

公告本

申請日期：90-10-12

案號：90125203

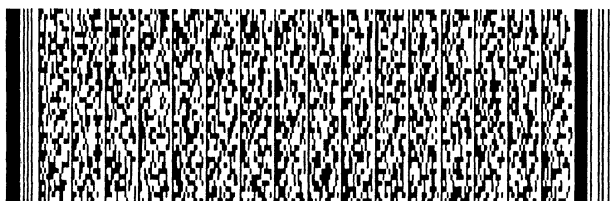
類別：G01N 27/404

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

542912

一、 發明名稱	中 文	酸性氣體測定感測器及其製造方法
	英 文	ACID GAS MEASURING SENSORS AND METHOD OF MAKING SAME
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 馬丁·偉伯 2. 克里斯多夫·布雷登 3. 瑟魁·塔薩帕卡
	姓 名 (英文)	1. Martin Weber 2. Christoph Braden 3. Serguei Tsapakh
	國 籍	1. 德國 2. 德國 3. 蘇聯
	住、居所	1. 德國波昂市蒙思徹維爾街12號 2. 德國庫恩市曼德斯里德柏拉特茲14號 3. 德國慕尼黑荷恩史考夫蘭市伯內迪克街1號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 尖端科技材料公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. Advanced Technology Materials, Inc.
	國 籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國康乃狄格州丹伯里市康摩斯路7號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 奧利佛·A·齊茨曼
	代表人 姓 名 (英文)	1. Oliver A. Zitzmann



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	2000/10/13	09/687,369	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

發明背景

1. 發明領域

本發明係關於一種電化學氣體感測器，特別是關於一種用來測定酸性氣體的電化學氣體感測器。

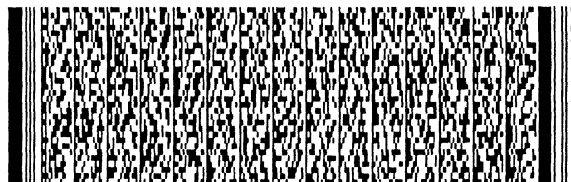
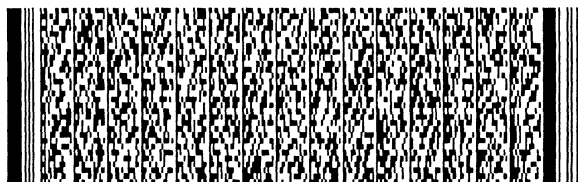
2. 相關技藝之描述

電化學感測器已廣泛用於毒性氣體的濃度測定。更重要的是，一種用於氣體測定的電化學感測器必須具有高靈敏度，高準確度，低(快速)反應時間以及時間穩定性的特質。同樣重要的是，上述的電化學感測器必須具有選擇性，例如，除了所感測的氣體之外，只能造成小幅度的干擾或是最好根本沒有訊號。

一般而言，在具實際用途之電化學感測器中的測量電極與反向電極必須能夠產生一與分析物的濃度有關之電子訊號。除了測量與反向電極之外，電化學感測器還包含一第三電極，通常是作為參考用的參考電極。參考電極是用來維持工作電極處於已知的電壓或電位。

電化學電池的電極通常會提供一表面，在上述表面會隨著分析物而發生氧化或還原反應。電化學感測器會經由在測量電極上產生一從分析氣體的氧化或還原反應所直接發生之電流生成而產生的分析訊號。自電池的反應所發生的可測量電流會直接與反應的速率成比例。

在測量一種電化學活性氣體的時候，根據氣體的種類與性質以及測量電極所定義的電位，上述氣體會接觸測量電極，並且氣體分子的氧化或還原反應過程將會發生。所

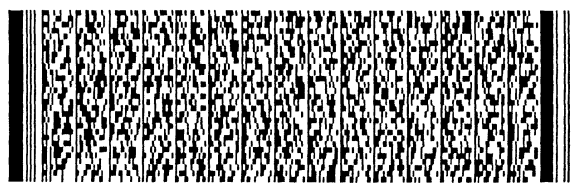
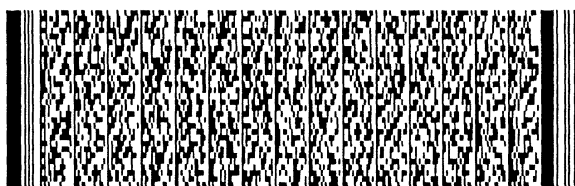
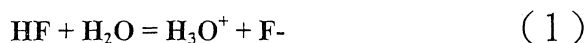


五、發明說明 (2)

以，測量電極可以用來作為還原氧化(RedOx)過程中的催化劑。上述用來感測的系統可以用來感測諸如具有電化學活性的硫化氫。隨著與催化性的鉑測量電極的接觸，硫化氫將可直接氧化成硫酸。因此，上述的測量電極只可作為氧化過程的催化劑。

當目標氣體不具電化學活性的時候，例如不能氧化或還原的氣體，就必須使用其他種類的氣體感測器。用於上述非電化學活性氣體的感測器包含根據隨著目標氣體在測量電極的三相點之區域的參與之前驅化學反應的原理來操作的感測器。上述的三相點的形成是來自於電化學活性催化劑(電催化劑)的固相，電解質的液相，以及感測氣體的氣相。上述前驅化學反應的產物接下來可以在測量電極上發生電化學氧化或還原反應。上述的前驅化學反應原理已經用於不具電化學活性的目標氣體氟化氫(HF)之感測。

一種HF的感測器，敘述於美國專利No. 3, 795, 58，可以併入一種隨著氟化氫氣體的參與的前驅化學反應之原理。上述的感測器包含與以水為基礎的電解質接觸的測量，參考電極與反向電極。上述的電解質包含可以氧化與/或還原的化合物，例如溴酸鹽/溴鹽。特別是，氟化氫的酸性特質可以用來開啟上述的化學反應。在以電解質來吸收HF的時候，將會形成 H_3O^+ 的離子(反應1)，離子 H_3O^+ 將會發生於下列的反應中(反應2)。



五、發明說明 (3)

在測量電極附近的電解質之pH變化會發生在有HF存在的部分(反應1)。如果pH接近或是低於4，則第二反應(反應2)將會以不可忽略的速率來進行。接下來，在反應2中與測量電極的電催化劑結合而產生的溴將會還原成溴原子，如下所述(反應3)。



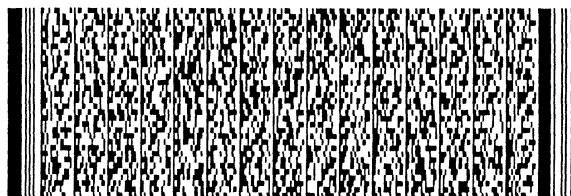
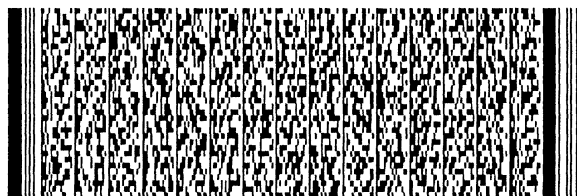
上述的還原電流可以用於氣體中HF濃度的測量。因此，上述的電化學反應是一種間接的製程，在上述製程中，在電化學反應發生前會出現一種前驅化合物。

