

(19) **DANMARK**

(10) **DK/EP 3044575 T3**



(12) **Oversættelse af
europæisk patentskrift**

Patent- og
Varemærkestyrelsen

-
- (51) Int.Cl.: **G 01 N 27/404 (2006.01)** **G 01 N 33/00 (2006.01)**
- (45) Oversættelsen bekendtgjort den: **2017-03-20**
- (80) Dato for Den Europæiske Patentmyndigheds bekendtgørelse om meddelelse af patentet: **2016-12-14**
- (86) Europæisk ansøgning nr.: **14758300.9**
- (86) Europæisk indleveringsdag: **2014-09-01**
- (87) Den europæiske ansøgnings publiceringsdag: **2016-07-20**
- (86) International ansøgning nr.: **EP2014002362**
- (87) Internationalt publikationsnr.: **WO2015032480**
- (30) Prioritet: **2013-09-09 DE 102013014995**
- (84) Designerede stater: **AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
- (73) Patenthaver: **Dräger Safety AG & Co. KGaA, Revalstrasse 1, 23560 Lübeck, Tyskland**
- (72) Opfinder: **NAUBER, Andreas, Johannes-Grevsen-Strasse 1, 23617 Stockelsdorf, Tyskland**
SICK, Michael, Birkenallee 14, 23669 Timmendorfer Strand, Tyskland
STEINER, Gregor, Josef-Sorg-Strasse 36, 79822 Titisee-Neustadt, Tyskland
MATTERN-FRÜHWALD, Marie-Isabell, Tremsbütteler Weg 88b, 22941 Bargteheide, Tyskland
CHRZAN, Rigobert, Ölmühle 10, 23843 Bad Oldesloe, Tyskland
SOMMER, Sabrina, Ginsterweg 12, 23558 Lübeck, Tyskland
METT, Frank, Schönböckener Strasse 3a, 23556 Lübeck, Tyskland
HENGSTENBERG, Andreas, Im Tannengrund 117, 23858 Reinfeld, Tyskland
- (74) Fuldmægtig i Danmark: **Chas. Hude A/S, H.C. Andersens Boulevard 33, 1780 København V, Danmark**
- (54) Benævnelse: **FLYDENDE ELEKTROLYT TIL EN ELEKTROKEMISK GASSENSOR**
- (56) Fremdragne publikationer:
EP-A1- 2 224 018
WO-A1-2013/045561
GB-A- 2 225 859
XIAOBO JI ET AL: "Determination of ammonia based on the electrochemical oxidation of N,N'-diphenylenediamine in propylene carbonate", ANALYTICAL SCIENCES, Bd. 23, November 2007 (2007-11), Seiten 1317-1320, XP055154055,
GIOVANELLI D ET AL: "Determination of ammonia based on the electro-oxidation of hydroquinone in dimethylformamide or in the room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", TALANTA, Bd. 62, Nr. 5, April 2004 (2004-04), Seiten 904-911, XP055153888, ISSN: 0039-9140, DOI: 10.1016/j.talanta.2003.10.015
LOPEZ DE MISHIMA B A ET AL: "Ammonia sensor based on propylene carbonate", SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL, Bd. 131, Nr. 1, 14. April 2008 (2008-04-14), Seiten 236-240, XP022602889, ISSN:

Fortsættes ...

DESCRIPTION

[0001] Die Erfindung betrifft einen flüssigen Elektrolyt für einen elektrochemischen Gassensor, insbesondere für einen elektrochemischen Gassensor zum Nachweis von NH_3 oder NH_3 -haltigen Gasgemischen.

[0002] Elektrochemische Gassensoren, mit denen über einen begrenzten Zeitraum die Konzentration von gasförmigem Ammoniak (NH_3) detektierbar ist, sind allgemein bekannt. Solche Sensoren kommen üblicherweise in den verschiedensten technischen Bereichen zum Einsatz, von der chemischen Industrie über die Überwachung von Kühlanlagen bis hin zu landwirtschaftlichen Betrieben. Sie dienen insbesondere dazu kritische Konzentrationen des entzündlichen, bei Einatmung giftigen und ätzenden Ammoniak-Gases rechtzeitig zu erkennen und vor einer entsprechenden Gefahr zu warnen.

[0003] Eines der wesentlichen Bestandteile eines solchen elektrochemischen Sensors ist der in dem Sensor verwendete Elektrolyt. Der Elektrolyt steht dabei in leitendem Kontakt mit wenigstens einer Anode und einer Kathode. Tritt das nachzuweisende Gas in den elektrochemischen Sensor ein, so findet typischerweise zwischen dem Gas, dem Elektrolyten und dem Elektrodenmaterial eine Reaktion statt, die zu einem messbaren Stromfluss zwischen der Anode und der Kathode des Sensors führt.

