



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00804346.9

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195980C

[22] 申请日 2000.11.20 [21] 申请号 00804346.9
 [30] 优先权
 [32] 1999.11.19 [33] US [31] 09/444,334
 [86] 国际申请 PCT/US2000/031660 2000.11.20
 [87] 国际公布 WO2001/036956 英 2001.5.25
 [85] 进入国家阶段日期 2001.8.27
 [71] 专利权人 珀金埃尔默仪器公司
 地址 美国康涅狄格州
 [72] 发明人 奥托·J·普罗哈斯卡
 安东尼·B·莱肯蒂奥
 乔斯·D·吉纳 莫拉德·马诺凯恩
 审查员 汪妍瑜

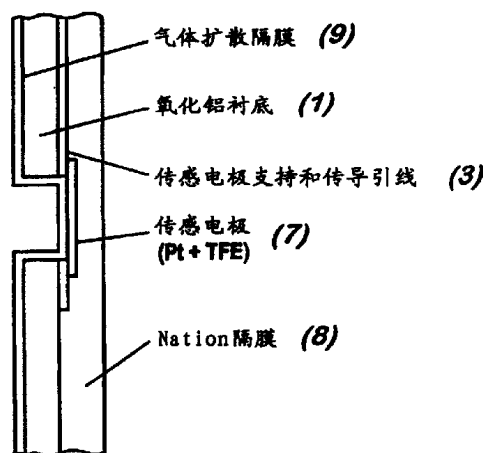
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 代理人 王志森

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称 混合膜类型传感器

[57] 摘要

一种微型化气体传感器，包括在非传导支持衬底上与固体离聚物电解质接触的厚或薄型电极，用于有毒气体的检测。全固体平面传感器单元有两个或更多的膜类型电极，配置在支持衬底的非传导平面上。各电极是分离的，与同一固体聚合物离聚物隔膜密切接触。传感器单元不包含液体电解质，在恒压、稳压或动态电压模式下工作。由传感电极的新颖三相接触区域设计实现高灵敏度，其提供经扩散开口或孔与固体离聚物电解质以及气体采样的接触。



1. 用于检测气体的装置，包括：
衬底；
- 5 传感电极，所述传感电极与所述衬底接触；
所述衬底中邻近所述传感电极的开口，用于控制气体流；以及
离聚物隔膜，由质子交换隔膜构成，与所述传感电极接触并置于所述开口内而且在要检测的所述气体和所述传感电极之间。
2. 如权利要求 1 所述的装置，还包括对电极。
- 10 3. 如权利要求 2 所述的装置，其在 2 电极传感器结构中以电方式控制。
4. 如权利要求 2 所述的装置，还包括参考电极。
5. 如权利要求 4 所述的装置，其中至少所述传感电极、对电极和参考电极之一包含碳氟化合物粘合的微粒催化剂，所述微粒催化剂被粘合到所述离聚物隔膜。
- 15 6. 如权利要求 5 所述的装置，其中所述碳氟化合物粘合的微粒催化剂覆盖有聚合物的可透气的扩散层隔膜。
7. 如权利要求 4 所述的装置，其中至少所述传感电极、对电极和参考电极之一包含离聚物粘合的微粒催化剂，所述微粒催化剂被粘合到所述离聚物隔膜。
- 20 8. 如权利要求 7 所述的装置，其中所述离聚物粘合的微粒催化剂覆盖有聚合物的可透气的扩散层隔膜。
9. 如权利要求 4 所述的装置，其中所述传感电极、对电极和参考电极通过在所述离聚物隔膜上沉积形成。
10. 如权利要求 4 所述的装置，其中所述传感电极、对电极和参考电极通
25 过在所述衬底上沉积形成。
11. 如权利要求 4 所述的装置，其中所述传感电极、对电极和参考电极是金属性的。
12. 如权利要求 4 所述的装置，其中所述传感电极、对电极和参考电极包括从由 Pt、Au、C、镀铂 Pt 和镀铂 Au 组成的组合中选择材料。
- 30 13. 如权利要求 4 所述的装置，其在 3 电极传感器结构中以电方式控制。
14. 如权利要求 4 所述的装置，其由连接到所述传感电极、对电极和参考