上述HF感測器的缺點是一種內在的影響，上述的影響在感測器的生命週期內會造成靈敏度減少以及反應時間增加。在儲存或是在操作幾個月的期間內，電解質會從感測器的本體電解質的高劑量溴離子中形成低濃度的溴。上述的情形會逐次造成參考電極與測量電極的電位變化，從而在HF存在下會造成低靈敏度與較慢的反應時間。

較慢的反應時間之一種附加原因是來自於內部參考電極與反向電極上的腐蝕過程，造成在電解質中pH往較高數值的移動。上述情形可以歸因於電解質中的高劑量溴酸根離子。在暴露於HF氣體的工作電極附近，本體電解質pH的增加將會延緩pH移向開始反應(反應2)所需的較低pH值。

如上所述，值得重視的是，在感測酸性氣體的範疇中需要一種可以克服上述習知技藝中的問題之電化學感測器。

特別是，所需要的感測器是可以快速反應出電解質中的pH變化，並可消除形成於電解質中會降低靈敏度且不必要



五、發明說明(4)

的副產物。

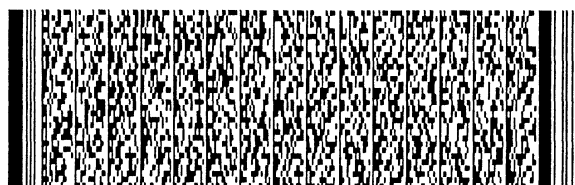
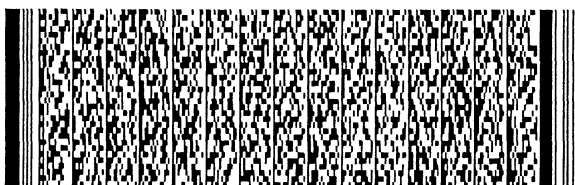
因此，所需要的是發展一種已改良的，用來感測不具電化學活性的氣體之電化學氣體感測器及電極，其中，上述的感測器及電極可以減緩或適度的消除一個或是多個上述的缺點。

發明之概述

根據本發明，一種改良的電化學感測器可以用來測定不具電化學活性的氣體。改良的電化學感測器在所設計的操作範圍內具有更好的準確度，更好的反應速率，並在所設計的操作生命週期中可以維持穩定。

概要且一般而言，本發明提供一種用來感測非電化學活性氣體之濃度的電化學電池與方法，在其中，上述的非電化學活性氣體，例如氟化氫(HF)，可以在水性電解質中游離出質子。在基礎層面上，非電化學活性的氣體分子可以在電解質上被吸收，並游離成離子；上述的離子將會參與在測量電極上的可還原化合物之化學還原反應。上述的電化學電池包含結構上的成分與化合物，其可以還原從除了非電化學活性氣體之外的其他來源所引進之質子。

在一具體例中，電化學電池包含一具有電解槽的電池本體。在電解槽中具有複數組電極。上述電極包含一電化學活性的測量電極，一反向電極與一參考電極，而上述電極各自分開，並且裝配至電化學電池本體。水性電解質藉由接觸方式來電連接上述的三組電極。架設及排列一組，連接至上述的電極之電路，可用來量化在電化學電池中藉由



五、發明說明 (5)

化學反應所產生之電流。

電化學活性測量電極的表面包含一層電化學活性的化合物，其中，上述的化合物在水性電解質中的pH下降時是可還原的。

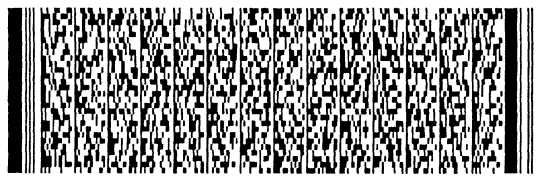
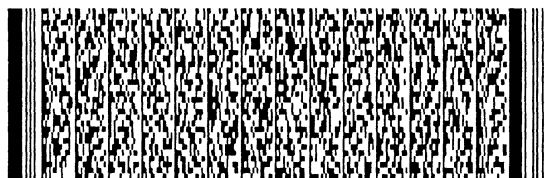
上述的化合物較佳的是可還原的金屬氧化物，而更好的是，一種具有正還原電位的可還原金屬氧化物，其中，上述的正還原電位會限制來自除了形成質子的非電化學活性氣體之外的來源之質子的產生或消耗。上述的可還原金屬氧化物最好是二氧化錳或二氧化鉛。

反向電極的表面包含一層可氧化的電化學活性化合物，而且最好是不會從電解質中引進質子。上述的水性電解質包含一種可以有效預防水從電解質感測器蒸發的親水性化合物，更好的是，所選擇的親水性化合物不會在溶液或是pH緩衝液系統中形成質子。

本發明的另一態樣為提供一種使用電化學氣體感測器的方法，其中，上述的電化學氣體感測器包含一測量電極，一反向電極，一參考電極，以及用來連結電極的水性電解質。在上述感測器中，測量電極具有一包含穩定的可還原金屬氧化物之電化學活性表面。在電解質的pH由於質子濃度增加而降低的時候，上述穩定的可還原金屬氧化物可以被還原。

上述的方法包含以下步驟：

a) 將電化學氣體感測器放置於與一種包含形成非電化學活性氣體之質子接觸的環境，其中，上述非電化學活性氣



五、發明說明 (6)

體可用來增加水性電解質中的質子濃度，以造成測量電極上的可還原金屬氧化物之化學還原；以及

b) 測定在測量電極與反向電極之間的電流，以得到環境中非電化學活性氣體的濃度之測定。

至於本發明中之其他態樣、特性與優點將可藉由下文中的詳細描述，圖式及申請專利範圍而得到更完整的敘述。

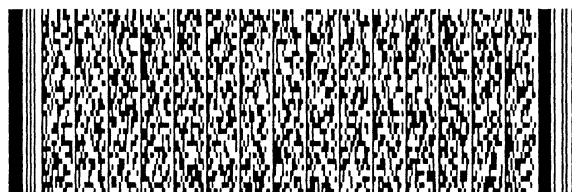
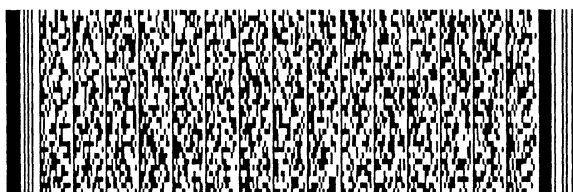
較佳具體例之詳細說明