[0004] So beschreibt EP 0 395 927 B1 eine elektrochemische Messzelle zur Bestimmung von Ammoniak oder Hydrazin in einer gasförmigen oder flüssigen Messprobe mit mindestens einer Messelektrode und einer Gegenelektrode, die in einer mit einem löslichen Elektrolyten gefüllten Elektrolytkammer aufgenommen sind, welche zur Messprobe hin durch eine permeable Membran abgeschlossen ist.

[0005] Auch EP 0 556 558 B1 sieht eine elektrochemische Messzelle zur Bestimmung von Ammoniak, Aminen, Hydrazin und Hydrazinderivaten vor. Hier wird vorgeschlagen, als Leitelektrolyten in der Elektrolytlösung ein hygroskopisches Alkali- oder Erdalkalisalz zu verwenden. Dies soll ein Austrocknen des Elektrolyten verhindern und auf diese Weise eine möglichst langfristige Verwendbarkeit des Sensors ermöglichen.

[0006] Der Nachweise von Ammoniak (NH_3) bei derart gestalteten elektrochemischen Sensoren erfolgt mit Hilfe einer elektrochemischen Reaktion zwischen dem in den Sensor einströmenden Ammoniakgas, den Elektroden und dem Elektrolyten des Sensors. Im Zuge dieser Reaktion wird eintretendes Ammoniakgas an der Messelektrode oxidiert. Die dabei entstehenden Ammonium-Ionen werden anschließend an der Gegenelektrode wieder deprotoniert. In diesem Zusammenhang kann es sich aber zum Beispiel als problematisch erweisen, dass als Nebenprodukt dieser Reaktion weitere Stickstoffverbindungen gebildet werden können, die zu einer Blockierung (Vergiftung) der Elektrodenoberflächen führen kann.

[0007] Ausgehend davon ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diese und andere Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

[0008] Als Lösung sieht die Erfindung einen flüssigen Elektrolyten entsprechend Anspruch 1 vor. Ausgestaltungen sind Gegenstände abhängigen Ansprüche.

[0009] Ein Elektrolyt gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 ist aus ANALYTICAL SCIENCES, Bd. 23, November 2007, Seiten 1317-1320, XP055154055; GB 2 225 859 A sowie TALANTA, Bd. 62, Nr. 5, April 2004, Seiten 904-911, XP055153888, ISSN 0039-9140 bekannt.

[0010] Bei einem flüssigen Elektrolyt für einen elektrochemischen Gassensor, insbesondere für einen elektrochemischen Gassensor, der zum Nachweis von NH_3 oder NH_3 -haltigen Gasgemischen geeignet ist, sieht die Erfindung vor, dass der Elektrolyt wenigstens ein Lösungsmittel, ein Leitsalz und einen organischen Mediator enthält, wobei das Leitsalz eine ionische Flüssigkeit, ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein Gemisch daraus ist, und wobei der organische Mediator eine Polyhydroxyverbindung ist, welche bei Oxidation ein chinoides System bildet oder ein Naphtalin-System bildet und der ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend substituierte ortho-Dihydroxybenzole, substituierte para-Dihydroxybenzole, Dihydroxynaphtalin, substituiertes Dihydroxynaphtalin, Anthrahydrochinon oder substituiertes Anthrahydrochinon.

[0011] Insbesondere für elektrochemische Gassensoren, bei welchen Elektroden aus Edelmetall oder Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden, kann ein solcher Elektrolyt mit großem Vorteil eingesetzt werden, um die Dauerbegasungsfestigkeit eines solchen Sensors zu verbessern. Insbesondere das Risiko einer wie oben beschriebenen Vergiftung kann auf diese Weise deutlich minimiert werden.

