(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 25 347 T2** 2005.07.21

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 867 715 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 25 347.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 301 398.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **25.02.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.09.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **04.08.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.07.2005**

(51) Int Cl.[7]: **G01N 27/419**
G01N 27/407

(30) Unionspriorität:
7594797 27.03.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, SE

(73) Patentinhaber:
NGK Insulators, Ltd., Nagoya, Aichi, JP

(74) Vertreter:
LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(72) Erfinder:
Kato, Nobuhide, Kanie-cho, Aichi-pref. 497, JP;
Nakagaki, Kunihiko, Nagoya-city, Aichi-pref. 461, JP

(54) Bezeichnung: **Gassensor**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung:

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Gassensor zum Messen von Stickoxiden wie NO und NO_2, die z.B. in der Atmosphärenluft und in von Fahrzeugen oder Automobilen abgegebenem Abgas enthalten sind.

Beschreibung der verwandten Technik:

[0002] Abgas, das aus Kraftfahrzeugen oder Automobilen wie benzin- oder dieselbetriebenen Automobilen abgegeben wird, enthält Stickoxide (NO_x) wie Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) sowie Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser (H_2O), Kohlenwasserstoff (CnHm), Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2) etc. In einem solchen Abgas sind etwa 80 % des gesamten NO_x von NO besetzt, und etwa 95 % des gesamten NO_x sind von NO und NO_2 besetzt.

[0003] Der Dreiweg-Katalysator, der zur Reinigung von im Abgas enthaltenen HC, CO und NO_x verwendet wird, zeigt seine maximale Reinigungseffizienz in der unmittelbaren Nähe des theoretischen Luft/Treibstoff-Verhältnisses von (A/F = 14,6). Wird A/F so eingestellt, dass es bei nicht weniger als 16 liegt, so sinkt die Menge an erzeugtem NO_x. Die Reinigungseffizienz des Katalysators wird aber geschwächt, und als Konsequenz davon steigt die Menge an abgegebenem NO_x wahrscheinlich an.

[0004] In der letzten Zeit gab es auf dem Markt immer stärkere werdende Forderungen danach, die Abgabemenge an CO_2 zu drücken, um fossile Brennstoffe effektiv zu nützen und der globalen Erwärmung entgegenzuwirken. Um einer solchen Forderung Folge zu leisten, wird es immer wichtiger, die Treibstoffeffizienz zu verbessern. Als Reaktion darauf werden z.B. Mager-Verbrennungsmotoren und Katalysatoren zur Reinigung von NO_x untersucht. Insbesondere die Nachfrage für einen NO_x Sensor steigt.

[0005] Von einem herkömmlichen NO_x-Analysator wusste man bis dato, dass er wie zuvor beschrieben NO_x detektiert. Der herkömmliche NO_x-Analysator wird betrieben, um eine dem NO_x eigene Charakteristik basierend auf der Verwendung der chemischen Leuchtanalyse zu messen. Der herkömmliche NO_x-Analysator ist aber insofern unpraktisch, als dass das Instrument selbst sehr groß und kostenintensiv ist. Für den herkömmlichen NO_x-Analysator ist eine häufige Wartung erforderlich, da optische Teile zur Detektion von NO_x verwendet werden. Weiters sollte bei der Verwendung des herkömmlichen NO_x-Analysators eine Probenentnahme zur Messung von NO_x vorgenommen werden, wobei es unmöglich ist, ein Detektionselement selbst direkt in ein Fluid einzusetzen. Somit ist der herkömmliche NO_x-Analysator nicht für die Analyse von Übergangsphänomenen geeignet, wie sie in von einem Automobil abgegebenen Abgas, in dem die Bedingungen häufig variieren, vorkommen.

[0006] Um die zuvor beschriebenen Unzulänglichkeiten zu lösen, wurde ein Sensor zum Messen der erwünschten Gaskomponente im Abgas unter Verwendung eines Substrats, das sich aus einem Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyt zusammensetzt, vorgeschlagen.

[0007] Fig. 10 zeigt im Querschnitt eine Anordnung eines Gasanalysators, der in der internationalen Veröffentlichung WO 95/30146 offenbart ist. Diese Vorrichtung umfasst eine erste Kammer 4 zum Einbringen eines NO enthaltenden Messgases durch ein kleines Loch **2** hindurch sowie eine zweite Kammer **8** zum Einbringen des Messgases aus der ersten Kammer **4** durch ein kleines Loch **6**. Die Wandflächen zum Ausbilden der ersten Kammer **4** und der zweiten Kammer **8** bestehen aus Trennwänden **10a**, **10b** aus Zirkoniumdioxid (ZrO_2), durch welche die Sauerstoffionen übertragbar sind. Ein Paar Messelektroden **12a**, **12b**, **14a**, **14b** zum Detektieren von Sauerstoffpartialdruck in den jeweiligen Kammern ist auf einer der ZrO_2-Trennwände **10a** der ersten Kammer **4** bzw. der zweiten Kammer **8** angeordnet. Die Pumpelektroden **16a**, **16b**, **18a**, **18b** zum Herauspumpen von O_2 aus den jeweiligen Kammern nach außen sind jeweils auf der anderen ZrO_2-Trennwand **10b** angeordnet.

[0008] Im wie zuvor konstruierten Gasanalysator wird der im Messgas G, das in die erste Kammer **4** durch das kleine Loch **2** eingebracht wird, enthaltene Sauerstoffpartialdruck mit einem Voltmeter **20** als eine Differenz des zwischen den Messelektroden **12a**, **12b** erzeugten elektrischen Potentials detektiert. Eine Spannung in einem Bereich von 100 bis 200 mV wird zwischen den Pumpelektroden **16a**, **16b** mithilfe einer Energiequelle **22** angelegt, so dass die Differenz des elektrischen Potentials einen vorbestimmten Wert aufweist. Demgemäß wird das O_2 in der ersten Kammer **4** aus der Vorrichtung hinaus gepumpt. Die Menge an Sauerstoff, die wie zuvor beschrieben herausgepumpt wird, kann unter Verwendung eines Amperemeters **24** gemessen werden.

[0009] Andererseits wird das Messgas G, von welchem beinahe der gesamte O_2 entfernt wurde, in die zweite Kammer **8** über das kleine Loch **6** eingebracht. In der zweiten Kammer **8** wird eine Differenz des elektrischen Potentials, das zwischen den Messelektroden **14a**, **14b** erzeugt wird, unter Verwendung eines Voltmeters **26** detektiert. Somit wird der Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer gemessen.

Weiters wird das im Messgas G, das in die zweite Kammer **8** eingebracht wird, enthaltene NO wie folgt mithilfe der zwischen den Pumpelektroden **18a**, **18b** durch eine Energiequelle **28** angelegten Spannung zersetzt:

$NO \rightarrow (1/2)N_2 + (1/2)O_2$

O_2 wird während dieses Vorgangs erzeugt und aus der Kammer heraus mithilfe der Pumpelektroden **18a**, **18b** hinausgepumpt. Zu diesem Zeitpunkt wird ein erzeugter Stromwert unter Verwendung eines Amperemeters **30** detektiert. Auf diese Weise wird die Konzentration des im Messgas G enthaltenen NO gemessen.

[0010] Im Fall eines Gasanalysators mit der zuvor beschriebenen Konstruktion wird der Sauerstoffpartialdruck in der Kammer eingestellt, indem die genaue Spannung zwischen den Messelektroden **12a**, **12b** und den Messelektroden **14a**, **14b** gemessen wird, und die Konzentration des im Messgas G enthaltenen NO wird gemessen, indem der genaue Strom zwischen den Pumpelektroden **18a**, **18b** gemessen wird. In diesem Fall ist es notwendig, um die Messgenauigkeit im Gasanalysator zu halten, das Isolierungsverhalten zwischen den Zuleitungsdrähten, die mit den jeweiligen Messelektroden **18a**, **18b** verbunden sind, ausreichend sicherzustellen, so dass eine Variation im Detektionssignal aufgrund von Nebensprechen und Störungen weitgehend vermieden wird.

[0011] Im Allgemeinen wird die Isolierung zwischen den Zuleitungsdrähten gemäß solcher Verfahren sichergestellt, wie sie z.B. in den japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 4-26055 und 5-62297 offenbart ist, worin ein poröses Isolierungsmaterial verwendet wird, um zwischen der Pumpzelle und der Sensorzelle eine Isolierung zu schaffen, oder um Elektroden-Zuleitungsdrähte zu isolieren. Jene Materialien, die im Allgemeinen als Material zur Sicherstellung der Isolierung verwendet werden, wie dies oben beschrieben wurde, umfassen Aluminiumoxid und Spinel.

[0012] Weiters werden die jeweiligen Elektroden, die für den Gasanalysator verwendet werden, unter Verwendung poröser Materialien hergestellt, um auf diese Weise die Pumpfähigkeit oder die Reaktion, wenn die elektromotorische Kraft gemessen wird, zu verbessern. Fig. 11 zeigt ein beispielhaftes Muster eines Elektroden-Zuleitungsdrahts **34**, der von einem mit einem externen Anschlussstück verbundenen Durchgangsloch **32** mit der Messelektrode **14b** verdrahtet ist. In der beispielhaften in Fig. 11 dargestellten Anordnung sind die porösen Isolierungsschichten **36a**, **36b** jeweils oberhalb und unterhalb der Elektroden-Zuleitungsdrähte **34** ausgebildet, um von anderen Zuleitungsdrähten zu isolieren.

[0013] Im Fall eines herkömmlichen Gasanalysators sind die porösen Isolierungsschichten **36a**, **36b** jedoch ausgebildet, um sich zum Durchgangsloch **32** hinauf zu erstrecken.

[0014] Aus diesem Grund ergibt sich das Problem, dass O_2, der von außen durch das Durchgangsloch **32** eindringt, in die zweite Kammer **8** durch die Isolierungsschichten **36a**, **36b** eindringt, und dass sich die Sauerstoffkonzentration in der Nähe der Messelektrode **14b**, die nahe der Isolierungsschichten **36a**, **36b** angeordnet ist, erhöht.

[0015] Weiters besteht der Elektroden-Zuleitungsdraht **34** aus einem porösen Material. Aus diesem Grund ergibt sich das Problem, dass O_2 in die zweite Kammer **8** durch den Elektroden-Zuleitungsdraht **34** von der Anschlussstückseite des Elektroden-Zuleitungsdrahts **34** her, der durch das Durchgangsloch **32** nach außen freigelegt ist, eindringt, und dass sich die Sauerstoffkonzentration in der Nähe des Verbindungsabschnitts der Messelektrode **14b** bezogen auf den Elektroden-Zuleitungsdraht **34** erhöht. Insbesondere die Messelektrode **14b** für die zweite Kammer **8** wird eher vom eingedrungenen O_2 beeinträchtigt. Daraus ergibt sich die unangenehme Situation, dass O_2 den NO-Zersetzungsstrom erhöht.

[0016] Gewöhnlich wird eine aus Pt bestehende poröse Elektrode für die in Inneren der zweiten Kammer **8** angeordnete Messelektrode **14b** verwendet. Die Verwendung einer solchen Elektrode ist aber mit dem folgenden Problem behaftet: O_2-Gas sammelt sich im Elektroden-Zuleitungsdraht **34** durch die Messelektrode **14b**, und die Sauerstoffkonzentration in der Nähe der Messelektrode **14b** steigt nach dem nächsten Pumpvorgang aufgrund des Ausleckens von O_2 aus dem Elektroden-Zuleitungsdraht **34** an.

[0017] Erhöht sich die Sauerstoffkonzentration in der Nähe der Messelektrode **14b** aufgrund des Eindringens von O_2 in die zweite Kammer **2** durch die Isolierungsschichten **36a**, **36b** und durch den Elektroden-Zuleitungsdraht **34** und aufgrund des Ansammelns und Ausleckens von O_2 aus dem Elektroden-Zuleitungsdraht **34**, wie dies zuvor beschrieben wurde, dann ergibt sich die Schwierigkeit, dass der Pumpstrom, der ansonsten von der Zersetzung von NO abhängig wäre, sich erhöht, und es wird unmöglich, NO sehr genau zu messen.

[0018] EP-A-678740 beschreibt einen Gassensor für die Detektion von NO_x mit allen Eigenschaften des Oberbegriffs zu Anspruch 1.

[0019] EP-A-443259 und US-A-4810350 beschreiben Vorrichtungen, die Zellen aufweisen, die auf Festelektrolyten ausgebildet sind, in welchen verdichtete Schichten aus elektrisch leitfähigem Material umfasst sind, um innerhalb der Vorrichtung für eine elektri-

sche Verbindung zu sorgen. Die Verdichtung verhindert, dass Sauerstoff entlang der Verbindung ausleckt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0020] Die vorliegende Erfindung wurde ausgeführt, um die zuvor beschriebenen Schwierigkeiten zu bewältigen, wobei ein Ziel darin liegt, einen NO_x-Gassensor bereitzustellen, der es ermöglicht, das Eindringen von Sauerstoff durch jede beliebige Route mit Ausnahme einer Einbringungsöffnung für ein Messgas zu vermeiden, so dass die Menge an Oxid, die im Messgas enthalten ist, mit extrem großer Genauigkeit gemessen werden kann.

[0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein NO_x Gassensor bereitgestellt, wie er in Anspruch 1 dargelegt ist.

[0022] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zuerst der Sauerstoff, der im von außen eingebrachten Messgas enthalten ist, durch das Hauptpumpmittel pumpverarbeitet, und der Sauerstoff wird auf eine vorbestimmte Konzentration eingestellt. Das Messgas, das auf die Sauerstoffkonzentration durch das Hauptpumpmittel eingestellt wurde, wird im nächsten Schritt in das elektrische Signale erzeugende Umwandlungsmittel eingebracht. Das elektrische Signale erzeugende Umwandlungsmittel zersetzt das im Messgas enthaltene NO_x mittels katalytischer Wirkung und/oder Elektrolyse, nachdem es vom Hauptpumpmittel pumpverarbeitet wurde, um somit in das elektrische Signal entsprechend der durch die Zersetzung erzeugten Sauerstoffmenge umzuwandeln. Somit wird das im Messgas enthaltene NO_x auf der Basis des aus dem elektrischen Signale erzeugenden Umwandlungsmittel stammende elektrischen Signals gemessen.

[0023] Umfasst das elektrische Signale erzeugende Umwandlungsmittel ein Messpumpmittel und ein Stromdetektionsmittel, so wird das Messgas, das auf die Sauerstoffkonzentration mithilfe des Hauptpumpmittels eingestellt wurde, in das Messpumpmittel eingebracht.

