으로 산화되거나 환원될 수 있는 임의의 가스의 분석에 대한 경우를 비롯하여 반응물 또는 그 생성물이 중합체 전해질, EL과 화학적으로 반응하지 않아 전해질의 이온 전도성이 상실되는 임의의 전해성 반응에 대한 어떠한 전해식 전지에도 사용될 수 있다. 전해식 전지는 갈바니 또는 폴라로그래픽 유형의 불활성 금속 또는 금속 합금 전극 둘 이상으로 구성한 것일 수 있다. 목적하는 전기화학적 반응을 진행시키기에 적합한 것이라면 어떠한 전극 재료 및 작동 또는 감지 전극의 전압을 선택해도 무방하다.

전해식 전지는 박층 멤브레인 또는 박막의 형태로 제1도의 전해질 소자를 이용함으로써 구성할 수 있다. 박막을 선택하는 경우, 전해질 EL은 산화 및 환원에 대해 내성이 있는 적합한 절연 기판상의 둘 비상의 전극 위에 박막을 주조하는 도중 또는 이후에 처리하거나 평형시킬 수 있다.

박막의 전해질 EL 선택시, 전해질 EL의 박막을 제조하기에 바람직한 혼합물은 2.5%의 알코올 중 과불소화, 이온-교환 중합체, 나피온, 10% 인산 수용액과, 2.5% 붕산 수용액의 2.5:1:1 혼합물이다. 이렇게 제조한 혼합물을 사용하여 절연 기판 상에 배치된 둘 이상의 전극 위에 소정 두께의 박막을 주조한다. 그후, 상기 전체 조립체 즉, 기판, 전극 및 제조한 혼합물을 고형의 코팅 EL이 기판상의 전극 위에 형성될 때까지 100℃ 이상으로 가열하여 모든 용매를 증발시킴으로써 조립체를 완성한다.

상기 전해질 층 EL의 제조에 관한 이해를 기초로, 제2 내지 10도의 주조전해질 층을 이용한 수분 센서에 대해 상세히 설명하고자 한다. 전극의 바람직한 배치형태는 표면상에 전해질 층 EL이 형성되기 이전에는 제9도에 최선의 상태로 도시된 바와 같이 전기 전도선이 서로 맞물려 있는 형태이다. 전도선이 서로 맞물린 형태는 적합한 기판 상에 용착시키는 방법에 잘 알려져 있다. 제9도에 도시된 기판 위의 구성은 두개의 전극, 전해식 수분 센서에 사용하기 위한 것이다. 기판 S는 알루미나 등과 같은 비-흡습성 소재로 구성된다. 양 전극 A 및 음 전극 C 에 대한 두개의 전극 단자는 기판 S의 한쪽 말단, 제9도에 도시된 바와 같이 우측 말단에 인접 배치되어 있어 기판 S 상의 전도선의 양호한 전기적 접촉을 제공하고 외부 납선에 전기적으로 연결되어 있다(제9도에는 제시되어 있지 않음). 전도선 AL은 제9도에 도시된 바와 같이 양극 단자 A에서 종결되어 있고 기판의 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면 근처까지의 다수의 평행 전도선으로 기판의 상단면에 걸쳐 연장되어 있는 양극선이다.

양극선 AL은 제9도에 명백히 제시되어 있는 바와 같이 음극 단자 C에서 종결되는 음극선 CL과 서로 맞물

린 양식으로 배치되어 있다. 음극선 CL은 양극선과 동일한 평행 배열로 배치되어 있으나 선 AL사이에 위치하고 있다. 선 AL과 CL 사이의 간격은 수분 센서에 필요한 작동 조건에 따라 바람직한 간격이라면 어떠한 간격으로 해도 무방하다. 전도선 AL과 CL 사이의 통상적인 간격은 0.003인치일 수 있다. 두 전극은 전해질 EL이 선을 거의 덮고 있을 때 단자부 A 및 C로부터의 선 AL 및 CL의 총 길이에 의해 한정된다. 두 전극구성에 있어, 적절한 전압은 감지하고자 하는 가스(수분)의 전해성 분해에 대한 바람직한 감도에 따라 10 내지 70볼트 내에서 선택된다. 이렇게 정해진 전압 V는 제10도에 다이아그램으로 도시된 바와 같이 양극 및 음극 단자 A 및 C에 연결된다. 가스 내 수분을 감지하기 위한 수분 센서의 구성에 있어, 전극, 양극 및 음극은 백금 Pt 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속합금으로 구성한다. 전극 구성 이후, 전술한 바와 같이 제조한 전해질 EL 혼합물을 서로 맞물린 전도선 AL 및 CL 위에 주조하여 그 표면 위에 고형의 전해질 코팅 EL을 형성한다(제2도 참조). 전도선 AL 및 CL 위에 주조시 이전해질 층 EL은 전도선이 그 표면 위에 용착된 전해질 층 EL과 밀착되도록 한다. 또한, 전해질 EL은 선 AL과 CL 사이의 갭을 가교한다. 잘 알려져 있는바와 같이, 나피온 재료로 구성된 전해질 EL은 본래 흡습성이며 전술한 바와 같이 산 처리 후에도 그 상태로 남아 있어 수분 함유 가스 기류에 노출시 수분을 흡수한다. 층 EL에 의한 수분의 흡수 및 양극과 음극 단자 A와 C에 걸친 10 내지 70볼트 사이의 전위 적용(제8도 참조)에 의해, 가스 기류는 전기 분해적으로 분해하게 된다. 수분 함유 대기 기류의 경우, 전해질 상에서 충돌하는 대기 기류 중의 수분 또는 물, H_2O는 수소와 산소로 분해된다. 이러한 작용에 의해 전류가 각각의 선 AL 과 CL 사이에서 단자 A 및 C로 흐르게 되며, 이 전류의 양을 통해 전해질 EL에 노출된 주변 대기중 물 또는 수분 함량을 측정한다. 붕산 또는 붕산과 인산의 사전 선택된 혼합물로 처리한 전해질 EL을 사용함으로써 사전에 예상했던 것보다 안정성이 크고 감응과 회복 시간이 빠른 전해식 가스 센서를 생산할 수 있음이 밝혀졌다.

