



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0038079
(43) 공개일자 2010년04월12일

(51) Int. Cl.
H01B 1/06 (2006.01) *G01N 27/406* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7022032
(22) 출원일자 2008년07월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/062854
(87) 국제공개번호 WO 2009/011368
국제공개일자 2009년01월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-188080 2007년07월19일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
군제 가부시킴가이샤
일본국 교도후 아야베시 아오노쵸 제제 1반지
(72) 발명자
하네 토모코
일본국 시가켄 모리야마시 모리카와라쵸 163반지
군제 가부시킴가이샤 켄큐카이하츠센터 나이
키요하라 아키오
일본국 시가켄 모리야마시 모리카와라쵸 163반지
군제 가부시킴가이샤 켄큐카이하츠센터 나이
(74) 대리인
하영욱

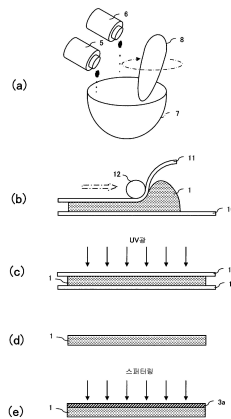
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 고체 이온 전도체, 고체 이온 전도체를 사용한 전기 화학 디바이스 및 그 제조 방법

(57) 요약

[요약] 전기 화학 디바이스나 수소 가스 센서에 적합하게 사용할 수 있는 고체 이온 전도체를 제공한다. 이미다졸륨계 이온, 피리디늄계 이온, 지방족 아민계 이온, 지환식 아민계 이온, 지방족 포스포늄 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 양이온 부위를 갖는 것이고, 붕산 이온, 트리플레이트 이온, 할로젠계 이온, 포스포네이트 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 음이온 부위를 갖는 이온 액체와, 광경화성 수지의 혼합물을 자외선에 의해 경화 처리한 고체 이온 전도체를 사이에 두고 1쌍의 전극이 형성된 전기 화학 디바이스이다.

대표도 - 도2



(30) 우선권주장

JP-P-2007-204625 2007년08월06일 일본(JP)

JP-P-2007-229372 2007년09월04일 일본(JP)

JP-P-2007-300508 2007년11월20일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

전기 화학 디바이스에 사용되는 이온 전도체로서: 이온 액체와 수지의 혼합물을 경화 처리해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 고체 이온 전도체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나에 상기 이온 액체를 혼합한 후에 경화 처리함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 고체 이온 전도체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 이온 액체는 이미다졸륨계 이온, 피리디늄계 이온, 지방족 아민계 이온, 지환식 아민계 이온, 지방족 포스포늄 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 양이온 부위를 갖는 것이고; 할로젠 이온, 할로젠계 이온, 포스포네이트계 이온, 붕산계 이온, 트리플레이트계 이온, 이미드계 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 음이온 부위를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 이온 전도체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 고체 이온 전도체를 사이에 두고 1쌍의 전극이 형성된 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 고체 이온 전도체는 상기 전극의 종류에 따른 이온을 함유하는 전해질염이 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 6

광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정; 상기 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시키는 경화 처리 공정; 및 상기 경화 처리 공정에서 경화된 이온 전도체에 1쌍의 전극을 형성하는 전극 형성 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 고체 이온 전도체로 구성되는 기재 중 적어도 일측면에 촉매층이 형성된 검출부를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 수소 가스 센서.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 검출부는 통기성을 갖는 전극으로 접합되어 있는 것을 특징으로 하는 수소 가스 센서.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 상기 촉매층은 상기 기재 중 적어도 일측면에 담지되고, 수소 가스와 접촉함으로써 촉매 기능을 갖는 금속 또는 합금, 또는 촉매 활성을 갖는 유기금속 또는 유기물로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 수소 가스 센서.

청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 상기 촉매층은 상기 기재 중 적어도 일측면에 담지되고, 수소 가스와 접촉함으로써 촉매 기능을 갖는 폴리브텐 카바이드로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 수소 가스 센서.

청구항 11

광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정; 상기 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시켜서 기재를 형성하는 경화 처리

공정; 및 상기 경화 처리 공정에서 경화된 기재 중 적어도 일측면에 1축매층을 형성하는 축매층 형성 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수소 가스 센서의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 가스 센서; 상기 검출부에 접합된 1쌍의 전극 간의 단자 간 전압을 측정하는 전압 측정부; 상기 검출부의 임피던스 특성을 측정하는 임피던스 측정부; 및 상기 임피던스 측정부에 의해 측정된 임피던스 특성의 변화에 대한 상기 전압 측정부에 의해 측정된 단자 간 전압의 변화가 소 정값 이상일 때에 수소 가스의 농도가 변화되었다고 판단하는 제어부를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 수소 가스 검지 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 제어부는 상기 임피던스 측정부에 의해 측정된 임피던스 특성 및 상기 전압 측정부에 의해 측정된 단자 간 전압을 메모리에 보존하고, 전회 측정된 임피던스 특성과 금회 측정된 임피던스 특성으로부터 임피던스 특성의 변화를 도출하고, 전회 측정된 단자 간 전압과 금회 측정된 단자 간 전압으로부터 단자 간 전압의 변화를 도출하는 것을 특징으로 하는 수소 가스 검지 장치.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 제어부는 이하의 식

$$\text{임피던스 변화율}(\Delta C_p) = (|C_{p2} - C_{p1}|) / C_{p1}$$

$$\text{전압 변화율}(\Delta V) = (|V_2 - V_1|) / V_2$$

(식 중, C_{p1} ; 임피던스의 전회 측정값, C_{p2} ; 임피던스의 금회 측정값, V_1 ; 단자 간 전압의 전회 측정값, V_2 ; 단자 간 전압의 금회 측정값)

으로 나타내는 임피던스 변화율(ΔC_p) 및 전압 변화율(ΔV)로부터 그들의 비($\Delta V / \Delta C_p$) 또는 그들의 차($\Delta V - \Delta C_p$)를 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화로서 도출하는 것을 특징으로 하는 수소 가스 검지 장치.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 상기 제어부는 이하의 식

$$\text{임피던스 변화율}(\Delta C_p) = (|C_{p2} - C_{p1}|) / C_{p1}$$

$$\text{전압 변화율}(\Delta V) = (|V_2 - V_1|) / V_2$$

(식 중, C_{p1} ; 임피던스의 전회 측정값, C_{p2} ; 임피던스의 금회 측정값이고, V_1 ; 단자 간 전압의 전회 측정값, V_2 ; 단자 간 전압의 금회 측정값)

으로 나타내는 임피던스 변화율(ΔC_p) 및 전압 변화율(ΔV)로부터 그들의 비($\Delta V / \Delta C_p$) 또는 차($\Delta V - \Delta C_p$)를 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화로서 도출하는 것을 특징으로 하는 수소 가스 검지 장치.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 상기 제어부는 이하의 식

$$\text{임피던스 변화율}(\Delta C_p) = (|C_{p2} - C_{p1}|) / \Delta T$$

$$\text{전압 변화율}(\Delta V) = (|V_2 - V_1|) / \Delta T$$

(식 중, C_{p1} ; 임피던스의 전회 측정값, C_{p2} ; 임피던스의 금회 측정값이고, V_1 ; 단자 간 전압의 전회 측정값, V_2 ; 단자 간 전압의 금회 측정값, ΔT ; 전회 측정시부터 금회 측정시까지의 시간)

으로 나타내는 임피던스 변화율(ΔC_p) 및 전압 변화율(ΔV)로부터 그들의 비($\Delta V / \Delta C_p$) 또는 차($\Delta V - \Delta C_p$)를 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화로서 도출하는 것을 특징으로 하는 수소 가스 검지 장치.

청구항 17

제 12 항에 있어서, 상기 수소 가스 검지 장치는 외부에 수소 가스 검지를 통보하는 수소 가스 검지 통보 수단을 더 구비하고, 상기 제어부는 수소 가스의 농도가 변화되었다고 판단했을 때에 상기 수소 가스 검지 통보 수단에 수소 가스 검지를 통보시키는 것을 특징으로 하는 수소 가스 검지 장치.

청구항 18

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 가스 센서에 대하여,

상기 검출부에 접합된 1쌍의 전극 간의 단자 간 전압을 측정하는 전압 측정 스텝;

상기 검출부의 임피던스 특성을 측정하는 임피던스 측정 스텝; 및

상기 임피던스 측정 스텝에 의해 측정된 임피던스 특성의 변화에 대한 상기 전압 측정 스텝에 의해 측정된 단자 간 전압의 변화가 소정값 이상일 때에 수소 가스의 농도가 변화되었다고 판단하는 판단 스텝을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 가스 검지 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체 이온 전도체, 고체 이온 전도체를 사용한 전기 화학 디바이스 및 그 제조 방법 등에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이온 전지 등의 2차 전지, 전기 2중층 콘덴서, 일렉트로크로믹 디스플레이 등의 전기 화학 디바이스는 일반적으로 가역적인 산화 환원 반응이 가능한 금속류, 전이금속의 산화물, 질화물, 황화물, 카본 등을 정극과 부극으로 조합한 1쌍의 전극과, 그 사이를 채우는 이온 전도체를 구비해서 구성된다.

[0003] 예를 들면, 리튬 이온 전지는 정극에 LiCoO₂(리튬코발타이트), 부극에 C(탄소)가 선택되고, 정극과 부극을 분리하는 세퍼레이터에 폴리올레핀 다공막, 이온 전도체에 LiClO₄, LiPF₆ 등의 Li 이온을 함유한 유기 전해액이 사용되고 있다.

[0004] 이러한 2차 전지의 전해액으로서, 예를 들면 특허문헌 1에는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 양이온으로 대표되는 방향족성 환을 갖는 환상 4급 암모늄 유기물 양이온으로 이루어지는 이온 액체를 사용한 구조가 개시되고, 특허문헌 2에는 트리메틸헥실암모늄 양이온으로 대표되는 지방족 4급 암모늄 유기물 양이온으로 이루어지는 이온 액체를 함유한 비수전해질을 사용한 전지가 제안되고, 또한 특허문헌 3에는 포화 지방족 환상 4급 암모늄 양이온과 비금속 원소만으로 이루어지는 음이온으로 이루어지는 이온 액체, 및 환상 카보네이트 및/또는 쇠상 카보네이트를 함유하고, 또한 리튬 양이온을 0.5몰/ℓ 이상의 농도로 함유하는 비수전해질 전지가 개시되어 있다.

[0005] 여기에서 이온 액체란, 일반적으로 증기압이 거의 제로, 난연성, 이온성이지만 저점성, 높은 분해전압을 갖는 등의 성상을 구비한 안정된 액체의 염이기 때문에 고도의 안전성이 요구되는 용도에 적합한 이온 전도체로서 주목받고 있다.

[0006] 또한, 전기 화학 디바이스의 일례로서 수소 가스 센서를 들 수 있다. 연료 전지로 대표되는 수소 에너지 시스템을 구성하는데 있어서, 수소 농도를 정밀도 좋게 검출하는 수소 가스 센서의 필요성은 매우 높아, 종래 특허문헌 4~6에 나타내는 바와 같은 수소 가스 센서가 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 4에는 기상(氣相) 중 또는 액상 중에 있어서의 수소 농도를 측정하는데 있어서, 감응부에 고온을 가할 필요가 없고, 또한 격막이나 전해액을 불필요하게 하여 이들의 열화를 방지함과 아울러 소형 경량화를 가능하게 할 수 있는 수소 가스 센서로서, 수소와 접촉함으로써 전기 저항 변화를 발생시키는 감응부를 구비하고, 감응부가 수소 흡장성의 단체 금속 또는 합금으로 형성되거나, 또는 나노 카본 재료, 수소 흡장성의 단체 금속, 수소 흡장성의 합금으로부터 선택되는 재료로 형성되는 수소 센서가 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 5에는 TiO₂, SrTiO₃, BaTiO₃ 등의 금속 산화물 반도체로 이루어지는 감응부에 전기 저항 측정용의 1쌍의 전극을 형성한 수소 가스 센서가 개시되어 있다.

[0009] 특허문헌 6에는 고체 고분자 전해질막의 양측에 카본 크로스 전극을 부착한 연료 전지의 셀형의 수소 측정 센서

소자가 한쪽의 개구 가장자리가 측정 대상면과 접촉하는 통 형상체의 개구면에 거의 평행하게 통 형상체 내부를 구분하도록 통 형상체로 형성되고, 양극 및 음극 간의 전류값을 측정하는 무저항 전류계가 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 투과 수소 가스량 측정 장치가 개시되어 있다.

- [0010] 특허문헌 7에는 센서 헤드에 산화물 반도체를 채용하고, 산화물 반도체의 임피던스 특성을 측정함으로써 수소 가스를 검지하는 기술이 개시되어 있다. 이것은 산화물 반도체의 표면에 수소 가스가 흡착되었을 때 산화물 반도체의 임피던스 특성에 변화가 발생하는 현상을 이용한 것이다.
- [0011] 특허문헌 8에는 센서 헤드에 고체 전해질의 지르코니아를 채용하고, 지르코니아의 임피던스 또는 임피던스의 위상각을 측정함으로써 분자 중에 수소 원자를 함유한 가연성 가스의 농도를 검지하는 기술이 개시되어 있다.
- [0012] 특허문헌 3에는 센서 헤드에 서미스터 소자를 채용하고, 서미스터 소자의 저항을 측정함으로써 수소 가스를 검지하는 기술을 개시하고 있다. 이것은 수소 가스와 공기에서 열전도율이 다르기 때문에 센서 헤드 주위의 수소 가스 농도에 따라 방열 특성이 다르고, 그것에 따라 서미스터 소자의 열평형 온도가 다르다고 하는 현상을 이용한 것이다.
- [0013] 특허문헌 1 : 일본 특허공개 2001-319688호 공보
- [0014] 특허문헌 2 : 일본 특허 제 2981545호 공보
- [0015] 특허문헌 3 : 일본 특허공개 2007-141489호 공보
- [0016] 특허문헌 4 : 일본 특허공개 2004-125513호 공보
- [0017] 특허문헌 5 : 일본 특허공개 2002-071611호 공보
- [0018] 특허문헌 6 : 일본 특허공개 2002-289243호 공보
- [0019] 특허문헌 7 : 일본 특허공개 평7-103924호 공보
- [0020] 특허문헌 8 : 일본 특허공개 2006-90812호 공보
- [0021] 특허문헌 9 : 일본 특허공개 2004-37235호 공보

발명의 상세한 설명

- [0022] 그러나, 상술한 특허문헌 1~3에 기재된 전지는 모두 액상의 이온 전도체인 이온 액체를 사용하는 것이기 때문에, 전지를 구성할 때 케이싱에 전해액을 충전해서 봉입할 필요가 있어 그 제조 공정이 번잡해짐과 아울러 과충전이나 기계적 충격 등에 의해 액누설이 발생할 우려도 있어, 그 취급에 많은 제약이 부과된다고 하는 문제가 있었다.
- [0023] 또한, 특허문헌 4에 기재된 수소 센서는 수소 흡장성의 단체 금속 또는 합금 으로 형성되는 감응부에 수소 가스가 흡장됨으로써 변화하는 전기 저항값을 검출하는 것이고, 감응부에 수소가 흡장된 상태가 유지되기 때문에 다이나믹한 변동에 추종할 수 없고, 차회의 계측시에 대비해서 흡장된 수소를 감응부로부터 방출하기 위한 퍼지 조작이 필요하게 된다고 하는 문제가 있었다.
- [0024] 특허문헌 5에 기재된 수소 가스 센서에서는 표면에 흡착된 산소와 수소 가스의 반응에 따른 금속 산화물 반도체의 전기 저항의 변화를 검출하는 것이기 때문에, 산소 분자의 흡탈착을 충분하게 생기시키기 위해 감응부의 소자 온도를 400℃ 정도로 가열하는 가열 소자를 설치할 필요가 있다. 그 때문에 소비 전력이 증가한다고 하는 문제나, 내열 구조를 구비할 필요가 있다고 하는 문제가 있고, 또한 수소 가스 이외에도 메탄 가스나 일산화탄소 가스 등의 가연성 가스에도 응답하여, 가스 선택성이 없다고 하는 문제도 있었다.
- [0025] 또한 특허문헌 6에 기재된 투과 수소 가스량 측정 장치에서는 고체 고분자 전해질막으로서 사용되는 퍼플루오로술폰산 수지는 습윤 환경 하에서 양호한 수소 이온 전도성을 나타내는 것이지만, 건조 조건 하에서는 효과적으로 기능시킬 수 없고, 또한 가교 구조가 아니기 때문에 고온에서 물을 다량으로 함유하면 강도가 저하된다고 하는 문제가 있었다. 또한 퍼플루오로술폰산 수지는 막의 제조 공정이 번잡하기 때문에 제조 비용이 높아, 비용 저감이라고 하는 관점에서 한층 더 개량이 요망되고 있었다.
- [0026] 특허문헌 7, 8에 개시된 기술에서는 센서 헤드가 적절하게 동작하는 온도가 높기 때문에, 센서 헤드를 동작 온도까지 가열하기 위한 히터를 설치할 필요가 있다. 예를 들면, 전형적인 동작 온도로서 특허문헌 7에서는 400℃, 특허문헌 8에서는 500℃~1000℃가 기재되어 있다. 또한 특허문헌 9에 개시된 기술에서는 분위기의 방열

특성은 수소 가스 농도뿐만 아니라 습도에도 영향을 받기 때문에, 습도에 의한 영향을 캔슬하기 위해서 4개의 서미스터 소자를 이용하여 센서 헤드를 구성하고 있다. 이렇게, 센서 헤드 주변에 히터를 설치하거나, 복수의 서미스터 소자를 이용하여 센서 헤드를 구성하거나 하면, 수소 가스 검지 장치의 구조가 복잡하게 되어 소형화 및 저비용화를 방해하는 요인이 된다.

