

(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
02. Januar 2020 (02.01.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/002549 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 27/12 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/067243

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2019 (27.06.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 115 623.5
28. Juni 2018 (28.06.2018) DE

(71) Anmelder: CPK AUTOMOTIVE GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Gildenstr. 4c, 48157 Münster (DE).

(72) Erfinder: MOOS, Ralf; Hegelstraße 28a, 95447 Bayreuth (DE). HAGEN, Gunter; Türkengrundstraße 13, 95131

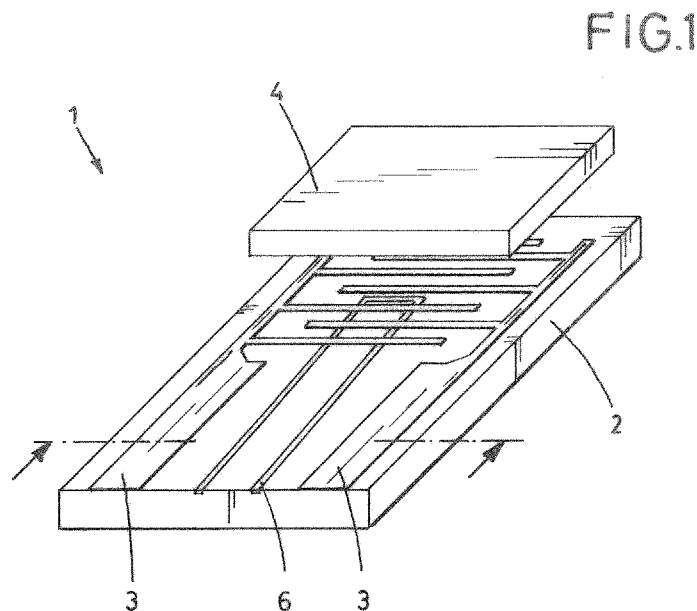
Schwarzenbach a. Wald (DE). KITA, Jaroslaw; Lützenreuth 39, 95482 Gefrees (DE). LATTUS, Julia; Schwindstraße 22, 95447 Bayreuth (DE). BLEICKER, Dirk; Zum Emstal 50, 48231 Warendorf (DE). NOACK, Frank; Wesenhorst 32, 59320 Ennigerloh (DE). WOHLRAB, Julia; Dammallee 4, 95444 Bayreuth (DE).

(74) Anwalt: HABEL, Lutz; HABEL & HABEL, Am Kanonengraben 11, 48151 Münster (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

(54) Title: METHOD FOR MEASURING NITROGEN OXIDES AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MESSUNG VON STICKOXIDEN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS



(57) Abstract: The invention relates to a method for measuring nitrogen oxides in a gas stream, in which method: a sensor (1) is arranged such that the gas stream flows against it; nitrogen oxide molecules are absorbed in a functional layer (4) of the sensor (1), said functional layer containing material sensitive to nitrogen oxides; a measurable physical variable of the sensitive material, which changes depending on the concentration of nitrogen oxide molecules absorbed in the functional layer (4), is measured, and the measured value is used to determine the concentration of nitrogen oxides in the gas stream; and the functional layer (4) of the sensor (1) is brought to a specific operating temperature and held at this operating temperature, at which equilibrium between storage and desorption of the nitrogen oxide molecules is achieved, such that the sensor (1) exhibits a gas sensor behaviour which deviates from the dosimeter behaviour and indicates a direct dependence of the measured variable on the surrounding gas concentration. The invention proposes that a material combination of KMnO_4 and Al_2O_3 be used as the sensitive material in the functional layer (4).



WO 2020/002549 A1

OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Messung von Stickoxiden in einem Gasstrom, wobei ein Sensor (1) derart angeordnet wird, dass er von dem Gasstrom angeströmt wird, in einer Funktionsschicht (4) des Sensors (1), die ein für Stickoxide sensitives Material enthält, Stickoxid-Moleküle aufgenommen werden, eine messbare physikalische Größe des sensitiven Materials, die sich in Abhängigkeit von der in der Funktionsschicht (4) aufgenommenen Konzentration an Stickoxid-Molekülen ändert, gemessen wird, und anhand des ermittelten Messwerts die Konzentration an Stickoxiden im Gasstrom bestimmt wird, und wobei die Funktionsschicht (4) des Sensors (1) auf eine bestimmte Betriebstemperatur gebracht und auf dieser Betriebstemperatur gehalten wird, bei welcher ein Gleichgewicht zwischen Einspeicherung und Desorption der Stickoxid-Moleküle erreicht wird, derart, dass der Sensor (1) ein vom so genannten Dosimeter-Verhalten abweichendes Gassensor-Verhalten und eine direkte Abhängigkeit der Messgröße von der umgebenden Gaskonzentration zeigt, schlägt die Erfindung vor, dass in der Funktionsschicht (4) als sensitives Material eine Materialkombination aus KMnO_4 und Al_2O_3 verwendet wird.

5

"Verfahren zur Messung von Stickoxiden und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens"

Beschreibung:

10

Die Erfindung betrifft die Messung von Stickoxiden.

15

Zur Einhaltung der in den Abgasnormen gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für Verbrennungsmotoren sind Abgasnachbehandlungssysteme notwendig. Um einen effizienten, nämlich geregelten Betrieb dieser Systeme und darüber hinaus auch deren ebenfalls gesetzlich geforderte ständige Diagnose (On-Board-Diagnose, OBD) zu gewährleisten, werden Abgassensoren benötigt. Im Bereich der magerbetriebenen Diesel- oder direkteinspritzenden Otto-Motoren spielt die Entstickung des Abgases eine wichtige Rolle. Bei der Anwendung von NO_x-Speicherkatalysatoren (NSK) werden motorisch entstehende Stickoxide zunächst mittels eines speziellen Speichermaterials in der Katalysatorbeschichtung eingespeichert. Von Zeit zu Zeit werden Regenerationsphasen eingeleitet, um die gespeicherten Stickoxide freizusetzen. Die dann vorherrschende besondere reduzierende Abgasatmosphäre führt zum NO_x-Umsatz. Die Integration von NO_x-Sensoren in das System führt zu einer wesentlichen Optimierung der Abgasreinigung und des Kraftstoffverbrauchs. Für Katalysatoren, die mithilfe der sogenannten selektiven katalytischen Reduktion (SCR) NO_x umwandeln, muss das Reduktionsmittel in Form von Ammoniak (NH₃) separat bereitgestellt werden. Hierzu wird NH₃ in-situ aus einer in das Abgas eindosierten Harnstoff-Wasser-Lösung gewonnen, die in der Praxis unter der Bezeichnung „AdBlue“ bekannt ist. Die Kenntnis über die Stickoxid-Konzentration im Abgas ist entscheidend, um

20

25

30

35

den Reduktionsmittel-Verbrauch und gleichzeitig den NO_x-Umsatz zu optimieren.

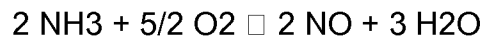
5 Der im Rohabgas zu messende Bereich liegt für Stickstoffmonoxid (NO) bei ca. 100 – 2000 ppm und für Stickstoffdioxid (NO₂) bei 20 – 200 ppm bei einer Sauerstoffkonzentration (O₂) im Bereich von 1 – 15 %. Die NO_x-Konzentration stromabwärts eines Katalysators ist entsprechend um ein bis zwei Dekaden niedriger und die Messung der NO_x-Konzentration stromabwärts eines
10 Katalysators (z.B. um einen Durchbruch zu detektieren) ist auf Grund dieser niedrigeren Konzentrationen dementsprechend schwierig.

15 Die Entwicklung eines erfolgreichen NO_x-Sensors wird durch die Parameter Selektivität, Empfindlichkeit, Stabilität im Abgas, Reproduzierbarkeit, Reaktionszeit, Nachweisgrenze und natürlich durch die für einen späteren Serieneinsatz zu erwartenden oder erlaubten Kosten erschwert.

20 Aufgrund der hohen Temperaturen, die bei Verbrennungsprozessen entstehen, können nur temperaturstabile Materialien im Abgas eingesetzt werden. Die hohen Gasgeschwindigkeiten und insbesondere auch deren schnelle Änderungen aufgrund der
25 stark instationären Betriebsweise eines Kfz können zudem zu Temperaturschwankungen des Sensors führen, die das Signal beeinflussen können. Auch ist auf die chemische Beständigkeit der verwendeten Materialien zu achten. Rußpartikel, die sich im Abgas befinden, können sich auf der Oberfläche der Sensorelemente ablagern und die Diffusion des Analyten zur aktiven Sensorschicht inhibieren.
30

35 Ein großes Problem bei der Messung von Stickoxiden im Abgas ist eine gleichzeitige Sensor-Reaktion auf andere Abgasbestandteile, was als Querempfindlichkeit des Sensors bezeichnet wird. Querempfindlichkeiten führen demnach zu einer fehlerhaften Interpretation der Messsignale und dementsprechend zu falschen

Stickoxid-Messwerten. Querempfindlichkeiten verhindern also den optimalen Betrieb des Abgasnachbehandlungssystems und führen beispielsweise beim NO_x-Speicherkatalysator zu einer Verkürzung der Regenerationsintervalle mit erhöhtem Kraftstoffverbrauch und beim SCR-System zu einer Erhöhung des Reduktionsmittelverbrauchs. Eine Querempfindlichkeit zu NH₃ tritt zudem bei vielen Stickoxidsensoren auf, da dort ein additiver Effekt vorliegt, wie folgende Reaktion zu Stickstoffmonoxid und Wasser (H₂O) zeigt:



Das nach dieser Gleichung bei der NH₃-Oxidation entstehende NO wird additiv mitgemessen.

