



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월01일
(11) 등록번호 10-1764050
(24) 등록일자 2017년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/414 (2006.01) G01N 27/36 (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/414 (2013.01)
G01N 27/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7033812
(22) 출원일자(국제) 2014년06월10일
심사청구일자 2015년11월26일
(85) 번역문제출일자 2015년11월26일
(65) 공개번호 10-2016-0003158
(43) 공개일자 2016년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/065293
(87) 국제공개번호 WO 2014/203764
국제공개일자 2014년12월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-130735 2013년06월21일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060087293 A*
US05518590 A*
JP2012163506 A
KR1020110005860 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미츠비시 주교교 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토구 고난 2초메 16방 5고
(72) 발명자
야노 아키히코
일본 도쿄도 미나토구 고난 2초메 16방 5고 미츠비시 주교교 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 11 항

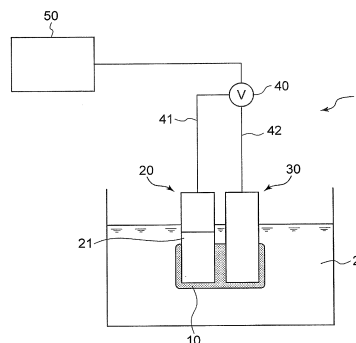
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 오일 열화 센서 및 오일 열화 검출 방법

(57) 요약

용해, 희석 등의 조작을 가하지 않고 오일을 그대로 측정 대상으로 할 수 있고, 오일 그 자체의 열화를 검출할 수 있는 오일 열화 센서를 제공하는 것을 목적으로 하며, 오일 열화 센서 (1) 는, 이온 액체를 함유하고, 오일 (2) 의 열화 검출시에 적어도 부분적으로 오일 (2) 에 접촉 가능한 이온 액체막 (10) 과, 이온 액체막 (10) 에 의해 적어도 일부가 덮이고, 오일 (2) 로부터 이온 액체막 (10) 으로의 극성 물질의 이동에 감응하도록 구성된 감응부 (21) 를 갖는 감응 전극 (20) 과, 이온 액체막 (10) 에 전기적으로 연통되는 비교 전극 (30) 과, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차를 측정하기 위한 전위차계 (40) 를 구비한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 33/2876 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

오일의 열화에 의해 생성되는 극성 물질을 검지하여 상기 오일의 열화를 검출하는 오일 열화 센서로서,
이온 액체를 함유하고, 상기 오일의 열화 검출시에 적어도 부분적으로 상기 오일에 직접 접촉 가능한 이온 액체 막과,
상기 이온 액체막에 의해 적어도 일부가 덮이고, 상기 오일로부터 상기 이온 액체막으로의 상기 극성 물질의 이동에 감응하도록 구성된 감응부를 갖는 감응 전극과,
상기 이온 액체막에 전기적으로 연통되는 비교 전극과,
상기 감응 전극과 상기 비교 전극 사이의 전위차를 측정하기 위한 전위차계를 구비하는 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 감응부는, 상기 오일로부터 상기 이온 액체막으로의 상기 극성 물질의 이동에 수반되는 상기 이온 액체막 내에 있어서의 수소 이온 농도의 변화에 감응하도록 구성된 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 감응 전극이 유리 전극 또는 이온 감응성 전계 효과 트랜지스터 (ISFET) 전극인 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 비교 전극은, 상기 전위차가 상기 감응 전극과의 사이에 형성되는 기준 전극부와, 상기 기준 전극부의 적어도 일부가 침지되는 내부액과, 상기 내부액과 상기 이온 액체막 사이에 형성되는 액락부를 갖는 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 이온 액체막은, 상기 감응부와 상기 액락부의 양방을 적어도 부분적으로 덮도록 배치된 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 이온 액체막과 상기 오일 사이에 형성되고, 상기 이온 액체막을 부분적으로 덮는 보호부를 추가로 구비하고,
상기 이온 액체막은, 상기 보호부에 의해 덮이지 않은 영역의 적어도 일부가 상기 오일과 직접 접촉하도록 구성된, 오일 열화 센서.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 감응부와 상기 액락부는, 상기 이온 액체막을 사이에 두도록 상기 이온 액체막의 양측에 배치되고,

상기 이온 액체막의 일부는, 상기 감응부 및 상기 액락부에는 덮이지 않고 상기 오일에 직접 접촉 가능한 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온 액체막의 40 °C 에서의 동점도가 12 mPa/s 이상인 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온 액체막이, 증조제를 함유하는 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 이온 액체막 100 질량% 에 대하여, 상기 증조제의 함유량이 1 ~ 50 질량% 인 것을 특징으로 하는 오일 열화 센서.

청구항 11

이온 액체를 함유하는 이온 액체막과, 상기 이온 액체막에 의해 적어도 일부가 덮인 감응부를 갖는 감응 전극과, 상기 이온 액체막에 전기적으로 연통되는 비교 전극을 구비하는 오일 열화 센서를 사용하여, 오일의 열화에 의해 생성되는 극성 물질을 검지하여 상기 오일의 열화를 검출하는 오일 열화 검출 방법으로서,

상기 오일에 상기 이온 액체막이 적어도 부분적으로 직접 접촉하고, 상기 오일로부터 상기 이온 액체막으로의 상기 극성 물질의 이동에 감응하도록, 상기 오일 열화 센서를 상기 오일에 침지시키는 침지 스텝과,

상기 오일 열화 센서를 상기 오일에 침지시킨 상태에서, 상기 감응 전극과 상기 비교 전극 사이의 전위차를 측정하는 측정 스텝과,

상기 전위차에 기초하여, 상기 오일의 열화를 검출하는 열화 검출 스텝을 구비하는 것을 특징으로 하는 오일 열화 검출 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 오일 열화 센서 및 오일 열화 검출 방법에 관련된 것으로, 구체적으로는 산업계에서 사용되는 다양한 오일 (예를 들어, 엔진유, 터빈유, 유압 작동유, 각종 윤활유 등) 의 열화를 검출하기 위한 센서 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 윤활유 등의 오일의 열화를 검출하는 방법으로는, 종래부터 JIS K 2501 : 2003 「석유 제품 및 윤활유-중화가 시험 방법」 에 기재된 방법이 알려져 있다.

[0003] 이것은, 톨루엔, 2-프로판올 및 물로 이루어지는 혼합 용제에 시료유를 용해시키고, pH 를 모니터링하면서 염산 표준 2-프로판올액 또는 수산화칼륨 표준 2-프로판올액으로 적정을 실시함으로써, 오일의 열화의 지표로 여겨져 일반적으로 사용되는 전체 산가를 구하는 것이다 (비특허문헌 1 을 참조).

[0004] 전체 산가란, 시료유 1 g 중에 함유되는 산성 성분의 전체량, 즉 첨가제 중의 산성 물질, 사용 중에 생성된 유기산 등 전부를 합한 양을 중화시키는 데에 필요로 하는 수산화칼륨의 양이며, 일반적으로 오일이 열화됨에 따라, 전체 산가는 증가하는 것이 통상적이다.

[0005] 그러나, 이와 같이, 시료유의 전체 산가를 측정하는 방법에서는, 기기로부터 채취한 시료유를 상기 혼합 용제에 용해시킨 것을 측정 대상으로 할 필요가 있기 때문에, 용제로 희석시키기 전의 오일 그 자체에 대해서는 직접

측정할 수 없고, 또, 오일 열화의 지속적인 변화를 검출할 수 없다.

[0006] 한편, 수용액의 pH 를 측정하는 장치로서, pH 전극으로서의 유리 전극과 참조 전극을 구비하는 pH 전극 센서가 알려져 있다 (특허문헌 1 을 참조).

[0007] 이와 같은 pH 전극 센서는, 시료 용액에 침지시켜 사용한다. 유리 전극의 유리막이 시료 용액과 접촉하면, 유리막의 표면이 시료 용액의 pH 에 따른 전위차를 발생시킨다. 이 때, 일정한 기준 전위를 제시할 수 있는 참조 전극을 사용하여 이 전위차를 측정함으로써, 시료 용액의 pH 를 얻을 수 있다.

