

Zeitschrift: Schweizer Ingenieur und Architekt
Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine
Band: 112 (1994)
Heft: 27/28

Artikel: Elektrochemische Gassensoren
Autor: Rudolphi, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-78476>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Elektrochemische Gassensoren

Der Anteil der chemischen Gassensoren, die mit dem elektrochemischen Funktionsprinzip arbeiten, ist in der Gasmesstechnik sehr gross. Nach der Frost & Sullivan-Studie «The european market for industrial gassensors» wurden im Jahre 1991, 5,8 Mio. Gassensoren in Europa eingesetzt. Davon arbeiteten rund 5,2 Mio., das sind 89,6 % auf elektrochemischer Basis. Die Stückzahlen anderer Sensoren, wie die bekannten Halbleiter TGS (Taguchi, Halbleiteroxid) mit 0,476 Mio. Stück und Pellistoren (Wärmetönungssensoren) mit 0,140 Mio. Stück, sind überraschend klein. Dieser hohe Anteil kommt dadurch zustande, dass ca. 4,8 Mio. Stück Lambda-Sensoren in der Automobilindustrie gebraucht werden. Das bedeutet aber auch gleichzeitig, dass die auf dem elektrochemischen Prinzip arbeitenden Sensoren den hohen Anforderungen der Automobilindustrie gerecht werden.

Grundlagen

Die elektrochemischen Messsysteme (elektrochemischen Zellen) bestehen aus mindestens zwei elektrochemischen Halbzellen. Diese bestehen aus mindestens einem Elektrolyt (chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand in Ionen dissoziiert sind) und aus einer Elektrode (leitend, halbleitend).

Das allgemein bekannte Leclanché-Element (1865) bringt einige Grundbegriffe und Gesetzmässigkeiten in Erinnerung (Bild 1). Diese Batterie besteht aus einer Zink-Elektrode (Anode) und einer Manganoxid-Elektrode (Kathode und Kohle-Hilfselektrode). In der Zink-Halbzelle löst sich Zink auf, und

es bilden sich Zinkionen. Bei der Ionenbildung entstehen Elektronen, die nach aussen geführt werden können. So entsteht ein Potential zwischen Elektrolyt und Elektrode, und es könnte Strom fliessen. Zur Messung des Potentials des Elektrolyten benötigt man eine andere elektrochemische Halbzelle, z.B. eine Normalwasserstoffelektrode, deren Potential als Bezugsselektrode definitionsmässig auf null gesetzt wurde.

Das Potential der Zn (Φ_{Zn} in Gleichung [1]) oder Wasserstoffelektroden (Φ_{H_2} in Gleichung [2]) ist aber auch berechenbar, wobei Φ_{00} = Normalpotential (bekannt) und a^+ die Aktivität (ca. Konzentration) des entsprechenden Iones und z die Ionenwertigkeit ist.

$$\Phi_{Zn} = \Phi_{00 Zn^{2+}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Zn^{2+}} = \Phi_{00 Zn^{2+}} + \frac{0,59}{F} \ln a_{Zn^{2+}} \quad [1]$$

$$\Phi_{H_2} = \Phi_{00 H_2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H_3O}^+}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad [2]$$

Potentiometrische Gassensoren

Funktionsprinzip

Mit dem Leclanché-Element sind schon Wasserstoff-Gaskonzentrationen bestimmbar. Gemäss Gleichung [2] bleibt bei konstant gehaltener Zinkionenaktivität (Zinkionenkonzentration) das Potential der Elektrode (Φ_{Zn}) auch konstant. Dieses konstante Potential kann als Bezugspunkt zur Messung des Potentials der Wasserstoffelektrode dienen. Das Potential der Wasserstoffelektrode ist nach Gleichung [3] abhängig von dem Wasserstoffpartialdruck (p_{H_2}). So kann aus einer Potentialmessung ($\Phi_{Zn} - \Phi_{H_2}$) den Wasserstoffpartialdruck (Wasserstoffkonzentration) in einem Gasgemisch, welches auf die Platinelektrode geleitet wird, bestimmt werden.

Das Leclanché-Element ist also ein Gassensor, bei dem die Gaskonzentration durch eine Potentialmessung (potentielle Unterschiede) bestimmt wird.