[0024] Das Messpumpmittel zersetzt das im Messgas enthaltene NO_x gemäß der katalytischen Wirkung und/oder Elektrolyse. Der durch die Zersetzung erzeugte Sauerstoff wird auf der Basis einer zwischen der inneren Detektionselektrode und der äußeren Detektionselektrode angelegten Messpumpspannung pumpverarbeitet. Der Pumpstrom, der im Messpumpmittel erzeugt wird und einer Menge an Sauerstoff entspricht, die mit dem Messpumpmittel pumpverarbeitet wurde, wird durch das Stromdetektionsmittel detektiert. Somit wird das NO_x abhängig von der Menge an Sauerstoff gemessen.

[0025] Alternativ dazu wird, wenn das elektrische Signale erzeugende Umwandlungsmittel ein Konzentrationsdetektionsmittel und ein Spannungsdetektionsmittel umfasst, das Messgas, das auf die Sauerstoffkonzentration durch das Hauptpumpmittel eingestellt wurde, in das Konzentrationsdetektionsmittel eingebracht. Das Konzentrationsdetektionsmittel zersetzt das im Messgas enthaltene NO_x gemäß der katalytischen Wirkung. Eine elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationszelle wird abhängig von einer Differenz zwischen der Menge an durch die Zersetzung erzeugtem Sauerstoff und der Menge an in einem Gas enthaltenen Sauerstoff, das auf der Seite der äußeren Detektionselektrode austritt, erzeugt. Die elektromotorische Kraft wird durch das Spannungsdetektionsmittel detektiert. Somit wird das NO_x abhängig von der Sauerstoffmenge gemessen.

[0026] In der vorliegenden Erfindung wird zumindest der Zuleitungsdraht, der mit der inneren Detektionselektrode des elektrischen Signale erzeugenden Umwandlungsmittels (die innere Detektionselektrode des Messpumpmittels oder die innere Detektionselektrode des Konzentrationsdetektionsmittels), das dem Messgas gegenüber freigelegt ist, verdichtet. Demgemäß wird verhindert, dass unnotwendiger Sauerstoff von außen durch den Zuleitungsdraht eindringt. Daraus ergibt sich, dass die Menge an NO_x sehr genau auf der Basis nur des aus der vorbestimmten Gaskomponente erhaltenen Sauerstoffs gemessen werden kann.

[0027] Demgemäß wird das Messgas, das zuerst mithilfe des Hauptpumpmittels so grob eingestellt wurde, dass die vorbestimmte Gaskomponente eine vorbestimmte Konzentration aufweist, weiters einer Feineinstellung für die Konzentration der vorbestimmten Gaskomponente mithilfe des Hilfspumpmittels unterzogen.

[0028] Im Allgemeinen ändert sich, wenn die Konzentration der vorbestimmten Gaskomponente im Messgas im Außenraum sehr verändert wird (z.B. wenn Sauerstoff von 0 % auf 20 % geändert wird), die Verteilung der Konzentration der vorbestimmten Gaskomponente im in das Hauptpumpmittel einzubringenden Messgas sehr stark, und die Menge an vorbestimmter Gaskomponente, die in das Hauptpumpmittel eingebracht werden soll, oder auch das Konzentrationsdetektionsmittel ändern sich auch.

[0029] Während dieses Vorgangs wird die Sauerstoffkonzentration im Messgas, nachdem dieses durch das Hauptpumpmittel pumpverarbeitet wurde, gemäß des Pumpvorgangs, der durch das Hilfspumpmittel bewirkt wird, fein eingestellt. Aufgrund des Pumpvorgangs durch das Hauptpumpmittel wird die Änderung der Sauerstoffkonzentration im Messgas, das in das Hilfspumpmittel eingebracht wird, im Vergleich zur Änderung der Sauerstoffkonzentration

im Messgas, das vom Außenraum eingebracht wird (Messgas, das in das Hauptpumpmittel eingebracht wird) sehr stark reduziert. Demgemäß ist es möglich, die Konzentration der vorbestimmten Gaskomponente in der unmittelbaren Nähe der inneren Detektionselektrode des Messpumpmittels oder in der unmittelbaren Nähe der äußeren Detektionselektrode des Konzentrationsdetektionsmittels genau und konstant zu steuern.

[0030] Somit wird die Konzentration der vorbestimmten Gaskomponente, die in das Hauptpumpmittel oder das Konzentrationsdetektionsmittel eingebracht wird, kaum von der Änderung der Sauerstoffkonzentration im Messgas (Messgas, das in das Hauptpumpmittel eingebracht wird) beeinflusst. Daraus ergibt sich, dass der Pumpstromwert, der vom Stromdetektionsmittel detektiert wird, oder die elektromotorische Kraft, die vom Spannungsdetektionsmittel detektiert wird, von der Änderung der Sauerstoffkonzentration im Messgas, das einen Wert aufweist, welcher der Menge an im Messgas vorhandenen Zielmenge sehr genau entspricht, kaum beeinflusst wird.

[0031] Somit ist es notwendig, den Zuleitungsdraht und/oder die Isolierungsschicht, welche die innere Hilfspumpelektrode betreffen, zum Zweck der genauen Steuerung der Sauerstoffkonzentration im Messgas zu verdichten.

[0032] Die obigen und andere Zielsetzungen, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind aus der folgenden Beschreibung in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen klarer ersichtlich, in welchen eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung anhand von Beispielen dargestellt ist.

Beschreibung der Zeichnungen

[0033] Fig. 1 zeigt einen Querschnitt, der eine Anordnung eines Gassensors gemäß einer ersten Ausführungsform veranschaulicht.

[0034] Fig. 2 zeigt eine perspektivische Explosionsdarstellung, welche die Anordnung des Gassensors gemäß der ersten Ausführungsform verdeutlicht.

[0035] Fig. 3 zeigt einen Grundriss entlang einer Linie A-A in Fig. 2.

[0036] Fig. 4 zeigt einen Grundriss entlang einer Linie B-B in Fig. 2.

[0037] Fig. 5 gibt Versuchsergebnisse wieder, die in einem ersten beispielhaften Versuch erhalten wurden, wobei Eigenschaften dargestellt sind, um die Beziehung zwischen der Konzentration von in einem Messgas enthaltenen NO und dem Pumpstrom Ip2, der durch eine Messpumpzelle fließt, zu veranschaulichen.

[0038] Fig. 6 zeigt die Beziehung, wodurch dargestellt wird, wie leicht Sauerstoff in die Substanz in Bezug auf die Porosität des Isolierungsmaterials eindringen kann.

[0039] Fig. 7 zeigt einen Querschnitt, der eine Anordnung eines Gassensors gemäß einer zweiten Ausführungsform veranschaulicht.

[0040] Fig. 8 gibt Versuchsergebnisse wieder, die in einem zweiten beispielhaften Experiment erhalten wurde, wobei Charakteristiken dargestellt sind, um die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft V1 der in der Sauerstoffpartialdrucksteuerdetektionszelle, erzeugten Sauerstoffkonzentrationszelle und der elektromotorischen Kraft V2 der in der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle erzeugten Sauerstoffkonzentration zu veranschaulichen.

[0041] Fig. 9 gibt Versuchsergebnisse wieder, die im zweiten beispielhaften Experiment erhalten wurden, wobei Eigenschaften dargestellt sind, um die Änderung der in der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle erzeugten elektromotorischen Kraft in Bezug auf die Änderung der NO-Konzentration darzustellen, wobei diese gemeinsam mit jenen Ergebnissen für das Vergleichsbeispiel bereitgestellt sind.

[0042] Fig. 10 zeigt eine Anordnung des Gasanalysators für die herkömmliche Technik im Querschnitt.

[0043] Fig. 11 zeigt die Konstruktionsform des Elektroden-Zuleitungsdrahts und der Isolierungsschicht im Gasanalysator für die herkömmliche Technik.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

[0044] Zuerst wird, wie in Fig. 1 dargestellt, ein Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform im Allgemeinen so konstruiert, dass er insgesamt eine längliche, plattenförmige Konfiguration aufweist, die z.B. sechs aufeinandergeschichtete Festelektrolytschichten **52a** bis **52f** aufweist, die aus einem Keramikmaterial basierend auf der Verwendung von Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten wie ZrO_2 bestehen. Erste und zweite Schichten vom Boden aus werden als erste und zweite Substratschichten **52a** bzw. **52b** bezeichnet. Dritte und fünfte Schichten vom Boden aus werden als erste und zweite Abstandsschichten **52c** bzw. **52e** bezeichnet. Vierte und sechste Schichten vom Boden aus werden als erste und zweite Festelektrolytschichten **52d** bzw. **52f** bezeichnet.

[0045] Spezifisch wird die erste Abstandsschicht **52c** auf die zweite Substratschicht **52b** geschichtet. Die erste Festelektrolytschicht **52d**, die zweite Ab-

standsschicht **52e** und die zweite Festelektrolytschicht **52f** werden nacheinander auf der ersten Abstandsschicht **52c** aufgeschichtet.

[0046] Ein Zwischenraum (ein Referenzgas einbringender Zwischenraum) **54**, in welchen ein Referenzgas wie atmosphärische Luft, das als Referenz für die Messung einer vorbestimmten Gaskomponente verwendet wird, eingebracht wird, ist zwischen der zweiten Substratschicht **52b** und der ersten Festelektrolytschicht **52d** ausgebildet, wobei der Zwischenraum **54** durch eine Unterseite der ersten Festelektrolytschicht **52d**, eine Oberseite der zweiten Substratschicht **52b** und Seitenflächen der ersten Abstandsschicht **52c** definiert ist.

[0047] Die zweite Abstandsschicht **52e** ist zwischen der ersten und der zweiten Festelektrolytschicht **52d**, **52f** angeordnet. Der erste und der zweite Diffusionsgeschwindigkeit bestimmende Abschnitt **56**, **58** sind ebenfalls zwischen der ersten und der zweiten Festelektrolytschicht **52d**, **52f** angeordnet.

[0048] Eine erste Kammer **60** zum Einstellen des Sauerstoffpartialdrucks in einem Messgas ist durch eine Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **52f**, Seitenflächen des ersten und des zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitts **56**, **58** sowie einer Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **52d** gebildet und definiert. Eine zweite Kammer **62** für die Feineinstellung des Sauerstoffpartialdrucks im Messgas und zum Messen von Oxiden wie Stickoxiden (NO_x) im Messgas ist durch eine Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **52f**, eine Seitenfläche des zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitts **58**, eine Seitenfläche der zweiten Abstandsschicht **52e** sowie eine Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **52d** gebildet und definiert.

[0049] Der Außenraum kommuniziert mit der ersten Kammer **60** über den ersten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt **56**, und die erste Kammer **60** kommuniziert mit der zweiten Kammer **62** über den zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt **58**.

[0050] Der erste und der zweite Diffusionsgeschwindigkeit bestimmende Abschnitt **56**, **58** verleihen dem in die erste bzw. die zweite Kammer **60**, **62** einzubringenden Messgas vorbestimmte Diffusionswiderstände. Jeder der ersten und zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitte **56**, **58** kann als ein Durchgang ausgebildet werden, der z.B. aus einem porösen Material besteht, oder als ein kleines Loch, das über eine vorbestimmte Querschnittsfläche verfügt, so dass das Messgas eingebracht werden kann.

[0051] Insbesondere der zweite Diffusionsgeschwindigkeit bestimmende Abschnitt **58** ist so angeordnet und mit einem porösen Material befüllt, das z.B. aus ZrO_2 besteht. Der Diffusionswiderstand des zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitts **58** ist vorzugsweise größer ausgeführt als der Diffusionswiderstand des ersten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitts **56**. Es ergibt sich aber kein Problem, wenn ersterer kleiner als letzterer ausgeführt ist.

[0052] Die Atmosphäre in der ersten Kammer **60** wird in die zweite Kammer **62** unter dem vorbestimmten Diffusionswiderstand über den zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt **58** eingebracht.

[0053] Eine innere Pumpelektrode **64** mit einer im Wesentlichen rechteckigen ebenen Konfiguration, die sich aus einer porösen Cermet-Elektrode zusammensetzt, ist auf einem gesamten Unterseitenabschnitt ausgebildet, um so die erste Kammer **60** aus der Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **52f** auszubilden. Eine äußere Pumpelektrode **66** ist auf einem Abschnitt der Oberseite der zweiten Festelektrolytschicht **52f** ausgebildet, welcher der inneren Pumpelektrode **64** entspricht. Eine elektrochemische Pumpzelle, d.h. eine Hauptpumpzelle **68**, wird durch die innere Pumpelektrode **64**, die äußere Pumpelektrode **66** und die zweite Festelektrolytschicht **52f**, die zwischen den beiden Elektroden **64**, **66** angeordnet ist, gebildet.

[0054] Eine erwünschte Steuerspannung (Pumpspannung) Vp1 wird zwischen der inneren Pumpelektrode **64** und der äußeren Pumpelektrode **66** der Hauptpumpzelle **68** mithilfe einer externen verfügbaren Energiequelle **70** angelegt, damit ein Pumpstrom Ip1 in eine positive Richtung oder in eine negative Richtung zwischen der äußeren Pumpelektrode **66** und der inneren Pumpelektrode **64** fließen kann. Somit kann der Sauerstoff in der Atmosphäre in der ersten Kammer **60** nach außen gepumpt werden, oder der Sauerstoff im äußeren Zwischenraum kann in die erste Kammer **60** gepumpt werden.

[0055] Eine Referenzelektrode **74** ist auf einem Abschnitt der Unterseite, der gegenüber dem Gas einbringenden Zwischenraum **54** freigelegt ist, der Unterseite der ersten Festelektrolytschicht **52d** ausgebildet. Eine elektrochemische Sensorzelle, d.h. eine Sauerstoffpartialdrucksteuerdetektionszelle **76**, wird durch die innere Pumpelektrode **64**, die Referenzelektrode **74**, die zweite Festelektrolytschicht **52f**, die zweite Abstandsschicht **52e** und die erste Festelektrolytschicht **52d** gebildet.

[0056] Die Sauerstoffpartialdrucksteuerdetektionszelle **76** wird so betrieben, dass der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der ersten Kammer **60** durch die Verwendung einer elektromotorischen Kraft (Spannung) V1, die zwischen der inneren Pumpelek-

trode **64** und der Referenzelektrode **74** auf der Basis der Differenz der Sauerstoffkonzentration zwischen der Atmosphäre in der ersten Kammer **60** und dem Referenzgas (atmosphärische Luft) im Referenzgas einbringenden Zwischenraum **54** erzeugt wird, detektiert wird.

[0057] D.h. die Spannung V1, die zwischen der inneren Pumpelektrode **64** und der Referenzelektrode **74** erzeugt wird, ist die elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationszelle, die auf der Basis der Differenz zwischen dem Sauerstoffpartialdruck des in den Referenzgas einzubringenden Zwischenraum **54** eingebrachten Referenzgases und dem Sauerstoffpartialdruck des Messgases in der ersten Kammer erzeugt wird. Die Spannung V1 weist die folgende Beziehung auf, die als Nernst'sche Gleichung bekannt ist.