- [0027] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 감안하여, 전기 화학 디바이스나 수소 가스 센서에 적합하게 사용할 수 있는 고체 이온 전도체를 제공하는 점에 있다. 그리고, 이러한 고체 이온 전도체를 사용함으로써 제조 공정이 간단하고 액누설이 발생할 우려가 없는 전기 화학 디바이스나, 퍼지 조작을 하지 않고 양호한 수소 가스 선택성을 구비하면서도 검출 특성이 환경 조건에 크게 좌우되는 일없이 고정밀도로 검출할 수 있고, 또한 비교적 저렴하게 구성할 수 있는 수소 가스 센서 및 수소 가스 검지 장치를 제공하는 점에 있다.
- [0028] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 의한 고체 이온 전도체의 특징 구성은 전기 화학 디바이스에 사용되는 이온 전도체로서, 이온 액체와 수지의 혼합물을 경화 처리해서 얻어지는 점에 있다.
- [0029] 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 수지에 이온 액체를 혼입해서 경화 처리함으로써 보형성을 구비한 안정된 고체 이온 전도체가 얻어진다고 하는 새지견을 얻는데 이르렀다. 그리고, 이러한 고체 이온 전도체가 2차 전지, 전기 2중층 콘덴서, 일렉트로크로믹 디스플레이, 수소 가스 센서 등의 전기 화학 디바이스에 적합하게 사용되는 것을 찾아낸 것이다.
- [0030] 상기 고체 이온 전도체는 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나에 상기 이온 액체를 혼합한 후에 경화 처리함으로써 얻어진다.
- [0031] 이온 액체를 혼입하는 수지로서 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나를 선택함으로써 임의의 형상으로 가공할 수 있는 고체 이온 전도체가 얻어져, 전기 화학 디바이스 구성의 자유도를 확보할 수 있게 되는 것이다.
- [0032] 상기 이온 액체는 이미다졸륨계 이온, 피리디늄계 이온, 지방족 아민계 이온, 지환식 아민계 이온, 지방족 포스포늄 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 양이온 부위를 갖는 것이고, 할로젠 이온, 할로젠계 이온, 포스포네이트계 이온, 붕산계 이온, 트리플레이트계 이온, 이미드계 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 음이온 부위를 갖는 것인 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 의한 전기 화학 디바이스의 특징 구성은 상술한 고체 이온 전도체를 사이에 두고 1쌍의 전극이 형성되어 있는 점에 있고, 이러한 구성에 의해 안정된 발전 특성을 구비한 전지 등의 전기 화학 디바이스를 얻을 수 있게 된다.
- [0034] 또한, 상기 고체 이온 전도체는 상기 전극의 종류에 따른 이온을 함유하는 전해질염이 첨가되어 있는 것이 바람직하다. 선택되는 전극의 종류에 따라서 전극 간의 이온 전도체 중에 필요로 되는 이온이 정해지기 때문에, 전극의 종류에 따른 이온을 함유하는 전해질염을 이온 액체에 첨가함으로써 양호한 특성의 전기 화학 디바이스가 얻어지게 된다.
- [0035] 본 발명에 의한 전기 화학 디바이스의 제조 방법의 특징 구성은 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정과, 상기 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시키는 경화 처리 공정과, 상기 경화 처리 공정에서 경화된 이온 전도체에 1쌍의 전극을 형성하는 전극 형성 공정으로 이루어지는 점에 있다.
- [0036] 본 발명에 의한 수소 가스 센서의 특징 구성은 상술한 고체 이온 전도체로 구성되는 기재 중 적어도 일측면에 촉매층이 형성된 검출부를 구비하고 있는 점에 있다.
- [0037] 본 발명자는 예의 연구를 거듭한 결과, 이러한 고체 이온 전도체를 기재로 해서 적어도 그 일측면에 금속 등으로 이루어지는 촉매층을 형성함으로써 발전 특성이 나타나는 것이 확인되고, 이러한 촉매층을 향해서 수소 가스를 공급했을 때에 수소 가스 농도에 따라서 발전 특성이 변동하는 것, 즉 수소 가스 센서로서 이용할 수 있는 것이 확인된 것이다.
- [0038] 이러한 수소 가스 센서는 검출부가 통기성을 갖는 전극으로 접합되어 있는 것이 바람직하고, 예를 들면 촉매층이 형성된 측의 전극에 수소 가스를 공급함과 아울러 대향 전극에 산소 또는 공기를 공급함으로써 양호하게 수소 가스 농도를 검출할 수 있다.
- [0039] 촉매층이 기재 중 적어도 일측면에 담지되어 수소 가스와 접촉함으로써 촉매기능을 갖는 금속 또는 합금, 또는

촉매 활성을 갖는 유기금속 또는 유기물로 구성되어 있는 것이 바람직하고, 예를 들면 스피터링에 의해 촉매를 담지할 경우에는 촉매 담지체 상에 담지되는 촉매의 입경 분포, 담지량을 적절하게 제어할 수 있기 때문에, 양호한 발전 특성을 얻을 수 있는 점에서 바람직하다.

- [0040] 또한, 촉매층이 기재 중 적어도 일측면에 담지되어 수소 gas와 접촉함으로써 촉매 기능을 갖는 탄화물인 몰리브덴 카바이드를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0041] 수소 분해 촉매로서 비교적 흔히 사용되고 있는 백금(Pt) 또는 백금계 금속 촉매는 매우 고가의 재료이기 때문에, 수소 가스 센서의 제조 비용의 상승을 초래하여 수소 가스 센서의 보급을 방해하는 요인의 일부가 된다.
- [0042] 그러나, 수소 가스 센서의 검출 성능은 일반적으로 촉매량에 비례하기 때문에 고가의 촉매이어도 안이하게 사용량을 줄일 수 없어, 수소 가스 센서로서의 소정의 성능을 유지하기 위해서는 현실적인 한계가 존재한다.
- [0043] 그래서, 본원 발명자들은 백금(Pt) 촉매의 대체로서 여러 가지 촉매 재료를 시험 연구한 결과, 수소 분해 반응에 관해서 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)가 백금(Pt) 촉매에 비하여 손색이 없는 촉매 작용을 나타내는 것을 확인한 것이다.
- [0044] 또한, 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)는 백금(Pt) 가격과 비교해서 수십분의 1로 매우 저렴한 재료이기 때문에, 수소 가스 센서의 제조 비용을 매우 효과적으로 저감시킬 수 있게 되는 것이다.
- [0045] 본 발명에 의한 수소 가스 센서의 제조 방법의 특징 구성은 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정과, 상기 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시켜서 기재를 형성하는 경화 처리 공정과, 상기 경화 처리 공정에서 경화된 기재 중 적어도 일측면에 1촉매층을 형성하는 촉매층 형성 공정으로 이루어지는 점에 있다.
- [0046] 본 발명에 의한 수소 가스 검지 장치의 특징 구성은 상술한 어느 하나의 수소 가스 센서와, 상기 검출부에 접합된 1쌍의 전극 간의 단자 간 전압을 측정하는 전압 측정부와, 상기 검출부의 임피던스 특성을 측정하는 임피던스 측정부와, 상기 임피던스 측정부에 의해 측정된 임피던스 특성의 변화에 대한 상기 전압 측정부에 의해 측정된 단자 간 전압의 변화가 소정값 이상일 때에 수소 가스의 농도가 변화되었다고 판단하는 제어부를 구비하고 있는 점에 있다.
- [0047] 상기 제어부는 상기 임피던스 측정부에 의해 측정된 임피던스 특성 및 상기 전압 측정부에 의해 측정된 단자 간 전압을 메모리에 보존하고, 전회 측정된 임피던스 특성과 금회 측정된 임피던스 특성으로부터 임피던스 특성의 변화를 도출하고, 전회 측정된 단자 간 전압과 금회 측정된 단자 간 전압으로부터 단자 간 전압의 변화를 도출하는 것이 바람직하다.
- [0048] 이 경우, 상기 제어부는 이하의 식으로 나타내는 임피던스 변화율(ΔC_p) 및 전압 변화율(ΔV)로부터 그들의 비($\Delta V/\Delta C_p$) 또는 그들의 차($\Delta V-\Delta C_p$)를 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화로서 도출하는 것이 바람직하다.
- [0049] 임피던스 변화율(ΔC_p)= $(|C_{p2}-C_{p1}|)/C_{p1}$
- [0050] 전압 변화율(ΔV)= $(|V_2-V_1|)/V_2$
- [0051] 또한, 식 중 C_{p1} ; 임피던스의 전회 측정값, C_{p2} ; 임피던스의 금회 측정값, V_1 ; 단자 간 전압의 전회 측정값, V_2 ; 단자 간 전압의 금회 측정값이다.
- [0052] 또한, 상기 제어부는 이하의 식으로 나타내는 임피던스 변화율(ΔC_p) 및 전압 변화율(ΔV)로부터 그들의 비($\Delta V/\Delta C_p$) 또는 차($\Delta V-\Delta C_p$)를 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화로서 도출하는 것이 바람직하다.
- [0053] 임피던스 변화율(ΔC_p)= $(|C_{p2}-C_{p1}|)/C_{p1}$
- [0054] 전압 변화율(ΔV)= $(|V_2-V_1|)/V_2$
- [0055] 또한, 식 중 C_{p1} ; 임피던스의 전회 측정값, C_{p2} ; 임피던스의 금회 측정값이고, V_1 ; 단자 간 전압의 전회 측정값, V_2 ; 단자 간 전압의 금회 측정값이다.
- [0056] 또한, 상기 제어부는 이하의 식으로 나타내는 임피던스 변화율(ΔC_p) 및 전압 변화율(ΔV)로부터 그들의 비($\Delta V/\Delta C_p$) 또는 차($\Delta V-\Delta C_p$)를 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화로서 도출하는 것이

바람직하다.

- [0057] 임피던스 변화율(ΔC_p)= $(|C_{p2}-C_{p1}|)/\Delta T$
- [0058] 전압 변화율(ΔV)= $(|V_2-V_1|)/\Delta T$
- [0059] 또한, 식 중 C_{p1} ; 임피던스의 전회 측정값, C_{p2} ; 임피던스의 금회 측정값이고, V_1 ; 단자 간 전압의 전회 측정값, V_2 ; 단자 간 전압의 금회 측정값, ΔT ; 전회 측정시부터 금회 측정시까지의 시간이다.
- [0060] 상기 수소 가스 검지 장치는 외부에 수소 가스 검지를 통보하는 수소 가스 검지 통보 수단을 더 구비하고, 상기 제어부는 수소 가스의 농도가 변화되었다고 판단했을 때에 상기 수소 가스 검지 통보 수단에 수소 가스 검지를 통보시키는 것이 바람직하다.
- [0061] 본 발명에 의한 수소 가스 검지 방법의 특징 구성은 상술한 어느 하나의 수소 가스 센서에 대하여, 상기 검출부에 접합된 1쌍의 전극 간의 단자 간 전압을 측정하는 전압 측정 스텝과, 상기 검출부의 임피던스 특성을 측정하는 임피던스 측정 스텝과, 상기 임피던스 측정 스텝에 의해 측정된 임피던스 특성의 변화에 대한 상기 전압 측정 스텝에 의해 측정된 단자 간 전압의 변화가 소정값 이상일 때에 수소 가스의 농도가 변화되었다고 판단하는 판단 스텝을 포함하는 점에 있다.
- [0062] (발명의 효과)
- [0063] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 전기 화학 디바이스나 수소 가스 센서에 적합하게 사용할 수 있는 고체 이온 전도체를 제공할 수 있게 되었다.
- [0064] 그리고, 이러한 고체 이온 전도체를 사용함으로써 제조 공정이 간단하고 액누설이 발생할 우려가 없는 전기 화학 디바이스나, 퍼지 조작을 하는 일없이 양호한 수소 가스 선택성을 구비하면서도 검출 특성이 환경 조건에 크게 좌우되는 일없이 고정밀도로 검출할 수 있고, 또한 비교적 저렴하게 구성할 수 있는 수소 가스 센서 및 수소 가스 검지 장치를 제공할 수 있게 되었다.

실시예

- [0102] [실시형태 1]
- [0103] 이하, 본 발명에 의한 고체 이온 전도체 및 고체 이온 전도체를 사용한 전기 화학 디바이스의 일례인 전지에 대하여 설명한다.
- [0104] 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 의한 전기 화학 디바이스로서의 전지 (4)는 막 형상으로 성형된 고체 이온 전도체(1)의 양면에 1쌍의 전극(3a,3b)을 배치해서 구성되어 있다.
- [0105] 고체 이온 전도체(1)는 이온 액체와 수지의 혼합물을 경화 처리함으로써 얻어진다. 구체적으로는 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나에 이온 액체를 혼합한 후에 경화 처리되어서 얻어진다.
- [0106] 수지로서 광경화 수지를 채용할 경우에는 이온 액체와 광경화 수지와 광중합 개시제와 필요에 따라서 안정제 등을 교반 혼합한 후에 막 형상으로 성형하고, 예를 들면 자외선을 조사함으로써 막 형상의 고체 이온 전도체(1)가 얻어진다.
- [0107] 광경화 수지로서 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르 수지, 디아조 수지, 아지드 수지 등을 사용할 수 있다. 여기에서 본 발명에서 말하는 광경화 수지란, 자외선 경화 수지, 가시광 경화 수지, 전자빔 경화 수지를 포함하는 넓은 개념을 의미하는 것이다.
- [0108] 수지로서 열경화성 수지를 채용할 경우에는 이온 액체와 열경화 수지와 반응제를 교반 혼합한 후에 막 형상으로 성형해서 가열 처리함으로써 막 형상의 고체 이온 전도체(1)가 얻어진다.
- [0109] 열경화성 수지로서 페놀 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄, 폴리이미드, 요소 수지, 푸란 수지, 실리콘 수지, 알릴 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0110] 수지로서 열가소성 수지를 채용할 경우에는 이온 액체와 고온에서 용융 상태에 있는 열가소성 수지를 교반 혼합한 후에 막 형상으로 성형해서 냉각 처리함으로써 막 형상의 고체 이온 전도체(1)가 얻어진다.
- [0111] 열가소성 수지로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 범용 수지 이외에 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드 등의 엔지니어링 플라스틱, 슈퍼엔지니어링 플라스틱 등을 사용할 수

있다.

