

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-750**
(22) Přihlášeno: **30.06.2000**
(30) Právo přednosti: **02.07.1999 DE 19930636**
(40) Zveřejněno: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)
(47) Uděleno: **01.11.2010**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **08.12.2010**
(Věstník č. 49/2010)
(86) PCT číslo: **PCT/DE2000/002141**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/002845**

(11) Číslo dokumentu:

302 189

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
G01N 27/419 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 0678740 B1; EP 0924514 B1; WO 9402845 A; EP 0892265 B1.

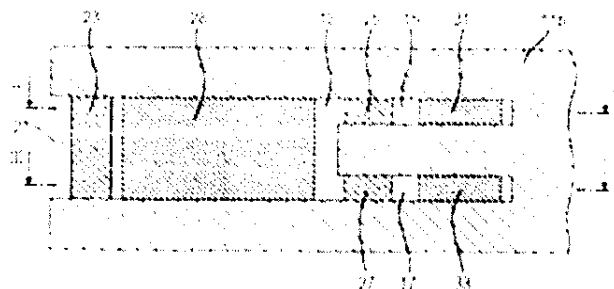
(73) Majitel patentu:
ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart, DE

(72) Původce:
Stahl Roland, Freiberg, DE
Brinz Thomas, Bissingen, DE
Thiemann-Handler Sabine, Stuttgart, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Jan Matějka, Národní 32, Praha, 11000

(54) Název vynálezu:
**Elektrochemické čidlo plynu a způsob určení
plynových komponent**

(57) Anotace:
Elektrochemické čidlo plynu a způsob pro určení koncentrace plynových komponent ve směsi plynů jsou navrženy zejména pro NO_x v odpadních plynech spalovacích motorů. Čidlo plynu zahrnuje první prostor (13) měření plynu, který je spojen s měřeným plynem a dva další prostory (15 a 17) měření plynu, které jsou s prvním prostorem (13) měření plynu spojeny přes difúzní bariéry (25 a 27). První prostor (13) měření plynu obsahuje první čerpací článek, který za pomoci čerpacích elektrod (28, 29), uspořádaných na pevném elektrolytu, způsobuje transport kyslíku do, respektive z prostoru (13) měření plynu. Prostory (15, 17) měření plynu obsahují další čerpací články, přičemž prostor (15) měření plynu slouží pro měření koncentrace kyslíku ve směsi a prostor (17) měření plynu pro měření součtu koncentrace kyslíku a koncentrace plynové komponenty ve směsi plynů. Od obou měřicích článků proudy se jako měřená veličina získá čerpací proud, měřený mezi dvěma čerpacími elektrodami (31, 33, 35) uspořádanými na pevném elektrolytu. Vytvořením rozdílu obou čerpacích proudů se získá proporcionální měřicí signál určující koncentraci plynové komponenty.



CZ 302189 B6

Elektrochemické čidlo plynu a způsob určení plynových komponentOblast techniky

5

Vynález se týká elektrochemického čidla plynu pro určení koncentrace plynových komponent ve směsích plynů, zejména NO_x v odpadních plynech spalovacích motorů, s čerpacím článkem a se dvěma dalšími elektrochemickými články, přičemž čerpací článek způsobuje transport kyslíku do prvního prostoru měření plynu, respektive z něho ven, a přičemž měřicí signál alespoň jednoho z obou dalších elektrochemických článků je použit pro určení koncentrace plynové komponenty, přičemž oba další elektrochemické články jsou měřicími články proudu, a přičemž jeden z obou měřicích článků čerpá jen volný kyslík a druhý měřicí článek čerpá volný kyslík, jakož i kyslík vznikající z rozkladu plynových komponent, přičemž obsah měřicí články proudu obsahují vždy vnitřní čerpací elektrody a vnější čerpací elektrodu, uspořádané na jednom pevném elektrolytu, a vnitřní čerpací elektrody jsou uspořádány v příslušném prostoru měření plynu. Vynález se dále týká způsobu určení plynových komponent ve směsích plynů prostřednictvím elektrochemického čidla plynu.

