



(19)

REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: AT 409 798 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1930/98  
(22) Anmeldetag: 19.11.1998  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.03.2002  
(45) Ausgabetag: 25.11.2002

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: G01N 27/404

(56) Entgegenhaltungen:  
EP 470473A1 DE 4315749A1 EP 138161A2

(73) Patentinhaber:  
F. HOFFMANN-LA ROCHE AG  
CH-4070 BASEL (CH).

(72) Erfinder:  
OFFENBACHER HELMUT DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).

## (54) ELEKTRODENSYSTEM

AT 409 798 B

(57) Bei einem Elektrodensystem, insbesondere für elektro-  
chemische Sensoren, welches eine Arbeitselektrode, eine  
Gegenelektrode und einen Elektrolyt umfaßt, ist die Gegen-  
elektrode aus einem elementaren Kohlenstoff enthaltenden  
Material gebildet, wodurch die Langzeitstabilität des Elek-  
trodensystems beträchtlich erhöht wird.

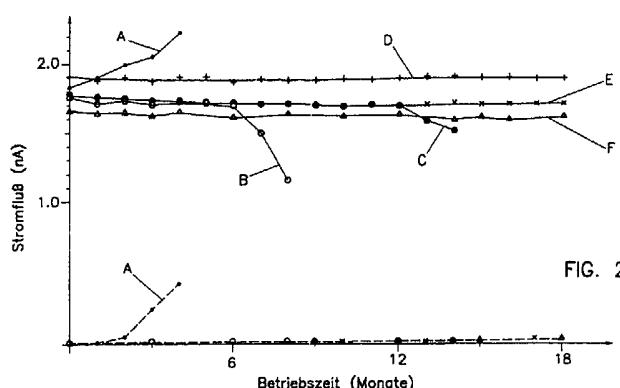


FIG. 2

Die Erfindung betrifft ein Elektrodensystem, insbesondere für elektrochemische Sensoren, welches eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode und einen Elektrolyt nach Art der Clark-Elektrode umfaßt.

Ein solches Elektrodensystem wird beispielsweise bei der Sauerstoffelektrode nach Clark eingesetzt.

Die Sauerstoffelektrode nach Clark wird unter anderem zur Messung des Partialdrucks von Sauerstoff im Blut verwendet. Die Blutgasanalyse ist ein wichtiger Zweig der medizinischen Diagnostik und vermag Aussagen über den Status des Herz-Kreislaufsystems sowie über metabolische Vorgänge im Organismus zu treffen.

Zur Bestimmung des Partialdrucks von Sauerstoff im Blut und anderen biologischen Medien werden Sensorsysteme eingesetzt, die entweder auf dem Prinzip der elektrochemischen Sensorik, wie z.B. der Amperometrie, oder auf dem Prinzip der dynamischen Fluoreszenzlösung beruhen. Die Sauerstoffelektrode nach Clark ist ein Vertreter der ersten Gruppe.

Das Prinzip der Sauerstoffelektrode nach Clark beruht auf der Umsetzung (Reduktion) von  $O_2$  an einer Platinelektrode - in Gegenwart von  $H_2O$  - zu  $OH^-$ . Als anodische Gegenreaktion dient üblicherweise, jedoch nicht ausschließlich, die Freisetzung von Silberionen an einer Silberanode.

Die Lebensdauer eines derartigen Sensorsystems hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Eine in der Praxis wesentliche Begrenzung entsteht jedoch durch die Abscheidung des an der Anode freigesetzten Silbers an der Kathode. Dadurch wird die Polarisierbarkeit der Kathode unterbunden, was zu unerwünschten Nebenreaktionen und zu einer zunehmenden Inaktivierung der Elektrode führt. Eine derart inaktivierte Elektrode kann in der Regel nur mit mechanischen Maßnahmen regeneriert werden. Im Zuge der Miniaturisierung und gewünschten Wartungsfreiheit einer Sauerstoffelektrode nach Clark wird eine mechanische Regenerierung jedoch nahezu unmöglich.

Um die Lebenszeit eines Sensorsystems in der Art der Sauerstoffelektrode nach Clark zu verlängern, sind eine Reihe von Möglichkeiten bekannt. Einerseits wird versucht, durch entsprechende Salzlösungen die Silberkonzentration möglichst niedrig zu halten. Andererseits wird durch mechanische und chemische Maßnahmen die Diffusion des Silbers zur Kathode möglichst gehemmt. Dies sind jedoch nur verzögernde Maßnahmen.

Eine andere Möglichkeit der Verlängerung der Lebenszeit besteht in der Verwendung von Gold oder Platin als Anodenmaterial. Derartige Anoden sind jedoch polarisierbar und ergeben daher auf längere Zeit keine stabilen Potentiale. Die Lebensdauer solcher Elektrodensysteme beträgt einige Wochen. Verwendet man dagegen nicht polarisierbare Metalle, so erfolgen wieder entsprechende Ablagerungen an der Kathode bzw. Oberflächenveränderungen an der Anode.

Besonders schwerwiegend ist das Silberabscheidungsproblem bei miniaturisierten, nach dem Prinzip der Planartechnik gefertigten Sauerstoffelektroden, wo die unmittelbare Nähe der Silberanode zur Platinkathode sowie die kleine zur Verfügung stehende Elektrolytmenge binnen kürzester Zeit infolge Silberabscheidung zur Inaktivierung der Kathode führen.

