



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : G01N 27/417</p>	<p>A2</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/57169 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. September 2000 (28.09.00)</p>
--	-----------	--

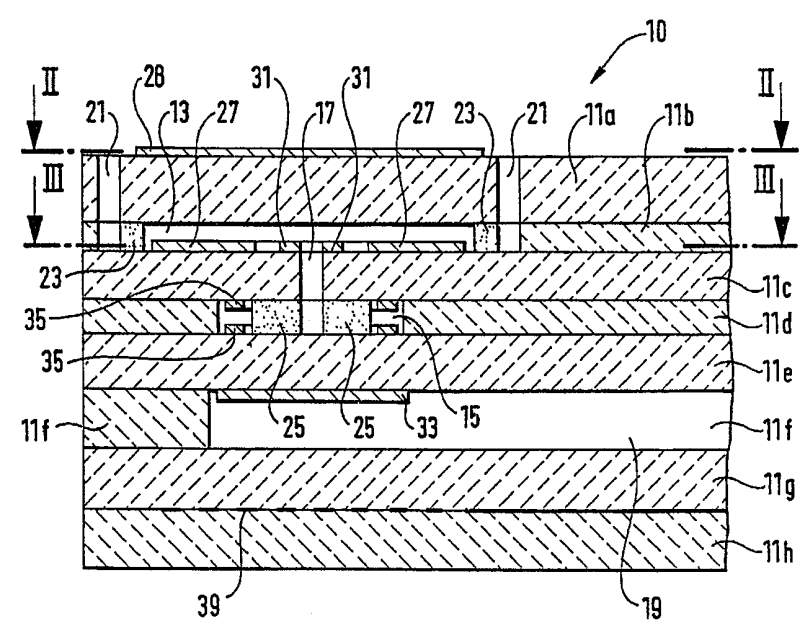
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00769 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. März 2000 (11.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 12 102.8 18. März 1999 (18.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLOEMER, Bernhard [DE/DE]; Markgroening Strasse 69, D-70435 Stuttgart (DE). STROHMAIER, Rainer [DE/DE]; Ackermannstrasse 42, D-70563 Stuttgart (DE). SPRINGHORN, Carsten [DE/DE]; Elisabethenstrasse 34, D-70197 Stuttgart (DE). HEIMANN, Detlef [DE/DE]; Untere Bergstrasse 2, D-70839 Gerlingen (DE). RENZ, Hans-Joerg [DE/DE]; Uhlbergstrasse 5, D-70771 Leinfelden-Echterdingen (DE). NEUMANN, Harald [DE/US]; Hills Tech Drive 38000, Farmington Hills, 4833 (US). SCHUELE, Margret [DE/DE]; Besengasse 1, D-71263 Weil der Stadt (DE). SCHUMANN, Bernd [DE/DE]; Daimlerstrasse 23, D-71277 Rutesheim (DE). MOSER, Thomas [US/US]; Herrenwiesenweg 7, D-71701 Schwieberdingen (US).</p>	<p>THIEMANN-HANDLER, Sabine [DE/DE]; Markgroening Strasse 69, D-70435 Stuttgart (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>
---	---

(54) Title: ELECTROCHEMICAL GAS SENSOR

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHER GASSENSOR

(57) Abstract

The invention relates to an electrochemical gas sensor for determining the concentration of gas components in a gas mixture, especially for determining NO_x and HC. The gas sensor comprises a first chamber for the gas to be measured (13) which is connected to said gas; and a second chamber for the gas to be measured (15) which is connected to the first chamber for the gas to be measured (13) by a connecting channel (17). A first electrode (27) and a second electrode (31) which are each situated in the first chamber for the gas to be measured (13), at least one third electrode (35) which is situated in the second chamber for the gas to be measured (15) and at least one fourth electrode (33) are also provided. The two chambers for the gas to be measured (13, 15) are arranged in superposed, layered levels and are separated from each other by at least one layer which conducts oxygen ions. The connecting channel (17) runs through the oxygen ion-conducting layer.