电极的稳压电路以电方式控制。

15. 如权利要求 4 所述的装置, 其由连接到所述传感电极、对电极和参考电极的动态电压电路以电方式控制。

16. 如权利要求 1 所述的装置, 其中所述离聚物隔膜由含水材料湿化。

5 17. 如权利要求 1 所述的装置, 其由连接到所述传感电极和作为参考电极的电化学可逆的对电极的恒压源以电方式控制。

18. 如权利要求 1 所述的装置, 还包括一微处理器, 用于实时数据读出、数据存储和检索和远程数据传送。

19. 如权利要求 1 所述的装置, 结合到气体传感仪器中。

混合膜类型传感器

5 技术领域

本发明涉及一种在非传导衬底(non-conductive substrate)上具有厚膜或隔膜电极的传感器。

10 背景技术

对于很多种的传感器,已经进行了基于膜的技术的研究,如以下人士所报告:Wenyi 等人,1997; hughes 等人,1997; Staley 等人,1996; Agbor 等人,1995; Tan 和 Tan, 1995; Menil 等人,1994; Kunnecke 等人,1994; Creasey 和 Vamey, 1994; Geistlinger, 1993; Ishiji 等人,1993; Najafi 等人,1992; Hampp 等人,1992; Nakano 和 Ogawa, 1994; Yamazoe 和 Miura, 1994; 以及 Madou 和 Otagawa, 1989。尽管固态气体传感器具有能够在高温下工作的优点,但是它也具有响应和恢复时间慢和内部工作温度高的缺点,如以下人士所报告: Liu 等人,1993; Narducci 等人,1993。近来的文献 (Schwebel 等人,1997; Sheng 等人,1997; 和 Micocci 等人,1997) 详述了在该类型的传感器可应用于电池供电的仪器之前需要做的实质的研发工作。

已经报告了 Nafion®涂布的金属氧化物 pH 传感器(Kinlen 等人,1994),其在氧化铝陶瓷衬底上具有溅射的氧化铟传感电极和银/氯化银参考电极。Nafion 被用于选择阳离子的离聚物涂层,以便减少通常影响金属氧化物 pH 电极的性能的氧化还原差错。结合大型的、溅射的 Pt 传感电极和对电极(counter electrode)和较小的作为参考电极的溅射的 Au 电极, Nafion 作为聚合物电解质在隔膜 CO 传感器中的使用已有描述(Yasuda 等人,1994)。Nafion(Dupont, 1100EW)的 5(重量)%正丙醇溶液被用于通过流布(casting)在电极上形成聚合物电解质隔膜。在流布前,该聚合物在硫酸水溶液中被洗涤和质子化。据报告,该传感器的寿命少于一个月。在该时间中,CO 氧化电流稳定地减少到其初始值的百分之几,而没有任何阶段的稳定测量信号。通

过用流布 (cast) 的全氟环乙醚聚合物膜层叠聚合物电解质层, 以便保持通过 Nafion 的 CO 渗透性系数恒定, 该设备的寿命可以被延长到三年; 理论计算表明, 在这些条件下, 信号的漂移率可以显著减少。

Kosek 等人的美国专利 5, 527, 446; LaConti 和 Griffith 的美国专利 4, 820, 386; Shen 等人的美国专利 5, 573, 648; 和 Stetter 和 Pan 的美国专利 5, 331, 310 描述了普通现有技术的含水的固体聚合物电解质或离聚物传感器和传感器单元 (cell) 的描述。基于含水的固体聚合物电解质或离聚物技术, 这些传感器单元较传统的电化学传感器单元有几个优点。催化电极被直接联结到质子传导固体聚合物离聚物隔膜的两侧, 该隔膜提供了稳定电极到电解质界面。电解质隔膜的一侧充满蒸馏水, 使传感器单元自湿润且与外部湿度无关。由于在传感器单元中没有使用腐蚀性酸或碱, 对于固体聚合物离聚物传感器单元, 已经证实寿命超过 10 年。最后, 传感器单元容易维护, 因此适于在遥远的、无人照管的环境使用。唯一的要求是隔几个月在传感器壳体

内的贮水池中例行加水和每月的检查校准。

上述的现有技术传感器的缺点是, 信噪比可能不益于重要环境的和生物医学的气体 and 蒸汽的非常低浓度 (10 亿分率, ppb) 的检测。此外, 响应时间可能较慢, 在传感器和传感器单元之间的重现能力可能难于实现。传感器也成本较高。

