



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 635**

51 Int. Cl.:
G01N 27/416 (2006.01)
G01N 27/406 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05720125 .3**
96 Fecha de presentación : **07.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1855106**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54 Título: **Sensor de gas electroquímico líquido.**

30 Prioridad: **04.03.2005 JP 2005-60747**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.03.2011

73 Titular/es: **FIGARO ENGINEERING Inc.**
5-3, Senbanishi 1-chome
Minoo-shi, Osaka 562-0036, JP

72 Inventor/es: **Inoue, Tomohiro y**
Fujimori, Yuki

74 Agente: **Ruo Null, Alessandro**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un sensor de gas electroquímico líquido.

Técnica anterior

5 [0002] Se conoce un sensor de gas con una membrana conductora de protones sólida (documentos de patente 1 y 7). En el sensor de gas, la membrana conductora de protones está intercalada entre un par de electrodos y se suministra vapor de agua desde un depósito de agua. Los presentes inventores propusieron un sensor de gas que mantiene un electrolito líquido tal como una disolución acuosa de KOH en un separador y que suministra vapor de agua desde un depósito de agua
10 (documento de patente 8). Además, el documento US 4 894 138 da a conocer electrolitos que incluyen ácido di-/trisulfónico (columna 2, líneas 51 y 52) y en particular ácido metanosulfónico, ácido benceno-di-/trisulfónico, ácido fenol-di-/trisulfónico (columna 2, líneas 54 y 65). Estos electrolitos tienen una baja corriente de fondo cuando se purga la celda con gas inerte, provocan una respuesta al oxígeno y no dañan el ánodo de cadmio o plomo.

15 [0003] En sensores de gas con electrolitos líquidos, los electrolitos líquidos se mantienen en separadores y se suministran los electrolitos desde depósitos de electrolito mediante mechas. Se usa ácido sulfúrico de manera convencional como electrolito, y por tanto, no puede usarse una carcasa metálica. Una atmósfera muy húmeda proporciona humedad para hacer que el ácido sulfúrico se derrame fuera del depósito de líquido.

20 [0004] El documento de patente 2 propone un sensor de gas electroquímico líquido sin mecha. En éste, se llena con ácido sulfúrico un depósito de agua y la absorción de humedad a altas humedades y la deshidratación a bajas humedades hace que la humedad en el sensor de gas sea casi constante. Como resultado, puede impedirse que se seque el electrolito líquido en el separador. El documento de patente 3 propone llenar con una disolución de una sal deliquescente, tal como LiCl, un depósito de agua para hacer que la humedad en un sensor de gas sea casi constante. Sin embargo, el ácido sulfúrico o la sal deliquescente hacen que el electrolito líquido se derrame fuera del depósito de agua en una atmósfera a alta temperatura y alta humedad.

25 [0005] El documento de patente 4 da a conocer un separador que soporta sílice coloidal y PTFE (politetrafluoroetileno) en un filtro de vidrio similar al papel. En el separador, la sílice coloidal proporciona un canal hidrófilo para mantener un electrolito líquido y el PTFE proporciona un canal hidrófobo para difundir gas. El documento de patente 5 da a conocer un sensor de O₂ con un electrolito líquido de KOH o un electrolito líquido de H₂SO₄, y que el electrolito de KOH hace que se desvíen las características del sensor. El documento de patente 6 da a conocer un sensor de CO con una disolución acuosa de MgSO₄.

30 [0006] El sensor de gas electroquímico líquido del documento de patente 8 funciona incluso a aproximadamente -10°C y soporta el envejecimiento a aproximadamente 70°C con un separador altamente resistente al calor. Sin embargo, este sensor no tiene sensibilidad al gas a la temperatura de -40°C. Con el fin de ampliar los usos de los sensores de gas desde usos domésticos a usos en exteriores para un vehículo recreativo (VR), etc., se requiere que el sensor de gas funcione a la temperatura de -40°C. Por tanto, debe ampliarse el intervalo de funcionamiento a menores temperaturas. El mecanismo de que la sensibilidad al gas del sensor de gas con electrolito de KOH se pierde a -40°C no se conoce en detalle, pero puede deberse a que la disolución acuosa de KOH se congela y la conductividad eléctrica del electrolito se reduce. Por tanto, es deseable un sensor de gas con un electrolito líquido distinto al ácido sulfúrico y que funcione a aproximadamente -40°C.

Documento de patente 1: WO 02/ 097420A1

Documento de patente 2: WO 01/ 14864A1

Documento de patente 3: USP 5958200

Documento de patente 4: USP 4587003

Documento de patente 5: USP 5240893

Documento de patente 6: USP 5302274

Documento de patente 7: USP 6200443

Documento de patente 8: memoria descriptiva del documento PCT/ JP 2004/ 012258

El documento USP4.894.138 da a conocer un sensor de gas electroquímico que tiene electrolitos, tales como ácido metanosulfónico, ácido benceno-di-/trisulfónico, ácido fenol-di-/trisulfónico. Se enseña que estos electrolitos producen varios protones por molécula y tienen mejor conductividad.

Sumario de la invención

Objeto de la invención

[0007] Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo sensor de gas electroquímico líquido sin ácido sulfúrico y que funciona a una temperatura baja de aproximadamente -40°C.