Beispielsweise aus der EP-A-0 603 154 ist eine amperometrische Enzymelektrode zur Messung der Konzentration eines Enzymsubstrats beschrieben, wobei in bekannter Weise der Zerfall von  $H_2O_2$  zu  $H^+$  und Sauerstoff amperometrisch gemessen wird. Das Elektrodenmaterial der Arbeitselektrode besteht aus einem redoxinaktiven Leiter mit einem leitfähigen Pigment, einem selbst nicht leitenden Bindemittel und einer darin fein verteilten katalytisch aktiven Substanz. Als katalytisch aktive Substanz kommt zum Beispiel auf Graphit oder Aktivkohle abgeschiedenes Mangandioxid in Frage. Durch die katalytisch aktive Substanz werden Interferenzen bei der Messung des Enzymsubstrats unterdrückt. Als Gegenelektrode wird bei diesem bekannten System eine konventionelle Silber/Silberchlorid-Elektrode - mit den bekannten Nachteilen - eingesetzt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Probleme der bekannten Elektrodensysteme zu vermeiden und ein Elektrodensystem zu schaffen, das eine verbesserte Langzeitstabilität aufweist. Insbesondere soll das Elektrodensystem für eine miniaturisierte Sauerstoffelektrode einsetzbar sein.

Diese Aufgabe wird bei einem Elektrodensystem, insbesondere für elektrochemische Sensoren, welches eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode und einen Elektrolyt nach Art der Clark-Elektrode umfaßt, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Gegenelektrode aus einem Gemisch von elementarem Kohlenstoff und mindestens einem Polymer gebildet ist.

Es hat sich gezeigt, daß beim erfundungsgemäßen Elektrodensystem die Lebenszeit beträcht-

lich erhöht ist, was darauf zurückzuführen ist, daß es an der Arbeitselektrode nicht zu Ablagerungen kommt, die die Polarisierbarkeit der Arbeitselektrode herabsetzen und zu unerwünschten Nebenreaktionen an der Arbeitselektrode führen. Gleichzeitig bleibt durch die erfundungsgemäße Maßnahme jedoch das Potential der Gegenelektrode über lange Zeit stabil.

5 Obgleich eine Elektrode, welche aus einem Kohlenstoff enthaltenden Material gebildet ist, im Prinzip gleichsam wie eine Elektrode mit Gold oder Platin als Elektrodenmaterial das Phänomen der Polarisierbarkeit zeigt, wurde dennoch überraschenderweise gefunden, daß die Langzeitstabilität des erfundungsgemäßen Elektrodensystems deutlich größer ist als die eines herkömmlichen Elektrodensystems.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gegenelektrode anodisch geschaltet.

Das erfundungsgemäße Elektrodensystem wird vorzugsweise für einen amperometrischen Sauerstoffsensor, insbesondere für einen miniaturisierten amperometrischen Sauerstoffsensor, eingesetzt. Das bei einem miniaturisierten amperometrischen Sauerstoffsensor besonders schwerwiegende Problem der raschen Inaktivierung kann durch Einsatz des erfundungsgemäßen Elektrodensystems wirksam vermieden werden.

15 Während beispielsweise Edelmetallanoden bei einer bekannten Sauerstoffelektrode nach Clark bei angelegter Betriebsspannung und konstanter Sauerstoffkonzentration ( $pO_2$ ), z.B. Luftpegel, spätestens innerhalb von 3 bis 4 Monaten eine Halbierung des Stromflusses bedingen, zeigen die erfundungsgemäßen Elektroden auf Basis von elementarem Kohlenstoff bis etwa 6 Monate einen konstanten Stromfluß, Erst nach 7 bis 9 Monaten unterschreitet der Stromfluß einen Wert, der für eine genügend genaue Sauerstoffmessung erforderlich ist.

20 Die bei einem amperometrischen Sauerstoffsensor unter Einsatz des erfundungsgemäßen Elektrodensystems an der Anode ablaufende Elektrodenreaktion ist, wie polarographische Studien an Elektrodensystemen mit getrennten Elektrolyträumen bei Variation des pH-Wertes sowie des  $pO_2$ -Wertes gezeigt haben, im wesentlichen eine Umkehrung der Kathodenreaktion. Das erfundungsgemäße, elementare Kohlenstoff enthaltende Elektrodenmaterial besitzt gute Adsorber-Eigenschaften für Sauerstoff, was sich vorteilhaft auf die Langzeitstabilität des Elektrodensystems auswirkt.

25 30 Der elementare Kohlenstoff ist hierbei bevorzugt Graphit und/oder Ruß und/oder Faserkohlenstoff und/oder Glaskohlenstoff.

35 Es hat sich gezeigt, daß beispielsweise bei Zusatz von Ruß die aktive Elektrodenoberfläche vergrößert und die Lebenszeit des Elektrodensystems verlängert wird. Sehr gute Eigenschaften im Hinblick auf Langzeitstabilität zeigen insbesondere Elektroden mit Elektrodenmaterial aus Faserkohlenstoff. Sie zeichnen sich durch eine Stromkonstanz über einen Zeitraum von mehr als 18 Monaten aus. Eine Abdichtung ist bei diesen Elektrodenmaterialien allerdings schwierig.

40 Das Polymer ist bevorzugt aus einer Gruppe, umfassend Vinylharze, Polyolefine, Silikone, Elastomere auf Basis von Polyurethanen, Polybutadien oder Butadiencopolymeren, insbesondere Nitrilobutylkautschuk, gewählt. Besonders bevorzugt im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Elektrodensysteme sind Vinylharze und Nitrilobutylkautschuk.

45 50 Zweckmäßigerweise enthält das Polymer Additive, insbesondere Weichmacher, Extrusionshilfen und Stabilisatoren.

Vorteilhaft ist das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode eine gegebenenfalls siebdruckfähige Paste. Dies ermöglicht eine Herstellung der Gegenelektrode auf einfache Weise. Das Elektrodenmaterial kann in Form einer lösungsmittelhältigen Siebdruckpaste durch Tauchen, Schablonieren oder Siebdruck auf einen Träger aufgebracht werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Elektrodenmaterial der Gegen- elektrode ein spritzgußfähiges Gemisch, umfassend Kohlenstoff und ein thermoplastisches oder ein zu einem Duroplasten vernetzendes Polymer. Hierdurch wird ebenfalls eine Elektrodenherstellung auf einfache Weise ermöglicht.