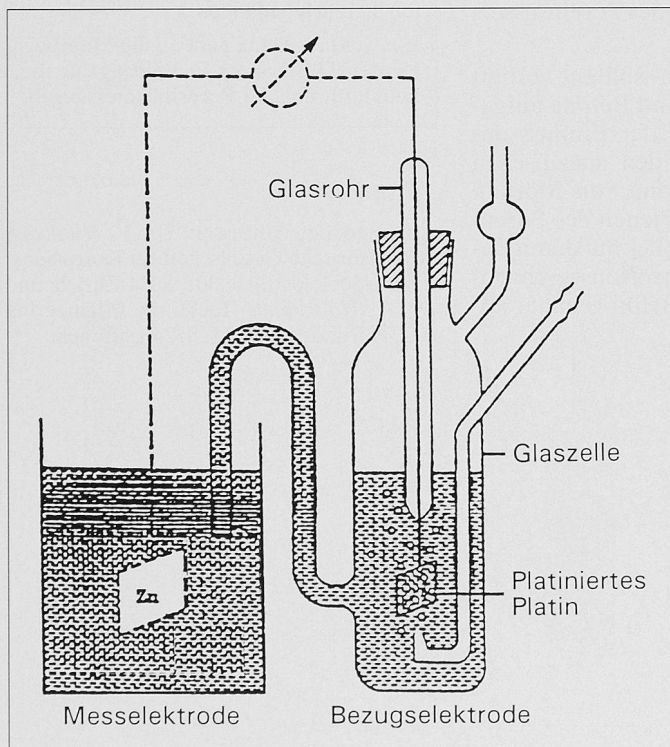


Bild 1. Elektrochemische Zelle (Leclanché-Element)

