

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4953324号
(P4953324)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F 1

GO 1 N 27/404 (2006.01)
GO 1 N 27/416 (2006.01)GO 1 N 27/30 3 4 1 G
GO 1 N 27/46 3 1 1 A
GO 1 N 27/30 3 4 1 B
GO 1 N 27/46 3 1 1 G

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-510629 (P2008-510629)
 (86) (22) 出願日 平成18年5月5日 (2006.5.5)
 (65) 公表番号 特表2008-541082 (P2008-541082A)
 (43) 公表日 平成20年11月20日 (2008.11.20)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2006/001662
 (87) 國際公開番号 WO2006/120409
 (87) 國際公開日 平成18年11月16日 (2006.11.16)
 審査請求日 平成21年5月1日 (2009.5.1)
 (31) 優先権主張番号 0509632.6
 (32) 優先日 平成17年5月11日 (2005.5.11)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 507374125
 ダート センサーズ リミテッド
 イギリス T Q 9 5 A L デボン トッ
 トネス ダートマリーンパーク
 (74) 代理人 100064724
 弁理士 長谷 照一
 (74) 代理人 100073302
 弁理士 神谷 牧
 (72) 発明者 キング, ウォルター, ジョン
 イギリス T Q 9 5 H R デボン トッ
 トネス プライオリーオーチャード ザガ
 ーデンズ

審査官 大竹 秀紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれ多孔性の感知電極、対向電極、第一(センサ)マトリックスおよび第二(リザーバ)マトリックスを備えてなり、各マトリックスが電解質を含有している電気化学センサであって、前記第一マトリックスの一方の表面には、前記感知電極として触媒コーティングが塗布または配されており、前記第一マトリックスの他方の表面は、前記対向電極を間に配して前記第二マトリックスに隣接しており、前記第二マトリックスの中に含有されている電解質は、前記第一マトリックスへまたは前記第一マトリックスから流動可能であり、

前記触媒コーティング、前記第一マトリックスおよび前記第二マトリックスの中で、前記触媒コーティングが、最も細孔の多孔性すなわち最大の表面積を有し、前記第一マトリックスが中間の多孔性すなわち中間の表面積を有し、前記第二マトリックスが最も粗い多孔性すなわち最小の表面積を有する、

電気化学センサ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電気化学センサにおいて、
 前記第一マトリックスと前記第二マトリックスの間に配された前記対向電極が、前記第一マトリックスの表面にまたは前記第二マトリックスの表面に塗布された触媒コーティングを備えて構成されている
 ことを特徴とする電気化学センサ。

10

20

【請求項 3】

請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の電気化学センサにおいて、
前記両マトリックスが、プラスチック材料で形成されているか、または120 以上の
周囲温度で使用するためセラミック材料で形成されている
ことを特徴とする電気化学センサ。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電気化学センサにおいて、
前記両マトリックスが、試料ガスまたは試験用ガス流を受け入れる手段を含むハウジン
グ内に入っている
ことを特徴とする電気化学センサ。 10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電気化学センサであって、さらに、
第三の電極を有する
ことを特徴とする電気化学センサ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電気化学センサにおいて、
前記電解質が硫酸を含んで構成されている
ことを特徴とする電気化学センサ。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電気化学センサにおいて、
前記電解質として一塩基性酸を備えてなる電気化学センサ。 20

【請求項 8】

請求項 7 に記載の電気化学センサにおいて、
前記一塩基性酸が、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸および過塩素
酸から選択される
ことを特徴とする電気化学センサ。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の電気化学センサにおいて
前記電解質が湿潤剤を含有している
ことを特徴とする電気化学センサ。 30

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の電気化学センサにおいて
前記電解質が一塩基性酸ならびに硫酸および / またはオルトリン酸を含んで構成されて
いる
ことを特徴とする電気化学センサ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この発明は、電気化学センサ自体のおよびそれに関連した改良に関し、特に、従来の電
気化学センサと比較してより高い周囲温度において作動可能な、したがってより多くの用
途で作動可能な電気化学センサを提供するものである。 40

【背景技術】**【0002】**

電気化学センサは、特定の「標的」ガス、それは必ずしも限定されないが通常は汚染ガ
ス分子、特に毒性のガス分子、の存在を検出するために使用される。しかしながら、電気
化学センサは、衛生上の用途に使用される場合もあり、例えば、手に付いたアルコール含
有的消毒用ゲルの存在を示す用途、呼気中アルコールの分析器における用途、自動車両の
室内などの密閉環境において作動する空気品質センサとしての用途、および一酸化炭素の
存在、特に供給空気中の一酸化炭素が一酸化炭素中毒の危険を伴うガソリン駆動圧縮機か
らの加圧供給空気中の一酸化炭素の存在を検出するための用途に使用されることもある。 50