$V1 = RT/4F \cdot 1n(P1(O_2)/PO(O_2))$

R:	Gaskonstante;
T:	absolute Temperatur;
F:	Farraday'sche Konstante;
$P1(O_2)$:	Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **60**;
$PO(O_2)$:	Sauerstoffpartialdruck des Referenzgases.

[0058] Somit kann der Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **60** dadurch detektiert werden, dass die Spannung V1 bezogen auf die Nernst'sche Gleichung unter Verwendung eines Voltmeters **78** gemessen wird.

[0059] Der detektierte Wert des Sauerstoffpartialdrucks wird verwendet, um die Pumpspannung Vp1 der variablen Energiequelle **70** mithilfe eines Feedback-Steuersystems **80** zu steuern. Spezifisch wird der Pumpvorgang durch die Hauptpumpzelle **68** so gesteuert, dass der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der ersten Kammer **60** einen vorbestimmten Wert aufweist, der ausreichend gering ist, damit die Steuerung des Sauerstoffpartialdrucks in der zweiten Kammer **62** im nächsten Schritt möglich wird.

[0060] Insbesondere in dieser Ausführungsform, wenn die Menge an Sauerstoff, die durch die Hauptpumpzelle **68** herausgepumpt wird, sich ändert, und wenn sich die Sauerstoffkonzentration in der ersten Kammer **60** ändert, ändert sich die Klemmenspannung zwischen der inneren Pumpelektrode **64** und der Referenzelektrode **74** der Hauptpumpzelle **68** ohne zeitliche Verzögerung (die Endspannung wird in Echtzeit geändert). Demgemäß ist es möglich, das Oszillationsphänomen, das ansonsten im Feedback-Steuersystem **80** auftritt, zu unterdrücken.

[0061] Die innere Pumpelektrode **64** und die äußere Pumpelektrode **66** bestehen aus einem inerten Material mit einer geringen katalytischen Wirkung auf NO_x, so etwa das im Messgas, das in die erste Kammer **60** eingebracht wird, enthaltene NO. Spezifisch können die innere Pumpelektrode **64** und die äußere Pumpelektrode **66** aus einer porösen Cermet-Elektrode bestehen. In dieser Ausführungsform bestehen die Elektroden aus einem Metall wie Pt und einem Keramikmaterial wie ZrO_2. Es ist insbesondere erforderlich, ein Material zu verwenden, das eine schwache Reduktionsfähigkeit oder gar keine Reduktionsfähigkeit in Bezug auf die NO-Komponente im Messgas für die in der ersten Kammer **60** angeordnete Pumpelektrode **64** aufweist, um mit dem Messgas in Kontakt zu treten. Es wird bevorzugt, dass die innere Pumpelektrode **64** z.B. aus einer Verbindung mit Perovskit-Struktur wie La_3CuO_4 besteht, einem Cermet, das ein Keramikmetall und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Wirkung umfasst, oder einem Cermet, das ein Keramikmaterial, ein Metall der Pt-Gruppe und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Wirkung umfasst. Wird eine Legierung, die aus Au und einem Metall der Pt-Gruppe besteht, als Elektrodenmaterial verwendet, so wird Au vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 35 Vol-% der gesamten Metallkomponente zugegeben.

[0062] Im Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform ist eine Detektionselektrode **82** mit einer im Wesentlichen rechteckigen ebenen Konfiguration und bestehend aus einer porösen Cermet-Elektrode bei einem Abschnitt, der vom zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt **58** getrennt ist, auf einem Oberseitenabschnitt zum Ausbilden der zweiten Kammer **62** der Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **52d** ausgebildet. Eine elektrochemische Pumpzelle, d.h. eine Hauptpumpzelle **84**, besteht aus der Detektionselektrode **82**, der Referenzelektrode **74** und der ersten Festelektrolytschicht **52d**.

[0063] Die Detektionselektrode **82** kann geeignet konstruiert sein, indem ein Stickoxid zersetzender Katalysator, z.B. ein Rh-Cermet, ein Material mit einer geringen katalytischen Wirkung oder ein Stickoxid zersetzender Katalysator, der in der Nähe eines Materials mit einer geringen katalytischen Wirkung angeordnet ist, ausgewählt wird. In der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Detektionselektrode **82** aus einem porösen Cermet, das Rh als ein Metall, das NO_x reduzieren kann, als die Zielgaskomponente und Zirkoniumoxid als Keramikmaterial umfasst.

[0064] Demgemäß wird NO_x, das im in die zweite Kammer **62** eingebrachten Messgas vorhanden ist, gemäß der katalytischen Wirkung der Detektionselektrode **82** zersetzt. Eine konstante Spannung Vp2, die auf einem ausreichenden Niveau liegt, um O_2, der aus dem durch die Detektionselektrode **82** zersetzten

NO_x erzeugt wird, zum Referenzgas einbringenden Zwischenraum **54** hinauszupumpen, wird zwischen der Detektionselektrode **82** und der Referenzelektrode **74** mithilfe einer Gleichstrom-Energiequelle **86** angelegt. Die Gleichstrom-Spannungsquelle **86** kann eine Spannung mit einer Größe anlegen, die dem Pumpvorgang für den während der Zersetzung durch die Messpumpzelle **84** erzeugten Sauerstoff einen Grenzstrom bereitstellt.

[0065] Somit kann ein Pumpstrom Ip2 durch die Messpumpzelle **84** entsprechend der Menge an Sauerstoff, die durch den Pumpvorgang durch die Messpumpzelle **84** herausgepumpt wird, fließen. Der Pumpstrom Ip2 wird durch ein Amperemeter **88** detektiert.

[0066] Eine Pumpspannung, die ausreicht, um NO_x zu zersetzen, wird zwischen der Detektionselektrode **82** und der Referenzelektrode **74** angelegt, oder es wird ein Oxid zersetzender Katalysator zur Zersetzung von NO_x in der zweiten Kammer **62** so angeordnet, dass der gemäß der Wirkung der Pumpspannung erzeugte O_2 und/oder der Oxid zersetzende Katalysator aus der zweiten Kammer **62** mithilfe einer vorbestimmten Pumpspannung herausgepumpt werden kann.

[0067] Andererseits wird eine Hilfspumpelektrode **90** mit einer im Wesentlichen rechteckigen ebenen Konfiguration und bestehend aus einer porösen Cermet-Elektrode auf einem gesamten Unterseitenabschnitt der Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **52f** ausgebildet, um die zweite Kammer **62** zu bilden. Eine elektrochemische Hilfspumpzelle, d.h. eine Hilfspumpzelle **92**, wird durch die Hilfspumpelektrode **90**, die zweite Festelektrolytschicht **52f**, die zweite Abstandsschicht **52e**, die erste Festelektrolytschicht **52d** und die Referenzelektrode **74** gebildet.

[0068] Ebenso wie in der inneren Pumpelektrode **64** der Hauptpumpzelle **68** basiert, wie zuvor beschrieben, die Hilfspumpelektrode **90** auf der Verwendung eines Materials, das eine schwache Reduktionsfähigkeit oder gar keine Reduktionsfähigkeit in Bezug auf die NO-Komponente im Messgas aufweist. In dieser Ausführungsform z.B. besteht die Hilfspumpelektrode **90** vorzugsweise aus einer Verbindung mit Pervoskit-Struktur wie La_3CuO_4, einem Cermet, das ein Keramikmetall und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Wirkung umfasst, oder einem Cermet, das ein Keramikmaterial, ein Metall der Pt-Gruppe und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Wirkung umfasst. Wird eine Legierung, die aus Au und einem Metall der Pt-Gruppe besteht, als Elektrodenmaterial verwendet, so wird Au vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 35 Vol-% der gesamten Metallkomponente zugegeben.

[0069] Eine erwünschte konstante Spannung Vp3 wird zwischen der Hilfspumpelektrode **90** und der Referenzelektrode **74** der Hauptpumpzelle **93** mithilfe einer externen Gleichstrom-Spannungsquelle **94** angelegt. Auf diese Weise kann der Sauerstoff in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **62** zum Referenzgas einbringenden Zwischenraum **54** herausgepumpt werden.

[0070] Demgemäß wird der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **62** so gesteuert, dass er einen niedrigen Wert aufweist, der somit die Messung für die Menge der Zielkomponente unter einer Bedingung, in welcher die Messgaskomponente (NO_x) im Wesentlichen nicht reduziert oder zersetzt wird, nicht wesentlich beeinträchtigt. In dieser Anordnung wird die Änderung der Menge an Sauerstoff, die in die zweite Kammer **62** eingebracht wird, im Vergleich zur Änderung des Messgases aufgrund des Betriebs der Hauptpumpzelle **68** für die erste Kammer **60** stark reduziert. Demgemäß wird der Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **62** genau und konstant gesteuert.

[0071] Somit wird im Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform und mit einer Konfiguration wie zuvor beschrieben das Messgas, das für den Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **62** eingestellt wird, in die Detektionselektrode **82** eingebracht.

[0072] Besteht die Absicht, den Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der ersten Kammer **60** durch Betreiben der Hauptpumpzelle **68** auf einen geringen Sauerstoffpartialdruckwert zu bringen, der die Messung von NO_x nicht wesentlich beeinträchtigt, d.h. anders gesprochen, wenn die Pumpspannung Vp1 der variablen Spannungsquelle **70** mithilfe des Rückkopplungs-Steuersystems so eingestellt ist, dass die durch die Sauerstoffpartialdrucksteuerdetektionszelle **76** detektierte Spannung V1 konstant ist, wenn sich die Sauerstoffkonzentration im Messgas stark verändert, so z.B. in einem Bereich von 0 bis 20 %, dann ändern sich die jeweiligen Sauerstoffpartialdrücke in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **62** und in der Atmosphäre in der Nähe der Detektionselektrode **82** in gewöhnlichen Fällen nur sehr gering. Dieses Phänomen geht wahrscheinlich auf den folgenden Grund zurück. D.h., wenn die Sauerstoffkonzentration im Messgas ansteigt, so erfolgt die Verteilung der Sauerstoffkonzentration in die Breitenrichtung und die Dickenrichtung in der ersten Kammer **60**. Die Verteilung der Sauerstoffkonzentration ändert sich abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Messgas.

[0073] Im Fall des Gassensors **50A** gemäß der ersten Ausführungsform ist die Hauptpumpzelle **92** aber für die zweite Kammer **62** vorgesehen, so dass der Sauerstoffpartialdruck in seiner inneren Atmosphäre immer einen konstanten niedrigen Wert aufweist.

Demgemäß kann, selbst wenn der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre, die von der ersten Kammer **60** in die zweite Kammer **62** eingebracht wird, sich abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Messgas ändert, der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **62** immer so eingestellt sein, dass er einen konstanten niedrigen Wert aufweist, bei welchem die Messung von NO_x nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

[0074] Das NO_x im Messgas, das in die Detektionselektrode **82** eingebracht wird, wird um die Detektionselektrode **82** herum reduziert oder zersetzt. Somit kann z.B. eine Reaktion von $NO \rightarrow 1/2N_2 + 1/2O_2$ erfolgen. In diesem Vorgang wird eine vorbestimmte Spannung Vp2, so z.B. 430 mV (700 °C), zwischen der Detektionselektrode **82** und der Referenzelektrode **74** angelegt, um die Messpumpzelle auszubilden, in eine Richtung, um den Sauerstoff aus der zweiten Kammer **62** in den Referenzgas-Einbringungs-Zwischenraum **54** herauszupumpen.

[0075] Somit weist der Pumpstrom Ip2, der durch die Messpumpzelle **84** fließt, einen Wert auf, der sich proportional zu einer Summe der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre, die in die zweite Kammer **62** eingebracht wird, d.h. die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer **62**, und der Sauerstoffkonzentration, die durch die Reduktion oder Zersetzung von NO_x mithilfe der Detektionselektrode **82** erzeugt wird, verhält.

[0076] In dieser Ausführungsform wird die Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **62** so gesteuert, dass sie durch die Hauptpumpzelle **92** konstant bleibt. Demgemäß verhält sich der Pumpstrom Ip2, der durch die Messpumpzelle **84** fließt, proportional zur NO_x Konzentration. Weiters entspricht die NO_x Konzentration der Diffusionsmenge an NO_x. Somit ist es, selbst wenn die Sauerstoffkonzentration im Messgas sich stark ändert, möglich, die NO_x-Konzentration genau zu messen, basierend dabei auf der Verwendung der Messpumpzelle **84** mithilfe eines Amperemeters **88**.

[0077] Man geht z.B. davon aus, dass der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **62**, der durch die Hilfspumpzelle **92** gesteuert wird, 0,02 ppm beträgt, und dass die Konzentration von NO als NO_x-Komponente im Messgas bei 100 ppm liegt. Der Pumpstrom Ip2 fließt in einer Menge, die einer Summe (= 50,02 ppm) einer Sauerstoffkonzentration von 50 ppm, die durch die Reduktion oder Zersetzung von NO erzeugt wird, und der Sauerstoffkonzentration von 0,02 ppm in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **62** entspricht. Somit stellt beinahe der gesamte Pumpstromwert Ip2, der durch den Betrieb der Messpumpzelle **84** erhalten wird, die Menge dar, die durch die Reduktion oder Zersetzung von NO geschaffen wird. Demgemäß hängt das erhaltene Ergebnis nicht von der Sauerstoffkonzentration im Messgas ab.

[0078] Wie in Fig. 1 dargestellt ist, umfasst der Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform weiters ein Heizgerät **96** zum Erzeugen von Wärme gemäß der Zufuhr von elektrischer Energie von außen. Das Heizgerät **96** ist so eingebettet, dass es vertikal zwischen der ersten und der zweiten Substratschicht **52a**, **52b** angeordnet ist. Das Heizgerät **96** ist vorgesehen, um die Leitfähigkeit für Sauerstoffionen zu steigern. Eine Isolierungsschicht **98**, die aus Aluminiumoxid oder dergleichen besteht, ist ausgebildet, um die Ober- und Unterseiten des Heizgerätes **96** zu bedecken, damit das Heizgerät **96** elektrisch von der ersten und der zweiten Substratschicht **52a**, **52b** isoliert ist.

[0079] Das Heizgerät **96** ist über dem gesamten Abschnitt angeordnet, der sich von der ersten Kammer **60** zur zweiten Kammer **62** erstreckt. Demgemäß wird jede erste Kammer **60** und jede zweite Kammer **62** auf eine vorbestimmte Temperatur erwärmt. Gleichzeitig werden auch die Hauptpumpzelle **68**, die Sauerstoffpartialdrucksteuerdetektionszelle **76** und die Messpumpzelle **84** auf eine vorbestimmte Temperatur erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten.

