



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월18일
(11) 등록번호 10-1737620
(24) 등록일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/02 (2016.01) *G01N 27/28* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7012822
(22) 출원일자(국제) 2008년12월12일
심사청구일자 2013년12월12일
(85) 번역문제출일자 2010년06월10일
(65) 공개번호 10-2010-0101599
(43) 공개일자 2010년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/086693
(87) 국제공개번호 WO 2009/076644
국제공개일자 2009년06월18일
(30) 우선권주장
61/013,287 2007년12월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현
KR1020030055341 A
JP2000180400 A
KR1020060120013 A*
E.D.Wachsman, Multifunctional (NOx/CO/02)
Solid-State Sensors for Coal Combustion
Control, DOE Award Number-DE-FC26-03-NT41614,
June 2007

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유니버시티 오브 플로리다 리서치 파운데이션, 인크.
미국 32611-5500 플로리다 가이네스빌 그린터 홀 223

(72) 발명자
블랙먼, 브라이언, 앤.
미국 플로리다 32607 제인즈빌 앤1 43 스트리트
사우쓰 웨스트 2300
워스맨, 에릭, 디.
미국 플로리다 32605 제인즈빌 16 플레이스 노스
웨스트 5212
반 아쉐, 프레드릭 마틴 4세
미국 플로리다 32751 메이트랜드 쉐니 트레일
1761

(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 32 항

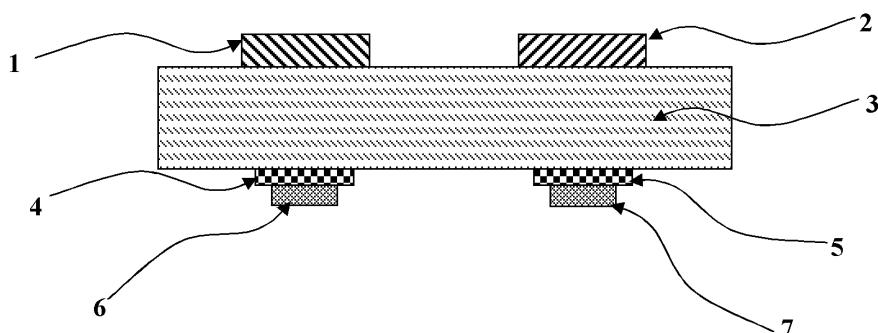
심사관 : 홍성란

(54) 발명의 명칭 기체 관련 측매 및 고체 상태 장치 내 전기장 강화 성능

(57) 요약

기체와 연관된 측매와 고체 상태 장치 내 전기장 강화 성능을 위한 전극 구성이 제공된다. 실시예에 따르면, 전기장 전극은 기체 센서와 연료전지의 표면을 위한 센싱 전극에 대해 제공되는 전기장을 형성하기 위해 기체 센서와 연료전기와 같은 장치 내 통합될 수 있다. 형성된 전기장은 표면 동역학, 시스템 열역학, 반응 역학 및 흡착/탈착 프로세스를 변화시킬 수 있다. 일 실시예에서, 링형 전기장 전극이 평면 기체 센서의 센싱 전극 주변에 제공될 수 있다.

대 표 도 - 도1a



명세서

청구범위

청구항 1

전해질을 포함하는 기판;

상기 기판에 위치하고, 전해질과 전기 접촉하는 적어도 두 개의 센싱 전극;

전류가 절연체에 의해 차단되기 때문에 전기화학 소자를 통해 전류를 통과시키지 않고, 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 적어도 한 전극에 전기장을 생성하는 적어도 두 개의 전기장 전극;

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하는 센서;를 포함하는 전기화학 소자로,

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 적어도 한 전극과 상기 전기장의 상호 작용은 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대해 측정된 특성을 변화시키고,

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하는 센서는 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하도록 구성되지만, 상기 적어도 2 개의 센싱 전극 중 상기 적어도 한 전극과 상기 전기장의 상호 작용은 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대해 측정된 특성을 변화시키는, 전기화학 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 특성은 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극의 임피던스, 저항, 전기용량 중 하나인 전기 특성인 전기화학 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 전기 특성을 측정하는 센서는 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극의 전기 특성의 시간의 존성을 측정하는 전기화학 소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 적어도 한 전극의 온도는 수정되어, 측정된 전기 특성을 변화시키고,

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 적어도 한 전극의 온도는 모니터링되는 전기화학 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 특성은 전기 특성 또는 온도인 전기화학 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전기 특성은,

상기 적어도 두 센싱 전극 중 두 전극 사이의 전압;

상기 적어도 두 센싱 전극 중 두 전극 사이의 전류 흐름;

상기 적어도 두 센싱 전극 중 두 전극 사이의 임피던스;

상기 적어도 두 센싱 전극 중 두 전극 사이의 저항; 및

상기 적어도 두 센싱 전극 중 두 전극 사이의 전기 용량 중 적어도 하나인 전기화학 소자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 적어도 두 센싱 전극 중 적어도 한 전극의 온도는 수정되어, 측정된 전기 특성을 변화시키는 전기화학 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 적어도 두 센싱 전극 중 적어도 한 전극의 온도는 모니터링되는 전기화학 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 전기장 전극 중 적어도 하나의 전기장 전극은 기판 상에 위치하는 전기화학 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 센싱 전극과 상기 적어도 두 개의 전기장 전극 중 상기 적어도 하나의 전기장 전극은 상기 기판의 반대쪽 또는 상기 기판의 동일쪽에 위치하는 전기화학 소자.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 전기장 전극의 각각은 도전층과 절연층을 포함하고, 상기 절연층은 상기 기판과 상기 도전층 사이에 위치하는 전기화학 소자.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 적어도 두 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대해 전기 특성을 측정하는 상기 센서는 상기 적어도 두 센싱 전극 중 하나 이상의 전극의 전기 특성의 시간 의존성을 측정하는 전기화학 소자.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 전기화학 소자는 기체 혼합물의 성분 농도를 측정하거나 또는 기체의 존재를 검출하는 기체 센서인 전기화학 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 적어도 두 센싱 전극 중 제1 센싱 전극은 상기 기판의 제1면에 위치하고,

상기 적어도 두 센싱 전극 중 제2 센싱 전극은 상기 기판의 상기 제1면에 위치하고,

상기 적어도 두 센싱 전극 중 하나 이상의 전극의 특성을 측정하는 센서는 상기 제1센싱 전극과 상기 제2 센싱 전극 사이의 전압을 측정하는 유닛을 포함하는 전기화학 소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 적어도 두 센싱 전극의 적어도 하나의 전극에 전기장을 생성하는 전기장 전극은 상기 제1 센싱 전극에 또는 상기 제2 센싱 전극에 전기장을 생성하는 전기화학 소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 전기장 전극은 상기 제1 센싱 전극을 둘러싸는 제1 링형 전극을 포함하는, 전기화학 소자.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 성분은 다음의 그룹: NO, NO₂, H₂ 및 CO로부터 선택되는 전기화학 소자.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 전기장을 생성하는 전기장 전극은 상기 기판에 전기적 접촉하지 않는 전기화학 소자.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

전해질을 포함하는 기판;

상기 기판에 위치하고, 상기 전해질과 전기 접촉하는 적어도 두 센싱 전극;

상기 적어도 두 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 전기장을 생성하고, 출력 EMF는 상기 적어도 두 센싱 전극 중 하나 이상의 전극이 하나 이상의 기체에 노출될 때 상기 적어도 두 센싱 전극 사이에 생성되며, 상기 적어도 두 센싱 전극 중 하나 이상의 전극의 상기 전기장은 상기 출력 EMF를 수정하는 전기장 전극;을 포함하는 장치.

청구항 27

전해질을 포함하는 기판을 제공하는 단계;

상기 기판에 위치하고, 상기 전해질과 접촉하는 적어도 두 센싱 전극을 제공하는 단계;

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 적어도 한 전극에 전기장을 생성하는 전기장 전극을 통해 상기 적어도 두 센싱 전극 중 적어도 한 전극에 전기장을 생성하는 단계로, 상기 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 적어도 한 전극에 전기장을 생성하는 전기장 전극은 전류가 절연체에 의해 차단되기 때문에 전기화학 소자를 통해 전류를 통과시키지 않고, 적어도 두 개의 전기장 전극을 포함하는, 단계;

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하는 센서를 통해 상기 적어도 두 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하는 단계;를 포함하는 방법으로,

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하는 센서는 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하는 센서는 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대한 특성을 측정하도록 구성되지만, 상기 적어도 2 개의 센싱 전극 중 상기 적어도 한 전극과 상기 전기장의 상호 작용은 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대해 측정된 특성을 변화시키고,

상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 적어도 한 전극과 전기장의 상호 작용은 상기 적어도 두 개의 센싱 전극 중 하나 이상의 전극에 대해 측정된 특성을 변화시키는, 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

전해질을 포함하는 기판을 제공하는 단계;

상기 기판에 위치하고, 상기 전해질과 전기적 접촉하는 적어도 두 전극을 제공하는 단계;

상기 적어도 두 전극 중 하나 이상의 전극에 전기장을 생성하고, 출력 EMF가 상기 적어도 두 전극 중 하나 이상의 전극이 상기 적어도 두 전극 중 하나 이상의 전극과 반응하는 하나 이상의 기체에 노출될 때, 상기 적어도 두 전극 중 두 전극 사이에서 생성되고, 상기 적어도 두 전극 중 하나 이상의 전극에 상기 전기장은 상기 출력 EMF를 수정하는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 31

제1항에 있어서,

상기 전기장을 생성하는 전기장 전극은 상기 기판에 위치하는 전기화학 소자.

청구항 32

제1항에 있어서,

상기 기판에 위치하는 참조 전극을 더 포함하는 전기화학 소자.

청구항 33

제26항에 있어서,

상기 적어도 두 전극 중 두 전극에 연결된 로드를 더 포함하고, 파워는 상기 로드에 전달되는 장치.

청구항 34

제26항에 있어서,

상기 적어도 두 전극 중 두 전극은 상기 기판의 반대쪽에 있고, 상기 두 전극 중 제1전극은 기체와 접촉하며, 상기 기체 성분의 이온 또는 상기 기체의 이온이 상기 전해질을 통해 상기 두 전극 중 제2전극으로 이동하여,

각각 상기 기체의 성분 또는 상기 기체가 되도록 가스가 반응하는, 장치.

청구항 35

제34항에 있어서,

상기 적어도 두 전극 중 두 전극을 가로질러 바이어스를 적용하는 유닛을 더 포함하는 장치.

청구항 36

제35항에 있어서,

상기 바이어스를 적용하는 유닛은 전압원인 장치.

청구항 37

제35항에 있어서,

상기 바이어스를 적용하는 유닛은 전류원인 장치.

청구항 38

삭제

청구항 39

제30항에 있어서,

상기 적어도 두 전극은 상기 기판의 반대쪽에 있고, 상기 두 전극 중 제1전극은 기체와 접촉하고, 상기 기체 성분의 이온 또는 상기 기체의 이온이 상기 전해질을 통해 상기 두 전극 중 제2전극으로 이동하여, 각각 상기 기체의 성분 또는 상기 기체가 각각 되도록 가스가 반응하는, 방법.

청구항 40

제39항에 있어서,

상기 적어도 두 전극 중 두 전극을 가로질러 바이어스를 적용하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 41

제40항에 있어서,

상기 바이어스를 적용하는 단계는 전압원을 경유하여 달성되는 방법.

청구항 42

제40항에 있어서,

상기 바이어스를 적용하는 단계는 전류원을 경유하여 달성되는 방법.

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2007년12월12일에 출원된 미국 출원 시리얼 넘버 61/013,287의 우선권을 주장하며, 이는 숫자, 표 또는 도면을 포함하여 전체로서 참조로 여기에 통합된다.

[0002] 본 발명은 기체 관련 촉매 및 고체 상태 장치 내 전기장 강화 성능에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전기화학 소자는 이온 도전체 사이의 두 전극 물질의 커플링이고, 여기에서 전기화학 반응은 이온 도전체, 전극 및 기체 사이의 계면에서 일어난다. 전극 물질은 전형적으로 금속 또는 반도체이고 이온 도전체는 전형적으로 전해질이다. 전극은 혼합된 전기/이온 물질을 포함할 수도 있다. 현재 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)는 어떤 기체 센서 및 연료전지에 대한 전해질 물질로서 사용된다.

[0004] 전기화학 소자는 개방회로 모드로 작동할 수 있거나 전지에 전류 또는 전압의 적용으로 반응을 촉발하는데 사용될 수 있다. 전기화학 소자는 많은 장치, 예를 들어 기체 센서 및 연료전지와 그 응용, 예를 들어 전기도금에 사용된다. 전기화학 소자는 또한 반응물을 유용한 부산물로 전환하는 촉매에서 사용된다.

[0005] 기체 센서는 단일 또는 다중 기체 종류의 농도 또는 존재를 검출하는 장치이다. 기체 센서는 전기화학 소자를 포함할 수 있으나 반드시 그럴 필요는 없다. 전기화학 소자가 없는 기체 센서는 비전기화학 장치로서 고려될 수 있다. 기체 센서는 기체 검출을 위한 상이한 변환(transduction) 메커니즘을 가질 수 있으며, 다중 기체 종류를 검출함으로써 오작동될 수 있다. 예를 들어 전위측정(potentiometric), 전류측정(amperometric) 또는 임피던스측정(impedancemetric) 변환 메커니즘이 사용될 수 있다. 대부분의 기체 센서의 한 이유는 다른 종류로부터의 상호-간섭 또는 낮은 선택성이다.

[0006] 연료전지는 자동차 및 가정과 같은 곳을 위한 응용장치 내 파워 소모를 위해 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환하는 장치이다. SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)은 적어도 두 전극 사이에 샌드위치된 고체 전해질을 통합하는 연료전지 형태이며, 한 전극은 음극으로 기능하고 다른 전극은 양극으로 기능한다. 연료 전지는 파워 출력을 증가시키기 위해 스택(stack)으로 통합될 수도 있다. 전해질이 산소 이온 도전체인 경우, 산소는 음극과 반응하고 이온으로 전해질을 통과해 양극으로 전송되며, 여기서 산소는 전기를 생성하기 위해 전기화학적으로 연료, 예를 들어 H₂ 또는 CO 와 함께 반응한다.

[0007] 전기화학 소자를 사용하는 어떤 장치에서, NEMCA(Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity)는 전기화학 소자 내 전극에 전압 또는 전류의 직접 적용을 통해 촉매 반응의 강화를 위해 통합된다.

[0008] 촉매에서, 반응의 역학은 중간 단계의 변화율의 프로세스와 반응 중 다른 프로세스와 연관된다. 상기 변화는 전체 반응율에 영향을 준다.

[0009] 반응의 에너지론은 반응 단계의 활성화를 위한 많은 상이한 에너지 장벽을 언급한다. 예를 들어, 확산 장벽은 에너지 장벽의 한 형태이다. 상기 장벽들은 시스템에 에너지를 추가함으로써 극복될 수 있다. 종종 열에너지가 상기 장벽을 극복하기 위해 사용된다.

[0010] 반응 경로는 반응이 시작 반응물로부터 최종 산물까지 진행될 때 따르는 단계이다. 반응이 따르는 경로는 부분적으로 시스템의 역학과 에너지론과 관계를 가진다. 흡착(adsorption)과 탈착(desorption)은 기체 위상으로부터 기체 분자가 표면에 결합(bonded)되거나(chemisorption) 또는 트랩되는(physisorption) 프로세스이다. 상기 프로세스는 종종 반응의 역학과 에너지론에 영향을 준다.

[0011] 표면 완화는 전체 흡착층(adlayer)의 운동과 연관되는 반면, 표면 재구성은 표면 주기성 내 변화와 연관된다. 두 프로세스는 모두 반응 진행 방식을 변화시킬 수 있다. 표면 동역학은 표면의 동역 움직임에 연관된 프로세스를 말하며, 기체(위상) 분자가 표면에 충돌하거나 표면에서 종류(species)의 확산을 하는 것과 같다.

[0012] 촉매는 전기화학 장치의 일부로서 존재하거나 촉매에 대한 어떤 구조를 제공하거나 상이한 반응 영역 중 촉매를 분사하는 활동을 하는 "촉매 지지"로서 존재할 수 있다.

[0013] 촉매의 한 주요 문제는 "포이즌(poison)"의 존재로 인한 감소된 변환이다. "포이즌"의 존재는 기체 센서, 연료전지 및 다른 관련 장치에 부정적 영향을 가질 수 있다. 포이즌은 흡착 영역을 차단하거나 위상 재구성을 초래

할 수 있다; 후자의 경우 포이존이 예를 들어 전해질로부터의 산소 종류와 복합물을 형성함으로써 그리고 가능하게는 복합물의 탈착이 따라옴으로써 초래될 수 있다. 이는 어떤 메커니즘이 산소의 존재에 의존하는 발생을 하지 못하게 하고, 이에 따라 장치 또는 촉매가 적절히 기능하는 것을 방해한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 실시예는 화학 및/또는 전기 화학 반응의 전기장 강화에 관한 것이다. 전기장은 다양한 응용예를 위해 기체 흡착과 다른 화학 반응을 변화시키도록 생성되고 형성될 수 있다. 생성된 전기장은 전기장 전극을 사용하여 제공될 수 있으며, 이는 전기장을 생성하기 위해 의도적으로 바이어스된 도전 표면이다. 본 발명의 어떤 실시예는 기체 센서, 연료 전지 및 다른 전기화학 장치에 적용된다. 또한, 어떤 실시예는 NEMCA(electrochemically promoted reaction)와 적어도 한 기체 종류, 예를 들어 에틸렌산화물과 같은 것과 연관된 다른 촉매 반응의 성능을 향상시키는데 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 배열된 전기장 전극은 또한 전해질을 이용하지 않는 기체 센서와 같은 비전기화학 장치에 적용될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 일 실시예에서, 전기장 전극은 기체 센서에 적용될 수 있다. 전기장 전극은 기체 센서의 감도, 선택성 및 응답 시간을 향상시키기 위해 배열될 수 있다.

[0016] 일 실시예에서, 전기장 전극은 기체 센서의 센싱 전극에 평행한 전기장을 적용하도록 위치할 수 있다.

[0017] 다른 실시예에서, 전기장 전극은 전기장 프로파일을 형성하기 위해 기체 센서에 적용될 수 있다. 상기 실시예에서, 전기장 전극은 장치 또는 촉매 지지의 특정 위치에 대한 기대 전기장 프로파일을 적용하기 위해 기체 센서의 센싱 전극에 대해 위치될 수 있다. 전기장은 특별 국소 반응 구역 또는 전체 장치에 대해 수직, 평행 또는 사이각으로 형성될 수 있다. 또한, 장치의 상이한 영역에서 전기장의 상대적 세기는 상이할 수 있다. 다른 실시예에서, 전기장 전극은 공기-기준 전극을 통합하는 기체 센서에 적용될 수 있다.

