



(10)授权公告号 CN 103890577 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280052362.4

(22)申请日 2012.10.25

(30)优先权数据

102011085174.7 2011.10.25 DE

102011087592.1 2011.12.01 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/071141 2012.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/060773 EN 2013.05.02

(73)专利权人 MSA欧洲有限责任公司

地址 瑞士约纳

(72)发明人 R·瓦拉茨

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 马慧

(51)Int.Cl.

G01N 27/404(2006.01)

(56)对比文件

W0 2010063626 A1, 2010.06.10,

W0 2008110830 A1, 2008.09.18,

审查员 吴爱坪

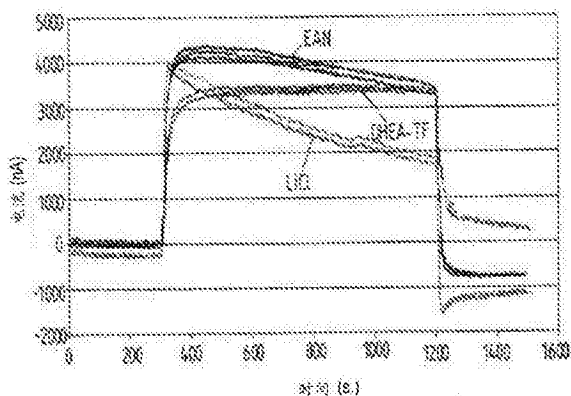
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

用于检测氨和胺的用离子液体作为电解质的
的电化学气体传感器

(57)摘要

本发明涉及一种用离子液体作为电解质的
尤其适于检测氨和/或胺的电化学气体传感器，
其中所述离子液体包含具有至少一个可解离的
氢原子的至少一种质子铵阳离子，所述至少一种
质子铵阳离子从而通过去质子化而与待测量的
氨和/或胺反应。本发明还涉及这种气体传感器的
用途。



1. 一种电化学气体传感器,其包括:

含有离子液体的电解质;

所述离子液体包含具有至少一个可解离的氢原子的至少一种质子铵阳离子,所述至少一种质子铵阳离子的pKa值小于约9.25,所述至少一种质子铵阳离子起到通过去质子化而与目标气体反应的作用。

2. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述目标气体包括得自氨和胺的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述气体传感器被构造用于检测选自氨和胺的至少一种目标气体。

4. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述至少一种质子铵阳离子选自单取代的铵阳离子、二取代的铵阳离子和三取代的铵阳离子。

5. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述至少一种质子铵阳离子包含具有至少一个吸电子基团的至少一个取代基。

6. 根据权利要求5所述的气体传感器,其中具有至少一个吸电子基团的所述至少一个取代基包括选自支链C1-C20烷基和非支链C1-C20烷基的至少一个烷基、至少一个芳基和/或至少一个杂芳基。

7. 根据权利要求6所述的气体传感器,其中所述至少一个烷基、芳基和/或杂芳基在所述至少一个烷基、芳基或杂芳基的C1原子、C2原子或C3原子处或所述芳基和/或杂芳基的任何其他位置处被至少一个吸电子基团取代。

8. 根据权利要求5所述的气体传感器,其中具有至少一个吸电子基团的所述至少一个取代基包括被至少一个吸电子基团取代的至少一个C1-C10烷基。

9. 根据权利要求5所述的气体传感器,其中所述至少一个吸电子基团选自:OH、卤素、氰基、异氰基、卤素取代的烷基、硫氰基、异硫氰基、胺、叠氮基、巯基、烷氧基、环烷氧基、HO取代的、F取代的和未取代的C₁-C₁₂烷氧基、三氟甲磺酸根(三氟甲磺酸根)、全氟丁基磺酸根(全氟丁基磺酸根)、对甲苯磺酸根(对甲苯磺酸根)、对溴苯磺酸根(对溴苯磺酸根)、对硝基苯磺酸根(对硝基苯磺酸根)、甲磺酸根(甲磺酸根)和2,2,2-三氟乙磺酸根(三氟乙磺酸根)。

10. 根据权利要求9所述的气体传感器,其中所述卤素取代的烷基为卤素取代的甲基。

11. 根据权利要求5所述的气体传感器,其中所述至少一个吸电子基团选自:OH、卤素、被至少一个卤素取代的甲基以及氰基。

12. 根据权利要求11所述的气体传感器,其中所述被至少一个卤素取代的甲基为被卤素三取代的甲基。

13. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述至少一种质子铵阳离子选自:二(2-羟乙基)铵、(2-三氟乙基)铵和二(氰甲基)铵。

14. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述铵离子不是杂芳环系的一部分。

15. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述离子液体包含选自以下的至少一种阴离子:硝酸根、亚硝酸根、三氟乙酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、聚氟烷烃磺酸根、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、烷基硫酸根、烷烃磺酸根、乙酸根以及氟化链烷酸的阴离子。

16. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述离子液体包括选自以下的至少一种:二(2-羟乙基)三氟乙酸铵、(2-三氟乙基)硝酸铵和二(氰甲基)硝酸铵。

17. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中将所述电解质吸收在固体中。

18. 根据权利要求17所述的气体传感器,其中所述固体包括选自以下的至少一种固体:粉末形式的基于SiO₂的固体和纤维形式的基于SiO₂的固体。

19. 根据权利要求1所述的气体传感器,其还包括与所述电解质电接触并且彼此电分离的至少两个电极。

20. 根据权利要求19所述的气体传感器,其中所述电极各自由选自Cu、Ni、Ti、Pt、Ir、Au、Pd、Ag、Ru、Rh的至少一种金属、其混合物、其氧化物和碳形成。

21. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述电解质还包含添加剂部分,所述添加剂部分包含选自有机添加剂、金属有机添加剂和无机添加剂的至少一种添加剂。

22. 根据权利要求21所述的气体传感器,其中所述添加剂部分以所述电解质的总重量的约0.05重量%与约15重量%之间的量存在。

23. 根据权利要求21所述的气体传感器,其中有机添加剂在存在时以约0.05重量%与约1.5重量%之间的量存在;无机添加剂在存在时以约1重量%与约12重量%之间的量存在;以及金属有机添加剂在存在时以约0.05重量%与约1重量%之间的量存在。

24. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述电解质包含选自以下的至少一种有机添加剂:咪唑、吡啶、吡咯、吡唑、噻啶、鸟嘌呤、尿酸、苯甲酸、卟啉及其衍生物。

25. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述电解质包含选自以下的至少一种金属有机添加剂:金属有机酞菁和金属有机酞菁衍生物;其中所述金属有机酞菁或所述金属有机酞菁衍生物的金属阳离子选自Mn²⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺和Pb²⁺。

26. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中所述电解质包含选自以下的至少一种无机添加剂:碱金属卤化物、卤化铵、选自Mn²⁺、Mn³⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Cr³⁺、Cr⁶⁺、Fe²⁺和Fe³⁺的过渡金属盐以及铅盐。

27. 一种使用根据前述权利要求至少一项的气体传感器感测目标气体的方法,其包括:

在电化学传感器中提供包含离子液体的电解质,所述离子液体包含具有至少一个可解离的氢原子的至少一种质子铵阳离子,所述至少一种铵阳离子起到通过去质子化而与目标气体反应的作用。

用于检测氨和胺的用离子液体作为电解质的电化学气体传感器

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求分别于2011年10月25日和2011年12月1日提交的德国专利申请No.102011085174.7和102011087592.1的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及电化学气体传感器。

[0004] 背景

[0005] 用于检测气体组分和物质的电化学传感器的使用早已众所周知。此类气体传感器通常包括一个工作电极和一个反电极形式的至少两个电极。这些电极通过导体或电解质而相互接触。

[0006] 这些类型的气体传感器和气体电池通常涉及例如通过多孔膜而通向环境的一个面。气体可流过这种膜到达电极以在那里进行电化学转化。由电化学反应产生的电流最终与气体的量成正比。由硫酸或其他水性电解质体现的多种布置之前已在此类气体传感器中用作离子导体或电解质。

[0007] 近年来,气体传感器的开发已趋向于微型化。然而,通常使用的水性电解质因其强吸湿性而自身无法微型化。常规电解质的这些吸湿性确保了在干燥环境中气体传感器和气体电池的脱水受到抑制。然而,在高湿度中,电解质会吸收大量的水,使得气体电池因而爆裂并泄漏出电解质。为了防止电解质的这种泄漏,有必要将气体电池的内部体积增大到电解质填充体积的5至7倍。然而,这阻碍了气体电池和气体传感器任何有意义的微型化。

[0008] 作为一种替代形式,近年来电解质已表现为离子液体。已证实离子液体是在宽范围内表现出溶解性、可混溶性以及其他物理化学性质(例如,不挥发性)的独特溶剂。

[0009] 离子液体根据定义为熔点低于100℃的液体盐。离子液体的盐结构需要相应地可以忽略不计的蒸气压。许多离子液体在化学和电化学上非常稳定,并以高导电性为特征。一些离子液体尤其是具有疏水性阳离子和/或阴离子的那些离子液体表现出相对低的吸水率。同时,其他离子液体显示出与水性盐溶液相似的吸水率。然而,与水性盐溶液相对,这些离子液体甚至在极低的湿度下仍显示出导电性,而由于水的蒸发,诸如LiCl溶液的水性盐并非如此。

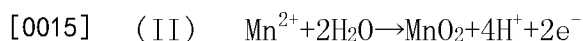
[0010] 在过去十年间,人们广泛研究了在气体传感器中包括离子液体。因此,使用将离子液体用作电解质的气体传感器检测诸如二氧化硫或二氧化碳的酸性气体已有描述(WO2008/110830A1、WO2010/063626A1)。

[0011] 人们已深入探索了具有不同性质和在电化学气体传感器中的潜在适用性的不同的离子盐。因此,以举例的方式,基于与卤离子、硫酸根、磺酸根、硼酸根、磷酸根、铋酸根、酰胺、酰亚胺阴离子相结合的给定阳离子类别而使用离子液体。典型的阳离子是取代的咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、吡咯烷鎓离子、磷鎓离子、铵离子和胍鎓离子(DE102005020719B3)。

[0012] 用于检测氨的电化学传感器通常基于在形成分子氮和释放电子的背景下气态氨

的直接氧化。然而,此类传感器表现出降低的稳定性,其尤其因将传感器长期暴露于氨气而引起。

[0013] 氨传感器中的另一种电位测量原理的前提是直接或间接pH测量。在此类传感器中,通过所用的电解质的水将检测中的氨转化成铵离子和氢氧根离子。该方法见于例如EP1183528B1,其中描述了用于检测氨和胺的传感器,该传感器包括含有可氧化的 Mn^{2+} 和合适的有机溶剂的电解质。测量电极包括具有催化剂的表面,该催化剂在存在所测量的气体的情况下催化 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} 。此处实现的测量原理遵循以下反应方案:



[0016] 由于按照反应(I)的pH偏移, Mn^{2+} 的氧化反应是可能的。该pH偏移还使 Mn^{2+} 氧化的氧化还原电势发生偏移。此处已表明不利之处在于 MnO_2 从电解质中沉淀出来并阻挡测量电极和气体进入膜,从而使气体输入大大降低。因此,此类传感器未表现出任何类型的足够的长期稳定性。

[0017] 另外,此处测定反应速度的一个步骤是在电解质与气体空间之间引入平衡。因此,除了低稳定性外,这种类型的测量系统还具有使用这种类型的氨传感器时响应时间相对较长的缺点。就这一点而论,DE3841622C2中包括了一种不同的测量原理,从而有利于提供响应时间相对较短的氨气传感器。在DE3841622C2中,将可溶的、不可氧化的物质加入电解质,其在形成可氧化的产物的过程中与氨发生反应。接着,这种可氧化的产物可通过电化学氧化转化成化学和电化学惰性的副产物。因此,实际的电化学反应之前是氨与不可氧化的物质的平衡反应,其自身导致氨完全转化成可容易氧化的产物。此类可容易氧化的产物然后在测量电极处氧化。已证实三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl)尤其适用于此目的。

[0018] 在实际的检测反应之前的酸碱反应中,扩散进气体传感器的氨与Tris-HCl反应形成铵离子和Tris-HCl的相应有机胺。进一步地,有机胺在测量电极处电化学氧化,使得在此处释放的电子有助于测量电池电流。在电极处氧化的有机胺因此分解成另外的反应产物。这种测量原理以举例的方式在图1的方程式中示出。

[0019] 然而,所述氨测量系统的缺点在于将所用的Tris-HCl引入液体电解质。如上文所述,使用水性电解质确实会妨碍气体传感器的微型化,并在低湿度条件下限制性能。

[0020] 概述

[0021] 本发明的一个方面提供电化学气体传感器,其包括:含有离子液体的电解质;所述离子液体包含具有至少一个可解离的氢原子的至少一种质子铵阳离子,所述至少一种质子铵阳离子起到通过去质子化与目标气体反应的作用。