[0008] 또, 특허문헌 2 에 나타내는 바와 같이, 오일 유로에 서로 병행하여 설치된 2 장의 극판과, 상기 2 장의 극판 간에 교류 전압을 인가하였을 때에 흐르는 전류를 측정하는 전류계와, 상기 2 장의 극판에 교류 전압을 인가하였을 때의 그 극판 간의 전압을 측정하는 전압계와, 상기 전류계 및 상기 전압계에 의한 측정 결과에 기초하여 상기 오일의 도전율 및 유전율을 구하고, 그 도전율 및 그 유전율에 기초하여 그 오일의 열화를 판단하는 수법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제4733588호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-2693호

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) 재단 법인 일본 규격 협회, JIS K 2501 : 2003 「석유 제품 및 윤활유-중화가 시험 방법」

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 특허문헌 1 에 기재된 pH 전극 센서를 사용하면, pH 전극 센서를 수용액에 침지시킨 상태에서 수용액의 pH 를 직접 또한 계속적으로 측정하는 것이 가능하다. 그러나, 시료가 비극성인 오일인 경우, pH 전극 센서를 직접 오일에 침지시켜도, pH 전극의 유리 전극과 오일의 친화성이 부족하기 때문에, 일반적인 pH 전극 센서를 그대로 오일의 열화 검출에 적용할 수 없다.

[0012] 또, 특허문헌 2 에 기재된 수법에서는, 오일 중의 컨데미네이션 혼입에 수반되는 전기 특성의 변화에 대해, 도전율 및 유전율의 관점에서 파악하여, 도전율 및 유전율에 기초하여 오일의 열화를 판단하는 것으로서, 오일의 전체 산가의 변화를 직접 측정하는 것이 아니어서, 전체 산가의 변화에 수반되는 오일 그 자체의 열화를 판단할 수 없다.

[0013] 이와 같은 실정을 감안하여, 본 발명의 적어도 몇 가지의 실시형태는, 용해, 회석 등의 조작이 가해지지 않은 오일을 그대로 측정 대상으로 하는 경우에도, 오일 그 자체의 열화를 직접적으로 검출하는 것이 가능한 오일 열화 센서를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명의 적어도 몇 가지의 실시형태는, 그러한 오일 열화 센서를 사용한 오일 열화 검출 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 적어도 일 실시형태에 관련된 오일 열화 센서는, 오일의 열화에 의해 생성되는 극성 물질을 검지하여 상기 오일의 열화를 검출하는 오일 열화 센서로서,

[0015] 이온 액체를 함유하고, 상기 오일의 열화 검출시에 적어도 부분적으로 상기 오일에 접촉 가능한 이온 액체막과,

[0016] 상기 이온 액체막에 의해 적어도 일부가 덮이고, 상기 오일로부터 상기 이온 액체막으로의 상기 극성 물질의 이동에 감응하도록 구성된 감응부를 갖는 감응 전극과,

- [0017] 상기 이온 액체막에 전기적으로 연통되는 비교 전극과,
- [0018] 상기 감응 전극과 상기 비교 전극 사이의 전위차를 측정하기 위한 전위차계를 구비한다.
- [0019] 본 발명자는, 예의 검토한 결과, 비극성 액체에 이온 액체막이 침지된 상태에 있어서, 이온 액체막에 의해 적어도 일부가 덮인 감응부를 갖는 감응 전극과 이온 액체막에 전기적으로 연통되는 비교 전극 사이에는, 이온 액체막 내에 존재하는 극성 물질의 양에 따른 전위차가 발생하는 것을 알아냈다. 이것은, 비극성 액체와 감응 전극의 감응부 사이에 극성인 이온 액체막이 개재됨으로써, 비극성 액체로부터 이온 액체막으로의 극성 물질의 이동에 감응부가 감응할 수 있게 되었기 때문인 것으로 생각된다. 비극성 액체로부터 이온 액체막으로의 극성 물질의 이동은 비극성 액체와 이온 액체의 평형 관계에 의해 기술 가능하므로, 감응 전극과 비교 전극 사이에 발생하는 전위차는 비극성 액체 내에 있어서의 극성 물질의 양의 지표이다. 따라서, 감응 전극과 비교 전극 사이에 발생하는 전위차로부터, 비극성 액체 내에 있어서의 극성 물질을 검출할 수 있다.
- [0020] 상기 오일 열화 센서는, 이러한 본 발명자에 의한 지견에 기초한 것이다. 즉, 측정 대상의 오일에 이온 액체막이 접촉 가능하기 때문에, 상기 오일 열화 센서를 오일에 침지시키면, 오일의 열화에서 기인하여 오일 내에 생성된 극성 물질이 오일과 이온 액체막 사이의 계면을 통하여 이온 액체막 내로 이동한다. 그리고, 이 이온 액체막에 의해 감응 전극의 감응부의 적어도 일부가 덮이고, 또한 이온 액체막에 비교 전극이 전기적으로 연통되어 있기 때문에, 감응 전극과 비교 전극 사이에는, 이온 액체막 내에 존재하는 극성 물질의 양에 따른 전위차가 발생한다. 이 전위차를 전위차계로 측정함으로써, 그 전위차로부터 오일의 열화도를 검출할 수 있다.
- [0021] 또, 상기 오일 열화 센서의 측정 원리는, 상기 서술한 바와 같이, 측정 대상 액체가 비극성이어도 성립할 수 있으므로, 상기 오일 열화 센서는, 용해, 희석 등의 조작이 가해지지 않은 오일을 그대로 측정 대상으로 하는 경우에도 사용 가능하다.
- [0022] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 감응부는, 상기 오일로부터 상기 이온 액체막으로의 상기 극성 물질의 이동에 수반되는 상기 이온 액체막 내에 있어서의 수소 이온 농도의 변화에 감응하도록 구성되어 있어도 된다.
- [0023] 이 경우, 오일 열화 센서의 오일로의 침지시, 감응 전극의 감응부가 수소 이온 농도의 변화에 감응하여, 오일의 열화에 수반되어 생성되는 유기산 등의 산성 물질의 농도에 따른 전위차가 감응 전극과 기준 전극 사이에 발생한다. 따라서, 이 전위차를 전위차계로 측정함으로써, 오일의 열화를 검출할 수 있다.
- [0024] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 감응 전극이 유리 전극 또는 이온 감응성 전계 효과 트랜지스터 (ISFET) 전극이어도 된다.
- [0025] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 비교 전극은, 상기 전위차가 상기 감응 전극과의 사이에 형성되는 기준 전극부와, 상기 기준 전극부의 적어도 일부가 침지되는 내부액과, 상기 내부액과 상기 이온 액체막 사이에 형성되는 액락부(液絡部)를 갖고 있어도 된다.
- [0026] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 이온 액체막은, 상기 감응부와 상기 액락부의 양방을 적어도 부분적으로 덮도록 배치되어 있어도 된다.
- [0027] 이온 액체막이 감응부와 액락부의 양방을 적어도 부분적으로 덮음으로써, 감응 전극과 비교 전극의 직접적인 전기적 연통 상태를 이온 액체막에 의해 형성할 수 있다.
- [0028] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 오일 열화 센서는, 상기 이온 액체막과 상기 오일 사이에 형성되고, 상기 이온 액체막을 부분적으로 덮는 보호부를 추가로 구비하고,
- [0029] 상기 이온 액체막은, 상기 보호부에 의해 덮이지 않은 영역의 적어도 일부가 상기 오일과 접촉하도록 구성되어 있어도 된다.
- [0030] 오일 열화 센서가 침지되는 시료 오일이 교반 상태에 있으면, 감응 전극 등을 덮는 이온 액체막의 전부 또는 일부가 유거(流去)되는 경우가 있다. 그래서, 상기 서술한 실시형태와 같이, 이온 액체막을 부분적으로 덮는 보호부를 형성함과 함께, 이온 액체막의 적어도 일부를 보호부로 덮지 않고 오일에 접촉시킴으로써, 오일 중의 극성 물질의 이온 액체막으로의 이동을 확보하면서, 이온 액체막의 오일로의 유출을 저감시킬 수 있다.
- [0031] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 감응부와 상기 액락부는, 상기 이온 액체막을 사이에 두도록 상기 이온 액체막의 양측에 배치되고,
- [0032] 상기 이온 액체막의 일부는, 상기 감응부 및 상기 액락부에는 덮이지 않고 상기 오일에 접촉 가능해도 된다.