기판 S가 전도선 AL 및 CL 위에 배치된 전해질 막 EL로 구성되면(제2도 참조), 제2도에 도시된 바와 같이 단자 A 및 B에는 이 단자 A 및 B에 전기적으로 연결되어 이로부터 바깥쪽으로 연장된 가는 납선 AW 및 SW이 제공된다. 기판 S의 이면에는 기판 S의 네 모서리에 인접해 고정되어 기판 S의 이면으로부터 사전 선택된 거리만큼 연장된 네 개의 떨어져 위치한 지지기둥 P가 제공되어 있다(제2도 참조). 제2도에서는 세 개의 기둥이 보인다. 이렇게 한정된 전해식 센서는 제2 내지 5도에 제시된 바로부터 이해할 수 있듯이 중앙 구멍 EHA를 가진 실린더형 전극 홀더 EH에 장착된다. 제2도에 제시된 바와 같이, 중앙 구멍 EHA는 그 내부에, 구멍을 채우며 헤더 H와 간격을 두고 기판 S를 유지시키는 밀봉 혼합된 비-전도성 주조물을 가지고 있으며 이에 의해 홀더판 EH의 이면과 간격을 두고 지지되어 있다. 가늘은 납선 AW 및 CW는 한쌍의 인접 기둥 P에 전기적으로 연결되어 있고 이에 의해 기둥은 센서로부터 전류를 전기적으로 전도한다. 기둥 P는 헤더 H를 통해 이로부터 상방으로 홀더 EH(미제시)의 상단면에 연장되어 있다. 이는 외부전기적 연결부에 대해 전도성 기둥 P에 대한 접근을 가능하게 한다.

수분 센서 조립은 홀더판 EH에 블록 BA를 장착함으로써 완성된다. 블록 BA도 또한 공동 BAC 내부에 제2도의 기판 S를 수용하도록 한정된 중앙공동 BAC와 실린더형을 이룬다(블록 BA에 대한 보다 상세한 설명은 제2,6-7도 참조). 블록 BA는 공동 BAC의 대향 면상에 직경 방향으로 배치된 방사형 연장된 한쌍의 구멍 BAA를 가지고 있어 블록 BA의 대향면으로부터 공동과 통해져 있다. 구멍 BAA의 직경은 여기에 고착된 가스 운반 튜브를 수용하고 고착시키도록 구성된다(제6 및 8도 참조). 이 튜브는 제2도에서 튜브 I 또는 가스 주입구 튜빙 및 튜브 O 또는 가스 배출구 튜빙으로 명시되어있다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, 주입구 튜빙 I로 운반된 임의의 가스 또는 수분 함유 대기는 공동 BAC를 통과하여 배출구 튜빙 O로 배출된다. 블록 BA의 경우, 구멍 BAA에 튜브 I 및 O를 조립함으로써, 블록 조립이 완성된다. 수분 센서 조립은 홀더판 EH의 바닥면이 블록 BA의 상단면과 맞도록 블록 BA의 상단면에 홀더 EH를 장착함으로써 완성되며(제2도에 제시), 기판 S 상의 센서 조립체는 블록의 공동 BAC 내부에 수용된다. 공동 내에 주입구 I로 운반되어 튜브 O로 배출되는 가스 기류의 통로에 전해질 층 EL을 가진 센서 조립체를 효과적으로 위치시킨다. 이 조립체는 평판 EH및 블록 BA의 원주 주변에 제공된 동축 구멍 FA에 수용된 조임쇠 F에 의해 서로 고정되는데, 도면에는 12개의 조임쇠 구멍이 도시되어 있다. 평판 EH및 블록 BA에 대해 구멍 FA와 함께 하나의 조임쇠 F가 도시되어 있다. 이 조립 완성시, 기둥 P는 전술한 바와 같이 이면상의 헤더 H의 바깥쪽으로 연장되어 그 면으로부터 접근 용이하게 되어 있다(제4 및 5도 참조). 제2도에 제시된 납선 AW 및 CW에 의해, 전도성 기둥 P 의 대향면은 전기화학적 반응을 진행시키고 선 AL과 CL 사이에 전류를 생성시키도록 판 EH의 이면으로부터 두 기둥으로, 선정된 전원 V에 연결될 수 있는데, 이때 전류량은 튜빙 I를 통해 공급된 가스중의 수분의 양을 나타낸다. 전류는 전원 V로부터 사전 선택된 전압 적용시 전해질 층 EL 내에 흐르는 전류를 측정하는, 블록 M으로 표시된 적합한 감지 회로에 의해 측정된다. 감지 회로는 현재 공지된 회로로도 수분량을 직접 판독할 수 있도록 용이하게 조정할 수 있다.

두 전극에 대한 본 발명의 바람직한 구체예인 전해식 센서는 전술한 바와 제2도에 도시된 바와 같이 구성되더라도, 전해성 작용을 생성하기 위한 감지전지는 전해질 소자 EL로서 기능하도록 붕산 또는 전술된 붕산과 인산의 혼합물로 처리한 고형의, 과불소화 이온-교환 중합체의 멤브레인을 사용함으로써 제조할 수 있다는 사실을 알아야 한다. 이 구성에 있어, 멤브레인 소자 EL은 미합중국 특허 제5,164,053호에 기재된 바와 같이 구성되며 상기 참고로 인용된 미합중국 특허 제5,085,760호에 기재된 유형의 통기성 또는 확산 전극 한쌍과 함께 사용된다. 구체적으로,'760 특허에 기재된 전극은 미합중국, 매사츄세츠주의 뉴턴에 소재하는 프로토테크 컴패니(Prototech Company)에서 시판되고 있는 것으로, 목적하는 고 표면적 금속 촉매 확산 표면을 가지고 있다(이러한 모든 것은 본 명세서에 참고 문헌으로 인용된 '760특허의 제6란에 구체적으로 기재되어 있음). 멤브레인 EL은 미합중국 특허 제5,164,053호에 기재된 형태인, 갈바니 구성체로 양 전극과 음 전극 사이에 샌드위치된 것일 수 있다. 대안 방법으로, 확산 전극을 멤브레인 EL의 동일면상에 사전 선택된 거리를 두고 위치시켜 목적하는 전해성 작용을 제공하도록 할 수도 있다. 멤브레인 EL 이용시, 링(15) 및 (16)과 같은 밀착 링을 미합중국 특허 제5,164,053호에 기재되고 논의된 출력 납선에 의해 전극에 고정시킨다.

