

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2014 (03.01.2014)



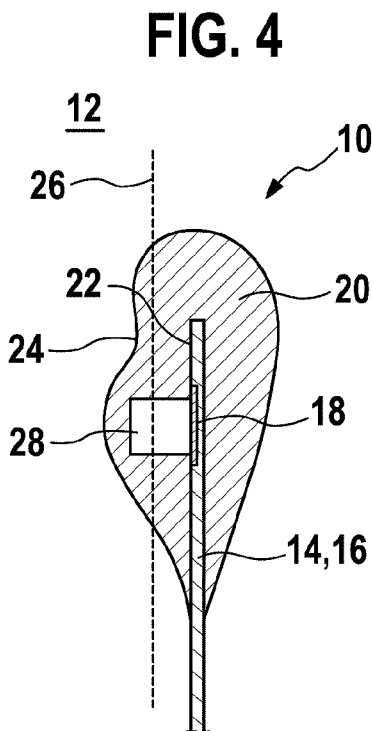
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/000937 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: **G01N 27/407** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/059764
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 2013 (13.05.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2012 210 725.8 25. Juni 2012 (25.06.2012) DE
- (71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder: **SCHNEIDER, Jens**; Markgroeninger Weg 15, 71229 Leonberg (DE). **BRAUN, Harry**; Wartmauerstr. 5, 71296 Heimsheim (DE). **KUSCHEL, Petra**; Schillerstr. 62, 70442 Leonberg-Hoefingen (DE). **NEES, Siegfried**; Muskatellerweg 11, 74388 Talheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SENSOR ELEMENT FOR DETECTING AT LEAST ONE PROPERTY OF A MEASUREMENT GAS IN A MEASUREMENT GAS SPACE, CONTAINING A GROUND, IMPREGNATED SLIP LAYER

(54) Bezeichnung : SENSORELEMENT ZUR ERFASSUNG MINDESTENS EINER EIGENSCHAFT EINES MESSGASES IN EINEM MESSGASRAUM, ENTHALTEND EIN ANGESCHLIFFENE IMPRÄGNIERTE SCHLICKERSCHICHT



(57) Abstract: A method is described for producing a sensor element (10) for detecting at least one property of a measurement gas in a measurement gas space (12), particularly for detecting a gas component in the measurement gas or a temperature of the measurement gas. The method comprises the steps: introducing, particularly immersing, at least one functional element (14) into at least one slip at least once in such a manner that a slip layer (20) is applied to the functional element (14), the functional element (14) comprising at least one solid electrolyte (16) and at least one functional layer (18); sintering the slip layer (20) on the functional element (14); grinding the slip layer (14) at least in the area of the at least one functional layer (18); impregnating the slip layer (20); and thermally treating the impregnated slip layer (20). A sensor element (10) that can be produced according to this method is further described, the sensor element comprising a functional element (14), which comprises at least one solid electrolyte (16) and at least one functional layer (18), and at least one impregnated slip layer (20) on the functional element (14), wherein the slip layer (20) is ground, at least in the area of the at least one functional layer (18).

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/000937 A1



SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Es wird ein Verfahren beschrieben zum Herstellen eines Sensorelements (10) zur Erfassung mindestens einer Eigenschaft eines Messgases in einem Messgasraum (12), insbesondere zum Nachweis einer Gaskomponente in dem Messgas oder einer Temperatur des Messgases vorgeschlagen. Das Verfahren umfasst die Schritte: mindestens einmaliges Einbringen, insbesondere Eintauchen, mindestens eines Funktionselements (14) in mindestens einen Schlicker derart, dass eine Schlickerschicht (20) auf das Funktionselement (14) aufgebracht wird, wobei das Funktionselement (14) mindestens einen Festelektrolyten (16) und mindestens eine Funktionsschicht (18) umfasst; Sintern der Schlickerschicht (20) auf dem Funktionselement (14); Anschleifen der Schlickerschicht (14) zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht (18); Imprägnieren der Schlickerschicht (20); und thermisches Behandeln der imprägnierten Schlickerschicht (20). Ferner wird ein nach diesem Verfahren herstellbares Sensorelement (10) vorgeschlagen, das ein Funktionselement (14), das mindestens einen Festelektrolyten (16) und mindestens eine Funktionsschicht (18) umfasst, und mindestens eine imprägnierte Schlickerschicht (20) auf dem Funktionselement (14) umfasst, wobei die Schlickerschicht (20) zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht (18) angeschliffen ist.

## Beschreibung

## 5 Titel

SENSORELEMENT ZUR ERFASSUNG MINDESTENS EINER EIGENSCHAFT EINES MESSGASES IN EINEM MESSGASRAUM, ENTHALTEND EIN ANGESCHLIFFENE IMPRÄGNIERTE SCHLICKERSCHICHT

## 10 Stand der Technik

Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl von Sensorelementen und Verfahren zur Erfassung mindestens einer Eigenschaft eines Messgases in einem Messgasraum bekannt. Dabei kann es sich grundsätzlich um beliebige physikalische und/oder chemische Eigenschaften des Messgases handeln, wobei eine oder mehrere Eigenschaften erfasst werden können. Die Erfindung wird im Folgenden insbesondere unter Bezugnahme auf eine qualitative und/oder quantitative Erfassung einer Gaskomponente des Messgases beschrieben, insbesondere unter Bezugnahme auf eine Erfassung eines Sauerstoffanteils in dem Messgas. Der Sauerstoffanteil kann beispielsweise in Form eines Partialdrucks und/oder in Form eines Prozentsatzes erfasst werden. Alternativ oder zusätzlich sind jedoch auch andere Eigenschaften des Messgases erfassbar.

Beispielsweise können derartige Sensorelemente als sogenannte Lambdasonden ausgestaltet sein, wie sie beispielsweise aus Konrad Reif (Hrsg.): Sensoren im Kraftfahrzeug, 1. Auflage 2010, Seiten 160-165, bekannt sind. Mit Breitband-Lambdasonden, insbesondere mit planaren Breitband-Lambdasonden, kann beispielsweise die Sauerstoffkonzentration im Abgas in einem großen Bereich bestimmt und damit auf das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Brennraum geschlossen werden. Die Luftzahl  $\lambda$  beschreibt dieses Luft-Kraftstoff-Verhältnis.

Aus dem Stand der Technik sind insbesondere keramische Sensorelemente bekannt, welche auf der Verwendung von elektrolytischen Eigenschaften bestimmter Festkörper basieren, also auf ionenleitenden Eigenschaften dieser Festkörper. Insbesondere kann es sich bei diesen Festkörpern um keramische Festelektrolyte handeln, wie beispielsweise Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ), insbesondere yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) und/oder

scandiumdotiertes Zirkoniumdioxid (ScSZ), die geringe Zusätze an Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und/oder Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) enthalten können.

An derartige Sensorelemente werden steigende Funktionsanforderungen gestellt.