[0080] Wie in den Fig. 2 bis Fig. 4 dargestellt ist, sind Verbindungselektroden **100a** bis **100c** auf der Oberseite der zweiten Festelektrolytschicht **52f** des Gassensors **50A** gemäß der ersten Ausführungsform angeordnet. Die innere Pumpelektrode **64**, die äußere Pumpelektrode **66** und die Hilfspumpelektrode **90** sind mit den Verbindungselektroden **100a** bis **100c** über Zuleitungsdrähte **102a** bis **102c** elektrisch verbunden.

[0081] Der Zuleitungsdraht **102b**, der die äußere Pumpelektrode **66** mit der Verbindungselektrode **100b** verbindet, ist auf der zweiten Festelektrolytschicht **52f** angeordnet. Die Zuleitungsdrähte **102a**, **102c** sind elektrisch mit den Verbindungselektroden **100a**, **100c** über Durchgangslöcher **104a** bzw. **104c** verbunden.

[0082] Die oben beschriebenen Zuleitungsdrähte **102a** bis **102c** sind wie folgt angeordnet, d.h. die Isolierungsschichten **106** (obere Isolierungsschicht **106a**, untere Isolierungsschicht **106b**) und Isolierungsschichten **108** (obere Isolierungsschicht **108a**, untere Isolierungsschicht **108b**) werden ober- und unterhalb der jeweiligen Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, die unter der zweiten Festelektrolytschicht **52f** ausgebildet sind, gebildet. Jeder der Zuleitungsdrähte **102a**, **102c** ist vertikal zwischen der oberen Isolierungsschicht (**106a**, **108a**) und der unteren Isolierungsschicht (**106b**, **108b**) angeordnet.

[0083] Die Verbindungselektroden **110a** bis **110d**

sind auf der Unterseite der ersten Substratschicht **52a** des Gassensors **50A** gemäß der ersten Ausführungsform angeordnet. Die Verbindungselektroden **110a** bis **110d** sind wie folgt angeordnet: die Detektionselektrode **82** und die Referenzelektrode **74** sind mit den Verbindungselektroden **110a**, **110d**, die an der Außenseite angeordnet sind, über Zuleitungsdrähte **112a** bzw. **112d** verbunden. Ein Zuleitungsdraht auf der positiven Seite **114a** und ein Zuleitungsdraht **114b** auf der negativen Seite, die vom Heizgerät verdrahtet sind, sind mit den Verbindungselektroden **110b** bzw. **110c** verbunden.

[0084] Der Zuleitungsdraht **112a**, der die Detektionselektrode **82** mit der Verbindungselektrode **110a** verbindet, ist elektrisch über die jeweiligen Durchgangslöcher **116a**, **118a**, **120a**, **122a**, die durch die erste Festelektrolytschicht **52d**, die erste Abstandsschicht **52c** und die erste und die zweite Substratschicht **52a**, **52b** verbunden. Der Zuleitungsdraht **112d**, der die Referenzelektrode **74** mit der Verbindungselektrode **110d** verbindet, ist elektrisch über die jeweiligen Durchgangslöcher **118d**, **120d**, **122d**, die durch die erste Abstandsschicht **52c** und die erste und die zweite Substratschicht **52a**, **52b** bereitgestellt sind, verbunden.

[0085] Die Zuleitungsdrähte **112a**, **112d**, **114a**, **114b**, die zuvor beschrieben wurden, sind wie folgt ausgebildet: Die Isolierungsschichten **124** (obere Isolierungsschicht **124a**, untere Isolierungsschicht **124b**) und die Isolierungsschichten **126** (obere Isolierungsschicht **126a**, untere Isolierungsschicht **126b**) sind ober- und unterhalb der jeweiligen Zuleitungsdrähte **112a**, **112d**, die auf der Ober- und der Unterseite der ersten Festelektrolytschicht **52d** ausgebildet sind, gebildet. Jeder der Zuleitungsdrähte **112a**, **112d** ist vertikal zwischen der oberen Isolierungsschicht (**124a**, **126a**) und der unteren Isolierungsschicht (**124b**, **126b**) angeordnet.

[0086] Im Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform sind die Isolierungsschichten **106**, **108**, **124** und **126** an den Positionen bereitgestellt, die den Abschnitten entsprechen, an welchen die Temperatur des Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyts durch die Hitzeerzeugung durch das Heizgerät **96** erhöht wird, wobei hier die jeweiligen Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **112d** betroffen sind.

[0087] Spezifisch wie in den Fig. 3 und Fig. 4 dargestellt ist, weist jede der Isolierungsschichten **106**, **108**, **124**, **126** ein Muster auf, in welchem ein Ende gegenüber der ersten Kammer **60** oder der zweiten Kammer **62** freigelegt ist, und das andere Ende an einer Position endet, die vom entsprechenden Durchgangsloch **104a**, **104c**, **116a**, **118d** in einem vorbestimmten Abstand getrennt ist.

[0088] In dieser Ausführungsform ist ein Abschnitt eines jeden der Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **112d**, der von einem Ende der Isolierungsschicht **106**, **108**, **124**, **126** auf einer Seite der Verbindung zu jedem der entsprechenden Durchgangslöcher **104a**, **104c**, **116a**, **118d** (Abschnitt, auf dem die Isolierungsschicht **106**, **108**, **124**, **126** nicht ausgebildet ist) reicht, vom selben Festelektrolyt, wie es für das Substrat verwendet wurde, unterbrochen. Somit ist es möglich, das Eindringen von O_2 von außen noch geeigneter zu verhindern.

[0089] Daraus ergibt sich, dass das Oxid sehr genau mithilfe der Messpumpzelle **84**, die für die zweite Kammer **62** vorgesehen ist, gemessen werden kann.

[0090] Weiters wird der Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform gebildet, indem zumindest die Zuleitungsdrähte **102c**, **112a**, die zur Hilfspumpelektrode **90** und zur Detektionselektrode **82** führen, verdichtet werden. Natürlich können auch die Zuleitungsdrähte **102a**, **112d**, die zur inneren Pumpelektrode **64** und zur Referenzelektrode **74** führen, verdichtet werden.

[0091] Die Verdichtung des Zuleitungsdrahts **102a**, **102c**, **112a**, **112d** kann dadurch erreicht werden, dass die Keramik-Komponente gesintert wird, um das Rückgrat des Cermets gleich oder besser als jenes des Substrats (Festelektrolytsubstrat) auszubilden. In dieser Ausführungsform beträgt die Porosität des Zuleitungsdrahts **102a**, **102c**, **112a**, **112d** vorzugsweise nicht mehr als 10 % und insbesondere nicht mehr als 5 %. Insbesondere wenn ZrO_2 als Keramik-Komponente verwendet wird, kann das Ziel dadurch erreicht werden, dass ein Material mit einem Teilchendurchmesser verwendet wird, der kleiner ist als jener, der für das Festelektrolytsubstrat verwendet wird, wobei ein Material verwendet wird, dem eine kleinere Menge an Y_2O_3 zugegeben wird, oder wobei der in der Paste enthaltene ZrO_2-Anteil gesenkt wird.

[0092] Der Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform weist grundlegend folgende Konstruktion auf, wie sie nachfolgend beschrieben ist. Im Anschluss daran sind Funktion und Wirkung erklärt.

[0093] Vor der Oxidmessung wird der Gassensor **50A** in einen solchen Zustand eingestellt, in welchem das Messgas in die erste Kammer **60** eingebracht werden kann. Danach wird elektrische Energie an das Heizgerät **96** angelegt, um die erste und die zweite Festelektrolytschicht **52d**, **52g** zu aktivieren, damit diese einen erwünschten Zustand erreicht.

[0094] Danach wird das Messgas in den Gassensor **50A** eingebracht, wobei dieser, wie zuvor beschrieben, so eingestellt wurde, dass die Messung des im Messgas enthaltenen Oxids beginnt.

[0095] Das Messgas wird in die erste Kammer **60**

unter dem vorbestimmten Diffusionswiderstand durch den ersten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt **56** eingebracht. Der im Messgas enthaltene Sauerstoffpartialdruck wird so gesteuert, dass er einen vorbestimmten Wert gemäß der vorbestimmten Pumpspannung Vp1 aufweist, die zwischen der inneren Pumpelektrode **64** und der äußeren Pumpelektrode **66** mithilfe der variablen Energiequelle **70** angelegt wird; d.h. der Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **60** kann bezogen auf die Spannung V1 zwischen der inneren Pumpelektrode **64** und der Referenzelektrode **74**, die durch das Voltmeter **78** detektiert wird, gemessen werden. Die Spannung V1 ist die elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationszelle, die in der obigen Gleichung nach Nernst spezifiziert wurde. Die Spannung der variablen Energiequelle **70** wird so gesteuert, dass die Spannung V1 z.B. nicht mehr als 350 mV beträgt. Somit wird der Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **60** auf einen vorbestimmten Wert gebracht.

[0096] Das Messgas, das auf einen vorbestimmten Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer gebracht wurde, wird in die zweite Kammer **62** durch den zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt **58** eingebracht, der so eingestellt ist, dass er einen größeren Diffusionswiderstand aufweist als der erste Diffusionsgeschwindigkeit bestimmende Abschnitt **56**.

[0097] In der zweiten Kammer **62** wird die vorbestimmte Pumpspannung Vp2, durch die es möglich ist, ausreichend O_2 in die zweite Kammer herauszupumpen, zwischen der Referenzelektrode **74** und der Detektionselektrode **82** mithilfe der Gleichstrom-Energiequelle **86** angelegt. Das im Messgas enthaltene Oxid wird mithilfe der Pumpspannung Vp2 oder des in der zweiten Kammer **62** angeordneten Oxid zersetzenden Katalysators zersetzt. Der auf diese Weise erzeugt O_2 wird zum Referenzgas einbringenden Zwischenraum **54** durch die erste Festelektrolytschicht **52d** herausgepumpt. Während dieses Vorgangs wird der Stromwert Ip2, der durch die Bewegung der Sauerstoffionen erzeugt wird, mit dem Amperemeter **88** gemessen. Die Konzentration des vorbestimmten Oxids, so z.B. NO_x, das als NO und NO_2 im Messgas enthalten ist, wird aus dem Stromwert Ip2 gemessen.

[0098] Wie zuvor beschrieben wurde, ist im Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform das Ende auf der Seite der Verbindungselektrode der Isolierungsschicht **106**, **108**, **124**, **126** zum Bedecken jedes der Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **112d** vom entsprechenden Durchgangsloch **104a**, **104c**, **116a**, **118d** um den vorbestimmten Abstand getrennt. Weiters sind zumindest die Zuleitungsdrähte **102c**, **112a**, die zur Hilfspumpelektrode **90** und zur Detektionselektrode **82** führen, verdichtet. Demgemäß ist es möglich, das Eindringen von Sauerstoff von außen geeignet zu verhindern. Somit kann die Oxidmenge sehr genau unter Verwendung der Messpumpzelle **84** gemessen werden.

[0099] Im Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform sind die jeweiligen Isolierungsschichten **106**, **108**, **124**, **126** verdichtet. In diesem Fall ist es möglich, dass für die jeweiligen Isolierungsschichten **106**, **108**, **124**, **126** ein Material mit einer geringen Porosität, vorzugsweise ein Material mit einer Porosität von nicht mehr als 10 %, aus Isolierungsmaterialien wie Aluminiumoxid und Spinel auszuwählen und zu verwenden.

[0100] Ein beispielhafter Versuch (nachfolgend hierin zum Zwecke der Vereinfachung als "erster beispielhafter Versuch" bezeichnet) ist nunmehr beschrieben. Die im ersten beispielhaften Versuch verwendeten Proben wurden im Grunde genommen wie folgt hergestellt: ZrO_2-Pulver, dem 4 Mol-% eines Stabilisators Y_2O_3 zugegeben wurde, wurde in der Form eines Bandes geformt, das aus grünen Keramiklagen erhalten wurde. Muster von z.B. Elektroden, Zuleitungsdrähten und Isolierungsschichten wurden z.B. durch Siebdruck auf den erhaltenen grünen Keramiklagen gebildet. Nach dem Abschluss des Musterdrucks wurden die grünen Keramiklagen geschichtet und in einer Einheit zusammengefasst. Danach wurde das geschichtete Produkt in die jeweiligen Elemente geschnitten und geteilt, im Anschluss daran wurde gesintert, um die jeweiligen Elemente in einem Sensor anzuordnen.

[0101] Im Fall einer ersten Probe (Vergleichsbeispiel) wurde dieselbe Paste wie jene, die für die Hilfspumpelektrode **90** verwendet wurde, auch für den Zuleitungsdraht **102c** verwendet, der mit der Hilfspumpelektrode **90** verbunden wurde, wobei diese in einem Verhältnis der Pt-Au-Legierung von (Au = 1 %)/ZrO_2 = 60/40 Vol-% hergestellt wurde. In diesem Fall wurde ZrO_2 einer Kalzinierung unterzogen, um den Sintergrad im Vergleich zum ZrO_2, das für das Festelektrolytsubstrat verwendet wurde, zu senken.

[0102] Die Detektionselektrode **82** wurde in einem Verhältnis von Rh/ZrO_2 = 60/40 Vol-% hergestellt. In diesem Fall wurde ZrO_2 ebenfalls einer Kalzinierung unterzogen, um den Sintergrad im Vergleich zu ZrO_2, das für das Festelektrolytsubstrat verwendet wurde, zu senken. Andererseits wurde der Zuleitungsdraht **112a**, der mit der Detektionselektrode **82** verbunden war, in einem Verhältnis von Pt/ZrO_2 = 60/40 Vol% hergestellt. In diesem Fall wurde ZrO_2 ebenfalls einer Kalzinierung unterzogen, um den Sintergrad im Vergleich zu ZrO_2, das als Festelektrolytsubstrat verwendet wurde, zu senken.

[0103] Im Fall eines zweiten Beispiels (Beispiel 1) wurde eine verdichtete Paste für den Zuleitungsdraht

102c verwendet, der mit der Hilfspumpelektrode **90** verbunden ist, wobei dieser in einem Verhältnis der Pt-Au-Legierung von (Au = 1 %)/ZrO_2 = 60/40 Vol-% hergestellt wurde. In diesem Fall wurde dasselbe ZrO_2 wie für die grüne Keramiklage für die Bildung des Substrats verwendet.

[0104] Die Detektionselektrode **82** wurde in einem Verhältnis von Rh/ZrO_2 = 60/40 Vol-% hergestellt. In diesem Fall wurde ZrO_2 ebenfalls einer Kalzinierung unterzogen, um den Sintergrad im Vergleich zu ZrO_2, das für das Festelektrolytsubstrat verwendet wurde, zu senken. Andererseits wurde der Zuleitungsdraht **112a**, der mit der Detektionselektrode **82** verbunden ist, in einem Verhältnis von Pt/ZrO_2 = 60/40 Vol-% hergestellt. In diesem Fall wurde dasselbe ZrO_2 wie jenes für die keramische grüne Lage zur Ausbildung des Substrates verwendet.