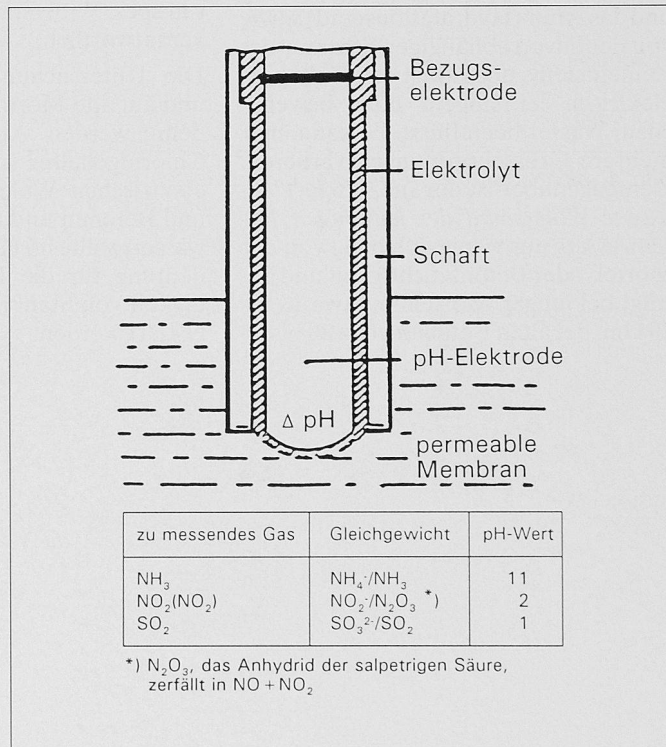


Bild 2. Potentiometrischer Ammoniak-Gassensor

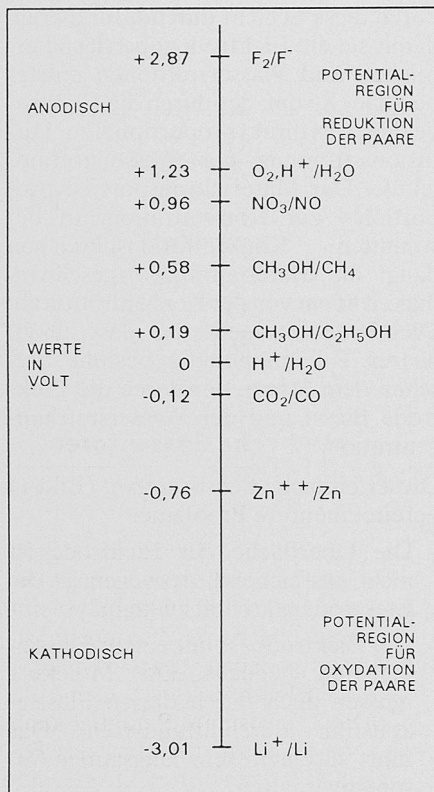


Bild 3. Standardpotentiale von verschiedenen Redoxreaktionen

Auf Bild 2 ist ein potentiometrischer Ammoniak-Gassensor dargestellt. Das Ammoniak tritt hier durch eine Gas-Permeablen Membran in eine dünne NH_4Cl Elektrolytschicht ein und wird aufgelöst. Mit der Bildung von NH_4^+ -Ionen verschiebt sich der pH-Wert der Lösung proportional. Die pH-Wert-Verschiebung wird durch eine pH-Elektrode gemessen. Diese Elektrode arbeitet auf dem potentiometrischen Messprinzip. Die allgemeine Funktionsweise der potentiometrischen Gassensoren kann so zusammengefasst werden:

1. Der Sensor besteht aus mindestens zwei Elektroden; aus einer Arbeits- und einer Referenzelektrode.
2. Auf der Arbeitselektrode spielt sich eine elektrochemische Reaktion ab, die aber in kürzester Zeit in ein dynamisches Gleichgewicht übergeht. (Oxidation-Reduktion spielt sich gleichzeitig ab). Es fließt aber kein Strom.
3. Durch das entstandene dynamische Gleichgewicht (z.B. $\text{H}_2=2\text{H}^+$) verändert sich das Elektrodenpotential. Diese Potentialänderung wird als Veränderung des Potentialunter-

schiedes zwischen Referenz- (Bezugs-) und Arbeitselektrode gemessen.

4. Aus der Potentialänderung kann (durch die Nernstische Gleichung) die Gaskonzentration bestimmt werden.

Viele Gase können oxidiert oder reduziert werden, und auf einem geeigneten Elektrodenmaterial (elektrochemisches Katalysatormaterial) einen dynamischen Gleichgewichtszustand erreichen. Eine Reihe solcher Gleichgewichte, mit den dazugehörigen Standardpotentialen, zeigt Bild 3.

Vorteile:

- Einfache Bauweise
- Gut beschreibbare Funktionsweise
- Kein Gasverbrauch, dadurch ist die Messung kleinerer Mengen möglich, und die Zusammensetzung des Messgases bleibt konstant.

Nachteile:

- Sehr störungsempfindlich
- Kleinere Mengen zusätzlich anwesender Gase können das Potential sehr stark beeinflussen. Dieser Nachteil entfällt bei amperometrischen Gassensoren.