제11도에는 전술한 바와 같이 제조하고 제9도와 관련해서 기재한 전도선 CL 및 WL과 함께 기판 S 상에 용착된 전해질 EL의 박막을 이용하는 유형인 세 전극, 폴라로그래픽 유형의 가스 센서가 도시되어 있다. 차이점은 제11도에서는 제3 또는 기준 전극 R이 또한 도시된 바와 같이 기판 S의 상단면 상에 용착되어 있다는 것이다. 제11도의 두 전극은 카운터 C 및 작동 W로 표시되며 이를 연결하는 전기선은 선 CL과 WL로 각각 명시되어 있다. 동일한 방식으로, 기판 S 상의 두 전극의 단자부는 CO 및 W단자로 표시되며 기판 S

상에서 선 CL 및 WL로부터 떨어져 있는 가장자리에 인접해 간격을 두고 배치되어 있다. 기준 전극 단자 R은 두 전극 CO 및 W와 동일한 가장자리를 따라, 작동 단자 W와 간격을 두고 배치되어 있다. 기준 단자 R은 전도선 RL에 의해, 전도선 CL 및 WL과 간격을 두고 배치된 전도성 블록 RB에 연결되어 있으며, 이 블록은 제11도에 도시된 바와 같이 전도선과 거의 같은 면에 있는 사전 선택된 너비와 길이를 가진다. 그후, 단자부 CO, W 및 R만이 노출되도록 전술한 구체예에서와 같이 전도선과 블록 RB 위에 전해질 층 EL을 주조할 수 있다(제12도 참조). 이러한 세 전극 구성에 있어, 전극용으로 선택된 금속은 감지하고자 하는 가스에 따른다. 산소, 수소, 황화 수소 및 일산화탄소 가스를 감지하고자 하는 경우, 모든 전극은 백금 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속 합금 촉매로 할 수 있다. 이산화황, 산화질소 및 이산화질소 가스를 감지하고자 하는 경우는, 작동 및 카운터전극을 순수 금 또는 금 합금 촉매로 할 수 있다. 기준 전극 R에는 작동 전극 W에 따라 정해진 전위가 제공된다. 전압은 전극용 금속 종류 및 감지하고자 하는 가스 종류에 따라 선택된다. 본 구체예에서는, 전도선 CL 및 WL과 기준블록 RB 상에 전해질 층 EL이 용착된다. 이러한 방식에 있어, 그후 가스 센서는 전극 R 및 다른 두 전극 사이에 선택 적용된 전위를 선택함으로서 전술한 가스 중 특정의 한 종류를 감지하도록 조정된다.

기준 및 작동 전극 사이에 적용되도록 선택된 전압은 제15도에 개략적으로 도시된 바와 같이 통상의 퍼텐시오스타트 회로 수단을 제공함으로써 거의 일정한 전압 수준으로 유지시킨다. 유사하게, 전극 W와 CO 사이에 연결된 적합한 감지 회로를 이용하여 전기화학적 반응에 의해 산출된 전류의 양을 감지할 수도 있는데, 이는 제12 및 15도에 블록 M으로 표시된다.

제13및 14도에는 전도성을 유지하기 위해 인산 처리된 박층 멤브레인을 개별적인 가스를 감지하기 위한 세 전극 구성체에 사용하는 것이 도시되어있다. 제13도에는 감지 전지의 조립체가 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 세 가스 확산 전극 S, SC 및 R은 전술한 유형으로, 미합중국 특허 제5,085,760호에 기재된 것과 같다. 감지 가스 확산 전극 S는 한쪽 표면이 전해질 층 EL과 완전 접촉되어 목적하는 촉매 표면을 가지도록 되어 있고 그 반대 표면은 분석하고자 하는 가스에 노출되도록 배치되어 있다. 소자 EL의 동일면상에는 가스 확산 전극 R이 장착되어 있고 그 촉매 표면은 전해질 멤브레인 EL과 밀착되어 있으며, 반대면은 주변 대기에 노출되기에 적합하도록 되어 있다. 제3의 전극은 보조 가스 확산 전극 SC로, 다른 두 전극으로부터 소자 EL을 사이에 두고 반대편에 배치되어 있다. 전극 SC의 촉매 표면은 전해질 EL과 접촉하고 있으며 반대 면은 대기에 노출되기에 적합하도록 되어 있다. 제13도에 도시된 바와 같이, 전극 SC는 테플론으로 구성된 것일 수 있는 두개의 절연 스페이서(10) 및 (11)에 의해 도시된 위치에서 유지된다. 스페이서(10)는 전극 SC와 소자 EL 아래에 배치되어 있으며 반면 스페이서(11)는 전극 SC와 소자 EL 위에 배치되어 있다. 스페이서(10)와 (11) 및 전극 SC의 상기 배열은 구멍 뚫린 홀딩 부재 HM에 의해 유지된다. 구멍 HMA는 대기에 전극 SC가 노출되도록 도시된 바와 같이 사전 선택된 말단 중간면 위에 한정되어 있다. 전극 S 및 R에는 도시된 바와 같이 소자 EL을 사이에 두고 반대 면상에 세 개의 절연 스페이서(12), (13) 및 (14)가 배치되어 있다. 스페이서(12)는 전극 S의 상단에 배치되어 있으며 그 아래에 전극 R과 맞닿게 스페이서(13)가 배치되어 있다. 스페이서(14)는 R전극 아래 공간을 차지하고 있다. 3개의 스페이서 및 전극 S와 R의 상기한 배열은 도시된 바와 같이 대기에 전극이 노출되도록 한쌍의 구멍 HMA를 가진 홀딩 부재 HMR에 의해 유지된다. 부재 HM 및 HMR은 제13도에 도시된 바와 같이 수직 방향으로 전극과 스페이서를 함께 고정시키도록 얕은 U-자형 형태를 가지고 있다.