20

Dosavadní stav techniky

Z EP 678 740 A1 je známý druh čidla plynu pro určení koncentrace NO_x ve směsi plynů, u něhož jsou za sebou uspořádány dva prostory měření plynu s čerpacími články ve vrstvě planárního keramického nosiče, vodícího kyslíkové ionty. Měřený plyn proudí přes první difuzní otvor do prvního prostoru měření plynu, ve kterém je uspořádána první vnitřní čerpací elektroda. Vnější čerpací elektroda je umístěna přímo v prostoru odpadního plynu. První vnitřní čerpací elektroda a vnější čerpací elektroda tvoří první čerpací článek. Prostřednictvím prvního čerpacího článku se v prvním prostoru měření plynu načerpáváním a vyčerpáváním kyslíku nastaví předem určený kyslíkový parciální tlak. Koncentrační článek (Nernstův článek) má měřicí elektrodu a referenční elektrodu spojenou vzduchovou atmosférou, přičemž měřicí elektroda je uspořádána v prvním prostoru měření plynu. Pro nastavení konstantního kyslíkového parciálního tlaku v prvním prostoru měření plynu se nereguluje elektrické napětí (elektromotorická síla) koncentračního článku prostřednictvím čerpacího napětí prvního čerpacího článku na konstantní hodnotu. První a druhý prostor měření plynu je spojen spojovacím kanálem, který představuje další difuzní otvor, přičemž přes spojovací kanál difunduje atmosféra nastavená na konstantní kyslíkový parciální tlak do druhého prostoru měření plynu. V druhém prostoru měření plynu je uspořádána další vnitřní čerpací elektroda, která spolupůsobí s referenční elektrodou uspořádanou v kanálu referenčního vzduchu, a tvoří druhý čerpací článek. Další vnitřní čerpací elektroda je provedena z materiálu, například rhodia, který realizuje rozklad NO na N₂ a O₂. Redukovaný kyslík vznikající na další vnitřní čerpací elektrodě se v iontové formě čerpá přes přiložené čerpací napětí k referenční elektrodě a tam vypouští do atmosféry. Poněvadž atmosféra v prvním prostoru měření plynu se udržuje na konstantním kyslíkovém parciálním tlaku, je čerpací proud pro odčerpání redukovaného kyslíku z druhého prostoru měření plynu proporcionální ke koncentraci NO_x.

45

Konstrukce tělesa čidla je relativně komplikovaná a přesnost měření je závislá na mnoha faktorech, jako například na přesném nastavení teploty měření a kyslíkovém parciálním tlaku.

50

Čidlo plynu známé ze spisu EP 0 807 818 v podstatě sestává z prvního čerpacího článku a dvou dalších měřicích článků pracujících rovněž na principu měření proudu, přičemž oba měřicí články proudu jsou provozovány na stejném měřicím principu.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje elektrochemické čidlo plynu pro určení koncentrace plynových komponent ve směsích plynů, zejména NO_x v odpadních plynech spalovacích motorů, s čerpacím článkem a se dvěma dalšími elektrochemickými články, přičemž čerpací článek způsobuje transport kyslíku do prvního prostoru měření plynu, respektive z něho ven, a přičemž měřicí signál alespoň jednoho z obou dalších elektrochemických článků je použit pro určení koncentrace plynové komponenty, přičemž oba další elektrochemické články jsou měřicími články proudu, a přičemž jeden z obou měřicích článků čerpá jen volný kyslík a druhý měřicí článek čerpá volný kyslík, jakož i kyslík vznikající z rozkladu plynových komponent, přičemž oba měřicí články proudu obsahují vždy vnitřní čerpací elektrody a vnější čerpací elektrodu, uspořádané na jednom pevném elektrolytu, a vnitřní čerpací elektrody jsou uspořádány v příslušném prostoru měření plynu, podle vynálezu, jehož podstatou je, že vnější čerpací elektroda dalších měřicích článků proudu je v přímém kontaktu s atmosférou měřeného plynu.

Oba měřicí články proudu jsou s výhodou uspořádány v jedné vrstvě tělesa čidla vzdáleně v podstatě stejnou difuzní vzdáleností od prvního prostoru měření plynu, a že každému měřicímu článku proudu je přiřazen další prostor měření plynu. Tyto další prostory měření plynu jsou uspořádány v jedné vrstvě rovnoběžně vedle sebe.