[0105] Im Fall eines dritten Beispiels (Beispiel 2) wurde verdichtetes Al_2O_3 für die Isolierungsschichten **106**, **108**, **124**, **126** für die entsprechenden Anschlußdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **112d** zusätzlich zum gleichen Zustand wie jener im Beispiel 1 vorherrschenden, verwendet.

[0106] Das erste veranschaulichende Experiment wurde unter Verwendung des Vergleichsbeispiels, des Beispiels 1 und des Beispiels 2 durchgeführt, um die Beziehung zwischen der NO-Konzentration im Meßgas und dem mit dem Amperometer **88** zwischen die Detektionselektrode **82** und der Bezugselektrode **74** der Meßpumpzelle **84** geschaltet ist. Experimentelle Ergebnisse, die im ersten veranschaulichenden Experiment erhalten wurden, sind in Fig. 5 gezeigt.

[0107] In Fig. 5 zeigt eine durch ausgefüllte Dreiecke angeordnete Kennlinie das experimentelle Ergebnis, das für das Vergleichsbeispiel erhalten wurde. Eine durch ausgeführte Rauten angedeutete Kennlinie steht für das aus Beispiel 1 erhaltene Ergebnis. eine durch ausgefüllte Kreise dargestellte Kennlinie stellt das experimentelle Ergebnis für Beispiel 2 dar. Gemäß den in Fig. 5 gezeigten experimentellen Ergebnissen kann der Offset des Pumpstromes Ip_2, der durch die Meßzelle **84** fließt, durch Verdichtung zumindest der Zuleitungsdrähte **102c**, **112a** (siehe die Beispiel 1 betreffende Kennlinie) erniedrigt werden. Weiters kann der Offset ungefähr Null gesetzt werden, indem die Kombination mit den dichten isolierenden Schichten **108**, **124** (siehe die Beispiel 2 betreffende Kennlinie) ausgeführt wird.

[0108] D.h. die Enden auf der Seite der Verbindungen der Isolierungsschichten **106**, **126**, die für die innere Pumpelektrode **64** und die Referenzelektrode **74** jeweils ausgebildet wurden, sind um den vorbestimmten Abstand von den entsprechenden Durchgangslöchern **104a**, **118d** getrennt. Weiters sind die Zuleitungsdrähte **102a**, **112d**, die mit den Elektroden **64**, **74** verbunden sind, verdichtet. Somit ist es möglich, effektiv das Eindringen von Sauerstoff von außen in die erste Kammer **60** zu verhindern, und es ist möglich, die Sauerstoffkonzentration in der ersten Kammer **60** sehr genau zu steuern, so dass sie einen vorbestimmten Sauerstoffkonzentrationswert aufweist.

[0109] In Hinblick auf den Vorgang, in welchem das Messgas, das sehr genau auf seine Sauerstoffkonzentration eingestellt wurde, in die zweite Kammer **62** eingebracht wird, ist die zweite Kammer **62** so ausgebildet, dass die Enden auf der Seite der Verbindungen der Isolierungsschichten **108**, **124**, die für die Hilfspumpelektrode **90** jeweils ausgebildet wurden, und die Detektionselektrode **82** jeweils im vorbestimmten Abstand von den entsprechenden Durchgangslöchern **104c**, **116a** getrennt sind, und die Zuleitungsdrähte **102c**, **112a**, die mit den Elektroden **90**, **82** verbunden sind, auf dieselbe Weise wie zuvor beschrieben verdichtet sind. Somit wird verhindert, dass Sauerstoff von außen in die zweite Kammer **62** eindringt. Demgemäß ist es möglich, die Konzentration des Oxids gemäß des O_2, das nur vom im Messgas enthaltenen Oxid erhalten wird, sehr genau zu messen.

[0110] Es ist erwünscht, dass die Porosität des Cermet-Materials für die Bildung der Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **112d** nicht mehr als 10 % und noch bevorzugter nicht mehr als 5 % beträgt, wie dies zuvor beschrieben wurde. Die Porosität kann z.B. von einem REM-Bild (Querschnittsbild, das unter Verwendung eines Elektronenmikroskops erhalten wird) einer hochglanzpolierten Oberfläche bestimmt werden, d.h. die Beziehung ist durch die folgende Gleichung ausgedrückt, vorausgesetzt, die Leichtigkeit, mit der O_2 in eine Substanz eindringen kann, wird durch 1/R ausgedrückt.

$$1/R = \rho \cdot S/L$$

p: Porosität (-)
S: Querschnittsfläche des Zuleitungsdrahts (mm^2)
L: Länge des Zuleitungsdrahts (mm)

[0111] Beruhend auf dieser Annahme und unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft V1 der Sauerstoffkonzentrationszelle, die durch die Differenz zwischen dem Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **60** und dem Sauerstoffpartialdruck im Referenzgas einbringenden Zwischenraum **54** erzeugt wird, und der elektromotorischen Kraft V2 der Sauerstoffkonzentrationszelle, die durch die Differenz zwischen dem Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **62** und dem Sauerstoffpartialdruck im Referenzgas-Einbringungs-Zwischenraum **54** erzeugt wird, wurde herausgefunden, dass die Beziehung zwischen den

elektromotorischen Kräften V1 und V2 sich einem idealen Zustand in einem Bereich von (1/R) = 6,0 × 10^{-6} annähert, wie dies in Fig. 6 dargestellt ist. Es ist zu verstehen, dass dann, wenn die Porosität geeignet unter Verwendung des Faktors S/L auf der Basis des oben beschriebenen Begriffs ausgewählt wird, das Eindringen von O_2 von anderen als dem ersten und dem zweiten Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt **56**, **58** so gesteuert werden kann, dass dabei ein vorbestimmter Wert erreicht wird, bei dem die Messung nicht beeinträchtigt wird. Weiters beträgt die Porosität vorzugsweise nicht mehr als 10 %, berücksichtigt man den Kontraktionskoeffizienten des Substrats und des Zuleitungsdrahts während des Sinterns sowie die Form des Gassensors **50A**, d.h. für Breite und Dicke in Bezug auf die Länge des Zuleitungsdrahts nimmt der Freiheitsgrad für das Design zu. Beträgt die Porosität nicht mehr als 5 %, so steigt der Freiheitsgrad für das Design noch weiter an, was bevorzugt ist.

[0112] Die Beziehung zwischen den elektromotorischen Kräften V1 und V2 kann sich dem idealen Zustand auch durch das Verdichten der Isolierungsschichten **106**, **108**, **124**, **126** für die Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **112d** noch weiter annähern.

[0113] Als nächster Schritt folgt eine Erklärung für den Gassensor **50B** gemäß einer zweiten Ausführungsform mit Bezug auf die Fig. 7. Komponenten oder Teile, die jenen in Fig. 1 entsprechen, sind mit denselben Bezugsziffern bezeichnet, eine zweifache Erklärung dieser entfällt.

[0114] Wie in Fig. 7 dargestellt ist, ist der Gassensor **50B** gemäß der zweiten Ausführungsform etwa auf dieselbe Weise wie der Gassensor **50A** gemäß der ersten Ausführungsform (siehe Fig. 1) gebildet. Ersterer unterscheidet sich aber von zweitem dadurch, dass eine Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130** anstelle der Messpumpzelle **84** bereitgestellt ist.

[0115] Die Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130** umfasst eine Detektionselektrode **132**, die auf einem Oberseitenabschnitt zum Ausbilden der zweiten Kammer **62** der Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **52d** ausgebildet ist, eine Referenzelektrode **74**, die auf der Unterseite der ersten Festelektrolytschicht **52d** ausgebildet ist, und die erste Festelektrolytschicht **52d**.

[0116] In dieser Ausführungsform wird eine elektromotorische Kraft (elektromotorische Kraft einer Sauerstoffkonzentrationszelle) V2, die der Differenz in der Sauerstoffkonzentration zwischen einer Atmosphäre um die Detektionselektrode **132** herum und einer Atmosphäre um die Referenzelektrode **74** herum entspricht, zwischen der Detektionselektrode **132** und der Referenzelektrode **74** der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130** erzeugt.

[0117] Somit wird der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre um die Detektionselektrode **132** herum, d.h. der Sauerstoffpartialdruck, der durch den Sauerstoff, der durch Reduktion oder Zersetzung einer Messgaskomponente (NO_x) erzeugt wird, definiert wird, als ein Spannungswert V2 detektiert, indem die elektromotorische Kraft (Spannung) V2, die zwischen der Detektionselektrode **132** und der Referenzelektrode **74** erzeugt wird, unter Verwendung eines Voltmeters **134** gemessen wird.

[0118] Das Prinzip der Detektion durch den Gassensor **50B** gemäß der zweiten Ausführungsform ist nunmehr erklärt. Zuerst wird, wenn die NO-Konzentration im Außenraum 0 ppm ist, die Pumpspannung Vp1 der Hauptpumpzelle **68** so gesteuert, dass der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der ersten Kammer **60** bei 1,3 × 10^{-7} atm gehalten wird, d.h. die elektromotorische Kraft V1 beträgt etwa 300 mV.

[0119] Als nächster Schritt wird die Sollspannung Vp3, die an die Hilfspumpzelle **92** angelegt wird, mit 460 mV festgelegt. Der Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **62** wird so gesteuert, dass er 6,1 × 10^{-11} atm aufgrund der Wirkung der Hilfspumpzelle **92** beträgt. Als Ergebnis dessen beträgt die elektromotorische Kraft zwischen der Detektionselektrode **132** und der Referenzelektrode **74** in der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130** etwa 460 mV.

[0120] In diesem Fall wird die leicht entflammbare Gaskomponente in der ersten Kammer **60** oxidiert, selbst wenn der Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **62** 1 × 10^{-11} atm beträgt, und die Empfindlichkeit auf NO_x wird nicht beeinflusst, da der Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **60** 1,3 × 10^{-7} atm beträgt.

[0121] Steigt die NO_x-Konzentration im Außenraum schrittweise an, so wird die Reduktions- oder Zersetzungsreaktion von NO_x auf der Detektionselektrode **132** ausgelöst, und die Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre um die Detektionselektrode **132** steigt an, da die Detektionselektrode **132** auch als NO_x-reduzierender Katalysator auf dieselbe Weise wie die Detektionselektrode **82** in der Messpumpzelle **84** arbeitet, wie dies bereits zuvor beschrieben wurde (siehe Fig. 1). Demgemäß verringert sich die elektromotorische Kraft V2, die zwischen der Detektionselektrode **132** und der Referenzelektrode **74** erzeugt wird, schrittweise. Der Grad der Verringerung der elektromotorischen Kraft V2 stellt die NO-Konzentration dar, d.h. die elektromotorische Kraft V2, die aus der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130**, die durch die Detektionselektrode **132**, die Referenzelektrode **74** und die erste Festelektrolytschicht **52d** gebildet ist, ausgegeben wird, stellt die NO-Konzentration im Messgas dar.

[0122] Auch im Gassensor **50B** gemäß der zweiten Ausführungsform ist das Ende auf der Seite der Verbindungselektrode der Isolierungsschicht **106**, **108**, **124**, **126** zum Bedecken jedes Zuleitungsdrahts **102a**, **102c**, **112a**, **112d** um den vorbestimmten Abstand vom entsprechenden Durchgangsloch **104a**, **104c**, **116a**, **118d** getrennt. Weiters sind zumindest die Zuleitungsdrähte **102c**, **112a**, die zur Hilfspumpelektrode **90** und zur Detektionselektrode **82** führen, verdichtet. Demgemäß ist es möglich, das Eindringen von Sauerstoff von außen geeignet zu verhindern. Somit kann die Oxidmenge genau gemessen werden, wobei hiefür die Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130** verwendet wird.

[0123] Zwei beispielhafte Versuche (nachfolgend hierin zum Zweck der Vereinfachung als "zweiter und dritter beispielhafter Versuch" bezeichnet) sind nun beschrieben. Die beispielhaften Versuche wurden ebenfalls ausgeführt, indem dieselben Proben wie die erste Probe (Vergleichsbeispiel), die zweite Probe (Beispiel 1) und die dritte Probe (Beispiel 2), die im ersten zuvor beschriebenen beispielhaften Versuch verwendet wurden, hergestellt wurden.

[0124] Zuerst wurde der zweite beispielhafte Versuch unter Verwendung des Vergleichsbeispiels, des Beispiels 1 und des Beispiels 2 durchgeführt, um die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft V1 der Sauerstoffkonzentrationszelle, die zwischen der inneren Pumpelektrode **64** und der Referenzelektrode **74** der Sauerstoffpartialdrucksteuerdetektionszelle **75** erzeugt wurde, und der elektromotorischen Kraft V2 der Sauerstoffkonzentrationszelle, die in diesem Vorgang zwischen der Detektionselektrode **132** und der Referenzelektrode **74** der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130**, die für die zweite Kammer **62** vorgesehen ist, erzeugt wird, zu beobachten. Die im zweiten beispielhaften Versuch erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 8 dargestellt.

[0125] In Fig. 8 veranschaulicht eine Charakteristik, die durch gefüllte Dreiecke dargestellt ist, das für das Vergleichsbeispiel erhaltene Ergebnis. Eine Charakteristik, die mit gefüllten Rauten dargestellt ist, verdeutlicht das für das Beispiel 1 erhaltene Ergebnis. Eine Charakteristik, die mit gefüllten Dreiecken dargestellt ist, veranschaulicht das für das Beispiel 2 erhaltene Ergebnis. Nach den in Fig. 8 dargestellten Versuchsergebnissen ist zu verstehen, dass der Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **62** als Messraum sich dem Idealwert (= Steuerwert für die erste Kammer **60** als Sauerstoffkonzentration einstellender Zwischenraum) durch Verdichten der Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **112d** annähern kann, und es ist möglich, das Oxid sehr genau zu messen.

[0126] Wie in Fig. 6 dargestellt ist, wurde auch im Fall des Gassensors **50B** gemäß der zweiten Ausführungsform, unter der Annahme, dass die Leichtigkeit, mit welcher O_2 in eine Substanz eindringt, durch 1/R dargestellt ist, eine gute Beziehung gefunden, in welcher die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft V1 der Sauerstoffkonzentrationszelle in der ersten Kammer **60** und der elektromotorischen Kraft V2 der Sauerstoffkonzentrationszelle in der zweiten Kammer **62** in einem Bereich von ± 30 % liegt, um $(1/R) = 6{,}0 \times 10^{-6}$ zu ergeben. Somit wurde auch im Fall des Gassensors **50B** gemäß der zweiten Ausführungsform herausgefunden, dass ein bevorzugtes Ergebnis dadurch erhalten wird, indem man zulässt, dass die Porosität p nicht mehr als 10 % beträgt, indem z.B. unter Berücksichtigung des Faktors S/L, des Kontraktionskoeffizienten des Substrats und des Zuleitungsdrahts während des Sinterns sowie der Form des Gassensors **50B** die passende Auswahl getroffen wird.