제14도에서는, 제13도의 전지를 이용한 센서 조립체가 제시되어 있다. 제13도의 전지에서는 설명을 목적으로 전기적 출력 납선을 보유한 전도성 링은 생략하였다. 제14도의 조립체에는 세 전극의 외부 표면과 밀착 배치된 미합중국 특허 제5,164,053호에 기재된 유형으로, 전기 납선이 전기적으로 연결되어 있는 전도성 링이 제공되어 있다. 납선 SL은 전극 S에 인접한 전도성 고리(미제시)에서부터 그리고 유사하게 납선 RL 및 SCL은 전극 R 및SC 인근에서부터 연장된다. 제13도의 전지는 전지의 대향면에 배치된 한쌍의 절연판(15) 및 (16) 사이에 끼워져 있다. 평판(15) 및 (16)은 아크릴재로 구성된 것일 수 있다. 평판(15)에는 홀딩 부재 HM에 대한 구멍 HMA와 함께 배열되어 전극 SC가 대기에 노출되도록 평판을 통해 수평 연장되어 있는 다수의 구멍(15a)이 제공되어 있다. 평판(16)에는 프레임 부재 HMR에 대한 구멍 HMA와 함께 배열되어 기준 전극 R이 주변 대기에 노출되도록 배치되고 이를 통해 수직 연장되어 있는 구멍(16a)이 있다. 분석하고자 하는 가스는 부재 HMR의 구멍 HMA와 함께 배열되어 있는 평판(16)에 대한 구멍(16b)을 통해 운반되어 전극 S의 표면과 접하도록 되어 있다. 평판(15) 및 (16)은 제14도에 제시된 바와 같이 그 대향 단부와 인접한 평판을 통해 연장되어있는 한쌍의 조임쇠(20) 및 (21)에 의해 센서와 압착 유지된다.

분석하고자 하는 가스는 블록 형태로 도시된 공급원으로부터 제공되는 것으로 제시되어 있다. 한쌍의 가스 튜브 GI 및 GO는 평판(16)의 외측표면과 간격을 두고 지지되어 있는 평판(22)에 의해 지지된 상태로 도시되어 있다. 이는 도시된 바와 같이 평판(16)에 고정되어 있고 부재(22)의 단부에 인접 연장되어 있는 실형태의 한쌍의 지지 조임쇠(23) 및 (24)를 제공함으로써 실현된다. 지지 부재(22)에는 적합한 구멍을 통해 튜브 GI 및 GO가 장착되어 있으며 그 길이는 구멍(16b)에 인접하게 연장된다. 이를 위해, 평판(16)에는 튜브 GI 및 GO를 수용할 넓은 구멍(16c)이 제공되어 있다. 튜브 GI는 분석하고자 하는 가스의 공급원에 연결되어 있으며, 이 튜브를 통해 운반되어 방출됨으로써 감지 전극 S에 대해 충돌한다. 구멍(16c)에는 그 개방 단부를 밀폐하기 위한 밀폐 덮개(미제시)가 제공되어 있다. 그후 가스는 튜빙 GO를 통해 구멍(16c)으로 배출된다. 전극 R 및 S는 제15도에 제시된 바와 같이 각각의 납선 RL 및 SL에 의해 적합한 퍼텐시오스타트 회로 수단에 연결되어 감지하고자 하는 가스에 따라 전극간에 일정한 전위차를 제공한다. 이 센서에 의해 감지될 수 있는 가스는 전기화학적으로 산화 또는 환원될 수 있는 가스이다. 예를 들어, 산소, 수소, 황화 수소 및 일산화탄소를 감지하는 것이 목적하는 바일 경우, 세 전극은 감지 및 기준 전극 사이에 적합한 전압을 선택하고 백금 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속 합금 촉매로 할 수 있다. 마찬가지로, 이산화황, 산화질소 및 이산화질소를 감지하고자 하는 경우는, 전기화학적 반응이 진행되도록 세 전극에 연결된 적절한 전압을 적용한고 순수 금 또는 금 합금 촉매로 감지 전극 S 및 보조 전극 SC를 구성할 수 있다.

전기화학적 반응에 의해 발생된 전류는 감지 전극 S와 보조 SC 사이로 흘러, 이들 기능을 수행하기 위한 목적의 통상의 감지 회로에 의해 외부적으로 감지되고 측정되며 표시될 수 있다. 이는 블록 M으로 제15도에 제시되어 있다.

본 발명은 센서 전해질로서 사용하기 위한 붕산 또는 붕산과 인산의 혼합물로 처리한 개선된 과불소화,

이온-교환 중합체에 관한 것으로, 이는 비교적 저렴한 비용으로도 안정성이 크고 감응 및 회복 시간이 빠른 가스 센서의 구성을 가능하게 한다는 사실을 당업자라면 이해해야 한다. 전해질은 기판 상에 고형의, 멤브레인 형태 또는 박막 주조물 형태로 이용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

가스 혼합물 중 전기화학적으로 활성인 가스의 농도를 감지하거나 가스를 전기 분해하기 위해 감지 전지에 사용하기 위한 전해질로서, 인산과 붕산의 사전 선택한 혼합물 또는 붕산만으로 평형시킨 고형의, 과불소화, 이온-교환중합체 물질을 포함하고 있어, 상기 전해질 물질을 이용하는 센서로 하여금 장기간 유지시 향상된 이온 전도성 및 우수한 안정성, 빠른 감응 및 회복시간을 나타내는 감지 전지를 생산하도록 하는 전해질.

청구항 2

전해식 센서를 제조하는 방법으로서, 절연성의 비-흡습성 기판을 제공하는 단계, 상기 기판에 다수의 전극을 장착하는 단계, 알코올 중의 2.5% 이온-교환 중합체, 10% 인산 수용액 및 2.5% 붕산 수용액의 2.5:1:1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 기판상의 전극 위에 상기 단계에서 제조한 혼합물로 된 소정 두께의 박막을 주조하는 단계 및 상기 전극 위에 상이 이온-교환 중합체의 고형 코팅이 형성될 때까지 상기 기판 조립체를 100℃ 이상으로 가열하여 모든 용매를 증발시킴으로써 수득된 전해질이 대략 180℃ 이하의 온도에서 이온 전도성을 유지하도록 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

빠른 감응 및 회복 시간으로, 십억분율(ppd) 수준 이하의 가스 중 수군함량을 전해방식에 의해 감지하는 방법으로서, 붕산 또는 붕산과 인산의 사전 선택한 혼합물로 사전 평형시킨 고형의, 과불소화, 이온-교환 중합체 전해질 소자를 제공하여 전해질 소자가 대략 180℃ 이하의 온도에서 전도성을 유지하도록 함으로써, 반응물 또는 그 생성물이 전해질 소자와 화학적으로 반응하지 않아 전해질 소자의 이온 전도성이 상실되는 전해성 반응에 있어 전해식 전지에 사용 가능한 상태로 상기 전해질 소자를 만드는 단계, 전해질 소자의 한쪽 또는 양쪽면에 다수의 전극을 부착하는 단계 및 전해질 소자에 노출된 수분 함유 가스로부터 수분을 전기 분해하도록 소정의 전위 값을 상기 전극 사이에 적용시켜 전극 사이의 외부 전류를 통해 상기 가스 중의 감지된 수분 함량을 측정하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 전극에 대해 백금 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속 합금을 선택하는 단계 및 10 내지 70볼트 사이에서 선택된 전압을 전극간에 제공하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