5 Insbesondere spielt eine schnelle Betriebsbereitschaft von Lambdasonden nach einem Motorstart eine große Rolle. Diese wird im Wesentlichen von zwei Aspekten beeinflusst. Der erste Aspekt betrifft ein rasches Aufheizen der Lambdasonde auf ihre Betriebstemperatur oberhalb von  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , was durch eine entsprechende Auslegung eines Heizelementes oder eine Verkleinerung des zu beheizenden Bereichs erreicht werden  
10 kann. Der andere Aspekt betrifft die Robustheit gegen Thermoschock durch Wasserschlag während eines Betriebs. Der genannte Thermoschock beruht darauf, dass für einen bestimmten Zeitraum nach dem Motorstart die Temperatur im Abgasrohr unterhalb des Taupunktes für Wasser liegt, so dass der bei der Verbrennung von Kraftstoff entstehende Wasserdampf im Abgasrohr kondensieren kann. Dadurch kommt  
15 es im Abgasrohr zur Bildung von Wassertropfen. Die aufgeheizte Keramik der Lambdasonde kann durch Auftreffen von Wassertropfen durch thermische Spannungen oder Brüche in der Sensorkeramik beschädigt oder sogar zerstört werden. Daher wurden Lambdasonden entwickelt, die eine poröse keramische Schutzschicht an ihrer Oberfläche aufweisen, die auch als Thermo-Shock-Protection-Schicht bezeichnet wird. Diese  
20 Schutzschicht sorgt dafür, dass auf die Lambdasonde auftreffende Wassertropfen über eine große Fläche verteilt werden und somit die auftretenden lokalen Temperaturgradienten in dem Festkörperelektrolyt bzw. der Sondenkeramik verringert werden. Diese Lambdasonden vertragen im beheizten Zustand also eine gewisse Tropfengröße an Kondenswasser, ohne beschädigt zu werden. Die Schutzschicht wird  
25 üblicherweise in einem zusätzlichen Verfahrensschritt auf das Sensorelement aufgebracht. Verschiedene Materialien, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), und Auftragstechniken, wie beispielsweise Sprüh- oder Tauchprozesse, sind hierfür im Einsatz.

30 Trotz der zahlreichen Vorteile der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von Sensorelementen für Lambdasonden beinhalten diese noch Verbesserungspotential.

Offenbarung der Erfindung

35

Es werden daher ein Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements zur Erfassung mindestens einer Eigenschaft eines Messgases in einem Messgasraum sowie ein nach diesem Verfahren herstellbares Sensorelement vorgeschlagen, welche die Nachteile bekannter Verfahren und Sensorelemente zumindest weitgehend vermeiden und bei denen die Robustheit gegenüber Thermoschock durch ein kostengünstiges Verfahren verbessert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die folgenden Schritte, vorzugsweise in der genannten Reihenfolge, wobei jedoch grundsätzlich auch eine andere Reihenfolge denkbar ist:

- mindestens einmaliges Einbringen, insbesondere Eintauchen mindestens eines Funktionselements in mindestens einen Schlicker derart, dass eine Schlickerschicht auf das Funktionselement aufgebracht wird, wobei das Funktionselement mindestens einen Festelektrolyten und mindestens eine Funktionsschicht umfasst,
- Sintern der Schlickerschicht auf dem Funktionselement,
- Anschleifen der Schlickerschicht zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht,
- Imprägnieren der Schlickerschicht, und
- thermisches Behandeln der imprägnierten Schlickerschicht.

Das Verfahren kann darüber hinaus einen oder mehrere weitere, nicht genannte Schritte umfassen. Weiterhin können auch einzelne oder mehrere oder alle Verfahrensschritte gleichzeitig, zeitlich überlappend oder wiederholt durchgeführt werden.

Das Funktionselement kann beispielsweise durch Eintauchen in den Schlicker eingebracht werden. Das Eintauchen in den Schlicker kann insbesondere vollständig oder auch nur teilweise erfolgen. Das Funktionselement kann mehrfach in den Schlicker eingebracht werden. Zwischen dem mehrfachen Einbringen des Funktionselements in den Schlicker kann jeweils mindestens ein Trocknungsprozess durchgeführt werden. Das Imprägnieren kann mittels einer edelmetallhaltigen und/oder getterhaltigen Lösung erfolgen. Beispielsweise kann die Imprägnierung Platin, Palladium, Rhodium enthalten und/oder eine getterhaltige Zubereitung, wie beispielsweise LiOH, MgCl<sub>2</sub>, umfassen. Auf das Funktionselement kann vor dem Einbringen in den Schlicker eine Hohlraumbildnerschicht aufgebracht werden. Die mindestens eine Schlickerschicht kann

nach dem Sintern und Anschleifen eine Dicke von 50 µm bis 600 µm, bevorzugt von 150 µm bis 350 µm und noch bevorzugter von 200 µm bis 300 µm aufweisen, beispielsweise 250 µm. Die Schlickerschicht kann gemeinsam mit einem Funktionselement, das im ungesinterten Zustand vorliegt, gesintert werden. Es ist jedoch ebenfalls denkbar, dass

5 die Schlickerschicht auf ein bereits gesintertes Funktionselement aufgebracht wird und nachträglich eingebrannt wird. Der Schlicker kann insbesondere ein dünnflüssiger, tropffähiger Tauschlicker sein, d. h. ein Schlicker auf der Basis von organischen Lösemitteln oder wasserbasiert. Insbesondere kann der Schlicker tropffähig und gefüllt mit oxidischen Feststoffen, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und/oder

10 Titanoxid, Porenbildner, wie beispielsweise Glaskohle oder Wachse, feinteiligen Edelmetallpulvern oder -salzen, wie beispielsweise metallisches Platin-, Palladium-, Rhodiumpulver, oder beispielsweise Chloride oder Nitrate davon, Anteile von Bindern und organischen Hilfsstoffen, wie beispielsweise Netzmittel, Dispergatoren, Entschäumern zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften, Lösemitteln oder Wasser sein. Derartige

15 Schlicker sind beispielsweise in der DE 28 52 647 A1 und der EP 0 386 027 B1 beschrieben und deren Rezepturen, Zusammensetzungen und Verfahren zur Zubereitung hierin durch Verweis eingeschlossen sind. Beispielsweise kann sich der Schlicker wie folgt zusammensetzen: 40,0 Gew.-% Butylcarbitol als Lösemittel, 1,5 Gew.-% Polyvinylbutyral als Binder, 2,0 Gew.-% Polyethylen (PE)-Wachs als Porenbildner, 0,5

20 Gew.-% eines Netzmittels, 42,0 Gew.-% yttriumstabilisiertes Zirkiumdioxid (YSZ), und 14,0 Gew.-% Aluminiumoxid.

Die Tauchbeschichtung mit dem Schlicker kann beispielsweise durch einfaches oder mehrfaches Eintauchen mit Zwischentrocknung erfolgen, wobei beispielsweise bei einer

25 Mehrfachbeschichtung vorteilhafterweise unterschiedliche Schlickerrezepturen verwendet werden. Beispielsweise können die Schlickerschichten eine zunehmende Porosität von einer inneren zu einer äußeren Schicht umfassen. Nach dem jeweiligen Aufbringen einer Schlickerschicht kann sich ein Trocknungsprozess anschließen, wie beispielsweise für eine Dauer von weniger als eine Stunde bei Temperaturen von weniger als 250 °C. Nach

30 dem Aufbringen sämtlicher Schlickerschichten kann eine nachfolgende Sinterung bei einer Temperatur von 1200 °C bis 1450 °C durchgeführt werden.

Das Anschleifen kann beispielsweise mit einem Korund-Schleifband oder einer Schleifscheibe erfolgen. Dies bietet den Vorteil eines Anschleifens im Vielfachnutzen.

35 Beispielsweise kann der Anschliff oberhalb einer Außenelektrode oder Messelektrode einer Lambdasonde bzw. über einem Gaszutrittsloch einer Breitband-Lambdasonde

erfolgen. Diejenigen Bereiche der Schlickerschicht mit einer größeren Dicke können beispielsweise einen darunter liegenden Hohlraum begrenzen bzw. definieren. Das Anschleifen kann zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht erfolgen, d.h. in einem Bereich der in einer Richtung eines Schichtaufbaus des Sensorelements mit der Funktionsschicht überlappt.

