

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-53689

(P2017-53689A)

(43) 公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.

**G01N 27/404 (2006.01)**

F I

G O 1 N 27/30 3 4 1 K  
G O 1 N 27/46 3 2 3

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-177023 (P2015-177023)  
(22) 出願日 平成27年9月8日 (2015.9.8)

(71) 出願人 507151526  
株式会社GSユアサ  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地  
(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

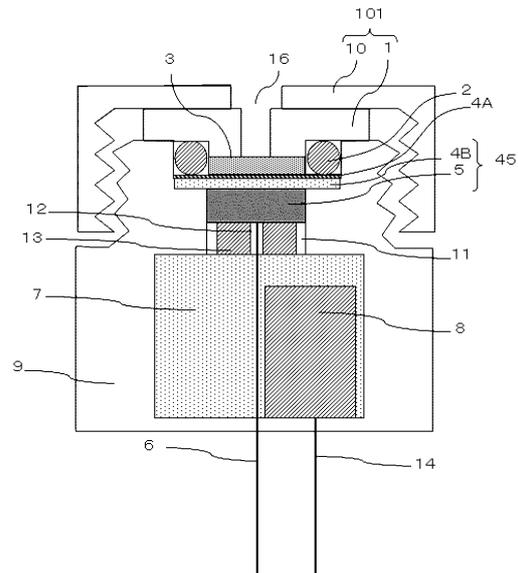
(54) 【発明の名称】 電気化学式酸素センサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 検知される酸素濃度の測定値に影響を受けやすい電気化学反応そのものに起因する出力変動や出力異常の発生を抑制することができる電気化学式酸素センサの提供。

【解決手段】 電気化学式酸素センサは、ホルダー9と、ホルダー9内に收容された電極8及び電解液7を備え、電極8はPb-Sb合金で構成する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホルダーと、  
前記ホルダー内に收容された電極及び電解液を備え、  
前記電極は P b - S b 合金である電気化学式酸素センサ。

## 【請求項 2】

前記 P b - S b 合金は、S b が含まれる P b 系結晶粒を有する金属組織を備えている請求項 1 に記載の電気化学式酸素センサ。

## 【請求項 3】

前記 P b - S b 合金は、S b が含まれる P b 系結晶粒と P b - S b 系共晶組織が混在した金属組織を備えている請求項 1 に記載の電気化学式酸素センサ。

10

## 【請求項 4】

前記 P b - S b 合金は、P b - S b 系共晶組織のみの金属組織を備えている請求項 1 に記載の電気化学式酸素センサ。

## 【請求項 5】

前記 P b - S b 合金は、S b が含まれる P b 系結晶粒、P b - S b 系共晶組織及び S b の固溶体が混在した金属組織を備えている請求項 1 に記載の電気化学式酸素センサ。

## 【請求項 6】

前記 P b - S b 合金は、A l、A g、A s、B i、C d、C u、F e、M g、N a、H g、S n、Z n、S、S e 及び C a からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の元素が含まれている請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電気化学式酸素センサ。

20

## 【請求項 7】

前記電極は負極であり、  
前記電気化学式酸素センサは、定電位式酸素センサである請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の電気化学式酸素センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電極に P b (鉛) を含み、前記電極の電気化学反応により、気体や液体の濃度を測定する電気化学式酸素センサに関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

酸素センサは、船倉やマンホール等の酸欠状態のチェックや麻酔器、人工呼吸器などの医療機器における酸素濃度の検出等、広い分野で使用されている。

## 【0003】

酸素センサには、電気化学式、磁気式、ジルコニア式などの、種々の方式のものが使用されている。これらの酸素センサの中では、安価・手軽で、常温で作動するため、電気化学式が広く利用されている。

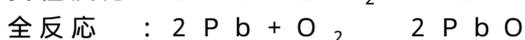
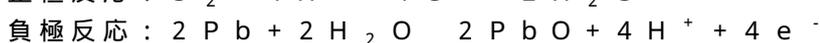
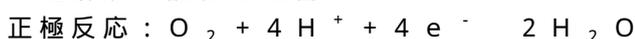
## 【0004】

電気化学式酸素センサの動作原理は次の通りである。酸素を選択的に透過させかつ透過量を電池反応に見合うように制限する隔膜(図 1 中 4 A に相当)を通ってきた酸素は、酸素を電気化学的に還元することができる触媒電極(図 1 中 4 B に相当)で還元され、電解液(図 1 中 7 に相当)を介して電極(図 1 中では負極 8 に相当)との間で次のような電気化学反応を起こす。

40

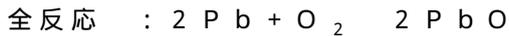
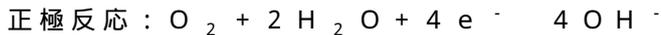
## 【0005】

電解液が酸性の場合



50

電解液がアルカリ性の場合



【0006】

電解液(7)が酸性の場合とアルカリ性の場合とでは、電荷の担い手は異なるが、いずれの場合も触媒電極(4B)と電極(8)との間に、酸素濃度に応じた電流が発生する。触媒電極(4B)での正極反応によって生じた電流は、触媒電極(4B)に圧接された正極集電体(図1中5に相当)で集電され、正極リード線(図1中6に相当)によって外部に導かれ、駆動回路(後述)を通して電極(8)に流れ込むことによって電圧信号に変換され、酸素センサ出力として電圧が得られる。その後、得られた出力電圧が周知の方法で酸素濃度に変換され、酸素濃度として検知される。なお、前記負極表面に発生したPbOは電解液中に溶解し、それによって表面に新たなPbが露出し、それが更に酸化されるメカニズムで前記電気化学反応が継続される。