(57) Zusammenfassung

Es wird ein elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung von NO_x und HC vorgeschlagen. Der Gassensor umfaßt einen ersten Messgasraum (13), der mit dem Messgas in Verbindung steht, und einen zweiten Messgasraum (15), der mit dem ersten Messgasraum (13) über einen Verbindungskanal (17) verbunden ist. Weiterhin sind eine erste Elektrode (27) und eine zweite Elektrode (31), die jeweils im ersten Messgasraum (13) angeordnet sind, und mindestens eine im zweiten Messgasraum (15) angeordnete dritte Elektrode (35) sowie mindestens eine vierte Elektrode (33) vorgesehen. Die beiden Messgasräume (13, 15) sind durch mindestens eine sauerstoffionenleitende Schicht voneinander getrennt in übereinanderliegenden Schichtebenen angeordnet, wobei der Verbindungskanal (17) durch die sauerstoffionenleitende Schicht geführt ist.

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	Aserbaidschan	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	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

10 Elektrochemischer Gassensor

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen, insbesondere zur Bestimmung der Konzentration von NOx und HC, nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche 1 und 13.

Stand der Technik

20

Aus der EP 678 740 A1 ist ein Gassensor der gattungsgemäßen Art zur Bestimmung der NOx-Konzentration in einem Gasgemisch bekannt, bei dem zwei Meßgasräume mit jeweils einer Pumpzelle in einer Schichtebene eines planaren, sauerstoffionenleitenden keramischen Trägers nebeneinander angeordnet sind. Das Meßgas strömt über eine erste Diffusionsöffnung in den ersten Meßgasraum ein, in dem eine erste innere Pumpelektrode angeordnet ist. Eine äußere Pumpelektrode ist dem Meßgas unmittelbar ausgesetzt. Die erste innere Pumpelektrode und die äußere Pumpelektrode bilden die erste Pumpzelle. Mittels der ersten Pumpzelle wird im ersten Meßgasraum ein vorbestimmter Sauerstoffpartialdruck durch Hinein- oder Herauspumpen von Sauerstoff eingestellt. Eine Konzentrationszelle (Nernst-Zelle) weist eine Meßelektrode und eine mit einer Luftatmosphäre in Verbindung stehende Referenzelektrode auf,

35

wobei die Meßelektrode im ersten Meßgasraum angeordnet ist. Zur Einstellung eines konstanten Sauerstoffpartialdrucks im ersten Meßgasraum wird die elektrische Spannung (elektromotorische Kraft) der Konzentrationszelle mittels einer Pumpspannung der ersten Pumpzelle auf einen konstanten Wert eingeregelt. Der erste und der zweite Meßgasraum ist mit einem Verbindungskanal, der eine weitere Diffusionsöffnung darstellt, verbunden, wobei über den Verbindungskanal die auf konstanten Sauerstoffpartialdruck eingestellte Atmosphäre in den zweiten Meßgasraum diffundiert. Im zweiten Meßgasraum ist eine weitere innere Pumpelektrode angeordnet, die mit der im Luftreferenzkanal angeordneten Referenzelektrode zusammenwirkt und die zweite Pumpzelle bildet. Die weitere innere Pumpelektrode ist aus einem Material, beispielsweise aus Rhodium ausgeführt, das eine Reduktion von NO zu N₂ und O₂ realisiert. Der an der weiteren inneren Pumpelektrode entstehende, reduzierte Sauerstoff wird über eine angelegte Pumpspannung zur Referenzelektrode gepumpt und dort in die Luftatmosphäre freigesetzt. Da die Atmosphäre im ersten Meßgasraum auf einen konstanten Sauerstoffpartialdruck gehalten wird, ist der Pumpstrom zum Abpumpen des reduzierten Sauerstoffs aus dem zweiten Meßgasraum proportional zur NO_x-Konzentration. Die hintereinander angeordneten Meßgasräume und Pumpzellen werden auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten, wobei die Temperatur an den Elektroden im ersten Meßgasraum niedriger eingestellt wird als die Temperatur an der Elektrode im zweiten Meßgasraum. Der Sensorelementaufbau ist relativ kompliziert und eignet sich ausschließlich zur Bestimmung von NO_x.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Gassensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß ein zur Bestimmung des Lambda-Wertes in Gasgemischen verwendeter ferti-