[0018] 일 실시예에서, 전기장 전극은 연료전지에 적용될 수 있다. 전기장 전극은 표면의 흡착 복합물을 안정화/불안정화하고 연료전지 표면으로부터 포이존의 형성을 제거 또는 차단하는데 사용될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라 배열된 전기장 전극은 외부적으로 생성된 전기장을 사용하는 전기화학 시스템 내 다이폴(dipole)층 영역 주변에 존재하는 국소화된 필드를 변화시키는데 적용될 수 있다.

[0020] "전기장 전극(Electric-field electrode)"는 다양한 장치와 응용예에서 화학/전기화학 반응과 성능을 향상시키는데 사용될 수 있다. 상기 "전기장 전극"은 강화된 성능을 달성하도록 효과적으로 그리고 활동적으로 형성될 수 있다. 전기화학 장치에 대한 실시예에서, 거의 또는 전혀(이온 또는 전기) 전류 또는 전하가 금속/전해질 또는 반도체/전해질 계면에 도입되지 않는다. 또한, 상기 "전기장 전극"은 전기장의 형태에 공헌하기 보다 적어도 다른 부가 목적을 가진 장치의 성분 또는 다른 구조를 통합할 수 있다.

[0021] 전압은 원한다면 하나의 전압원 이상이 사용될 수 있는 다른 전압원 또는 전지에 적용될 수 있다. 하나 이상의 전압 신호는 마이크로제어기(microcontroller), 멀티플렉서(multiplexer), (저항)전압 분류기(divider) 및/또는 다양한 "전기장 전극"에 상이한 바이어스 스킴 또는 전압 크기를 적용하는 다른 수단에 분포될 수 있다.

[0022] 상기 장치의 제조에 있어 채용될 수 있는 수많은 기술이 있다. 다중 장치는 제조 후 다양한 수단에 의해 동시에 또는 분리되어 만들어질 수 있다. 또한 상기 기술 그리고 다른 기술은 전기장 강화 촉매 지지에 촉매를 증착(deposition)시키는데 사용될 수 있다. 당업자에게 알려진 다음 기술 또는 다른 기술의 조합이 사용될 수 있다:

- [0023] i) 다중층 제작(Multilayer Fabrication)
- [0024] 테이프-캐스팅(tape-casting), 스크린 프린팅(screen-printing);
- [0025] ii) 바텀-업(bottom-up)(증가; additive) 접근

[0026] 직접 기록(direct-write) 방법(예 펌프- 또는 에어로졸-기초 증착), 딥 코팅(dip coating), 스픬 코팅(spin coating), 레이저 신터링(laser sintering);

- [0027] iii) 다중 단계(Multi-step)(차감; subtractive) 접근

[0028] 포토리소그래피(photolithography)를 사용하는 마이크로제작(microfabrication)과 마이크로전자(microelectronics)와 마이크로전자-기계 시스템(MEMS;microelectro-mechanical systems), 전자-빔 및 레이저-기초 차감 제작, 레이저 마이크로매칭(micromaching) 내 사용된 다른 기술;

[0029] iv) 와이어 부착(wire attachement) 방법과 금속화(Metallization)

[0030] 금속화 또는 와이어 부착에 사용된 금속은 바람직하게 거친 환경(harsh environment), 와이어 본딩(예, Au 또는 Pt 와이어), 브레이징(brazing) 및/또는 다른 방식의 와이어 부착에 선호된다. 상이한 금속화가 다중층에 존재할 수 있고 사이 층에 존재하는 바이아(via)에 의해 서로 연결될 수 있다;

[0031] v) 장치 패키징(Device Packaging)

[0032] 고온(또는 다른) 전자장치 및/또는 센서의 표준 또는 새로운 패키징 기술과 디자인은 상기 장치와 사용될 수 있다; 그리고

[0033] vi) 촉매 증착(Catalyst Deposition)

[0034] 촉매 물질은 스펀 코팅, 딥 코팅, 또는 다른 열 스프레이팅과 같은 방법을 사용하여 지지에 증착될 수 있다.

[0035] 본 주제 발명의 실시예는 성능이 강화된 기체 센서, 연료전지 또는 다른 전기화학 또는 비전기화학 장치, 화학 프로세싱의 강화된 촉매 반응 및 향상된 촉매 변환자를 지향할 수 있다. 실시예는 응용에 따라, 낮은 경비, 증가된 생산성, 효율성 및/또는 정확성을 제공할 수 있으며, 이는 자동차 제조자, 센서 회사, 전기장치 회사 및/또는 화학 제조 회사를 포함한다.

발명의 효과

[0036] 본 주제 발명의 실시예는 성능이 강화된 기체 센서, 연료전지 또는 다른 전기화학 또는 비전기화학 장치, 화학 프로세싱의 강화된 촉매 반응 및 향상된 촉매 변환자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1a-1c 는 본 발명의 실시예에 따른 평면 기체 센서를 보인다. 도 1a는 본 발명의 실시예에 따른 센싱 전극에 평행하게 적용되는 전기장을 가진 평면 기체 센서의 횡단면을 보이며, 도 1b 는 도 1a 의 평면 기체 센서의 평면도를 보이고, 도 1c 는 도 1a 의 기체 센서의 배면도를 보인다.

도 2a-2c 는 본 발명의 실시예에 따른 평면 기체 센서를 보인다. 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 전기장을 활성적으로(actively) 형성하는 전기장을 가진 평면 기체 센서의 횡단면을 보이며, 도 2b 는 도 2a 의 평면 기체 센서의 평면도를 보이고, 도 2c 는 도 2a 의 기체 센서의 배면도를 보인다.

도 3a-3b 는 다양한 주변 온도에 대해 전기장 전극(바이어스 스킴 1, 표 2)의 사용과 함께 그리고 사용 없이 NO 와 NO₂ 감도에서의 변화를 비교하는 플롯을 보인다.

도 3c-3d 는 도 2a-2c 에서 도시된 실시예에 적용되는 500C 에서 음(–) 장을 가진 바이어싱 스킴(1)(표 2)에 있어 NO 와 NO₂ 감도에서의 결과를 보인다.

도 3e는 도 2a-2c에서 도시된 실시예에 적용된 바이어싱 스킴(2)(표 2)에 있어 500C에서 NO 와 NO₂ 에 대한 센서 응답을 보인다.

도 3f는 도 2a-2c에서 도시된 실시예에 적용된 바이어싱 스킴(3)(표 2)에 있어 NO₂ 의 결과를 보이고, 여기서 상기 장치의 La₂CuO₄ 쪽의 도전층(11 및 19)만이 충전된다; 다른 도전층은 비충전으로 남아 있다.

도 3g는 도 2a-2c에서 도시된 실시예에 적용된 바이어싱 스킴(3)(표 2)에 있어 NO 의 결과를 보이고, 여기서 상기 장치의 La₂CuO₄ 쪽의 도전층(11 및 19)만이 충전된다; 다른 도전층은 비충전으로 남아 있다.

도 3h는 도 2a-2c 에서 도시된 실시예에 적용된 바이어싱 스킴(4)(표 2)에 대한 결과를 보인다.

도 4a-4d는 도 2a-2c 에서 도시된 실시예에 따른 평면 센서를 사용하는 세 개의 상이한 활성-형성된 전기장의 전기장 플롯을 보인다.

도 5a-5c는 본 발명의 실시예에 따른 평면 기체 센서를 보인다. 도 5a는 본 발명의 실시예에 따른 공기-기준 전

극을 가진 평면 기체 센서의 횡단면을 보이며, 도 5b는 도 5a의 평면 기체 센서의 평면도를 보이고, 도 5c는 도 5a의 평면 기체 센서의 배면도를 보인다.

도 6a-6b는 도 5a-5c에서 도시된 실시예에 따른, 다양한 온도에서 650 ppm NO 와 NO₂의 기체 공급 조성에 노출되는 동안 다양한 적용 필드(field) 전압을 위한 반도체 물질을 내는 NOx 농도의 변화에서 질량 분광 비교를 보인다.

도 6c-6d는 모두 450°C에서 650 ppm 공급 조성 동안, NO 와 NO₂와 대응하는 NOx 농도의 변화에 대한, 도 5a-5c의 실시예에 따른 평면 기체 센서의 감도 플롯을 보인다. 도 6c는 NO에 노출되는 센서에 있어 NOx 레벨과 감도 플롯을 보이고, 도 6d는 NO₂에 노출되는 센서에 있어 NOx 레벨과 감도 플롯을 보인다.

도 7a는 TPD(temperature programmed desorption)를 위한 간단한 테스트를 보인다.

도 7b-7e는 탈착 프로파일의 플롯을 보인다. 도 7b 및 7c는 본 발명의 일 실시예에 따라, 300°C에서 최초 NO의 흡착을 가지는 각각 측정된 NO 와 NO₂에 있어 탈착 프로파일을 보이고, 도 7d와 7e는 본 발명의 일 실시예에 따라, 300°C에서 최초 NO₂의 흡착을 가지는 각각 측정된 NO 와 NO₂에 있어 탈착 프로파일을 보인다.

도 8a-8f는 전기장 강화를 이용한 장치(기체 센서를 포함)에 있어 다양한 다른 가능한 구성을 보인다. 도 8a는 센싱 전극을 둘러싼 점선 링 형태를 형성하는 많은 수의 "전기장 전극"에 둘러싸인 각 센싱 전극을 가지는, 기판(전해질 또는 다른 물질)의 평면도를 보인다. 도 8b는 센싱 전극과 "전기장 전극"이 일면에 표시되고, 히터 구조(사문형:serpentine 또는 다른 형태)가 둘째면에 표시되는, 도 8a의 횡단면을 보인다. 도 8c는 도 8a의 횡단면을 보이지만, "전기장 전극"과 히터 구조는 기판 내 내장되고, 새로운 층(전해질 또는 다른 물질)은 기판과 센싱 전극 사이에 있다.

도 8d 및 8e는 8a의 횡단면을 보이고, 히터 구조는 기판에 내장되고 둘째층은 기판과 센싱 전극 사이에 있다; 전기장 전극은 점선 배열보다는 평판-유사 형태를 형성한다. 또한 도 8d는 각 센싱 전극을 넘어서는 공동을 생성하는 구조를 보인다; 전기장 전극은 상기 구조의 내면에 부착된다. 도 8e는 유사한 공동 생성 구조를 보이지만, 상기 구조의 표면에 전기장 전극이 있다.

도 8f-8h는 전기장 강화를 이용한 장치의 여러 부가 구성을 보인다. 도 8f는 적어도 두 센싱 전극 각각을 포함하는 기판의 표면에 두 직사각형층을 가지는 실시예의 평면도를 보인다. 여러 전기장 전극이 점선 배열의 상기 직사각형층의 각각을 둘러싼다. 도 8g는 도 8f의 횡단면을 보이고, 이는 직사각형층과 대응하는 센싱 전극 및 전기장 전극을 가진다. 열 구조가 바닥면에 도시된다. 도 8h는 표면의 센싱 전극을 가진 직사각형 영역의 하나가 기판과 접촉하는 기체 감응 물질로 교체되는 가능한 다른 실시예를 보인다. 전기 접촉은 두 곳에서 상기 물질에 만들어진다. 사이 실시예의 잔여물은 도 8g에 도시된 바와 같다.

도 9a-9c는 본 발명의 실시예에 따른 전기화학 장치(예, 연료전지)를 보인다. 도 9a는 본 발명의 실시예에 따른 전기장 전극을 가진 전기화학 장치(예 연료전지)의 횡단면을 보인다. 도 9b는 도 9a의 전기화학 장치(예 연료전지)의 평면도를 보이고, 도 9c는 도 9a의 전기화학 장치(예 연료전지)의 배면도를 보인다.

도 10a-10c는 본 발명의 실시예에 따른 전기화학 장치(예, 연료전지)를 보인다. 도 10a는 본 발명의 실시예에 따른 평면 구성의 전기장 전극을 가진 전기화학 장치(예 연료전지)의 횡단면을 보인다. 도 10b는 도 10a의 전기화학 장치(예 연료전지)의 평면도를 보이고, 도 10c는 도 10a의 전기화학 장치(예 연료전지)의 배면도를 보인다.

도 11a-11c는 본 발명의 실시예에 따른 촉매 베드(bed)를 보인다. 도 11a는 본 발명의 실시예에 따른 촉매 프로세스에서 사용된 촉매 베드의 횡단면을 보이고, 도 10b는 도 11a의 촉매 베드의 다각형-실린더 형태의 평면도를 보이고, 도 11c는 촉매 입자의 표시를 보인다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명의 실시예는 장치 또는 반응 또는 프로세스의 위치를 둘러싼 특별히 생성된(또는 "형성된(shaped)") 전기장의 사용을 통한 연관 프로세스와 화학 반응의 강화를 포함한다. 형성된 전기장은 기체 센서, 연료 전지에서의 사용과 같은 여러 응용에 및 다른 전기화학 장치, 예를 들어 수소 분리 박막에서 성능을 향상시키는데 사용될 수 있다. 형성된 전기장은 NEMCA(non-faradaic electrochemical modification of catalyst activity)와 같은 전기화학적으로 "촉진된(promoted)" 반응의 성능을 향상시키는데 사용될 수 있으며, 이는 전기화학 소자의

직접 바이어스를 통해 촉매율을 강화시키는 것으로 알려져 있다. 또한, "형성된" 전기장은 기체 종류와 연관된 일반적 촉매 반응을 강화하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 기체 재형성(reforming)과 일반 촉매 변환에 강화될 수 있다. 이는 저항타입 기체 센서 또는 기체 분리와 같은 응용예 등의 다른 비전기화학 장치에서의 강화된 성능을 포함하며, 이는 어떤 목적을 위한 기체 흡착 또는 촉매 반응을 이용하거나 의존할 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 실시예에서, 전기장은 다양한 응용예에 있어 기체 흡착과 화학 반응을 변화시키는데 사용될 수 있다. 전기장은 전압이 (적어도) 두 표면 사이에 적용될 때 생성될 수 있다. 또한, 다중 전압이 적용될 수 있다. 상기 표면의 어느 것도 장치에 국소적일 필요가 없다. 한 표면은 접지된다. 전기장을 생성하기 위해 적용된 전압으로 의도적으로 바이어스된 도전 성분은 "전기장 전극"으로 불릴 수 있다.

[0040] 간접-생성된, 외부 전기장은 장치를 통해 전류의 통로(전자 또는 이온)를 만들지 않는 방식으로 생성된다. 간접-생성된 전기장에 있어, 전류는 전기용량(capacitor)의 경우 절연체에 의해 그리고 이온을 도전시키지 않는 물질에 의해 차단된다.

[0041] 간접-생성된 전기장은, 하지만 금속 또는 반도체가 그것에 직접 적용되는 전압을 가질 때 생성되고, 이로써 전기 전류가 상기 물질을 통해 흐른다. 이는 또한 전기화학 소자가 직접 바이어스되는 경우이고, 전해질과 금속 또는 반도체 전극 사이의 계면에서 전류가 장치를 통해 흐르기보다 전기화학 반응이 일어나도록 전자를 제공하는 경우를 제외한다.

[0042] 전기화학 소자의 경우, 간접-생성된 전기장은 전하 도착 전해질 또는 전극 형성 소자를 만들지 않는다. 하지만 간접-생성된 필드는 금속 또는 반도체 및 전해질의 계면에 전하를 제공한다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 장치의 다른 부분 또는 촉매 지지가 간접적으로 또는 직접적으로 전기장의 생성에 참여할 수 있다. 직접 참여의 예는 전압 또는 전류가 NEMCA의 경우 소자에 직접 적용되는 것이다. 간접 참여의 예는 "자연" 필드가 물질에 존재하는 경우이다.

[0044] 본 발명의 실시예는 전기장의 활성 형성(active shaping)을 제공한다. 활성 형성 동안, 전기장 분포는 균일 또는 불균일이 될 수 있으며, 장치 또는 촉매 지지(예, 국소 반응 구역) 또는 전체 장치/지지의 특정 위치에 대해 임의의 기대(컨투어;contour) 프로파일에 효과적으로 활성적으로 "형성"이 될 수 있다. 전기장은 국소 반응 구역 또는 전체 장치/지지에 대해 수직, 평행 또는 사이각이 될 수 있다. 전기장은 또한 장치 내 임의의 점을 투과할 수 있다. 또한 장치/지지의 다양한 점에서 필드의 세기는 상이할 수 있다.

[0045] 전기장 전극은 국소 반응 구역 또는 전체 장치/지지를 둘러싸고 임의의 수 및/또는 배열로 위치할 수 있다. 단일 또는 다중 "전기장 전극"은 임의의 시간에 사용될 수 있다. 상이한 층 물질은 둘러싼 물질과 호환성을 위해 상이한 "전기장 전극"에 사용될 수 있다. "전기장 전극"은 절연체, 도전체 및 캡층의 단일 또는 복합적인 경우에 제공될 수 있다. 주어진 "전기장 전극"에 대한 각 층의 형태의 수는 다른 "전기장 전극"에 있어 층의 수와 동일 수가 될 필요는 없다. "전기장 전극"은 장치의 표면 내 또는 그 상부에 내장될 수 있다. "전기장 전극"은 장치/지지 내 특별히 디자인된 공동 내에 존재할 수 있고, 세그먼트 사이의 캡을 통합할 수 있다.

[0046] 전기장 전극에 있어 절연층은 상기 전류가 기대되지 않는 촉매 지지(즉 기판 보유 촉매) 또는 장치, 촉매의 영역을 통과하여 흐르는 전하(즉 전자 또는 이온)에 대한 장벽으로 작용한다. 상기 층은 화학 및/또는 전기화학 반응에 참여할 수 있지만 반드시 필요한 것은 아니다.

[0047] 전기장 전극의 도전층은 전하원(예 전원)으로부터 (차단하는) 절연층까지 전하가 도달하게 하는 경로로 작용한다. 도전층은 화학 및/또는 전기화학 반응에 참여할 수 있지만 반드시 필요한 것은 아니다. 도전층은 금(Au)과 같은 도전 물질로 형성될 수 있다.

[0048] 전기장 전극의 캡(cap)층 또는 커버 층은 기체가 전기장 전극의 도전층에서 흡착되는 것을 방지하도록 작동한다. 캡층은 또한 도전층과 절연층이 기판에 고정되도록 더(기계적으로) 작동한다. 캡층은 화학 및/또는 전기화학 반응에 참여할 수 있지만 반드시 필요한 것은 아니다. 캡층은 절연 물질로 형성될 수 있으나 반드시 필요하지는 않다.