Die Imprägnierung kann beispielsweise mit einer platin- und/oder rhodiumhaltigen Imprägnierlösung erfolgen. Beispielsweise kann ein Tropfverfahren zum Aufbringen der edelmetallhaltigen Lösung auf die Schliffstelle verwendet werden, bei dem eine gezielte, lokale Benetzung nur oberhalb der Elektrode aufgrund einer Edelmetallersparnis erfolgt. Die Imprägnierung kann auch beispielsweise mit einer getterhaltigen Lösung erfolgen. Es ist jedoch auch ein Tauchverfahren denkbar, bei dem die angeschliffene Schlickerschicht in die Imprägnierflüssigkeit getaucht wird. Dabei hat die durch Schleifen erzeugte Oberfläche eine höhere Aufnahmefähigkeit für die Imprägnierflüssigkeit als die ungeschliffenen Nachbarbereiche. Dies bewirkt eine geringere Porosität und Aufnahmefähigkeit für die Imprägnierflüssigkeit an der ungeschliffenen Oberfläche und eine hohe Aufnahmefähigkeit für die Imprägnierflüssigkeit bedingt durch beispielsweise eine höhere offene Porosität an der angeschliffenen Stelle. Abschließend erfolgt eine thermische Behandlung der imprägnierten Schlickerschicht, wie beispielsweise ein Einbrand der Imprägnierung, und ein Funktionstest an dem Sensorelement.

Als besondere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vor einer Schlickerbeschichtung beispielsweise auf der Elektrodenseite oberhalb eines Gaszutrittslochs eine Hohlräumbildnerschicht aufgebracht werden, wie beispielsweise mittels Siebdrucks gedruckt. Die Hohlräumbildnerschicht kann beispielsweise eine hochgefüllte Glaskohlepaste sein, die nach dem Sintern einen Hohlraum hinterlässt. Danach kann die Tauchbeschichtung mit dem Schlicker mit anschließendem Schleifprozess erfolgen.

Ein erfindungsgemäßes Sensorelement umfasst ein Funktionselement, das mindestens einen Festelektrolyten und mindestens eine Funktionsschicht umfasst, und mindestens eine imprägnierte Schlickerschicht auf dem Funktionselement, wobei die Schlickerschicht zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht angeschliffen ist. Die mindestens eine Schlickerschicht kann eine Dicke von 50  $\mu\text{m}$  bis 600  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 150  $\mu\text{m}$  bis 350  $\mu\text{m}$  und noch bevorzugter von 200  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  aufweisen, beispielsweise 250  $\mu\text{m}$ . Die Schlickerschicht kann eine offene Porosität von 10 bis 60 %,

bevorzugt von 15 bis 50 % und noch bevorzugter von 15 bis 30 % aufweisen. Die Schlickerschicht kann einen Porositätsgradienten aufweisen, wobei die Porosität von der dem Funktionselement zugewandten Seite der Schlickerschicht in Richtung zu der dem Funktionselement abgewandten Seite der Schlickerschicht ansteigt. Zwischen der

5 Schlickerschicht in dem Funktionselement kann ein Hohlraum sein. Das Funktionselement kann einen Schichtaufbau mit mindestens einer ersten Elektrode, mit mindestens einer zweiten Elektrode und mit dem Festelektrolyten umfassen, wobei der Festelektrolyt die erste Elektrode und die zweite Elektrode verbindet, wobei die zweite Elektrode durch

10 mindestens eine Schicht des Schichtaufbaus von dem Messgasraum getrennt ausgebildet ist, wobei die zweite Elektrode über mindestens einen Gaszutrittsweg mit dem Messgasraum verbunden ist, wobei der Gaszutrittsweg mindestens ein Gaszutrittsloch in dem Schichtaufbau aufweist, wobei sich der Hohlraum zwischen dem Gaszutrittsloch und der Schlickerschicht befindet.

15 Der Schichtaufbau kann beispielsweise derart ausgestaltet sein, dass die erste Elektrode und die zweite Elektrode auf einander gegenüberliegenden Seiten des Festelektrolyten angeordnet sind, beispielsweise auf einander gegenüberliegenden Seiten einer Festelektrolytschicht, wie beispielsweise einer Festelektrolytfolie oder einer Festelektrolytpaste. Alternativ oder zusätzlich können die mindestens zwei Elektroden

20 jedoch auf gleichen Seiten des Festelektrolyten angeordnet sein. Die Elektroden und der Festelektrolyt bilden vorzugsweise gemeinsam mindestens eine Zelle. Das Sensorelement kann als einzelliges Sensorelement ausgestaltet sein mit lediglich einer einzelnen Zelle, die beispielsweise als Nernstzelle oder auch als Pumpzelle eingesetzt werden kann. Alternativ kann das Sensorelement jedoch auch als mehrzelliges

25 Sensorelement ausgestaltet sein mit mehreren derartigen Zellen, welche auch unterschiedliche Funktionen verwirklichen können. Beispielsweise können mindestens eine Pumpzelle und mindestens eine Nernstzelle vorgesehen sein.

Mindestens eine der mindestens zwei Elektroden, welche im Folgenden auch als die

30 zweite Elektrode bezeichnet wird, ohne eine Gewichtung oder eine Reihenfolge dieser Elektroden vorzunehmen, ist dabei im Inneren des Schichtaufbaus angeordnet. In anderen Worten ist die zweite Elektrode durch mindestens eine Schicht des Schichtaufbaus von dem Messgasraum getrennt ausgebildet. Insbesondere kann es sich bei dieser mindestens einen Schicht um mindestens eine Festelektrolytschicht handeln.

35 Die mindestens eine zweite Elektrode ist so in einer tieferen Schichtebene des Schichtaufbaus angeordnet, also in einer Schichtebene, welche entfernt von einer dem

Messgasraum zuweisenden Oberfläche des Festelektrolyten ausgestaltet ist. Die mindestens eine weitere Elektrode, also nach der hier verwendeten Nomenklatur die mindestens eine erste Elektrode, kann ebenfalls in einer tieferen Schichtebene angeordnet sein, sie kann jedoch auch oben angeordnet sein, also beispielsweise auf  
5 einer Oberfläche des Schichtaufbaus, welche dem Messgasraum zuweist. Beispielsweise kann die erste Elektrode als Außenelektrode ausgestaltet sein und von dem Messgasraum beispielsweise lediglich durch eine gasdurchlässige poröse Schutzschicht getrennt sein und ansonsten beispielsweise in einem unmittelbaren Gasaustausch mit dem Messgasraum stehen. Verschiedene Ausgestaltungen sind möglich.

10

Die mindestens eine zweite Elektrode ist dabei über mindestens einen Gaszutrittsweg mit dem Messgasraum verbunden. Unter einem Gaszutrittsweg ist dabei allgemein ein Element zu verstehen, über welches ein Austausch zwischen dem Messgasraum und der zweiten Elektrode stattfinden kann, wobei ein vollständiger Gasaustausch oder auch  
15 lediglich ein Austausch einzelner Gaskomponenten gewährleistet sein kann.

15

Beispielsweise kann der Gaszutrittsweg eine oder mehrere Bohrungen, Kanäle, Öffnungen oder Ähnliches umfassen. Der Gaszutrittsweg kann insbesondere so ausgestaltet sein, dass er ein Nachströmen und/oder eine Nachdiffusion von Gas zu der zweiten Elektrode von dem Messgasraum oder in umgekehrter Richtung gewährleistet,  
20 beispielsweise ein Nachströmen und/oder eine Nachdiffusion von Sauerstoff. Der Gaszutrittsweg weist mindestens ein Gaszutrittsloch in dem Schichtaufbau auf.

20

Unter einem Gaszutrittsloch ist dabei eine Öffnung zu verstehen, welche sich durch den Schichtaufbau, insbesondere den Festelektrolyten, entlang einer Achse erstreckt,  
25 insbesondere durch die mindestens eine Schicht hindurch, welche die mindestens eine zweite Elektrode von dem Messgasraum trennt. Das Gaszutrittsloch kann grundsätzlich einen beliebigen Querschnitt aufweisen, beispielsweise einen runden Querschnitt oder einen polygonalen Querschnitt. Das Gaszutrittsloch kann insbesondere senkrecht zu den Schichtebenen des Schichtaufbaus verlaufen und kann beispielsweise eine zumindest  
30 abschnittsweise zylindrische Gestalt aufweisen, beispielsweise eine kreiszylindrische Gestalt.