Gerade im in der Praxis häufig verwendeten SCR-System, in dem Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt wird, ist es nur bedingt möglich, den NO_x-Gehalt vom zugefügten NH₃ zu unterscheiden. Falls zwei Sensoren – örtlich vor und nach Zugabe des Reduktionsmittels – verbaut würden, könnten die NO_x-Rohemission und der tatsächlich zugegebene Ammoniak-Anteil bestimmt werden. Schließlich müsste zusätzlich nach dem SCR-Katalysator ein weiterer Sensor eingesetzt werden, um dessen Umsatz bestimmen zu können. Da auch hier eine NH₃-Querempfindlichkeit vorliegen kann, müsste diese außerdem über Modelle im Motorsteuergerät abgeschätzt werden. Angesichts des erforderlichen Aufwandes wird deutlich, dass ein dementsprechend ausgestaltetes Abgasnachbehandlungssystem durch die Verwendung einer Vielzahl an Sensoren wirtschaftliche Nachteile aufweist, um eine möglichst geringe Ammoniak-Querempfindlichkeit zu erzielen.

Eine Einteilung der nach dem Stand der Technik vorhandenen Gassensoren ist z.B. nach der zu messenden elektrischen Größe in konduktometrische, amperometrische oder potentiometrische Gassensoren möglich.

5 Aus der US 4 770 760 A ist ein mehrstufiger NO_x-Sensor mit
komplexem keramischen Mehrlagen-Aufbau auf ZrO₂-Basis be-
kannt, der in der Praxis in verschiedenen Dieselfahrzeugen ein-
gesetzt wird. Dieser amperometrisch arbeitende Stickoxidsensor
weist als mehrstufiger Sensor einen komplexen keramischen
Mehrlagen-Aufbau auf ZrO₂-Basis auf, wodurch er kosteninten-
siv in der Anschaffung ist. Zudem weist dieser Sensor Queremp-
findlichkeiten gegenüber verschiedenen Gasen auf sowie eine
10 hohe Querempfindlichkeit gegenüber NH₃, wodurch seine Eig-
nung im SCR-System eingeschränkt ist.

15 Aus der DE 10 2012 206 788 A1 ist ein als Dosimeter ausgestal-
teter NO_x-Sensor bekannt. Dosimeter sind zur Messung von ge-
ringen Analyt-Konzentrationen geeignet. Sie akkumulieren die
Analytmoleküle in einem sensitiven Material, wodurch sich des-
sen Eigenschaften ändern, was mit der Änderung einer messba-
ren physikalischen Größe des sensitiven Materials einhergeht,
wie z.B. des elektrischen Widerstands. Das Material liegt dies-
bezüglich als Funktionsschicht auf einer Elektrodenstruktur vor.
20 Durch die Anreicherung der Analytmoleküle im sensitiven Mate-
rial wird ein Sättigungsbereich erreicht, wodurch Reinigungspha-
sen notwendig werden, in denen die Gasmoleküle entfernt wer-
den, und die einen dementsprechend diskontinuierlichen Betrieb
des Dosimeters bedingen.
25

30 Aus der DE 10 2012 010 423 A1 ist eine zylindrische Vorrichtung
in Multilayertechnik als Plattform für die Hochtemperatur-
Gasdetektion bekannt. Diese Vorrichtung kann als Dosimeter be-
trieben werden, welches in regelmäßigen Abständen thermisch
regeneriert wird. Das Sensorverhalten eines Halbleitersensors
kann jedoch auch bei erhöhter Temperatur von z.B. 650 °C ge-
nutzt werden, um eine NO-Konzentrationsmessung zu ermögli-
chen, da sich bei dieser Temperatur NO nur an die Oberfläche
des Materials angelagert wird, ohne sich wie beim Dosimeter-
Betrieb zu akkumulieren.
35

5 Aus der DE 11 2009 003 552 T5 sind NO_x-Speichermaterialien bekannt, die eine elektrische Eigenschaft aufweisen, welche sich in Abhängigkeit von der Menge der NO_x-Beladung ändert, die also für ein Dosimeter verwendbar sind.

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Messung von Stickoxiden anzugeben, welches eine geringe Ammoniak-Querempfindlichkeit aufweist und wirtschaftlich durchführbar ist, sowie einen zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Stickoxid-Sensor mit geringer Ammoniak-Querempfindlichkeit anzugeben.

15 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 und durch einen Sensor nach Anspruch 7 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

20 Die Erfindung schlägt vor, einen Sensor zu nutzen, der einen ähnlichen Aufbau aufweist wie das oben erwähnte Dosimeter. Vorschlagsgemäß wird der Sensor allerdings bei einer höheren Betriebstemperatur als das Dosimeter betrieben, wodurch sich der Sensor überraschend nicht mehr wie ein Dosimeter verhält, wie nachfolgend näher erläutert wird. Vorschlagsgemäß wird ein sogenanntes Funktionsmaterial in Form von KMnO₄/Al₂O₃,
25 verwendet, denn in ersten Versuchen hat sich herausgestellt, dass sich für diese Betriebsweise des Sensors bei einer höheren Betriebstemperatur von 600 °C oder mehr dieses Funktionsmaterial in besonderer Weise überraschend gut eignet.

30 Auf einem isolierenden Keramiksubstrat, wie z.B. Al₂O₃, befinden sich voneinander getrennte Elektroden, die vorteilhaft als planare Dickschicht-Elektroden aus beispielsweise einer für die vorgesehene Betriebstemperatur beständigen Edelmetalllegierung wie z.B. einer Gold- (Au-) oder einer Platin- (Pt-)Legierung
35 bestehen können. Bei einigen in ersten Versuchen getesteten Sensoren wurden jeweils Platinelektroden verwendet. Die Elekt-

roden können direkt auf das Keramiksubstrat aufgebracht sein, beispielsweise in einer Siebdruck-Technik auf das Keramiksubstrat aufgedruckt sein. Die Elektroden können insbesondere in einer interdigitalen Ausführung angeordnet sein, d. h. als kammartig ineinandergreifende Finger. Eine Erhöhung der Anzahl an Fingern bzw. an Abständen auf gleicher Fläche – Stichwort „Integrationsdichte“, abhängig vom Herstell-Verfahren bzw. der zur Schichterzeugung verwendeten Technologie – führt zu einer Zunahme der Leerkapazität bzw. zu einer Abnahme des Messwiderstands durch Parallelschaltung. Es können auch Elektroden verwendet werden, die in Dünnschichttechnik hergestellt worden sind, z.B. durch Sputtern oder Aufdampfen.

Bei dem sensitiven Material der Funktionsschicht, welches daher auch als Funktionsmaterial bezeichnet werden kann, handelt es sich – ebenfalls wie bei dem erwähnten und bereits veröffentlichten „Dosimeter“ – um ein Material, welches bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen NO_x speichert. Das Funktionsmaterial kann vorzugsweise als Beschichtung auf die Elektrodenstruktur aufgebracht werden, beispielsweise als Dickschicht im Siebdruckverfahren. Es überdeckt die Elektroden flächig, so dass das Messverfahren die elektrischen Eigenschaften der Schicht erfassen kann. Als Messverfahren kommt z.B. eine Impedanzmessung bei Frequenzen im Bereich von 3 MHz bis 1 Hz in Frage. Das elektrische Feld zwischen den einzelnen Fingern der planaren Elektrodenstruktur verläuft dabei sowohl in der Funktionsschicht als auch im Substrat, wobei letzteres als Isolator nicht zum Messsignal beiträgt.

Die Funktionsschicht wird vorschlagsgemäß durch eine Materialkombination aus Kaliumpermanganat (KMnO₄) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) gebildet. In ersten Versuchen wurde durch trockene Imprägnierung von Al₂O₃ mit einer wässrigen KMnO₄ Lösung ein Pulver hergestellt. Dieses wurde bei 500 °C kalziniert und kann durch bekannte, einfache Methoden zu einer Siebdruckpaste verarbeitet werden. Das kalzinierte Pulver wurde mit

5

Ethylcellulose-Terpineol im Mischungsverhältnis 1:11 mehrmals über ein Dreiwalzwerk gegeben und dadurch zu einer siebdruckfähigen Paste vermengt. Nach dem Siebdruckvorgang wurde die Funktionsschicht zunächst bei 120 °C getrocknet und dann gesintert.

10

Die Schichtdicke betrug hierbei ca. 30 – 60 µm. Andere Dicken sind technisch realisierbar und können beispielsweise gewählt werden, um den Messbereich des Sensors zu variieren. So wurde in Versuchen eine direkte Abhängigkeit der Schichtdicke vom Grundwiderstand der Sensorschicht und der Empfindlichkeit festgestellt. Das erhaltene Material ist porös, dadurch ist ein schneller Gaszutritt zu den reaktiven Zentren gewährleistet, die den Sensoreffekt ausmachen.

15

20

Ein rückseitig auf dem Substrat aufgebrachtes Heizelement ermöglicht die Einstellung einer konstanten Betriebstemperatur des Sensors. Auch das Heizelement kann z.B. in Dickschichttechnik auf das Keramiksубstrat aufgebracht werden, z.B. im Siebdruck-Verfahren auf das Substrat aufgedruckt werden. In einer Ausgestaltung der Erfindung wird das Heizelement als mäandrierende Pt-Leiterbahn ausgeführt und weist einen zusätzlichen Spannungsabgriff in der heißen Zone auf, sodass der 4-Leiter-Widerstand im Betrieb gemessen und für die Nachregelung der Temperatur verwendet werden kann, um die zunächst erreichte Betriebstemperatur möglichst konstant beizubehalten.