[0049] 전기장 전극은 정사각형 또는 원과 같은 기하학적 형태를 취할 수 있으며, 이는 두께와 다른 치수에서 변화를 가질 수 있다. 상기 다양한 층의 전기장 전극의 기하학적 배치와 층의 형태는 서로 상이할 수 있으나 반드시 그럴 필요는 없다.

[0050] 주어진 "전기장 전극"에 적용하는 전하는 양이나 음이 될 수 있다. "전기장 전극"은 대체적으로 접지되거나 플로팅(floating)하게 남겨질 수 있다. 전기장의 "방향"은 양전하 또는 음전하의 위치를 변화시킴으로써 또는 "전

기장 전극"이 접지되거나 플로팅되게 변화함으로써 변화될 수 있다.

[0051] 고정된(DC) 전압의 크기 또는 표시는 "전기장 전극"에 적용될 수 있다. "전기장 전극"에서 고정 전압은 상이할 수 있거나 다른 "전기장 전극"의 모두(또는 일부)와 동일할 수 있다. 주어진 "전기장 전극"에 있어 적용된 전압은 "일정" 또는 "펄스" 바이어싱 스킴 사이에서 스위치될 수 있다. 주어진 "전기장 전극"에서, 적용 전압은 "일정"(DC 전압)과 (AC 전압) 바이어싱 스킴 사이에서 스위치될 수 있다.

[0052] 펄스된(DC 전압) 전기장은 고정되거나 변화하는 진폭과 주기를 가진 시간 내 상이한 점에서 생성될 수 있다. 상기 스킴에서, 전기장은 모든 또는 일부의 "전기장 전극"으로부터 적용 (DC) 전압(들)을 적용함으로써 그리고 제거함으로써 펄스된다. 펄스의 주기 및/또는 진폭은 상이한 "전기장 전극"을 위해 동일할 수 있으나 반드시 그럴 필요는 없다. 주어진 "전기장 전극"에 있어, 적용 전압은 "펄스된" 또는 "일정한" 바이어싱 스킴 사이에 스위치될 수 있다. 주어진 "전기장 전극"에 있어, 적용 전압은 "펄스된" (DC 전압)과 (AC 전압) 바이어싱 스킴 사이에 스위치될 수 있다.

[0053] 일 실시예에서, 시간-변화(사인곡선; sinusoidal) 전압은 "전기장 전극"에 적용될 수 있다. 주어진 "전기장 전극"에 있어, 적용 전압은 (AC 전압)과 (DC 전압) 바이어싱 스킴 사이에 스위치될 수 있다.

[0054] "전기장 전극"의 전류와 전압은 장치 또는 촉매의 조작 중 작동을 계속하도록 보장하기 위해 임의의 시간에 다양한 방식에 의해 측정될 수 있다.

[0055] 본 발명의 실시예에 따라 전기장 전극을 사용하여 전기장을 제어함으로써, 어떤 메커니즘은 기체에 연관된 고체 상태 장치와 촉매에 있어 강화된 성능의 장점을 이용할 수 있다. 전기장 강화는 분자간 흡착 결합 또는 표면-흡착 결합의 분자 결합 모드의 주파수에 변화를 일으킬 수 있다. 상기 전자 메커니즘은 결합각도와 또는 결합 길이에 대한 변화를 일으킬 수 있다. 또한, 표면 원자 또는 벌크 원자의 배향(orientation), 흡착물(극 종류(polar species)일 수 있음)에 있어 편광과 결과적인 안정, 정렬 또는 변화가 일어날 수 있다.

[0056] 화학 메커니즘은 궤도의 수정과 일정 양의 도네이션(donation)/백도네이션(backdonation)을 포함할 수 있다. 표면 및/또는 흡착물의 전자 밀도에서의 변화와 파울리 리pell션(Pauli Repulsion)에서의 변화가 있을 수 있고, 이는 복합 형성(전하 종류와 비전하 종류에 있어)의 안정성에 영향을 줄 수 있다. 상기 화학 메커니즘은 분자간 흡착 결합 또는 표면-흡착 결합의 세기를 변화시킬 수 있다.

[0057] 어떤 경우, 전기장은 정전기 및 화학 메커니즘을 낳을 수 있다. 두 메커니즘에 의한 동등한 공헌이 있을 수 있거나 하나가 다른 하나보다 더 지배적일 수 있다. 또한 두 정전 및 화학 메커니즘이 흡착층에서 흡착물 사이의 수평 상호작용을 변화시킬 수 있다.

[0058] 다른 경우에서, 전기장은 장치 또는 프로세스에 연관된 물질의 페르미 레벨(들)에 변화를 초래할 수 있으며, 이로써 일부 또는 모든 물질의 흡착 및/또는 촉매 특성을 변화시킨다.

[0059] 전기장 강화 후 시스템에 대한 결과적인 변화는 여러 상이한 효과를 나타낼 수 있다. 한 효과는 반응 경로를 변화시키는 것이다. 예를 들어, 새로운 반응 경로는 전기장 강화의 결과로서 이용가능하게 될 수 있다. 이는 촉매율, 부산물 농도 또는 새로운 부산물을 모두 함께 향상시킬 수 있다. 반응 역학은 새로운 반응 경로를 열거나 반응이 일어나는데 필요한 온도를 낮추도록(또는 높이도록) 이동될 수 있다.

[0060] 다른 효과는 흡착/탈착 또는 분리/재결합 프로세스의 변화이다. 예를 들어, 반응 억제자(inhibitor)(또는 "포이존")의 흡착은 축적이 차단되거나 바람직한 방식으로 탈착될 수 있다. 반응 촉진자(예, 반응을 강화하는 공통 흡착자)는 서로서로 또는 특정 반응 영역에 전기장에 의해 끌릴 수 있다. 또한, 기대된 반응은 가속화되거나 바람직하지 않은 반응은 늦추어질 수 있다. 전기장은 상기 프로세스가 일어나거나 상기 프로세스를 안정화 또는 불안정화시킬 수 있는 온도에 영향을 줄 수 있다.

[0061] 표면 완화 또는 재형성은 온도를 낮추도록(또는 높이도록) 이동될 수 있다. 오래된 완화/재형성 프로세스는 차단될 수 있거나, 새로운 것은 이용가능하게 될 수 있다. 일 실시예에서, "전기장 전극"은 포이존닝의 결과로써 손실된 예를 들어 산소 종류로 표면을 새롭게 함으로써 위상 재형성(phase reconstruction)을 막는데 사용될 수 있으며, 연속하여 새 표면 위상이 형성된다.

[0062] 전기장 강화는 어떤 종류의 확산을 촉진하거나 늦출 수 있으며, 이는 반응에서 변화를 만든다. 기체 위상의 기체 분자의 충돌은 만약 전기장이 긴 범위의 효과를 가지면 변화될 수 있다; 이는 반응이 진행하는 방식을 변화시킬 수 있다.

[0063] 전기장은 시스템의 열동역학에 변화를 냄을 수 있으며, 이는 종종 반응이 어떻게 진행되는 지에 대한 중요한 역할을 한다. 반응이 다양한 종류 또는 복합물에서 열동역학에 의존하는 장치 또는 응용예에서, "전기장 전극"은 새로운 반응 및/또는 복합을 달성하기 위해서 또는 상기 반응이 일어나는 온도를 변화시키기 위해서 평형 상태를 이동시킬 수 있다.

[0064] 또한, 상술한 프로세스가 변화되는 방식으로 기체 상태에 영향을 주는 것이 가능하다.

[0065] 따라서, "전기장 전극"에서 생성된 전기장은 장치/지지에서 특정 위치 또는 장치/지지 내 기대 필드(field) 프로파일을 생성하도록 효과적으로 "형성될" 수 있다. 또한, 형성된 전기장은 원한다면 시간에서 활성적으로 변화될 수 있다.

[0066] "전기장 전극"에서 생성된 전기장은 의도적으로(또는 비의도적으로) "힘(force)" 흡착, 탈착 또는 특정 반응에 사용될 수 있다.

[0067] "전기장 전극"을 가지고 생성된 전기장은 억제자에 의해 포이조닝의 효과를 뒤집는데 사용될 수 있다.

[0068] "전기장 전극"을 가지고 생성된 전기장은 반응 촉진자를 끌어들이는데 사용될 수 있다.

[0069] "전기장 전극"을 가지고 생성된 전기장은 전기화학 장치(예 기체 센서 및 연료전지), 비전기화학 장치(예 전해질을 이용하지 않은 기체 센서) 및, 일반적 촉매 반응(예 에틸렌 산화물) 또는 전기화학적 강화(즉, NEMCA) 반응에서 성능을 강화시키는데 사용될 수 있다.

[0070] 전기장 전극은 기체 센서에 있어 감도, 선택성 및 반응 시간과 같은 특성을 향상시키는데 사용될 수 있다. "전기장 전극"은 기체 센서 어레이에 통합될 수 있고, 이는 내장된 히터 등과 같은 다른 성능 강화 특징을 가진다. 기체 센서 어레이에는 많은 수의 전극을 가질 수 있고, 많은 기체를 검출하는데 사용될 수 있다. 상기 기체 센서 어레이에 있어 센싱 전극은 동일 기체 환경에 있을 수 있고, 공기-기준 또는 다른 형태의 기준 전극을 포함할 수 있으나 반드시 필요하지는 않는다.

[0071] 전기화학 시스템에서, 국소화된 필드는 다이폴층(dipole layer)으로 알려진 영역을 둘러싸고 존재한다. 상기 영역은 전기화학 반응이 상기 시스템에서 일어나는 방식에 있어 중요하다. "전기장 전극"을 가지고 생성된 외부 전기장을 사용함으로써, 상기 "자연" 전기장이 변화될 수 있다. 상기 필드의 직접 제어가 상기 시스템에 바람직한 변화를 만들 수 있다. 증가된 직접 바이어스가 줄 히팅(Joule heating) 및/또는 전해질 또는 전극의 분해를 만들 수 있기 때문에, NEMCA는 직접 바이어스로부터 초래된 전기장의 제어에 국한될 수 있다. 하지만, "전기장 전극"에서 생성된 전기장의 한계는 많은 오더의 크기를 더 높게 할 수 있다.

[0072] "전기장 전극"은 장치의 감도, 선택성 및 반응 시간을 변화시키도록 기체 센서에서 사용될 수 있다. "전기장 전극"은 장치 표면에 존재하는 종류와 장치로부터 나오는 기체 성분에 대한 그 영향에 의해 설명되는 대로 촉매 반응을 변화시키는데 또한 사용될 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예는 전위측정, 임피던스측정(저항 및/또는 전기용량) 또는 전류측정 기체 센서를 포함할 수 있다.

[0074] 도 1a-1c는 기체 센서의 센싱 전극에 평행한 전기장 전극을 사용하여 전기장을 적용하는 실시예를 보인다. 도 1a를 참조하면, 이는 본 발명의 실시예에 따른 기체 센서 응용을 위한 평행 필드 실시예의 획단면을 보이고, 센싱 전극(1 및 2)는 기판(3)에 부착될 수 있다. 기판(3)은 전해질 또는 다른 물질일 수 있다. 기판(3)이 전해질로 형성되는 특정 실시예에서, 기판은 YSZ로 형성될 수 있다. 일 실시예에서, 센싱 전극(1 및 2)은 동일 물질로 형성될 수 있다. 하지만 다른 실시예에서, 센싱 전극(1 및 2)은 상이한 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어, 특정 실시예에서, 제1 센싱 전극(1)은 La_2CuO_4 의 형태가 될 수 있으며, 제2 센싱 전극(2)은 플라티늄(Pt)로 형성될 수 있다. 전기화학 소자는 제1 전극(1)과 제2전극(2)이 기판(3)과 접촉하는 때, 기판(3)이 전해질일 때 형성된다.

[0075] 센싱 전극(1 및 2)는 단일 기체 환경에서 제공될 수 있다. 상기 제1 및 제2 전극(1 및 2)로부터의 고체 전해질(3)의 반대쪽에, 전기장 전극은 평행 전기장을 적용하도록 제공될 수 있다. 제1 전기장 전극(6)과 제2 전기장 전극(8)은 상기 제1 센싱 전극(1)에 대응하게 제공될 수 있다. 제3 전기장 전극(7)과 제4 전기장 전극(9)은 제2 센싱 전극(2)에 대응하게 제공될 수 있다. 특정 실시예에서, 제1 절연체(4)가 제1 및 제2 전기장 전극(6 및 8)과 고체 전해질(3) 아래 제공될 수 있고, 제2 절연체(5)가 제3 및 제4 전기장 전극(7 및 9)과 고체 전해질(3) 사이에 제공될 수 있다. 제1 및 제2 절연체(4 및 5)는 예를 들어 Al_2O_3 로 형성될 수 있다. 전기장 전극의 전극은

도전성 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어, 전극은 금(Au)로 형성될 수 있다. 캡층은 절연과 향상된 부착을 위한 각 전기장 전극에 제공될 수 있다. 캡층은 예를 들어 Al_2O_3 로 형성될 수 있다. 절연층(4 및 5)은 전기장 전극(6 및 7)의 도전층이 기판(3)에 접촉하지 않게 허용할 수 있다. 만약 기판(3)이 전해질이 되게 선택되면, 절연층(4 및 5)과 도전층(6 및 7)은 전기화학 소자의 일부로 고려되지 않는다.

[0076] 도 1b는 도 1a에 도시된 평행-필드 실시예의 표면을 보이며, 센싱 전극(1)과 전극(2)은 기판(3)에 위치한다. 금 속 리드 또는 다른 금속화(미도시)는 많은 방식으로 센싱 전극에 부착될 수 있다. 센서 응용에 있어, 상기 리드는 측정 장치에 대해 전극에서 EMF(electromotive field)에 관한 정보를 전송하도록 사용될 수 있다.

[0077] 도 1c는 도 1a에 도시된 평행-필드 실시예의 바닥면을 보이며, 절연층(4)과 도전층(6 및 8)은 두 "전기장 전극"을 형성한다. 금 속 리드(미도시)는 많은 방식으로 전기장 전극에 부착될 수 있다.

[0078] 상이한 "충전 스킴(charging scheme)"은 기체 센서의 감도, 선택성, 응답 시간 등에 변형예를 얻기 위해 사용될 수 있다. 이는 임의의 도전층(6 내지 9)에서 적용 전압을 통해 양(+) 또는 음(-) 전하를 축적함으로써 이루어진다.

[0079] 하기 표 1에 도시된 바와 같이, 많은 수의 상이한 "충전 스킴"이 있고, 각각은 장치에서 상이한 전기장 분포를 만들고, 따라서 센서 동작의 상이한 수정을 낳는다.

표 1

#	도전층(6)	도전층(7)	도전층(8)	도전층(9)
1	+(-) 전하	플로팅	플로팅	플로팅
2	+(-) 전하	+(-) 전하	플로팅	플로팅
3	+(-) 전하	+(-) 전하	+(-) 전하	+(-) 전하
4	+(-) 전하	- (+) 전하	+(-) 전하	- (+) 전하
5	+(-) 전하	+(-) 전하	- (+) 전하	- (+) 전하
6	+(-) 전하	접지	플로팅	- (+) 전하
7	등등.	등등.	등등.	등등.

[0081] 여기서 논의된 대로, 전기장 전극은 장치의 필드 프로파일을 "형성"하는데 사용될 수 있다. 상기 기술은 기체 센서 장치에서 테스트되었고 필드 프로파일이 어떻게 "형성" 중 변화할 수 있는지를 보이도록 모델화되었다.

[0082] 도 2a-2c는 평면 기체 센서의 센싱 전극에 대한 형성된 전기장을 적용하는 실시예를 보인다.

[0083] 도 2a를 참조하면, 이는 기체 센서 응용에 대한 형성된 필드 실시예의 횡단면을 보이고, 센싱 전극(13 및 17)은 기판(24)에 부착될 수 있다. 기판(24)은 전해질 또는 다른 물질일 수 있다. 기판(3)이 전해질로 형성되는 특정 실시예에서, 기판은 YSZ로 형성될 수 있다. 도 1a-1c에서 도시된 실시예에 관하여 설명된 대로, 센싱 전극은 동일하거나 상이한 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어, 제1센싱 전극(13)은 La_2CuO_4 로 형성될 수 있고, 제2센싱 전극(17)은 Pt로 형성될 수 있다. 만약 기판(24)이 전해질이면, 제1센싱 전극(13), 제2센싱 전극(17) 및 기판(24)은 전기화학 소자를 만든다. 센싱 전극(13 및 17)은 단일 기체 환경에서 제공될 수 있다.

[0084] 전기장 전극은 활성적으로 형성된 전기장을 적용하기 위해 고체 전해질(24)에 위치하게 제공될 수 있다. 제1전기장 전극(11)은 제1센싱 전극(13)을 둘러싼 링형으로 제공될 수 있고, 제2전기장 전극(15)은 제2센싱 전극(17)을 둘러싼 링형으로 제공될 수 있다. 제3전기장 전극(19)은 제1센싱 전극(13)으로부터 고체 전해질(24)의 반대쪽에 제공될 수 있고, 제1전기장 전극(11)에 대응하는 링형일 수 있으며, 제4전기장 전극(22)은 제2센싱 전극(17)으로부터 고체 전해질(24)의 반대쪽에 제공될 수 있고 제2전기장 전극(15)에 대응하여 링형이 된다. 특정 실시예에서, 제1절연체(10)가 제1전기장 전극(11)과 고체 전해질(24) 사이에 링형으로 제공될 수 있고, 제2절연체(14)가 제2전기장 전극(15)과 고체 전해질(24) 사이에 링형으로 제공될 수 있으며, 제3절연체(18)가 제3전기장 전극(19)과 고체 전해질(24) 사이에 링형으로 제공될 수 있고, 제4절연체(21)가 제4전기장 전극(22)과 고체 전해질(24) 사이에 링형으로 제공될 수 있다. 제1, 제2, 제3 및 제4절연체(10, 14, 18 및 21)는 예를 들어 Al_2O_3 로 형성될 수 있다. 전기장 전극의 전극은 도전성 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어, 전극은 금(Au)로 형성될 수 있다.

[0085] 캡층은 절연을 위해 전기장 전극의 각각에 제공될 수 있다. 특정 실시예에서, 제1캡층(12)은 제1전기장 전극(11)에 제공될 수 있고, 제2캡층(16)은 제2전기장 전극(15)에 제공될 수 있으며, 제3캡층(20)은 제3전기장 전

극(19)에 제공될 수 있고, 제4캡층(23)은 제4 전기장 전극(22)에 제공될 수 있다. 캡층은 예를 들어 Al_2O_3 로 형성될 수 있다. 캡층은 원한다면 생략될 수 있다. 금속 리드 또는 다른 금속(미도시)는 개별적인 도전층과 캡층 사이에 샌드위치될 수 있다. 전기장 전극의 도전층은 비록 원하는 캡층이 할 수 있다 하더라도 기판(24)과 접촉하지 않는다. 만약 기판(24)이 전해질이면, 층(10 내지 12), (14 내지 16), (18 내지 20) 및 (21 내지 23)은 전기화학 소자의 일부가 아니다.