[0127] Im dritten beispielhaften Versuch wurden das Vergleichsbeispiel und das Beispiel 2 hergestellt, um die Änderung der elektromotorischen Kraft V2, die in der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130** erzeugt wird, wenn die NO-Konzentration in einem Bereich von 0 bis 1.000 ppm in einem Messgas, das Grundgaskomponenten basierend auf dem $NO\text{-}O_2\text{-}H_2O\text{-}N_2$-System umfasst, geändert wird, zu beobachten.

[0128] Im dritten beispielhaften Versuch betrug die Pumpspannung Vp1 (äquivalent zur elektromotorischen Kraft V1) der Hauptpumpzelle **68** 300 mV, und die Hilfspumpspannung Vp3 der Hilfspumpzelle **142** betrug 460 mV.

[0129] In diesem beispielhaften Versuch gewonnene Versuchsergebnisse sind in Fig. 9 dargestellt. In Fig. 9 veranschaulicht eine Charakteristik, die durch eine durchgezogene Linie (dargestellt durch gefüllte Kreise) dargestellt ist, das für das Beispiel 2 erhaltene Ergebnis. Eine Charakteristik, die durch eine strichliierte Linie (dargestellt durch gefüllte Rauten) dargestellt ist, verdeutlicht das für das Vergleichsbeispiel erhaltene Ergebnis.

[0130] Wie aus den in Fig. 9 dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, kann im Beispiel 2 die elektromotorische Kraft V2 bei einer NO-Konzentration von 0 ppm mit einem höheren Wert versehen sein, als jener, der für das Vergleichsbeispiel erhalten wird, insbesondere ein Wert, der in etwa derselbe ist wie jener der Hilfspumpspannung Vp3 als Wert im Idealzustand. Somit ist es möglich, die Empfindlichkeit (Grad der Verringerung der elektromotorischen Kraft V2) bei einer niedrigen Konzentration zu steigern, da die Isolierungsschichten **106**, **108**, **124**, **126** sowie die Zuleitungsdrähte **102a**, **102c**, **112a**, **113d** verdichtet sind.

[0131] Demgemäß wird, wenn die NO-Komponente im Messgas enthalten ist, die elektromotorische

Kraft, die der NO-Menge entspricht, zwischen der Detektionselektrode **132** und der Referenzelektrode **74** für die Bildung der Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle **130** erzeugt. Auf diese Weise kann die Menge an NO genau bestimmt werden, indem die elektromotorische Kraft V2 detektiert wird.

[0132] Die Gassensoren **50A**, **50B** gemäß der ersten und zweiten Ausführungsform wurden für den Fall erklärt, in dem nur eine zweite Kammer **62** mit der ersten Kammer **60** verbunden ist. Es kann aber eine Vielzahl von zweiten Kammern **62** mit der ersten Kammer **60** verbunden sein, um gleichzeitig eine Vielzahl von verschiedenartigen Oxiden zu messen.

[0133] So kann z.B. eine dritte Kammer, die auf dieselbe Weise wie die zweite Kammer **62** gebildet ist, in Serie zur zweiten Kammer **62** durch einen Diffusionsgeschwindigkeit bestimmenden Abschnitt bereitgestellt und verbunden sein, und die zweite Kammer **62** ist z.B. mit der Messpumpzelle versehen. In diesem Fall wird eine Pumpspannung, die sich von der an die Detektionselektrode **82** angelegten Pumpspannung Vp2 unterscheidet, an eine für die dritte Kammer bereitgestellte Detektionselektrode angelegt. Somit ist es möglich, ein anderes Oxid als jenes, das in der zweiten Kammer **62** gemessen wird, zu messen. Eine solche Anordnung kann äquivalent ausgeführt sein, wenn die Sauerstoffpartialdruckmessdetektionszelle für die zweite Kammer **62** anstelle der Messpumpzelle, wie sie zuvor beschrieben wurde, bereitgestellt ist.

[0134] Die zu messenden Oxide in der zweiten und dritten Kammer umfassen z.B. NO, NO_2, CO_2, H_2O und SO_2. Weiters kann die dritte Kammer parallel zur zweiten Kammer geschaltet sein.

Patentansprüche

1. NOx-Gassensor umfassend:
ein Hauptpumpmittel (**68**), das eine innere Pumpelektrode (**64**) sowie eine äußere Pumpelektrode (**66**) beinhaltet, die auf der Innen- bzw. Außenfläche eines Substratmaterials (**52f**) aus einem Sauerstoffionen leitendem ZrO_2-Festelektrolyt angeordnet sind, um Sauerstoff, der in einem Messgas enthalten ist, das von einem Außenraum eingebracht wird, auf Basis einer Steuerungsspannung (Vp1), die zwischen der inneren Pumpelektrode (**64**) und der äußeren Pumpelektrode (**66**) angelegt ist, einer Pumpverarbeitung zu unterziehen;
ein Hilfspumpmittel (**92**), das mit einer inneren Hilfselektrode (**90**) und einer äußeren Hilfselektrode (**74**) bereitgestellt ist, die auf der Innen- bzw. der Außenfläche des Substratmaterials (**52d** bis **52f**) aus einem Sauerstoffionen leitenden ZrO_2-Festelektrolyt angeordnet sind, um den in dem Messgas enthaltenen Sauerstoff einer Pumpverarbeitung auf Basis einer Hilfspumpspannung (Vp3), die zwischen der inneren Hilfselektrode (**90**) und der äußeren Hilfselektrode (**74**) angelegt ist, zu unterziehen, nachdem er durch das Hauptpumpmittel (**68**) pumpverarbeitet worden ist;
ein ein elektrisches Signal erzeugendes Umwandlungsmittel, das eine innere Detektionselektrode (**82** oder **132**) und eine äußere Detektionselektrode (**74**) beinhaltet, die auf den Innen- und Außenflächen des Substratmaterials (**52d**) aus einem Sauerstoffionen leitenden ZrO_2-Festelektrolyt angeordnet sind, wobei die innere Detektionselektrode in einem Verarbeitungsraum (**62**) bereitgestellt ist, um das im Messgas enthaltene NOx, nachdem dieses durch das Pumpmittel (**68**) einer Pumpverarbeitung unterzogen worden ist, mittels eines katalytischen Vorgangs und/oder einer Elektrolyse zu zersetzen, um die Umwandlung in ein elektrisches Signal durchzuführen, das der bei der Zersetzung erzeugten Sauerstoffmenge entspricht; und
isolierende Schichten (**106**, **108**, **124**, **126**) sowie leitende Schichten (**102a** bis **102c**, **112a**, **112d**), die auf einer Vielzahl von ZrO_2-Festelektrolytlagen (**52a**–f) ausgebildet sind, die aufeinander geschichtet sind und durch Sintern einstückig ausgebildet sind und die Substratmaterialien bereitstellen;
wodurch das im Messgas enthaltene NOx-Gas auf Basis des durch das das elektrische Signal erzeugende Umwandlungsmittel detektierten elektrischen Signals gemessen wird;
dadurch gekennzeichnet, dass:
eine Zuleitungsleitung (**112a**), die mit der inneren Detektionselektrode (**82** oder **132**) des das elektrische Signal erzeugenden Umwandlungsmittel verbunden ist, das dem in den Verarbeitungsraum (**62**) eingeführten Messgas ausgesetzt ist, durch eine der leitenden Schichten bereitgestellt ist und sich aus einem Cermet zusammensetzt, das verdichtetes ZrO_2 und ein Metall der Platingruppe umfasst, wobei das ZrO_2 einen Sinterungsgrad aufweist, der nicht niedriger als der Sinterungsgrad des ZrO_2 im Festelektrolytsubstrat ist;
die verdichtete Zuleitungsleitung (**112a**) eine Porosität von nicht mehr als 10 % aufweist;
die verdichtete Zuleitungsleitung (**112a**) eine Umhüllung aus verdichtetem Isoliermaterial aufweist, das durch die isolierenden Schichten bereitgestellt ist, die die Zuleitungsleitung (**112a**) umgeben und sich vom Verarbeitungsraum (**62**) erstrecken, in dem die Detektionselektrode in einem vorbestimmten Abstand vom Ende der Zuleitungsleitung (**112a**) bereitgestellt ist, und die die verdichteten Zuleitungsleitung (**112a**) elektrisch isoliert halten, wobei die verdichtete Zuleitungsleitung (**112a**) und umgebendes verdichtetes Isoliermaterial zwischen den Festelektrolytlagen auf beiden Seiten der verdichteten Zuleitungsleitung (**112a**) gehalten sind.

2. Gassensor nach Anspruch 1, worin das das elektrische Signal erzeugende Umwandlungsmittel Folgendes umfasst:

ein Messpumpmittel (**84**), das die innere Detektionselektrode (**82**) und die äußere Detektionselektrode (**74**), die auf der Innen- bzw. der Außenfläche des Substrats (**52d**) bestehend aus dem Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyt angeordnet sind, beinhaltet, um das im Messgas enthaltene NOx mittels eines katalytischen Vorgangs und/oder einer Elektrolyse zu zersetzen, nachdem es durch das Hauptpumpmittel (**68**) einer Pumpverarbeitung unterzogen worden ist, so dass der durch die Zersetzung erzeugte Sauerstoff auf Basis einer Messpumpspannung (Vp2), die zwischen der inneren Detektionselektrode (**82**) und der äußeren Detektionselektrode (**74**) angelegt ist, pumpverarbeitet wird; und
ein Stromdetektionsmittel (**88**) zum Detektieren eines Pumpstroms (Ip2), der in Abhängigkeit der durch das Messpumpmittel (**84**) pumpverarbeiteten Sauerstoffmenge erzeugt wird, worin:
das im Messgas enthaltene NOx auf Basis des durch das Stromdetektionsmittel (**88**) detektierten Pumpstroms (Ip2) gemessen wird.

3. Gassensor nach Anspruch 1, worin das das elektrische Signal erzeugende Umwandlungsmittel Folgendes umfasst:
ein Konzentrationsdetektionsmittel (**130**), das die innere Detektionselektrode (**132**) und die äußere Detektionselektrode (**74**), die auf der Innen- bzw. der Außenfläche des Substrats (**52d**) bestehend aus dem Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyt angeordnet sind, beinhaltet, um das im Messgas enthaltene NOx mittels katalytischem Vorgang zu zersetzen, nachdem es durch das Hauptpumpmittel pumpverarbeitet worden ist, um eine elektromotorische Kraft (V2) zu erzeugen, die einer Differenz zwischen einer durch die Zersetzung erzeugten Sauerstoffmenge und einer in einem Gas enthaltenen Sauerstoffmenge entspricht, das auf einer Seite der äußeren Detektionselektrode (**74**) vorhanden ist; und
ein Spannungsdetektionsmittel (**134**) zum Detektieren der elektromotorischen Kraft (V2), die durch das Konzentrationsdetektionsmittel (**130**) erzeugt worden ist, worin:
das im Messgas enthaltene NOx auf Basis der elektromotorischen Kraft (V2), die durch das Spannungsdetektionsmittel (**134**) detektiert wird, gemessen wird.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