55 Das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode und/oder der Elektrolyt umfaßt bzw. umfassen vor- teilhaft zumindest einen Mediator. Durch Zusatz eines Mediators wird die sogenannte Alterung der Elektrodenoberfläche drastisch vermindert, so daß beispielsweise bei einem Sauerstoff-Sensor- system die Dauer der Stromkonstanz bei einer permanent angelegten Betriebsspannung auf 12 bis 18 Monate ausgedehnt werden konnte. Ein solcher Mediator-Effekt konnte bei einer Sauerstoff-

elektrode mit Goldanode nicht bzw. nicht in einem signifikanten Ausmaß beobachtet werden.

Der Mediator kann vorzugsweise ein Übergangsmetallkomplex sein, wobei das Metall aus einer Gruppe, umfassend Mangan, Eisen, Kobalt und Vanadium, gewählt ist. Der Mediator kann weiters bevorzugt ein Übergangsmetallkomplex des Cyclopentadienidanions, insbesondere Ferrocen oder ein Derivat davon, sein. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Mediator Dimethylferrocendicarboxylat, dessen Hydrolyseprodukt oder ein Salz von Ferrocendicarbonsäure. Nach einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Mediator ein Mangan(II)-, Kobalt(II)- oder Vanadium(IV)-Komplex von Phthalocyanin oder ein Mn(III)- oder Kobalt(II)-Komplex von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphin oder Eisenhexacyanoferrat. Der Mediator kann auch ein Übergangsmetallocid, vorzugsweise mittlerer Wertigkeit, insbesondere Mangandioxid, sein. Weiters kann der Mediator bevorzugt Tetrathiafulvalen, 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan, oder ein Derivat oder Komplex davon, insbesondere ein 1:1-Komplex aus Tetrathiafulvalen und 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan, sein. Besonders bevorzugt unter diesen Mediatoren sind im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Elektrodensysteme Ferrocen, Dimethylferrocendicarboxylat und Mangandioxid.

Vorzugsweise ist der Mediator im Elektrodenmaterial der Gegenelektrode in einer Konzentration in einem Bereich von etwa 1% bis etwa 30% und/oder im Elektrolyt in einer Konzentration von maximal 3 mmol/l vorhanden. Zweckmäßigerweise wird der Mediator vor der Elektrodenherstellung in das Elektrodenmaterial eingebracht.

Insbesondere umfaßt das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode bevorzugt ein Gemisch aus Kohlenstoff und Nitrilobutylkautschuk und der Elektrolyt Dimethylferrocendicarboxylat als Mediator. Nach einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode ein Gemisch aus Graphit und Vinylharz und der Elektrolyt Dimethylferrocendicarboxylat als Mediator. Gemäß einer noch weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode ein Gemisch aus Graphit und Vinylharz sowie Mangandioxid als Mediator. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Elektrodensystem mit Elektrodenmaterial aus Faserkohlenstoff. Bei den vorstehend genannten Elektrodensystemen ist eine Stromkonstanze über einen besonders langen Zeitraum gegeben.

Vorzugsweise enthält beim erfindungsgemäßen Elektrodensystem der Elektrolyt Ethylenglykol und/oder Wasser als Lösungsmittel, sowie Natriumchlorid als Leitsalz und/oder einen Phosphatpuffer.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung (Fig. 1 bis 5) und anhand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert.

In Fig. 1 ist schematisch das Bauprinzip einer Sauerstoffelektrode nach Clark dargestellt. Die Sauerstoffelektrode besteht aus einem zylindrischen Glaskörper 1, dessen Stirnfläche 2 eine Kalottenform aufweist. An dieser Stirnfläche 2 treten ein oder mehrere Edelmetalldrähte 3, bevorzugt Platindrähte, die als Kathode geschaltet sind, an die Oberfläche des Glaskörpers 1. Am Schaftheil des Glaskörpers 1 ist eine Anode 4 aus Silberblech zylindrisch angeordnet. Der Glaskörper 1 wird von einem aus einem Leitsalz und einem Puffersalzsystem gebildeten Elektrolyten im Elektrolytraum 5 umgeben.

Im Stirnflächenbereich 2 liegt eine gaspermeable (Teflon-) Membran 6 so am Glaskörper 1 an, daß ein dünner Elektrolytpalt 7 zwischen Glaskörper 1 und Membran 6 gewährleistet ist. In diesem Elektrolytpalt 7 lösen sich die durch die Membran 6 hindurchtretenden Gaskomponenten. Der Sauerstoff selbst diffundiert gemäß O<sub>2</sub>-Konzentrationsgradienten zur Kathode und wird dort zu OH<sup>-</sup> umgesetzt. Die Pufferkapazität des Elektrolyten bedingt, daß der pH-Wert im Kathodenbereich während der Sauerstoffumsetzung nicht allzu stark ansteigt. Die Diffusion der Elektrolytionen sorgt für eine Regenerierung des Puffersystems vor Ort und verhindert somit das Zusammenbrechen des Puffersystems im Elektrolytpalt 7 bei Erschöpfung der Pufferkapazität. In diesem Elektrolytpalt 7 fließt natürlich auch ein Ionenstrom, der dem für die O<sub>2</sub>-Reduktion benötigten Elektronenstrom äquivalent ist.

Erfnungsgemäß wurde eine Sauerstoffelektrode nach Clark dahingehend modifiziert, daß die Silberanode durch ein elementaren Kohlenstoff enthaltendes Material ersetzt wurde.

Folgende Elektrodenmaterialien wurden getestet:

A. Mediatorfreie Graphitpasten

1. Graphit 50-70% in einer Siebdruckpaste, deren Polymerbindemittel ein Vinylharz ist (= Graphitpaste)
2. Graphitpaste + 5-10% Flammruß, bezogen auf den Pastenfestkörper (= Graphit und Polymerkomponente)

Unter Graphitpaste (Kohlenstoff-Paste) wird hierbei ein Material mit 50 ± 10% Kohlenstoff-Polymer und 50 ± 10% Lösungsmittel verstanden.