gungstechnisch ausgereifter Basissensor genutzt wird, der lediglich durch mindestens eine weitere Festelektrolytschicht mit zwei weiteren Elektroden ergänzt werden muß. Als Basissensor dient ein sogenannter Breitbandsensor, der aus einer Pumpzelle mit innerer und äußerer Pumpelektrode und einer Konzentrationszelle mit Meßelektrode und Referenzelektrode besteht. Die Meßelektrode und die innere Pumpelektrode sind in einem Gasraum gegenüberliegend angeordnet. Dieser Gasraum bildet bei dem erfindungsgemäßen Sensorelement den zweiten Meßgasraum. Die Verwendung des fertigungstechnisch ausgereiften Lambda-Basissensors bietet erhebliche Kostenvorteile gegenüber einem für jeden Anwendungsfall spezialisierten Sensorelementaufbau.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht gemäß den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 8 darin, daß der Gassensor mit einem einzigen Sensorelementaufbau sowohl als NO_x-Sensor als auch als HC-Sensor verwendet werden kann. Für die entsprechende Verwendung ist lediglich der Abgriff an den Elektrodenanschlüssen entsprechend zu wählen und die Auswerteschaltung entsprechend anzupassen. Bei der Verwendung des Gassensors als HC-Sensor wird die im ersten Meßgasraum angeordnete erste Elektrode als Mischpotentialelektrode genutzt. Bei der Verwendung des Gassensors als NO_x-Sensor wird die im zweiten Meßgasraum angeordnete dritte Elektrode als NO_x-reduzierende Elektrode eingesetzt. Durch die breitere Anwendung des Gassensors werden weitere Kostenvorteile wirksam.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensorelements möglich. Die Anordnung von zwei Gaszutrittsöffnungen symmetrisch zum Verbindungskanal gewährleistet einen ausreichenden Gasaustausch des Meßgases mit der ersten Meßkammer und damit eine geringe

Ansprechzeit. Dadurch sind außerdem höhere Pumpströme für die erste Pumpzelle möglich.

Zeichnung

5

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 einen Querschnitt durch ein Sensorelement eines erfindungsgemäßen Gassensors, Figur 2 einen Schnitt durch eine Schichtebene gemäß der Linie II - II in Figur 1 und Figur 3 einen Schnitt durch eine Schichtebene nach der Linie III - III in Figur 1.

10

Ausführungsbeispiel

15

Die Figuren 1, 2 und 3 zeigen einen prinzipiellen Aufbau einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c, 11d, 11e, 11f, 11g und 11h aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a bis 11h werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminiieren der mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt. Jede der Festelektrolytschichten 11a bis 11h sind aus sauerstoffionenleitendem Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise stabilisiertem ZrO_2 ausgeführt.

20

25

30

Das Sensorelement 10 hat einen ersten Meßgasraum 13 und einen zweiten Meßgasraum 15. Die beiden Meßgasräume 13, 15 liegen in unterschiedlichen Schichtebenen übereinander und

35

sind über einen Verbindungskanal 17, der beispielsweise als Bohrung ausgeführt ist, miteinander verbunden. Unabhängig von den beiden Meßgasräumen 13, 15 ist beispielsweise in einer weiteren Schichtebene ein Referenzgaskanal 19 angeordnet, der an einem Ende aus dem planaren Körper des Sensorelements 10 herausgeführt und mit der Luftatmosphäre in Verbindung steht.

Das Sensorelement 10 hat ferner zwei Gaseintrittsöffnungen 21, die das Meßgas in den ersten Meßgasraum 13 leiten. Die beiden Gaseintrittsöffnungen 21 sind beispielsweise symmetrisch zu einer durch die Mittellinie des Verbindungskanals 17 verlaufenden Ebene angeordnet (Figur 3). An den Eingängen zum ersten Meßgasraum 13 ist in Diffusionsrichtung des Meßgases hinter den Gaseintrittsöffnungen 21 eine erste Diffusionsbarriere 23 aus beispielsweise porösem keramischem Material ausgebildet. Es ist aber genauso denkbar, die Gaseintrittsöffnungen 21 selbst mit porösem keramischem Material zu füllen, so daß sich dann die Diffusionsbarriere 23 innerhalb der Gaseintrittsöffnungen 21 befindet.

In Diffusionsrichtung des Meßgases ist am Ende des Verbindungskanals 17 und vor dem zweiten Meßgasraum 15 eine zweite Diffusionsbarriere 25 ausgebildet. Der zweite Meßgasraum 15 ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt, so daß die zweite Diffusionsbarriere 25 ebenfalls kreisringförmig um die am strömungsrichtungsseitigen Ende sich befindende Öffnung des Verbindungskanals 17 positioniert ist.