25

30

Das Layout der Pt-Leiterbahn ist an die jeweilige Bauweise des Sensors in der Art angepasst, dass mit der Sensorgeometrie und den entsprechenden Wärmeverlust-Mechanismen eine homogene Temperaturverteilung auf der so genannten Sensorvorderseite entsteht, also dort, wo sich die Funktionsschicht befindet. Die eingestellte Temperatur bezeichnet die Betriebstemperatur des Sensors. Die elektrischen Eigenschaften der Funktionsschicht hängen in großem Maße von dieser Temperatur ab.

35

Alternativ kann der NO_x-Sensor auch unter Verwendung eines Thermoelements aufgebaut sein, welches z.B. im Siebdruckverfahren auf das Keramiksubstrat gedruckt wird, wobei auch bei dieser Ausgestaltung ein Aluminiumoxidssubstrat als Keramiksubstrat verwendet werden kann und das Thermoelement z.B. ebenfalls im Siebdruckverfahren gedruckt werden kann. Bei dieser Ausgestaltung befindet sich das Thermoelement, durch eine Isolationsschicht getrennt, praktisch direkt unter den Elektroden und der Funktionsschicht, wobei auch bei dieser Ausgestaltung die Elektroden als Interdigitalelektroden ausgestaltet sein können. Diese Ausgestaltung mit einem Thermoelement bietet den Vorteil, dass die Regelung der Heizung direkt auf das Thermoelement erfolgen kann, welches auf Grund der räumlichen Nähe quasi die Temperatur der Funktionsschicht misst. Wärmeverluste z.B. über die Stärke des verwendeten Substrats spielen bei dieser Art der Heizungsregelung keine Rolle und die Temperatur der Funktionsschicht lässt sich sehr genau einregeln.

Der vorschlagsgemäße Sensor kann wahlweise als Dosimeter oder als Gassensor betrieben werden. Wenn ohne die für ein Dosimeter erforderlichen Regenerationsphasen eine vielmehr kontinuierliche Funktion des Sensors gewünscht oder vorgeschrieben ist, wie beispielsweise bei der Abgasreinigung von Verbrennungskraftmaschinen und dort beispielsweise für die Motoren in Automobilen, kann durch die Wahl der Betriebstemperatur dieses unterschiedliche Verhalten des Sensors erreicht bzw. eingestellt werden:

Im Falle des Dosimeterbetriebs werden Betriebstemperaturen eingestellt, die im Bereich von ca. 300 °C bis 400 °C liegen und daher, bezogen auf die Abgastemperaturen von Verbrennungskraftmaschinen, als relativ niedrig bezeichnet werden können. Im Dosimeterbetrieb „sammelt“ das Funktionsmaterial Stickoxide ein, wie eingangs erläutert, d.h. die Stickoxide werden adsorbiert und chemisch im Funktionsmaterial eingebunden. Hier wird prak-

5 tisch jedes ankommende NO- oder NO₂-Molekül im Funktionsmaterial gefangen. Dies führt zu einer Änderung in den elektrischen Eigenschaften des Funktionsmaterials. Der Dosimeter-Betrieb muss deshalb diskontinuierlich sein, da bei vollständiger Beladung des Funktionsmaterials und damit keiner weiteren Einlagerung von Stickoxiden, wenn nämlich die Speicherfähigkeit erschöpft ist, keine weitere Änderung der elektrischen Eigenschaften erfolgt. Der Sensor muss nun regeneriert werden. Durch Erhöhung der Temperatur kommt es zur Desorption der Stickoxide. Das Funktionsmaterial nimmt seinen ursprünglichen Zustand wieder ein. Nach erneuter Abkühlung auf die niedrige Betriebstemperatur können wieder die ursprünglichen elektrischen Eigenschaften des Sensors erwartet werden.

15 Vorschlagsgemäß kann derselbe Sensor – und insbesondere der hier vorgeschlagene, oben erläuterte Sensor – in Abgrenzung zum Dosimeterbetrieb bei einer höheren Temperatur betrieben werden, nämlich bei einer Betriebstemperatur von mehr als 500°C. Beispielsweise kann der Sensor bei einer Betriebstemperatur von 600 °C oder gar 700 °C betrieben werden. Erste Versuche haben gute Ergebnisse bei einer Betriebstemperatur von 600 °C bis 650 °C gezeigt. Durch die vergleichsweise höhere Betriebstemperatur werden die Stickoxide nicht in der Schicht akkumuliert, wodurch es auch keiner Regenerationsphase bedarf und daher ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht wird. Es wird ein Gleichgewicht zwischen Einspeicherung und Desorption der Stickoxidmoleküle erreicht. Der Sensor zeigt nun ein so genanntes Gassensor-Verhalten, das im Gegensatz zum Dosimeter-Verhalten eine direkte Abhängigkeit der Messgröße von der umgebenden Gaskonzentration zeigt.

35 Besonders vorteilhaft wird die zunächst erreichte, vergleichsweise hohe Betriebstemperatur konstant beibehalten, um das erwähnte Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht beizubehalten und eine einfach durchzuführende Messung zu ermöglichen,

die ohne Korrekturfaktoren für unterschiedliche Betriebstemperaturen auskommt.

5 Eine Änderung der NO_x-Konzentration bewirkt eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften der Funktionsschicht, diese Veränderung kann durch die Impedanzänderung oder die Änderung des komplexen Widerstandes gemessen werden. Hierzu können z. B. Frequenzen $f = 1 \text{ Hz}$ bis 3 MHz verwendet werden, wobei in ersten, erfolgreichen Versuchen jeweils eine konstante
10 Frequenz verwendet wurde.

Der vorschlagsgemäß aufgebaute Sensor und das vorschlagsgemäße Verfahren ermöglichen die folgenden Vorteile:

- 15 • Der Sensor weist keine oder lediglich eine geringere Querempfindlichkeit auf gegenüber den typischen im Abgas vorkommenden Abgasbestandteilen, nämlich eine geringere Querempfindlichkeit auf Ammoniak (NH₃), keine Querempfindlichkeit auf H₂ oder CO, sowie keine Reaktion bei der Variation von CO₂ und H₂O.
20
- Der Sensor kann mit einem einfachen, planaren Aufbau in Mehrschichttechnik verwirklicht werden und erlaubt damit eine einfache und dementsprechend wirtschaftliche Herstellung, die auch eine Serien- bzw. Großserienproduktion ermöglicht.
25
- Es werden kostengünstige Materialien für die Funktionsschicht verwendet.
- Die Materialauswahl beschränkt sich auf Materialien, die bereits erfolgreich im Bereich der Abgasanalyse von Verbrennungsmotoren eingesetzt werden. Dementsprechend kann eine hohe Langzeitstabilität des Sensors erwartet werden.
30
- Es handelt sich um ein einfaches / nachvollziehbares und dementsprechend gut beherrschbares Sensorprinzip.
35 Weiterentwicklungen sind möglich, z.B. was eine Variation der Schichtdicke des Elektrodenmaterials betrifft, um so

den Grundwiderstand bzw. den Messbereich zu verändern.

- Bei der Herstellung des Funktionsmaterials kann auf teure Werkstoffe wie Platin und Lanthan-Komponenten verzichtet werden. Wenn teure Werkstoffe wie Platin oder Gold im Bereich der Elektroden verwendet werden, bedeutet dies einen vergleichsweise geringen Materialeinsatz. Im Ergebnis wird eine wirtschaftlich vorteilhafte Ausgestaltung des Sensors ermöglicht.

5

10

Weitere Untersuchungen haben eine Abhängigkeit des gemessenen NO_x-Wertes vom Lambda-Wert (Restsauerstoffgehalt) im Abgas ergeben. Daher kann vorteilhaft vorgesehen sein, eine O₂-Messung in den NO_x-Sensor zu integrieren. Auf diese Weise wird ermöglicht, anhand des ermittelten Sauerstoffgehalts eine Korrektur des messtechnisch erfassten NO_x-Wertes in der Auswerteelektronik vorzunehmen und einen dementsprechend korrigierten NO_x-Wert auszugeben, der dann im weiteren Verfahren, z. B. für eine Abgas-Nachbehandlung, berücksichtigt wird.

15

20

Die Integration der O₂-Messung in den NO_x-Sensor kann beispielsweise durch eine O₂-sensitive Schicht erreicht werden, die zusätzlich zu der für die NO_x-Messung dienenden Funktionsschicht vorgesehen ist. Diese zusätzliche O₂-sensitive Schicht kann beispielsweise auf demselben Substrat angeordnet sein, auf welchem sich auch die Funktionsschicht befindet.

25

In ersten Versuchen hat sich herausgestellt, dass die O₂-sensitive Schicht vorteilhaft Barium-Eisen-Tantalat (BFT) enthalten kann, insbesondere im Wesentlichen daraus bestehen kann, und insbesondere vollständig aus dotiertem oder aus undotiertem BFT bestehen kann, denn dieses Material zeichnet sich durch eine Temperaturunabhängigkeit der Widerstandskennlinie aus. Als temperaturunabhängig wird im Rahmen des vorliegenden Vorschlags ein Verhalten des Materials in dem hier relevan-

30

35

ten Temperaturbereich bezeichnet, also auch ein Verhalten, welches ggf. erst oberhalb einer Grenztemperatur eine Temperaturunabhängigkeit der Widerstandskennlinie zeigt. Beispielsweise im Bereich von 650 bis 800°C zeigt dieses Material eine temperaturunabhängige, aber sauerstoffabhängige Veränderung seines elektrischen Widerstandes, was sich für die Integration in den vorschlagsgemäßen Sensor als äußerst positiv erwiesen hat. Die Temperaturunabhängigkeit erlaubt ein stabiles Signal auch unter starken Schwankungen im Gasvolumenstrom. Zudem hat sich herausgestellt, dass BFT als Material für die O₂-sensitive Schicht unter praktischen Gesichtspunkten besonders gut geeignet ist, denn es ermöglicht die Sauerstoffmessung in einem resistiv wirkenden Verfahren. Alternativ oder zusätzlich kann der Seebeck-Koeffizient gemessen werden. Dies weist den Vorteil auf, dass der so genannte Seebeck-Koeffizient, also die Erzeugung einer Spannungsdifferenz aufgrund einer eingepprägten Temperaturdifferenz über das Material, unabhängig von der Geometrie ist, also beispielsweise unabhängig von der Schichtdicke der O₂-sensitiven Schicht. Bei einer Serienfertigung nicht auszuschließende Schwankungen der Schichtdicke beeinträchtigen daher die Qualität der Messungen und somit die Verwendbarkeit der hergestellten Sensoren nicht.