30

Die mindestens eine zweite Elektrode kann insbesondere in einem Elektrodenhohlraum angeordnet sein. Dieser Elektrodenhohlraum kann in einem Inneren des Schichtaufbaus  
35 angeordnet sein und kann beispielsweise als offener Hohlraum ausgestaltet sein. Alternativ kann dieser Elektrodenhohlraum auch ganz oder teilweise mit einem

35

gasdurchlässigen, porösen Material gefüllt sein, beispielsweise mit einem gasdurchlässigen Aluminiumoxid. Der Elektrodenhohlraum kann insbesondere über mindestens eine Diffusionsbarriere mit dem Gaszutrittsloch verbunden sein. In diesem Fall umfasst der Gaszutrittsweg zu der mindestens einen zweiten Elektrode, also das Gaszutrittsloch, die Diffusionsbarriere oder einen Kanal, in welchem die Diffusionsbarriere angeordnet ist, sowie den Elektrodenhohlraum.

Unter einer Diffusionsbarriere ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung allgemein ein Element zu verstehen, welches ein unmittelbares Nachströmen von Gas aus dem Gaszutrittsloch in den Elektrodenhohlraum verhindert oder zumindest bremst. Eine Diffusionsbarriere ist also ein Element, welches einen hohen Strömungswiderstand bereitstellt, wohingegen eine Diffusion von Gas oder Gaskomponenten durch die Diffusionsbarriere vergleichsweise einfach möglich ist. Die Diffusionsbarriere kann beispielsweise ein poröses keramisches Element umfassen, insbesondere ein feinporiges Aluminiumoxid. Ist eine derartige Diffusionsbarriere vorgesehen, so ist es besonders bevorzugt, wenn die Diffusionsbarriere gegenüber dem Gaszutrittsloch zurückversetzt ausgebildet ist. Unter einer zurückversetzten Diffusionsbarriere ist dabei eine Diffusionsbarriere zu verstehen, welche nicht unmittelbar an das Gaszutrittsloch angrenzt, sondern gegenüber diesem zurückversetzt angeordnet ist. Beispielsweise kann die Diffusionsbarriere in einem Kanal oder einer sonstigen Öffnung angeordnet sein, welche Bestandteil des Gaszutrittswegs ist, wobei jedoch die Diffusionsbarriere nicht bis unmittelbar an den Übergang zwischen diesem Kanal bzw. dieser Öffnung und dem Gaszutrittsloch heranreicht, sondern von diesem Übergang beabstandet endet. Der Vorteil dieser zurückversetzten oder zurückgezogenen Diffusionsbarriere besteht darin, dass diese beim Herstellen des Gaszutrittslochs nicht beschädigt wird, wodurch eine Verschmutzung der Diffusionsbarriere auftreten könnte oder wodurch Unregelmäßigkeiten bei der Einstellung des Grenzstroms, welcher durch die Breite der Diffusionsbarriere bestimmt wird, auftreten könnten. Zudem verbessert die genannte Ausgestaltung eine Dauerlaufstabilität im Betrieb, insbesondere hinsichtlich einer Versottung, beispielsweise durch Partikel aus Asche, wie beispielsweise Ölasche, und/oder Metalloxiden.

Bei dem Herstellungsverfahren für ein Sensorelement kann der Schichtaufbau durch Verwendung von Folientechniken und/oder von Dickschichttechniken und/oder anderen keramischen Schichttechniken hergestellt werden.

Wie oben bereits erwähnt, kann ein Einbringen, insbesondere Eintauchen, vollständig oder auch nur teilweise erfolgen. Das Funktionselement kann ein keramischer Festelektrolyt sein, der in einem gesinterten Zustand vorliegt. Es ist jedoch ebenso denkbar, dass dieser im ungesinterten Zustand oder im geglühten bzw. vorgesinterten Zustand vorliegt. Das Sintern kann derart erfolgen, dass das Funktionselement im ungesinterten Zustand vorliegt und gemeinsam mit der aufgetragenen Schlickerschicht gesintert wird.

Unter einem Schlicker ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein flüssiges, breiiges bis zähflüssiges Wasser-Mineral- bzw. Lösemittel-Mineral-Gemisch, das auch als Masse bezeichnet werden kann, zur Herstellung von Keramikerzeugnissen zu verstehen.

Unter einem Funktionselement ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Element zu verstehen, das mindestens einen Festelektrolyten und mindestens eine Funktionsschicht umfasst. Unter einem Festelektrolyten ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Bauteil zu verstehen, welches auf der Verwendung von elektrolytischen Eigenschaften bestimmter Festkörper basiert, also auf ionenleitenden Eigenschaften dieser Festkörper. Insbesondere kann es sich bei diesen Festkörpern um keramische Festelektrolyte handeln, wie beispielsweise Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ), insbesondere yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) und/oder scandiumdotiertes Zirkoniumdioxid (ScSZ), die geringen Zusätze an Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) und/oder Siliziumoxid ( $SiO_2$ ) enthalten können. Unter einer Funktionsschicht ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Element zu verstehen, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Elektrode, Leiterbahn, Diffusionsbarriere, Diffusionsspalt, Referenzgaskanal, Heizelement, Nernstzelle und Sauerstoff-Pumpzelle. Insbesondere sind darunter diejenigen Elemente zu verstehen, die die wesentlichen chemischen und/oder physikalischen und/oder elektrischen und/oder elektrochemischen Funktionen einer Lambdasonde erfüllen. Das Funktionselement kann im ungesinterten oder vorgesinterten Zustand vorliegen. Entsprechend kann das Funktionselement ein fertig hergestelltes Funktionselement oder eine Vorstufe davon sein, die erst noch gesintert werden muss.

Unter einer Imprägnierflüssigkeit bzw. Imprägnierlösung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Flüssigkeit bzw. Lösung zu verstehen, die in der Schlickerschicht die Einstellung der Regellage als auch die Funktion als Schutzschicht gegen erosive und korrosive Einflüsse aus dem Abgas unterstützt. Die Imprägnierflüssigkeit kann auf der Basis von Edelmetallen sein. Die Edelmetalle, insbesondere aus der Platingruppe,

katalysieren die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes und legen somit die Sensorelement-Regellage in der Nähe des stöchiometrischen Punktes, das heißt bei  $\lambda = 1$ , fest. Denkbar sind jedoch auch getterhaltige Lösungen auf Nicht-Edelmetallbasis, das heißt Stoffe als Fangstoffe für Schadstoffe, wie zum Beispiel Blei, Silizium, Phosphor, Zink, die die Elektrodenfunktion beeinträchtigen könnten und aus dem Abgas wirken. Die Verwendung von Mischoxiden aus wenigstens einem Alkali- oder Erdalkalimetalloxid einerseits und einem thermisch stabilen Oxid eines Elements mit der Wertigkeit mindestens drei, vorzugsweise aus den Gruppen IIIa, IIIb oder IVb des Periodensystems der Elemente, ist ebenfalls möglich. Getter auf Nichtedelmetall-Basis, wie beispielsweise LiOH, MgCl<sub>2</sub>, sind daher als Imprägnierflüssigkeit ebenfalls möglich.