Im ersten Meßgasraum 13 ist eine erste innere Elektrode 27 und eine zweite innere Elektrode 31 angeordnet. An der äußeren Großfläche der Festelektrolytschicht 11a befindet sich eine äußere Elektrode 28, die mit einer nicht dargestellten porösen Schutzschicht bedeckt sein kann und die dem Meßgas unmittelbar ausgesetzt ist. Im vorliegenden Ausführungsbei-

spiel sind die inneren Elektroden 27, 31 in Diffusionsrichtung des Meßgases hintereinander angeordnet. Es ist aber auch möglich, die inneren Elektroden 27, 31 gegenüberliegend im ersten Meßgasraum anzuordnen.

5

Im zweiten Meßgasraum 15 befindet sich eine dritte innere Elektrode 35, die im vorliegenden Ausführungsbeispiel aus zwei sich gegenüberliegenden, ringförmigen Teilelektroden besteht. Im Referenzgaskanal 19 befindet sich eine der Luftatmosphäre ausgesetzte weitere Elektrode 33. Es ist jedoch auch eine Ausführungsform denkbar, bei der die vierte Elektrode 33 ebenfalls dem Meßgas ausgesetzt ist.

10

15

Um das Sensorelement 10 sowohl als NO_x- als auch als HC-Sensor betreiben zu können, sind die erste innere Elektrode 27 und die dritte innere Elektrode 35 aus speziellen Elektrodenmaterialien auszuführen.

20

25

Für die Betriebsweise als HC-Sensor ist die erste innere Elektrode 27 aus einem Material ausgeführt, das diese Elektrode als Mischpotentialelektrode wirken läßt, wobei die Mischpotentialelektrode die Gasgleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Ein derartiges Material ist beispielsweise Gold oder eine Gold/Platin-Legierung mit vorzugsweise 1 Gew. % Gold. Die äußere Elektrode 28, die zweite innere Elektrode 31 und die weitere Elektrode 33 bestehen aus einem katalytisch aktiven Material, beispielsweise aus Platin.

30

35

Für die Betriebsweise als NO_x-Sensor ist die im zweiten Meßgasraum 15 angeordnete dritte innere Elektrode 35 aus einem Material ausgeführt, das NO_x katalytisch zu reduzieren vermag. Ein solches Material ist beispielsweise Rhodium oder eine Rhodium/Platin-Legierung. Wichtig für das Betreiben als NO_x-Sensor ist, daß die der NO_x-sensitiven Elektrode 35 in

Diffusionsrichtung des Meßgases vorgelagerten Elektroden 27, 31 im wesentlichen keine Reduktion von NOx erlauben. Das Elektrodenmaterial für alle Elektroden wird dabei in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt, um mit den keramischen Folien zu versintern.

Gemäß Figur 2 und 3 sind die Elektroden 27 und 31 mit in der Schichtebene zwischen den Festelektrolytschichten 11b und 11c geführten Leiterbahnen 41 mit an der Oberfläche des Sensorelements 10 ausgebildeten Kontaktierstellen 42 verbunden. Die äußere Elektrode 28 ist auf der Großfläche der Festelektrolytschicht 11a mit einer Leiterbahn 43 mit einer Durchkontaktierstelle 44 verbunden, die zu der darunterliegenden Schichtebene führt und dort eine weitere Kontaktstelle 45 ausbildet. Die beiden gegenüberliegenden Teilelektroden der Elektrode 35 sind innerhalb des keramischen Trägers kontaktiert und wie die weitere Elektrode 33 mit nicht dargestellten weiteren Leiterbahnen zu an der Oberfläche des Sensorelements 10 ausgebildeten weiteren Kontaktstellen 46 geführt.

In den keramischen Körper des Sensorelements 10 ist ferner zwischen zwei nicht näher dargestellten elektrischen Isolationsschichten ein elektrischer Widerstandsheizkörper 39 eingebettet. Der Widerstandsheizkörper 39 dient zum Aufheizen des Sensorelements 10 auf die notwendige Betriebstemperatur. Dabei liegt an den im wesentlichen übereinanderliegenden Elektroden 27, 28, 31, 33, 35 im wesentlichen die gleiche Temperatur vor. Die Einstellung gezielter Temperaturunterschiede an den einzelnen Elektroden ist nicht beabsichtigt und auch nicht möglich. Der Widerstandsheizkörper 39 weist an der zu den Kontaktstellen 42, 45, 46 der gegenüberliegenden äußeren Großfläche des Sensorelements 10 nicht dargestellte Heizkontaktstellen auf.

