

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 27/00</p>	<p>A2</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/19718</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. April 1999 (22.04.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02937</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 44 316.8 8. Oktober 1997 (08.10.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVER- SITÄT KARLSRUHE [DE/DE]; Kaiserstrasse 12, D-76128 Karlsruhe (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOOS, Ralf [DE/DE]; Muntentriedstrasse 8, D-88048 Friedrichshafen (DE). MENESKLOU, Wolfgang [DE/DE]; Finkenweg 10, D-76761 Rühlzheim (DE). SCHREINER, Hans-Jürgen [DE/DE]; Schulstrasse 30, D-67365 Schwegenheim (DE). HÄRDTL, Karl-Heinz [DE/DE]; Prof.-Eichmannstrasse 27, D-76767 Hagenbach (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ZAHN, Roland; Im Speitel 102, D-76229 Karlsruhe (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>
<p>(54) Title: OXYGEN SENSOR</p> <p>(54) Bezeichnung: SAUERSTOFFSENSOR</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to various oxygen sensors for use in λ probes, based on the fact that it is possible to verify a negligible temperature dependence of the electrical resistance of the sensor using complex metal oxides in conjunction with suitable amounts of dopant being added in order to vary the oxygen partial pressures.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es werden verschiedene Sauerstoffsensoren zur Verwendung bei λ-Sonden beschrieben. Diese Sauerstoffsensoren basieren darauf, daß sich über komplexe Metalloxide, in Verbindung mit geeigneten Dotierstoffzugaben zur Variation der Sauerstoffpartialdrücke eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands des Sensors verifizieren läßt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	NL	Niederlande
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	NO	Norwegen
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	NZ	Neuseeland
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	PL	Polen
CM	Kamerun			PL	Polen	PT	Portugal
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal	RO	Rumänien
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien	RU	Russische Föderation
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation	SD	Sudan
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan	SE	Schweden
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden	SG	Singapur
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Sauerstoffsensor

10

B E S C H R E I B U N G

Die Erfindung betrifft einen temperaturunabhängigen
15 resistiven Sauerstoffsensor auf Titanatbasis.

Immer schärfere Abgasgrenzwerte verbunden mit dem Druck zur
Reduzierung des Kraftstoffverbrauches zwingen die Automobil-
hersteller zu neuen Konzepten für Verbrennungskraftmaschinen.
20 Es zeigt sich, daß die beiden o.g. Forderungen am besten bei
einem Betrieb mit Luftüberschuß (Luftzahl $\lambda > 1$) miteinander in
Einklang gebracht werden können. Derartige moderne "Mager-
konzepte" erfordern eine präzise Kenntnis des Sauerstoff-
gehaltes des Abgases. Das Prinzip der herkömmlichen potenti-
25 metrischen λ -Sonde kann nur mit großem Aufwand für hohe
Sauerstoffkonzentrationen, wie sie in solch magerem Abgas
vorkommen, ausgelegt werden.

Um auch im mageren Bereich den Sauerstoffgehalt des Abgases
30 messen zu können, wurde zum Beispiel in der EP 0 191 627, in
der DE 38 41 611 sowie von [1] vorgeschlagen, amperometrische
Sonden nach dem Grenzstromprinzip ("Grenzstromsonde") aus
einem sauerstoffionenleitenden Werkstoff aufzubauen.

Es besteht aber nach der DE 2334044 sowie gemäß [2-5] auch
35 die Möglichkeit, die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der
elektrischen Leitfähigkeit eines metalloxidischen Werkstoffes
als Sensoreffekt auszunutzen, und daraus einen Sensor
herzustellen, aus dessen elektrischem Widerstand R auf den

Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} des Abgases und daraus auf den Sauerstoffgehalt im Abgas geschlossen werden kann.
Besonders gründlich wurden dotiertes Titanoxid (TiO_2) und Strontiumtitanat ($SrTiO_3$) untersucht (DE 37 23 051, EP 0 365 567, [2-4]), da solche Titanoxide aufgrund ihrer chemischen Stabilität den rauen Betriebsbedingungen im Abgasstrang eines Verbrennungsmotors standhalten können. Jedoch besitzen Sensoren aufgebaut aus diesen Verbindungen - wie auch aus den meisten anderen Metalloxiden - eine sehr starke Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, die eine aufwendige Heizungsregelung verbunden mit umfangreichen konstruktiven Maßnahmen, welche die Einflüsse plötzlicher Temperaturänderungen abmildern, erfordert. Daher wurde in DE 42 02 146, DE 42 44 723, DE 43 25 183, EP 0 553 452 und [6] erwogen, auf dotierte oder undotierte Kuprate wie z.B. La_2CuO_{4+y} überzugehen, da deren elektrische Leitfähigkeit gerade im Bereich hoher Sauerstoffgehalte, d.h. bei $\lambda > 1$, von der Temperatur unabhängig ist. Für Anwendungen im Abgasstrang sind Kuprate aber nicht geeignet, da sie chemisch nicht allzu stabil sind und sich bei hohen Temperaturen und/oder bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, wie z.B. bei kurzzeitigem Betrieb mit "fettem" Gemisch ($\lambda < 1$) zersetzen.

Chemisch wesentlich stabiler als Kuprate sind aus der DE 44 18 054 bekannte erdalkali-dotierte Lanthanferrite. Ihre elektrische Leitfähigkeit weist im Vergleich zu $SrTiO_3$ auch eine geringere Temperaturabhängigkeit im mageren Abgasbereich ($\lambda > 1$) auf. Allerdings besitzen Sensoren, welche aus diesen Materialien hergestellt wurden, eine größere Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes als Sensoren auf Kupratbasis.

Williams et al. schlugen in der EP 0 062 994 vor, im $SrTiO_3$ das Titan (Ti) teilweise durch Eisen (Fe) zu ersetzen und fanden heraus, daß Sensoren hergestellt aus der Verbindung $SrTi_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ in mageren Atmosphären oberhalb $500^\circ C..600^\circ C$ nahezu keine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Wider-

standes, aber eine Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit gemäß $R \sim pO_2^{-1/5}$ besitzen. Eigene Messungen bestätigten dies, zeigten aber, daß die Temperaturunabhängigkeit des elektrischen Widerstandes nur bei einem Sauerstoffpartialdruck um 10^{-2} bar (5 $\lambda \approx 1.055$) gegeben ist.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, Materialzusammensetzungen für Sauerstoffsensoren dergestalt anzugeben, daß sich die verschwindende (10 Temperaturunabhängigkeit des elektrischen Widerstands des Sensors durch geeignete Dotierstoffzugaben bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks einstellen läßt.