B. Mediatorhaltige Graphitpasten

1. Graphitpaste + 1% Ferrocen, bezogen auf Pastenfestkörper
2. Graphitpaste + 1% TTF-TCNQ-Komplex (= Tetraphiafulvalen-7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan-Komplex), bezogen auf Pastenfestkörper
3. Graphitpaste + 1% Berlinerblau (Eisenhexacyanoferrat), bezogen auf Pastenfestkörper
4. Graphitpaste + 10-30% Mangandioxid, bezogen auf Pastenfestkörper

C. Spritzgießfähige, leitfähige thermo- bzw. duroplastische Kohlenstoff-PolymerSysteme,  
wobei als Polymere

1. Polyolefine
  2. Nitrilobutylkautschuk (NBR = Nitrilobutylrubber)
  3. ein heißvernetzendes Silikon-2-Komponenten-System
- eingesetzt wurden.

Als Elektrolyt wurde ein System gewählt, dessen Lösungsmittel aus 90 Gew.% Ethylenglykol und 10 Gew.% Wasser bestand, welches eine Konzentration an Leitsalz (NaCl) von 80 mmol/l und eine Phosphatpufferkonzentration von 16 mmol/l aufwies. Das Verhältnis von primärem zu sekundärem Phosphat wurde so variiert, daß Elektrolyte mit pH-Werten zwischen 6,3 und 7,8 resultierten.

Die mediatorhaltigen Elektrodenmaterialien der Gruppe B wurden mit mediatorfreien Elektrolyten und die mediatorfreien Elektrodenmaterialien der Gruppen A und C mit Elektrolyten getestet, die mit den nachfolgend angeführten Mediatoren dotiert waren. Die Konzentration der Mediatoren entsprach der Sättigungskonzentration im Elektrolyten, wurde jedoch nach oben hin mit 3 mmol/l begrenzt.

Folgende Mediatoren im Elektrolyten wurden getestet: Ferrocen, 1,1-Dimethylferrocen-dicarboxylat, TTF (Tetraphiafulvalen), TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan), TTF-TCNQ-Komplexe, Berlinerblau (Eisenhexacyanoferrat), Phthalocyaninkomplexe von Mn(II), Kobalt(II) und Vanadium(IV), sowie Mn(III)- und Kobalt(II)- Komplexe von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-Porphin.

Bei Einsatz von Graphit-Vinylharzpasten als Elektrodenmaterial wurden diese auf einen Träger aufgebracht. Spritzgießfähige Elektrodenmaterialien wurden durch Spritzgußverfahren zu zylindrischen oder hufeisenförmigen Elektrodenkörpern verarbeitet, welche außerhalb des Elektrolytraumes kontaktiert wurden.

Die mit den erfindungsgemäßen Elektrodenmaterialien modifizierten Sauerstoffelektroden nach Clark wurden in Langzeitversuchen bei einer Anlegespannung von 700 mV bei Raumtemperatur getestet, wobei die Elektroden einer wassergesättigten Luftatmosphäre ausgesetzt wurden.

Die Prüfung der Elektroden erfolgte über Langzeitbeobachtung des Stromverlaufes, durch Aufnahme eines Polarogramms einmal monatlich und Beobachtung von dessen Veränderung, sowie durch Aufzeichnung der Abhängigkeit des Stromflusses vom O<sub>2</sub>-Partialdruck. Für letzteren Test wurden folgende Meßmedien verwendet:

- für pO<sub>2</sub> = 0 mm Hg eine Bisulfitlösung;
- für pO<sub>2</sub> = 158 Torr Luft-gesättigtes Wasser;
- für pO<sub>2</sub> = 760 Torr ein mit O<sub>2</sub> tonometriertes Wasser.

Unter tonometriertem Wasser wird hierbei Wasser verstanden, welches mit einem Eich- oder

Meßgas äquilibriert wurde.

Optimierte Systeme wurden in Form einer miniaturisierten Sauerstoffelektrode nach Clark unter Gerätebedingungen auf ihre Tauglichkeit getestet.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- 5 • Sämtliche Sauerstoffelektroden mit Anodenmaterial auf Kohlenstoff-Polymer-Basis zeigten im Vergleich zu herkömmlichen Sauerstoffelektroden nach Clark ein weitgehend identes Polarogramm und annähernd gleiche Stromstärken bei identen  $pO_2$ -Werten.
- Sowohl Mediatoren als auch die Vergrößerung der aktiven Oberfläche durch Zusatz von Ruß übten im wesentlichen einen positiven Einfluß auf die Alterung der Elektroden aus.

10 In Fig. 2 ist die zeitliche Entwicklung der Stromstärke von Sauerstoffelektroden bei  $pO_2 = 158 \text{ mm Hg}$  (-) bzw.  $pO_2 = 0 \text{ mm Hg}$  (--) bei Einsatz verschiedener Anodenmaterialien dargestellt:

- (A) Silberanode und mediatorfreier Innenelektrolyt
- (B) Graphit-Vinylharz als Anodenmaterial und mediatorfreier Innenelektrolyt
- (C) Graphit-Vinylharz als Anodenmaterial und Ferrocen im Elektrolyt
- (D) Kohlenstoff-NBR als Anodenmaterial und Dimethylferrocendifcarboxylat im Elektrolyt
- (E) Graphit-Vinylharz- $MnO_2$  als Anodenmaterial und mediatorfreier Elektrolyt
- (F) Kohlenfaser als Anodenmaterial und mediatorfreier Elektrolyt

15 Die Elektroden wurden für Langzeitversuche bei Raumtemperatur und bei permanentem Anliegen von 700 mV Betriebsspannung einem Sauerstoffpegel von 158 mm Hg (Luft) ausgesetzt.