- [0033] 이와 같이, 이온 액체막을 감응부와 액락부 사이에 돔으로써, 이온 액체막의 양방의 측면이 오일에 접촉하지 않게 되기 때문에, 이온 액체막의 오일로의 유출을 저감시킬 수 있다. 또, 이온 액체막의 일부는 오일에 접촉 가능하기 때문에, 오일 중의 극성 물질의 이온 액체막으로의 이동을 확보할 수 있다.
- [0034] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 이온 액체막의 40 ℃에서의 동점도가 12 mPa·s 이상이어도 된다.
- [0035] 이온 액체막의 점도를 증가시킴으로써, 이온 액체막의 오일로의 유출을 저감시킬 수 있다.
- [0036] 몇 가지의 실시형태에서는, 상기 이온 액체막이, 증조제를 함유해도 된다.
- [0037] 이온 액체막이 증조제를 함유함으로써, 이온 액체막의 점도를 증가시킬 수 있고, 이로써 이온 액체막의 오일로의 유출을 저감시킬 수 있다.
- [0038] 또한, 이온 액체막에 대한 증조제의 함유량 C (= x/y. 단, x는 증조제의 첨가량이고, y는 이온 액체막 전체로서의 질량이다)는, 1 ~ 50 질량% 여도 된다.
- [0039] 본 발명의 적어도 일 실시형태에 관련된 오일 열화 검출 방법은, 이온 액체를 함유하는 이온 액체막과, 상기 이온 액체막에 의해 적어도 일부가 덮인 감응부를 갖는 감응 전극과, 상기 이온 액체막에 전기적으로 연통되는 비교 전극을 구비하는 오일 열화 센서를 사용하여, 오일의 열화에 의해 생성되는 극성 물질을 검지하여 상기 오일의 열화를 검출하는 오일 열화 검출 방법으로서,
- [0040] 상기 오일에 상기 이온 액체막이 적어도 부분적으로 접촉하고, 상기 오일로부터 상기 이온 액체막으로의 상기 극성 물질의 이동에 감응하도록, 상기 오일 열화 센서를 상기 오일에 침지시키는 침지 스텝과,
- [0041] 상기 오일 열화 센서를 상기 오일에 침지시킨 상태에서, 상기 감응 전극과 상기 비교 전극 사이의 전위차를 측정하는 측정 스텝과,
- [0042] 상기 전위차에 기초하여, 상기 오일의 열화를 검출하는 열화 검출 스텝을 구비한다.
- [0043] 상기 오일 열화 검출 방법에 의하면, 오일 열화 센서의 감응 전극의 적어도 일부가 이온 액체막으로 덮여져 있으므로, 그 오일 열화 센서를 측정 대상의 오일에 침지시켰을 때, 오일의 열화에서 기인하여 오일 내에 생성된 극성 물질이 이온 액체막으로 이동하는 것이 가능해진다. 그 때문에, 용해, 회석 등의 조작이 가해지지 않은 오일 그 자체를 측정 대상으로 하는 경우에도, 오일로부터 이온 액체막으로의 극성 물질의 이동에 수반되어 감응 전극과 비교 전극 사이에 발생하는 전위차를 전위차계로 측정하면, 그 전위차로부터 오일 그 자체의 열화를 검출하는 것이 가능하다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명의 오일 열화 센서에 의하면, 측정 대상의 오일에 이온 액체막이 접촉 가능하여, 오일 중에서 생성된 극성 물질이 이온 액체막 내로 이동 가능하기 때문에, 용해, 회석 등의 조작을 가하지 않고 오일을 그대로 측정 대상으로 할 수 있다. 또, 감응 전극의 감응부는, 오일의 열화에 의해 생성된 극성 물질의 이동에 감응하도록 구성되어 있으므로, 오일 그 자체의 열화를 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 일 실시형태에 관련된 오일 열화 센서의 전체 구성의 개략을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 일 실시형태에 관련된 오일 열화 센서의 감응 전극과 비교 전극의 전위차와 오일의 전체 산가의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 일 실시형태에 관련된 유리 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 4는 일 실시형태에 관련된 유리 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 5는 일 실시형태에 관련된 유리 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 6은 일 실시형태에 관련된 ISFET 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 7은 일 실시형태에 관련된 ISFET 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 8은 일 실시형태에 관련된 ISFET 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다.

도 9 는 일 실시형태에 관련된 ISFET 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다.

도 10 은 일 실시형태에 관련된 ISFET 전극의 구성의 개략을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하, 첨부 도면에 따라 본 발명의 실시형태에 대해 설명한다. 단, 이 실시형태에 기재되어 있는 구성 부품의 치수, 재질, 형상, 그 상대적 배치 등은, 특정적인 기재가 없는 한 본 발명의 범위를 이것에 한정하는 취지가 아니며, 단순한 설명에 불과하다.
- [0047] 도 1 은 일 실시형태에 관련된 오일 열화 센서의 전체 구성의 개략을 나타내는 도면이다. 도 2 는 오일 열화 센서의 감응 전극과 비교 전극의 전위차와 오일의 전체 산가의 관계를 나타내는 그래프이다.
- [0048] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 오일 열화 센서 (1) 는, 감응부 (21) 를 갖는 감응 전극 (20) 과, 비교 전극 (30) 과, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차를 검출 가능한 전위차계 (40) 를 구비한다.
- [0049] 오일 열화 센서 (1) 의 측정 원리는, 비극성 액체에 이온 액체막이 침지된 상태에 있어서, 이온 액체막에 의해 적어도 일부가 덮인 감응부를 갖는 감응 전극과 이온 액체막에 전기적으로 연통되는 비교 전극 사이에는, 이온 액체막 내에 존재하는 극성 물질의 양에 따른 전위차가 발생한다는 본 발명자의 지견에 기초한 것이다.
- [0050] 이 측정 원리를 실현하기 위해, 실시형태에 관련된 오일 열화 센서 (1) 는, 오일 (2) 의 열화 검출시에 적어도 부분적으로 오일 (2) 에 접촉 가능한 이온 액체막 (10) 을 구비한다. 그리고, 이온 액체막 (10) 은, 감응 전극 (20) 의 감응부 (21) 의 적어도 일부를 덮도록 형성한다. 한편, 비교 전극 (30) 은 이온 액체막 (10) 에 전기적으로 연통시킨다.
- [0051] 상기 구성의 오일 열화 센서 (1) 에 의하면, 측정 대상의 오일 (2) 에 이온 액체막 (10) 이 접촉 가능하기 때문에, 오일 열화 센서 (1) 를 오일 (2) 에 침지시키면, 오일 (2) 의 열화에서 기인하여 오일 (2) 내에 생성된 극성 물질이 오일 (2) 과 이온 액체막 (10) 사이의 계면을 통하여 이온 액체막 (10) 내로 이동한다. 그리고, 이 이온 액체막 (10) 에 의해 감응 전극 (20) 의 감응부 (21) 의 적어도 일부가 덮이고, 또한 이온 액체막 (10) 에 비교 전극 (30) 이 전기적으로 연통되어 있기 때문에, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이에는, 이온 액체막 (10) 내에 존재하는 극성 물질의 양에 따른 전위차가 발생한다. 이 전위차를 전위차계 (40) 로 측정함으로써, 그 전위차로부터 오일 (2) 의 열화도를 검출할 수 있다.
- [0052] 오일 열화 센서 (1) 의 상기 측정 원리는, 측정 대상 액체가 비극성이어도 성립할 수 있으므로, 오일 열화 센서 (1) 는, 용해, 희석 등의 조작이 가해지지 않은 오일 (2) 을 그대로 측정 대상으로 하는 경우에도 사용 가능하다.
- [0053] 몇 가지의 실시형태에서는, 감응 전극 (20) 의 감응부 (21) 는, 오일 (2) 의 열화에 의해 오일 (2) 중에 생성되는 극성 물질의 이온 액체막 (10) 으로의 이동에 감응하도록 구성된다. 또한, 오일 (2) 의 열화에 의해 오일 (2) 중에 생성되는 극성 물질로는, 예를 들어, 카르복실산 등의 유기산이나 황산을 들 수 있다.
- [0054] 감응 전극 (20) 의 구체적 구성에 대해서는, 도 3 ~ 도 9 를 참조하면서 이후에 상세히 서술한다.
- [0055] 비교 전극 (30) 은, 감응 전극 (20) 의 감응부 (21) 를 덮는 이온 액체막 (10) 에 전기적으로 연통된다.
- [0056] 몇 가지의 실시형태에서는, 비교 전극 (30) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 감응 전극 (20) 의 감응부 (21) 를 덮는 이온 액체막 (10) 에 직접 접촉함으로써, 이온 액체막 (10) 과 전기적으로 연통된다. 다른 실시형태에서는, 비교 전극 (30) 은, 예를 들어, 염화칼륨 수용액이나 염화나트륨 수용액 등의 전해질 용액이나, 도전성 금속이나 도전성 수지 등의 도전체로 구성되는 고체를 통하여, 감응 전극 (20) 의 감응부 (21) 를 덮는 이온 액체막 (10) 에 전기적으로 연통된다.
- [0057] 비교 전극 (30) 의 구체적 구성에 대해서는, 도 3 ~ 도 9 를 참조하면서 이후에 상세히 서술한다.
- [0058] 전위차계 (40) 는, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차를 측정 가능한 구성이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 도선 (41) 을 통하여 감응 전극 (20) 에 일방의 단자가 접속되고, 도선 (42) 을 통하여 비교 전극 (30) 에 타방의 단자가 접속된 전압계를 사용할 수 있다.
- [0059] 몇 가지의 실시형태에서는, 오일 열화 센서 (1) 는, 전위차계 (40) 에 의해 얻어진 전위차에 기초하여 측정 대상의 오일 (2) 의 열화도를 판정하기 위한 열화 판정부 (50) 를 구비한다.

