

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810642.3

G01N 27/406 (2006.01)

G01N 27/407 (2006.01)

G01N 27/417 (2006.01)

G01N 27/49 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年7月9日

[11] 授权公告号 CN 100401053C

[22] 申请日 2002.5.23 [21] 申请号 02810642.3

[30] 优先权

[32] 2001.5.25 [33] JP [31] 157167/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/005027 2002.5.23

[87] 国际公布 WO2002/097420 英 2002.12.5

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.25

[73] 专利权人 费加罗技研株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 井上智弘 大越秀树 中原毅

兼安一成

[56] 参考文献

EP0114667A2 1984.8.1

US4820386A 1989.4.11

WO0114864A2 2001.3.1

EP0710835A2 1996.5.8

US6200443B1 2001.3.13

US4227984A 1980.10.14

US5650054A 1997.7.22

US5527446A 1996.6.18

US6016683A 2000.1.25

审查员 贺文晶

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 武玉琴 顾红霞

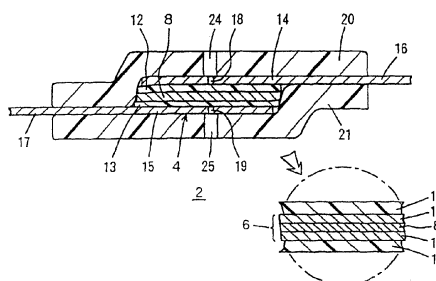
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 16 页

[54] 发明名称

质子导体气体传感器

[57] 摘要

具有质子导电膜片的 MEA (6) 夹在金属板 (14)、(15) 中，而金属板则夹在热可压薄膜 (20)、(21) 中。开口 (24) 和开口 (18) 分别形成在热可压薄膜 (20) 和金属板 (14) 上，使得电极 (10) 用作感应电极并暴露在待测量的大气中。开口 (25)、(19) 分别形成在热可压薄膜 (21) 和金属板 (15) 上，使得电极 (11) 用作对应电极，水蒸气从水容器供给到电极。



1. 一种具有传感器单元的质子导体气体传感器，该传感器单元包括

传感元件（4），该传感元件包括

质子导电膜片（8）；

膜片感应电极（10；168）和膜片对应电极（11；169），膜片感应电极和膜片对应电极相互分开并且连接在该质子导电膜片（8）的至少一面上；

覆盖该感应电极并具有开口（18）的第一金属板（14）；以及

覆盖对应电极的第二金属板（15）；其特征在于，

第一金属板（14）具有引出部分（16），第二金属板（15）具有引出部分（17），

所述传感器单元还包括第一合成树脂薄膜（20）和第二合成树脂薄膜（21），第一合成树脂薄膜（20）和第二合成树脂薄膜（21）将传感元件（4）夹在它们之间并且第一合成树脂薄膜（20）和第二合成树脂薄膜（21）的尺寸大于质子导电膜片（8）、感应电极（10；168）、对应电极（11；169）、第一和第二金属板（14、15）中的任何一个；

第一和第二合成树脂薄膜（20、21）粘接在一起，第一金属板（14）通过该第一合成树脂薄膜（20）被压向感应电极侧，并且第二金属板（15）通过该第二合成树脂薄膜（21）被压向对应电极侧，并且第一金属板（14）和感应电极（10；168）之间的电接触以及第二金属板（15）和对应电极（11；169）之间的电接触被固定，以及

其中，各引出部分从第一和第二合成树脂薄膜之间向外伸出。

2. 根据权利要求1的质子导体气体传感器，其特征在于，

第一合成树脂薄膜设置成覆盖第一金属板，以及

用于消除有毒物质的过滤器设置在第一金属板和第一合成树脂薄膜之间或第一合成树脂薄膜的外侧。

3. 根据权利要求 1 的质子导体气体传感器，其特征在于，  
第一合成树脂薄膜设置成覆盖第一金属板，  
传感器单元在第二合成树脂薄膜的一侧安装在柔性容器上，其中，该柔性容器由气密薄膜覆盖，将水保持在凝结相，并具有气密薄膜被切割掉的部分，并且

该气密薄膜被切割掉的部分连接于第二合成树脂薄膜。

4. 根据权利要求 3 的质子导体气体传感器，其特征在于，凝结相的水含有防腐剂。

5. 根据权利要求 3 的质子导体气体传感器，其特征在于，柔性容器包括至少两层合成树脂薄膜以及夹在这两层之间的气密的陶瓷薄膜。

6. 根据权利要求 3 的质子导体气体传感器，其特征在于，传感器单元安装在该柔性容器的里面。

7. 根据权利要求 1 的质子导体气体传感器，其特征在于，还包括比第一金属板薄的第三金属板，该第三金属板连接于第一金属板上的开口并具有其直径小于第一金属板上的开口的开口。

8. 根据权利要求 1 的质子导体气体传感器，其特征在于，  
第一合成树脂薄膜设置成覆盖第一金属板，以及  
传感器单元在第二合成树脂薄膜的一侧安装在合成树脂的水容器上。

9. 根据权利要求 8 的质子导体气体传感器，其特征在于，  
该水容器包括一个合成树脂瓶，其中包含有许多凝结相的水，和一个气密地拧在该瓶上的合成树脂盖，该盖在与瓶子相对的位置具有一个开口，以及

---

传感器单元在该相对的位置安装在盖上。

10. 根据权利要求 9 的质子导体气体传感器，其特征在于，传感器单元在该相对的位置安装在盖的内侧。

11. 根据权利要求 8 的质子导体气体传感器，其特征在于，凝结相的水容纳在水密的和水蒸气能够渗透的内袋中，并且该内袋容纳在该水容器中。

## 质子导体气体传感器

### 技术领域

本发明涉及质子导体气体传感器，具体说涉及其组件。

### 背景技术

利用金属容器结构的质子导体气体传感器是已知的(USP5,650,054)。其传感元件是这样构成的，它在一对电极膜片之间夹有有机合成树脂的聚合物电解质膜片(PEM)，以形成膜片电极组件(MEA)，然后将MEA夹在碳片等之间。水保存在金属容器中，第一金属垫板设置在水的上方，传感元件放置在金属垫板上。传感元件的另一面由第二金属垫板覆盖，并且第二垫板和传感元件被绝缘弹性件压向第一垫板(USP5,650,054)。第二垫板用作传感器的感应电极侧的端子，电连接于第一垫板的金属容器用作对应电极侧的端子。MEA和垫板之间的连接用弹性件的壓力固定。然而，这样的气体传感器的结构被限制为类似于蓄电池的结构。

### 发明内容

本发明的主要目的是提供一种质子导体气体传感器的新组件或组合结构，特别是，容易将感应电极和对应电极连接于引出部分，减少传感器输出的过冲和下冲。并减少传感器输出的偏移。

本发明的次要目的是防止感应电极被毒化。

本发明的附加的目的是连接柔性水容器。

本发明的另一个次要目的是防止霉菌在水容器里的水中生长。

本发明的另一个附加的目的是控制水从柔性水容器中蒸发。

本发明的另一个附加的目的是防止传感器单元的任何损坏。

本发明的另一个附加的目的是能够补充容器中的水。

本发明的另一个附加的目的是防止容器中的水波动。

根据本发明的质子导体气体传感器具有传感器单元，该传感器单元包括传感元件，而该传感元件又包括质子导电膜片；膜片感应电极和膜片对应电极，膜片感应电极和膜片对应电极相互分开并连接于质子导电膜片的至少一面；覆盖感应电极并具有开口和引出部分的第一金属板；和覆盖对应电极并具有引出部分的第二金属板，以及第一合成树脂薄膜和第二合成树脂薄膜，它们将传感元件夹在其之间，并且其尺寸大于质子导电膜片、感应电极、对应电极、第一和第二金属板中的任何一个的尺寸，其中第一和第二合成树脂薄膜粘接在一起，并且，通过该第一和第二合成树脂薄膜，第一金属板压向感应电极侧，而第二金属板压向对应电极侧，并且第一金属板和感应电极之间的电接触以及第二金属板和对应电极之间的电接触被固定，并且其中各引出部分从第一和第二合成树脂薄膜之间的位置处伸出。

优选地，第一合成树脂薄膜设置在第一合成树脂薄膜覆盖第一金属板的一侧，用于消除有毒物质的过滤器设置在第一金属板和第一合成树脂薄膜之间或第一合成树脂薄膜的外侧。

优选地，第一合成树脂薄膜设置在第一合成树脂薄膜覆盖第一金属板的一侧，传感器单元在第二合成树脂薄膜的侧面安装在柔性容器上，柔性容器由气密的薄膜所覆盖并将水保持在凝结相，柔性容器设有气密的薄膜可以从其上除去的部分，该薄膜可以从其上除去的部分连接在第二合成树脂薄膜上。

优选地，第二合成树脂薄膜具有开口并且在第二合成树脂薄膜上的该开口连接于该薄膜可从其上除去的部分。

优选地，凝结相的水包含有防腐剂。

特别优选地，柔性容器包括至少两层合成树脂薄膜和一层气密的陶瓷薄膜，该陶瓷薄膜夹在两层合成树脂薄膜之间。

优选地，传感器单元安装在柔性容器的里面。

优选地，还包括比第一金属板薄的第三金属板，该第三金属板连接于第一金属板的开口，并具有其直径比第一金属板上的开口小的开口。

优选地，第一合成树脂薄膜设置在第一合成树脂薄膜覆盖第一金属板的一侧，并且传感器单元在第二合成树脂薄膜的侧面安装在合成树脂的水容器上。

优选地，第二合成树脂薄膜具有开口，该开口在水容器上连接于大气。

特别优选地，水容器包括合成树脂瓶、气密地拧在该瓶上的合成树脂盖，盖在对着瓶子的位置具有一开口，并且水以凝结相保存在该瓶中，并且传感器单元在相对的位置安装在盖上。

优选地，传感器单元在该相对的位置安装在盖的内侧。

优选地，凝结相的水容纳在水密并且水蒸气可渗透过的内袋中，并且内袋容纳在水容器中。

在本发明中，由于第一和第二合成树脂薄膜粘接在一起，这些薄膜产生力，这些力将第一和第二金属板压向感应电极侧和对应电极侧。结果，形成一个从感应电极经第一金属板到引出部分的电通路，类似地，形成一个从对应电极经第二金属板到引出部分的电通路。

