[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G01N 27/407

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97119559.5

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1166943C

[22] 申请日 1997.9.25 [21] 申请号 97119559.5

[71] 专利权人 里肯株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 清田文夫 长谷井正治 中野内幸雄
审查员 孟海燕

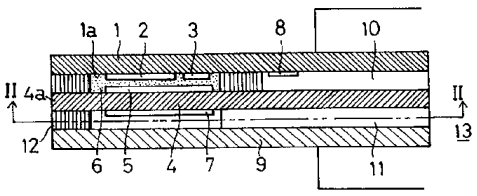
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 氮的氧化物的测定方法以及检测器

[57] 摘要

提供了检测待测气体中氮的氧化物的一种方法和一种检测器，其中，含有 NOx 和干扰气体的待测气体通过一个氧供给装置 4 进入测定室 1a，通过氧供给装置 4 向测定室提供的氧或氧离子把干扰气体氧化。 以在用于检测氧气和 NOx 气体的第一个电极 2 和用于检测氧气的第二个电极 3 之间产生的 EMF 的大小为基础，检测待测气体中 NOx 的总量。



ISSN1008-4274

1、一种检测待测气体中的氮的氧化物的方法，包括下列步骤：

向测定室中提供含有 NO_x 和至少一种干扰气体的待测气体；

通过一个氧供给装置向所说的测定室中提供氧或氧离子氧化待测气体中的所说的干扰气体和 NO 气体；

以在检测氧气和 NO_2 气体的第一个电极和检测氧气的第二个电极之间直接产生的 EMF 的大小为基础，检测 NO_x 的总量。

2、根据权利要求 1 的方法，还包括通过一个离子导体和所说的氧供给装置确定所说的测定室，所说的离子导体带有安装在所说的测定室上的所说的第一个和第二个电极，所说的第一个电极对氧气和 NO_x 气体具有活性，所说的第二个电极对氧气具有活性，所说的氧供给装置对着所说的第一个和第二个电极安装。

3、根据权利要求 2 的方法，还包括加热所说的离子导体和氧供给装置。

4、一种氮的氧化物检测器，包括：

一个离子导体，

一个固定在所说的离子导体上的、对氧气和 NO_x 气体具有活性的第一个电极，

一个固定在所说的离子导体上的、对氧气具有活性的第二个电极，

一个对着所说的第一个和第二个电极安装、并与第一个和第二个电极一起确定了一个测定室的、用于向所说的测定室提供氧的氧供给装置，

其中，向所说的测定室供给含有 NO_x 和干扰气体的待测气体，使得所说的干扰气体被通过所说的氧供给装置提供的氧或氧离子氧化，以在第一个和第二个电极之间产生的 EMF 的大小为基础，检测待测气体中 NO_x 的总量。

5、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，其中，所说的第一个电极有一个氧化物电极和一个收集器。

6、根据权利要求 5 的氮的氧化物检测器，其中，所说的氧化物电极用过渡金属或对氧气和 NO_x 气体具有活性的金属的复合氧化物层或氧化物层形成；所说的收集器用铂(Pt)制成。

7、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，还包括一个在所说的测定室中载负氧化催化剂的催化层。

8、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，其中，暴露于待测气体中的所说的第一个电极对氮的氧化物和氧气具有敏感性；

暴露于待测气体中的所说的第二个电极对氮的氧化物的敏感性低于所说的第一个电极，对氧气的敏感性与所说的第一个电极基本相等。

9、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，其中，所说的氧供给装置包括一个氧离子导体，一个安装在所说的氧离子导体位于测定室外的一侧上的阴极，和一个安装在所说的氧离子导体位于测定室内的一侧上的阳极，在测定室中为待测气体提供氧离子或活性氧。

10、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，还包括在所说的离子导体上的参比电极，暴露于大气或与待测气体隔绝的恒定含氧量的气体中，以测定所述测定室中的准确氧浓度，并且校正 NO_X 浓度的漂移，所述 NO_X 浓度是通过在所述测定室中的第一个电极和第二个电极之间的电动势而获得的。

11、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，其中，所说的氧供给装置能够提供过量的氧，超过待测气体中还原性气体的氧化反应当量。

