



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108027342 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680053909.0

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

(22)申请日 2016.08.18

代理人 向勇

(30)优先权数据

2015-183700 2015.09.17 JP

2015-199967 2015.10.08 JP

(51)Int.Cl.

G01N 27/416(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/074054 2016.08.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/047316 JA 2017.03.23

(71)申请人 费加罗技研株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 佐井正和

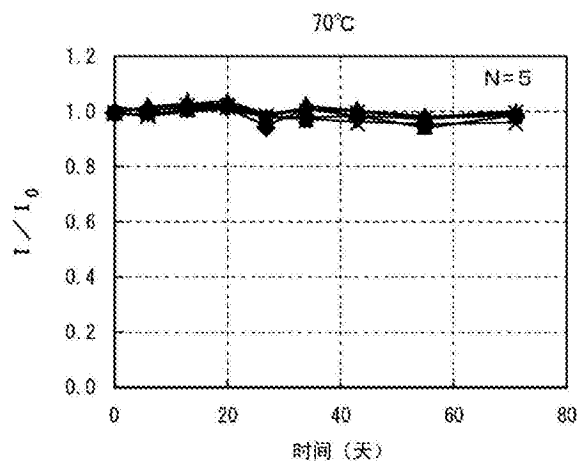
权利要求书1页 说明书9页 附图10页

(54)发明名称

电化学气体传感器

(57)摘要

一种电化学气体传感器,其具有高分子固体电解质膜、检测电极、对电极和气体扩散层,该气体扩散层覆盖检测电极并且为导电性且多孔质,所述电化学气体传感器不具备贮水部。而且,对气体扩散层或过滤器的活性炭进行过亲水化。对干燥环境的耐久性提高。



1. 一种电化学气体传感器,其具有高分子固体电解质膜、与所述高分子固体电解质膜接触的检测电极、与所述高分子固体电解质膜接触且与所述检测电极不接触的对电极、气体扩散层、以及过滤器,所述气体扩散层覆盖在所述检测电极的与所述固体电解质膜相反侧的面上并且为导电性且多孔质,所述电化学气体传感器不具备贮水部,所述电化学气体传感器的特征在于,

所述气体扩散层为亲水性、或者所述过滤器为亲水性。

2. 如权利要求1所述的电化学气体传感器,其特征在于,所述气体扩散层为亲水性。

3. 如权利要求2所述的电化学气体传感器,其特征在于,

所述检测电极设置于所述固体电解质膜的一个面,

所述对电极设置于所述固体电解质膜的另一面,

将覆盖所述检测电极的气体扩散层作为第一气体扩散层,

所述电化学气体传感器还具有第二气体扩散层,该第二气体扩散层覆盖在所述对电极的与所述固体电解质膜相反侧的面上,并且为导电性且多孔质,

所述第一气体扩散层与所述第二气体扩散层都为亲水性。

4. 如权利要求3所述的电化学气体传感器,其特征在于,所述第一气体扩散层与所述第二气体扩散层都含有有机物粘合剂作为亲水性物质,所述有机物粘合剂不含碱金属离子且为不溶于水的亲水性高分子。

5. 如权利要求4所述的电化学气体传感器,其特征在于,所述有机物粘合剂具有羟基或醚基。

6. 如权利要求3所述的电化学气体传感器,其特征在于,所述第一气体扩散层与所述第二气体扩散层都由粘合剂与亲水性的炭构成。

7. 如权利要求1所述的电化学气体传感器,其特征在于,所述过滤器是由经亲水化的活性炭构成的活性炭过滤器。

8. 如权利要求7所述的电化学气体传感器,其特征在于,活性炭过滤器由活性炭与亲水性高分子构成。

9. 如权利要求8所述的电化学气体传感器,其特征在于,活性炭过滤器是活性炭与由亲水性高分子构成的粘合剂的成型体。

10. 如权利要求9所述的电化学气体传感器,其特征在于,活性炭过滤器具有亲水性的活性炭。

电化学气体传感器

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学气体传感器。

背景技术

[0002] 已知以下电化学气体传感器,其中,在质子导电膜的一面设置检测电极,在另一面设置对电极,通过由炭与PTFE(聚四氟乙烯)形成的疏水性碳纤维片覆盖检测电极与对电极(参见专利文献1JP2006-84319A)。该电化学气体传感器具备贮水部,疏水性的碳纤维片将来自贮水部的液体的水排除。

[0003] 专利文献2(US2015/1076A)公开了一种电化学气体传感器,其中,通过水凝胶(hydro gel)覆盖检测电极、对电极和参比电极这三个电极。水凝胶贮存水,作为贮水部起作用。专利文献3(JP2010-241648A)记载了活性炭的亲水化。专利文献4(JP2007-503992)记载了用酸处理后的活性炭相比于未处理的活性炭,去除硅氧烷的能力更高。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:JP2006-84319A;

[0007] 专利文献2:US2015/1076A;

[0008] 专利文献3:JP2010-241648A;

[0009] 专利文献4:JP2007-503992。

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 对不具备贮水部的电化学气体传感器而言,在干燥环境中,由于高分子固体电解质的导电性的降低、以及检测电极的活性的下降等,导致灵敏度容易下降。例如在CO的检测中,利用在检测电极中的以下反应,因而在检测中需要水。而且,当高分子固体电解质的导电性下降时,输出电流或输出电压下降。

[0012] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

[0013] 本发明的课题在于,使不具备贮水部的电化学气体传感器对干燥环境的耐久性提高。

[0014] 本发明的次要的课题在于,使气体传感器的灵敏度即使在结露环境下也不会丧失。

[0015] 解决问题的技术方案

[0016] 本发明的电化学气体传感器具有:高分子固体电解质膜、与前述固体电解质膜接触的检测电极、与前述固体电解质膜接触且与前述检测电极不接触的对电极、气体扩散层、以及过滤器,所述气体扩散层覆盖在前述检测电极的与前述固体电解质膜相反侧的面上并且为导电性且多孔质,所述电化学气体传感器不具备贮水部,所述电化学气体传感器的特征在于,

[0017] 前述气体扩散层为亲水性、或者前述过滤器由亲水性的活性炭构成。

[0018] 首先,对气体扩散层的亲水化进行说明。如图3、图4所示,通过使气体扩散层亲水化,从而提高对干燥环境中的耐久性。需要说明的是,气体扩散层是比固体高分子电解质膜、检测电极以及对电极更厚的部件,并且与它们相比能够保持大量的水,该水在干燥环境中缓慢蒸发或者向电极与固体高分子电解质膜移动,由此,能够维持气体灵敏度。本发明的电化学气体传感器即使不具备贮水部,对干燥环境的耐久性也较高(图3、图4)。需要说明的是,通常,当电化学气体传感器长期被置于干燥环境时,灵敏度下降,但是,一旦放回常湿环境,灵敏度就会恢复。

[0019] 优选的是,前述检测电极设置于前述固体电解质膜的一个面,前述对电极设置于前述固体电解质膜的另一面。将覆盖前述检测电极的气体扩散层作为第一气体扩散层,气体传感器还具有第二气体扩散层,该第二气体扩散层覆盖在前述对电极的与前述固体电解质膜相反侧的面上并且为导电性且多孔质的第二气体扩散层,前述第一气体扩散层与前述第二气体扩散层都被亲水化。由于第一气体扩散层与第二气体扩散层都为亲水性,因此,气体扩散层中能贮存大量的水,对干燥环境的耐久性提高。

[0020] 对气体扩散层而言,通常,通过有机物粘合剂粘结炭。为了防止水积存,燃料电池用气体扩散层以PTFE(聚四氟乙烯)等疏水性高分子为粘合剂,而且,气体扩散层也为疏水性。优选的是,前述第一气体扩散层与前述第二气体扩散层都通过有机物粘合剂而被亲水化,所述有机物粘合剂不含有碱金属离子且为不溶于水的亲水性高分子。这种亲水性高分子可以是纤维素、PVA(聚乙烯醇)、醋酸乙烯酯聚合物、PVA与醋酸乙烯酯的共聚物、半纤维素、淀粉、果胶、海藻酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、 H^+ 型的聚丙烯酸、 H^+ 型的聚甲基丙烯酸、 H^+ 型的聚马来酸、磺化的双酚类的缩合物、木质素等。这些亲水性高分子通过羟基、醚基、羧基、酮基、酰胺基、 H^+ 型的磺酸基、磺酰基、酯基等的亲水性基团而被亲水化。并且,亲水性的程度主要由亲水性基团的含量而决定,也受亲水性基团的种类、高分子结晶的稳定性等影响。例如羟基比酯基的亲水性更高。

[0021] 需要说明的是,羧基纤维素、醋酸乙烯酯聚合物、半纤维素、淀粉、果胶、海藻酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、 H^+ 型的聚丙烯酸、 H^+ 型的聚甲基丙烯酸、 H^+ 型的聚马来酸、磺化的双酚类的缩合物、经磺化或羧基化后的木质素等中存在水溶性的物质,但通过交联等会使其不溶于水。除交联以外,与疏水性高分子的共聚、与疏水性高分子骨架的接枝聚合等也能使其不溶于水。而且,通过用疏水性酯基取代亲水性羟基、用氟等取代碳骨架的氢等方式,也能使亲水性高分子不溶于水。另外,炭为碳纤维、炭黑、活性炭、石墨等。