【0007】

このような電気化学式酸素センサは、出力変動や出力異常が少ないことが要求されており、熱や衝撃などが加わった場合でもこれらの課題を解決できる技術が開示されている。

例えば、特許文献1には、振動や衝撃、熱などの印加によって正極-負極間に空気層が形成されないように、電解液保持部材を正極集電体および負極室開口部に設ける態様が記載されている。また、特許文献2には、振動や衝撃が加わった場合に、正極集電体と正極リード線との間の接触状態の変化をしにくくするために、これらを金属製としてかつ溶接等で一体化し、更に、正極集電体に接して電解液保持材を備える態様が記載されている。

また、寿命を長く、陽極表面の酸素還元阻止層の形成を防止するために、陽極表面に銅、鉛、アンチモンあるいはゲルマニウムの少なくとも一つの金属の合成成分を含む薄い層を保有する態様が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2002-350384号公報

【特許文献2】特開2001-296268号公報

【特許文献3】特開平6-88268号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1から3に記載の技術は、検知される酸素濃度の測定値に影響を受けやすい上述した電気化学反応そのものに起因する出力変動や出力異常の発生を抑制するものではなかった。

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、検知される酸素濃度の測定値に影響を受けやすい電気化学反応そのものに起因する出力変動や出力異常の発生を抑制することができる電気化学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】

【0010】

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電極及び電解液を備え、前記電極はPb-Sb合金である。

【0011】

前記Pb-Sb合金は、Sbが含まれるPb系結晶粒を有する金属組織を備えていることが好ましい。

前記Pb-Sb合金は、Sbが含まれるPb系結晶粒とPb-Sb系共晶組織が混在した金属組織を備えていることが好ましい。

前記Pb-Sb合金は、Pb-Sb系共晶組織のみの金属組織を備えていることが好ま

10

20

30

40

50

しい。

前記 P b - S b 合金は、S b が含まれる P b 系結晶粒、P b - S b 系共晶組織及び S b の固溶体が混在した金属組織を備えていることが好ましい。

前記 P b - S b 合金は、A l、A g、A s、B i、C d、C u、F e、M g、N a、H g、S n、Z n、S、S e 及び C a からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の元素が含まれていることが好ましい。

前記電気化学式酸素センサは、前記電極は負極であり、定電位式電気化学式酸素センサ（以下、定電位式酸素センサという。）であることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

10

本発明によれば、検知される酸素濃度の測定値に影響を受けやすい電気化学反応そのものに起因する出力変動や出力異常の発生を抑制することができる電気化学式酸素センサを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本実施形態に係る定電位式酸素センサのセル部分のセルの断面構造を示す概念図である。

【図2】本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における金属組織を表す概念図である。

【図3】本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における他の金属組織を表す概念図である。

20

【図4】本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における他の金属組織を表す概念図である。

【図5】本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における他の金属組織を表す概念図である。

【図6】一般的な P b - S b 二元系合金の平衡状態図である。

【図7】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。

【図8】従来の電極の任意の表面における金属組織を表す概念図である。

【図9】定電位式酸素センサの電位と電流との関係の一例を示す模式図である。

【図10】定電位式酸素センサのセル部分と駆動回路の一例である。

30

【図11】本実施形態に係る定電位式酸素センサのセル部分の回路の他の一例である。

【図12】本実施形態に係る定電位式酸素センサのセル部分の回路の他の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明者は、前述した電気化学反応そのものに起因する出力変動や出力異常が発生する課題があることを見出し、更に、その課題を解決することができる手段を見出した。

このような電気化学式酸素センサは、上述したような電気化学反応、すなわち、電極（P b）を消耗させるメカニズムで測定を行っている。この消耗は、通常、電極（P b）の表面で発生するが、その程度によっては、電極（P b）の内部でも発生することが明らかとなった。その場合、電極内部においてその消耗が発生した部分の機械的強度が低下するため、当該部分から電極の欠けが生じ、更に、その欠けた破片が電解液（7）から電解液供給用の穿孔（11）やリード線用の穿孔（12）を通して正極集電体（5）や触媒電極（4B）に接触し、これによって、出力変動や出力異常が発生することが明らかとなった。

40

そのため、本発明者は電極（P b）の高硬度化を検討したが、単に高硬度化させて逆に前記電気化学反応を抑制させる結果となる場合は、電極の電極活性が劣化している状態であるため、正確な酸素濃度を検知することが難しくなり、センサとして機能しなくなる恐れがある。従って、前記反応の抑制を抑えつつ、前記電極の欠けも抑制するという相反する課題を解決しなければならなかった。

【0015】

50

そこで、鋭意検討を重ねた結果、本発明者は、前記電極 (Pb) を Pb - Sb 合金とすることで、センサとして機能し、かつ、前記電極の欠けも抑制することができることを見出し、その結果、前記電気化学反応そのものに起因する出力変動や出力異常の発生を抑制でき、また、センサの長寿命化も実現することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0016】

以下に、本発明の実施形態を説明する。

本実施形態では、本発明に係る電気化学式酸素センサのうち、好適な一例として、定電位式酸素センサを用いて説明する。

電気化学式酸素センサの一種である定電位式酸素センサは、上述したような電気化学反応が起こるセル部分と、当該セル部分の正極 - 負極間の電圧を一定に保つための駆動回路とを備える。