Soluciones

[0008] En la invención, un sensor de gas electroquímico líquido que comprende un electrolito líquido que incluye al menos un compuesto de ácido sulfónico aromático acuoso y al menos un par de electrodos que están en contacto con el electrolito, que se **caracteriza porque** el al menos un compuesto de ácido sulfónico aromático acuoso incluye al menos uno de un polímero de ácido sulfónico aromático soluble en agua o una sal del mismo. La sal del mismo, es lo más preferiblemente una sal de metal alcalino del polímero de ácido sulfónico aromático acuoso. Cuando el sensor con el electrolito acuoso del polímero de ácido sulfónico aromático acuoso o la sal del mismo se somete a envejecimiento a alta temperatura y alta humedad tal como 65°C y humedad relativa del 95%, la sensibilidad al gas a baja temperatura puede mantenerse incluso tras el envejecimiento.

[0009] El electrolito líquido puede estar contenido en un depósito de líquido y un electrodo sensor, un contraelectrodo y un electrodo de referencia, etc. pueden estar dispuestos en el depósito de líquido. Preferiblemente, el electrolito líquido se mantiene en un separador poroso y se suministra vapor de agua desde un depósito de agua al separador. Pueden usarse separadores que pueden mantener el electrolito líquido acuoso, tal como un papel de filtro y lana de vidrio, y es preferible un separador de plástico poroso, particularmente, un separador de plástico hidrófilo. Por ejemplo, es preferible uno hidrofiliado mediante un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo fenol, un grupo amino, un grupo imido, grupo ácido sulfónico, ácido carboxílico, o una sal de los mismos.

[0010] Cuando, entre el separador y al menos uno de los electrodos, está dispuesta una membrana de electrolito sólido tal como un conductor de protones o un conductor de iones hidróxido, aumenta la sensibilidad a baja temperatura. Por ejemplo, cuando se usa una sal de Na del polímero de ácido sulfónico aromático como material de electrolito, una especie iónica que migra en el electrolito líquido son el ion Na^+ y el ion OH^- y son diferentes del protón implicado en las reacciones en el electrodo sensor. En el caso, por ejemplo, cuando se sitúa la membrana conductora de protones entre el separador y el electrodo, se supone que el protón generado por la oxidación de CO se inyecta en el electrolito líquido; de manera correspondiente a esto, el ion OH^- migra al electrodo sensor y el ion Na^+ migra al contraelectrodo. Se supone que, en una interfase entre el conductor de protones en el contraelectrodo y el electrolito líquido, se produce la reacción de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$; el H^+ resultante migra al conductor de protones en el contraelectrodo y OH^- migra al electrolito líquido. En lugar del conductor de protones, puede usarse un conductor de iones hidroxilo. Estos electrolitos sólidos pueden estar contenidos en el electrodo sensor o el contraelectrodo. En este caso, la membrana de electrolito sólido no es necesaria.

[0011] Preferiblemente, se realiza una parte estrechada entre una abertura y una parte inferior de un recipiente metálico, una arandela metálica que tiene una abertura está soportada por la parte estrechada, y el separador y el al menos un par de electrodos están dispuestos sobre la arandela metálica. Se proporciona agua entre la arandela metálica y la parte inferior del recipiente metálico, y se suministra vapor de agua desde la abertura de la arandela metálica al separador.

[0012] Los electrodos comprenden, por ejemplo, un electrodo sensor y un contraelectrodo. El contraelectrodo puede ser un electrodo de metal noble. Sin embargo, puede usarse un óxido o un hidróxido de al menos uno de Mn, Ni, Pb y Zn como contraelectrodo. El contraelectrodo es rentable y funciona en una atmósfera sin oxígeno.

Ventajas de la invención

[0013] La presente invención proporciona las siguientes ventajas.

(1) No se usa ácido sulfúrico como electrolito líquido y, por tanto, no se derrama hacia fuera ácido sulfúrico en una atmósfera de alta humedad.

(2) Se obtiene sensibilidad al gas a baja temperatura tal como aproximadamente -40°C, y por tanto, el sensor de gas puede usarse para usos en exteriores tales como el uso en VR.

(3) El polímero de ácido sulfónico aromático y su sal dan como resultado la sensibilidad estable a menores temperaturas tales como -40°C, incluso tras experimentarse una atmósfera de alta temperatura y alta humedad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0014]

La figura 1 es una vista en sección del sensor de gas electroquímico líquido según una realización.

La figura 2 es la vista en sección que muestra un cuerpo principal del sensor y su zona circundante del sensor de gas electroquímico líquido según la realización.

La figura 3 es la vista en sección que muestra el cuerpo principal del sensor y su zona circundante del sensor de gas electroquímico líquido según la realización.

La figura 4 es la vista en sección que muestra el cuerpo principal del sensor y su zona circundante del sensor de gas electroquímico líquido según una modificación.

La figura 5 muestra la fórmula química de PSR (polímero de ácido o-cresol-4-sulfónico) como material de electrolito usado en la realización.

La figura 6 muestra la fórmula química de BS-PSR (copolímero de bisfenol-SO₂ y ácido 2,3-xilenol-4-sulfónico) como material de electrolito usado en la realización.

La figura 7 muestra la fórmula química de BSR (polímero de bisfenol-SO₂) como material de electrolito usado en un ejemplo comparativo.

La figura 8 muestra la fórmula química de una forma de sal de Na de NTS (ácido naftaleno-trisulfónico) como material de electrolito usado en la realización.

La figura 9 muestra características de la realización con un 3% en peso de PSR y una respuesta antes de un ensayo de resistencia a 30 ppm, 70 ppm, 150 ppm, 400 ppm y 650 ppm de CO a -40°C, -10°C y 20°C.