- [0060] 열화 판정부 (50) 는, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 의 전위차와 오일 열화도의 상관 관계가 기억된 기억부를 갖고 있고, 그 상관 관계에 전위차계 (40) 에 의한 측정값을 적용시킴으로써, 오일 (2) 의 열화도를 판정하도록 구성되어 있어도 된다. 이 경우, 기억부에 기억되는 상기 상관 관계는, 열화도가 이미 알려진 시료 오일을 사용하여 미리 취득된 것이어도 된다. 예를 들어, 시료 오일을 사용하여 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 의 전위차와 오일의 전체 산가의 관계 (예를 들어 도 2 에 나타내는 교정 곡선 (100)) 를 미리 취득하고, 열화 판정부 (50) 의 기억부에 기억해 두면, 열화 판정부 (50) 는, 전위차계 (40) 의 측정값을 상기 관계에 적용시켜 오일 (2) 의 전체 산가를 추정함으로써 오일 (2) 의 열화도를 판정 가능하다. 또한, 열화 판정부 (50) 는, 오일 (2) 의 열화도의 판정 결과를 출력하기 위한 도시가 생략된 출력부를 갖고 있어도 된다.
- [0061] 몇 가지의 실시형태에서는, 이온 액체막 (10) 에 함유되는 이온 액체는, 오일의 열화 검출을 실시하는 환경하에 있어서 액체로 존재하는 염이다. 예를 들어, 이온 액체막 (10) 의 이온 액체는, 오일의 열화 검출이 실시되는 온도를 t_0 [°C] 으로 하였을 때, $t_0 - 20 \leq t \leq t_0 + 100$ 의 온도 범위 내에서 액체로서 존재하는 이온 액체여도 된다.
- [0062] 또, 이온 액체막 (10) 의 이온 액체는 비유용성 (非油溶性) 이어도 된다. 일 실시형태에서는, 이온 액체는, 측정 대상인 오일 (2) 에 대하여 실질적으로 용해되지 않는 성질을 갖는다.
- [0063] 이온 액체의 염은, 다양한 카티온과 아니온의 조합에 의해 구성할 수 있다.
- [0064] 이온 액체의 염을 구성하는 카티온으로는, 예를 들어, 이미다졸륨계 이온, 피리디늄계 이온, 피라졸륨계 이온, 피페리디늄계 이온, 피롤리디늄계 이온, 모르폴린계 이온, 피롤계 이온, 포스포늄계 이온, 제 4 급 암모늄 이온, 술포늄계 이온, 및 이소옥사졸륨계 이온 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 들 수 있다.
- [0065] 한편, 이온 액체의 염을 구성하는 아니온으로는, 예를 들어, 포스페이트계 이온, 이미드계 이온, 카르복실산 이온, 포스페이트계 이온, 보레이트계 이온, 티오시아네이트계 이온, 및 티오살리실레이트계 이온 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 들 수 있다.
- [0066] 이온 액체의 염 (카티온/아니온) 의 구체예로는, 예를 들어,
- [0067] 트리헥실-테트라데실-포스포늄/비스(2,4,4-트리메틸-펜틸)포스피네이트,
- [0068] 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨/비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드,
- [0069] 1-부틸-1-메틸-피롤리디늄/비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드,
- [0070] 테트라부틸-암모늄/비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드,
- [0071] 트리헥실-테트라데실-포스포늄/데카노에이트,
- [0072] 1-부틸-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)-이미다졸륨/헥사플루오로포스페이트,
- [0073] 1-메틸-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)-이미다졸륨/헥사플루오로포스페이트,
- [0074] 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨/헥사플루오로포스페이트,
- [0075] 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨/헥사플루오로포스페이트,
- [0076] 1-헥실-4-메틸-이미다졸륨/헥사플루오로포스페이트,
- [0077] 1-부틸-4-메틸-피리디늄/헥사플루오로포스페이트,
- [0078] 1-메틸-3-옥틸-이미다졸륨/헥사플루오로포스페이트,
- [0079] 트리헥실-테트라데실-포스포늄/헥사플루오로포스페이트,
- [0080] 테트라부틸-암모늄/노나플루오로-부탄술포네이트,
- [0081] 테트라부틸-암모늄/헵타데카플루오로-옥탄술포네이트,
- [0082] 테트라부틸-포스포늄/테트라플루오로보레이트,
- [0083] 테트라헥실-암모늄/테트라플루오로보레이트,
- [0084] 테트라펜틸-암모늄/티오시아네이트,