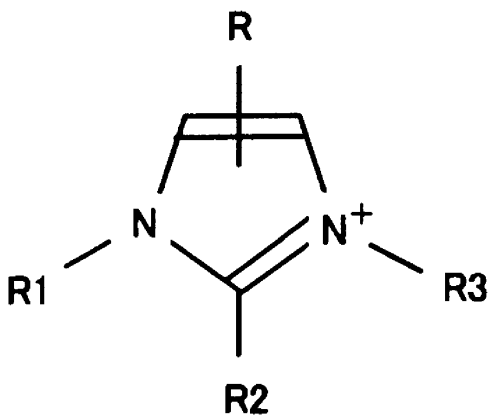
[0112] 본 발명에 사용되는 이온 액체는 특별히 제한되는 것은 아니고, 화학식 1에 나타내는 이미다졸륨계 이온, 화학식 2에 나타내는 피리디늄계 이온, 화학식 3에 나타내는 지방족 아민계 이온, 화학식 4에 나타내는 지환식 아민계 이온, 화학식 5에 나타내는 지방족 포스포늄계 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 양이온 부위를 갖는 것이고, 할로겐 이온, 할로젠계 이온, 포스포네이트계 이온, 붕산계 이온, 트리플레이트계 이온, 이미드계 이온 중에서 선택되는 어느 1종 또는 복수종의 음이온 부위를 갖는 것이면 된다.

[0113] 또한, 이온 액체에 전극의 종류에 따른 이온을 함유하는 전해질염이 첨가되는 것이 바람직하다.

[0114] 예를 들면, 부극에 리튬 금속을 사용하는 리튬 이온 전지의 경우에 리튬의 석출, 용해 반응이 발생하는 부극에는 리튬을 함유하는 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 등의 전해질염을 첨가함으로써 안정된 발전 특성이 얻어진다. 이들 전해질염은 특별히 한정되는 것은 아니고, 전극에 필요한 양이온을 함유하고 있는 것이면 된다.

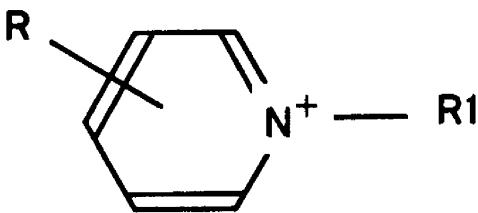
[0115] 또한, 화학식으로 나타내는 R, R1, R2, R3은 수소, 알킬기, 아릴기, 및 알콕시알킬기 중 어느 하나이다.

화학식 1



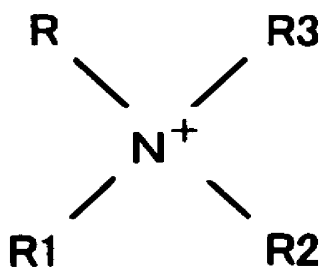
[0116]

화학식 2



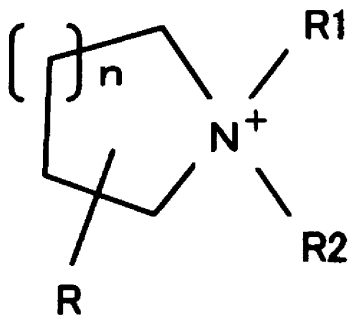
[0117]

화학식 3



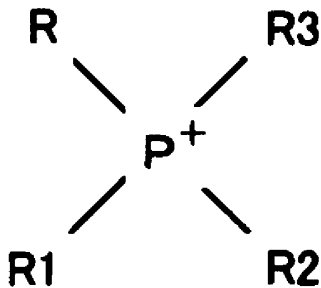
[0118]

화학식 4



[0119]

화학식 5



[0120]

[0121] 이렇게 해서 성형된 고체 이온 전도체(1)의 양면에 형성되는 전극(3a,3b)의 재료로서, 이온화 경향이 다른 임의의 2종류의 금속을 채용할 수 있다.

[0122] 특히, 전지로서 구성할 경우에는 부극에 산화환원전위가 낮은 알칼리 금속이나 알칼리 토류금속 등의 이온화 경향이 큰 금속, 또는 그들의 합금을 사용함으로써 고전압을 확보할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0123] 또한, 전기 이중층 콘덴서로서 구성할 경우에는 1쌍의 전극(3a,3b)을 동종의 금속 또는 탄소 등으로 구성하면 좋다.

[0124] 이들 전극은 스퍼터링, 진공 증착, 전자 조사, CVD, PVD, 합침, 스프레이 코팅, 스프레이 열분해, 혼합, 분무, 롤이나 인두에 의한 도포, 스크린 인쇄, 혼련법, 광전해법, 코팅법, 졸겔법, 디핑법 등에 의해 형성할 수 있다.

[0125] 상술한 실시형태에서는 전기 화학 디바이스의 일례로서 주로 전지에 대하여 설명했지만, 본 발명에 의한 전기 화학 디바이스는 전지에 한정되는 것은 아니고, 전기 이중층 콘덴서, 일렉트로크로믹 디스플레이, 후술하는 수소 가스 센서 등 이온 전도체를 사이에 두고 1쌍의 전극이 형성된 전기 화학 디바이스에 적용할 수 있다.

[0126] 또한, 고체 이온 전도체(1)의 형상은 막 형상에 한정되는 것은 아니고, 면 형상체를 소용돌이 형상으로 형성한 것, 입체로 형성한 것 등 제조되는 전기 화학 디바이스의 형상에 맞춰서 적절한 형상으로 성형하면 좋다. 그리고, 전지(4)는 각 전극(3a,3b)과 접촉한 단자를 구비한 케이스에 수용함으로써 최종 제품이 구성된다.

[0127] 즉, 본 발명에 의한 전기 화학 디바이스의 제조 방법은 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정과, 상기 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시키는 경화 처리 공정과, 상기 경화 처리 공정에서 경화된 이온 전도체에 1쌍의 전극을 형성하는 전극 형성 공정을 구비해서 구성된다.

[0128] [실시형태 1의 실시예]

[0129] 이하에 상술한 실시형태 1에 대응하는 실시예를 설명한다.

[0130] (실시예 1) 이온 액체로서 간토카가쿠가부시키가이샤로부터 구입한 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 광경화 수지로서 니혼유피카가부시키가이샤제의 에폭시아크릴레이트 수지(상품명 : 네오폴), 다이니폰사제의 라디칼 개시제(광중합 개시제)를 준비했다.

[0131] 또한, 라디칼 개시제는 MMMP(2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모노폴리노프로판-1), BDMB(2-벤질-2디메틸아미

노-1-(모노폴리노페닐)-부탄-1) 등을 적당하게 사용할 수도 있다.

- [0132] 도 2(a)에 나타내는 바와 같이, 우선 네오폴(10g)(도면 중, 부호 5)에 상술한 이온 액체 0.5ml(도면 중, 부호 6) 및 라디칼 개시제(다이니폰사제) 0.23g을 첨가하고, 마노 유발(7)에서 균일해질때 까지 유발(8)을 사용해서 교반 혼합한다.
- [0133] 이때, 투명한 에폭시아크릴레이트 수지가 백색의 겔 형상으로 될 때까지 교반 혼합을 행한다. 또한, 이온 액체와 광경화성 수지의 혼합비는 이 값에 한정되는 것은 아니고, 적당하게 설정되는 값이다.
- [0134] 도 2(b)에 나타내는 바와 같이, 교반 혼합 후에 투명 PET 필름(10) 상에 백색의 겔(1)을 적당량 떨어뜨리고, 그 위에 투명 PET 필름(11)을 더 겹치고, 그 위로부터 유리봉(코터)(12)으로 가압함으로써 백색 겔(1)을 막 형상으로 편다.
- [0135] 도 2(c)에 나타내는 바와 같이, 또한 수은 램프(360nm)를 30초 조사해서 수지를 경화시킨 후에 투명 PET 필름(10,11)을 박리하여, 도 2(d)에 나타내는 바와 같이 기재로서의 고체 이온 전도체(1)를 성형했다.
- [0136] 막두께를 측정된 결과 100 μ m이었지만, 본 발명에서는 막두께는 한정되는 것은 아니고, 제막할 수 있는 두께이면 된다. 또한, 바람직하게는 50 μ ~ 300 μ m 사이이다.
- [0137] 도 2(e)에 나타내는 바와 같이, 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 스퍼터링 조건은 Ar 20cc, RF 300W, 기판 회전 속도 1.6rpm이다.
- [0138] 즉, 전기 화학 디바이스는 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정과, 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시키는 경화 처리 공정과, 경화 처리 공정에서 경화된 이온 전도체에 1쌍의 전극을 형성하는 전극 형성 공정에 의해 제조된다.
- [0139] 스퍼터링 종료 후에 도 3에 나타내는 바와 같이, 한쪽면에 백금(Pt)의 전극이 형성된 고체 이온 전도체(1)의 양면을 구리 전극(14,14)으로 끼우고 측정기(13)[디지털 멀티미터(IWATSU VOAC 7523)]로 전압을 측정된 결과, 500mV의 전압이 확인되고, 30nA의 전류를 인출할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0140] (실시예 2) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 알루미늄(Al)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 스퍼터링 조건은 Ar 50cc, DC 620W, 전류 2A, 기판 회전 속도 6rpm이다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정된 결과, 20mV의 전압이 확인되었다.
- [0141] (실시예 3) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 금(Au)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 스퍼터링 조건 : Ar 20cc, DC 620W, 전류 2A, 기판 회전 속도 6rpm이다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정된 결과, 215mV의 전압이 확인되었다.
- [0142] (실시예 4) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 팔라듐(Pd)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 스퍼터링 조건 : Ar 20cc, DC 640W, 전류 2A, 기판 회전 속도 6rpm. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정된 결과, 290mV의 전압이 확인되었다.
- [0143] (실시예 5) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽의 면에 알루미늄(Al)을 스퍼터링하고, 다른쪽의 면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 백금(Pt)의 스퍼터링 조건은 실시예 1과 동일한 조건, 알루미늄(Al)의 스퍼터링 조건은 실시예 2와 동일한 조건이다.
- [0144] 양면의 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 충전 전압 2.0V로 10분간 충전하면 약 1.6V 정도로 충전되는 것이 확인되었다. 이 때의 충전 특성을 도 4에 나타낸다.
- [0145] 이렇게 하여 충전된 고체 이온 전도체(1)를 기재로 하는 시료에 1.8 Ω 의 저항을 접속해서 방전 특성을 측정된 결과, 초기에 비교적 대용량의 전류가 흘러서 전압이 저하되고, 그 후 약 200mV 정도로 정전류가 흐르는 것, 즉 2차 전지로서의 충방전 특성이 얻어지는 것이 확인되었다. 이 때의 방전 특성을 도 5(a), (b)에 나타낸다.
- [0146] (실시예 6) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 양면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 스퍼터링 조건은 실시예 1과 동일한 조건이다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정된 결과, 전압은 확인되지 않았다. 즉, 적어도 고체 이온 전도체의 양면에 동종의 금속 전극을 형성해도 방전 특성은 나타나지 않았다.
- [0147] (실시예 7) 광경화 수지로서 실시예 1~6에서 사용한 니혼유피카가부시킴이샤제의 에폭시아크릴레이트 수지

(상품명 : 네오폴)를 대신하여 니혼유피카가부시킴이사의 우레탄아크릴레이트 수지(상표 : 8965-85)를 사용하고, 실시예 1과 같은 순서에 따라서 기재로서의 고체 이온 전도체(1)를 성형했다.

- [0148] 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 스퍼터링 조건은 실시예 1과 동일한 조건이다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정할 결과, 100mV의 전압이 확인되었다.
- [0149] (실시예 8) 이온 액체로서 실시예 1~6에서 사용한 간토카가쿠가부시킴이사로부터 구입한 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트를 대신하여 간토카가쿠가부시킴이사로부터 구입한 N-메틸-N-프로필피페리듐비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드를 사용하고, 실시예 1과 같은 순서에 따라서 기재로서의 고체 이온 전도체(1)를 성형했다.
- [0150] 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 스퍼터링 조건은 실시예 1과 동일한 조건이다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정할 결과, 200mV의 전압이 확인되었다.
- [0151] [실시형태 2]
- [0152] 이하, 본 발명에 의한 고체 이온 전도체 및 고체 이온 전도체를 사용한 전기 화학 디바이스의 다른 예인 수소 가스 센서 및 그 제조 방법을 설명한다.
- [0153] 도 6에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 의한 전기 화학 디바이스로서의 수소 가스 센서(4)는 막 형상으로 성형된 고체 이온 전도체(1) 중 적어도 일측면에 촉매층(2)이 형성된 검출부를 구비하고, 촉매층(2)을 사이에 두고 양면에 전극(3a,3b)이 배치되어 있다.
- [0154] 고체 이온 전도체(1)는 [실시형태 1]에서 설명한 바와 같이, 이온 액체와 수지의 혼합물을 경화 처리함으로써 얻어진다. 이하의 설명에서는 고체 이온 전도체(1)에 관해서 [실시형태 1]에서 설명한 내용과 중복되는 기재는 생략한다.
- [0155] 촉매층(2)을 구성하는 촉매(2a)로서, 수소 가스와 접촉함으로써 촉매 기능을 갖는 금속, 합금, 유기금속, 유기물 또는 탄화물 등을 적절하게 사용할 수 있다.
- [0156] 이러한 촉매(2a)는 스퍼터링에 의한 박막 형성법을 이용하여 기재인 고체 이온 전도체(1)의 적어도 일측면에 담지된다.
- [0157] 촉매(2a)로서 높은 촉매 활성을 갖는 백금(Pt) 또는 백금 합금이 적절하게 사용되지만, 그 밖에 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 망간(Mn), 이트륨(Y), 바나듐(V), 니오브(Nb), 티타늄(Ti), 지르코니아, 희토류 금속 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 합금을 사용할 수 있다.
- [0158] 또한, 촉매(2a)로서 수소 가스와 접촉함으로써 촉매 활성을 갖는 유기금속 또는 유기물을 사용할 수도 있다. 이러한 유기금속 촉매로서, 예를 들면 N,N'-비스(살리실리덴)에틸렌-디아미노-메탈(=Ni, Fe, V 등), N,N'-모노-8-퀴놀리-σ-페닐렌디아미노-메탈(=Ni, Fe, V 등) 등을 사용할 수 있고, 유기물로서는, 예를 들면 피롤로피롤 적색 안료, 디피리딜 유도체를 사용할 수 있다.
- [0159] 또한, 촉매(2a)로서 수소 가스와 접촉함으로써 촉매 기능을 갖는 탄화물을 사용할 수 있고, 몰리브덴 카바이드(Mo₂C), 또는 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)를 함유하는 재료를 사용할 수도 있다. 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)를 사용할 경우에 대해서는 뒤에 상술한다.
- [0160] 촉매층(2)을 형성하는 방법으로서, 스퍼터링 이외의 공지의 방법을 채용할 수도 있다. 예를 들면 진공증착법, 전자조사법, CVD, PVD, 함침법, 스프레이 코팅법, 스프레이 열분해법, 혼합법, 분무법, 물이나 인두에 의한 도포법, 스크린 인쇄법, 혼련법, 광전해법, 코팅법, 졸겔법, 디핑법 등을 채용해서 촉매층(2)을 형성할 수 있다.
- [0161] 전극(3a,3b)은 다수의 세공이 형성된 구리니켈 합금 박막 등으로 구성할 수 있고, 양호한 도전성을 구비한 금속 다공성 소결체로 구성할 수도 있다.
- [0162] 상술한 수소 가스 센서(4)에서는 백금을 이용하여 촉매층(2)이 형성되고, 상기 촉매층(2)과, 기재인 고체 이온 전도체(1)를 사이에 두고 대향 배치된 전극(3b) 사이에서 전지가 구성되어, 일정한 기전력이 발생하고 있다. 그 상태에서 촉매층(2)측의 전극(3a)에 수소 가스가 유입되면, 촉매(2a)의 작용에 의해 수소가 수소 이온과 전자로

분해되고, 그 영향으로 기전력이 저하된다.

