

【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13日(2020.8.13)

【公開番号】特開2019-66330(P2019-66330A)

【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2017-192175(P2017-192175)

【国際特許分類】

G 01 N 27/416 (2006.01)

G 01 N 27/30 (2006.01)

【F I】

G 01 N 27/416 3 2 3

G 01 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、キレート剤と、塩基性を示す無機酸塩又は酢酸塩が含まれている電気化学式酸素センサ。

【請求項2】

前記電解液が、前記無機酸塩または前記酢酸塩として、リン酸、酢酸又は炭酸の金属塩を含有する請求項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、酸性溶液である請求項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、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1～3のいずれかに記載の電気化学式酸素センサ。

【請求項5】

前記電解液が、キレート剤の塩を含有する請求項1～4のいずれかに記載の電気化学式酸素センサ。

【請求項6】

前記電解液が、pH緩衝能を有する請求項1～5のいずれかに記載の電気化学式酸素センサ。

【請求項7】

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1～6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】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

本発明に係る電気化学式酸素センサは、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、前記負極はSnを主成分に含み、前記電解液は、キレート剤と、塩基性を示す無機酸塩又は塩基性を示す酢酸塩が含まれている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本発明に係る電気化学式酸素センサは、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、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を備え、前記負極8はSnを主成分に含み、前記電解液7に、キレート剤と、塩基性を示す無機酸塩又は塩基性を示す酢酸塩が含まれていることを特徴とする。

【手続補正4】

【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である。

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のことである。

【手続補正5】

【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にキレート剤と、塩基性を示す無機酸塩又は塩基性を示す酢酸塩が含まれている。

このような構成とすることで、キレート剤のモル濃度を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。

この理由について以下に考察する。

キレート剤は、一般的に、キレート化作用を有し、かつ、pH緩衝能（pKa：初期のpHから急激なpH変化までに、どれだけの水素イオンが減少するかを許容することができるか）を有しているが、単体で水に溶かした場合は低いpH（酸性が強いpH）の溶液になることが多い。また、キレート剤によっては、pKaから離れたかなり低いpH（pH緩衝能を備えるpHからかなり低いpH（例えば、pKa-1.00未満（キレート剤がクエン酸である場合はpKa1=3.13-1.00=2.13未満））になる場合が多く、このような場合は、キレート効果を有さないpH範囲から酸素濃度測定が開始されるため、測定開始直後の電気特性（初期特性）が悪くなる場合がある。

そこで、当該溶液のpHを所望の値まで高くすべく、当該溶液にpH調整剤を溶解させるが、このpH調整剤としては、前記キレート化作用を有しているキレート剤の塩を溶解させることが酸素センサの寿命を向上させる上で好ましい。

#### 【手続補正6】

【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】

しかしながら、キレート剤及びキレート剤の塩とともに水への溶解度は低いため、電解液中のモル濃度向上には限界がある。また、キレート剤にはあるpH緩衝能が、キレート剤の塩には無い（弱い）という事情がある。従って、pH調整を目的としてキレート剤の塩を水に多く溶解させると、キレート剤はその分水への溶解度が低下する。また、使用するキレート剤によっては、上記理由（初期特性悪化の抑制等）からpHを高めるために、キレート剤の塩を多く溶解させる必要がある。よって、このような溶液は、pH緩衝能が低下した電解液となる。

なお、一般的に、塩基性を有する無機酸塩及び酢酸塩は、キレート化作用は弱いがキレート剤の水への溶解度を大きく低下させない状態でpH調整を行うことができる。従って、その分、溶解度が低く、また、キレート剤の水への溶解度を大きく低下させ、かつ、pH緩衝能も低いキレート剤の塩によるpH調整を低減又は行う必要が無くなるため、その分、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。

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0022】

前記電解液のpHは、前記キレート剤のpKa2値-1.00以上であることが好ましい。ここで、pKa2とは、複数のpKa値の中で低い方から2番目の値である。

このように、電解液のpHを前記キレート剤のpKa2値-1.00以上にすることで、pKa1値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、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。

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、3.76以上であることが好ましい。なお、その上限値は前述したのと同様で、pKa2+1.00であることが好ましい。

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）及び無機酸塩若しくは酢酸塩を、又は、無機酸塩のみ若しくは酢酸塩のみを混合させて、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8】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0023**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0023】**

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9】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0024**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0024】**

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。