

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6707431号
(P6707431)

(45) 発行日 令和2年6月10日(2020.6.10)

(24) 登録日 令和2年5月22日(2020.5.22)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 27/404 (2006.01)

GO 1 N 27/404 3 4 1 B

GO 1 N 27/404 3 4 1 K

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2016-195132 (P2016-195132)
 (22) 出願日 平成28年9月30日 (2016.9.30)
 (65) 公開番号 特開2018-59720 (P2018-59720A)
 (43) 公開日 平成30年4月12日 (2018.4.12)
 審査請求日 平成31年3月1日 (2019.3.1)

(73) 特許権者 317015179
 マクセル株式会社
 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉 1 番地
 (74) 代理人 100078064
 弁理士 三輪 鐵雄
 (74) 代理人 100115901
 弁理士 三輪 英樹
 (72) 発明者 北澤 直久
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地 株式会社GSユアサ 内
 審査官 櫃本 研太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガルバニ電池式酸素センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホルダーと、

前記ホルダー内に収容された正極、負極及び電解液を備え、

前記負極は、S n - S b 合金であり、

前記電解液にはクエン酸が含まれているガルバニ電池式酸素センサ。

【請求項 2】

前記クエン酸は、クエン酸一水和物を含む請求項 1 に記載のガルバニ電池式酸素センサ

。

【請求項 3】

前記電解液中に含まれるクエン酸の濃度が、 0.001 mol/L 以上である請求項 1
 又は 2 に記載のガルバニ電池式酸素センサ。

【請求項 4】

前記 S n - S b 合金は、実質的に鉛を含まない請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガルバ
 ニ電池式酸素センサ。

【請求項 5】

前記正極が、酸素を電気化学的に還元する触媒電極を有し、

前記触媒電極が、金、銀、または白金を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガルバ
 ニ電池式酸素センサ。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガルバニ電池式酸素センサに関する。

【背景技術】

【0002】

ガルバニ電池式酸素センサ（以下、酸素センサともいう）は、安価、手軽、且つ常温での作動が可能という利点を有することから、船倉内部やマンホール内の酸欠状態のチェック、又は麻酔器や人工呼吸器などの医療機器における酸素濃度の検出など広い分野で使用されている。

【0003】

10

このようなガルバニ電池式酸素センサを含む電気化学式酸素センサとして、特許文献1には、「カソード、アノード、及び電解液を備えた電気化学式酸素センサにおいて、前記電解液にキレート剤が含まれていることを特徴とする電気化学式酸素センサ」（請求の範囲[1]）が開示されている。また、特許文献1には、発明の効果として、「本発明によれば、応答速度が速い電気化学式酸素センサを提供することができる。」（段落[0015]）と開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】WO2009/069749

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載されたキレート剤を電解液に用いた場合、酸素センサとしての寿命向上には限界があるものであった。

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、応答速度が速く、かつ、酸素センサとしての寿命も向上することができるガルバニ電池式酸素センサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

30

本発明に係るガルバニ電池式酸素センサは、ホルダーと、前記ホルダー内に収容された正極、負極及び電解液を備え、前記電解液にはクエン酸が含まれていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、応答速度が速く、かつ、酸素センサとしての寿命も向上することができるガルバニ電池式酸素センサが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の好適な一実施形態であるガルバニ電池式酸素センサの断面構造を示す概念図である。

40

【図2】出力電圧が安定することを説明するための概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の構成及び作用効果について、技術的思想を交えて説明する。但し、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。また、以下の実施形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。

【0010】

本発明者は、酸素センサとしての寿命が電解液中に含まれるキレート剤の含有量（濃度

50

）と一致することを見出した。

そこで本発明者は、電解液中にキレート剤が含まれる酸素センサの寿命を高めるためには、電解液中にキレート剤を可能な限り多く溶解させること（すなわち、溶解度が高いキレート剤を用いること）が重要であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

以下、本発明の好適な一実施形態（以下、「本実施形態」と記載する）として、ガルバニ電池式酸素センサを用いて具体的に説明する。

ガルバニ電池式酸素センサは、電気化学式酸素センサのうち正極と負極の間に抵抗を接続したものである。具体的には、ガルバニ電池式酸素センサは、正極上の電気化学的な酸素の還元によって生じた電流が前記抵抗において電圧に変換され、当該電圧に変換される電流と酸素濃度とは比例関係を有するので、前記電圧を測定することによって未知の気体中の酸素濃度を検出することができる。