- [0163] 이 현상의 원인은 명확하게 되어 있지 않지만, 이하와 같이 추정된다. 예를 들면, 백금보다 이온화 경향이 높은 금속으로 전극(3b)을 구성할 경우에, 애노드측의 전극(3b)으로부터 외부 회로를 통해서 캐소드측의 백금에 전자를 공급하도록 기전력이 발생한다. 이때 백금측에 수소 가스가 접촉하면, 백금에 의한 촉매 기능에 의해 수소 가스가 수소 이온과 전자로 분해되고, 분해에 의해 발생한 전자가 백금측으로 흘러가서 방전 상태가 변화한다고 추정된다.
- [0164] 그리고, 센서(4)의 출력 전압값의 변동과 센서(4)의 주위 환경에 유입되는 수소 가스의 농도 사이에는 명확한 상관 관계가 밝혀져 있다. 따라서, 기전력을 계측함으로써 수소 가스 농도를 검출할 수 있다. 구체적으로는, 양전극(3a,3b) 사이에 흐르는 전류를 전압으로 변환하는 고입력 임피던스의 증폭 회로를 형성하고, 상기 증폭 회로의 출력 전압을 검출함으로써 수소 가스의 농도를 구할 수 있다.
- [0165] 수소 가스 센서(4)는 고체 이온 전도체(1)로 구성되는 기재 중 적어도 일측면에 촉매층이 형성되어 있으면 되고, 양면에 촉매층이 형성되는 것이어도 된다. 그러나, 후자의 경우에는 양면에 형성하는 촉매층이 각각 이온화 경향이 다른 촉매 금속으로 형성될 필요가 있다.
- [0166] 막 형상으로 형성된 기재의 막두께는 특별히 제한되는 것은 아니고, 소기의 효과가 얻어지는 범위에서 적당하게 설정할 수 있다. 또한, 기재는 면 형상체에 한정되지 않고, 입체로 구성되는 것이어도 된다. 이 경우, 전극의 형성면이 대향면에 한정되는 것도 아니다.
- [0167] 촉매층(2)을 형성하기 위한 촉매로서 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0168] 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)는 백금(Pt)에 비하여 매우 저렴하고, 스퍼터 장치에 사용되는 타깃의 시판 가격으로 백금(Pt)의 1/20 정도이다.
- [0169] 따라서, 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)를 백금(Pt)의 대체 촉매로서 사용하면, 백금(Pt)을 사용했을 경우보다 수소 가스 센서의 제조 비용을 대폭적으로 저감할 수 있다. 이것에 의해, 종래에 비하여 수소 가스 센서의 생산성을 비약적으로 높일 수 있게 된다.
- [0170] 본 발명에 의한 수소 가스 센서의 수소 가스 검출 능력은 수소 가스와 접촉하는 촉매 면적에 비례하기 때문에, 촉매의 기재로의 담지량을 증가시킴으로써 수소 가스 검출 능력을 높일 수 있게 된다. 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)를 촉매로서 사용하면, 비용적 관점으로부터 촉매의 기재로의 담지량을 증가시키는 것도 용이하게 된다.
- [0171] 가령 백금(Pt) 촉매에 비하여 몰리브덴 카바이드(Mo_2C) 촉매의 촉매 성능이 약간 낮다고 평가되는 경우라도, 이러한 촉매 성능의 차를 보충하기 위해 촉매의 담지량을 증가시키는 것이 용이하게 될 수 있게 되는 것이다.
- [0172] 예를 들면, 도 7에 나타내는 바와 같은 수소 가스 센서를 실현할 수 있다. 상기 수소 가스 센서(4)는 고체 이온 전도체(1)의 일단측 양면(1a,1b)의 소정 영역에 각각 몰리브덴 카바이드(200)를 담지시킨 촉매층(20a,20b)이 형성되고, 각 촉매층(20a,20b)에 대향해서 음극으로서 기능하는 전극[3a,3b(3)]이 배치되어 있다. 또한, 고체 이온 전도체(1)의 타단측에 양극(陽極)으로서 기능하는 전극[3c(3)]이 배치되어 있다. 또한, 도면 중에 300a, 300b는 전극(3)에 형성된 세공을 나타내고, 가스 유로로서 기능하는 것이다.
- [0173] 상술한 구성에 의하면, 고체 이온 전도체(1)의 양면에 이르는 넓은 면적을 수소 검출 영역으로 할 수 있어, 수소 가스 검출 능력을 높일 수 있다.
- [0174] 일반적으로 백금(Pt) 촉매는 수소에 대하여 약간 과잉의 반응성을 나타내기 때문에, 백금(Pt) 촉매를 사용한 수소 가스 센서에서는 일단 수소 가스를 검지한 후에도 잔류 수소에 대하여 불필요한 수소 분해 반응이 계속되도록 작용하는 경우가 있다.
- [0175] 그러나, 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)를 촉매로 사용할 경우에는 수소와 과잉 반응을 일으킬 일은 없고, 수소 접촉 후의 수초에 통상의 출력 상태로 복귀한다고 하는 촉매 특성을 나타내기 때문에, 수소 가스 농도의 다이내믹한 변동에 대하여도 응답성 좋게 적절하게 검출할 수 있게 된다.
- [0176] 또한, 백금(Pt) 촉매에서는 촉매 표면에 일산화탄소가 부착되어 촉매 표면이 피복되기 때문에 촉매 활성이 저하되는, 소위 「CO 피독」이라고 하는 중요한 문제가 있다.
- [0177] 그러나, 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)는 백금(Pt) 촉매와 비교해서 CO 피독에 의한 활성 저하의 영향이 작기

때문에, CO 피독에 의한 수소 검출 성능의 저하를 회피할 수 있어, 안정된 센서 성능을 유지할 수 있다.

- [0178] 따라서, 일산화탄소(CO)가 수소 가스 센서에 접촉하기 쉬운 환경, 예를 들면 수소원으로서 메탄 등의 가연 가스 연료를 사용한 연료 전지차에 사용할 경우에 특히 유용성이 높다.
- [0179] 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)를 사용한 촉매층을 스퍼터링 등의 드라이 프로세스에 의해 형성할 경우에는 전구체를 사용한 습식법과 비교해서 순서가 간편하게 완료되어 폐수 처리의 문제도 회피할 수 있기 때문에, 제조면에서도 큰 메리트를 갖는다.
- [0180] 습식법으로 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)를 얻기 위해서는, 예를 들면 일본 특허공개 2005-38818호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 몰리브덴 재료에 산소를 화합시켜서 산화몰리브덴을 생성하고(Mo+1/2O₂→MoO), 이것에 메탄가스 등의 가연 가스를 버블링시켜서 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)를 얻는 제법이 일반적이다.
- [0181] 그러나, 촉매층을 드라이 프로세스에 의해 형성할 경우에는 고체 이온 전도체가 배치된 진공 챔버 내에서 몰리브덴 카바이드(Mo₂C)로 이루어지는 타깃을 스퍼터링하거나 하는 것만으로 촉매층을 형성할 수 있다.
- [0182] 따라서, 습식법에서 필요로 되는 전구체나 가연 가스 등의 조달이나 제조 택트를 그다지 고려하는 일없이, 매우 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 습식법에 의하면 제조 과정에서 발생하는 CO가 촉매에 부착되는 CO 피독의 문제가 있지만, 촉매층을 드라이 프로세스에 의해 형성할 경우에는 그러한 문제는 발생하지 않는다.
- [0183] 이상 설명한 수소 가스 센서의 제조 방법은 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정과, 상기 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시켜서 기재를 형성하는 경화 처리 공정과, 상기 경화 처리 공정에서 경화된 기재 중 적어도 일측면에 1촉매층을 형성하는 촉매층 형성 공정을 구비해서 구성된다.
- [0184] [실시형태 2의 실시예]
- [0185] 이하에 수소 가스 센서의 실시예를 설명한다. 제조 프로세스는 앞서 나타낸 도 2와 거의 같으므로, 도 2를 유용해서 설명한다.
- [0186] 이온 액체로서 간토카가쿠가부시키가이샤로부터 구입한 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 광경화 수지로서 니혼유피카가부시키가이샤제의 에폭시아크릴레이트 수지(상품명 : 네오폴), 다이니폰사제의 라디칼 개시제(광중합 개시제)를 준비했다.
- [0187] 또한, 라디칼 개시제로서는 MMMP(2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모노폴리노프로판-1), BDMB(2-벤질-2디메틸아미노-1-(모노폴리노페닐)-부탄-1) 등을 적당하게 사용할 수도 있다.
- [0188] 도 2(a)에 나타내는 바와 같이, 우선 네오폴(10g)(도면 중, 부호 5)에 상술한 이온 액체 0.5ml(도면 중, 부호 6) 및 라디칼 개시제(다이니폰사제) 0.23g을 첨가하고, 마노 유발(7)에서 균일해질 때까지 유봉(8)을 사용해서 교반 혼합한다. 이때, 투명한 에폭시아크릴레이트 수지가 백색의 겔 형상으로 될 때까지 교반 혼합을 행한다. 또한, 이온 액체와 광경화성 수지의 혼합비는 이 값에 한정되는 것은 아니고, 적당하게 설정되는 값이다.
- [0189] 도 2(b)에 나타내는 바와 같이, 교반 혼합 후에 투명 PET 필름(10) 상에 백색의 겔(1)을 적당량 떨어뜨리고, 그 위에 투명 PET 필름(11)을 더 겹치고, 그 위로부터 유리봉(코터)(12)으로 가압함으로써 백색 겔(1)을 막 형상으로 편다.
- [0190] 도 2(c)에 나타내는 바와 같이, 또한 수은 램프(360nm)를 30초 조사해서 수지를 경화시킨 후에 투명 PET 필름(10,11)을 박리하고, 도 2(d)에 나타내는 바와 같이 기재로서의 고체 이온 전도체(1)를 성형했다.
- [0191] 막두께를 측정된 결과 100 μ m이었지만, 본 발명에서는 막두께는 한정되는 것은 아니고, 제막할 수 있는 두께이면 된다. 또한, 바람직하게는 50 μ ~ 300 μ m 사이이다.
- [0192] (실시예 1) 도 2(e)에 나타내는 바와 같이, 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 촉매층을 형성했다. 스퍼터링 조건은 Ar 20cc, RF 300W, 기관 회전 속도 1.6rpm이다.
- [0193] 즉, 수소 가스 센서는 광경화 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지 중 어느 하나로부터 선택되는 수지에 이온 액체를 혼합해서 교반하는 혼합 공정과, 혼합 공정에서 교반 혼합 처리된 이온 전도체를 경화시켜서 기재를 형성하는 경화 처리 공정과, 경화 처리 공정에서 경화된 기재 중 적어도 일측면에 1촉매층을 형성하는 촉매층

형성 공정에 의해 제조된다.

- [0194] 도 3에 나타내는 바와 같이, 스퍼터링 종료 후에 한쪽면에 백금(Pt)의 촉매층이 형성된 고체 이온 전도체(1)의 양면을 링 형상의 구리 전극(3a,3b)으로 끼워 측정기(13)[이와츠키이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7411]로 전압을 측정한 결과, 265mV의 전압이 확인되었다.
- [0195] 다음에, 상온 상습 환경 하에서 농도 100%, 4%(공기 베이스)의 수소 가스를 시린지로 40cc 쟀 후, 촉매층이 형성된 측의 전극에 분무하고, 이와츠키이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7411에 의해 전압의 변화를 측정했다.
- [0196] 농도 100%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 265mV로부터 -15mV가 되고, 농도 4%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 265mV로부터 120mV로 저하했다. 수소 가스를 접촉시킨 후, 공급을 정지하면 265mV의 전압으로 복귀했다. 이러한 측정을 반복하여 행해도 거의 같은 특성이 확인되었다.
- [0197] (실시에 2) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽면에 팔라듐(Pd)을 스퍼터링해서 촉매층을 형성했다. 스퍼터링 조건은 Ar 20cc, DC 640W, 전류 2A, 기관 회전 속도 6rpm이다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정한 결과, 442mV의 전압이 확인되었다.
- [0198] 다음에, 상온 상습 환경 하에서 농도 100%, 4%(공기 베이스)의 수소 가스를 시린지로 40cc 쟀 후, 촉매층이 형성된 측의 전극에 분무하고, 이와츠키이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7411에 의해 전압의 변화를 측정했다.
- [0199] 농도 100%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 442mV로부터 138mV가 되고, 농도 4%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 442mV로부터 411mV로 저하했다. 수소 가스를 접촉시킨 후, 공급을 정지하면 442mV의 전압으로 복귀했다. 이러한 측정을 반복하여 행해도 거의 같은 특성이 확인되었다.
- [0200] (실시에 3) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 양면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 촉매층을 형성했다. 스퍼터링 조건은 실시예 1과 동일한 조건이다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정한 결과, 전압은 확인할 수 없었다.
- [0201] 다음에, 상온 상습 환경 하에서 농도 100%, 4%(공기 베이스)의 수소 가스를 시린지로 40cc 쟀 후, 촉매층이 형성된 측의 전극에 분무하고, 이와츠키이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7411에 의해 전압의 변화를 측정했다.
- [0202] 농도 100%의 수소 가스 및 농도 4%의 수소 가스를 접촉시켜도 전압의 변화는 확인할 수 없었다. 즉, 고체 이온 전도체의 양면에 동종, 즉 이온화 경향이 같은 금속 촉매를 담지시켜도 수소 가스 센서로서의 기능은 발휘되지 않는다.
- [0203] (실시에 4) 상술한 순서로 얻어진 고체 이온 전도체의 한쪽의 면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 촉매층을 형성하고, 다른쪽의 면에 알루미늄(Al)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 백금의 스퍼터링 조건은 실시예 1과 같고, 알루미늄(Al)의 스퍼터링 조건은 Ar 20cc, DC 620W, 전류 2A, 기관 회전 속도 6rpm이다. 양면의 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정한 결과, 676mV의 전압이 확인되었다.
- [0204] 다음에, 상온 상습 환경 하에서 농도 100%, 4%(공기 베이스)의 수소 가스를 시린지로 40cc 쟀 후, 백금(Pt)층이 형성된 측의 전극에 분무하고, 이와츠키이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7411에 의해 전압의 변화를 측정했다.
- [0205] 농도 100%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 676mV로부터 170mV가 되고, 농도 4%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 676mV로부터 380mV로 저하했다. 수소 가스를 접촉시킨 후, 공급을 정지하면 676mV의 전압으로 복귀했다. 이러한 측정을 반복하여 행해도 거의 같은 특성이 확인되었다.
- [0206] (실시에 5) 이온 액체로서 실시예 1~4에서 사용한 간토카가쿠가부시키가이샤로부터 구입한 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트를 대신하여, 간토카가쿠가부시키가이샤로부터 구입한 N-메틸-N-프로필피페리듐비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드를 이용하여 상술한 순서와 같은 순서로 고체 이온 전도체를 얻었다.
- [0207] 도 2(e)에 나타내는 바와 같이, 고체 이온 전도체의 한쪽면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 촉매층을 형성했다. 스퍼터링 조건은 실시예 1과 동일한 조건이다. 양면을 구리 전극에 끼우고, 전압을 측정한 결과, 210mV의 전압이 확인되었다.