Unter einem Porenbildner ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedes Material zu verstehen, das eingerichtet ist, eine dieses enthaltene Schicht oder eines dieses enthaltene Bauteil porös und leichter zu machen. Beispielsweise kann der Porenbildner in einem Schlicker enthalten ein, um diesen eine gewisse Porosität zu verleihen. Beispiele für Porenbildner sind, Glaskohle, Säge- und Korkmehl, Stärke, Kohlenstaub, Polymerkugeln oder Polymerfasern, insbesondere Kurzfasern. Insbesondere sind darunter kohlenstoffbasierte Materialien zu verstehen, die beim sogenannten Sintern verbrennen und dabei Hohlräume hinterlassen.

Unter der Porosität ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen eines Stoffes oder Stoffgemisches als dimensionslose Messgröße zu verstehen. Diese Messgröße kann insbesondere in Prozent angegeben werden. Unter der offenen Porosität ist dabei der Anteil des Hohlraumvolumens derjenigen Hohlräume am Gesamtvolumen zu verstehen, die untereinander und mit der Umgebungsluft in Verbindung stehen.

Unter einer Hohlraumbildnerschicht ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Schicht aus zumindest einem Material zu verstehen, das sich durch chemische, wie beispielsweise Hydrolyse, Lösungsmittlextraktion, und/oder thermische Prozesse, wie beispielsweise Freibrand, Entbinderung, Sinterung, vorzugsweise rückstandsfrei entfernen lassen und so einen Hohlraum hinterlassen. Dieses Material kann beispielsweise einen Hohlraumbildner enthalten, der beim Sintern verbrennt. Dies sind beispielsweise Stärke, Kohlenstaub oder Polymerkugeln. Insbesondere sind darunter kohlenstoffbasierte Materialien zu verstehen, die beim sogenannten Sintern verbrennen und dabei Hohlräume hinterlassen. Für die Herstellung planarer Lambdasonden kann als

Hohlraumbildner beispielsweise Kohlenstaub in Form von Flammruß verwendet werden. Auch rein organische Komponenten und/oder eine Kohlenstoffmodifikation sind verwendbar, wie beispielsweise Graphit, Glaskohle, Ruß.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen eines Sensorelements ist gut adaptierbar auf verschiedene Funktionselementlängen. Insbesondere lässt sich eine dicke und dichte Schutzschicht eines planaren Sensorelements auf allen Seiten erzielen, d. h. ein sogenannter Rundum-Schutz, insbesondere aller Kanten im heißen Bereich des Sensorelements. Ferner ist durch Anpassung der Schlickerrezeptur, der
- 10 Schlickeraufbereitungsbedingungen, der Schichtdicke und/oder der Sinterbedingungen eine genaue Porositätseinstellung möglich. Ferner ist eine Einfach- und Mehrfachbeschichtung möglich. Insgesamt ist das erfindungsgemäße Verfahren kostengünstig.

15 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Weitere optionale Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele, welche in den Figuren schematisch dargestellt sind.

20

Es zeigen:

- Figur 1 eine Ansicht eines Querschnitts senkrecht zu einer Richtung eines Schichtaufbaus eines erfindungsgemäßen Sensorelements mit einer darauf
- 25 aufgebrauchten Schlickerschicht,
- Figur 2 eine Ansicht eines Querschnitts senkrecht zu der Richtung eines Schichtaufbaus des erfindungsgemäßen Sensorelements mit drei darauf aufgebrauchten Schlickerschichten,
- Figur 3 eine Ansicht eines Querschnitts parallel zu der Richtung des
- 30 Schichtaufbaus und parallel zu einer Längserstreckungsrichtung des erfindungsgemäßen Sensorelements mit einer Markierung für eine Anschleifstelle, und
- Figur 4 eine Ansicht eines Querschnitts parallel zu der Richtung des Schichtaufbaus und parallel zu einer Längserstreckungsrichtung eines
- 35 erfindungsgemäßen Sensorelements gemäß einer Modifikation.

## Ausführungsformen der Erfindung

Figur 1 zeigt eine Ansicht eines Querschnitts senkrecht zu einem Schichtaufbau eines erfindungsgemäßen Sensorelements 10. Das in Figur 1 dargestellte Sensorelement 10  
5 kann zum Nachweis von physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften eines Messgases verwendet werden, wobei eine oder mehrere Eigenschaften erfasst werden können. Die Erfindung wird im Folgenden insbesondere unter Bezugnahme auf eine qualitative und/oder quantitative Erfassung einer Gaskomponente des Messgases beschrieben, insbesondere unter Bezugnahme auf eine Erfassung eines Sauerstoffanteils  
10 in dem Messgas. Der Sauerstoffanteil kann beispielsweise in Form eines Partialdrucks und/oder in Form eines Prozentsatzes erfasst werden. Grundsätzlich sind jedoch auch andere Arten von Gaskomponenten erfassbar, beispielsweise Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und/oder Wasserstoff. Alternativ oder zusätzlich sind jedoch auch andere Eigenschaften des Messgases erfassbar. Die Erfindung ist insbesondere im  
15 Bereich der Kraftfahrzeugtechnik einsetzbar, so dass es sich bei dem Messgasraum 12 insbesondere um einen Abgastrakt einer Brennkraftmaschine handeln kann und bei dem Messgas insbesondere um ein Abgas.

Das Sensorelement 10 als exemplarischer Bestandteil einer planaren Lambdasonde weist  
20 ein Funktionselement 14 mit einem Festelektrolyten 16 in Form einer keramischen Festelektrolytschicht 16 und mit einer Funktionsschicht 18 auf. Beispielsweise handelt es sich bei der Funktionsschicht 18 um eine Außen- bzw. Messelektrode einer Lambdasonde. Allgemein kann das Funktionselement 14 einen Schichtaufbau aufweisen, bei dem beispielsweise der Festelektrolyt 16 aus mehreren Elektrolytfolien aufgebaut ist.  
25 Zwischen und auf diesen Elektrolytfolien können beispielsweise eine oder mehrere Funktionsschichten 18 angeordnet sein, wie beispielsweise ein Heizelement und mehrere Elektroden.

Ferner umfasst das Sensorelement 10 eine imprägnierte Schlickerschicht 20. Die  
30 Schlickerschicht 20 kann beispielsweise in Form eines Tropfens auf dem Festelektrolyten 16 angeordnet sein. Die Schlickerschicht 20 kann die gesamte oder einen Teil der Oberfläche des Festelektrolyten 16 bedecken. Die Schlickerschicht 20 ist zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht 18 angeschliffen. Die Schlickerschicht 20 kann beispielsweise eine Dicke von 50 µm bis 600 µm, bevorzugt von 150 µm bis 350 µm  
35 und noch bevorzugter von 200 µm bis 300 µm aufweisen, beispielsweise von 250 µm. Die Schlickerschicht 20 enthält insbesondere oxidische Feststoffe, insbesondere

Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und/oder Titaniumoxid. Ferner enthält die Schlickerschicht 20 fein verteilt Edelmetalle, wie beispielsweise Platin, Palladium, Rhodium. Die Schlickerschicht 20 kann eine offene Porosität von 10 bis 60 %, bevorzugt von 15 bis 50 % und noch bevorzugter von 15 bis 30 %, beispielsweise 20 % aufweisen. Beispielsweise

5 kann die Schlickerschicht 20 einen Porositätsgradienten aufweisen. Die Porosität kann dabei von einer dem Funktionselement 14 zugewandten Seite 22 der Schlickerschicht 20 in Richtung zu einer dem Funktionselement 14 abgewandten Seite 24 der Schlickerschicht 20 ansteigen.