感应电极连接到将被测量的大气，而对应电极必须连接到不同的大气。为此，例如，可以利用第一和第二金属板的尺寸、这些板上的开口的直径、第一和第二合成树脂薄膜的透气性和这些薄膜上的开口的直径以及水容器。例如，开口可以做在第一金属板上而在第二金属板上没有开口。或对应电极连接在装有水的容器上以便将对应电极与将被测量的大气隔离。

本发明人发现，当感应电极侧的大气旁流到对应电极侧时，在传感器的输出中将产生过冲和/或下冲。在这种情况下，由于存在对例如由感应电极和对应电极之间的质子导电膜片产生的空气传输的阻力，对应电极的大气将以一定的滞后跟随感应电极的大气。当气体被测量时，例如，首先将一氧化碳引入到感应电极侧，因为在对应电极侧不存在一氧化碳所以将获得大的输出。然而，随着时间的推移由于一氧化碳旁流到对应电极侧，感应电极侧和对应电极侧之间的一氧化碳浓度的差将减小，这又使输出减小。结果，产生过冲。另一方面，当一氧化碳从感应电极侧消除时，由于时间延滞，直到对应电极侧的一氧化碳消除，将产生下冲。在本发明中，传感元件包括质子导电膜片、感应电极、对应电极、第一和第二金属板夹在一对合成树脂薄膜之间，并且这些合成树脂薄膜被粘接在一起。例如，当质子导体膜片侧面被第一和第二合成树脂薄膜密封时，或当密封薄膜，例如 O 形环，设置在质子导体膜片侧面时，传感器输出的过冲和下冲将很容易消除。

如上所述，根据本发明，气体传感器的结构可以简化，并且引出部分很容易连接于感应电极和对应电极。而且，传感器输出的过冲和

下冲可以减少。此外，第一和第二金属板可以适度地定位。例如，当传感元件夹在第一和第二合成树脂薄膜之间时，并热压该组件，整个过程没有任何工序干扰感应电极和对应电极相对于第一和第二金属板的定位。因此，金属板相对于感应电极和对应电极的位置偏差可以减少，并且由此传感器输出的偏差可以减少。

当用活性炭、硅胶、沸石等过滤器去除有毒物质时，可以防止感应电极的毒化。

当水保存在柔性容器中，获得用于润湿质子导电膜片的水容器的新结构。

当在柔性容器的水中加入防腐剂时可以防止霉菌生长，进而可以防止霉菌阻塞对应电极一侧的第二金属板上的开口和对应电极的污染。

当柔性容器包括至少两层合成树脂薄膜和夹在这两层薄膜之间的一层气密陶瓷薄膜时，可以防止柔性容器中的水被蒸发到容器的外面。当金属薄膜层叠在合成树脂薄膜上以保证气密性时，金属薄膜的边缘将在去掉金属薄膜以与传感单元连接的位置处被露出并且被氧化，并且在该位置水的蒸发加快。如此相反，当气密薄膜是由硅土、铝土等用汽相淀积制成的薄膜时，即使薄膜的边缘暴露给水，它们也不会变质。因此可以控制水的蒸发。这将延长传感器的寿命。

传感器单元可以安装在柔性容器的里面。由于这种设置，与传感器单元暴露在容器的外面相比，传感器单元可以被容器保护。

当在扩散控制条件下使用传感器单元时，传感器的输出与供给到感应电极的气体供给速率成正比。第一金属板上的开口调节这种气体供给速率，但是具有引出部分的第一金属板需要一定厚度和强度。因

此很难在该板上获得精确的开口直径。如此相反，提供比第一金属板薄的第三金属板，很容易形成具有精确直径的孔。结果传感器输出的偏移可以减少。

水容器不限于柔性容器。也可以采用瓶子形式或圆柱形形式的合成树脂容器。很容易使用瓶子形状的容器并气密地将盖拧在该瓶子上。当传感器单元安装在盖的顶端（与瓶相对的一侧）时，盖可以从瓶子上卸下以补充或更换瓶中的水，那么可以延长传感器的寿命。

当传感器单元安装在盖的内侧（面向瓶子的一侧）时，可以防止传感器单元在运输和工作中的损坏。

而且，当水保存在水蒸气可渗透的内袋中时，可以防止水绕容器里面移动。水的波动可能产生例水的渗漏以及水渗透进入传感器等问题。

#### 附图说明

图 1 是本发明实施例的传感器单元一部分的截面图。

图 2 是该实施例的传感器单元一部分的俯视图。

图 3 是图 1 的局部放大图。

图 4 是传感元件的侧视图。

图 5 是示出该实施例的气体传感器的总的结构的侧视图。

图 6 是图 5 的局部放大图，示出了过滤器的安装和水容器的安装。

图 7 是本发明修改的气体传感器的截面图。

图 8 是一个比较例子的气体传感器的截面图。

图 9 示出了该实施例的气体传感器在一氧化碳（CO）为 30-1000ppm 时响应的波形图。

图 10 示出了图 8 的气体传感器在一氧化碳（CO）为 30-1000ppm 时的波形图。

图 11 是本发明最佳实施例的气体传感器的侧视图。

图 12 是该最佳实施例的气体传感器的盖部分的放大截面图。

图 13 是示出该最佳实施例的具有引出部分 MEA 的放大截面图。

图 14 是该最佳实施例的 MEA 引出部分的放大俯视图。

图 15 是该最佳实施例的修改的传感器单元的放大截面图。

图 16 是图 15 的传感器单元的俯视图。未示出上部的热可压薄膜。

图 17 是示出该最佳实施例中的水容器的修改的侧视图。

图 18 是示出该最佳实施例中过滤器和传感器单元在该盖上安装的修改的截面图。

图 19 是示出该最佳实施例的修改的俯视图，其中传感器单元储存在一个水容器中。

图 20 是图 19 的放大的截面图。

图 21 是特性图，示出了在一氧化碳为 1000ppm 时最佳实施例的传感器输出的分布。

图 22 是特性图，示出了在一氧化碳为 1000ppm 时图 23 的比较例子的传感器输出的分布。

图 23 是比较例子的传感器的截面图。

图 24 是该最佳实施例中的传感器的修改的截面图。

图 25 是图 24 的修改的传感器单元部分地截去后的俯视图。

图 26 是在具有电极图形的质子导电薄膜中切割出 MEA 的示意图。

### 具体实施方式

本发明的最佳实施例及其修改示于图 1 至图 7。在图 1 至图 4 中，2 表示传感器单元，4 表示传感元件，6 表示膜片电极组件 (MEA)，以及 8 表示聚合物电解质膜片 (PEM)。10 表示感应电极，11 表示对应电极，12 和 13 表示具有开孔的多孔的碳片。14 和 15 表示盘状形式的金属板，例如圆形板。金属板 14 制造成接触感应电极 10 的侧面，金属板 15 制造成接触对应电极 11 的侧面，而 16 和 17 表示它们的引出部分。金属板 14 具有开口 18，而金属板 15 具有开口 19。然而，在金属板 15 上的开口 19 可以省去。20 和 21 表示热可压薄膜，24 和

25 表示在这些薄膜中的开口。

合成树脂薄膜用作质子导电膜片 8。这里用日本 Gore Tex 公司的 Gore Select 膜片。膜片的厚度大约是  $40\mu\text{m}$ 。Gore Select 是日本 Gore Tex 公司的商品名。替代 Gore Select 膜片可以用 DuPont 的 Nafion (膜片的厚度大约是  $100\mu\text{m}$ ) 等。质子导电膜片 8 的直径是, 例如, 5 到 13mm。感应电极 10 和对应电极 11 可以是, 例如, 具有与质子导电膜片 8 相同的直径。这些电极的材料是, 例如, 特富隆 (Teflon) 多孔膜片, 其中散布有支撑铂等的碳黑。至于碳片 12、13, 例如, 使用 Toray 公司的 Torayca (Torayca 是商品名)。

质子导电膜片 8 夹在一对膜片电极之间以形成 MEA 6。这在气体传感器领域是众所周知的。同时 MEA 6 是夹心的也是众所周知的, 从上面和下面, 夹在碳片 12、13 等之间。任何导电的并透气的片都可以用来代替碳片 12、13。例如, 可以用钛金属屏。这里, 质子导电膜片 8、感应电极 10、对应电极 11 和碳片 12、13 都具有相同的直径。然而, 也可以设置成质子导电膜片 8 具有较大的直径, 而其它的具有较小的直径。

至于金属板 14、15, 例如, 可以用不锈钢或镍板钢等。其厚度为 0.1 到 0.5mm, 并且开口 18、19 的直径, 例如, 在 0.1 到 0.5mm 的范围内。开口 18、19 的作用是限制空气对 MEA 6 的渗透性。考虑到空气的渗透性, 碳片 12、13 使通过开口 18、19 供给的气体在平行于金属板 14、15 的表面的方向扩散。因此气体供给 MEA 6 整个延伸区域。

热可压薄膜 20、21 的材料是自由选定的。例如, 可以用聚丙烯或聚酯。它们通过加热气密地粘接在一起而制成。该薄膜的厚度是, 例如,  $30\mu\text{m}$  到  $200\mu\text{m}$ 。如图 2 所示, 热可压薄膜 20、21 的直径大于 MEA 6 的直径, 使得热可压薄膜 20、21 能够在 MEA 6 的外面相互被

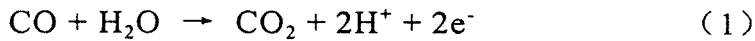
热压在一起。可以用其他薄膜替换热可压薄膜 20、21，并且它们可以用粘接剂粘接在一起而不用热压。

如图 2 所示，引出部分 16、17 从热可压薄膜 20、21 伸出到外面并且露出，它们是条或板。在热可压薄膜 20 上形成的开口 24 通到金属板 14 上的开口 18，并且热可压薄膜 20 上的开口 24 的直径大于金属板 14 上的开口 18。同样地，热可压薄膜 21 上的开口 25 的直径大于金属板 15 上的开口 19，并且开口 19、25 相互相通。