#### 【0017】

図1は、本実施形態に係る定電位式酸素センサのセル部分のセル (図10でいう「Sensor Cell」) 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は負極リード線である。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。

#### 【0018】

本実施形態に係る定電位式酸素センサは、図1に示すように、ホルダー9と、前記ホルダー9内に收容された正極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、前記ホルダー9の保護膜3上に固着して又は着脱可能に設けられ、隔膜4Aに通ずる酸素供給経路 (空間) となる貫通孔16が設けられたホルダー蓋101と、前記正極45及び負極8に連結された図10に示す駆動回路とを備える。

#### 【0019】

図9は、定電位式酸素センサの電位と電流との関係の一例を示す模式図である。

図9において、横軸は正極 - 負極間に流れる電流、縦軸は負極電位に対する正極電位 (以下では単に「電圧」とする) である。図9において、 $I_0$  は0%酸素ガス中での限界電流値を示し、 $I_{21}$  は21%酸素ガス中での限界電流値を示し、 $I_{100}$  は100%酸素ガス中の限界電流値を示す。電圧が $E_1$ より低い領域および電圧が $E_2$ より高い領域では、電圧によって電流は大きく変化するが、電圧が $E_1$ と $E_2$ の間では、電流値は酸素透過膜を透過して正極に達する酸素の量、すなわち酸素濃度に依るため、電圧を $E_1$ と $E_2$ の間の適当な値 $E_0$ とした場合には、電流はその時の酸素濃度に比例して $I_0$ 、 $I_{21}$ 、 $I_{100}$ となる。

なお、 $E_1$ 、 $E_2$ の値は、正極や負極の材質、電解液の種類、正極の面積、温度などの測定条件によって変化するので、これらの条件に適した $E_0$ の値を選択する必要がある。

#### 【0020】

電圧を $E_1$ と $E_2$ の間の適当な電圧 $E_0$ を外部から印加して、電流値を酸素ガスの限界電流領域に収める定電位式として動作させることができる。

#### 【0021】

本発明の電気化学式酸素センサの正極としては、酸素の電気化学的還元には有効な金属を用いる。これらの金属の中で定電位式として動作させる場合には金 (Au)、白金 (Pt) などの触媒電極を使用することができる。

#### 【0022】

定電位式酸素センサのセル部分と駆動回路の一例を図10に示す。図10において、点

10

20

30

40

50

線で囲んだ部分がセル部分で、残りが駆動回路である。図10に示したセル部分において、S aは負極、S cは正極、S tはサーミスタ端子、I C 1、I C 2、I C 3はいずれも差動増幅器、I C 4はシャントレギュレータ、T Hは温度補償用のサーミスタ素子、R Y 1、R Y 2は光学式リレーである。

【0023】

差動増幅器・シャントレギュレータの特性から#3の電位は、駆動回路のアース電位(GND)に対してシャントレギュレータI C 4と抵抗R 8とR 9によって設定された電位に維持される。また、#4の電位は駆動回路のアース電位(GND)と同電位である。よって、酸素センサのセル部分の正極電位は負極電位に対して一定の値に保持される。

【0024】

一方、セル部分において酸素の還元によって生じたセンサ電流は、すべて温度補償用のサーミスタ素子T Hを通して差動増幅器I C 2の出力に流れ込むが、その際にサーミスタ素子T Hの両端に発生する電圧が差動増幅器I C 3に入力され、抵抗R 2、R 3、R 4、R 5によって設定される増幅度に応じて増幅され、差動増幅器I C 3の出力端子に出力され、駆動回路の出力として取り出される。

以上の電気回路動作によって、酸素センサのセル部分の正極電位は負極電位に対して一定の値に保持されると同時に、センサ電流に比例した電圧が出力される。

なお、図10に示す一例の回路図は、正極端子と負極端子はオープン状態である。

【0025】

本発明の電気化学式酸素センサにおいて、測定時の正極-負極間の保つべき電位は、センサの電流電位特性に依存し、セル部分に用いる正極や負極の材質、電解液の種類、正極の面積などによって異なるため、センサの種類や構造に応じて、抵抗やサーミスタの定数を選択する必要がある。

【0026】

図11及び図12は、本実施形態に係る定電位式酸素センサのセル部分の回路の他の一例である。図11及び図12とも、正極端子(S c)と負極端子(S a)間に直列に抵抗とサーミスタが設けられている。

なお、図11および図12に示したセル部分の回路では、セル部分の構成(正極、負極、電解液、正極の表面積など)に合わせて抵抗やサーミスタの定数を選択する必要がある。

【0027】

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内に収容された電極(図1では負極8)及び電解液7を備え、前記電極は、P b-S b合金であることを特徴とする。

なお、本発明でいう「P b-S b合金」とは、P b及びS bを主とする合金であるが、本発明の要旨(後述する図2から図5に示す金属組織であること)を逸脱しない限りにおいて、P b及びS b以外の金属やその他不純物が含まれていてもよい。P b及びS b以外の金属やその他不純物として、A l、A g、A s、B i、C d、C u、F e、M g、N a、H g、S n、Z n、S、S e、C a等が挙げられる。