- [0208] 다음에, 상온 상습 환경 하에서 농도 100%, 4%(공기 베이스)의 수소 가스를 시린지로 40cc 쟀 후, 촉매층이 형성된 촉의 전극에 분무하고, 이와즈케이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7411에 의해 전압의 변화를 측정했다.
- [0209] 농도 100%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 210mV로부터 116mV가 되고, 농도 4%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전압이 210mV로부터 187mV로 저하했다. 수소 가스를 접촉시킨 후, 공급을 정지하면 210mV의 전압으로 복귀했다. 이러한 측정을 반복하여 행해도 거의 같은 특성이 확인되었다.
- [0210] (실시에 6) 실시예 1에서 사용한 것과 같은 고체 이온 전도체(1)의 한쪽면에 실시예 1과 동일한 조건으로 백금(Pt)을 스퍼터링해서 촉매층을 형성했다. 스퍼터링 종료 후에 양면을 구리 전극으로 끼우고, 측정기(13)[이와즈케이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7523]로 전류를 측정할 결과, 30nA의 전류가 확인되었다.
- [0211] 다음에, 상온 상습 환경 하에서 농도 100% 수소 가스를 시린지로 40cc 쟀 후, 촉매층이 형성된 촉의 전극에 분무하고, 이와즈케이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7523에 의해 전류의 변화를 측정했다.
- [0212] 농도 100%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전류가 30nA로부터 -10 μ A로 저하했다. 수소 가스를 접촉시킨 후, 공급을 정지하면 30nA의 전류로 복귀했다. 이러한 측정을 반복하여 행해도 거의 같은 특성이 확인되었다.
- [0213] (실시에 7) 실시예 4에서 사용한 것과 같은 고체 이온 전도체(1)의 한쪽의 면에 백금(Pt)을 스퍼터링해서 촉매층을 형성하고, 다른쪽의 면에 알루미늄(Al)을 스퍼터링해서 전극을 형성했다. 백금(Pt) 및 알루미늄(Al)의 스퍼터링 조건은 실시예 4와 동일한 조건이다. 양면의 스퍼터링 종료 후, 양면을 구리 전극에 끼우고 전류를 측정할 결과, 전류 60nA의 전류가 확인되었다.
- [0214] 다음에, 상온 상습 환경 하에서 농도 100% 수소 가스를 시린지로 40cc 쟀 후, 촉매층이 형성된 촉의 전극에 분무하고, 이와즈케이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7523에 의해 전류의 변화를 측정했다.
- [0215] 농도 100%의 수소 가스를 접촉시키면 수소 가스 센서의 전류가 60nA로부터 -22 μ A로 저하했다. 수소 가스를 접촉시킨 후, 공급을 정지하면 60nA의 전류로 복귀했다. 이러한 측정을 반복하여 행해도 거의 같은 특성이 확인되었다.
- [0216] (실시에 8) 도 2(a)에 나타내는 바와 같이, 에폭시아크릴레이트 수지 10g에 대하여 이온 액체 0.5ml, 개시제 0.23g을 첨가하고, 이것을 마노 유발(7)에 넣어서 마노 유봉(8)으로 균일해지도록 혼합한다. 또한, 이 혼합 비율은 일례이다.
- [0217] 도 2(b)에 나타내는 바와 같이, 혼합 종료 후에 상기 혼합 수지(23X)를 투명 PET 필름(10) 상에 떨어뜨리고, 그 위에 다른 투명 PET 필름(11)을 더 씌운다. 한쪽의 PET 필름(11) 위로부터 바코터(압력봉)(12)로 압력을 가하여, 두께가 100 μ m 정도가 되도록 혼합 수지를 편다.
- [0218] 도 2(c)에 나타내는 바와 같이, 다음에 혼합 수지를 양 PET 필름(10,11)으로 라미네이트한 상태에서 외부로부터 수은 램프(360nm)를 이용하여 자외선 조사하여, 광경화 반응을 발생시킨다.
- [0219] 도 2(d)에 나타내는 바와 같이, 수지 성분이 고화된 후에 각 투명 PET 필름(10,11)을 박리하면 시트 형상의 고체 이온 전도체(1)로 되는 기재가 얻어진다.
- [0220] 도 2(e)에 나타내는 바와 같이, 고체 이온 전도체(1)의 한쪽의 면에 스퍼터법으로 Mo₂C 박막을 형성한다. 구체적으로는 타깃에 Mo₂C를 사용하고, 출력 300mW, 기판 회전 속도 1.6rpm, 스퍼터 처리 시간 30초, 불활성 가스 분위기로서 아르곤 가스 분위기를 형성한다. 가스 유량은 예를 들면 20cc/min으로 한다.
- [0221] 이 설정값에 의하면, 대상막 상에 두께 약 20nm의 Mo₂C 박막이 성막되고, 양호한 촉매 성능을 갖는 촉매층(2)이 형성된다. 또한, 성막시의 스퍼터링의 처리 시간은 90초 미만이 바람직하고, 60초 미만이 더욱 적합하다. 또한, 스퍼터링시에 DC, RF 출력값은 특별히 한정되지 않지만, 1.2W/cm² 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0222] 실시예 1에서 제작한 수소 가스 센서에 대하여, 가스의 종류를 메탄 가스, 일산화탄소 가스, 이산화탄소 가스로 순차적으로 변화시키고, 각각의 가스에 대해서 수소 가스와 같은 순서로 전압을 측정했다. 그러나, 어느 가스에 대해서도 출력을 확인할 수 없었다.
- [0223] 이 결과로부터, 본 실시형태에 따른 수소 가스 센서는 수소 가스만 출력 변화가 확인되고, 가스 선택성이 우수

한 것이 판명되었다.

- [0224] [실시형태 3]
- [0225] 이하에, 상술한 수소 가스 센서를 사용한 수소 가스 검지 장치 및 방법에 대하여 설명한다.
- [0226] 도 8은 수소 가스 검지 장치의 일부인 센서 헤드, 즉 수소 가스 센서의 구성을 나타내는 단면도이다. 센서 헤드(100)는 시트 형상의 고체 이온 전도체인 기재(101)의 주면(101a)에 촉매층(102)이 형성되고, 기재(101)의 주면(101b)에 전극(104)이 배치됨과 아울러 촉매층(102)에 전극(103)이 배치되어 있다.
- [0227] 전극(103)은 그 주면(103a)으로부터 주면(103b)까지 분위기 중의 가스를 유통시키기 위한 다수의 세공(103c)이 천공되어 있다. 전극(104)에 대해서도 같다. 이들 재료로서는 양호한 도전성을 갖는 금속 재료, 예를 들면 구리 니켈 합금 박막을 이용할 수 있다.
- [0228] 또한, 세공(103c,104c)은 필수 구성이 아니라, 내부에 가스 유통성을 갖고, 또한, 양호한 도전성을 갖는 구성이면 된다. 따라서 예를 들면 금속 다공성 소결체 이외에 카본 페이퍼, 카본 크로스 등의 카본 함유 섬유로 구성할 수도 있다. 카본 페이퍼, 카본 크로스 등은 도전성을 가짐과 아울러 특히 양호한 통기성을 갖기 때문에 전극 재료로서 적합하다.
- [0229] 센서 헤드는 상온에서도 동작할 수 있기 때문에, 히터 등에 의해 가열할 필요가 없어 장치의 소형화 및 저비용화를 꾀할 수 있다.
- [0230] 산화물 반도체를 사용한 종래의 센서 헤드에서는 복수 종류의 기체에 대하여 반응하기 때문에 온도에 따라 가연성 가스를 선택할 필요가 있지만, 본 발명에 의한 센서 헤드는 수소에 대하여 특이적으로 반응을 나타내기 때문에 상온에서의 검지가 가능하다.
- [0231] 도 9는 본 발명의 실시형태에 따른 수소 가스 검지 장치의 시스템 구성을 나타내는 도면이다. 수소 가스 검지 장치(200)는 센서 헤드(100), 전압 측정부(201), 임피던스 측정부(202), 제어부(203), 버저(204), 램프(205), 외부 단자(206), 리셋 버튼(207)을 구비하고 있다.
- [0232] 전압 측정부(201)는 센서 헤드(100)의 전극(103,104)을 연결하는 외부 배선에 삽입 설치되어 있고, 센서 헤드(100)의 전극(103,104) 사이의 단자 간 전압을 측정한다.
- [0233] 임피던스 측정부(202)는 센서 헤드(100)의 전극(103,104)을 연결하는 외부 배선에 삽입 설치되어 있고, 센서 헤드(100)의 전극(103,104)으로부터 촉매층(102)이 피착된 프로톤 전도성 기재(101)의 임피던스를 측정한다.
- [0234] 제어부(203)는 전압 측정부(201)의 측정 결과 및 임피던스 측정부(202)의 측정 결과에 의거하여 수소 가스의 농도 변화를 검지한다. 제어부(203)는 수소 가스의 농도 변화를 검지하면, 버저(204) 또는 램프(205)를 동작시킴으로써 수소 가스 검지 통보를 행함과 아울러 외부 단자(206)를 통해서 외부로 신호를 출력함으로써 수소 가스 검지 통보를 행한다. 수소 가스 검지 통보는 리셋 버튼(207)이 눌림으로써 정지된다.
- [0235] 도 10은 수소 가스 검지 장치의 동작을 나타내는 흐름도이다.
- [0236] 수소 가스 검지 장치(200)는 전원 투입을 트리거로 해서 동작을 개시하고, 전원이 절단되지 않는 한, 계속해서 동작한다.
- [0237] 즉, 스텝 S20에서 수소 가스의 검지 통보가 행하여진 후에 스텝 S21에서 리셋되면 즉시 최초의 스텝 S11로 돌아가 수소 가스 검지 동작을 반복한다.
- [0238] 또한 스텝 S16에서 전압 변화가 없다고 판단되었을 경우와, 스텝 S19에서 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta C_p$)가 소정의 역치(이하, 「소정값」이라고 기재한다.)인 「5」 미만이라고 판단되었을 경우에는 스텝 S22에서 10초 기다린 후에 최초의 스텝 S11로 돌아가 수소 가스 검지 동작을 반복한다.
- [0239] 그 때문에 스텝 S11에서의 단자 간 전압의 측정과 스텝 S13의 임피던스의 측정은 수소 가스의 검지 통보가 행하여지고 있는 경우를 제외하고, 10초마다 행하여진다. 이들의 측정 결과는 스텝 S12, S14에서 메모리에 보존되지만, 보존 영역은 적어도 복수의 측정 결과를 보존할 수 있을 정도로 확보되어 있다.
- [0240] 그리고 보존 동작도 덮어쓰기가 아니라, 새로운 영역에 기록하도록 제어된다. 이 결과, 보존 영역에는 적어도 10초 전의 단자 간 전압의 측정 결과 및 임피던스의 측정 결과가 보존된다.
- [0241] 다음에, 수소 가스 검지 동작을 상세하게 설명한다.

- [0242] 수소 가스 검지 장치(200)는 전원 투입을 트리거로 해서 동작을 개시하고, 우선 센서 헤드(100)의 전극(103,104) 사이의 단자 간 전압을 측정하고(스텝 S11), 측정 결과를 메모리에 보존한다(스텝 S12).
- [0243] 다음에, 수소 가스 검지 장치(200)는 센서 헤드(100)의 전극(103,104)으로부터 촉매층(102)이 피착된 프로톤 전도성 기재(101)의 임피던스를 측정하고(스텝 S13), 측정 결과를 메모리에 보존한다(스텝 S14).
- [0244] 다음에, 수소 가스 검지 장치(200)는 메모리로부터 전회 측정된 단자 간 전압과 금회 측정된 단자 간 전압을 판독하고(스텝 S15), 전압 변화가 있는지 여부를 판단한다(스텝 S16).
- [0245] 전압 변화가 있는지 여부는, 예를 들면 전압 변화율(ΔV)이 소정값 이상인지의 여부에 의해 판단할 수 있다. 전압 변화율(ΔV)은 전회 측정된 단자 간 전압을 $V1$, 금회 측정된 단자 간 전압을 $V2$ 라고 했을 때에 $(|V2-V1|)/V1$ 에 의해 정의된다.
- [0246] 전압 변화가 있으면(스텝 S16 : YES) 수소 가스 검지 장치(200)는 메모리로부터 전회 측정된 임피던스와 금회 측정된 임피던스를 판독하고(스텝 S17), 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta Cp$)와 소정값 「5」를 비교한다(스텝 S18).
- [0247] 임피던스 변화율(ΔCp)은 전회 측정된 임피던스를 $Cp1$, 금회 측정된 임피던스를 $Cp2$ 라고 하고, $(|Cp2-Cp1|)/Cp1$ 에 의해 정의된다.
- [0248] 임피던스 변화율, 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta Cp$)가 소정값 「5」 이상이면 (스텝 S19 : YES), 수소 가스 검지 장치(200)는 수소 가스의 농도 변화를 검지했다고 판단하고, 리셋될 때까지 수소 가스 검지 통보를 행한다(스텝 S20, 스텝 S21 : NO).
- [0249] 수소 가스 검지 통보 중에 리셋되었을 경우에는(스텝 S21 : YES) 수소 가스 검지 장치(200)는 스텝 S11의 처리로 돌아간다.
- [0250] 한편, 전압 변화가 없을 경우(스텝 S16 : NO), 또는 전압 변화가 있었다고 하여도 임피던스 변화율, 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta Cp$)가 소정값 「5」 미만일 경우(스텝 S19 : NO)에는 수소 가스 검지 장치(200)는 수소 가스의 농도 변화가 없다고 판단하고, 소정 시간 「10초」가 경과했을 때에(스텝 S22 : YES) 스텝 S11의 처리로 돌아간다.
- [0251] 이러한 흐름에 의해 수소 가스 검지 장치(200)는 소정 시간 「10초」마다 수소 가스의 농도 변화가 있는지 여부를 판단을 행하고, 수소 가스의 농도 변화를 검지한 경우에는 수소 가스 검지 통보를 행한다.
- [0252] 또한, 여기에서는 소정값 「5」 및 소정 시간 「10초」를 구체적으로 나타내고 있지만, 이들은 어디까지나 예시이다. 이들의 설정값은 수소 가스 검출 장치의 사양에 따라 적당하게 설계되는 값이다.
- [0253] 발명자들은 수소 가스 검지 장치의 성능을 실제로 확인하기 위해서 센서 헤드의 샘플을 제작하고, 제작된 샘플을 이용하여 수소 가스의 농도 변화를 정밀도 좋게 검지할 수 있는지 여부를 평가했다.
- [0254] 도 11은 센서 헤드 샘플의 제작 공정을 모식적으로 나타내는 도면이다.
- [0255] 우선, 이온 액체로서 피라졸륨염, 광(UV)경화성 수지로서 니혼유피카가부시킴이샤제의 에폭시아크릴레이트 수지[상품명 : 네오폴(등록상표)], 다이니폰사제의 라디칼 개시제(광중합 개시제)를 각각 준비한다.
- [0256] 준비한 에폭시아크릴레이트 수지 5g(도 11 부호 302)에 대하여, 이온 액체 0.5ml, 개시제 0.14g을 첨가하고(도 11 부호 301), 이것을 마노 유발(303)에 넣고서 마노 유봉(304)으로 균일해지도록 혼합한다[도 11(a)]. 또한, 이 혼합 비율은 일례이다.
- [0257] 혼합 종료 후에는 상기 혼합 수지(306)를 투명 제오노아 필름(니폰제온가부시킴이샤의 등록 상표)(305) 위에 떨어뜨리고, 그 위에 다른 투명 제오노아 필름(307)을 더 씌운다. 한쪽의 투명 제오노아 필름(307)의 위로부터 바코터(압력봉)(308)로 압력을 가하여, 두께가 100 μ m 정도가 되도록 혼합 수지(306)를 편다[도 11(b)].
- [0258] 다음에, 혼합 수지(306)를 양 투명 제오노아 필름(305,307)으로 라미네이트한 상태에서 외부로부터 수은 램프(360nm)를 이용하여 자외선 조사시켜 광경화 반응을 발생시킨다[도 11(c)]. 수지 성분이 경화된 후에 투명 제오노아 필름(305,307)을 박리하면, 시트 형상으로 경화된 혼합 수지(306)가 얻어진다[도 11(d)].
- [0259] 다음에, 충분히 경화시킨 혼합 수지(306) 중 어느 하나의 주면에 대하여 스퍼터법에 의해 촉매층(308)을 형성한다[도 11(e)]. 구체적으로는 타겟에 백금(Pt)을 사용하고, 출력 300mW, 회전 속도 1.6rpm, 스퍼터 처리 시간

90초, 불활성 가스 분위기로써 아르곤 가스 분위기를 형성한다. 가스 유량은 예를 들면 20cc/min으로 한다.

