(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G01N 27/419

(45) 공고일자 2000년03월02일
(11) 등록번호 10-0245322
(24) 등록일자 1999년11월29일

(21) 출원번호	10-1994-0702672	(65) 공개번호	특1995-0700536
(22) 출원일자	1994년08월04일	(43) 공개일자	1995년01월16일
(86) 국제출원번호	PCT/DE 93/01164	(87) 국제공개번호	WO 94/15206
(86) 국제출원일자	1993년12월07일	(87) 국제공개일자	1994년07월07일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	P42 43 734.2 1992년12월23일 독일(DE) P43 11 849.6 1993년04월10일 독일(DE)		

(73) 특허권자 로베르트 보쉬 게엠베하 클라우스 포스, 게오르그 뮐러
독일 데-70442 스투트가르트 포스트파흐 30 02 20
(72) 발명자 게르하르트 호이젤
독일 70372스튜트가르트 타우벤하임스트라쎄108
하랄트 뇌만
독일 71665바이힝겐/엔쯔바이힝겐 레멘스트라쎄29/1
요한 리겔
독일 74321 비티그하임-비싱겐 아이센베그 27
칼-헤르만 프리세
독일 71229 레온베르그 스트로가외스트라쎄 13
베르너 그륀발트
독일 70839 게를링겐 뢰메르베그 8
(74) 대리인 이병호

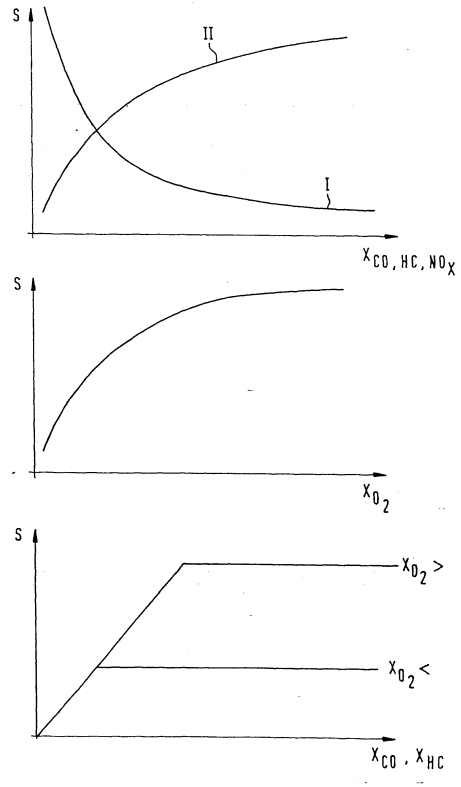
심사관 : 김상희

(54) 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기

요약

본 발명은 혼합기체의 성분 및 농도, 특히, 내연기관의 배기의 성분 및 농도를 검출하기 위한 감지기를 제공하기 위한 것이며, 감응구역을 갖는 측정소자와 산소펌프셀을 갖고, 펌프셀과 혼합기체의 사이에는 확산로가 제공되어 거기에는 산소의 구배(XO_2)와 검출될 기체성분의 구배(XCO)가 일정하게 형성되며, 그러한 구배들은 서로 반대방향이다. 측정소자는 확산로와 펌프셀에 관하여 감응구역에 초과량의 산소가 존재하게 구성된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

혼합기체의 선분 및 농도를 검출하는 감지기

[종래기술]

본 발명은 청구범위의 독립항에 기재된 전제부에 따른 혼합기체의 성분이나 농도 또는 양자모두를 검출하는 감지기에 관한 것이다.

감지기 및 작동기 비 9(1992년 판; 원어명은 'Sensors and Actuators B 9')와 233 내지 239면에는 일산화탄소(CO)의 농도를 검출하기 위한 일반적 형태의 감지기가 기재되어 있으며, 거기에서는, 펌프셀(pump cell)이 산소를 측정소자(measuring element)로 뿜어낸다. 이러한 경우에 21%의 O_2를 갖는 공기중의 CO인 경우에는 SnO_2 반도체형 기체감지기의 저항치는 N_2에 있는 CO인 경우보다 약 3배 이상 큰 값을 갖는다. 이러한 경우에 측정소자는 펌프셀이나 혼합기체에 대해 정해진 기준이 없이 측정실에 배치된다. 요구되는 것은 측정소자에 적절한 산소농도가 존재하는 것 뿐이다. 혼합기체에서 측정될 기체성분들은 오염물질의 성분처럼 낮게 정해진다.

또한, DE-OS 27 52 530호에는 기화연료의 전체(total fuel atmosphere)에서의 모든 가연성분의 총계를 측정하기 위한 방법이 기재되어 있으며 그러한 방법에서는 전기화학적 측정셀(electro-chemichal measuring cell)과 펌프셀이 제공된다. 그러한 측정셀은 가연성분의 고갈을 일으키도록 충분한 산소가 내실(inner chamber)속으로 뿜어낼 수 있을 정도로 펌핑력(pumping potential)을 설정한다. 측정셀에 화학량론적 혼합물이 항상 존재하도록 정확한 양의 산소가 뿜어진다. 이러한 경우에 펌핑유동(pumped flow)은 가연성분들의 비례의 척도로 이용되며, 그러한 펌핑유동은 펌프전극(pump electrode)에서의 가연성분들의 변이(conversion)로 인한 확산공(diffusion opening)을 통한 가연성분들의 확산율에 비례한다.

산소에 대한 교차감응성(cross sensitivity)때문에 펌프전극에서의 반응률은 배기 가스(exhaust gas)에서의 가연성분의 농도에 대한 아무런 직접적인 결론도 주지 않는다.

[본 발명의 장점]

본 발명은 측정소자의 감응구역의 알갱이의 표면적들을 산소로 과잉점유시킴으로써 산소 종도가 크게 변할지라도 감지 신호에 무시할 수 있을 만큼 작은 여향을 미친다 라는 사실을 이용한다. 이러한 상관관계는 예를 들어 제1a도와 같다.

본 발명에 따른 감지기는 혼합기체에서의 오염물의 성분과 오염물의 농도를 산소부분압, 또는, 혼합기체의 람다치(lambda value : λ)와 무관하게 검출할 수 있는 장점을 갖는다. O_2 교차감도는 크게 줄어든다. 또다른 장점으로는 감지기의 설계가 간단하고 공지의 범용 측정소자를 이용할 수 있다는 것이 있다. 측정

소자는 거기에 항상 과잉 산소가 존재하게 하는 방식으로 종래의 펌프셀과 함께 설계된다.

청구범위의 독립항에 기재된 감지기는 그 종속항에 기재된 수단들에 의해 좀 더 양호하게 개선될 수 있다. 보다 양호하게는 오염물의 농도를 측정소자가 고감도를 갖는 값으로 설정한다. 이러한 것은 반도체인 기체 감지기와 전기화학적 측정셀의 경우에는 오염물의 농도를 농도 변화가 최대 감도로 나타나게 설정함으로써 이루어진다. 이는 오염물의 농도가 낮을 때 이러한 종류의 감지기에서 흔히 있는 일이다. 제1b도는 오염물의 농도에 대한 감지신호의 변화의 상관관계로 CO와 HC의 경우에는 곡선 I로 NOx의 경우에는 곡선 II로 나타낸다. 열량감지기(calorimetric sensor)와 이온화검출기 (ionization detector)가 이용될 때는 측정소자가 충분히 큰 감지신호를 나타내도록, 측정소자가 있는 곳에서의 산소농도(XO_2)가 최대의 오염물의 농도를 위해 요구되는 값을 겨우 초과하게 하는 방식으로 기하학적 조건(다공성, 확산 저항) 및 펌프용량을 맞추는 것이 편리하다. 이는 제1b도와 제1c도에서 나타난다. 제1c도는 열량감지기의 감지신호가 오염물의 농도에 대해 선형비례적으로 상승하는 것을 도시한다. 결과적으로, 산소부분압이 일정하면 오염물의 농도(XCO)가 높을수록 감지신호도 커진다.