本發明的實施例在電化學活性氣體感測器中不同的改良將敘述如下，其中，上述的電化學活性氣體感測器特別適用於非電化學活性的酸性氣體。

參考圖式，如圖1與圖2所示，電化學氣體感測器10包含一電池本體12，係具有一藉由上述電池本體的結構元件來定義的電解槽14。接著，一測量電極16，一反向電極18與一參考電極20包含於電解槽14中，且裝配至電池本體12之結構元件。

一電子電路，通常指定為22，包含一電壓源26，係用來相對於參考電極20提供一定電子電位至測量電極16。上述的電子電路可以藉由反向電極18而封閉。一電子測定裝置，例如一安培計28，用來監測流入電化學氣體感測器10中的電流，並提供一種具有與目標氣體的濃度有線性依附關係的輸出。

上述的感測器更包含一種用於氣體擴散至測量電極的擴散阻絕薄膜24。上述的擴散阻絕薄膜在還原電解質減少損失的時候可以控制目標氣體至活性測量電極的傳送。



五、發明說明 (7)

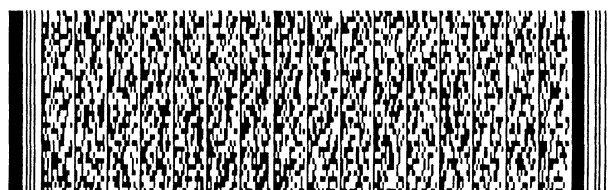
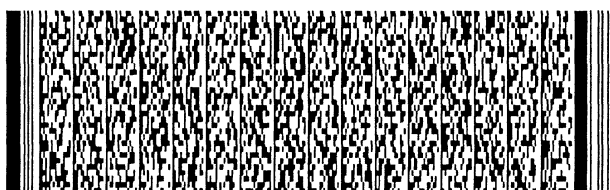
電池本體12提供了用來支撐與配置上述感測器結構的其他各種元件。電池本體(包括結構元件)的組成材料係可以是任何適當的材料,例如,一種可以抵抗所選擇之電解質的惰性聚合物。上述惰性聚合物的實施例包含,不限於,諸如聚丙烯,聚乙二烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(acrylonitrile butadiene styrene; ABS); 聚酯類,以及類似化合物之塑料。

電池本體12可製成一種完整的單片塑膠,或是藉由將個別的結構元件封在一起以形成一個密封的電池。為了進入電解槽,如圖2所示,底部結構元件11最好是可移除的。在填滿電解槽之後,必須藉由超音波焊接或是另一種已知且慣用的密封方式來密封上述底部元件於適當的位置。

以適當的電解質來填滿由電池本體的結構元件所定義之電解槽14。電解質溶液分別可以完全覆蓋反向電極18與參考電極20,而且最好是實質上覆蓋於測量電極16,以提供上述測量電極,反向電極與參考電極之間的傳導連結。

上述的電解質可以包含任何適當的,與所使用試劑相容的水性基礎之電解質。在本發明之一實施例中,上述的電解質可以包含任何具親水性且不會形成pH緩衝系統的鹽類。電解質最好是包含一種氯化鋰(LiCl)的水合溶液,而且更好的是,一種具有硝酸錳(II)或硫酸錳(II)的氯化鋰混合物。當電解質具有任何適當的pH數值的時候,較佳的pH操作環境是在大約4的pH值。

測量電極16是裝配在電池本體12中,且暴露於目標氣體



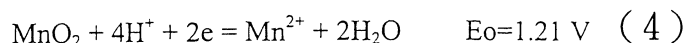
五、發明說明 (8)

中。

就非電化學活性的目標氣體之觀點而言，本發明的一項重要特徵是在測量電極16中添加一種電化學活性化合物。可以上述的電化學活性化合物來充滿上述的測量電極，或是塗抹一層電化學活性化合物於測量電極的表面上。

任何可以在酸性成分中被還原的電化學活性化合物皆可以用於上述目的，例如質子 H_3O^+ 。

上述電化學活性化合物最好是包含一種穩定的可還原金屬氧化物，例如二氧化錳(MnO_2)或是二氧化鉛(PbO_2)。更好的是，二氧化錳的使用是因為其對抗反應(反應4)的氧化電位之獨特特性：

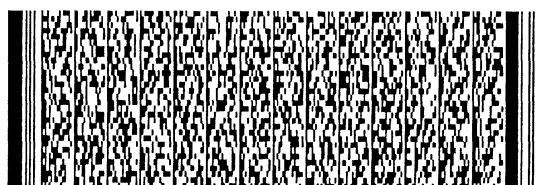
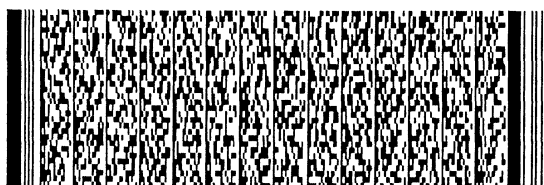
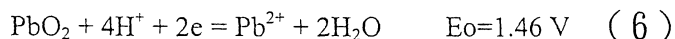


幾乎是等同於下列的反應(反應5)：



這表示在水合電解質中的RedOx系統 MnO_2/Mn^{2+} 是穩定的。 MnO_2 不會與具有較高電位的系統一樣傾向於氧化水中的氧成為簡單的氧， MnO_2 也不會與具有較低電位的系統一樣將溶解於水中的氧還原。其結果不會造成額外的或不需要的 H_3O^+ 產生或消耗，且在長期儲存或是在感測器操作中的電解質之pH可以維持穩定。

也可以使用二氧化鉛(PbO_2)的粉末來作為工作電極的一種電化學活性材料。在上述實施例中的電流形成反應(反應6)為：



五、發明說明 (9)

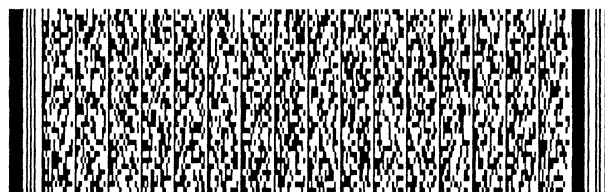
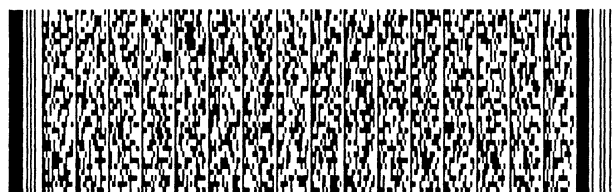
上述系統的行為近似於二氧化錳的系統。二氧化鉛/鉛離子的電位比氧的電位更高，且在其他方面可以造成水的分解，但是上述過程的動力(kinetics)是非常低的，以提供二氧化鉛在水溶液中的高穩定性。

測量電極16是藉由將惰性的，諸如碳棒之電性傳導的材料粉末與電化學活性化合物混合來製備。最好的是，將電化學活性化合物基於混合物的總重量，添加至上述混合物的用量範圍是從約10%至約80%，且更好的是從約25%至約60%。