10

【0012】

図1は、本実施形態に係るガルバニ電池式酸素センサの断面構造を示す概念図である。

図1において、1は第1ホルダー蓋（中蓋）、2はO-リング、3は隔膜へのゴミ、チリの付着あるいは、水膜付着を防止するための保護膜、4Aは隔膜、4Bは触媒電極、5は正極集電体、6は正極リード線、7は電解液、8は負極、9はホルダー、10は第2ホルダー蓋（外蓋）、11は電解液供給用の穿孔、12はリード線用の穿孔、13は正極集電体保持部、14は補正抵抗、15は温度補償用サーミスタである。触媒電極4Bと正極集電体5とで正極45を構成する。また、第1ホルダー蓋1と第2ホルダー蓋10とでホルダー蓋101を構成する。

20

【0013】

本発明に係るガルバニ電池式酸素センサは、図1に示すような実施形態を一例とするものであって、ホルダー9と、ホルダー9内に収容された正極45、負極8及び電解液7を備え、前記電解液7にはクエン酸が含まれていることを特徴とする。

【0014】

ホルダー9は、その内部に正極45、負極8及び電解液7を収容するように構成されている。ホルダー9の材質は、後述する電解液7による腐食等の問題が無ければ特に限定されないが、ABS樹脂が好適に用いられる。

正極45は、ホルダー9内に収容されている。正極45の材質は、正極上の電気化学的な酸素の還元によって電流が生じれば特に限定されないが、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）あるいはチタン（Ti）が好適に用いられる。

30

【0015】

電解液7は、前記ホルダー9内に収容されている。また、電解液7にはクエン酸が含まれている。

本発明でいう「クエン酸」とは、本発明の要旨（応答速度が速く、かつ、酸素センサとしての寿命も向上することができるガルバニ電池式酸素センサの提供、以下同じ。）を逸脱しない限りにおいて、クエン酸（示性式 $C(OH)(CH_2COOH)_2COOH$ で、柑橘類などに含まれる有機化合物であり、ヒドロキシ酸のひとつ）に加え、その水和物（クエン酸一水和物など）や、クエン酸又はその水和物の塩（クエン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム二水和物など）が含まれる。

40

また、本発明でいう「電解液にはクエン酸が含まれている」とは、本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、電解液7中にクエン酸が含まれていればよいことを意味し、電解液7中のクエン酸の種類や濃度には特に限定されない。また、電解液7中には、本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、クエン酸以外の他の成分が含有していてもよい。

【0016】

本発明に係るガルバニ電池式酸素センサは、前記電解液中にクエン酸が含まれているため、キレート剤効果により応答速度が速くなり、かつ、酸素センサとしての寿命も向上させることができる。すなわち、クエン酸は、水への溶解度が特許文献1記載の他のキレート剤に比べて高い（クエン酸：73g/100ml（20℃）、クエン酸一水和物：16

50

3 g / 100 ml (20)、クエン酸ナトリウム：42.5 g / 100 ml (25)、クエン酸ナトリウム二水和物：77 g / 100 ml (20)等)ため、電解液中にキレート剤を可能な限り多く溶解させることができる。従って、電解液中に含まれるキレート剤の含有量(濃度)を他のキレート剤(例えば、EDTA・四ナトリウム塩：60 g / 100 ml (22))よりも高めることができるため、酸素センサとしての寿命を向上させることができる。

【0017】

前記電解液中に含まれるクエン酸の濃度は、応答速度を速くする観点から、0.001 mol / L以上であることが好ましく、より好ましくは、0.005 mol / L以上である。

10

本発明に係るガルバニ電池式酸素センサを医療機器に適用する場合など厳格な要件が求められる場合には、前記クエン酸の濃度は、0.1 mol / L以上であることが好ましく、1.0 mol / L以上であることが更に好ましい。

一方、前記電解液中に含まれるクエン酸の濃度の上限値は、クエン酸が高濃度になるほど酸素センサとしての寿命を高めることができるため、前記電解液中にクエン酸が飽和する濃度(飽和濃度)であることが好ましい。

【0018】

前記クエン酸は、クエン酸一水和物を含むことが好ましい。

クエン酸一水和物は、他の種類のクエン酸に比べて、水への溶解度が高いため、電解液中により多く溶解させることができる。従って、より酸素センサとしての寿命を向上させることができる。