[0022] 前述内容是概述并因而可包括细节的简化、概括化和省略;因此,本领域的技术人员将认识到该概述仅为示例性的,并非意图以任何方式进行限制。

[0023] 为了更好地理解实施方案及其其他和另外的特征及优点,参考了与附图相结合的以下说明。本发明的范围将在所附权利要求书中指出。

[0024] 附图简述

[0025] 图1示出了与氨检测的测量原理相关的方程式。

[0026] 图2示意性地示出了电化学三电极气体传感器的第一变型。

[0027] 图3示意性地示出了电化学三电极气体传感器的第二变型。

[0028] 图4示意性地示出了电化学三电极气体传感器的第三变型。

[0029] 图5用图例示出了三个NH₃气体传感器的传感器功能,每个传感器包括不同的电解质。

具体实施方式

[0030] 将容易理解的是,如在本文一般性描述并在附图中示出的本发明实施方案的组成部分除了所述示例性实施方案外还可以多种不同的构造进行布置和设计。因此,如在附图中展示的本发明实施方案的以下更详细的描述并非意图限制受权利要求书保护的本发明实施方案的范围,而是仅仅代表本发明的示例性实施方案。

[0031] 在整个说明书中提及“一个实施方案”(等)意指结合该实施方案描述的特定特征、结构或特性包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,在此整个说明书中的各个地方出现短语“在一个实施方案中”等不一定均指代相同的实施方案。

[0032] 此外,所述的特征、结构或特性可在至少一个实施方案中以任何合适的方式加以组合。在以下描述中,提供了许多具体的细节以透彻理解本发明的实施方案。然而,相关领域的技术人员将认识到,本发明的各种实施方案可在无所述具体细节中的至少一个的情况下加以实施,或通过其他方法、组成部分、材料等加以实施。在其他情况下,不显示或不具体描述熟知的结构、材料或操作以免使本发明复杂难懂。

[0033] 现在描述将转向附图。本发明的所示实施方案将通过参考附图得到最好的理解。以下描述仅打算以举例的方式进行,并且只是示出了受本文权利要求书保护的某些选定的示例性实施方案。

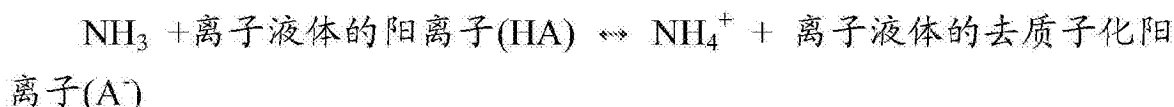
[0034] 为了有利于更容易地参考,在从图2到图4的过程中,附图标号依次加10,以表示在图2-4之中相对于在至少一个更前面的附图中的至少一个组件或元件基本上相似或类似的组件或元件。

[0035] 根据本发明的至少一个实施方案本文广泛考虑了,提供尤其可用于测量氨和胺的电化学气体传感器,其甚至在存在高气体浓度的情况下也显示出高度的稳定性,并且适于微型化。因此,以离子液体作为电解质,将电化学气体传感器尤其用于检测氨和胺。所采用的离子液体包含具有至少一个可解离的(即,可分离的)氢原子的至少一种质子铵阳离子,其中至少一种铵阳离子通过去质子化与待测量的氨和胺反应。

[0036] 应当理解,在本发明背景下的术语“可解离的”涉及异裂解离,即可逆分解成阳离子和阴离子。提供自由基的均裂不在该定义内。

[0037] 根据本发明的至少一个实施方案,用于气体传感器的离子液体的铵阳离子因而通过以下通式(例如)与氨和/或胺反应:

[0038]



[0039] 用于气体传感器的离子液体的基本性质是离子液体的相应阳离子在酸碱反应中与诸如氨的目标气体反应的能力。

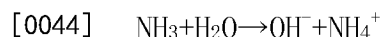
[0040] 这继而表示不是所有的铵阳离子都具有能够发生此反应的自由质子。相反,只有

能够在存在氨和/或胺的情况下释放出质子并因此具有足够的酸性以将质子转移到氨和/或胺的特定铵阳离子才适合达成本发明的目标。如果例如质子结合到作为共轭体系一部分的N原子,诸如在胍鎓阳离子(pKa值为13.6)中,则质子不从铵阳离子解离并因此不与氨和/或胺反应。因此,应用于本发明的质子铵阳离子不基于电子共轭体系或不是电子共轭体系的一部分。基于具有功能取代基的烷基化胺的铵阳离子诸如乙基铵阳离子(pKa值为10.8)不利于本发明,因为这些阳离子不易被目标气体去质子化,并因而不能以所需的方式在存在氨或胺的情况下释放质子。

[0041] 根据本发明的至少一个实施方案,与已知的离子液体的惰性阳离子相对,由氨进行去质子化产生的阳离子的游离碱可在气体传感器的测量电极处氧化。此游离碱的氧化与氨的直接氧化相对提供了传感器信号降低的偏差和漂移,因为在此反应中形成了各种不同的产物。此外,离子液体的阳离子的游离碱的氧化可在较低的电位下发生,从而允许协同使用低活性的催化剂,因而提高传感器的选择性。

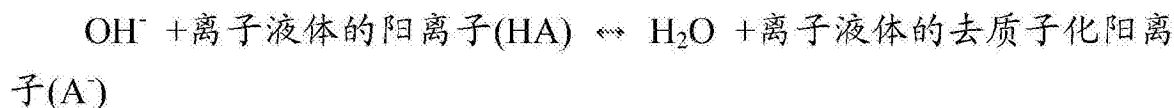
[0042] 根据本发明的至少一个实施方案,并优选地如以上方程式所示,离子液体的铵阳离子通过去质子化与氨和/或胺直接反应,也就是说,以不需要中间反应物的直接方式。然而,也可能的是,离子液体的铵阳离子与待测量的氨和/或胺之间的反应不直接进行而是通过媒介物进行。这种媒介物以铵阳离子与氨/胺之间的中间反应物的方式工作。

[0043] 以举例的方式,根据本发明的至少一个实施方案,水可视为中间反应物或媒介物。在高环境湿度下,其被离子液体吸收。取决于离子液体的性质,其可能吸收显著量的水。在存在氨的情况下,水根据以下方程式反应:



[0045] 因而形成的氢氧根离子继而根据以下方程式与离子液体的铵阳离子反应:

[0046]



[0047] 随后,离子液体的阳离子的游离碱在气体传感器的测量电极处氧化,例如,如上文所述。

[0048] 根据本发明的至少一个实施方案,除了水以外还可以想到多种其他媒介物或中间反应物。

[0049] 一般来讲,根据本发明的至少一个实施方案,可以说,在选择离子液体的特定情况下,可能的媒介物的类型及其浓度以及其他外部条件取决于离子液体的铵阳离子与氨之间是否发生直接反应或是否要采用媒介物。

[0050] 根据本发明的至少一个实施方案,优选的是,铵阳离子的pKa值小于约9.25。在本发明的背景下,pKa值构成酸解离常数 K_s 或 K_a 的负常用对数。酸解离常数 K_s 或 K_a 是物质常数,并表达物质在质子迁移下与溶剂在平衡反应中反应的程度,方程式如下:



[0052] 在这里,HA表示可向诸如水的溶剂Y发出 H^+ 的酸,诸如布朗斯台德酸。作为此反应的结果,形成质子化的溶剂 HY^+ 和阴离子 A^- 。 K_s 或 K_a 因此是该反应的平衡常数,并因而为酸强度的度量。酸越强,反应越向右侧偏移,也就是说, H^+ 和 A^- 的浓度将更高。平衡常数现在将以

pKs或pKa值的形式作为负常用对数给出。这表示pKs值越小,酸越强。

[0053] 因此,根据本发明的至少一个实施方案,可以认识到,9.25的pKa值对应于在将水用作溶剂时铵离子的pKa值。使用具有pKa值小于9.25的铵阳离子的离子液体是可取的,以将作为溶剂的氨的反应的解离平衡偏向铵离子侧。

[0054] 与检测氨一样,根据本发明的至少一个实施方案的气体传感器还可用于测量胺,尤其是气态胺,诸如甲胺或乙胺。

[0055] 根据本发明的至少一个实施方案,在检测氨和胺的气体传感器中,离子液体的至少一种铵阳离子选自:单取代的铵阳离子、二取代的铵阳离子和三取代的铵阳离子。

[0056] 因此,离子液体的至少一种铵阳离子涉及以下通式

[0057] $[\text{NH}_x(\text{R}_1\text{mR}_2\text{nR}_3\text{o})]^+$

[0058] 其中 $x=1,2$ 或 3 ; $m=n=o=0,1,2$ 或 3 ,其中 $(m+n+o)=1,2$ 或 3 ,并且

[0059] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 在每种情况下均为具有吸电子基团的取代基,优选地为具有如下文详细定义的至少一个吸电子基团或部分的烷基、芳基或杂芳基,并且

[0060] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同。

[0061] 在本发明的背景下还应当理解的是,铵阳离子的氮原子优选地不是芳环系的一部分,诸如在吡啶或咪唑中。因此,包含铵阳离子的杂芳族体系被排除在上述通式中的N的一部分之外。然而,取代基 R_1 、 R_2 或 R_3 的任一个可包含杂芳族体系,但在此情况下,形成铵阳离子的N原子不是所述杂芳族体系的一部分。应当理解,铵阳离子优选地不是稳变异构稳定的或共轭的体系的一部分。如果将铵阳离子选择为使得排除吡啶和咪唑,也将是有利的。

[0062] 在吸电子基团中,根据本发明的至少一个实施方案,应理解基团和取代基起到负诱导效应(即, $-I$ -效应),并因而降低局部环境中的电子密度。在碳原子或其他杂原子处电子密度的降低也对附在该碳原子或杂原子上的氢原子的反应性具有影响。这源于以下事实:碳原子或杂原子试图以一定的方式补偿不足的电子密度,使得其将 CH- /杂原子 $-H$ 键的键合电子吸得更近。这导致H原子的键合放松,并因而增加H原子的酸性。就本发明的实施方案而言,对于使用在铵阳离子上具有至少一个吸电子基团的取代基而言,因而有利于更容易地分离氢原子,并因而在酸碱平衡反应中根据以上方程式以铵离子和游离碱的方向偏移。

[0063] 根据本发明的至少一个实施方案,铵阳离子包含具有至少一个吸电子基团的至少一个取代基,其中该取代基选自:支链或非支链的 C_1 - C_{20} 烷基,优选 C_1 - C_{10} 烷基,尤其优选 C_1 - C_5 烷基。一般来讲还可能的是,所述至少一个取代基为芳基或杂芳基。这些烷基、芳基和/或杂芳基最终被至少一个吸电子基团取代。

[0064] 因此根据本发明的至少一个实施方案优选的是,所述至少一个支链或非支链的烷基、芳基或杂芳基尤其是 C_6 - C_{10} 芳基或杂芳基在基团的 C_1 、 C_2 或 C_3 原子处,优选在烷基的 C_1 和/或 C_2 原子处或在芳族或杂芳族体系中的任何位置处包含吸电子基团。使用 C_1 、 C_2 或 C_3 对可用的烷基的碳原子进行编号从杂原子氮开始。换句话讲,在本发明的实施方案的背景下,将相对于铵阳离子的氮原子作为第一个或最近的碳原子出现的用作取代基的连接基团的碳原子指定为 C_1 。其他碳原子的编号根据此方案继续。

[0065] 在本发明的尤其优选的实施方案中,所述至少一个吸电子基团选自: OH 、卤素、氰基、异氰基、卤素取代的烷基尤其是卤素取代的甲基、硫氰基、异硫氰基、伯胺、仲胺或叔胺、

叠氨基、巯基、烷氧基和环烷氧基,优选HO-、F-取代的和未取代的C₁-C₁₂-烷氧基。同样,以下这些也可用作合适的吸电子基团:三氟甲磺酸根、全氟丁基磺酸根、对甲苯磺酸根、对溴苯磺酸根、对硝基苯磺酸根、甲磺酸根和2,2,2-三氟乙磺酸根。为了实现特定的优点,吸电子基团可选自:OH、卤素、被卤素取代的甲基(诸如单取代、二取代或三取代的甲基,其中卤素三取代的甲基是最优选的)和氰基。

[0066] 在本发明的至少一个实施方案的背景下尤其合适的铵阳离子包括:二(2-羟乙基)铵阳离子、(2-三氟乙基)-铵阳离子和/或二(氰甲基)铵阳离子。用于离子液体的阴离子可优选地选自:硝酸根、亚硝酸根、三氟乙酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、聚氟烷烃磺酸根、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、烷基硫酸根、烷烃磺酸根、乙酸根以及氟化链烷酸的阴离子。

[0067] 优选地,根据本发明的至少一个实施方案,用于电化学气体传感器尤其是检测氨和胺的离子液体可以包括:二(2-羟乙基)三氟乙酸铵、(2-三氟乙基)硝酸铵和/或二(氰甲基)硝酸铵。

[0068] 一般来讲,根据本发明的至少一个实施方案,还可能的是采用不同离子液体的混合物。不同离子液体的混合物在以下情况中会是有利的:如果在电解质中提供不同的极性时,以及如果例如需要释放某些添加剂或需要控制电解质的吸水率时。

[0069] 在根据本发明的至少一个实施方案的电化学气体传感器中,用作电解质的离子液体可吸收在基于二氧化硅的粉末和/或纤维固体形式的固体中,或不吸收在固体中。如果将电解质吸收在基于二氧化硅的粉末和/或交错编织纤维固体中,则将在气体传感器中形成固态电解质。在这样的固态电解质中,气体传感器的电极优选地施加到透气膜上,或在粉末形式中,直接与电解质混合。优选地,基于二氧化硅的粉末状固体是平均粒度为至少5 μ m、优选至少50 μ m、尤其优选至少75 μ m的硅酸盐。基于二氧化硅的固体优选地具有至少50m²/g、优选至少100m²/g、最优选至少150m²/g的比表面积,并具有至少95重量%的二氧化硅含量。优选地,对于可用的固体,使用纯二氧化硅或硅酸铝或硅酸钙。尤其优选的是平均粒度为100 μ m、比表面积为190m²/g以及二氧化硅含量为至少98重量%的硅酸盐。