- [0085] 트리옥틸메틸암모늄/티오살리실레이트, 또는
- [0086] 1-헥실-3-메틸-이미다졸륨/트리플루오로메탄술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0087] 일 실시형태에서는, 이온 액체막 (10) 의 40 ℃ 에서의 동점도는 12 mPa·s 이상이다. 이 경우, 교반 상태에 있는 오일 (2) 을 측정 대상으로 하는 경우여도, 감응 전극 (20) 의 적어도 일부를 덮는 이온 액체막 (10) 을 전극 표면에 유지하기 쉬워진다.
- [0088] 이온 액체막 (10) 은, 증조제를 함유하고 있어도 된다.
- [0089] 이온 액체막 (10) 이 증조제를 함유하는 경우, 그 이온 액체막 (10) 이 그리스 상태 또는 이것에 준하는 상태가 되어, 이온 액체막 (10) 의 점도가 증대된다. 따라서, 교반 상태에 있는 오일 (2) 을 측정 대상으로 하는 경우여도, 이온 액체막 (10) 을 전극 표면에 유지하기 쉬워진다.
- [0090] 증조제로는, 예를 들어, 칼슘 비누, 리튬 비누 등의 비누류 외에, 우레아계 증조제, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 멜라민시아누레이트 (MCA) 로 대표되는 유기계 증조제, 또는 구리 및 은 등의 금속, 산화아연 및 산화티탄 등의 금속 산화물, 질화붕소 등 질화물, 카본 블랙 등의 무기의 미분말을 사용할 수 있다.
- [0091] 또한, 이온 액체막에 대한 증조제의 함유량 C (= x/y, 단, x 는 증조제의 첨가량이고, y 는 이온 액체막 전체로서의 질량이다) 는, 1 ~ 50 질량% 여도 되고, 3 ~ 30 질량% 여도 된다.
- [0092] 또, 이온 액체막 (10) 은, 증조제 대신에 또는 증조제에 추가하여, 무기물 또는 유기물에 의해 구성되는 미분말을 함유하고 있어도 된다.
- [0093] 이온 액체막 (10) 이 무기물 또는 유기물의 미분말을 함유하는 경우, 이온 액체막 (10) 은 반고체상이 되어, 이온 액체막 (10) 의 점도가 증대된다. 따라서, 교반 상태에 있는 오일 (2) 을 측정 대상으로 하는 경우여도, 이온 액체막 (10) 을 전극 표면에 유지하기 쉬워진다.
- [0094] 무기물 또는 유기물로 이루어지는 미분말로는, 예를 들어, 산화아연, 산화티탄 등의 금속 산화물, 알루미늄, 질화규소 등의 세라믹스, 질화붕소 등의 질화물, PTFE 등의 불소 수지를 사용할 수 있다.
- [0095] 계속해서, 도 3 ~ 10 을 참조하면서, 오일 열화 센서 (1) 의 구체적인 구성에 대해 설명한다.
- [0096] 도 3 ~ 도 5 는 실시형태에 관련된 유리 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다. 도 6 ~ 도 9 는 ISFET 전극을 사용한 오일 열화 센서를 나타내는 개략 단면도이다. 도 10 은 몇 가지의 실시형태에 있어서의 ISFET 전극의 구성의 개략을 나타내는 도면이다.
- [0097] 몇 가지의 실시형태에서는, 감응 전극 (20) 의 감응부 (21) 는, 오일 (2) 로부터 상기 이온 액체막 (10) 으로의 상기 극성 물질의 이동에 수반되는 이온 액체막 (10) 내에 있어서의 수소 이온 농도의 변화에 감응하도록 구성된다. 또한, 이와 같은 구성의 감응부 (21) 로서, 예를 들어, 도 3 ~ 도 5 에 나타내는 유리 전극 (20A) 의 유리 박막 (21A) 이나, 도 6 ~ 도 9 에 나타내는 ISFET 전극 (20B) 의 이온 감응막 (21B) 을 들 수 있다.
- [0098] 도 3 ~ 도 5 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 감응 전극 (20) 은, 유리 박막 (21A) 을 감응부 (21) 로서 갖는 유리 전극 (20A) 이다. 이 경우, 감응부 (21) 로서의 유리 박막 (21A) 은, 오일 (2) 로부터 상기 이온 액체막 (10) 으로의 상기 극성 물질의 이동에 수반되는 이온 액체막 (10) 내에 있어서의 수소 이온 농도의 변화에 감응하여, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이에 상기 수소 이온 농도에 따른 전위차가 형성된다.
- [0099] 또, 도 3 ~ 도 5 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 감응 전극 (20) 으로서의 유리 전극 (20A) 은, 절연성의 유리 전극 지지판 (22A) 과, 유리 전극 지지판 (22A) 의 선단부에 형성되고 수소 이온 농도의 변화에 응답하는 유리 박막 (21A) 과, 유리 전극 지지판 (22A) 내에 충전된 유리 전극 내부액 (23A) 과, 유리 전극 내부액 (23A) 에 침지되도록 유리 전극 지지판 (22A) 내에 형성된 내부 전극 (24A) 을 구비한다. 내부 전극 (24A) 으로는, 예를 들어, 은·염화은 전극이 사용된다. 유리 전극 내부액 (23A) 으로는, 예를 들어, pH 가 7 정도로 일정한, 염화칼륨을 함유하는 완충 용액을 사용할 수 있다.
- [0100] 또한, 도 3 ~ 도 5 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 비교 전극 (30) 은, 감응 전극 (20) 으로서의 유리 전극 (20A) 의 외주측에 형성된다. 구체적으로는, 유리 전극 (20A) 의 유리 전극 지지판 (22A) 을 둘러싸도록, 비교 전극 (30) 의 환상의 비교 전극 지지판 (31) 이 형성된다. 다른 실시형태에서는, 비교 전극 (30) 은, 감응 전극 (20) 으로서의 유리 전극 (20A) 의 내주측에 형성해도 된다. 예를 들어, 비교 전극 (30) 의 비교 전극 지지판 (31) 을 둘러싸도록, 유리 전극 (20A) 의 환상의 유리 전극 지지판 (22A) 이 형성되어도

된다.

- [0101] 도 6 ~ 도 9 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 감응 전극 (20) 은, 이온 감응막 (ISM) (21B) (도 10 을 참조) 을 감응부 (21) 로서 갖는 이온 감응성 전계 효과 트랜지스터 (ISFET) 전극 (20B) 이다. 이 경우, 감응부 (21) 로서의 이온 감응막 (21B) 은, 오일 (2) 로부터 상기 이온 액체막 (10) 으로의 상기 극성 물질의 이동에 수반되는 이온 액체막 (10) 내에 있어서의 수소 이온 농도의 변화에 감응하여, 후술하는 드레인 전류 (I_d) 에 영향을 미친다.
- [0102] 몇 가지의 실시형태에서는, 감응 전극 (20) 으로서의 ISFET 전극 (20B) 은, 도 10 에 나타내는 바와 같이, 반도체 기판 (60) 과, 절연층 (25) 을 개재하여 반도체 기판 (60) 상에 형성된 감응부 (21) 로서의 이온 감응막 (21B) 을 구비한다. 반도체 기판 (60) 은, P 형 반도체 부분 (27) 과, P 형 반도체 부분 (27) 상에 형성된 1 쌍의 N 형 반도체 부분 (26 (26S, 26D)) 을 포함한다. 1 쌍의 N 형 반도체 부분 (26 (26S, 26D)) 은, 각각 이온 감응성 전계 효과 트랜지스터의 소스 (26S) 와 드레인 (26D) 에 상당한다. 소스 (26S) 와 드레인 (26D) 은, 채널 영역 (28) 을 사이에 두고 배치된다. 이온 감응막 (21B) 은, 절연층 (25) 에 의해 반도체 기판 (60) 으로부터 절연된다. 또한, 상기 구성의 ISFET 전극 (20B) 을 감응 전극 (20) 으로서 사용한 오일 열화 센서 (1) 의 경우, 전위차계 (40) 는, 도선 (41) 을 통하여 ISFET 전극 (20B) 의 소스 (26S) 에 접속됨과 함께, 도선 (42) 을 통하여 비교 전극 (30) 에 접속된다.
- [0103] 또한, 도 6 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 비교 전극 (30) 의 비교 전극 지지판 (31) 의 외주면 상에, 감응 전극 (20) 으로서의 ISFET 전극 (20B) 이 배치된다. 또, 도 7 ~ 도 9 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 비교 전극 지지판 (31) 에 형성된 구멍에 감응 전극 (20) 으로서의 ISFET 전극 (20B) 이 끼워 넣어져 있다.
- [0104] 일 실시형태에 있어서의 ISFET 전극 (20B) 을 구비한 오일 열화 센서 (1) 의 측정 원리는, 다음과 같다.
- [0105] 채널 영역 (28) 을 통하여 소스 (26S) 와 드레인 (26D) 사이를 흐르는 전류 (드레인 전류 (I_d)) 는, 소스 (26S) 와 드레인 (26D) 사이의 전압 (V_{ds}) 뿐만 아니라, 이온 액체막 (10) 에 접촉하는 이온 감응막 (21B) 의 표면 전위에도 의존한다. 이것은, 이온 액체막 (10) 내에 있어서의 수소 이온 농도에 따라 이온 감응막 (21B) 의 표면 전위가 변화하는 결과, 반도체 기판 (60) 에 실제로 가해지는 실행 게이트 전압이 변화하기 때문이다. 그 때문에, 드레인 전류 (I_d) 및 소스-드레인 간 전압 (V_{ds}) 을 일정하게 유지한 상태에서 전위차계 (40) 에 의해 측정되는 소스 (26S) 와 비교 전극 (30) 사이의 전위차는, 이온 액체막 (10) 내에 있어서의 수소 이온 농도를 나타내는 지표로서 사용 가능하다. 이렇게 하여, ISFET 전극 (20B) 을 구비한 오일 열화 센서 (1) 에 의해, 전위차계 (40) 에 의해 측정되는 감응 전극 (20) (ISFET 전극 (20B)) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차 (구체적으로는, 소스 (26S) 와 비교 전극 (30) 사이의 전위차) 에 기초하여, 오일 (2) 의 열화를 검출할 수 있다.
- [0106] 이온 감응막 (21B) 은, 수소 이온에 감응하는 것이면 되며, 그 재료로는, 예를 들어 Si_3N_4 , Al_2O_3 또는 Ta_2O_5 등을 사용할 수 있다.
- [0107] 몇 가지의 실시형태에서는, 도 3 ~ 도 9 에 나타내는 바와 같이, 비교 전극 (30) 은, 비교 전극 지지판 (31) 과, 비교 전극 지지판 (31) 의 내부에 형성되는 기준 전극부 (32) 와, 기준 전극부 (32) 를 침지시키기 위해 비교 전극 지지판 (31) 내에 충전되는 내부액 (33) 과, 내부액 (33) 과 측정 대상의 시료 사이에 형성되는 액락부 (34) 를 갖는다. 액락부 (34) 는, 내부액 (33) 과 이온 액체막 (10) 이 전기적으로 접하는 부분이다.
- [0108] 액락부 (34) 는, 비교 전극 (30) 과 이온 액체막 (10) 이 전기적으로 연통되도록 미세한 구멍을 갖는 것이면 되며, 예를 들어, 알루미늄이나 지르코니아 등의 다공성 재료를 재료로서 사용할 수 있다.
- [0109] 기준 전극부 (32) 로는, 측정 대상의 시료의 수소 이온 농도에 관계없이 일정한 전위를 나타내는 전극이면 되며, 예를 들어, 은·염화은 전극이 사용된다.
- [0110] 내부액 (33) 으로는, 예를 들어, 염화칼륨 용액이 사용된다.
- [0111] 몇 가지의 실시형태에서는, 도 3 ~ 도 9 에 나타내는 바와 같이, 이온 액체막 (10) 은, 감응 전극 (20 (20A, 20B)) 의 감응부 (21 (21A, 21B)) 와 비교 전극 (30) 의 액락부 (34) 의 양방을 적어도 부분적으로 덮도록 배치된다.
- [0112] 다른 실시형태에서는, 이온 액체막 (10) 은, 감응 전극 (20 (20A, 20B)) 의 감응부 (21 (21A, 21B)) 만을 적어