10 Insbesondere ist die Schlickerschicht 20 imprägniert. Die Imprägnierung kann beispielsweise durch eine edelmetallhaltige und/oder getterhaltige Zubereitung bei der Herstellung des Sensorelements 10 eingebracht worden sein, wie später ausführlicher beschrieben wird. Die Schlickerschicht 20 wirkt als Thermoschockschutzschicht, wobei die Imprägnierung dafür sorgt, dass das Funktionselement 14 nicht durch Schadstoffe des

15 Messgases erstickt, indem Schadstoffe aus dem Abgas, wie beispielsweise Silizium, an der Imprägnierung anhaften bzw. adsorbieren und so nicht zu der Funktionsschicht 18 gelangen. Die Edelmetalle wirken ferner als Katalysator, um unverbrannte Bestandteile des Messgases katalytisch zu zersetzen. Die oben genannte Porosität sorgt dafür, dass pro Zeiteinheit nur eine bestimmte Menge des Messgases aus dem Messgasraum 12 zu

20 der Funktionsschicht 18 gelangt.

Das Sensorelement 10 kann insbesondere wie nachstehend beschrieben hergestellt werden.

25 Zunächst wird ein Funktionselement 14, das mindestens einen Festelektrolyten 16 und mindestens eine Funktionsschicht 18 umfasst, in einen Schlicker eingebracht. Beispielsweise kann das Funktionselement 14 einmalig in den Schlicker eingetaucht werden. Dadurch wird eine Schlickerschicht 20 auf das Funktionselement 14 aufgebracht. Das Funktionselement 14 kann dabei vollständig oder teilweise in den Schlicker

30 eingebracht werden. Wie in Fig. 2 gezeigt ist, kann das Funktionselement 14 alternativ mehrmalig in den Schlicker eingebracht werden. Dabei werden drei Schlickerschichten 20 auf das Funktionselement 14 aufgebracht, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Die in Fig. 2 gezeigten drei Schlickerschichten 20 können dabei aus dem gleichen Schlicker oder unterschiedlichen Schlickern hergestellt sein. Die Schlicker können sich beispielsweise in

35 ihrem Anteil an Porenbildner und Schichtdicke unterscheiden. Die Schlicker können somit beispielsweise verwendet werden, um einen Porositätsgradienten in einer aus mehreren

Schlickerschichten gebildeten Schlickerschicht 20 einzustellen. So kann die Porosität beispielsweise von einer dem Funktionselement 14 zugewandten Seite 22 der Schlickerschicht 20 in Richtung zu einer dem Funktionselement 14 abgewandten Seite 24 der Schlickerschicht 20 ansteigen.

5

Der Schlicker kann beispielsweise ein dünnflüssiger, tropffähiger Tauschlicker sein, insbesondere auf der Basis von einem organischen Lösungsmittel oder wasserbasiert. Insbesondere kann der Schlicker gefüllt sein mit oxidischen Feststoffen, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Porenbildner, wie beispielsweise Glaskohle oder Wachse, feinteiligen Edelmetallpulver oder -salz, wie beispielsweise Platin-, Palladium-, Rhodiumpulver oder beispielsweise Chloride oder Nitrate davon, Anteile von Binder und organischen Hilfsstoffen, wie beispielsweise Netzmittel, Dispergatoren, Entschäumer zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften, Lösungsmittel oder Wasser.

10

15

Das Funktionselement 14 kann mindestens einen keramischen Festelektrolyten 16 und mindestens eine Funktionsschicht 18 umfassen. Beispielsweise liegt das Funktionselement 14 im ungesinterten Zustand oder als bereits gesintertes Funktionselement 14 vor. Aus diesem Grund können der ungesinterte Festelektrolyt 16 und die darauf aufgebrachte Schlickerschicht 20 gemeinsam gesintert werden. Falls das Funktionselement 14 mehrfach eingetaucht wird, kann zwischen den einzelnen Tauchvorgängen eine Zwischentrocknung erfolgen. Das Trocknen kann dabei beispielsweise für die Dauer von weniger als 1 Stunde bei Temperaturen unterhalb von 250 °C erfolgen. Das Sintern kann bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1450 °C erfolgen.

20

25

Anschließend wird die Schlickerschicht 20 zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht 18 angeschliffen. Das Anschleifen kann beispielsweise mittels eines Korund-Schleifbands oder einer Schleifscheibe erfolgen. Dies bietet den Vorteil, dass auch Sensorelemente 10 im Vielfachnutzen angeschliffen werden können.

30

Figur 3 zeigt eine Markierung 26, an der das Anschleifen vorgenommen werden kann. Insbesondere gibt die Markierung 26 eine Schleifebene an. Nach dem Anschleifen weist die Schlickerschicht 20 eine resultierende Schichtdicke von 50 µm bis 600 µm und bevorzugt von 200 µm bis 300 µm auf, beispielsweise 250 µm. Beispielsweise kann das Anschleifen der Schlickerschicht 20 einseitig oberhalb einer Außenelektrode als

35

Funktionsschicht 18 einer Lambdasonde oder oberhalb eines Gaszutrittslochs einer planaren Breitband-Lambdasonde erfolgen. Oberhalb gibt hierbei eine Schichtebene an, die sich über der Funktionsschicht 18 in einer Richtung von dem Funktionselement 14 zu dem Messgasraum 12 senkrecht zu dem Schichtaufbau des Sensorelements 10 gesehen befindet.

Anschließend erfolgt ein Imprägnierprozess mit beispielsweise einer edelmetallhaltigen Zubereitung und/oder einer getterhaltigen Lösung. Beispielsweise kann eine Imprägnierflüssigkeit mittels eines Tropfverfahrens auf die Schlickerschicht 20 zumindest im Bereich der Schliffstelle aufgebracht werden. Beispielsweise wird die Imprägnierflüssigkeit in Form einer gezielten lokalen Benetzung nur oberhalb der Funktionsschicht 18 aufgrund von Edelmetallersparnis aufgebracht, beispielsweise mit einer platin- und rhodiumhaltigen Imprägnierlösung. Alternativ ist jedoch ein Tauchverfahren anwendbar, bei dem das Funktionselement 14 und die angeschliffene Schlickerschicht 20 in die Imprägnierflüssigkeit getaucht wird. Die durch Schleifen erzeugte Oberfläche der Schlickerschicht 20 hat eine höhere Aufnahmefähigkeit für die Imprägnierflüssigkeit als die ungeschliffenen Nachbarbereiche. Entsprechend dringt mehr Imprägnierflüssigkeit in die angeschliffenen Bereiche der Schlickerschicht 20 als in die nicht angeschliffenen Bereiche.

Anschließend erfolgt eine thermische Behandlung der imprägnierten Schlickerschicht 20, wie beispielsweise ein Einbrand, um die Imprägnierung in der Schlickerschicht 20 zu fixieren. Zum Abschluss des Verfahrens wird ein Funktionstest an dem Sensorelement 10 durchgeführt.

Figur 4 zeigt eine Ansicht eines Querschnitts parallel zu dem Schichtaufbau und parallel zu einer Längserstreckungsrichtung eines erfindungsgemäßen Sensorelements 10 gemäß einer Modifikation. Nachfolgend werden nur die Unterschiede zu dem oben genannten Sensorelement 10 beschrieben. Das Sensorelement 10 der Figur 4 kann Teil einer planaren Breitband-Lambdasonde sein und weist oberhalb einer Funktionsschicht 18 einen Hohlraum 28 auf, der von der Schlickerschicht 20 begrenzt wird. Die Funktionsschicht 18 kann beispielsweise ein Gaszutrittsloch sein. Der Hohlraum 28 kann erzeugt werden, indem auf ein ungesintertes Funktionselement 14 oder ein bereits gesintertes Funktionselement 14 eine Hohlrumbauidnerschicht aufgebracht wird, beispielsweise mittels einer Hohlrumpaste, die mittels eines Siebdruckprozesses aufgebracht wird. Die Hohlrumbauidnerschicht kann beispielsweise eine hochgefüllte