上述的測量電極最好是由一種可還原之金屬氧化物與石墨之混合物來組成，更好的是，一種用於一種包含諸如PTFE薄膜的防水聚合材料之底材的 MnO_2 與石墨之混合物。當使用石墨的粉末或毯狀物(felt)來作為混合物的傳導成分的時候，可以使用其他具有良好電性傳導的材料，例如金，銥與鈦的粉末。

石墨混合物可以藉由一般的製程來應用於一種聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene; PTFE)薄膜底材。典型的是，上述的混合物形成於一種含有足量的還原金屬氧化物之水性漿狀物(aqueous slurry)中，以提供一層包含約5 mg/cm^2 至15 mg/cm^2 的金屬氧化物之表面層於測量電極上。接下來以一種抹刀，滾筒或任何其他的技术來將石墨混合物塗抹於電極底材上，其中，上述的技术可以將石墨混合物均勻的塗抹於上述底材的表面上。

一般說來，石墨混合層的厚度約為0.1 mm至0.5 mm，較



五、發明說明 (10)

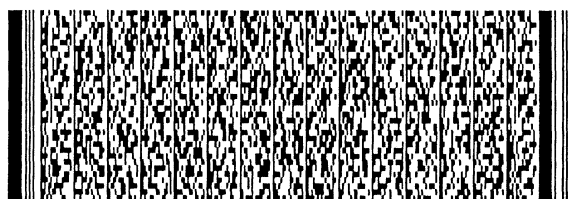
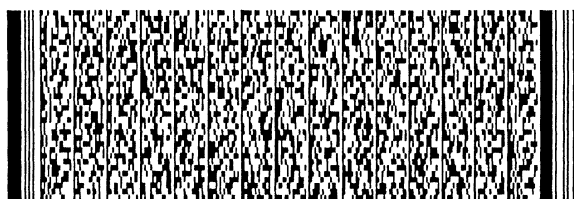
佳的範圍約為0.1 mm至0.2 mm。

在一個較佳實施例中，包含石墨和可還原金屬氧化物的水性漿狀物再與一種親水性材料混合，例如PTFE。徹底混合上述的漿狀物以確認上述漿狀物為同相，並接著將上述漿狀物如上所述的塗抹於電極表面上。一般而言，PTFE所添加的數量約為石墨/金屬氧化物混合物的重量之10%至75%，最好是20%至50%。

一旦將石墨混合物塗抹於PTFE底材上之後，其結構將會被放入烘箱中並進行燒結黏合。一般而言，上述過程的溫度約150℃至330℃，最好是在170℃至180℃的範圍內進行約1分鐘至13小時。上述的燒結製程使得在石墨混合物之中的PTFE可以連結或融合至薄膜底材的PTFE，從而確認上述的石墨混合物已連結至薄膜底材。

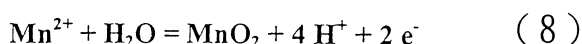
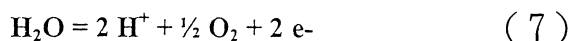
測量電極的PTFE膜是很重要的，因為上述的PTFE膜不只可以作為電解質的阻絕層，更可以作為目標氣體的擴散阻絕層。

作為一種催化表面的可還原金屬氧化物與電解質接觸，並有部份可被目標氣體穿透，以致於存在一三相點。上述的三相點由電解質，催化表面及目標氣體所組成。在上述的三相點將會發生一種電化學反應，以提供一可測定的訊號。電流形成的反應(反應4)對於電解質的pH變化是非常靈敏的。其結果是，擴散通過PTFE膜的酸性氣體會造成 H_3O^+ 濃度的立即升高(反應1)，以致於可以發生將錳(IV)還原成錳(II)的電化學反應。



五、發明說明 (11)

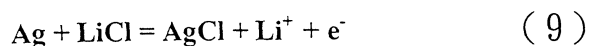
在酸性氣體，例如HF，存在之下，在測量電極16上將發生二氧化錳或二氧化鉛的電化學還原反應，並提升氧化反應於反向電極18上。為了維持現有感測器的靈敏度，必須避免任何可以產生質子的氧化反應，例如，水的製程(反應7)以及 Mn^{2+} 的氧化反應(反應8)：



必須避免質子的產生，以預防擴散至反向電極18的質子經由電解質的本體來擴散至測量電極16，因為上述情形將會產生一電流並造成一種非零電流的恆量提升。

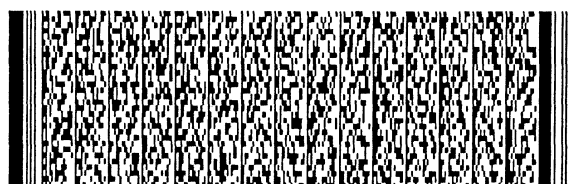
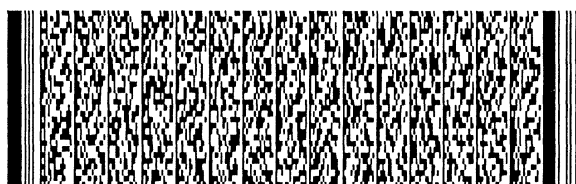
為了避免上述的現象，反向電極18可以一種不會產生質子的氧化反應之底材，諸如銀，來製造，例如以網狀，絲狀或是粉末的形式來支撐於底材上。

在水性電解質存在下進行氧化反應，如下所示(反應9)不會產生質子。



同樣需要注意的是，在氯化鋰電解質溶液的存在之下，藉由形成AgCl的緊密層，以自然的方式來產生了不易反應的銀(passivation of silver)。不易反應的性質在銀的表面上提供了一層AgCl的保護覆蓋層，藉以降低銀電極的腐蝕。之所以希望避免銀的腐蝕，是因為來自溶於溶液中氧氣的腐蝕會造成電解質溶液的pH將伴隨著反應時間的增加而提升。

本發明的氣體感測器可以作用於安培計的原理之上，亦



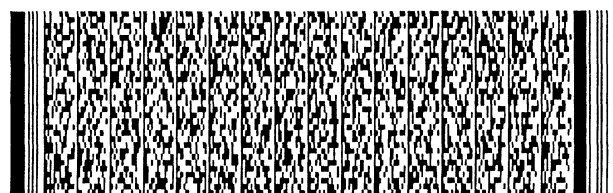
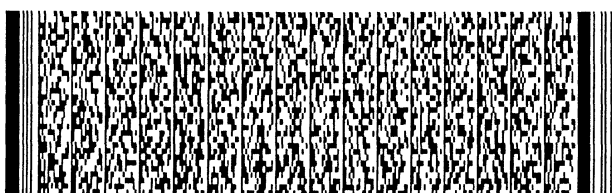
五、發明說明 (12)