20

【0019】

負極8は、前記ホルダー9内に収容されている。

負極8の材質は、本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、特に限定されない。前記負極8は、Cu、Fe、Ag、Ti、Al、Mg、Zn、Ni、Sn、及びそれらの合金(以下、負極金属という)を用いることができる。

また、負極8の材質は、本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、前記負極金属以外の金属やその他不純物が含まれていてもよい。前記負極金属以外の金属やその他不純物としては、In、Au、Bi、Na、S、Se及びCaが挙げられる。

【0020】

30

前記負極8は、Sn合金であることが好ましく、より好ましくはSn-Sb合金である。

Sn合金は酸素センサにおける電気化学的な酸素の還元反応時において、水素の発生を抑制することができる。

また、Sn-Sb合金は、他のSn合金と比べて金属結晶間の金属結合力が高いと考えられるため、電解液7中に含まれるクエン酸の効果によって、応答速度が速くなり、かつ、酸素センサとしての寿命が向上した場合であっても、前記負極8起因による出力安定性の低下を抑制することができる。

【0021】

前記負極又は前記Sn-Sb合金は、実質的に鉛を含まないことが好ましい。

40

ここでいう「実質的に鉛を含まない」とは、負極8中に含まれるPbの含有量が1000 ppm未満であることをいう。このようなSn-Sb合金を用いることで、EU(欧州連合)での特定有害物質の使用規制に関する指令[いわゆるRoHS指令(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)]にも対応可能な電気化学式酸素センサを得ることができる。

【0022】

Sn-Sb合金中のSn以外の金属(Sb)の含有量は、本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、特に限定されない。

本発明において、Sn-Sb合金中のSn以外の金属(Sb)の含有量は、測定するS

50

n - S bの任意の箇所に対して、EDX分析（ビーム径：1 mm）を行い、そこで測定される金属元素全体に対するS bの重量％（S n + S b + 「S n及びS b以外の金属やその他不純物」= 100％とする。）である。

【0023】

本実施形態に係るガルバニ電池式酸素センサは、より具体的には、図1に示すように、ホルダー9と、前記ホルダー9内に収容された正極45、負極8及び電解液7と、前記正極45上に設けられた隔膜4Aと、前記隔膜4A上に設けられた保護膜3と、前記保護膜3を固定する第1ホルダー蓋（中蓋）1と、前記ホルダー9と前記中蓋1との間に配置されるO-リング2と、前記中蓋1を固定する第2ホルダー蓋（外蓋）10と、前記正極45及び負極8に直列に連結された補正抵抗14及び温度補償用サーミスタ15と、を備える。また、前記外蓋10と前記中蓋1とで構成されるホルダー蓋101には、前記保護膜3に通ずる酸素供給経路（空間）となる貫通孔16が設けられる。

10

【0024】

ホルダー9は、上部に開口を有し、該開口の外周に、ネジ山及びネジ溝からなり、外蓋10を螺合するためのネジ部が設けられている。

【0025】

正極45は、酸素を電気化学的に還元する触媒電極4Bと、その電解液7側に配置された正極集電体5とから構成される。触媒電極4Bとしては、通常、金（Au）、銀（Ag）、あるいは白金（Pt）等が使用され、正極集電体5としては、通常、チタン（Ti）が使用されるが、いずれの材質もこれらに限定されるものではない。

20

【0026】

前記正極集電体5の下側には、これを保持する正極集電体保持部13が設けられている。

この正極集電体保持部13には、正極45に電解液を供給するための穿孔11及び正極リード線6を通すための穿孔12が設けられている。

正極集電体保持部13の材質は特に限定されるものではないが、通常、ABS樹脂が使用される。

【0027】

本実施形態における隔膜4Aは、触媒電極4Bに到達する酸素が多くなりすぎないように、酸素の侵入を制御するために配置される。隔膜4Aとしては、酸素を選択的に透過させると共に、酸素ガスの透過量を制限できるものが好ましい。隔膜4Aの材質は特に限定されるものではないが、通常、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン六フッ化プロピレンコポリマー等のフッ素樹脂、ポリエチレン等のポリオレフィン等が使用される。

30

【0028】

本実施形態における保護膜3は、隔膜4A上に設けられる多孔性樹脂膜であり、該隔膜4Aへのゴミ、チリの付着あるいは、水膜付着を防止する機能を有する。保護膜3の材質は特に限定されるものではないが、通常、四フッ化エチレン樹脂等のフッ素樹脂が使用される。