- Glaskohlepaste umfassen. Anschließend erfolgt das Aufbringen der Schlickerschicht 20 in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Während des Sinterns verbrennt die Hohlraumbildnerschicht, vorzugsweise rückstandsfrei, und hinterlässt so den Hohlraum 28. Die Schlickerschicht 20 wird an der Markierung 26 angeschliffen. Der Verlauf der
- 5 Markierung 26 zeigt dabei, dass durch das Anschleifen der Schlickerschicht 20 der Hohlraum 28 an einer dem Messgasraum 12 zugewandten Seite freigelegt wird, so dass das Messgas freien Zutritt zu dem Gaszutrittsloch hat. Es ist jedoch möglich, das Anschleifen derart durchzuführen, dass der Hohlraum 28 durch eine dünne
- 10 Schlickerschicht 20 von dem Messgasraum 12 getrennt bleibt, so dass das Messgas durch die Poren in der Schlickerschicht 20 zu dem Gaszutrittsloch gelangen kann. Anschließend folgen die oben beschriebenen Verfahrensschritte des Aufbringens der Imprägnierung, der thermischen Behandlung der imprägnierten Schlickerschicht 20 und des Funktionstests des Sensorelements 10.
- 15 Die erfindungsgemäße Herstellung des Sensorelements 10 ist durch Betrachtung des Sensorelements 10 und mit unterstützender Materialanalyse der gesinterten Schlickerschicht 20 eindeutig erkennbar.

## Ansprüche

- 5 1. Verfahren zum Herstellen eines Sensorelements (10) zur Erfassung mindestens einer Eigenschaft eines Messgases in einem Messgasraum (12), insbesondere zum Nachweis einer Gaskomponente in dem Messgas oder einer Temperatur des Messgases, umfassend die Schritte:
- 10 - mindestens einmaliges Einbringen, insbesondere Eintauchen, mindestens eines Funktionselements (14) in mindestens einen Schlicker derart, dass eine Schlickerschicht (20) auf das Funktionselement (14) aufgebracht wird, wobei das Funktionselement (14) mindestens einen Festelektrolyten (16) und mindestens eine Funktionsschicht (18) umfasst;
- 15 - Sintern der Schlickerschicht (20) auf dem Funktionselement (14);
- Anschleifen der Schlickerschicht (14) zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht (18);
- Imprägnieren der Schlickerschicht (20); und
- thermisches Behandeln der imprägnierten Schlickerschicht (20).
- 20 2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das Funktionselement (14) mehrfach in den Schlicker eingebracht wird.
3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, ferner umfassend mindestens einen Trocknungsprozess zwischen dem mehrfachen Einbringen des Funktionselements
- 25 (14) in den Schlicker.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Imprägnieren mittels einer edelmetallhaltigen und/oder getterhaltigen Lösung erfolgt.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Hohlräum bildnerschicht auf das Funktionselement (14) vor dem Einbringen in den Schlicker aufgebracht wird.
- 35 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mindestens eine Schlickerschicht (20) nach dem Sintern und Anschleifen eine Dicke von 50 µm bis

600 µm, bevorzugt von 150 µm bis 350 µm und noch bevorzugter von 200 µm bis 300 µm, aufweist.

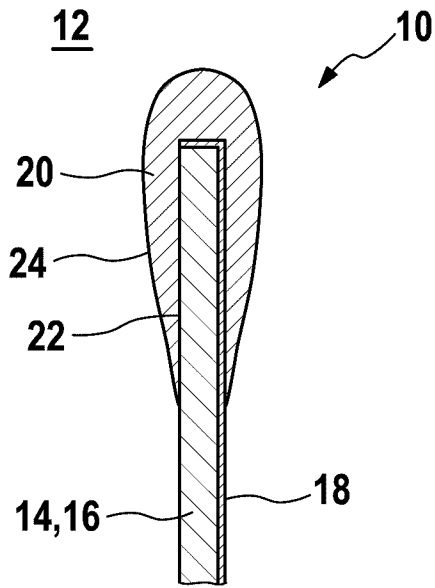
- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Funktionselement (14) in einem ungesinterten Zustand in den Schlicker eingebracht wird, und das Funktionselement (14) und die Schlickerschicht (20) gemeinsam gesintert werden.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Funktionselement (14) in einem gesinterten Zustand in den Schlicker eingebracht wird, und die Schlickerschicht (20) auf dem Funktionselement (14) gesintert wird.
- 15 9. Sensorelement (10) zur Erfassung mindestens einer Eigenschaft eines Messgases in einem Messgasraum (12), insbesondere zum Nachweis einer Gaskomponente in dem Messgas oder einer Temperatur des Messgases, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend ein Funktionselement (14), das mindestens einen Festelektrolyten (16) und mindestens eine Funktionsschicht (18) umfasst, und mindestens eine imprägnierte Schlickerschicht (20) auf dem Funktionselement (14), wobei die Schlickerschicht (20) zumindest im Bereich der mindestens einen Funktionsschicht (18) angeschliffen ist.
- 20 10. Sensorelement (10) nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die mindestens eine Schlickerschicht (20) eine Dicke von 50 µm bis 600 µm, bevorzugt von 150 µm bis 350 µm und noch bevorzugter von 200 µm bis 300 µm, aufweist.
- 25 11. Sensorelement (10) nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schlickerschicht (20) eine offene Porosität von 10 % bis 60 %, bevorzugt 15 % bis 50 % und noch bevorzugter von 15 % bis 30 %, aufweist.
- 30 12. Sensorelement (10) nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die Schlickerschicht (20) einen Porositätsgradienten aufweist, wobei die Porosität von der dem Funktionselement (14) zugewandten Seite (22) der Schlickerschicht (20) in Richtung zu der dem Funktionselement (14) abgewandten Seite (24) der Schlickerschicht (20) ansteigt.

13. Sensorelement (10) nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, wobei zwischen der Schlickerschicht (20) und dem Funktionselement (14) ein Hohlraum (28) ist.

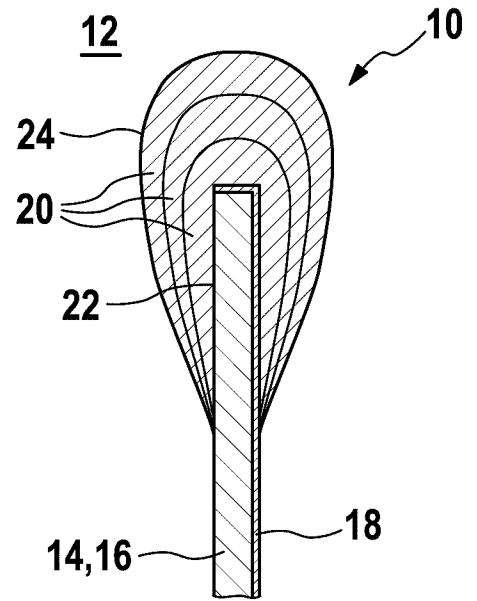
5 14. Sensorelement (10) nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das  
Funktionselement (14) einen Schichtaufbau mit mindestens einer ersten Elektrode,  
mit mindestens einer zweiten Elektrode, und mit dem Festelektrolyten (16) umfasst,  
wobei der Festelektrolyt (16) die erste Elektrode und die zweite Elektrode verbindet,  
wobei die zweite Elektrode durch mindestens eine Schicht des Schichtaufbaus von  
10 dem Messgasraum (12) getrennt ausgebildet ist, wobei die zweite Elektrode über  
mindestens einen Gaszutrittsweg mit dem Messgasraum verbunden ist, wobei der  
Gaszutrittsweg mindestens ein Gaszutrittsloch in dem Schichtaufbau aufweist, wobei  
sich der Hohlraum (28) zwischen dem Gaszutrittsloch und der Schlickerschicht (20)  
befindet.