[0012] Dabei ist es von besonderem Vorteil, wenn der Elektrolyt einen Puffer enthält, wobei der Puffer bevorzugt eine Verbindung entsprechend



mit $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 , bevorzugt $n = 2$ oder $n = 3$ ist, wobei alle R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H , NH und OH , und wobei R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Piperazinyl, substituiertes Piperazinyl, N -morpholino, Cycloalkyl, tris-(Hydroxyalkyl)alkyl. Beispielsweise können R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sein aus H , NH und OH , wobei $n = 2$ ist und R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Piperazinyl, substituiertes Piperazinyl, N -morpholino, Cycloalkyl, tris-(Hydroxyalkyl)alkyl. Vorstellbar ist zum Beispiel auch, dass R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H , NH und OH , wobei $n = 2$ ist und R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend N -morpholino und tris-(Hydroxyalkyl)alkyl). Beispielsweise ist es dabei ganz besonders von Vorteil, wenn $n = 2$ oder $n = 3$ ist, wobei alle R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H , NH und OH , und wobei R^1 ausgewählt ist aus [4-(2-Hydroxyethyl)-1]-piperazinyl, (N -morpholino), N -Cyclohexyl, tris-(Hydroxymethyl)methyl. Ganz besonders bevorzugt ist der Puffer 3-(N -morpholino)-propansulfonsäure oder 3-(N -morpholino)ethansulfonsäure. So ist es zum Beispiel denkbar, dass der Elektrolyt ein Gemisch aus einem Lösungsmittel, einem Leitsalz und/oder einem organischen Mediator ist, wobei das Leitsalz eine ionische Flüssigkeit, ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein Gemisch daraus ist, und wobei der Elektrolyt außerdem einen Puffer enthält, insbesondere einen Puffer, der ausgewählt ist aus 3-(N -morpholino)-propansulfonsäure oder 3-(N -morpholino)-ethansulfonsäure.

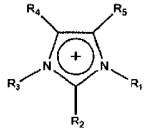
[0013] Um zu verhindern, dass der Elektrolyt nach einer gewissen Zeit austrocknet - z.B. wenn der Sensor im Dauerbetrieb verwendet werden soll - ist es außerdem vorteilhaft, wenn der Elektrolyt als weitere Komponente eine Komponente zur Erniedrigung des Dampfdruckes enthält. Dabei kann die weitere Komponente bevorzugt ein Alkylenglykol oder Polyalkylenglykol sein, besonderes bevorzugt Propylenglykol, Ethylenglykol oder ein Gemisch aus Propylenglykol und Ethylenglykol ist. So ist es zum Beispiel denkbar, dass der Elektrolyt ein Gemisch aus einem Lösungsmittel, einem Leitsalz und/oder einem organischen Mediator ist, wobei das Leitsalz eine ionische Flüssigkeit, ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein Gemisch daraus ist und wobei der Elektrolyt außerdem wenigstens ein Alkylenglykol enthält, insbesondere ein Alkylenglykol, das ausgewählt ist aus Propylenglykol, Ethylenglykol oder einem Gemisch aus Propylenglykol und Ethylenglykol.

[0014] Weiterhin ist es günstig, wenn das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Wasser und Alkylencarbonat oder Gemische daraus, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Wasser, Propylencarbonat, Ethylencarbonat oder Gemische daraus. Denkbar ist beispielsweise, dass der Elektrolyt ein Gemisch aus einem Lösungsmittel, einem Leitsalz und/oder einem organischen Mediator ist, wobei das Leitsalz eine ionische Flüssigkeit, ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein Gemisch daraus ist und wobei das Lösungsmittel Wasser ist. Alternativ ist auch vorstellbar, dass der Elektrolyt ein Gemisch aus einem Lösungsmittel, einem Leitsalz und einem organischen Mediator ist, wobei das Leitsalz eine ionische Flüssigkeit, ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein Gemisch daraus ist und wobei das Lösungsmittel Alkylencarbonat, insbesondere Propylencarbonat, Ethylencarbonat oder ein Gemisch aus Propylencarbonat und Ethylencarbonat ist. Dabei ist es insbesondere auch vorstellbar, dass der Elektrolyt ein Gemisch aus einem Lösungsmittel, einem Leitsalz und einem organischen Mediator ist, wobei das Leitsalz eine ionische Flüssigkeit, ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein Gemisch daraus ist, wobei der Elektrolyt außerdem einen Puffer enthält, insbesondere einen Puffer, der ausgewählt ist aus 3-(N -morpholino)-propansulfonsäure oder 3-(N -morpholino)-ethansulfonsäure und wobei das Lösungsmittel Alkylencarbonat, insbesondere Propylencarbonat, Ethylencarbonat oder ein Gemisch aus Propylencarbonat und Ethylencarbonat ist. Außerdem ist es denkbar, dass der Elektrolyt ein Gemisch aus einem Lösungsmittel, einem Leitsalz und/oder einem organischen Mediator ist, wobei das Leitsalz eine ionische Flüssigkeit, ein anorganisches Salz, ein organisches Salz oder ein Gemisch daraus ist, wobei der Elektrolyt außerdem wenigstens ein Alkylenglykol enthält, insbesondere ein Alkylenglykol, das ausgewählt ist aus Propylenglykol, Ethylenglykol oder einem Gemisch aus Propylenglykol und Ethylenglykol, und wobei Lösungsmittel Alkylencarbonat, insbesondere Propylencarbonat, Ethylencarbonat oder ein Gemisch aus Propylencarbonat und Ethylencarbonat ist.