近来, 微型化厚膜和隔膜类型传感器已经被研发, 其中固体离聚物隔膜用作要检测的气体 (采样气体) 和传感电极之间的导道 (conduit) (Yasuda 等人, 1994)。采样气体透过隔膜本身, 在这里建立了三相接触区域。该结构的缺点是, 固体离聚物隔膜水含量可控制气体透过率, 以及质子传导率。当湿度增加时, 隔膜水含量增加。这引起了气体扩散率以及质子传导率和传感器信号响应的增加。控制或固定隔膜的水含量的最好方法是在隔膜的背面有一个水槽, 直接对着膜类型电极和非传导支持衬底的位置。不幸的是, 在上述结构中, 隔膜的背面需要没有液体, 从而采样气体可以通过隔膜扩散到传感电极。

本发明通过非传导支持衬底上独特地将先进的固体聚合物离聚物隔膜结构和膜类型电极结构结合, 克服了上述微型化电化学传感器的当前技术的局限。该衬底具有扩散开口或孔, 其具有已知区域, 允许采样气体容易进入到传感电极接触区域。传感器结构提供了三相接触区域, 作为隔膜、电极和

要检测气体的界面。该设计利用了固态器件制造技术的精确性，以产出便宜、低维护、高灵敏性、响应快速和可重现的传感器器件，以用于环境的、工业的和生物医学的监测。

5

发明内容

本发明涉及可控制和可重现的气体传感器结构，其具有三相接触区域，从而采样气体通过穿过非传导支持衬底的开口、孔或切口扩散到传感电极和隔膜。

10 本发明还涉及一种气体传感器，其中，气体扩散过程消除了来自质子传导过程的影响 (decouple)。气体扩散仅通过在衬底中的已知区域的或衬底中的开口和附加的限制气体扩散速率屏障膜 (例如，聚乙烯) 来控制，而质子传导仅通过电解质层 (例如，Nafion®隔膜) 发生。

15 本发明还涉及利用一种大规模生产膜类型气体传感器的方法，该方法通过叠置许多元件层以形成一系列相邻传感器，随后它们被分离为各单个的传感器。

本发明还涉及结合气体传感器控制电路使用的气体传感器。

本发明还涉及在气体传感仪器中使用的气体传感器。

20 本发明提供了一种用于检测气体的装置，包括：衬底；传感电极，所述传感电极与所述衬底接触；所述衬底中邻近所述传感电极的开口，用于控制气体流；以及离聚物隔膜，由质子交换隔膜构成，与所述传感电极接触并置于所述开口内而且在要检测的所述气体和所述传感电极之间。

25 本发明提供的所述装置，最好还包括对电极和参考电极，其中至少所述传感电极、对电极和参考电极之一包含碳氟化合物或者离聚物粘合的微粒催化剂，所述微粒催化剂被粘合到所述离聚物隔膜。最好其中所述碳氟化合物或者离聚物粘合的微粒催化剂还覆盖有聚合物的可透气的扩散层隔膜。

本发明提供的所述装置，最好由连接到所述传感电极、对电极和参考电极的稳压电路以电方式控制。

30 本发明提供的所述装置，最好由连接到所述传感电极、对电极和参考电极的动态电压电路以电方式控制。

附图说明

- 图 1 示出非传导支持衬底的示意顶视图；
- 5 图 2 示出具有 Pt/空气 (O_2) 参考电极的膜类型电化学传感器单元；
- 图 3 示出在传感电极隔膜上具有聚合气体扩散层的膜类型电化学传感器单元；
- 图 4a 示出厚膜类型电化学传感器单元的顶视图；
- 图 4b 示出横截面 A-A'；
- 10 图 4c 示出传感器单元组件的截面图；
- 图 5 示出气体传感器控制电路；
- 图 6 示出在气体传感仪器中使用的气体传感器。

具体实施方式

图 1 示出陶瓷膜类型衬底 (1) (例如, 氧化铝) 的顶视图, 其具有按平行的列均匀分布的孔 (2)。平行的列中的孔之间的距离和列之间的距离决定传感器的尺寸。在高温烧结之前, 在衬底加工的“半成品”(green) 阶段, 当氧化铝板仍然软时, 这些孔在单一步骤中经精确地冲压。生成这些孔的其它技术包括激光烧蚀或可溶填充物的使用。

使用网板印刷或平版印刷的技术, 在多个电极的非传导衬底 (1) 上形成传导引线 (3) 和厚膜和隔膜电极。利用该方法的典型传感器设计如图 2 所示, 其有单个参考电极 (4) (例如, Pt/空气 (O_2) 电极) 和 Pt 对电极 (5)。用于传感电极 (6) 的接触面是与孔同中心的环。该环可以用平滑、粗糙或镀铂形式的铂制造。某些镀铂可以提供更好的接触。电极的同时镀铂可以通过在适当掩模的多传感器板上由定制的电解质电镀来执行。