První prostor měření plynu je s výhodou spojen s oběma dalšími prostory měření plynu alespoň jednou difuzní bariérou, kterou difunduje směs plynů z prvního prostoru měření plynu do obou dalších prostorů měření plynu. První prostor měření plynu je s výhodou spojen s vnější atmosférou měření plynu alespoň jednou difuzní bariérou, kterou difunduje směs plynů atmosféry měřeného plynu do prvního prostoru měření plynu.

Podle dalšího provedení vynálezu jsou oba další měřicí články proudu prostorově uspořádány tak, že v obou panují srovnatelné teplotní podmínky.

Výše uvedené nedostatky dále odstraňuje způsob určení plynových komponent ve směsích plynů prostřednictvím elektrochemického čidla plynu podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, podle vynálezu, jehož podstatou je, že oba další elektrochemické články se provozují jako měřicí články proudu, a že jeden z těchto obou dalších měřicích článků slouží pro měření koncentrace kyslíku směsi plynů a druhý z obou dalších měřicích článků proudu slouží pro měření součtu z koncentrace kyslíku a koncentrace měřené plynové komponenty ve směsi plynů.

Měřicí signál se s výhodou vytvoří diferencí signálů těchto obou dalších měřicích článků proudu.

Tyto oba další měřicí články proudu s výhodou použijí mezní proud jako měřicí signál.

Čidlo plynu podle vynálezu a způsob určení plynových komponent ve směsích plynů podle vynálezu prostřednictvím tohoto čidla mají tu výhodu, že na základě stavby čidla a použitého způsobu měření se získá koncentrace měřených komponent plynu velmi jednoduše a přesto dostatečně přesně. Čidlo plynu podle vynálezu sestává v podstatě z prvního čerpacího článku a dvou dalších měřicích článků, pracujících taktéž na principu měření proudu. Poněvadž oba měřicí články proudu se provozují podle stejného měřicího principu, sestává zvláštní výhoda vynálezu v tom, že se s vysokou přesností získá měřicí signál, proporcionální koncentraci určité komponenty plynu, prostřednictvím jednoduchého vytvoření difference čerpacích proudů obou měřicích článků proudu.

Například prostorově těsné uspořádání obou elektrochemických měřicích článků umožňuje jednoduché a teplotně kompenzované měření. Jak již bylo uvedeno, může se společná vnější čerpací elektroda měřicích článků uspořádat v přímém kontaktu s okolním vzduchem, k tomu je ale nutná integrace kanálu referenčního vzduchu do systému vrstev tělesa čidla. Měření založené na

určování čerpacích proudů, ale také umožňuje uspořádat vnější čerpací elektrody v prostoru měření plynu, a tím se zřídí kanálu referenčního vzduchu. To podstatně zjednoduší stavbu tělesa čidla a představuje velkou úsporu nákladů.

5

Přehled obrázků na výkresech

Provedení známého čidla plynu je znázorněno na výkresech a blíže vysvětleno v následujícím popisu, přičemž znázorňují

10

- obr. 1 příčný řez velkou plochou tělesa čidla,
- obr. 2 podélný řez tělesem čidla podle čáry II–II v obr. 1,
- obr. 3 podélný řez tělesem čidla podle čáry III–III v obr. 1 a
- obr. 4 podélný řez tělesem čidla podle vynálezu.

15

Příklady provedení vynálezu

Obrázky 1, 2 a 3 znázorňují principiální konstrukci známého provedení čidla plynu. Planární těle-
so 10 čidla elektrochemického čidla plynu má například několik, kyslíkové ionty vodících, vrstev
11a, 11b, 11c, 11d, 11e a 11f pevného elektrolytu. Vrstvy 11a – 11f pevného elektrolytu se
provedou jako keramické fólie a tvoří planární keramické těleso. Integrovaná forma planárního
keramického tělesa 10 čidla se vyrobí známým způsobem spojením laminováním keramických
fólií potitřených funkčními vrstvami a připojených aglomerátů laminované struktury. Každá
z vrstev 11a – 11f pevného elektrolytu je provedena z materiálu pevného elektrolytu vodícího
kyslíkové ionty, jako například ze stabilizovaného ZrO_2 .