[0070] 在本发明的至少一个实施方案中,电化学气体传感器包括与离子液体电接触并彼此电分离的至少两个电极。这可例如通过合适的分离元件或通过适当的分离距离而实现。优选地采用双电极布置(即,工作电极和反电极)或三电极布置(即,工作电极、反电极和参比电极)。一般来讲,还可能的是使用附加电极,诸如覆盖或保护电极,或多电极系统形式的更多的测量电极。电极优选地由选自Cu、Ni、Ti、Pt、Ir、Au、Pd、Ag、Ru和Rh的金属、其混合物和/或其氧化物或碳(例如,以碳纳米管、石墨烯、类金刚石碳或石墨的形式)形成,因而电极可由相同或不同的材料形成。电极可各自针对所用的传感器构造而呈现合适的构造。

[0071] 在本发明的另外的实施方案中,将有机和/或金属有机和/或无机添加剂或添加剂部分加入用作电解质的离子液体。所述添加剂部分以约0.05重量%与约1重量%之间的量存在。这些添加剂尤其用于改善传感器的灵敏性、选择性和稳健性。添加剂的含量对于有机添加剂而言可以为0.05重量%至1.5重量%,对于无机添加剂而言可以为1重量%至12重量%,以及对于金属有机添加剂而言可以为0.05重量%至1重量%。

[0072] 由此,离子液体的有机添加剂优选地选自:咪唑、吡啶、吡咯、吡唑、噻啶、鸟嘌呤、未取代的或被至少一个C₁-C₄烷基取代的、尿酸、苯甲酸和卟啉及其衍生物。在本发明的含义内衍生物是具有衍生自相应基础化合物的相似结构的化合物。衍生物通常是其中H原子

或其他基团被另一个原子或原子基团取代的或其中一个或多个原子或原子基团被移除的化合物。

[0073] 金属有机添加剂优选地选自：金属有机酞菁及其衍生物，酞菁的金属阳离子因而优选地为 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Pb^{2+} 。

[0074] 无机添加剂优选地选自：碱金属卤化物和卤化铵（其为未取代的或被C1-C4烷基取代），以及得自 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的过渡金属盐，和铅盐。优选地，无机添加剂选自：溴化锂、碘化锂、碘化铵、碘化四甲铵、碘化四乙铵、碘化四丙铵、碘化四丁铵、溴化四丁铵、氯化镁(II)、硫酸镁(II)、硝酸镁(II)、氯化铬(III)、碱金属重铬酸盐、氯化亚铁(II)、氯化铁(III)和硝酸铅(II)。

[0075] 根据本发明的至少一个实施方案，上述添加剂也可按混合物使用。这可涵盖同一组中的不同添加剂的混合物，例如各种有机添加剂的混合物，以及不同添加剂的混合物，例如有机和无机添加剂的混合物。通过使用不同添加剂的混合物，可能的是针对特定的需要对传感器的灵敏度进行定制。

[0076] 根据本发明的至少一个实施方案，在将贵金属催化剂和碳用作双电极系统中的测量电极和反电极或在三电极系统中采用附加电极的克拉克电池(Clark cell)的传统意义上，检测氨和胺的气体传感器用作二阶头部(second-order head)。这种气体传感器的操作因而为安培测量法，而安培测量法之外的操作或工作模式通常也是可能的。

[0077] 如上文所述，根据本发明的至少一个实施方案，离子液体最终可被基于二氧化硅的固体吸收。在这样的实施方案中，固体以填充或分层的形式或以压缩的形式出现在传感器中。填充或分层允许非常灵活的传感器设计。将固体压缩成粒料形式也是可能的。

[0078] 优选地，根据本发明的至少一个实施方案并如上文所指出，将电化学气体传感器用于安培测量法。这尤其涉及具有非吸收式离子液体（含或不含添加剂）布置的气体传感器，以及具有离子液体（含或不含添加剂）的固态电解质的变型形式。

[0079] 根据本发明的至少一个实施方案，图2显示了包括传感器壳体2的气体传感器1，在壳体内设置有测量电极3、工作电极5和反电极6。测量电极3通过透气膜与环境连通。电极通过分隔物4彼此分离，分隔物由玻璃纤维或二氧化硅结构形成并用电解质饱和。在本实例中，电解质是含有质子铵阳离子的离子液体。在传感器的后部空间中，提供了补偿体积7，在大气湿度波动过程中可在其中容纳水。传感器连接到测量电子器件8，其在存在目标气体（在此情况下为氨或胺）时将传感器电流放大成测量信号。

[0080] 根据本发明的至少一个其他实施方案，图3显示了包括传感器壳体12的气体传感器11，在壳体内设置有测量电极13a、工作电极15和反电极16。在这里，同样的是，测量电极13a通过透气膜13与大气连通。测量电极13a由具有催化剂/电极材料和电解质的层构成。在本实例中，电解质具体体现为具有能够与待测量的氨或胺反应的至少一种质子铵阳离子的离子液体。离子液体可被基于二氧化硅的粉末状固体吸收。各个电极通过分隔物14彼此分离，分隔物自身由玻璃纤维或二氧化硅结构形成。工作电极15和反电极16彼此相邻均位于测量电极13a与分隔物14相对的一侧。在这里也在传感器的后部空间中提供了补偿体积17，用于在大气湿度波动的过程中容纳水。传感器连接到测量电子器件18，其在一个方面在工作电极处提供稳定且可调的电位，在另一方面向其他装置提供输出信息。

[0081] 根据本发明的至少又一个实施方案，图4显示了包括传感器壳体22的气体传感器

21,在壳体内设置有测量电极23a、工作电极25和反电极26。在该实施方案中,同样的是,测量电极23a通过透气膜23与环境大气连通。测量电极23a由具有催化剂/电极材料和电解质的层构成。在本实例中,电解质是根据本发明的含有至少一种质子铵阳离子的离子液体,其被基于二氧化硅的粉末状固体吸收。测量电极23a和工作电极25通过由玻璃纤维或二氧化硅结构形成的第一分隔物24a彼此离子传导接触,第一分隔物被根据本发明的离子电解质饱和。另外,工作电极25和反电极26通过第二分隔物24b实现离子传导接触。反电极26因而位于第二分隔物24b远离工作电极25或与工作电极25相对的一侧。换句话讲,在气体传感器的本实施方案中,测量电极23a、工作电极25和反电极26以堆叠形式设置。在传感器的后部空间中,补偿体积27起到在大气湿度波动的过程中容纳水的作用。传感器同样连接到测量电子器件28。

