

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 285

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 285	(44)	25.03.81	Int. Cl. ³	
(21)	AP G 01 N / 216 745	(22)	07.11.79	3(51)	G 01 N 27/30
(31)	78 31438	(32)	07.11.78	(33)	FR

(71) siehe (73)

(72) Croset, Michel, FR; Velasco, Gonzalo, ES

(73) THOMSON – CSF, Paris, FR

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Elektrochemischer Meßfühler

(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, einen elektrochemischen Meßfühler zu entwickeln, bei dem der Katalytprozess von der eigentlichen Teildruckmessung getrennt ist. Die Erfindung bezieht sich auf einen elektrochemischen Meßfühler, bestehend aus einem Gefäß, das in Form eines Rohres vorliegt und das über seine größte Abmessung hinweg parallel zur Ebene der ersten Elektrode der elektrochemischen Zelle verläuft. Die erste Elektrode, die in Katalysatormaterial ausgeführt ist, das auf die untere Wand des Gefäßes aufgetragen wurde, ist in zwei Zonen unterteilt. Die erste Zone stellt mit der zweiten Elektrode und dem festen Elektrolyten der elektrochemischen Zelle eine Meßzone dar, die empfindlich auf den zu analysierenden Stoff reagiert. Eine zweite Zone erstreckt sich über eine vorherbestimmte Strecke des Rohres in der Richtung der Verbindungsöffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch und stellt eine Katalysezone dar, die dazu dient, das Gemisch ins thermodynamische Gleichgewicht zu bringen, bevor es die Meßzone erreicht. – Fig.5 –

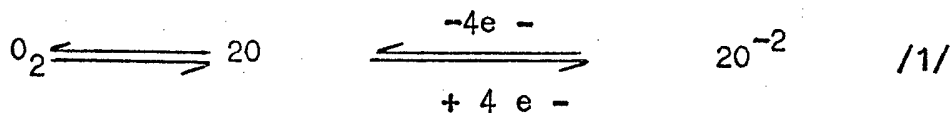
Elektrochemischer MeßfühlerAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf einen elektrochemischen Meßfühler relativer Konzentrationen von Reagenzien in einem Flüssigkeits- oder Gasgemisch.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Eine bekannte Gruppe von Gasteildruckgebern arbeitet nach dem Prinzip der Konzentrationskette. Das zu analysierende Gasmedium wird von einem Vergleichsmedium durch eine feste Elektrolytwand getrennt, auf deren beiden Seiten sich eine Elektrode befindet. In Fig. 1 ist der feste Elektrolyt E_1 ein ausschließlicher Ionenleiter des zu analysierenden Stoffes oder eines mit diesem Stoff reagierenden Ions. Die Elektroden E_1 , E_2 liefern oder fangen die Elektronen auf, die für die elektrochemischen Reaktionen erforderlich sind, die an den Grenzflächen stattfinden.

Fig. 1 beschreibt die Arbeitsweise eines Sauerstoffteildruckgebers, der auf diesem Prinzip beruht. Der Sauerstoffteildruck P_1 der Kammer 1 ist bekannt und dient als Bezugswert. An den beiden Elektroden E_1 , E_2 (beispielsweise aus Platin) gehen folgende Reaktionen vor sich:



Im Gleichgewichtszustand, der dem Ausgleich des elektrochemischen Potentials des Sauerstoffs innerhalb der drei Medien entspricht, wird die an den Klemmen der Elektroden entwickelte Spannung ΔV durch das Nernstsche Gesetz gegeben:

29. 2. 1980

216745

56 457/13

- 2 -

$$V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right), \quad /2/$$

wobei R = Konstante der idealen Gase = 8,314 J/ (grd mol),

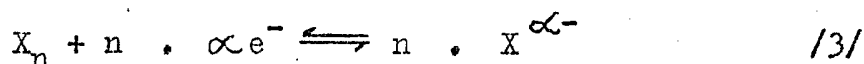
F = Faradaysche Zahl = 96490,

T = absolute Temperatur in Grad Kelvin,

P₁ und P₂ = Teildrücke der Medien 1 und 2 sind.

Von dem bekannten P₁ (Bezugswert) und der Messung von V und T wird der Wert P₂ abgeleitet.

Bei dieser Funktionsweise, wo sich das Gas der Kammer 2 im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, beschränkt sich die Rolle der Elektrode auf die Katalyse der Oxydations-Reduktions-Reaktion:



Der Elektrolyt kann mit Kalk stabilisiertes Zirkoniumdioxid sein.

Solche Meßfühler können auch für die Analyse des Teildrucks eines der Bestandteile eines außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befindlichen Gasgemisches verwendet werden. Es können zwei Forderungen gestellt werden, die den zwei verschiedenen Funktionsweisen des Meßfühlers entsprechen:

- entweder mißt der Meßfühler den wirklichen Teildruck des zu analysierenden Bestandteils in seinem außerhalb des Gleichgewichts befindlichen Zustand; in diesem Fall darf die Elektrode die Zusammensetzung nicht merklich verändern, d. h. sie darf nicht oder nur wenig die chemische Reaktion zwischen dem zu analysierenden Bestandteil und den anderen Bestandteilen des Gemisches katalysieren.

Unter Bezugnahme auf die Fig. 1 heißt es, daß, wenn die

29. 2. 1980

216745

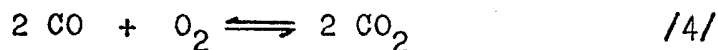
56 457/13

- 3 -

Kammer 2 ein Gemisch aus Sauerstoff O_2 und Kohlenmonoxid CO enthält, die Reaktion $2 CO + O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2$ vermieden werden muß. Die Elektrode darf sich nur am Ausgleich des elektrochemischen Potentials des einen oder des anderen der beiden Bestandteile, Sauerstoff oder Kohlenoxid, beteiligen.

- Oder der Meßfühler mißt den Teildruck, den der nachgewiesene Stoff haben würde, wenn das Gasgemisch zum thermodynamischen Gleichgewicht gelangt wäre.

Unter Bezugnahme auf das vorhergehende Beispiel läuft das darauf hinaus, daß mindestens auf der Ebene der Messung, d. h. in Höhe der Grenzfläche Elektrode/fester Elektrolyt die Verbrennungsreaktion vollständig bis zur Herstellung des reversiblen thermodynamischen Gleichgewichts ist:



mit

$$\frac{|CO| \quad |O_2|^{1/2}}{|CO_2|} = K(T). \quad /5/$$

Der gemessene Sauerstoff oder das gemessene Kohlenoxid entspricht dem Überschuß des einen dieser beiden durch Gleichung /4/ definierten Bestandteile, und $|CO|$, $|O_2|^{1/2}$ und $|CO_2|$ sind jeweils die Teildrücke von Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Kohlendioxid.

Eine solche Funktionsweise ist besonders günstig, um die Abweichung in Bezug auf die Stöchiometrie eines Gemisches zu bestimmen.

Beim Herangehen der früheren Technik an dieses Problem wurden einige Lösungen vorgeschlagen, die alle auf dem Begriff

29. 2. 1980

216745 - 4 -

56 457/13

der "Probenentnahme" beruhen. Es ist in der Tat unzweckmäßig und bisweilen ungünstig oder schwierig oder kostspielig, das gesamte Gas ins thermodynamische Gleichgewicht zu versetzen; es ist einfacher, dieses Gleichgewicht nur bei einem kleinen Teil dieses Gases, der in der gewünschten Geschwindigkeit erneuert wird, herzustellen, um sich einer kontinuierlichen Analyse zu nähern. Die Lösungen bestehen darin, den Gasaustausch zwischen dem zu analysierenden Medium und der wegen ihrer starken katalytischen Aktivität ausgewählten Elektrode zu begrenzen. Es sind hier unter anderem zwei typische, auf den Fig. 2 und 3 schematisch dargestellte Ausführungen zu nennen. Auf der Fig. 2 wird der Meßfühler in eine Kammer getaucht, die mit dem äußeren Medium Mex über eine Öffnung Tr von bestimmter Größe verbunden ist. Der Gasaustausch G zwischen dem geschlossenen Behälter und dem äußeren Medium erfolgt durch Gasdiffusion, wobei diese durch die Änderungen des Gesamtdrucks des äußeren Mediums begünstigt werden kann.

Die katalytische Aktivität der Elektrode E_2 muß groß genug sein, damit das thermodynamische Gleichgewicht in der Kammer (Medium P_2) unter Berücksichtigung der Gasaustauschkinetik zwischen der Kammer und dem äußeren Medium Mex schnell erreicht wird. Wenn das nicht der Fall ist, muß die Dicke der Elektrode E_2 , durch die die Gase in Richtung der Grenzfläche Elektrode-fester Elektrolyt E_1 diffundieren, so gewählt werden, daß sich während dieser Diffusion die Reaktion bis zum thermodynamischen Gleichgewicht in Höhe der Grenzfläche vervollständigt. Fig. 3 stellt eine andere Art des Herangehens nach dem gleichen Prinzip dar: Die Elektrode wird mit einer durchlässigen Substanz P_2 überzogen, die den Gasstrom zu dieser Elektrode hin einschränkt. In beiden Fällen wird die zwischen den Elektroden E_1 und E_2 entstandene Spannung gemessen.