La figura 10 muestra características de la misma muestra que la de la figura 9 tras resistencia a 70°C durante 7 semanas.

La figura 11 muestra características de la misma muestra que la de la figura 9 tras resistencia a 65°C y HR del 95% durante 7 semanas.

La figura 12 muestra características de la realización con un 10% en peso de PSR y la respuesta antes del ensayo de resistencia frente a 30 ppm, 70 ppm, 150 ppm, 400 ppm y 650 ppm de CO a -40°C, -10°C y 20°C.

La figura 13 es una vista esquemática de una migración iónica en la realización con un PSR de tipo sal de Na.

La figura 14 muestra características de la realización con un 2% en peso de NTS y la respuesta antes del ensayo de resistencia frente a 30 ppm, 70 ppm, 150 ppm, 400 ppm y 650 ppm de CO a -40°C, -10°C y 20°C.

La figura 15 muestra características de la misma muestra que la de la figura 14 tras resistencia a 70°C durante 7 semanas.

La figura 16 muestra características de la misma muestra que la de la figura 14 tras resistencia a 65°C y HR del 95% durante 7 semanas.

La figura 17 muestra características de un ejemplo comparativo con una disolución acuosa de KOH 0,1 N y la respuesta antes del ensayo de resistencia a 30 ppm, 70 ppm, 150 ppm, 400 ppm y 650 ppm de CO a -40°C, -10°C y 20°C.

Descripción de los números de referencia

5	[0015]	
	2	Sensor de gas electroquímico líquido
	4	Cuerpo de sensor
	6	Separador
	8	Electrodo sensor
10	10	Contraelectrodo
	12	Membrana conductora hidrófoba
	14	Arandela
	16	Orificio de introducción de vapor de agua
	18	Placa de control de difusión
15	20	Orificio de control de difusión
	22	Tapa
	23	Placa inferior
	24,26	Aberturas
	25	Filtro
20	28	Recipiente metálico
	30	Agua
	32	Parte estrechada
	34	Anillo adhesivo
	36	Material de sellado
25	38	Electrodo conductor de electrones
	40	Membrana de electrolito sólido
	42	Electrodo conductor mixto

Mejor realización de la invención

30 **[0016]** A continuación, se describirá la mejor realización de la presente invención para su práctica.

Realización

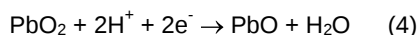
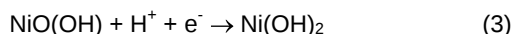
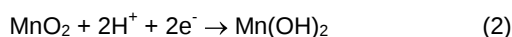
35 **[0017]** La figura 1 a la figura 17 muestran las realizaciones y la modificación. En la figura 1, 2 indica un sensor de gas electroquímico líquido, 4 indica un cuerpo de sensor, y un electrodo 8 sensor y un contraelectrodo 10 están montados en los lados frontal y trasero de un separador 6. El separador 6 es poroso y contiene un electrolito líquido y tiene un grosor de aproximadamente 0,1 mm y un diámetro de aproximadamente 5 a 20 mm, por ejemplo. El separador 6 está compuesto, por ejemplo, por una tela tejida o una tela no tejida de una fibra sintética y se hidrofaliza introduciendo un grupo ácido sulfónico o un grupo hidróxido alcohólico. Más adelante en el presente documento se describirá la realización con un separador de plástico poroso con el grupo hidróxido alcohólico introducido.

[0018] El electrodo 8 sensor comprende, por ejemplo, una mezcla de aglutinante de PTFE (politetrafluoroetileno) y negro de carbono soportado sobre Pt. Pueden usarse Pt-RuO₂, Pd u otros catalizadores apropiados para los electrodos en lugar de Pt. La composición del contraelectrodo 10 es la misma que la del electrodo 8 sensor. 12 es una membrana conductora hidrófoba, 14 es una arandela metálica compuesta por SUS, etc. 16 es un orificio de introducción de vapor de agua que tiene un diámetro que oscila aproximadamente desde 1 hasta 3 mm, por ejemplo, y 18 es una placa de control de difusión compuesta por una placa metálica delgada tal como SUS que tiene el grosor de aproximadamente 100 μm y tiene un orificio 20 de control de difusión que tiene el diámetro de aproximadamente 0,1 mm. La preparación del orificio 20 de control de difusión en la placa 18 delgada de control de difusión hace que el tamaño de poro del orificio 20 de control de difusión sea constante y que la irregularidad de la sensibilidad al gas sea pequeña. 22 es una tapa metálica, 23 es una placa inferior de la misma, 24 y 26 son aberturas para introducir un gas, 25 es un filtro compuesto por carbón activado, gel de sílice o zeolita, etc.

[0019] 28 es un recipiente metálico compuesto por SUS, cuya parte más baja contiene agua 30 tal como agua pura o agua gelificada. 32 es una parte estrechada para soportar la arandela 14 encima de la misma, 34 es un anillo adhesivo compuesto por un elastómero de uretano adhesivo que sella los alrededores del cuerpo 4 de sensor para impedir la invasión de agua desde un lado del cuerpo 4 de sensor. 36 es un material de sellado aislante, que puede ser una cinta de sellado, para sellar mediante aislamiento el recipiente 28 metálico de la tapa 22 para impedir la invasión del gas. La parte superior del recipiente 28 metálico se calafatea en la tapa 22. como resultado, el electrodo 8 sensor se comunica eléctricamente con la tapa 22 y el contraelectrodo 10 se comunica eléctricamente con el recipiente 28 metálico para impedir fugas de agua y la invasión del gas desde un canal distinto al orificio 20 de control de difusión. El agua líquida que alcanza la membrana 12 conductora hidrófoba desde el orificio 16 de introducción de vapor de agua la bloquea la membrana 12 conductora hidrófoba.