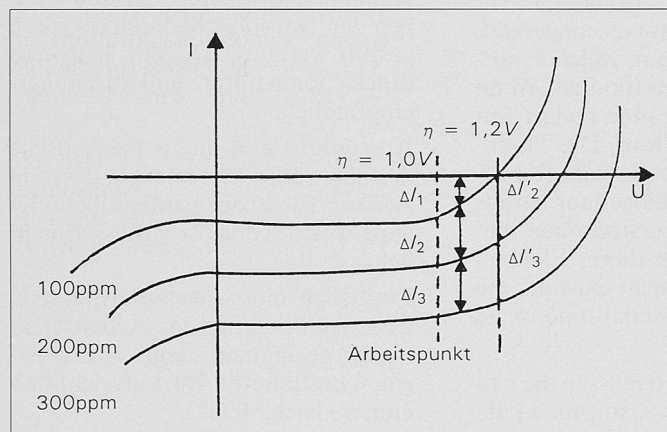


Bild 4. Strompotentialkurve einer Elektrode

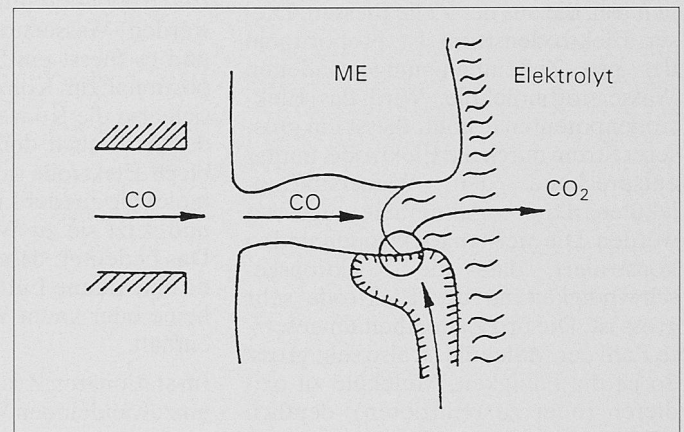


Bild 6. Wirkungsweise der elektrochemischen Elektrode

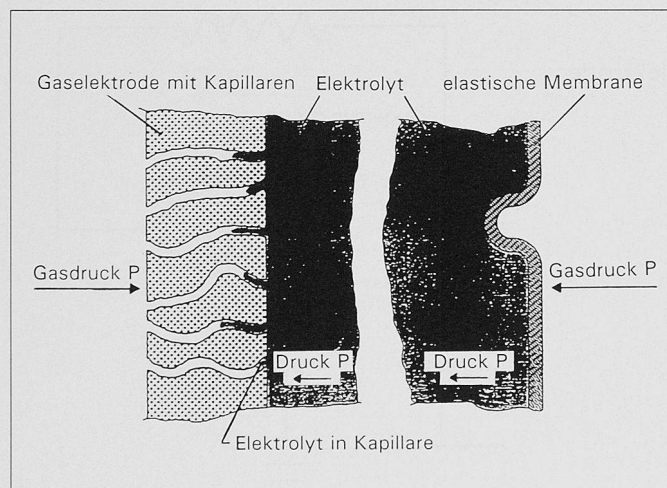


Bild 5. Querschnitt der Elektrode eines elektrochemischen Sensors

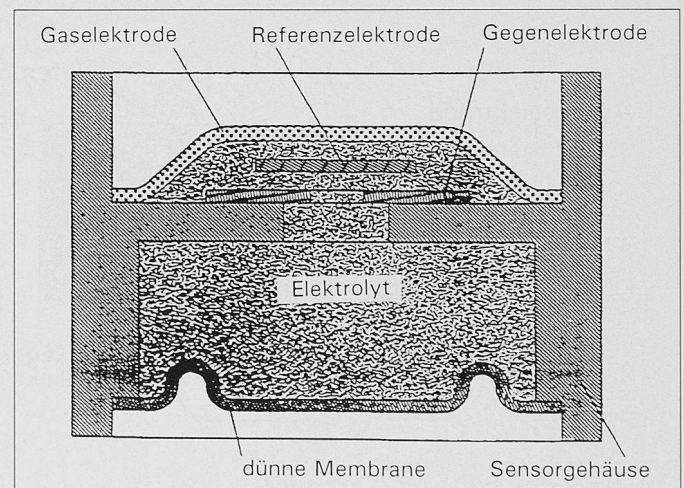


Bild 7. Querschnitt eines elektrochemischen Gassensors

Amperometrische Gassensoren

Theoretische Grundlagen

Bei amperometrischen Sensoren fliesst Strom durch die Elektrode. Dieser Strom kann nur dann fließen, wenn Ionen Elektronen aufnehmen oder abgeben und daraus ein Element entsteht, oder, wenn neutrale Teilchen Elektronen aufnehmen oder abgeben. Bei diesem Vorgang werden also neutrale Moleküle ionisiert oder Ionen in neutrale Elementform überführt. Beim potentiometrischen Betrieb fliesst kein Strom durch die Elektroden, sondern es besteht ein dynamisches Gleichgewicht. Durch dieses dynamische Gleichgewicht entsteht ein Potential, welches man ohne Stromfluss messen kann. Dagegen wird, wenn diese Elektrode amperometrisch arbeitet, entweder aus Wasserstoff-Ionen Wasserstoff oder aus Wasserstoffgas Wasserstoff-Ionen erzeugt. In beiden Fällen fliesst Strom durch die Elektrode.

Amperometrische Gassensoren

Im Grundprozess werden Wasserstoffmoleküle auf der Elektrode in Wasserstoffionen oxidiert und geben Elektronen frei, die aus der Zelle fließen. Dieser Elektrodenstrom ist proportional der pro Zeiteinheit umgewandelten Wasserstoffmoleküle. Wird das Elektrodenpotential erhöht, fliesst ein grösserer Strom durch die Elektrode, immer entsprechend den Wasserstoffmolekülen, die pro Zeiteinheit umgesetzt werden. Die meisten Elektroden sind so konstruiert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an der Elektrode sehr gross ist. Die pro Zeiteinheit umgesetzte Zahl der Moleküle ist also sehr gross. So ist die Fähigkeit, Moleküle zu oxidieren (oder zu reduzieren), deutlich

grösser als die Transportgeschwindigkeit dieser Moleküle zur Elektrodenoberfläche. Das bedeutet, dass (wie auf Bild 4 zu sehen ist) in der Strom-Spannungskurve eine Sättigung erreicht wird, bei der der durchfliessende Strom nicht mehr von dem Potential der Elektrode abhängig ist, weil in diesem Bereich nur die Transportgeschwindigkeit des Gases massgebend ist. Das Potential ist jetzt unabhängig von den Eigenschaften und dem Potential der Elektrode und nur von der Konzentration und den Strömungsverhältnissen abhängig.