그러나, 양자의 경우의 모두에서, 산소농도(XO_2)가 오염물의 농도의 화학량론적인 요구치보다 큰 것이 산소교차감도(oxygen cross sensitivity)를 없애기 위한 설결조건다.

제1의 양호한 실시예는 펌프셀과 측정소자가 통합층시스템(integrated layer system : intergrated sensor type)을 형성하는 것이다.

그러한 실시예에서는 측정소자는 예를 들어 반도체인 기체감지기이다. 이러한 경우에 펌프로 뿜어낸 산소는 기상(gas phase)으로 공정에 들어감이 없이 백금전극에 의한 ZrO_2 고상전해물(solid electrolyte)의 부작용(spillover effects)에 의해 예를 들어 SnO_2 등과 같은 반도전체인 산화금속층으로 직접 전달된다. 이렇게 하여 펌프셀을 거쳐 산화금속(흡수된 산소)의 표면상태에 영향을 준다. 이러한 경우의 표면변화는 기상을 거쳐 확산하는 것보다 훨씬 빨리 이루어진다. 전기화학적 측정셀이 이용될 때도 마찬가지의 현상이 일어난다.

또다른 양호한 실시예는 펌프셀과 측정셀을 공간적으로 분리(별도의 감지기의 형태)하도록 구성된다. 이러한 구성은 확산채널의 크기가 그다지 말접한 공차를 가질 필요가 없게 하는 장점을 갖는다. 감지기의 기능의 재생성은 근본적으로 측정소자의 위치에 대한 채널길이의 비율이 가질 수 있는 정확도에 의해 결정된다.

산소펌프셀에 있는 산소가 이미 촉매용 전극상의 다공성 고상전해물체의 안쪽에 분자형태로 있을 때 매우 강력한 펌프셀이 제공된다. 확산채널을 거쳐 펌프로 뿜어질 산소를 공급하는 것이 충분한 산소를 펌프전극에 급속하기에 특히 양호하다. 또한, 펌프로 뿜어질 펌프셀의 산소가 덮개층으로 들어가는 구멍을 통해 공급되어 확산틈으로 안내될 때는 그 결과로 확산저항이 감소되기 쉽다.

세라믹박판들의 합판에 의해 경제적인 설계가 이루어지며, 거기에는 감지기를 작동시키기 위해 요구되는 저항가열기(resistance heater)가 통합되고, 흔히 전기절연용 Al_2O_3 세라믹박판들이 특히 적절하게 이용될 수 있음이 밝혀졌다.

[도면의 간단한 설명]

본 발명의 양호한 실시예를 도면을 참조하여 좀 더 상세히 설명한다.

제1a도는 일정한 오염물의 농도에서의 산소농도에 대한 감지신호의 변화를 나타낸 도면이고,

제1b도는 일정한 산소농도에서의 오염물의 농도에 대한 감지신호의 변화를 나타낸 도면이며,

제1c도 열량측정식 기체감지기의 감지신호를 산소농도와 오염물의 농도의 함수로 나타낸 도면이고,

제2a도 내지 제 2d도는 반도체인 기체감지기와 펌프셀을 갖는 통합감지기(integrated sensor)의 단면도이며,

제2e도는 제2d도에 도시된 감지기에 따른 산소농도와 CO농도의 곡선을 나타낸 도면이고,

제3a도는 반도체인 기체감지기와 펌프셀을 갖는 분리감지기(discrete sensor)의 단면도이며,

제3b도는 제3a도에 도시된 감지기에 따른 확산틈(diffusion gap)의 길이에 대한 산호농도와 CO농도의 곡선을 나타낸 도면이고,

제4a도는 전기화학적 측정셀과 펌프셀을 갖는 통합감지기의 단면도이며,

제4b도는 전기화학적 측정셀과 펌프셀을 갖는 분리감지기의 단면도이고,

제5a도는 열량측정식 기체감지기의 평면도이며,

제5b도와 제5c도는 제5a도에 따른 열량측정식 기체감지기와 O_2 펌프셀로 이루어진 통합감지기를 각각 도시한 단면도이고,

제5d도는 열량측정식 기체감지기와 O_2 펌프셀로 이루어진 분리감지기의 단면도이며,

제5e도는 제5d도에 도시된 감지기에 따른 확산틈의 길이에 대한 산소농도와 HC 농도의 곡선을 도시한 도면이고,

제6a도는 이온화검출기(ionization detector)와 O_2 펌프셀로 이루어진 통합감지기의 단면도이며,

제6b도는 이온화검출기와 O_2 펌프셀로 이루어진 분리감지기의 단면도이고,

제7a도는 측정기체의 입구를 도려낸 감지기의 측정기체쪽에서의 평단면도이며,

제7b도는 제7a도는 II-II선에 따른 단면도이고,

제7c도는 제7a도의 III-III선에 따른 단면도이다.

[양호한 실시예의 설명]

본 발명에 따른 감지기는 주로 두조류의 감지기로 실시될 수 있다.

A : 측정소자와 펌프셀간이 직접 연결된 감지기(통합감지기)

B : 측정소자와 펌프셀간이 공간적으로 분리된 감지기(분리감지기)

통합감지기(A)의 예는 제2a도 내지 제2c도와 제4a도와 제5a도와 제5b도 및 제6a도에 도시되어 있고, 분리감지기(B)의 예는 제3a도와 제4b도와 제5d 및 제6b도에 도시되어 있다. 통합감지기와 분리감지기의 중간형태도 가능하며, 그러한 예는 제2d도와 제5c도 및 제7a도에 도시되어 있다.

제2a도에는 통합감지기의 제1실시예가 도시되어 있다. 이러한 제1실시예의 감지기의 펌프셀(10)과 측정소자(20)로 이루어진다. 측정소자(20)는 이 경우에는 제1 및 제2의 측정전극(18,19)과 예를 들어 SnO_2 로 이루어지는 다공성의 반도체인 산화금속층(13)을 갖는 반도체인 기체감지기이다. 예를 들어 안정화한 산화지르코늄인 O_2 이온전도용 고상전해물(O_2 ion-conducting solid electrolyte)로 이루어진 박판형 (plate-shaped or foil-shaped)의 고상전해물캐리어(12 : solid electrolyte carrier)상에서 한 쪽의 큰 면에는 외부펌프전극(11)이 배치되고 반대쪽의 큰 면에는 내부 펌프전극(16)이 배치된다. 그러한 두개의 펌프전극(11,16)은 예를 들어 백금이나 백금서멧(platinum-cermet)으로 이루어진다. 예를 들어 Al_2O_3 절연층(15)이 캐리어 (12)의 앞서와 동일한 큰 면상에서 내부펌프전극(16)의 근처에 부착된다. 측정전극 (18)은 Al_2O_3 절연층(15)상에 있다. 산화금속층(13)은 내부펌프전극(16)과 측정전극 (18)위에 배치되어 감응구역을 이루고 내부펌프전극(16)은 그와 동시에 제2의 측정전극(19)을 이룬다. 그것은 확산막이(diffusion barrier)로서 작용할 다공성 보호층 (14)에 의해 산화금속층이 덮혀 있는 경우에 배기가스에 대해 보호하기에 편리하다.

제2b도에 도시된 통합감지기의 제2실시예에 따르며 내부펌프전극(16)만이 외부펌프전극(11)의 반대쪽의 큰 면상에 배치된다. 내부펌프전극(16)은 측정소자(20)를 위한 측정전극(19)으로도 이용된다. 산화금속층(13)상에서 내부펌프전극(16)의 반대쪽에는 제2의 측정전극(18')이 부착되며 그 위에는 보호층(14)이 배치된다. 그러한 측정전극(18')은 촉매작용상 불활성적이므로 오염물의 성분들이 측정전극상에서 산화되지 않는다.