[0020] La figura 2 muestra el suministro de vapor de agua y CO que va a detectarse. Con el fin de lograr sensibilidad a CO y H₂ a baja temperatura, la especie del electrolito líquido es importante definitivamente. Además de esto, con el fin de lograr sensibilidad al gas, es preferible poner en contacto el electrolito sólido con los electrodos 8 y 10. En la figura 3, una membrana 40 de electrolito sólido, que comprende un polímero conductor de protones o un conductor de iones hidróxido sólido que tiene un grupo básico tal como piridina en la cadena lateral, está dispuesta entre un electrodo 38 conductor de electrones tal como Pt-C-PTFE y el separador 6. En la realización, se emplea la estructura de la figura 3 y se usa una membrana de polímero conductor de protones. Sin la membrana 40 de electrolito sólido, la sensibilidad a -40°C mostró una disminución de varias veces. Además, tal como se muestra en la figura 4, Pt-C-PTFE puede combinarse con el polímero conductor de protones o el conductor de iones hidróxido sólido para preparar un electrodo 42 conductor mixto. En la realización, el sensor tiene dos electrodos, el electrodo sensor y el contraelectrodo; sin embargo, un electrodo de referencia puede instalarse como un tercer electrodo.

[0021] El contraelectrodo 10 puede estar constituido por un agente de oxidación compuesto por un óxido metálico o un hidróxido metálico (material activo). En este caso, el contraelectrodo 10 es, por ejemplo, MnO₂, NiO(OH), PbO₂ o ZnO soportado sobre un papel carbón poroso con aglutinante de PTFE. Se produce ion hidróxido sobre el contraelectrodo 10 mediante reacciones tales como las siguientes, o se consume el protón producido sobre el electrodo 8 sensor.



[0022] El electrolito soportado en el separador 6 es un electrolito acuoso de polímero de ácido sulfónico aromático y una sal del mismo. La sal es preferiblemente una sal de metal alcalino tal como una sal de Na. Un electrolito acuoso puede contener, por ejemplo, un tercer componente tal como almidón o glicerina, además de la sal de metal alcalino del polímero de ácido sulfónico aromático y agua. La concentración del material de electrolito en el electrolito líquido puede cambiar con la humedad relativa; sin embargo, por ejemplo, es del 0,3 al 30% en peso y es preferiblemente del 1 al 20% en peso.

[0023] La figura 5 muestra la fórmula química del material de electrolito, PSR, usado en la realización. El nombre correcto del material es polímero de ácido o-cresol-4-sulfónico, el peso molecular

es, por ejemplo, de 10000 a 40000, más ampliamente, por ejemplo, de 10000 a 100000. Preferiblemente se usa PSR como la sal de Na y es soluble con agua en una proporción arbitraria en un tipo de ácido y un tipo de sal del mismo. El tipo de ácido es un material de ácido débil, su pH es de aproximadamente 2 en disolución acuosa al 30% en peso, por ejemplo, y el tipo de sal es un material alcalino débil. Hay muchos materiales similares a los mismos, y puede sustituirse un átomo de hidrógeno de un anillo de benceno y un grupo metileno, por ejemplo, por otros grupos. Por otra parte, un grupo hidroxilo fenólico de PSR adsorbe bien el grupo hidroxilo en un separador de plástico, dando como resultado una buena retención de la sustancia del electrolito en el separador. En un valor de n grande, el electrolito es difícil que migre y aumenta la adhesión al separador para provocar un aumento en la durabilidad frente a atmósferas de alta temperatura y alta humedad.

[0024] El material BS-PSR en la figura 6 puede considerarse como un derivado de PSR en la figura 5 y un grupo bisfenol en la figura 6 tiene un papel de aumentar la adhesión al separador. Es preferible que n se haga mayor que m, que el grupo PSR actúe como electrolito y que el grupo bisfenol actúe para aumentar la adhesión al separador.

[0025] La figura 7 muestra BSR (polímero de bisfenol-SO₂). Cuando se mantiene una disolución acuosa al 10% en peso de este material en el separador, no se produce sensibilidad a CO a -40°C. En la figura 8, se usa NTS (sal de Na de ácido naftaleno-trisulfónico) como el ejemplo del material que contiene un gran número de grupos ácido sulfónico. Cuando se mantiene una disolución acuosa de este material en el separador, se produce la sensibilidad a CO a -40°C. Sin embargo, cuando se llevó a cabo un envejecimiento a 65°C y HR del 95% durante 7 semanas, la respuesta a CO empeoró a -40°C. La diferencia entre los materiales de las figuras 5 y 6 y el material de la figura 8 es principalmente si los materiales están en polímero o no. La diferencia secundaria es si el material contiene un grupo que adsorbe fuertemente grupos hidroxilo, etc. en el separador. Se supone que en combinación de estos dos factores, el NTS usado en la figura 8 produce una adhesión relativamente débil al separador y, por tanto, NTS se elimina del separador por la atmósfera de alta temperatura y alta humedad.