25

Těleso 10 čidla obsahuje první prostor 13 měření plynu a dva další prostory 15 a 17 měření ply-
nu, přičemž všechny tři prostory měření plynu jsou vytvořeny v té samé vrstvě. Oba další
prostory 15, 17 měření plynu leží například rovnoběžně vedle sebe a rozprostírají se od prvního
prostoru 13 měření plynu ve formě kanálu. Nezávisle na prostorech 13, 15 a 17 měření plynu je
například v další vrstvě uspořádán kanál 19 referenčního vzduchu, který na jednom konci vychází
z planárního tělesa 10 čidla a je spojen s atmosférou.

30

Těleso 10 čidla má dále otvor 21 vstupu plynu, který vede měřený plyn do prvního prostoru 13
měření plynu. Otvor 21 vstupu plynu je například uspořádán ve stejné vrstvě jako prostory 13, 15
a 17 měření plynu. Na vstupu do prvního prostoru 13 měření plynu je za otvorem 21 vstupu ply-
nu ve směru difuze měřeného plynu uspořádána první difuzní bariéra 23 vytvořená například
z porézního keramického materiálu. Mezi prostory 13 a 15 měření plynu, jakož i mezi prostory 1
a 17 měření plynu se nalézá ve směru difuze měřeného plynu vždy po jedné další difuzní bariéře
25 a 27.

35

40

V prvním prostoru 13 měření plynu je uspořádána první vnitřní elektroda 28. Na vnější, měřené-
mu plynu bezprostředně přivrácené straně vrstvy 11a pevného elektrolytu se nachází vnější elekt-
roda 29, která může být pokryta neznázorněnou porézní ochrannou vrstvou. Ve druhém a třetím
prostoru 15 a 17 měření plynu se nacházejí další vnitřní elektrody 31 a 33. Jim příslušná společná
vnější elektroda 35 se nachází v kanálu 19 referenčního vzduchu.

45

Aby se zajistilo, že na elektrodách v prostorech 13 a 15 měření plynu nedojde k rozkladu plyno-
vých komponent, jsou elektrody 28 a 31 tam umístěny provedeny například ze slitiny zlata a pla-
tiny. V prostoru 17 měření plynu se naproti tomu jako elektrody 33 použije materiál, který může
například způsobit katalytický rozklad NO_x v kyslíku a dusíku. Pro to se hodí například rhodium
nebo slitina platiny a rhodia. Vnější elektrody 29, 35 sestávají z katalyticky aktivního materiálu,

50

například z platiny. Jako materiál pro všechny elektrody se přitom používá známým způsobem cerment, aby slinováním spojil s keramickými fóliemi.

5 Do keramického základního tělesa 10 čidla je dále mezi dvě zde neznázorněné elektrické izolační vrstvy uložen odporový ohříváč 39. Odporový ohříváč 39 slouží pro ohřátí tělesa 10 čidla na nezbytnou provozní teplotu. Přitom je na všech prostorově úzce sousedících elektrodách 28, 29, 31, 33 a 35 k dispozici v podstatě stejná teplota.

Způsob provozu jako čidlo NOx

10 Při použití tělesa 10 čidla jako čidla NOx se provozují vnější elektroda 29 a první vnitřní elektroda 28 jako čerpací elektrody prvního čerpacího článku. Na těchto elektrodách se vytváří čerpací proud, prostřednictvím kterého se v prvním prostoru 13 měření plynu nastaví přičerpáváním nebo odčerpáváním kyslíku konstantní kyslíkový parciální tlak (například 1000 ppm). Měřená atmo-
15 sféra v prostoru 13 měření plynu, nastavená na konstantní kyslíkový parciální tlak, se nyní dostane přes difuzní bariéry 25 a 27 do prostorů 15 a 17 měření plynu. V druhém prostoru 15 měření plynu se nachází druhá vnitřní elektroda 31, která se provozuje společně s referenční elektrodou 35 jako druhý čerpací článek. Tento čerpací článek slouží pro kontrolu kyslíkového parciálního tlaku nastaveného v prostoru 13 měření plynu. Přitom se čerpací napětí přiložené na elektrodách
20 28 a 29 reguluje tak, že na druhém čerpacím článku vystupuje konstantní čerpací proud. Při slabém měření plynu ($\lambda > 1$) se prvním čerpacím článkem kyslík z prvního prostoru 13 měření plynu vyčerpává, při silném měření plynu ($\lambda < 1$) se naproti tomu kyslík do prvního prostoru měření plynu čerpá. Volbou odpovídajícího kyslíkového parciálního tlaku respektive materiálu elektrod se zajistí, že se na elektrodách 28 a 31 neodčerpá žádný kyslík vzniklý
25 při katalytickém rozkladu NOx.