전해식 센서에 사용하기 위한 센서용 전해질 소자를 제조하는 방법으로서, 상기 센서에 전해질 소자로서 기능하는 고형의, 과불소화, 이온-교환 중합체 전도성 소자로 이루어진 박층 멤브레인을 제공하는 단계 및 붕산 또는 붕산과 인산의 사전 선택된 혼합물로 이루어진 산으로 상기 전해질 소자를 처리하여 대략 180℃ 이하의 온도에서 전해질 소자의 이온 전도성이 유지되도록 함으로써 장기간 동안 향상된 이온 전도성이 유지되도록 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 6

전해식 센서에 사용하기 위한 박막 형태의 전해질 소자를 제조하는 방법으로서, 액형의 알코올 중 과불소화, 이온-교환 중합체를 제공하는 단계, 및 10% 인산 수용액 및 2.5% 붕산 수용액과 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

대략 180℃ 이하의 온도에서 전해질 소자의 이온 전도성을 유지하고 장기간 동안 향상된 이온 전도성을 유지하기 위해 소정량의 붕산과 인산으로 사전 평형시킨 것을 특징으로 하는, 고형의, 과불소화 이온-교환 중합체 전해질 소자, 이 전해질 소자를 지지하고 전해하고자 하는 사전 선택된 가스가 전해질 소자에 노출되도록 하기 위한 비-흡습성 기판 수단 및 상기 기판 상에 간격을 두고 배치된 사전 선택된 금속 또는 금속 합금으로 구성되고, 표면상에 상기 전해질 소자가 덮여 있으며, 상기 전해질 소자에 노출된 사전 선택된 가스의 전해 공정을 진행시키도록 소정의 전위를 수용하기에 적합하게 되어 있는 다수의 전극을 포함하는, 수분 등을 감지하기 위한 전해식 감지 전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전극은 백금 그룹의 금속 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전해식 감지 전지.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 기판 수단은 알루미나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해식 감지 전지.

청구항 10

절연성 비-흡습성 기판, 이 기판 상에 용착된 다수의 전극 및 센서에 있어 전해질로서 기능하도록 전극상에 용착되어 있으며, 대략 180℃의 온도 이하에서 상기 전해질의 이온 전도성을 유지시키고 상기 전극 사이에 소정의 전해 전위 적용시 수분을 흡수하는 센서에 있어 전해질 수분 감지소자로서 기능하도록 붕

산으로 사전 평형시킨 과불소화, 이온-교환 중합체 전도성 소자의 고형 박막을 포함하는 수분 센서.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전극은 십억분율 수준 이하의 가스 중의 수분을 측정하기 위해 소정거리의 전극간 간격으로, 백금 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속 합금의 서로 맞물린 그리드 내에 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 수분 센서.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 중합체 전도성 소자는 붕산과 인산의 사전 선택한 배합물로 사전 평형시킨 것을 특징으로 하는 수분 센서.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 기판이 알루미나를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분 센서.

청구항 14

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 사전 선택된 전해 전위는 수분 센서에 대한 목적 감도에 따라 10 내지 70볼트 내에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수분 센서.

청구항 15

산화 및 환원에 대해 저항성이 있는 절연성 기판, 소정의 간격을 두고 상기 기판 상에 장착되어 있고 전해질 소자에 노출된 가스를 분해하기 위해 적용되는 전위를 갖도록 적합하게 된 다수의 전극 및 상기 전극 위에 주조되고, 전해질 소자가 대략 180℃의 온도 이하에서 전도성을 유지하도록 붕산 또는 붕산과 인산의 사전 선택된 혼합물로 사전 평형시킨 과불소화, 이온-교환 중합체 전해질 소자의 박막을 포함하는 전해식 전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 다수의 전극은 백금 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속합금의 서로 맞물린 그리드 내에 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 전해식 전지.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 다수의 전극은 작동, 카운터 및 기준 전극인 것을 특징으로 하는 전해식 전지.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 다수의 전극은 감지 및 보조 전극 및 이 감지 및 보조 전극과 소정의 간격을 두고 상기 기판 상에 배치된 기준 전극, 및 상기 감지 및 기준 전극 사이에 소정의 전위를 적용하는 수단을 포함하고, 상기 전해질 소자는 상기 다수의 전극과 함께 상기 기준 전극 위에 주조되는 것을 특징으로 하는 전해식 전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 전지의 모든 전극은 산소, 수소, 황화 수소 및 일산화탄소 가스감지를 위해 백금 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속 합금 촉매로 구성되는 것을 특징으로 하는 전해식 전지.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 감지 및 보조 전극은 이산화황, 산화질소 및 이산화질소 가스감지를 위해 순수 금 또는 금 합금 촉매로 구성되는 것을 특징으로 하는 전해식 전지.

청구항 21

전기화학적으로 산화 또는 환원될 수 있는 가스를 검출하기 위한 형태의 폴라로그래픽 전지 유형으로 배열된, 대기 중 가스의 존재를 검출하기 위한 전기화학식 전지로서, 대략 180℃ 이하의 온도에서 중합체 전해질 소자의 이온 전도성을 유지하기 위해 산으로 사전 평형시키는 것을 특징으로 하며, 사전 선택된 기하학적 형태로 감지 가스 확산 전극, 보조 가스 확산 전극 및 기준 가스 확산 전극이 부착된 고형의, 과불소화, 이온-교환 중합체 전해질 소자, 및 상기와 같이 한정된 폴라로그래픽 감지 전지 소자를 수용하고 지지하며, 감지 가스 확산 전극의 표면에 검출하고자 하는 가스를 분포시키고, 주변 대기에 상기 보조 및 기준 전극을 노출시켜 상기 가스확산 전극에 의해 검출된 반응물 가스의 양을 나타내는 전류를 제공하기에 적합하게 된 수단을 포함하는 전기화학식 전지.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 중합체를 사전 평형시키기 위한 산에 인산 또는 붕산-인산 용액이 포함되는 것을 특징으로 하는 전기화학식 전지.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 가스 확산 전극은 산소, 수소, 황화 수소 및 일산화탄소 가스 감지를 위해 백금 그룹의 금속으로부터의 순수 금속 또는 금속 합금 촉매로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기화학식 전지.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 감지 및 보조 전극은 이산화황, 산화질소 및 이산화질소 감지를 위해 순수 금 또

는 금 합금 촉매로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기화학식 전지.

