



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00808500.5

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1193231C

[22] 申请日 2000.6.8 [21] 申请号 00808500.5

[30] 优先权

[32] 1999.6.9 [33] US [31] 09/328,404

[86] 国际申请 PCT/CA2000/000675 2000.6.8

[87] 国际公布 WO2000/077512 英 2000.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.4

[71] 专利权人 GE 塞普罗特克有限公司

地址 加拿大魁北克省

[72] 发明人 E·巴贝斯-多尔内

B·诺伊尔霍梅

审查员 胡玉连

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

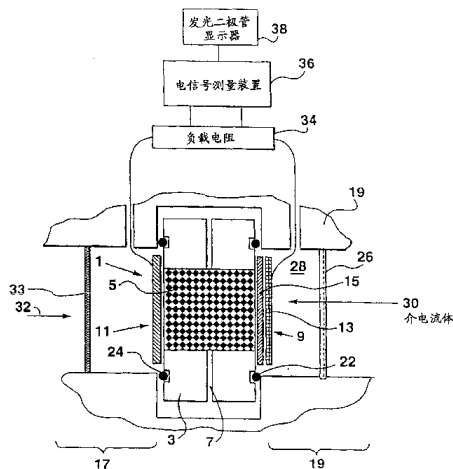
代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 9 页

[54] 发明名称 溶于流体中的乙炔浓度的检测与测量设备

[57] 摘要

一种用于响应流体中存在的乙炔而产生电流的燃料电池。燃料电池包括第一个和第二个有气孔的电极装置，和连接所述第一个和第二个电极装置的酸性电解质装置，它便于在第一个电极装置处电化学氧化乙炔和在第二个电极装置处电化学还原在含氧气体中的氧，从而产生所述的电流，所述的第一个电极装置是有气孔的金电极装置。



1、一种用于响应气体中存在的乙炔而产生电流的燃料电池，所述的燃料电池包括第一个和第二个有气孔的电极装置，用于将含有乙炔的气体送到所述第一个电极装置的第一个通道装置，用于将含氧气体送到所述第二个电极装置的第二个通道装置，以及连接所述第一个和第二个电极装置的酸性电解质装置以便于在所述第一个电极装置处将乙炔电化学氧化和在所述第二个电极装置处将含氧气体中的氧电化学还原，从而产生所述的电流，其特征在于酸性电解质装置包含酸性固体离子导电基片，并且所述第一个电极装置是面接酸性固体离子导电基片的有气孔的金膜，以提供分散在基片中的金的中间界面区域。

2、根据权利要求1所述的燃料电池，其特征在于酸性电解质装置是由酸性固体离子导电基片组成的。

3、根据权利要求1所述的燃料电池，其特征在于所述第二个电极装置是有气孔的铂电极。

4、一种包括根据权利要求1-3任意一项所述的燃料电池的传感器器件，所述燃料电池包括支持酸性电解质装置的电极支承装置。

溶于流体中的乙炔浓度的检测与测量设备

5 本发明一般地涉及监测在例如像介电流体(例如介电液体或介电气体)中乙炔(即乙炔气体)存在的设备。

更具体地,本发明涉及一种检测设备,其中通过测量在检测电极处的气态乙炔的电化学氧化所产生的电流以测定溶于流体中的乙炔浓度。

10 例如,本发明特别地可以用作监测(例如检测)以流体绝缘的电设备中乙炔的装置部分加以开发,例如监测早期故障状况。介电流体可以是介电液体(例如油)或介电气体。更特别地,本发明涉及置于电系统内的介电流体中的乙炔的监测装置和方法,其中介电流体可以进行分析。

发明的技术背景

15 下面将通过唯一的实施例讨论在介电流体的流体中气体的检测。

在使用介电流体作为绝缘物质的技术中人们熟知一些电系统,这些系统包括例如变压器、电路断路器等。

20 人们知道,上述类型的设备或系统万一出现干扰或故障时,其结果都可能是在绝缘流体中生成一种或多种气体;例如如果设备在高温或其中高电应力的状况下工作时可能出现这种情况。这样的状况还可能产生不希望的水分和/或一种或多种绝缘系统(即绝缘流体)中介电材料的分解产物。如果让这样异常的状况持续下去,这就可能导致电系统达到不能修复的损害程度。为了能够避免这样的系统出现不能修
25 复的损坏,及时(例如或多或少立刻)检测和/或诊断电装置的任何这样异常操作是有利的。

因此,曾提出各种监测设备和系统用来检测任何早期故障的状况,例如像任何不希望有的故障气体(如可燃气体,例如像氢气、一氧化碳气、甲烷气、乙烷气、乙烯气、乙炔气等,或非可燃气体,例
30 如像二氧化碳)浓度的增加、湿气(例如水),降解产物的污染物质,和/或在绝缘流体中含有的(例如溶解的)类似物质。

例如在加拿大专利号 1 054 223(Bélanger 等人)、US 4 112

等人)、US 5 070 738(Morgan)和 US 5 271 263(Gibeault)中描述过一些这样的检测和/或监测系统。

5 US 5 738 773 例如说明了检测气体或蒸汽中可氧化组分的燃料电池设备。该燃料电池包括第一个电极装置和第二个对电极装置，它们用酸性电解质连接起来。气体中的燃料组分的电化学反应导致在第一个电极装置和第二个电极装置之间形成电位差；生成的电流和/或电位差可被检测到，并且与由此检测到的可燃烧气体的存在和/或浓度联系起来。

10 US 4 293 399 例如描述了如何通过测量在电极检测器处的气态氢的电化学氧化所产生的电流，即通过测量响应氢(以气体形式)的存在而产生的电流，可以测定溶于流体的气体氢的浓度。在这个美国专利中描述的现有技术的检测和测量设备包括，用于与含有已溶解氢气的流体接触的可透氢气的聚合物膜；能够便于通过聚合物膜扩散的氢气在第一个电极氧化，和如空气的含氧气体在第二个电极还原的电解质；
15 以及与燃料电池相连的测量设备，用于测量由氢气的电化学反应所产生的电流强度，这种强度与流体中氢气浓度成比例。还可参见上述加拿大专利号 1 054 223(Bélanger 等人)。

对于如上所述的这样监测(例如检测)设备，有利的是能够提供尽可能准确的检测和/或诊断系统例如像变压器，电路断路器，分路电
20 抗器或任何使用介电流体如介电液体(例如介电油)或介电气体(例如 SF₆ 气体)作为绝缘物质的电装置的不正确操作。

许多上述现有技术的监测设备或系统有如下缺陷：检测器接受的样品气体，其希望检测或监测的靶气体浓度相对低，例如相对于氢气的低乙炔气体浓度。在这样的情况下，相对于样品中存在的其他气
25 体，低的靶气体浓度可能使一种或多种其他气体干扰预定的靶气体的测量。换句话说，检测或监测设备的结果精度可能比希望的低，这是由于一种或多种无关气体可能干扰靶气体(例如乙炔)的读数。

溶于介电流体，例如像介电油的乙炔的存在、浓度及甚至非常低浓度的变化，对于在绝缘电设备中发生的过程(例如产生故障气体)
30 都是特别有用的提示。如上所述，除了乙炔外，介电流体可以含有其他的溶解气体，例如氢气、一氧化碳、乙烯、乙烷、甲烷等。乙炔的可靠分析因此需要一种检测器，在有其他溶解的气体存在下并且乙炔

浓度非常低时，它还具有高的灵敏度。

因此，有一种专门检测和监测溶于介电流体，例如像介电油中的乙炔的检测器应是有利的。

能够进行靶气体例如是构成样品气体混合物部分的乙炔的分析
5 (即检测)也会是特别有利的。

发明的简要说明

本发明的一个方面是提供一种响应流体(例如，在例如像气体样品的
10 的气体中)中乙炔存在而产生电流的电化学电池(例如燃料电池)，所述的燃料电池包括第一个和第二个有气孔的电极装置，以及将第一个和第二个电极装置连接的酸性电解质装置，以便于在所述的第一个电极装置处乙炔的电化学氧化，和在所述第二个电极装置处含氧气体中氧的电化学还原，从而产生所述的电流，所述的第一个电极装置是有气孔的金电极装置。本文中应当理解，术语“酸性电介质”，“酸性电介质装置”等系指酸性质子导电电解质，例如酸性固体(例如像
15 合适的聚合物材料之类的基片)电介质是酸性质子导体固体(例如聚合物)电解质。 本发明的电化学电池(例如燃料电池)可以引入装置、传感器、设备、系统等，以便例如通过响应气体样品中存在的乙炔而产生的电流，监测介电流体中的乙炔。