29. 2. 1980

56 457/13

216745 - 5 -

Das Medium P_1 ist das Vergleichsmedium.

Bei allen diesen Lösungen wird die Elektrode E_2 in Richtung ihrer Dicke mit Gas versorgt. Das Prinzip einer solchen Funktionsweise ist in Fig. 4 ausführlicher dargestellt. Die eindimensionale Geometrie geht daraus klar hervor. Und zwar ist nur die Koordinate Z ein Parameter, der beim Funktionsablauf eine Rolle spielt, da die Lage in jedem Punkt der Ebene XY bei einem gleichen Wert der Achse Z gleichwertig ist. Die Oberfläche der Elektrode E_2 wird über eine in Fig. 3 schematisch dargestellte Impedanz durch eine mit einem Loch versehene Platte P mit Gasgemisch versorgt. Bei Berührung dieser Fläche befindet sich das Gas meist nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Gleichgewicht muß während des Durchgangs durch die Elektrode E_2 in Richtung der Koordinate Z dank der katalytischen Aktivität derselben erreicht werden. Die beiden Parameter, die das Katalysevermögen des Systems steuern, sind also die Werte der Impedanz Tr und der Dicke ΔZ der Elektrode.

Die Hauptnachteile einer solchen Geometrie sind folgende:

- der Preis der Elektrode (meist aus Edelmetall), proportional zu ihrer Dicke;
- die Schwierigkeit, die vollständige Katalyse vor Erreichung der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt zu erzielen, wodurch der Zugang von konkurrierenden Stoffen ermöglicht wird, die unterschiedliche Austauschenergien haben, die Temperaturabweichungen beim Ansprechen des Meßfühlers bewirken.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen elektrochemischen Meßfühler zu schaffen, mit dem die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden.

29. 2. 1980

216745 - 6 -

56 457/13

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektrochemischen Meßfühler zu entwickeln, bei dem der Katalyseprozeß von der eigentlichen Teildruckmessung getrennt ist. Um das zu erreichen, muß das zu analysierende Gas einen Weg von bestimmter Länge in einem geschlossenen Gefäß, das vor der Meßzelle angeordnet ist, durchlaufen, d. h. die Kette $E_1 - E_1 - E_2$, wie sie bereits beschrieben wurde. Der Durchgang erfolgt nicht mehr entlang der Achse Z, wie in Fig. 4 angegeben, sondern in jeder günstigen Richtung, und vor allem parallel zur Eben XY. Das Gas wird folglich mindestens entlang einer der Koordinaten mit Ausnahme von Z kanalisiert und strömt entweder nahe der Katalysefläche vorbei oder im Inneren des Katalysatorvolumens durch, wobei der Katalysator aus der Verlängerung einer der Meßelektroden (entlang der oder den Koordinaten außer Z) besteht. Bei diesen beiden Lösungen bedarf es keines dicken Katalysators. Außer der erzielten Einsparung können die Dünnschicht- oder Dickschichtauftragsverfahren angewendet werden, die in der mikroelektronischen Industrie häufig eingesetzt werden.

Es wird also die Abweichung eines der Gasbestandteile in Richtung Überschuß oder Mangel gemessen, weil diese Messung vor dem Katalysator an einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Gas erfolgt.

Eine solche Funktionsweise ist besonders günstig für die Analyse der Zusammensetzung des Abgases am Ausgang eines Verbrennungsmotors oder eines Brenners, beispielsweise eines Kessels. In diesem Fall wird eine Meßzelle verwendet, deren Elektrolyt ein Ionenleiter des Sauerstoffs ist, zum Beispiel mit Kalk stabilisiertes Zirkoniumdioxid. Bekanntlich enthalten die Abgase eines Kraftfahrzeugs unter anderem Kohlendioxid CO_2 , Kohlenmonoxid CO und Sauerstoff O_2 .

29. 2. 1980

56 457/13

216745 - 7 -

Um eine vorher gegebene Motordrehzahl aufrechtzuerhalten oder um den Umweltschutznormen zu genügen, ist es erforderlich, beispielsweise das Luft/Kraftstoff-Gemisch zu regulieren. Eines der bekannten Mittel zur Erreichung dieser Regulierung besteht darin, einen Analysenteildruckgeber des im Auspuffgas enthaltenen Sauerstoffs in einer Rückkopplungsschleife anzuordnen.

Der Aufbau dieser erfindungsgemäßen Meßfühler, der nur die Abweichung in Bezug auf die Stöchiometrie mißt, ist folglich für einen solchen Einsatz besonders vorteilhaft.

Die Erfindung beinhaltet folglich einen elektrochemischen Meßfühler der relativen Konzentrationen von in einem Flüssigkeits- oder Gasgemisch enthaltenen Reagenzien, der eine elektrochemische Zelle von planer Struktur, die empfindlich auf den Überschuß eines der Reagenzien in Bezug auf die Stöchiometrie der Reaktion reagiert, und eine Kammer enthält, die durch eine erste Öffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch und durch eine zweite Öffnung mit der elektrochemischen Zelle in Verbindung steht. Diese Zelle enthält eine erste, mit dieser Kammer in Kontakt stehende Elektrode und eine zweite Elektrode, die von dieser Kammer isoliert und mit einem Vergleichsmedium in Kontakt ist und einen festen Elektrolyten enthält, der Ionenleiter des zu analysierenden Stoffs oder eines Ions ist, der mit diesem Stoff reagieren kann und der mit diesen beiden Elektroden der elektrochemischen Zelle in Kontakt steht. Diese Kammer liegt in Form eines an seiner größten Abmessung parallel zur Ebene der ersten Elektrode der elektrochemischen Zelle verlaufenden Rohres vor, und die erste Elektrode wird in einem Katalysatormaterial ausgeführt und auf die untere Wand der Kammer aufgetragen. Die erste Elektrode ist außerdem in zwei Zonen unterteilt, wobei die erste Zone mit der zweiten Elektrode und dem festen Elektrolyten der

29. 2. 1980

56 457/13

216745

- 8 -

elektrochemischen Zelle eine Meßzone darstellt, die empfindlich auf den zu analysierenden Stoff reagiert. Eine zweite Zone erstreckt sich über eine vorherbestimmte Strecke des Rohres in der Richtung der Verbindungsöffnung mit dem zu analysierenden Gasgemisch und stellt eine Katalysezone dieses Gemisches dar.

Die Oberfläche der zweiten Auftragszone der ersten Elektrode ist mit einer Waffelstruktur versehen, um die Kontaktfläche des Katalysators mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch zu vergrößern. Das Gefäß von geringer Dicke ist vollständig mit dem katalytischen Material, das die zweite Zone der ersten Elektrode darstellt, gefüllt, innerhalb dessen sich das Flüssigkeits- oder Gasgemisch bewegt. Die erste Zone an ihrer oberen Seite ist von dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch durch ein abdichtendes und elektrisch isolierendes Material getrennt und befindet sich an ihrer unteren Seite mit dem festen Elektrolyten in Kontakt. Die zweite Zone ist von vorherbestimmter Länge an ihrer unteren Seite vom Elektrolyten durch ein zweites abdichtendes und elektrisch isolierendes Material getrennt und steht durch eine in dem ersten Material angebrachte Öffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch in Verbindung. Das Gefäß und die elektrochemische Zelle sind mit einer Umdrehungsstruktur in Bezug auf eine senkrecht zur Ebene der ersten Elektrode verlaufenden Achse versehen, wobei die Verbindungsöffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch die Form eines peripheren Ringes und die erste Elektrode eine kreisrunde, in Bezug auf die Umdrehungsachse zentrierte Form hat. Das Gefäß und die elektrochemische Zelle sind mit einer Umdrehungsstruktur in Bezug auf eine senkrecht zur Ebene der ersten Elektrode verlaufenden Achse versehen, wobei diese erste Elektrode die Form eines peripheren Ringes und die Verbindungsöffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch eine kreis-

29. 2. 1980

216745 - 9 -

56 457/13

runde, in Bezug auf die Umdrehungsachse zentrierte Form haben. Die Elektroden der elektrochemischen Zelle und die abdichtenden Materialien sind in Dünnschicht- oder Dickschichtauftrags-technik ausgeführt. Der feste Elektrolyt der elektrochemischen Zelle wurde unter den Materialien Zirkon, Thorin, Cerin ausgewählt, die mit einem oder mehreren Elementen der Spalten IIA und IIIB des Periodensystems dotiert sind. Die erste Elektrode der elektrochemischen Zelle besteht aus Platin, Silber, Gold oder einer Legierung auf der Grundlage dieser Metalle.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird besser verständlich, und weitere Vorzüge werden aus der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die im Anhang befindlichen Zeichnungen hervorgehen. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1: die Funktionsweise der Meßzelle, die in den elektrochemischen Konzentrationsgebern eingesetzt wird;

Fig. 2 und 3: Prinzipschaltbilder von zwei bekannten Meßfühlern;

Fig. 4: ein detailliertes Prinzipschaltbild, das die Funktionsweise eines bekannten Gebers darstellt:

Fig. 5: ein Ausführungsbeispiel eines Gebers gemäß eines ersten erfindungsgemäßen Lösungsvorschlags;

Fig. 6: eine auf den Meßfühler der Fig. 5 anwendbare technische Verbesserung;

Fig. 7 bis 9: Ausführungsbeispiele von Meßfühlern entsprechend eines zweiten erfindungsgemäßen Lösungsvorschlages;

Fig. 10: eine Gruppe von Ansprechkuven von erfindungsgemäßen Meßfühlern;

29. 2. 1980

56 457/13

216745 - 10 -

Fig. 11: ein Anwendungsbeispiel der erfindungsgemäßen Meßfühler;

Fig. 12: eine Schnittansicht, die ein Detail der Fig. 11 darstellt.