제2c도는 4 전극구조(four-electrode structure)인 통합감지기의 제3실시예를 도시하고 있다. 이러한 실시예에 따르면 고상전해질캐리어(12)와 산화금속층(13)간에 배치된 내부펌프전극(16)은 펌핑작용만 한다.

산화금속층(13)상에는 내부펌프전극(16)의 반대쪽에 두개의 측정전극(18', 19')이 배치된다. 그러한 측정전극(18', 19')들은 모두 보호층(14)에 의해 덮혀 있다. 그러한 측정전극(18', 19')들은 또한 앞서 설명한 바와 마찬가지로 촉매작용상 불활성적이다.

서로 반대방향인 산소의 구배와 오염물의 구배가 제2a도와 제2b도 및 제2c도에 도시된 바와 같은 형태의 통합감지기에서의 다공성 산화금속층(13)에 형성된다. 내부펌프전극(16)으로부터 보호층(14)에서의 기체혼합물에 이르기까지 산소농도가 감소된다. 이와는 대조적으로 오염물의 농도는 보호층과 기체혼합물간의 계면에서 최대이고 내부펌프전극(16)으로 갈수록 감소한다.

통합형 감지기들은 전극(16)의 백금에 의해서나 캐리어(12)의 ZrO_2 에 의해 직접 범람효과에 의해 산화금속층(13)으로의 직접적인 산소전달이 가능하다. 결과적으로, 표면변화가 기상을 거친 산소의 확산보다도 훨씬 더 빨리 발생할 수 있다. 또한, 기상을 거친 확산의 경우에는 백금펌프전극의 표면으로부터의 산소의 방출단계와 산화금속반도체의 표면상에서의 산소의 흡수단계를 요구한다.

통합감지기와 분리감지기의 중간형태의 예시적 실시예가 제2d도에 도시되어 있다. 그러한 감지기는 그 전기적 연결관계와 함께 도시되어 있다. 그러한 예시적 실시예에 이용되는 공지된 형태의 펌프셀(10)도 도시되어 있다. 고상전해물(12)에는 확산채널(24)이 구비되고, 거기에는 외부펌프전극(11)이 배치된다. 펌프셀의 작동은 예를 들어 300℃이상의 작동 온도를 요구하며, 이를위해 절연부(27)에 매립된 히터(28)가 고상전해물(12)과 통합된다. 또한, 예를 들어 Al_2O_3 로 이루어진 다공성 절연층(25)이 펌프전극(16)과 다공성 산화금속층(13)간에 배치된다. 펌프셀(10)로부터 내부펌프전극 (16)으로 뿜어진 산소는 다공성 절연층(25)을 통해 산화금속층(13)으로 확산한다.

제2e도는 제2d도에 도시된 바와 같은 반도체인 기체감지기의 다공성 절연층 (25)과 산화금속층(13) 및 보호층(14)의 두께방향으로의 오염물의 농도 XCO와 산소농도 XO_2 의 변화곡선을 도시하고 있다. 그에 따르면, 산화금속층의 두개의 계면(S', S')에서의 오염물의 농도[XCO(S'), XCO(S')]는 그 점에서의 산소농도[XO_2 (S'), XO_2 (S')]보다 낮다. 그러므로, 측정 소자(20)의 감응구역에서 산소가 초과되어야 할 본 발명의 요건이 충족된다.

본 발명에 따른 감지기의 작동모드를 제2d도에 도시된 형태의 감지기를 기준으로 예시적으로 설명하겠다. 펌프전극(11, 16)간에 직류전압(Up)을 가함으로써 외부펌프전극(11)으로부터 내부펌프전극(16)으로 산소가 뿜어진다. 이러한 경우에는 뿜어질 산소는 펌프셀(10)의 외부펌프전극(11)쪽에 있는 기체원으로부터 확산채널(24)을 거쳐 끌어내어지거나 감지기가 측정기체속에 완전히 잠겨서 산소분자나 산소함유화합물에서의 산소가 외부펌프전극(11)을 거쳐 배기가스의 밖으로 뿜어질 수 있다. 측정용 전원(23)과 전류계(22)도 구비된다. 전류계(22)는 예를 들어 감지신호를 수용하는 작용을 한다.

제1작동모드에 따르면, 펌프셀(10)의 펌핑전압(Up)은 펌프셀(10)의 내부펌프전극(16)상에 SAE 공보 86 04

08 호 및 감지기 및 작동기 9(1986년판)의 287면 내지 300면에 기재된 공지의 제어회로에 의해 일정한 산소 부분압으로 제어된다. 산소부분압은 이러한 경우에는 본 발명에 따라 측정될 오염물의 성분의 부분압을 초과하게 설정된다. 예를 들어 산소부분압은 측정기체의 전압의 2 내지 10%로 설정된다. 그러한 일정한 산소부분압은 또한 촉매작용상 불활성적인 전극재료가 이용되면 내부펌프전극 (16)과 기체실의 3단 경계에서의 산소부분압과 일치한다. 촉매작용상 활성적인 전극이 이용되고 특히 평형을 이루는 한쪽은 백금으로 만들어지면 흡수공확산(pore diffusion)에 의해 전극과 펌프셀의 3단의 경계에 도달한 환원기체가 산소와 반응한다. 배기에서의 환원오염물의 성분이 농도에 의존하고 그 층두께에 의해 산화금속층(13)의 도전성을 결정하는 오염물의 구배는 배기로부터 펌프전극(16)까지 산화금속층(13)의 전체에 걸쳐 설정된다.

그 후의 작동 모드에서는 3단의 경계로의 일정한 산소이온흐름을 뿜어내기 위해 일정한 펌핑전류(Ip)가 이용되며 그러한 산소이온흐름은 본발명에 따라 측정소자(20)에서의 산소의 초과량을 설정한다. 산소분자는 다공성 산화금속층(13)을 통해 배기속으로 확산한다. 혼합기체에서의 오염물의 부분압과 산소부분압 및 펌핑전류에 의해 결정되는 산소부분압이 및 펌핑전류에 의해 결정되는 산소부분압이 펌프전극(16)의 3단의 경계에서 설정된다.

분리감지기의 예시적 실시예는 제3a도에 도시되어 있다. 공지된 방식으로 박판형 고상전해물캐리어(12)에 예를들어 카본블랙(carbon black)이나 디오브로민 (theobromine)등과 같은 물질을 각인(imprinting)함으로써 확산틈(31)이 형성되며, 그것은 고온에서 잔류물이 없이 소멸된다. 가능한 한 넓은 작용면을 가져야 하는 내부펌프전극(16)은 확산틈(31)의 전고(entire height)를 점유하며 상부쪽에서는 확산틈 (31)의 세로 방향으로 부가적으로 연장되고 하부쪽에서는 확산틈(31)의 폐쇄단부에 배치된다. 외부펌프전극(11)은 고상전해물캐리어(12)의 상부의 큰 면상에서 내부펌프전극(16)과 반대쪽에 배치된다.

예를 들어 반도체인 기체감지기(15)인 측정소자(20)가 입구로부터 확산틈 (31)까지 일정거리(S)로 배치된다. 또한, 예를 들어 Al_2O_3 로 이루어진 절연층(2)이 확산틈(31)의 하부면에 부착되고, 그 위에는 두 개의 측정 전극(18, 19)과 산화금속층 (13)이 배치된다.