根据本发明，电极装置可以例如由单个第一个有气孔的电极部件
20 或元件和单个第二个有气孔的电极部件或元件组成。

根据本发明，第一个电极装置是金电极装置，它可以包括与固体电介质基片面接的有气孔的金层(例如薄的金属层)，即金层与电介质基片可以界定有气孔的金/电介质界面区域，其中金可以与至少邻近同金层结合的基片外表面处的基片基体互卷在一起。合适的固体电极
25 基片在下面讨论。有气孔的金属金层(例如薄层)是这样配置的，以致乙炔可以通过金/电解质界面区域。

根据本发明的另外一个方面，提供一种响应流体(例如，在例如像气体样品的
30 的气体中)中乙炔存在而产生电流的电化学电池(例如燃料电池)，所述的燃料电池包括电极装置，所述的电极装置包括或由第一个和第二个有气孔的电极部件组成，而电解质装置连接所述的第一个和第二个有气孔的电极装置，以便于在所述的第一个电极装置处乙炔电化学氧化，和在所述的第二个电极装置处氧电化学还原，从而

产生所述的电流，其中所述的电解质装置是一种酸性的电解质装置，其中所述的第一个电极部件包括与酸性固体电解质基片面接的有气孔的金膜或层，以及其中所述的第二个电极部件也包括与酸性固体电解质面接的贵金属膜或层。如本文下面将讨论的那样，第一个电极部件包括沉积在酸性固体电解质基片上的金膜或层。如本文下面将讨论的那样，第二个电极部件包括沉积在酸性固体电解质基片上的贵金属（例如 Au、Pt 等，其中包括它们的混合物（即合金））膜或层。电解质/电极装置组合可以取任何合适的或所希望的构型，例如，该组合可以包括在第一个与第二个电极部件之间嵌入的凝胶电解质，该凝胶电解质是与各自的酸性固体电解质基片接触的；另外，例如，该组合可以包括第一个与第二个电极部件，但其中金和贵金属薄膜面接共用固体电解质基片的相对面等。

本发明还提供一种响应流体（例如，在例如像气体样品的气体中）中乙炔存在而产生电流的传感器器件，所述的传感器器件包括电化学电池（例如燃料电池），所述的电池包括电极支承装置，第一个与第二个有气孔的电极装置，以及连接所述电极的酸性电解质装置，以便于在所述的第一个电极处的乙炔电化学氧化，和在所述的第二个电极处的含氧气体中氧的电化学还原，从而产生所述的电流，所述的第一个电极装置是有气孔的金电极装置。根据本发明，如本文所讨论的传感器器件可以包括将含有乙炔的流体（例如气体）送到所述第一个电极的第一个通道装置，和一个将所述含有氧的气体送到所述第二个电极的第二个通道装置。乙炔可以从介电流体中以气体样品提取（例

如, 为此目的, 以任何合适(已知)方式可以从溶于液体物质中提取乙炔)。

本发明在另外一方面提供监测介电流体中的气体的系统或装置, 所述的流体是电系统内的, 该系统或装置包括:

5 a) 从所述流体提取气体混合物的气体提取装置, 所述气体混合物含有两种或两种以上的组分, 一种所述的气体组分是乙炔;

b) 监测在所述气体混合物中存在的乙炔的分析装置, 其改进为其中所述的分析装置包括响应所述气体混合物中乙炔存在而产生电流的传感器器件, 所述的传感器器件包括电化学电池(例如
10 燃料电池), 所述的燃料电池包括电极支承装置, 第一个与第二个有气孔的电极装置, 以及连接所述电极的酸性电解质装置以便于在所述的第一个电极处的乙炔电化学氧化, 和在所述的第二个电极处的含氧气体中氧的电化学还原, 从而产生所述的电流, 所述的第一个电极装置是有气孔的金电极装置. 气体提取装置例如可以包括如本文描述的气体提取膜, 该膜是乙炔和一种或多种其他气体可渗透的(优选地该
15 膜有高的乙炔渗透性, 而低的其他气体渗透性)。

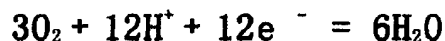
根据本发明, 由燃料电池产生的电流例如可以任何合适的已知方式测量, 例如测量通过适当电负载(例如通过适当负载电阻)的电压降。

20 本发明的传感器燃料电池装置的反应在理论上按如下进行:

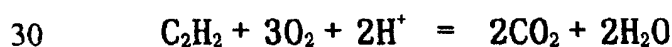
a) 在有酸性电解质的第一个电极装置(即金电极装置)处, 发生乙炔电氧化, 导致第一个电极装置的负电荷。金的电催化性质有利于该反应, 如下:



25 b) 同时, 在第二个反电极装置(例如铂电极装置)处存在的氧电化学还原, 造成第二个反电极装置的正电荷, 如下:



c) 在燃料电池中总反应是每个反应的乙炔分子产生两个水分子, 如下:



使用的电解质要具有这样的组成, 以致在第一个电极处能发生乙炔的电化学氧化反应, 而在第二个电极处发生氧还原反应, 一般地,

电解质是酸性的。为此目的，符合本发明检测器电化学操作原理的任何类型酸性电解质都可使用。因此，可以使用由例如磷酸、硫酸或高氯酸的酸构成的电解质引发氧化-还原反应。电解质可以是凝胶电解质，即使用一种或多种通常的胶凝剂胶凝的电解质，例如美国麻萨诸塞州，波士顿，Cabot公司生产的Cab-0-Sil(商标)热解法二氧化硅。例如可以是含有硫酸的凝胶电解质。另一方面，电解质可以是固体酸性的质子导体电解质，它例如可以是固体聚合物电解质，特别地，电解质可以是固体离子导电基片，例如像全氟磺酸聚合物。一类这样的固体电解质是Nafion®全氟磺酸聚合物，它来自美国北卡罗来纳州，费耶特维尔杜邦Nafion产品；此后这些类型的膜或基片将都简称Nafion，除非另外指出。其他质子导电膜或基片例如可以由美国道化学公司得到；还可能使用Ormocers(即有机改性陶瓷)；可以从Fiona M. Gray，《RSC材料专论》，英国剑桥，皇家化学学会出版(1997)中的“聚合物电解质”收集得到其他合适膜或基片的实例。

根据本发明，第一个电极装置包括金，即是金电极装置。根据本发明，第一个电极(例如金电极)可以具有电-催化活性，该活性有利于氧化乙炔，而阻止氧化像氢、一氧化碳、乙烯、甲烷、乙烷等气体。使用改性的电极装置，可以提高金电极装置的乙炔电化学氧化的特效性。根据本发明，第一个电极装置可以包括或由有气孔的金膜或层(例如薄层)组成，该膜或层面接上述的固体离子导电基片或膜，即电极有金/基质界面区域，其中金分散在基片的基体(例如至少邻近基片表面边界)中。固体离子导电膜例如可以是全氟磺酸膜，例如一种或多种上述杜邦公司的Nafion®膜。

根据本发明，第二个或其他电极装置可以是任何其他的对还原氧有氧化催化活性的电极装置。第二个电极装置可以是贵金属电极，例如，第二个电极装置可以是铂电极或金电极装置。第二个电极装置包括至少一种贵金属/碳的组合和聚合物疏水粘合剂。特别地，第二个电极装置例如可以是有气孔(例如通常的气体扩散)的电极，还可以包括铂和碳(例如由美国麻萨诸塞州Natick的E-Tek公司可以得到合适的铂气体扩散电极)。根据本发明，第二个电极装置包括或由有气孔的金或铂膜或层(例如薄)组成，该膜或层面接(如本文所述)本文提到的固体离子导电膜(例如质子导电基质)。

如上所述, 第一个电极装置例如可以包括或由有气孔的金膜或层组成, 该膜或层面接固体离子导电基片, 例如像由杜邦公司得到的商标为 Nafion®的全氟磺酸膜。采用在下述文献中描述的铂在 Nafion 上沉积的类似方法可以在 Nafion 膜上就地生成金电极: 例如 H. Takenaka, E. Torikcai, Kokai Tokyo Koho(日本专利)55,38934(1980); H. Takenaka 等人, 《国际氢能杂志》(International Journal Hydrogen Energy), 5, 397-403(1983); J-T Kita 和 H. Nakajima, 《Electrochimica Acta》(电化学学报), 第 31 卷, 第 193-200 页, 1986 年以及 R. L. Cook 等人, 《J. Electrochem, Soc.》(电化学学会杂志), 137, 187-189(1990)。