[0022] 当粘合剂含有碱金属离子时,在结露环境下因渗透压而大量地吸水,有可能导致粘合剂膨胀。例如, Na^+ 型的聚丙烯酸在结露环境下吸收大量的水而膨胀。而且,当粘合剂膨胀时,气体扩散层膨胀,有可能导致气体传感器的特性发生变化。进而,当粘合剂可溶于水时,有可能导致粘合剂在结露环境下溶出于水中而移动。因此,优选的是,有机物粘合剂不含有碱金属离子且为不溶于水的亲水性高分子。当粘合剂不含有碱金属离子且为不溶于水时,气体扩散层即使在结露环境下也不会溶胀,而且粘合剂也不会流出。需要说明的是,即使为 H^+ 型且不含有 Na^+ 等金属离子的高分子,例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸等羧酸聚合物、磺化的木质素、磺化的双酚类等磺酸聚合物也有可能使金属腐蚀,因此,其使用受到限制。另外,即使高分子粘合剂含有代替碱离子的 NH_4^+ ,也同样地会在渗透压作用下发生

溶胀,进而有可能产生 NH_3 ,因此不优选。

[0023] 需要说明的是,聚甲基丙烯酸甲酯树脂虽然含有酯基,但亲水性不足,在干燥环境中气体传感器的灵敏度下降(图9、图10)。同样地,聚酰胺纤维(6-6尼龙纤维)虽然含有酰胺基,但亲水性不充分,在干燥环境下气体传感器的灵敏度下降。

[0024] 特别优选的是,前述有机物粘合剂具有羟基或醚基。这种有机物粘合剂可以为例如纤维素、PVA(聚乙烯醇)、聚烯烃二醇(聚乙二醇、聚丙二醇等)、半纤维素、海藻酸等。需要说明的是,纤维素的部分羟基可以被酯化,纤维素的种类是任意的。另外,PVA、聚乙二醇、聚丙二醇、半纤维素、海藻酸等可溶于水,因此,优选通过交联等而使其不溶于水。当有机物粘合剂不溶于水时,即使在结露环境下粘合剂也不会流出,对结露环境的耐久性增强。特别优选的有机物粘合剂为纤维素、以及不溶于水的PVA、半纤维素、海藻酸。这些物质中,优选纤维素以及不溶于水的PVA。需要说明的是,PVA可以是与醋酸乙烯酯的共聚物。发明人确认了,当将纤维素或不溶于水的PVA作为粘合剂时,即使在 50°C 的结露环境下放置例如10周,传感器特性的变化也较小(图5)。

[0025] 优选的是,通过亲水性的炭使前述第一气体扩散层和前述第二气体扩散层这两者都亲水化。已知例如通过浓硫酸与氧化剂的混合物、或浓硝酸与氧化剂的混合物对活性炭进行处理后,其在低湿区域将保持与硅胶等量及以上的水(专利文献3JP2010-241648A)。这种活性炭具有能用于电化学气体传感器的气体扩散层程度的导电性,通过亲水化提高气体传感器在干燥环境中的耐久性(表2)。碳纤维、石墨、炭黑也能够通过相同的方法进行亲水化。

[0026] 在设置参比电极的情况下,例如在高分子固体电解质膜的与对电极相同的面设置。高分子固体电解质膜既可以为质子导电性,也可以为阴离子导电性,但是,优选设为质子导电性,体现导电性的载流子可以为质子,也可以为碱离子。

[0027] 对多数电化学气体传感器而言,以过滤器、检测电极侧的气体扩散层、检测电极的顺序依次供给环境气。通过过滤器,将硅氧烷等的使检测电极的催化活性中毒(降低)的气体去除。过滤器例如由活性炭构成,是与气体扩散层相比容积更大的部件。而且,发明人发现,通过将亲水性活性炭作为过滤器,能够使电化学气体传感器对干燥环境的耐久性提高,而且,能够使气体灵敏度即使在结露环境下也不会丧失。

[0028] 图12~图14表示在使用由活性炭与亲水性高分子构成的亲水性的活性炭过滤器时,气体传感器在结露环境(图12)以及干燥环境(图13,图14)下的行为。即使活性炭过滤器为亲水性,也不会因结露而导致过滤器堵塞而使气体灵敏度丧失(图12)。而且,即使在 70°C 的干燥环境下,也能够稳定地检测气体10周(图14)。

[0029] 图15~图17表示将通过氧化而被亲水化的活性炭作为过滤器时的行为。即使在结露环境下也能够稳定地检测气体(图15),即使在 70°C 的干燥环境下,也能够稳定地检测气体10周(图17)。

[0030] 图18、图19表示将通常的活性炭作为过滤器时的行为,在 50°C (图18)以及 70°C (图19)的干燥环境中气体灵敏度缓慢地下降。

[0031] 这些数据表明,在亲水性的活性炭过滤器的作用下,对高温干燥环境的耐久性增加,以及,即使是亲水性的活性炭过滤器,在结露环境下也能够维持气体灵敏度。认为对高温的干燥环境的耐久性增加的原因在于,亲水性的活性炭过滤器保持有水。在结露环境下

气体灵敏度不会下降的原因尚不清楚,但是,该现象在包含亲水性高分子的活性炭过滤器中、在使活性炭自身成为亲水性的过滤器中也都会发生。因此,能够在没有贮水部的情况下提高干燥环境下的电化学气体传感器的可靠性,而且,即使在结露环境下灵敏度也不会丧失。

[0032] 特别优选的是,活性炭过滤器是将亲水性高分子作为粘合剂使活性炭成型而成的。成型的活性炭过滤器容易操作,另外,即使使用粉末状活性炭也不会因活性炭粉末而污染周围。

[0033] 优选的是,活性炭过滤器由亲水性或疏水性的活性炭与亲水性高分子构成。亲水性高分子为纤维素、PVA(聚乙烯醇)、醋酸乙烯酯聚合物、PVA与醋酸乙烯酯的共聚物、半纤维素、淀粉、果胶、海藻酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸、磺化的双酚类的缩合物、木质素等。这些亲水性高分子具有羟基、醚基、羧基、酮基、酰胺基、磺酸基、磺酰基、酯基等亲水性基团,亲水性的程度主要由亲水性基团的含量而决定,也受到亲水性基团的种类、高分子结晶的稳定性等影响。例如羟基比酯基的亲水性高。

[0034] 对亲水性高分子而言,特别优选设为纤维素、PVA(聚乙烯醇)、醋酸乙烯酯聚合物、PVA与醋酸乙烯酯的共聚物、半纤维素、淀粉、果胶、海藻酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺。这些高分子在弱碱性~弱酸性的范围容易操作,如图2~图4所示,能够提高对干燥环境的耐久性,而且在结露环境下也能够保持灵敏度。

[0035] 活性炭与亲水性高分子的比例以质量比计优选设为活性炭90~50质量%、亲水性高分子10~50质量%。活性炭可以是纤维状、粉末状或块状。

[0036] 优选的是,活性炭过滤器具有经氧化的亲水性活性炭。经氧化的亲水性活性炭在含有硫酸根、硝酸根、磷酸根、碳酸根等酸基方面以及在干燥区域保持的水的量多的方面,能够区别于其他活性炭。已知,通过浓硫酸与氧化剂的混合物、或浓硝酸与氧化剂的混合物对活性炭进行氧化后,其在低湿区域将保持与硅胶等量及以上的水(专利文献3JP2010-241648A)。在该说明书中,将通过酸与氧化剂的混合物等而被氧化的活性炭称为通过氧化而被亲水化的活性炭。进而,已知用强酸处理过的活性炭会吸附硅氧烷化合物(专利文献4JP2007-503992)。

[0037] 因此,当使用经氧化的亲水性活性炭时,由于在干燥环境下会保持的水,因此,气体传感器对干燥的耐久性增强,而且,当在氧化时使用酸时,能够更切实地防止硅氧烷使检测电极中毒。

[0038] 附图简要说明

[0039] 图1是表示实施例1、2的电化学气体传感器的剖面图。

[0040] 图2是图1的主要部分的扩大剖面图。

[0041] 图3是表示在50℃的干燥环境下的实施例(纤维素+PVA粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0042] 图4是表示在70℃的干燥环境下的实施例(纤维素+PVA粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0043] 表5是表示在50℃的湿润环境下的实施例(纤维素+PVA粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0044] 图6是表示在50℃的干燥环境下的比较例(PTFE粘合剂)的气体传感器的输出的特

性图。

[0045] 图7是表示在70℃的干燥环境下的比较例(PTFE粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0046] 图8是表示在50℃的湿润环境下的比较例(PTFE粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0047] 图9是表示在50℃的干燥环境下的比较例(丙烯酸树脂粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0048] 图10是表示在70℃的干燥环境下的比较例(丙烯酸树脂粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0049] 图11是实施例3、4的电化学气体传感器的剖面图。