12、根据权利要求 11 的氮的氧化物检测器，其中，所说的氧供给装置的阳极由贵金属或具有氧化催化能力的金属制成，选自 铂(Pt)、钯(Pd)、铱(Ir)、银(Ag)或者它们的合金，或者这些金属和金属氧化物的复合物。

13、根据权利要求 9 或 12 的氮的氧化物检测器，其中，所说的阳极具有双层结构，包括氧化催化层。

14、根据权利要求 7 的氮的氧化物检测器，其中，所说的待测气体通过在所说的氧供给装置内的所说的多孔阳极或与所说的阳极接触的多孔催

化层流向所说的第一个电极。

15、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，还包括用于加热所说的离子导体和氧供给装置的加热装置。

16、根据权利要求 4 的氮的氧化物检测器，其中所述第一个电极包括一个 $NiCr_2O_4$ 层。

17、一种检测待测气体中的氮的氧化物的方法，包括下列步骤：

向测定室中提供含有 NO_x 和至少一种干扰气体的待测气体；

通过一个氧供给装置向所说的测定室中提供氧或氧离子氧化待测气体中的所说的干扰气体和 NO 气体；

以在检测氧气和 NO_2 气体的第一个电极和检测氧气的第二个电极之间直接产生的 EMF 的大小为基础，检测 NO_x 的总量；

测定在所说的第二电极和参比电极之间的 EMF 以确定测定室中的准确氧浓度，其中所述参比电极暴露于大气或与待测气体隔绝的恒定含氧量的气体中，和

通过所述第二电极和参比电极之间的 EMF 来校正 NO_x 浓度的漂移。

18、一种检测待测气体中的氮的氧化物的方法，包括下列步骤：

向测定室中提供含有 NO_x 和至少一种干扰气体的待测气体；

通过一个氧供给装置向所说的测定室中提供氧或氧离子氧化待测气体中的所说的干扰气体和 NO 气体；

以在检测氧气和 NO_2 气体的由 $NiCr_2O_4$ 制备的第一个电极和检测氧气的第二个电极之间直接产生的 EMF 的大小为基础，检测 NO_x 的总量。

氮的氧化物的测定方法及检测器

本发明涉及一种气体检测器，具体地，涉及一种准确检测燃烧废气中的氮的氧化物的检测器。

随着近来环境污染问题的进一步加剧，越来越需要检测各种废气中的NO_x气体。以前技术中，检测氮的氧化物的方法包括 Saltzman 试剂法、Jacobs 法、检测管法和自动分析和记录氮的氧化物的方法。在 Saltzman 试剂法中，四氧化二氮以亚硝酸显色，通过光谱分光光度计或用于比色法的光电比色计进行测定。 Jacobs 法不同于 Saltzman 试剂法，其中，前者用碱液作为吸收液。自动分析和记录法包括一个连续记录四氧化二氮在 Saltzman 试剂法中的显色程度。检测管法在日本工业标准(JIS)K0104 中进行了规范化。在这方面，这些以前技术中的检测法是有缺点的，因为它们需要复杂且昂贵的设备，从而使它们既不能直接插入废气管中进行NO_x的连续监测，也不能装在带有发动机的交通工具上。

因此，现在需要开发小尺寸的制造成本低的固态NO_x传感器，使它们能够直接插入废气管中进行废气中NO_x含量的连续监测。已经研究了一些新型的固态NO_x传感器，但是，还没有开发出可以实用的传感器。例如，在日本专利公开 No. 4-142455 中所示，已经提出了研究阶段的固态NO_x传感器，包括一个离子导体、连接在所说的离子导体上的硝酸盐辅助电极和在离子导体中提供的参比电极，暴露于周围空气中测定在辅助电极和参比电极之间产生的电动势（以下称为(EMF)）。同时，也报道了一种新型的这样的传感器，其中，两个电极都暴露于相同的待测气体的气氛中以简化其结构。这样的传感器具有较低的耐热性，所以是有缺点的，因为辅助电极使用的硝酸盐的熔点上限是 450 ℃。此外，由于硝酸盐极易受水分影响而产生性能恶化，长期使用时表现出不稳定的性能，所以是有缺点的。