Diese Aufgabe wird durch Sauerstoffsensoren auf der Basis (15 komplexer Metalloxide gemäß Anspruch 1 bis 4 gelöst.

Die erfindungsgemäße Materialzusammensetzung besitzt den Vorteil, daß der Bereich der vollständigen (20 Temperaturunabhängigkeit, d.h. $TKR=0$, wobei TKR den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes des Sensors bei konstantem Sauerstoffpartialdruck angibt

$$25 \quad TKR = \frac{1}{R} \times \frac{\Delta R}{\Delta T} \Big|_{pO_2 = const.}$$

gezielt durch geeignete Dotierstoffzugaben zu hohen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken verschoben werden kann. (30 Aufgrund dieser Materialzusammensetzung kann der Sensor so gestaltet werden, daß das Sensorsignal des daraus hergestellten Sensors für bestimmte Motorkonzepte, die durch einen bestimmten Sauerstoffgehalt des Abgases gekennzeichnet sind, temperaturunabhängig ist. Eine aufwendige Heizungs- (35 regelung kann für solch einen Sensor entfallen, was zu einem großen Kostenvorteil gegenüber den bekannten Prinzipien führt. Zusätzlich kann der Sensor durch weitere erfindungsgemäße Dotierstoffzugaben so gestaltet werden, daß der

Temperaturkoeffizient seines elektrischen Widerstandes auch bei größeren Abweichungen von oben genannten Arbeitspunkt noch vernachlässigbar ist.

5 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Abbildungen und Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Fig.1 zeigt den Widerstand R eines Sensors, aufgebaut aus einem Werkstoff der Materialklasse 1a ($\text{Sr}_{1-a}\text{M}_a\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$), hier als Beispiel mit $z=0,3$, $\text{M}=\text{Lanthan (La)}$ und $a=0,05$) doppelt-logarithmisch gegen den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} des Abgases aufgetragen. Parameter ist die Temperatur T des Sensors.

Fig.2 zeigt den Widerstand R eines Sensors, aufgebaut aus einem Werkstoff der Materialklasse 2a ($\text{Sr}(\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z)_{1-c}\text{M}'_c\text{O}_{3-\delta}$), hier als Beispiel mit $z=0,3$, $\text{M}'=\text{Gallium (Ga)}$ und $c=0,05$) doppelt-logarithmisch gegen den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} des Abgases aufgetragen. Parameter ist die Temperatur T des Sensors.

Fig.3 zeigt den Vergleich der Temperaturkoeffizienten des Widerstandes TKR dreier Sensoren, aufgebaut aus Werkstoffen der Materialklassen 1a, 2a und 3, wobei die Materialklasse 3 eine Mischung aus den Materialklassen 1 und 2 darstellt. Beispielfhaft wurde hier ein Mischungsverhältnis von 1:1 der Materialklassen 1a und 2a gewählt, mit $z=0,3$, $\text{M}=\text{Lanthan (La)}$, $a=0,05$, $\text{M}'=\text{Gallium (Ga)}$ und $c=0,05$.

Fig.4 zeigt eine Ausführungsform in Dickschichttechnik.

Durch eine erfindungsgemäße Materialzusammensetzung kann der Bereich der Temperaturunabhängigkeit des elektrischen Sensorwiderstands in den für Diesel- und "Mager-Otto-Motoren" relevanten Bereich von $\lambda > 2$, d.h. $p_{\text{O}_2} > 0.1$ bar verschoben werden. Deutlich erkennbar wird dies aus Fig. 1. Dort ist der Widerstand eines Sensors, aufgebaut aus einer erfindungsgemäßen Materialzusammensetzung, über dem Sauerstoffpartialdruck des Abgases aufgetragen. Dabei wurde in der Ausgangsverbindung $\text{SrTi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$ ein Teil des Strontiums,

welches zweiwertig auftritt, durch ein dreiwertiges Ion der Sorte M, welches sich auf einen Strontiumplatz einbaut, ersetzt. Diese Materialzusammensetzung, im folgenden Materialklasse 1a genannt, lautet somit:

5 $Sr_{1-a}M_aTi_{1-z}Fe_zO_{3-\delta}$. Beispielhaft wurde in Fig. 1 M=Lanthan (La), $a=0,05$ und in Übereinstimmung mit EP 0 062 994 $z=0,3$ gewählt. Derselbe Effekt wird auch durch den Ersatz von Strontium durch vierwertige Ionen M, welche sich auf einen Strontiumplatz einbauen, erzielt. Ebenso führt der Ersatz von
10 Titan und Eisen durch fünf- oder sechswertige Ionen M' gemäß $Sr(Ti_{1-z}Fe_z)_{1-b}M'_bO_{3-\delta}$ (Materialklasse 1b) zum gleichen Ergebnis. In Fig. 1 ist deutlich zu erkennen, wie sich der Bereich der Temperaturunabhängigkeit des Sensorwiderstands im Vergleich zur EP 0 062 994 zu höheren Sauerstoffpartial-
15 drücken hin verschoben hat; hier im Beispiel zu $pO_2 \approx 0,1$ bar, d.h. $\lambda \approx 2$).

Zur Materialklasse 1 zugehörig ist auch der vollständige oder teilweise Ersatz des zweiwertigen Strontiums durch ein
20 anderes zweiwertiges Element N anzusehen, z.B. $N_{1-a}M_aTi_{1-z}Fe_zO_{3-\delta}$ oder $(Sr_{1-n}N_n)_{1-a}M_aTi_{1-z}Fe_zO_{3-\delta}$, bzw. $N(Ti_{1-z}Fe_z)_{1-b}M'_bO_{3-\delta}$ oder $(Sr_{1-n}N_n)(Ti_{1-z}Fe_z)_{1-b}M'_bO_{3-\delta}$. Typische Beispiele für N sind Barium (Ba) oder Calcium (Ca). Dabei kann n Werte von null (kein Ersatz des Strontiums) bis eins (vollständiger Ersatz
25 des Strontium) annehmen, ohne daß sich die Sensoreigenschaften grundlegend ändern. δ kennzeichnet das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung einstellt.