根据本发明, 监测介电流体中乙炔含量的传感器装置例如可以有三个分开的模块, 即基体, 空心外壳和用于第一个和第二个电极的安装装置。基体和空心外壳可以如此配置, 以致以可分离方式接到(即以已知方式)含有待监测乙炔含量的流体的容器上。基体有其通过的通道, 并且与空心外壳中的类似通道相连。放在基体与空心外壳之间的是一种需要的气体提取膜(例如聚合物膜), 它能够提取溶于介电流体(例如油)中的乙炔; 它优选地应该具有高的乙炔渗透性, 对可能在介电流体中存在的其他气体的渗透性低。在安装单元中备有电极和电解质, 该安装单元是可移动地插入空心外壳的, 因此, 维修时可以单独移出, 无须干扰气体提取膜。这种安装单元可以包括桶形容器, 其容器顶可用盖盖住。第一个电极装置可以安装在第一个与第二个支承元件之间, 而第二个电极装置可以安装在第二个与第三个支承元件之间, 这样两个电极被电解质隔开。插入外壳元件中的各个支承元件都可以有一个中心通孔, 以致第一个电极装置是与聚合物膜流体连通的, 而另外的第二个电极是与含氧的气体(例如空气)流体连通的。因此, 乙炔通过聚合物膜的通道应导致在第一个电极处氧化乙炔, 而在第二个电极处还原氧, 从而在它们之间产生一个信号, 该信号是所述流体中乙炔浓度的指示。

本发明还提供一种紧凑的乙炔传感器器件, 该器件用于检测和测量(例如监测)溶于在容器中的流体中的乙炔的浓度, 该容器的壁有一个带阀的开口, 即用阀关闭的开口。紧凑的乙炔传感器器件用于监测在从阀取样的液体中的乙炔。紧凑的乙炔传感器器件可以用一个或多

个结构装到阀上，该结构与在 US 5 773 709 中展示的在其中如此安装所述传感器 90 的结构相同，或类似或相似。本发明的紧凑乙炔传感器器件提供在流体样品中乙炔存在和/或浓度的电信号指示。

本发明的紧凑乙炔传感器器件可以包括：

5 探测基体，该基体包括有插口的支承元件，并且其中有中心通道的通道部件以及外螺纹部分；

气体提取膜装置(例如聚合物膜)，它与所述的流体接触并能让乙炔气透过，所述的膜如此置于通道部件与支承元件之间，以致膜装置将中心通道与插口分开；

10 用于确定可插入所述插口中并有底的中间燃料电池杯的装置，所述的中间燃料电池杯包括确定在所述底部中孔的装置；

用于在所述插口中如此密封安装所述中间燃料电池杯的装置，以致所述的气体提取膜装置密封地置于(即以流体密封方式)所述中间燃料电池杯与所述基体之间，所述气体提取膜装置防止流体(即液体)
15 通过，并允许乙炔气体从所述通道流到和通过在所述中间燃料电池杯中所述的孔；

用于界定可插入所述中间燃料电池杯中并有底的内燃料电池杯的装置，所述的内燃料电池杯有在其底部有孔的装置，在中间燃料电池杯和内燃料电池杯底部中的孔是流体连通的，

20 可插入所述内燃料电池杯的燃料电池元件，所述的燃料电池元件包括外套装置，第一个和第二个有气孔的电极装置，以及电解质装置，它便于在所述第一个电极装置处的乙炔电化学氧化，和在所述第二个电极装置处的含氧气体中氧的电化学还原，从而产生电流，所述有壁部件的外套装置包括所述的第一个和第二个电极装置，所述的电
25 解质装置置于所述的外套装置中，以便将所述的电极装置分开，并且所述的第一个电极装置是有气孔的金电极；

支承元件，它有可插入所述内燃料电池杯中的部件，所述支承元件包括界定其中开口的装置；

30 可移动的中盖板，它用于所述的中盖板装到中间燃料电池杯上时，可盖住如此配置的所述中间燃料电池杯的密封装置，所述燃料电池元件以密封方式夹在所述内燃料电池杯与所述支承元件之间，所

述的第一个电极以密封方式与所述内燃料电池杯中所述孔相对配置,所述的第二个电极以密封方式与在所述支承元件中所述开口相对配置,所述中间盖板包括界定其中开口的装置;在所述的支承元件中的开口与所述中间盖板是流体连通的,

- 5 探测帽元件,它盖住支承元件的插口,以便在探测帽与中间盖板之间界定一个间隙室,用第二个支承元件将所述的探测帽元件固定到所述的支承元件上,

以密封方式将所述的探测帽装到所述插口的装置,所述的探测帽元件有一个与所述间隙室是流体连通的开口,透空气的盖装置盖住所述
10 的开口。

- 上述紧凑传感器器件的第一个和第二个电极装置可以通过任何(已知的)合适装置,例如使用贵金属带或箔元件(例如 Pt 或 Au)与其他连接器元件电连接,例如用电缆最后连接到合适固定的负载电阻(例如 500-2200 欧姆)上。(已知的)测量器件然后可以连到负载电
15 阻,以便能够测量通过负载电阻的变化电压。

- 对于上述的紧凑的乙炔传感器器件,离子导电电解质可以基本上装在电解质室中,通过第一个和第二个电极装置在其侧界定电解质室。例如,电解质室可以装合适的电解质凝胶,它含有酸性电解质,例如磷酸或硫酸。可以采用通常的胶凝剂,例如 Silica-Cabosil,
20 使电解质胶凝。另外,电解质可以是固体聚合物电解质,例如阳离子树脂聚合物,像 Nafion。

- 如果有的话,气体提取膜的功能是让乙炔气体从例如介电液体扩散到检测单元内。气体提取膜优选地应该是能够以合适的速率提取溶于介电液体(例如油)中的乙炔;它优选地应该具有高的乙炔渗透性与低的其他气体例如氢气、乙烯、一氧化碳和其他可能在介电液体中存在的烃的渗透性,它应该是介电液体不渗透的等。气体提取膜例如可以
25 是聚合物材料,像聚乙烯,聚四氟乙烯(或 Teflon™),聚丙烯,聚硅烷等;这些材料的渗透性可以达到使乙炔气体通过其中扩散。可以选择低的水渗透性的,而乙炔能合理渗透的 Teflon 膜。另一方面,
30 可以选择高乙炔渗透性的丙烯和氟硅烷膜。曾发现厚度 1 密耳的 Teflon 气体提取膜有良好的密度,良好的选择性以及良好的检测器寿命。这种膜在高的乙炔灵敏度(聚丙烯和氟硅烷)与低的水蒸汽渗透

性之间是一种折衷。

在说明本发明具体实施例的附图中：

图 1 是图示说明利用包括传感器燃料电池的本发明传感器器件来监测介电流体中乙炔的实施例系统或装置；

5 图 2 是图示说明本发明传感器器件或系统的另一种实施例燃料电池元件；

图 3 是图示说明本发明传感器器件或系统的另外实施例燃料电池元件；

10 图 4 是图示说明本发明传感器器件或系统的另外实施例燃料电池元件；

图 5 是图示说明本发明传感器器件或系统的另外实施例燃料电池元件；

图 6 是本发明实施例紧凑乙炔传感器器件的分解纵向截面视图；

15 图 7 是图 6 中以组装配置表示的实施例紧凑乙炔传感器器件的纵向截面视图；

图 8 是图示说明气体扩散电极的横截面，其中金与固体电解质基片结合；以及

图 9 是图示说明置于适当尺寸断路器中的实施例金属沉积池。

20 图 1 以图示方式说明一种监测介电流体中乙炔的系统。该系统包括本发明的燃料电池元件，总体用参考号 1 表示。燃料电池元件 1 包括环形或圆形的例如聚丙烯支承部件 3。支承部件 3 界定了中心电解质室，该室填充了合适的酸性凝胶电介质 5；支承部件 3 有许多凝胶膨胀孔，其中一个孔用参考号 7 表示。燃料电池元件 1 的电极装置由有气孔的金检测电极装置（总体用参考号 9 表示）和第二个有气孔的电极装置（总体用参考号 11 表示）组成。乙炔氧化在金检测电极装置 9 处进行。金检测电极装置 9 由两个元件组成，即由有气孔的金薄膜元件 13 和电介质基片 15 组成，该基片是一种 Nafion 膜；如在这里所描述的，金膜沉积在电介质基片 15 上。金检测电极装置 9 可以是直径 1 厘米的圆盘。在像空气的含氧气体中的氧在第二个电极装置 11 处被还原，在这个具体实施例中，第二个电极装置 11 是铂/碳电极，它例如可以由 E-Tek 公司得到。燃料电池元件 1 如此装配，以致凝胶电介质 5 与两个电极装置接触，以便于在各自电极装置处进行所要求