[0026] En conclusión, la sensibilidad a -40°C se realiza con el polímero de ácido sulfónico aromático o la sal de estos compuestos. Además, con el fin de mantener la sensibilidad a -40°C tras experimentar en la atmósfera de alta temperatura y alta humedad, son preferibles polímeros de estos compuestos. El material de electrolito tiene preferiblemente un grupo funcional tal como el grupo hidroxilo o similares, que se adhiere fácilmente a un plástico.

[0027] La figura 9 y las figuras siguientes muestran la respuesta a CO a 20°C, -10°C y -40°C. Los datos son una forma de onda de salida de cada sensor individual. Se opera la medición mediante una pluralidad de sensores y se ilustran formas de onda representativas de los mismos. Las tres líneas en cada figura representan los datos a 20°C, -10°C y -40°C en orden desde la parte superior hacia la parte inferior. El gas CO medido son 30 ppm, 70 ppm, 150 ppm, 400 ppm y 650 ppm en orden y se sustituye por aire limpio tras 650 ppm.

[0028] La figura 9 a la figura 11 muestran los resultados del sensor con una disolución acuosa de sal de Na de PSR al 3% en peso como electrolito y una membrana de resina de flúor hidrofílica mediante el grupo hidroxilo alcohólico como separador. La figura 9 muestra el resultado antes del envejecimiento, y la figura 10 muestra el resultado tras el envejecimiento en la atmósfera a 70°C durante 7 semanas sin controlar la humedad relativa. La figura 11 muestra el resultado tras el envejecimiento a 65°C y HR del 95% durante 7 semanas. La sensibilidad al gas disminuye a una temperatura menor, sin embargo, se observa una respuesta suficientemente rápida a -40°C, y la dependencia de la temperatura es una que puede compensarse con un termistor. Tal como se muestra en la figura 10 y la figura 11, experimentos de la atmósfera a alta temperatura o de la atmósfera a alta temperatura y alta humedad no presentan una diferencia significativa en la respuesta a CO a -40°C. De todos modos, este sensor funciona a 70°C y la sensibilidad al hidrógeno es, en general, aproximadamente la mitad de la sensibilidad al CO. La figura 12 muestra las características de un sensor con una disolución acuosa de PSR al 10% en peso, en la que PSR es del tipo sal de Na. Los datos de la figura 12 se tomaron antes del envejecimiento y el ensayo de resistencia a 70°C y 65°C X HR del 95% no produjo cambio. Sin embargo, la sensibilidad al CO a -40°C es algo menor que la de la figura 11. Se desconoce el motivo por el que una concentración de PSR tiene un valor óptimo.

[0029] La figura 13 muestra la vista esquemática de la migración iónica en el electrolito líquido de PSR de tipo sal de Na. Cuando la reacción de CO con agua genera CO₂, protón y electrón en el electrodo sensor, el protón se inyecta desde la membrana conductora de protones hacia el electrolito líquido. Se supone que, en el electrolito líquido, entonces, el ion Na migra al contraelectrodo y un ion hidroxilo migra hacia una interfase con la membrana conductora de protones en el electrodo sensor. Se

supone que, en una interfase con la membrana conductora de protones en el contraelectrodo, se disocia agua en ion hidroxilo y protón y el protón disociado fluye hacia la membrana conductora de protones, y el ion hidroxilo migra en el electrolito líquido.

5 **[0030]** La figura 14 a la figura 16 muestran el resultado cuando se usa una disolución acuosa de NTS al 2% en peso. La figura 14 muestra el resultado antes del envejecimiento y la sensibilidad al CO se produce a -40°C, sin embargo, la respuesta es lenta en comparación con PSR. La figura 15 muestra el resultado tras el envejecimiento a 70°C durante 7 semanas, la sensibilidad al CO se reduce algo a -40°C y la respuesta se mejora ligeramente. La figura 16 muestra el resultado tras resistencia a 65°C y HR del 95% durante 7 semanas, y la respuesta a -40°C se vuelve poco clara. Estos resultados sugieren que el compuesto de ácido sulfónico aromático no polimérico sin el grupo hidroxilo que contribuye a aumentar la adhesión al separador provocó el escape del electrolito desde el separador en la atmósfera de alta temperatura y alta humedad.

10 **[0031]** La figura 17 muestra la sensibilidad al CO de una disolución acuosa de KOH 0,1 N, y los datos se toman antes del envejecimiento. Se mantiene una sensibilidad suficiente hasta -10°C, sin embargo, la respuesta de CO a -40°C es poco clara.

15 **[0032]** Se analizan los mecanismos de generación de la sensibilidad al CO a -40°C basándose en estos hechos. En el caso de la disolución acuosa de KOH, el electrolito se congela a -40°C y se inhibe la migración iónica. Por el contrario, en el caso de los ácidos sulfónicos aromáticos y las sales de los mismos, son moléculas relativamente grandes y tienen un grupo ácido sulfónico hidrófilo y un anillo de benceno hidrófobo para inhibir que se produzca un eutéctico. Por tanto, se supone que enfriando el electrolito hasta aproximadamente -40°C se congela agua localmente, materiales tales como PSR se agregan en la superficie de una fibra o un poro en el separador, de modo que se mantienen los materiales como un líquido con una pequeña cantidad de agua sin cristalización.