【0028】

このように、本発明に係る電気化学式酸素センサは、電極(図1では負極8)はP b-S b合金であるため、センサとして機能し、かつ、前記電極の欠けも抑制することができる。これはP b-S b合金を用いた場合でも、P bは合金中に存在するため、電極表面におけるP bの電気化学反応は起こる一方で、電極内部にはS bが存在するため、電極内部での前記反応は抑制されると考えられる。なお、電極内部での前記反応は、電極表面での前記反応よりも反応に寄与する表面積が小さいため、反応規模的には小さいものであると考えられる。

以上より、電極(図1では負極8)をP b-S b合金とすることで、前記電気化学反応の抑制を抑えつつ、すなわちセンサとして機能し、かつ、前記電極の欠けも抑制することができる。その結果、出力変動や出力異常の発生を抑制でき、また、センサの長寿命化も

10

20

30

40

50

実現することができる。

【0029】

図2は、本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における金属組織を表す概念図であり、図6は、一般的なPb-Sb二元系合金の平衡状態図であり、図8は、従来の電極の任意の表面における金属組織を表す概念図である。

前記Pb-Sb合金は、図2に示すように、内部にSb30が含まれるPb系結晶粒(図6でいう相、以下同じ。)18を有する金属組織を備えていることが好ましい。また、該Pb結晶粒18の間には結晶粒界20を備えている。

【0030】

この図2における金属組織となるのは、Pb-Sb合金中のSbの含有量が0.5wt%以上3.5wt%未満(より好ましくは0.5wt%以上3.0wt%以下)の場合である。

なお、本発明において、前記Pb-Sb合金中のSbの含有量は、測定する合金の任意の箇所に対してEDX分析(ビーム径:1mm)を行い、そこで測定される金属元素全体に対するSbの質量%(Pb+Sb+「Pb及びSb以外の金属やその他不純物」=100%とする。)を算出した値である。

【0031】

従来の電気化学式酸素センサの負極8はPbであるため、その金属組織は、図8に示すように、内部にSb30が含まれないPb結晶粒18Aと該Pb結晶粒18Aの間の結晶粒界20Aを備えている。

これに対し、本発明は、負極8を図2に示すような金属組織とするため、センサとして機能し、かつ、前記電極(負極8)の欠けも抑制することができる。これはPb系結晶粒18表面においてはPbの電気化学反応が起こる一方で、電極内部にはSbが存在するため、Pb系結晶粒18間の結晶粒界20の金属結合が強化され電極内部(特に、結晶粒界20)での前記反応が抑制されると考えられる。

【0032】

なお、前述したように電極内部での前記反応は規模的には小さいものであると考えられる。従って、負極8を図2に示すような金属組織とすることで、前記電気化学反応の抑制を抑えつつ、すなわちセンサとして機能し、かつ、前記電極の欠けも抑制することができる。また、その結果、出力変動や出力異常の発生を抑制でき、更に、センサの長寿命化も実現することができる。

【0033】

図3は、本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における他の金属組織を表す概念図である。

前記Pb-Sb合金は、図3に示すように、内部にSb30が含まれるPb系結晶粒18、Pb-Sb系共晶組織50が混在した金属組織を備えることが好ましい。

この図3における金属組織となるのは、Pb-Sb合金中のSbの含有量が3.5wt%以上11.1wt%未満(より好ましくは4.0wt%以上10.0wt%以下)の場合である。

【0034】

このように、Pb-Sb合金を図3に示すような金属組織とするため、センサとして機能し、かつ、前記電極(負極8)の欠けも抑制することができる。

これはPb系結晶粒18の表面においてはPbの電気化学反応が起こる一方で、電極内部にはSbが存在するため、結晶粒界20の金属結合が強化されると考えられる。よって、電極内部(特に、結晶粒界20)での前記反応が抑制されると考えられる。なお、Pb-Sb系共晶組織50はその結晶幅が前記Pb系結晶粒18よりも微細化されているため、電解液と接する粒界面積が増加する。従って、Pb-Sb系共晶組織50の電極内部への溶解は低減されると考えられる。

【0035】

従って、負極8を図3に示すような金属組織とすることで、前記電気化学反応の抑制を

10

20

30

40

50

抑えつつ、すなわちセンサとして機能し、かつ、前記電極の欠けも抑制することができる。また、その結果、出力変動や出力異常の発生を抑制でき、更に、センサの長寿命化も実現することができる。

【0036】

図4は、本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における他の金属組織を表す概念図である。

前記Pb-Sb合金は、図4に示すように、Pb-Sb系共晶組織のみの金属組織を備えていることが好ましい。

この図4における金属組織となるのは、Pb-Sb合金中のSbの含有量が11.1wt%の場合である。

【0037】

このように、Pb-Sb合金を図4に示すような金属組織とするため、センサとして機能し、かつ、前記電極(負極8)の欠けも抑制することができる。

これは、微細化されたPb-Sb系共晶組織50により電極内部においては前記反応は抑制されるが、その表面においては電解液と接する粒界面積が増加するもののPbの電気化学反応は従来のPb負極の場合と同じと考えられる。

従って、負極8を図4に示すような金属組織とすることで、前記電気化学反応の抑制を押さえつつ、すなわちセンサとして機能し、かつ、前記電極の欠けも抑制することができる。また、その結果、出力変動や出力異常の発生を抑制でき、更に、センサの長寿命化も実現することができる。