【0029】

本実施形態における中蓋1は、保護膜3及び正極45の押圧端板として機能するものであり、ホルダー9と外蓋10とのネジ締めによって、O-リング2を介してホルダー9に押し付けられることで、気密性及び液密性を保持した状態で保護膜3及び正極45を前記ホルダー9に固定できるようになっている。中蓋1の材質は特に限定されるものではないが、通常、ABS樹脂、ポリプロピレン、ポリカーボネート、フッ素樹脂等が使用される。

40

【0030】

本実施形態におけるO-リング2は、ホルダー9と中蓋1との間に配置され、ホルダー9と外蓋10とのネジ締めによって押圧されて変形することで、気密性及び液密性を保持できるようになっている。O-リング2の材質は特に限定されるものではないが、通常、ニトリルゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素樹脂等が使用される。

50

【0031】

本実施形態における外蓋10は、O-リング2及び中蓋1と共に、ホルダー9の開口を密閉するように構成されており、ホルダー9の開口の外周部に形成されたネジ部と螺合するように、内周部にネジ部が形成されている。外蓋1の材質は特に限定されるものではないが、通常、ABS樹脂、ポリプロピレン、ポリカーボネート、フッ素樹脂等が使用される。

【0032】

なお、本発明は上述した実施形態に限られるものではなく、その技術的思想の範囲内で種々の変更が可能である。

例えば、図1における記号1～15は、これに限定されることなく、酸素センサとしての機能及び前述した酸素供給経路を備えていれば、各種設計変更が可能である。

また、本実施形態では、ガルバニ電池式酸素センサを用いて説明したが、本発明は、定電位式酸素センサにも適用することができる。

定電位式酸素センサは、正極と負極との間に一定電圧を印加するセンサであり、印加電圧は各電極の電気化学特性や検知するガス種に応じて設定される。定電位式酸素センサでは正極と負極の間に適当な一定電圧を印加すると、その間に流れる電流と酸素ガス濃度とは比例関係を有するので、電流を電圧に変換すれば、ガルバニ電池式酸素センサと同様に、電圧を測定することによって未知の気体の酸素ガス濃度を検出することができる。

【実施例】

【0033】

次に、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1～4)

図1に示すガルバニ電池式酸素センサを作製した。なお、図1において、中蓋1はABS樹脂製、保護膜3は多孔性の四フッ化エチレン樹脂製シート、隔膜4Aは四フッ化エチレン六フッ化プロピレンコポリマー膜、触媒電極4Bは金(Au)、正極集電体5はチタン製、正極リード線6はチタン製、正極集電体5と正極リード線6は溶接して一体化されている。

【0034】

また、負極8はSn-5.0Sb合金(左数字は、上述したように、Sn合金中のSbの重量%(Sn+他の金属+「Sn及び他の金属以外の金属やその他不純物」=100%とする。)、電解液7は(実施例1)クエン酸、(実施例2)クエン酸一水和物、(実施例3)クエン酸とクエン酸一水和物の混合物(混合比=1:1)、ホルダー本体9はABS樹脂製、外蓋10はABS樹脂製であり、ホルダー本体9および外蓋10には、それぞれネジが切られている。

なお、それぞれの電解液((実施例1)クエン酸、(実施例2)クエン酸一水和物、(実施例3)クエン酸とクエン酸一水和物の混合物)は、それぞれ電解液中において飽和濃度とした。

【0035】

中蓋1、O-リング2、四フッ化エチレン樹脂製シート(保護膜)3、四フッ化エチレン六フッ化プロピレンコポリマー膜の隔膜4A、触媒電極4B、正極集電体5は、ホルダー本体9と外蓋10とのネジ締めによって押圧され良好な接触状態が保持される。中蓋1は押圧端板として機能し、また、O-リング2によって気密、液密性が確保されている。

11は正極および隔膜への電解液供給用の穿孔、12は正極集電体のチタンリード線部分を通すための穿孔である。

【0036】

(比較例1)

キレート剤としてクエン酸ではなく、EDTA・4ナトリウム塩を用い、電解液中では飽和濃度として、その他は実施例1と同様の図1に示す1年寿命のガルバニ電池式酸素センサを作製した。