[0015] Bevorzugt ist das Anion des Leitsalzes ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Halogenide, Carbonat, Sulfonat, Phosphat und/oder Phosphonat, bevorzugt ein Anion ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkyl-sulfonat, Alkenyl-Sulfonat, Aryl-Sulfonat, Alkyl-phosphat, Alkenyl-Phosphat, Aryl-Phosphat, substituiertes Alkyl-sulfonat, substituiertes Alkenyl-sulfonat, substituiertes Aryl-sulfonat, substituiertes Alkyl-phosphat, substituiertes Alkenyl-phosphat, substituiertes Aryl-phosphat, halogeniertes Phosphat, halogeniertes Sulfonat halogeniertes Alkyl-sulfonat, halogeniertes Alkenyl-sulfonat, halogeniertes Aryl-sulfonat, halogeniertes Alkyl-phosphat, halogeniertes Alkenyl-phosphat, halogeniertes Aryl-phosphat, besonders bevorzugt ein Anion ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Fluorophosphat, Alkylfluorophosphat, Aryl-sulfonat, ganz besonders bevorzugt aus der Gruppe

enthaltend Perfluoralkylfluorophosphat, Toluolsulfonat.

[0016] Dabei ist es vorteilhaft, wenn das Leitsalz als Kationen Metallionen, Oniumionen oder ein Gemisch aus Metallionen und Oniumionen enthält. Zum Beispiel können die Metallionen ausgewählt sein aus Alkalimetallionen oder Erdalkalimetallionen, bevorzugt aus Li, K und/oder Na. Günstig ist es, wenn die Oniumionen ausgewählt sind aus Ammonium-, Phosphonium, Guanidiniumkationen und heterocyclischen Kationen, bevorzugt ausgewählt aus Alkyl-Ammonium- und heterocyclischen Kationen, besonders bevorzugt ausgewählt aus Alkyl-Ammonium, Imidazolium und/oder substituierten Imidazoliumionen, wobei die substituierten Imidazolium-Ionen bevorzugt eine Struktur entsprechend



Formel II

aufweisen, wobei R1, R2, R3, R4 und R5 unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus -H, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2 bis 20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert sein kann, gesättigtes teilweise oder vollständig ungesättigtes Heteroaryl, Heteroaryl-C1-C6-alkyl oder Aryl-C1-C6-alkyl, wobei besonders bevorzugt R2, R4 und R5 H sind und R1 und R3 jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen.

[0017] Beispielsweise ist insbesondere vorstellbar, dass als Leitsalz Tetrabutylammoniumtoluolsulfonat oder 1-Hexyl-3-methylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphat verwendet wird. Alternativ ist auch vorstellbar, dass das Leitsalz zum Beispiel LiCl, KCl oder eine Mischung aus LiCl und KCl ist. So ist es insbesondere vorteilhaft, wenn der Elektrolyt ein Gemisch aus einem Lösungsmittel, einem Leitsalz und/oder einem organischen Mediator ist, wobei das Leitsalz ausgewählt ist aus LiCl, KCl, Alkylammonium-toluolsulfonat und ionischen Flüssigkeiten, mit einem Perfluoralkylfluorophosphat-Anion.

[0018] Weiterhin ist es günstig, wenn der organische Mediator ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend substituiertes 1,2- oder 1,4-Dihydroxybenzol, substituiertes Hydrochinon, substituiertes Naphtohydrochinon, besonders bevorzugt substituiertes Anthrahydrochinon, substituiertes Hydrochinon, substituiertes 1,2-Dihydroxybenzol. Dabei ist es besonders günstig, wenn die Substituenten des substituierten Anthrachinons, substituierten 1,2-Dihydroxybenzol und/oder substituierten 1,4-Hydrochinon ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Sulfonyl, tert-Butyl, Hydroxy, Alkyl, Aryl, bevorzugt Sulfonsäure und/oder tert-Butyl.