【0038】

図5は、本実施形態に係る定電位式酸素センサに用いられる電極の任意の表面における他の金属組織を表す概念図である。

前記Pb-Sb合金は、図5に示すように、内部にSb30が含まれるPb系結晶粒、Pb-Sb系共晶組織50及びSbの固溶体60(図6でいう相、以下同じ。)が混在した金属組織を備えていることが好ましい。

この図5における金属組織となるのは、Pb-Sb合金中のSbの含有量が11.1wt%を超える場合である。

【0039】

このように、Pb-Sb合金を図5に示すような金属組織とするため、センサとして機能し、かつ、前記電極(負極8)の欠けも抑制することができる。

これはPb系結晶粒18の表面においてPbの電気化学反応は起こる一方で、電極内部にはSbが存在するため、結晶粒界20の金属結合が強化され電極内部(特に、結晶粒界20)での前記反応が抑制され、また、Sbの固溶体60表面では前記反応は起らないが、Pb-Sb系共晶組織50の表面は、従来のPb負極の場合と同じように前記反応が進行するためと考えられる。

【0040】

従って、負極8を図5に示すような金属組織とすることで、前記電気化学反応の抑制を抑えつつ、すなわちセンサとして機能し、かつ、前記電極の欠けも抑制することができる。また、その結果、出力変動や出力異常の発生を抑制でき、更に、センサの長寿命化も実現することができる。

【0041】

なお、Pb-Sb合金中のSbの含有量が高ければ高いほど、電極を製造する際の加工性が低下する。従って、本観点を考慮する場合は、図5に示す金属組織におけるSbの含有量は11.1wt%を超え40.0wt%以下であることが好ましく、より好ましくは11.1wt%を超え14.0wt%以下であり、更に好ましくは図3及び図4に示す金属組織(Sbの含有量が3.5wt%以上11.1wt%以下(より好ましくは、4.0wt%以上11.1wt%以下))、更に好ましくは図3に示す金属組織(Sbの含有量が3.5wt%以上11.1wt%未満(より好ましくは、4.0wt%以上10.0wt%以下))、更に好ましくは、図2に示す金属組織(Sbの含有量が0.5wt%以上

10

20

30

40

50

3.5wt%未満(より好ましくは、0.5wt%以上3.0wt%以下)である。

【0042】

前記「Pb-Sb合金」は、Al、Ag、As、Bi、Cd、Cu、Fe、Mg、Na、Hg、Sn、Zn、S、Se及びCaからなる群から選択される1種または2種以上の元素が含まれていることが好ましい。

このように、上記元素が含まれていることで、センサとして機能し、かつ、前記電極(負極8)の欠けを更に抑制することができる。

また、上記元素が含まれていることで、PbにSbが含まれることによる加工性の低下も抑制することができる。

なお、前記「Pb-Sb合金」に含まれる元素はAsであることが好ましく、より好ましくはAs及びSであることが好ましい。

【0043】

前記電気化学式酸素センサは定電位式酸素センサであることが好ましい。

本発明に係る電気化学式酸素センサをこのような用途に用いることで好適な効果を得ることができる。

【0044】

電解液7は、前記電極を溶解させて前記電気化学反応を起こすものであれば特に限定されない。電解液7が酸性である場合は、酢酸と酢酸カリウムの混合水溶液が好適に用いられる。また、電解液7がアルカリ性である場合は、水酸化カリウム水溶液又は水酸化ナトリウム水溶液が用いられ、特に、水酸化カリウム水溶液が好適に用いられる。

【0045】

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1~14、16は、これに限定されることなく、電気化学式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。

【0046】

また、前記Pb-Sb合金は、電極全体がそれぞれ図2~図5の一種類の金属組織となっている必要はなく、これらの金属組織が混在したものとなってもよい。

更に、本発明は、定電位式酸素センサを一例として説明したが、電極が消耗する電気化学反応を有するセンサであれば、他の用途でも適用することができる。

【実施例】

【0047】

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から4)

図1に示す1年寿命の定電位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、正極集電体5はチタン製、正極リード線6及び負極リード線14はチタン製、正極集電体5と正極リード線6及び負極8と負極リード線14は溶接して一体化してある。

【0048】

また、電解液7は酢酸と酢酸カリウムの混合水溶液(酢酸:6mol/L、酢酸カリウム:3mol/L、pH:5.05(25.5))を、負極8はPb-Sb合金製(Sb含有量は後述)、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。

【0049】

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

10

20

30

40

50

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。

1 1 は正極および隔膜への電解液供給用の穿孔、1 2 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。

【0050】

前記 Pb - Sb 合金製の負極 8 は下記の方法で作製した。

Pb - Sb 合金中の Sb (アンチモン) の含有量を、0.5 wt % (実施例 1)、1.0 wt % (実施例 2)、2.0 wt % (実施例 3)、3.0 wt % (実施例 4) となるように、それぞれ Pb 原料、Sb 原料を調整して、630 以上の温度で溶融後、常温まで冷却して、図 2 に示すような金属組織を有する負極 8 を作製した。

【0051】

(実施例 5 から 9)

Pb - Sb 合金中の Sb の含有量が 4.0 wt % (実施例 5)、5.0 wt % (実施例 6)、10.0 wt % (実施例 7)、11.1 wt % (実施例 8)、14.0 wt % (実施例 9) となるように、金属 Sb 原料を調整して 630 以上の温度で溶融後、常温まで冷却して、図 3 から図 5 に示すような金属組織を有する負極 8 を各々作製した。