Ein theoretischer, aus dem Leclanché-Element hergeleiteter amperometrischer Gassensor besteht aus einem Platinblech, benetzt mit einem Elektrolyt. Dieser Elektrolyt steht in Verbindung mit einem anderen Elektrodensystem, welches nur dazu notwendig ist, dass der Stromfluss durch die elektrochemische Zelle ermöglicht wird. Die Elektrode von diesem System ist verbunden mit einem Widerstand der ersten Elektrode, damit der Stromfluss auch ausserhalb der Zelle möglich wird. Wenn Wasserstoffatome an diese mit Elektrolyt befeuchtete Platinblech-Elektrode herankommen und entsprechendes Elektrodenpotential vorhanden ist, werden Wasserstoffatome umgesetzt, und es fliesst ein Strom, welcher proportional zur Konzentration ist. Wenn sich also die Konzentration ändert, ändert sich auch der Strom. Die Platinblech-Elektrode saugt alle Wasserstoffmoleküle aus der Luftumgebung heraus und setzt sie zu Wasserstoffionen um. Das bedeutet, dass vor dieser Elektrode eine dünne Luftschicht entsteht, die keine oder kaum Wasserstoffmoleküle enthält.

Im stationären Zustand müssen die neu umzuwandelnden Wasserstoffmoleküle

durch diese Schicht durchdiffundieren, damit sie die Elektrodenoberfläche erreichen und Wasserstoffionen entstehen. Der Strom, der durch die Elektrode fliesst, ist direkt proportional zur Diffusionsströmung der Wasserstoffmoleküle. Der Materialtransport ist proportional zur Konzentration. In bestimmten Konzentrationsbereichen hängt die Materialtransportgeschwindigkeit linear von der Konzentration ab. Dies bedeutet wiederum, dass ein linearer Zusammenhang besteht zwischen dem Strom, der durch die Elektrode fliesst und der Wasserstoffkonzentration.

Dieser einfache Sensoraufbau (Bild 1) bereitet mehrere Probleme:

- Die Oberfläche der Elektrode ist nicht ausreichend, deswegen ist die Elektrodenaktivität zu klein.
- Die Elektrode ist mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckt. Die Moleküle müssen auch durch diesen Flüssigkeitsfilm durchdiffundieren. Das führt zu einem sehr langsamen Ansprechverhalten.
- Die strombegrenzende Schicht zwischen Elektrode und Umgebung ist schlecht definiert und deshalb sehr anfällig (z.B. kann bei Gasbewegungen der Transport dadurch drastisch gestört werden), d.h., der Sensor ist druck-, temperatur- und strömungsempfindlich.
- Ausserdem lässt dieser theoretische Aufbau völlig ausser acht, dass ein zweites Elektrodensystem benötigt wird, welches den Stromfluss ermöglicht.
- Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass das Potential der Arbeitselektrode gegenüber dem Elektrolyt einen bestimmten Wert erreicht und immer gleich bleibt.