Falls vorgesehen ist, den NO_x-Sensor zu beheizen, kann im Falle einer Integration der O₂-sensitiven Schicht in den Sensor vorteilhaft vorgesehen sein, auch die O₂-sensitive Schicht zu beheizen, um sie in einem für die Messungen optimalen Temperaturbereich zu halten oder nach Inbetriebnahme möglichst schnell in diesen Temperaturbereich zu bringen. Daher kann angesichts der genannten, sehr ähnlichen Temperaturbereiche, in denen der NO_x-Sensor sowie der O₂-Sensor betrieben werden, vorteilhaft vorgesehen sein, lediglich ein einziges Heizelement zu verwenden, beispielsweise eine elektrische Widerstandsheizung, um beide Sensoren auf die gewünschte Einsatztemperatur zu bringen bzw. diesem Temperaturniveau zu halten. Dies vereinfacht nicht nur den Aufbau des vorschlagsgemäßen Sensors,

- 5 sondern auch dessen Ansteuerung, denn es ist nur eine einzige Heizungsregelung ausreichend. Die Temperaturunabhängigkeit des BFT-Materials unterstützt eine solche Ausgestaltung, da die O₂-sensitive Schicht dementsprechend keine präzise angepasste, in einem schmalen Korridor einzuhaltende Temperatur erfordert und daher die Heizungsregelung in erster Linie entsprechend den Erfordernissen des NO_x-Sensors ausgelegt sein kann.
- 10 Unterschiedliche Abschnitte des Heizelements können allerdings auch bei Verwendung eines einzigen Heizleiters durch den jeweiligen Verlauf des Heizleiters eine unterschiedlich intensive Heizwirkung entfalten, so dass auf diese Weise zwei oder mehr Heizzonen geschaffen und dementsprechend zwei oder mehr
- 15 unterschiedliche Temperaturniveaus für einerseits den NO_x- und andererseits den O₂-Sensor erzielt werden können.
- 20 Für die Heizungsregelung kann vorgesehen sein, entsprechend der Ausgestaltung bzw. dem Verlauf des Heizelement, beispielsweise des elektrischen Heizleiters, eine Temperaturregelung nur für eine Position des gesamten Sensors vorzunehmen, so dass eine möglichst einfache technische Ausgestaltung des Sensors selbst sowie auch der Steuerungselektronik ermöglicht wird. Beispielsweise kann die Temperatursteuerung lediglich für
- 25 die Stelle, wo sich der Stickstoffsensor befindet, oder aber lediglich für die Stelle, wo sich der Sauerstoffsensor befindet, vorgesehen sein.
- 30 Die Heizungsregelung kann insbesondere in der Art ausgestaltet sein, dass sie einerseits die beiden NO_x- und O₂-Sensoren möglichst schnell auf die gewünschte Temperatur aufheizt, andererseits jedoch zur Schonung des Substrats eine so flache Heizkurve aufweist, dass unerwünschte Materialspannungen im Substrat vermieden werden, welche die Lebensdauer des Sensors beeinträchtigen könnten.
- 35

Um eine O₂-sensitive Schicht auf ein Substrat, beispielsweise einem Keramiksubstrat, aufzubringen, können klassische Sinterverfahren oder Beschichtungsverfahren Anwendung finden wie z.B. Siebdruck oder dergleichen. Vorteilhaft kann der Materialauftrag im Aerosoldepositions-Verfahren erfolgen, bei welchem die Partikel im kalten Zustand und mit hoher Geschwindigkeit auf das Substrat quasi „aufgeschossen“ werden, so dass beispielsweise die mit dem Sintern verbundenen Temperatureinflüsse, die nachteilig sein können, vermieden werden und zudem sehr hohe Materialdichten erreicht werden können.

Eine konstruktive Vereinfachung für den gesamten Sensor kann dadurch erreicht werden, dass elektrische Leitungen für die einzelnen Komponenten zusammengefasst werden können, beispielsweise Masseleitungen für die beiden Einzelsensoren in Form der NO_x - und O₂-Sensoren.

Der gesamte Sensor kann vorteilhaft mittels einer Kappe, insbesondere einer doppelwandigen Kappe, vor unerwünschten äußeren Einflüssen geschützt werden. Die Kappe kann als Schutzkappe für den Sensor dienen, und zwar erstens als Schutzkappe vor mechanischen Einwirkungen während des Transports, der Lagerung und des Einbaus des Sensors in eine Abgasleitung. Wenn beispielsweise im Abgasstrang einer Verbrennungskraftmaschine, zum Beispiel bei einem Kraftfahrzeug, nach Abstellen des Motors Kondensat entsteht, so kann beim nächsten Motorstart während der Warmlaufphase dieses Kondensat auf den bereits aufgeheizten Sensor treffen.

Abgesehen von der auch hier wirksamen Schutzfunktion vor einer mechanischen Einwirkung besteht insbesondere die Gefahr, dass Spannungsrisse im Keramiksubstrat hervorgerufen werden können. Die zweite Schutzwirkung der Kappe besteht darin, den Sensor vor einem solchen „Wasserschlag“ abzuschirmen und ihn vor den damit verbundenen negativen Temperaturspitzen zu schützen, also vor einer plötzlichen Abkühlung.

5 Eine dritte Schutzwirkung besteht darin, dass der Sensor vor positiven Temperaturspitzen geschützt werden kann, also vor einer kurzfristigen Überhitzung, die während des Betriebs in der Abgasströmung auftreten kann. In ähnlicher Weise besteht viertens eine Schutzwirkung darin, dass insbesondere nach dem Abstellen des Motors eine intensive Wärmestrahlung auf den ungeschützten Sensor einwirken kann und die Kappe in diesem Fall als Strahlungsschutz dient.

10 Überraschend hat sich zudem gezeigt, dass über die Schutzwirkung hinaus durch eine geeignete Ausgestaltung der Kappe auch bewusst Einfluss auf die Führung des Gasstroms am Sensor entlang genommen werden kann. Hierzu weist die Kappe wenigstens eine Einlassöffnung und wenigstens eine Auslassöffnung für den Gasstrom auf, so dass eine definierte Führung des Gasstroms bewirkt werden kann. Beispielsweise kann die Kappe in der Art geformt bzw. die jeweilige Öffnung in der Art an der Kappe angeordnet sein, dass ein lokaler Überdruck oder ein lokaler Unterdruck an oder in der Kappe erzeugt wird, der den Gasstrom auf die gewünschte Weise lenkt. Je nach Einbausituation bzw. Ausgestaltung der Abgasanlage kann durch praktische Versuche ein Optimum ermittelt werden, was einerseits das Ansprechverhalten und andererseits die Messgröße betrifft.

25 Die Kappe kann vorzugsweise doppelwandig ausgestaltet sein, so dass einerseits die unterschiedlichen Schutzwirkungen verbessert werden, und andererseits eine Gasführung auch innerhalb der Wand der Kappe ermöglicht wird. Dies ermöglicht eine besonders gleichmäßige Anströmung des NO_x - und des ggf. vorgesehenen O₂-Sensors.

30 Gegebenenfalls kann die Kappe katalytisch beschichtet sein, um durch eine zusätzliche Reaktion Querempfindlichkeiten wie z.B. gegenüber Ammoniak (NH₃) zu vermindern.

35

- 5 Der Sensor kann vorzugsweise eine frei drehbare Verschraubung aufweisen, um den Sensor in frei bestimmbar
Winkellagen im Abgasstrom ausrichten und anordnen zu können. Hierzu kann der Sensor vorteilhaft in einer Halterung oder einem Gehäuse angeordnet sein, und mitsamt dieser Halterung bzw. dem Gehäuse frei drehbar relativ zu Anschlussmitteln gelagert sein. Die Anschlussmittel können beispielsweise als Gewindehülse, Montageflansch oder dergleichen ausgestaltet sein, um die Montage des Sensors zu ermöglichen.
- 10 Zur Temperaturregelung kann nicht nur das bereits erwähnte Thermalelement verwendet werden, sondern alternativ auch ein Platin- (Pt-) Temperatursensor zum Einsatz kommen.
- 15 Der vorliegende Vorschlag wird nachfolgend anhand der rein schematischen Darstellungen näher erläutert. Dabei zeigt
- 20 Fig. 1 in einer schematischen, perspektivischen und teilweise auseinandergezogenen Ansicht den Aufbau eines Sensors zur Messung von Stickoxiden,
Fig. 2 einen Querschnitt durch den Sensor,
Fig. 3 ein Diagramm zum Vergleich der komplexen Impedanzen des Sensors bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen,
25 Fig. 4 das Verhalten des Sensors bei Messung eines Grundgases und mit verschiedenen zudosierten Gaskonzentrationen,
Fig. 5 u. 6 Ansichten auf die jeweilige Vorderseite von zwei Varianten des Sensors,
30 Fig. 7 u. 8 Ansichten auf die jeweilige Vorderseite der beiden in Fig. 5 u. 6 gezeigten Varianten des Sensors, und
Fig. 9 einen Längsschnitt durch eine einbaufertige Baugruppe, die den zur Messung von Stickoxiden dienenden Sensor enthält.
- 35

In Fig. 1 ist ein Sensor 1 dargestellt, der eine Trägerschicht aufweist, die als Keramiksubstrat 2 bezeichnet ist und die aus Aluminiumoxid besteht. Auf das Keramiksubstrat 2 sind zwei Elektroden 3 im Dickschicht-Siebdruckverfahren aufgedruckt, die jeweils aus einer Platinlegierung bestehen und in einer interdigitalen Anordnung ausgeführt sind. Die Elektroden 3 werden vollflächig abgedeckt von einer Funktionsschicht 4, die aus einer Materialkombination aus Kaliumpermanganat und Aluminiumoxid besteht. In Fig. 1 ist darüber hinaus ein Temperatur-Sensor 6 erkennbar, der bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel als Thermoelement ausgestaltet ist.

