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

(10) **DE 696 35 761 T2** 2006.07.20

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 772 042 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 35 761.5**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 117 507.2**
(96) Europäischer Anmeldetag: **31.10.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.05.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **25.01.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***G01N 27/407*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
28580095 02.11.1995 JP

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

(73) Patentinhaber:
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma, Osaka, JP

(74) Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80538 München

(72) Erfinder:
Taniguchi, Noboru, Osaka-shi, Osaka 558, JP;
Nakagiri, Yasushi, Tsuzuki-gun, Kyoto 610-03, JP;
Gamou, Takaharu, Fujiidera-shi, Osaka 583, JP;
Ohara, Katsuyuki, Katano-shi, Osaka 576, JP;
Kawamura, Masahiro, Takatsuki-shi, Osaka 569, JP

(54) Bezeichnung: **Kohlenwasserstoffsensor**

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

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kohlenwasserstoffsensor zum Erfassen von Kohlenwasserstoff und zum Messen seiner Konzentration in einem Temperaturbereich, der von Raumtemperatur bis zu hohen Temperaturen (800°C) geht, und der in der Verbrennungssteuerung (lean burn) von Verbrennungsmotoren und Geräten und um Kohlenwasserstoffe durch die Erfassung von Kohlenwasserstoff in den Verbrennungsgasen von Automotoren, Öfen und katalytischen Verbrennungsgeräten in der belebten Umwelt zu erfassen, benutzt wird.

2. Stand der Technik

[0002] Als Verfahren zum Messen oder Erfassen von Kohlenwasserstoffen sind, grob definiert durch das Material, der Halbleitertyp und der elektrolytische Typ bekannt. Beim Halbleitertyp, der TiO_2, SnO_2 oder Ähnliches benutzt, wird ein Halbleitermaterial mit einem katalytisch aktiven Material vermischt, um mit CO und anderen reduzierenden Gasen zu reagieren und um Selektivität hinzuzufügen. Für die Verbrennung mit einem Katalysator benötigt die Atmosphäre jedoch Sauerstoff und die Kohlenwasserstoffkonzentration kann nicht korrekt im sauerstofffreien Zustand oder in einer Atmosphäre, in der sich die Sauerstoffkonzentration ändert, erfasst werden.

[0003] JP-A-06 24 2060 offenbart einen Kohlenwasserstoffsensor, der ein Elektrodenpaar mit einem dazwischen liegenden protonenleitenden festen Elektrolyten umfasst.

[0004] Der elektrolytische Typ andererseits benötigt einen sehr guten Protonenleiter. Für die Benutzung im Verbrennungsmotor und Geräten wird ein oxidischer Protonenleiter, der bei Raumtemperatur oder höher benutzt werden kann, benötigt. Kürzlich wurde als oxidischer Protonenleiter $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-\alpha}$ Oxid entwickelt und es wurden Versuche unternommen, dieses in einem Kohlenwasserstoffsensor anzuwenden. Ein solcher Sensor ist in H. Iwahara: "Technological challenges in the application of proton conducting ceramics", Solid State Ionics, Band 77, Nr. 1, Seiten 289-298, 1. April 1995, Niederlande, offenbart.

[0005] Als Kohlenwasserstoffsensor, der einen festen Elektrolyt aus Calcium-Zirkoniumoxid benutzt, sind soweit bekannt: der elektromotorische Krafttyp, der eine Pd-Au-Elektrode nutzt (Nagoya University) <reference, Collected papers of spring meeting of Japan Electrochemical Society, 1995>, und der Grenzstromerfassungstyp, der poröses Aluminiumoxid als Diffusionsrate bestimmende Schicht benutzt (Toyota Central Research Institute) <reference, Collected paper of fall meeting of Japan Sensor Association, 1996> bekannt. Jedoch ist die Protonenleitfähigkeit eines festen Elektrolyts aus Calcium-Zirkoniumoxid bei 600°C so gering wie 5×10^{-4} S/cm, und um die Sensorsensitivität im elektromotorischen Krafttyp anzuheben, muss die Betriebstemperatur auf hohe Temperaturen von 700°C eingestellt werden während der Stromerfassungstyp schwer anwendbar ist, es sei denn die Schicht wird dünn ausgebildet, und ein festes Elektrolytmaterial mit einer höheren Protonenleitfähigkeit wurde nachgefragt.

[0006] Was den Erfassungsmechanismus und den Aufbau angeht, so wird im elektromotorischen Krafttyp eine genaue Kohlenwasserstofferfassung im sauerstofffreien Zustand oder in einer Atmosphäre mit großen Sauerstoffkonzentrationsänderungen nicht erwartet, da die katalytische Funktion der Elektrode benutzt wird. Im Stromtyp, der poröses Aluminiumoxidmaterial im Diffusionsraten bestimmenden Film nutzt, ist es schwierig die Kohlenwasserstoff-Elektrolytspannung einzustellen. Daher ist der Stand der Technik mit verschiedenen Problemen behaftet.