도 부분적으로 덮도록 배치된다. 이 경우, 이온 액체막 (10) 은, 비교 전극 (30) 의 액락부 (34) 는, 예를 들어, 염화칼륨 수용액이나 염화나트륨 수용액 등의 전해질 용액이나, 도전성 금속이나 도전성 수지 등의 도전체로 구성되는 고체를 통하여, 이온 액체막 (10) 에 전기적으로 연통된다.

- [0113] 몇 가지의 실시형태에서는, 도 4, 도 7 및 도 8 에 나타내는 바와 같이, 오일 열화 센서 (1) 는, 이온 액체막 (10) 을 부분적으로 덮는 보호부 (11) 를 추가로 구비한다. 보호부 (11) 는, 이온 액체막 (10) 과 오일 (2) 사이에 형성된다. 이온 액체막 (10) 중 보호부 (11) 에 덮이지 않은 영역의 적어도 일부가 오일 (2) 과 접촉한다.
- [0114] 이온 액체막 (10) 을 덮는 보호부 (11) 를 형성함으로써, 감응 전극 (20 (20A, 20B)) 의 감응부 (21 (21A, 21B)) 를 덮는 이온 액체막 (10) 의 오일 (2) 로의 유출을 저감시킬 수 있다. 또, 이온 액체막 (10) 중 보호부 (11) 에 덮이지 않은 영역의 일부가 오일 (2) 과 접촉하므로, 이온 액체막 (10) 과 오일 (2) 의 접촉이 확보된다.
- [0115] 보호부 (11) 의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 판상 등, 이온 액체막 (10) 이 덮는 감응 전극 (20) 의 외측에 배치함으로써 이온 액체막 (10) 이 감응 전극 (20) 을 덮고 있는 상태를 유지할 수 있는 형상이면 된다.
- [0116] 보호부 (11) 의 재료는, 보호부 (11) 가 접촉하는 오일 (2) 이나 이온 액체막 (10) 에 용해되지 않는 것이면 되며, 다공질 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0117] 도 4 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 구상의 유리 전극 (20A) 및 유리 전극 지지판 (22A) 의 주위에 형성된 비교 전극 (30) 을 덮는 이온 액체막 (10) 과 오일 (2) 사이에, 유리 전극 (20A) 및 유리 전극 지지판 (22A) 의 일부를 둘러싸는 형상의 보호부 (11) 가 형성된다. 또, 도 7 및 도 8 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 평판상의 이온 액체막 (10) 과 오일 (2) 사이에 판상의 보호부 (11) 가 형성된다.
- [0118] 그리고, 도 4 및 도 8 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 보호부 (11) 에 형성된 적어도 1 개의 개구 (13) 에 의해, 이온 액체막 (10) 이 보호부 (11) 에 덮이지 않는 영역이 형성된다. 도 7 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 이온 액체막 (10) 의 단부 (12) 가 보호부 (11) 에 의해 덮이지 않는 구성으로 함으로써, 이온 액체막 (10) 이 보호부 (11) 에 덮이지 않는 영역이 형성된다.
- [0119] 몇 가지의 실시형태에서는, 도 5 및 도 9 에 나타내는 바와 같이, 감응부 (21 (21A, 21B)) 와 액락부 (34) 는, 이온 액체막을 사이에 두도록 이온 액체막 (10) 의 양측에 배치된다. 이온 액체막 (10) 의 일부는, 감응부 (21 (21A, 21B)) 및 액락부 (34) 에는 덮이지 않아 오일 (2) 에 접촉 가능하다.
- [0120] 이온 액체막 (10) 을 감응부 (21 (21A, 21B)) 와 액락부 (34) 사이에 둬으로써, 이온 액체막 (10) 의 양방의 측면이 오일 (2) 에 접하지 않게 되기 때문에, 이온 액체막 (10) 의 오일 (2) 로의 유출을 저감시킬 수 있다. 또, 이온 액체막 (10) 의 일부는, 감응부 (21 (21A, 21B)) 및 액락부 (34) 에는 덮이지 않아 오일 (2) 에 접촉 가능하므로, 이온 액체막 (10) 과 오일 (2) 의 접촉이 확보된다.
- [0121] 도 5 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, 유리 전극 (20A) 의 유리 박막 (21A) 과, 유리 박막 (21A) 을 둘러싸도록 형성된 비교 전극 (30) 의 액락부 (34) 사이에 이온 액체막 (10) 을 형성하고 있고, 이온 액체막 (10) 중, 유리 전극 (20A) 의 바닥부를 덮는 부분 (29) 은, 유리 박막 (21A) 및 액락부 (34) 에는 덮이지 않기 때문에, 오일 (2) 에 접촉 가능하다.
- [0122] 도 9 에 나타내는 예시적인 실시형태에서는, ISFET 전극 (20B) 의 이온 감응막 (21B) 과 비교 전극 (30) 의 액락부 (34) 를 대향시키고, 이것들 사이의 공간에 이온 액체막 (10) 을 형성하고 있다. 또, 이온 액체막 (10) 의 단면 (14) 은, 이온 감응막 (21B) 및 액락부 (34) 에는 덮이지 않아, 오일 (2) 에 접촉 가능하다.
- [0123] 다음으로, 일 실시형태에 관련된 오일 열화 검출 방법을 설명한다. 즉, 오일 열화 센서 (1) 를 사용하여 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차를 전위차계 (40) 에 의해 측정하고, 그 전위차계 (40) 의 측정 결과에 기초하여 오일 (2) 의 열화를 검출하는 방법에 대해 설명한다.
- [0124] 먼저, 측정 대상의 오일에 대해 측정을 실시하기 전에, 산성 성분의 함유량이 이미 알려진 시료 오일을 사용하여, 감응 전극과 비교 전극의 전위차와 오일의 전체 산가의 관계 (도 2 참조) 를 구한다.
- [0125] 전체 산가가 상이한 5 종류의 시료 오일 (도 2 에 나타내는 시료 오일 1 ~ 시료 오일 5) 의 각각에 대해, 오일 열화 센서 (1) 의 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차를 전위차계 (40) 로 측정한다. 구체적으로는, 각 시료 오일에 대하여 이온 액체막 (10) 이 접촉하고, 각 시료 오일로부터 이온 액체막 (10) 으로의

극성 물질의 이동에 감응하도록, 상기 오일 열화 센서 (1) 를 각 시료 오일에 침지시킨 상태에서, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차를 측정한다. 그리고, 형측에 전체 산가 (단위 : mgKOH/g), 종측에 각 전체 산가에 있어서 측정된 전위차 (단위 : V) 의 측정 결과를 플롯하고, 예를 들어 도 2 에 나타내는 감응 전극과 비교 전극의 전위차와 오일의 전체 산가의 관계 (교정 곡선 (100)) 를 얻는다. 이 감응 전극과 비교 전극의 전위차와 오일의 전체 산가의 관계 (교정 곡선 (100)) 를, 오일 열화 센서 (1) 의 열화 판정부 (50) 의 기억부에 기억시켜 둔다.