[0082] 在工作实例中,根据本发明的至少一个实施方案,使用结构类似于图2的实施方案的气体传感器。具体地讲,用于本实例的传感器包括测量电极、反电极和工作电极,其中每个电极包含铱。将电解质饱和的分隔物设置在电极之间以确保各个电极之间的离子传导性,并防止电极之间发生短路。

[0083] 在实验中,根据按照本发明的至少一个实施方案的本工作实例,研究了三种不同电解质用在氨气传感器中的能力。将作为水性电解质的氯化锂LiCl的行为(参见图5中的图表)与离子液体乙基铵EAN和(2-羟乙基)-TF三氟乙酸铵DHEA的行为进行了比较。如从图5中可以看出,与水性氯化锂电解质溶液以及还与离子液体乙基硝酸铵(其自身已提供了氨气传感器稳定性的增加)相比,在使用DHEA-TFH(含有本发明的质子铵阳离子)时信号稳定性增加。

[0084] 如根据本工作实例(根据本发明的至少一个实施方案)可以看出,增强氨气传感器稳定性的离子液体DHEA-TFA具有8.88的pKa值,而离子液体乙基硝酸铵的pKa值为10.81。由于与使用乙基硝酸铵时相比使用DHEA-TFH的气体传感器的稳定性明显增加(参见图5),因此离子液体的pKa值的影响和重要性是显而易见的。因此,可以得出结论,包含具有至少一个可移除的氢原子的铵阳离子(尤其是被至少一个吸电子基团取代的铵阳离子)的官能化离子液体的使用适于明显改善氨气传感器的信号稳定性。

[0085] 已出于举例说明和描述性目的而非意在以详尽列举或限制性的方式展示了本公开。对于本领域的普通技术人员而言,许多修改形式和变型形式将是显而易见的。实施方案的选择和描述是为了阐释原理以及实际的应用,并且对于具有适用于所设想的特定用途的各种修改的各种实施方案而言,使得本领域的普通技术人员能够理解本公开。

[0086] 尽管已经参照附图描述了本发明的示例性实施方案,但是应当理解的是,本发明的实施方案并不局限于那些明确的实施方案,在不背离本公开的范围或精神的情况下,本领域的普通技术人员可以在其中进行各种其他变化和修改。