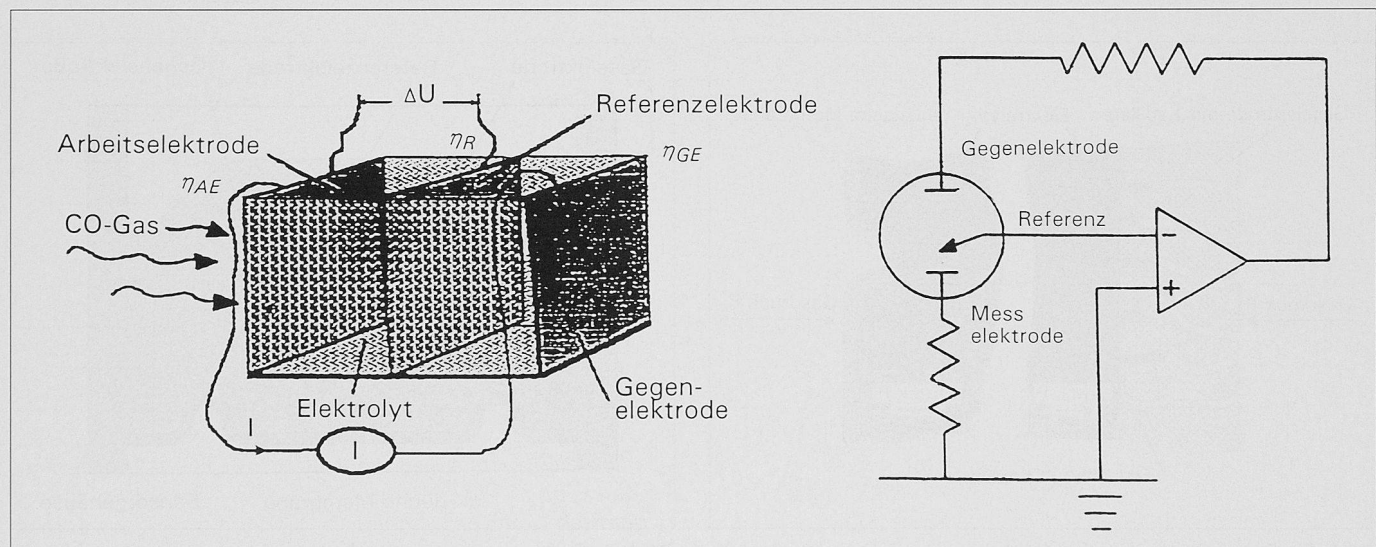


Bild 8. Potentiostatische Schaltung eines elektromechanischen Gassensors

Zur Lösung des ersten und zweiten Problems werden spezielle Elektroden bei Gassensoren benutzt, nämlich mit Katalysator beschichtete poröse Teflonfolien (Bild 5). In dieser porösen hydrophoben Teflonfolie kann das Gas von der hydrophoben Seite eindiffundieren (wie auf Bild 5, CO-Moleküle) bis zu der Stelle, wo Katalysatormaterial in der porösen Folie eingearbeitet ist und die hydrophobe Folie hydrophil macht; dadurch ist also die Katalysatoroberfläche mit Elektrolyt bedeckt. An dieser Stelle entsteht eine sog. Dreiphasengrenze (Gas-, Katalysator- und Elektrolytgrenze). Die elektrochemische Reaktion kann, wie auf Bild 6 stattfinden, und es kann z.B. aus CO CO₂ entstehen. Dieses System hat eine sehr grosse Oberfläche und eine grosse Aktivität, weil der Katalysator in sehr feiner Pulverform in der mikroporösen Teflonmembran eingearbeitet ist und eine Oberfläche von ca. 10 bis 200 m²/g Katalysator hat. Ausserdem ist die Gasdiffusion in der Elektrode schnell, weil die Diffusion in der Gasphase stattfindet. Dort wo das Gas auf den Katalysator trifft, kann die chemische Reaktion sehr schnell ablaufen.

Aus diesen Elektroden wird in einem elektrolyt- und gasdichten Gehäuse ein Dreielektroden-system aufgebaut, bei dem sich die Gasreaktion auf der Gas-elektrode (Arbeitselektrode) und die Gegenreaktion auf der Gegenelektrode abspielt; eine zusätzliche Referenzelektrode zur Stabilisierung des Elektrolytpotentials befindet sich in der Mitte. Der Querschnitt eines Gassensors ist auf dem Bild 7 zu sehen.

Mit Hilfe einer potentiostatischen Schaltung (Bild 8) wird das Potential der Referenzelektrode, und dadurch