Um die Ausführungsbeispiele von erfindungsgemäßen Meßfühlern konkret zu veranschaulichen, wird im folgenden der Fall der Messung der Zusammensetzung des Abgases eines Verbrennungsmotors betrachtet, d. h. es wird eine Meßzelle mit Platinelektroden und einem Elektrolyten aus kalkstabilisiertem Zirkoniumdioxid verwendet.

Eine solche Wahl schränkt die Tragweite der Erfindung keineswegs ein. Es können unter anderen nicht einschränkenden Beispielen andere Meßzellen eingesetzt werden, es können Siliziumdioxid als Elektrolyt zur Messung des Teildrucks des Wasserstoffs und Lanthanfluorid zur Messung des Teildrucks des Fluors verwendet werden.

Fig. 5 veranschaulicht ein erstes Ausführungsbeispiel eines Meßfühlers entsprechend eines ersten erfindungsgemäßen Lösungsweges. Das zu analysierende Gas tritt durch eine Öffnung T_r in den Meßfühler von langgestreckter Form ein. Es durchströmt über eine Länge l_c eine Kammer, deren Wand mit einer Katalysator dünnenschicht C_t überzogen ist, die durch die Verlängerung einer der Elektroden (E_2) der Meßzelle gebildet wird, d. h. die Kette $E_2-E_Z-E_1$, wie sie obenstehend beschrieben wurde. Die Elektrode E_2 ist somit die mit dem zu analysierenden Gas in Berührung kommende Elektrode. Der Weg, den das Gas C entlang l_c zurücklegt, ist lang genug gewesen, damit es unter dem Einfluß des Katalysators das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Die Elektrode E_1 kommt mit dem Vergleichsmedium P_1 in Berührung, das die Umgebungsluft sein kann. Es können zwei Zonen unterschieden werden: In der Zone 1 ist die Elektrode E_2 durch

29. 2. 1980

56 457/13

216745 - 11 -

ein reaktionsträges isolierendes Material S_1 , das aus einem oberflächlichen Auftrag einer Isolierschicht auf den festen Elektrolyten E_Z besteht, von diesem getrennt. In Abwandlung (nicht dargestellt) kann dieses Isoliermaterial S_1 den festen Elektrolyten E_Z in dieser Zone ersetzen und die Trägersubstanz der Zone 1 der Elektrode E_2 darstellen. In dieser Zone dient die Elektrode als Katalysator und katalysiert die chemische Reaktion der nicht im Gleichgewichtszustand befindlichen Gase, die durch die Öffnung T_r eintreten. In der Zone 2 befindet sich die Elektrode E_2 im Kontakt mit dem festen Elektrolyten E_Z , ihre katalytische Wirkung entlang der Achse der Koordinate z ist bei der Messung nicht mehr entscheidend, bei der die Gase beim Durchqueren der Zone 1 über eine Länge l_c das thermodynamische Gleichgewicht erreicht haben, und die Dicke dieser Elektrode kann auf ein Minimum reduziert werden. Die Zone 2 dient mit den anderen Bauteilen der Zelle $E_1 - E_1 - E_2$ als Potentialmeßelektrode. Der einzige einzustellende Parameter ist l_c , die Länge, auf der sich die Katalyse vollzieht. Er hängt von der Abmessung der Gasaustauschöffnung T_r mit dem äußeren Medium ab, die die Rolle einer Impedanz gegenüber dem zu analysierenden Gas G spielt und den Austausch mit dem äußeren Medium M_{ex} beschränkt. Die eigentliche Messung erfolgt durch Anschluß der Elektroden E_1 und E_2 an ein nicht dargestelltes elektrisches Meßsystem. Die Größenordnung des zwischen diesen beiden Elektroden entstandenen Potentialunterschieds ΔV beträgt einige hundert Millivolt. Das Meßsystem muß eine hohe Eingangsimpedanz besitzen, um den die Zelle durchfließenden Strom und folglich den durch den Innenwiderstand der Zelle hervorgerufenen Potentialabfall zu reduzieren. Es werden im weiteren Beispiele von Ansprechkurven gegeben: Potentialunterschied in Abhängigkeit von der Teildruckdifferenz eines in den Medien P_1 und P_2 enthaltenen Stoffes. Das Vergleichsmedium P_1 kann, wie bereits gesagt, Umgebungsluft, aber auch jedes andere geeignete, beispielsweise in einem Behälter befindliche

29. 2. 1980

56 457/13

216745 - 12 -

Gas sein. Dieser Aspekt überschreitet den Rahmen der Erfindung.

Fig. 6 führt eine zusätzliche, auf den Meßfühler der Fig. 5 anwendbare Verbesserung ein. Und zwar ist es wichtig, daß die Kontaktfläche des Gases mit dem Katalysator möglichst groß ist. Der katalytische Auftrag kann eine Struktur erhalten, die geeignet ist, diese Kontaktfläche zu vergrößern. Fig. 6 veranschaulicht ein Beispiel mit Waffelstruktur, die dieser Forderung gerecht wird. Die Pfeile G geben die Strömungsrichtung des Gases entlang der Katalysatorrillen C_t an. Dieses Beispiel ist jedoch nicht einschränkend, es können beliebige, mit einem Dünnschichtauftrag vereinbare Oberflächenstrukturen wie Kerben, Unebenheiten usw. angewendet werden. Diese Verbesserung erhöht die Wirksamkeit des Katalysators.

In dem soeben beschriebenen Meßfühlersystem erfolgt die Katalyse in der "Gaskammer". Es muß folglich innerhalb des Meßfühlers ein Hohlraum vorgesehen werden, was technologische Schwierigkeiten mit sich bringt. Diese Schwierigkeiten können umgangen werden, indem ein Aufbau gewählt wird, der die Katalyse durch Diffusion im Innern eines Feststoffes gestattet und im folgenden beschrieben wird.

Fig. 7 stellt den Fall dar, in dem die Katalyse nicht durch den Kontakt mit einem oberflächlich aufgetragenen Katalysator gewährleistet wird, sondern durch Durchqueren eines porösen oder durchlässigen Katalysatorstoffes oder eines mindestens mit Katalysator versetzten Stoffes. Das stellt ein erstes Ausführungsbeispiel entsprechend eines zweiten erfindungsgemäßen Lösungsweges dar. Dieser Lösung gemäß erfolgt die Katalyse durch Diffusion im festen Medium. Der Katalysatorstoff C_t fungiert nun auch als Impedanz gegenüber den Austauschvorgängen mit dem äußeren Medium, und es ist nicht mehr nötig,

29. 2. 1980

56 457/13

216745

- 13 -

auf die geeichte Öffnung (T_r auf Fig. 5) zurückzugreifen, um den Austausch zwischen dem äußeren Medium und der Meßzelle zu begrenzen. Nun ist es notwendig, jeglichen direkten Kontakt (entlang der Z-Koordinatenachse) zwischen dem äußeren Medium Mex und dem Teil der Elektrode E_2 , der mit dem Katalysator zusammenfällt und mit dem festen Elektrolyten E_1 in Berührung steht, zu verhindern. Das geschieht durch eine Isolierschicht S_1 (aus einem Nichtionenleiter und Nichtelektronenleiter bestehend). Im Teil 1 der Elektrode E_2 findet über eine Länge l_c die Katalyse der reagierenden Gase statt, die das thermodynamische Gleichgewicht vor oder bei Berührung der Zone 2 oder der Meßzone der Elektrode E_2 erreichen. Folglich erreicht nur der in Bezug auf die Stöchiometrie überschüssige Stoff, im vorliegenden Beispiel der Sauerstoff oder das Kohlenoxid, die aktive Grenzfläche Elektrode E_2 - Elektrolyt E_1 .

In Fig. 7 erscheinen die beiden einzustellenden Parameter: zuerst die Katalyselänge l_c , die von der Geometrie und der Beschaffenheit der Elektrode E_2 in der Zone 1 und der Art der reagierenden Gase abhängt. Dieser Wert muß genügend hoch sein, um die vollständige Katalyse zu gewährleisten. Jedoch eine in Bezug auf diesen optimalen Wert zu große Länge würde die Ansprechzeit des Meßfühlers unnötig verlängern und seine Leistungen im dynamischen Betrieb verringern. Der zweite Parameter l bestimmt den Wert der elektrischen Kapazität der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt. Ein zu großer Wert l kann ebenfalls die Ansprechzeit des Meßfühlers nachteilig beeinflussen. Wie vorher sind die Elektroden E_1 , E_5 an ein nicht dargestelltes Meßsystem angeschlossen.