Der in Figur 1 gezeigte Aufbau des erfindungsgemäßen Sensorelements 10 nutzt einen sogenannten Breitbandsensor zur Bestimmung des Lambda-Wertes als Basissensor. Der Basissensor wird dabei von den Festelektrolytschichten 11c, 11d, 11e, 11f, 11g und 11h sowie den Elektroden 27, 33 und 35 gebildet. Die Elektroden 27 und die im Meßgasraum 15 gegenüberliegende erste Teilelektrode der Elektrode 35 bilden bei dem Breitbandsensor eine Pumpzelle und die zweite Teilelektrode der Elektrode 35 mit der weiteren Elektrode 33 die Konzentrationszelle, wobei die Elektrode 33 als Referenzelektrode wirkt. Zur Weiterbildung als erfindungsgemäßes Sensorelement 10 werden die Festelektrolytschichten 11a und 11b mit den Elektroden 27 und 28 mit dem Basissensor verbunden, wobei in der Festelektrolytfolie 11b der Meßgasraum 13 ausgeführt ist. Es ist aber genauso eine Ausführungsform denkbar, bei der lediglich die Festelektrolytfolie 11a verwendet wird. Bei dieser Ausführungsform ist dann in die Festelektrolytfolie 11a auch der Meßgasraum 13 integriert.

Das beschriebene Sensorelement 10 kann sowohl als NO_x-Sensor als auch als HC-Sensor verwendet werden, wobei je nach Anwendung die einzelnen Elektroden 27, 28, 31, 33, 35 unterschiedliche Funktionen ausführen. Dazu wird eine den Funktionen der Elektroden angepaßte elektrische Beschaltung der Elektroden 27, 28, 31, 33, 35 vorgenommen.

Betriebsweise als NO_x-Sensor

Bei der Verwendung des Sensorelements 10 als NO_x-Sensor werden die äußere Elektrode 28 und die erste innere Elektrode 27 als Pumpelektroden einer ersten Pumpzelle betrieben. Die zweite innere Elektrode 31 ist mit der als Referenzelektrode wirkenden weiteren Elektrode 33 als Konzentrationszelle geschaltet. An die Elektroden 27, 28 wird eine Pumpspannung angelegt, mittels der im ersten Meßgasraum 13 durch ein Zu-

oder Abpumpen von Sauerstoff ein konstanter Sauerstoffpartialdruck eingestellt wird. Dabei wird die an die Elektroden 27, 28 angelegte Pumpspannung derart geregelt, daß sich an den Elektroden 31, 33 der Konzentrationszelle ein konstanter Spannungswert von beispielsweise 450 mV einstellt. Diese Spannung entspricht einem Wert von $\lambda = 1$. Bei einem mageren Meßgas ($\lambda > 1$) wird von der ersten Pumpzelle Sauerstoff aus dem ersten Meßgasraum 13 herausgepumpt. Bei einem fetten Meßgas ($\lambda < 1$) wird vom Meßgas Sauerstoff in den ersten Meßgasraum 13 hineingepumpt. Durch die Wahl des Elektrodenmaterials und/oder durch eine entsprechende Pumpspannung wird sichergestellt, daß beim Pumpen des Sauerstoffs kein NOx an den Elektroden 27, 31 abgepumpt wird.

Die auf einen konstanten Sauerstoffpartialdruck eingestellte Meßatmosphäre gelangt nun über den Verbindungskanal 17 und die zweite Diffusionsbarriere 25 in den zweiten Meßgasraum 15. Die sich im zweiten Meßgasraum 15 befindende dritte innere Elektrode 35 wird mit der weiteren Elektrode 33 als zweite Pumpzelle betrieben. Dabei wirkt aufgrund des katalytischen Materials die dritte innere Elektrode 35 als NOx-sensitive Elektrode, an der das NOx gemäß der Reaktion $\text{NO} \Rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ reduziert wird. Dabei wirkt die mit der Elektrode 31 zusammenwirkende Referenzelektrode 33 gleichzeitig als zweite Pumpelektrode, an der der aus dem zweiten Meßgasraum 15 abgepumpte Sauerstoff in die Luftatmosphäre freigesetzt wird. Aufgrund der einen Diffusionswiderstand bildenden Diffusionsbarriere 25 wird das in den zweiten Meßgasraum 15 eindiffundierende NOx vollständig von der Elektrode 35 abgepumpt. Dadurch stellt sich an der als weitere Pumpzelle wirkenden elektrochemischen Zelle ein Grenzstrom ein, der als Meßsignal aufgenommen die NOx-Konzentration angibt.