ELEKTROCHEMISCHE GASSENSOREN - ÜBERBLICK			
Gas	Messbereich	Auflösung	Anwendung
O ₂	0 - 25 %	0,1 %	Luft-, Sauerstoffmangelüberwachung
O ₂	0 - 100 ppm	0,1 ppm	Restsauerstoffanalyse
CO	0 - 1000 ppm	0,5 ppm	Arbeitsplatzüberwachung
CO	0 - 4000 ppm	1,0 ppm	Abgas-, Rauchgasuntersuchung
CO	0 - 4 %	100,0 ppm	Rauchgas-, Abgasuntersuchung
CO	0 - 2000 ppm	0,5 ppm	Abgas ohne Wasserstoffquerempfindlichkeit
H ₂ S	0 - 50 ppm	0,1 ppm	Arbeitsplatzüberwachung
H ₂ S	0 - 200 ppm	0,25ppm	Arbeitsplatz-, Rauchgasüberwachung
SO ₂	0 - 20 ppm	0,1 ppm	Arbeitsplatzüberwachung
SO ₂	0 - 100 ppm	0,5 ppm	Rauchgasüberwachung
SO ₂	0 - 2000 ppm	1,0 ppm	Rauchgasüberwachung
NO	0 - 100 ppm	0,5 ppm	Arbeitsplatzüberwachung
NO	0 - 1000 ppm	1,0 ppm	Rauch-, Abgasuntersuchung
NO ₂	0 - 20 ppm	0,1 ppm	Arbeitsplatzüberwachung, Rauchgasuntersuchung
Cl ₂	0 - 20 ppm	0,1 ppm	Arbeitsplatz-, Gasüberwachung, Schwimmbäder
H ₂	0 - 2000 ppm	2,0 ppm	Arbeitsplatzüberwachung
HCl	0 - 100 ppm	0,5 ppm	Arbeitsplatzüberwachung
HCN	0 - 100 ppm	0,5 ppm	Arbeitsplatzüberwachung

des Elektrolyten, immer konstant gehalten, und es fliesst ein Strom durch die Arbeitselektrode, der proportional der pro Zeiteinheit umgesetzten Gasmenge ist. Wie oben erwähnt, ist der Strom (die Umsetzungsgeschwindigkeit des Gases) durch Transportprozesse begrenzt. Deswegen ist, wenn wir mit der potentiostatischen Schaltung ein Arbeitspotential (Arbeitselektroden-Gaselektrodenpotential) einstellen und stabil halten, der durch die Gasmesszel-

le gelieferte Strom nur von der herrschenden Gaskonzentration abhängig. Auf dem Bild 4 ist sichtbar, dass, wenn wir das Arbeitselektrodenpotential zwischen ca. -0,1 V bis +1,0 V einstellen, der fliessende Strom zur Gaskonzentration (100 / 200 / 300 ppm) proportional ist.

Die auf diesem Prinzip arbeitenden elektrochemischen amperometrischen Gassensoren sind sehr verbreitet. Diese Gassensoren können Gaskonzentratio-

Standardparameter	CO-Sensor TYP CO3.2	CO-Sensor TYP CO4.3	H ₂ S-Sensor TYP HS5.2	NO-Sensor TYP NO2.3	Cl ₂ -Sensor TYP CL1.1	Per-Sensor TYP Per5.2
Linearer Messbereich [ppm]	0 - 300	0 - 4000	0 - 500	0 - 2000	0 - 10	0 - 500
Empfindlichkeit [nA/ppm]	100 ± 20	35 ± 7	320 ± 50	100 ± 20	300 ± 40	32 ± 8
Einstellzeit T ₉₀ (33 Ohm) [s]	<30	<30	<150	<60	<120	<300
Drift [% / Monat]	<3	<2	<2	<2	<2	<5
Nullpunkt [ppm äquivalent]	<3	<3	<3	<5	<1	<10
Reproduzierbarkeit [%]	±2	±2	±2	±2	±2	±10
Lebensdauer [Monate]	24	24	24	24	24	6
Temperatur [°C]	0 - 40	0 - 40	0 - 40	0 - 40	0 - 40	5 - 45
Druck [mbar]	900 - 1100	900 - 1100	900 - 1100	900 - 1100	900 - 1100	950 - 1050
relative Feuchte [%]	20 - 90	20 - 90	20 - 90	20 - 90	20 - 90	20 - 90

Technische Daten elektrochemischer Sensoren (TOXSens) für die Messung von toxischen Gasen im ppm-Bereich. Diese gehören zur Klasse der amperometrischen Sensoren und sind als Dreielektrodenzellen konzipiert. Die Gasspurenbestimmung beruht auf der Oxidation oder Reduktion der zu bestimmenden Gaskomponente an einer für das jeweilige Gas selektiven elektrokatalytisch aktiven Elektrode. Dazu wird das Gasgemisch durch Diffusion oder Pumpenbetrieb an die Arbeitselektrode geleitet. Beim Perchlorethylen-Gassensor befindet sich vor der Arbeitselektrode ein Katalysator, der den Halogenkohlenwasserstoff bei Raumtemperatur aufspaltet. Der Sensor detektiert eine spezifische Gaskomponente