30 Ebenfalls zur Materialklasse 1 zugehörig sind Werkstoffe entsprechend der genannten Zusammensetzung, in denen das vierwertige Titan durch ein oder mehrere vierwertige Elemente ganz oder teilweise ersetzt wird. Auch hierbei ändern sich die Sensoreigenschaften nur unwesentlich. Typische Beispiele
35 für derartige vierwertige Elemente sind Zirkonium (Zr) und Zinn (Sn).

Aus Fig. 2 erkennt man, wie sich der temperaturunabhängige Bereich des Sensorwiderstands aufgrund eines partiellen Ersatzes von Titan bzw. Eisen durch ein dreiwertiges oder zweiwertiges Ion M'' gemäß $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z)_{1-c}\text{M}''\text{O}_{3-\delta}$ (Material-

5 klasse 2a) zu kleineren Sauerstoffpartialdrücken und damit zu einem kleineren Abgassauerstoffgehalt hin verschiebt. Dies wird hier gezeigt am Beispiel $z=0,3$, $\text{M}''=\text{Gallium (Ga)}$ und $c=0,05$. Der gleiche Effekt wird erzielt durch den Ersatz des Strontiums durch ein einwertiges Ion M'''. Die Zusammen-

10 setzung lautet dann $\text{Sr}_{1-d}\text{M}'''\text{dTi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$ (Materialklasse 2b). Mit den Materialklassen 1 und 2 steht somit ein Materialsystem zur Verfügung, das es abhängig von seiner Zusammensetzung erlaubt, einen resistiven Sauerstoffsensor herzustellen, dessen Sensorwiderstand einen Bereich einer

15 verschwindenden Temperaturabhängigkeit, der zu beliebigen Sauerstoffpartialdrücken hin verschiebbar ist, aufweist. Für den Ersatz des Strontiums durch ein zweiwertiges Ion bzw. den Ersatz des Titans durch ein vierwertiges Ion gilt das entsprechende.

20

In Fig. 2 fällt auf, daß in dem Bereich, in dem der Sensorwiderstand noch eine Temperaturabhängigkeit aufweist, sein $\text{TKR}<0$ ist, wohingegen die Sensorkennlinie aus Fig. 1 im nicht temperaturunabhängigen Bereich einen $\text{TKR}>0$ besitzt. Aus einer

25 Kombination zweier aus den Materialklassen 1 und 2 aufgebauten Sensoren, welche geeignet elektrisch verschaltet werden, kann demnach ein Sensor, der im gesamten für magere Verbrennungskraftmaschinen vorkommenden Abgasbereich eine noch geringere bzw. bei geeigneter Wahl der Zusammensetzung

30 verschwindende Temperaturabhängigkeit besitzt, hergestellt werden. Eine solche Kombination kann aber auch eine beliebige Kombination der Materialklassen 1 und 2 zu einer Material-

klasse 3 sein, aus der dann der Sensor aufgebaut wird. In Fig. 3 wird ein solches Beispiel dargestellt. Aufgrund einer

35 besonders geeigneten Kombination der Materialklassen 1a und 2a, und zwar hier im Verhältnis 1:1, ist im gesamten Temperaturbereich der Temperaturkoeffizient des Sensorwiderstands betragsmäßig kleiner als bei jeder Materialklasse 1a oder 2a

einzelnen. Eine große Variation des Temperaturkoeffizienten des Sensorwiderstands und seines temperaturunabhängigen Sauerstoffpartialdruckbereiches kann durch eine geeignete Kombination der Parameter a und/oder b, c und/oder d und dem
5 Mischungsverhältnis erzielt werden.

In Fig. 4 ist eine mögliche sehr einfache Ausführungsform 10 in Dickschichttechnik dargestellt. Auf der Oberseite 14 eines Substrates 12 befinden sich vier elektrische Anschlußbahnen
10 20, 22, 24, 26. An einem Ende 30 sind die Anschlußbahnen wie skizziert mit einer gassensitiven Schicht 32 bestehend aus den Materialklassen 1 oder 2 oder 3 bedeckt. Am gegenüberliegenden Ende sind Anschluß 34 mit Kontaktflächen zur Anbringung elektrischer Zuleitungen vorgesehen. Somit kann
15 der Schichtwiderstand in Vierdrahttechnik gemessen werden. Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Schichtmaterial spielen dann keine Rolle mehr. Auf der Unterseite 16 des Substrates 12 ist eine Heizleiterbahn 40 aufgebracht, welche die gassensitive Schicht auf die in den Figuren 1 bis 3
20 gezeigten Temperaturbereich aufheizt. Eine genaue Temperaturregelung erübrigt sich bei den erfindungsgemäßen Materialzusammensetzungen. Ein zugehöriges Sensorgehäuse ist nicht dargestellt.

25 In einem Beispiel wird nachfolgend die Herstellung eines erfindungsgemäßen Pulvers für die Materialklasse 1a) beschrieben. Es werden SrCO_3 , M_2O_3 , TiO_2 und Fe_2O_3 so eingewogen, daß das gewünschte Stöchiometrieverhältnis erzielt wird. Bei $z=0,3$, $a=0,05$ und $M=\text{La}$ muß ein Massenverhältnis von
30 SrCO_3 , La_2O_3 , TiO_2 und Fe_2O_3 , wie aus den Molmassen berechnet, so eingewogen werden, daß das Atomverhältnis Sr:La:Ti:Fe 19:1:14:6 beträgt. Da La_2O_3 hygroskopisch ist, wird es zuvor bei ca. 850°C gegläht und anschließend heiß eingewogen. Ein typischer Ansatz von etwa 50g Rohpulver wird dann in einen
35 Mahlbecher zusammen mit einem Mahlmedium, wozu beispielsweise ein Lösungsmittel wie z.B. Cyclohexan oder Isopropanol verwendet wird, gefüllt, mit Mahlkugeln z.B. aus Achat, Durchmesser 10 mm bei einer Anzahl von 50 Stück bzw. ein