【 0 0 3 7 】

〔 特性比較 〕

前記作製した複数のガルバニ電池式酸素センサに関し、作成後 2 ヶ月後の「 9 0 % 応答速度」を評価した。 9 0 % 応答速度は、大気中（酸素濃度 2 1 %）で各センサの出力が安定した状態にしてから、当該出力が安定したセンサに対して、濃度が 1 0 0 % 酸素を通気し、当該濃度 1 0 0 % の酸素を通気することにより生じ得る出力（飽和出力）を 1 0 0 % として出力が 9 0 % 変化するまでに要する時間を測定した。本評価試験においては、通気 3 0 分後の出力を飽和出力とした。上記評価試験により得られた結果を表 1 に示した。表 1 において、 Δ は、 9 0 % 応答速度が 1 5 秒未満であることを意味し、 Δ は応答速度が 1 5 秒以上 6 0 秒未満を意味し、 \times は、応答速度が 6 0 秒以上であることを意味する。

10

【 0 0 3 8 】

また、前記作製した複数のガルバニ電池式酸素センサを、 3 6 0 日間、同環境下、常温（ 2 5 $^{\circ}$ C）で放置し、酸素センサの出力電圧が安定しているかどうかを評価した。なお、ここでいう出力電圧が安定するとは、図 2 に示すように、横軸を測定時間、縦軸を出力電圧として、測定時間における出力電圧の傾向をプロットした場合に、図 2 に示すような直線を描く場合をいう。

【 0 0 3 9 】

更に、温度 4 0 $^{\circ}$ C 中、 1 0 0 % 酸素ガスを通気して加速的寿命試験をおこなった。 4 0 $^{\circ}$ C では室温時の約 2 倍、 1 0 0 % 酸素ガス通気で大気中での約 5 倍の電気化学反応が進行するため大気中、室温放置時の約 1 0 倍のスピードで寿命判断が可能である。加速的寿命試験は、比較例 1 の寿命を 1 . 0 として、実施例はその何倍になるかで評価した。

20

表 1 にその結果を示す。

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

	電解液 7 のキレート剤	出力電圧の安定 状況	応答速度	寿命
実施例 1	クエン酸	安定	○	1 . 2
実施例 2	クエン酸－水和物	安定	○	2 . 5
実施例 3	クエン酸とクエン酸－ 水和物の混合物	安定	○	1 . 8
比較例 1	EDTA	安定	○	1 . 0

30

【 0 0 4 1 】

表 1 からわかるように、実施例 1 から 3 のガルバニ電池式酸素センサにおいては、応答速度が速く、出力電圧も安定しており、更に、寿命において、実施例 1 は比較例 1 よりも 1 . 2 倍、実施例 3 は 1 . 8 倍、実施例 2 においては 2 . 5 倍の寿命向上が確認された。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 2 】

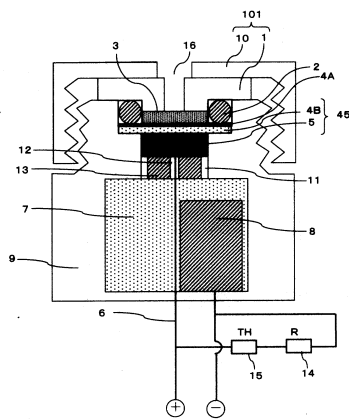
- 1 第 1 ホルダー蓋（中蓋）
- 2 O - リング
- 3 保護膜
- 4 A 隔膜
- 4 B 触媒電極
- 5 正極集電体
- 6 正極リード線
- 7 電解液
- 8 負極
- 9 ホルダー
- 1 0 第 2 ホルダー蓋（外蓋）

40

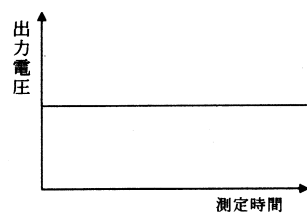
50

- 1 1 電解液供給用の穿孔
- 1 2 リード線用の穿孔
- 1 3 正極集電体保持部
- 1 4 補正抵抗
- 1 5 温度補償用サーミスタ
- 1 6 貫通孔
- 4 5 正極
- 1 0 1 ホルダー蓋

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2009/069749(WO, A1)
米国特許出願公開第2016/0153927(US, A1)
特開2004-132915(JP, A)
特開2007-237494(JP, A)
特開2003-003223(JP, A)
特開2016-006412(JP, A)
米国特許出願公開第2015/0096905(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/26 - 27/49
Scopus