[0086] 도 2b는 형성 필드 실시예의 표면을 보이고, 센싱 전극(13 및 17)은 기판(24)에 부착된다. 금속 리드 또는 다른 금속(미도시)는 많은 방식으로 센싱 전극에 부착될 수 있다. 센서 응용을 위해, 상기 리드는 전극에서 측정 장치까지 EMF에 대한 정보를 전송하는 데 사용된다. 다중 센싱 전극과 "전기장 전극"은 상기 장치에 통합될 수 있고 기체 센서 어레이를 만든다.

[0087] 도 2c는 형성 필드 실시예의 바닥면을 보이고, 절연층(10, 14, 18 및 21)과 도전층(11, 15, 19 및 22)는 네 전기장 전극을 이룬다. 금속 리드(미도시)는 "전기장 전극"(도전층과 접촉을 이룸)에 많은 방식으로 부착될 수 있다. 상기 전기장 전극은 링형과 상이한 기하학적 형태를 또한 가질 수 있다; 사실 센싱(또는 다른 활성 물질)은 중심에 배열된 전기장 전극을 가지는 링형으로 형성될 수 있다. 상이한 "충전 스킴"은 기체 센서의 감도, 선택성, 응답 시간 등에서 변형을 얻는데 사용될 수 있다. 이는 임의의 도전층(11, 15, 19 및 22)에서 적용 전압에 의해 양(+) 또는 음(-) 전하를 축적함으로써 이루어진다.

[0088] 하기 표 2에 도시된 바와 같이, 많은 수의 상이한 "충전 스킴"이 있고, 각각은 장치에서 상이한 전기장 분포를 만들고 따라서 센서 행동의 상이한 수정을 낳는다. 충전 스킴(1 내지 3)은 형성-필드 실시예를 사용하여 테스트되었다. 주의할 것은, 충전 스킴(6)에서, 도전층 11(19)와 15(22)가 상이한 충전값(즉 각각에 적용되는 전압이 상이한 크기)을 가진다는 것이다. 다른 스킴이 가능하지만 여기서는 테스트되지 않았다; 그것들이 "형성된 필드" 장치의 장점을 보이도록 포함되었다.

표 2

#	도전층(11)	도전층(15)	도전층(19)	도전층(22)
1	+(-) 전하	+(-) 전하	-(+) 전하	-(+) 전하
2	+(-) 전하	-(+) 전하	-(+) 전하	+(-) 전하
3	+(-) 전하	플로팅	-(+) 전하	플로팅
4	플로팅	+(-) 전하	플로팅	-(+) 전하
5	+(-) 전하	접지	플로팅	-(+) 전하
6	접지	+(-) 전하	+(-) 전하	플로팅
7	+(-) 전하 1	+(-) 전하 2	-(+) 전하 1	-(+) 전하 2
8	등등.	등등.	등등.	등등.

[0090] 도 3a-3h는 도 2a-2c에 도시된 형성-필드 실시예로부터의 결과를 보인다. 센싱 전극(13 및 17)은 La_2CuO_4 및 Pt 각각이다.

[0091] 도 3a는 도 2a-2c에서 도시된 형성 필드 실시예로부터의 NO 센서 결과(전위측정)를 나타낸다. 센싱 전극은 Pt 및 La_2CuO_4 이고, 이는 동일 기체 환경(즉 공기-기준)에 노출되었다. 상기 플롯은 전기장이 없는 조건과 450C, 500C, 550C 및 600C에서 충전 스킴(1)을 사용하는 +1V를 가지는 것과 비교한다. 상기 도면에서 표시된 실시예에서, 표면 전기장 전극(Pt와 La_2CuO_4 센싱 전극을 둘러쌈)은 양으로 바이어스되었다. 상기 기판의 반대쪽에 대응하는 "전기장 전극"은 둘 다 음으로 바이어스 되었다. 즉, 전압은 정상(top) 필드 전극(고전위)과 바닥(bottom) 필드 전극(저전위) 사이에 적용되었다.

[0092] 도 3b는 도 2a-2c에 도시된 형성-필드 실시예로부터의 NO_2 결과를 보인다. 센싱 전극은 Pt 와 La_2CuO_4 이다. 상기 플롯은 전기장이 없는 조건과 충전 스킴(1)을 사용하여 +1V 바이어스를 가지는 것과 비교한다. 상기 도면에서 표시된 실시예에서, 정상 전기장 전극(Pt와 La_2CuO_4 센싱 전극을 둘러쌈)은 양으로 바이어스되었다. 상기 기판의 반대쪽에 대응하는 "전기장 전극"은 둘 다 음으로 바이어스 되었다.

[0093] 도 3c는 도 2a-2c에 도시된 형성-필드 실시예의 정상 상태(steady state) 센서를 보인다. 상기의 경우, 충전 스킴(1)(표 2)은 상이한 세기의 음(-1) 바이어스를 표면 "전기장 전극(Pt와 La_2CuO_4 센싱 전극을 둘러쌈)"에 적용하

는데 사용되었다. 상기 기판의 반대쪽에 대응하는 "전기장 전극"은 둘 다 양으로 바이어스 되었다.

[0094] 도 3e는 도 2a-2c에서 도시된 실시예에 적용된 바이어싱 스킵(2)(표 2)에 있어 NO 와 NO₂ 센서의 응답을 보인다. 양 바이어스로 표시된 상기 경우, 고전위가 La₂CuO₄ 센싱 전극을 둘러싸는 전기장 전극(도전층 11)과, Pt 센싱 전극으로 정렬된, 상기 기판의 반대쪽의 상기 전기장 전극(도전층 22)에 적용되었다. 유사하게, 저전위가 Pt 센싱 전극을 둘러싸는 전기장 전극(도전층 15)과, La₂CuO₄ 센싱 전극으로 정렬된, 상기 기판의 반대쪽의 상기 전기장 전극(도전층 19)에 적용되었다. 음(-) 바이어스로 표시된 경우, 전기장 전극에 적용된 고전위와 저전위는 역전되었다.

[0095] 도 3f 및 3g는 도 2a-2c에서 도시된 실시예에 적용된 바이어싱 스킵(3)에 있어 NO 와 NO₂ 감도를 보인다. 상기의 경우, 음 바이어스가 La₂CuO₄ 센싱 전극을 둘러싸는 전기장 전극(도전층 11)에 적용되었고, 기판의 반대쪽에 대응하는 전기장 전극(도전층 19)에 양의 바이어스가 적용되었다. 다른 두 전기장 전극(도전층 15 및 22)은 Pt 센싱 전극으로 정렬되었으며, 이는 바이어스되지 않은 상태(플로팅; floating)로 남아있었다.

[0096] 도 3h는 도 2a-2c에서 도시된 실시예에 적용되는 바이어싱 스킵(4)에 있어 NO 와 NO₂ 감도를 보인다. 상기의 경우, 양(또는 음(-)) 바이어스는 Pt 센싱 전극을 둘러싸는 전기장 전극(도전층 15)에 적용되었고, 음(또는 양) 바이어스는 기판의 반대쪽 대응하는 전기장 전극(도전층 22)에 적용되었다. 다른 두 전기장 전극(도전층 15 및 22)은, La₂CuO₄ 센싱 전극과 정렬되며, 바이어스되지 않은(플로팅) 상태로 남아 있었다.

[0097] 도 2a-2c에서 도시된 실시예의 표 2로부터 다양한 충전 스킵 내 전기장 전극의 사용은 기체 센서(도 3a-3h)에 대한 상이한 센싱 행동을 만들었다. 도 3a에 도시된 바와 같이, 충전 스킵(1)(표 2)에 있어, 센서는 1V의 전기장 바이어스가 적용되었을 때 NO 변화에 반응한다. 또한 변화의 크기는 주변 온도가 변화할 때 상이하다. 하지만, 도 3b에 비교되었을 때, 전기장 전극이 어느 정도로 NO₂ 응답을 강화했다는 것이 명백하다. 센서 응답을 초래하는 메커니즘의 감소 또는 선택적 강화는 많은 수의 전기화학 장치, 비전기화학 장치 및, 다른 관련 프로세스에서 매우 유용할 수 있다. 충전 스킵(1)(표 2)은 도 3c 및 3d에 도시된 바와 같이 매우 큰(NO 감도에서 ~20X 증가와 NO₂ 감도에서 10X 증가)를 만들었다. 또한, NO₂에 대한 감도는 양의(positive) 응답을 달성하기 전, 음에서 시작하여 0 감도으로 향하는 경향이 있다. 동시에 NO 응답은 단지 증가하는 양이 된다. 따라서 NO₂를 넘어서는 NO 선택성이 달성될 수 있는 것이 가능하다.

[0098] 도 3e에 도시된 충전 스킵(2)의 사용은 기체 센서를 더 강화시키도록 형성된 전기장의 능력을 설명한다. 상기의 경우, 양 필드 바이어스는 약간 증가된 바이어스를 가진 증가된 NO₂ 응답을 만들고, 약간 증가된 NO 감도는 바이어스가 증가될 때 부가 변화가 없다. 다른 한 편, 음 필드 바이어스는 NO 감도를 유지하는 반면, 거의 0에 근접하는 감소된 NO 감도를 만든다. 사실 전기장 전극에서 -0.5V의 바이어스에 있어, NO₂ 감도가 실제 증가되는 반면 NO 감도는 무시할 수 있었다.

[0099] 도 3f-3g에서 도시된 대로, 충전 스킵(3)(표 2)는 전기장 바이어스가 변화되었을 때 NO 와 NO₂ 모두 유사한 변화를 만들었다. 이는 충전 스킵이 강화된 전체-NO_x 센서 신호를 달성하는 데 사용될 수 있었음을 나타낸다.

[0100] 도 3h는 다양한 방식으로 장치를 강화하는 다양하게 형성된 전기장의 능력을 더 설명한다. 상기의 경우, 상기 결과는 NO 감도가 비교적 변화없는 반면, NO₂ 감도가 0으로 향하는 경향이 있기 때문에 바이어스 스킵이 NO 선택성을 만드는 것을 나타낸다. 또한, 상이한 결과가 각 형태의 필드 바이어스 스킵에 대해 달성되었다는 사실은 유사한 강화가 다른 전기화학 장치, 비전기화학 장치 및 다른 관련 프로세스를 향상시키는데 사용될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0101] 도 4a는 충전 스킵(3)을 사용하여 도 2a-2c의 형성-필드 실시예에 대한 비교적 필드 세기를보이는 전기장 컨투어 맵(25)의 표시이다. 여기서 "전기장 전극"(26)은 양전하를 가지고, 반면 "전기장 전극"(28)은 동일 크기의 음전하를 가진다. "전기장 전극"(27 및 29)는 플로팅으로 남는다. 도면의 각 컨투어(25)는 장치 표면으로부터 움직이고 상기 장치를 둘러싸는 기체 환경 전체의 상이한 필드 세기를 표시한다. 미도시되었지만, 필드 컨투어는 또한 기판(30)과 다른 장치 일부를 통과해 연장되는 것에 유의한다(즉 필드가 장치를 투과함).

[0102] 도 4b는 도 4a에 나타난 동일 충전 스킵에 대한 전기장 벡터맵(31)의 표시이다. 도면의 각 화살표는 공간의 전기장의 방향을 표시한다. 전기장은 양전하 영역에서 음전하 영역으로 움직인다. 도 4b를 보고 도 2b를 참조하면, 상기 충전 스킵(이상적인 경우)에서 전기장은 "전기장 전극"(26 및 28)을 만드는 링의 중심에 근접하

여 균일하다. 하지만 상기 필드는 "전기장 전극"(27 및 29)에 대해 링의 중심근처에서는 비균일하다. 도 4a 및 4b의 전기장 컨투어맵과 전기장 벡터는 여러 변수(즉 "전기장 전극"에서 전압 및/또는 사용된 충전 스킴)의 값에 따라 변할 것이다. 미도시되었지만, 필드 벡터가 또한 기판(30)과 다른 장치 부분을 통과해 연장된다(즉 필드는 장치를 통과함)는 것에 유의한다. 또한 "전기장" 전극의 가장자리에 근접한 프린징 효과가 이상적인 경우에 고려되지 않았다.

[0103] 도 4c는 도 2a-2c에서 형성-필드 실시예의 충전 스킴(1)에 대한 전기장 벡터맵(32)의 표시이다. 여기서 "전기장 전극"(33 및 34)은 양전하를 가지고, "전기장 전극"(35 및 36)은 음전하를 가진다. 도 4c를 보고, 도 2c를 참조하면, 상기 충전 스킴(이상적인 경우)에 있어 전기장은 "전기장 전극"(33, 34, 35 및 36)을 만드는 링의 중심 근처에서 균일하다는 것이 명백하다. 또한 링의 중간을 통과하는 필드 벡터의 방향은 그것이 오른쪽 쌍의 링(34 및 36)과 같이 왼쪽 쌍의 링(33 및 35)에서도 동일하다. 이는 또한 두 쌍의 링 사이와 같이 동일 방향이다(즉 장치의 바로 중간을 통해 표면에는 수직이다). 또한 상기 스킴의 필드 분포는 장치와 주변 기체 환경에 대칭이고(이상적인 경우를 가정하고 이웃 물체로부터 어떠한 간섭도 없다고 가정함)는 것에 유의한다. 상기 전기장 벡터맵은 "전기장 전극"(만약 변화하는 스킴이 변화하면)에서 전압값에 따라 변화할 것이다. 미도시되었지만, 필드 벡터도 기판(37)과 장치의 다른 일부를 통해 연장된다(즉, 필드는 장치를 통과함).

[0104] 도 4d는 도 2a-2c에서 형성-필드 실시예의 충전 스킴(2)에 대한 전기장 벡터맵(38)의 표시이다. 여기서, "전기장 전극"(39 및 42)은 양전하를 가진 반면, "전기장 전극"(40 및 41)은 음전하를 가진다. 도 4d를 보고 도 2c를 참조하면, 상기 충전 스kim(이상적인 경우)에 있어, 전기장은 "전기장 전극"(39, 40, 41 및 42)를 이루는 링의 중심에 인접하여 균일하다. 또한, 링의 중심을 통과하는 필드 벡터 방향은 오른쪽 쌍의 링(40 및 42)에서와 달리 왼쪽 쌍의 링(39 및 41)에서 동일하지 않다; 방향은 서로 반대쪽이다(그리고 표면에 수직이다). 또한 상기 스kim에 있어 필드의 분포는 장치와 주변 기체 환경에 대해 대칭이다(이상적인 경우와 이웃 물체로부터 간섭이 없음을 가정함). 후자의 사실이 도 4c에 디스플레이된 환경을 반영하는 반면, 두 쌍의 링(즉 장치의 정중간) 사이의 필드는 표면에 더 이상 수직이 아니다; 오히려 필드는 표면에 평행하다. 상기 전기장 벡터맵은 "전기장 전극"에서 전압값에 따라 변화할 것이다(그리고 만약 충전 스kim이 변화한다면). 미도시되었지만, 필드 벡터가 또한 기판(43)과 장치의 다른 부분을 통해 연장된다는 것을 유의한다(즉, 필드는 장치를 통과함). 또한 충전 스kim(2)(도 4d)와 (1)(도 4c) 사이의 필드 벡터의 차이에 부가하여, 상기 두 경우의 컨투어맵에 의해 표시되는 필드 세기도 변화한다(미도시)는 것은 아무 의미가 없다.

[0105] 도 4a-4d는, 상이한 충전 스kim(및 실시예)이 전기장 강화가 장치 또는 일반 촉매 프로세스 내(활성적으로) 미세하게 조절되는 것을 허용하는, 기술적 사상을 주로 표시하는 간단한 2D 모델이다. 필드 분포 등은 센싱 전극과 다른 성분의 존재가 필드에 공헌할 것이기 때문에 실제 장치 또는 프로세스에서 상이할 수 있고, 이것은 그것을 도시된 단순한 경우와 상이하게 만든다. 장치, 촉매, 기체, 흡착제 등에서 정전 및 화학 상호작용은 상기 필드 컨투어와 벡터맵에 의존할 것이다. 따라서 상기 상호작용은 주어진 응용예에서 장치 또는 일반적 촉매 프로세스에 의존하여(활성적으로) 미세하게 조절될 수 있다.

[0106] 도 5a는 공기-기준 전극(51)을 이용하는 센서 실시예를 표시한다. 상기 실시예는 측정된 기체 성분의 조절에 의해 나타나는 바와 같이, 전기장 전극의 사용 중 촉매 반응이 변한다는 것을 보이는데 사용되었다. 절연층(45 및 48), 도전층(46 및 49), 그리고 캡층(47 및 50)은 네 개의 "전기장 전극"을 만든다. 센싱 전극(44)과 공기-기준 전극(51)은 기판(전해질 또는 다른 물질)(52)에 부착된다.

[0107] 도 5b는 캡층(47)이 도시된, "전기장 전극" 실시예를 가지는 공기-기준 샘플의 표면을 보인다. 금속 리드 또는 다른 금속(미도시)는 센싱 또는 공기-기준 전극에 많은 방식으로 부착될 수 있다. 센서 응용을 위해 상기 리드는 전극에서 측정 장치까지 EMF에 대한 정보를 전송하는데 사용된다. 다중 센싱 전극과 "전기장 전극"은 상기 장치에 또한 통합될 수 있고, 이는 기체 센서 어레이를 만든다.

[0108] 도 5c는 "전기장 전극" 실시예를 가진 공기-기준 샘플의 바닥면을 보인다. 공기-기준 전극(51)은 기판(52)에 부착되고, 상기 표면의 "전기장 전극"에 의해 둘러싸인다. 상기 시점으로부터, 캡층(50)이 보인다.

[0109] 상기 센서 장치는 제1의 직사각형 링형 "전기장 전극"을 전해질의 일면에 포함한다. 상기 링의 중간에, Pt 공기-기준 전극이 증착된다. 반대쪽에, La_2CuO_4 전극이 전해질에 부착되었다. 상기 전극의 표면에 제2의 평면형의 "전기장 전극"이 있었다. La_2CuO_4 전극과 제2 필드 전극은 활성 기체 스트림에 노출되었던 반면, Pt 공기-기준과 제1필드 전극은 일정한 산소 부분 압력(즉, 공기)에 잔류한다.