geringerer Kugeldurchmesser bei entsprechend größerer Mahlkugelstückzahl versetzt und ein bis vier Stunden lang in einer Planetenkugelmühle vermischt. Das derart vermischte Mahlgut wird getrocknet, von den Mahlkugeln getrennt, in
5 einen Tiegel gefüllt und in einem Ofen in Luftatmosphäre bei 1200°C 15 Stunden lang gebrannt. Das abgekühlte Pulver weist dann die gewünschte Materialzusammensetzung auf, was z.B. durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wird. Ein derart gebranntes Pulver muß noch mittels eines weiteren Mahl-
10 schrittes zerkleinert werden, um eine für den weiteren Sensorherstellprozeß geeignete Pulverkorngrößenverteilung zu besitzen. Ein typischer Mahlvorgang wird wie oben beschrieben ausgeführt, jedoch finden hierzu 7-10 Kugeln je 20 mm Durchmesser Verwendung. Ebenso erfolgt eine Zerkleinerung des
15 Pulvers in einer Attritormühle oder einer Ringspaltkugelmühle. Das getrocknete und von den Mahlkugeln getrennte Pulver wird dann zur Sensorherstellung benutzt.

In Analogie zum beschriebenen Prozeß werden auch die Pulver
20 der Materialklassen 1b, 2a, 2b und 3 hergestellt. Je nach Zusammensetzung läßt sich dann M_2O_3 durch die entsprechenden Oxide, Carbonate oder Oxycarbonate als Rohmaterial ersetzen. Diese werden der dann gültigen Stöchiometrie entsprechend eingewogen.

25

Aus den nach Beispiel 1 hergestellten Ausgangsmaterialien werden Sensoren wie folgt hergestellt. Die Pulver werden in eine geeignete Form gebracht, evtl. kann dazu auch ein geeigneter Binder benutzt werden, falls nötig verpreßt und bei
30 Temperaturen zwischen 1300°C und 1400°C in Luft gesintert. Typische Abmaße eines Sinterkörpers sind 25mm x 3mm x 0,2mm. Dieser Sensorkörper wird dann mit Platindrähtchen kontaktiert, welche mit einer Platineinbrennpaste fixiert werden. Die Paste kann bei z.B. 1050°C eingebrannt werden. Es werden
35 zwei, drei oder vier solcher Platinelektroden aufgebracht. Entsprechend erfolgt dann die Widerstandsmessung mittels Zweidraht-, Dreidraht- oder Vierdrahtmessung. Eine einfache Heizung, bestehend aus einem Heizdraht und einer elektrischen

Isolierung, die erforderlich ist, um Sensor und Heizung voneinander zu trennen, muß noch angebracht werden, um eine zu niedrige Temperatur des Abgases auszugleichen, und um den Sensor möglichst frühzeitig auf Betriebstemperatur zu
5 bringen. Zuletzt wird der Sensor in ein geeignetes Schutzgehäuse eingebracht.

Alternativ kann ein erfindungsgemäßer Sensor in Dickschichttechnik aufgebaut werden. Die Pulver aus den nach dem oben
10 genannten Prozeß hergestellten Ausgangsmaterialien werden mit geeigneten Medien versetzt, die das Ausgangsmaterial siebdruckfähig machen. Auf ein Substrat z.B. aus Al_2O_3 oder ZrO_2 werden in Siebdrucktechnik entsprechende Anschlußbahnen etwa aus Gold oder Platin gedruckt, um den Sensorwiderstand in
15 Zweidraht-, Dreidraht- oder Vierdrahtanordnung messen zu können. Diese Bahnen werden typischerweise in einer Luftatmosphäre eingebrannt. Darauf wird die Sensorschicht gedruckt und ebenfalls eingebrannt. Auf die Rückseite des Sensors wird noch eine Heizschicht aufgebracht, welche die
20 oben beschriebenen Funktionen besitzt. An die Elektroden der Meßbahnen und der Heizbahnen werden Zuleitungen angebracht. Der Aufbau erfolgt entsprechend Fig. 4. Ein geeignetes, mit elektrischen Durchführungen versehenes Gehäuse sorgt für mechanische Stabilität und schützt den Sensor.

25

L I T E R A T U R

- [1] Kleitz M., Siebert E., Fabry P., Fouletier J.: Solid-
30 State Electrochemical Sensors.
In: Sensors. A comprehensive Survey. Chemical and Biochemical Sensors Part I. Göpel W. et al. (Hrsg.), VCH-Verlag, Weinheim, 1991, Seite 341-428.
- [2] Schönauer U.: Strontiumtitanat-Sauerstoffsensoren in
35 Dickschichttechnologie. Dissertation, Karlsruhe 1990.
- [3] Gerblinger J.: Sauerstoffsensoren auf der Basis gesputterter Strontiumtitanat Schichten. Dissertation, Karlsruhe 1991.

- [4] Schönauer U.: Dickschicht Sauerstoffsensoren auf der Basis keramischer Halbleiter. Technisches Messen 56 [6] 260-263, 1989.
- 5 [5] Fleischer M.: Präparation und Charakterisierung von Ga₂O₃-Dünnschichten. Untersuchung der gassensitiven elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften. Dissertation, München 1992.
- 10 [6] Blase R.: Temperaturunabhängige Sauerstoffsensoren mit kurzer Einstellzeit auf der Basis von La₂CuO_{4+δ}-Dickschichten. Dissertation, Karlsruhe 1996.