另一方面，已经发明了使用各种氧化物的半导体传感器，它们具有导电性可变的半导体特性。具体地，在这样的半导体传感器中，当NO_x气体与

氧化物接触时，NO_x气体主要吸附在氧化物的表面上，从而引起氧化物电导率的变化，但是这种传感器缺点在于温度超过 500 ℃时，半导体的输出随气体的化学吸附的性能恶化迅速降低。发明者以前提出了一种电动势类型的NO_x传感器，包括各种氧化物的检测电极，已经发现一些尖晶石结构的氧化物对于改进NO_2气体的敏感性是有效的。这样的电动势类型的NO_x传感器是非常优异的，因为可以以其简单的结构形成较好的尺寸，而且在 500 ~ 700 ℃范围内可以有效地操作。此外，用适当选择的氧化物电极，它对 NO 或NO_2单一的气体具有足够的敏感性。

但是已经发现在这样的电动势类型的NO_x传感器中的氧化物电极的敏感性可能受到碳氢化合物气体的干扰。而且，当 NO 和NO_2气体与这样的传感器中的特定类型的氧化物制成的电极接触时，产生的 EMF 向相反的方向变化。因此，由于共存的 NO 和NO_2气体相互干扰从而对待测气体的检测产生有害的作用，因而会出现问题。

在日本专利公开 No. 5-157715 中表示的一种半导体型气体传感器，通过在检测待测气体中的氮的氧化物时用氧泵提供的氧气燃烧和氧化除去了还原性气体。详细地，在这种气体传感器中，待测气体通过一个通道引入到一个装有传感器的氧化室内，被通过包括固体电极的氧泵向所说的氧化室内提供的分子氧氧化。随后把待测气体通过催化剂层从所说的氧化室送入测量室中，在测量室内，通过SnO_2电阻型或 SAW （表面声波）型非选择性氮的氧化物传感器检测氮的氧化物。

但是，这种类型的非选择性氮的氧化物传感器的缺点在于它易于受氧浓度变化引起的特性变化的影响，从而使传感器的电阻随氧的活性吸附和脱附而波动，并且使它在高温下产生特性变化。此外，由于这种传感器必须暴露于恒定氧含量的气氛中，所以它至少需要控制气氛中氧含量的辅助装置。因此，明显的是，在日本专利公开 No. 5-157715 中表示的气体传感器需要复杂的结构，才能准确检测氮的氧化物的存在，而且应该改进这种气体传感器的特性变化。

本发明的一个目的是提供一种传感器，能够检测氮的氧化物而不会因为其它气体的存在对待测气体的检测有干扰或任何有害作用。

本发明的另一个目的是提供一种能够在高温下准确检测氮的氧化物的检测器。

本发明的另一个目的是提供一种结构简单的氮的氧化物检测器使其能够直接插入到废气管中。

根据本发明的检测氮的氧化物的方法包括以下步骤，向测量室中提供含有 NO_x 和至少一种干扰气体的待测气体；通过氧供给装置向所说的测量室中提供氧或氧离子把待测气体中的干扰气体和 NO 氧化；以用于检测氧气和 NO_2 气体的第一个电极和检测氧气的第二个电极之间产生的 EMF 的大小为基础来检测待测气体中的 NO_x 总量。因为干扰气体被氧或氧离子氧化，所以可以以用于检测氧气和 NO_2 的第一个电极和用于检测氧气的第二个电极之间产生的 EMF 为基础准确检测 NO_x 的总量，而不会由于干扰气体产生有害影响。

在本发明的一个实施方案中，本发明的方法可以包括通过离子导体和氧供给装置确定所说的测定室，修正由于氧浓度的变化和加热所说的离子导体和氧供给装置产生的 NO_x 的浓度漂移。所说的离子导体上有安装在所说的测定室上的第一个和第二个电极。第一个电极对氧气和 NO_x 气体是具有活性的，第二个电极对氧气是具有活性的。安装所说的氧供给装置使其对着第一个和第二个电极。