[0110] 센서는 양의(La_2CuO_4 쪽에서 고전위) 방향과 음의(Pt 쪽에서 고전위) 방향에서 바이어스 0, 2, 5 및 8 V의 "전기

장 전극" 아래 3% O₂ 내 다중 NO_x 농도가 측정되었다. 상기 테스트는 온도 450°C, 500°C 및 550°C에서 실행되었고 각 조건에 두번 반복되었다. 상기 전기장 영향 하의 센서는 각 온도에서 바이어스되지 않은 장치에 비교되었다. 상기 센서 신호는 550°C 및 500°C에서 매우 낮았었고, 500°C에서 NO를 가진 -8V 설정점을 제외하고, 이는 적용된 필드(미도시)에서 감도의 변화가 거의 없었다. 하지만, 도 6a 및 6b에서 도시된 바와 같이, 모든 온도에서, 필드 바이어스의 변화는 질량 분석법(spectrometry)으로 검출된 La₂CuO₄ 센싱 전극을 내는 기체 조합의 변화를 생성하였다. 상기 플롯은 각각의 기체 스텝의 650 ppm NO 또는 NO₂ 공급 조성으로부터 측정된 NO_x 조성을 사용하여 만들어졌다. 상기 플롯은 핸드메이드 샘플에 적용되었을 때 현실을 정확히 반영하는 모델화된 필드-세기를 보증하기가 어렵기 때문에 전기장 바이어스 전압으로 나타낸다. 도 4의 두 플롯으로부터 명백한 것은, NO와 NO₂ 기체 단계에 있어 NO_x 레벨의 주요 변화가 있었다. 또한 NO₂ 기체 단계의 경우, 온도가 올라갈 때 측정된 NO₂ 커브(약 -5V 필드 바이어스)에 솔더/피크가 연관된다.

[0111] 450°C에서, 전기장이 장치에서 생성되었을 때 NO 와 NO₂ 감도 모두에서 중요한 변화가 있었다. 650 ppm NO 또는 NO₂ 공급 조성 중 측정된 농도와 기체 단계에 대한 상기 감도(mV/decade ppm NO_x)가 도 6c 및 6d에서 보일 수 있다. NO 기체 단계의 경우, 영역(I 내지 II)으로부터 감소하는 (+)필드 바이어스는 감도의 큰 변화 없이 NO 와 NO₂ 농도의 동시 증가를 만든다. 영역(II)에서, (+)에서 (-) 필드 바이어스로의 전이는 측정된 NO에서의 급격한 감소와 NO₂에서의 점진적인 감소의 결과로 일어났다. 상기 종류 농도의 변화의 차이는 감도가 영역(II 내지 III)으로 가면서 감소하도록 하였다. (-) 필드 바이어스에서의 더 큰 감소로, NO에서의 본질적 변화없이, NO₂ 레벨의 지속적 변화가 있었다. 이는 장치의 NO 감도에 있어 급격한 증가를 수반하였다. 마지막으로, 영역(III)에서 IV)의 전이는 NO 와 NO₂ 농도가 더 많은 (-) 필드 바이어스에 응답하여 떨어질 때 감도에 있어 비교적 큰 감소가 있었다.

[0112] 450°C에서 NO₂ 기체 단계에 있어 도 5의 네 영역의 굴절(inflexion)을 고려하면, 센싱 메커니즘에 더 복잡한 변화가 있었다는 것이 나타난다. 영역(I로부터 II)로 진행하면서, NO의 천천한 감소에 수반하여 NO₂ 농도의 급격한 증가가 있었다. 이는 NO₂ 감도에서의 더 작고, 더 큰 양의 값으로 급격한 이동을 만들었다. 영역(II)의 중간에, NO₂ 감도에서의 부수 딥(concomitant dip)을 가진 NO와 NO₂ 농도의 교차 혼합이 있었다. 영역(II)의 더 큰 (-)단부에서의 작은 증가 후, 영역(III)이 시작할 때 NO₂ 감도의 급격한 감소가 있었다. 또한 상기 전이동안 NO₂ 양이 급격히 감소하고 NO가 더 천천히 증가하는 때, NO와 NO₂ 농도의 2차 교차혼합이 있었다. 영역(III)이 영역(IV)에 근접할 때, 측정된 NO 농도는 굴절되기 시작하고, NO₂ 가 계속 감소되는 동안 감소되었다. 결과적으로, NO₂ 감도는 영역(IV)에서 약간 증가되었다.

[0113] 도 5a-5c의 실시예로부터 결과는, 도 6a-6d에서 도시된 대로, 전기장 전극의 사용이 물질의 촉매 특성을 변화시킬 수 있고, 이것이 전기화학 장치, 비전기화학 장치 또는 다른 관련(촉매) 프로세스에 사용될 수 있다는 것을 설명한다. 또한 상기 결과는 다양한 기체 종류에 대한 감도의 큰 변화를 만듬에 의해 기체 센서를 강화할 수 있다.

[0114] 도 7a에 도시된 샘플은 도 7e를 통해 도 7b에 도시된 필드-지원 탈착 측정에 사용되었다. 상기 결과는 간접적으로 적용된 전기장이 비교적 작은 필드 세기에서 심지어 La₂CuO₄ 의 표면에서의 NO_x 의 행동에 영향을 줄 수 있다는 것을 설명한다. TPD(temperature programming desorption) 실험은 도 7a에 도시된 "전기장 전극"을 가진 샘플에서 실행되었다. 상기 샘플은 질연층(54 및 55)(Al₂O₃)를 가진 다공성 La₂CuO₄ 바(53)의 단면을 포함하고, 일단에 부착된 도전층(56 및 57)(Au)를 포함하였다. 비록 도시되지 않았지만, 효과가 La₂CuO₄ 의 고표면 영역 파워 샘플 상에 보였다. 여러 실험 중, 샘플은 다양한 적용 전압으로 도전층(56 및 57)에서 바이어스되었다.

[0115] TPD는 기체의 최초 양이 비교적 낮은 온도(예, 300°C)에서 흡착된 다음 실온으로 냉각되는 실험 기술이다. 관심 기체는 그런 다음 차단되고, 헬륨과 같은 불활성 기체가 반응기를 통과해 흐른다. 온도는 탈착된 종류의 진화가 질량분석기에 의해 모니터될 때, 높은 선형율(예, 30°C/min)로 램프된다(ramp).

[0116] 전기장 전압 설정점이 증가될 때, 비록 상이한 세기지만 유사한 최초 피크 형태를 유지하면서 NO의 탈착 피크 (도 7b)가 고온으로 이동된다. 피크의 상향 온도 이동에 더하여, 고온에서 NO의 잔류하는(lingering) 탈착은 정의된 피크로 표시되었다. 상기 이동은 NO 탈착과 동일한 온도에서 실질적인 NO₂ 탈착 피크의 출현이 수반되었다 (도 7c). 피크 강도와 영역에서의 변화는 흡착/탈착 에너지와 화학흡착 메커니즘이 전기장의 결과로서 변화할 수 있다는 것을 나타낸다. 샘플로부터 탈착된 기체의 양은 표 3에서 알 수 있다.

표 3

E-필드 바이어스 전압	전체 μmol NO 흡착	전체 μmol NO_2 흡착	전체 μmol NO_x 흡착
0V	13.080	7.848	20.868
2V	13.450	5.165	18.615
5V	6.706	8.591	15.297
8V	11.040	4.994	16.034

[0118] NO 흡착

[0119] 표3. $\text{NO}+\text{O}_2$ TPD 동안 흡착되는 NO_x 의 전체 양

[0120] 동일한 실험이 NO_2 흡착(도 7d 및 7e)에 대해 실행되었다. 상기 결과에서, 탈착 에너지에 두드러지는 이동은 적었지만, 다양한 피크의 세기에서 정의된 변화는 화학흡착 메커니즘의 가능한 변화를 나타낸다. 탈착양은 표 4에 도시될 수 있다.

표 4

E-필드 바이어스 전압	전체 μmol NO 흡착	전체 μmol NO_2 흡착	전체 μmol NO_x 흡착
0V	15.220	13.240	28.460
2V	14.550	11.470	26.020
5V	13.290	10.380	23.670
8V	14.000	9.105	23.105

[0122] NO_2 흡착[0123] 표4. $\text{NO}+\text{O}_2$ TPD 동안 흡착되는 NO_x 의 전체 양

[0124] 본 주제 발명에 따른 센서 실시예는 전위측정, 임피던스측정 및/또는 전류측정을 이용할 수 있다. 센서는 동일 기체 환경에서 모든 전극을 위치시킬 수 있으며, 공기 기준 또는 다른 타입의 기준을 사용할 수 있다.

[0125] 다양한 실시예에서, "전기장 전극"에 적용하는 전압(들)은 "전기장 전극"에서 전하가 기대값과 동일하게 하는 다른 장치 또는 전위유지장치(potentiostat)가 대체적으로 공급될 수 있다. 상술한 방식으로 만약 기체 환경(또는 어떤 현상)이 전하를 변하게 하면, 전류유지장치 또는 다른 장치는 전하가 기대값으로 회귀하는 것을 보장하도록 반작용할 수 있다. 전하는, 적어도 이상적인 경우에 "전기장 전극"에 적용 전압의 결과로서 장치로 흐르는 전류가 없을 때, 시간에 따른 측정된 전류 변화로부터 계산될 수 있다. 상기 "회로"에서 측정된 전류는 절연층에 축전된 전하의 변화로써 일어나고, 이는 이상적인 경우 완전한 절연체이다.

[0126] 도 8a-8h는 전기장 강화가 사용될 수 있는 다른 다양한 구성의 몇 예를 보인다. 도 8a는 기판(58)(전해질 또는 다른 물질)의 평면도를 보이고, 각 센싱 전극(59, 60 및 61)은 센싱 전극 주변의 점선 형태를 보이는 여러 "전기장 전극"(62, 63 및 64)에 의해 둘러싸인다. 도 8a-8h에서, 전기장 전극은 한 몸체로서 도시되고, 적어도 절연층과 도전층 및 가능하게는 도 2a-2c의 실시예에서 도시되었던 대로 캡층으로 이루어진다. 도 8b는 도 8a의 횡단면을 보이고, 센싱 전극(59, 60 및 61)과 "전기장 전극"(62, 63 및 64)는 일면에 표시되고, 히터 구조(65, 66 및 67)(사문형 또는 다른 패턴)은 제2면에 표시된다. 도 8c는 도 8a의 횡단면이지만, "전기장 전극"(62, 63 및 64)과 히터 구조(65, 66 및 67)는 기판(58)에 내장된다. 또한 기판(58)과 센싱 전극(59, 60 및 61) 사이에 새층(68)(전해질과 다른 물질)이 있다.

[0127] 도 8d 및 8e는 도 8a의 횡단면을 보이고, 히터 구조(65, 66 및 67)는 기판에 내장되고, 제2층(68)은 기판(58)과 센싱 전극(59, 60 및 61)에 내장된다; 전기장 전극(70, 71 및 72)는 8a에 보인 점선과 달리 평면-유사 형태를 가진다. 또한 도 8d는 각 센싱 전극(59, 60 및 61)위의 공동을 생성하는 구조(69)를 보인다; 전기장 전극(70, 71 및 72)는 상기 구조의 내면에 부착된다. 도 8e는 유사한 공동 생성 구조(69)를 보이지만, 전기장 전극(70, 71 및 72)는 상기 구조의 표면에 있다.

[0128] 도 8f-8h는 전기장 강화를 이용하는 장치의 여러 부가 구성을 보인다. 도 8f는 적어도 두 센싱 전극(76, 77, 78 및 79) 각각을 포함하는 기판(73)(전해질 또는 다른 물질)의 상부에 두 직사각형층(80 및 81)(전해질 또는 다른 물질)을 가진 실시예의 평면도를 보인다. 층(80 및 81)은 기판(73)으로부터 센싱 전극(76, 77, 78 및 79)을 분리하도록 작용한다. 구조(74 및 75)는 상기 직사각형층 각각을 둘러싸고 점선 배열 중 여러 전기장 전극을 나타낸다. 도 8g는 도 8f의 횡단면을 보이고, 직사각형층(80 및 81)과 대응하는 센싱 전극(76, 77, 78 및 79)을 보인다. 또한 전기장 전극(74 및 75)와 히팅 구조(82 및 83)를 바닥면에 보인다. 도 8h는 하나의 직사각형층(8f의 80)이 기판(73)과 접촉하는 기체 센싱 물질(84)(예, 기체 노출에 전기 저항 변화)로 교체된 센싱 전극(8f의 76 및 77)을 가진 다른 가능한 실시예를 보인다. 전기 접촉(85 및 86)은 두 위치에서 상기 물질에 만들어진다. 상기 실시예의 잔여물은 도 8g와 동일하다.

[0129] 연료전지(예, SOFC)에서, 산소는 음극에서 분해되고, 연료분해와 반응은 양극에서 일어난다. 여기에서 토의된 바와 같이, 전기장의 존재는 표면의 흡착 복합물을 안정화/불안정화시킬 수 있다. 이는 연료전지의 성능(예, 파워밀도 출력 강화)을 향상시키는 반응 메커니즘 또는 역학에 변화를 만들 수 있다. 또한, 토의된 대로, 연료전지 표면으로부터 포이즌의 형성을 제거 또는 방지하는 것은 연료면에서 특히 "전기장 전극"을 사용하여 본 발명의 실시예를 따라 달성될 수 있다. SOFC를 가진 "전기장 전극"의 사용은 작동 온도를 낮출 수 있고, 연료 전지에 더 쓴 물질을 사용하는 것을 허용한다. 또한 전기장 전극은 로드 조건이 변할 때 강화된 또는 유지된 성능을 위해 장치를 수정하는데 사용될 수 있다.

[0130] 도 9a는 전기장 강화, 전기화학 소자(예, 연료전지) 실시예를 보인다. 여기서 기판(94)은 전해질일 수 있고, 부착된 양극(88 또는 95)과 음극(95 또는 88)을 가진다. 다른 실시예에서, 다른 물질은 지지 또는 다른 지지 물질, 예를 들어 양극 지지로 작용하고, 전해질과 다른 대응층은 상부에 있다. 상이한 배열이 장치가 양극 지지된 곳에서 사용될 수 있고, 전해질은 상기 지지에 부착된 매우 얇은 층이다. 음극은 전해질의 상부에 증착될 수 있으며, 셀을 완성한다. "전기장 전극"은 절연층(88 및 91), 도전층(89 및 92) 그리고 캡층(90 및 93)으로 이루어진다. 금속 리드 또는 다른 상호연결(미도시)가 많은 상이한 방식으로 전극에 부착될 수 있다. 상기 배열은 다중 셀로 이루어진 스택으로 형성될 수 있다.

[0131] 도 9b는 전기화학 소자(예, 연료전지) 실시예의 일면을 보인다. 여기서, 캡층(91 및 93)이 보인다. 전극(87)은 양극 또는 음극이 될 수 있고, 기판(95)에 부착된다. 도 9c는 연료전지 실시예의 다른 면이다. 여기서 전극(95)만이 보인다. 그것은 기판(94)에 부착되고, 양극 또는 음극이 될 수 있다.

[0132] 도 10a-10c는 평면 구성의 전기장이 강화된 상이한 전기화학 소자(예, 연료전지) 실시예를 보인다. 어떤 수의 소자로 이루어질 수 있는 스택 구성이 보인다. 도 10a에서, 여러 전기장 전극이 존재하고, 도전층(97, 102 및 109), 절연층(96, 98, 101, 103, 108 및 110)으로 이루어진다. 상기 구성에서, 절연층과 캡층의 차이는 중요하지 않다. 상기 층은 기판(99 및 111)에 증착되고, 이는 다양한 전극(100, 104, 105 및 107)(양극 및 음극)이 부착된다. 비록 필요한 것은 아니지만, 어떤 경우 전기장 전극은 다양한 전기화학 소자 사이의 기체를 분리하는 셀(seal)로서 작동하는 부가 잇점을 가진다. 도 10b는 기판(99), 전극(100)(양극 또는 음극) 및 전기장 전극의 절연층(98)을 가지는 도 10a의 실시예의 표면을 보인다. 도 10c는 기판(111), 전극(106)(양극 또는 음극) 및 전기장 전극의 절연층(110)을 가지는 도 10c의 실시예의 바닥면을 보인다.

[0133] NEMCA는 촉매 반응율을 크게 향상시킬 수 있다. NEMCA의 경우, 소자 전극에 적용된 전위 또는 (전자)전류에 의해 전기장은 증가된 전위(그리고 필드 세기)가 장치의 영구적인 손상을 가져올 수 있다는 사실로 인해 제한된다. 하지만, "전기장 전극"의 사용은 NEMCA 전기장을 강화시킬 수 있다. 또한, "전기장 전극"은 장치의 어디나 위치할 수 있기 때문에 NEMCA 보다 더 흡착과 반응에 제어력을 가질 수 있다.

[0134] 상술한 대로, 촉매 반응은 전기장의 사용으로 변화될 수 있다. "전기장 전극"은 촉매 지지에 통합될 수 있고, 이에 의해 바람직한 방식으로 반응 경로를 변화시킬 수 있다. 향상은 반응을 위한 증가된 전환산출 및/또는 더 낮은 온도 조건을 포함한다. 이는 더 낮은 경비를 가져올 수 있고 촉매 반응에 향상된 수율을 만들 수 있다.

[0135] 도 11a는 촉매 프로세스에 사용된 촉매 베드 실시예의 횡단면을 표시한다. 금속 코어(112)는 벌집(honeycomb)(114)을 통해 내장된다. 외부 전극(113)은 벌집(114)의 주변에 부착된다. 벌집 패턴은 또한 다른 관련 형태일 수 있고, 그 목적은 촉매 입자(115)를 보유하는 것이다. 상기 실시예는 다각형 실린더이고, 전압은 벌집(114) 구조를 통해 분산되는 촉매 입자 주변의 전기장을 형성하기 위해 금속 코어(112)와 외부 전극(113) 사이에 적용된다. 반응 기체는 벌집(114) 구조를 통해 흐르고, 촉매 입자와 반응한다. 벌집(114) 구조는 전해질 물질로부터 이루어질 수 있다. 상기의 경우 절연층이 금속 코어(112)와 벌집(114) 사이에 위치한다는 것에 유의한다. 절연층은 또한 외부 전극(113)과 벌집(114) 구조 사이에 위치한다. 또한 상기와 같이 전해질 벌집(79) 구

조와 같은 실시예는 전기장 강화 모드에서 작동할 수 있다.

[0136] 도 11b는 다각형 실린더형의 표면을 보이고, 금속 코어(77)와 외부 전극(78)이 보인다. 별집(79) 구조가 또한 보인다. 도 11c는 도 11a 및 11b에서 도시된 별집 구조를 통해 분산될 수 있는 촉매 입자(80)의 클러스터(cluster)를 표시한다.