传感或工作电极 (7) 可以是 Teflon® 粘合或 Nafion 粘合的铂或其它电催化剂的盘。例如, 通过贴花釉法转印 (decal transfer)、丝绸印刷 (silk printing)、喷漆 (spray painting)、艺术刷印 (artist brush lettering) 或者通过导致在转印衬底上无浪费的均匀沉积的任何方法, 许多盘以彼此均匀的距离被沉积在离聚物膜 (诸如 Nafion 电解质隔膜) 上。盘从中心到中心的距离与图 1 的孔的相同。传感或工作电极盘的直径略大于图 1 中的孔的直径, 这是考虑到在盘和图 2 的传感电极支持环之间的接触。替代图 1 的每个传感器单个大孔 (其需要使用衬底以控制被分析物的扩散), 可以使用一系列的小的开口, 具有足够小的直径, 以独立于被分析物流来控制扩散。选择开口的面积以便控制到传感器的采样气体的扩散, 维持恒定的扩散率, 而与在采样气体流速中的任何变化无关。通过使用许多这样的扩散控制孔, 可以维持适当大的信号。

在本发明的一种结构中, 在空氧化铝表面上 (该表面无印刷引线 and 电极), 沉积了可透气的扩散膜 (9)。使该膜与孔上的传感电极 (如图 3 所示) 一致, 或松弛地挂在 (传感器) 传感电极 (7) 上。衬底 (有多列印刷导线)、Nafion 隔膜 (有多个传感电极盘), 和可透气膜的配置, 如图 3 中的示意说明所示。在所有元件 (component) 统一化 (unitize) 后, 所得的结构被切成单个的传感器单体。

这种结构的另外的优点是,它考虑了 Nafion 隔膜上传感电极所在位置的对面或后面的水槽,如图 4c 所示。

本发明的传感器单元组件的示意图如图 4 所示。在本发明的优选实施例中,大约 80 密尔(0.080 英寸)的孔在膜类型衬底上形成,传感电极触点(6)、Pt 对电极(5)和参考电极(4)然后沉积在衬底(1)表面上,如图 4a 所示。在本发明的替换实施例中,直接通过非传导衬底和整体传感电极触点结构钻孔(2)。结果是,采样气体通过衬底孔与传感电极直接接触,如图 4b 所示。该膜类型衬底与一固体离聚物隔膜(Nafion117)安装在传感器壳体(10)中,如图 4c 所示。Pt 传感电极(中间有孔)和固体对电极和参考电极紧压在 Nafion 隔膜上。图 4 所示的器件在隔膜上与电极所在位置的对面有水槽(11)。水槽(11)充满蒸馏水,使衬底变湿,从而固定和控制衬底和电极组件的水量。水槽(11)用帽(20)密封。

上面的膜类型传感器结构与稳压器一体化,相对于 Pt/空气(O_2)参考电极大约+0.1V 的电压被施加到 Pt 传感电极。这对应于相对于正常氢电极(NHE)施加的大约 1.16V 的稳压电压。

空气的气体采样和在空气中的 7.4ppm SO_2 被引入上述器件的采样端口。气流大约是 60 立方厘米/分钟,温度大约是 25℃。采样气体通过非传导衬底中 80 密尔的孔扩散,在暴露的传感电极/固体离聚物电解质表面起电化学反应。湿化由水槽中的液体水保证,该水浸透了电极结构所在的衬底的对面,或背面。

空气的背景响应信号是 30 纳安(nA)。7.4ppm SO_2 的响应信号是 135nA。这对应于在空气中 7.4ppm SO_2 的 105 nA,或每 80 密尔孔 14.2 nA 的净响应信号。通过增加在整体传感电极结构上的衬底中的孔的数目,也可以增加信号的幅度或信噪比。

用这种结构也可以检测其它可氧化或可还原的气体,诸如 CO 、 NO 、 NO_2 、 H_2S 、臭氧、 CO_2 、氨、联氨、氨气、 HCl 、酒精和丙酮。

参考图 5 到 6,示出了传感器控制电路(13)的方框图。传感器控制电路(13)被设计成:1)在预定电压(“稳压电压”或“ E_{pot} ”)下控制传感电极(7)的电位;2)测量温度;3)将与气体浓度相关的电流转换为温度补偿的电压信号;和 4)提供适当放大的电压到数据获取/存储微处理器(14)。板上微功率调节电源(16)使用微处理器(14)的电源,以提供传感器电路