V prostoru 17 měření plynu je uspořádána třetí vnitřní elektroda 33, která se spolu s referenční elektrodou 35 rovněž provozuje jako čerpací článek. Přitom tato třetí vnitřní elektroda 33 působí na základě katalytického materiálu jako elektroda senzitivní na NOx, na které se NOx rozkládá
30 podle reakce $\text{NOx} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + x/2 \text{O}_2$. Čerpací proud který přitom vzniká představuje míru pro součet kyslíku volného a odčerpaného katalytickým rozkladem NOx. Vytvořením jednoduché difference hraničních proudů měřitelných v prostorech 15 a 17 měření plynu na čerpacích člancích se získá měřicí signál proporcionální ke koncentraci NOx.

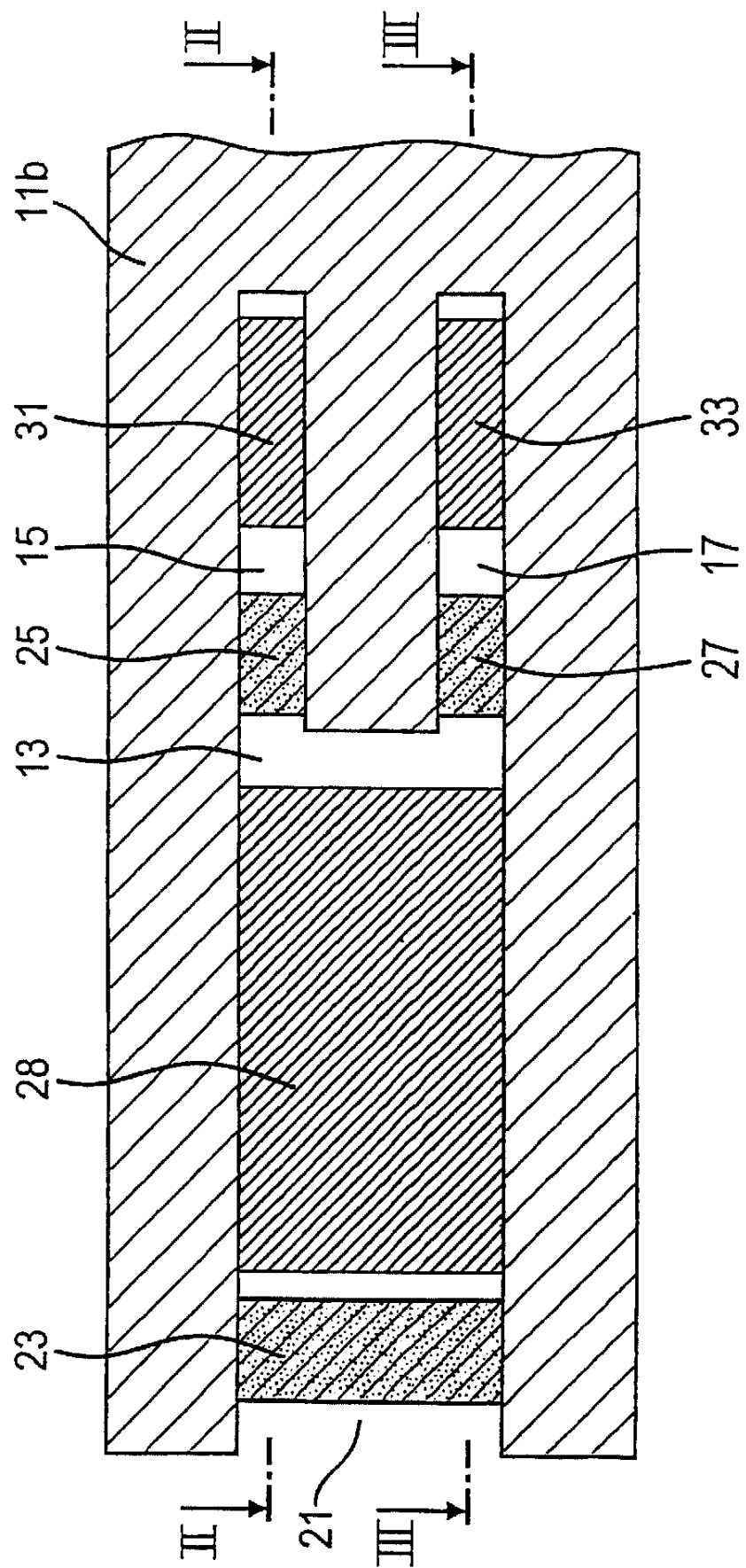
35 Kdyby se u výše popsaného čidla plynu vyskytly vyrovnávací proudy mezi vnějšími elektrodami 29, 35, musely by se odpovídající vrstvy pevného elektrolytu elektricky přerušit zapracováním odpovídajících izolujících mezivrstev. V tomto případě se mohou vnitřní elektrody 28, 31 a 33 sloučit do jedné průběžné elektrody, to znamená provozovat prostřednictvím jednoho společného
40 připojovacího kontaktu.