- [0260] 다음에, 상기 시트를 직경 30mm의 원형으로 잘라내고, 전극으로서 동일한 지름의 도넛형의 스테인레스계 와셔를 부착한다.
- [0261] 발명자들은 상기 공정에 의해 제작된 센서 헤드의 샘플을 이용하여 샘플의 단자 간 전압 및 임피던스에 대해서 수소 가스 농도 의존성을 조사했다.
- [0262] 수소 가스 농도 의존성의 조사는 센서 헤드의 샘플에 주사기를 이용하여 각종 농도의 수소 가스를 분무하고, 그때의 샘플의 단자 간 전압 및 임피던스를 측정함으로써 실시할 수 있다.
- [0263] 분무하는 수소 가스의 농도는 0%, 4%, 50%, 100%의 4종류이다. 샘플의 단자 간 전압을 디지털 멀티미터[이와츠 케이소쿠(주)사제의 측정기 MULTIMETER VOAC 7411]를 이용하여 측정하고, 100kHz에서의 샘플의 임피던스를 측정 장치(HEWLETT PACKARD 428KA)를 이용하여 측정했다. 또한, 측정시의 온도는 24℃, 습도는 49%RH이었다.
- [0264] 도 12는 센서 헤드(100)의 샘플에 수소 가스를 분무했을 때의 전압 및 임피던스의 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0265] 그래프에 의하면, 수소 가스의 농도가 높아질수록 전압이 저하하고 있는 것을 알 수 있다. 이 전압의 저하분이 샘플의 기전압에 상당한다. 단자 간 전압에는 수소 가스의 농도 의존성이 있는 것을 알 수 있지만, 임피던스에는 수소 가스의 농도 의존성이 거의 없는 것을 알 수 있다.
- [0266] 이 결과에 의하면, 단자 간 전압에 의거하여 일의적으로 수소 가스의 농도를 특정할 수 있는 것 같이 보인다. 그러나, 후술하는 바와 같이 실제로는 단자 간 전압에 환경 인자 의존성이 있기 때문에, 단자 간 전압만으로 수소 가스의 농도를 특정하는 것은 곤란하다.
- [0267] 다음에, 발명자들은 본 실시형태에 따른 수소 가스 검지 장치가 환경 인자의 영향을 받지 않고 수소 가스의 농도 변화를 검지할 수 있는지 여부의 성능 평가를 행했다.
- [0268] 구체적으로는 분위기의 환경 인자를 시간적으로 변화시키면서, 일정 타이밍으로 분위기 중의 수소 가스 농도를 0%로부터 4%로 변화시킨다고 하는 조건 하에서 수소 가스의 농도 변화를 적정하게 검지할 수 있는지 여부를 관찰했다.
- [0269] 상기 조건은 연료 전지나 수소 엔진으로 대표되는 수소 에너지 시스템에 있어서, 소정 시기에 기폭 한계(수소 가스 농도 4%)에 도달하는 수소 가스의 누출이 발생했을 경우를 상정한 것이다.
- [0270] 도 13은 본 실시형태에 따른 수소 가스 검지 장치의 성능 평가에 사용한 실험계의 일부를 모식적으로 나타내는 도면이다.
- [0271] 우선, 온도 및 습도의 환경 인자를 자유롭게 제어할 수 있는 환경 시험기(401)를 준비하고, 그 내부에 용기(402)를 적재하고, 또한 그 내부에 상기 공정에 의해 제작된 센서 헤드(100)의 샘플을 배치했다.
- [0272] 센서 헤드(100)의 샘플은 2개의 배선에 의해 환경 시험기(401) 외부의 디지털 멀티미터 및 임피던스 측정기에 접속되어 있다.
- [0273] 용기(402)의 하부에는 주사기(403)가 부착되어 있다. 용기(402)의 용량은 1ℓ 이고, 주사기(403)에는 농도가 100%인 수소 가스가 40ml 수용되어 있다. 따라서, 주사기(403)로부터 용기(402) 내부로 수소 가스를 주입했을 때에 용기(402) 내부의 수소 가스 농도가 4%로 된다.
- [0274] 도 14는 각 시각에 있어서의 온도, 습도, 전압 및 임피던스를 플롯한 그래프이다.
- [0275] 곡선 C11은 온도의 측정 결과를 나타내고, 곡선 C12는 습도의 측정 결과를 나타낸다. 또한 곡선 C13은 단자 간 전압의 측정 결과를 나타내고, 곡선 C14는 임피던스의 측정 결과를 나타낸다. 또한, 센서 헤드(100)의 임피던스는 용량 성분이 주로 기여하기 때문에, 여기에서는 임피던스의 측정 결과를 용량으로 환산해서 표시하고 있다.
- [0276] 여기에서는 0초부터 630초까지 용기(402) 내부의 수소 가스 농도를 0%로 하고, 630초를 경과했을 때에(도면 중의 영역 22) 주사기(403)로부터 용기(402) 내부에 수소 가스를 주입함으로써 용기(402) 내부의 수소 가스 농도를 4%로 하고 있다.
- [0277] 그래프에 의하면, 단자 간 전압 및 임피던스는 모두 환경 인자 의존성이 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 특히, 환경 인자가 대폭적으로 변화되어 있는 영역 21에서는 단자 간 전압 및 임피던스 모두 대폭적으로 변화되어 있

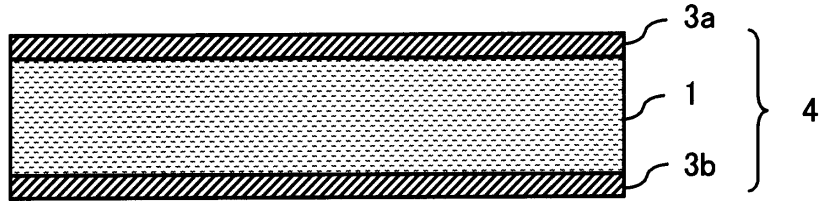
다.

- [0278] 한편, 도 12에서도 분명하게 나타내는 바와 같이, 단자 간 전압에는 수소 가스의 농도 의존성이 보이지만, 임피던스에는 수소 가스의 농도 의존성이 거의 보이지 않는다. 따라서, 수소 가스의 농도가 0%로부터 4%로 변화하고 있는 영역 22에서는 단자 간 전압은 대폭적으로 변화하고 있지만, 임피던스는 거의 변화하고 있지 않다.
- [0279] 이러한 현상을 보다 명확에 나타내기 위해서, 도 15에 $(|V_2-V_1|)/V_1$ 로 정의되는 전압 변화율(ΔV), 및 $(|C_{p2}-C_{p1}|)/C_{p1}$ 로 정의되는 임피던스 변화율(ΔC_p)을 플롯한 그래프를 나타내고, 도 16에 $(|C_{p2}-C_{p1}|)/C_{p1}$ 로 정의되는 임피던스 변화율(ΔC_p)과, $(|V_2-V_1|)/V_1$ 로 정의되는 전압 변화율(ΔV)의 비($\Delta V/\Delta C_p$)를 플롯한 그래프를 나타낸다.
- [0280] 도 15는 각 시각에 있어서의 온도, 습도, 전압 변화율 및 임피던스 변화율을 플롯한 그래프이다. 곡선 C11은 온도의 측정 결과를 나타내고, 곡선 C12는 습도의 측정 결과를 나타낸다. 또한 곡선 C15는 전압 변화율(ΔV)을 나타내고, 곡선 C16은 임피던스 변화율(ΔC_p)을 나타낸다.
- [0281] 도 16은 각 시각에 있어서의 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비를 플롯한 그래프이다.
- [0282] 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta C_p$)는 환경 인자가 대폭적으로 변화하고 있는 영역이고, 어느 정도 큰 값 「3.9 정도」를 나타내지만, 수소 가스 농도가 0%로부터 4%로 변화하고 있는 영역 22에서 특히 큰 값 「8.3 정도」를 나타낸다.
- [0283] 이것에 의해, 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta C_p$)가 소정값 「5」 이상 인지의 여부를 판단함으로써, 환경 인자의 변동에 기인하는 단자 간 전압의 변화가 있었다고 하여도 수소 가스의 농도 변화로서 잘못해서 판단될 일이 없어, 수소 가스의 농도 변화를 정밀도 좋게 검지할 수 있게 된다.
- [0284] 이하, 수소 가스 검지 장치 및 수소 가스 검지 방법의 다른 실시형태를 설명한다.
- [0285] 상술한 실시형태에서는 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화를 구하기 위해서, 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta C_p$)를 산출하고 있지만, 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 차($\Delta V-\Delta C_p$)를 산출해도 좋다.
- [0286] 또한, 임피던스 특성의 변화에 대한 단자 간 전압의 변화를 구하기 위해서, 임피던스 차 및 전압차의 비 $[(|C_{p2}-C_{p1}|)/(|V_2-V_1|)]$, 임피던스 상가(相加) 평균 및 전압 상가 평균의 비 $[(|C_{p2}+C_{p1}|)/(|V_2+V_1|)]$, 또는 임피던스 상승(相乘) 평균 및 전압 상승 평균의 비 $[\sqrt{(C_{p2}\times C_{p1})}/\sqrt{(V_2\times V_1)}]$ 중 어느 하나를 산출하는 것이어도 좋다.
- [0287] 상술한 실시형태에서는 임피던스 변화율(ΔC_p)을 $(|C_{p2}-C_{p1}|)/C_{p1}$ 로 정의하고, 전압 변화율(ΔV)을 $(|V_2-V_1|)/V_1$ 로 정의하고 있지만, 그 외에 임피던스 변화율(ΔC_p)을 $(|C_{p2}-C_{p1}|)/C_{p2}$ 로 정의하고, 전압 변화율(ΔV)을 $(|V_2-V_1|)/V_2$ 로 정의해도 된다.
- [0288] 또한, 전회 측정시부터 금회 측정시까지의 측정 시간 간격을 ΔT 라고 할 때, 임피던스 변화율(ΔC_p)을 $(|C_{p2}-C_{p1}|)/\Delta T$ 로 정의하고, 전압 변화율(ΔV)을 $(|V_2-V_1|)/\Delta T$ 로 정의해도 좋다.
- [0289] 도 17은 이렇게 측정 시간 간격(ΔT)을 이용하여 임피던스 변화율 및 전압 변화율을 정의했을 경우의 그래프이다.
- [0290] 즉, 도 17에서는 $(|C_{p2}-C_{p1}|)/\Delta T$ 로 정의되는 임피던스 변화율(ΔC_p)과 $(|V_2-V_1|)/\Delta T$ 로 정의되는 전압 변화율(ΔV)의 비($\Delta V/\Delta C_p$)가 플롯되어 있다.
- [0291] 도 16과 마찬가지로 도 17의 그래프에 의하면, 환경 인자의 변동에 기인하는 단자 간 전압의 변화가 있었다고 하여도, 수소 가스의 농도 변화로서 잘못해서 판단될 일이 없고, 수소 가스의 농도 변화를 정밀도 좋게 검지할 수 있는 것이 명확하다.
- [0292] 상술한 실시형태에서는 전압 변화가 있을 경우에만 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta C_p$)와 소정값 「5」를 비교하고 있지만, 예를 들면 전압 변화의 유무에 관계없이 측정할 때마다 매회 임피던스 변화율 및 전압 변화율의 비($\Delta V/\Delta C_p$)와 소정값 「5」를 비교해도 좋다.
- [0293] 상술한 실시형태에서는 전압 변화율(ΔV)을 절대값으로 산출하고, 단자 간 전압이 상승했는지 하강했는지를 판단에 포함하고 있지 않지만, 단자 간 전압 변화의 방향도 고려함으로써 수소 가스의 농도가 농담 어느 쪽으로 변화했는지를 검지하도록 해도 좋다.

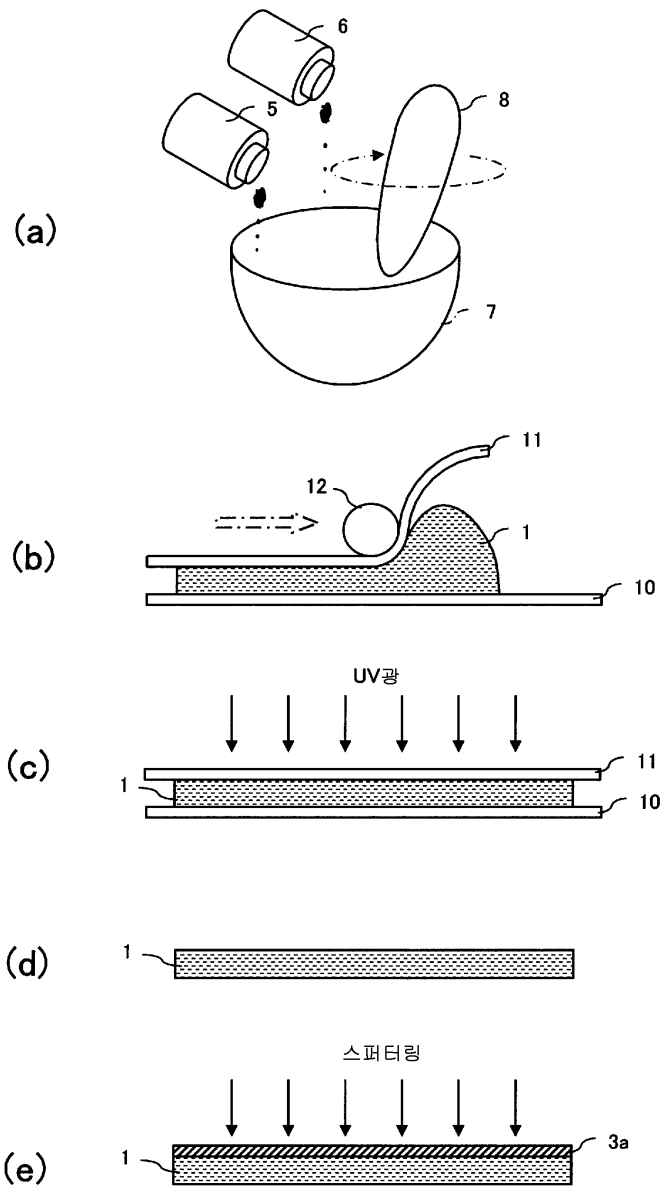
- [0099] 305, 307 : 투명 제오노아(ZEONOR) 필름 306 : 혼합 수지
- [0100] 308 : 백금층 401 : 환경 시험기
- [0101] 402 : 용기 403 : 주사기