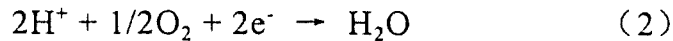
当热可压薄膜 20、21 的透气性高时，孔 24、25 可以省去。这里孔 24、25 具有相同的直径，但是，在感应电极 10 一侧的孔 24 直径可以做成小于对应电极 11 一侧的孔 25 直径。同样，孔 18 的直径可以做成小于孔 19 的直径。这样当传感器单元 2 安装在水容器 53 上时可以增强对对应电极 11 一侧的氧气的补充，这将在下面描述。这将防止在高一氧化碳浓度下由于对对应电极 11 氧气补充的延迟而造成输出下降。

如图 2 和图 3 所示，希望金属板 14、15 的直径只是稍小于 MEA 6 和碳片 12、13 的直径。由于这种设置，如图 3 所示，热可压薄膜 20、21 紧密地在 MEA6 和碳片 12、13 的外边接触，以消除 MEA 6 和碳片 12、13 外边的任何敞开的空间。30 表示热可压薄膜 20、21 与 MEA 6 以及碳片 12、13 之间的接触部分。

图 4 示出传感器单元 2，其中热可压薄膜 20、21 已经去掉。碳片 12、13 在 MEA 6 的上面和下面，一对金属板 14、15 在碳片 12、13 的外侧。金属板 14、15 的直径稍小于 MEA 6 和碳片 12、13 的直径，并且引出部分朝外伸出。待检测的气体，如一氧化碳 (CO) 通过感应电极 10 侧面的开口 18 进入碳片 12，在平行于金属板 14 表面的方向扩散到碳片 12 中并进入 MEA 6。然后，在感应电极 10 和 MEA 6 的质子检测膜片 8 之间的界面发生如下反应：



结果得到的质子将通过质子导电膜片扩散到对应电极 11 侧面并在对应电极 11 与经碳片 13 通过开口 19 供给的氧发生反应，如下所示：



因此，碳片 12、13 的作用是保证 MEA 6 尽可能广泛的使用，即使 MEA 6 部分地恶化，也只对传感器的输出产生较小的影响。另一方面，在感应电极 10 侧面的碳片 12 产生一氧化碳（CO）等朝对应电极 11 的侧面旁流。一氧化碳（CO）朝对应电极 11 侧面的旁流起始于 MEA 6 和碳片 12、13 侧面外面的敞开空间。因此，这些部分被热可压薄膜 20、21 密封以防止一氧化碳（CO）等朝对应电极的旁流。

在 MEA 6 中，感应电极和对应电极直接结合在质子导电膜片，但碳片 12、13 和金属板 14、15 只设置在它们需要的位置。当热可压薄膜 20、21 共同结合在传感元件 4 的外面时，由热可压薄膜 20、21 对传感元件 4 施加压力。这些压力将金属板 14 压向碳片 12 侧并将碳片 12 压向感应电极侧。同样，这些压力将金属板 15 压向碳片 13 并将碳片 13 压向对应电极侧。结果，通过由热可压薄膜 20、21 产生的压力确保传感元件的电连接。

在热可压薄膜 20、21 中形成的开口 24、25 的作用是将一氧化碳（CO）等供给感应电极侧并将氧等供给对应电极侧。在该实施例中，通过将传感器单元 2 连接于图 5 和图 6 所示的水容器，传感器单元 2 被使用。然而水容器可以省去。在这种情况下，开口 19 和开口 25 可以省去，而对应电极侧所需要的氧可以由使氧能够从感应电极侧通过 MEA 6 扩散来补充。

图 5 和图 6 示出气体传感器 52，水容器 53 连接于气体传感器 52。

54 表示过滤器，水容器 53 是薄膜 56 的容器，其中水蒸气可渗透薄膜 57 放置在防潮（水蒸气不能透过的）薄膜 58 如金属膜上。水容器 53 用来保存液体水或形成胶体的水。在这里水的含义不限于纯水。例如，它可以包括水和防腐剂等的混合物。防潮薄膜 58 包括金属膜等，并在薄膜 58 上形成一个切口 60，使切口 60 与开口 25 相连以使水蒸气能够通过切口 60 扩散到 MEA 6 侧。例如，当热可压薄膜 21 热压在水蒸气可渗透薄膜 57 上，传感器单元 2 被固定在水容器 53 上。

下面将说明过滤器 54。氯、SO<sub>2</sub> 和硅化合物等对感应电极和对应电极是有毒物质。在特定情况下，感应电极的毒化会造成问题。为了吸收或吸附这些有毒物质，使用过滤器 54。62 表示用于吸附有毒物质的活性炭片并用粘接胶带 64 连接在热可压薄膜 20 上。硅凝胶等可以用来替代活性炭片 62。当活性炭片 62 如图 6 所示用粘接胶带 64 连接时，周围空气从图 6 纸面的上方进入活性炭片 62 并到达热可压薄膜 20 上的开口 24。只要能够保障气体通道，并且空气能够通过广泛的区域而不是仅仅通过最靠近开口 24 的部分来供给，活性炭片 62 的寿命就能够延长。由于在活性炭片 62 没有特别窄的通道形成，活性炭片 62 的负载减轻。

传感器单元 2 不必与水容器 53 结合使用。与金属容器 71 结合的气体传感器 72 示于图 7。74 表示胶凝水。胶凝水由水与凝胶剂形成凝胶（例如聚乙烯胺、聚丙烯酰胺、琼脂、明胶）而产生。为了防止对 MEA 6 的污染，希望凝胶水不包含任何金属离子，例如钠离子。胶凝水 74 的量是，例如，大约 5 到 10 克。

用去离子水等制备凝胶水。然而，去离子水即使不含有阳离子或阴离子在许多情况下也含有有机物质。如果金属容器 71 的冲洗不彻底或图 5 和图 6 中的实施例的水容器 53 的冲洗不彻底，有机物质可能进入凝胶水。当有机物质出现在凝胶水或液体水中时，霉菌在许多情况下会生长。如果霉菌到达对应电极，那么对应电极的活性减少。

并且，如果霉菌进入金属板 15 的开口 19，那么霉菌可能堵塞开口 19。因此，希望给凝胶水或液体水添加防腐剂以防止霉菌的生长。重量百分比为 1-30%、例如 10%的防腐剂（例如甘油、戊醇或乙烯乙二醇）可以添加到 100%重量比的水中。体积比为 1/1000 的饱和的氯化银的水溶液加入水中也能产生防腐的作用。

76 表示金属衬垫，78 表示在其上的一个开口。80 表示金属制成的盖，而 82 表示在该盖 80 的上部侧面形成的开口，84 表示在盖的底部中心形成的开口，并与传感器单元 2 的开口 24 相连。86 表示包含在盖 80 中的活性炭。它是过滤材料的一个例子，并且硅凝胶等可以用作过滤材料。88 表示密封圈，它在使盖 80 和衬垫 76 更加靠紧的方向压紧它们。引出部分 16、17 被弯曲，例如，如图 7 所示的方式，使引出部分 16 与盖 80 的底部接触，而引出部分 17 与金属衬垫 76 接触。在这种条件下，当它们被密封圈 88 压紧时，盖 80 与引出部分 16 之间的接触被固定，引出部分 17 和衬垫 76 之间的接触被固定。

90 表示金属带，它用于电连接衬垫 76 和金属容器 71。结果，如图 7 所示，盖 80 连接于感应电极，并且金属容器 71 连接于对应电极。在图 7 所示的情况下，当气体通过热可压薄膜 20 和盖 80 之间的间隙扩散时，气体，例如一氧化碳，可以旁流到对应电极一侧，并通过衬垫 76 和热可压薄膜 21 之间的间隙再一次扩散。由于密封圈 88 的压紧这种间隙很难产生。

图 8 示出比较例的气体传感器，除了夹在碳片 12、13 之间的 MEA 6 用来代替传感器单元 2 并且具有碳片 12、13 的 MEA 6 设置在衬垫 76 和盖 80 之间以外，图 8 的气体传感器 92 类似于图 7 的气体传感器 72。在图 8 的气体传感器 92 中，在碳片 12、13 的外面具有一个敞开的空间，并且通过开口 84 进入到碳片 12 的气体有可能经敞开的空间旁流到 MEA 6 的对应电极侧。因此，为了检查经 MEA 6 外面的敞开的空间旁流的影响，制造图 8 的气体传感器 92。

如同图 1 到图 4 的说明，质子导电膜片 Gore Select (Gore Select 是日本 Gore Tex 公司的商品名)，其厚度为大约  $40\mu\text{m}$ ，用 5% 的 Nafion-IPA 溶液处理。被处理的膜片用电极膜片 (厚度为  $100\mu\text{m}$ ) 从上面和下面覆盖，电极膜片是含有铂支撑碳黑的多孔特富隆 (Teflon) 片。它们在  $130^\circ\text{C}$  的温度、 $1 \times 10^6\text{Pa}$  的压力下热压以形成 MEA 6。MEA 6 被切割成直径约  $10\text{mm}$  的圆盘形，并且该圆盘被夹在碳片 12、13 之间，其厚度为  $200\mu\text{m}$ ，然后它们被夹在一对金属板之间，其每个具有一个直径约为  $0.1\text{mm}$  的开口。它们被从上面和下面夹在厚度为大约  $100\mu\text{m}$  的聚丙烯薄膜之间，并且整个组件在大约  $100^\circ\text{C}$  的温度下热压，以制成传感器单元 2。这种气体传感器被热压在水容器上以制成该实施例。

一个类似的 MEA 6 被夹在同样的碳片 12、13 之间以制成具有图 8 所示的结构传感器 92。在这两种情况下没有凝胶水 74 注入。

在一氧化碳为 30-1000ppm 时气体传感器的响应波形示于图 9 和图 10。在开始和结束时一氧化碳的浓度为 0 ppm。浓度在 30ppm、100 ppm、300 ppm 和 1000 ppm 之间变化。该传感器的感应电极和对应电极是负载阻抗为大约 100 欧姆的短路，到负载阻抗的输出被放大。放大的输出表现在纵轴上。单位是任意的。图 9 示出了图 5 的气体传感器的特性，而图 10 示出了图 8 的气体传感器的特性。在图中可以清楚地看到，图 10 中没有用热可压薄膜的传感器的结果具有明显的过冲和明显的下冲。