Das Vergleichsmedium P_1 kann wie im vorhergehenden Fall die Umgebungsluft oder jedes andere geeignete Gas sein. Das Medium P_2 , das den Teildruck des in Bezug auf die Stöchiometrie überschüssigen oder defizitären Stoffes (zum Beispiel Sauer-

29. 2. 1980

216745

56 457/13

- 14 -

stoff) darstellt, besteht aus dem von der Elektrode E_2 in der Zone 2 eingenommenen Volumen mit der Länge l_p . Der Katalyse-
raum besteht aus dem Volumen der Länge l_c , das die Elektrode
 E_2 in der Zone 1 einnimmt.

Zwei weitere Ausführungsbeispiele entsprechend dem zweiten
Lösungsweg sind in den Fig. 8 und 9 dargestellt.

Die detailliertere Fig. 8 veranschaulicht auch die verschiede-
nen Etappen A bis E, die zur Herstellung des Meßfühlers erforder-
lich sind. In diesen beiden Beispielen liegt der Meßfühler
im wesentlichen in Form einer Tablette aus übereinandergesta-
pelten Scheiben vor, die aus den einzelnen Komponenten bestehen.

Das Grundelement (Etappe A) ist ein Keramikpreßling mit kalk-
stabilisiertem Zirkoniumdioxid (Dotierung 12 %). Diese Tablette
hat die Form einer Scheibe mit 5 mm Durchmesser und 1 mm
Dicke. Diese Scheibe stellt den Elektrolyten E_1 dar. Eine
Fläche wird ringförmig mit einem hitzebeständigen Isolierstoff
aus Email S_1 (Etappe B) überzogen, wobei in der Mitte ein nicht
bedeckter Raum mit dem Durchmesser l_p freibleibt. Dieses Iso-
liermaterial ist von der Art der Stoffe, die in der Technolo-
gie der Hybridschaltungen eingesetzt werden und dem Fachmann
gut bekannt sind. Dann wird ein Platinauftrag (Etappe C) in
einer Dicke von 0,1 bis einige zehn Mikrons auf der Vordersei-
te über die gesamte Fläche und auf der Rückseite in der Mitte
des Plättchens vorgenommen. Diese aufgetragenen Schichten bil-
den die Elektroden E_2 und E_1 . Dieser Auftrag kann durch Sieb-
druck, mit dem Pinsel oder jeder anderen beliebigen Technik
(zum Beispiel unter Vakuum) erfolgen. In der Mitte der Vorder-
seite wird nun die zweite Isolierschicht S_2 (Etappe D) so auf-
getragen, daß diese gegenüber dem ersten ringförmigen Auftrag
über eine Länge l_c übersteht; der bedeckte Teil l_c der Elek-
trode E_2 stellt den Katalyse-
raum dar. Die Tablette wird dann

29. 2. 1980

56 457/13

216745

- 15 -

mit ihrer Mitte in ein Metallrohr hineingedrückt (Etappe E), das in elektrischem Kontakt mit dem Platin der Vorderseite steht. Der elektrische Kontakt mit der Rückseite wird durch Druck gewährleistet. Ein Dichtungsring E_t aus einem elektrisch leitenden Material wird zwischen der Elektrode E_2 und dem Rohr C_1 angeordnet. Während des Betriebes befindet sich das Innere des Rohres C_1 im Kontakt mit dem Vergleichsmedium P_1 , zum Beispiel der Atmosphäre, und die Vorderseite ist in das zu analysierende Gas G eingetaucht. Beim Einsatz eines solchen Meßfühlers zwischen $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sind für l_γ und l_c typische Werte:

l_γ : 0,1 mm bis 2 mm

l_c : 0,1 mm bis 0,5 mm,

wenn die Elektrode durch Siebdruck in einer Dicke von $1\text{ }\mu\text{m}$ aufgetragen wird.

Der Elektrolyt E_1 kann einer Scheibe mit einem Durchmesser von ungefähr 0,5 mm (und einer Dicke von 1 mm, wie bereits angegeben) bestehen.

Fig. 9 zeigt einen Aufbau, der zu dem der Fig. 8 analog ist. Die Bestandteile nehmen Stellungen ein, die zu denen der Fig. 8 im wesentlichen komplementär sind. Vor allem die Meßelektroden E_2 und E_1 bestehen aus einem Ring, und die Eintrittsöffnung des Gases ist dagegen mittig. Es finden sich ebenfalls die bereits in Fig. 8 beschriebenen Elemente S_1 , S_2 , E_1 , C_1 , C_2 , E_t .

Die Arbeitsweise der Meßfühler der Fig. 8 und 9 ist mit der der Fig. 7 identisch. Der Katalysenraum in der Fig. 7 a hat eine hauptsächlich lineare Form (d. h. entlang einer Koordinate, der Y-Achse), der Katalyseraum der Fig. 8 und 9 hat eine Rotationsform in einer senkrecht zur Z-Achse verlaufenden Ebene. Die Ausführung der erfindungsgemäßen Meßfühler be-

29. 2. 1980

216745

- 16 -

56 457/13

schränkt sich jedoch nicht auf diese Formen, die Plättchen der Fig. 8 und 9 können auch quadratische oder rechteckige Form haben. In allen Fällen lassen sie sich durch die Keramiktechniken leicht und in kompakter Form herstellen.

Ebenso können bei der Herstellung einer Meßzelle vom Typ der Konzentrationskette andere Elektrolyte als die angeführten verwendet werden. Es kann vor allem Thoriumoxid oder Zeroxid verwendet werden, die mit Elementen wie Kalzium, Yttrium oder Skandium usw., d. h. mit einem oder mehreren Elementen der Gruppen II_a und III_b des Periodensystems stabilisiert sind. Die Elektroden können neben Platin beispielsweise aus Gold oder Silber oder einer Legierung dieser Metalle bestehen.

Der Katalysator kann aus Platin mit kompaktem oder porösem Gefüge bestehen. Er kann auch aus einem reaktionsträgen porösen Stoff wie Aluminiumoxid oder Zirkoniumdioxid bestehen, der mit Platin oder Metalloxiden wie ZnO, Ce O₂, Mn O₂, Mn O₃, Fe₂O₃, CO₂, O₃, Ni O, Cu O, Cu₂ O, Cr₂O₃, Ti O₂, V₂ O₅, Ag₂O oder Pb O versetzt ist. Alle diese Oxide sind dem Fachmann wegen ihrer katalytischen Eigenschaften gut bekannt.

Unter Bezugnahme auf die Fig. 10 bis 12 wird nun ein bevorzugtes Anwendungsbeispiel der erfindungsgemäß hergestellten Meßfühler beschrieben.

Fig. 10 veranschaulicht eine Gruppe von Ansprechkurven der Konzentrationsgeber des Sauerstoffs in den Auspuffgasen eines Verbrennungsmotors. Jede Kurve stellt den Potentialunterschied in Abhängigkeit von der Konzentration des Sauerstoffs in den Auspuffgasen bei gleichbleibender Temperatur dar. Es sind drei Zonen festzustellen: In den Zonen I und III sind die verschiedenen Kurven genau voneinander differenziert. Bezieht man sich auf die vorher angegebenen Beziehungen /1/ und /5/, ist fest-

29. 2. 1980

216745 - 17 -

56 457/13

zustellen, daß diese Beziehungen den Parameter "absolute Temperatur T" enthalten. Es ist folglich schwierig, diese Kurven-
teile auszuwerten, denn die Auspuffgase haben keine gleich-
bleibende Temperatur. Dagegen fallen in der Zone II der Fig.
12, die dem Kippen entspricht, die verschiedenen Kurven prak-
tisch zusammen. Deshalb wird der Ausgang des Meßfühlers einem
elektrischen Steuerorgan zugeführt, der das rasche Kippen der
Kurve ΔV um den Punkt der Abszisse λ nachweist, der das
stöchiometrische Verhältnis des Gemisches darstellt, wie es in
Höhe der Elektrode E_2 gemessen wird.

Fig. 11 stellt ein Prinzipschaltbild der Regulierung des Luft-
Kraftstoffgemisches eines Verbrennungsmotors 1 dar. Der Ver-
brennungsmotor 1 enthält einen Lufteinlaß A und einen Kraft-
stoffeinlaß E, beide werden in einem Mischorgan 5 gemischt.
Dieses kann ein Schwimervergaser, eine Einspritzvorrichtung
oder eine andere analoge Vorrichtung sein. Das Gemisch wird
dem Motor durch die Leitung A/E zugeführt. Das Mischorgan 5
wird durch ein Regulierorgan 4 gesteuert. Die Verbindung 12
ist zum Beispiel ein mechanischer Kupplungsbolzen. Die verbrann-
ten Gase werden dann durch ein Auspuffrohr E_c in die Atmosphäre
AAb abgelassen. Auf dem Austrittsweg der Gase ist ein erfin-
dungsgemäßer Meßfühler 2 angeordnet, der mit dem Abgas durch
die mit Ga sinnbildlich dargestellte Leitung verbunden ist.
Der Meßfühler wird, wie in Fig. 12 veranschaulicht, in das
Auspuffrohr eingesetzt und durch geeignete Befestigungsmittel
f gehalten. Die Leitung Ga reduziert sich auf eine geeichte
Öffnung T im Fall des Meßfühlers der Fig. 5 oder auf die im
Isoliermaterial freigelassene Öffnung bei den Meßfühlern der
Fig. 7 bis 9. Der in Fig. 12 gezeichnete Meßfühler ist vom
gleichen Typ wie der in Fig. 8. Es finden sich die Kontakte
 C_{10} , C_{20} , der Gasaustausch G mit dem äußeren Medium Mex und
die Tablette C_a , die vertikale Anordnung der verschiedenen,
in Verbindung mit der Fig. 8 beschriebenen Schichten wieder.