Betriebsweise als HC-Sensor

Wird das Sensorelement 10 als HC-Sensor eingesetzt, wird gegenüber der Verwendung als NOx-Sensor eine andere Beschaltung der Elektroden 27, 28, 31, 33, 35 vorgenommen. Die Elektroden 33, 35 werden als Pumpelektroden betrieben, jedoch gegenüber der NOx-Anwendung derart, daß Sauerstoff aus der Luftatmosphäre in den zweiten Meßgasraum 15 hineingepumpt wird. Dabei wird im zweiten Meßgasraum 15 eine künstliche Meßatmosphäre mit einer gegenüber dem Meßgas erhöhten Sauerstoffkonzentration von $\lambda > 1$ aufgebaut, wobei die Meßatmosphäre über den Verbindungskanal weiter in den ersten Meßgasraum 13 gelangt. Die erste Diffusionsbarriere 23 bewirkt, daß der Sauerstoff nicht ungehindert in das Meßgas entweichen kann und im ersten Meßgasraum 13 ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck erhalten bleibt.

Wesentlich für die Betriebsweise als HC-Sensor ist, daß die erste innere Elektrode 27 eine sogenannte vergiftete katalytisch aktive Elektrode ist, die als Mischpotentialelektrode keine oder zumindest keine vollständige Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches realisiert. Die Betriebsweise als HC-Sensor nutzt ferner die Tatsache, daß ein die HC-Konzentration repräsentierendes Meßsignal, das bei elektrochemischen Sensoren auftritt, sich nur im mageren Meßgas ($\lambda > 1$) in charakteristischer Weise vom Signalverlauf der Sauerstoffkonzentration unterscheidet.

Aufgrund der Tatsache, daß sich die höheren Sauerstoffkonzentration im ersten Meßgasraum 13 von der im Referenzkanal 19 unterscheidet, baut sich zwischen der als Mischpotentialelektrode wirkenden Elektrode 27 und der Elektrode 33 eine erste Spannung auf, die mit der HC-Konzentration und der Sauerstoffkonzentrationsdifferenz korreliert. Ein zweites Spannungssignal zwischen der katalytisch aktiven Elektrode

31 und der Elektrode 33 entspricht der Sauerstoffkonzentration im Meßgasraum 13. Die Differenz zwischen beiden Spannungen entspricht der HC-Konzentration im Meßgas. Diese Spannungsdifferenz liegt ebenfalls zwischen der Elektrode 27 und der Elektrode 31 an, so daß die zwischen den Elektroden 27, 31 abgegriffene Spannung als Meßsignal die HC Konzentration angibt. Es ist jedoch auch möglich, den von der Spannung zwischen den Elektroden 27, 31 angetriebenen Strom als Meßsignal aufzunehmen.

Die Elektrode 28 besitzt beim HC-Sensor keine Funktion und wird daher bei der Beschaltung des Sensorelements 10 nicht berücksichtigt.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, für die Verwendung als NOx-Sensor und HC-Sensor jeweils ein spezielles Sensorelement zu nutzen. Dabei wird vorzugsweise der gleiche Schichtaufbau der Festelektrolytschichten sowohl für den NOx-Sensor als auch für den HC-Sensor verwendet. Unterschiede bestehen beim Material für die Elektrode 27 und die Elektrode 35. Bei einem NOx-Sensor kann dann die Elektrode 31 nicht aus einem Mischpotentialmaterial hergestellt werden, sondern kann aus dem gleichen Material wie die Elektrode 27 bestehen. Bei einem HC-Sensor muß das Material der Elektrode 35 nicht NOx-reduzierend sein, sondern kann aus dem gleichen Material wie die Elektrode 31 oder auch dem der Elektrode 27 bestehen. Da die Elektroden in Dickschichttechnik auf die keramischen Folien aufgebracht werden, besitzt eine derartige Ausführungsform immer noch Kostenvorteile, weil die Anzahl der Folien und die kostenaufwendige Laminierertechnik identisch bleibt.