即，所感測到的電流與週遭空氣中的目標氣體之濃度是成比例的。參考電極20可以作為一電性參考點，在與一外界電子靜電電路結合的時候，參考電極20可以維持工作電極電位的恆定。在上述實施例中，參考電極固定測量電極的電位在氧化/還原系統 $\text{MeO}_n/\text{Me}^{m+}$ 的平衡電位附近，其中， $2n$ 與 m 表示在工作電極(2n)的起始材料與反應(m)的產物中之金屬的氧化形式。

參考電極18可以由任何電性傳導材料，並以任何形式來製成，例如一種完全的圓環或是具有中央隙縫的環狀物。最好是使用鉑黑來作為參考電極中的一種活性部份，並覆蓋了一種多孔性薄膜的表面，例如由類似PTFE的材料來製成的多孔性薄膜。鉑黑是最好的選擇，因為鉑黑具有與上述測量電極所發揮的最佳電位等同的電位。

在上述實施例中，測量電極將維持與參考電極相等的電位，也就是說，在上述兩組電極之間不會出現偏壓(bias potential)。雖然鉑黑是較佳的催化劑材料，但是，許多其他的材料也同樣可以使用，例如一種 MnO_2 與石墨粉末的混合物。

上述參考電極的製造中，使用了一種類似於測量電極的結構。最好是，參考電極20包含一種帶狀支撐物，例如PTFE的材質。以一種催化劑，最好是鉑黑，來形成一種具有四氟乙烯材質的濕式混合物。接著將上述的混合物塗抹於多孔性帶狀支撐物並加以乾燥。接下來，將支撐層與催化層壓在一起並加以燒結，以形成一緊密連結於上述的兩



五、發明說明 (13)

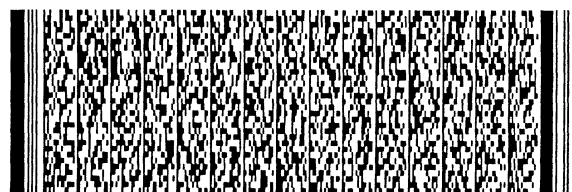
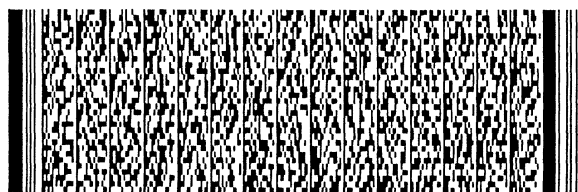
層之間。

在測量電極16與參考電極20之間的電位可以藉由穩壓器26來維持恆定，而且當目標氣體改變電解質的pH的時候，將會產生一種可感測的電性特質，諸如在電極間的電流，其中，上述的電流與目標的酸性氣體之濃度是成比例的。

因此，當所監測的環境包含一種有毒的酸性氣體的時候，上述有毒的酸性氣體可以使所選定的測量電極與電解質產生測量電極之電性特質變化（相對於在酸性氣體存在下的反向電極），一種電性感測裝置可以測出上述電性特質的變化。上述電性特質可選擇性的提供一種污染濃度的顯示，且可能觸動一種警示或控制的裝置，或是為了稍後的比較或回顧而儲存於一種儲存或記憶的裝置。在本發明之一較佳實施例中，上述的電性特質是在電極之間的電流變化。

如實施例所述的電化學感測器，更包含一包含一種多孔性習知PTFE薄膜的擴散阻絕層24。上述薄膜在防止電解質的消耗之前可以控制目標氣體傳送至測量電極的電化學活性化合物。

依據本發明的上述實施例之電化學感測器10之物理架構將參考圖2所示而敘述於下。感測器10包含一具有一內部凹槽或用以填滿電解質之電解槽14的電池本體12。如上述實施例中所言，可以藉由一種通常表示於30的電極裝配(electrode assembly)來密封上述電池的內部凹槽的頂部。藉由移除底部覆蓋物11可以進入上述電池本體的凹



五、發明說明 (14)

槽，上述的底部覆蓋物11在完全填滿電解質之後將會密封至電池本體10。適合用來密封的技術為超音波焊接或是其他慣用的密封形式之技術。

電極裝配30的電極可以同軸的方式堆疊於電解槽中，並經由電解質來傳導連接。

本發明可以藉由下列的實施例來進行更深入，但非限制性的說明。

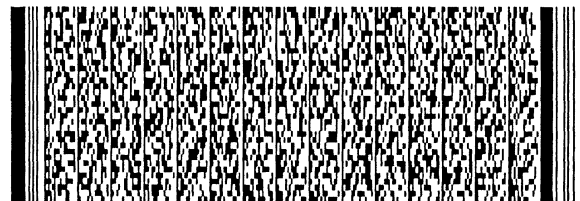
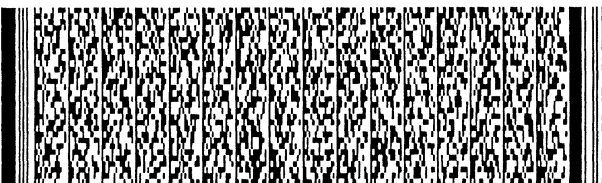
實施例1

根據本發明所形成的一系列感測器中，具有由多孔性鐵氟龍薄膜所形成的測量電極，係覆蓋了一種25%wt.的二氧化錳與75%wt.的含有鐵氟龍(Teflon®)之石墨粉末(E. I. Dupont de Nemours and Company, Wilmington, DE)之混合物，並以PTFE懸浮液來作為一種接合劑。參考電極是由一種多孔性薄膜上的鉑黑來組成。反向電極是銀絲。上方覆蓋物的中央氣體隙縫之中央直徑約為7 mm。

電解質是LiCl的320 g/l水溶液。添加約0.4 ml的電解質至感測器的電解槽中，在電解槽中留下一些未填滿的部份以供應任何可能擴散至感測器的水蒸氣，水性電解質在大氣壓下可以藉由溼度的提升而稀釋。

在填滿電解質之後，藉由以超音波焊接底部覆蓋物來密封電池的底部。在等待數分鐘的過程中，將測量電極與參考電極間的電位差異調整至感測到低於15 nA之零電流的零點。

上述感測器可以濃度6-8 ppm之HF來測試。所有感測器



五、發明說明 (15)

的靈敏度為 800 ± 50 nA/ppm，反應時間 t_{50} 在4-11秒的範圍內。值得注意的是，上述的特性在具有銀絲反向電極之感測器上約為4秒，且在銀網反向電極之感測器上約為7-11秒。