该实施例是具有两个电极的气体传感器，一个感应电极和一个对应电极，但是，例如，可以制造具有三个电极的气体传感器。在这种情况下，两层质子导电膜片设置在 MEA 上，金属板设置在这两层之间。或该实施例的对应电极可以分为两部分，并且一部分可以用作对应电极，另一部分用作参考电极。

## 最佳实施例

图 11 到图 20 示出本发明的最佳实施例和它的修改。该最佳实施例类似于图 1 到图 10 的实施例，某些特定点除外。如果没有另外说明，各个部件类似于图 1 到图 10 的实施例的部件。

在图 11 到图 14 的质子导体气体传感器 100 中，102 表示传感器单元，104 表示用合成树脂制成的瓶子，106 表示盖子，它气密地拧在瓶子 104 上。瓶子 104 用两层制成，第一层树脂 108，第二层树脂 109。第一层树脂 108 用透气性很低的细密树脂制成，例如 zeonor（日本 Zeon 公司的商品名）。Zeonor 包括聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）、聚乙烯醇聚合物或环烯聚合物。对于第二层树脂 109 用廉价的普通塑料，例如，使用聚丙烯（PP）或聚乙烯（PE）。用低透气性的第一层树脂 108 是为了减小瓶子 104 的透气性并有效地利用瓶子 104 中的水。

110 是由适当的合成树脂薄膜，例如聚乙烯或聚丙烯制成的内袋。内袋 110 是水密的，但仍能够透过水蒸气，并逐渐地释放保存在其内的水。111 表示由发泡的聚苯乙烯等制成的填料。填料 111 在气体传感器落下等情况中防止内袋 110 的移动并防止内袋 110 的逐渐破裂。内袋 110 和填料 111 可以省去，而水可以储存液体水、凝胶水等。还有，希望添加甘油以防止霉菌在内袋 110 的水中的生长。

112 表示在盖子 106 上的螺纹槽。螺纹槽 112 与瓶子 104 上的相应的外螺纹配合，以防止水蒸气通过盖 106 和瓶子 104 之间的间隙逃逸。114 是形成在盖 106 的顶部的开口。传感器单元 102 用粘接剂等安装在盖 106 的顶部，而开口 114 与热可压薄膜 21 上的开口 24 以及在第二个金属板上形成的开口连接。

如图 13 所示，在该最佳实施例中，MEA 120 的质子导电膜片 8 的厚度，例如，为大约 20 $\mu\text{m}$ ，而感应电极 10 和对应电极 11 的厚度

为大约  $10\mu\text{m}$ 。碳片 12 是疏水性的并且其厚度大约为  $80\mu\text{m}$ 。碳片 12 在感应电极 10 的整个面上均匀地分配通过开口 18、118 进入的大气，在对应电极 11 的一侧可以设置或省去碳片。

金属板 14、15 的厚度为例如  $0.25\text{mm}$  的不锈钢板，开口 18，19 的直径为大约  $0.2\text{mm}$ 。116 表示不锈钢薄膜，这里用厚度为  $100\mu\text{m}$  的不锈钢薄膜。薄膜 116 上直径为  $100\mu\text{m}$  的开口 118 与开口 18 相连。由于不锈钢薄膜 116 很薄并且很容易压制，开口 118 通过压力加工等很容易形成并具有所希望的直径。薄膜 116 可以是不锈钢以外的金属。在该实施例中，由于气体传感器 100 是在扩散控制条件下使用，通过开口 118 被检测的一氧化碳等的供给速率确定传感器的输出。因此，当开口 118 的直径可以做成恒定的时，传感器输出的偏移可以减小。

图 14 示出了从金属板 14 的一侧观察的 MEA 120。图 15 和图 16 示出了 MEA 的修改，其中对应电极 122 设置成覆盖质子导电膜片 8 的一半而不是整个膜片。质子导电膜片 8 剩余的一半表面通过开口 128 与水或水蒸气接触。应当注意，质子导电膜片 8 的表面具有排斥液体水的性质。至于具有引出部分 124 的金属板 127，在对应于开口 128 的部分形成一孔，并且质子导电膜片 8 的暴露表面通过这个孔能够与液体水或水蒸气接触。相应于离开质子导电膜片 8 中心的对应电极 122 的偏移，开口 118、18、24 的位置也偏移。126 是在金属板 127 一侧的热可压薄膜，并且这里热可压薄膜 126 绕开口 128 覆盖金属板 127 的边缘，但是，金属板 127 的边缘也可以绕开口 128 暴露。

当用瓶子 104 和盖 106 的组合时，盖可以从瓶子 104 上取下以更换或补充瓶子 104 内的水。在该实施例中，由于使用内袋 110 和填料 111，填料 111 首先被取出，然后取出排尽水的内袋 110 并用新内袋更换。然后在装入填料并将盖 106 拧上。

如图 17 所示，可以用具有底部的管子 130 作为水容器。凸缘 132

设置在管子 130 的顶部，并且传感器单元 102 可以用，例如粘接剂等连接在凸缘 132 顶面的平坦部分。传感器单元 102 和凸缘 132 的界面在这种情况下保持气密性，同时也以便防止水被耗尽。而且，也希望管子 130 用第一树脂 108 和第二树脂 109 构成，以防止水蒸气逃逸。

在图 11 和图 12 中，过滤器 54 和传感器单元 102 设置在盖 106 顶部的外面。与此相反，如图 18 所示，传感器单元 102 或传感器单元 102 和过滤器 54 可以固定在盖 106 的里面。由于这种设置，当需要过滤器 54 具有例如疏水性时，希望过滤器 54 用水密性的膜片，例如聚乙烯薄膜完全覆盖。

图 19 和图 20 示出了气体传感器 140，它使用一个柔性的水容器 153。传感器单元 102 是该最佳实施例所用的传感器单元。水容器 153 包括一对例如是聚丙烯的树脂薄膜 154、154，和一个防水蒸气薄膜 155，它夹在该对薄膜 154、154 之间。防水蒸气薄膜 155 也是气密性薄膜。至于薄膜 155 的材料，可以用硅石、铝土等陶瓷薄膜（厚度为  $1\mu\text{m}$  或更薄），并且这些陶瓷薄膜用气相淀积等方法形成在一个树脂薄膜 154 上。如果用金属薄膜作为防水蒸气薄膜 155，金属薄膜的边缘将被绕一个开口暴露，该开口用来将水蒸气引导到传感器单元 2。并且这一部分是用水润湿的并被氧化，并且反过来，水蒸气在一些情况下耗尽得更快。与此相反，陶瓷的防水蒸气薄膜即使是水润湿的也不会变质。因此，水容器 153 的寿命可以延长。

图 21 到图 23 示出提供不锈钢薄膜 116 的好处。图 21 示出图 11 中最佳实施例的气体传感器在一氧化碳为 1000ppm 时的输出分布。所用的传感器的数目是 120。这里所用的不锈钢薄膜 116 的厚度是 0.1mm，不锈钢薄膜 116 上的直径为 0.1mm 的开口 118 由冲压加工形成。图 22 示出图 23 的比较例的气体传感器的输出分布，所用的传感器的数目是 480，所示的曲线为一氧化碳为 1000ppm 时的输出分布。在图 23 中，180 表示传感元件，而 182 表示它的组件，其包括 MEA 120

(图 13)和两个分别层叠在 MEA 120 的上面和下面的碳片。184 和 185 是金属板。它们是厚度为 0.25mm 的不锈钢板。在感应电极侧的金属板 184 具有由蚀刻形成的直径为 0.1mm 的开口。在对应电极侧的金属板 185 具有由冲压加工形成的直径为 0.2mm 的开口 187。在感应电极侧的金属板 184 由蚀刻形成的直径为 0.1mm 的开口 186 的理由是金属板的厚度大于开口的直径并且很难冲压。然后, 使用密封圈 88, 并且金属容器 71 的上边缘被堵塞以夹紧垫板 76 和盖 80 之间的传感元件 180。

图 21 和图 22 的比较示出图 22 的比较例具有较宽的传感器输出分布。这表明在图 22 的情况下在传感元件上的扩散控制很困难, 并且反过来, 当开口直径由蚀刻控制时, 开口直径的偏移很大。而且, 在图 22 中, 在大约 3 伏输出时有一个不正常的峰值。可以推测, 在堵塞时从盖 80 到传感元件 180 上的压力不均匀并且碳片被移动。

图 24 到图 26 示出最佳实施例的传感器单元的改进。在图 24 中, 160 和 161 表示热可压薄膜, 并且 162 表示形成在热可压薄膜 160 上的开口, 而热可压薄膜 161 具有开口 128。8 是质子导电膜片, 感应电极 168 和对应电极 169 设置在质子导电膜片 8 的同一侧, 并且热可压薄膜 160 在感应电极 168 和对应电极 169 之间的间隙中紧密地粘接在质子导电膜片 8 上。164、165 是厚度为 0.25mm 的不锈钢板等。在感应电极侧的金属板 165 具有例如直径为 0.2mm 的开口 19。厚度为例如 0.1mm 的不锈钢薄膜 166 具有开口 118, 其直径为例如 0.1mm。170 和 171 表示碳片, 并且碳片可以省去。

在图 24 的情况下, 由开口 118 控制其扩散的一氧化碳气体等由碳片 170 在感应电极 168 整个表面分布, 并且在感应电极 168 处与水蒸气发生反应, 水蒸气是由水容器, 例如瓶子 104 (图 13) 通过开口 128 供给到质子导电膜片 8。在感应电极 168 产生的质子在质子导电膜片 8 中扩散到对应电极 169 侧并在对应电极 169 处与生产时封闭在

碳片 171 内的空气中的氧发生反应，变成水蒸气。在对应电极中所需的氧，除了在生产时封闭在碳片 171 内的空气中的氧之外，通过热可压薄膜 160 和质子导电膜片 8 的少量氧渗透性，并通过热可压薄膜 160 和质子导电膜片 8 之间的缩小间隙供给对应电极处所需的氧。

图 25 示出图 24 的传感器单元，其中去掉了热可压薄膜 160 和 161。一对金属板 164 和 165 设置在质子导电膜片 8 的同一侧，到对应电极的扩散由开口 118 控制，并且在感应电极产生的质子在图 25 中将从右向左扩散并到达对应电极。当感应电极 168 受到由开口 118 进行的扩散控制时，在对应电极 169 消耗的氧非常少，并且，传感器单元可以用以非常低的供给速率从碳片 171 在生产时所封闭的空气中并通过热可压薄膜 160、161 等供给的氧进行工作。