[0050] 图12是表示在50℃的湿润环境下的实施例3(纤维素+PVA粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0051] 图13是表示在50℃的干燥环境下的实施例3(纤维素+PVA粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0052] 图14是表示在70℃的干燥环境下的实施例3(纤维素+PVA粘合剂)的气体传感器的输出的特性图。

[0053] 图15是表示在50℃的湿润环境下的实施例4(通过氧化而被亲水化的活性炭)的气体传感器的输出的特性图。

[0054] 图16是表示在50℃的干燥环境下的实施例4(通过氧化而被亲水化的活性炭)的气体传感器的输出的特性图。

[0055] 图17是表示在70℃的干燥环境下的实施例4(通过氧化而被亲水化的活性炭)的气体传感器的输出的特性图。

[0056] 图18是表示在50℃的干燥环境下的比较例(未经亲水化的活性炭)的气体传感器的输出的特性图。

[0057] 图19是表示在70℃的干燥环境下的比较例(未经亲水化的活性炭)的气体传感器的输出的特性图。

具体实施方式

[0058] 以下,示出用于实施本发明的最适实施例。

[0059] 实施例

[0060] 图1、图2中示出了实施例的电化学气体传感器2。图中,4为MEA,6为不锈钢等金属罐,8为扩散控制板,从孔径被控制为恒定的扩散控制孔10将待检测环境气导入MEA4。12为封孔体,其收纳活性炭等过滤部件14,将从开口16引入待检测环境气,使待检测环境气从开口18扩散至扩散控制孔10。而且,密封垫20将金属罐6与封孔体12之间气密性地绝缘。

[0061] 如图2所示,MEA4是在膜厚20 μm 的质子导电膜22的两面层叠膜厚10 μm 的检测电极23及膜厚10 μm 的对电极24,并将它们夹在膜厚200 μm 的气体扩散层25、26之间而得的。而且,检测电极23及气体扩散层25配置于待检测环境气侧,对电极24及气体扩散层26配置于金属罐6侧。质子导电膜22是在氟树脂中导入了磺酸基而得的树脂,膜厚优选为例如5 μm 以上且50 μm 以下,检测电极23与对电极24是使Pt、Pt-Ru等催化剂负载于炭黑、活性炭等炭并且使

质子导电性高分子分散于其中而得的,膜厚优选为例如 $1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。在将检测电极23、对电极24设为薄膜电极的情况下,膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。进而,可以使用氢氧根离子导电体等阴离子导电膜来代替质子导电膜22。

[0062] 气体扩散层25、26是利用由亲水性高分子构成的粘合剂粘结炭黑、碳纤维、活性炭、石墨等炭而成的片,其为多孔质且具有导电性,膜厚优选为 $20\mu\text{m}$ 以上且 $400\mu\text{m}$ 以下。气体扩散层25、26中的亲水性高分子的浓度优选为10质量%以上且50质量%以下,炭浓度优选为50质量%以上且90质量%以下。需要说明的是,可以仅将气体扩散层25、26中的一者亲水化。

[0063] 电化学气体传感器的结构是任意的,可以使用合成树脂的容器来代替金属罐6与封孔体12。在此情况下,例如,将引线分别与检测电极23和对电极24连接,将引线引出至容器的外部。而且,可以将检测电极23与对电极24分离地设置于质子导电膜22的相同的面。在此情况下,例如,将检测电极23配置于质子导电膜22的中心部,将待检测环境气由扩散控制孔10供给至检测电极23。进一步,例如,在质子导电膜22的相同的面上,将对电极24以围绕检测电极23的方式配置成环状。进一步,可以在检测电极23与对电极24之间的区域,使树脂以环状含浸入气体扩散层25,从而使检测电极23与对电极24之间气密。在此情况下,不需要气体扩散层26。

[0064] 气体扩散层25、26的亲水化通过以下方式进行,例如:

[0065] • 利用由亲水性高分子构成的粘合剂粘结炭(实施例1,比较例1、2)、或者,

[0066] • 将炭氧化而进行亲水化(实施例2)。

[0067] 实施例1

[0068] 将炭黑60质量%与由羟基纤维素纤维20质量%及交联制成的不溶于水的纤维状PVA20质量%构成的粘合剂进行混炼,成型成片状,制成膜厚 $200\mu\text{m}$ 的气体扩散层25、26。将使用该气体扩散层的气体传感器作为实施例1。用PTFE(聚四氟乙烯)20质量%粘结炭黑80质量%而制成膜厚 $200\mu\text{m}$ 的气体扩散层25、26,将具有该气体扩散层的该气体传感器作为比较例1。进而,将碳纤维60质量%与由聚甲基丙烯酸甲酯20质量%及PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)20质量%构成的粘合剂进行混炼,制成膜厚为 $200\mu\text{m}$ 的气体扩散层25、26,将使用该气体扩散层的该气体传感器作为比较例2。

[0069] 对于各气体传感器(样品数 $N=5$),在 20°C 、50%RH的条件下测定对CO浓度的输出电流的初始值。然后,将各气体传感器在 50°C 的干燥环境(RH10%)或 70°C 的干燥环境(RH4%)下进行10周的老化,在此期间,将其转移至 20°C 、50%RH的环境,1小时后,测定CO灵敏度,然后再次返回干燥环境。将CO为1000ppm条件下的输出电流的初始值设为 I_0 ,测定10周期间的输出电流 I 的推移。然后,同样地测定在 50°C 、RH100%的湿润环境下的CO灵敏度的推移。用CO为1000ppm条件下的输出电流 I 与其初始值 I_0 之比来表示CO灵敏度的推移。这些试验是对干燥环境的耐久性以及对结露环境的耐久性的加速试验。另外,在试验后,若在 20°C 、50%RH的环境下放置24小时的话,各气体传感器的灵敏度恢复至初始值。

[0070] 将实施例1中的结果示于图3~图5,将比较例1中的结果示于图6~图8,将比较例2中的高温、干燥环境下的结果示于图9、图10。在实施例1中,在 70°C 、RH4%的条件下,CO灵敏度在10周期间不下降,而且,在 50°C 、RH100%的条件下,CO灵敏度在10周期间也几乎不下降。这表明,在结露环境下,气体扩散层25、26中有水积存,其结果是气体灵敏度不会下降。

需要说明的是,对炭黑和纤维素的混合物、以及炭黑和PVA与醋酸乙烯酯的共聚物而言,两者对结露环境的耐久性是不同的。相对于此,在比较例1中,无论是在70℃、RH4%的条件下,还是在50℃、RH10%的条件下,CO灵敏度都下降。并且,与比较例1相比,比较例2中的CO灵敏度显著下降。

[0071] 针对不同种类与浓度的炭以及不同种类与浓度的粘合剂所构成的气体传感器,同样地测定在50℃、RH10%条件下老化10周后的CO灵敏度,将结果示于表1。传感器数为5个,结果以平均值表示,带有*标记的试料为比较例。

[0072] 表1

[0073]

炭的种类 与浓度(质量%)	粘合剂的种类 与浓度(质量%)	10周后的CO灵敏度 (I/I ₀)
碳纤维 60	羟基纤维素 40	1.0
粉末状活性炭 80	皂化度为60%的PVA-醋酸乙烯酯/共聚物 20	1.0
碳纤维 60*	6-6 尼龙 40*	0.8

[0074] 实施例2

[0075] 根据专利文献3,用浓硫酸与高锰酸钾将粉末状活性炭亲水化,使用经亲水化的粉末状活性炭80质量%与PTFE粘合剂20质量%,制备膜厚200μm的气体扩散层25、26,制成气体传感器2。将在50℃、RH10%的环境下老化10周后的CO灵敏度示于表2。传感器数为5个,结果为平均值。进行亲水化的活性炭可以是纤维状等。

[0076] 表2

炭的种类 与浓度(质量%)	粘合剂的种类 与浓度(质量%)	10周后的CO灵敏度 (I/I ₀)
亲水化活性炭 80	PTFE20	1.0

[0078] 实施例中,通过扩散控制孔10,限制了MEA4与待检测环境气之间的水蒸汽的移动。这有助于气体扩散层25、26中的少量的水能长期保证对干燥环境的耐久性。如上所述,对于要控制MEA4与待检测环境气之间的扩散的电化学气体传感器2,本发明特别有效。另外,当粘合剂在结露环境下溶胀或者溶于水而移动时,有可能堵塞扩散控制孔10、或导致气体扩散层25、26的性质改变。因此,通过使用不含有碱金属离子且不溶于水的粘合剂,来提高对结露环境的耐久性。而且,将粘合剂的亲水性基团设为羟基或醚基时,对结露环境的耐久性提高地尤其明显。

[0079] 实施例3、4中的气体传感器的结构

[0080] 图11中示出了实施例3、4中的电化学气体传感器2。在图中,4为MEA,其是在膜厚20μm的质子导电膜22的两面层叠检测电极与对电极,并将它们夹在气体扩散层25、26之间而得的。质子导电膜22是在氟树脂中导入了磺酸基而得的树脂,膜厚优选为例如5μm以上且50μm以下,检测电极与对电极是使Pt、Pt-Ru等催化剂负载于炭黑、活性炭等炭中并且使质子导电性高分子分散于其中而成的,膜厚优选为例如0.1μm以上且10μm以下。另外,可以使用氢氧根离子导电膜等阴离子导电膜来代替质子导电膜22。气体扩散层25、26是通过PTFE(聚四氟乙烯)等粘合剂粘结炭黑而成的片,为多孔质且具有导电性,膜厚优选为20μm以上且