[0019] In jedem Fall ist es besonders günstig, wenn der Elektrolyt als Lösungsmittel ein Gemisch aus Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat aufweist, als Leitsalz LiCl, KCl, Tetrabutylammoniumtoluolsulfonat und/oder 1-Hexyl-3-methylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphat oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Komponenten aufweist und als organischen Mediator tert-butyl-Hydrochinon und/oder ein substituiertes Anthrachinon, bevorzugt Anthrachinon-2-Sulfonat aufweist.

[0020] Die Konzentration des organischen Mediators kann dabei zwischen 10⁻⁶ mol/l und 10⁻² ml/l liegen. So kann der organische Mediator in einer Konzentration von 10⁻² mol/l oder weniger, bevorzugt von 10⁻³ mol/l oder weniger, besonders bevorzugt von 5*10⁻⁴ mol/l oder weniger, ganz besonders bevorzugt von 2*10⁻⁴ mol/l oder weniger, ganz besonders bevorzugt von 10⁻⁴ mol/l oder weniger in dem Elektrolyt enthalten sein. Denkbar ist auch, dass der organische Mediator in einer Konzentration von 10⁻⁶ mol/l oder mehr, bevorzugt von 10⁻⁵ mol/l oder mehr, besonders bevorzugt von 5*10⁻⁵ mol/l oder mehr, ganz besonders bevorzugt von 8*10⁻⁵ mol/l oder mehr, ganz besonders bevorzugt von 10⁻⁴ mol/l oder mehr in dem Elektrolyt enthalten ist. Insbesondere ist es auch denkbar, dass der organische Mediator in einer Konzentration von 10⁻⁵ mol/l bis 10⁻³ mol/l, bevorzugt 5*10⁻⁵ mol/l bis 5*10⁻⁴ mol/l, besonders bevorzugt 8*10⁻⁵ mol/l bis 2*10⁻⁴ mol/l, ganz besonders bevorzugt 10⁻⁴ mol/l vorhanden ist.

[0021] Ein erfindungsgemäßer Elektrolyt ist besonders bevorzugt erhältlich mit Hilfe eines Verfahrens, welches die folgenden Schritte umfasst:

1. a. Vorlegen des Lösungsmittels in einem Reaktionsgefäß
2. b. Zugabe des Puffers
3. c. Zugabe des organischen Mediators
4. d. Erhitzen des Gemisches unter Rühren für ca. 15 Minuten auf 150 °C
5. e. Rühren für etwa eine Stunde ohne weitere Hitzezufuhr bis alle Feststoffe gelöst sind
6. f. Abkühlen auf Raumtemperatur

7. g. Zugabe des Leitsalzes

[0022] Weitere Details und Einzelheiten ergeben sich aus den nachfolgend beschriebenen Figuren und Ausführungsbeispielen. Dabei zeigt

Fig. 1

einen schematischen Aufbau eines elektrochemischen Gassensors mit welchem der erfindungsgemäße Elektrolyt zum Nachweis von Ammoniak verwendbar ist.

Fig. 2

einen schematischen Ablauf einer Nachweisreaktion für NH₃ in einem elektrochemischen Gassensor, welcher einen erfindungsgemäßen Elektrolyten enthält.

[0023] Man erkennt in Fig. 1, einen elektrochemischen Gassensor 10, welcher ein Gehäuse 20 mit einem Elektrolytreservoir 30 aufweist. In dem Gehäuse 20 ist ein Gaseinlass 21 und ein Gasauslass 22 ausgebildet. Innerhalb des Gehäuses 20 ist eine Arbeitselektrode 51 derart angeordnet, dass sie in Kontakt mit Gas steht, das durch den Gaseinlass 21 in das Gehäuse 20 einströmt. Die Arbeitselektrode 51 ist mit Hilfe einer Glasfasermembran 55 von einer Abfangelektrode 52 getrennt. Die Abfangelektrode 52 ist ihrerseits mit einer Glasfasermembran 55 von dem Elektrolytreservoir 30 getrennt. Innerhalb des Elektrolytreservoirs 30 sind weiterhin eine Gegenelektrode 53 und eine Referenzelektrode 54 angeordnet.

[0024] In dem Elektrolytreservoir 30 ist der erfindungsgemäße Elektrolyt 40 vorhanden. Dabei sind die Glasfasermembranen 55 mit dem Elektrolyten durchdränkbar. Auf diese Weise kann der Elektrolyt 40 sowohl zur Arbeitselektrode 51 als auch zur Abfangelektrode 52 gelangen, so dass dort jeweils eine chemische Reaktion entsprechend dem in Fig. 2 dargestellten Schema zwischen einströmendem NH₃, dem Material der Arbeits- bzw. Abfangelektrode 51, 52 und dem Elektrolyten 40 stattfinden kann.