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch den Sensor 1, wobei im Unterschied zu der Darstellung von Fig. 1 erkennbar ist, dass an der Unterseite des Keramiksubstrats 2 ein Heizelement 5 angeordnet ist, welches im Dickschicht-Siebdruckverfahren auf die so genannte Rückseite des Keramiksubstrats 2 aufgedruckt worden ist, die in Fig. 2 die Unterseite des Keramiksubstrats 2 bildet.

Fig. 3 zeigt eine Darstellung, bei welcher die komplexen Impedanzen eines vorschlagsgemäßen Sensors 1 in Form von Nyquist-Diagrammen bei einer Betriebstemperatur von 635 °C für zwei verschiedene Gaszusammensetzungen aufgetragen sind: die obere Kurve zeigt das Sensorverhalten bei einem Grundgas, und die untere Kurve zeigt das Sensorverhalten, also die vom Sensor 1 gewonnenen Messwerte, wenn das ansonsten gleiche Grundgas 400 ppm Stickoxid NO enthält.

Fig. 4 zeigt zwei Diagramme übereinander. Das untere zeigt den Ohm'schen Anteil, der aus der komplexen Impedanz des Sensors unter Zugrundelegung einer R||C-Parallelschaltung berechnet wurde, über die Zeit aufgetragen. Diese Messung wurde bei einer Betriebstemperatur von 600 °C und einer Frequenz von 100 kHz durchgeführt, wobei ein Sensor 1 verwendet wurde, dessen Funktionsschicht 4 aus einer Materialkombination aus Kaliumpermanganat und Aluminiumoxid besteht.

- 5 Das obere Diagramm in Fig. 4 zeigt etwa auf mittlerer Höhe einen Anteil von etwa 3 % CO₂ in einem Grundgas, der bis auf eine Ausnahme bei etwa 40 min konstant beibehalten wurde. Darüber ist mit einer Konzentration von etwa 5 % der konstant beibehaltene Anteil von Sauerstoff O₂ in dem Grundgas dargestellt.
- 10 Die beiden linken Balken bei etwa 4 und 11 min zeigen im oberen Diagramm jeweils eine Zudosierung von Stickoxid NO zum Grundgas, und damit korrelieren zeitgleiche Ausschläge des Sensorsignals in dem unteren Diagramm.
- 15 Die beiden zeitlich folgenden Balken im oberen Diagramm zeigen eine Zudosierung von Kohlenmonoxid CO bei etwa 15 min, von Wasserstoff H₂ bei etwa 22 min. Das untere Diagramm zeigt, dass der Sensor 1 auf diese Gase nicht querempfindlich ist.
- 20 Die beiden zeitlich dann folgenden Balken betreffen jeweils eine Zudosierung von Ammoniak NH₃ bei etwa 28 und 35 min, und zwar in unterschiedlichen Konzentrationen. Eine vergleichsweise geringe Querempfindlichkeit des Sensors 1 auf dieses Gas ist in dem unteren Diagramm erkennbar.
- 25 Die beiden rechten Balken im oberen Diagramm betreffen eine Zudosierung von Kohlendioxid CO₂ bei etwa 42 min und von Wasserdampf H₂O bei etwa 46 min. Das untere Diagramm verdeutlicht, dass der Sensor 1 keine Querempfindlichkeit auf diese Gase zeigt.
- 30
- 35 Fig. 5 zeigt die bisher beschriebene Variante des Sensors 1, der als ausschließlicher NOX-Sensor ausgestaltet ist, und bei dem die beiden elektrischen Leiter 3 auf dem Keramiksubstrat 2 angeordnet und durch die Funktionsschicht 4 bereichsweise abgedeckt sind.

5 Fig. 6 zeigt im Unterschied dazu eine zweite Variante des Sensors 1, der zwar ebenfalls als NOX-Sensor dient, jedoch zusätzlich auch als O₂-Sensor ausgestaltet ist und durch die Erfassung des Restsauerstoffgehaltes im Abgas ermöglicht, Korrekturfaktoren in der Auswerte-Elektronik zu berücksichtigen. Da eine Abhängigkeit des gemessenen NOX-Wertes vom Lambda-Wert, also vom Restsauerstoffgehalt im Abgas existiert, kann mittels
10 derartiger Korrekturfaktoren auch bei unterschiedlichen Lambda-Werten der gemessene NOX-Wert korrigiert und der tatsächlich vorliegende NOX-Wert berechnet bzw. angezeigt bzw. bei der Abgas-Nachbehandlung berücksichtigt werden.

15 In dieser zweiten Variante ist zusätzlich zu dem in Fig. 5 dargestellten Aufbau des Sensors 1 eine O₂-sensitive Schicht 7 auf dem Keramiksubstrat 2 angeordnet und mit zwei elektrischen Zusatzleitern 8 verbunden. Wie bei dem in Fig. 5 dargestellten Ausführungsbeispiel der ersten Variante enden die elektrischen Leiter 3 am unteren Ende des Sensors 1 in Kontaktabschnitten
20 9, auch die Zusatzleiter 8 enden in derartigen Kontaktabschnitten 9, so dass der Sensor 1 über einen einzigen, entsprechend viele elektrische Anschlüsse aufweisenden Anschlussstecker elektrisch kontaktiert und beispielsweise mit einer Auswerte-Elektronik verbunden werden kann.

25 Fig. 7 zeigt die Ansicht auf die Rückseite der in Fig. 5 dargestellten ersten Variante des Sensors 1. Das dort vorgesehene Heizelement 5 dient zur indirekten Beheizung der Funktionsschicht 4, nämlich dadurch, dass in diesem Bereich, wo sich auf der Vorderseite Funktionsschicht 4 befindet, eine Beheizung des Keramiksubstrats 2 durch das rückseitig angeordnete Heizelement 5 erfolgt. Auch auf der Rückseite des Keramiksubstrats 2 sind an dessen unteren Ende Kontaktabschnitte 9 vorgesehen, die zur
30 Energieversorgung des Heizelements 5 mit elektrischer Energie dienen.
35

Fig. 8 zeigt eine vergleichbare Ansicht, jedoch auf die Rückseite der in Fig. 6 dargestellten zweiten Variante des Sensors 1. Auch bei dieser Variante ist eine Beheizung der Funktionsschicht 4 vorgesehen, nämlich durch eine Beheizung des entsprechenden Bereichs des Keramiksubstrats 2. Jedoch weist diese Variante eine Zusatzheizzone 10 auf, die sich rückseitig dort befindet, wo auf der Vorderseite die O₂-sensitive Schicht 7 auf dem Keramiksubstrat 2 angeordnet ist. Während das Heizelement 5 durch einen burgzinnenartigen oder mäanderförmigen Verlauf eines auf das Keramiksubstrat 2 aufgedruckten elektrischen Heizwiderstands geschaffen ist, wird die Zusatzheizzone 10 durch zickzackförmige Abschnitte dieses elektrischen Heizwiderstands gebildet.

Fig. 9 zeigt eine Baugruppe, die den Sensor 1 als wesentliche Komponente innerhalb eines mehrteiligen Gehäuses 11 aufweist. Das Keramiksubstrat 2 weist dabei eine größere Länge auf als in den zuvor beschriebenen Ausführungsbeispielen. Mit seinem sogenannten hinteren Ende, wo beidseitig die Kontaktabschnitte 9 vorgesehen sind, ist der Sensor 1 in Klemmfedern 12 gehalten. Im mittleren Bereich ist der Sensor 1 in einem mehrteiligen Presskörper 14 festgelegt, und in seinem vorderen Bereich weist der Sensor 1 die Funktionsschicht 4 auf.

Das mehrteilige Gehäuse 11 weist einen hülsenartigen Innenkörper auf, um den sich Anschlussmittel 15 zirkumferent erstrecken, die bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel als Einschraubhülse mit einem Außengewinde ausgestaltet sind. Der Innenkörper des Gehäuses 11 ist gegenüber den Anschlussmitteln 15 frei drehbar. Hierdurch wird die Montage der gesamten Baugruppe vereinfacht: der Sensor ist drehfest mit dem Innenkörper des Gehäuses 11 verbunden, und ein zum Sensor 1 gehöriges Steuergerät mitsamt einem zum Sensor 1 verlaufenden Kabel ist fest mit dem Sensor 1 verbunden. Das Kabel wird nicht verdrillt, wenn während der Schraubmontage die Einschraubhülse relativ zum Innenkörper gedreht wird.