도면

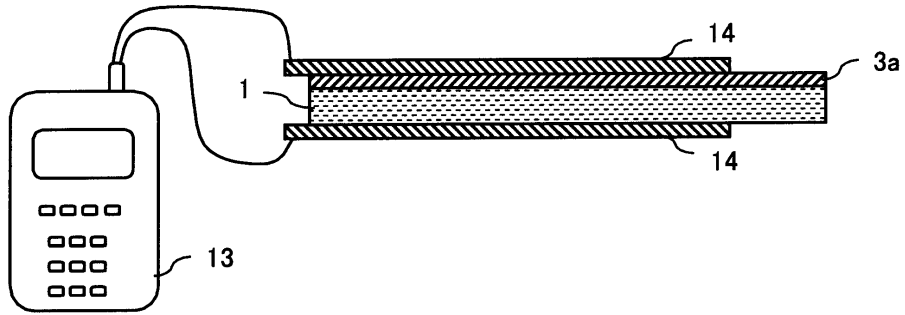
도면1



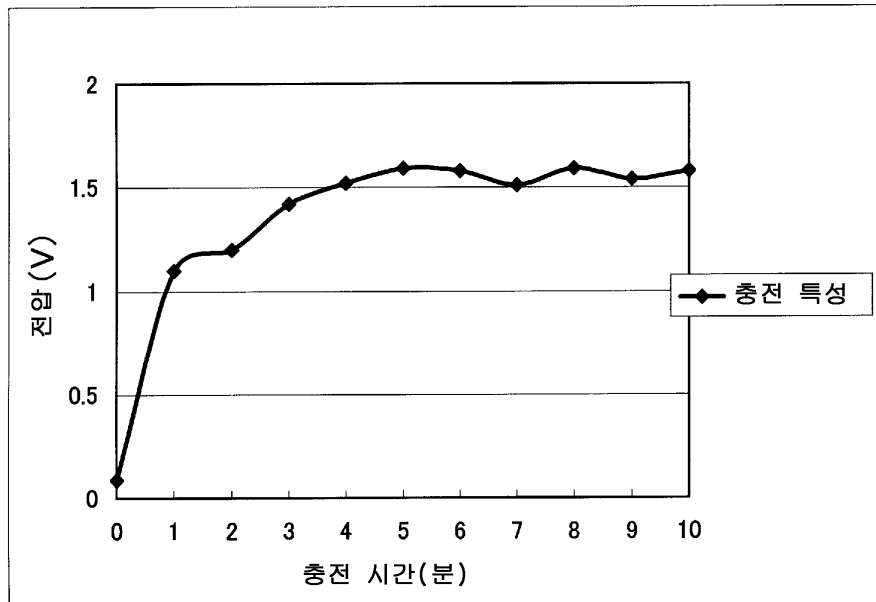
도면2



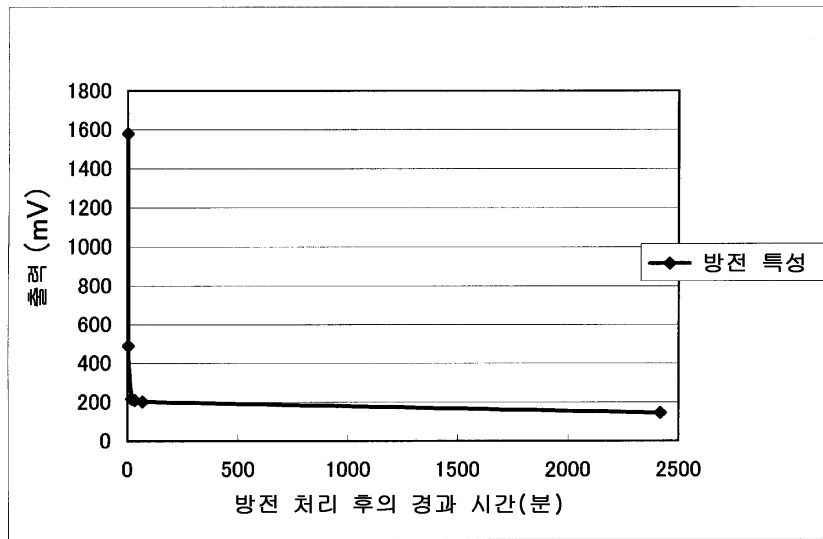
도면3



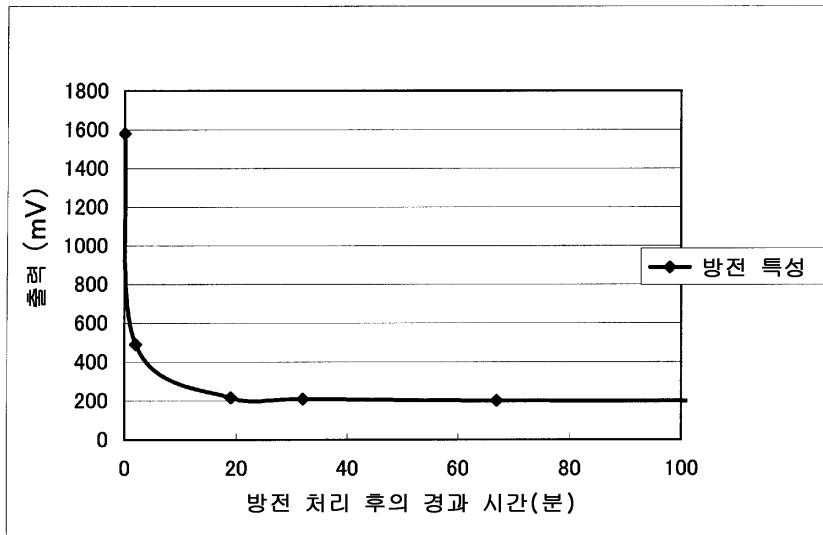
도면4



도면5

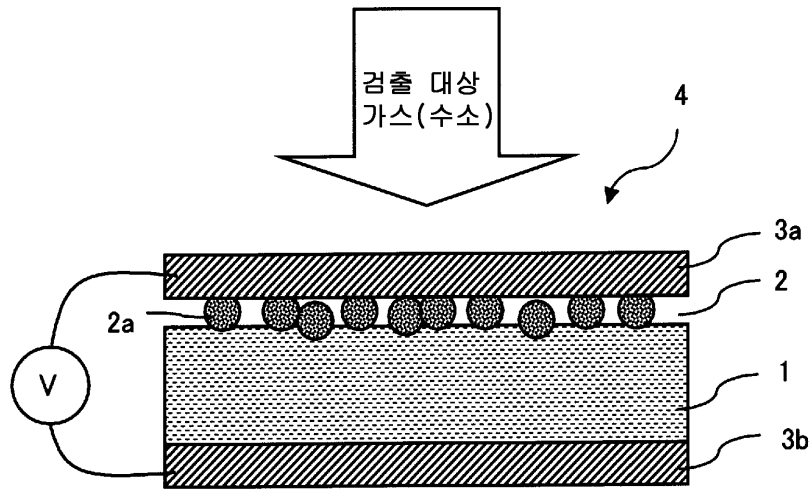


(a)

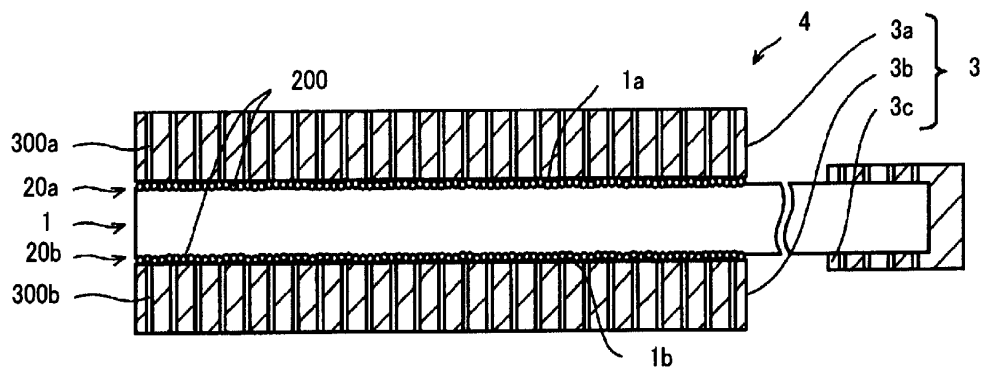


(b)