5 P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Sauerstoffsensoren auf der Basis komplexer Metalloxide der allgemeinen Formel $(\text{Sr}_{1-n}\text{N}_n)_{1-a}\text{M}_a\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$ - im folgenden Materialklasse 1a genannt -, wobei
- 10 N für Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Blei (Pb) oder für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente,
- 15 Sr für Strontium,
M für ein Element der Lanthaniden (Ordnungszahl 57 bis 71 im Periodensystem der Elemente) oder für Yttrium (Y), Indium (In) oder Thallium (Tl) oder aber für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente,
- 20 Ti für Titan,
Fe für Eisen,
O für Sauerstoff,
n für eine Zahl zwischen null und eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$,
a für eine Zahl größer als null und kleiner oder gleich ein halb, d.h. $0 < a \leq 0,5$,
- 25 z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d.h. $0,1 \leq z \leq 0,6$,
und
 δ für das Sauerstoffdefizit, das sich je nach
- 30 Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung einstellt, steht.
2. Sauerstoffsensoren auf der Basis komplexer Metalloxide der allgemeinen Formel $(\text{Sr}_{1-n}\text{N}_n)(\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z)_{1-b}\text{M}'_b\text{O}_{3-\delta}$ - im folgenden Materialklasse 1b genannt -, wobei
- 35 N für Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Blei (Pb) oder

für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente,

Sr für Strontium,

M' für Phosphor (P), Vanadium (V), Arsen (As), Niob (Nb), Antimon (Sb), Tantal (Ta), Molybdän (Mo),
5 Wolfram (W) oder für eine Mischung aus diesen Elementen,

Ti für Titan,

Fe für Eisen,

10 O für Sauerstoff,

n für eine Zahl zwischen null und eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$,

b für eine Zahl größer als null und kleiner oder gleich ein halb, d.h. $0 < b \leq 0,5$,

15 z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d.h. $0,1 \leq z \leq 0,6$

δ das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung einstellt, steht.

20 3. Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer Metalloxide der allgemeinen Formel $(\text{Sr}_{1-n}\text{N}_n)(\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z)_{1-c}\text{M}'_c\text{O}_{3-\delta}$ - im folgenden Materialklasse 2a genannt -, wobei

N für Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Blei (Pb) oder
25 für eine Mischung aus diesen Elementen,

Sr für Strontium,

M'' für Aluminium (Al), Scandium (Sc), Gallium (Ga), Chrom (Cr), Mangan (Mn), Kobalt (Co), Nickel (Ni) oder für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser
30 Elemente,

Ti für Titan,

Fe für Eisen,

O für Sauerstoff,

n für eine Zahl zwischen null und eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$,

35 c für eine Zahl größer als null und kleiner oder gleich ein halb, d.h. $0 < c \leq 0,5$,

z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d.h. $0,1 \leq z \leq 0,6$,

- δ das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung einstellt, steht.
- 5 4. Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer Metalloxide der allgemeinen Formel $(\text{Sr}_{1-n}\text{Nn})_{1-d}\text{M}'''\text{dTi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$ - im folgenden Materialklasse 2b genannt -, wobei
- N Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Blei (Pb) oder für
- 10 eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente, Sr für Strontium,
- M''' für Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Caesium (Cs), Kupfer (Cu), Silber (Ag) oder für eine Mischung aus diesen Elementen,
- 15 Ti für Titan, Fe für Eisen, O für Sauerstoff, n für eine Zahl zwischen null und eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$, d für eine Zahl größer als null und kleiner oder gleich ein halb, d.h. $0 < d \leq 0,5$,
- 20 z für eine Zahl größer oder gleich ein Zehntel und kleiner oder gleich sechs Zehntel, d.h. $0,1 \leq z \leq 0,6$, δ für das Sauerstoffdefizit, das sich je nach Zusammensetzung aus der Elektroneutralitätsbedingung
- 25 einstellt, steht.
5. Sauerstoffsensor nach einem der Ansprüche 1-4 dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung eine Mischung beliebigen Mischungsverhältnisses von mindestens zwei
- 30 Komponenten der Materialklassen 1a, 1b, 2a, oder 2b ist.
6. Sauerstoffsensor nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet daß, das Titan ganz oder teilweise durch ein anderes vierwertiges Element, namentlich Silizium (Si), Germanium
- 35 (Ge), Zirkonium (Zr), Zinn (Sn), Cer (Ce) oder Hafnium (Hf) ersetzt ist.

7. Sauerstoffsensor nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß der ersetzte Teil des Titans kleiner als 50% ist und für die in den Ansprüchen 1 bis 4 aufgeführten Parameter steht
- 5 z für eine Zahl größer oder gleich zwei Zehntel und kleiner oder gleich fünffundvierzig hundertstel, d.h. $0,2 \leq z \leq 0,45$,
- a für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich z, d.h. $0 < a \leq z$,
- 10 b für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich z, d.h. $0 < b \leq z$,
- c für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich z, d.h. $0 < c \leq z$,
- d für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich z, d.h. $0 < d \leq z$ und
- 15 n für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$.
8. Sauerstoffsensor nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß der ersetzte Teil des Titans kleiner als 20% ist und für die in den Ansprüchen 1 bis 4 aufgeführten Parameter steht
- 20 z für eine Zahl größer oder gleich zwei Zehntel und kleiner oder gleich fünffundvierzig hundertstel, d.h. $0,2 \leq z \leq 0,45$,
- 25 a für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < a \leq 0,1$,
- b für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < b \leq 0,1$,
- 30 c für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < c \leq 0,1$,
- d für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < d \leq 0,1$ und
- 35 n für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$.

9. Sauerstoffsensor nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß der ersetzte Teil des Titans kleiner als 20% ist und für die in Anspruch 1 aufgeführten Parameter bezüglich Materialklasse 1a steht
- 5 z für eine Zahl größer oder gleich zwei Zehntel und kleiner oder gleich fünfundvierzig hundertstel, d.h. $0,2 \leq z \leq 0,45$,
- a für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < a \leq 0,1$,
- 10 n für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$,
- M für Lanthan (La) oder Yttrium (Y) und
- N für Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Cadmium (Cd), Blei (Pb) oder für eine Mischung aus
- 15 zwei oder mehreren dieser Elemente.
10. Sauerstoffsensor nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß der ersetzte Teil des Titans kleiner als 20% ist und für die in Anspruch 2 aufgeführten Parameter bezüglich
- 20 Materialklasse 1b steht
- z für eine Zahl größer oder gleich zwei Zehntel und kleiner oder gleich fünfundvierzig hundertstel, d.h. $0,2 \leq z \leq 0,45$,
- b für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < b \leq 0,1$,
- 25 n für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$,
- M' für die Elemente Niob (Nb), Antimon (Sb) oder Tantal (Ta) und
- 30 N für die Elemente Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Cadmium (Cd), Blei (Pb) oder für eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente.