图 26 示出 MEA 的制造过程，该 MEA 用在图 24 和图 25 的改进方案中。200 表示质子导电膜片，其上例如以条形的形式设置有电极 202。在质子导电膜片上冲压成圆形或长方形的件以形成 MEA 204、205 等。

在该实施例中，一对金属板和 MEA 设置在一对热可压薄膜的内侧，并且金属板和 MEA 之间的电连接由热可压薄膜收缩力固定。由于传感器单元组件没有施加任何大的冲击，因此金属板和碳片不会相对于电极发生位移。这反过来又减少了传感器输出的偏移。而且在金属板上精确地形成想要尺寸的开口的地方，在不锈钢薄膜上形成一个开口。这减少了开口直径的偏移，并且，反过来又减少了传感器输出的偏移。当使用的水容器包括一个瓶子和一个盖时，水可以更换并且传感器的寿命能够延长。此外，通过选择瓶子和水容器的材料，可以防止水蒸气逃逸并且能够延长传感器的寿命。当使用内袋和填料时，无论传感器的位置如何水都不会漏出。当使用填料时，在传感器下落时内袋不会破裂。当传感器单元储存在水容器内或瓶子内时，传感器单元不会在运输或工作中损坏。

图1

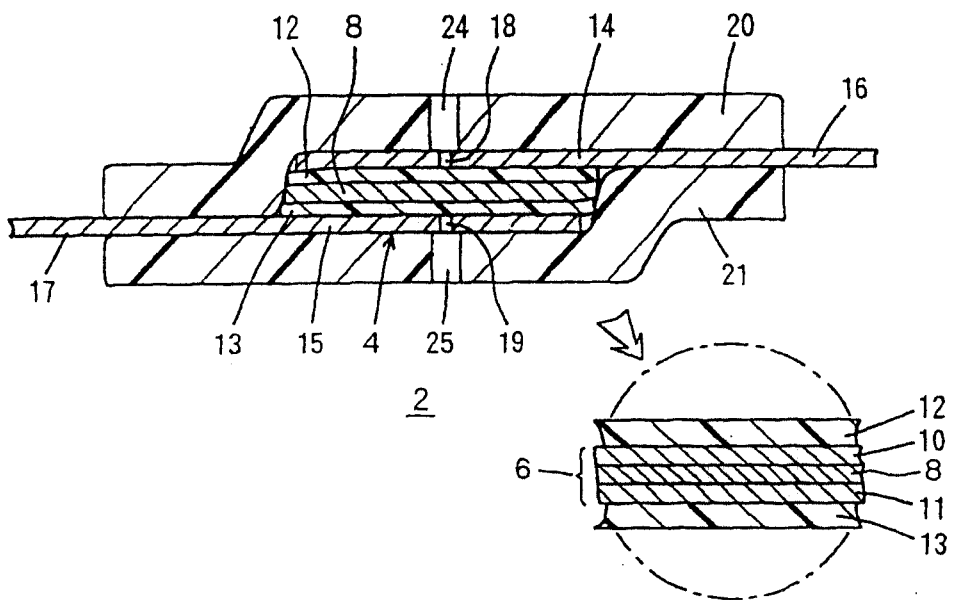


图2

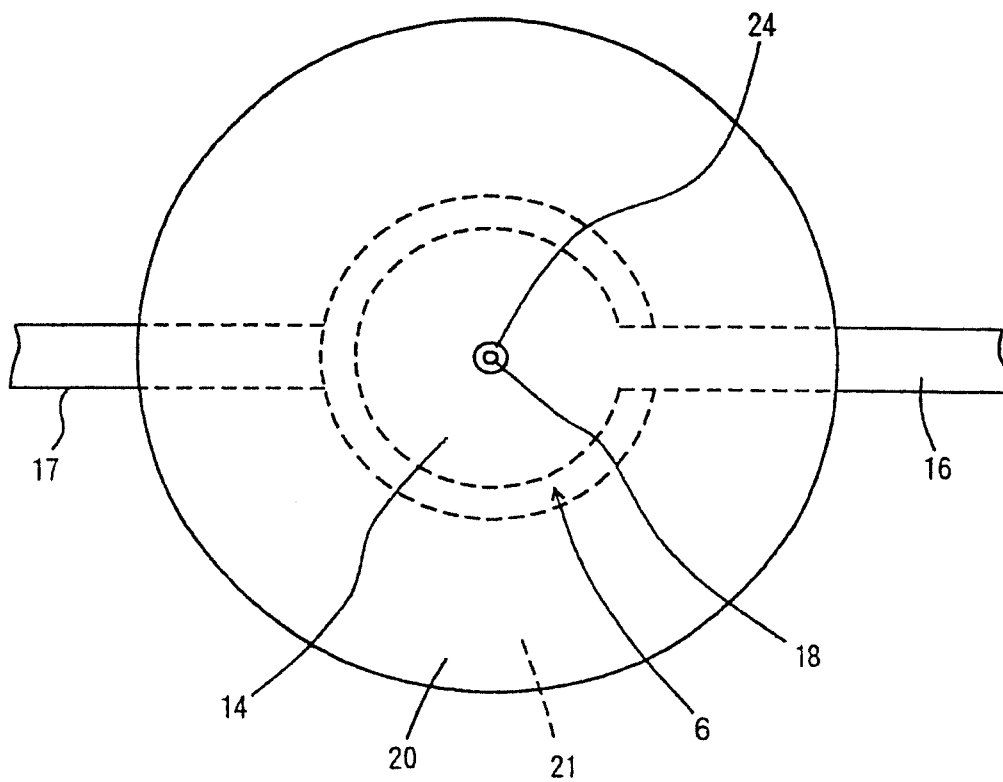


图3

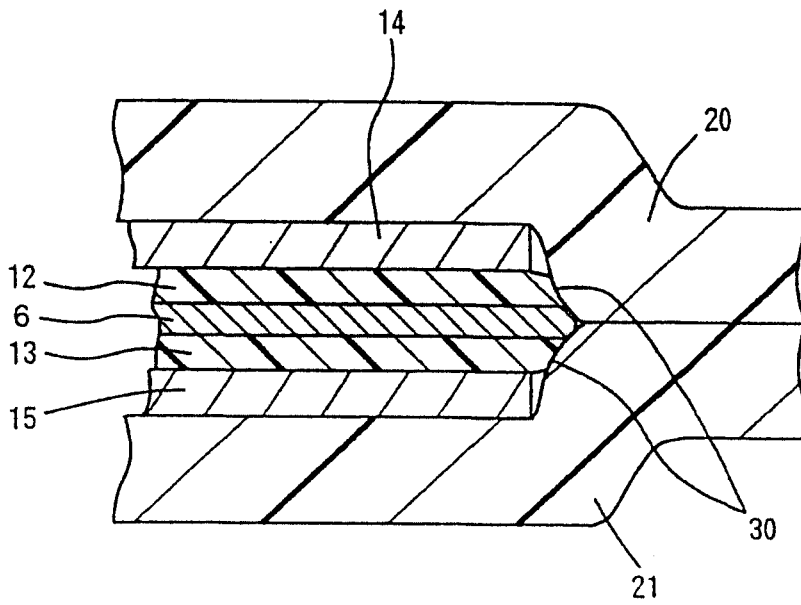
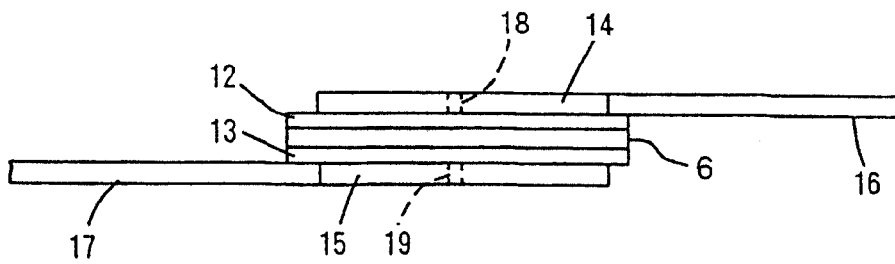