しかしながら、従来のセンサは、上記諸用途に関連する周囲条件中で作動できない場合もある。

【0003】

従来の電気化学センサは、一般に、二電極型かまたは三電極型である。二電極型センサは、燃料電池の技術を利用しており、電解質中に貴金属の電極を備えていて、分析すべきガスが電極に接触する前に中を通り抜ける拡散バリヤを有し、標的ガス（存在していれば）と電極が反応すると電流を流して標的ガスの存在を表示する。ポテンシオスタットで制御される三電極型構成では、第三電極は一般に照合電極と呼称され、感知電極の電位をバイアスすることができて、個別の標的ガスに対する感度を制御する。多孔性の前記拡散バリヤ、これは通常 PTFE の膜であるが、は、感知電極材料の支持体として働いて、感知電極の空気面側に乾燥領域を維持する役割を果たし、それによりいかなる遊離した液体電解質とも接触しないようにしている。標的ガス分子の存在を感知すべきガスは、前記膜を通って拡散して電気触媒層の中へと入って、電解質で濡れている領域の活性部位に到達し、その部位で電気化学反応が起こって、標的ガス分子の存在を示す出力信号を発することができる。しかしながら、この多孔性の膜は、ガスの通過を遅らせて、応答時間を長くするという点で不利である。この効果は、膜の多孔度が 50 % またはそれ以上と高くても起る。さらに、この膜は、センサの作動圧力を大気圧またはそれに近い圧力に限定し、大気圧を超えて圧力が変動すると、電極の構造を、したがってセンサを損傷または破壊することがある。

【0004】

また、応答時間も、センサ電解質が電気触媒に吸収されることによって影響を受ける。電解質は、全て、ある程度は触媒毒として作用するので、できれば、触媒に対する有害作用が最も少ない電解質を選択することが望ましい。しかしながら、この毒作用は、周囲条件によって軽減することができ、したがって、室温では激しい触媒毒であるリン酸を、その毒作用が低下する高い温度で電解質として使用することができる。

【0005】

電気化学センサの応答速度に影響する他の要因は、特に二電極型センサの場合、センサの内部抵抗である。電極自体が十分に導電性であるならば、内部抵抗の主な源は電解質自身であろうが、大部分のセンサは高度に（イオン化により）導電性の酸電解質を含んでいるので、抵抗に主として影響する可変要因はセンサの構造である。一部のセンサは、電極が縦に並んでいるため、導電の通過長が長くなつて、内部抵抗が高くなるので、電極間の分離間隙が可能な限り小さい平行板設計の方が好ましいことになる。好ましくは、センサの部品間の接触抵抗の発生可能性を最小限にするために、センサは、部品をセンサハウジングの中へ別々に集めて組み立てるのではなく、複数部品（感知電極 / セパレータ + 電解質 / 対向電極）の單一ユニットとして製造するとよい。しかしながら、そのようなセンサだと、ごく少量の電解質しか含まないことになり、温度や湿度の変動に弱いことになる。高温および／または低湿度の条件下では、水がセンサから蒸発して、電解質が電極表面から引っ込み、したがってセンサの性能特性を変化させる。他方、低温および／または高湿度の条件下では、水分が大気から吸収されて、出水する虞がありかつセンサから酸が漏洩する可能性がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この発明の目的は、既存のセンサの問題点と欠点を回避した電気化学センサを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一面では、この発明は、多孔性の感知電極と対向電極および多孔性がそれぞれ異なる第一（センサ）マトリックスと第二（リザーバ）マトリックスを備えてなり、各マトリックスが電解質を含有している電気化学センサであつて、第一マトリックスの一方の表面に

10

20

30

40

50

は、感知電極として触媒コーティングが塗布または配されており、第一マトリックスの他方の表面は、対向電極を間に配して第二マトリックスに隣接しており、第二マトリックスの中に含有されている電解質は、第一マトリックスへまたは第一マトリックスから流動可能である、電気化学センサを提供するものである。

【0008】

使用においては、電解質が各第一および第二マトリックスの間を流動できる性質により、第一（センサ）マトリックス内の電解質の体積は、温度や湿度の周囲条件に関係なく実質的に一定に維持される。