根据本发明的氮的氧化物检测器包括一个离子导体；固定在所说的离子导体上的对于氧气和 NO_x 气体具有活性的第一个电极，；固定在所说的离子导体上的对氧气具有活性的第二个电极；和一个用于向所说的测定室中供氧的氧供给装置，安装这个氧供给装置使其对着第一个电极和第二个电极，并与第一个电极和第二个电极一起构成所说的测定室。向所说的测定室中提供含有 NO_x 和干扰气体的待测气体，使得干扰气体被通过氧供给装置向测定室提供的氧或氧离子氧化，以在第一个电极和第二个电极之间产生的 EMF 的大小为基础检测待测气体中的 NO_x 总量。

在本发明的一个实施方案中，所说的第一个电极有一个氧电极和一个收集器。所说的氧电极由一层一种或多种过渡金属或对氧气和 NO_x 敏感的金

属的氧化物制成的，所说的收集器由铂制成。可以提供一个催化层来载负测量室中的氧化催化剂。暴露于待测气体中的第一个电极对氮的氧化物和氧气具有敏感性，暴露于待测气体中的第二个电极对氮的氧化物的敏感性低于第一个电极，但是对氧气的敏感性与第一个电极相同。所说的氧供给装置包括一个氧离子导体、一个连接在氧离子导体一侧的阴极、和一个在测量室内并连接在氧离子导体另一侧的阳极，在测量室内为待测气体提供氧离子或活性氧。同时，在离子导体中提供一个参比电极，暴露于大气中或与待测气体隔绝的恒定含氧量的气体中。相对于待测气体中还原性气体的氧化反应当量来说，所说的氧供给装置能够提供过量的氧。氧供给装置的阳极用选自由铂(Pt)、钯(Pd)、铱(Ir)、银(Ag)或它们的合金，或者这些金属和金属氧化物的合金或混合物组成的组中的贵金属或具有氧化反应催化剂能力的金属制成。所说的阳极具有双层结构，包括氧化反应催化层。待测气体通过氧供给装置中的多孔阳极或与所说的阳极接触的多孔催化层流到第一个电极上。提供一个加热装置用于加热所说的离子导体和氧供给装置。

在下面的详细说明和附加权利要求书中，本发明的上述目的和其他目的将更为清楚。

图 1 是根据本发明的氮的氧化物检测器的剖视图。

图 2 是图 1 中沿 II-II 线的剖视图。

图 1 表示了根据本发明的氮的氧化物检测器的基本构造。所说的氮的氧化物检测器包括一个离子导体 1；一个通过与氧离子导体 4a 与所说的离子导体 1 相对连接的氧供给装置 4；通过垫片 12 固定在所说的氧供给装置上的陶瓷基板 9；在由所说的离子导体 1、氧离子导体 4a 和氧供给装置 4 确定的测定室内的第一个电极和第二个电极 2 和 3。

所说的氧供给装置 4 包括所说的氧离子导体 4a；一个在测定室 1a 中固定在氧供给装置 4 上的阳极 5；和一个在由所说的氧供给装置 4、垫片 12 和陶瓷基板 9 确定的用于与大气 13 相通的通道 11 中的固定在所说的氧供给装置上的阴极 7。第一个和第二个电极 2 和 3 相互之间以一定的间隙

布置，并对着阳极 5，在测定室 1a 中，在第一个电极和第二个电极 2 和 3 与阳极 5 之间形成一个小的空隙。所说的氧供给装置 4 、阳极 5 和阴极 7 作为氧泵通过阴极 7 、氧供给装置 4 和阳极 5 把通道 11 中的氧送到测定室 1a 中。为此，所说的阴极 7 用从氧的离子化方面性能优异的材料制成，并在通道 11 内以一定的空隙与所说的陶瓷基板相对安装。测定室 1a 中充满带有氧化反应催化剂的多孔催化层 6 ，为待测气体形成了扩散通道。催化层 6 有两个相对的侧面 6a 和 6b ，这两个面都暴露于从发动机排出的废气中，使得待测气体通过扩散从侧面 6a 和 6b 流过催化层 6 和多孔阳极 5 进入测定室 1a ，从而使测定室中 1a 中的第一个电极和第二个电极 2 和 3 暴露于通过催化层 6 的相同的待测气体中。阳极 5 布置在侧面 6a 和 6b 附近沿待测气体的扩散途径在第一个电极 2 的上游。没有表示出来，但是第一个电极 2 包括一个带有过渡金属或对氧和 NO_x 气体敏感的金属的复合氧化物层或氧化物层的氧电极和一个铂收集器，使得第一个电极 2 对氧气和 NO_x 具有活性。第二个电极 3 由对氧气具有活性的铂制成，对氧气很大当量程度的敏感性，但是第二个电极 3 对于 NOx 具有与第一个电极 2 有不同的催化剂化学活性。因此，第二个电极 3 没必要象第一个电极 2 那样使其材料很均匀。同时，在所说的离子导体 1 中提供参比电极 8 ，暴露于在所说的离子导体 1 和氧供给装置之间形成的孔 10，从而使参比电极 8 暴露于大气中或通过孔 10 的一定含氧量的气体中。