暴露感測器於新鮮空氣之後，電流會在20秒內降至2-15 nA。

在HF中重複暴露數次之後，將可產生接近相同的數值。

實施例2

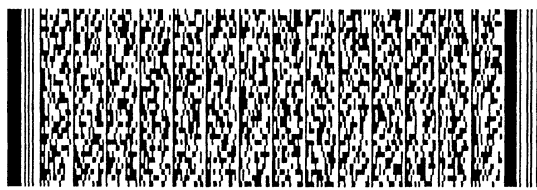
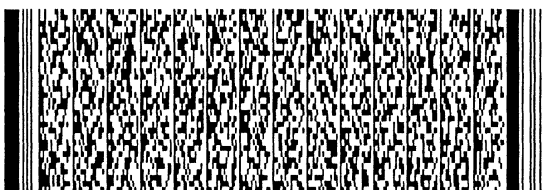
將實施例1之感測器於密閉容器中維持在45℃約300小時。在測試後不會出現顯著的靈敏度減少或反應時間增加。其他來自相同中間試驗生產批量所生產之感測器將於100%相對溼度且52℃下徹底測試160小時。上述感測器在測試後的靈敏度將自 800 ± 50 nA/ppm降至480-640 nA/ppm，且反應時間 t_{50} 將自4-9秒增至約10-32秒。

值得注意的是，對於具有銀絲反向電極之感測器，反應時間 t_{50} 只可達到10-11秒，反之，在具有銀網反向電極之感測器中，反應時間 t_{50} 增加至19-32秒。

在上述起始測試之後約兩個月，具有絲反向電極之感測器之靈敏度在本質上會回到開始的數值。相對的，具有銀網反向電極之感測器之靈敏度不會回到開始的數值，取而代之的是，靈敏度與 t_{50} 的數值在徹底測試之後皆可維持在與剛感測過的數值相同的程度。

實施例3

將根據實施例1來形成的感測器暴露於包含約8 ppm HF



五、發明說明 (16)

的環境下約90分鐘。在上述的時間內不會有任何信號的增加。

實施例4

製造一種感測器，具有由多孔性鐵氟龍薄膜所製成的測量電極，覆蓋了一種包含25%wt.的二氧化錳(0.19克)與75%wt.的石墨粉末的混合物，以及一種作為接合劑的鐵氟龍懸浮液。參考電極是由一種多孔性薄膜上的鉑黑來形成。反向電極是銀絲。電解質是LiCl的320 g/l水溶液。測量電極的錳(IV)材料會消耗掉。根據反應(反應4)的計算相對於在3 ppm濃度的HF的感測環境下操作50小時(TLV值)會顯示有100%消耗，其容量足以產生約150 ppm-h的訊號。

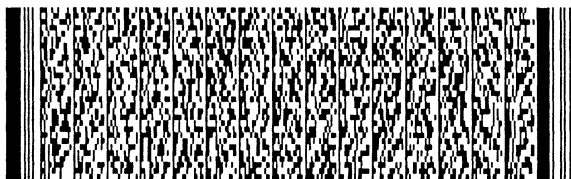
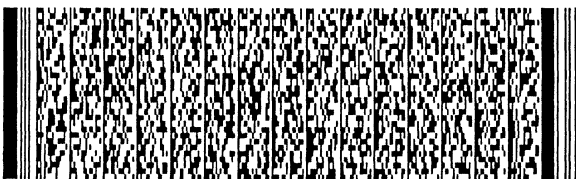
實施例5

將根據實施例1來形成的感測器用於其他氣體的交叉靈敏度(cross-sensitivity)測試。其結果如下表1所述。

表1

氣體	濃度，ppm	讀數，ppm
氯氣	1	0.4
氫氯酸	5	3.5
一氧化碳	1000	0
氫氣	10000	0
二氧化碳	5000	0

其結果指出，當根據本發明所製造的感測器用來測試周圍空氣中的有毒氟化氫氣體的時候，其他存在於空氣樣品中



五、發明說明 (17)

的氣態化合物，例如二氧化碳，氫氣與一氧化碳，並不會降低測試結果的準確性。

實施例6

一系列根據本發明來製造的感測器中，具有由多孔性鐵氟龍薄膜所形成的測量電極，覆蓋了一種由下列成分來組成的混合物：

80% 二氧化錳-20% 石墨粉末，

50% 二氧化錳-50% 石墨粉末，

10% 二氧化錳-90% 石墨粉末，以及

一種用來作為接合劑的鐵氟龍懸浮液。

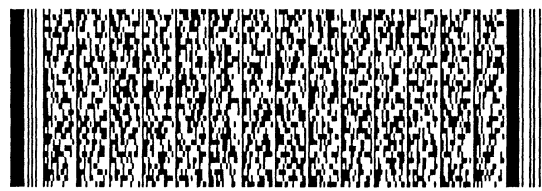
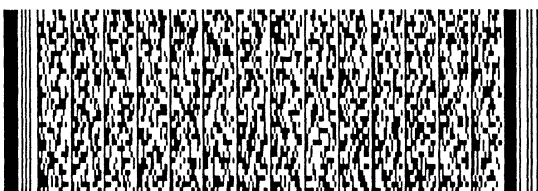
參考電極是由一種多孔性薄膜上的鉑黑來形成。反向電極是銀絲。電解質是LiCl的320 g/l水溶液。

將上述感測器用來測試濃度在6-8 ppm的HF。上述三種二氧化錳/石墨粉末之比例的感測器之靈敏度數值的範圍是在 800 ± 50 nA/ppm， t_{50} 為3-5秒。

雖然本發明的最佳形式已使用一明確的特例方式描述如上，可以了解的是，上述最佳形式的揭露可以在其結構的細節部分進行修改，以及在不離開本發明的精神的前提下進行組合與排列，且本發明的範圍係如下列的申請專利範圍所述。

元件編號之說明

- | | |
|----|----------|
| 10 | 電化學氣體感測器 |
| 11 | 底部結構元件 |
| 12 | 電池本體 |



五、發明說明 (18)

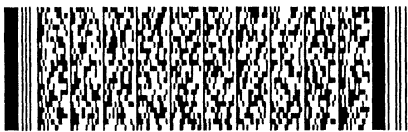
14	電解槽
16	測量電極
18	反向電極
20	參考電極
22	電子電路
24	擴散阻絕薄膜
26	電壓源
28	安培計
30	電極裝配



圖式簡單說明

圖1 是一種根據本發明的之一具體例感測器之流程圖；
以及

圖2 是圖1 中的感測器之分解圖。

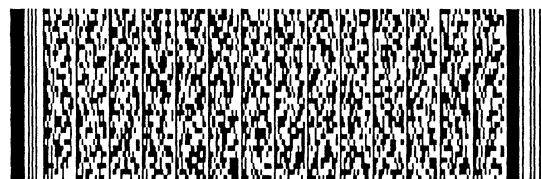


四、中文發明摘要 (發明之名稱：酸性氣體測定感測器及其製造方法)

一種用來感測空氣中的微量HF以及/或其他酸性氣體的電化學感測器，其中包含一電化學活性之金屬氧化物粉末的測量電極，一用來將測量電極的電位固定在接近 $\text{MeO}_n/\text{Me}^{m+}$ 的氧化/還原系統之平衡電極之參考電極，以及一反向電極。上述的電極係經由一種吸水性電解質來傳導連接。感測氣體的成分可以改變電解質的pH，並從而改變測量電極的電化學平衡，以產生與所感測的酸性氣體之濃度成比例的測量電流。