400 μ m以下。

[0081] 8是扩散控制板,从孔径被控制为恒定的扩散控制孔10向MEA4的气体扩散层25导入待检测环境气。12为金属的封孔体,其收纳活性炭过滤器14,从开口16引入待检测环境气,使待检测环境气从开口18向扩散控制孔10扩散。6为金属罐,其收纳MEA4与封孔体12,并介由绝缘性的密封垫20通过嵌缝方式,将封孔体12与MEA4及扩散控制板8气密地固定。其结果,封孔体12与检测电极连接,金属罐6与对电极连接。需要说明的是,7为金属罐6的侧壁。

[0082] 电化学气体传感器的结构是任意的,可以使用合成树脂的容器与盖来代替金属罐6与封孔体12。在此情况下,例如,使活性炭过滤器14保持在盖内,将待检测气体导入检测电极。然后,例如将检测电极和对电极分别与各引线连接,将引线引出至容器与盖的外部。而且,可以将检测电极与对电极分离地配置于质子导电膜22的相同的面。在此情况下,例如将检测电极配置于质子导电膜22的中心部,将待检测环境气从扩散控制孔10供给至检测电极。然后,例如,在质子导电膜22的相同的面上,将对电极以围绕检测电极的方式配置成环状。并且,在检测电极与对电极之间的区域,使树脂以环状含浸入气体扩散层25,从而使检测电极与对电极之间气密。在此情况下,不需要气体扩散层26。

[0083] 通过以下方式进行活性炭过滤器14的亲水化,例如,利用亲水性高分子粘结活性炭(实施例3)、或者将活性炭氧化而亲水化(实施例4)。需要说明的是,也可以使亲水性高分子的珠子扩散于活性炭内,但是,这只不过是将不同种类的材料混合而已。相对于此,若以亲水性高分子为粘合剂对活性炭进行成型的话,更易操控活性炭过滤器。

[0084] 实施例3

[0085] 将粉末状活性炭70质量%与羟基纤维素纤维15质量%以及交联制成的不溶于水的纤维状的PVA(聚乙烯醇)15质量%进行混合,成型为直径7mm、厚度2mm的盘状,形成活性炭过滤器14。过滤器14具有通气性,并且,因为具有作为粘合剂的羟基纤维素与PVA,所以可保持盘状的形状。作为比较例,使用将粉末状活性炭80质量%与PTFE(聚四氟乙烯)粘合剂20质量%混合并成型为相同尺寸的活性炭过滤器。活性炭可以为纤维状或块状等。

[0086] 实施例4

[0087] 根据专利文献3,用浓硫酸与高锰酸钾将活性炭表面氧化并亲水化,使用经亲水化的粉末状活性炭80质量%与PTFE粘合剂20质量%,成型为与实施例3相同的尺寸的活性炭过滤器14。不使用PTFE粘合剂而使用亲水性高分子时,可得到更优异的效果。活性炭可以是纤维状或块状等。

[0088] 对于各气体传感器,在20 $^{\circ}$ C、50%RH(露点:10 $^{\circ}$ C)的条件下,测定对CO浓度的输出电流的初始值 I_0 。然后,将各气体传感器在50 $^{\circ}$ C的干燥环境(RH10%)以及70 $^{\circ}$ C的干燥环境(RH4%)下老化10周,在此期间,将其移至20 $^{\circ}$ C、50%RH的环境,1小时后,测定CO灵敏度,然后,再次返回干燥环境。将CO为1000ppm条件下的输出电流的初始值设为 I_0 ,测定10周期间的输出电流I的推移。并且,同样地测定在50 $^{\circ}$ C、RH100%的湿润环境下的CO灵敏度的推移。用CO为1000ppm条件下的输出电流I与其初始值 I_0 之比即 I/I_0 来表示CO灵敏度的推移。这些试验是对干燥环境的耐久性以及对结露环境的耐久性的加速试验,传感器数为5个。需要说明的是,在试验后,若在20 $^{\circ}$ C、50%RH的环境下放置24小时的话,各气体传感器的灵敏度恢复至初始值 I_0 。

[0089] 将实施例3中的结果示于图12~图14,将实施例4中的结果示于图15~图17,将比

较例中的结果示于图18、图19。在实施例3、4中,在70℃、RH4%的条件下,在10周内,CO灵敏度的下降很少,并且,在50℃、RH100%的条件下,在10周内,CO灵敏度的下降也很少。这表明,由于活性炭过滤器14保持有大量的水,所以即使在高温的干燥环境下也能够保持气体灵敏度,而且,即使在结露环境下,活性炭过滤器14也不会堵塞(溢流)。相对于此,在比较例中,无论在70℃、RH4%条件下还是在50℃、RH10%的条件下,CO灵敏度都下降,但是,在50℃的结露环境下气体灵敏度得以保持。需要说明的是,无论是将粉末状活性炭通过纤维素来粘结、还是将粉末状活性炭通过PVA与醋酸乙烯酯的共聚物来粘结,对干燥环境的耐久性以及对结露环境的耐久性都与实施例3相同。