30

的氧化和还原反应，即如图 1 图示说明所表明的，它们彼此被凝胶电介质隔开。

如由图 1 可以看到的，燃料电池元件 1 以流体密封(即气密封)方式支承在外壳部件中。该外壳部件有空气侧的元件 17 和乙炔侧的元件 19。燃料电池元件 1 用软的 O 形密封环 22 和 24 以流体密封(即气体密封)方式支承在外壳部件中；如由图 1 可以看到的，O 形密封环处在圆环凹槽中。

空气侧元件 17 和乙炔侧元件 19 每个都界定了各自的通道以分别将乙炔送第一个电极装置 9 和将含氧的气体(例如空气)送到第二个电极装置 11。如果在装有介电流体(例如液体或气体)的容器中监测乙炔，那么如在图 1 中可以看到，乙炔侧元件 19 还配置一种装在其通道内的气体提取膜 26；气体提取膜 26 可以是一种可透乙炔(以及其他气体)但不透介电流体的聚合物膜。尽管未示出，但乙炔侧元件 19 例如还可以有装置(例如外螺纹凸出部分)，以便于将燃料电池元件 1 接到容器的阀装置上，在其中已装燃料电池传感器器件的燃料电池元件 1 例如可以如此配置，以致能够装入如在 US 5 773 709 中描述的监测装置 90。气体提取膜 26 有与介电流体(例如介电油)接触的外侧和有助于界定在内侧与第一个电极装置 9 之间的气体提取室 28 的内侧。如可以看到的，在介电流体中的乙炔(以及可能一种或多种其他的气体)沿着箭头 30 的方向通过气体提取膜 26，进入气体提取室 28 到第一个电极装置 9，而如空气之类的含氧气体沿着箭头 32 的方向流到第二个电极装置 11；该系统可以包括氧(例如空气)的渗透膜 33 以让空气的氧传到第二个电极装置 11。

选择气体提取膜 26 应注意下述几点：应该优选地能够以用传感元件测量的适当速率提取溶于介电流体(例如油)中的乙炔；应该优选地具有高的乙炔渗透性，和对如氢，乙烯，一氧化碳之类的其他气体以及在介电流体中可能存在的其他烃的低渗透性；还应该是介电流体等不渗透。气体提取聚合物膜例如可以是聚乙烯，聚四氟乙烯(或 TeflonTM)，聚丙烯，氟硅烷等。

图 1 示出的检测系统的传感器器件的电极装置与适当的固定负载电阻 34(例如 500-2200 欧姆)电连接。示出了通过负载电阻连接的适

当(已知的)电信号测量装置 36, 以便能够使其测量在两电极装置处发生的氧化-还原反应产生的电压。示出了电信号测量装置 36 与 LED(发光二极管)显示元件 38 连接, 该显示元件 38 提供了响应乙炔浓度而变化的可视读数; 各种电测量和显示器件可以取任何合适的或所需的(已知)形式。燃料电池元件 1 产生的信号基本上是电流, 其强度与室 28 中的气体样品的乙炔浓度成比例。

图 2 是图示说明本发明传感器器件或系统的另一个实施例燃料电池元件 40。将使用同样的参考号表示燃料电池 40 与图 1 中示出的燃料电池 1 的相同元件。正如可以看到的那样, 图 2 的燃料电池元件 40 包括环形或圆形支承部件 3, 它有充满适当酸性凝胶电解质 5 的中心电解质室。燃料电池元件 40 的电极装置同样包括第一个金检测电极装置(总体用参考号 9 表示)。但是, 燃料电池元件 40 的第二个电极(总体用参考号 42 表示)不是铂/碳电极装置 11。如在金检测电极装置 9 的情况下, 第二个电极装置 42 也由两个元件组成, 即有气孔铂膜元件 44 和电解质基片 46, 基片是 Nafion 膜; 如在本文中引用的文献所描述的那样, 铂膜沉积在基片上。

图 3 是图示说明本发明传感器器件或系统的另外实施例燃料电池元件 48, 在图 3 中使用如同在图 2 中使用的同样参考号表示共同的部件。在图 3 中示出的燃料电池元件 48 的结构与图 2 中示出的结构不同之处在于, 没有任何将第一个与第二个电极装置 9 和 42 分开的酸性凝胶电解质, 否则, 它们与图 2 中示出的相同; 在这种情况下, 金或铂的有气孔膜或层(例如薄层)可以沉积在共同 Nafion 膜的反面(见下面)。

图 4 是图示说明本发明传感器器件或系统的另外实施例燃料电池元件 50。将使用相同的参考号以表示与图 1 中示出的燃料电池元件相同的燃料电池元件。正如可以看到的那样, 图 4 燃料电池包括环形或圆形支承部件 3, 它有填充适当酸性凝胶电解质 5 的中心电解质室。燃料电池的电极装置同样包括第一个金检测电极装置(总体用参考号 52 表示)和第二个电极(总体用参考号 54 表示)。但是, 第一个金检测电极装置 52 是金的有气孔(即通常的气体扩散)电极装置, 而第二个电极装置 54 是铂的有气孔(即通常的气体扩散)电极装置; 这样的电极例如可以由 E-Tek 公司得到。

图5是图示说明本发明传感器器件或系统的可选择的实施例燃料电池元件58。在图5中示出的燃料电池元件58与图4中示出的基本相同；因此使用相同的参考号表示共同的元件。图5中的燃料电池与图4中的燃料电池不同之处在于，第二个电极装置60也是金的有气孔（即通常的气体扩散）电极装置，以代替通常铂的有气孔电极装置，即两个电极是相同的。

参看图6和7，这些图说明了本发明的紧凑燃料电池传感器器件65的实施例，以连接到装有介电流体的容器一个壁上的孔中；紧凑燃料电池传感器器件65例如可以装入像在US 5 773 709中示出的监测装置90中。

燃料电池传感器器件65有空心探测基体67，它包括支持元件69和凸出元件71。支持元件69有插口73，以容纳例如燃料电池元件之类的其他传感器元件。凸出元件71其中有中心通道75和螺纹外表面77。如由图6可以看到的，单独取探测基体65时（即远离装配的传感器器件观看时），插口73和中心通道75彼此相连。燃料电池传感器器件65有气体提取膜79，它有介电流体侧和故障气体侧；气体提取膜79可以是聚合物材料。气体提取膜79如此安装，以便在其一面与可以含有溶解的故障气体，例如乙炔的介电流体（未绘出）接触。为了达到在气体提取膜79周围的流体密封，在气体提取膜79两侧分别装有O-形密封环81和83。因此，气体提取膜79将中心通道75与插口73分开，以致在使用期间当中心通道75填充介电流体时，只是气体（例如乙炔）可以从气体提取膜79的介电流体侧流到其相反的故障气体的侧。

燃料电池传感器器件65有一个配合盘状支承元件85和界定中间燃料电池杯87的支持装置。中间燃料电池杯87是可插入插口73中的。中间燃料电池杯87有一个带孔89的底。配合盘状支承元件85和O-形密封环81和83也是如此可插入插口73中的，以致当中间燃料电池杯87就位在插口73中时，配合盘状支承元件85和O-形密封环81和83以夹心方式保持就位，以便达到上述在气体提取膜79周围的流体密封。中间燃料电池杯87可用多个凹头螺丝和锁紧垫圈的组合就位到支持元件69上，用参考号90表示一个这样的埋头螺钉，而用参考号91表示一个这样的锁紧垫圈。

燃料电池传感器器件 65 还有界定内燃料电池杯 93 的装置, 如所示, 该杯是可插入中间燃料电池杯 87 中的。内燃料电池杯 93 的底也有一个孔 95。正如可以看到的, 在中间与内燃料电池杯底部中的孔沿燃料电池传感器器件 65 的纵轴对准。O-形密封环 97 和 Gortex™ 透气膜 99 如此装在中间与内燃料电池杯底部之间, 以致 Gortex™ 透气膜 99 装在上述孔之间; 膜 99 是透水蒸汽的。