所需要的 ± 3.9 伏电压。DC 功率可以由 6-V 电池 (16d) 或 AC 适配器 (16e) 提供。

5 传感器控制电路 (13) 的控制放大器部分 (17b) 由微功率运算放大器 (例如, MAX407 或 LM6062) 组成。传感器组件 (1) 的传感电极 (7)、对电极 (5) 和参考电极 (4) 电极部分在控制放大器 (17b) 的反馈回路中, 如图 5 所示, 其是稳压电路的标准结构。可调电压分压器 (17a) 使极化电压 (E_{pol}) 设定在预定电压范围, 诸如 0 到 50 毫伏。该信号由传感器控制电路 (13) 的控制放大器 (17b) 与参考电极 (7) 电压 (其出现在求和节点) 比较。后者调节通过传感器单元 (10) 的电流, 以最小化 E_{pol} 和参考电极 (4) 电压之间的差。

10 线性相关于气体浓度的所得的传感器单元组件 (19) 电流 (从传感电极 (7) 到对电极 (5) 的电子流), 由电流电压转换器 (15a) 变换为电压信号。在放大的下一级 (15b), 使用热敏电阻 (18a) 实现传感器信号的温度补偿, 热敏电阻 (18a) 位于气体传感器壳体 (10) 中。放大的最后一级 (15c) 提供电压信号的必要反相以及增益调整, 以便能在各传感器中间对灵敏度正常变动进行校准。与用于控制放大器 (15b) 相同类型的微功率运算放大器被用于这些级 (15a)、(15b)、(15c)。变换的电流信号被导入微处理器 (14) 的数据获取板上的 A/D 通道。

20 传感器控制电路 (13) 的功率由 Duracell 6-V 电池 (16d) (PX28A 或 28L) 通过微功率调节电源 (16) 提供。电源 (16) 利用电压反相器 (例如, ICL7660), 将正电池电压转化为相同幅值的负电压, 利用正电压调节器 (例如, MAX663) (16c) 和负电压调节器 (例如, MAX664) (16b) 以提供稳定的 ± 3.9 伏。

25 如图 6 中所示的膜类型气体或蒸汽传感仪器 (12) 包括传感器单元组件 (19)、电位控制电路 (13) 和带数据获取记录单元的微处理器 (14)。传感仪器 (12) 最好是用电池工作的, 能够每隔一段时间采样气体或蒸汽和温度信号, 在数据获取板上的随机访问存储器 (RAM) 中将数据存储几天或几周。数据获取电路微处理器被编程以每隔预定时间采样和存储气体浓度信号。通过经 RS232 端口访问微处理器, 数据被下载到个人计算机。

30 传感器单元组件 (19) 及其电位控制电路 (13) 与有 32K 存储器的用电池工作的微处理器 (14) 一体化, 微处理器 (14) 根据可编程的协议, 以 10、20 或 30 秒的间隔采样传感器信号以及温度和其他信号, 以 2、5 或 10 分钟的间隔存储平均值。在微处理器 (14) 中的数据获取/存储单元可以记录 8 天

- 的数据(以 2 分钟的间隔存储),或高达 40 天的数据(以 10 分钟的间隔存储)。在至今的临床实验中,2 分钟间隔适于一天的临床研究,而 10 分钟间隔适于更长的使用。带数据获取/逻辑电路的微处理器(14)可以被编程,以从控制电路(13)对一个以上的模拟信号采样,将它们转化为数字信号,并将它们
- 5 (即,气体浓度和温度)以预定间隔与实时数据一起存储。通过经 RS232 端口访问微处理器,数据被下载到个人计算机。在下载之后,数字数据被转换为气体浓度和温度的工程单位,可以由菜单驱动 Lotus®123 电子数据表绘图。通过在增益放大器电路(15c)中的电位计,该器件可以用校准的气体采样来校准,以便指示环境中的气体浓度。在优选实施例,图 5 中所示电位控制
- 10 电路(13)由 6 个 1.5 伏 AA 型号电池(16d)供电。已经被成功使用的带数据获取-记录能力的典型微处理器(14)由 ONSET Computers, Falmouth, MA 出售,产品名称是“Tattletale Lite®”。带其控制电路(13)的传感器单元组件(19)也被设计成产生正比于气体流量的电流或电压信号,其可以被用于连续地发送数据到远处的接收设备或中央监视台或单元。
- 15 传感电极可以被组织为包含必要数量的对电极或参考电极的多阵列或多组。可以采用诸如 Pt/空气(O_2)、Pt O_2 或由 Giner (1964)描述的动态氢电极的参考电极。利用稳压,动态电位或电位控制,可以采用电驱动 3 或 2 电极膜类型结构。两电极结构需要可逆的或稳定的对电极-参考电极,诸如 Pt/空气(O_2)、Pt O_2 或 Pt/ H_2 ,其比传感电极具有更高的 BET (Brunauer、Emmett、
- 20 Teller) 表面面积(25 平方米/克或更大)和/或更大的几何表面积。
- 电化学可逆电极可以被用于 3 或 2 电极结构,但特别在 2 电极结构中,对电极也用作参考电极。电化学可逆电极是由稳定催化剂材料构成,通常具有较大电化学活性表面积,因而它们保持稳定,它们的电位不受小电流的扰动。其例子包括 Pt O_2 和 Ag/AgCl 电极。