例如，所说的离子导体 1 可能含有一般用作氧离子导体的氧化钇稳定氧化锆。第一个电极 2 对于氮的氧化物和氧气具有敏感性，而第二个电极 3 对氮的氧化物的敏感性比第一个电极低，但是第二个电极 3 对氧气的敏感性与第一个电极 2 在基本相同的水平上，通过在第一个电极和第二个电极 2 和 3 之间产生的 EMF 的大小即可检测 NOx 的浓度。

所说的氧供给装置 4 能够为所说的测定室 1a 中的待测气体提供足够的氧离子和活性氧，使得过量的氧大大超过待测气体中的还原性气体的氧化反应当量，从而通过用由所说的氧供给装置 4 提供的氧或氧离子氧化干扰气体，排除干扰气体，干扰气体一般为碳氢化合物气体或一氧化碳气体，而不会由于在氧化当量附近的供氧量不足使传感器的输出产生不良的波

动。所说的氧供给装置 4 的氧离子导体 4a 布置在向第一个电极 2 提供的待测气体的扩散通道上，使得它通过在所说的氧供给装置的阳极 5 和阴极 7 之间施加恒定的电压，作为氧泵进行运行。在这种情况下，在与第一个电极 2 相连的待测气体的扩散通道上布置在测定室 1a 中提供氧离子或活性氧的阳极 5 。不限制所说的氧供给装置提供的过量的氧大大超过待测气体或 NO 气体中的还原性气体的氧化当量，因为对于通过从第一个电极 2 的输出扣除第二个电极 3 的输出以消除氧的干扰来检测氮的氧化物来说，过量的氧没有影响。因此，在与第一个电极和第二个电极 2 和 3 接触的待测气体的氧含量的波动对氮的氧化物的检测没有影响。所说的氧供给装置 4 能够提供使待测气体中的干扰气体全部氧化所需要的氧，在氧供给装置 4 的运行过程中，不需要限制氧供给装置提供的氧的量，这与半导体传感器不同，半导体传感器需要严格限制向半导体传感器所在的气氛中提供的氧量。所说的氧供给装置 4 的阳极 5 优选的是用选自由铂(Pt)、钯(Pd)、铱(Ir)、银(Ag)或它们的合金或者这些金属和金属氧化物的合金或复合物组成的组中的具有氧化催化能力的贵金属或金属制成。所说的阳极 5 可以包括一个附加的与用金(Au)或其它导电金属制成的阳极 5 的主体接触的氧化催化层。同时，所说的阳极 5 具有双层结构，包括氧化催化层。

在根据本发明的氮的氧化物检测器中，所说的氧供给装置 4 的阳极 5 可以用贵金属或对于氧化催化具有高活性的金属制成，选自由铂(Pt)、钯(Pd)、铱(Ir)、银(Ag)或这些金属的合金组成的组中。否则，也可以在阳极 5 的电极上形成高活性的催化剂的涂层。从送料出口的阳极 5 提供气化的氧分子，氧离子或氧分子吸附在阳极 5 的电极表面或与电极表面接触的固相表面。已经发现，在阳极 5 的电极表面或固相表面上的氧离子或氧分子比气化的氧分子具有更大的化学活性。因此，吸附在阳极 5 和催化层 6 的表面上的氧离子或氧分子与干扰气体结合，而氧供给装置的阳极 5 只提供分子氧或气态氧。在这种情况下，在阳极 5 和催化层 6 的表面上吸附的氧可以比从阳极 5 提供的氧更有效地利用提供的氧。