内燃料电池杯 93 还有一个燃料电池盖 101。燃料电池盖 101 有一个凸出部分 102, 它可插入内燃料电池杯 101 中, 如所示的那样。燃料电池盖 101 有一个中心开口 105 和一个较小的开口 105a 处在较大孔的一侧; 较小孔 105a 便于含氧的气体进入燃料电池。

燃料电池传感器器件 65 有一个燃料电池元件(在图 6 中总体用参考号 106 表示), 它反映图 1 中表示的电池元件结构。因此, 燃料电池元件 106 有一个环形或圆形支承部件 107, 该部件界定了填充合适酸性凝胶电解质 109(例如硫酸凝胶)的中心电解质室。燃料电池元件的电极装置由金的检测电极装置(总体用参考号 111 表示)和第二个电极(总体用参考号 113 表示)组成。第一个电极装置 113 通过 Pt 或 Au 金属带(或箔)115 与各自的接线器元件或导线电连接; 同样地, 第二个电极装置通过 Pt 金属带(或箔)117 与另外各自的接线器元件或导线电连接; 接线器元件汇集起来用参考号 119 表示。接线器元件与适当的固定负载电阻 121(例如 500-2200 欧姆)电连接。

燃料电池传感器器件 65 有一个中间燃料电池盖板 123, 它可用多个螺钉和锁紧垫圈的组合固定到中间燃料电池杯 87 上, 以便将凸出部分 10 推入内燃料电池杯 93 中, 如图 6, 也如图 7 所表示的那样, 将燃料电池盖 101 和内燃料电池杯 93 保持就位; 用参考号 125 表示这样一种螺钉, 而用参考号 126 表示这样一种锁紧垫圈。还备有 O-形密封环 130、131、132、133 和 134, 这些密封环与 O-形密封环 81、83 和 97 一起, 在中间燃料电池盖板 123 固定到中间燃料电池杯 87 上时, 如图 7 中所表示的那样, 在各自相邻的元件之间提供了流体(即气体密封)密封。在中间燃料电池盖板 123 与 O-形密封环 133 和 134 之间也备有透器的特氟隆膜 140 和透水蒸汽的 Gortex 膜 142。

燃料电池传感器器件 65 有一个探测帽元件 144, 它盖住了支持元件 69 的插口 73, 以便在探测帽 144 与中间燃料电池盖板 123 界定一

个间隙室 146(见图 7)。探测帽元件 144 可用多个螺钉固定到所述的支持元件 69 上, 一个这样的螺钉用参考号 148 表示。环形凹槽 150 用来安放 O-形密封环 151, 以便将探测帽 144 密封地(即气体密封)装入插口 73。探测帽元件 144 有一个与所述间隙室 146 气体相通的
5 开口 155。透气盖装置盖住开口 155; 这种盖装置包括 O-形密封环 157, 透气特氟隆膜 159, 环形通风盖 161 和多个螺钉和锁紧垫圈的组合, 一个这样的螺钉用参考号 162 表示, 一个这样的锁紧垫圈用参考号 163 表示。采用焊接将电接头 170 连接到探测帽元件 144 上。

燃料电池传感器器件 65 有热敏电阻 172。燃料电池传感器器件
10 65 还有从通道 75 排出流体的排放装置; 排放装置包括能与排出开口 177 配合的排放螺钉 175, 以便让这样的流体排出。

如此选择前气体提取膜 79, 以便提供介电油的不渗透性, 然而提供良好的乙炔渗透性。前气体提取膜 79 可以例如是聚丙烯(厚度 6 微米), Teflon(厚度 10 微米), 氟硅烷橡胶(厚度 15 密耳)等。气体提
15 取膜 79 需要以用传感元件测量的适当速率, 按照要求提取溶于流体(例如在介电油中)中的乙炔。气体提取膜 79 优选有高的乙炔渗透性, 对其他的气体, 如氢气、乙烯、一氧化碳和其他的烃的渗透性很低。另外, 通过选择具有低透水性的气体提取膜 79, 有可能将电解质的干燥降至最低, 并且保证探测器内长期处于合理的湿度。这个因
20 数对于探测器的寿命是很重要的。如上所述, 可以选择特氟隆, 因为它们对水蒸汽渗透性很低, 对乙炔渗透性也合理。另一方面, 可以选择聚丙烯和氟硅烷膜, 因为它们的乙炔渗透性高。曾发现厚度 1 密耳特氟隆的气体提取膜 79 有良好的灵敏度, 良好的选择性和良好的探测器寿命; 这种膜是在高的乙炔灵敏度(聚丙烯和氟硅烷)与低的透水性
25 性之间的一种折衷。

一种或多种膜对水蒸汽的渗透性越低, 探测器的寿命就越长。无论如何, 使用装有饱和盐(例如醋酸钾, 氯化钠, 氯化钡等)溶液的 Gortex 袋 180, 可能有利于在探测器中达到适当的湿度; 该袋的存在
30 有利于在探测器的操作温度范围内达到不变的标称湿度。袋 180 可以用 Gortex 膜 182 包裹。袋 180 起作缓冲剂的作用, 探测器中的相对湿度降低到低于盐溶液的标称湿度时释放出水, 而湿度高些时则吸收水。根据探测器的湿度要求选择盐。实例: 对于醋酸钾(标称湿度 20

%)，发现在乙炔探测器中使用两个月后，开始含有约 0.6 克水的袋仅仅失去约 0.03 克水。

如上所述，电测量器件(未绘出)可以通过接头 170 与负载电阻 121 电连接，以便使其能够测量在第一个和第二个电极装置处发生的氧化-还原反应所产生电流的强度。测量装置的电子部分(未绘出)可以取任何合适的(已知的)形式，即各种电子测量与显示器件可以取任何合适的形式。由电化学电池产生的信号基本上是电流，其强度与流体(例如气体)样品中的乙炔含量成比例。

曾发现，对于如图 6 和 7 表示的传感器器件，在室温空气中，100ppm C_2H_2 的信号是 20-40 微伏。

传感器在没有乙炔时可以有偏移信号，该信号典型地是 5-20 微伏。这种偏移值随时间是稳定的，还曾发现随时间(在稳定期之后)的最大变化值平均是 0.5ppm 乙炔当量。该传感器主要对乙炔敏感，其他溶解气体的干扰非常低。乙炔的典型灵敏度在 45℃ 是约 6 微伏/ppm。灵敏度是相对稳定的，可以检测少量的乙炔，例如可检测距基线 2.6ppm。期望的检测限现在认为是接近 1ppm 乙炔数量级。曾发现传感器对其他故障气体具有相对低的灵敏度，曾发现对氢的平均灵敏度是 0.06 微伏/ppm，在 45℃ 干扰为约 1%；曾发现对 CO 的灵敏度是 0.006% 微伏/ppm，在 45℃ 干扰为约 0.1%；曾发现对乙烯的灵敏度是 0.03% 微伏/ppm，在 45℃ 干扰为约 0.5%。

根据本发明，如本文系指的电极装置(即第一个以及第二个电极装置)可以是基本上具有多孔透气结构的电极，可以包括与质子导电基质面接的适当金属层。设计或配置用于涉及气体反应剂和固体电极的电化学系统的有气孔的电极。对于这类电极，反应剂气体可以透过气体扩散的金属层，到达发生氧化-还原电化学反应的金属-电解质界面。另外，合适的金属可以不形成不同的层，但仍分散在基片的基体中。

根据本发明，在优选的实施方案中，有气孔的电极可以取用于涉及气体反应剂和固体电子导体电极的电化学系统的金在 Nafion 电极上的形式。在 Nafion 电极上的金例如可以由在与金-微粒电接触的聚合物离子导电膜(层，薄膜，片)上沉积的薄的有气孔的金属金层构成，这些金微粒分散(定位)在靠近金薄膜的膜区域(在膜或基体内形

成界面区域)。仅作为实例和用于说明目的,如图8中以图示方式表示了金在Nafion电极上的结构。参见图8,在Nafion电极上的金可以看作有三个区域,即:第一个气体侧区域190;

固体离子导体区域192,以及

5 中间界面区域194。

第一个气体侧区域190包括金属金层,该层具有多孔的透气结构;正是这个区域190,它朝气体反应剂取向。中间界面区域194包括分散在Nafion基体内的金粒子,提供了邻接固体电解质的很大表面积。固体离子导体区域192是Nafion(即固体电解质)。