감지기의 작동중에는 산소부분압이 예를 들어 확산틈(31)의 폐쇄단부에서의 전압(total pressure)의 약 10% 정도로 충분히 높게 설정되도록 펌프셀(10)의 전극(11, 16)에 대해 펌핑전압(Up : pumping voltage)이 가해진다. 확산틈(31)의 구멍에서의 혼합기체중의 산소부분압은 이러한 산소부분압에 비해 무시할 수 있을 만큼 작다. 확산틈(31)의 길이(1)에 대한 산소농도(XO_2)와 오염물의 농도(XCO)의곡선은 제 3b도와 같다. 산소농도(XO_2)의 구배와 오염물의 농도(XCO)의 구배는 반대이다. 반도체인 기체감지기(15)가 배치된 확산틈(31)내의 위치(S)에서는 $XO_{2(S)} \gg XCO_{(S)}$ 이다.

선형조건하에서 반도체인 기체감지기(15)의 위치(S)에서의 예를 들어 CO인 환원성분의 부분압은 다음과 같이 구해진다.

$$pCO_{(S)}=(1-s/1)pCO$$

그러므로 반도체인 기체감지기(15)는 항상 거의 일정한 산소부분압에 노출될 것이 보장된다. 감지기의 그러한 위치에서의 예를 들어 CO인 환원성분의 부분압으로부터 혼합기체에서의 환원성분의 부분압을 거슬러 연산할 수 있다.

분리감지기(13)는 특히 확산틈(31)의 설계치수에서의 공차가 그다지 엄격하게 작을 필요가 없다는 장점을 갖는다. 확산틈(31)의 치수는 틈의 폐쇄단부에서의 산소부분압이 2 내지 10%이고 예를 들어 CO인 환원오염물의 성분의 부분압이 0이 되게 설정할 수 있도록 펌프셀(10)의 펌프용량에 대해서만 조절되면 된다.

측정소자(20)가 전기화학적 측정셀(30)인 통합감지기가 제4a도에 도시되어 있다. 반도체인 기체감지기에서 설명했듯이 펌프셀(10)은 내부펌프전극(16) 및 외부펌프전극(11)을 갖는다. 내부펌프전극(16)에는 또한 고상전해물층(35)이 배치되며, 그 위에는 측정전극(36)이 내부펌프전극(16)의 반대쪽에 제공된다. 고상전해물층(35)은 다공성이다. 측정전극(36)은 촉매작용상 활성적이 아니다. 오염물의 성분에도 의존하는 '혼합전위(mixing potential)'는 촉매작용상 약하거나 비활성적인 측정전극의 경우에만 측정된다. 이러한 감지기의 경우에는 또한 측정전극(36)이 다공성 보호층(14)으로 덮혀 있다. 측정셀(30)을 형성하기 위해서는 내부펌프전극(16)이 기준전극(37)으로서 연결된다.

오염물의 구배와 산소의 구배는 다공성 고상전해물층(35)에서 각각의 경우에 반대방향으로 되어 기준전극(37)에서의 산소의 초과량을 설정하게 한다. 내부펌프전극 (16)에서 산소의 초과량을 설정하게 한다. 내부펌프전극(16)에서 및 기준전극(37)에서의 산소의 초과량은 기준전극(37)과 측정전극(36)간의 위치를 형성한다. 부가적으로 구비된 펌핑전원(Up)은 이 실시예에서도 제2d도에 도시된 실시예에서와 동일한 기능을 갖는다. 전위차는전압계(38)에 의해 감지신호로 잡힌다.

전기화학적 측정셀(30)을 갖는 분리감지기의 실시예가 제4b도에 도시되어 있다. 이러한 감지기는 반도체인 기체감지기의 대신에 전기화학적 측정셀(30)이 제공되는 것을 제외하고는 제3a도에 도시된 감지기와 유사하게 설계된다. 측정셀(30)은 확산틈(31)에 배치된 측정전극(36) 및 내부펌프전극(16)에 의해 형성된 기준전극(37)으로 구성된다. 기타의 형태 및 기능은 제3a도에 도시된 실시예와 같다.

통합감지기의 또다른 예시적 실시예는 제5a도와 제5b도에 도시되어 있으며, 거기에서는 열량측정식 기체감지기(40 ; heat-of-reaction sensor, Pellistor)가 측정소자로 이용된다. 이러한 목적을 위해 펌프셀(10)의 고상전해물캐리어(12)에는 예를 들어 백금이나 백금서멧으로 된 제1 및 제2의 구불구불한 저항기(41, 42)가 부착된다. 제1의 저항기(41)에는 다공성이고 촉매작용상 활성저기며 전기적으로는 비도전성인 층(43)이 배치되며, 제2의 저항기(42)에는 촉매작용상 비활성적이며 전기적으로 비도전성인 층(44)이 배치된다(제5b도).

촉매작용상 비활성인 층(44)이 기밀적이면 저항기(42)상에서의 촉매 반응을 회피하기 위해 양호하다. 촉매작용상 활성인 층(43)에는 확산막이로서 작용하기도 하는 다공성 보호층(48)이 용이하게 구비된다. 저

항기의 공급리드(supply lead)에는 기밀적이고 도전 트랙으로부터 절연되며 공급리드상에서의 반응을 방지하는 덮개층(49)이 부착되면 양호하다. 산화가능한 기체는 열의 방출이 수반되는 촉매작용상 활성적인 층(43)상에서의 공기중의 산소와의 반응이 이루어지고 열토닝(heat tonig)은 감지기의 온도증가에 의해 비등온적(non-isothermally)으로 측정되거나 감지기의 전력손실의 변화(감지기의 온도를 일정하게 조절)에의해 등온적(isothermally)으로 측정된다. O_2 의 초과하에서의 열토닝은 산화가능한 기체들의 농도에만 의존하며 O_2 의 농도에는 의존하지 않는다. 이를 위해서는 펌프셀(10)에 의해 촉매작용상 활성적인 층(43)으로 충분히 많은 초과량의 산소(O_2)를 도입하는 것이 필요하다.

열량측정식 감지기(40)를 갖고 통합감지기(A)와 분리감지기(B)의 중간형태의 감지기가 제5c도에 도시되어 있다. 이러한 경우에 펌프셀(10)은 분리식 내부펌프전극 (16)을 구비하며, 그 위에 다공성 절연층(45)이 배치된다. 다공성 절연층(45)에는 적어도 저항기(41)와 촉매작용상 활성적인 층(43)이 부착된다. 이러한 감지기는 제5b도에 도시된 감지기와 동일한 원리로 작동한다. 산소의 구배와 오염물의 구배는 각각 다공성이며 촉매작용상 활성적인 층(43)과 다공성인 절연층(45)의 전체에 걸쳐 연장된다. 촉매작용상 활성적인 층의 위에는 다공성 보호층(48)이 부착될 수 있다. 저항기의 공급리드에도 기밀적 덮개층(49)이 제공되면 양호하다.

제5d도에 따른 실시예도 제3a도에 도시된 실시예와 마찬가지로 열량측정식 기체감지기(40)가 확산틈(31)에서 일정거리(S', S')로 배치되며 분리형태를 갖는다. 확산틈(31)은 입구가 예를 들어 다공성 산화촉매(47)에 의해 밀봉된다. 산화촉매(47)는 예를 들어 300℃인 저온에서 HC나 가연성 기체성분인 NOx나 H_2 또는 CO 에 대해 선택성(selectivity)을 주기 위한 작용을 한다. 결과적으로, 예를 들어 500 내지 600℃인 고온에서 HC 만 열량측정식 측정소자(40)에서 탄다.

확산틈(31)에서의 산소의 구배와 HC의 구배의 곡선은 제5e도와 같다. 산소부분압이 충분히 높다면 열량측정식 기체감지기(40)에서의 산소농도는 측정될 HC농도보다 높을 것이 보장된다.

제6a도와 제6b도에 도시된 감지기의 실시예들은 측정소자(20)로 이온화검출기 (50)을 이용한다. 이러한 경우에 제6a도는 통합감지기를 도시하며, 거기에서는 두개의 펌프전극(11, 16)이 고상전해물캐리어(12)상에 배치되며, 내부펌프전극(16)은 또한 이온화검출기(50)의 양극(51 : anode)을 형성한다. 음극(52 : cathode)은 양극(51)의 반대쪽에 배치되다.