为了更有效地利用氧，可以调整为待测气体提供通道的阳极 5 或催化层 6 的气孔率，为待测气体提供要求水平的扩散阻力，促进干扰气体与由

阳极 5 提供的氧反应，并吸附在阳极 5 和催化层 6 的表面上，加速干扰气体的氧化反应。

在检测待测气体中含有的氮的氧化物时，所说的氮的氧化物检测器固定在内燃机的废气管中，使催化层的侧面 6a 和 6b 暴露于废气管中的作为待测气体的废气中，使检测器的孔 10 和通道 11 与大气相通。因此，待测气体通过扩散从侧面 6a 和 6b、多孔催化层 6 和多孔阳极 5 流入测定室 1a，使第一个电极和第二个电极 2 和 3 暴露于可能含有 NO_x 和干扰气体的待测气体中。另一方面，在氧供给装置的阳极 5 和阴极 7 之间施加预定水平的电压，运行由氧供给装置 4、阳极 5 和阴极 7 形成的氧泵。当干扰气体通过电极 5 和催化层 6 时，用从氧供给装置向测定室 1a 提供的氧离子或活性氧把待测气体中含有的干扰气体氧化成非活性的水或二氧化碳，从而从待测气体中除去干扰气体。

废气中通常含有大量的 NO 和 NO_2 以及少量的 N_2O、N_2O_3 和 N_2O_5。所以，待测气体中含有的 NO_x 包括 NO、NO_2 和其它气体。当第一个电极 2 检测到大量的 NO_2 和 NO 时，在与 NO_2 接触时产生正（+）的输出，在与 NO 接触时产生负（-）的输出，由于 NO 产生的负输出抵销了 NO_2 产生的正输出，所以，如果 NO 没有氧化，就会妨碍 NO_x 的准确测量。因此，认为在第一个电极 2 的输出中 NO 和 NO_2 相互干扰，因为第一个电极 2 与 NO 和 NO_2 接触时，两种气体产生相反方向的 EMF，使检测器的输出极性相反。

虽然待测气体中含有 NO 和 NO_2，但是，可以避免 NO 气体产生的干扰，因为通过使 NO 与由氧供给装置提供的氧离子或活性氧结合可以把 NO 氧化成为 NO_2。第一个电极 2 与总量的 NO_2 接触时产生正输出，所说的总量的 NO_2 是待测气体中的 NO_x 的总和，所以 NO_x 的总量可以以 NO_2 的总量检测出来。当含有 NO_x 的待测气体与第一个电极和第二个电极 2 和 3 接触时，第一个电极 2 检测待测气体中含有的 NO_2 和氧气产生的氧的化学势，第二个电极检测待测气体中含有的氧气的化学电势，所以，通过在第一个电极和第二个电极 2 和 3 之间产生的 EMF 可以检测 NO_x 气体。由于测量第一个电极和第二个电极 2 和 3 之间的电势差来检测 NO_x 气体的量，所以可以消除氧气的影响。所以检测到的输出没有试样中的氧气含量，没有氧气的干扰。

把待测气体沿侧面 6a 和 6b 的扩散通道引入到测定室 1a 中，通过阳极 5 到第一个电极 2 。在这种情况下，优选的是形成待测气体的单向流动通道，通过催化层 6 到第一个电极 2 ，沿所说的扩散通道提供氧供给装置的阳极 5 。优选的是把阴极 7 安装在与大气相通的通道 11 内，但是如果待测气体中含有足够的氧气，也可以暴露于待测气体中。

如果由于导致测定精确度降低的氧气的影响，不能完全精确地检测 NO_x 气体，主要是 NO_2，可以在支持第一个电极和第二个电极 2 和 3 的离子导体 1 上提供一个参比电极，并把参比电极暴露于大气或与待测气体隔绝的恒定含氧量的气体中。随着氧含量的增大，虽然少量的氧气对检测几乎没有影响，但是由于在测定室 1a 中含有大量的氧气，平衡电势向产生 NO_2 的方向漂移，在第一个和第二个电极 2 和 3 之间会产生少量的 EMF 。因此，氧含量的增大会引起 EMF 的降低和检测精确度的下降。在这种情况下，通过在第二个电极 3 和与大气或恒定含氧量的气体相通的参比电极 8 之间产生的 EMF 可以准确测量氧气含量，因为所得的 EMF 准确地反映了第二个电极 3 周围的氧气浓度，检测器的 NO_x 的输出可以校正消除由氧气浓度产生的 NO_x 浓度漂移。但是，未必一定需要参比电极 8 ，因为 NO_2 的离解平衡存在于非常高的氧浓度下，所以，所说的检测器通常不存在用参比电极 8 补偿的问题。