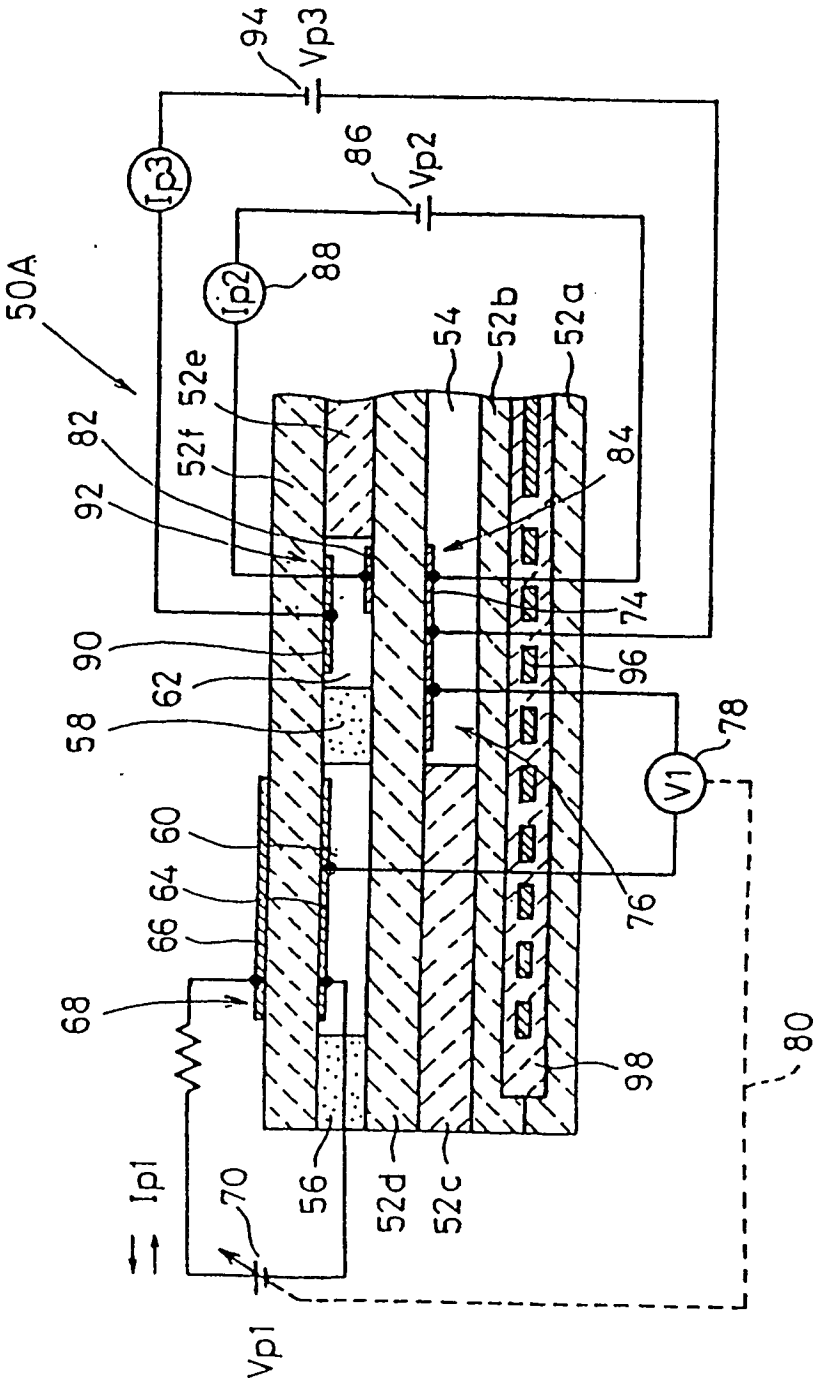

FIG. 2

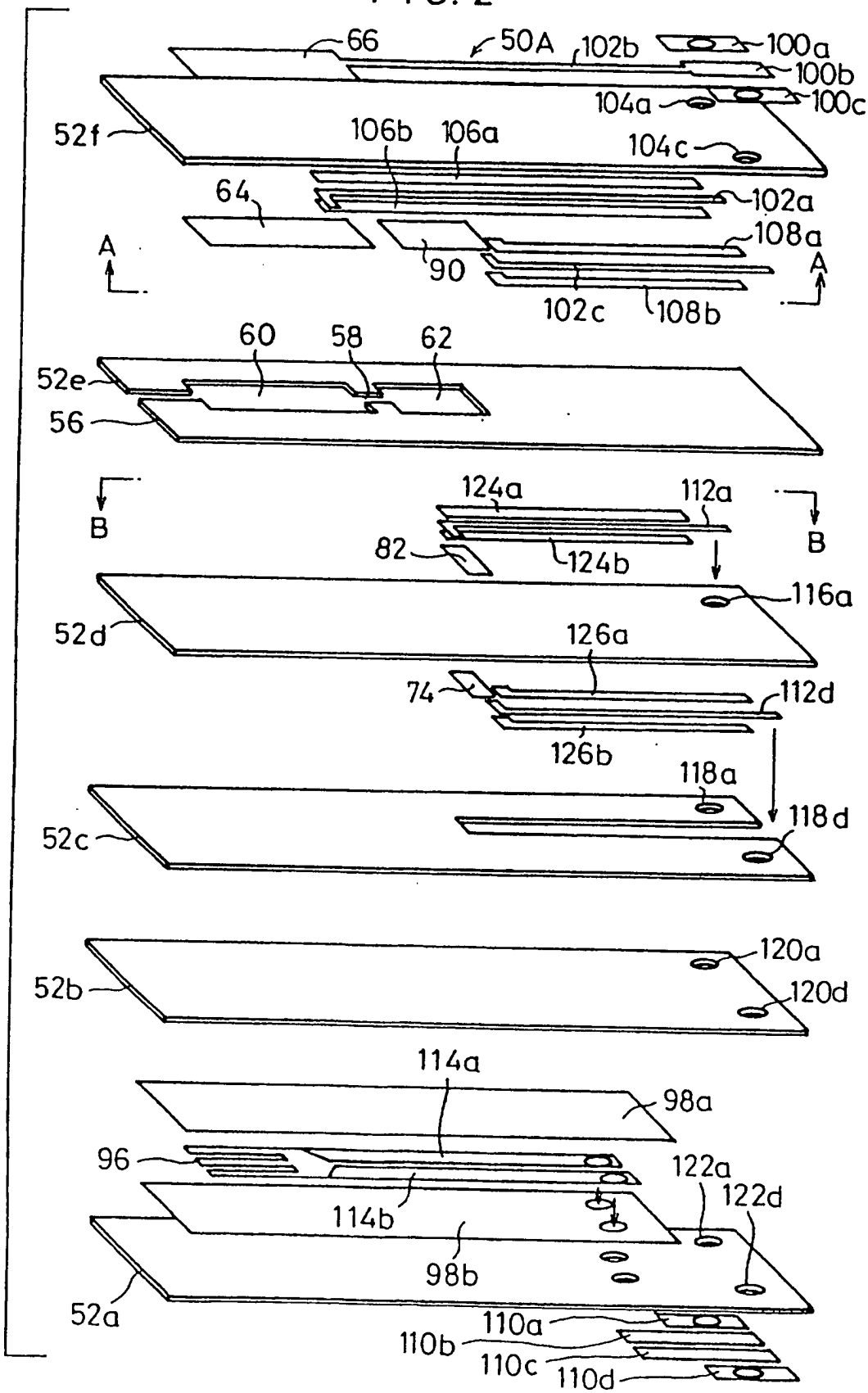
66
50A
102b
100a
100b
100c
104a
52f
106b
106a
104c
64
102a
108a
A
90
A
102c
108b
60
58
62
52e
56
B
124a
112a
B
82
124b
116a
52d
126a
74
112d
126b
118a
118d
52c
120a
52b
120d
114a
98a
96
122a
122d
114b
98b
52a
110a
110b
110c
110d

FIG. 3

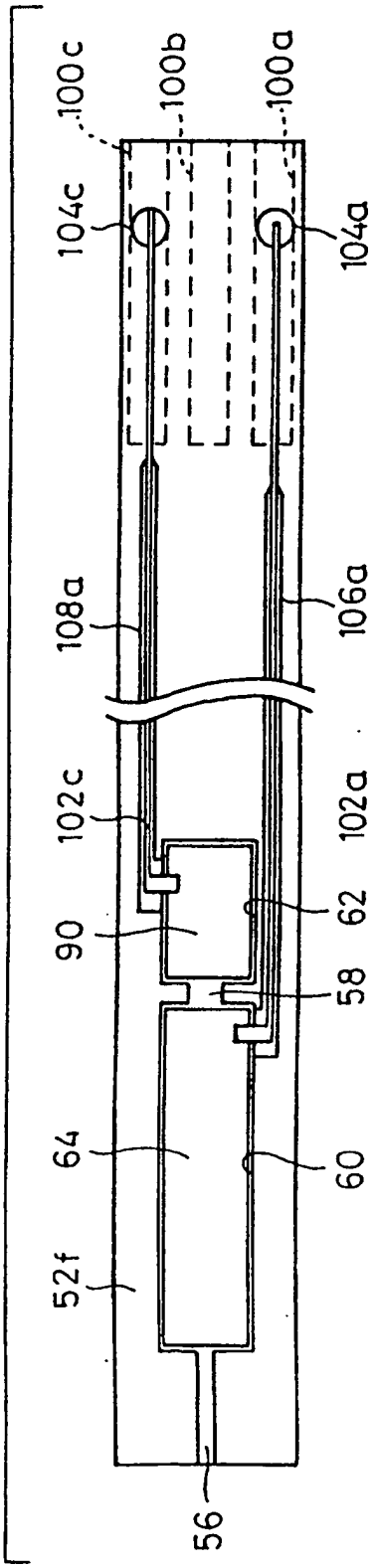
100c
100b
100a
104c
104a
108a
106a
102c
102a
90
62
58
64
60
52f
56

FIG.4

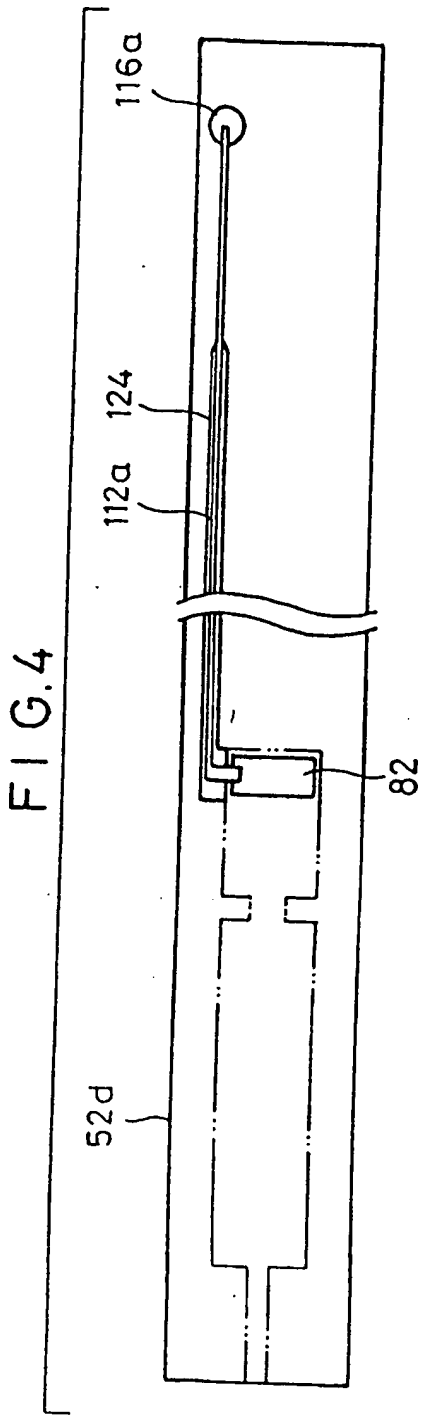

FIG.5

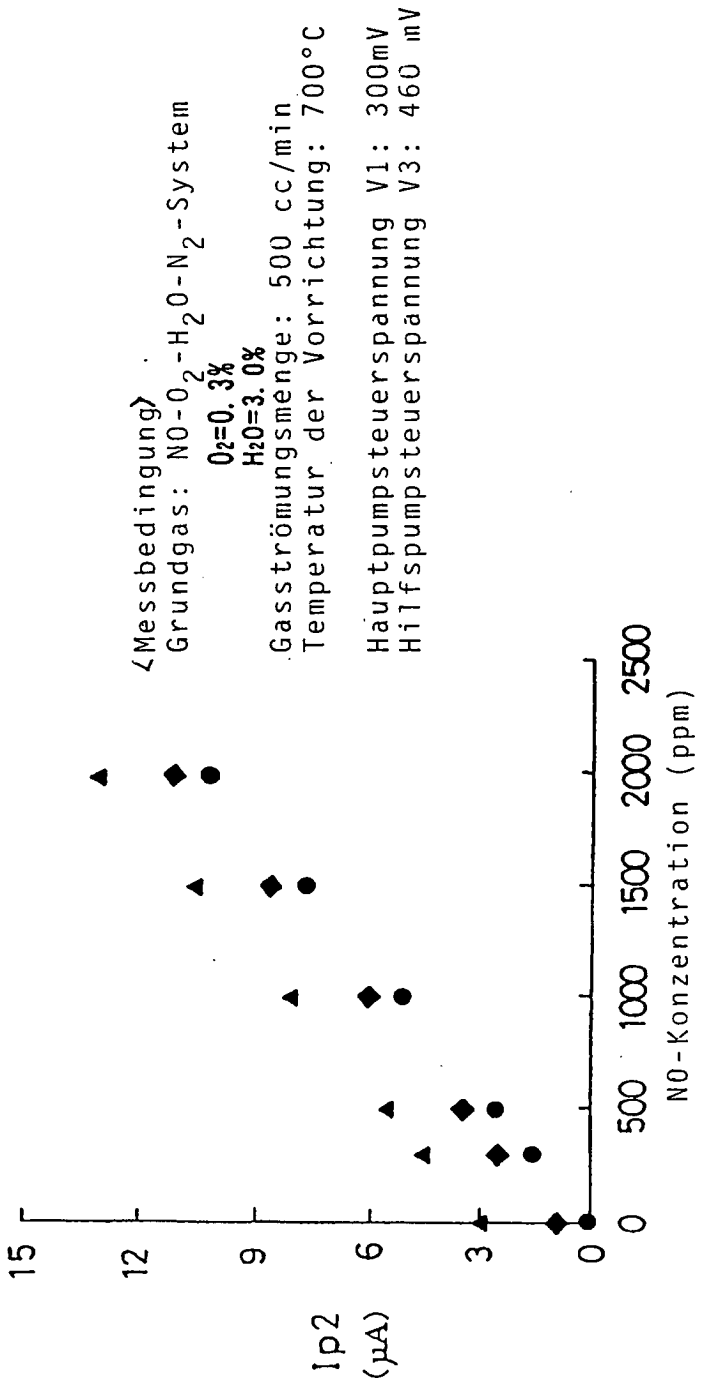
<Messbedingung>
Grundgas: NO-O2-H2O-N2-System
O2=0.3%
H2O=3.0%
Gasströmungsmenge: 500 cc/min
Temperatur der Vorrichtung: 700°C
Hauptpumpsteuerspannung V1: 300mV
Hilfspumpsteuerspannung V3: 460 mV
Ip2 (μA)
15
12
9
6
3
0
0
500
1000
1500
2000
2500
NO-Konzentration (ppm)

FIG.6

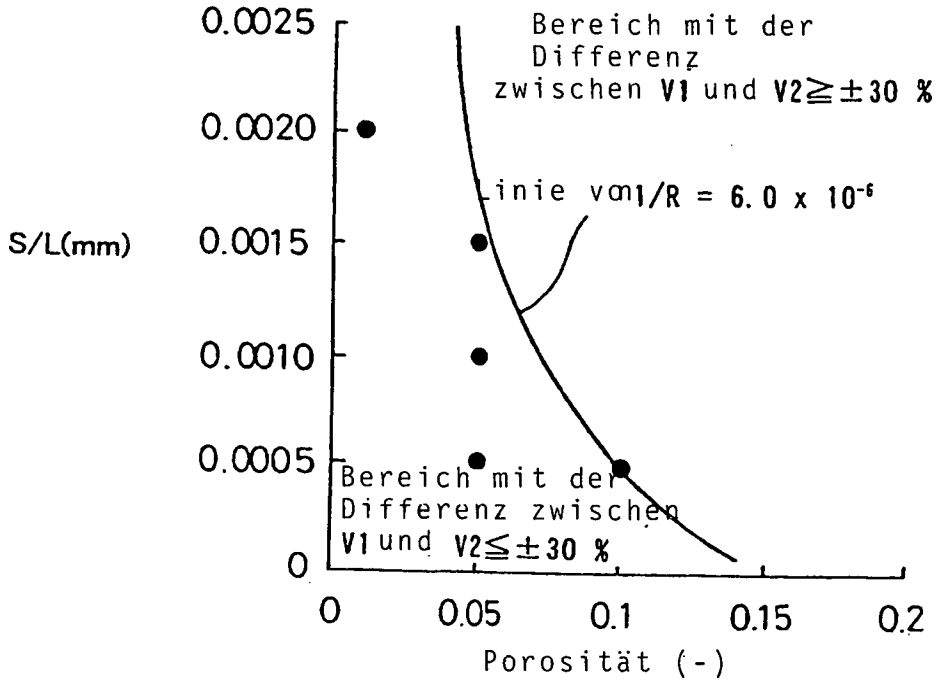
0.0025
0.0020
0.0015
0.0010
0.0005
0
S/L(mm)
Bereich mit der Differenz zwischen V1 und V2≧±30 %
Linie von 1/R = 6.0 x 10⁻⁶
Bereich mit der Differenz zwischen V1 und V2≦±30 %
0
0.05
0.1
0.15
0.2
Porosität (-)