[0025] Dabei reagiert in den Gassensor 10 einströmendes NH₃ an der Oberfläche der Arbeitselektrode 51 mit dem Elektrolyten. Bevorzugt besteht die Arbeitselektrode 51 dabei z.B. aus einer PTFE-Membran mit einer Kohlenstoff-Nanoröhren-Beschichtung. Die Gegenelektrode 53 besteht bevorzugt aus einem Edelmetall. Der Elektrolyt 40 ist in diesem Beispiel eine Zusammensetzung aus Propylencarbonat und/oder Ethylencarbonat als Lösungsmittel, 1-Hexyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphat als Leitsalz und tert-butyl-1, 2-Dihydroxybenzol als organischem Mediator. Der Elektrolyt enthält weiterhin bevorzugt einen Puffer, nämlich 3-(N-morpholino)propansulfonsäure. Wie in Fig. 2 erkennbar, wird das tert-Butyl-1,2-Dihydroxybenzol an der Arbeitselektrode 51 zu tert-butyl-Chinon oxidiert. Die dabei freigesetzten Protonen reagieren mit dem in den Gassensor 10 einströmenden NH₃ zu Ammoniumionen. Die Ammoniumionen gelangen zur Gegenelektrode 53, wo die Rückreaktion des zuvor gebildeten tert-butyl-Chinon zu 1,2-Dihydroxybenzol stattfindet. Dabei wird aus den Ammoniumionen wiederum NH₃ freigesetzt, das durch den Gasauslass 22 entweichen kann. Im Zuge dieses Reaktionsablaufes stabilisiert der eingesetzte Puffer den pH-Wert des Elektrolyten, der zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode 51, 53 im Elektrolytreservoir 30 vorliegt.

[0026] Ausführungsbeispiel für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Elektrolyten:

In einem Reaktionsgefäß wird als Lösungsmittel Polycarbonat vorgelegt. Zu dem Polycarbonat wird 0,4 Gew.% Puffer, bevorzugt 3-(N-morpholinop)propansulfonsäure zugegeben. Im nächsten Schritt werden 6,9 Gew.% des organischen Mediators, bevorzugt tert-butyl-1,2-Dihydroxybenzol zugegeben. Die Mischung wird unter Rühren innerhalb von 15 Minuten erhitzt, wobei eine maximale Temperatur von 150°C nicht überschritten wird. Im Anschluss wurde die Mischung für eine Stunde ohne weitere Hitzezufuhr weiter gerührt bis alle Feststoffe gelöst waren. Die erhaltene Lösung hat eine klare, leicht gelbliche Farbe.

[0027] Die so erhaltene Lösung wird stehen gelassen, bis sie auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Danach werden 2,7 Gew.% des Leitsalzes, bevorzugt Hmim-FAP (3-Hexyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphat), zugegeben und das Gemisch wird kurz, für etwa 1 Minute, umgerührt.

Bezugszeichenliste

10	Gassensor	40	Elektrolyt
20	Gehäuse	51	Arbeitselektrode

21	Gaseinlass	52	Abfangelektrode
22	Gasauslass	53	Gegenelektrode
		54	Referenzelektrode
30	Elektrolytreservoir	55	Glasfasemembran

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- [EP0395927B1 \[0004\]](#)
- [EP0556558B1 \[0005\]](#)
- [GB2225859A \[0009\]](#)

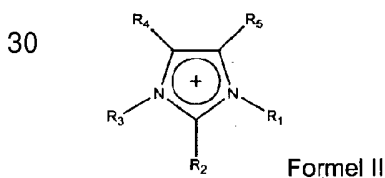
In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- ANALYTICAL SCIENCES, 2007, vol. 23, 1317-1320 [0009]
- TALANTA, 2004, vol. 62, 5904-911 [0009]