为了在良好的条件下运行离子导体 1 和氧供给装置 4 ，有必要在其元件的最佳温度加热，但是也可以用作为待测气体的废气或周围的高温气体来进行加热。而且，所说的检测器也可以装备自加热装置或整体的加热器把检测器加热到最佳运行需要的预定的高温。在图 1 所示的实施方案中，陶瓷基板 9 可以包括一个安装在其中的加热器使其可以通过垫片 12 连接到氧供给装置 4 上形成通道 11 。同时，也可以在离子导体 1 或陶瓷基板 9 的表面上形成薄膜热电偶用于检测器温度的反馈控制，例如，可以通过丝网印刷法形成所说的薄膜热电偶。另外，检测器的输出可以基于检测器和待测气体的温度输出信号进行校正。

本发明不局限于图 1 示例表示的实施方案的结构，在布置、构型、元件和材料方面自然可以向所说的实施方案添加各种变化。当然，所说的离子导体 1 和第一个和第二个电极 2 和 3 不局限于上述的材料和结构，只要

它们能够满足权利要求书的目的。

为了准备根据本发明的氮的氧化物检测器的试样，用 8mol%氧化钇稳定的氧化锆制备了 0.25mm × 5mm × 50mm 的三个用于离子导体 1 、氧供给装置 4 和陶瓷基板 9 的氧化锆基板。第一个氧化锆基板放在一个 RF 溅射装置中，通过在氩和氧混合气体气氛中溅射，在第一个氧化锆基板上形成 $NiCr_2O_4$ 层。然后通过丝网印刷法在 $NiCr_2O_4$ 层上和第一个氧化锆基板的两个区域上涂敷铂(Pt)浆形成离子导体 1 ，离子导体 1 上有 $NiCr_2O_4$ 层和铂的第一个电极 2 、铂的第二个电极 3 和铂的参比电极 8 。同时，在第二个氧化锆基板的上表面和下表面的两个区域上涂敷铂浆形成氧供给装置 4 。在加热炉内焙烧所说的第一个、第二个和第三个氧化锆基板。随后，在第二个氧化锆基板的上表面的铂区域上提供一个 Bi_2O_3 层，形成氧供给装置 4 的阳极 5 。然后把带有铂加热器的氧化铝加热板安装在第三个氧化锆基板上，并使氧化铝板对着氧供给装置 4 的阴极 7 。用高熔点的玻璃胶把这三个氧化锆基板与氧离子导体 4a 和垫片 12 安装在一起并形成图 1 所示的结构，使氧供给装置 4 和陶瓷基板 9 固定后在其间形成与大气相通的通道 11 、同时，把带有加热器的氧化铝加热板暴露于大气中，这样就得到了所说的氮的氧化物检测器。

在使用中，在所说的氧化铝加热板上施加电压加热所说的检测器加热到约 650 ℃的温度。在阳极 5 和阴极 7 之间施加 1V 的直流电以激活氧供给装置 4 。下面的表 1 表示了发明者的带有氧供给装置 4 的检测器和没有氧供给装置的对比检测器的试验结果。

表 1 表示了利用恒定浓度的待测气体评价根据本发明的氮的氧化物检测器性能的结果，待测气体的浓度为： 50ppm 的 4 % 的氧气(O_2)，其余为氮气(N_2)。从实施例 4 、 5 、 6 和 8 可以理解，通过用氧供给装置 4 提供的氧氧化干扰气体可以明显地避免干扰气体的有害影响。