15

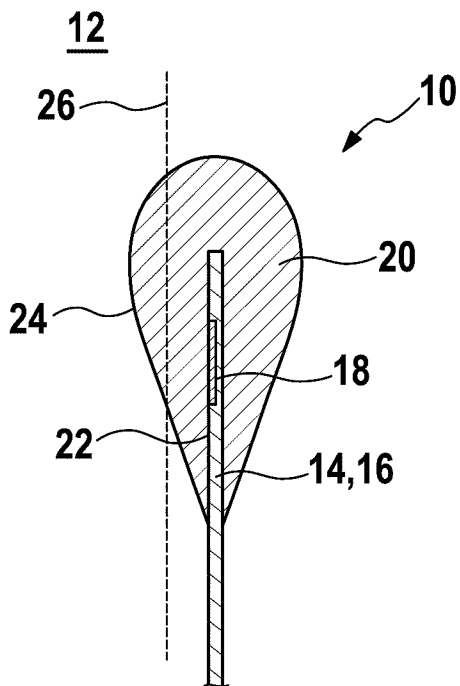
**FIG. 1**



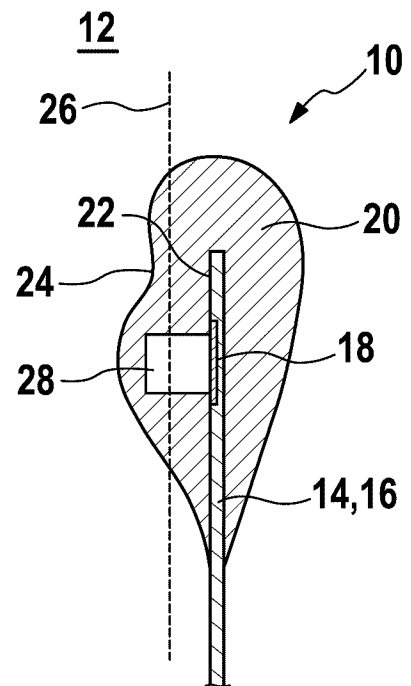
**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/059764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. G01N27/407  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 31 503 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 1 April 1993 (1993-04-01)	1,8-11
Y	abstract	1-4,9,
A	column 2, line 42 - column 3, line 52; figures 1,2	11-14 7
	-----	
X	EP 0 467 692 A2 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP [US]) 22 January 1992 (1992-01-22)	1,5-8
Y	column 4, lines 2-10 figures 2-7	2-5
	column 5, line 43 - column 7, line 43; example 1	
	-----	
Y	DE 10 2008 054617 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 17 June 2010 (2010-06-17) paragraphs [0022] - [0024] claim 10	11,12
	-----	
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2013

Date of mailing of the international search report

07/08/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klein, Marc-Oliver

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/059764

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 239 771 A2 (DORNIER SYSTEM GMBH [DE]) 7 October 1987 (1987-10-07) abstract; claims 1-3; figure 2 -----	2,3
A	EP 0 686 847 A2 (NIPPON DENSO CO [JP] DENSO CORP [JP]) 13 December 1995 (1995-12-13) abstract; claim 7; figure 7 figures 3,10,17 -----	11,12
Y	US 2010/163411 A1 (SU ZHENZHOU [JP] ET AL) 1 July 2010 (2010-07-01) paragraph [0114] -----	1,5,9
Y	US 2005/274615 A1 (NAITO SUSUMU [JP] ET AL) 15 December 2005 (2005-12-15) paragraph [0083] -----	13,14
A		1,9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2013/059764

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4131503	A1	01-04-1993	AU 2481592 A
			DE 4131503 A1
			EP 0604468 A1
			ES 2110516 T3
			JP H06510854 A
			KR 100256713 B1
			US 5423973 A
			WO 9306472 A1
-----			
EP 0467692	A2	22-01-1992	CA 2041685 A1
			EP 0467692 A2
			JP H04332474 A
			NO 912470 A
			US 5106654 A
-----			
DE 102008054617	A1	17-06-2010	CN 102246028 A
			DE 102008054617 A1
			WO 2010072460 A1
-----			
EP 0239771	A2	07-10-1987	DE 3611291 A1
			EP 0239771 A2
			US 4789561 A
-----			
EP 0686847	A2	13-12-1995	CA 2151322 A1
			CN 1121177 A
			DE 69531566 D1
			DE 69531566 T2
			EP 0686847 A2
			EP 1321765 A2
			US 5593558 A
-----			
US 2010163411	A1	01-07-2010	DE 102009055302 A1
			JP 4831164 B2
			JP 2010151575 A
			US 2010163411 A1
-----			
US 2005274615	A1	15-12-2005	DE 102005027225 A1
			JP 4653546 B2
			JP 2006030165 A
			US 2005274615 A1
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. G01N27/407  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 31 503 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 1. April 1993 (1993-04-01)	1,8-11
Y	Zusammenfassung	1-4,9,
A	Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 52; Abbildungen 1,2	11-14 7
	-----	
X	EP 0 467 692 A2 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP [US]) 22. Januar 1992 (1992-01-22)	1,5-8
Y	Spalte 4, Zeilen 2-10	2-5
	Abbildungen 2-7	
	Spalte 5, Zeile 43 - Spalte 7, Zeile 43; Beispiel 1	
	-----	
Y	DE 10 2008 054617 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 17. Juni 2010 (2010-06-17)	11,12
	Absätze [0022] - [0024]	
	Anspruch 10	
	-----	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. August 2013

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klein, Marc-Oliver

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 239 771 A2 (DORNIER SYSTEM GMBH [DE]) 7. Oktober 1987 (1987-10-07) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3; Abbildung 2	2,3
	-----	
A	EP 0 686 847 A2 (NIPPON DENSO CO [JP] DENSO CORP [JP]) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) Zusammenfassung; Anspruch 7; Abbildung 7 Abbildungen 3,10,17	11,12
	-----	
Y	US 2010/163411 A1 (SU ZHENZHOU [JP] ET AL) 1. Juli 2010 (2010-07-01) Absatz [0114]	1,5,9
	-----	
Y	US 2005/274615 A1 (NAITO SUSUMU [JP] ET AL) 15. Dezember 2005 (2005-12-15)	13,14
A	Absatz [0083]	1,9
	-----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/059764

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 4131503	A1	01-04-1993	AU 2481592 A	27-04-1993
			DE 4131503 A1	01-04-1993
			EP 0604468 A1	06-07-1994
			ES 2110516 T3	16-02-1998
			JP H06510854 A	01-12-1994
			KR 100256713 B1	01-08-2000
			US 5423973 A	13-06-1995
			WO 9306472 A1	01-04-1993
EP 0467692	A2	22-01-1992	CA 2041685 A1	21-01-1992
			EP 0467692 A2	22-01-1992
			JP H04332474 A	19-11-1992
			NO 912470 A	21-01-1992
			US 5106654 A	21-04-1992
DE 102008054617	A1	17-06-2010	CN 102246028 A	16-11-2011
			DE 102008054617 A1	17-06-2010
			WO 2010072460 A1	01-07-2010
EP 0239771	A2	07-10-1987	DE 3611291 A1	15-10-1987
			EP 0239771 A2	07-10-1987
			US 4789561 A	06-12-1988
EP 0686847	A2	13-12-1995	CA 2151322 A1	10-12-1995
			CN 1121177 A	24-04-1996
			DE 69531566 D1	02-10-2003
			DE 69531566 T2	24-06-2004
			EP 0686847 A2	13-12-1995
			EP 1321765 A2	25-06-2003
			US 5593558 A	14-01-1997
US 2010163411	A1	01-07-2010	DE 102009055302 A1	15-07-2010
			JP 4831164 B2	07-12-2011
			JP 2010151575 A	08-07-2010
			US 2010163411 A1	01-07-2010
US 2005274615	A1	15-12-2005	DE 102005027225 A1	13-04-2006
			JP 4653546 B2	16-03-2011
			JP 2006030165 A	02-02-2006
			US 2005274615 A1	15-12-2005