Provedení podle vynálezu spočívá v tom, že vnější elektroda 35 není uspořádána v kanálu 19 referenčního vzduchu, jak je to znázorněno na obr. 2 a 3, nýbrž přímo na vrstvě 11a pevného elektrolytu tělesa 10 čidla podle obr. 4, takže elektroda 35 je rovněž vystavena měřenému plynu. Tím se ušetří zapracování kanálu 19 referenčního vzduchu do systému vrstev a stavba tělesa 10
45 čidla se podstatně zjednoduší.

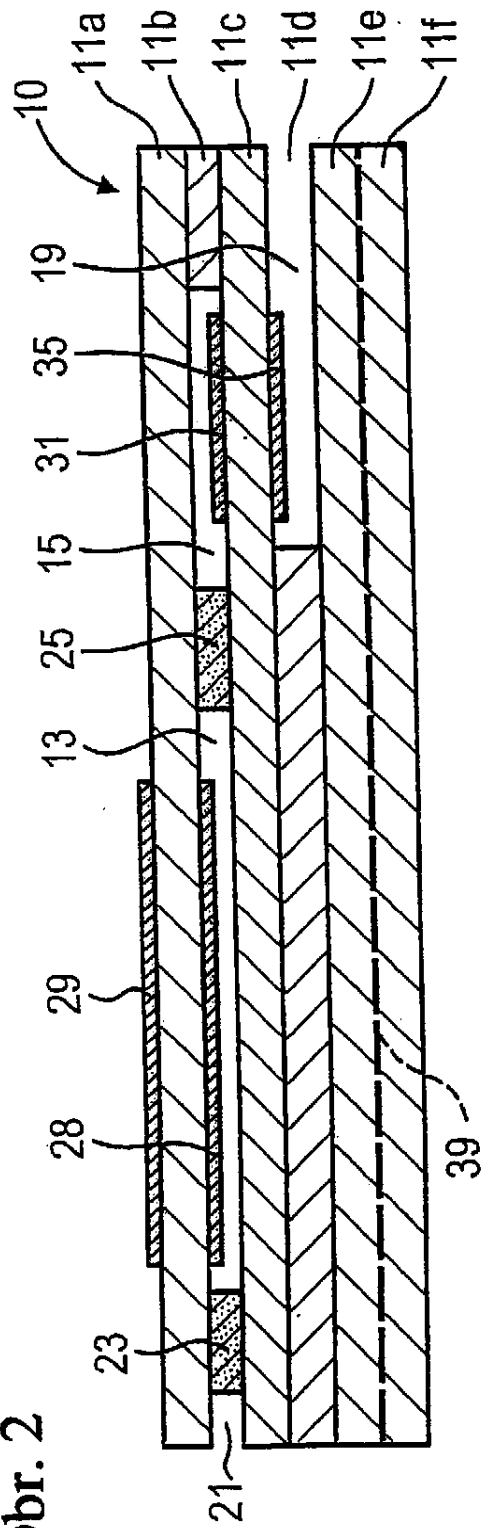
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Elektrochemické čidlo plynu pro určení koncentrace plynových komponent ve směsích plynů, zejména NO_x v odpadních plynech spalovacích motorů, s čerpacím článkem a se dvěma dalšími elektrochemickými články, přičemž čerpací článek způsobuje transport kyslíku do prvního prostoru (13) měření plynu, respektive z něho ven, a přičemž měřicí signál alespoň jednoho z obou dalších elektrochemických článků je použit pro určení koncentrace plynové komponenty,
 - 10 přičemž oba další elektrochemické články jsou měřicími články proudu, a přičemž jeden z obou měřicích článků je upraven pro čerpání jen volného kyslíku a druhý měřicí článek je upraven pro čerpání volného kyslíku, jakož i kyslíku vznikajícího z rozkladu plynových komponent, přičemž oba měřicí články proudu obsahují vždy vnitřní čerpací elektrody (31, 33) a vnější čerpací elektrodu (35), uspořádané na jednom pevném elektrolytu, a vnitřní čerpací elektrody (31, 33) jsou uspořádány v příslušném prostoru (15, 17) měření plynu, **vyznačující se tím**, že vnější čerpací elektroda (35) dalších měřicích článků proudu je v přímém kontaktu s atmosférou měřeného plynu.
 2. Čidlo plynu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že oba měřicí články proudu jsou uspořádány v jedné vrstvě tělesa (10) čidla a vzdálené o v podstatě stejnou difuzní vzdálenost od prvního prostoru (13) měření plynu, a že každému měřicímu článku proudu je přiřazen další prostor (15, 17) měření plynu.