[0137] 도시된 모든 실시예와 다른 전기장 전극을 이용하는 것에서, 전기화학 소자가 관련될 때, 결합된 NEMCA 효과(직접 바이어스)와 전기장 강화("전기장 전극"에 의해 제공됨)은 상술한 대로 촉매를 향상시킬 수 있다. 또한, 다중 "전기장 전극"은 상기 구조 또는 관련 실시예에서 사용될 수 있다.

[0138] 여기에서 언급되거나 말한 모든 특허, 특허출원, 가출원 및 공개본은 전체로서 참조로 통합되고, 여기에는 모든 도면과 표를 포함하며, 어느 정도까지 본 명세서의 명백한 가르침과 일치한다.

[0139] 여기에 설명된 실시예와 일 예는 오직 설명을 위한 목적이며, 그 다양한 수정과 변화가 본 출원의 기술적 사상과 범위 내에 포함된다는 것이 당업자에게 제시된다.

부호의 설명

[0140] 1 및 2 센싱 전극

3 기판

4 제1절연체

5 제2절연체

6 제1전기장 전극

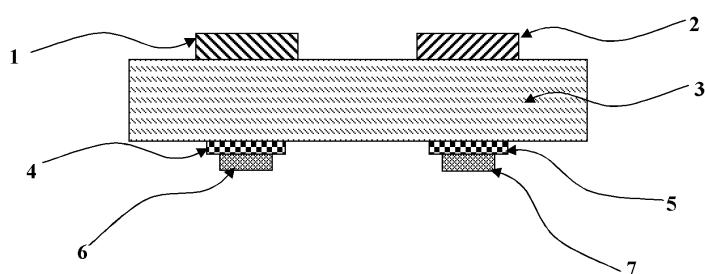
7 제3전기장 전극

8 제2전기장 전극

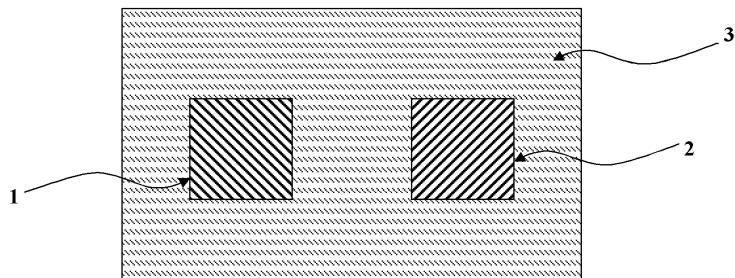
9 제4전기장 전극

도면

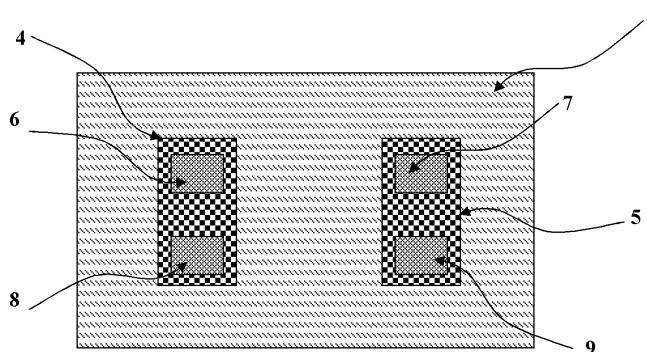
도면1a



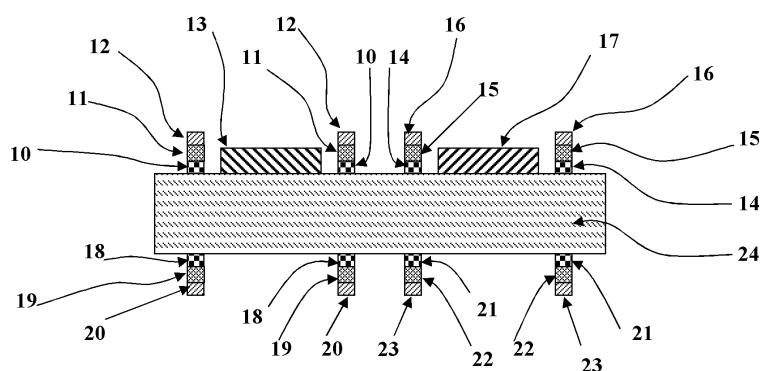
도면1b



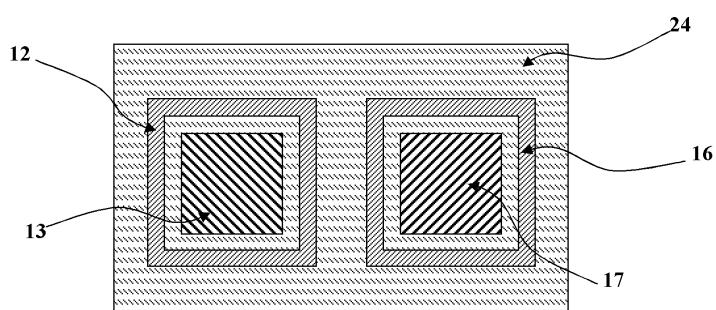
도면1c



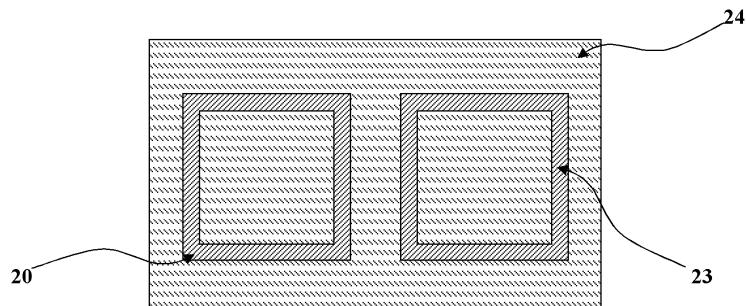
도면2a



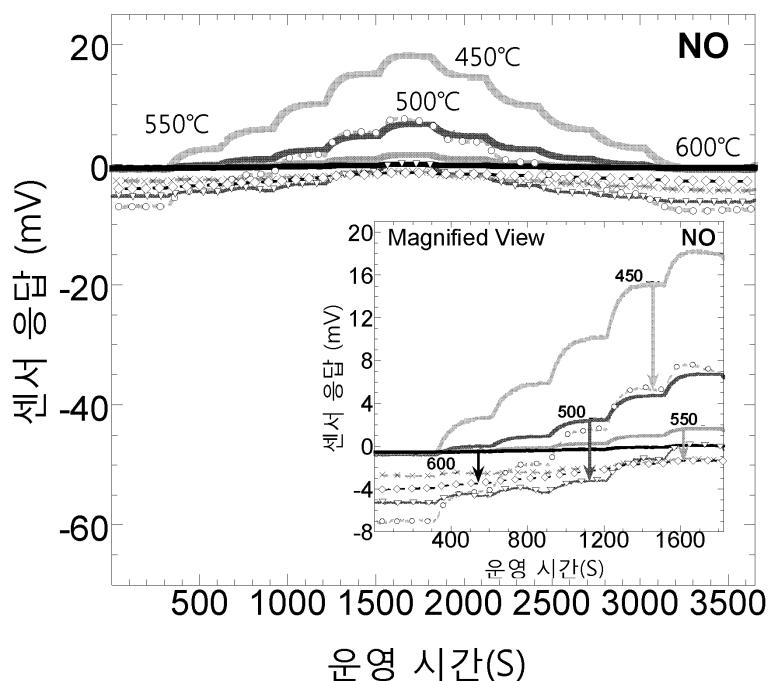
도면2b



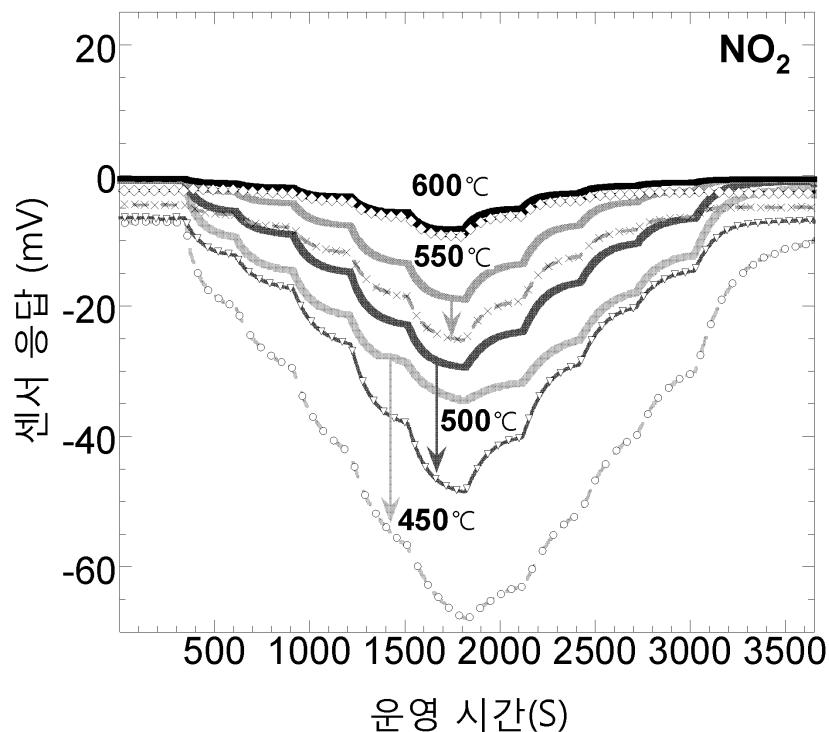
도면2c



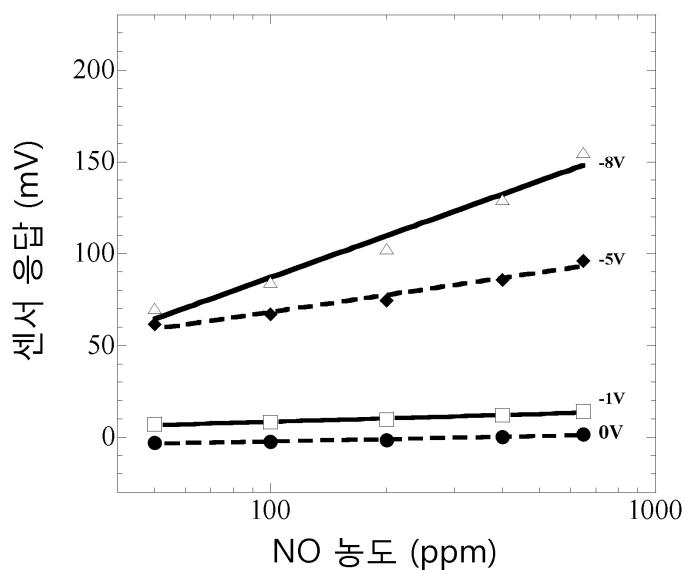
도면3a