その後、実施例 1 と同様に、各々の負極 8 において図 1 に示す 1 年寿命の定電位式酸素センサを作製した。

【0052】

(比較例 1)

負極 8 を Pb - Sb 合金ではなく、Pb 金属 (図 8 に示すような金属組織を有する金属) として、その後、実施例 1 と同様に、図 1 に示す 1 年寿命の定電位式酸素センサを作製した。

【0053】

[特性比較]

前記作製した複数の酸素センサ (実施例 1 ~ 9、比較例 1) の各々について、25、21% 酸素ガスを通気した場合の電流 - 電圧曲線を測定し、図 9 と対比して得られた  $E_1$ 、 $E_2$  の範囲内で一定電圧となるように  $E_0$  を固定した。

次に、前記作製した複数の酸素センサ (実施例 1 ~ 9、比較例 1) を、360 日間、常温 (25) で放置し、その後、解体して、電解液中の電極の破片 (塊) の大きさ (塊の最も長くなる辺の長さ) と最も短くなる辺の長さを実測して平均した値 (以下同じ) が 0.1 mm 以上のものの有無を目視で確認した。

【0054】

また、酸素センサを静置し、大気を流したときに出力電圧が安定しているかを評価した。

なお、ここでいう出力電圧が安定するとは、図 7 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 7 に示すような直線を描く場合をいう (以下、同じ)。

表 1 にその結果を示す。

【0055】

10

20

30

【表 1】

|       | S b含有量   | 金属構造 | 塊の有無 | 出力電圧の安定状況 |
|-------|----------|------|------|-----------|
| 実施例 1 | 0.5 wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 2 | 1.0 wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 3 | 2.0 wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 4 | 3.0 wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 5 | 4.0 wt%  | 図 3  | 無し   | 安定        |
| 実施例 6 | 5.0 wt%  | 図 3  | 無し   | 安定        |
| 実施例 7 | 10.0 wt% | 図 3  | 無し   | 安定        |
| 実施例 8 | 11.1 wt% | 図 4  | 無し   | 安定        |
| 実施例 9 | 14.0 wt% | 図 5  | 無し   | 安定        |
| 比較例 1 | -        | 図 8  | 塊あり  | 不安定       |

10

20

## 【0056】

表 1 からわかるように、比較例 1 以外は、電極の一部が塊の状態でかけるのを抑制することができる。また、図 2 から図 5 に示すどの金属組織であっても、出力電圧が安定していることがわかる。

## 【0057】

(実施例 10 から 13)

Pb-Sb 合金中の Sb の含有量が、0.5 wt% (実施例 10)、1.0 wt% (実施例 11)、2.0 wt% (実施例 12)、3.0 wt% (実施例 13) となるように、それぞれ Pb 原料、Sb 原料を調整して、630 以上の温度で熔融後、常温まで冷却して、図 2 に示すような金属組織を有する負極 8 を作製した。

30

## 【0058】

(実施例 14 から 18)

Pb-Sb 合金中の Sb の含有量が 4.0 wt% (実施例 14)、5.0 wt% (実施例 15)、10.0 wt% (実施例 16)、11.1 wt% (実施例 17)、14.0 wt% (実施例 18) となるように、金属 Sb 原料を調整して 630 以上の温度で熔融後、常温まで冷却して、図 3 から図 5 に示すような金属組織を有する負極 8 を各々作製した。

その後、電解液 7 を水酸化カリウム水溶液 (9.24 mol/L、pH 15 (26.0)) として、それ以外は実施例 1 と同様に、各々の負極 8 において図 1 に示す 1 年寿命の定電位式酸素センサを作製した。

40

## 【0059】

(比較例 2)

負極 8 を Pb-Sb 合金ではなく、Pb 金属 (図 8 に示すような金属組織を有する金属) として、その後、電解液 7 を水酸化カリウム水溶液 (9.24 mol/L、pH 15 (26.0)) として、それ以外は実施例 1 と同様に、図 1 に示す 1 年寿命の定電位式酸素センサを作製した。

## 【0060】

[特性比較]

50

前記作製した複数の酸素センサ（実施例 10～18、比較例 2）を、360日間、常温（25℃）で放置し、その後、解体して、実施例 1 と同様の大きさの電解液中の電極の破片（塊）の有無を目視で確認した。また、酸素センサを静置し、大気を流したときに出力電圧が安定しているかを評価した。

表 2 にその結果を示す。

【0061】

【表 2】

|        | Sb含有量   | 金属構造 | 塊の有無 | 出力電圧の安定状況 |
|--------|---------|------|------|-----------|
| 実施例 10 | 0.5wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 11 | 1.0wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 12 | 2.0wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 13 | 3.0wt%  | 図 2  | 無し   | 安定        |
| 実施例 14 | 4.0wt%  | 図 3  | 無し   | 安定        |
| 実施例 15 | 5.0wt%  | 図 3  | 無し   | 安定        |
| 実施例 16 | 10.0wt% | 図 3  | 無し   | 安定        |
| 実施例 17 | 11.1wt% | 図 4  | 無し   | 安定        |
| 実施例 18 | 14.0wt% | 図 5  | 無し   | 安定        |
| 比較例 2  | —       | 図 8  | 塊あり  | 不安定       |

10

20

【0062】

表 2 からわかるように、比較例 2 以外は、電極の一部が塊の状態でかけるのを抑制することができる。また、図 2 から図 5 に示すどの金属組織であっても、出力電圧が安定していることがわかる。