청구항 25

전기화학적으로 산화 또는 환원될 수 있는 가스를 검출하기 위한 형태의 플라로그래픽 전지 유형으로 배열된, 대기 중 가스의 존재를 검출하기 위한 전기화학식 전지로서, 대략 180℃ 이하의 온도에서 중합체 전해질 소자의 이온 전도성을 유지하기 위해 산으로 사전 평형시키는 것을 특징으로 하며, 사전 선택된 기하학적으로 간격을 둔 형태로 감지 가스 확산 전극, 보조 가스확산 전극 및 기준 가스 확산 전극이 부착된 고형의, 과불소화, 이온-교환 중합체 전해질 소자, 상기와 같이 한정된 폴라로그래픽 감지 전지 소자를 수용하고 지지하며, 감지 가스 확산 전극의 표면에 검출하고자 하는 가스를 분포시키고, 주변 대기에 상기 보조 및 기준 전극을 노출시키기에 적합하게된 수단, 및 검출하고자 하는 가스에 따라 전기화학적 반응을 진행시키기 위해 상기 기준 전극에 대해 상기 감지 전극상에 소정의 전위를 유지하기 위한 목적으로 상기 감지 전극과 기준 전극 사이에 연결 가능한 퍼텐시오스타트 회로 수단을 포함하는 전기화학식 전지.

청구항 26

제25항에 있어서, 감지된 가스의 양을 나타내는 전기적 시그널을 제공하기 위해 상기 감지 및 보조 전극 사이에 연결되기에 적합하게된 회로 수단을 포함하는 전기화학식 전지.

청구항 27

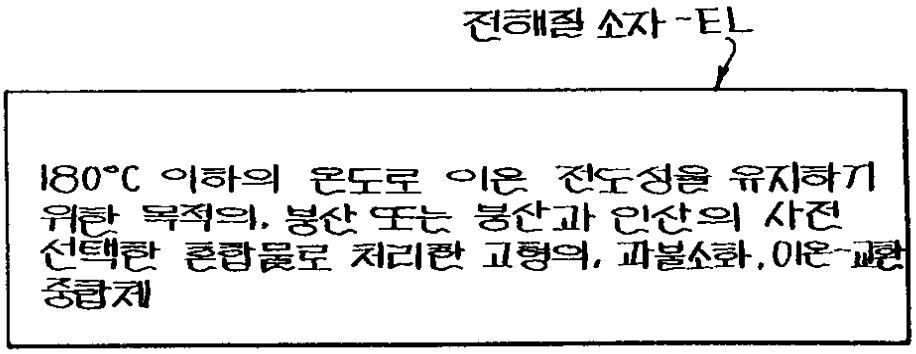
제25항에 있어서, 상기 확산 전극은 백금 그룹의 금속으로부터 선택된 순수 금속 또는 금속합금 촉매로 구성되는 것을 특징으로 하는, 산소, 수소, 황화 수소 및 일산화탄소 가스를 감지하기 위한 전기화학식 전지.

청구항 28

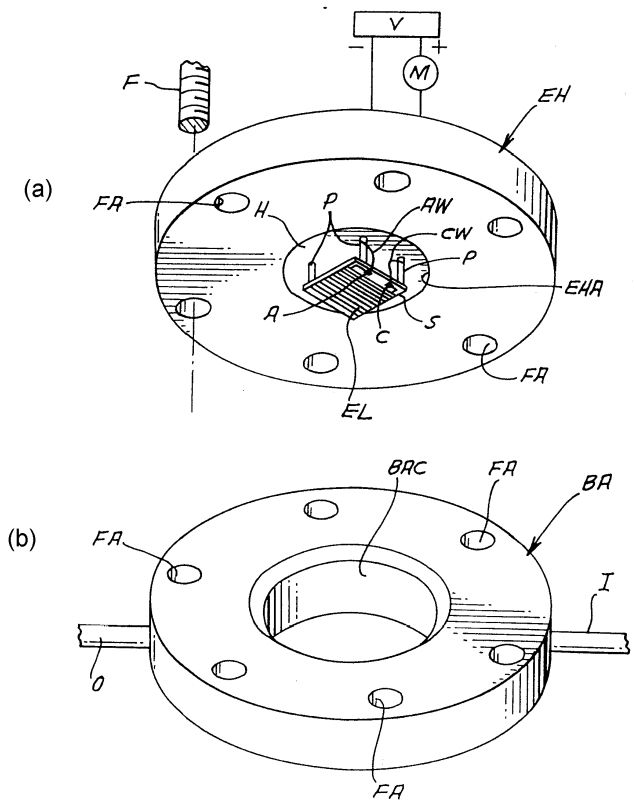
제25항에 있어서, 상기 감지 및 보조 전극은 순수 금 또는 금 합금 촉매로 구성되는 것을 특징으로 하는 이산화황, 산화질소 및 이산화질소가스를 감지하기 위한 전기화학식 전지.