11. Sauerstoffsensor nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß der ersetzte Teil des Titans kleiner als 20% ist und für die in Anspruch 3 aufgeführten Parameter bezüglich Materialklasse 2a steht
- 5 z für eine Zahl größer oder gleich zwei Zehntel und kleiner oder gleich fünfundvierzig hundertstel, d.h. $0,2 \leq z \leq 0,45$,
- c für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < c \leq 0,1$,
- 10 n für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner oder gleich eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$,
- M'' für die Elemente Gallium (Ga) oder Aluminium (Al) und
N für die Elemente Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Cadmium (Cd), Blei (Pb) oder für eine Mischung
15 aus zwei oder mehreren dieser Elemente.
12. Sauerstoffsensor nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß der ersetzte Teil des Titans kleiner als 20% ist und für die in den Ansprüchen 1 und 3 aufgeführten Parameter
20 bezüglich den Materialklassen 1a und 2a in beliebigem Mischungsverhältnis steht
- z für eine Zahl größer oder gleich zwei Zehntel und kleiner oder gleich fünfundvierzig hundertstel, d.h. $0,2 \leq z \leq 0,45$,
- 25 a für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < a \leq 0,1$,
- c für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein Zehntel, d.h. $0 < c \leq 0,1$,
- n für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner
30 oder gleich eins, d.h. $0 \leq n \leq 1$,
- M für die Elemente Lanthan (La) oder Yttrium (Y),
M'' für die Elemente Gallium (Ga) oder Aluminium (Al) und
N für die Elemente Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Cadmium (Cd), Blei (Pb) oder aber für eine
35 Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente.

13. Sauerstoffsensor nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet,
daß der gesamte ersetzte Teil des Titans kleiner als 20%
ist und die in den Ansprüchen 1 und 3 bezeichneten
Materialklassen 1a und 2a in beliebigem Mischungs-
5 verhältnis zueinander stehen, wobei die dort aufgeführten
Parameter
- z für eine Zahl größer oder gleich zwei Zehntel und
kleiner oder gleich fünfundvierzig hundertstel, d.h.
0,2 ≤ z ≤ 0,45,
- 10 a für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein
Zehntel, d.h. 0 < a ≤ 0,1,
- c für eine Zahl größer null und kleiner oder gleich ein
Zehntel, d.h. 0 < c ≤ 0,1,
- n für eine Zahl größer oder gleich null und kleiner
15 oder gleich eins, d.h. 0 ≤ n ≤ 1,
- M für das Element Lanthan (La),
M'' für das Element Gallium (Ga),
N für die Elemente Barium (Ba), Calcium (Ca), Magnesium
(Mg) oder eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser
20 Elemente,
- stehen, so daß die Gesamtzusammensetzung dann

$$[(Sr_{1-n}Nn)_{1-Aa}M_{Aa}][(Ti_{1-z}Fe_z)_{1-(1-A)c}M''_{(1-A)c}]O_{3-\delta}$$
lautet, wobei A den Anteil der Materialklasse 1a in der
Mischung der beiden Materialklassen 1a und 2a in der
25 Gesamtzusammensetzung angibt.
14. Sauerstoffsensor nach einem oder mehreren der Ansprüche
1-13 dadurch gekennzeichnet, daß das sensitive Material
ein mit Elektroden versehener Sinterkörper ist.
- 30 15. Sauerstoffsensor nach einem oder mehreren der Ansprüche
1-13 dadurch gekennzeichnet, daß das sensitive Material
auf ein elektrisch isolierendes Substrat aufgebracht und
mit Elektroden versehen ist.

16. Verwendung des Sauerstoffsensors nach Anspruch 14 oder 15 zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Brennstoff/Luftgemischen.
- 5 17. Verwendung des Sauerstoffsensors nach Anspruch 14 oder 15 zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des mageren Abgases von Verbrennungskraftmaschinen.
- 10 18. Verwendung des Sauerstoffsensors nach Anspruch 14 oder 15 zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Entstickungs- oder Entschwefelungsanlagen.
- 15 19. Verwendung des Sauerstoffsensors nach Anspruch 14 oder 15 zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der bereitgestellten, eingeatmeten oder ausgeatmeten Atemluft in medizinischen Vorrichtungen.
- 20 20. Verwendung des Sauerstoffsensors nach Anspruch 14 oder 15 zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Sinteröfen.
- 25 21. Verwendung des Sauerstoffsensors nach Anspruch 14 oder 15 zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Vorrichtungen, welche aufgrund der Verbrennung insbesondere von kohlenstoff-, kohlenwasserstoff- oder wasserstoffreicher Brennstoffe thermische Energie als Nutzenergie erzeugen.
- 30 22. Verwendung des Sauerstoffsensors nach Anspruch 14 oder 15 zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Bioreaktoren.
- 35 23. Sauerstoffsensor nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß eines der beiden gassensitiven Materialien einen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und das andere einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes aufweist, wobei die beiden Materialklassen und die Art der elektrischen Verschaltung derart gewählt werden, daß der Betrag des resultierenden Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes

kleiner wird als der Betrag der einzelnen Temperaturkoeffizienten oder vollständig verschwindet.

24. Sauerstoffsensor nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß der elektrische Widerstand des sensitiven Materials in Vierdraht-, Dreidraht- oder Zweidrahttechnik gemessen wird.
25. Verfahren zur Herstellung eines Sauerstoffsensors nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide, Carbonate, und/oder Oxycarbonate der im sensitiven Material vorkommenden Metalle im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, fein vermischt, in einem organischen Lösungsmittel vermahlen, getrocknet und gebrannt werden, und das so erhaltene Metalloxidpulver zu einer Paste verarbeitet wird, welche auf ein vorzugsweise elektrisch isolierendes Substrat aufgebracht und eingebrannt wird sowie die zur Messung des elektrischen Widerstandes nötigen Elektroden entweder vor oder nach dem Einbrennen der Metalloxidpaste aufgebracht werden.