양극(51)과 음극(52)간에는 기체실(55)이 형성되며 거기에는 측정기체구멍 (56)을 거쳐 혼합기체가 공급된다. 예를 들어 800℃의 온도에서 연소중에 촉매작용상 활성적인 양극(51)에서는 HC 이온이 형성되고 반대쪽의 음극(52)에 의해 추출된다. 배기에서 연소를 위해 요구되는 산소는 다른 실시예에서와 마찬가지로 펌프셀(10)에 의해 양극으로 직접 뿜어진다.

이온화검출기를 갖는 분리감지기의 실시예가 제6b도에 도시되어 있으며, 거기에서의 고상전해물캐리어(12)는 앞서 설명한 분리감지기에서와 마찬가지로 확산틈 (31)을 갖는다. 이온화검출기(50)는 확산틈(31)에 그 구멍으로부터 이격되어 배치된다. 이러한 경우에 양극(51)과 음극(52)이 각각 배치된 절연층(54)이 확산틈(31)의 상부쪽과 하부쪽에서 서로 반대쪽에 각각 부착된다. 열량측정식 감지기의 경우에 그것들과 비교할 수 있는 HC의 연소반응의 조건들이 양극(51)에 주어지므로 이와 관련하여 앞서 설명한 것은 산소를 포함한 기체들의 농도분포에 관한 고려사항에 유효하다.

제7a도는 감지기의 덮개박판(15)의 측정기체쪽에서의 평단면도를 도시한다. 제7b도 및 제7c도에 따른 감지기는 세라믹캐리어(10')와 전기화학적 산소펌프셀(20') 및 측정소자(30')를 갖는다. 세라믹캐리어(10')는 Al_2O_3로 된 제1세라믹박판(11')과 역시 Al_2O_3 로 된 제2 세라믹박판을 가지며 그 사이에는 저항가열기(13' : resistance heater)가 매립된다. 제2 세라믹박판(12')의 큰 면에는 외부펌프전극(21')이 배치되며 거기에는 Yb_2O_3-나 Y_2O_3-로 안정화한 산화지르코늄(Yb_2O_3-or Y_2O_3-stabilized zirconium oxide)으로 이루어진 다공성 산소이온전도용 고상전해물(23')이 부착된다.

열팽창계수를 맞추기 위해서는 다공성 고상전해물(23')은 약 1 : 1의 비율을 이루는 안정화한 ZrO_2 와 Al_2O_3 로 된 혼합세라믹이 되게 형성되는 것이 양호하다.

외부펌프전극(21')은 제2 세라믹박판(12')상에 안내되는 반도체트랙(25')에 대해 연결된다. 손쉽게 고상전해물(23')의 두께를 갖고 Al_2O_3 로 이루어진 전기절연용 중간층(14')이 제2 세라믹박판(12')상에서 도전체트랙(25')위에 고상전해물(23')까지 배치된다. 내부펌프전극(22')은 외부펌프전극(21')과 반대쪽에서 고상전해물(23')상에 배치된다. 내부펌프전극(22')은 중간층(14')에 배치된 또다른 도전체트랙(26')에 연결된다. 펌프전극(21', 22')들은 양호하게는 완전히 안정된 ZrO_2 로 된 지지프레임을 갖는 서멧전극이다.

펌프셀(20')위에는 덮개박판(15')이 배치되며, 그것은 제1 절연층(27')과 제2 절연층(28')으로 되어 있다. 두개의 절연층(27', 28')은 예를 들어 Al_2O_3로 구성된다. 제7a도에 따르면 절단부(17')와 그 쪽에서의 구멍(18')이 각각의 경우에는 덮개층 (15')에 제공된다. 절단부(17')는 펌프셀(20')위에 배치되어 내부펌프전극(22')의 내부까지 이르도록 배치된다.

절단부(17')에는 측정소자(30')가 배치된다. 본예에서는 반도체인 기체감지기가 측정소자로 이용된다. 이를 위해 절단부(17')에서는 예를 들어 Al_2O_3 로 된 다공성 절연층(31')이 내부펌프전극(22')에 부착된다. 서로 인접하여 배치되며, 예를 들어 백금으로 되는 두개의 측정전극(32')이 다공성 절연층(31')상에 배치된다. 두개의 측정전극(32')들은 각각의 도전체 트랙(33')을 가지며, 그 것은 두개의 절연층(27', 28')간에서 안내된다.

예를 들어 SnO_2 로 이루어진 반도체인 산화금속층(34')이 두개의 측정전극 (32')위에 배치된다. 그러한 산화금속층(34')은 제2절연층(28')의 표면과 동일한 높이까지 연장된 다공성 보호층(35')에 의해 덮혀 있다.

절단부(17')에 인접하여 배치된 두개의 구멍(18')은 각각의 경우마다 펌프셀(20)에 대해 옆으로 공급되는 하나의 채널(19')로 향한다. 두개의 채널(19')은 펀프셀(20')을 보호하기 위해, 예를 들어, ZrO_2 로 된 다공성 확산체(24')로 손쉽게 채워진다. 구멍(18')에도 마찬가지로 다공성 확산체가 제공될 수 있다. 펌프셀(20')은 감지기의 좁은 전방측(16')에 의해 제한되며, 또한, 펌프셀(20')에 대한 전방채널(29')의 전방측(16')을 향하게 형성되고, 그러한 채널도 마찬가지로 확산체(24')로 채워진다. 그러나, 채널(19', 29')에 충진재를 채우지 않을 수도 있다.

감지기를 작동시키기 위해서는 펌핑전압이 펌프전극(21', 22')에 가해지고 앞서 설명한 바와 같은, 예를 들어, SAE 공보 86 04 08 호에 기재된 공지의 제어회로에 의해 내부펌프전극(22')에서의 산소부분압이 일정하게 설정됨으로써 본 발명에서 추구하듯이 측정된 기체성분에 대한 초과량의 산소가 존재하게 된다. 그러한 산소부분압은, 예를 들어, 측정기체의 전압(total pressure)의 2 내지 10%로 선택될 수 있다. 일정한 산소부분압은 측정소자(30')에 존재하는 산소부분압과 일치한다.

감지기의 작동방법중 하나는 펌프셀(20')과 측정소자(30')를 측정기체에 잠기게 하는 것이다. 이러한 경우에 펌프셀(20')은 외부펌프전극(21')에 의해 측정기체로부터 산소분자와 산소함유성분중의 산소를 뽑어낸다. 그러나, 측정소자(30')만을 측정기체와 접촉시키고 채널(19', 20')과 구멍(18')을 갖는 펌프셀(20')을 산소가 뽑어나오는 기준기체에 노출시킨다.

그러한 감지기들은 양호하게는 두꺼운 판에 관한 이론(thick film technology)을 이용하여 설계된다. 이를 위해 만족할 만한 것으로는 스크린인쇄기법에 있다. 또한, 그러한 감지기는 제2d도에 관련하여 설명했듯이 통합가열기(integrated heater)로 구현될 수도 있다. 또한, 층마다 다른 물질을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 세라믹기층상에 층구조로 구성될 수 있다.