도면

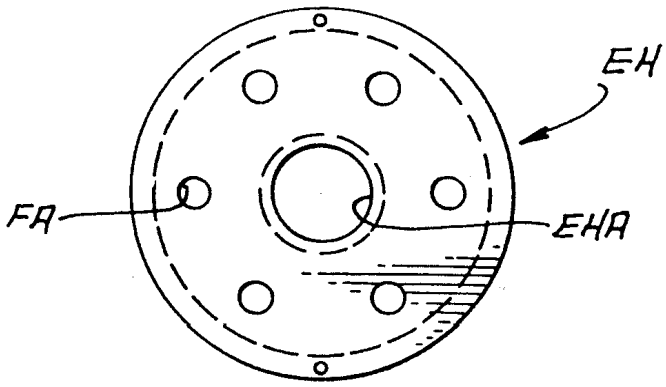
도면1



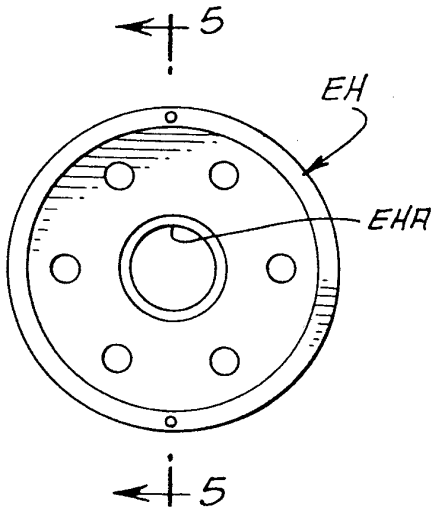
도면2



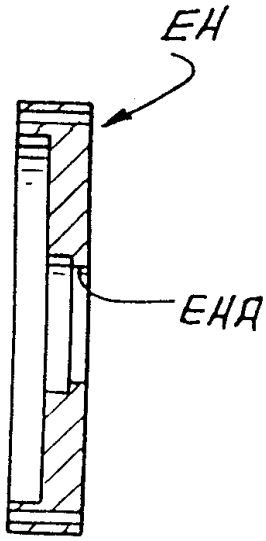
도면3



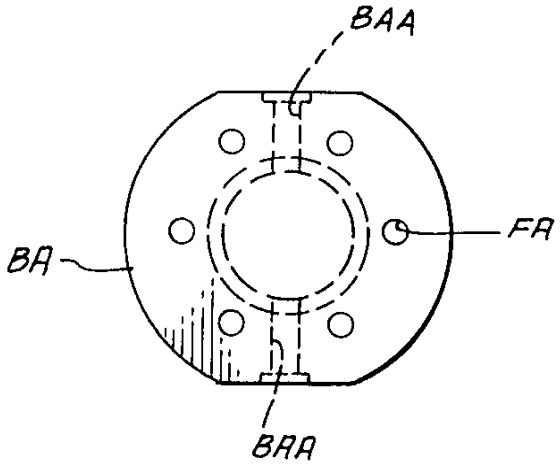
도면4



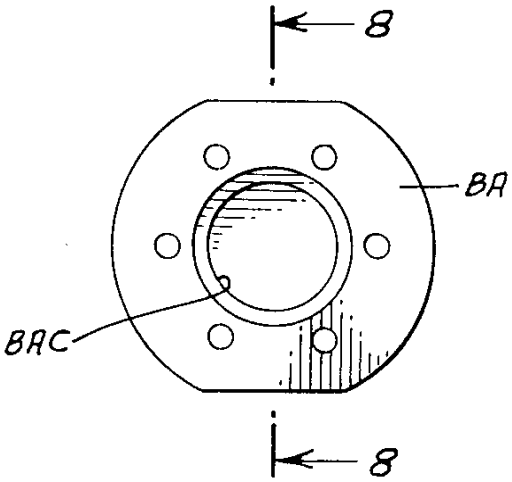
도면5



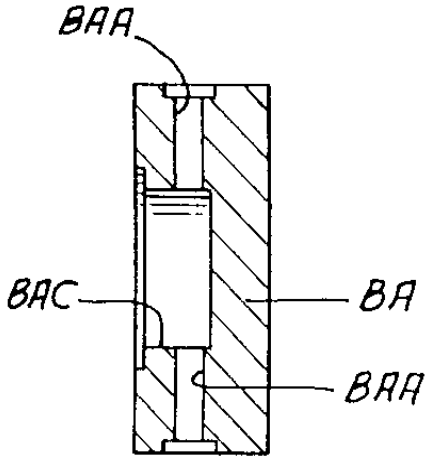
도면6



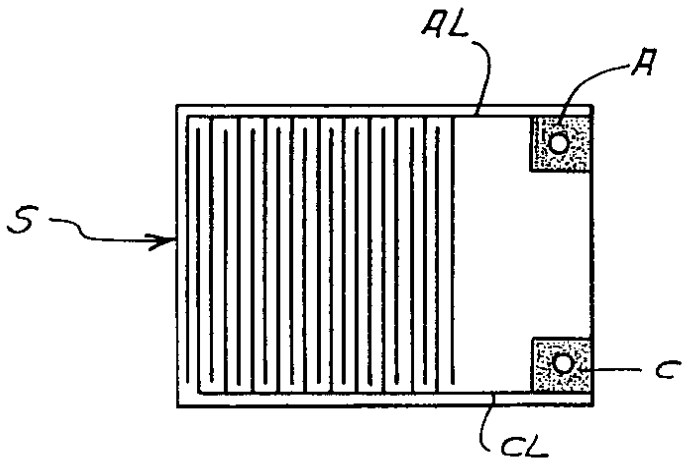
도면7



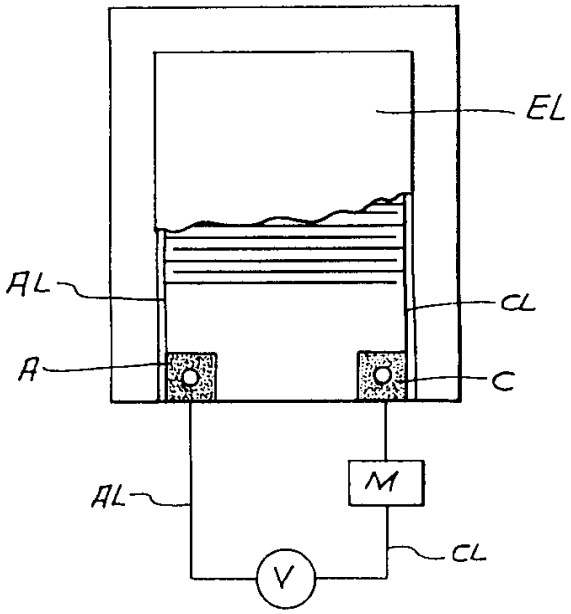
도면8