英文發明摘要 (發明之名稱：ACID GAS MEASURING SENSORS AND METHOD OF MAKING SAME)

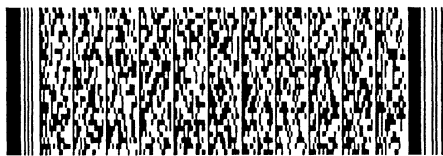
A electrochemical sensor for the detection of traces of HF and/or other acid gases in air, comprising a measuring electrode of an electrochemically active metal oxide powder, a reference electrode for fixing the potential of the measuring electrode close to the equilibrium potential of the oxidation/reduction system of $\text{MeO}_n/\text{Me}^{m+}$, and a counter electrode. The electrodes are in communicative contact with a hygroscopic electrolyte. The measured gas component changes



四、中文發明摘要 (發明之名稱：酸性氣體測定感測器及其製造方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：ACID GAS MEASURING SENSORS AND METHOD OF MAKING SAME)

the pH of the electrolyte, and thus the electrochemical equilibrium of the measuring electrode, to produce a measurable electrical current that is proportional to the concentration of the detected acid gas.



六、申請專利範圍

1. 一種電化學氣體感測器，係用來測量可形成質子的非電化學活性氣體，其包含：

a) 一電解槽，包括一水性電解質；

b) 一測量電極，包含一可還原金屬氧化物，該可還原金屬氧化物在藉由可形成質子的非電化學活性氣體所引進的水性電解質中增加質子的存在下，將經由一電化學還原過程來還原至一較低的氧化態；

c) 一參考電極，與該電解質接觸，並從而可以與該測量電極連通；以及

d) 一反向電極，與該電解質接觸，並從而可以與該測量電極連通。

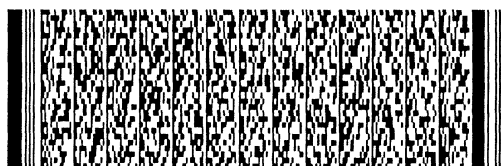
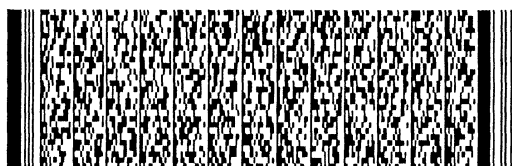
2. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該測量電極更包含一支撐層且裝配該可還原金屬氧化物與一有效傳導一電流的傳導材料的混合粉末於其上。

3. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該可還原金屬氧化物具有一正標準還原電位，係可限制除了來自該可形成質子的非電化學活性氣體之外的其他來源之質子的產生或消耗。

4. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該測量電極之該可還原金屬氧化物包含二氧化錳。

5. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該測量電極之該可還原金屬氧化物包含二氧化鉛。

6. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該測量電極更包含一有效傳導電流之傳導材料。



六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第6項之電化學氣體感測器，其中，該傳導材料包含從金粉末，石墨粉末，石墨毯(graphite felt)及其混合物所組成之族群所選出之一材料。

8. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該水性電解質包含一吸水性且pH值中性的鹽類。

9. 如申請專利範圍第2項之電化學氣體感測器，其中，該可還原金屬氧化物在粉末混合物中的濃度基於該粉末混合物的總重量，以重量計為約10%至80%。

10. 如申請專利範圍第2項之電化學氣體感測器，其中，該測量電極的支撐層包含聚四氟乙烯。

11. 如申請專利範圍第2項之電化學氣體感測器，其中，該粉末混合物連接至該支撐層。

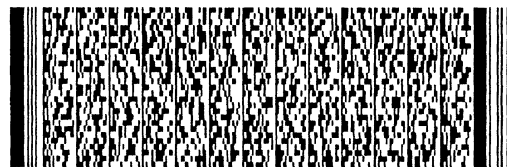
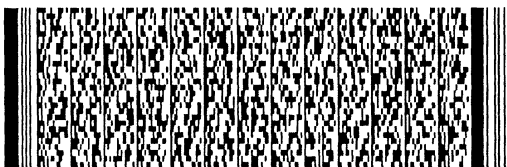
12. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該參考電極包含一鉑粉末與一親水性聚合接合劑的混合物。

13. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該參考電極與該測量電極係完全相等的。

14. 如申請專利範圍第1項之電化學氣體感測器，其中，該反向電極包含一材料，係可有效氧化且不形成質子於該電解質之中。

15. 如申請專利範圍第14項之電化學氣體感測器，其中，該反向電極包含一可氧化的結構，係選自銀網，銀粉末與銀絲所構成之族群。

16. 一種使用一電化學氣體感測器的方法，該電化學氣



六、申請專利範圍

體感測器包括一測量電極，一反向電極與一水性電解質，係傳導連接該等電極，該測量電極具有一包含一穩定的可還原金屬氧化物的電化學活性表面，該可還原金屬氧化物在該電解質的pH值因質子濃度增加而降低的時候會被還原，該方法的步驟包含：

a) 將該電化學氣體感測器置於與一環境傳導連接的位置，該環境包含一可形成質子的非電化學活性之酸性氣體，可增加該水性電解質中的質子濃度，與形成該可還原金屬氧化物之一化學還原於該測量電極上；以及

b) 測量在該測量電極與該反向電極間的電流，以得到該環境中非電化學活性酸性氣體之濃度的測定。

17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該測量電極更包含一支撐層，係具有該可還原金屬氧化物與一有效傳導一電流之傳導材料的混合粉末設置於其上。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中，更包含一參考電極。

19. 如申請專利範圍第17項之方法，其中，該可還原金屬氧化物包含二氧化錳。

20. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該可還原金屬氧化物具有一正標準還原電位，係可限制除了來自該可形成質子的非電化學活性氣體之外的其他來源之質子的產生或消耗。

21. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該測量電極之該可還原金屬氧化物包含二氧化鉛。



六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第17項之方法，其中，該傳導材料包含從金粉末，石墨粉末，石墨毯(graphite felt)及其混合物所組成之族群所選出之一材料。

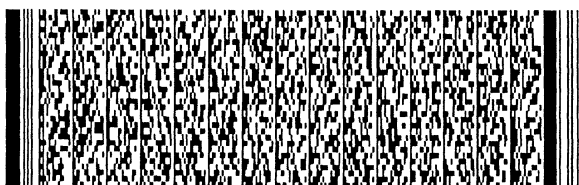
23. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該水性電解質包含一吸水性且pH值中性的鹽類。