20 **[0033]** A continuación, el electrolito de polímero y el grupo funcional en el electrolito tal como el grupo hidroxilo determinan la resistencia del sensor de gas frente a la atmósfera de alta temperatura y las atmósferas de alta temperatura y alta humedad. El electrolito que tiene un gran peso molecular y el grupo funcional tal como el grupo hidroxilo se adhiere fácilmente al separador, y cuando el electrolito líquido entra en contacto con agua condensada en los alrededores del separador en una condición de alta temperatura y alta humedad, el material de electrolito se une fácilmente al separador.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sensor (2) de gas electroquímico líquido que comprende un electrolito líquido que incluye al menos un compuesto de ácido sulfónico aromático acuoso, y al menos un par de electrodos (8,10) que están en contacto con el electrolito, que se **caracteriza porque** el al menos un compuesto de ácido sulfónico aromático acuoso incluye al menos uno de un polímero de ácido sulfónico aromático soluble en agua o una sal del mismo.
- 10 2. Sensor (2) de gas electroquímico líquido según la reivindicación 1, que se **caracteriza porque** el sensor (2) de gas comprende un separador (6) poroso y un depósito (28) de agua, se retiene dicho electrolito líquido en dicho separador (6) poroso y se suministra vapor de agua desde dicho depósito de agua a dicho separador (6).
- 15 3. Sensor (2) de gas electroquímico líquido según la reivindicación 2, que se **caracteriza porque** una membrana (12) de electrolito sólido está dispuesta entre el separador (6) y al menos uno de los electrodos (8,10).
- 20 4. Sensor (2) de gas electroquímico líquido según la reivindicación 2, que se **caracteriza porque** se realiza una parte (32) estrechada entre una abertura y una parte inferior de un recipiente (28) metálico, una arandela (14) metálica que tiene una abertura (16) está soportada por dicha parte estrechada, dicho separador (6) y dicho al menos un par de electrodos (8,10) están dispuestos sobre la arandela (14) metálica, y está contenida agua entre la arandela metálica y la parte inferior del recipiente (28) metálico para suministrar vapor de agua desde la abertura (16) de la arandela (14) metálica al separador (6).
- 25 5. Sensor (2) de gas electroquímico líquido según la reivindicación 1, que se **caracteriza porque** dicho al menos un par de electrodos (8,10) comprenden un electrodo (8) sensor y un contraelectrodo (10), y el contraelectrodo es un óxido o un hidróxido de al menos uno de Mn, Ni, Pb y Zn.
6. Sensor (2) de gas electroquímico líquido según la reivindicación 1, que se **caracteriza porque** el al menos un compuesto de ácido sulfónico aromático acuoso incluye una sal de metal alcalino del polímero de ácido sulfónico aromático.
7. Sensor de gas electroquímico líquido según la reivindicación 2, que se **caracteriza porque** dicho separador (6) está compuesto por un plástico poroso.