[0126] 다음으로, 측정 대상의 오일에 이온 액체막 (10) 이 접촉하고, 측정 대상의 오일로부터 이온 액체막 (10) 으로 극성 물질의 이동에 감응하도록, 상기 오일 열화 센서 (1) 를 측정 대상의 오일에 침지시킨다. 그리고, 오일 열화 센서 (1) 를 측정 대상의 오일에 침지시킨 상태에서, 감응 전극 (20) 과 비교 전극 (30) 사이의 전위차를 측정한다. 열화 판정부 (50) 는, 미리 기억한 상기 감응 전극과 비교 전극의 전위차와 오일의 전체 산가의 관계로부터, 측정된 전위차에 대응하는 전체 산가를 구하고, 이 전체 산가에 의해 측정 대상의 오일의 열화를 판정한다.

[0127] 실시예

[0128] 상기 서술한 실시형태에 관련된 오일 열화 센서 (1) 를 제조하고, 오일의 열화를 검출하는 시험을 실시하였다.

[0129] 유리 박막을 갖는 유리 전극과 액락부를 갖는 비교 전극을 구비하고, 유리 전극과 액락부 사이의 전위차에 대응하는 pH 를 나타내도록 구성된 pH 전극을 준비하였다. 유리 전극의 유리 박막과 비교 전극의 액락부를 덮도록 이온 액체막을 형성함으로써, 도 3 에 나타내는 오일 열화 센서를 얻었다. 이 때, 이온 액체막은, 1-메틸-3-옥틸-이미다졸륨 이온을 카티온으로 하고, 염소 이온을 아니온으로 하는 이온 액체를 98 % 의 함유율로 함유하는 이온 액체를 사용하여 성막하였다.

[0130] 실시예 1

[0131] 전체 염기가 6.8 mgKOH/g, 전체 산가 1.8 mgKOH/g 의 미열화의 엔진유에 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어진 오일 열화 센서를 침지시켰다. 이 때, 오일 열화 센서의 이온 액체막이 엔진유에 접촉하도록 하였다.

[0132] 침지 개시 전에는 오일 열화 센서의 pH 지시값은 5.7 이었다. 침지 개시 직후부터 오일 열화 센서에 의한 pH 지시값은 증가를 계속하였고, 침지 개시로부터 약 4 분에서 오일 열화 센서에 의한 pH 지시값이 7.0 으로 거의 일정해졌다.

[0133] 실시예 2

[0134] 전체 염기가 1.1 mgKOH/g, 전체 산가 4.8 mgKOH/g 의 열화된 엔진유에 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어진 오일 열화 센서를 침지시켰다. 이 때, 오일 열화 센서의 이온 액체막이 엔진유에 접촉하도록 하였다.

[0135] 침지 개시 전에는 오일 열화 센서의 pH 지시값은 5.9 였다. 침지 개시 직후부터 오일 열화 센서에 의한 pH 지시값은 저하를 계속하였고, 침지 개시로부터 약 4 분에서 오일 열화 센서에 의한 pH 지시값이 5.0 으로 거의 일정해졌다.

[0136] 상기 실시예 1 및 2 로부터, 상기 오일 열화 센서의 오일로의 침지 후에 소정 시간 경과하면, 오일과 이온 액체막 간의 극성 물질의 이동이 평형 상태가 되고, 오일의 열화 상태에 따른 전위차가 유리 전극과 비교 전극 사이에 발생하여, 이 전위차에 대응한 pH 지시값이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 이러한 점에서, 용해, 희석 등의 조작이 가해지지 않은 전체 산가가 아직 알려지지 않은 오일에 상기 오일 열화 센서를 침지시켜, 상기 평형 상태가 되었을 때의 pH 값을 판독함으로써 오일의 전체 산가를 알 수 있고, 오일의 열화를 검출하는 것이 가능함이 확인되었다.

부호의 설명

[0137] 1 : 오일 열화 센서

2 : 오일

10 : 이온 액체막

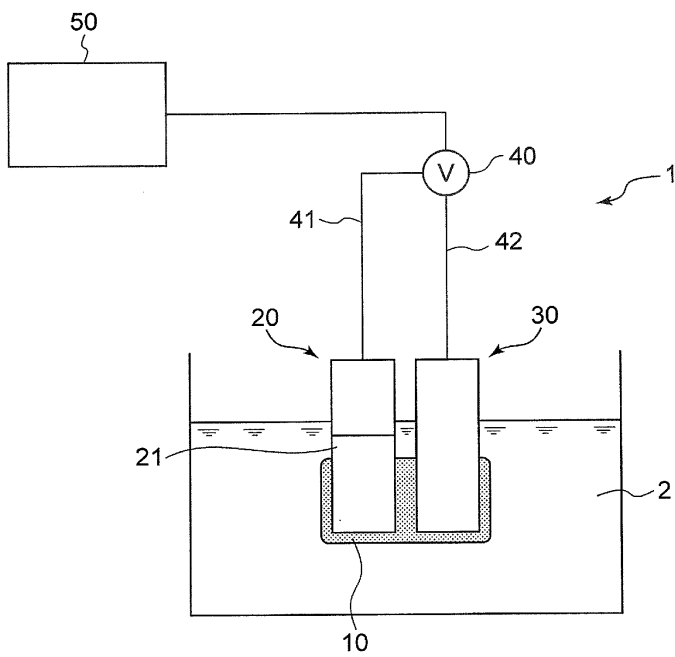
11 : 보호부

12 : 단부

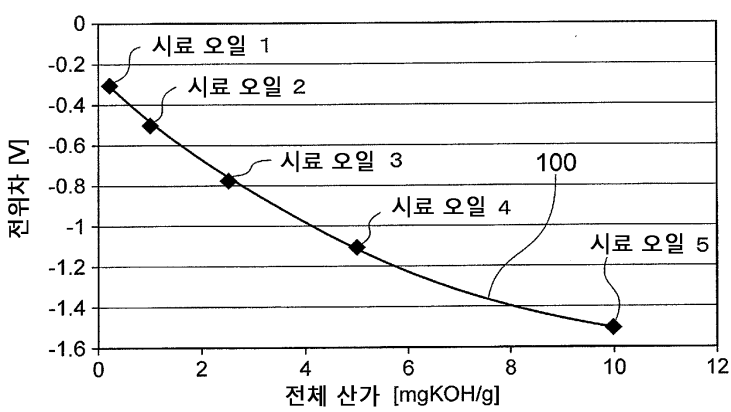
- 13 : 개구
- 14 : 단면
- 15 : 액락부와 접하지 않는 부분
- 20 : 감응 전극
- 20A : 유리 전극
- 20B : ISFET 전극
- 21 : 감응부
- 21A : 유리 박막
- 22A : 유리 전극 지지판
- 23A : 유리 전극 내부액
- 24A : 내부 전극
- 25 : 절연층
- 26S, 26D : N 형 반도체 부분
- 27 : P 형 반도체 부분
- 28 : 채널 영역
- 29 : 유리 전극 바닥부
- 30 : 비교 전극
- 31 : 비교 전극 지지판
- 32 : 기준 전극부
- 33 : 내부액
- 34 : 액락부
- 40 : 전위차계
- 41, 42 : 도선
- 50 : 열화 판정부