[0090] 即使使用作为非亲水性高分子粘合剂的聚丙烯酸甲酯或尼龙-66来代替PTFE,对干燥环境的耐久性与比较例相比也未改善。

[0091] 符号说明

[0092] 2 电化学气体传感器

[0093] 4 MEA

[0094] 6 金属罐

[0095] 8 扩散控制板

[0096] 10 扩散控制孔

[0097] 12 封孔体

[0098] 14 过滤部件

[0099] 16、18 开口

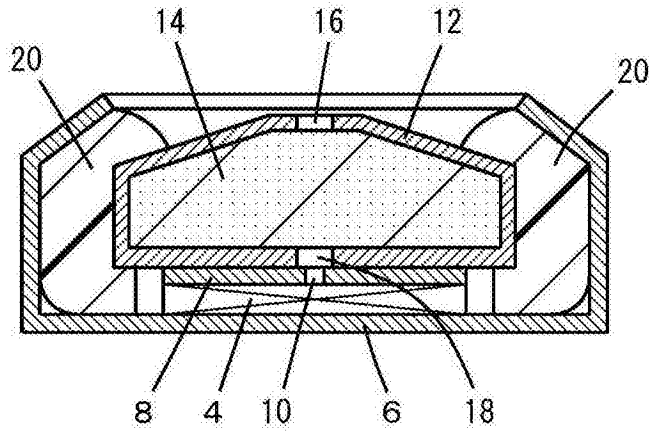
[0100] 20 密封垫

[0101] 22 质子导电膜

[0102] 23 检测电极

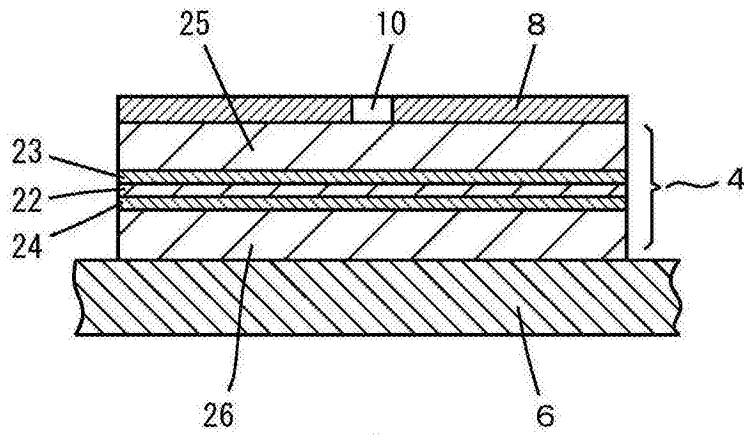
[0103] 24 对电极

[0104] 25、26 气体扩散层。



2

图1



2

图2