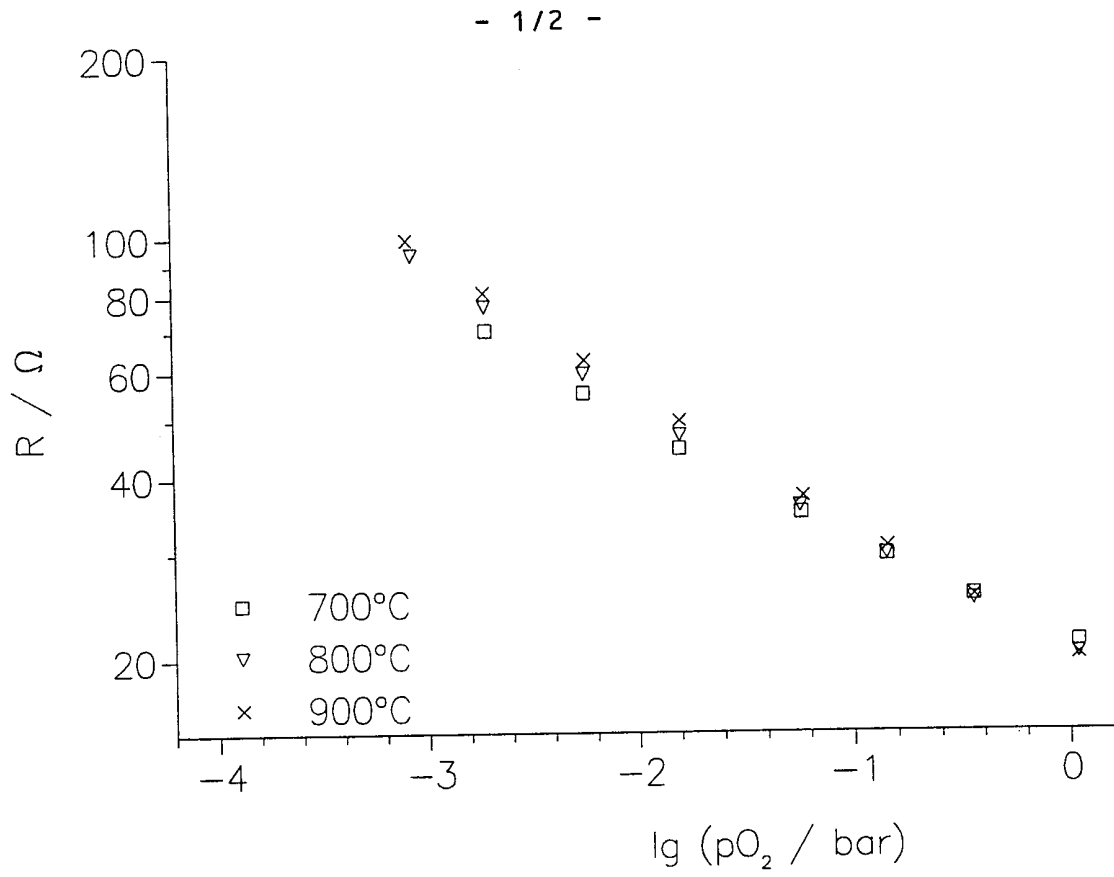


Fig. 1

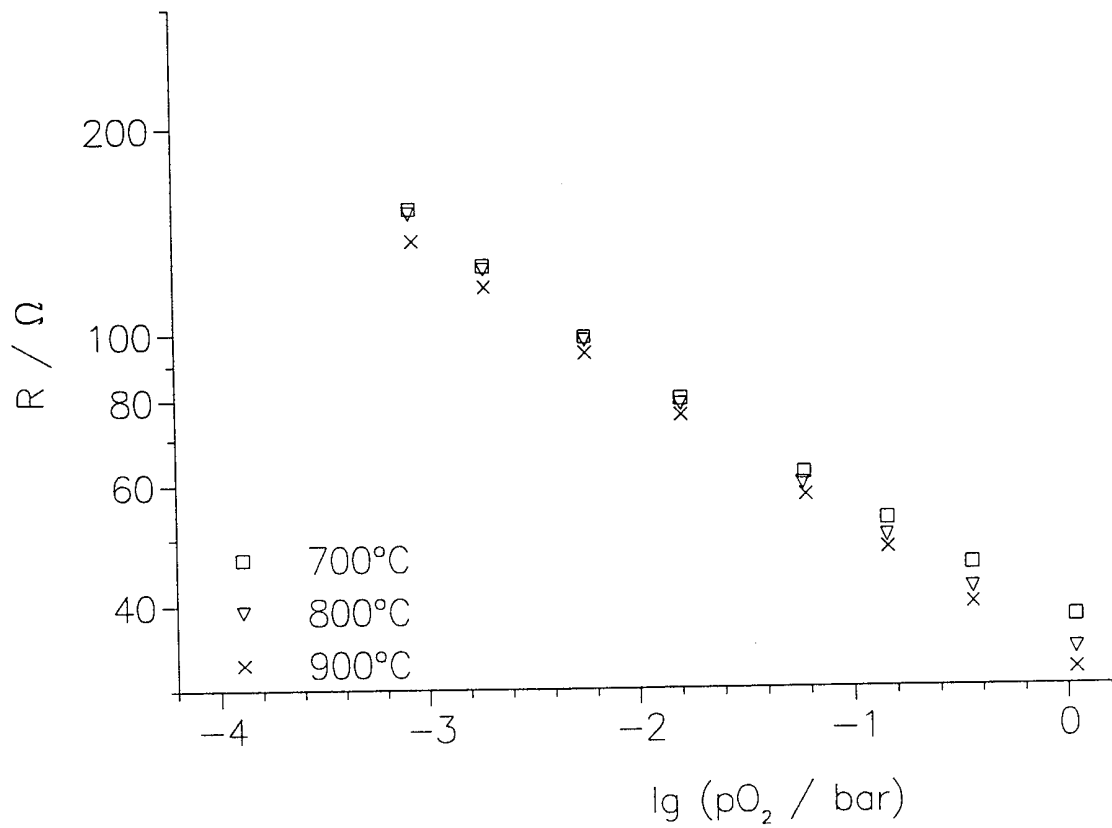


Fig. 2