도면

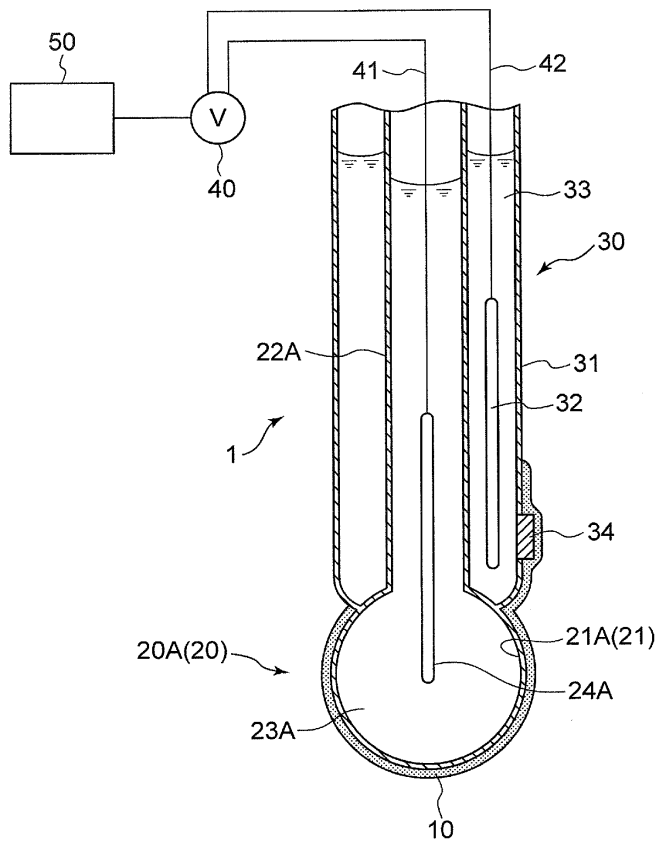
도면1



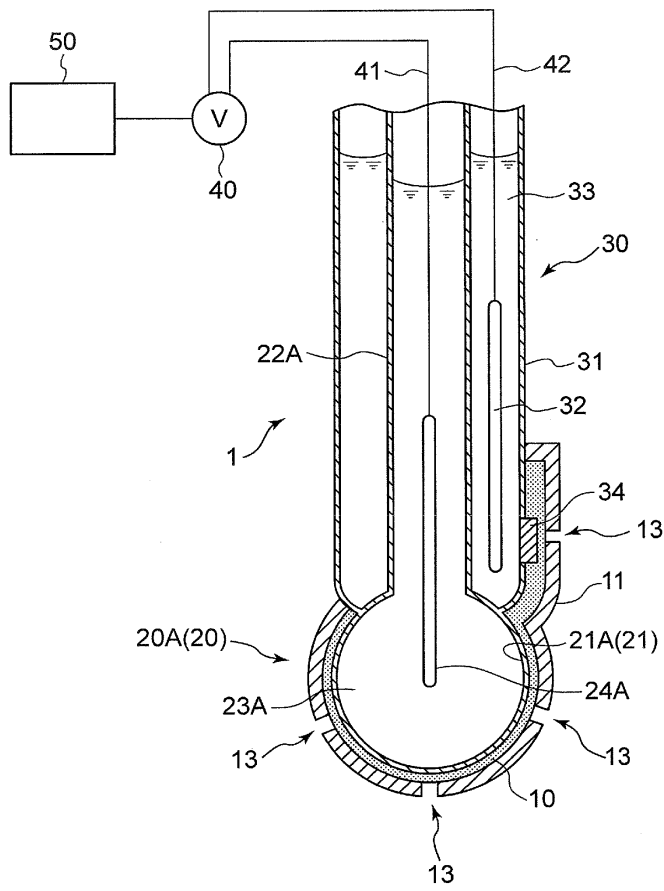
도면2



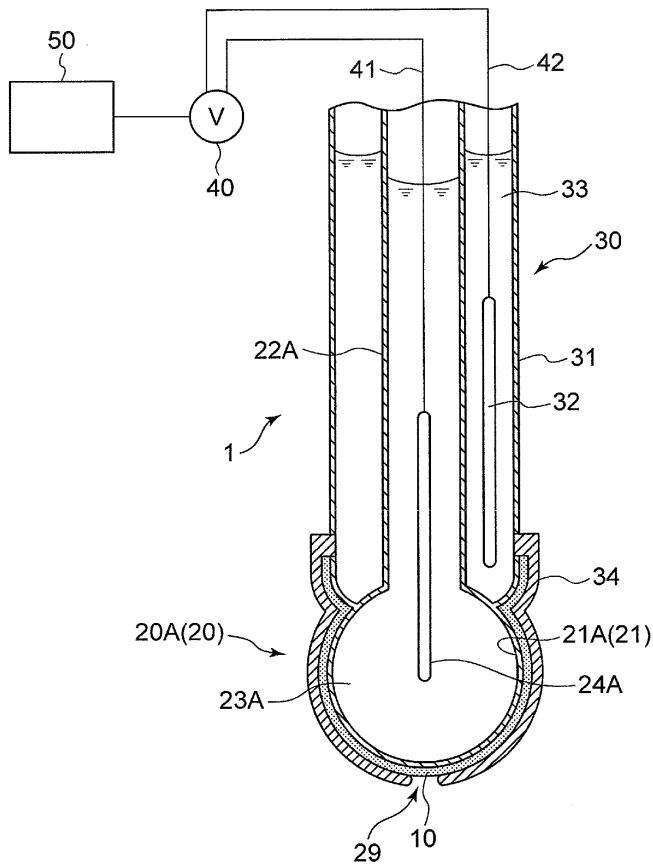
도면3



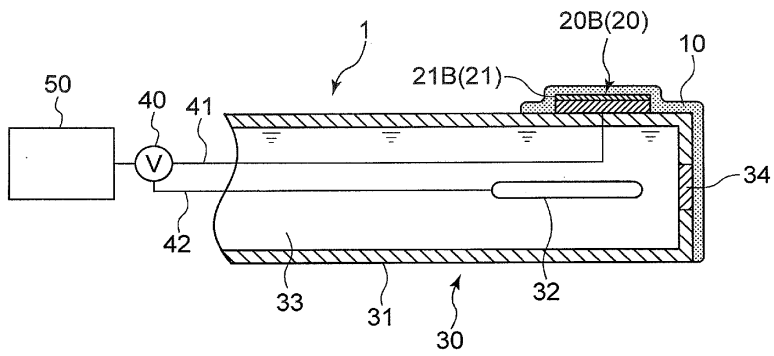
도면4



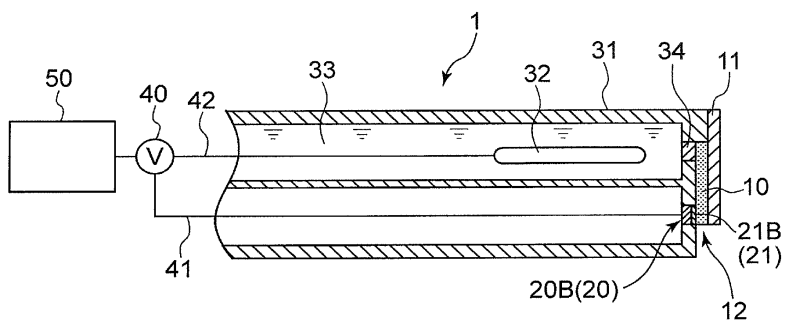
도면5



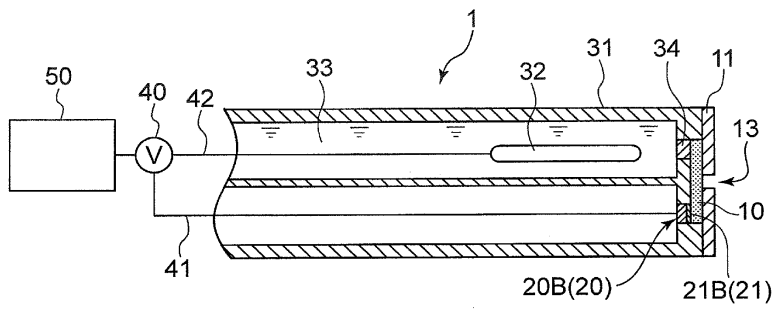
도면6



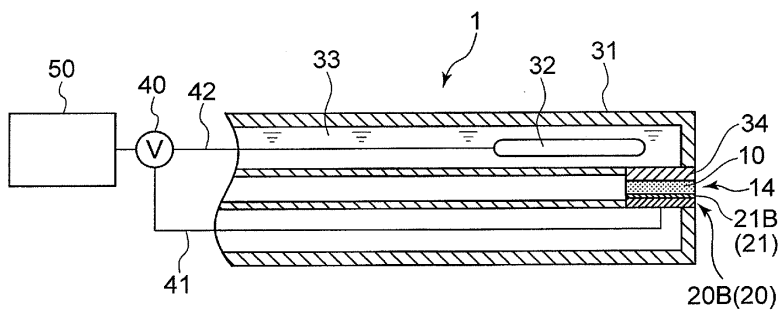
도면7



도면8



도면9



도면10