【0009】

好ましくは、第一マトリックスに塗布または配された触媒コーティングは、最も細孔の多孔性すなわち最大の表面積を有し、センサマトリックス自体は、中間の孔サイズの多孔性すなわち中間の表面積を有し、そしてリザーバマトリックスは、最小の表面積を有している。表面積が大きい方の材料は、孔サイズが小さいことになるので、より孔サイズの大きいすなわち粗い多孔性の小表面積材料と比べて、流体を保持する性能が高い。

10

【0010】

この発明のセンサにおいて、対向電極は、好ましくは第一マトリックスの他方の表面に塗布された触媒コーティングを備えているが、そのコーティングは、採用随意であるが、第一マトリックスに隣接する第二マトリックスの表面に塗布してもよい。

【0011】

それぞれのマトリックスは、好ましくはディスクの形状で、プラスチック材料で形成され、または、約120以上周囲温度に対しては、セラミック材料で形成されるが、一般に、試料ガスまたは試験用のガス流を受け入れる手段を含むハウジング内に入っている。その試験ガスは、受動的拡散によって、または現用もしくは応用の構成、例えばダイアフラム弁もしくはソレノイド駆動のピストンの使用によって、ハウジング内のディスク上に放射されてもよい。例えば、手についた殺菌剤の存在を確認する衛生用センサのようなエンドユーザでの特定の用途では、両マトリックスは、ドアハンドルなどセンサを取り付ける装置の形状と寸法の要求条件を満たすように配置構成される。

20

【0012】

採用随意であるが、第三の電極を設けてもよく、その第三電極は、中心マトリックスから離れたリザーバマトリックスの上または追加のマトリックス材料の上に配してもよい。

30

【0013】

この発明による電気化学センサに使用する電解質は、殆どの目的に対して、硫酸である。硫酸は、二つまでのイオン化可能な水素原子を有し、殆どの目的に対して、業界標準の電解質である。触媒に対する硫酸の毒作用は硫酸の濃度で変化し、触媒は、初期酸化特性がより強い90%以上の硫酸濃度で陽極酸化され失活することが分かっている。したがって、実用手段として、硫酸は、蒸発（したがって濃縮）が問題を起こさない僅かに高めた周囲温度、例えば35～50であれば、使用するのに適している。しかし、酸が触媒に吸着されて起こる毒作用は、酸の塩基性が増大するにつれて増大するので、硫酸と比べて電極の動特性を促進するためには、例えば-10～35の範囲の周囲温度に対してはトリフルオロメタンスルホン酸またはベンゼンスルホン酸などの一塩基性酸が好ましいことが分かったのである。例えば50を超える周囲温度では、陽極酸化性の低い三塩基性のオルトリリン酸（硫酸その他の酸と混合も随意）を使用してもよく、そうすれば動特性が高温で改良されて、その固有の高い毒作用が相殺される。特に50を超える高温でその他に考慮すべきことは、マトリックス材料がますます疎水性になるので、電解質中に湿潤剤が存在することが望ましい、ということである。いくつかの酸は、固有の湿潤特性を有しており、そのため90以上の高温でさえ、それら酸自身で使用することができる。そのような湿潤性の酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸がある。トリフルオロメタンスルホン酸は、例えば少なくとも75の温度で使用することができる。

40

【0014】

50

別の面では、この発明は、電解質として、硫酸以外の（以下に述べるような）酸を、随意に硫酸その他のイオン化可能な酸と混合して、取り入れた既知構造の電気化学センサを提供するものである。約35より低い周囲温度で作動させるには、電解質は、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸または過塩素酸などの一塩基性酸を含有していることが好ましい。約50より高い、特に約70を超える、周囲温度で作動させるには、その温度ではプラスチックのマトリックスが疎水性になるので、電解質の中に湿潤剤を含有させることが好ましいことが分かったのである。適切な湿潤剤としては、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩などの、一塩基性酸またはその塩がある。

【0015】

10

より高い周囲温度で使用するための一実施態様では、電解質は、同重量のリン酸と硫酸を含有しており、その硫酸は、採用随意で、陽極酸化を起こすことなくリン酸の毒作用を軽減するためのものであり、これに湿潤剤として5%のベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えてある。

【0016】

20

この発明による電気化学センサは、拡散バリアーを有していないが、リザーバマトリックス内の電解質の容積が膨張および収縮してセンサマトリックス内で実質的に一定の容積を維持できることによって、従来のセンサに比べてより広範囲の周囲条件下で作動することができる。また、この発明による電気化学センサは、試験ガスの拡散のための短い経路長、固定化された電解質および一体成形構造を有する平行板状セル構造を有しており、そのためセルの厚さが最小になっている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