30

【0063】

（実施例 19、20）

Pb-Sb合金中にAsを少量（0.5wt%未満）含みその他は実施例 5 と同一である負極 8 を作製した（実施例 19）。

Pb-Sb合金中に、As、S（硫黄）の 2 元素を少量（合計：0.5wt%未満）含みその他は実施例 6 と同一である負極 8 を作製した（実施例 20）。

その後、実施例 5 及び 6 と同様に、図 1 に示す 1 年寿命の定電位式酸素センサを作製した。

【0064】

前記作製した複数の酸素センサ（実施例 19、20）を、360日間、常温（25℃）で放置し、その後、解体して、実施例 1 と同様の大きさの電解液中の電極の破片（塊）の有無を目視で確認した。また、酸素センサを静置し、大気を流したときに出力電圧が安定しているかを評価した。

40

表 3 にその結果を示す。

【0065】

【表 3】

|       | Sb含有量     | 金属構造 | 塊の有無 | 出力電圧の安定<br>状況 |
|-------|-----------|------|------|---------------|
| 実施例19 | Sb:4.0wt% | 図3   | 無し   | 安定            |
| 実施例20 | Sb:5.0wt% | 図3   | 無し   | 安定            |

## 【0066】

表3からわかるように、実施例19、20は、電極の一部が塊の状態でかけるのを抑制することができる。また、出力電圧が安定していることがわかる。

また、実施例5、6、19、20に関し、電解液中の電極の破片(塊)の大きさが0.1mm未満のもの(以下、粉状塊という)の有無を目視で確認した。

その結果、実施例5と6は同レベルで、実施例5(又は6)、19、20の順で粉状塊の発生が抑制されていることが確認された。

なお、この傾向は、Pb-Sb合金中のSbの含有量を変化させても又は/及び電解液7を水酸化カリウム水溶液としても同様であった。

## 【符号の説明】

## 【0067】

1 第1ホルダー蓋(中蓋)

2 O-リング

3 保護膜

4A 隔膜

4B 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

10 第2ホルダー蓋(外蓋)