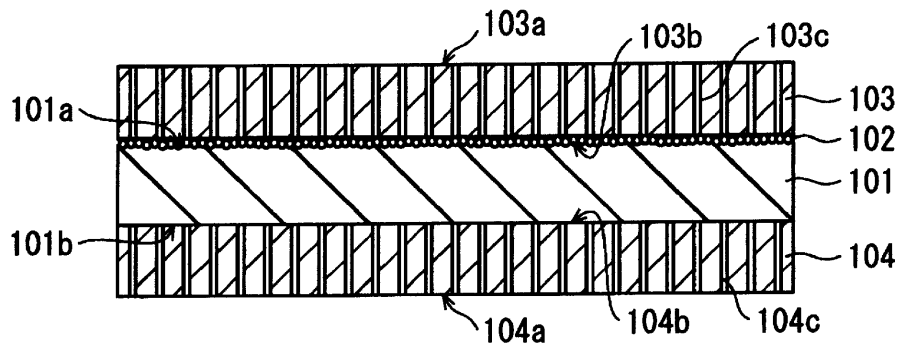
도면6



도면7

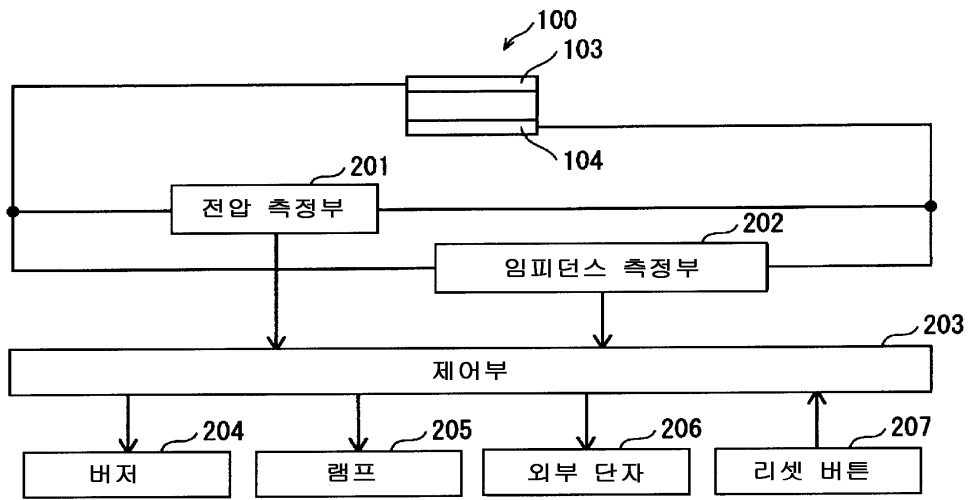


도면8



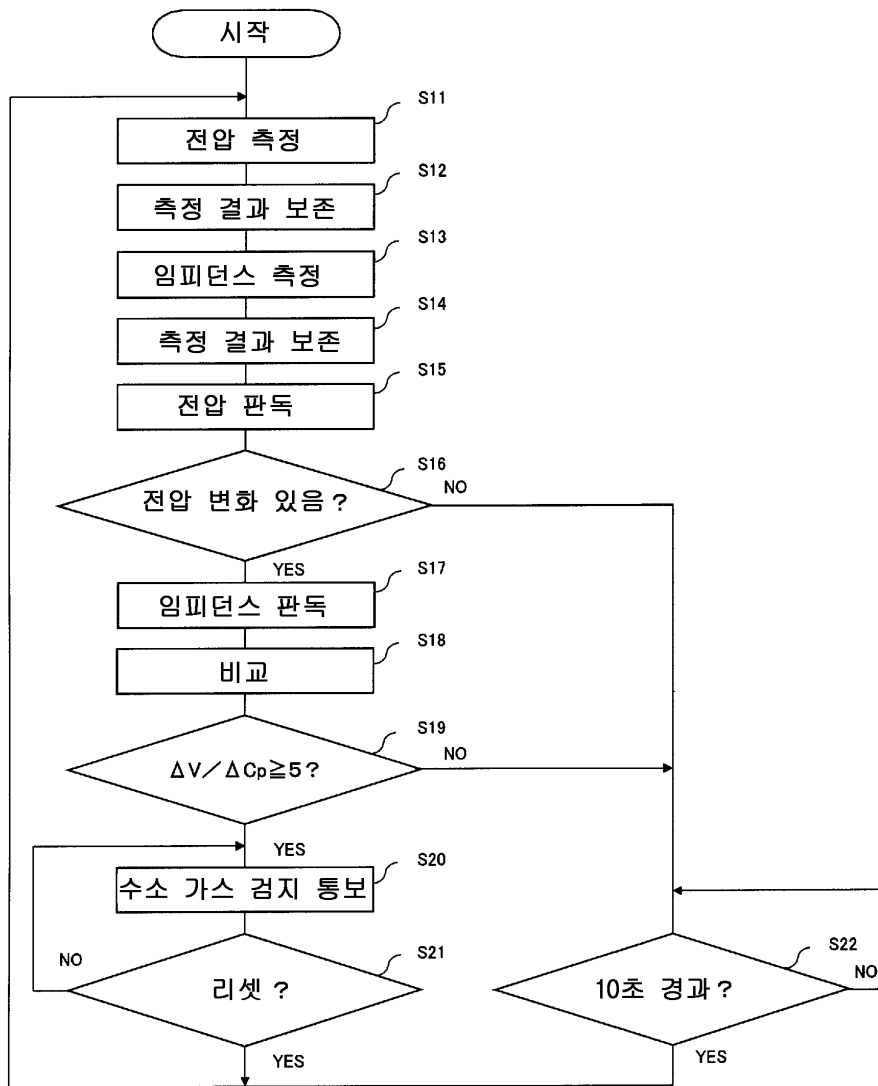
100

도면9

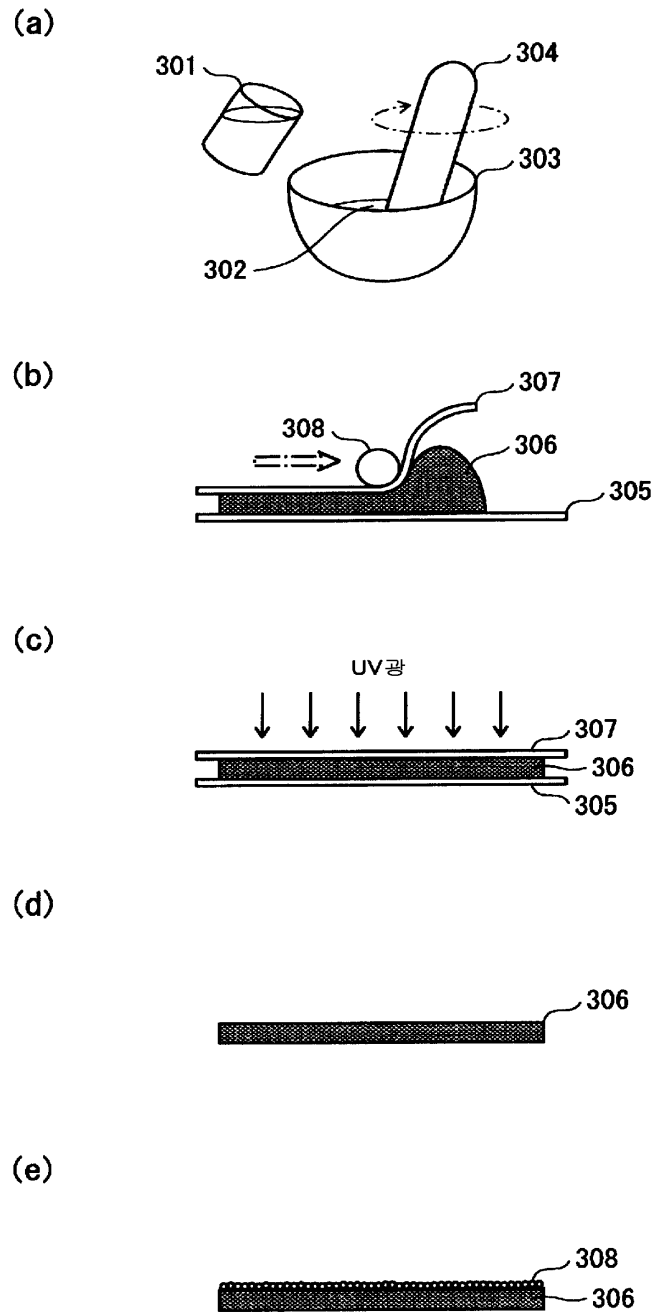


200

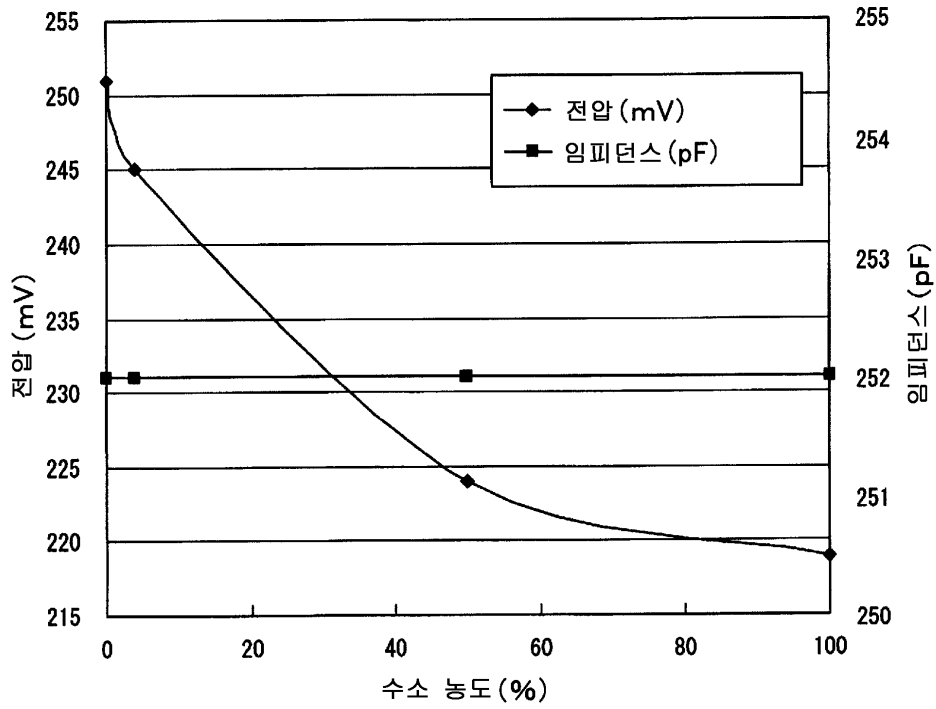
도면10



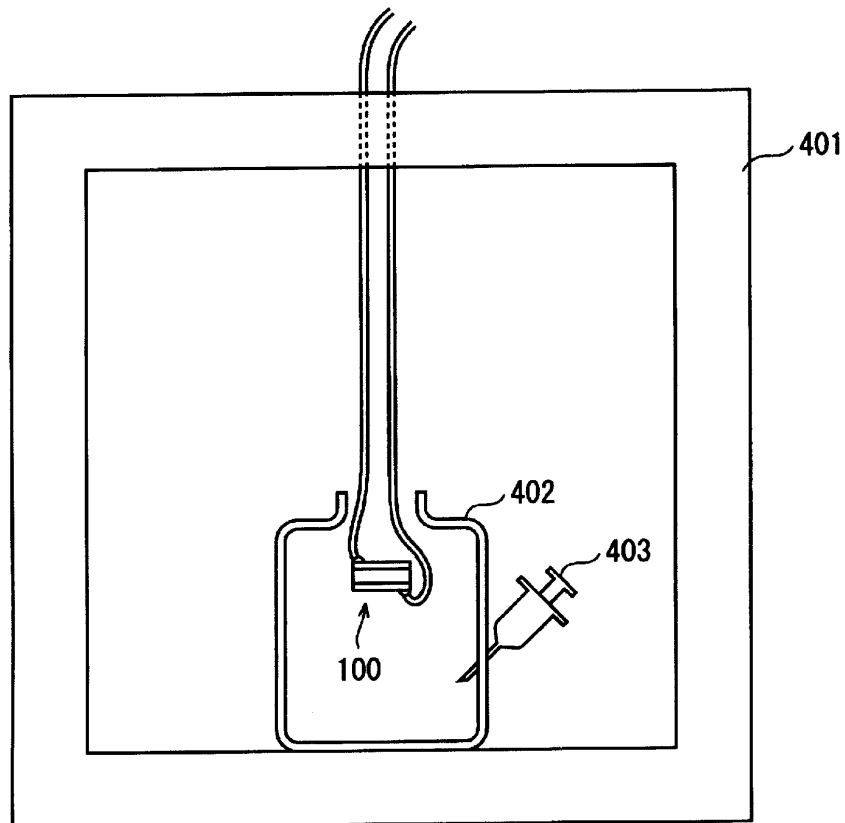
도면11



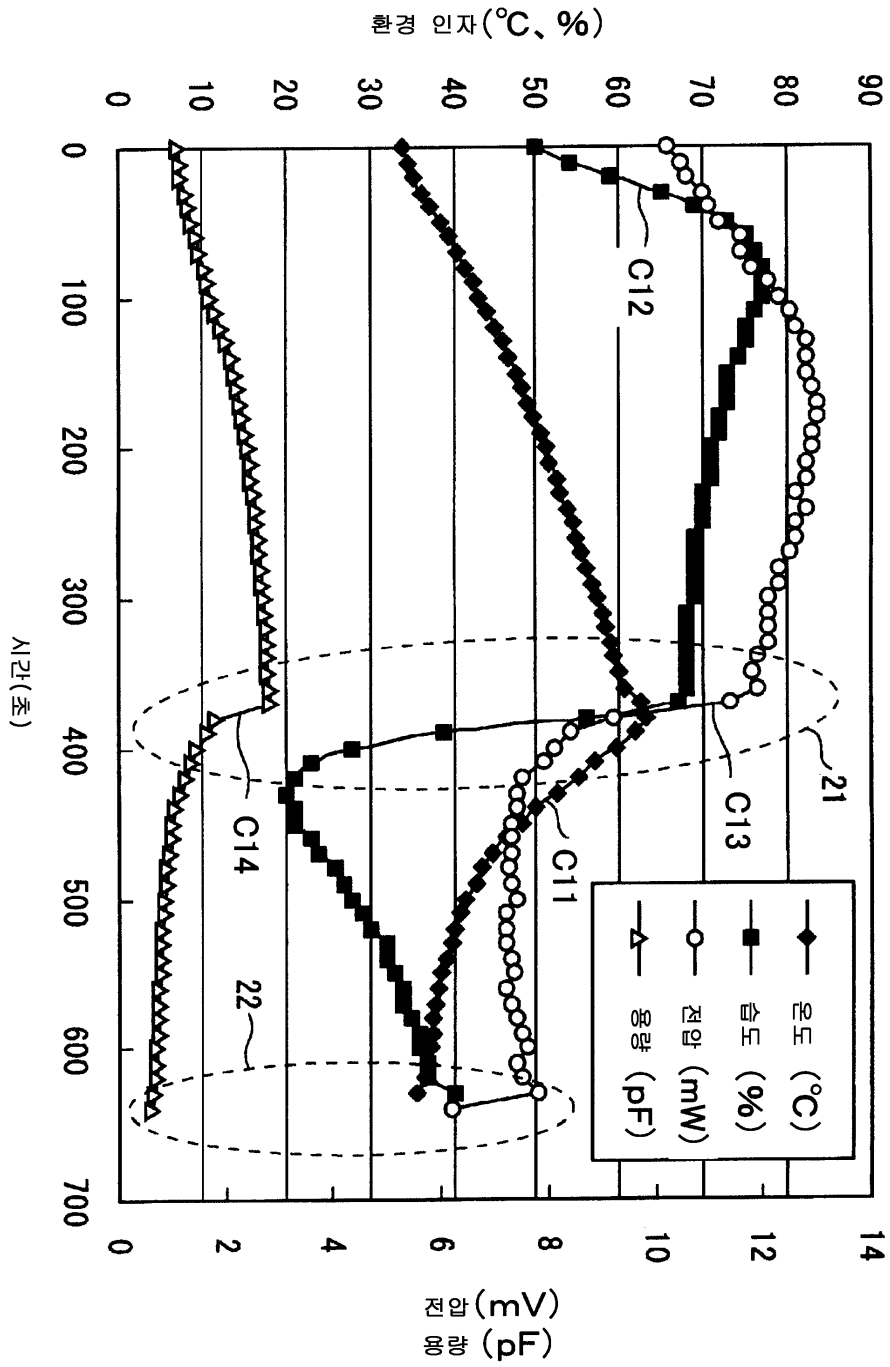
도면12



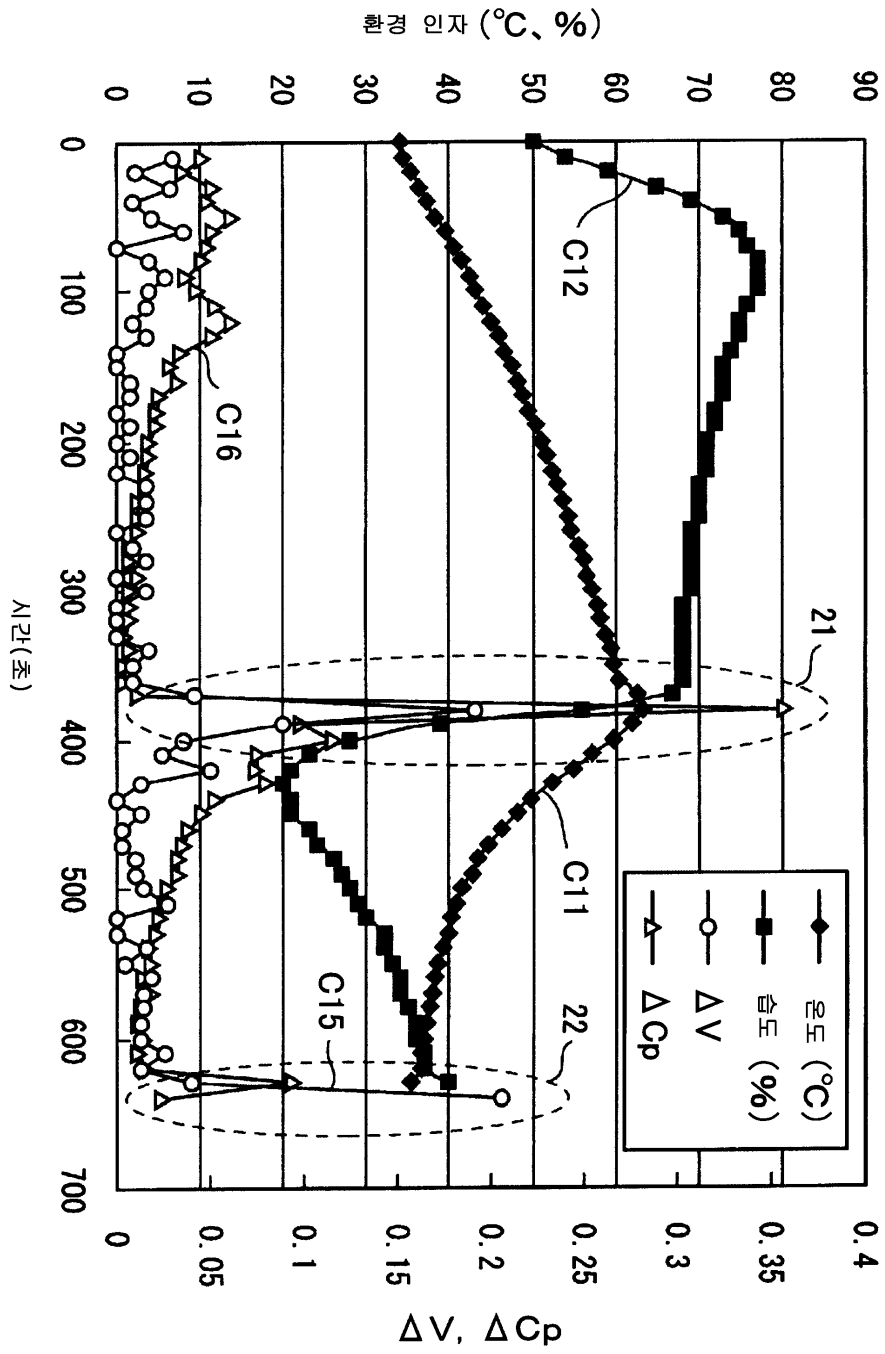
도면13



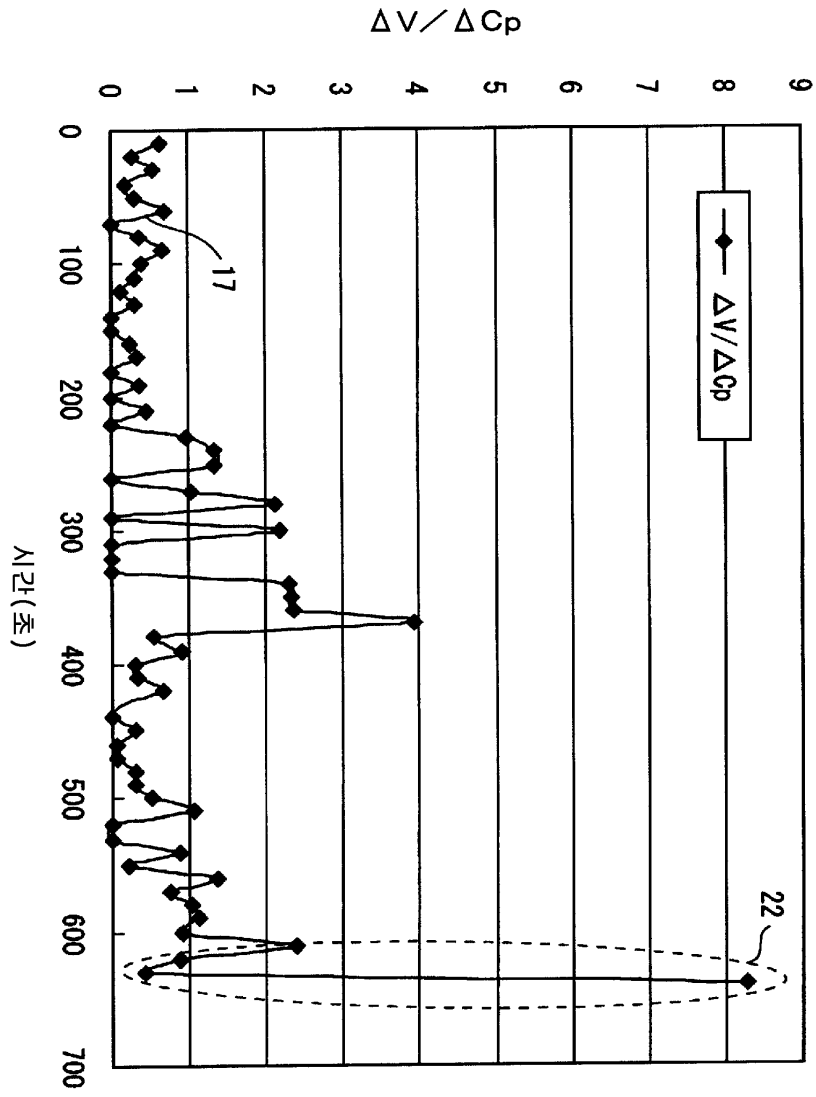
도면14



도면15



도면16



도면17