29. 2. 1980

216745

- 18 -

56 457/13

Das zwischen den Elektroden E_2 und E_1 der Meßzelle entstehende elektrische Signal wird über elektrische Verbindungen 10 über die Kontakte C_1 und C_2 einer Steuervorrichtung zugeführt. Die Steuervorrichtung muß, wie bereits vorher gesagt, eine hohe Eingangsimpedanz besitzen. Sie muß in der Lage sein, zum Beispiel mit Hilfe einer Schwellenlogik das Kippen der Kurve ΔV um τ_s nachzuweisen, und ihr Ausgang steuert das Regulierorgan 4 durch die Verbindung 11. Das Vergleichsmedium P_1 ist im vorliegenden Fall die Atmosphäre AAb.

Diese Regulierungstechnik ist in der Kraftfahrzeugelektronik gut bekannt, doch es ist besonders vorteilhaft, einen erfindungsgemäßen Meßfühler zu verwenden, bei dem das zu analysierende Gas vor Erreichung der Meßzone der Elektrode E_2 ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht wird.

Andererseits ist diese Methode nicht auf die Regulierung des Luft/Kraftstoffgemisches eines Verbrennungsmotors beschränkt. Ohne Veränderung am Aufbau des Schemas der Fig. 11 kann der Motor 1 als nicht einschränkendes Beispiel durch die Brenner eines Kessels ersetzt werden. Der Meßfühler 2 wird dann in die Abführungsleitung E_c der Abgase eingebaut.

Obwohl aus Gründen der Klarheit bei jeder Ausführung nur ein zu analysierendes Gasgemisch vom Typ Sauerstoff-Kohlenmonoxid-Kohlendioxid untersucht wurde, beschränkt sich die Anwendung des Meßfühlers nicht allein auf diese Analyse. Es genügt, einen geeigneten festen Elektrolyten E_1 und ein geeignetes Vergleichsmedium P_1 zu wählen, um andere Gasgemische oder allgemeiner andere nicht ionisierte fließende Medien zu analysieren.

29. 2. 1980

216745

- 19 -

56 457/13

Erfindungsanspruch

1. Elektrochemischer Meßfühler der relativen Konzentrationen der in einem flüssigen oder gasförmigen Gemisch enthaltenen Reagenzien, bestehend aus einem Gefäß, das durch eine erste Öffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch und durch eine zweite Öffnung mit einer elektrochemischen Zelle von planer Struktur in Verbindung steht, die empfindlich auf einen Überschuß eines der Reaktionsteilnehmer in Bezug auf die Stöchiometrie der Reaktion reagiert; wobei die Zelle eine erste, mit dem Gefäß in Kontakt befindliche Elektrode, eine zweite Elektrode, die von dem mit einem Vergleichsmedium in Berührung stehenden Gefäß isoliert ist, und einen festen Elektrolyten enthält, der ein Ionenleiter des zu analysierenden Stoffes oder des mit diesem Stoff reagierenden Ions ist und sich mit den beiden Elektroden der elektrochemischen Zelle in Kontakt befindet, gekennzeichnet dadurch, daß das Gefäß in Form eines Rohres vorliegt, das über seine größte Abmessung hinweg parallel zur Ebene der ersten Elektrode der elektrochemischen Zelle verläuft, und daß die erste Elektrode, die in Katalysatormaterial ausgeführt ist, das auf die untere Wand des Gefäßes aufgetragen wurde, in zwei Zonen unterteilt ist, wobei die erste Zone mit der zweiten Elektrode und dem festen Elektrolyten der elektrochemischen Zelle eine Meßzone darstellt, die empfindlich auf den zu analysierenden Stoff reagiert, und wobei sich eine zweite Zone über eine vorherbestimmte Strecke des Rohres in der Richtung der Verbindungsöffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch erstreckt und eine Katalysezone darstellt, die dazu dient, das Gemisch ins thermodynamische Gleichgewicht zu versetzen, bevor es die Meßzone erreicht.

29. 2. 1980

216745

- 20 -

56 457/13

2. Meßfühler gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Oberfläche der zweiten Auftragszone der ersten Elektrode mit einer Waffelstruktur versehen ist, um die Kontaktfläche des Katalysators mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch zu vergrößern.
3. Meßfühler gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Gefäß von geringer Dicke vollständig mit dem katalytischen Material, das die zweite Zone der ersten Elektrode darstellt, gefüllt ist, innerhalb dessen sich das Flüssigkeits- oder Gasgemisch bewegt, wobei die erste Zone an ihrer oberen Seite von dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch durch ein abdichtendes und elektrisch isolierendes Material getrennt ist und sich an ihrer unteren Seite mit dem festen Elektrolyten in Kontakt befindet, wobei die zweite Zone von vorherbestimmter Länge an ihrer unteren Seite vom Elektrolyten durch ein zweites abdichtendes und elektrisch isolierendes Material getrennt ist und durch eine in dem ersten Material angebrachte Öffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch in Verbindung steht.
4. Meßfühler gemäß den Punkten 1 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Gefäß und die elektrochemische Zelle mit einer Umdrehungsstruktur in Bezug auf eine senkrecht zur Ebene der ersten Elektrode verlaufenden Achse versehen sind, wobei die Verbindungsöffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch die Form eines peripheren Ringes und die erste Elektrode eine kreisrunde, in Bezug auf die Umdrehungsachse zentrierte Form hat.
5. Meßfühler gemäß den Punkten 1 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Gefäß und die elektrochemische Zelle mit einer Umdrehungsstruktur in Bezug auf eine senkrecht zur

29. 2. 1980

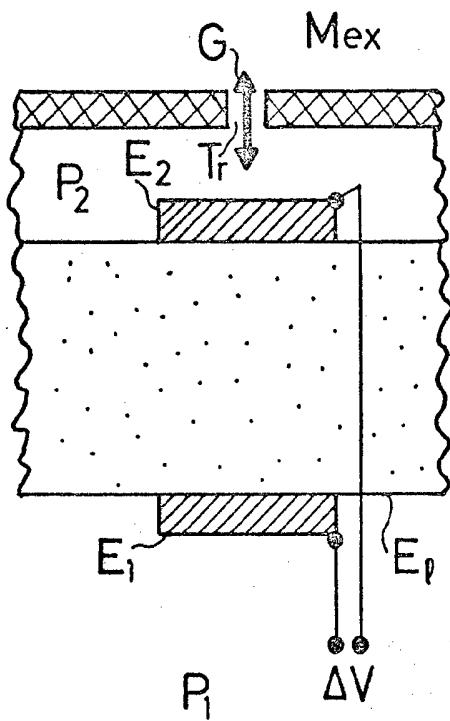
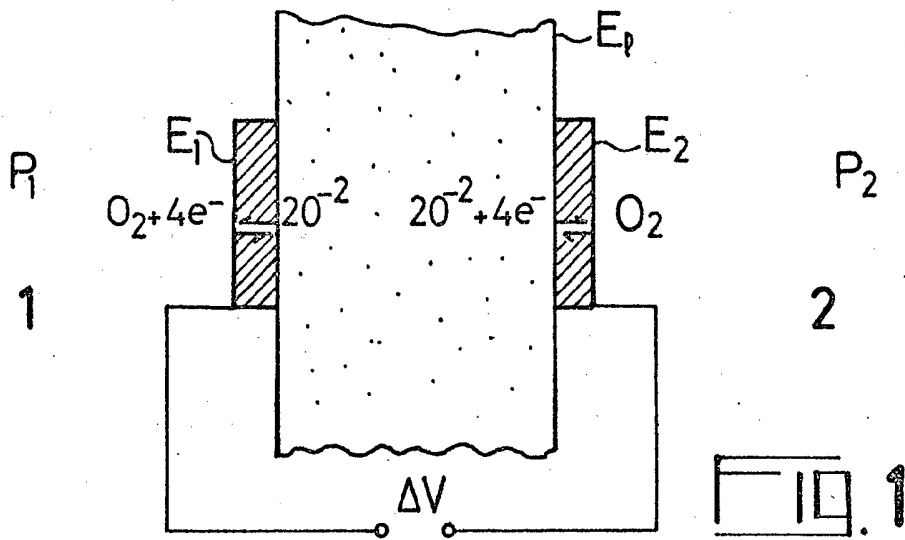
56 457/13