图4



4

图5

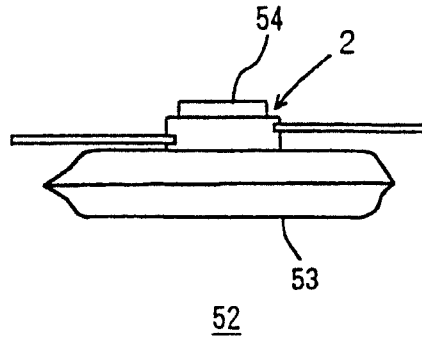


图6

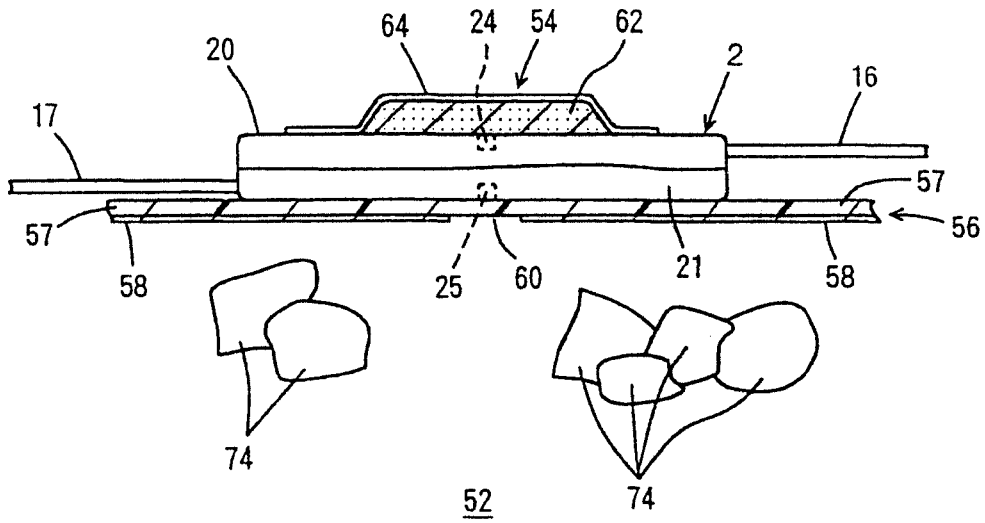


图7

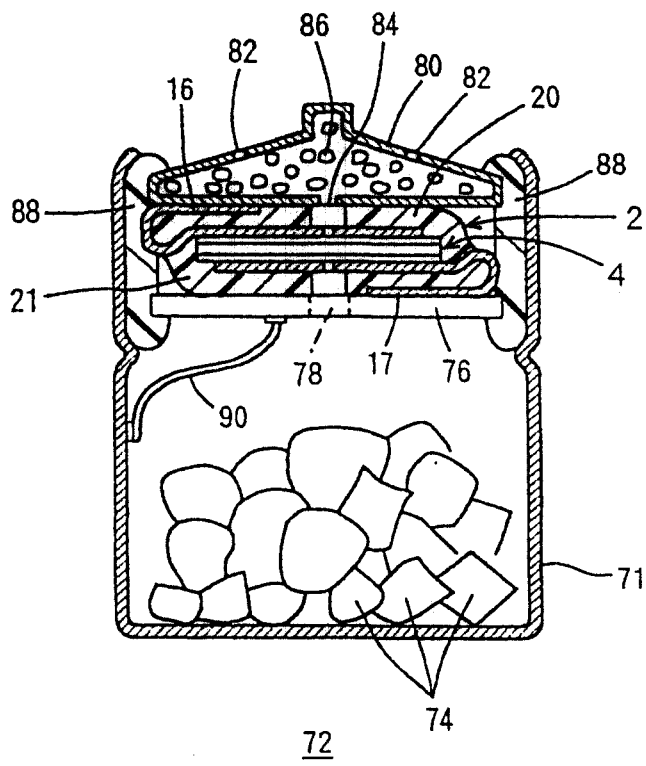
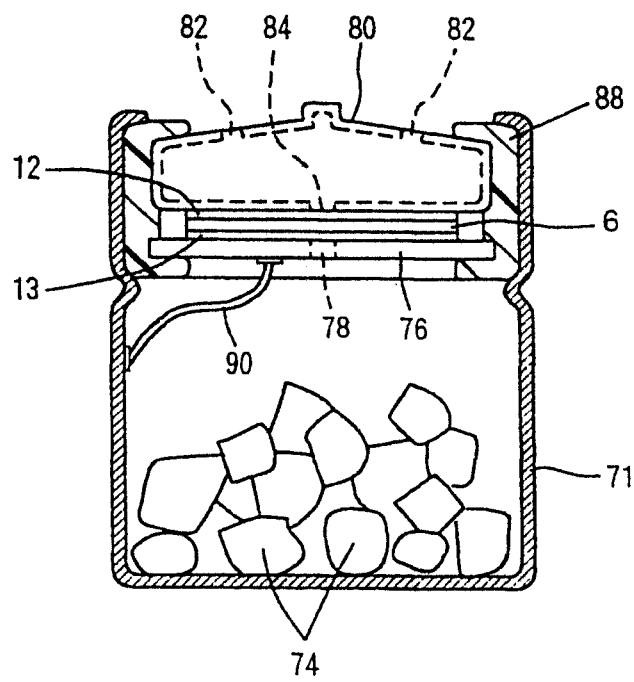