또한, 각각의 충돌을 박판(foil)으로 하여 감지기가 전체적으로 합판형으로 구성될 수도 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

감응구역을 갖는 측정소자와, 고상전해물 상에 배치되는, 고상 전해물 이온 유도작용을 이용함으로서 상기 측정소자에 산소를 전달하는 펌프전극을 갖는 펌프셀과, 확산로를 통해 측정 기체의 감응구역에 운반되는 혼합기체 및 상기 펌프셀에 의해 펌핑된 산소를 위한 확산로를 포함하며, 혼합기체의 기체 성분 및 농도, 특히 내연기관의 배기가스의 ,CO,NOx 및 HC를 검출하는 감지기에 있어서, 상기 펌프셀의 펌프전극은, 검출될 상기 혼합기체의 농도 구배 및 산소 농도 구배가 확산로내에서 서로 반대방향으로 형성되도록, 상기 확산로상에 그리고 상기 측정소자의 감응구역 하류에 혼합기체 방향으로 배치되며, 상기 측정소자는 측정소자의 감응구역내에서의 산소 농도가 상기 감응구역 내에서 검출될 기체성분의 농도보다 크도록 확산로상에 배치되어 기체성분 및 검출될 기체성분과 관련하여 고 감응 구역 내에 위치되는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도 검출 감지기.

청구항 2

제1항에 있어서, 검출될 상기 기체농도는, 기체농도의 변화에 따른 감지신호의 변화가 산소농도의 변화에 따른 감지신호의 변화보다 훨씬 크게 되도록, 설정되게 구성된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 감응구역에서의 검출될 기체성분의 최대농도는 산소농도에 관한 화학량론적 값에 근사하지만 상기 산소농도치를 초과하지는 않을 정도로 설정되어 검출될 시체성분의 농도에 따른 감지시호를 극대화시키게 구성된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 펌프셀(10, 20')은 내부펌프전극(16, 22')과 외부펌프전극(11, 21')을 갖고, 상기 측정소자(20, 30')는 상기 펌프셀(10, 20')과 함께 통합층(integrated layer)의 형태로 형성되며, 상기 확산로는 하나 이상의 다공성 층에 의해 형성되어 검출될 기체성분의 구배와 산소의 구배가 다공성 층에서 서로반대방향으로 형성되는 것을 특징으로 하는혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 감응구역을 형성하는 다공성 반전도성 산화금속층(13)으로 제조된 반도체 기체감지기가 측정소자(20)로 이용되는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 확산로를 형성하는 다공성 절연층(25)은 상기 내부펌프전극(16)상에 배치되고, 상기 측정소자를 형성하는 반도체 기체감지기의 반전도성 산화금속층(13)은 상기 절연층(25) 위에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 측정소자(20)는 0^{-2} 전달용 고상전해물(35)을 갖는 전기화학적 측정셀(28)이고, 상기 고상전해물 위에는 측정전극(36)과 기준전극(37)이 배치되며, 상기 0^{-2} 전달용 고상전해물(35)은 확산로를 형성하며 다공성인 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 측정소자(20)는 고상전해물캐리어(12)상에 배치된 열량측정식 감지기이며, 두해 이상의 저항기(41, 42)가 구비되며, 상기 저항기중 하나(41)는 촉매작용상 활성인 층(43)에 매립됨으로써 이러한 저항기의 온도가 가변적이고, 상기 저항기 중 다른 하나(42)는 촉매작용상 불활성인 층(44)에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 촉매작용상 활성인 층(43)은 다공질로 이루어져 확산로를 형성하는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 내부펌프전극(16)상에 상기 확산로를 형성하는 다공성 절연층(45)이 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 11

제4항에 있어서, 상기 측정소자(20)는 음극과 이온화챔버(55)에 배치된 촉매작용상 활성인 양극(51)을 갖는 이온화감지기(50)이며, 상기 양극은 비교적 고온에서 양이온을 형성하며, 상기 양이온은 음극에서 견인전압(extraction votage)에 의해 끌어내

어지며, 상기 이온화챔버(55)는 확산로를 형성하는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 펌프셀(10)과 측정소자(20)는 서로 공간적으로 이격되어 확산틈(31 : diffusion gap)에 의해 서로 연결되며, 상기 확산틈(31)은 구멍에 의해 혼합기체에 노출되고 환산로를 형성하며, 상기 산소의 구배 및 검출될 기체성분의 구배는 상기 확산틈(31)에서 서로 반대방향으로 형성되는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 펌프셀(10)은 내부펌프전극(16)과 외부펌프전극(11)을 가지며, 상기 확산틈(31)의 폐쇄단부에 배치되고, 상기 측정소자(20)는 상기 확산틈(31)속에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 측정소자(20)는 반도체 기체감지기(15)이며, 상기 반도체 기체 감지기는 고상전해물(12)속으로 들어간 확산틈(31)의 큰 면상에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 측정소자(20)는 전기화학적 측정셀(30)이며, 상기 전기화학적 측정셀은 고상전해물(12)속으로 들어간 확산틈의 큰 면상에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 측정소자(20)는 내부 펌프 전극 및 외부 펌프 전극을 가지며, 상기 내부 펌프 전극은 동시에 상기 측정셀(30)의 기준 전극(37)을 형성하고, 측정 전극(36)은 상기 확산틈(31)의 큰 면상에 배치되는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 측정소자(20)는 열량측정식 기체감지기(40)이고, 상기 열량측정식 기체감지기는 고상전해물(12)속으로 들어간 확산틈(31)의 큰 면상에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 측정소자는 이온화검출기(20)이고, 상기 이온화검출기는 촉매작용적 양극(51)과 음극(52)이 서로 반대쪽에 배치되도록 확산틈(31)속에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 19

제12항에 있어서, 배기 가스 쪽에서의 상기 확산틈(31)의 구멍은 기체성분에 대해 선택 투과성을 갖는 산화촉매(47)에 의해 밀봉된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 펌프셀(20')의 고상전해물(23')은 다공질로 이루어진 것을 특징으로하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 다공성 고상 전해물(23)에 측방향으로 이어지는 하나 이상의 확산채널(19', 29')

이 펌핑될 산소를 위해 제공되는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 확산채널(19', 29')은 확산체(24')로 채워진 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 다공성 고상전해물은 양호하게는 1 : 1의 비율인 안정화된 ZrO_2 와 Al_2O_3 로 제조된 혼합세라믹으로 구성된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 24

제20항에 있어서, 기층(10')에는 하나 이상의 덮개층(15')이 제공되고, 상기 덮개층에는 절단부(17')가 상기 펌프셀(20')위에 제공되며, 상기 측정소자는 상기 절단부(17')에 배치된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 덮개층(15')상에는 하나 이상의 상기 측방향 확산 채널(19', 29')에 이어지는 하나 이상의 구멍이 제공되는 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 26

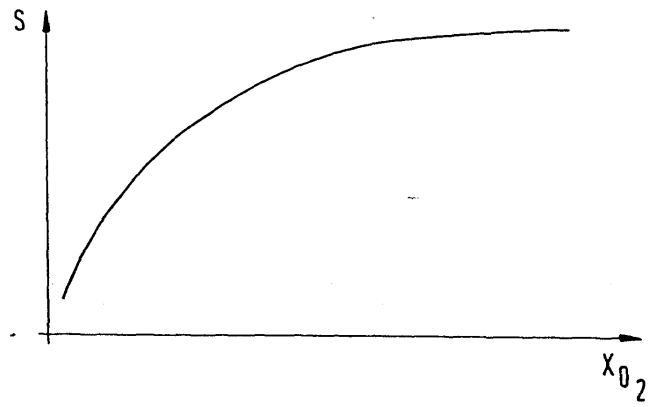
제25항에 있어서, 상기 절단부(17')에는 상기 펌프전극(22')위에 배치되는 다공성 확산층(31')이 제공되고, 상기 확산층 위에는 측정소자가 배치되며, 산소가 다공성 확산층(31')을 거쳐 펌프셀로부터 측정소자로 확산할 수 있게 구성된 것을 특징으로 하는 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

청구항 27

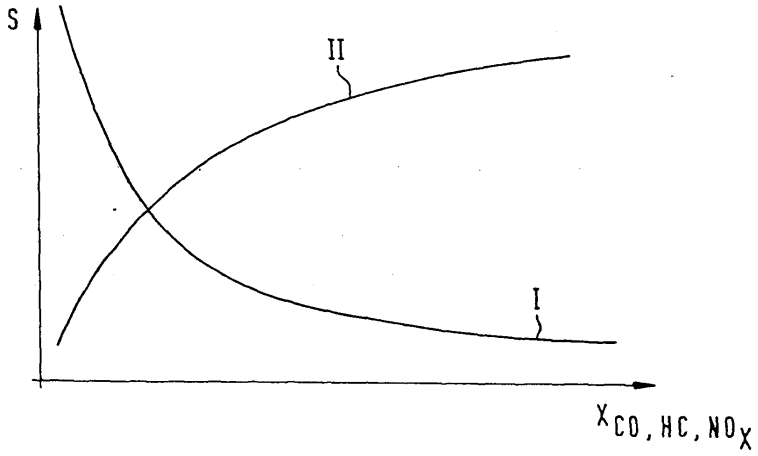
제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 확산막이(diffusion barrier)를 형성하는 다공성 층(14)이 상기 측정소자(20)에 부착된 것을 특징으로 한 혼합기체의 성분 및 농도를 검출하는 감지기.