ここで、この発明の実施態様を、添付図面を参照しながら例を挙げて説明する。図1は、適切なハウジング（図示していない）内に入れるためのこの発明の電気化学センサの構成部品を示す線図的分解図である。

図1を参照すると、多孔質センサディスク11が、プラスチック材料、好ましくはポリ塩化ビニルで形成されている。このディスク11は、その各面に白金族の金属、好ましくは白金黒のような大表面積の分散体状の白金からなる電気触媒12、13をコートしており、それは、特に300以上の周囲温度で使用するためには、好ましくは表面積の大きいアルミナ自体がよいが、アルミナなどの耐火性セラミック酸化物を含んでいてもよい担体上に配置されているのが好ましい。いずれにせよ、そのセンサディスクは、100を超えた好ましくは120を超えた周囲温度で使用するためには、セラミック材料で形成すべきである。温度の必要条件に従ってポリ塩化ビニルなどの同じくプラスチック材料で形成されるリザーバマトリックスディスク14が、前記センサディスク上に配された触媒層13に隣り合いかつ接して設けられ、このリザーバディスクの多孔性は、それ自体、触媒層より多孔性の高い（大きくて粗い）前記センサディスクの多孔性より高い（大きくて粗い）。このリザーバディスク14は、電解質液、典型的には硫酸水溶液を吸収して含有している。

【0018】

30

図解した電気化学センサの部品においては、触媒層12が感知電極として働き、そして触媒層13が対向電極として働き、これらの電極は、そのため平行な板の構造を有している。これら触媒電極層は、最も小さい細孔を有しているので、最強の液体保持性能を有しており、他方、センサディスクは、中間の多孔性を有し、必要に応じて、電界質をリザーバディスクへ与えまたはリザーバディスクから取り出して、それによりこれら触媒層中の電解質の容積を一定に維持する。したがって、電解質の容積の変動が、遊離の電解質を必要とすることなく、リザーバディスクによって調整され、センサの各部品は、常に外観上乾燥したままとなる。

【0019】

この発明による電気化学センサを使用できる個々の用途としては、以下のものがある。

40

50

【0020】

衛生センサ：手についたアルコール含有消毒用ゲルの存在の実時間指示を提供し、これは、手からセンサ電極までの拡散経路の実長が最も短く、かつ電解質として一塩基性酸を使って周囲温度で作動する。

【0021】

呼気アルコール分析器のセンサ：ヒトの呼気からのアルコールが凝縮するのを避けるため35～40の範囲内の温度で作動し、4Mの硫酸が好ましい電解質であり、温度を上げたことによって、センサの実用寿命に悪影響を与えずに、劣っている電気的動特性を補っている。

【0022】

10

自動車両(motor vehicle)の室内で使用するための空気品質センサ：90までの周囲温度に耐える性能を有し、電解質としてリン酸、硫酸およびベンゼンスルホン酸(50:45:5重量%)の混合物を使用し、それによりこのセンサは高温状態において遭遇する高い温度に耐える。

【0023】

高圧下で作動する一酸化炭素センサ：例えば、ガソリンで作動するコンプレッサが圧縮空気を密閉環境に送る場合で、そのコンプレッサからの出力空气中の一酸化炭素(ガソリン燃焼の副産物として)の存在を検出する必要がある場合。

【0024】

20

したがって、別の面で、この発明は、上述した電気化学センサを備えてなる、または、上述の電解質を使用した、衛生センサ、アルコールセンサまたは空気品質センサを提供するものである。とりわけ、この発明はアルコールセンサおよびそのための電解質を提供するものである。

【図面の簡単な説明】**【0025】**

【図1】この発明による電気化学センサの構成部品を示す線図的分解図である。

【符号の説明】**【0026】**

1 1 ... センサディスク

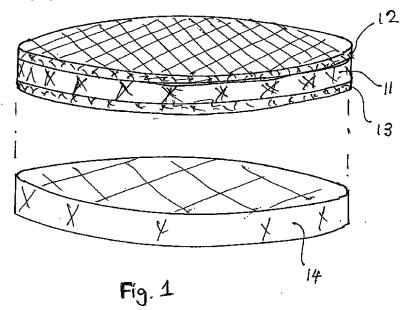
30

1 2 ... 感知電極触媒

1 3 ... 対向電極触媒

1 4 ... リザーバディスク

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-233319(JP,A)
特開2002-048756(JP,A)
国際公開第00/077505(WO,A1)
特開平06-300735(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/416

G01N 27/404