 3. Čidlo plynu podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že tyto další prostory (15, 17) měření plynu jsou uspořádány v jedné vrstvě rovnoběžně vedle sebe.
 4. Čidlo plynu podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že první prostor (13) měření plynu je spojen s oběma dalšími prostory (15, 17) měření plynu alespoň jednou difuzní bariérou (25, 27), upravenou pro difundování směsi plynů z prvního prostoru (13) měření plynu do obou dalších prostorů (15, 17) měření plynu.
 5. Čidlo plynu podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že první prostor (13) měření plynu je spojen s vnější atmosférou měření plynu alespoň jednou difuzní bariérou (23), upravenou pro difundování směsi plynů atmosféry měřeného plynu do prvního prostoru (13) měření plynu.
 6. Čidlo plynu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že oba další měřicí články proudu jsou prostorově uspořádány tak, že v obou panují srovnatelné teplotní podmínky.
 7. Způsob určení plynových komponent ve směsích plynů prostřednictvím elektrochemického čidla plynu podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že oba uvedené další elektrochemické články se provozují jako měřicí články proudu, a že jeden z těchto obou dalších měřicích článků slouží pro měření koncentrace kyslíku ve směsi plynů a druhý z obou dalších měřicích článků proudu slouží pro měření součtu z koncentrace kyslíku a koncentrace měřené plynové komponenty ve směsi plynů.
 8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že měřicí signál se vytvoří diferencí signálů těchto obou dalších měřicích článků proudu.
 9. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že tyto oba další měřicí články proudu použijí mezní proud jako měřicí signál.