Patentkrav

1. Flydende elektrolyt til en elektrokemisk gassensor, især til en elektrokemisk gassensor, som er egnet til påvisning NH_3 eller NH_3 -holdige gasblandinger, hvori elektrolytten indeholder mindst et opløsningsmiddel, et ledende salt og en organisk mediator, hvor det ledende salt er en ionisk væske, et uorganisk salt, et organisk salt eller en blanding deraf, **kendetegnet ved, at** den organiske mediator er en polyhydroxyforbindelse, som under oxidation danner et quinoid-system eller et naphthalen-system, hvor den organiske mediator er valgt fra gruppen, der indeholder substituerede ortho-dihydroxybenzener, substituerede para-dihydroxybenzener, dihydroxynaphthalen, substitueret dihydroxynaphthalen, anthrahydroquinon, og substitueret anthrahydroquinon.
2. Elektrolyt ifølge krav 1, **kendetegnet ved, at** elektrolytten indeholder en buffer, hvor bufferen fortrinsvis er en forbindelse svarende til
- Formel I $\text{R}^1\text{-(CR}^2\text{R}^3)_n\text{-SO}_3\text{H}$
- med $n = 1, 2, 3, 4$ eller 5 , fortrinsvis $n = 2$ eller $n = 3$, hvor alle R^2 og R^3 er valgt uafhængigt af hinanden blandt H , NH og OH , og hvor R^1 er valgt fra gruppen indeholdende piperazinyll, substitueret piperazinyll, N-morpholino, cycloalkyl, og tris-(hydroxyalkyl)alkyl.
3. Elektrolyt ifølge krav 2, **kendetegnet ved, at** $n = 2$ eller $n = 3$, hvor alle R^2 og R^3 er valgt uafhængigt af hinanden blandt H , NH og OH , og hvor R^1 er valgt blandt [4-(2-hydroxyethyl)-1]-piperazinyll, (N-morpholino), N-cyclohexyl, tris-(hydroxymethyl)methyl, hvor bufferen er fortrinsvis 3-(N-morpholino)-propansulfonsyre eller 3-(N-morpholino)-ethanesulphonyre.
4. Elektrolyt ifølge et af kravene 1 til 3, **kendetegnet ved, at** elektrolytten som en yderligere komponent indeholder en komponent til at sænke damptrykket, hvor den yderligere komponent fortrinsvis er en alkylenglycol eller polyalkylenglycol, særligt foretrukket propylenglycol, ethylenglycol eller en blanding af propylenglycol og ethylenglycol.
5. Elektrolyt ifølge mindst et af kravene 1 til 4, **kendetegnet ved, at** opløsningsmidlet er valgt fra gruppen, der indeholder vand og alkylencarbonat eller blandinger deraf, fortrinsvis valgt fra gruppen indeholdende vand, propylencarbonat, ethylencarbonat eller blandinger deraf.

6. Elektrolyt ifølge mindst et af krav 1 eller 5, **kendetegnet ved, at** anionen af det ledende salt er valgt fra gruppen, der indeholder halogenider, carbonat, sulfonat, fosfat og/eller fosphonat, fortrinsvis en anion valgt fra gruppen indeholdende
- 5 alkylsulfonat, alkenylsulfonat, arylsulfonat, alkylphosphat, alkenylphosphat, aryphosphat, substitueret alkylsulfonat, substitueret alkenylsulfonat, substitueret arylsulfonat, substitueret alkylphosphat, substitueret alkenylphosphat, substitueret aryphosphat, halogeneret fosfat, halogeneret sulfonat, halogeneret alkylsulfonat, halogeneret alkenylsulfonat, halogeneret arylsulfonat, halogeneret alkylphosphat, halogeneret alkenylphosphat, halogeneret aryphosphat, særligt foretrukket en anion valgt fra gruppen indeholdende fluo-
- 10 rphosphat, alkylfluorophosphat, og arylsulfonat, især fortrinsvis fra gruppen indeholdende perfluoralkyl-fluorophosphat, og toluensulfonat.
- 15 7. Elektrolyt ifølge mindst et af kravene 1 til 6, **kendetegnet ved, at** den ledende salt indeholder som kationer metalioner, oniumioner eller en blanding af metalioner og oniumioner.
- 20 8. Elektrolyt ifølge krav 7, **kendetegnet ved, at** metalionerne er valgt blandt alkalimetallioner eller jordalkalimetallioner, fortrinsvis fra Li, K og/eller Na.
9. Elektrolyt ifølge et af kravene 7 eller 8, **kendetegnet ved, at** oniumioner er valgt blandt ammonium-, phosphonium-, guanidiniumkationer og heterocykliske kationer, fortrinsvis valgt blandt alkylammonium og heterocykliske kationer,
- 25 især fortrinsvis valgt blandt alkylammonium, imidazolium og/eller substituerede imidazoliumioner, hvor de substituerede imidazoliumioner fortrinsvis har en struktur svarende til