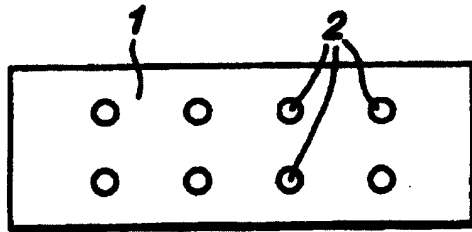


图 1

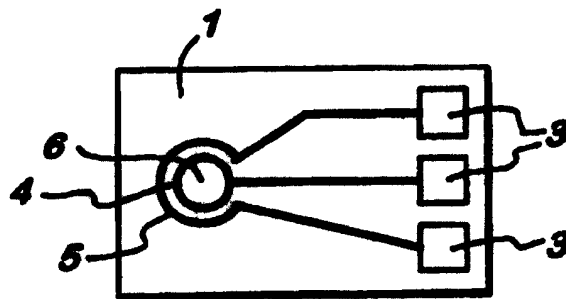


图 2

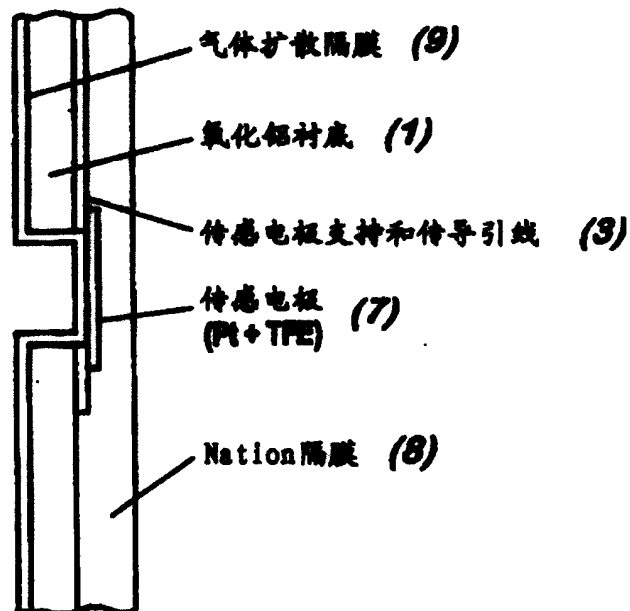