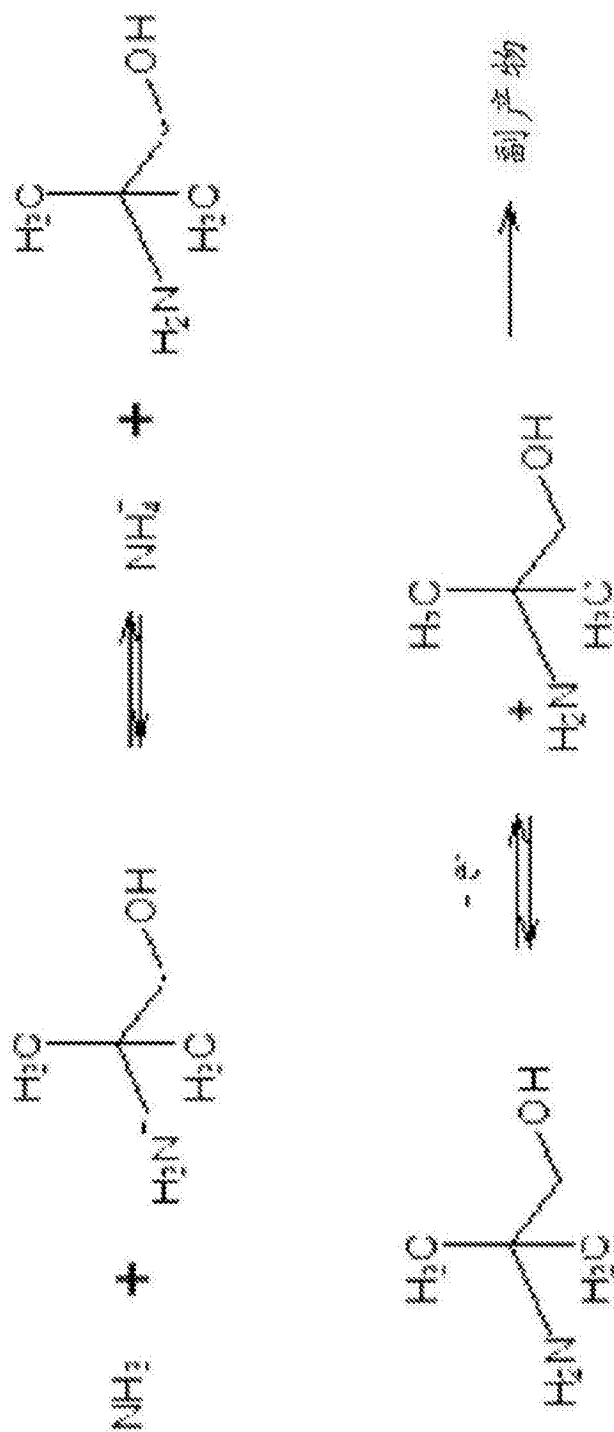


图1

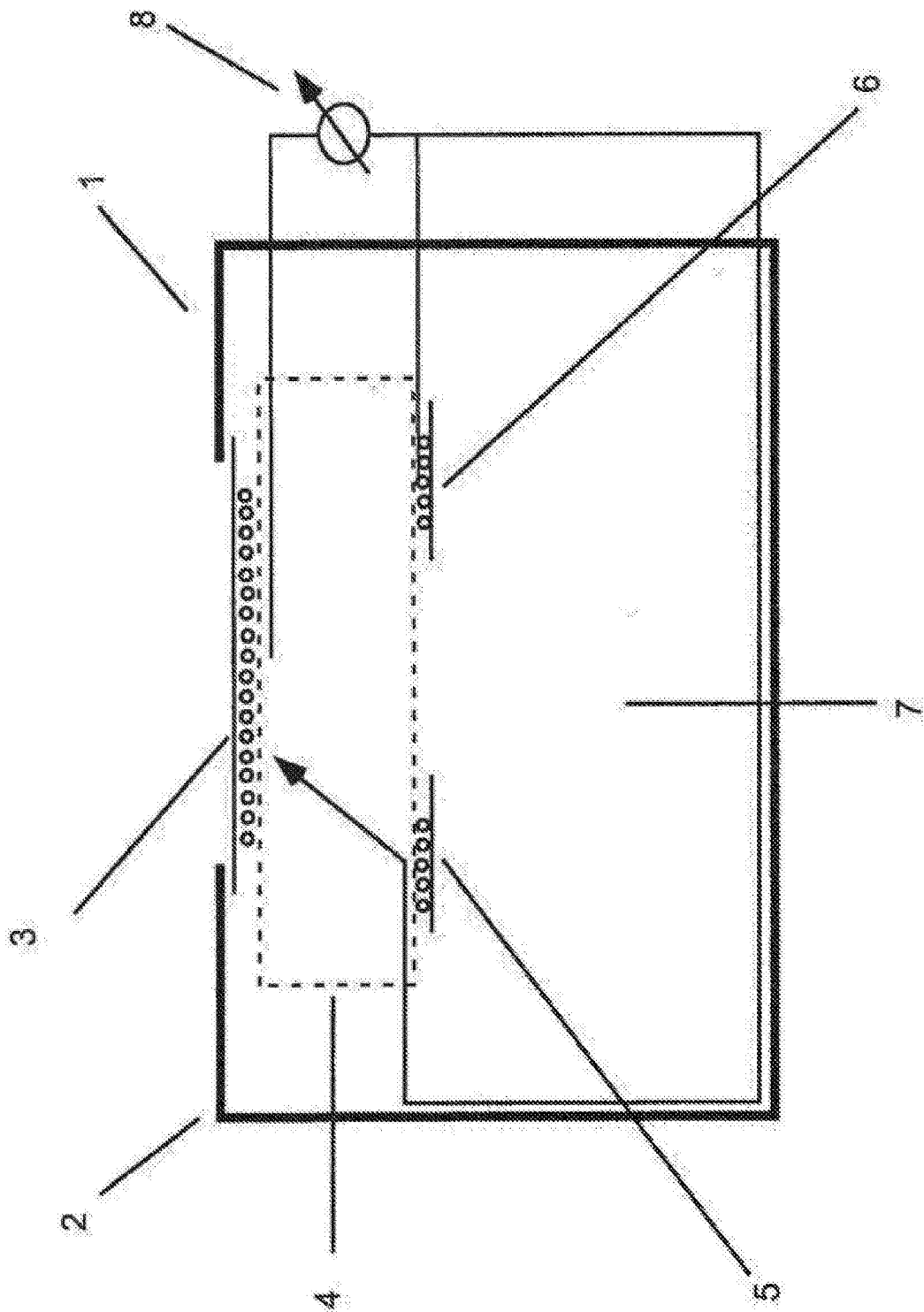


图2

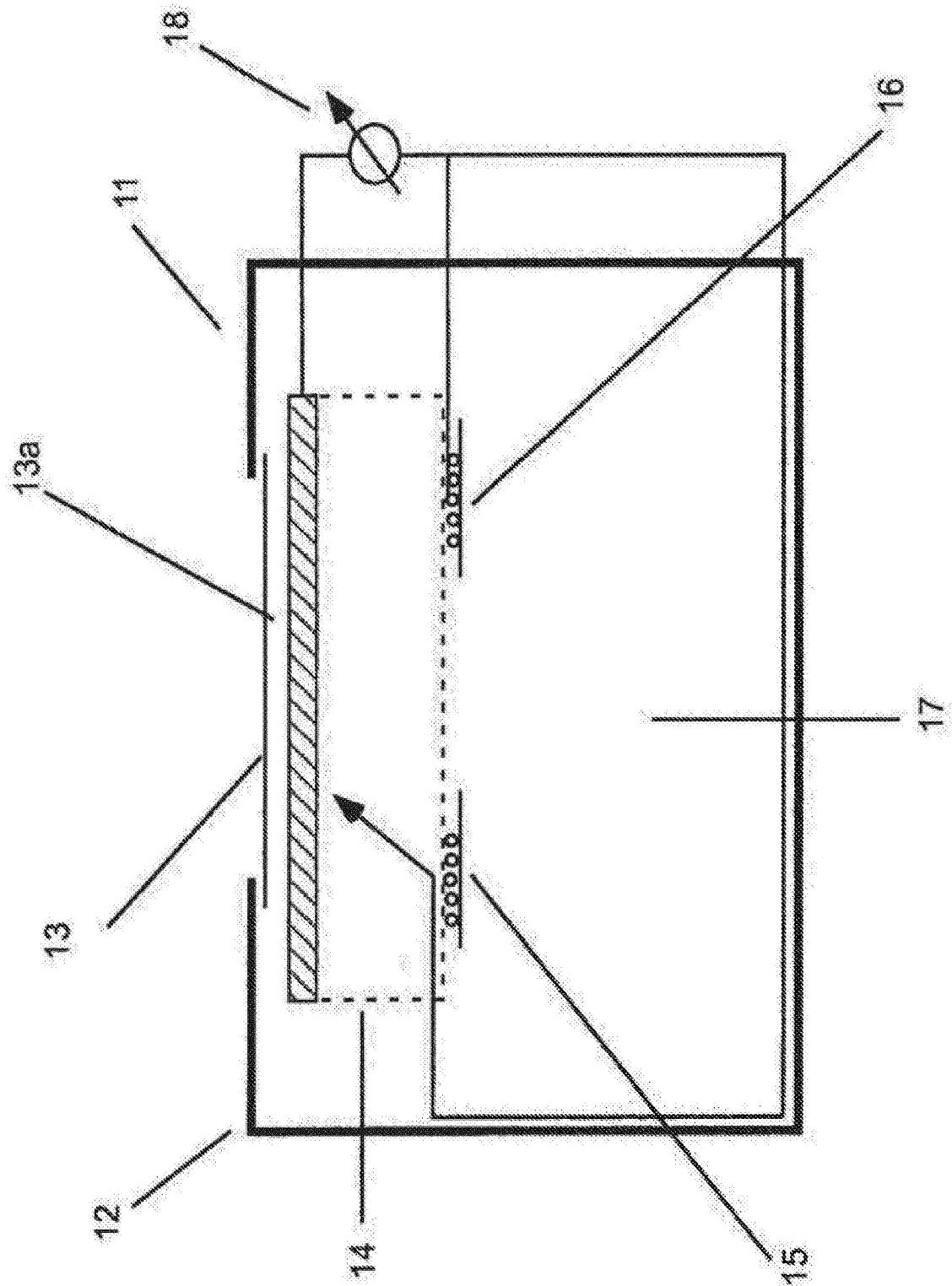