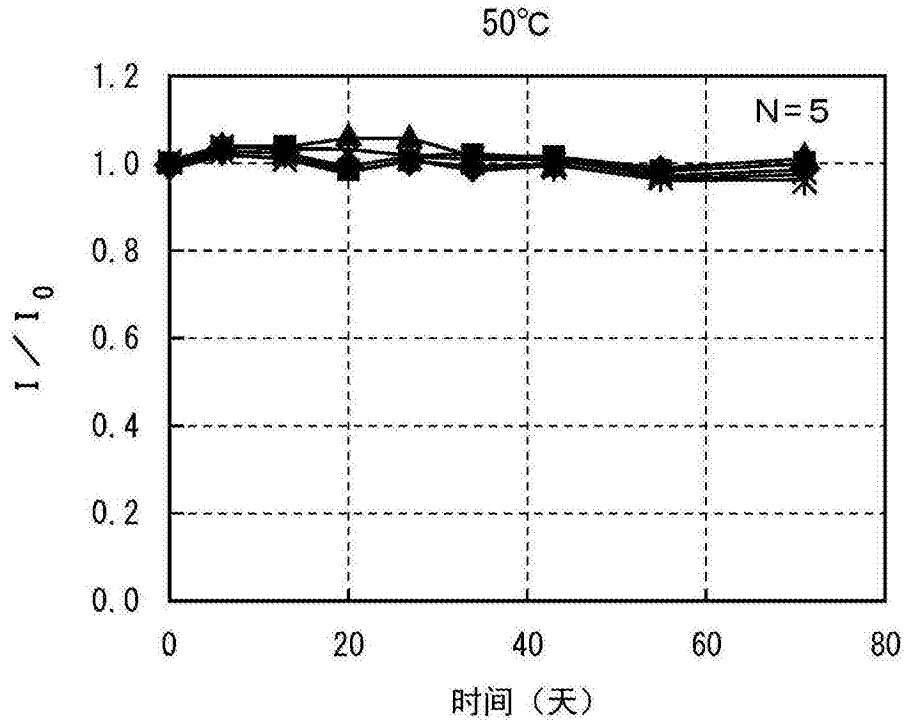


图3

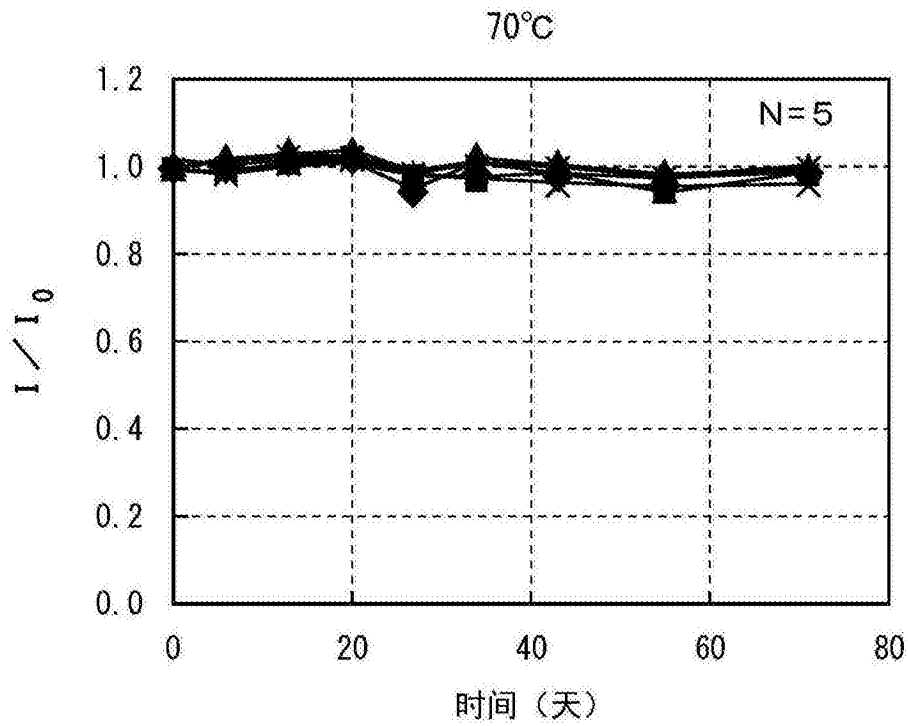


图4

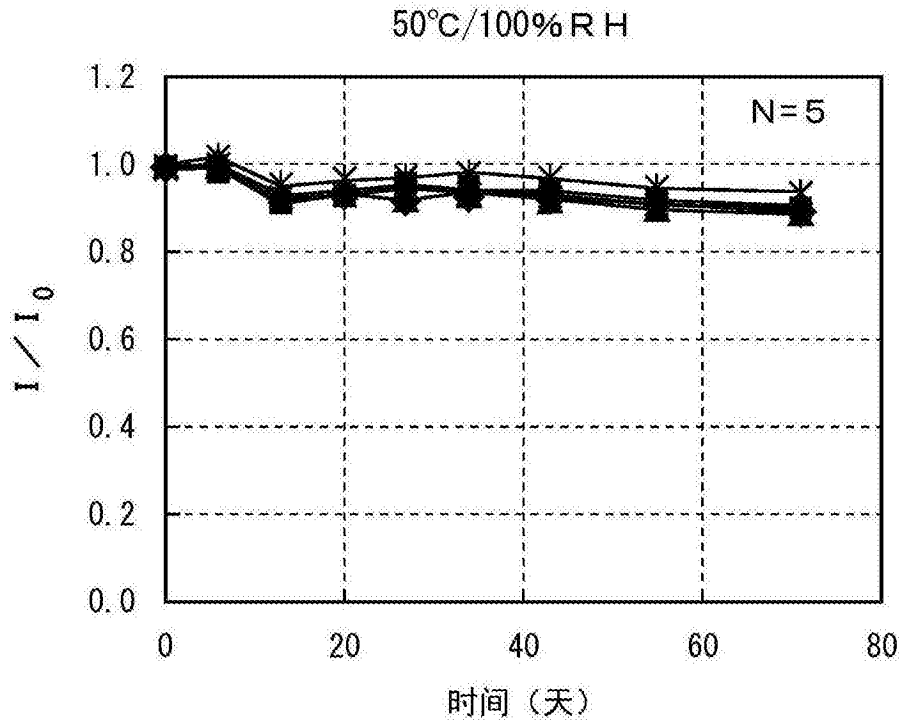


图5

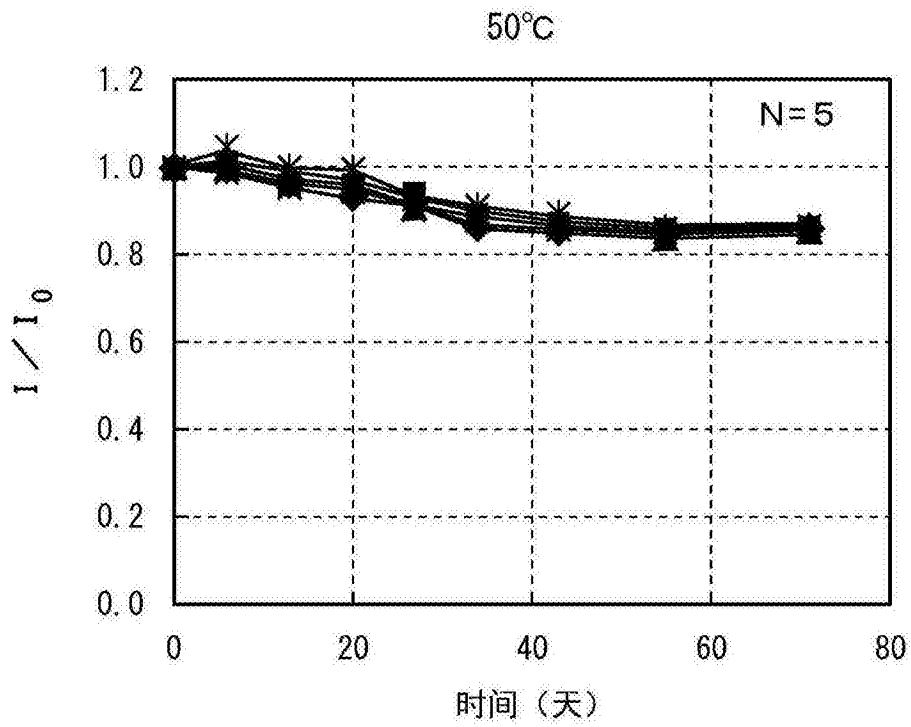


图6

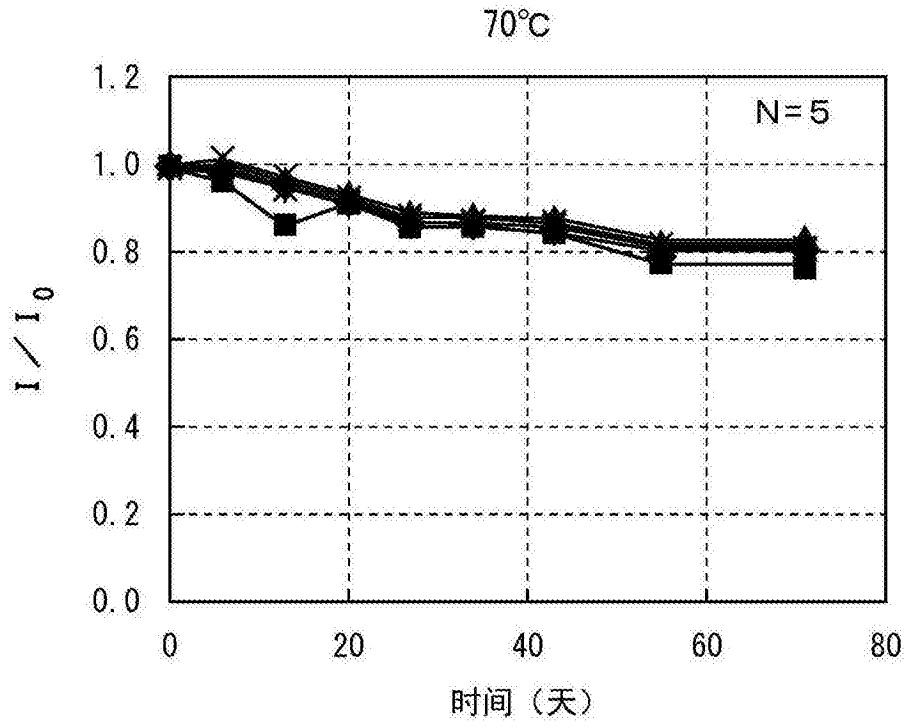


图7

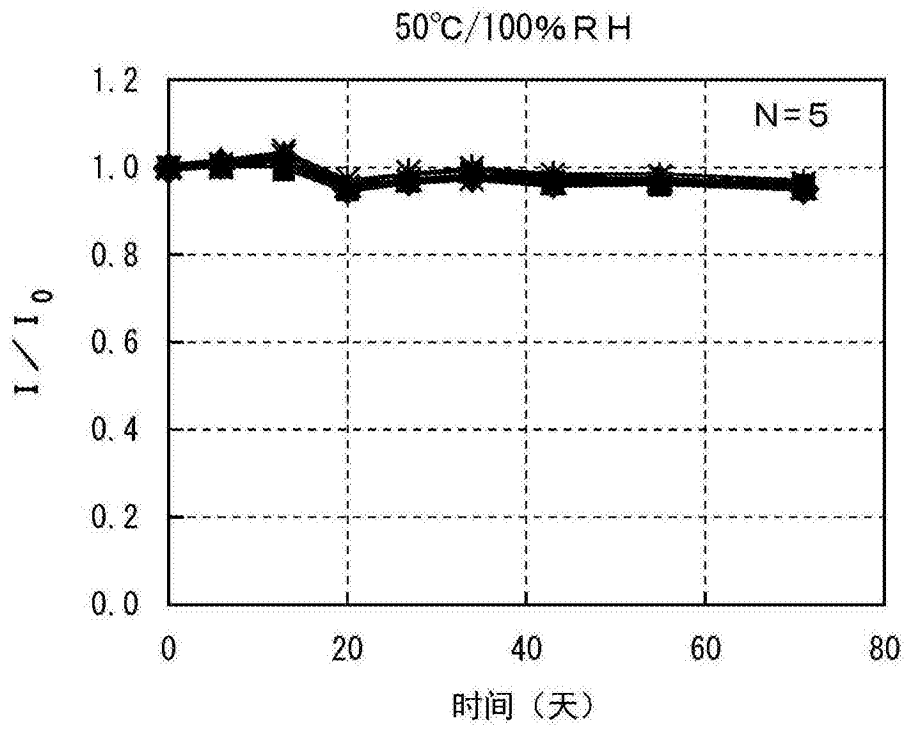


图8

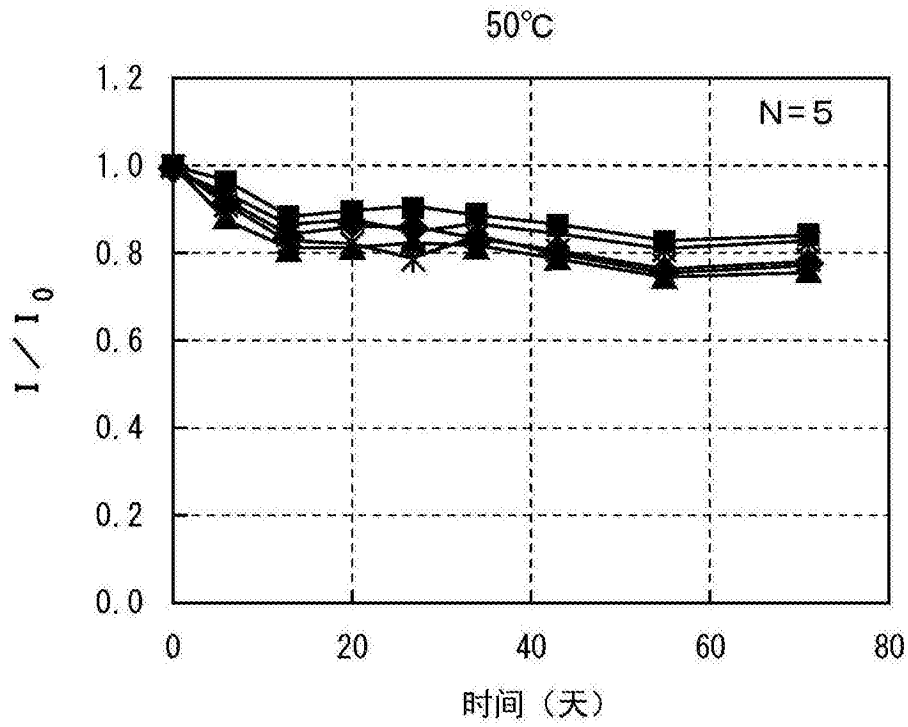


图9

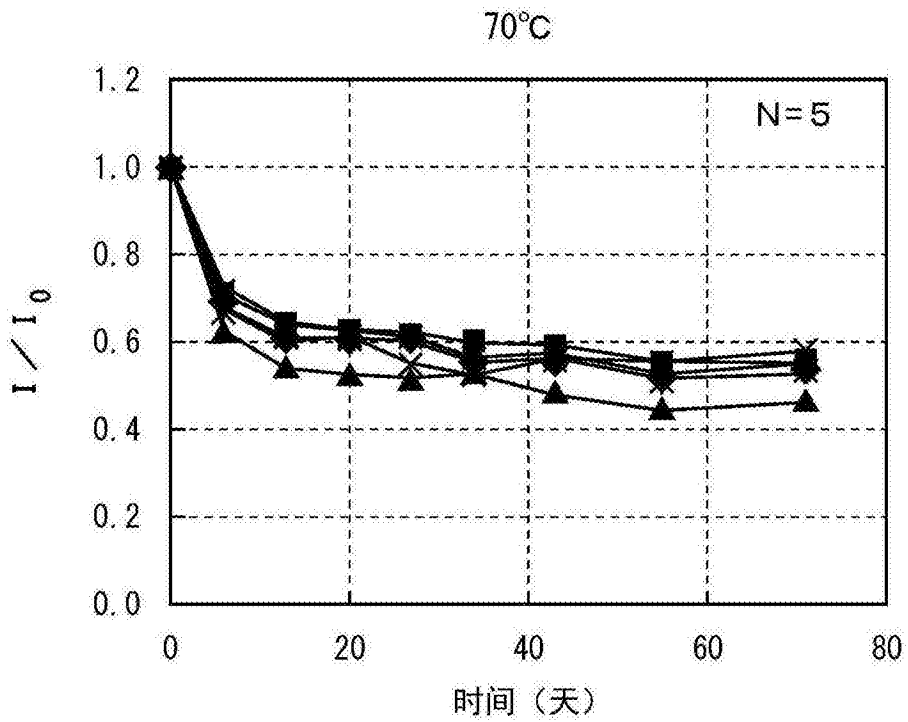
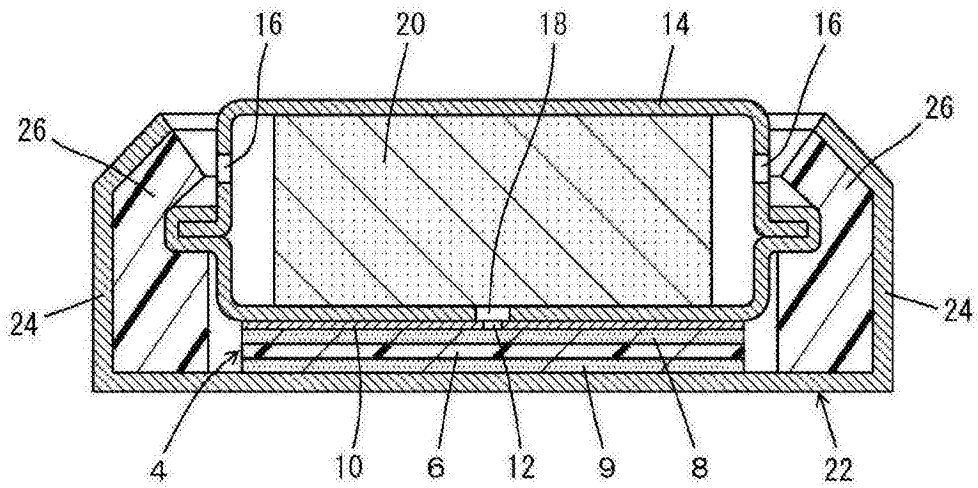