10 使用在Nafion电极上的金的期间,反应剂气体透过多孔的金层,即透过气孔190。在金与离子导电的Nafion一起存在的界面区域194发生电化学反应。

例如上面讨论的有气孔的金电极例如可以用可溶的金化合物经化学还原制备得到,例如像四氯金酸(III)H[AuCl₄]。

15 在Nafion膜或基片的一个面上沉积金的方法例如可以按照下述步骤进行:

用硫酸和过氧化氢清洗Nafion 117膜,然后在去离子超-滤(DIUF)水中煮30分钟。

20 从煮过的膜切下7厘米直径的圆片,再装入沉积池(参见图9,该图图示说明沉积池)。沉积池是用聚丙烯制的,并有两个构成部件200和202,在它们之间插入Nafion膜203。上部件200是5-厘米直径的管,在底部有9-厘米直径的圆支承件(即凸缘),它备有6个供螺钉用的孔;圆支承件安装在管口周围。下部件202在顶部有与部件200相同的圆形支承件(即凸缘),和三个支承腿,下部件有一个与管口相对应的圆形口。膜203压在部件200和202的圆形支承件之间,并且用六个尼龙螺钉紧固。安装的膜203连同部件200的聚丙烯壁构成了中心圆筒状腔。

25 含金的溶液204倒入该腔中,以便与膜203的上面接触。例如,金溶液204可以含有在3:1的水:甲醇混合物中的0.001-0.02摩尔四氯金酸(HAuCl₄)。

30 在一至几小时后,沉积池浸入装在烧杯中的还原溶液206里(参见图9),该烧杯大到足以操作该池。在这种配置中,膜的下面210

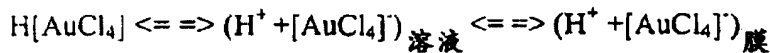
与还原溶液 206 接触。还原溶液可以含有在 3:1 的水:甲醇混合物中的 0.01-0.1 摩尔硼氢化钠 (NaBH_4) 或肼 (C_2H_4)，其 pH 用 NaOH 调节到 10-13。

5 在聚丙烯池内外的两种溶液应该处于同样的液位，以避免通过膜造成流体静压力。

沉积机理本身可以按照如下进行：

水溶液中的四氯金酸 (HAuCl_4) 离解成离子。与膜接触时，该溶液 (溶剂和离子) 部分穿透聚合物 (浸渍过程)。该离子类型包括在下述动力学双向平衡反应中：

10



达到平衡的时间取决于膜的厚度、溶液浓度、温度、搅拌等。

15 如果膜-溶液接触保持足以建立平衡的时间，则在整个膜中 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子的浓度应是相同的。

但是，在接触初期，在膜/溶液界面 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子的浓度高得多，因为在固体膜中离子的迁移比在溶液中低。我们选择膜的浸渍初期，以启动 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子还原成金属金的过程。例如，在室温下，无搅拌接触 8-16 小时后，可达到穿过膜的适当浓度剖面。

20 当还原溶液与膜的另外相反 (或第二个) 面接触时，还原剂应从这个相反的面穿透膜，同时 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子从第一个膜面继续穿透。

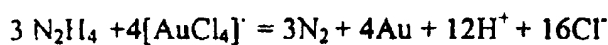
还原剂应与 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子反应，按照总反应，将它们还原成金属金 (Au)。

25

在硼氢化钠 (NaBH_4) 碱性溶液中，穿过膜的还原剂是阴离子 BH_4^- 。



在肼 (N_2H_4) 溶液中，穿过膜的还原剂是中性肼分子：



30

在与 Nafion 接触时，还原剂将首先与已经在膜内的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离

子反应，产生了金属的金微粒。随着较多的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子从溶液中迁移，还原过程一直继续，金属金粒子在朝向含有 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子的溶液的膜表面生长。最后，薄的金属金膜就沉积在膜表面上。

5 在内部沉积有金粒的 Nafion 膜，这些粒子与在一个表面上沉积的薄金属膜电接触，形成了在 Nafion 电极上有气孔的金。

只要在与膜接触的溶液中存在 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子，还原-沉积过程就一直继续下去。

按照该程序，当溶液中 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子耗尽时，膜被平行于表面的密实金属金膜覆盖，其膜有约 1-3 欧姆的电子欧姆电阻。

10 沉积在膜表面上的金属金膜的电子电导是电极安装在燃料电池时确保良好电接触的一个关键参数。金属金膜的厚度可用含有 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子的溶液体积进行监测。

尽管在 Nafion 表面上的金膜具有金属导体的表观和电性质，但金膜是多孔透气的。

15 多孔金在 Nafion 膜或基片的一个面上沉积过程和多孔铂在其相反的面上的沉积过程例如按如下进行。

首先在 Nafion 电极上沉积金，按照上述的程序。

20 从沉积池取出有金电极的膜，用 DIUF 水彻底洗涤，再又安装在池中。Nafion 膜的未金属化面在沉积池中取向朝上，而金属金膜取向向下。在池的中心室倒入含有溶解的铂化合物的溶液，例如 H_2PtCl_4 。