216745

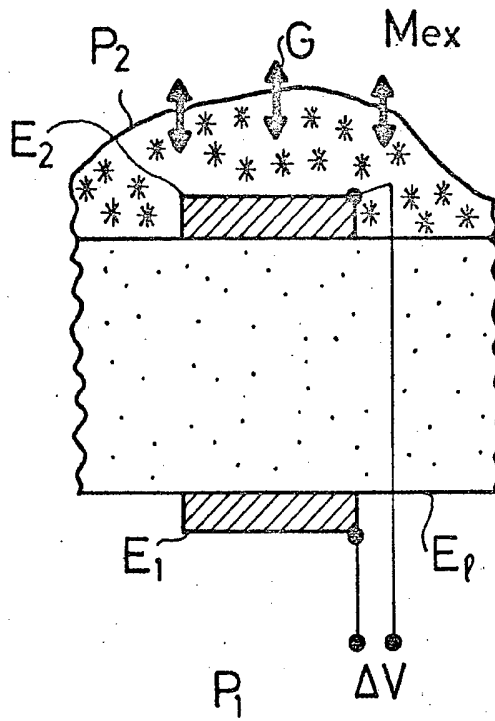
- 21 -

- Ebene der ersten Elektrode verlaufenden Achse versehen sind, wobei diese erste Elektrode die Form eines peripheren Ringes und die Verbindungsöffnung mit dem zu analysierenden Flüssigkeits- oder Gasgemisch eine kreisrunde, in Bezug auf die Umdrehungsachse zentrierte Form haben.
6. Meßfühler gemäß einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Elektroden der elektrochemischen Zelle und die abdichtenden Materialien in Dünnschicht- oder Dickschichtauftragstechnik ausgeführt sind.
 7. Meßfühler gemäß einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß der feste Elektrolyt der elektrochemischen Zelle unter den Materialien Zirkon, Thorin, Cerin ausgewählt wurde, die mit einem oder mehreren Elementen der Spalten IIA und IIIB des Periodensystems dotiert sind.
 8. Meßfühler gemäß einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die erste Elektrode der elektrochemischen Zelle aus Platin, Silber, Gold oder einer Legierung auf der Grundlage dieser Metalle besteht.
 9. System zur Regulierung des Luft-Kraftstoffgemisches zur Versorgung eines Verbrennungsmotors durch elektrochemische Analyse der Abgase, gekennzeichnet dadurch, daß es einen Meßfühler gemäß einem der Punkte 1 bis 8 enthält.
 10. System zur Regulierung des Luft-Kraftstoffgemisches zur Speisung eines Kessels durch Analyse der Abgase, gekennzeichnet dadurch, daß es einen Meßfühler gemäß einem der Punkte 1 bis 8 enthält.