Wie in Fig. 2 ersichtlich ist, lieferten Elektrodensysteme mit Zusatz von Ferrocen bzw. Dimethylferrocendifcarboxylat im Elektrolyt (C bzw. D in Fig. 2), sowie Elektrodensysteme mit Zusatz von Mangandioxid ( $MnO_2$ ) im Anodenmaterial (E) bzw. Faserkohlenstoff als Anode (0,2 g/Anode; F in Fig. 2) besonders gute Ergebnisse. Bei Einsatz von Faserkohlenstoff betrug beispielsweise die 20 Lebensdauer aufgrund der großen aktiven Oberfläche der Anode mehr als 18 Monate.

25 Die Abhängigkeit des Stromflusses vom Sauerstoffpartialdruck war streng linear und änderte sich über den Beobachtungszeitraum nicht. In Fig. 3 ist die streng lineare Abhängigkeit des Stromflusses vom Sauerstoffpartialdruck für die Elektrodensysteme (C), (D) und (E) nach 12-monatiger Betriebsdauer dargestellt. Die Mediatoren bewirkten offensichtlich keine Beeinflussung der Kathodenreaktion.

30 Während Elektroden mit dem Mn(III)-Komplex des 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-Porphins im Elektrolyt erst nach einem Monat den maximal zu erwartenden Stromfluß zeigten, waren die übrigen getesteten Elektrodensysteme nach kurzer Polarisationsdauer voll einsetzbar.

35 Sämtliche angeführten mediatorhaltigen Elektrodensysteme zeigten gegenüber jenen Systemen, deren Anode aus reinen Graphitpasten hergestellt wurden und deren Elektrolyt mediatorfrei war (B in Fig. 2), eine deutliche zeitliche Ausdehnung der Stromkonstanz. Es hat sich gezeigt, daß Rußzusätze ebenfalls eine Verlängerung der Lebensdauer um knapp zwei Monate infolge Vergrößerung der aktiven Anodenoberfläche bedingten.

40 Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß Graphit(Ruß)-Vinylharz- sowie die Kohlenstoff-Nitrilobutylkautschuk-(NBR)-Anoden in Kombination mit Ferrocen, Dimethylferrocendifcarboxylat bzw. Mangandioxid als Mediatoren sehr gut für den Einsatz in langzeitstabilen Sauerstoffelektroden geeignet sind. Dimethylferrocendifcarboxylat war als Mediator besonders geeignet, da diese Verbindung im Vergleich zu anderen Mediatoren, wie z.B. Ferrocen, eine relativ gute Löslichkeit im Elektrolyt aufwies und eine deutlich geringere Desaktivierungsneigung, hervorgerufen durch Nebenreaktionen, erkennen ließ.

45 Es ist anzunehmen, daß der Dimethylester der Ferrocendifcarbonsäure besonders schnell im Kathodenbereich, über längere Zeit auch weitgehend im Elektrolyt zum Ferrocendifcarboxylat hydrolysiert. Dieses Ion ist in oxidiertter Form einfach negativ geladen und demnach an der Kathode aufgrund elektrostatischer Abstoßung unwirksam. An der Anode läßt sich das in Fig. 4 dargestellte Reaktionsschema postulieren.

50 Die Lebensdauer eines Elektrodensystems unter Einsatz von Ferrocen im Elektrolyt und/oder im Anodenmaterial betrug maximal 12 Monate. Es konnte beobachtet werden, daß der Abfall des Stromflusses mit einer Entfärbung des durch den Mediator gelb gefärbten Elektrolyten einher ging. Eine Substitution des Elektrolyten stellte die Funktionsfähigkeit des Elektrodensystems wieder her.

55 Die Funktion des Mediators war also entscheidend für die Lebensdauer.

Elektroden mit Kohlenstoff-NBR-Anoden, kombiniert mit Dimethylferrocendicarboxylat im Elektrolyt, sowie MnO<sub>2</sub>-haltige Graphit-Vinylharz-Anoden, kombiniert mit mediatorfreien Elektrolyten, zeigten bei optimalen Stromstärken (90-100% der in einer geometrisch analogen konventionellen Sauerstoffelektrode nach Clark mit Silberanode gemessenen Stromstärke) eine Lebensdauer von

5 15 bis 18 Monaten.

Ein wesentlicher Vorteil des Einsatzes der erfindungsgemäßen Elektrodenmaterialien für die Gegenelektrode, bzw. im konkreten Fall der Sauerstoffelektrode für die Anode, sowie der Elektroden- bzw. Anoden-Mediator-Systeme ist die Vermeidung der bei der Sauerstoffelektrode nach Clark oft problematischen Silberabscheidung, wie eingangs erwähnt. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Elektrodensysteme (ohne bzw. mit Mediator) bringt besonders bei der Entwicklung sogenannter planarer Dickschicht-Sauerstoffsensoren, bei denen die Wegstrecke zwischen Anode und Kathode klein und der Elektrolytspalt im Vergleich zum klassischen Elektrodentyp groß ist, zahlreiche Vorteile.

Als besonders günstig hat sich für diese Anwendung das Graphit-Polymer-MnO<sub>2</sub>-Elektroden- system herausgestellt.

Fig. 5 zeigt beispielhaft eine schematische Ansicht eines solchen Dickschicht-Sauerstoffsensors. In Fig. 5 sind ein Kathodenspot 10, symmetrisch angeordnete, flächige Anoden 11, eine Isolierschicht 12, eine Elektrolytschicht 13, eine gaspermeable Membran 14, ein Träger 15 und Ableitbahnen 16 dargestellt. Dickschicht-Sauerstoffsensoren dieser Bauart wurden unter Einsatz der erfindungsgemäßen Elektrodenmaterialien bzw. der Mediatoren im Elektrolyt unter Gerätebedingungen auf ihre Tauglichkeit im Hinblick auf Langzeitstabilität getestet, wobei, wie oben dargelegt, sehr gute Ergebnisse erzielt wurden.

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die dargestellten Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern umfaßt auch sämtliche Variationen, wie sie im Bereich der beigefügten Ansprüche liegen.