图10



2

图11

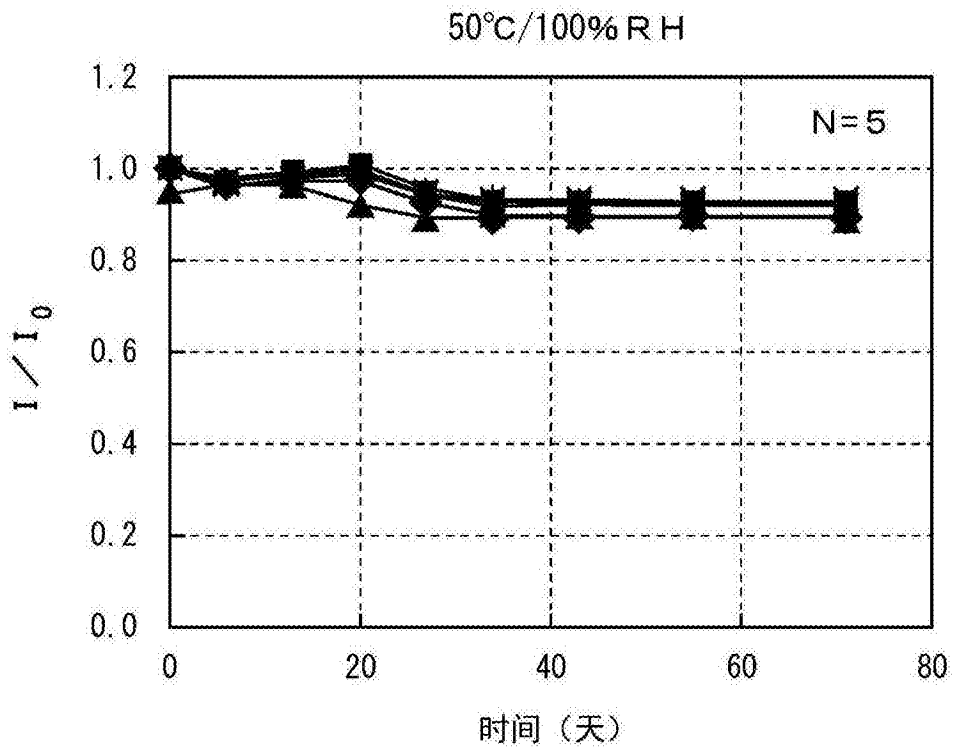


图12

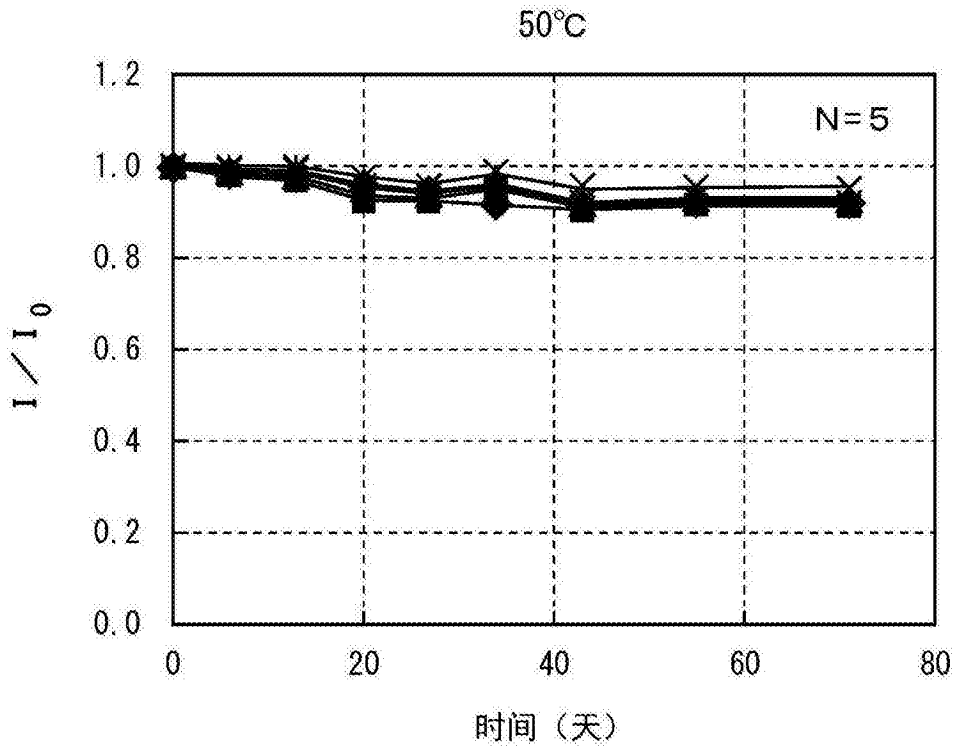


图13

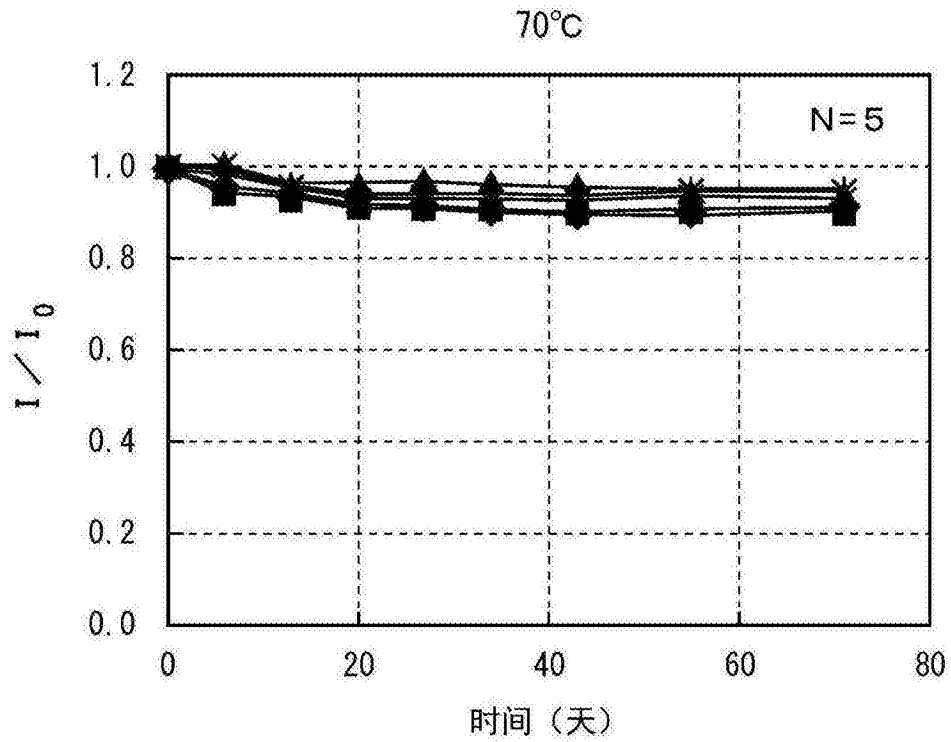


图14

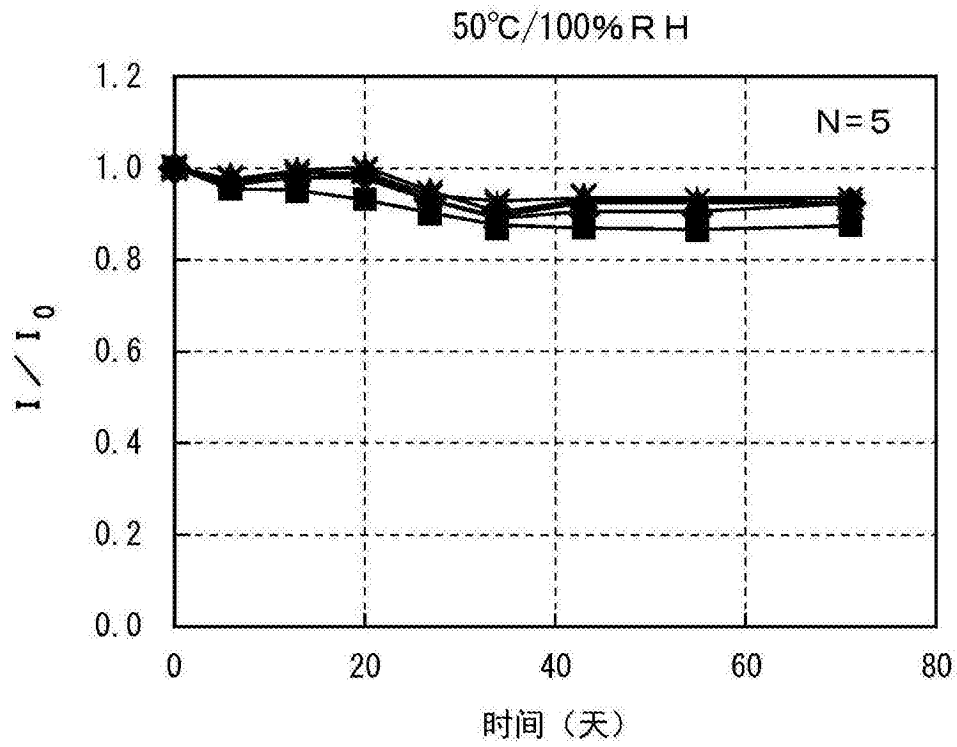