FIG.7

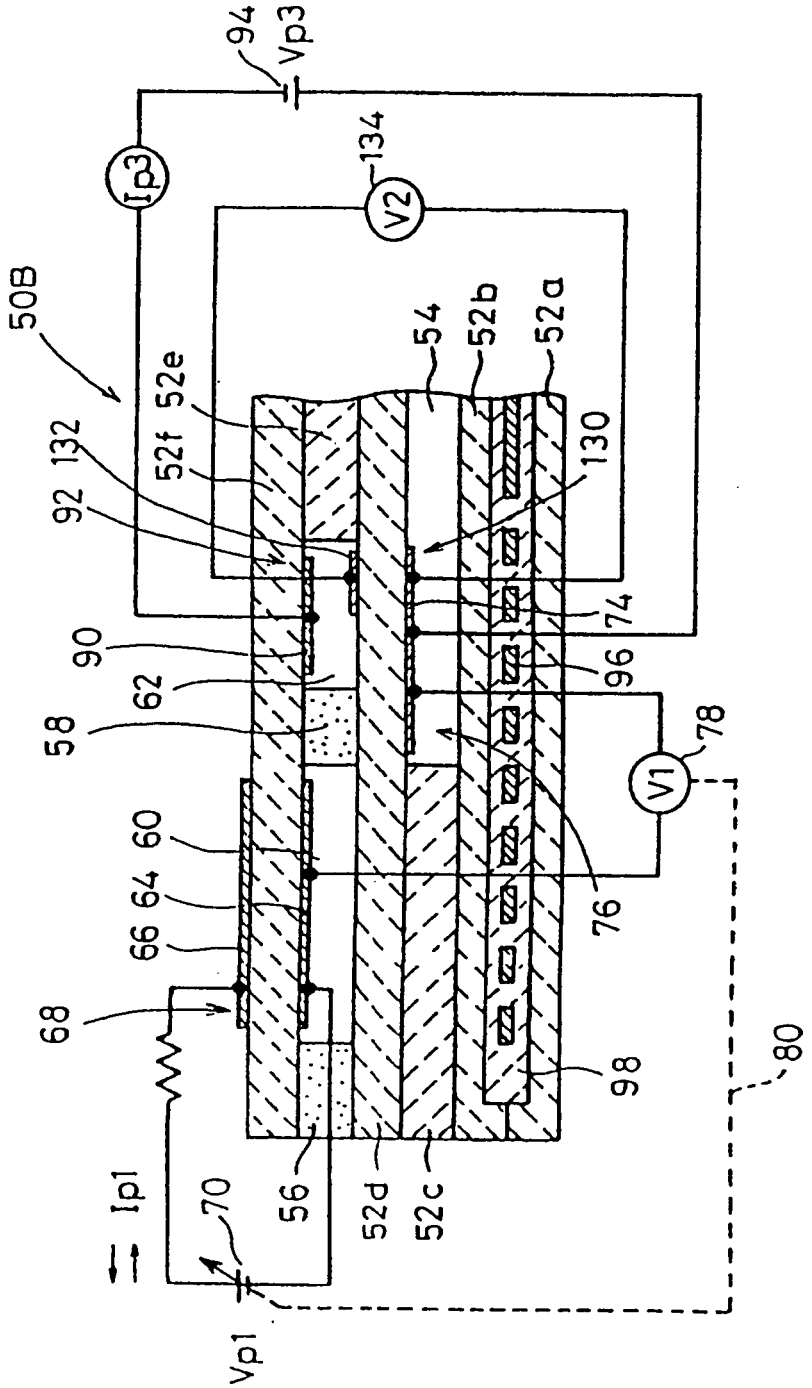
94
Vp3
Ip3
134
V2
50B
54
52b
52a
52e
52f
132
92
130
74
90
96
62
58
78
V1
60
64
66
76
68
98
80
Ip1
70
56
52d
52c
Vp1

FIG. 8

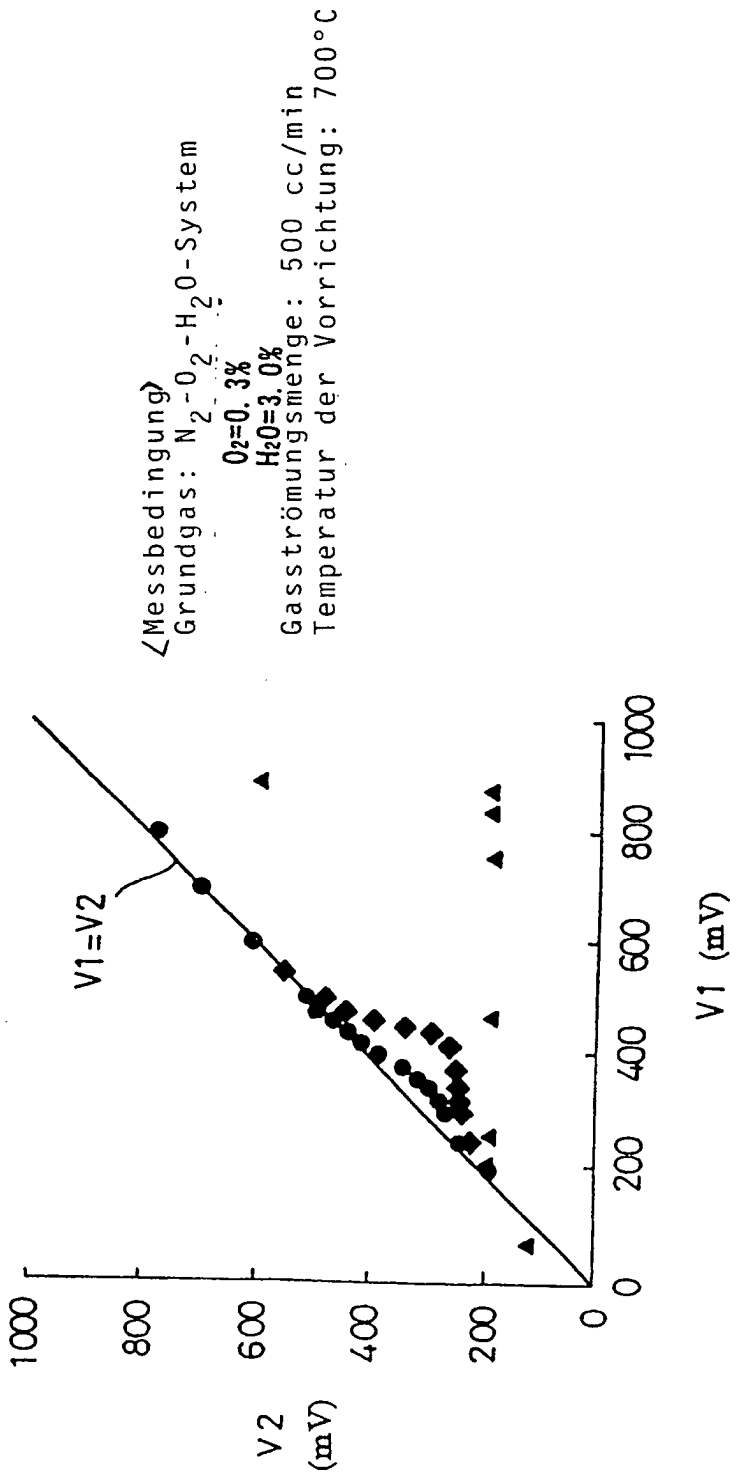
<Messbedingung>
Grundgas: N_2-O_2-H_2O-System
O_2=0.3%
H_2O=3.0%
Gasströmungsmenge: 500 cc/min
Temperatur der Vorrichtung: 700°C
V1=V2
1000
800
600
400
200
0
200
400
600
800
1000
V2 (mV)
V1 (mV)

FIG.9

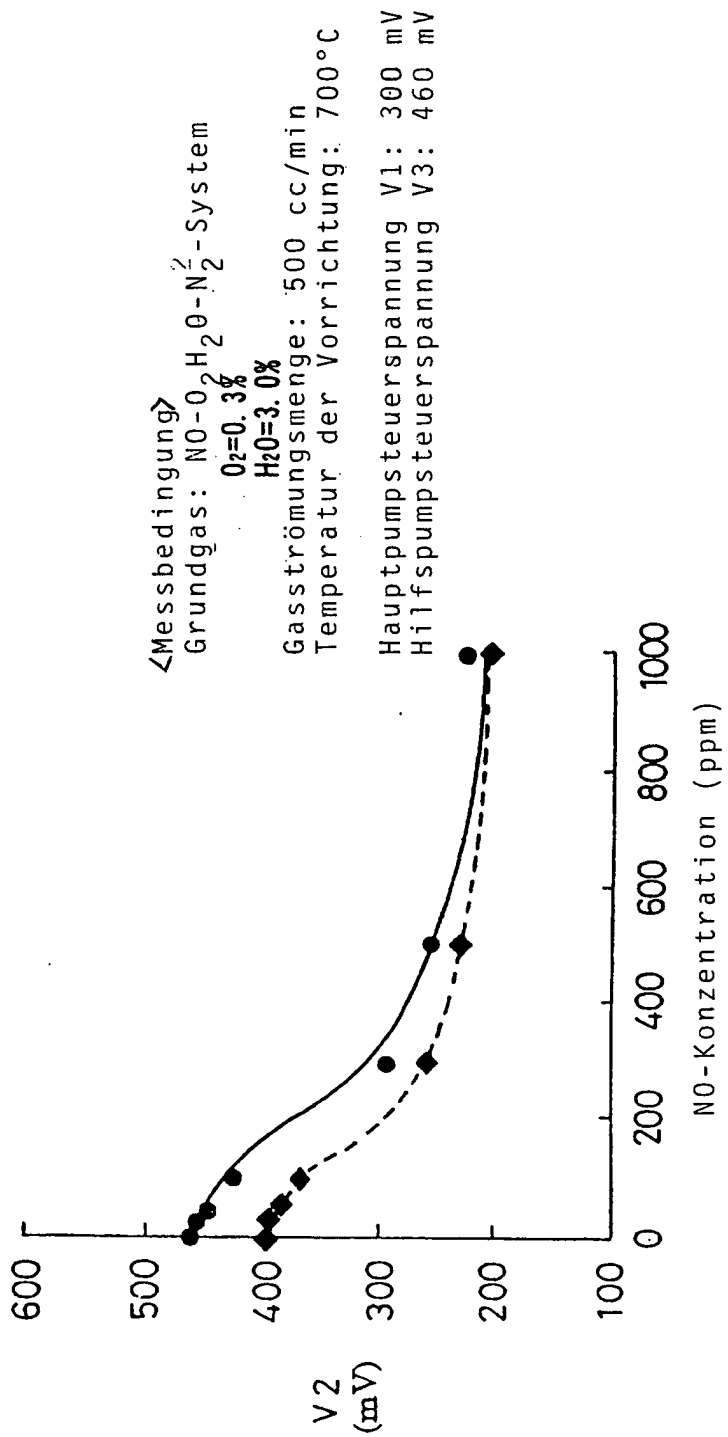
<Messbedingung>
Grundgas: NO-O2H2O-N2-System
O2=0.3%
H2O=3.0%
Gasströmungsmenge: 500 cc/min
Temperatur der Vorrichtung: 700°C
Hauptpumpsteuerspannung V1: 300 mV
Hilfspumpsteuerspannung V3: 460 mV
V2 (mV)
600
500
400
300
200
100
0
200
400
600
800
1000
NO-Konzentration (ppm)

FIG.10

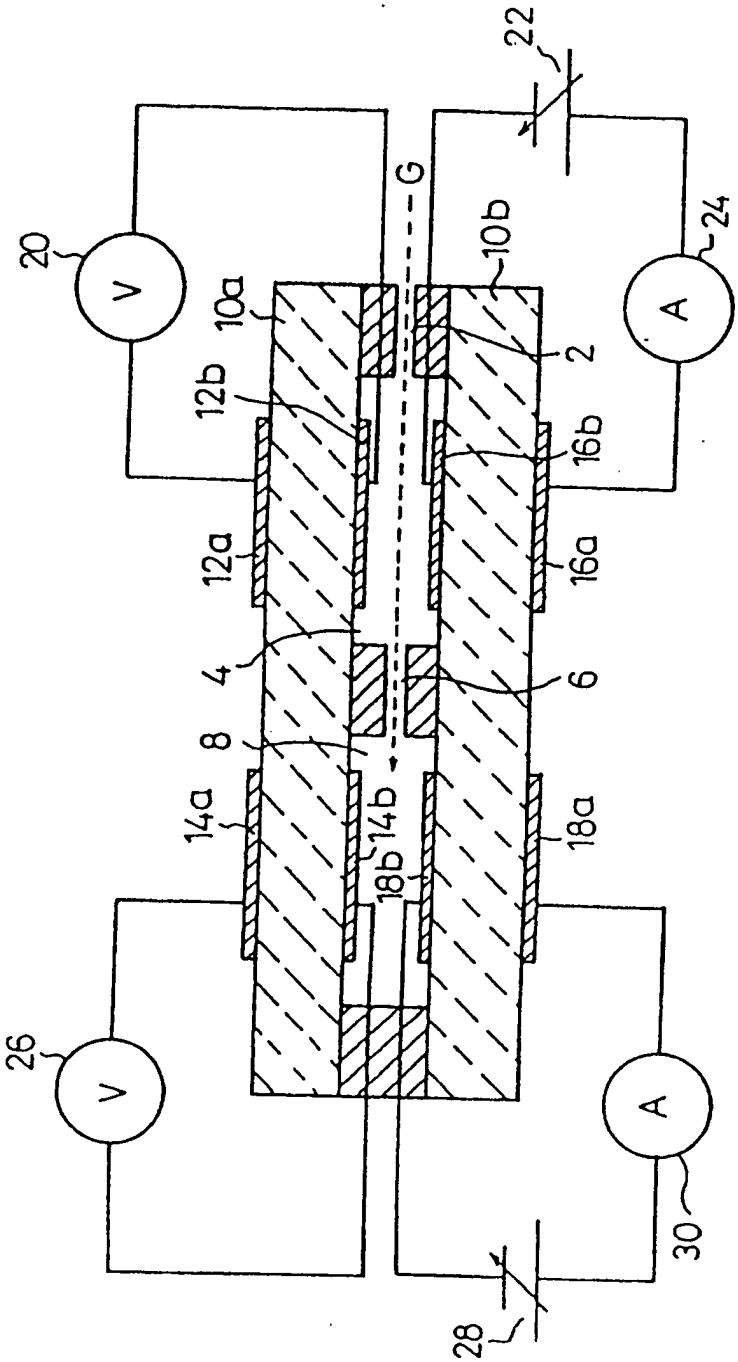
22
G
20
V
10b
10a
24
A
2
12b
16b
12a
16a
4
6
8
14a
14b
18b
18a
26
V
A
30
28

FIG.11