表 1

编号	待测气体	干扰气体	氧供给装置	检测器输出	干扰的产生

1	NO_2	未引入	未工作	62mV	
2	NO	未引入	未工作	-30mV	
3	NO_2	C_3H_6 50ppm	未工作	41mV	有
4	NO_2	C_3H_6 50ppm	工作	58mV	没有
5	NO_2	NO 50ppm	未工作	51mV	有
6	NO_2	NO 50ppm	工作	65mV	没有
7	NO	C_3H_6 50ppm	未工作	-22mV	有
8	NO	C_3H_6 50ppm	工作	-27mV	轻微

由于在氧含量约为 0 % 的待测气体和氧含量约为 20.9 % 的空气之间的氧浓度差，在第二个电极 3 和参比电极 8 之间产生了 EMF 约为 100mV 的电流。因此明显的是，在第二个电极 3 和参比电极 8 之间产生的 EMF 可以作为待测气体氧浓度的特征值。

根据本发明的氮的氧化物检测器适合于检测带有干扰气体的氮的氧化物含量的检测，特别是发动机的废气。这种检测器也可以通过检测废气中的 NO_2 的含量检测带有催化剂和空气/燃料比值传感器的废气净化系统的失效和反常运行。

表 2

编号	待测气体 50ppm	干扰气体	氧供给装置	检测器输出	总量中 NO_x 的检测
9	NO_2	未引入	未工作	58mV	
10	NO	未引入	未工作	-26mV	
11	NO_2	未引入	工作	60mV	
12	NO	未引入	工作	56mV	
13	NO_2	NO 50ppm	未工作	38mV	未检测到
14	NO_2	NO 50ppm	工作	66mV	检测到
15	NO_2	NO 50ppm C_3H_6 50ppm	工作	65mV	没有干扰地检测到

在这方面，本发明的检测器通过用氧或氧离子氧化干扰气体，同时通过测定在检测氧气和NO_2气体的第一个电极2和检测氧气的第二个电极3之间产生的EMF大小来检测NO_x的量，可以避免干扰气体的影响。

制备了另外的类似于上述实施方案的氮的氧化物检测器的试样，并且在不同于上述实施方案的模式工作以评价氧供给装置4的检测性能。表2表示了评价结果。从表2可以看出，本发明的氮的氧化物检测器不受任何负输出的干扰气体的影响，通过试样No. 14尤其可以表示出这一点，所说的检测器表明，NO待测气体的输出类似于NO_2。明显的是，这些试验结果表明，本发明的氮的氧化物检测器可以准确检测NO_x的总量。

本发明的工作模式不局限于上述实施方案，在实施方案中可以进行各种改进。例如，代替催化剂层6，测定室1a可以充满阳极5。

根据本发明的检测器可以具有下列特征:

(1) 所说的检测器可以准确检测氮的氧化物的量。

(2) 所说的检测器可以在高温下准确运行。

(3) 对于氮的氧化物的精确检测，可以避免碳氢化合物气体或NO气体等干扰气体的干扰。

(4) 所说的检测器可以直接插入高温废气中。

(5) 所说的检测器可以制成小的尺寸和简单的结构。

图1

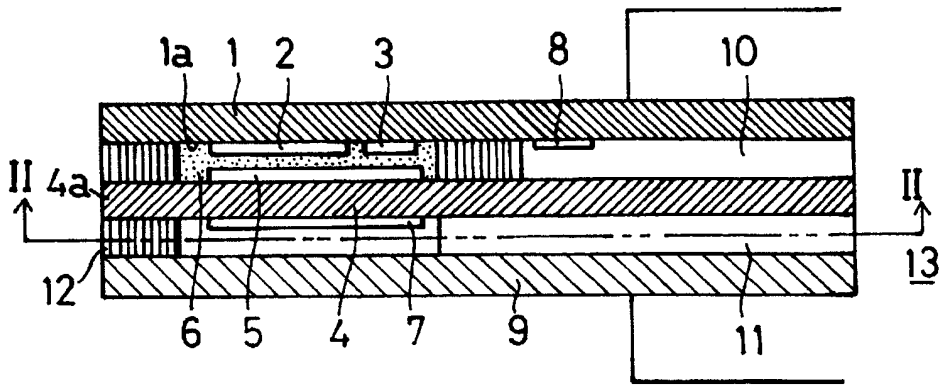


图 2