Literatur über elektrochemische Gassensoren

- [1] Hamann/Vielstich: Elektrochemie I und II, Physik Verlag (1985)
- [2] F. Öhme: Chemische Sensoren, Vieweg Verlag (1991)
- [3] P. Hauptmann: Sensoren, Carl Hanser Verlag (1991)

nen von ca. 0,1 ppm bis 100 % messen. Somit sind die Anwendungsgebiete

sehr vielfältig. Diese Art von Gassensoren kann bei der Messung von toxischen Gasen am Arbeitsplatz, bei der Messung und Steuerung chemischer Prozesse oder bei der Überwachung der Emissionen und Immissionen von verschiedenen toxischen und nichttoxischen Gasen, wie z.B. Rauchgasanalysecomputer oder Kleinfeuerungsanlagen Überwachung, Messung von toxischen Gasen wie Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff,

HCN, Arsin, Phosphin, NO, Autoabgasmessungen usw. eingesetzt werden. Die Tabelle gibt einen Überblick der technischen Daten sowie Auskunft über Konzentrationsbereiche, Gasarten und Anwendungsgebiete von elektrochemischen Gassensoren

H. Rudolphi

Concours: Viaduc de Lully FR

La Direction des travaux publics du canton de Fribourg, représentée par le Bureau des autoroutes (BAR) et en accord avec l'Office fédéral des routes, a ouvert en décembre 1992 un mandat-concours à trois groupements d'ingénieurs civils pour l'établissement de l'avant-projet d'un viaduc permettant à la N1 d'enjamber le vallon situé à proximité du village de Lully, en mettant particulièrement l'accent sur l'intégration de la future construction dans le site rural intact ainsi que sur la préservation des zones humides naturelles sises sous l'ouvrage.

Le jury constate d'une part que les 3 projets présentés sont bien étudiés et constituent de bonnes solutions sur le plan technique, d'autre part que les deux projets en béton sont en définitive très similaires et sont moins satisfaisants du point de vue de l'esthétique et de l'intégration dans le site, que le projet de structure mixte.

Sur la base des critères énoncés au chapitre 4 du présent rapport, le jury établit le classement suivant:

1^{er} rang: Dr Hans G. Dauner, DIC Ingénieur conseil (bureau pilote), Aigle. Devaud & Associés SA, Ingénieurs civils dipl. EPF/SIA, Fribourg

2^e rang: J.C.A.-Ingénieurs Civils Associés SA (bureau pilote), Fribourg; GVH Tramelan SA Ingénieurs civils dipl. EPF/SIA Tramelan

3^e rang: Schindelholz & Dénériaz SA, succursale de Fribourg (bureau pilote), Villars-sur-Glâne; KBM Bureau d'ingénieurs civils SA, Sion.

Le jury recommande:

- de garder le projet du groupement III comme seul projet et de lui attribuer le mandat pour la poursuite des études

- de demander aux auteurs du projet de procéder à sa mise au point en tenant compte des remarques formulées par le jury et ceci d'entente avec les experts désignés par le Maître de l'œuvre.

Le jury: M. Donzel, Chef de section des ponts, OFR; P. Chr. Aasheim, Ingénieur dipl. NTH, Vevey; D.J. Bänziger, Ingénieur dipl. EPF, Zurich; J.C. Bersier, Ingénieur en chef adjoint, BAR; G. Decrey, Ingénieur dipl. EPF, Fribourg; H. Frey, Ingénieur dipl. EPF, Lausanne; CH. Passer, Architecte SIA, Fribourg; A. Piller, Dr ès sc Ingénieur en chef, BAR; W. Schuler, Ingénieur des ponts, OFR; D. Wery, Ingénieur des ponts, BAR.

Caractéristiques principales

Limites géométriques du concours: km 111 760 au km 112 840; Longueur environ: 950 m (km 111 820 au km 112 770); Largeur environ: 2 x 13,35 m à 2 x 16,00 m; Pente longitudinale: entre 3,60% et 2,90%, raccordés par un arc de cercle concave de R = 40 000 m; Sinuosités en plan: Rayon R = 3000 m entre deux clothoïdes de paramètre A = 1000 et 1250; Hauteur des piles: variant entre 4,0 m et 13,0 m.