图15

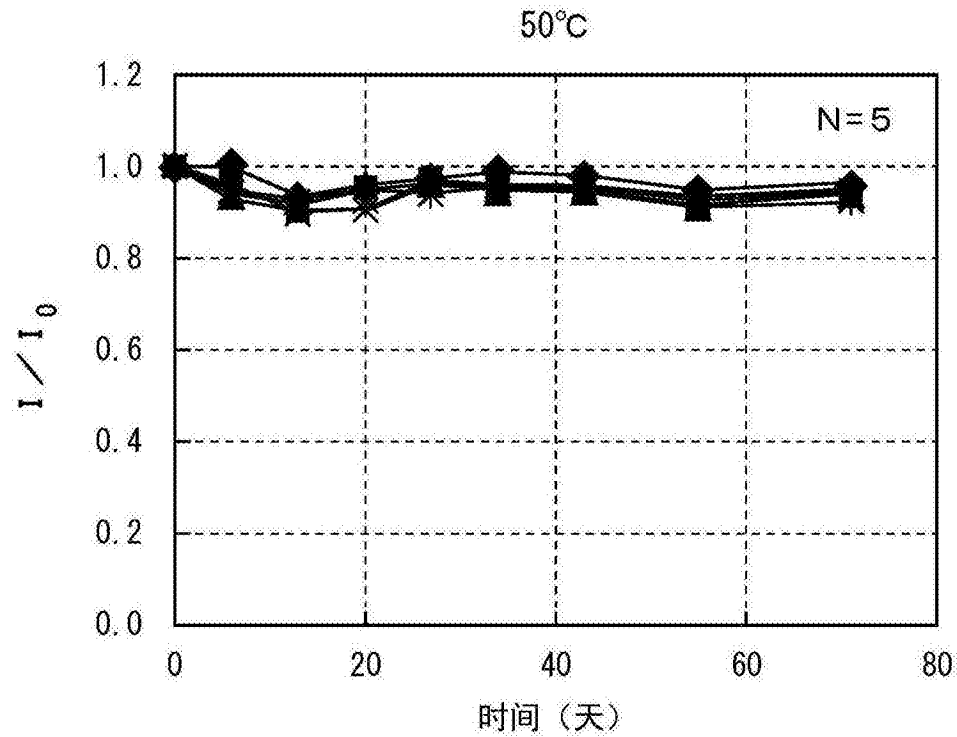


图16

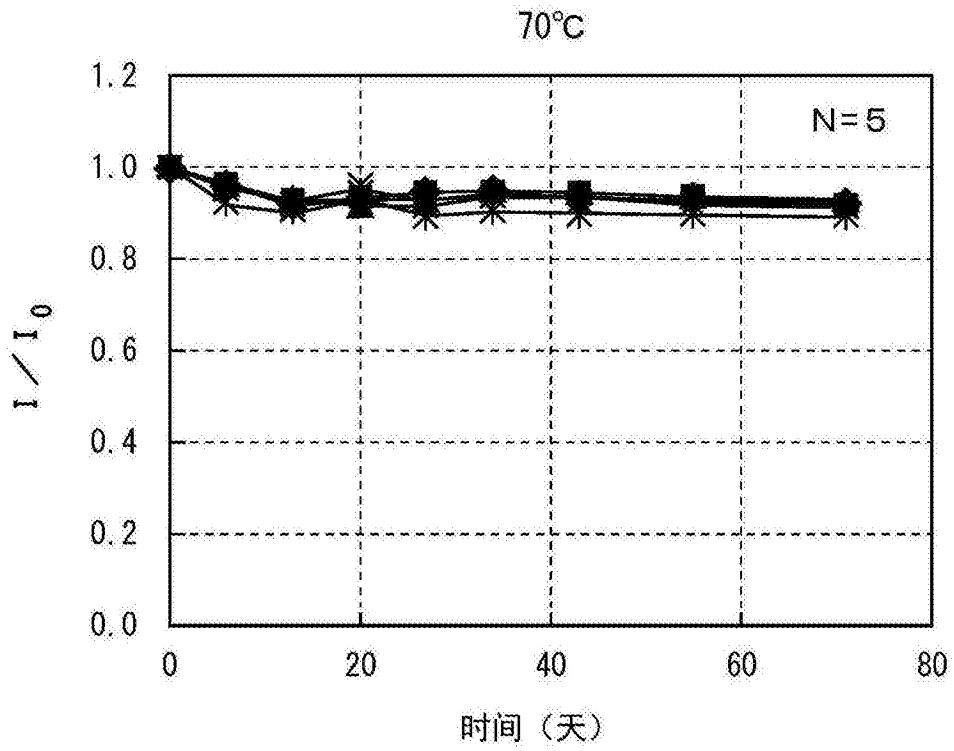


图17

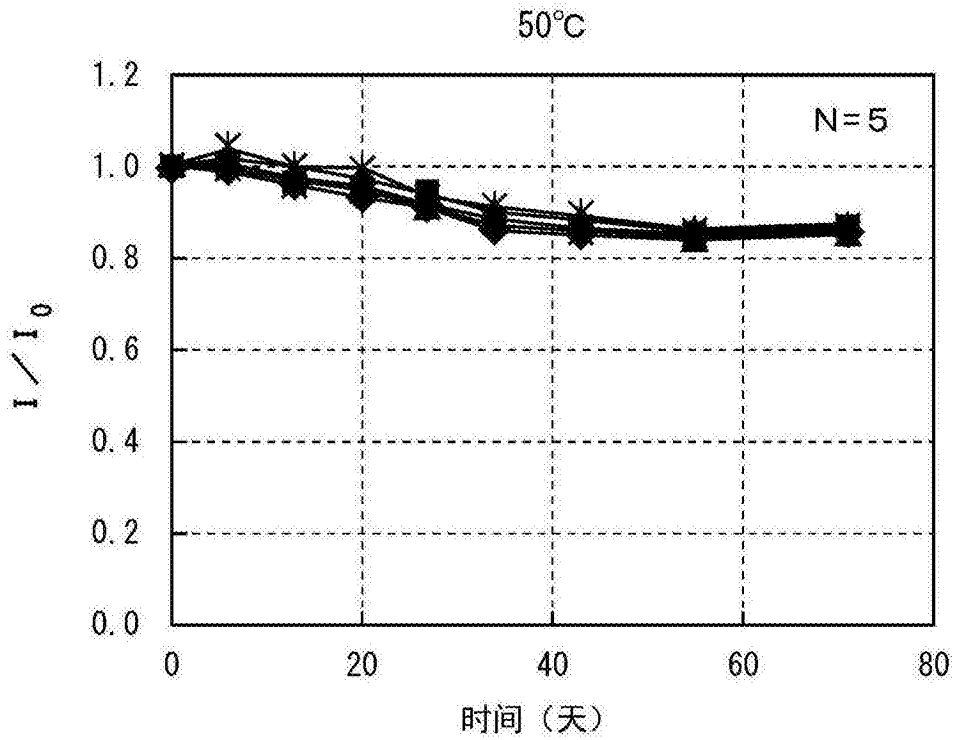


图18

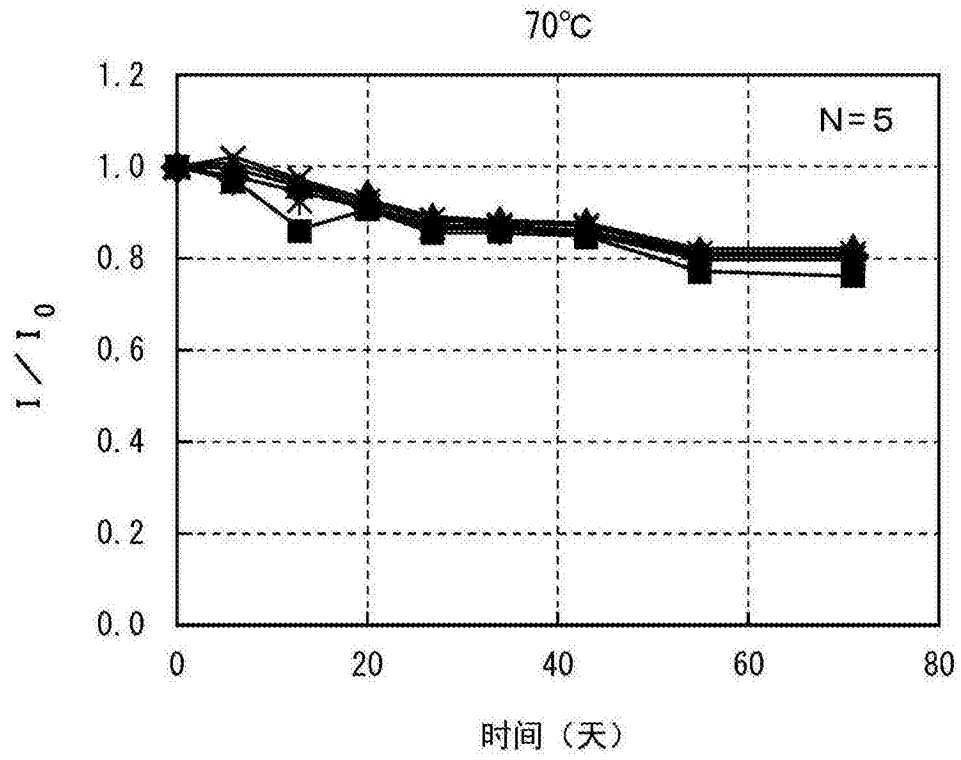


图19