11 電解液供給用の穿孔

12 リード線用の穿孔

13 正極集電体保持部

14 負極リード線

16 貫通孔

18 Pb系結晶粒

18A Pb結晶粒

20 結晶粒界

20A 結晶粒界

30 Sb

45 正極

50 PbとSbの共晶体

60 Sb

101 ホルダー蓋

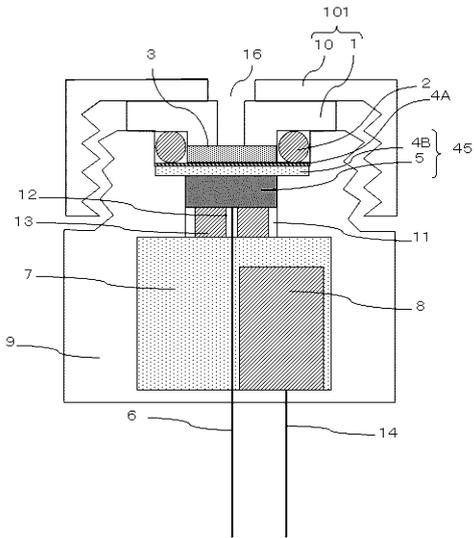
10

20

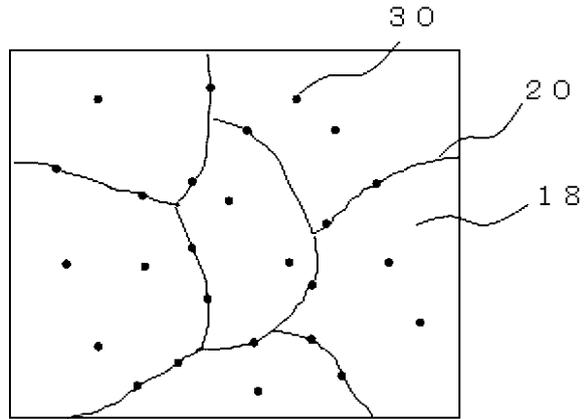
30

40

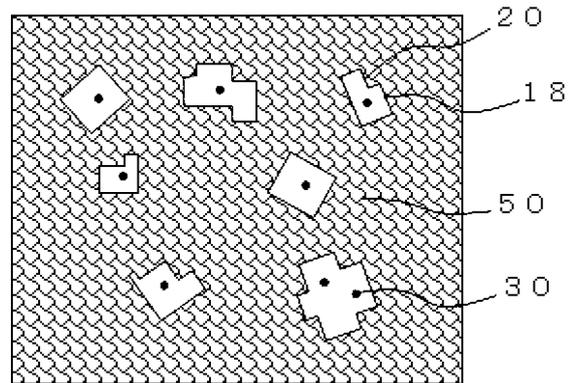
【図1】



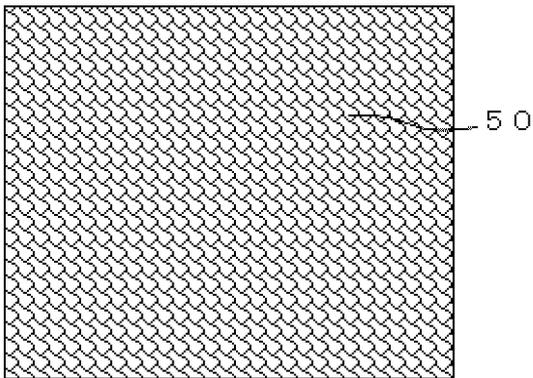
【図2】



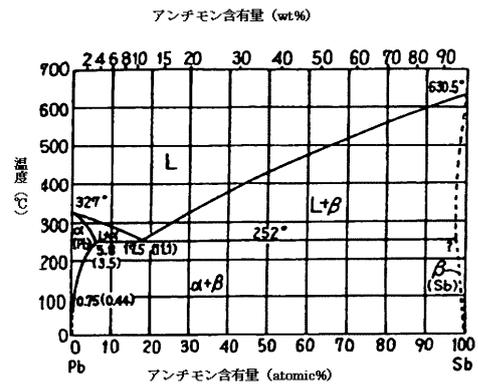
【図3】



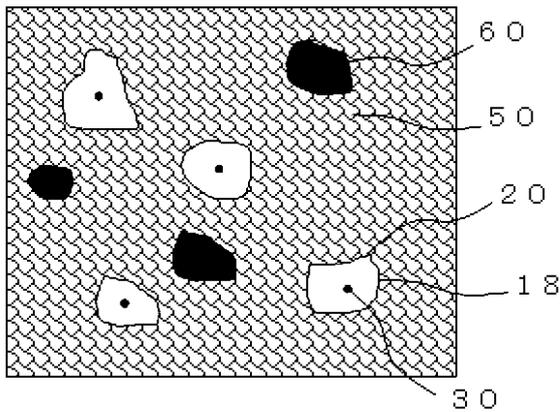
【図4】



【図6】



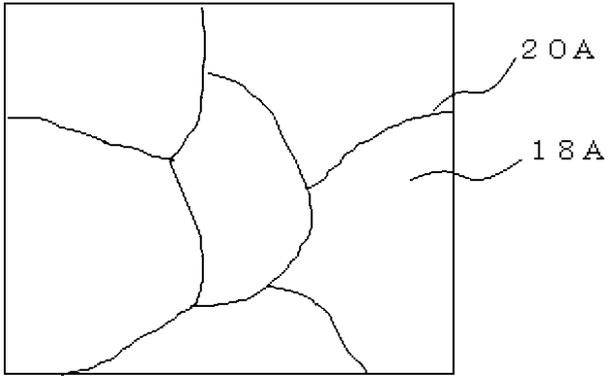
【図5】



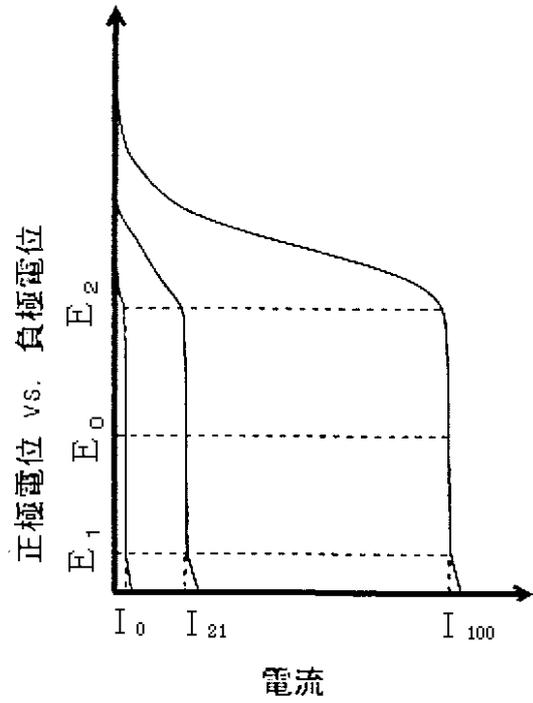
【図7】



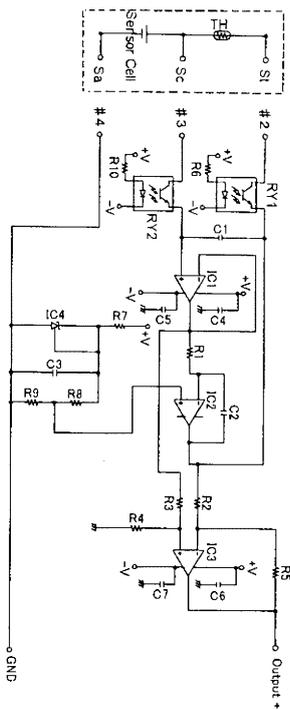
【 図 8 】



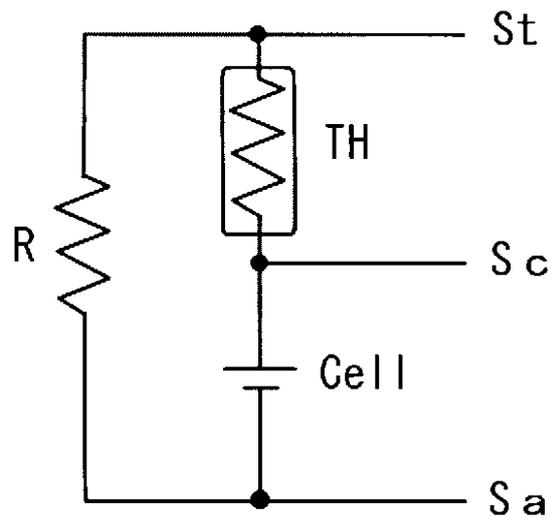
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 1 2 】