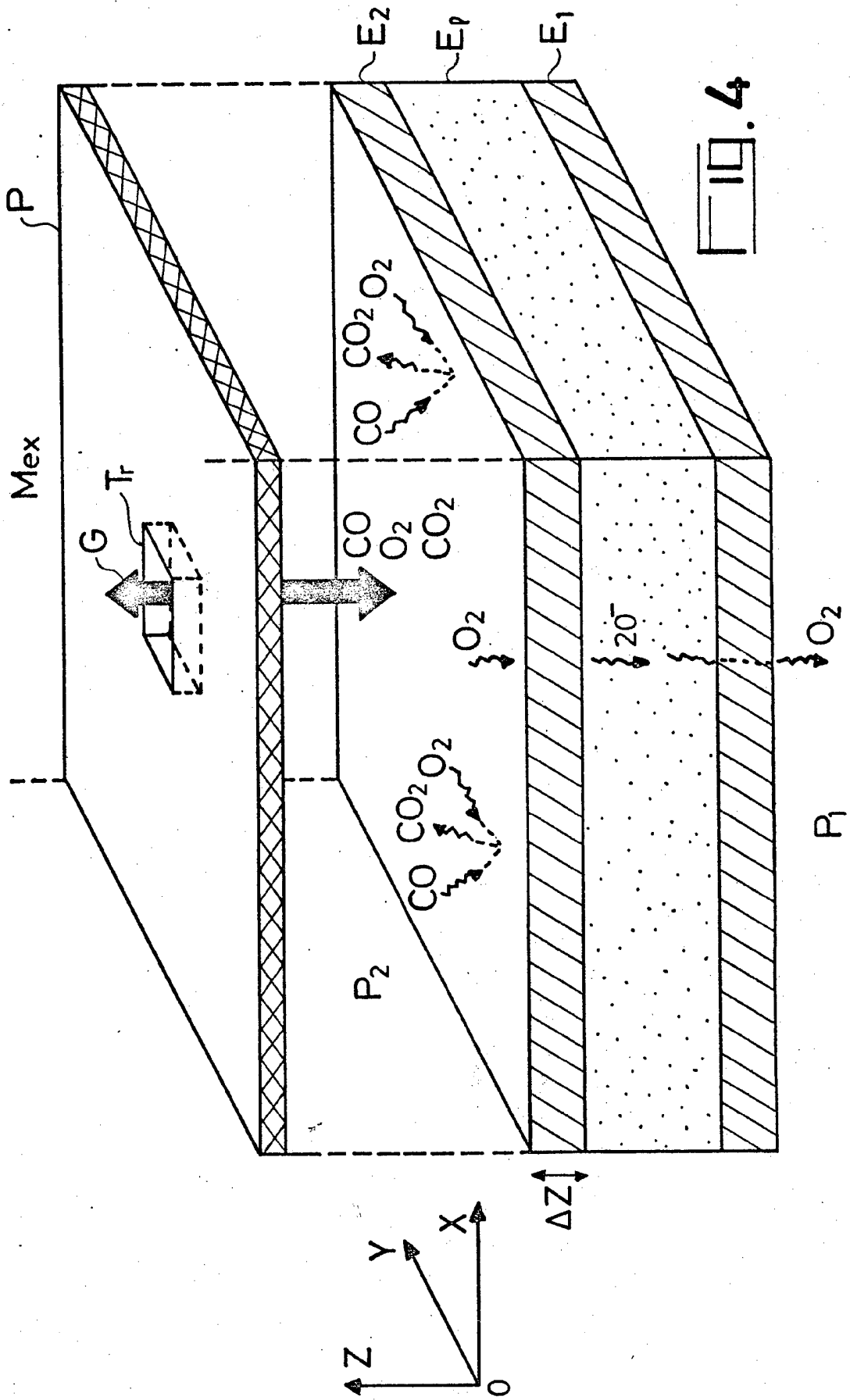
Hierzu  Seiten Zeichnungen

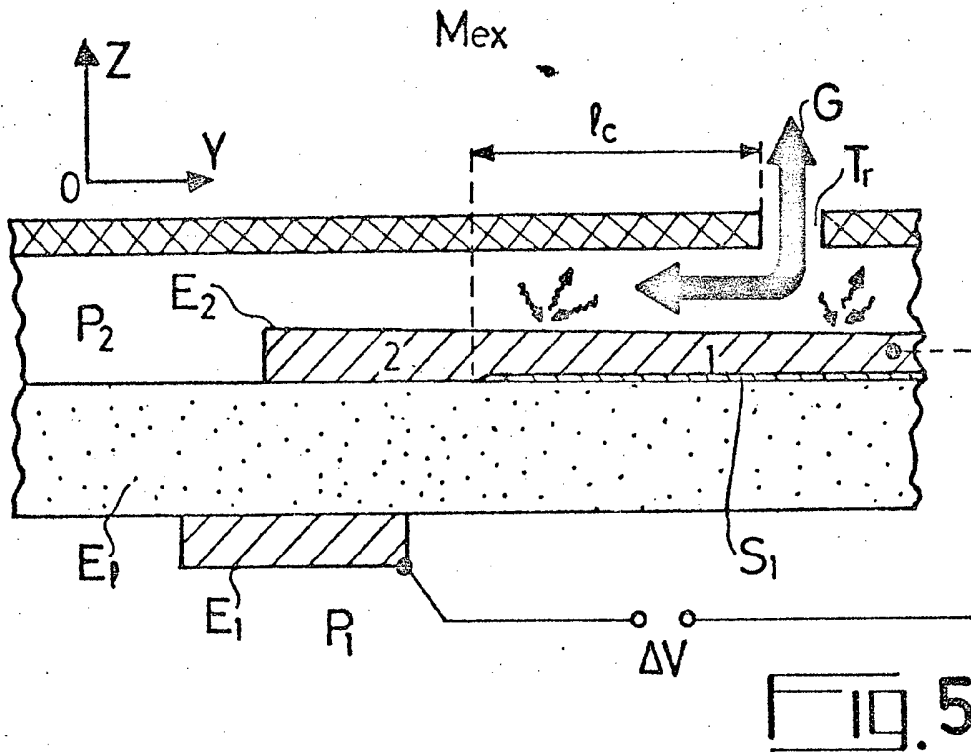


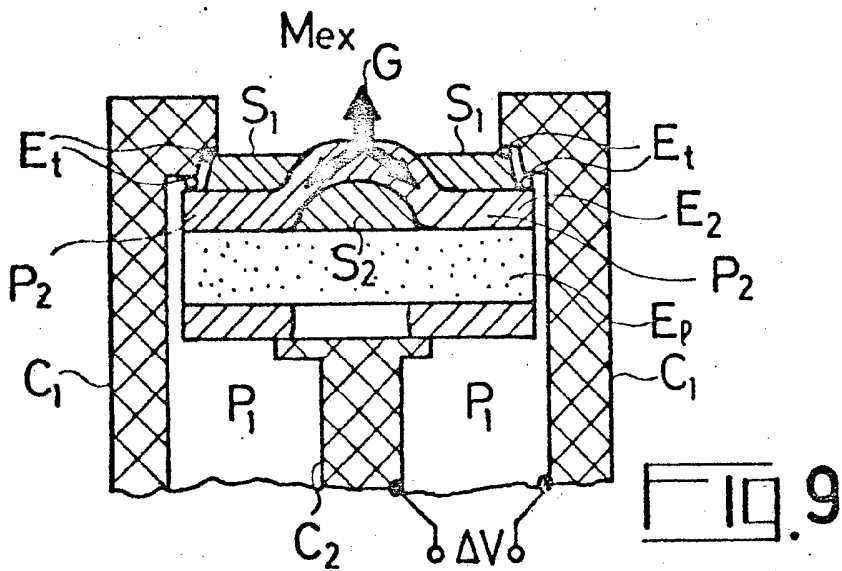
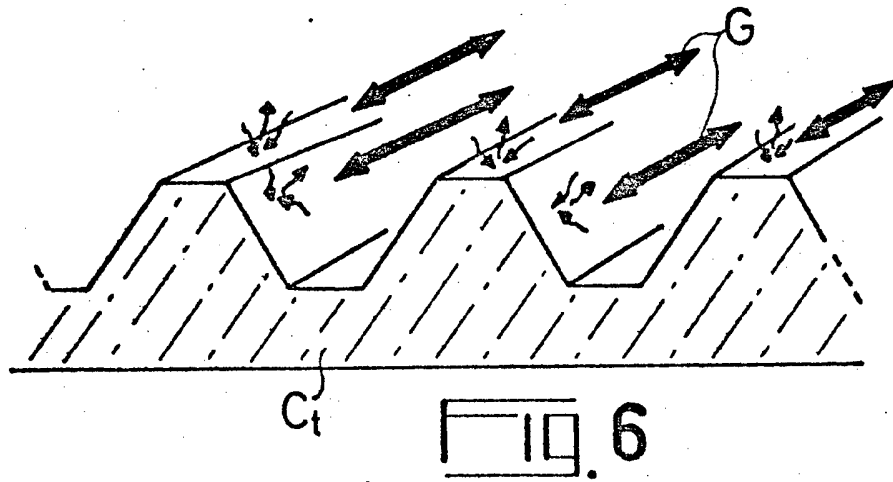
□ □ . 2



□ □ . 3







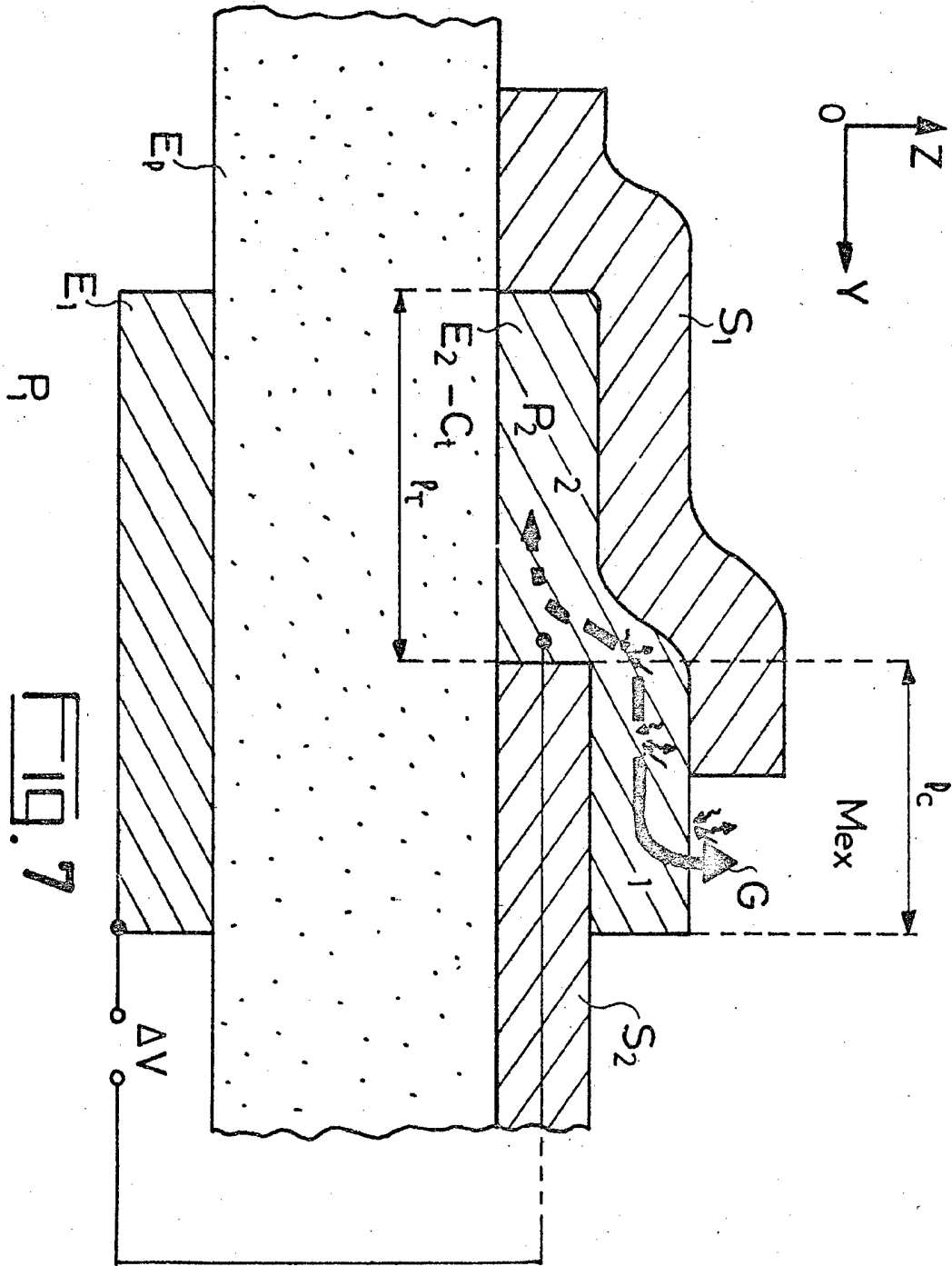
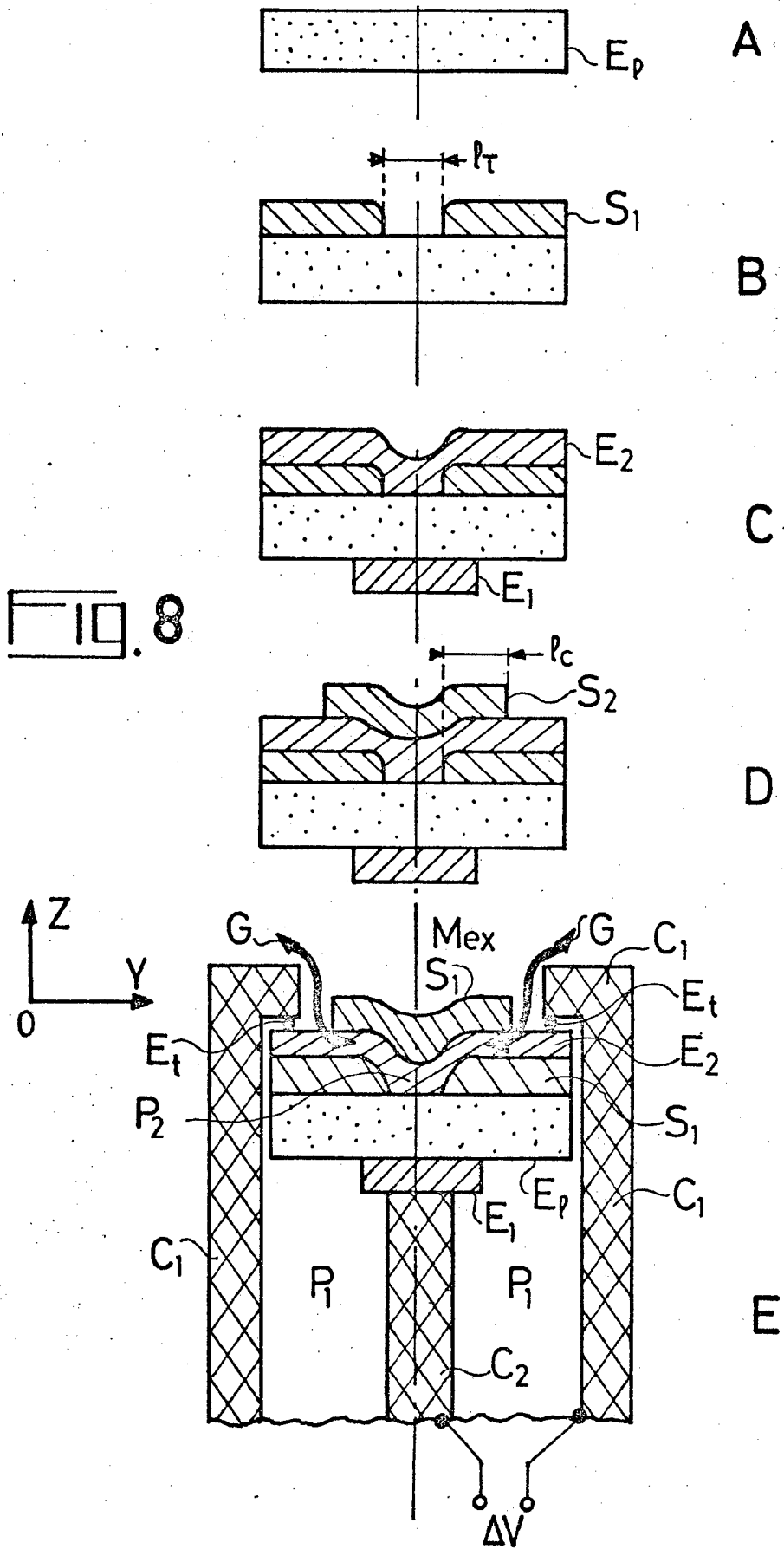