도면

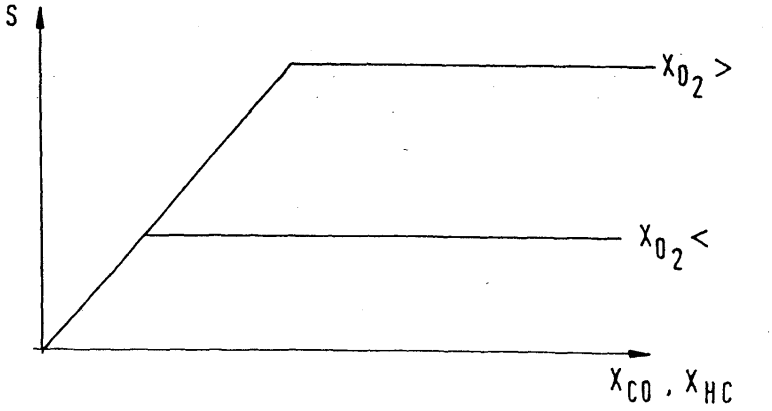
도면1a



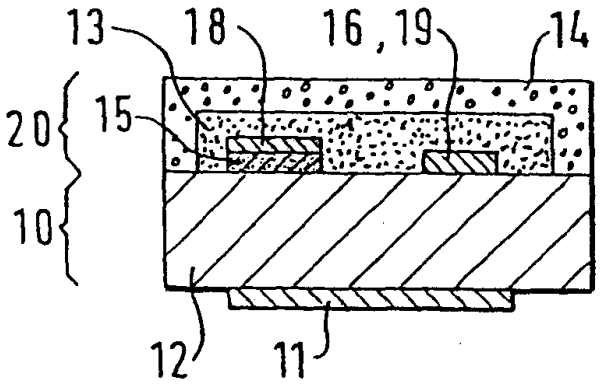
도면1b



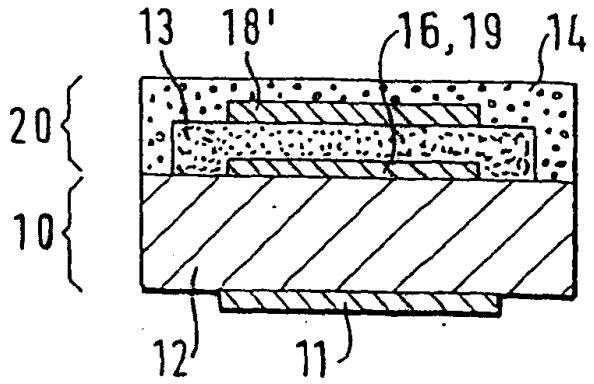
도면1c



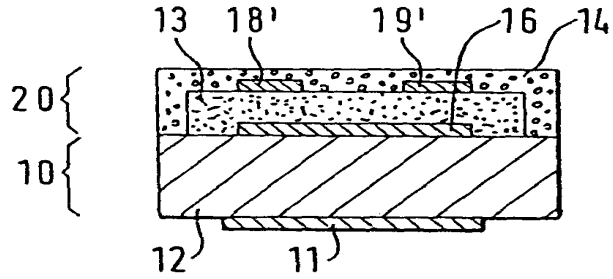
도면2a



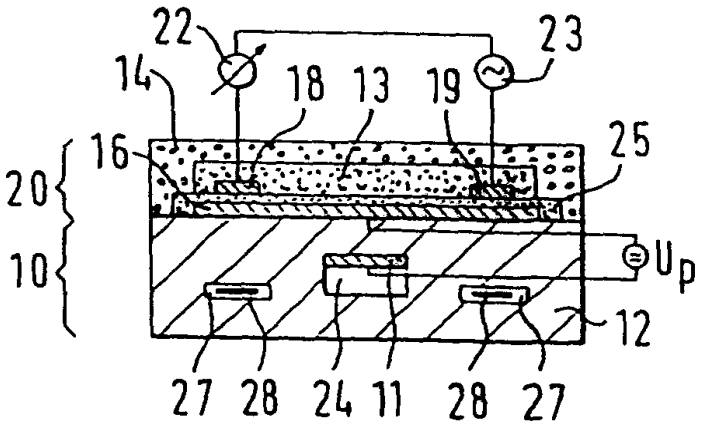
도면2b



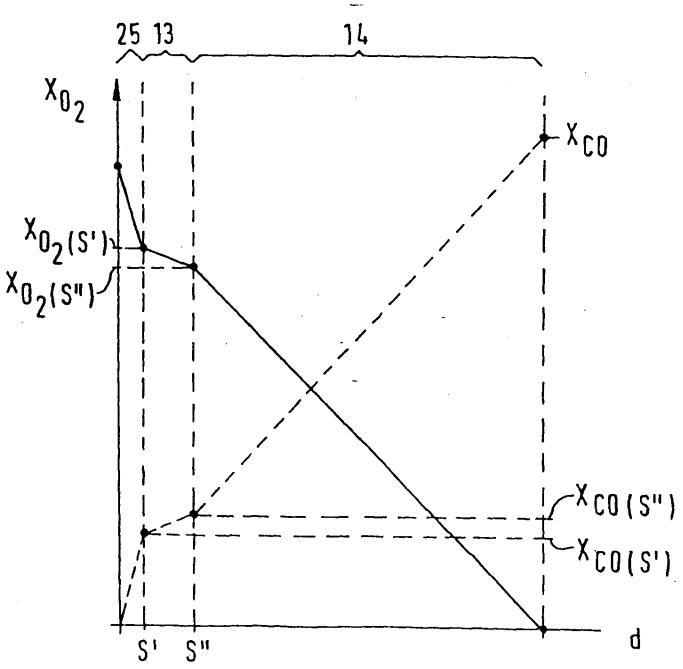
도면2c



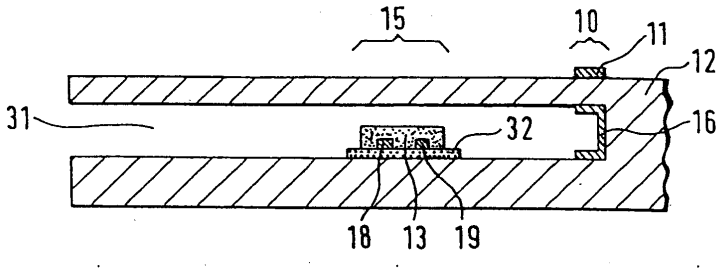
도면2d



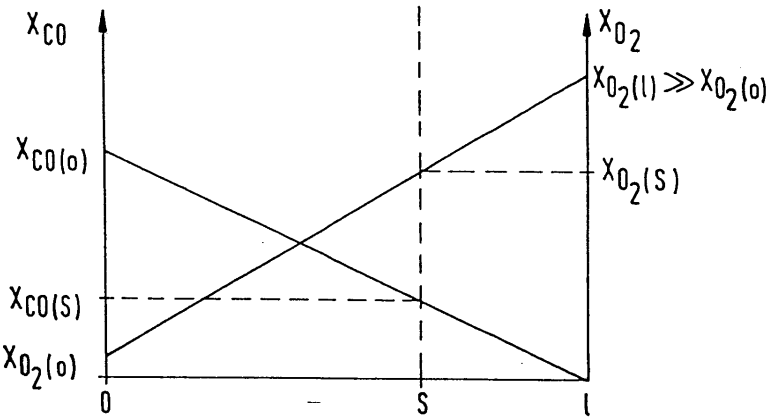
도면2e



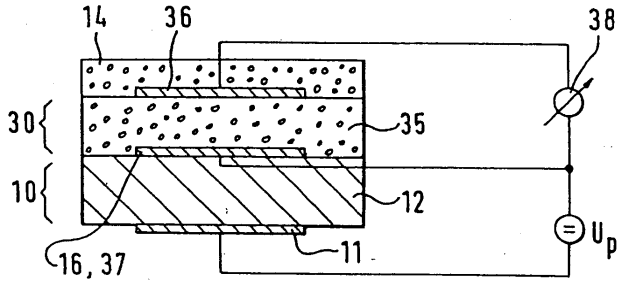
도면3a



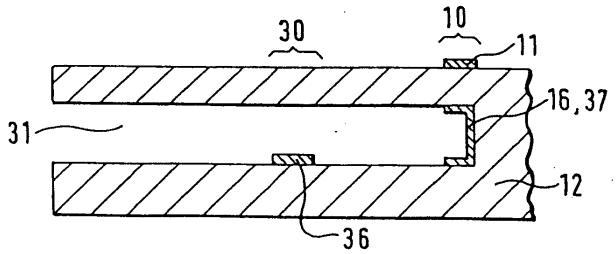