图8



92

图9

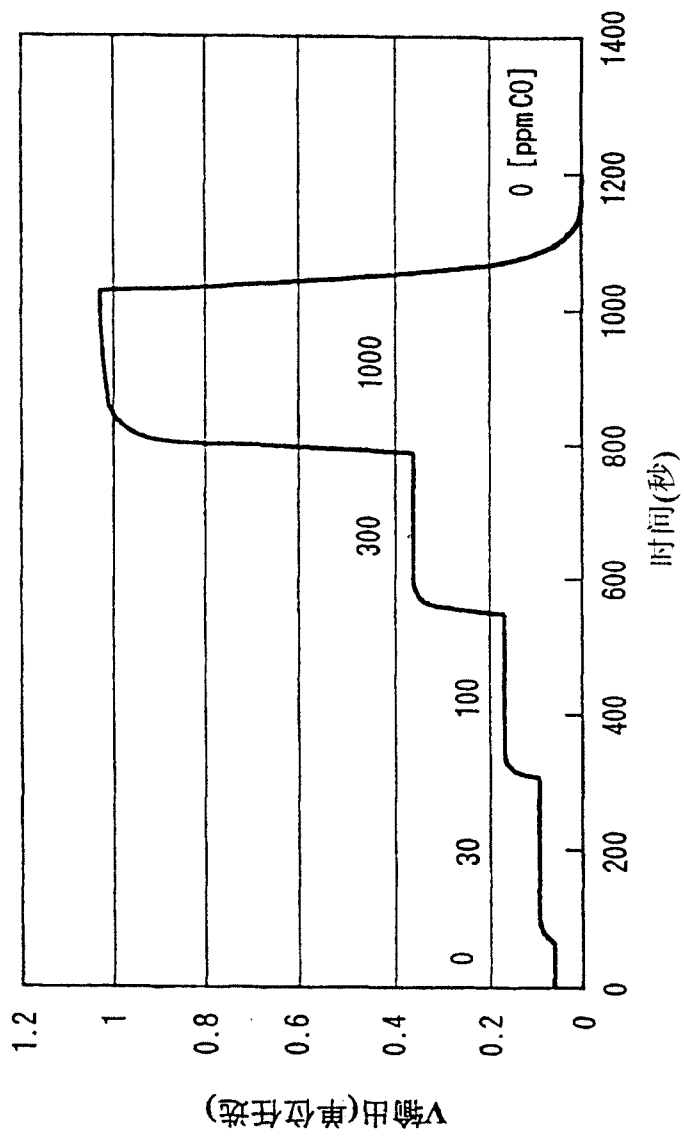


图10

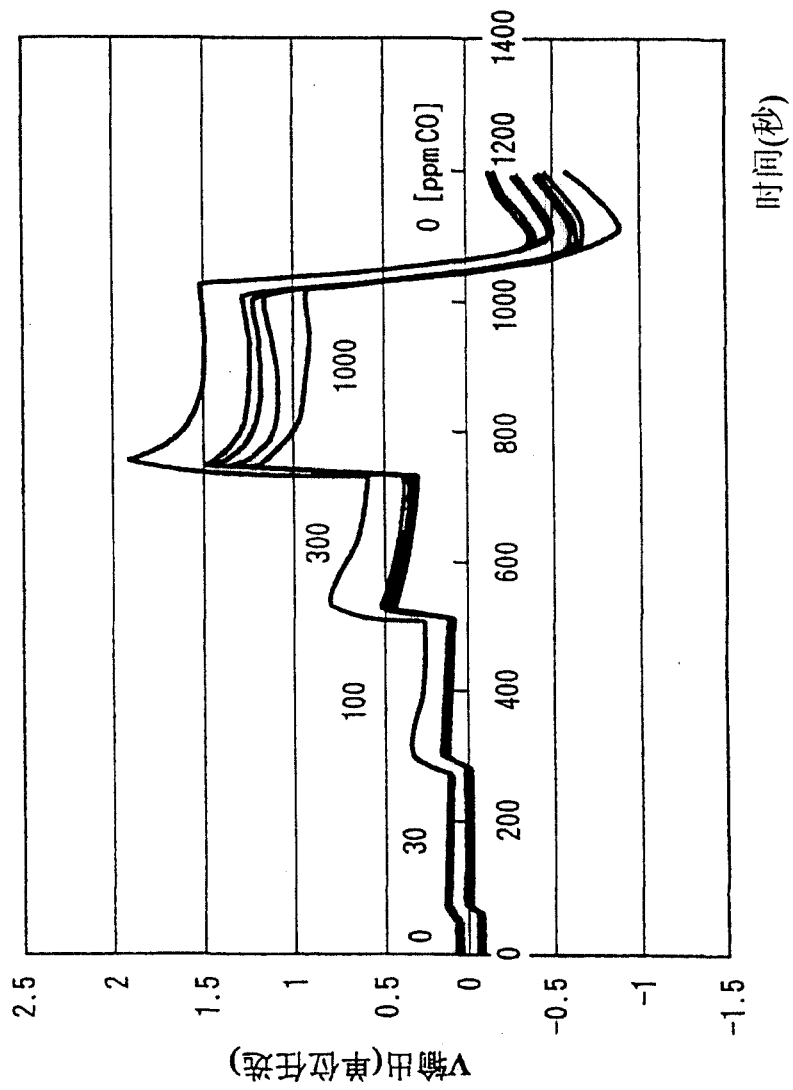


图11

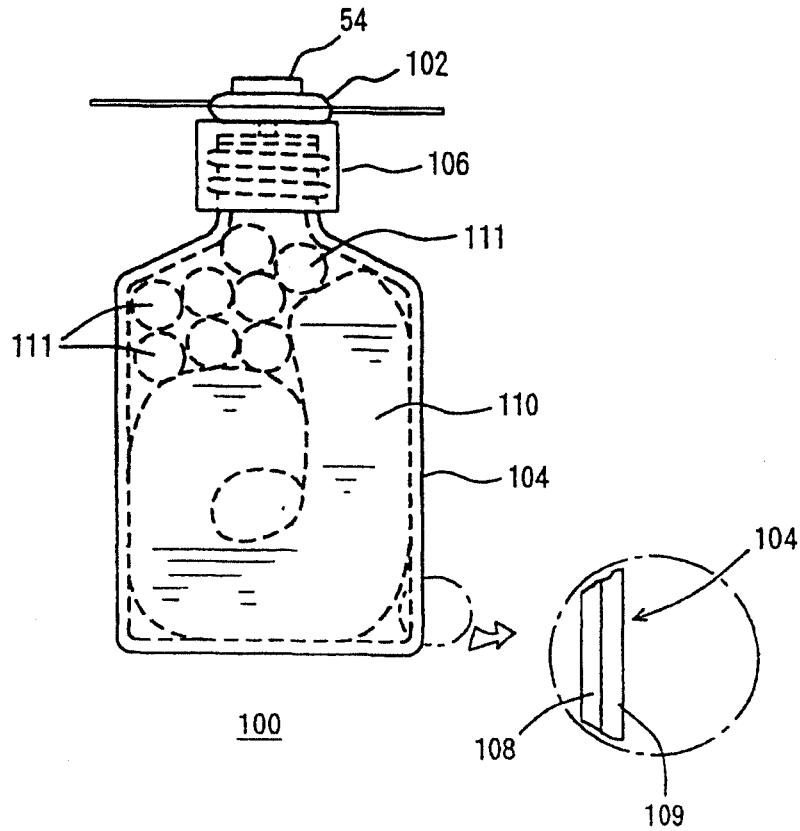


图12

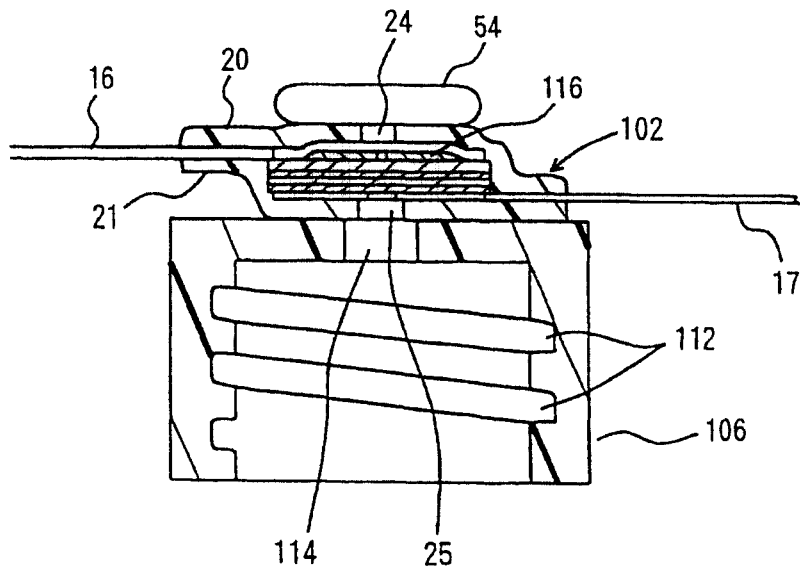


图13

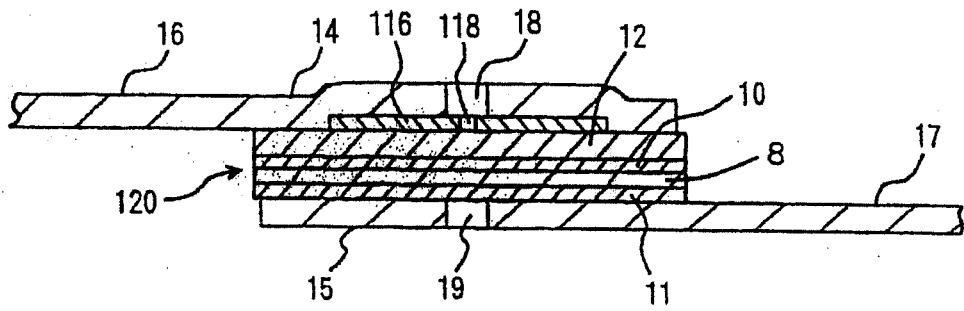


图14

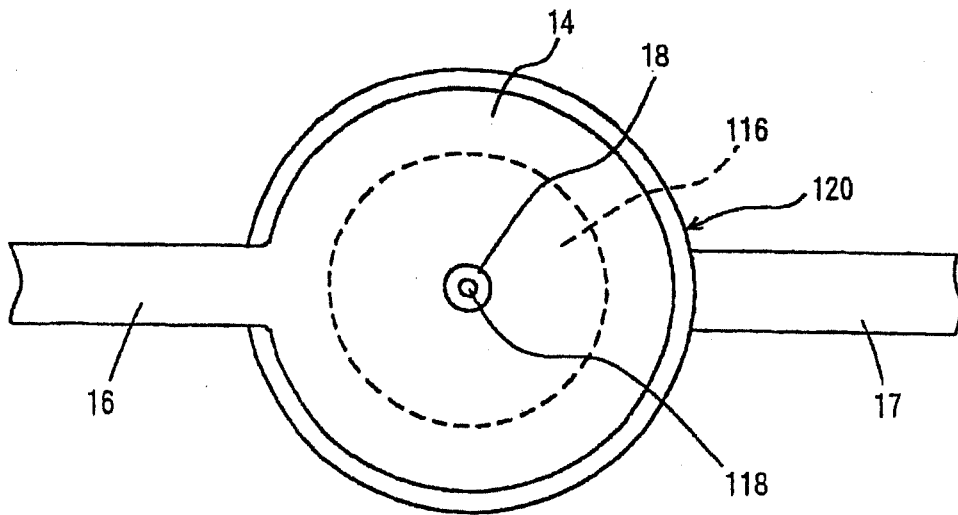


图15

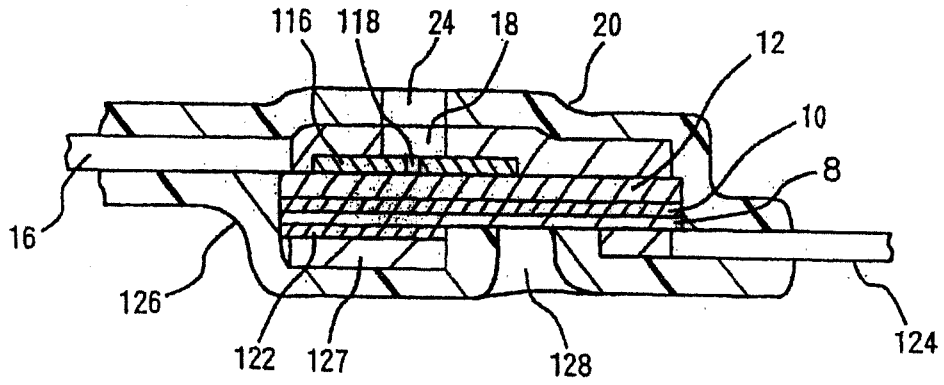


图16

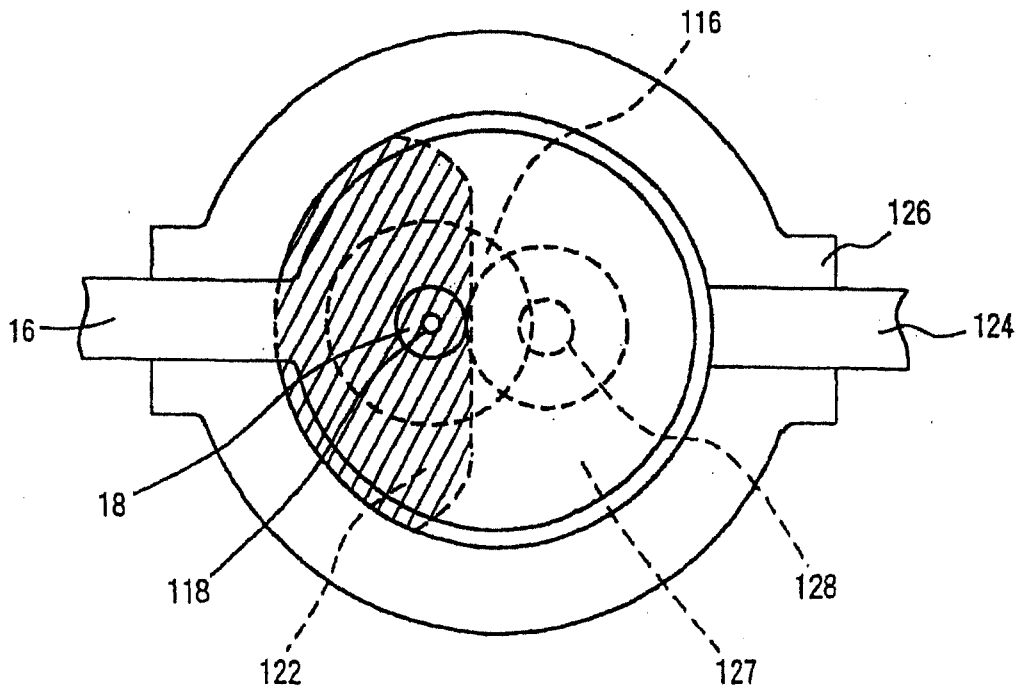


图17