图 3

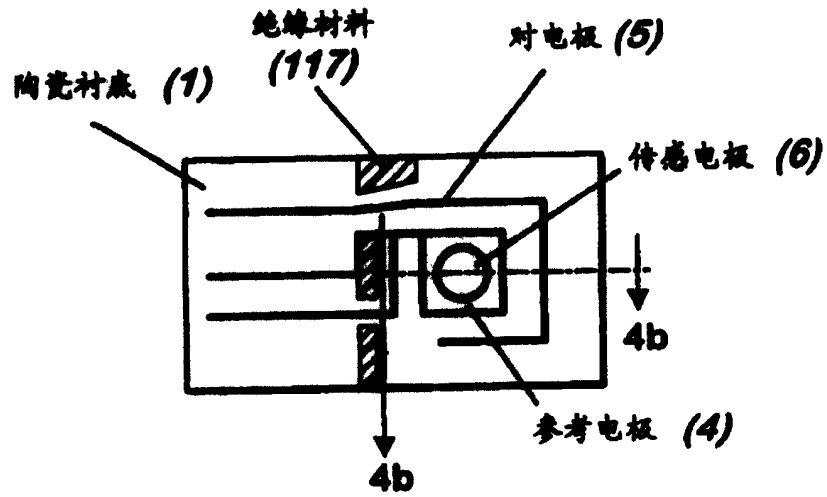


图 4A

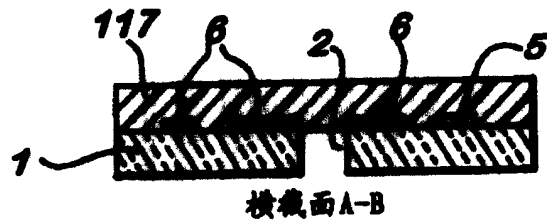


图 4B