25

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Elektrodensystem, insbesondere für elektrochemische Sensoren, welches eine Arbeits- 30 elektrode (3), eine Gegenelektrode (4) und einen Elektrolyt nach Art der Clark-Elektrode umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenelektrode (4) aus einem Gemisch von elementarem Kohlenstoff und mindestens einem Polymer gebildet ist.
2. Elektrodensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenelektrode anodisch geschaltet ist.
3. Elektrodensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der elementare Kohlenstoff Graphit und/oder Ruß und/oder Faserkohlenstoff und/oder Glaskohlenstoff ist.
4. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus einer Gruppe, umfassend Vinylharze, Polyolefine, Silikone, Elastomere auf Basis von Polyurethanen, Polybutadien oder Butadiencopolymeren, insbesondere Nitrilobutylkautschuk, gewählt ist.
5. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Additive, insbesondere Weichmacher, Extrusionshilfen und Stabilisatoren, enthält.
6. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode eine gegebenenfalls siebdruckfähige Paste ist.
7. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode ein spritzgußfähiges Gemisch, umfassend Kohlenstoff und ein thermoplastisches oder ein zu einem Duroplasten vernetzendes Polymer, ist.
8. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode und/oder der Elektrolyt zumindest einen Mediator umfaßt (umfassen).
9. Elektrodensystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ein Übergangsmetallkomplex ist, wobei das Metall aus einer Gruppe, umfassend Mangan, Eisen, Kobalt und Vanadium, gewählt ist.
10. Elektrodensystem nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ein Übergangsmetallkomplex des Cyclopentadienidanions, insbesondere Ferrocen oder ein

- Derivat davon, ist.
- 5        11. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator Dimethylferrocendicarboxylat, dessen Hydrolyseprodukt oder ein Salz von Ferrocendicarbonsäure ist.
- 10      12. Elektrodensystem nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ein Mangan(II)-, Kobalt(II)- oder Vanadium(IV)-Komplex von Phthalocyanin oder ein Mn(III)- oder Kobalt(II)-Komplex von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphin oder Eisenhexacyanoferrat ist.
- 15      13. Elektrodensystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ein Übergangsmetalloxid, vorzugsweise mittlerer Wertigkeit, insbesondere Mangandioxid, ist.
- 20      14. Elektrodensystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator Tetrathiafulvalen, 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan oder ein Derivat oder Komplex davon, insbesondere ein 1:1-Komplex aus Tetrathiafulvalen und 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan, ist.
- 25      15. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator im Elektrodenmaterial der Gegenelektrode in einer Konzentration in einem Bereich von etwa 1% bis etwa 30% vorhanden ist.
- 30      16. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator im Elektrolyt in einer Konzentration von maximal 3 mmol/l vorhanden ist.
- 35      17. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode ein Gemisch aus Kohlenstoff und Nitrilobutylkautschuk und der Elektrolyt Dimethylferrocendicarboxylat als Mediator umfaßt.
- 40      18. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode ein Gemisch aus Graphit und Vinylharz und der Elektrolyt Dimethylferrocendicarboxylat als Mediator umfaßt.
- 45      19. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial der Gegenelektrode ein Gemisch aus Graphit und Vinylharz sowie Mangandioxid als Mediator umfaßt.
- 50      20. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Ethylenglykol und/oder Wasser als Lösungsmittel enthält.
- 55      21. Elektrodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Natriumchlorid als Leitsalz und/oder einen Phosphatpuffer enthält.
- 60      22. Verwendung eines Elektrodensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 21 für einen amperometrischen Sauerstoffsensor, insbesondere für einen miniaturisierten amperometrischen Sauerstoffsensor.