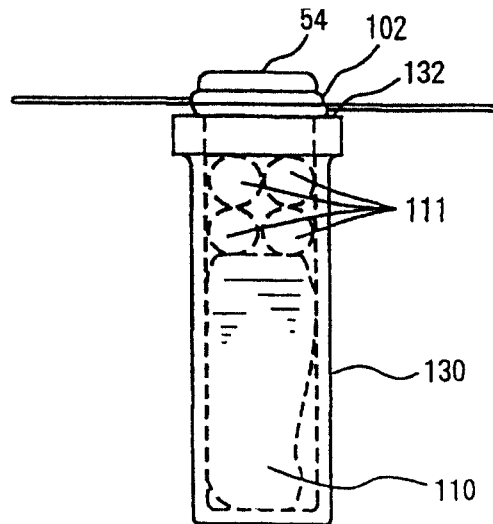


图18

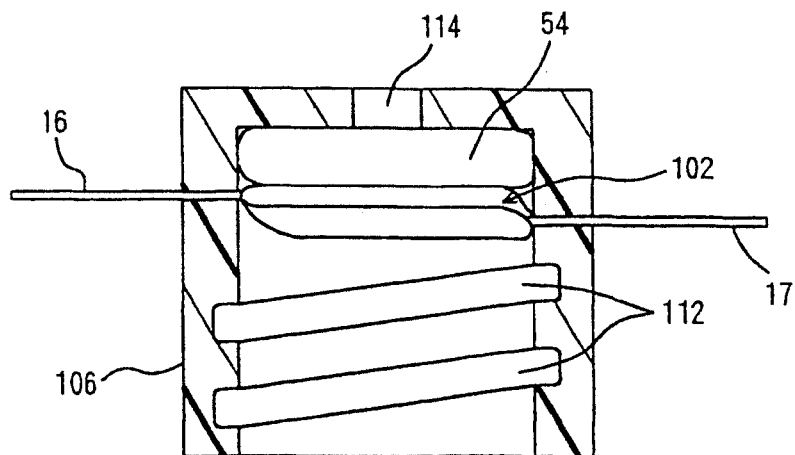


图19

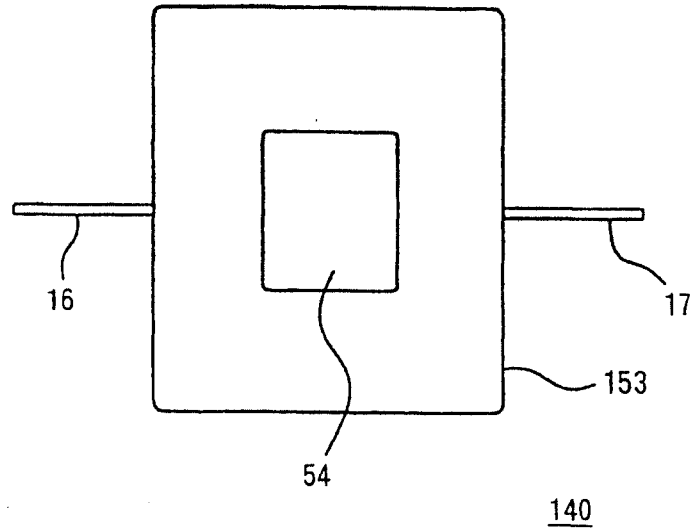


图20

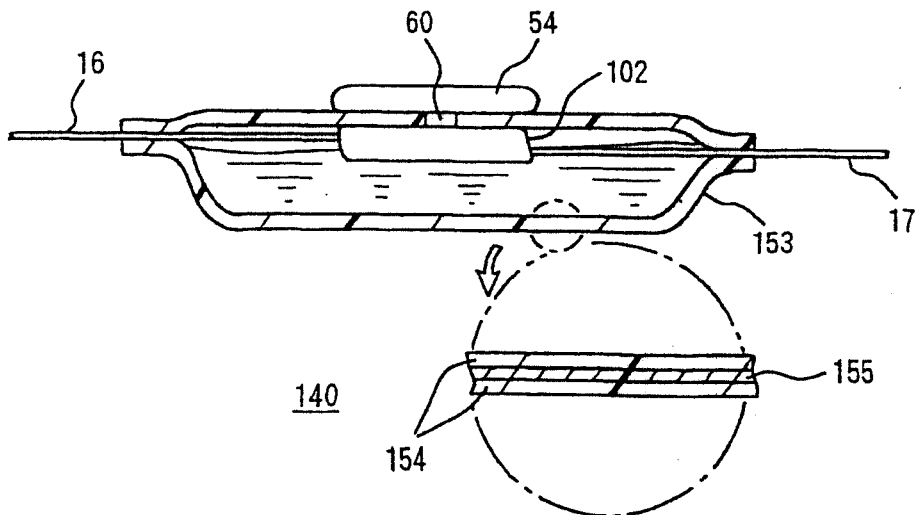


图21

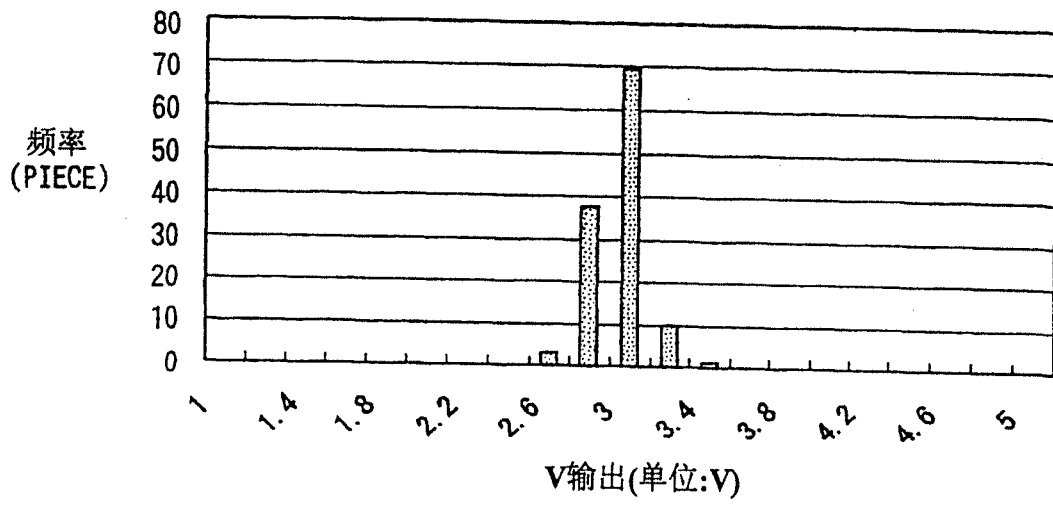


图22

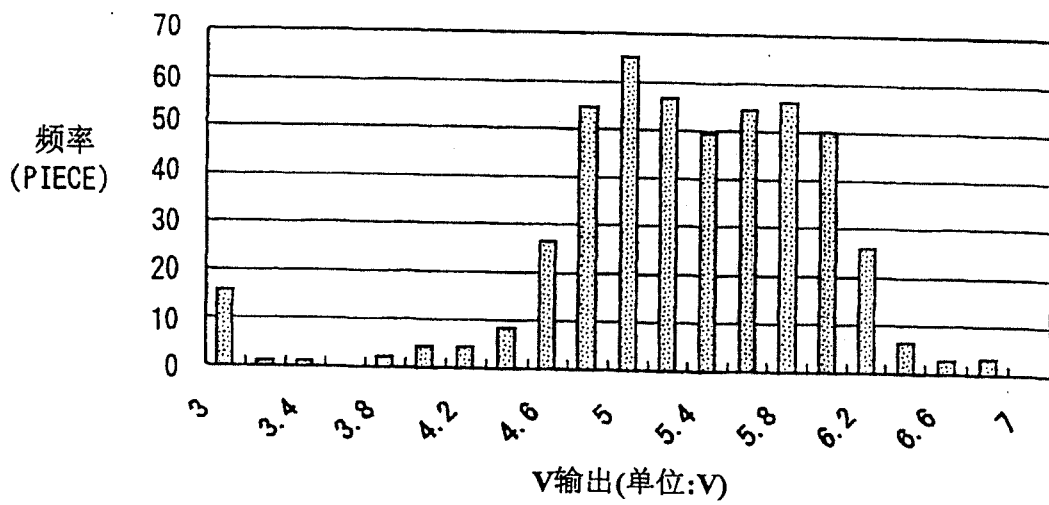


图23

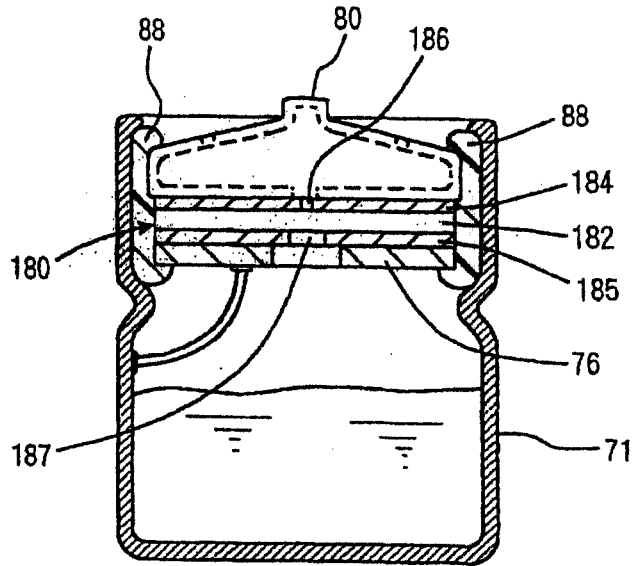


图24

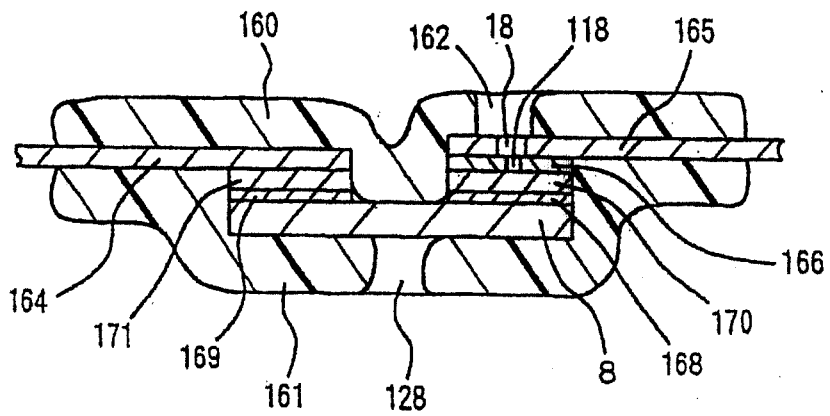


图25

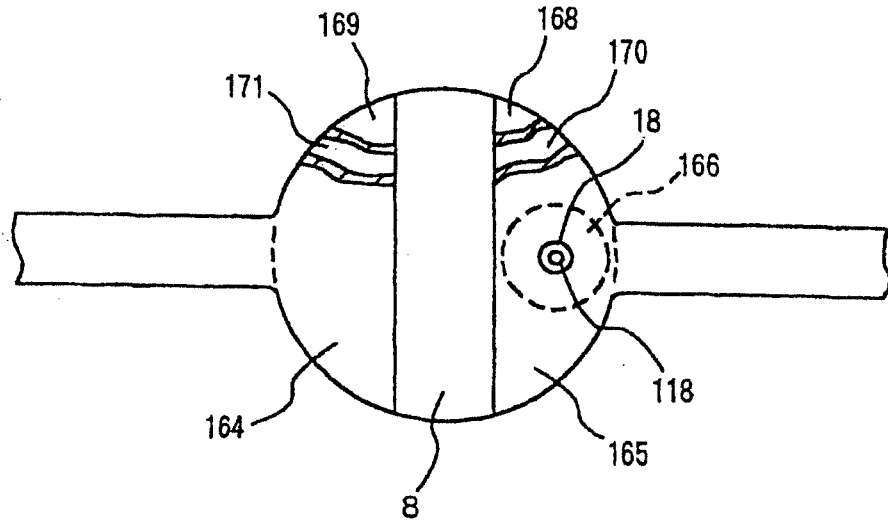


图26