Fig. 1

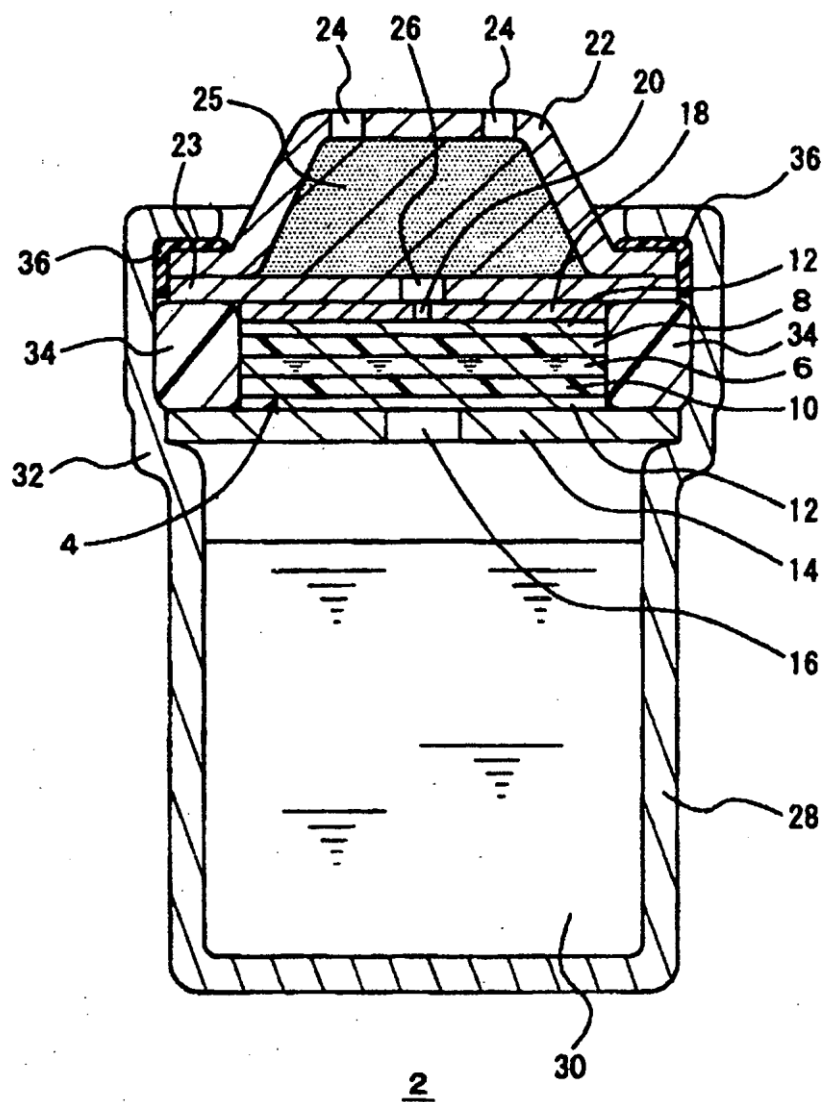


Fig. 2

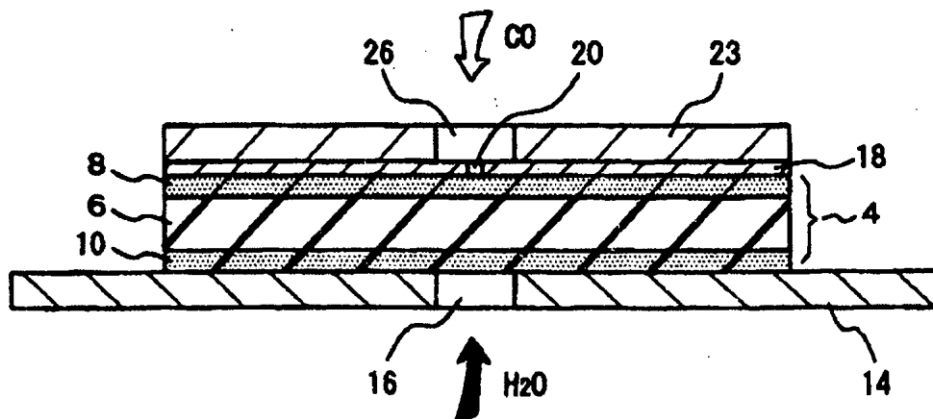


Fig. 3

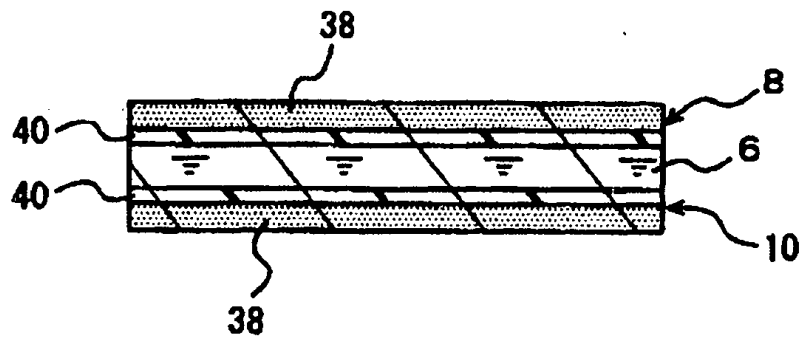


Fig. 4

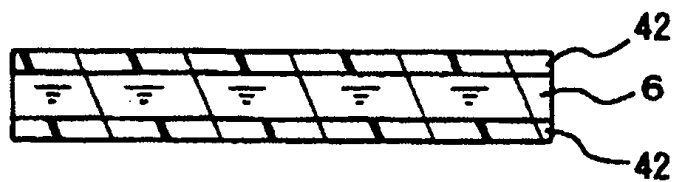


Fig. 5

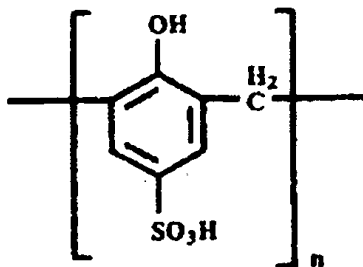


Fig. 6

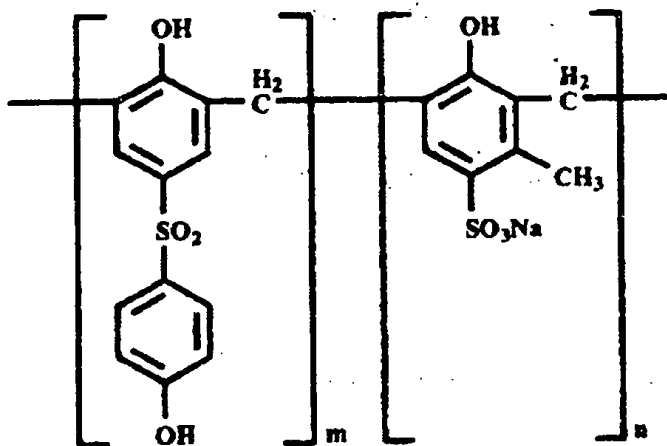


Fig. 7

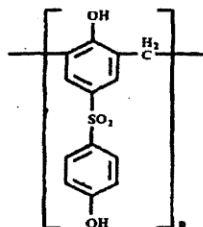


Fig. 8

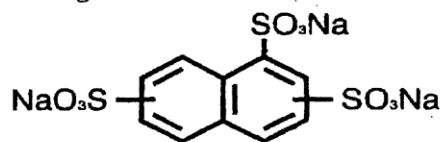


Fig. 9

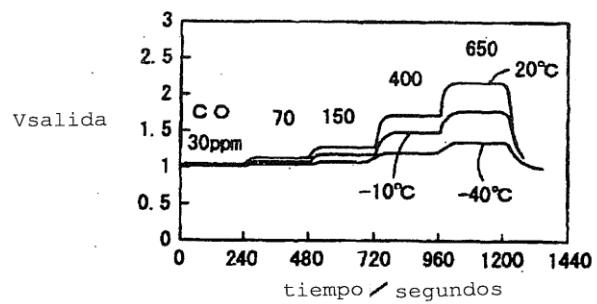


Fig. 10

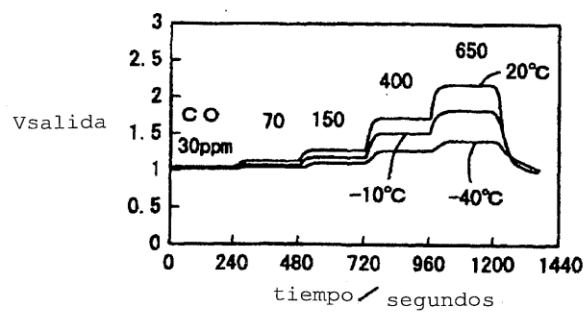


Fig. 11

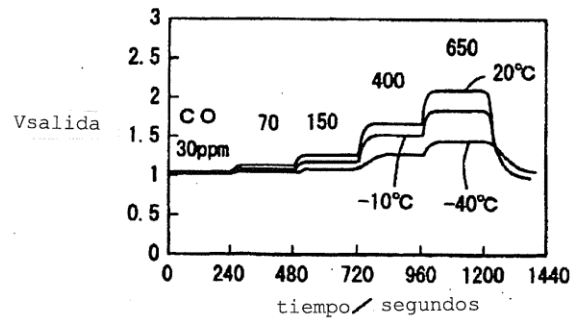


Fig. 12

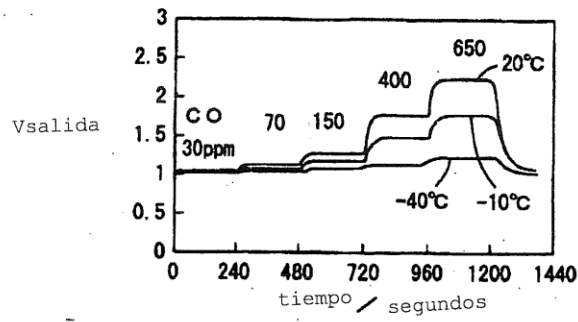