Der vordere Bereich des Sensors 1, der die Funktionsschicht 4 aufweist, ist innerhalb einer doppelwandigen Kappe 16 angeordnet. Die Kappe weist in ihrer Außenwand eine Vielzahl von Einlassöffnungen 17 auf. Gebogene Pfeile deuten an, wie der Gasstrom durch die Einlassöffnungen 17 in den Spalt zwischen den beiden Wänden der Kappe 16 eintritt. Der Gasstrom verläuft darin parallel zum Sensor 1 nach hinten, bis er am hinteren Ende der Kappe 16 aus dem Spalt in den von der Kappe 16 umgebenen Innenraum eintritt. Die gebogenen Pfeile verdeutlichen eine Strömungsumkehr des Gasstroms, so dass dieser nun parallel zum Sensor 1 zu dessen vorderen Ende strömt.

Am vorderen Ende der Kappe 16 ist eine Auslassöffnung 18 so angeordnet, dass dort ein Unterdruck entsteht, der den Abgasstrom aus dem Innenraum der Kappe 16 herausführt. Da sich die Kappe 16 über das vordere Ende des Sensors 1 hinaus nach vorn erstreckt, wird einerseits eine gleichmäßige Anströmung der Funktionsschicht 4 und der ggf. vorhandenen O₂-sensitiven Schicht 7 bis zu deren jeweils vorderem Ende bewirkt. Zudem bietet die Kappe hierdurch einen optimalen Schutz für den Sensor 1 gegen mechanische und Temperatur-Einwirkungen.

Bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel ist die Kappe 16 rotationssymmetrisch ausgestaltet. Abweichend davon kann vorgesehen sein, um eine bestimmte Anströmung des Sensors 1 zu bewirken, dass die Kappe 16 in einer bestimmten Ausrichtung im Gasstrom angeordnet sein soll. Für eine derartige Vorzugsausrichtung kann oberhalb der Anschlussmittel 15 der Innenkörper des Gehäuses 11 mit einer Markierung versehen sein, so dass auch von außen die jeweilige Ausrichtung der Kappe erkennbar ist, wenn die Baugruppe in die Wand einer Abgasleitung eingeschraubt ist. Die freie drehbare Anordnung des Innenkörpers innerhalb der Anschlussmittel 15 erleichtert es, während der Montage die vorgesehene Ausrichtung der Kappe 16 beizubehalten.

Bezugszeichen:

| | | |
|----|----|-----------------------------------|
| | 1 | Sensor |
| | 2 | Keramiksubstrat |
| 5 | 3 | Elektroden |
| | 4 | Funktionsschicht |
| | 5 | Heizelement |
| | 6 | Temperatursensor |
| | 7 | O ₂ -sensitive Schicht |
| 10 | 8 | Zusatzleiter |
| | 9 | Kontaktabschnitt |
| | 10 | Zusatzheizzone |
| | 11 | Gehäuse |
| | 12 | Klemmfeder |
| 15 | 14 | Presskörper |
| | 15 | Anschlussmittel |
| | 16 | Kappe |
| | 17 | Einlassöffnung |
| 20 | 18 | Auslassöffnung |

Ansprüche:

- 5
1. Verfahren zur Messung von Stickoxiden in einem Gasstrom, wobei ein Sensor (1) derart angeordnet wird, dass er von dem Gasstrom angeströmt wird, in einer Funktionsschicht (4) des Sensors (1), die ein für Stickoxide sensitives Material enthält, Stickoxid-Moleküle
- 10
- aufgenommen werden, eine messbare physikalische Größe des sensitiven Materials, die sich in Abhängigkeit von der in der Funktionsschicht (4) aufgenommenen Konzentration an Stickoxid-Molekülen ändert, gemessen wird,
- 15
- und anhand des ermittelten Messwerts die Konzentration an Stickoxiden im Gasstrom bestimmt wird, und wobei die Funktionsschicht (4) des Sensors (1) auf eine bestimmte Betriebstemperatur gebracht und auf dieser Betriebstemperatur gehalten wird,
- 20
- bei welcher ein Gleichgewicht zwischen Einspeicherung und Desorption der Stickoxid-Moleküle erreicht wird, derart, dass der Sensor (1) ein vom so genannten Dosimeter-Verhalten abweichendes Gassensor-Verhalten und eine direkte Abhängigkeit der Messgröße von der umgebenden Gaskonzentration zeigt
- 25
- dadurch gekennzeichnet, dass in der Funktionsschicht (4) als sensitives Material eine Materialkombination aus KMnO_4 und Al_2O_3 verwendet wird.
- 30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (4) des Sensors (1) auf eine Betriebstemperatur von mehr als $500\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht wird.
- 35
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dass als Messwert die Impedanz des Sensors (1) ermittelt wird.

- 5
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1) mittels eines am Sensor (1) vorhandenen Heizelements (5) kontrolliert in der Art aufgeheizt wird,
- 10
- dass die Funktionsschicht (4) des Sensors (1) auf die Betriebstemperatur gebracht und anschließend auf dieser Betriebstemperatur gehalten wird.
- 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Heizelement (5) ein elektrisches Widerstandsheizelement verwendet wird, welches einen zusätzlichen Spannungsabgriff in der heißen Zone aufweist, und dass ein 4-Leiter-Widerstand im Betrieb gemessen und für die Nachregelung der Temperatur verwendet wird.
- 20
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5 dadurch gekennzeichnet, dass mittels eines Temperatursensors (6) die Temperatur an der Funktionsschicht (4) überwacht wird und die Messwerte des Temperatursensors (6) die Regelgröße für die Beheizung liefern.
- 25
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffgehalt des Gasstroms gemessen wird, und das in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt der mittels der Funktionsschicht (4) ermittelte Messwert des Stickoxid-Gehalts des Gasstroms mit einem Korrekturfaktor versehen wird, um den tatsächlich im Gasstrom enthaltenen Stickoxidgehalt anzugeben.
- 30
- 35

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Messung des Sauerstoffgehalts mittels einer O₂-sensitiven Schicht (7) erfolgt,
und dass die O₂-sensitive Schicht (7) beheizt und auf eine Betriebstemperatur von mehr als 500°C, insbesondere zwischen 650°C und 800°C, gebracht wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Messung des Sauerstoffgehalts mittels einer O₂-sensitiven Schicht (7) erfolgt, die aus einem Barium-Eisen-Tantalat-Werkstoff besteht.
- 15 10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
mit einem Sensor (1), der Elektroden (3) aufweist,
sowie eine Funktionsschicht (4), die eine für Stickoxide sensitive, die Aufnahme von Stickoxid-Molekülen ermöglichende Materialkombination aus KMnO₄ und Al₂O₃ enthält,
20 wobei der Sensor (1) eine Temperaturstabilität von wenigstens 500 °C aufweist.
- 25 11. Vorrichtung nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Sensor (1) ein elektrisch isolierendes Keramiksubstrat (2) aufweist,
auf welchem die Elektroden (3) und die Funktionsschicht
30 (4) angeordnet sind.
- 35 12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Sensor (1) Elektroden (3) aufweist, die aus einer Gold- oder Platinlegierung bestehen.

- 5
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (4) als Beschichtung auf die Elektroden (3) aufgebracht ist.
- 10
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1) als planarer Sensor (1) im Wesentlichen flach aufgebaut ist.
- 15
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1) ein elektrisches Widerstands-Heizelement (5) aufweist.
- 20
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement (5) einen zusätzlichen Spannungsabgriff in der heißen Zone des Sensors (1) in der Art aufweist, dass ein 4-Leiter-Widerstand im Betrieb messbar ist und für die Nachregelung der Temperatur verwendbar ist.
- 25
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (1) auf dem Keramiksubstrat (2) einen Temperatursensor (6) aufweist, und dass auf dem Temperatursensor eine Isolations-schicht und darauf die Elektroden (3) und die Funktions-schicht (4) angeordnet sind.
- 30
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperatursensor (6) im Siebdruckverfahren auf das Keramiksubstrat (2) gedruckt ist.
- 35

- 5 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Sensor (1) zusätzlich einen O₂-Sensor aufweist,
der als O₂-sensitive Schicht ausgestaltet ist, die auf das
Keramiksustrat (2) aufgebracht ist.
- 10 20. Vorrichtung nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass der O₂-Sensor als resistiver Sensor mit einer tempe-
raturunabhängigen Kennlinie ausgestaltet ist.
- 15 21. Vorrichtung nach Anspruch 19 oder 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass der O₂-Sensor einen im wesentlichen temperaturun-
abhängigen, aber O₂-abhängigen Seebeck-Koeffizienten
aufweist.
- 20 22. Vorrichtung nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass die O₂-sensitive Schicht Barium-Eisen-Tantalat
(BFT) enthält.
- 25 23. Vorrichtung nach den Ansprüchen 15 und 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Heizelement (5) eine den O₂-Sensor beheizen-
de Zusatzheizzone (10) aufweist.
- 30 24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 19 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass die O₂-sensitive Schicht im Aerosoldepositions-
Verfahren auf das Keramiksustrat (2) aufgebracht ist.
- 35 25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Sensor (1) von einer Kappe (16) umgeben ist,