도면3b



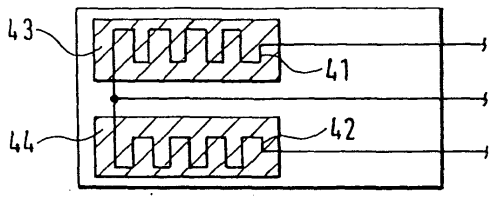
도면4a



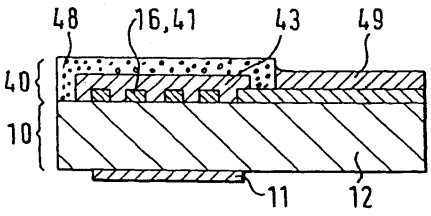
도면4b



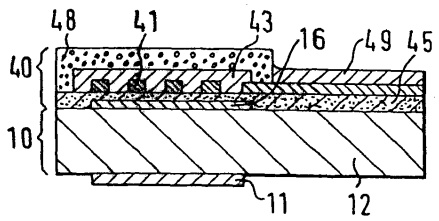
도면5a



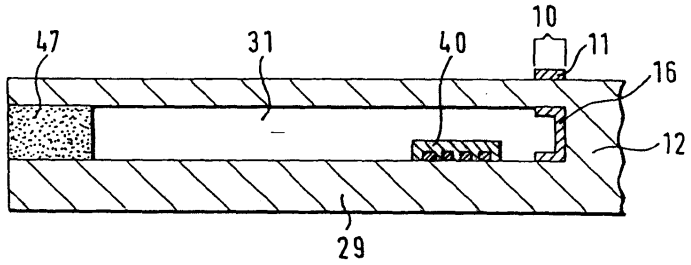
도면5b



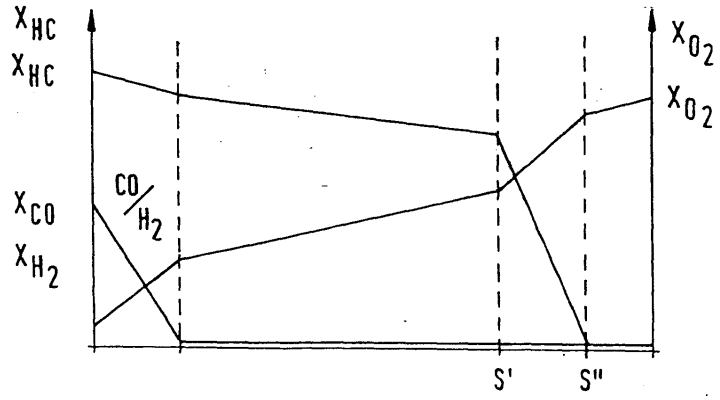
도면5c



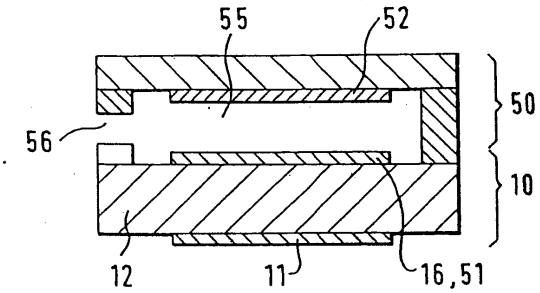
도면5d



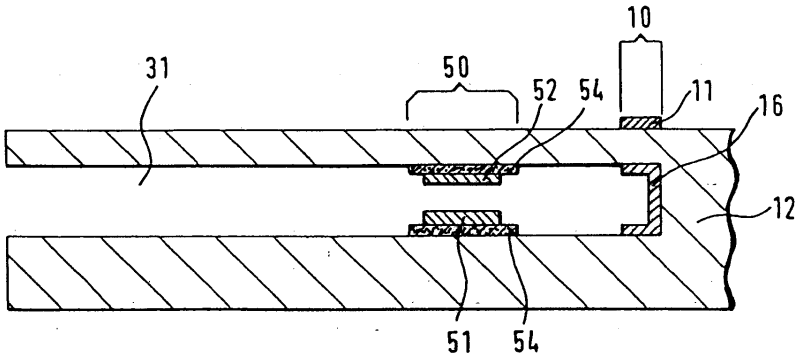
도면5e



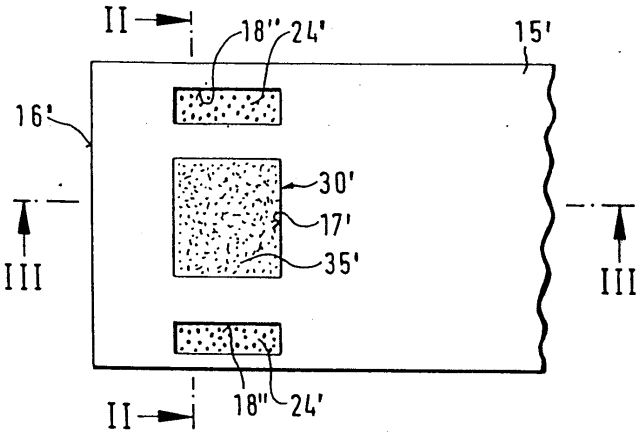
도면6a



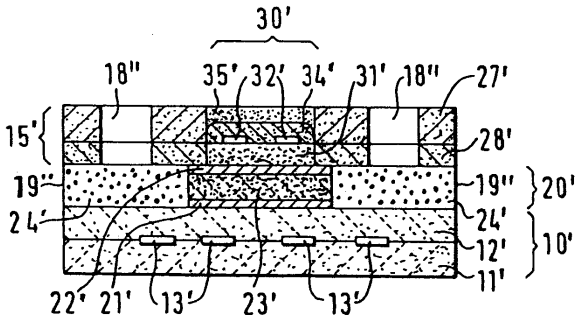
도면6b



도면7a



도면7b



도면7c