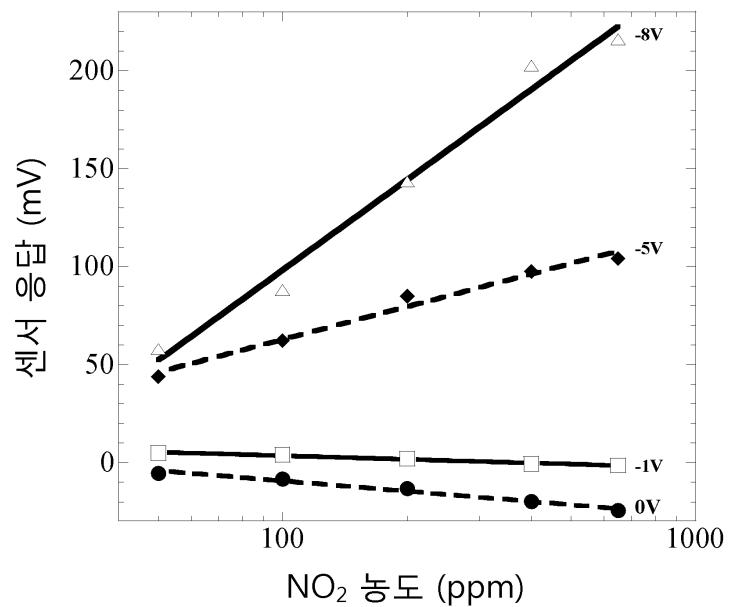
도면3b



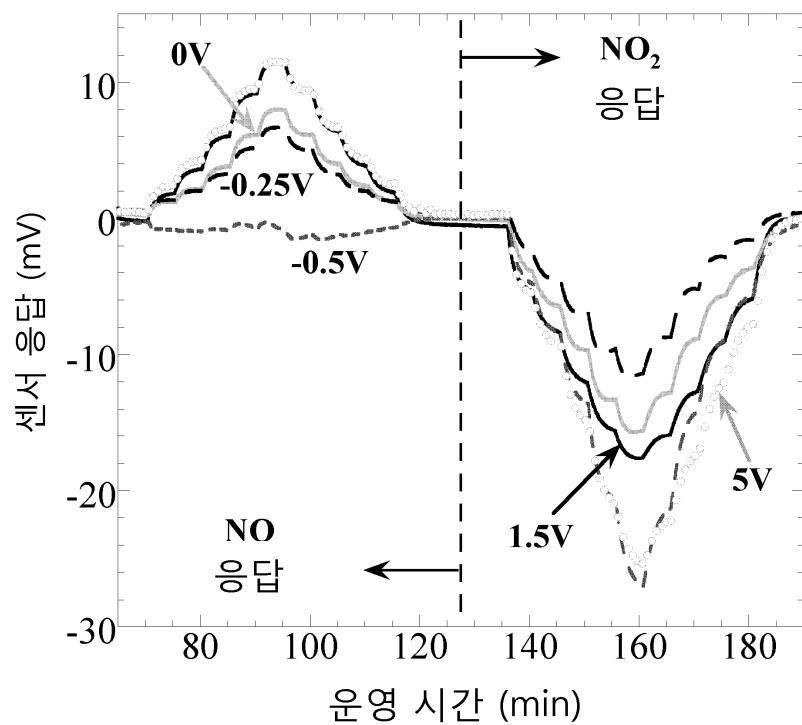
도면3c



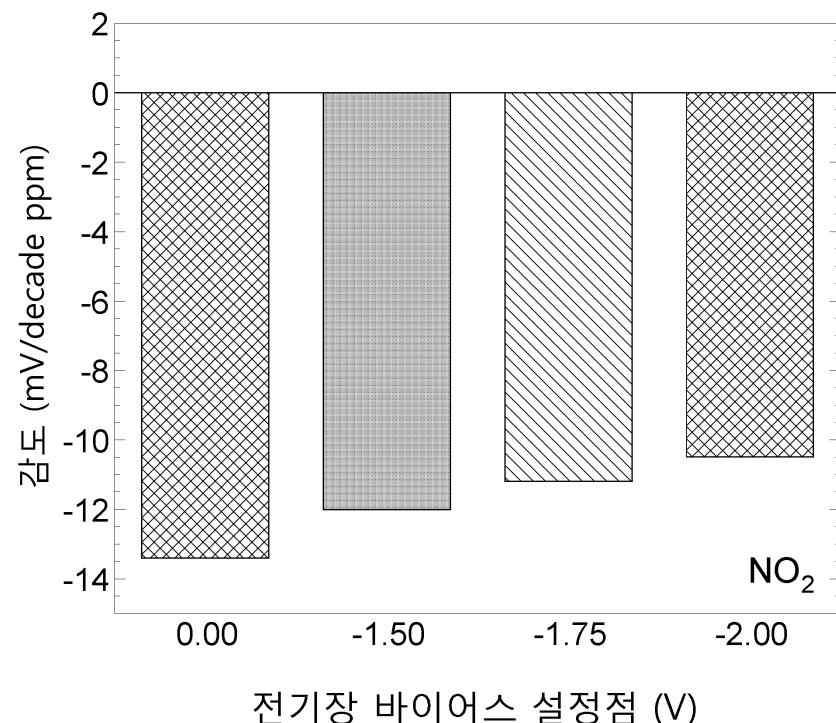
도면3d



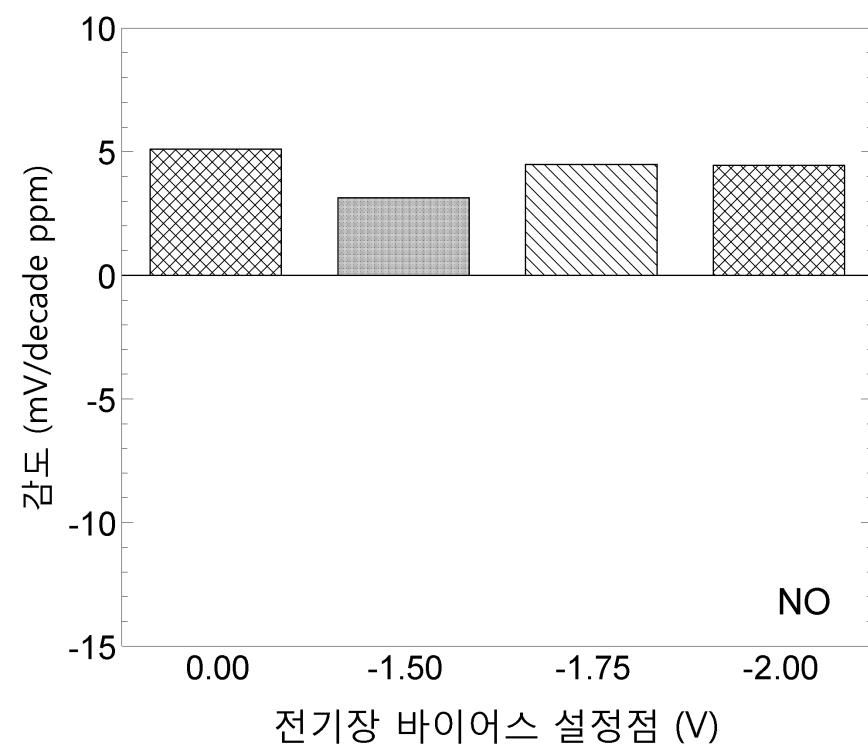
도면3e



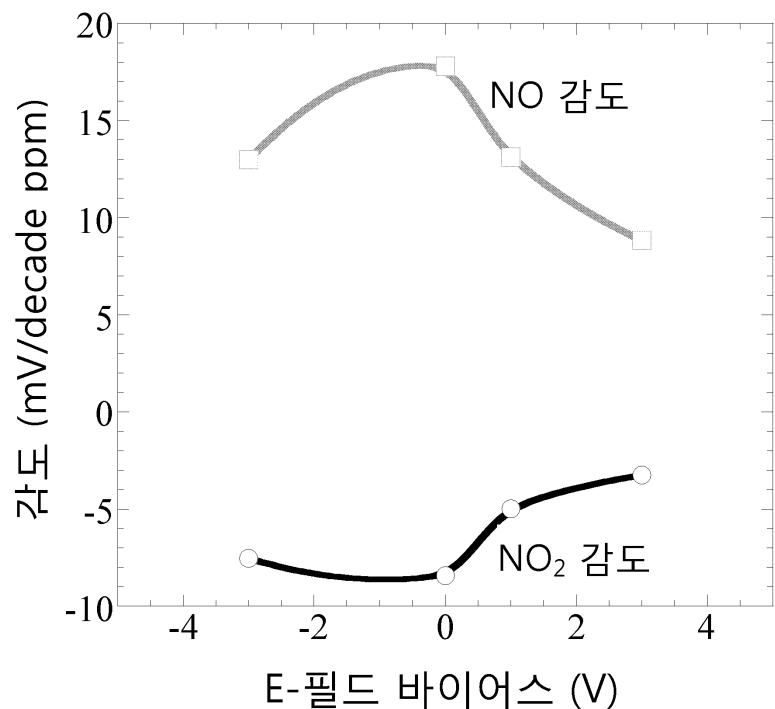
도면3f



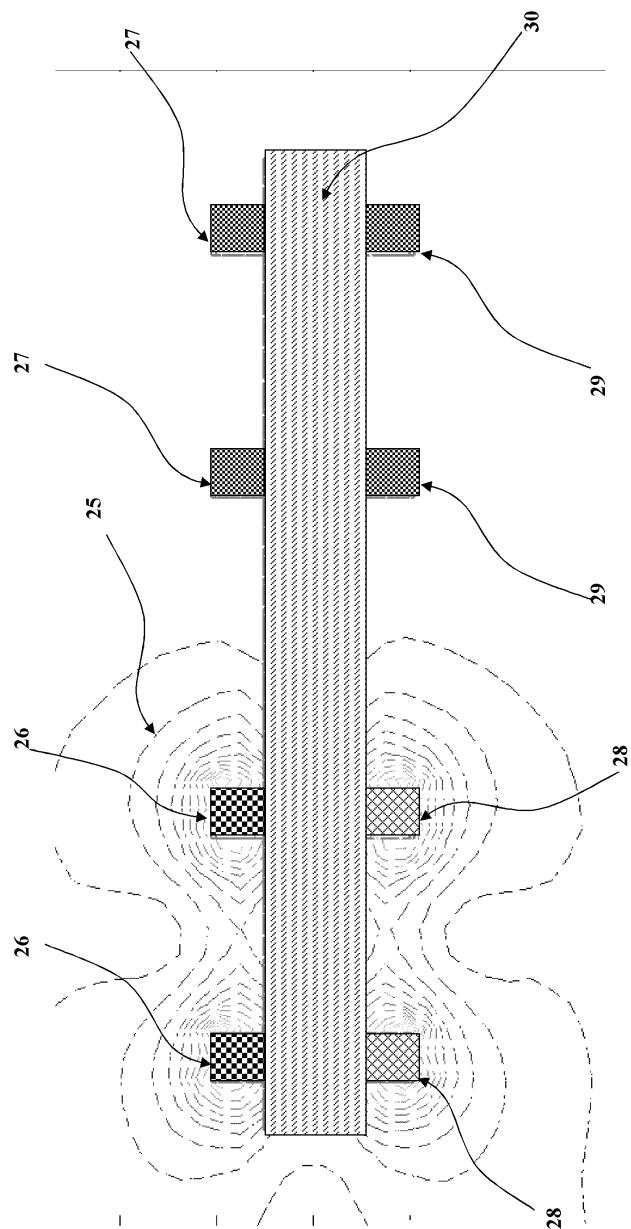
도면3g



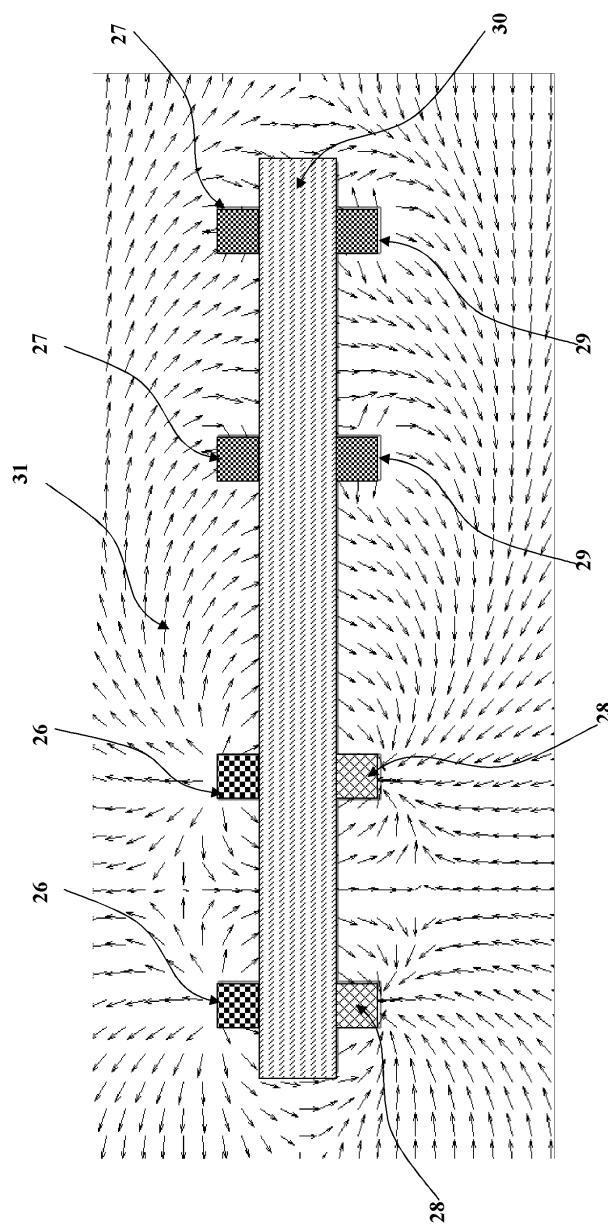
도면3h



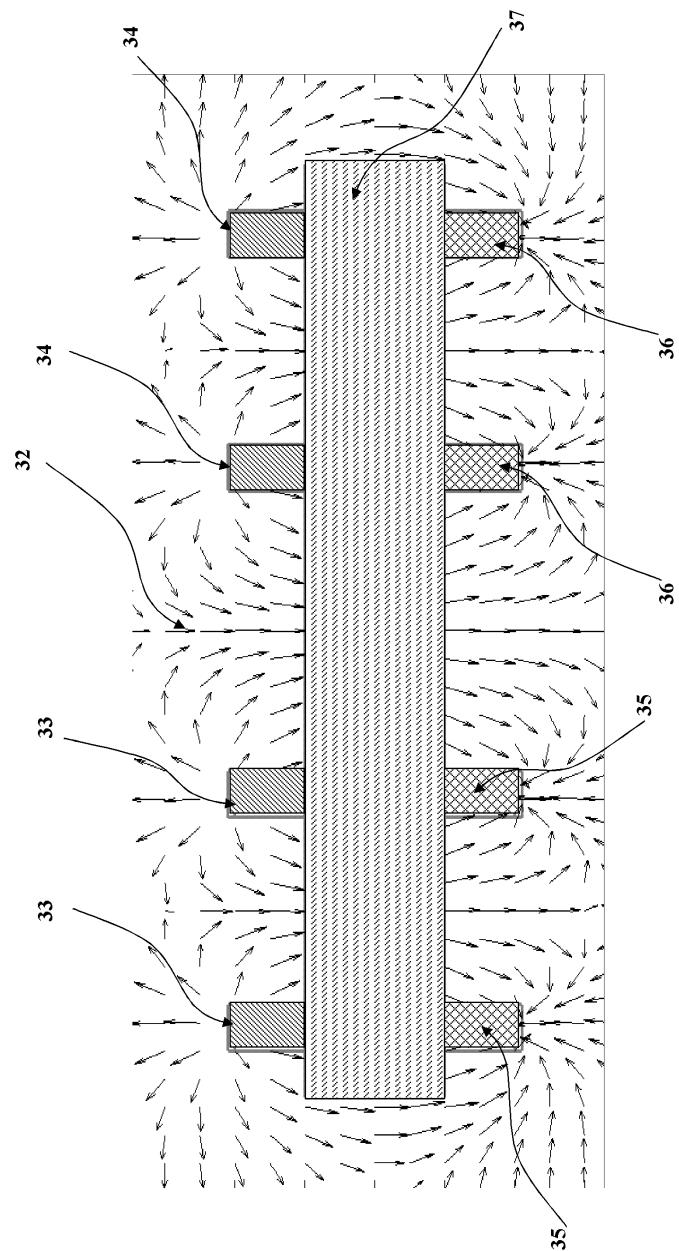
도면4a



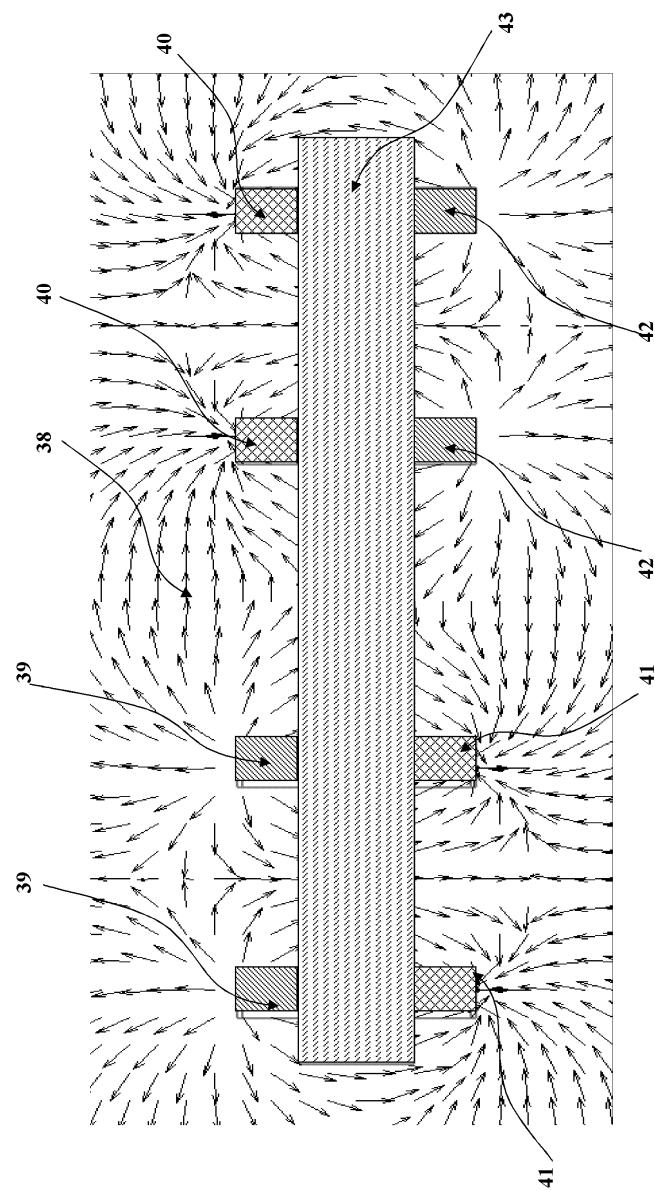
도면4b



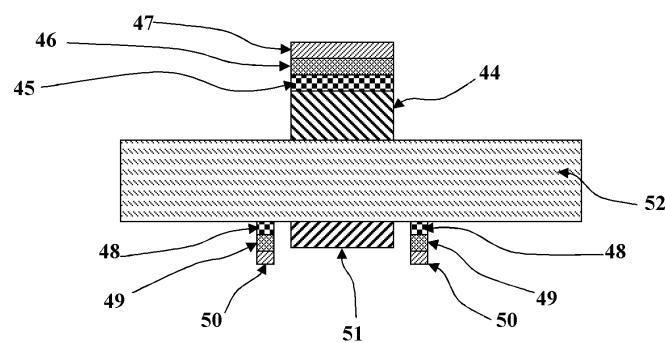
도면4c



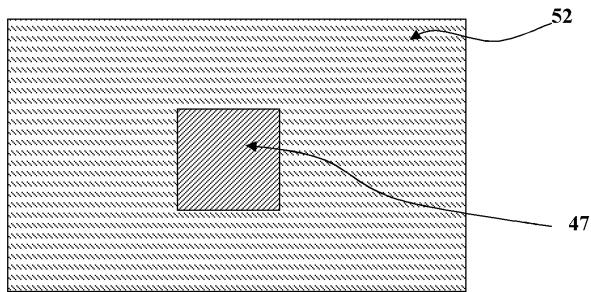
도면4d



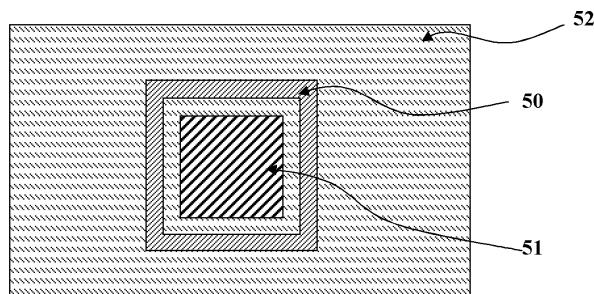
도면5a



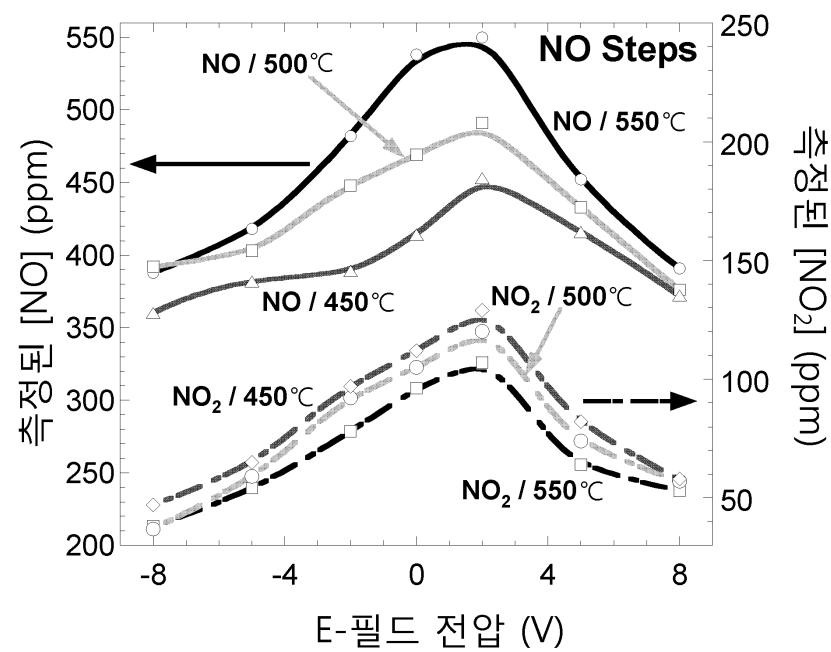
도면5b



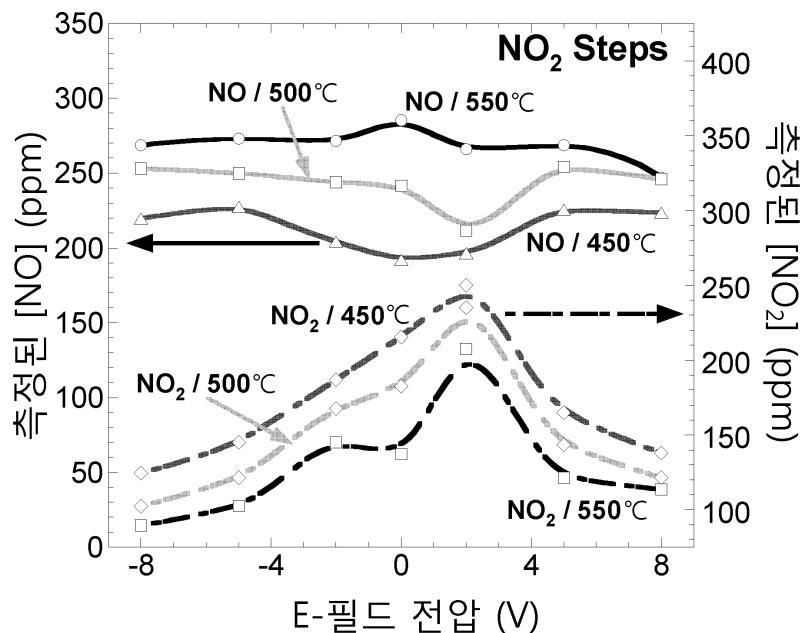
도면5c



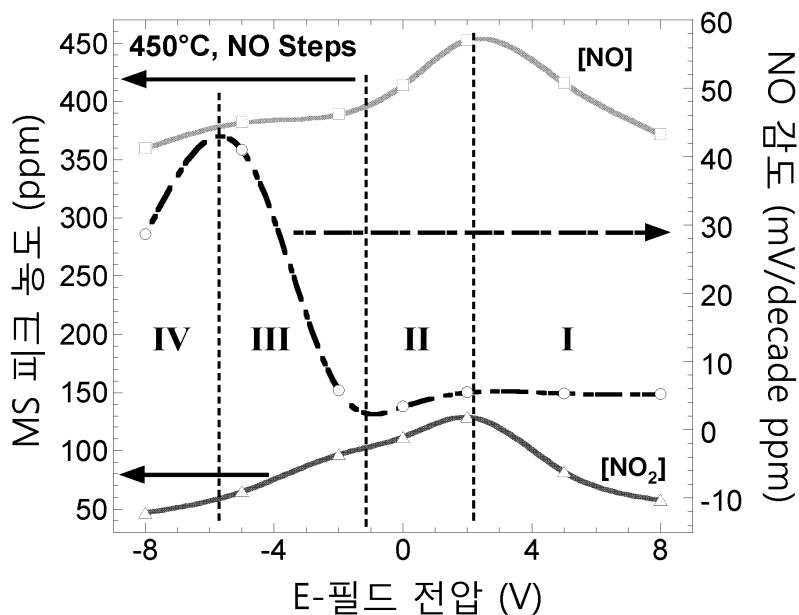
도면6a



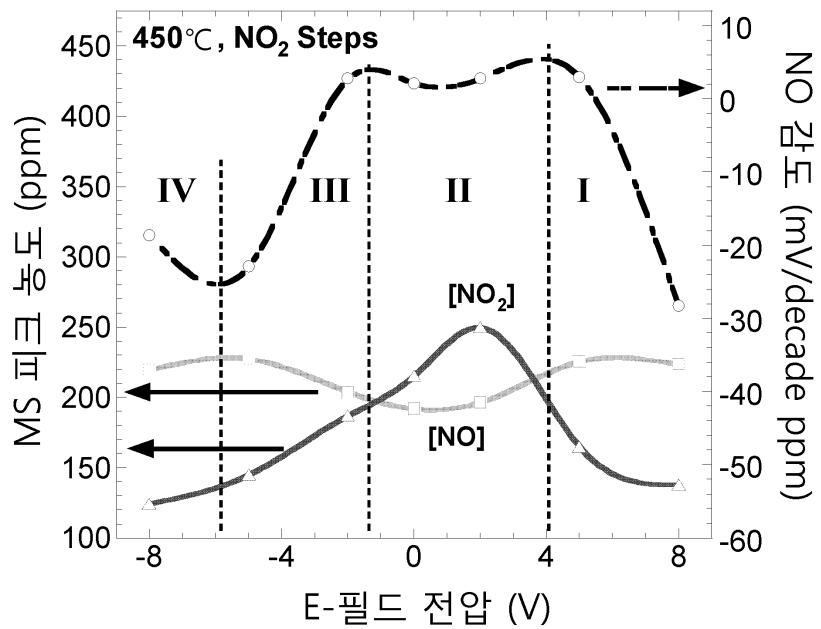
도면6b



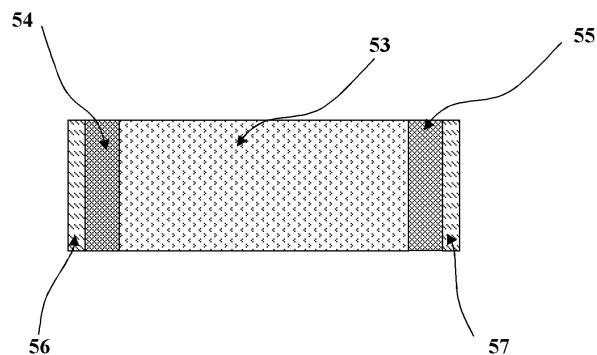
도면6c



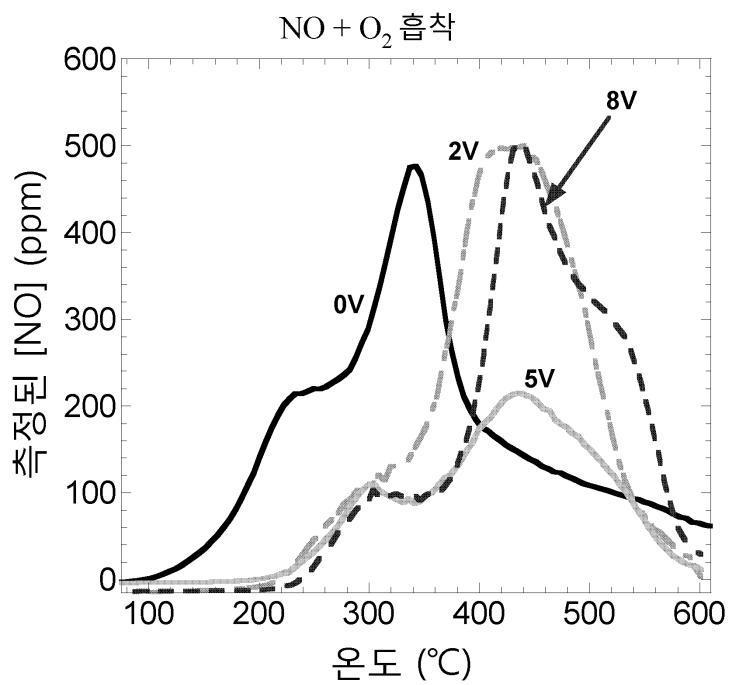
도면6d



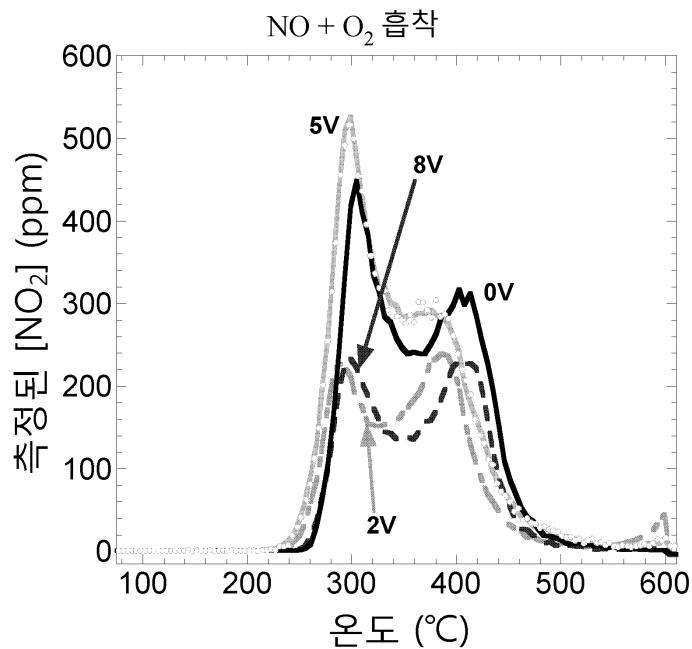