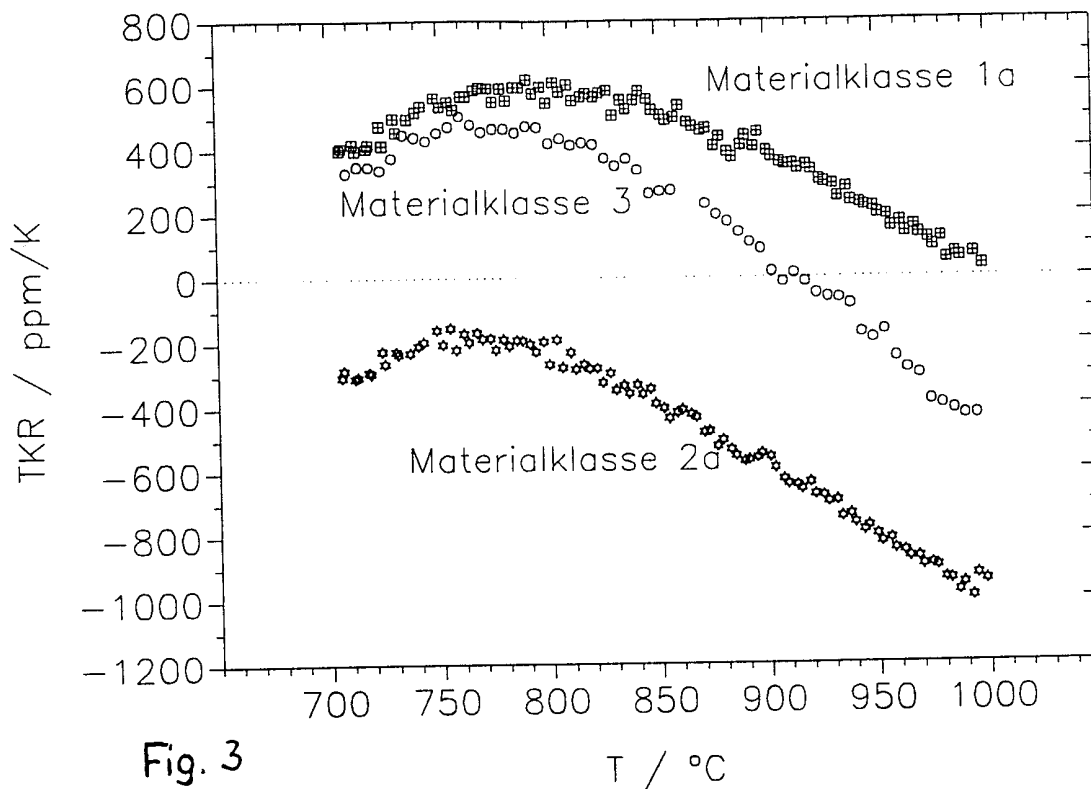


Fig. 3

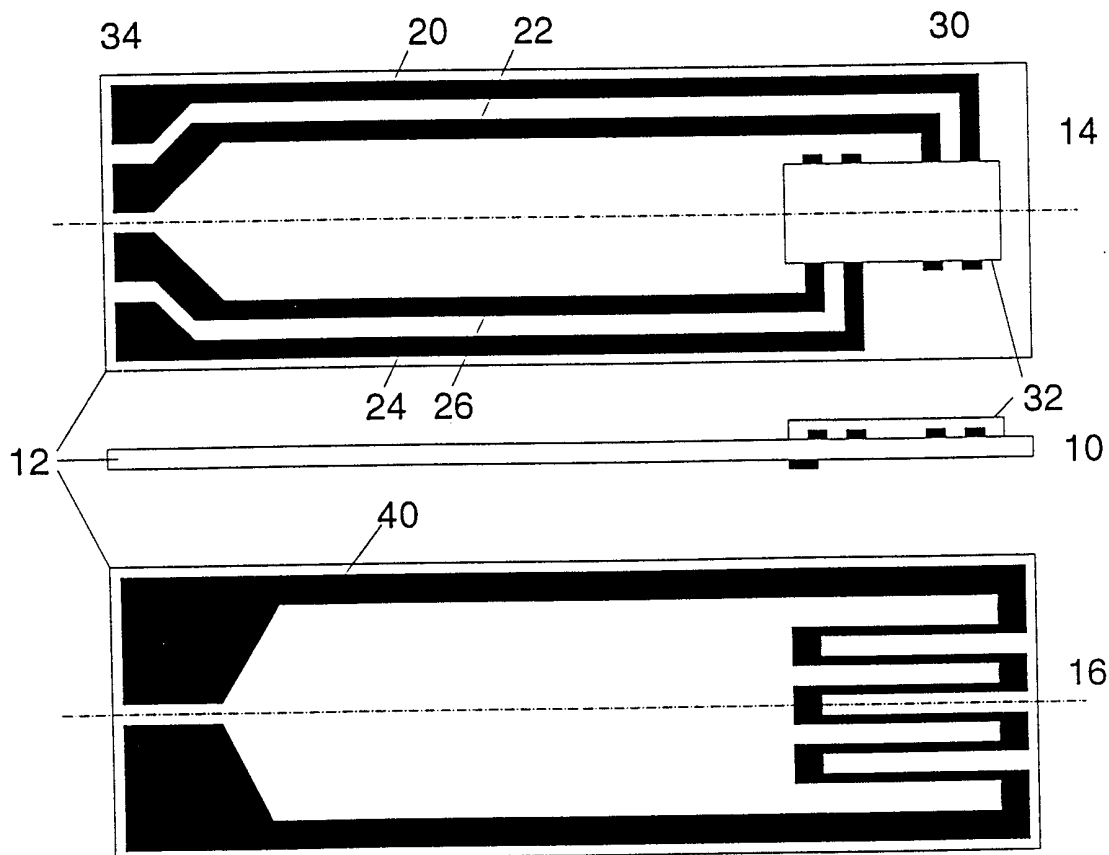


Fig. 4