图3

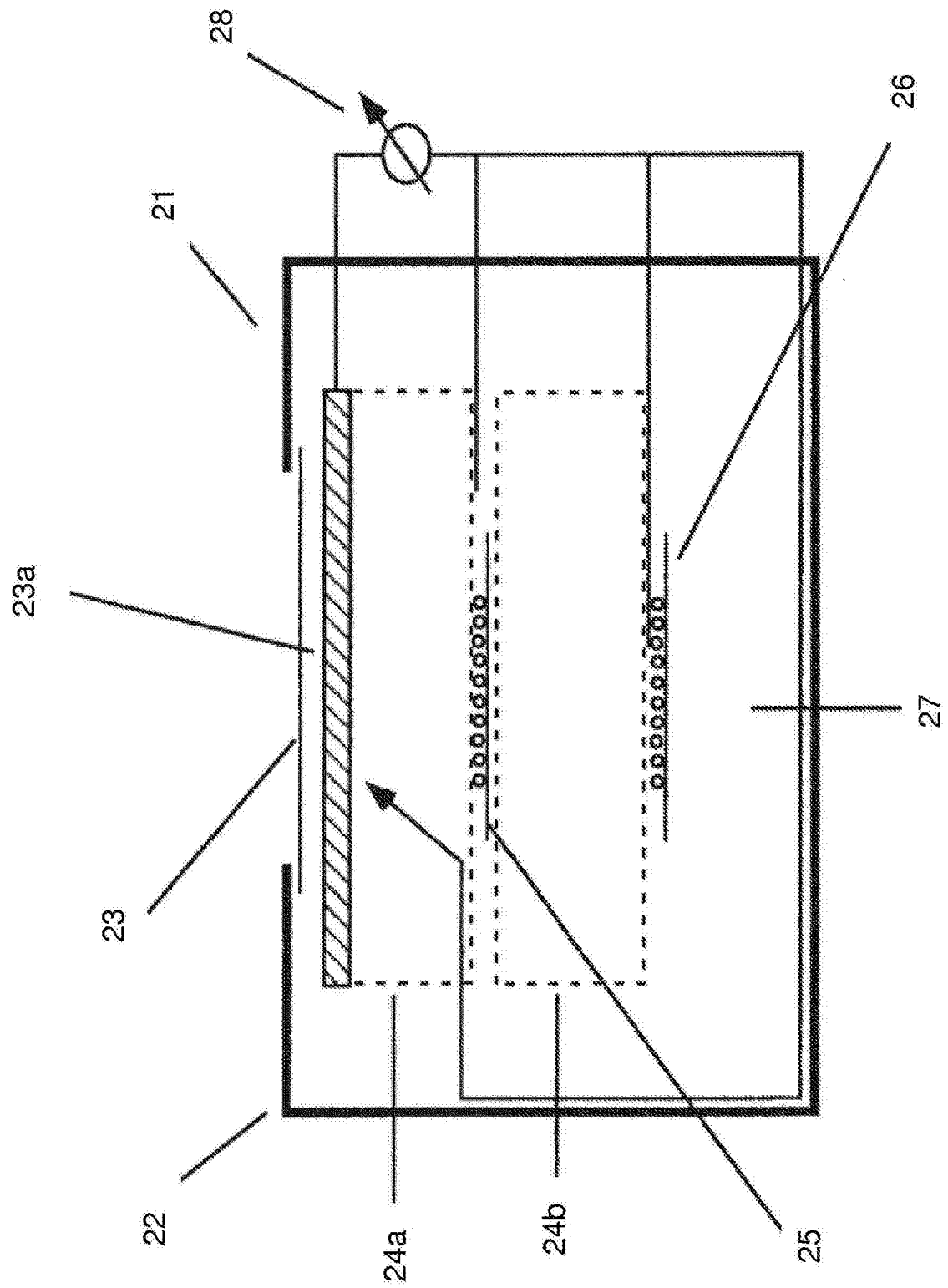


图4

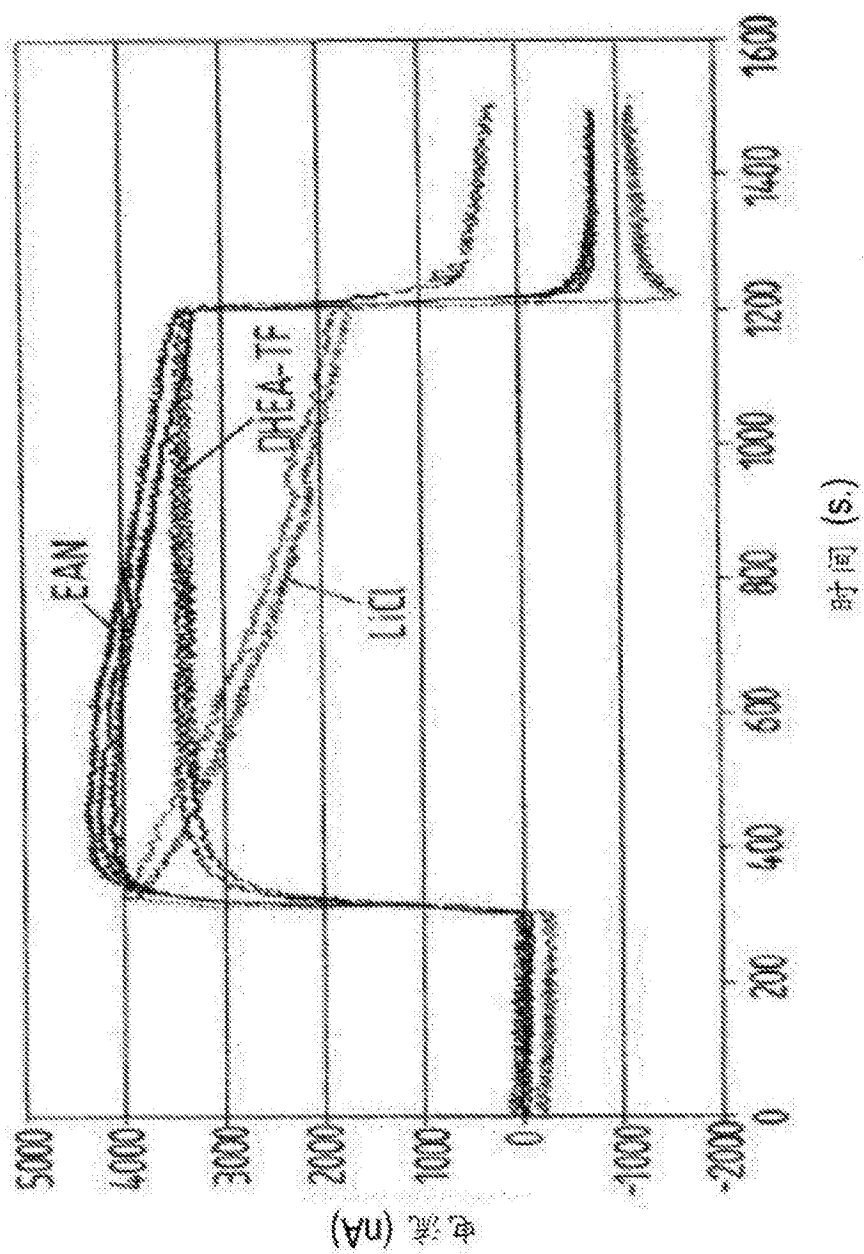


图5