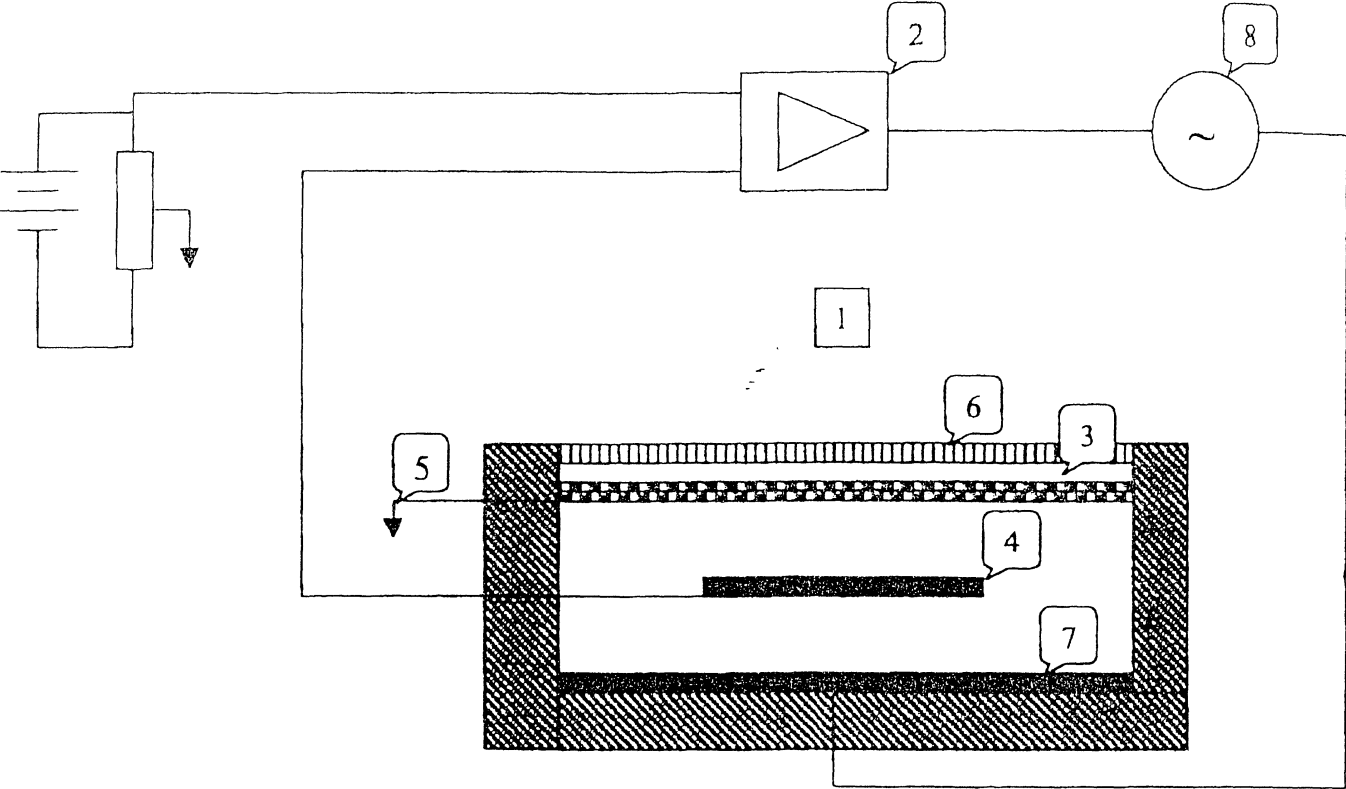
24. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該參考電極包含一鉑粉末與一親水性聚合接合劑的混合物。

25. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該反向電極包含一材料，可有效氧化且不形成質子於該電解質之中。

26. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該反向電極包含一可氧化的結構，係選自銀網，銀粉末與銀絲所構成之族群。

27. 如申請專利範圍第16項之方法，其中，該測量電極係暴露於週遭空氣中，且與該電解質接觸。





 1

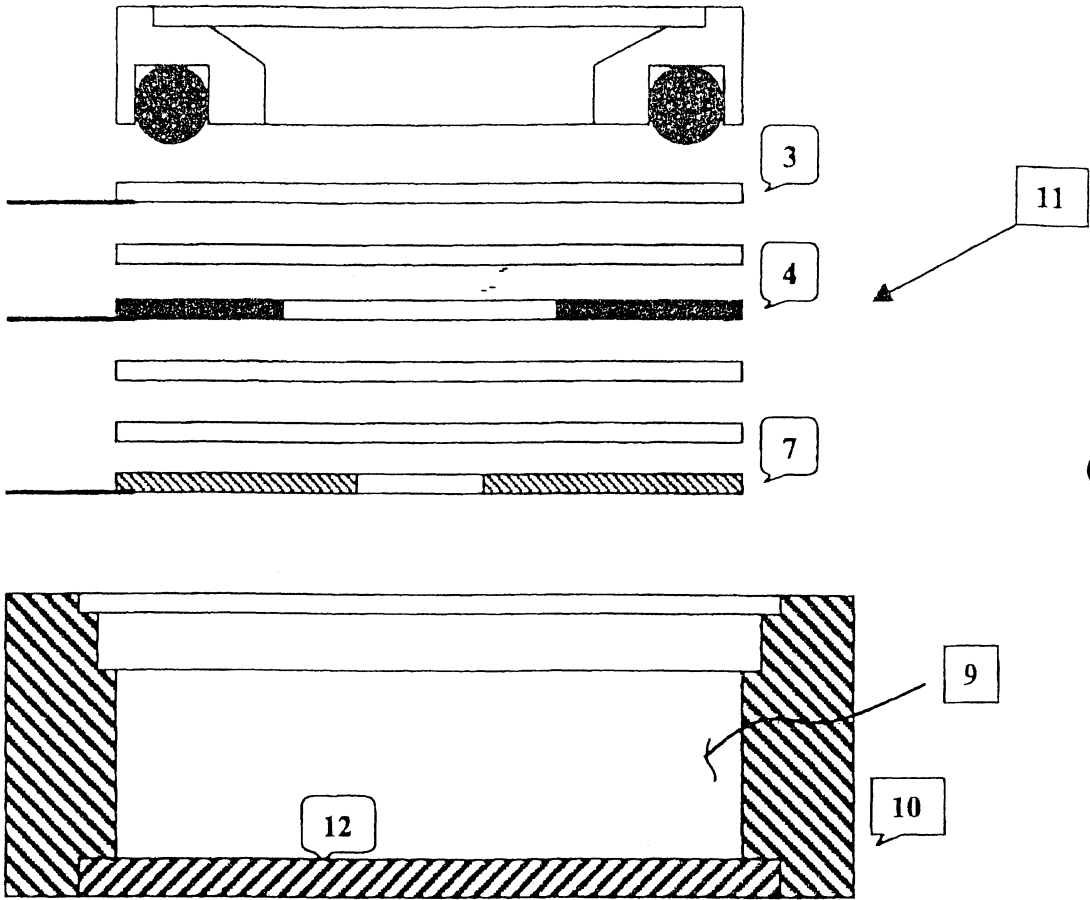


圖 2