用含铂的溶液浸渍膜的上部分后，将沉积池浸入还原溶液中。

在膜的上面沉积铂电极，而在膜的下面在前面步骤中已经形成了金电极。

25 电极的金和铂的扩散部分不应该是电接触。在两个电极之间允许的唯一电接触是通过固体离子导体。

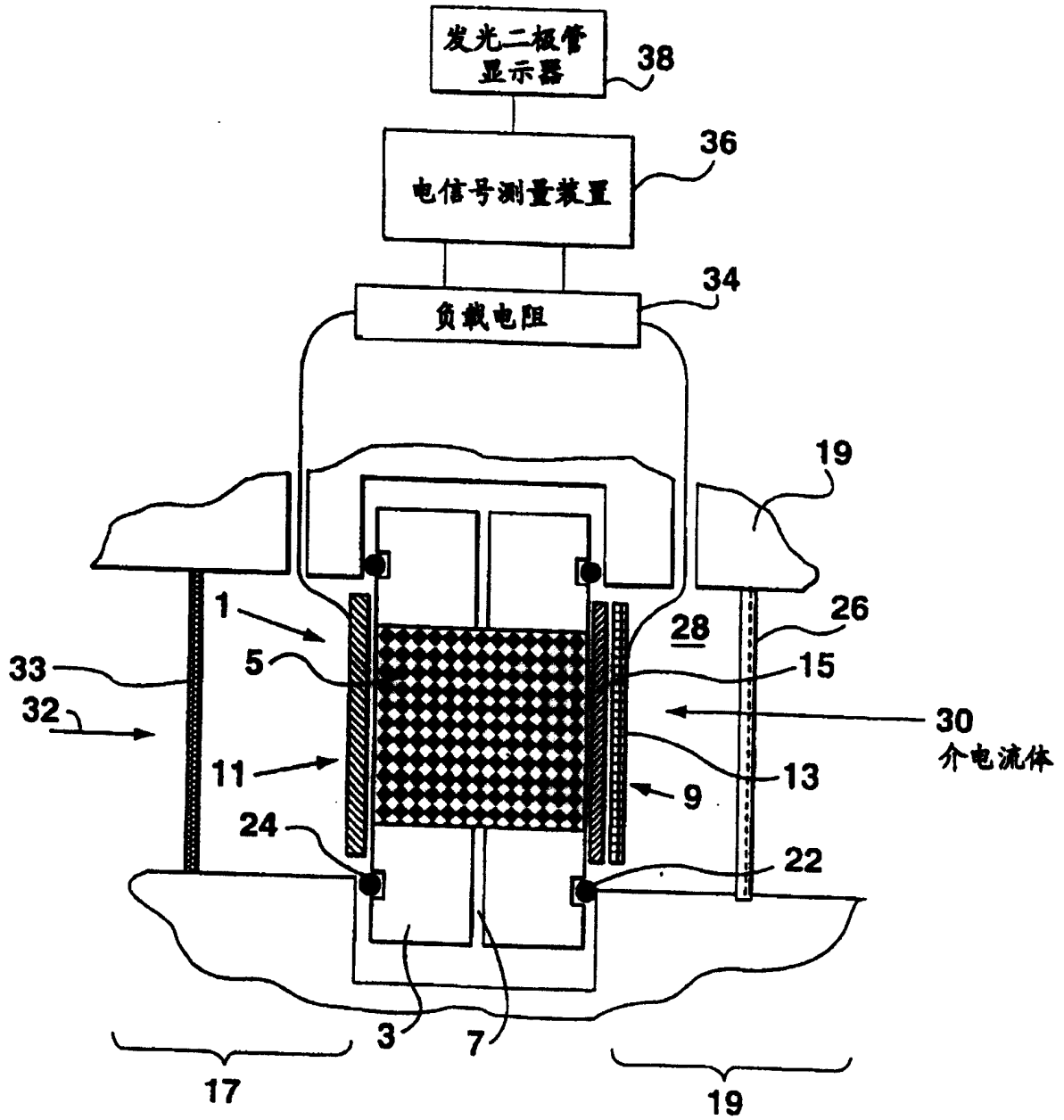


图 1

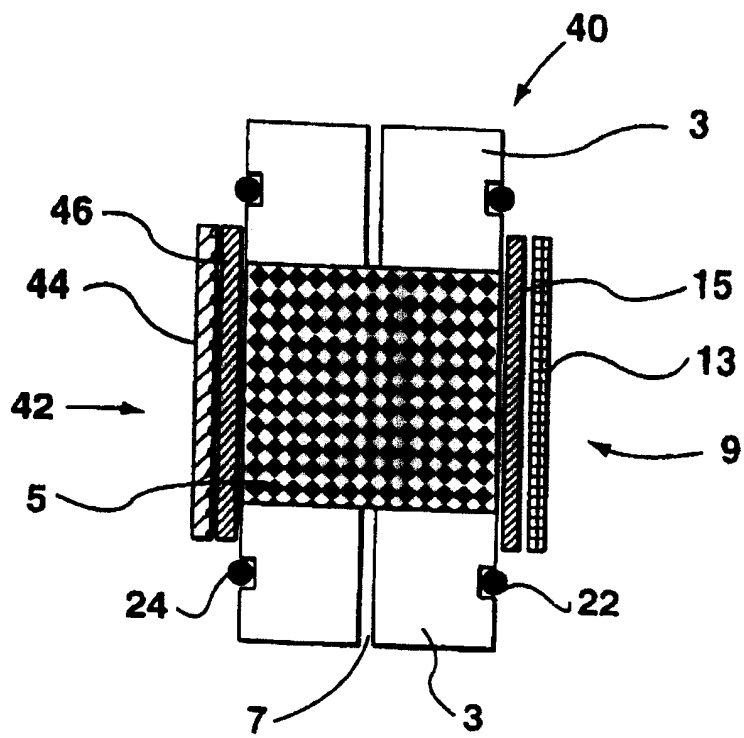


图 2

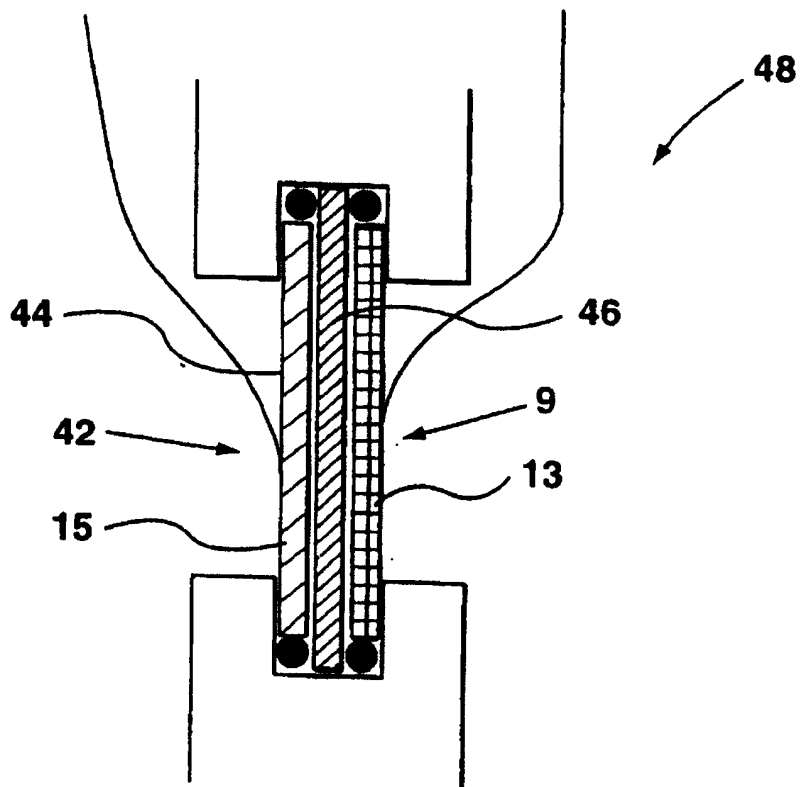


图 3