FIG.1

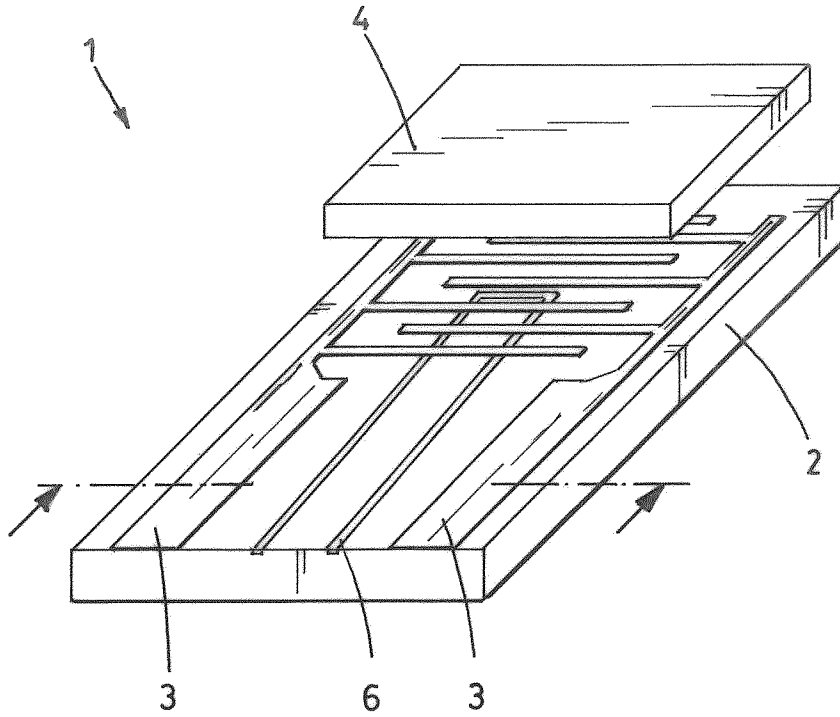


FIG.2

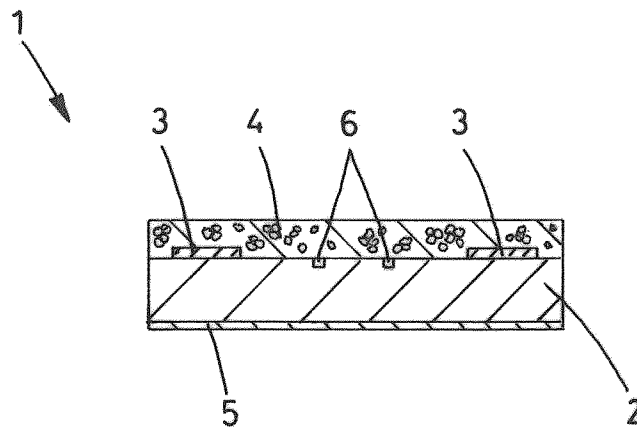


FIG.3

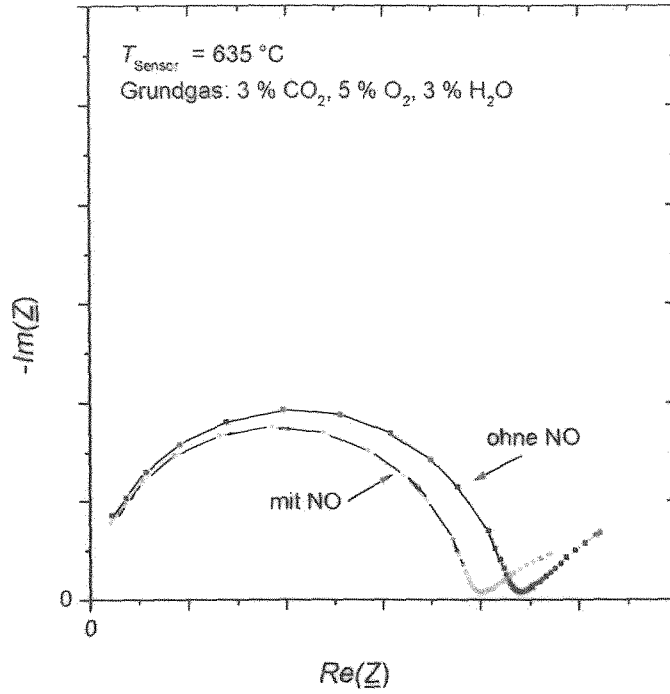


FIG.4

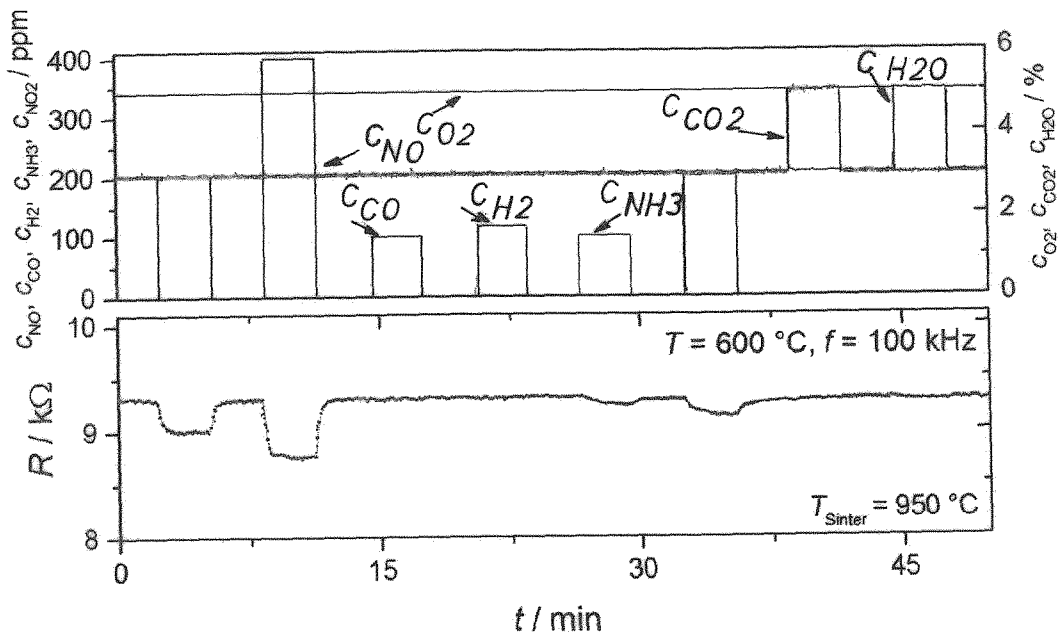


FIG.5

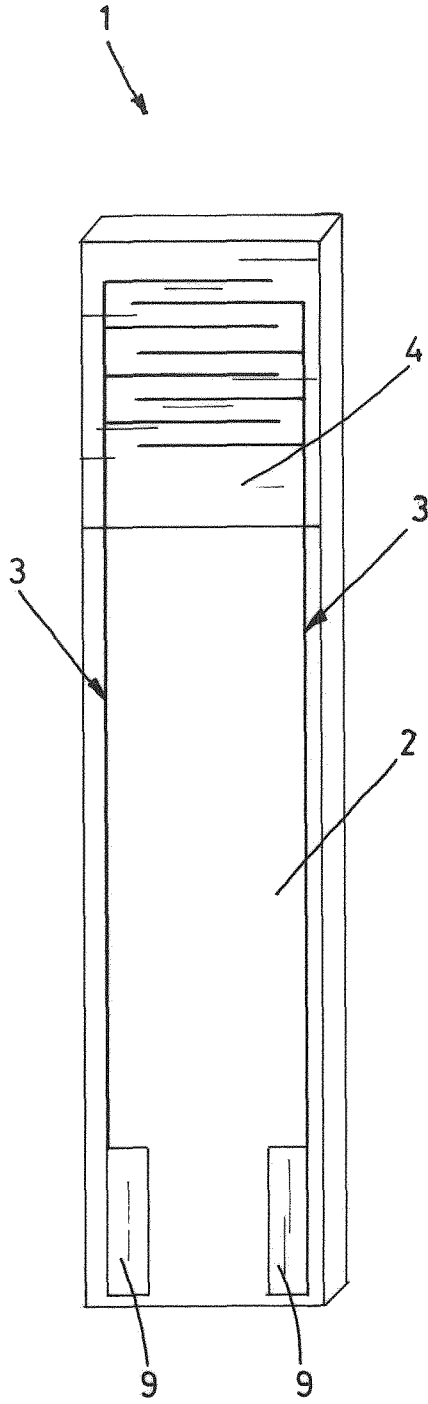


FIG.6

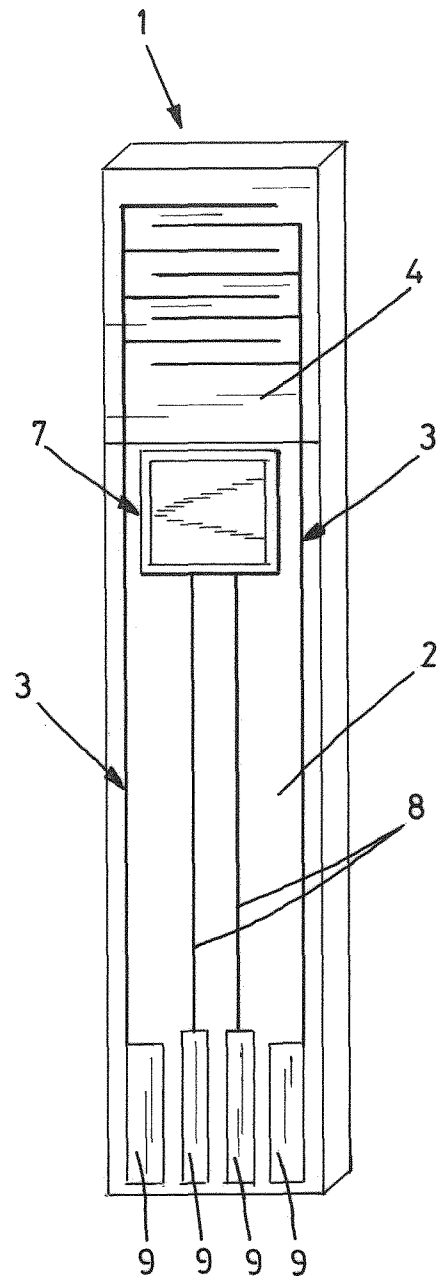


FIG.7

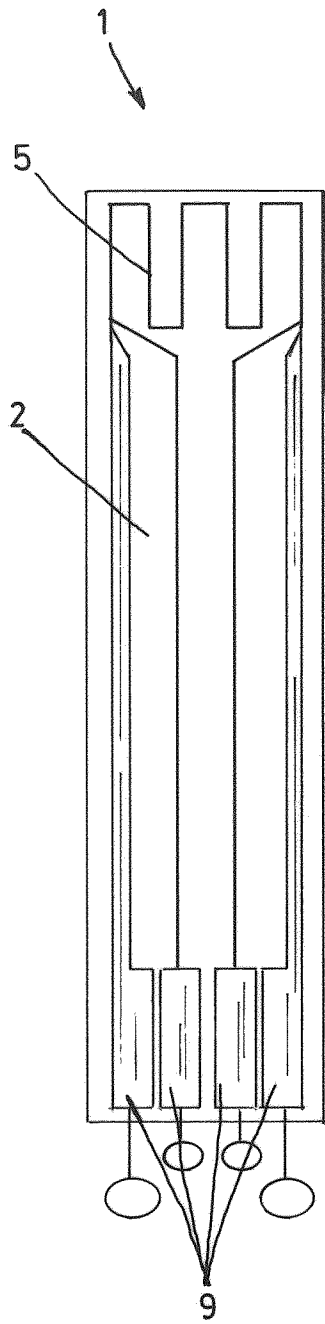


FIG.8

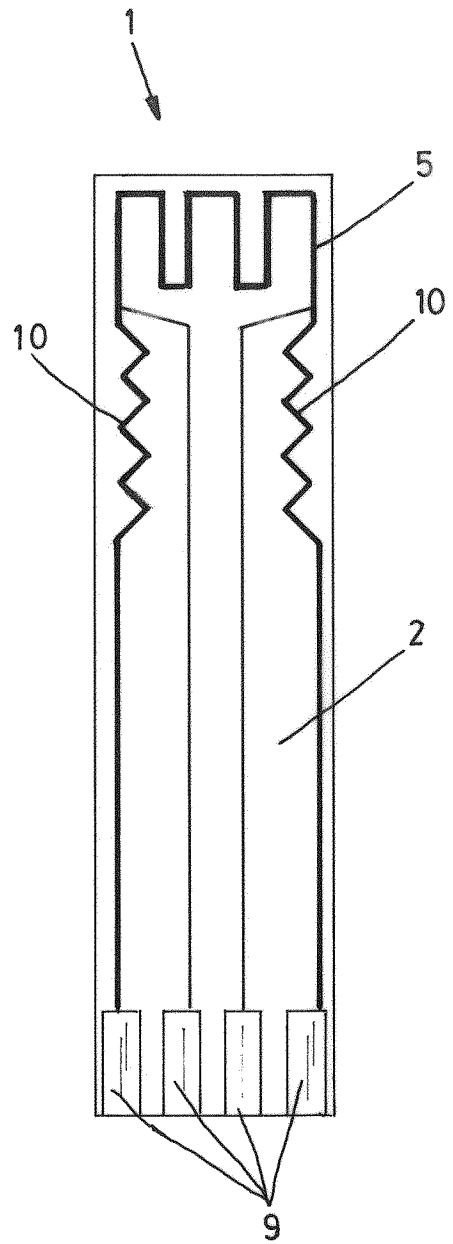
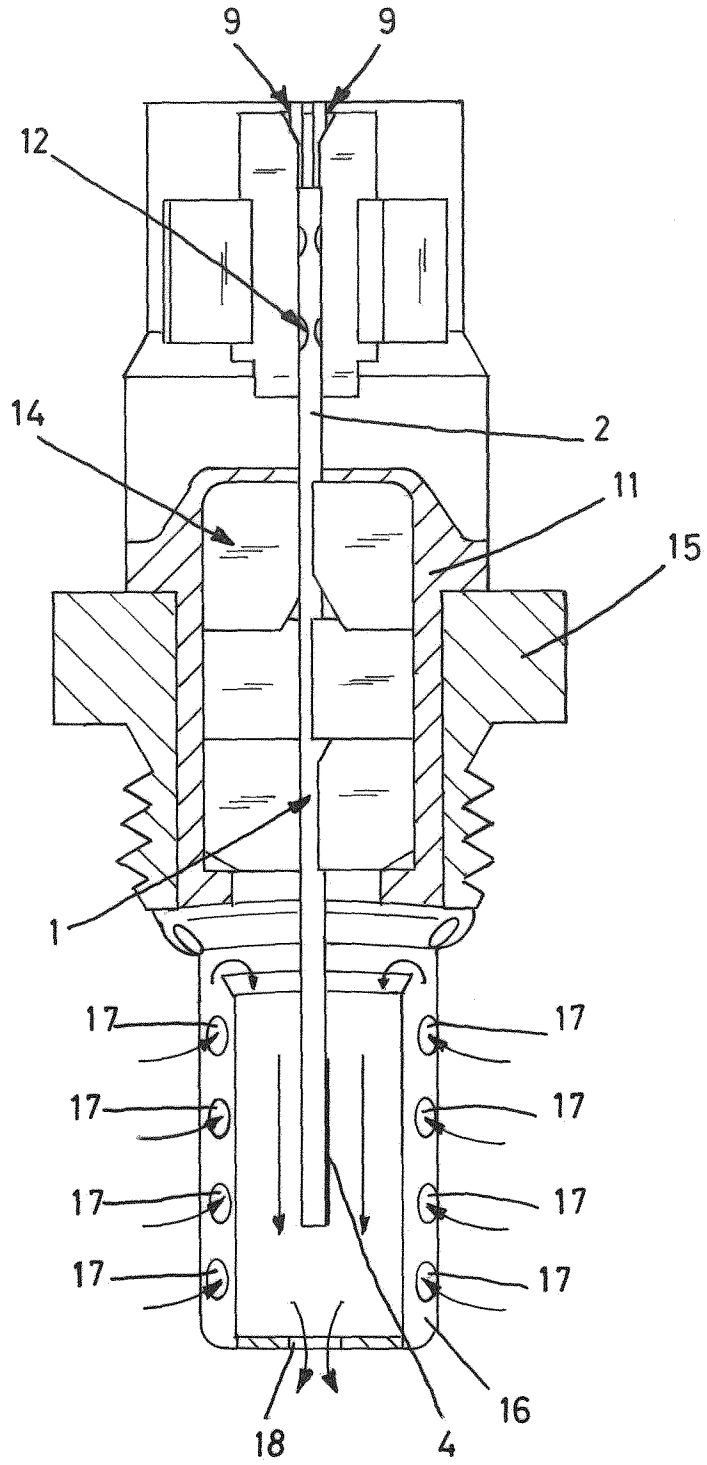


FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/067243

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>G01N 27/12</i> (2006.01)i; <i>G01N 33/00</i> (2006.01)i 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 112009003552 T5 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 13 September 2012 (2012-09-13) the whole document | 1-6,11-28 |
| X | US 2014262780 A1 (KRISHNA KALAGA M [IN] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) the whole document | 1-28 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 17 October 2019 | | Date of mailing of the international search report 25 October 2019 |
| Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016 | | Authorized officer De Masi, Rita Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/067243

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|--------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| DE | 112009003552 | T5 | 13 September 2012 | CN | 102292153 | A | 21 December 2011 |
| | | | | DE | 112009003552 | T5 | 13 September 2012 |
| | | | | EP | 2364207 | A1 | 14 September 2011 |
| | | | | GB | 2477690 | A | 10 August 2011 |
| | | | | JP | 5442758 | B2 | 12 March 2014 |
| | | | | JP | 2012511148 | A | 17 May 2012 |
| | | | | KR | 20110097916 | A | 31 August 2011 |
| | | | | RU | 2011127230 | A | 10 January 2013 |