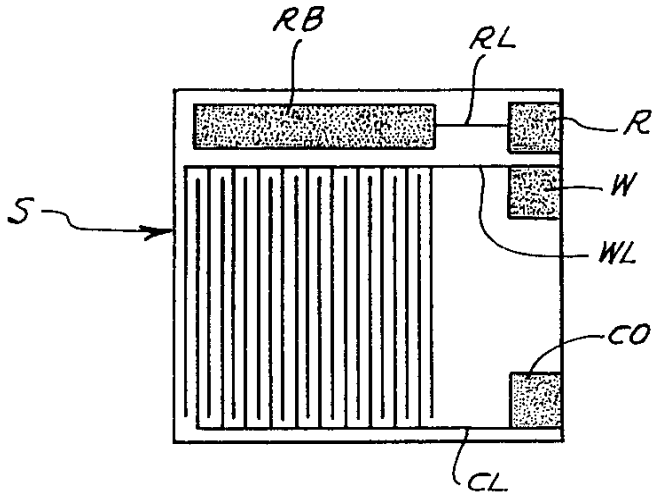
도면9



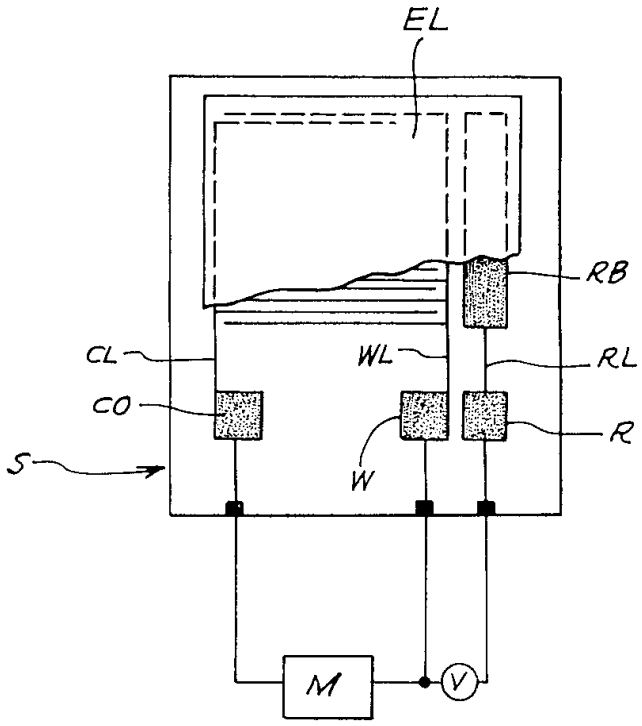
도면10



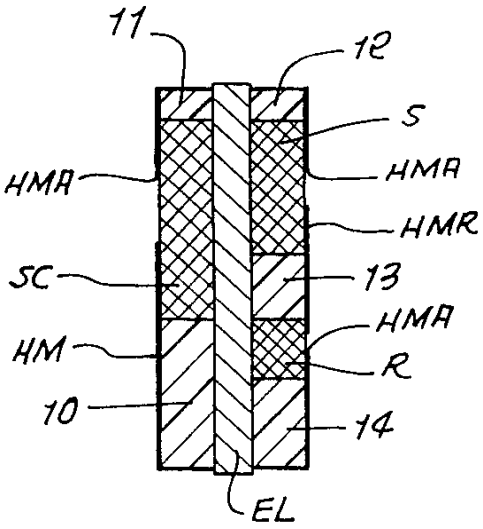
도면11



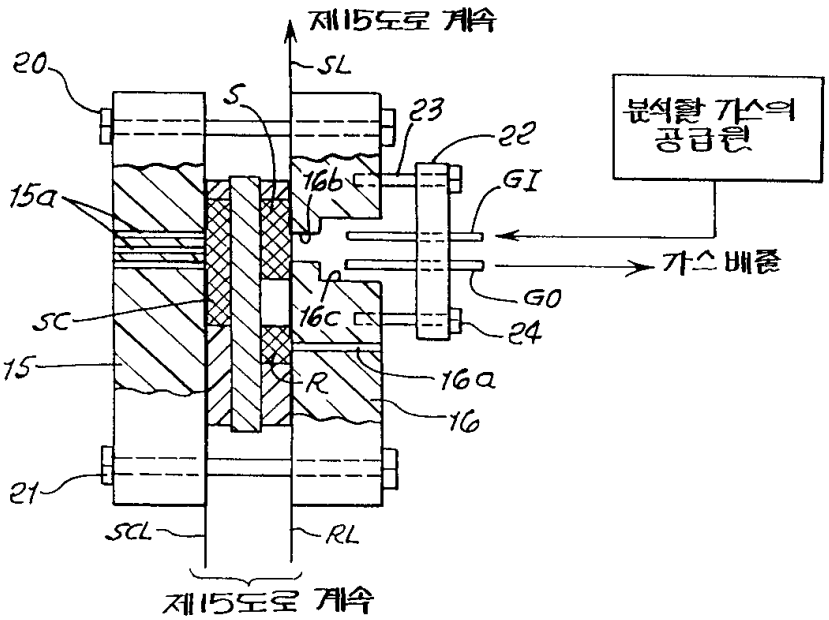
도면12



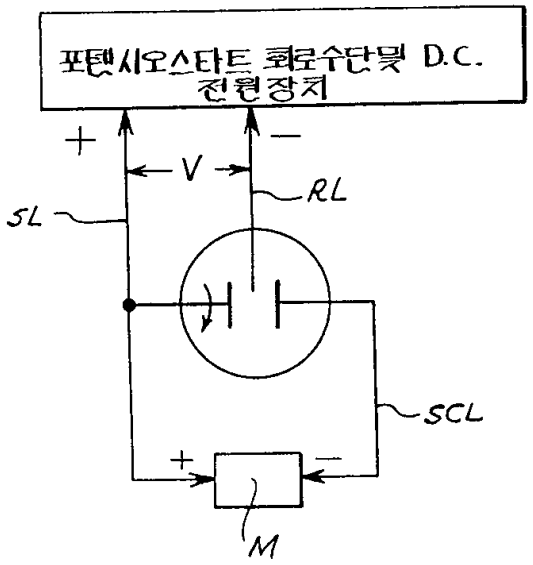
도면13



도면14


제15도로 계속
SL
20
S
23
22
GI
분석할 가스의 공급원
15a
16b
가스 배출
GO
SC
16c
24
15
R
16a
16
21
SCL
RL
제15도로 계속

도면15


포텐시오스타트 회로수단및 D.C. 전원장치
+
V
−
RL
SL
SCL
+
−
M