Der Sensor eignet sich außerdem zur Bestimmung von Ammoniak in Gasgemischen. Dazu wird in die erste Diffusionsbarriere 23 Platin eingelagert, das aufgrund seiner katalytischen Wirkung eine Oxidation des Ammoniaks zu NO_x realisiert.

5

10

Ansprüche

1. Elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen mit einem ersten Meßgasraum, der mit dem Meßgas in Verbindung steht, mit einem zweiten Meßgasraum, der mit dem ersten Meßgasraum über einen Verbindungskanal verbunden ist, mit einer ersten Elektrode und einer zweiten Elektrode, die jeweils im ersten Meßgasraum angeordnet sind, mit mindestens einer im zweiten Meßgasraum angeordneten dritten Elektrode und mit mindestens einer vierten Elektrode, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beiden Meßgasräume (13, 15) durch mindestens eine sauerstoffionenleitende Schicht voneinander getrennt in übereinanderliegenden Schichtebenen angeordnet sind.

25

2. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Verbindungskanal (17) durch die sauerstoffionenleitende Schicht geführt ist.

30

3. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens zwei Gaseintrittsöffnungen (21) in den ersten Meßgasraum (13) führen, die symmetrisch zu einer durch die Mittellinie des Verbindungskanals (17) verlaufenden Ebene angeordnet sind.

35

4. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dritte Elektrode (35) aus zwei sich im zweiten Meßgasraum (15) gegenüberliegenden Teilelektroden besteht.
- 5 5. Gassensor nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dritte Elektrode (35) ein Material enthält, das die Gaskomponente NO_x zu reduzieren vermag.
- 10 6. Gassensor nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dritte Elektrode (35) Rhodium oder eine Rhodium/Platin-Legierung enthält.
- 15 7. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im ersten Meßgasraum (13) die erste Elektrode (27) und die zweite Elektrode (31) in Diffusionsrichtung des Meßgases hintereinander liegen.
- 20 8. Gassensor nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrode (27) ein Material enthält, daß die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag.
- 25 9. Gassensor nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrode (27) Gold oder eine Platin/Gold-Legierung enthält.
- 30 10. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine dem Meßgas ausgesetzte weitere Elektrode (28) vorgesehen ist, daß an die Elektroden (27) und (28) eine Pumpspannung anlegbar ist, mit der im ersten Meßgasraum (13) ein im wesentlichen konstanter Sauerstoffpartialdruck einstellbar ist, und daß die dritte Elektrode (35) mit der vierten Elektrode (33) zu einer weiteren Pumpzelle geschaltet ist, deren Pumpstrom als Meßsignal aufgenommen wird.
- 35

11. Gassensor nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zweite Elektrode (31) und die vierte Elektrode (33) eine Konzentrationszelle bilden, die auf einen konstanten Spannungswert geregelt ist.

5

12. Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (33) und (35) als Pumpezellen geschaltet sind, die Sauerstoff in den Meßgasraum (15) pumpen, und daß die erste Elektrode (27) als Mischpotentialelektrode ausgebildet ist und mit der vierten Elektrode (33) eine Konzentrationszelle bildet, deren Spannung als Meßsignal aufgenommen wird.

10

13. Elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen mit einem ersten Meßgasraum, der mit dem Meßgas in Verbindung steht, mit einem zweiten Meßgasraum, der mit dem ersten Meßgasraum über einen Verbindungskanal verbunden ist, mit einer ersten Elektrode und einer zweiten Elektrode, die jeweils im ersten Meßgasraum angeordnet sind, mit mindestens einer im zweiten Meßgasraum angeordneten dritten Elektrode und mit mindestens einer vierten Elektrode, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrode (27) ein Material enthält, das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag, und daß die dritte Elektrode (35) ein Material enthält, das die Gaskomponente NO_x zu reduzieren vermag.

15

20

25

14. Gassensor nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrode (27) Gold oder eine Platin/Gold-Legierung enthält.

30

15. Gassensor nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Goldanteil in der Platin/Gold-Legierung 0,5 bis 3 Gew.%, vorzugsweise 1 Gew.% beträgt.

35

16. Gassensor nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dritte Elektrode (35) Rhodium oder eine Rhodium/Platin-Legierung enthält.