FIG. 7



19.8

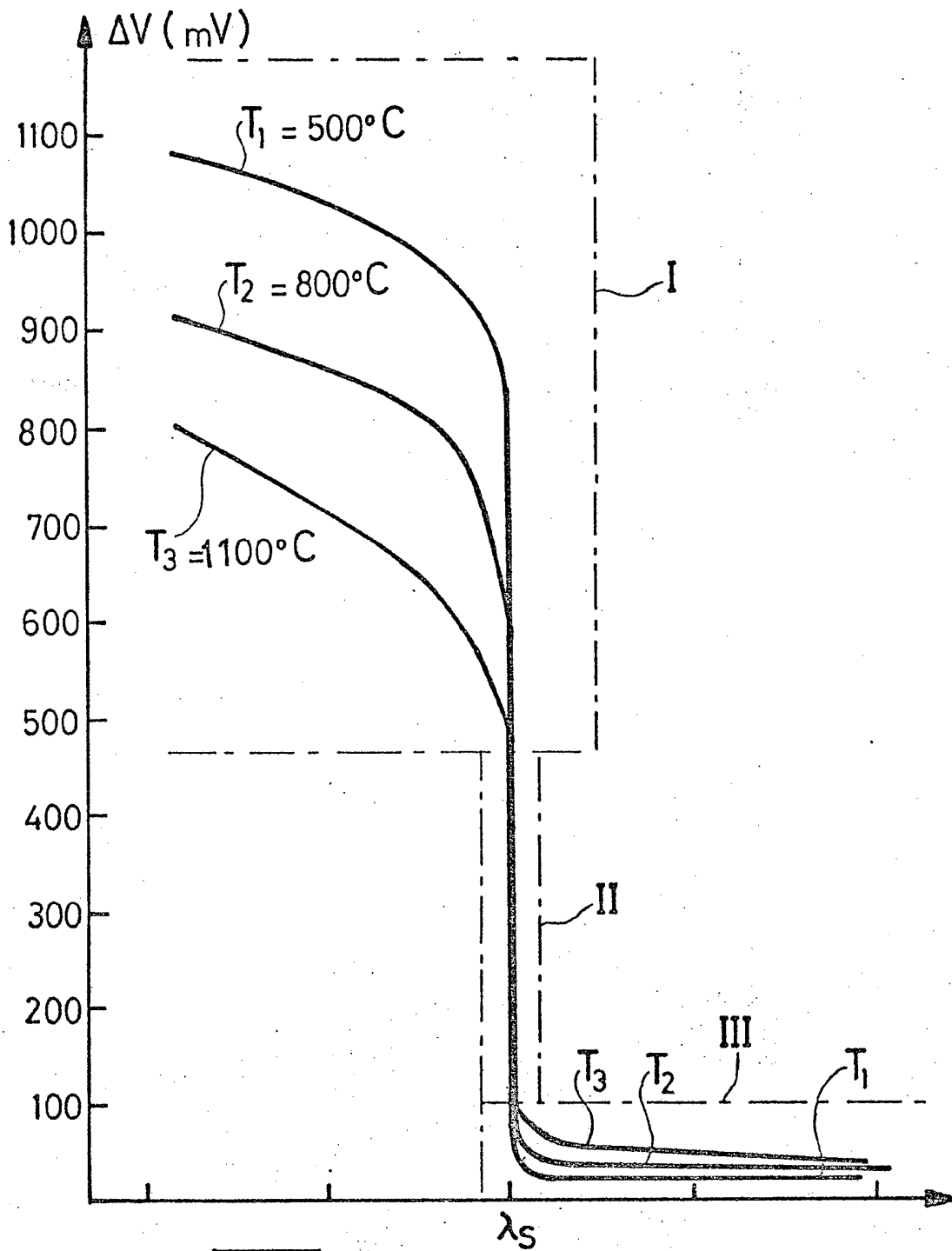


Fig. 10

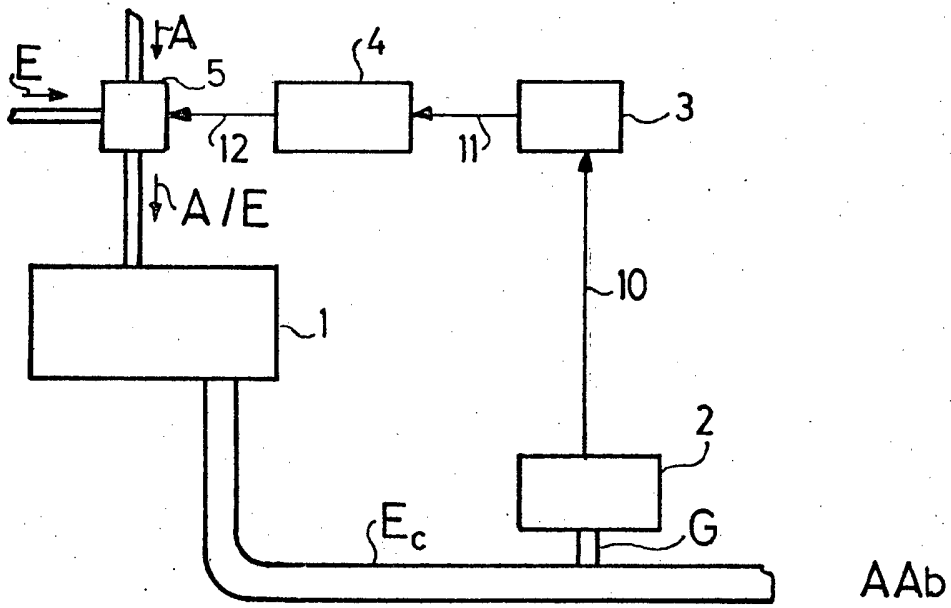


FIG. 11

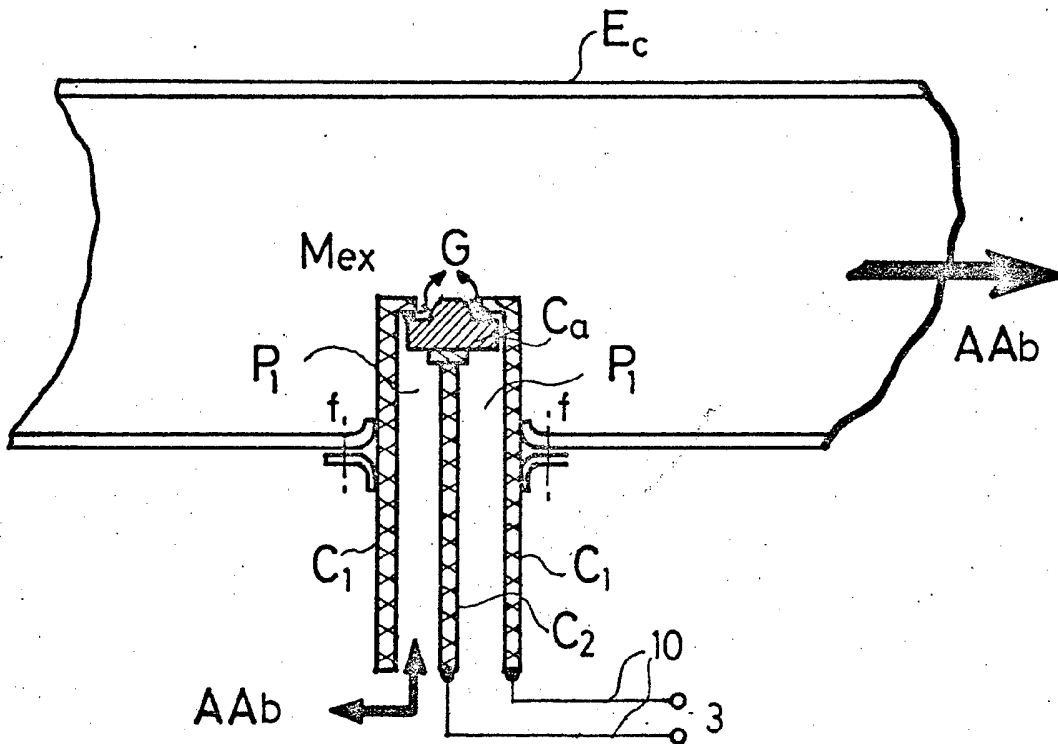


FIG. 12