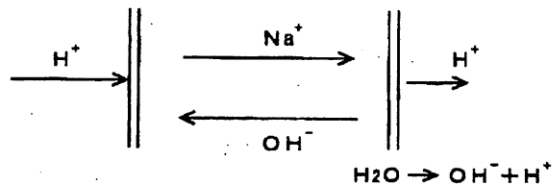


Fig. 13



electrolito sólido electrolito líquido electrolito sólido

Fig. 14

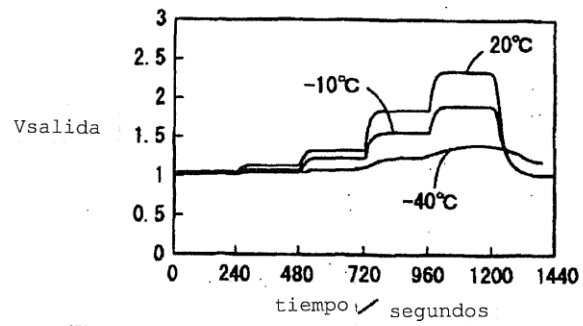


Fig. 15

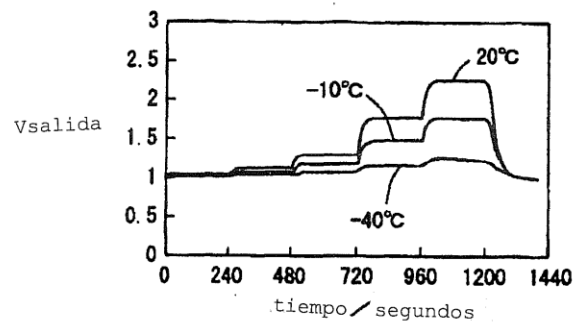


Fig. 16

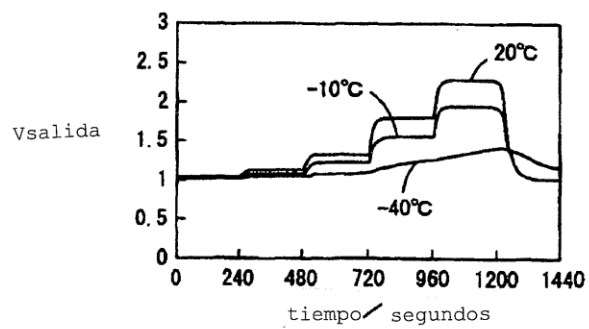
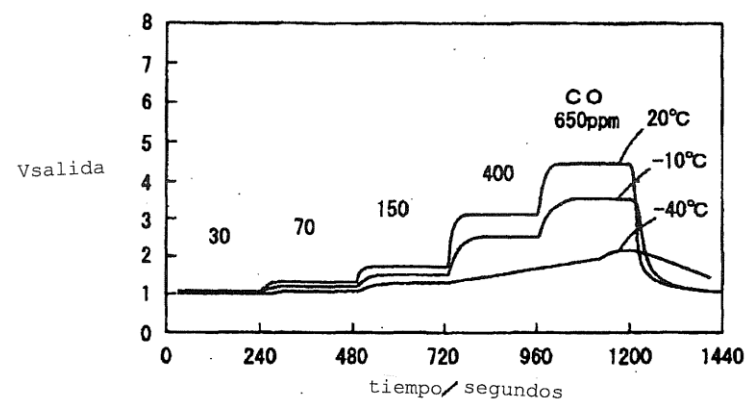


Fig. 17



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 4894138 A [0002]
- WO 02097420 A1 [0006]
- WO 0114864 A1 [0006]
- US P5958200 A [0006]
- US P4587003 A [0006]
- US P5240893 A [0006]
- US P5302274 A [0006]
- US P6200443 B [0006]
- JP 2004012258 W [0006]
- US P4894138 A [0006]