**HIEZU 4 BLATT ZEICHNUNGEN**

40

45

50

55

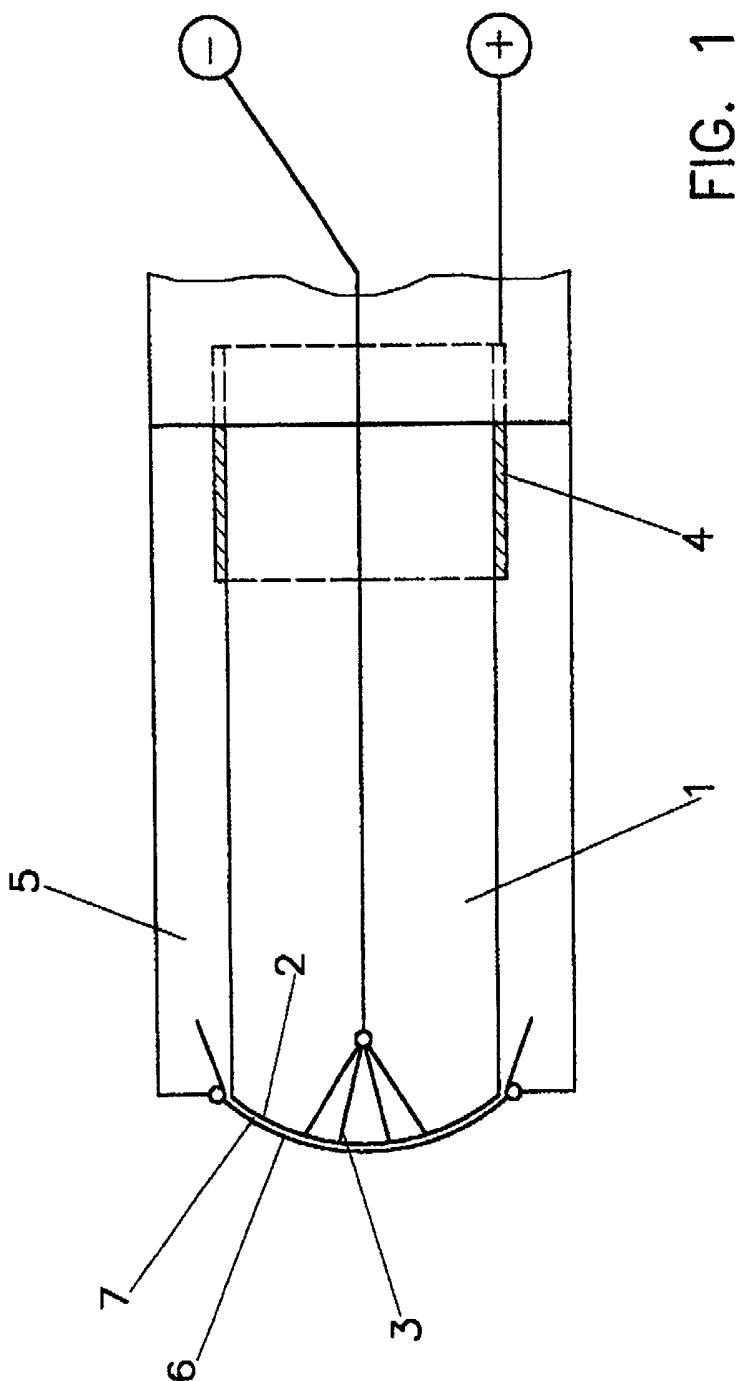


FIG. 1

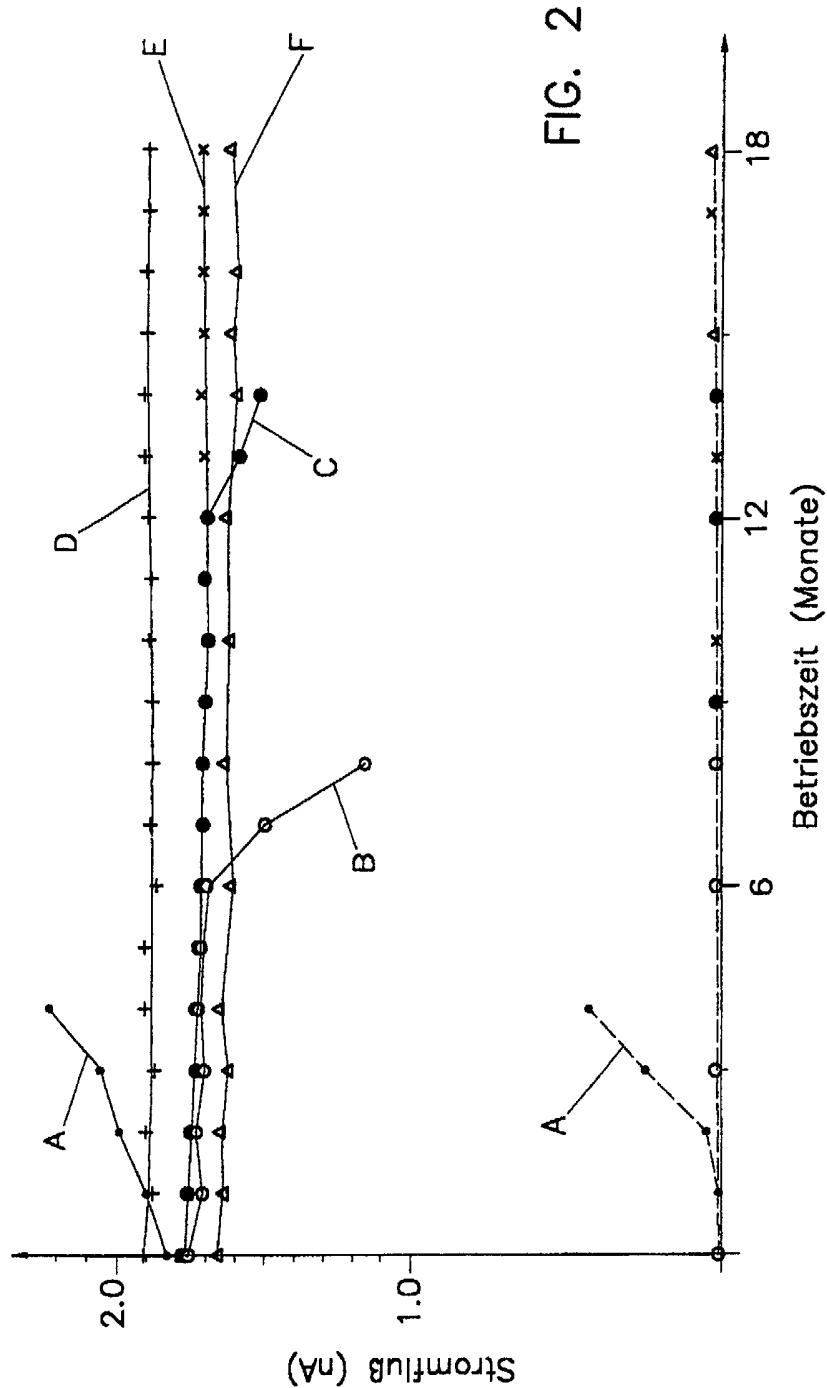
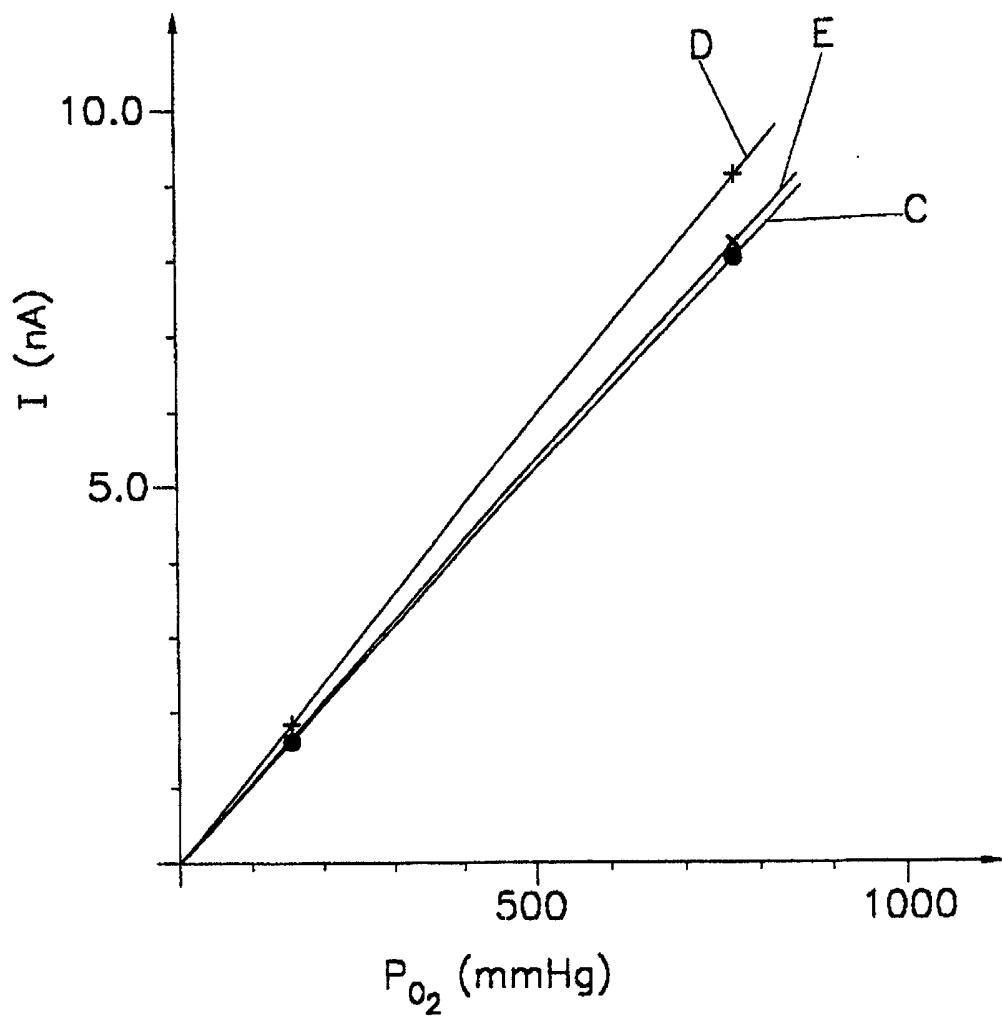