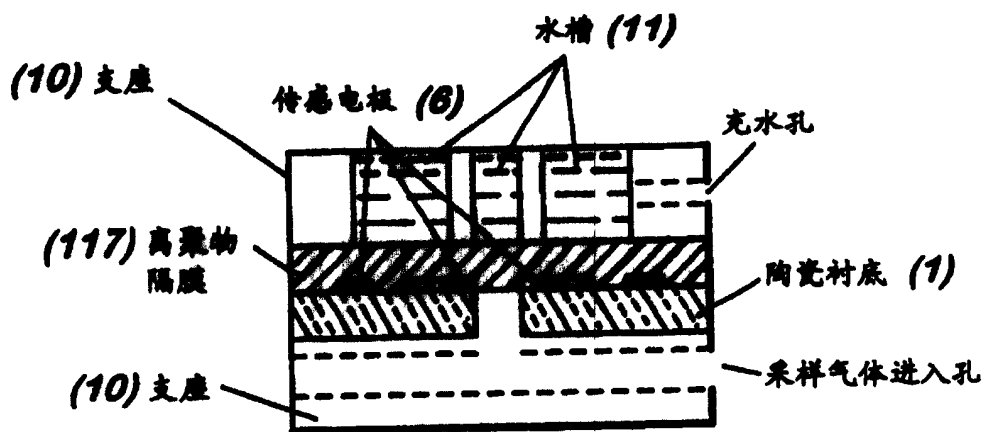


图 4C

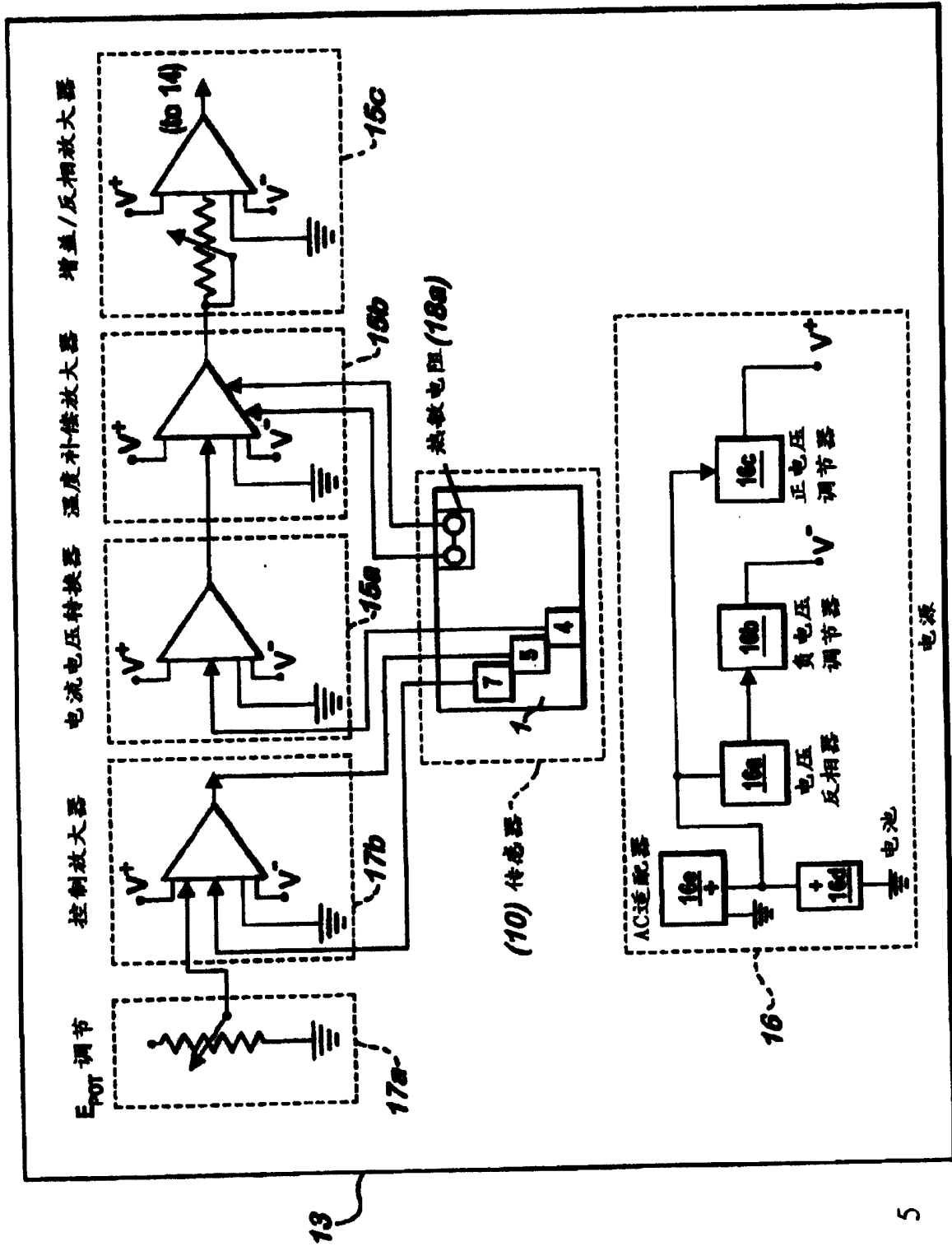


图 5

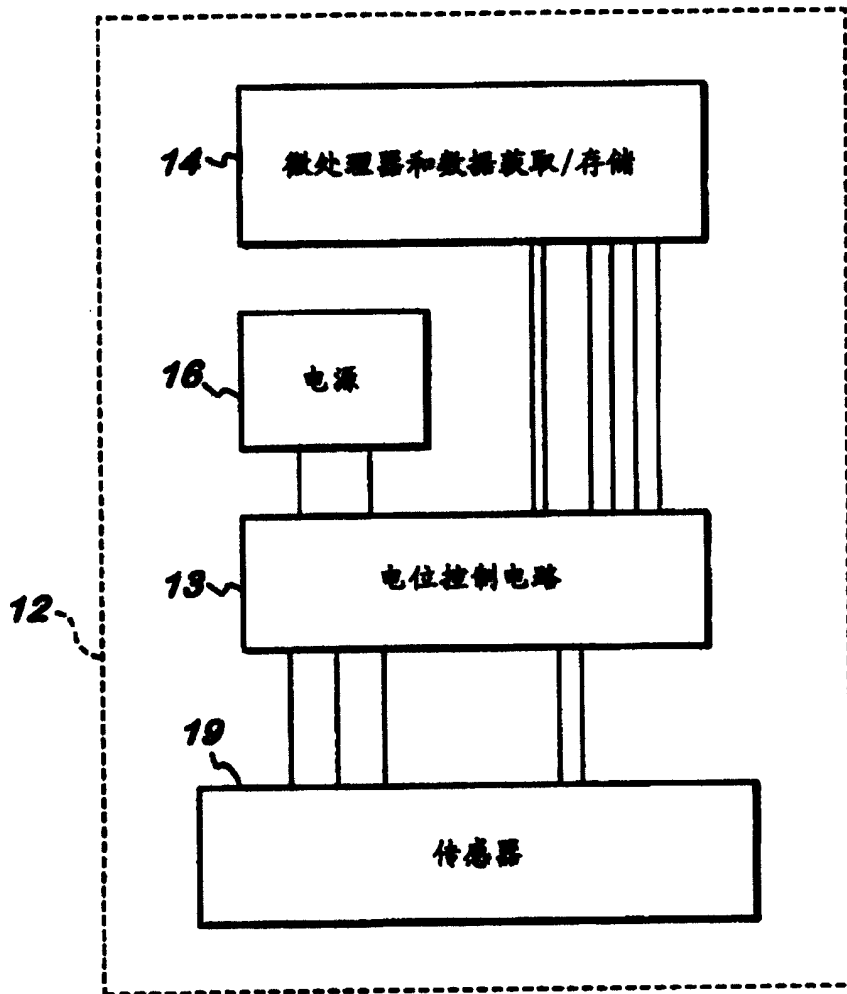


图 6