- 35 hvor R1, R2, R3, R4 og R5 kan være valgt uafhængigt af hinanden blandt -H, ligekædet eller forgrenet alkyl med 1 til 20 C-atomer, ligekædet eller forgrenet alkenyl med 2 til 20 C-atomer og en eller flere dobbeltbindinger, ligekædet eller forgrenet alkynyl med 2 til 20 C-atomer og en eller flere tredobbelte bindinger,
- 40 mættet, delvist eller fuldstændigt umættet cycloalkyl med 3-7 C-atomer, som kan være substitueret med alkylgrupper med 1 til 6 C-atomer, mættet delvist eller fuldstændigt umættet heteroaryl, heteroaryl-C1-C6-alkyl eller aryl-C1-C6-alkyl, hvor særligt foretrukket R2, R4 og R5 er H, og R1 og R3 er i hvert tilfælde uafhængigt af hinanden en ligekædet eller forgrenet alkyl med 1 til 20 C-atomer.
- 45

10. Elektrolyt ifølge et af de foregående krav, **kendetegnet ved, at** den organiske mediator er valgt fra gruppen, der består af substitueret 1,2- eller 1,4-dihydroxybenzen, substitueret hydroquinon, substitueret naphthohydroquinon, særlig fortrinsvis substitueret anthrahydroquinon, substitueret hydroquinon, og substitueret 1,2-dihydroxybenzen.
- 5
11. Elektrolyt ifølge krav 10, **kendetegnet ved, at** substituenterne på den substituerede anthraquinon, den substituerede 1,2-dihydroxybenzen og/eller den substitueret 1,4-hydroquinon er valgt fra gruppen, der indeholder sulfonyl, tert-butyl, hydroxyl, alkyl, aryl, fortrinsvis sulfonsyre og/eller tert-butyl.
- 10
12. Elektrolyt ifølge et af kravene 1 til 11, **kendetegnet ved, at** elektrolytten som opløsningsmiddel har en blanding af propylencarbonat og/eller ethylencarbonat, som et ledende salt har LiCl, KCl, tetrabutylammoniumtoluensulfonat og/eller 1-hexyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat eller en blanding af to eller flere af disse komponenter, og som en organisk mediator har tert-butyl-hydroquinon og/eller en substitueret anthraquinon, fortrinsvis anthraquinon-2-sulfonat.
- 15
13. Elektrolyt ifølge et af kravene 1 til 12, **kendetegnet ved, at** den organiske mediator er indeholdt i elektrolytten i en koncentration på 10^{-2} mol/l eller mindre, fortrinsvis 10^{-3} mol/l eller mindre, særligt foretrukket $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l eller mindre, især foretrukket $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l eller mindre, især foretrukket 10^{-4} mol/l eller mindre.
- 20
14. Elektrolyt ifølge et af kravene 1 til 13, **kendetegnet ved, at** den organiske mediator er indeholdt i elektrolytten i en koncentration på 10^{-6} mol/l eller mere, fortrinsvis 10^{-5} mol/l eller mere, særlig foretrukket $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l eller derover, især fortrinsvis $8 \cdot 10^{-5}$ mol/l eller derover, især fortrinsvis 10^{-4} mol/l eller mere.
- 25
15. Fremgangsmåde til fremstilling af en elektrolyt ifølge et af de foregående krav, der indbefatter trinnene:
- 30
- a. at placere opløsningsmidlet i en reaktionsbeholder
 - b. at tilsætte bufferen
 - c. at tilsætte den organiske mediator
 - d. at opvarme blandingen under omrøring i ca. 15 min til $150\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - e. at omrøre i ca. en time uden nogen yderligere tilførsel af varme, indtil alle de faste stoffer er opløst
 - f. at afkøle til stuetemperatur
 - g. at tilsætte det ledende salt.
- 35
- 40

DRAWINGS

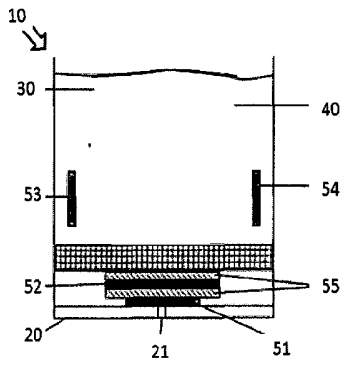


Fig. 1

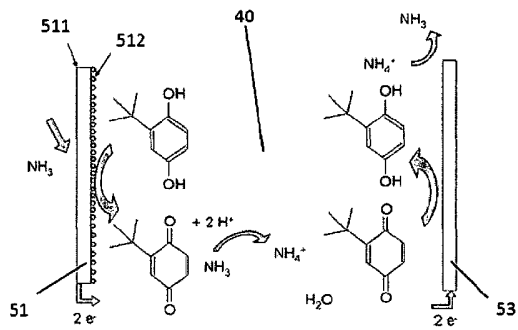


Fig. 2