| | | | | US | 2010146935 | A1 | 17 June 2010 |
| | | | | WO | 2010064052 | A1 | 10 June 2010 |
| US | 2014262780 | A1 | 18 September 2014 | DE | 102008055568 | A1 | 25 June 2009 |
| | | | | GB | 2455640 | A | 24 June 2009 |
| | | | | JP | 2009150884 | A | 09 July 2009 |
| | | | | US | 2009159445 | A1 | 25 June 2009 |
| | | | | US | 2014262780 | A1 | 18 September 2014 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/067243

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N27/12 G01N33/00
 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 11 2009 003552 T5 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 13. September 2012 (2012-09-13) das ganze Dokument | 1-6, 11-28 |
| X | US 2014/262780 A1 (KRISHNA KALAGA M [IN] ET AL) 18. September 2014 (2014-09-18) das ganze Dokument | 1-28 |

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

17. Oktober 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2019

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

De Masi, Rita

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/067243

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 112009003552 T5 | 13-09-2012 | CN 102292153 A | 21-12-2011 |
| | | DE 112009003552 T5 | 13-09-2012 |
| | | EP 2364207 A1 | 14-09-2011 |
| | | GB 2477690 A | 10-08-2011 |
| | | JP 5442758 B2 | 12-03-2014 |
| | | JP 2012511148 A | 17-05-2012 |
| | | KR 20110097916 A | 31-08-2011 |
| | | RU 2011127230 A | 10-01-2013 |
| | | US 2010146935 A1 | 17-06-2010 |
| | | WO 2010064052 A1 | 10-06-2010 |
| ----- | | | |
| US 2014262780 A1 | 18-09-2014 | DE 102008055568 A1 | 25-06-2009 |
| | | GB 2455640 A | 24-06-2009 |
| | | JP 2009150884 A | 09-07-2009 |
| | | US 2009159445 A1 | 25-06-2009 |
| | | US 2014262780 A1 | 18-09-2014 |
| ----- | | | |