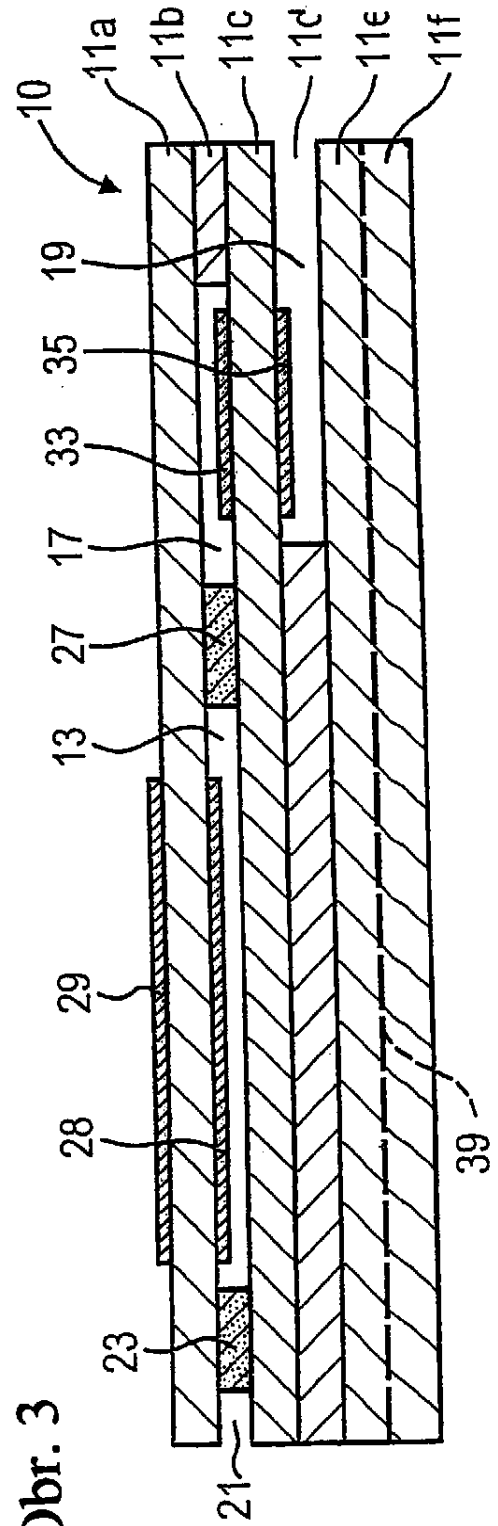
Obr. 1



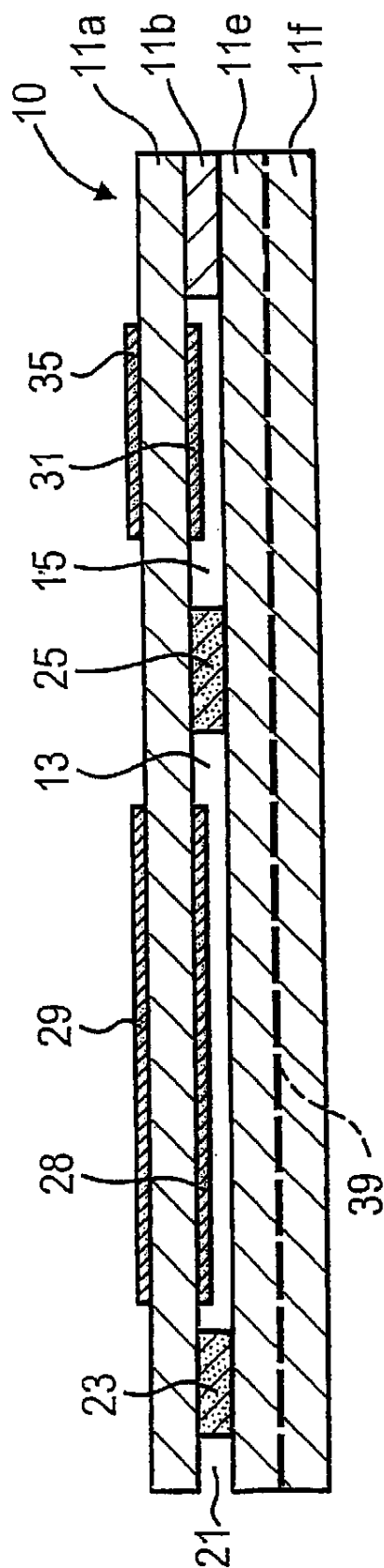
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Konec dokumentu