FIG. 3



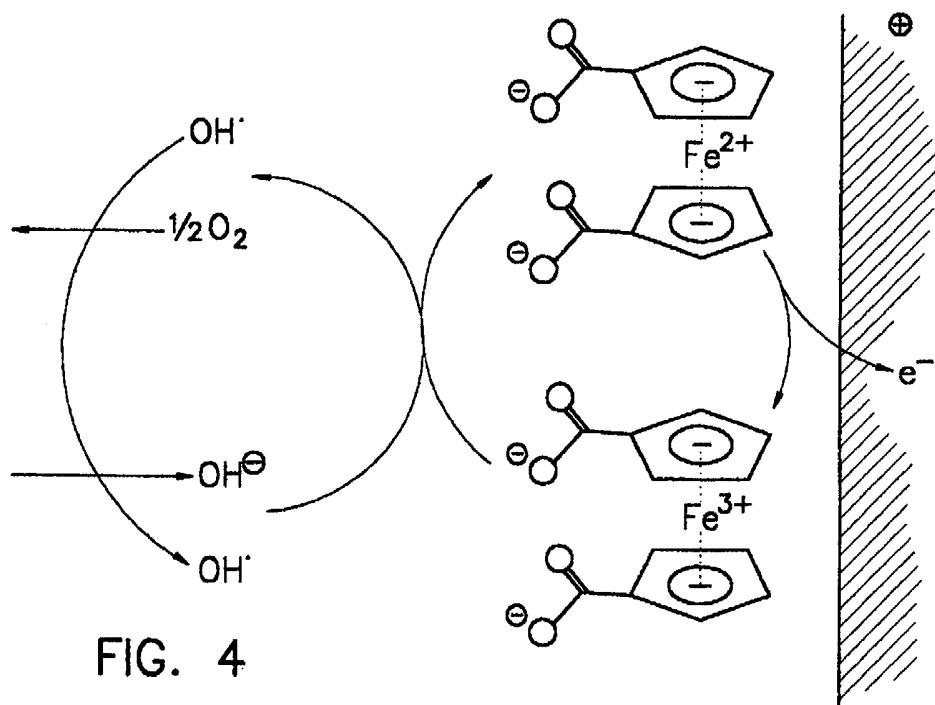


FIG. 4

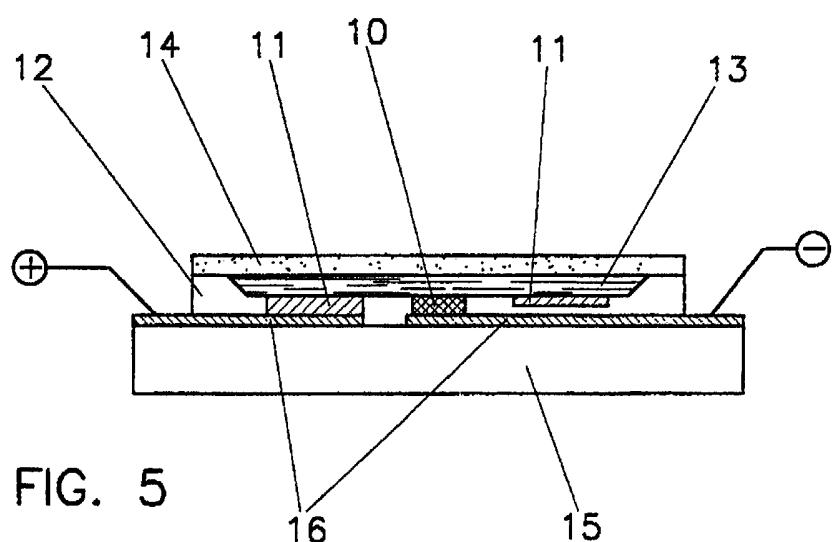


FIG. 5