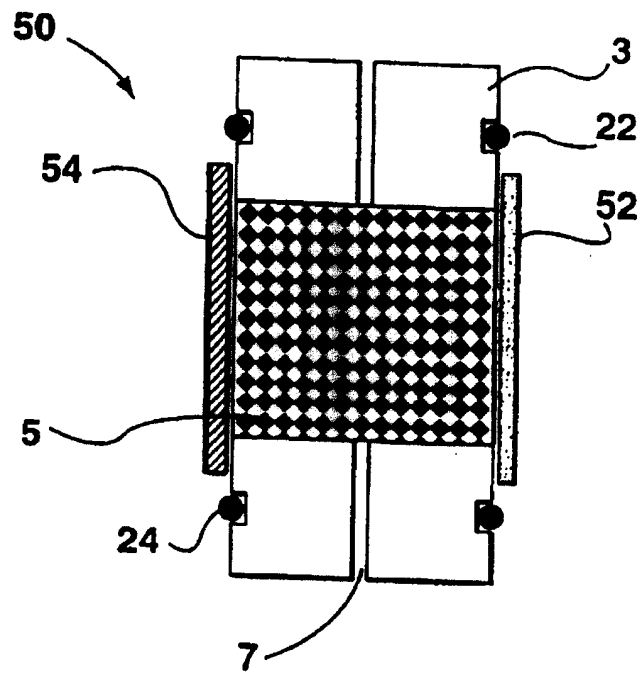


图 4

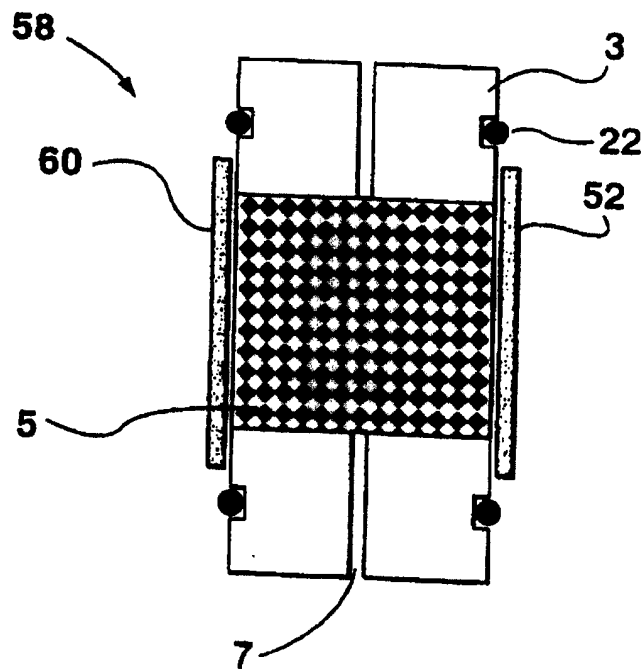


图 5

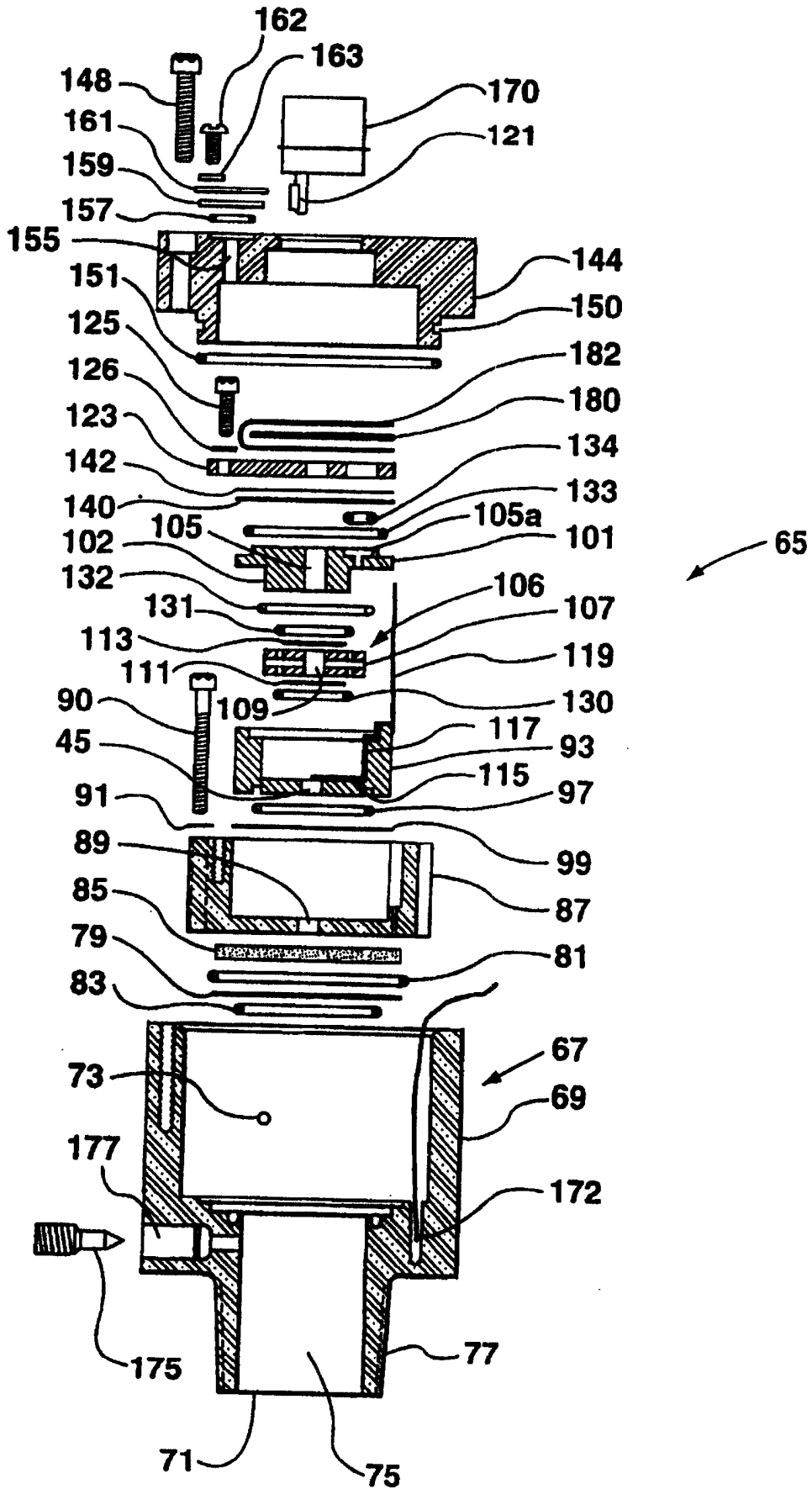


图 6

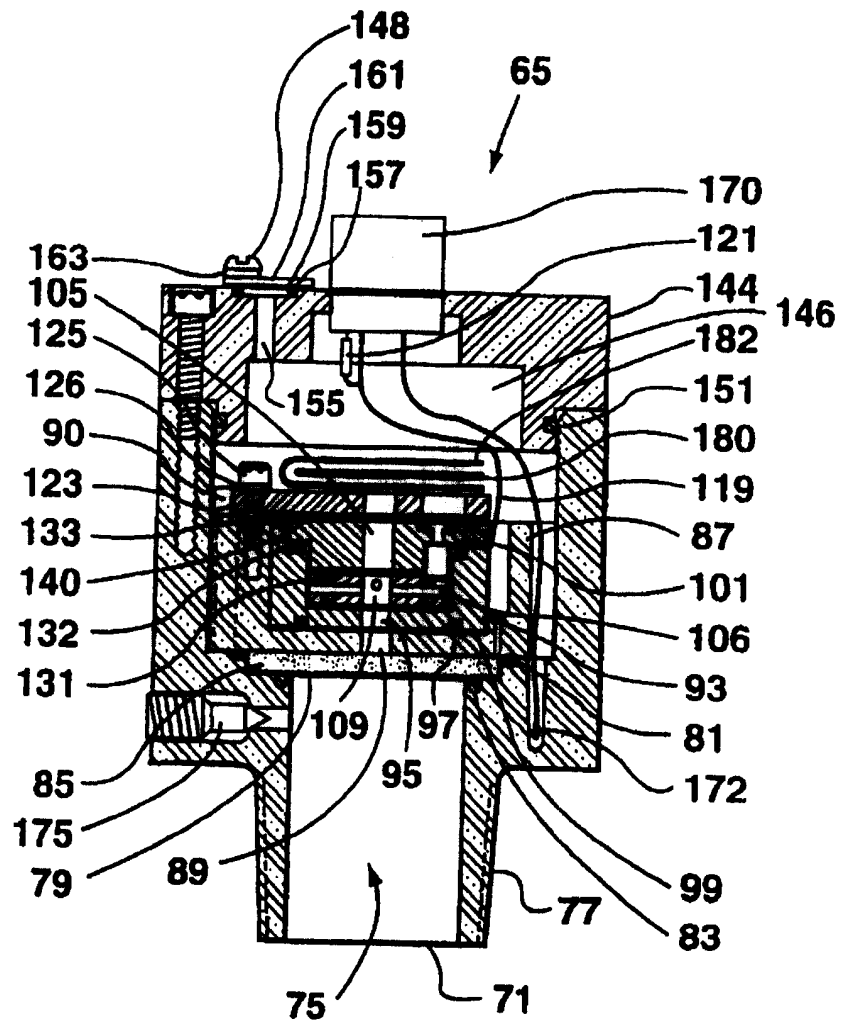


图 7

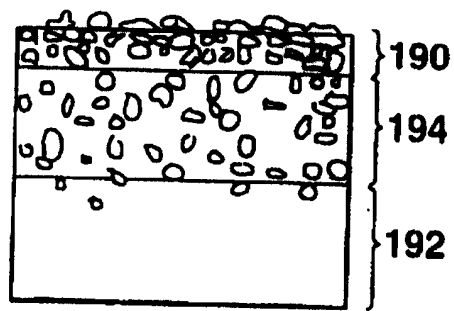


图 8

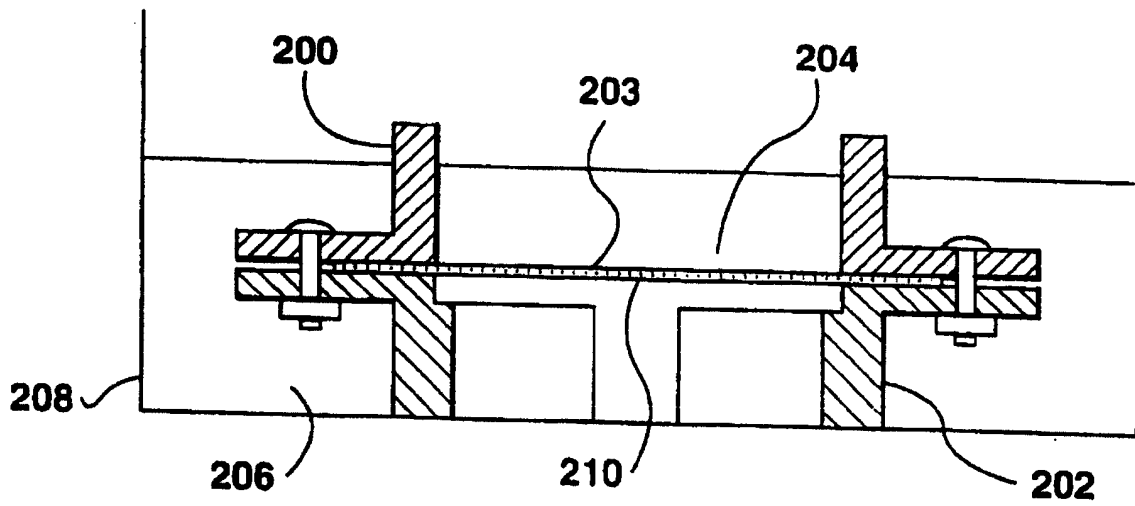


图 9