도면7a



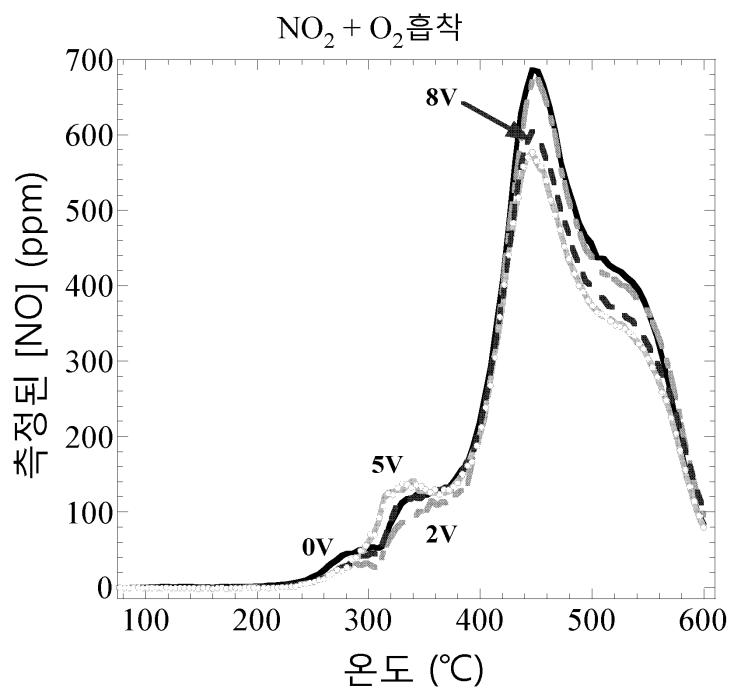
도면7b



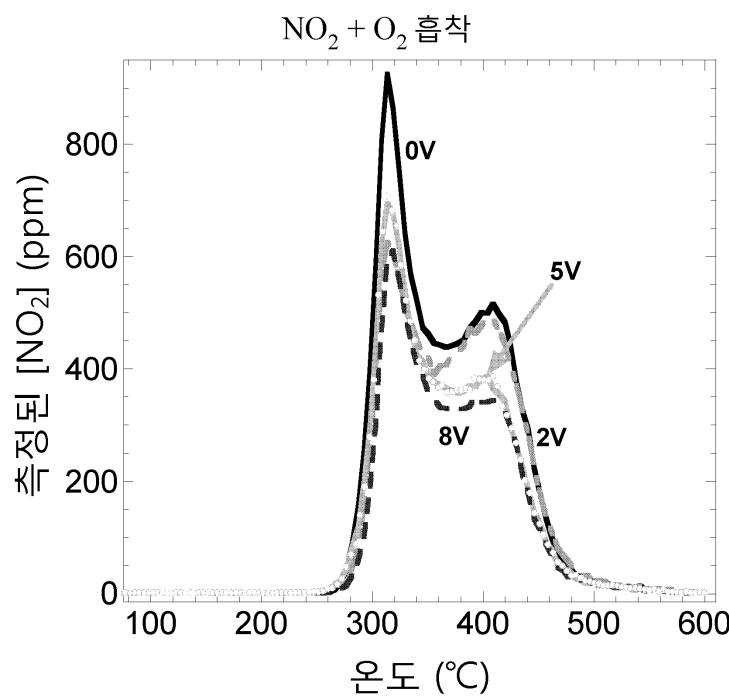
도면7c



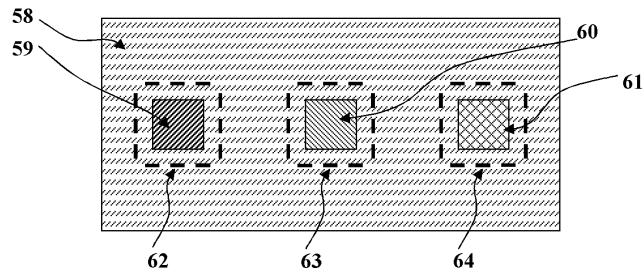
도면7d



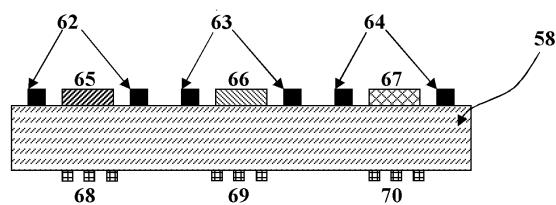
도면7e



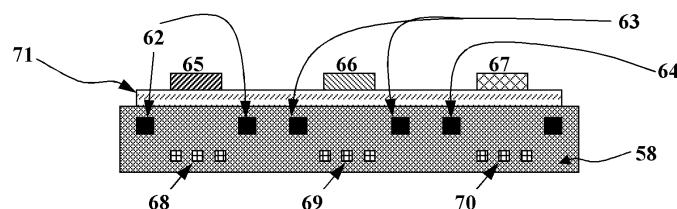
도면8a



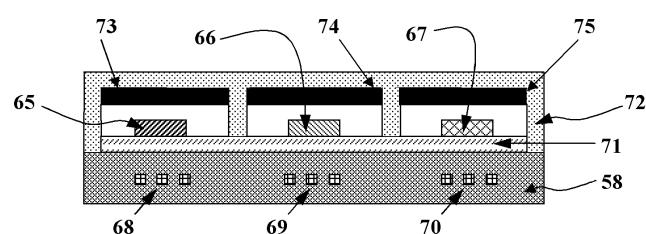
도면8b



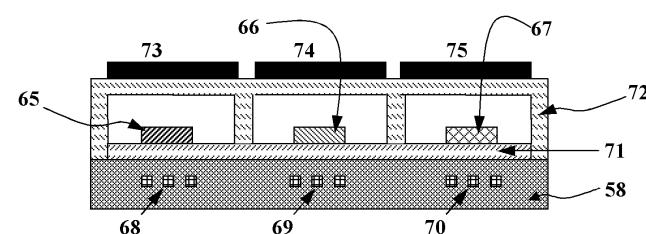
도면8c



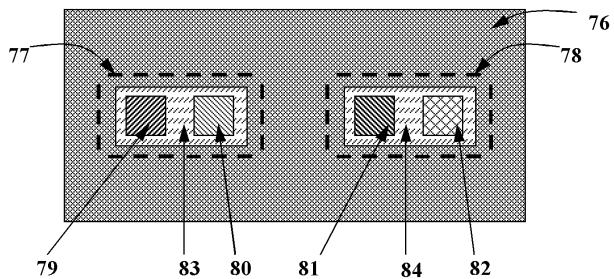
도면8d



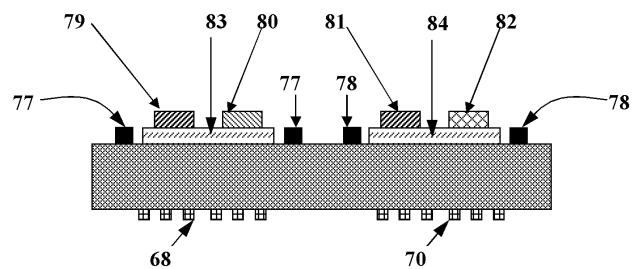
도면8e



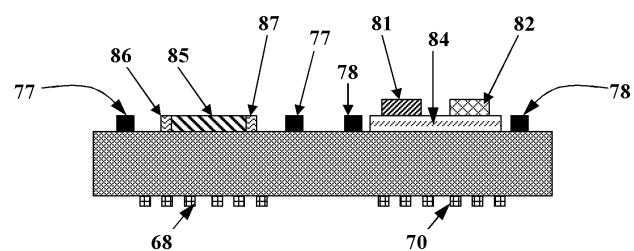
도면8f



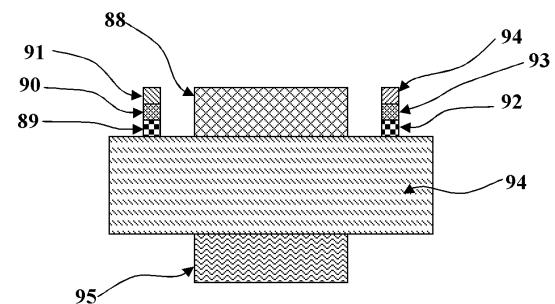
도면8g



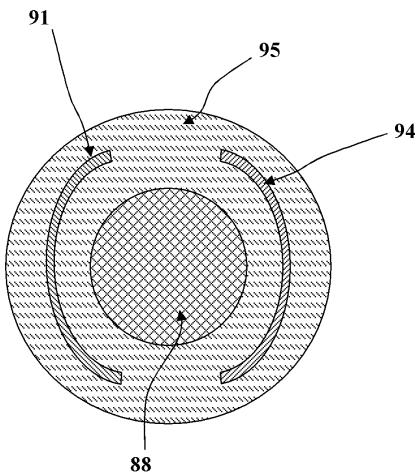
도면8h



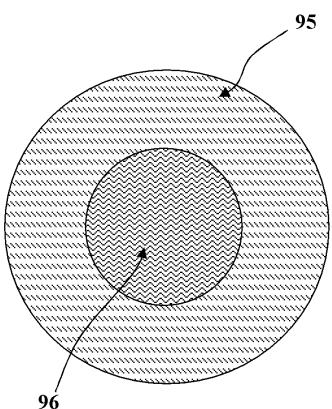
도면9a



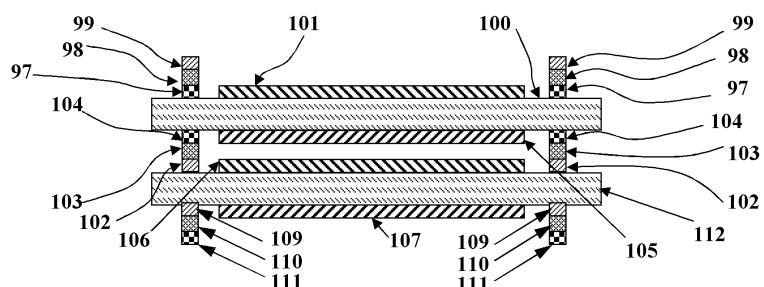
도면9b



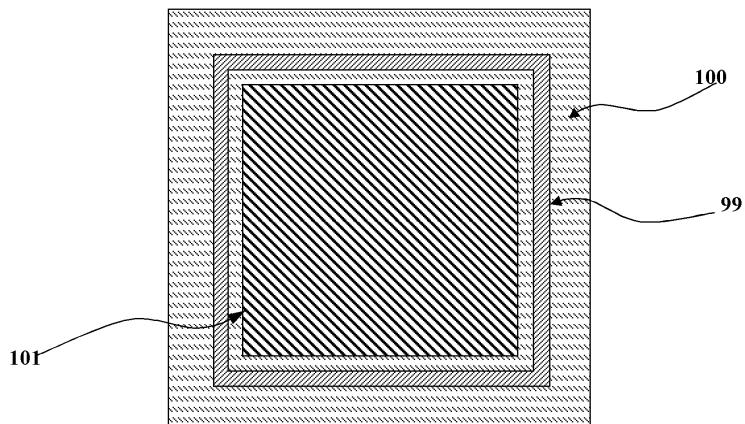
도면9c



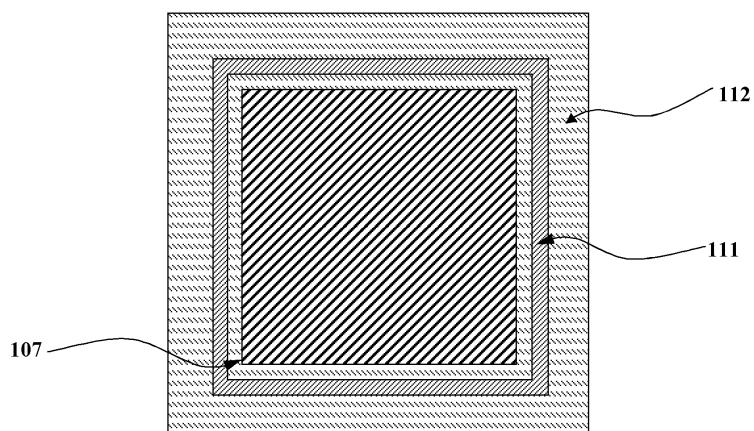
도면10a



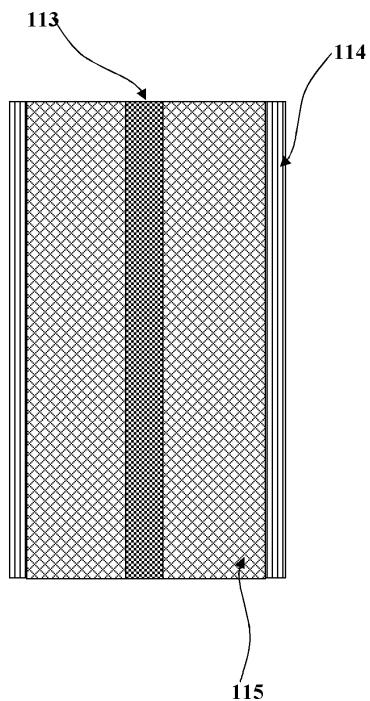
도면10b



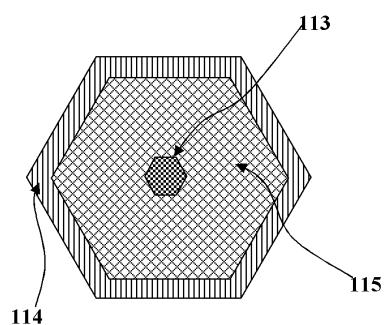
도면10c



도면11a



도면11b



도면11c