5

17. Gassensor nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beiden Meßgasräume (13, 15) durch mindestens eine sauerstoffionenleitende Schicht voneinander getrennt in übereinanderliegenden Schichtebenen angeordnet sind und daß der Verbindungskanal (17) durch die sauerstoffionenleitende Schicht geführt ist.

10

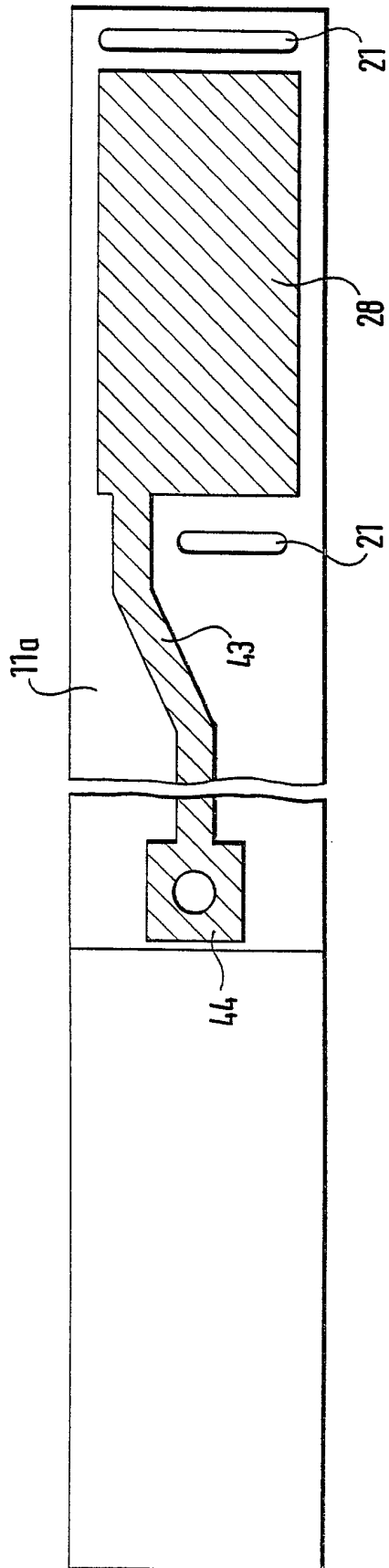


FIG. 2

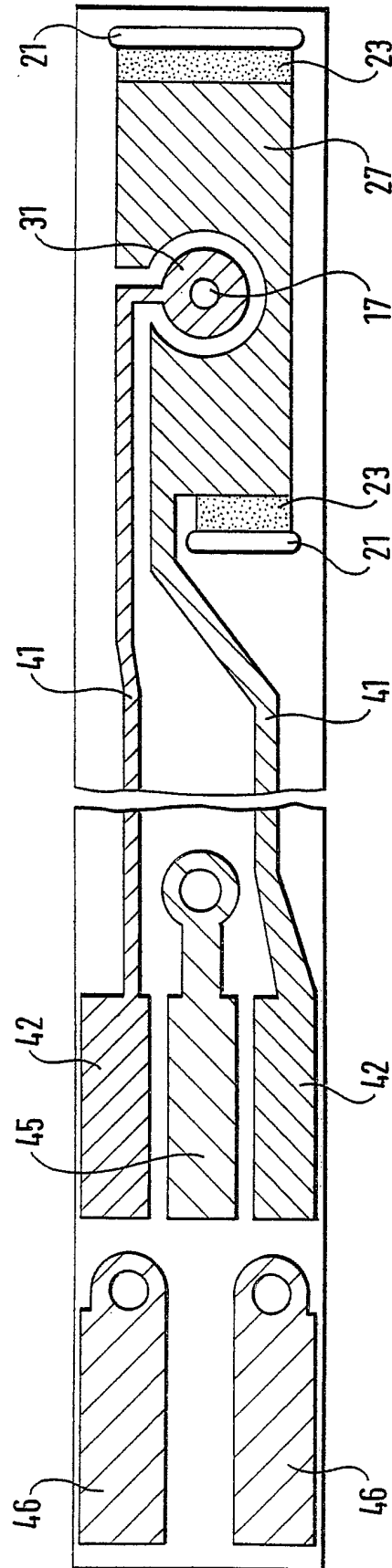


FIG. 3