

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】令和2年8月6日(2020.8.6)

【公開番号】特開2019-66332(P2019-66332A)

【公開日】平成31年4月25日(2019.4.25)

【年通号数】公開・登録公報2019-016

【出願番号】特願2017-192195(P2017-192195)

【国際特許分類】

G 0 1 N 27/416 (2006.01)

G 0 1 N 27/30 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 27/416 3 2 3

G 0 1 N 27/30 B

【手続補正書】

【提出日】令和2年6月10日(2020.6.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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Snを主成分に含み、

前記電解液は、キレート剤を少なくとも含み、

前記電解液のpHは、酸性であり、かつ、前記キレート剤の25におけるpKa2±1.0の範囲内である電気化学式酸素センサ。

【請求項2】

前記電解液が、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、グルタル酸、リンゴ酸、マロン酸、又はアスコルビン酸を含有する請求項1に記載の電気化学式酸素センサ。

【請求項3】

前記電解液が、キレート剤の塩、無機酸の金属塩又は酢酸の金属塩を含有する請求項1または2に記載の電気化学式酸素センサ。

【請求項4】

前記電解液が、リン酸、酢酸又は炭酸を含有する請求項1～3のいずれかに記載の電気化学式酸素センサ。

【請求項5】

前記負極は、Sn-Ag合金、Sn-Cu合金、Sn-Ag-Cu合金又はSn-Sb合金であって、Snの含有量が50質量%以上である請求項1～4のいずれかに記載の電気化学式酸素センサ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

本発明において「キレート剤の塩」は、前記キレート剤と金属（ナトリウムやカリウムなど）との塩のこと（例えば、キレート剤がクエン酸である場合は、クエン酸三カリウムなど）をいう。

本発明において「無機酸」は、25における水への溶解度（mol/L）が前記キレート剤より高い（好ましくは10倍以上、より好ましくは100倍以上高い）ものであって、塩素、硫黄、窒素、リンなどの非金属を含む酸基が水素と結合してできた酸のことをいう。

本発明において「無機酸塩」及び「酢酸塩」は、前記無機酸又は酢酸と金属（ナトリウムやカリウムなど）との塩のこと（例えば、無機酸がリン酸である場合は、リン酸水素二ナトリウムなど）をいう。

本発明において「モル濃度（mol/L、以下、単に「M」ともいう）」は、25の水1L（リットル）中に溶解している溶質のモル数のことをいう。

本発明において「初期のpH」とは、酸素センサ製造後、製品（サンプル含む）出荷され、製品として初めて使用を開始する直後の電解液のpHのことを示す。

本発明において「酸性である」とは、25におけるpHが7.00未満であることをいう。

### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明に係る電気化学式酸素センサは、電解液7にキレート剤を少なくとも含み、前記電解液のpHは、酸性であり、かつ、前記キレート剤の25における $pK_a 2 \pm 1.0$ の範囲内である。ここで、 $pK_a 2$ とは、複数の $pK_a$ の中で低い方から2番目の値である。具体的には、キレート剤としてクエン酸を用いる場合は、電解液のpHは、 $pK_2 = 3.76 \pm 1.00$ であることが好ましい。

電解液のpHがキレート剤の $pK_a 1$ （複数の $pK_a$ の中で低い方から1番目の値）のpH緩衝能が発揮する範囲（ $\pm 1.00$ ）ではキレート化作用が低いと考えられる。従って、製品として初めて使用を開始する直後の電解液中に溶解したSnが直ちに析出する可能性があり、これによって、酸素センサの初期特性が悪化し、それが原因で酸素センサとしての寿命が低下する虞がある。

なお、 $pK_a 2$ のpH緩衝能が発揮する範囲（ $\pm 1.00$ ）は、 $pK_1$ よりもキレート化作用（錯形成）を高めることができると考えられる。従って、電解液のpHを前記キレート剤の $pK_a 2 \pm 1.00$ にすることで、酸素センサの初期特性悪化を抑制し、それによって、酸素センサとしての寿命向上を図ることができる。

前記電解液のpHは、前記キレート剤の塩（前記キレート剤がクエン酸である場合は、クエン酸三カリウム）や無機酸塩又は酢酸塩を混合させて、当該塩の量を調整することで調整することができる。

### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

前記無機酸は、25における水への溶解度（mol/L）が前記キレート剤より高く、pH緩衝能を有していれば特に限定されない。前記無機酸として、具体的には、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ素酸、炭酸、フッ素化水素酸、過酸化水素、過リン酸、過硫酸

、次過塩素酸、臭化水素等が挙げられ、前記無機酸と同様に例示される酸として酢酸が挙げられる。これらの中でも、酸によるホルダーの劣化抑制等の観点から、リン酸、酢酸、炭酸が好ましく、より好ましくはpH緩衝能が発揮されるpHが多い（水素イオンの価数が多い）リン酸を用いることが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

前記無機酸塩及び酢酸塩は、前述したように、キレート剤の溶解度を高めることができ、結果、電解液中に溶解しているSnが飽和に達するのを遅らせ、酸素センサの寿命を向上させることができることができれば特に限定されない。前記無機酸塩は、リン酸水素二ナトリウムを好適に用いることができる。