[0007] Das heißt, dass es eine zunehmende Nachfrage nach kleinen, handlichen und kostengünstigen Sensoren als Detektor für Kohlenwasserstoffe in belebten Umwelten, oder als Kohlenwasserstoff-Konzentrationssensoren für Verbrennungsabgase von Fahrzeugmotoren, Öfen und anderen Verbrennungsgeräten gibt, die selektiv sind, eine hohe Sensitivität aufweisen und in jeglicher Atmosphäre (frei von Sauerstoffkonzentrationseffekten) zuverlässig sind. Der Sensor, der Calcium-Zirkoniumoxid benutzt, hat eine geringe Protonenleitfähigkeit, und ein fester Elektrolyt mit einer höheren Protonenleitfähigkeit wird für kleinere, einfacher zu benutzende und mit höherer Sensitivität ausgestattete Sensoren benötigt. Bezüglich der Erfassungscharakteristiken wird ein Verfahren und Mechanismus zum genauen Erfassen von nur Kohlenwasserstoffen in jeglicher Umgebung gesucht.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Unter Berücksichtigung dieser herkömmlichen Probleme ist es daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen kleinen, handlichen und kostengünstigen Kohlenwasserstoffsensor zu realisieren, der selektiv ist, eine hohe Sensitivität aufweist und in jeglicher Atmosphäre (frei von Sauerstoffkonzentrationseffekten) zuverlässig ist.

[0009] Diese Aufgabe wird durch den Kohlenwasserstoffsensor gemäß Anspruch 1 gelöst.

[0010] Angesichts der oben genannten Probleme stellt die Erfindung einen Kohlenwasserstoffsensor bereit, der dadurch charakterisiert ist, dass Bari-

um-Ceriumoxid mit hoher Protonenleitfähigkeit als fester Elektrolyt benutzt wird, wobei vorzugsweise das Barium-Ceriumoxid ein Seltenerdelement zumindest als drittes Element aufweist. Um nur Kohlenwasserstoffe genau zu erfassen, wird ein Sensor vorgeschlagen, der eine Elektrode aufweist, die auf Wasserstoff aktiv ist und die eine Funktion zur Protonendiffusionsraten-Bestimmung aufweist, wobei die Elektrode mit der Schicht zur Protonendiffusionsraten-Bestimmung zumindest ein Element der vorliegenden Gruppe: Pd, Ag, Pt, Ru, Ti, V, Ca, Mg, Mn, Cu, Ni, Zi und La aufweist, wobei der Kohlenwasserstoffsensor des Stromerfassungstyps ein Elektrodenpaar, einen Protonenleiter und eine Schicht zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffdiffusionsrate umfasst.

[0011] Durch die Durchführung der obigen Mittel ist es möglich einen kleinen, handlichen und kostengünstigen Sensor herzustellen, der selektiv ist, eine hohe Sensitivität aufweist und in jeglicher Atmosphäre (frei von Sauerstoffkonzentrationseffekten) zuverlässig ist.

[0012] Der Kohlenwasserstoffsensor der Erfindung ist als Kohlenwasserstoffdetektor in belebten Umgebungen und als Kohlenwasserstoff-Konzentrationsdetektor für Verbrennungsabgase von Fahrzeugmotoren, Öfen und anderen Verbrennungsgeräten in einem Temperaturbereich, der von Raumtemperatur bis zu einer hohen Temperatur (800°C) reicht, geeignet.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Fig. 1 ist ein Schaubild der Ionenleitfähigkeit von Barium-Ceriumoxid in einer Wasserstoffatmosphäre.

[0014] Fig. 2 zeigt den Aufbau eines Kohlenwasserstoffsensors des Typs elektromotorische Kraft in einer Ausführungsform der Erfindung.

[0015] Fig. 3 ist ein Schaubild, das den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und elektromotorischer Kraft des Sensors in der Ausführungsform der Erfindung bei 500°C darstellt.

[0016] Fig. 4 zeigt den Aufbau eines Kohlenwasserstoffsensors des Typs Stromerfassung in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung.

[0017] Fig. 5 ist ein Schaubild, das den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Grenzwertstrom des Sensors in der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bei 500°C zeigt.

[0018] Fig. 6 zeigt den Aufbau eines Sensors nicht gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0019] Fig. 7 ist ein Schaubild, das den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Grenzwertstrom des Sensors der Fig. 6 bei 700°C zeigt.

[0020] Fig. 8 zeigt den Aufbau eines Sensors nicht gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0021] Fig. 9 ist ein Schaubild, das den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und elektromotorischer Kraft des Sensors der Fig. 8 darstellt.

Bezugszeichenliste

1	fester Elektrolyt
2	Kohlenwasserstoffaktive Elektrode (Arbeitselektrode)
3	inerte Elektrode (Gegenelektrode)
4	Heizung
5	Anode
6	Kathode
7	Forsterit-Substrat, das die Schicht zur Bestimmung der Diffusionsrate bildet
8	Glas
9	Anode mit einer Funktion zum Bestimmen der Protonendiffusionsrate
10	Platinkathode
11	Kohlenwasserstoffaktive Elektrode
12	inerte Elektrode
13	Protonenleitender fester Elektrolyt der Wasserstoffpumpe
14	Platinelektrodenpaar

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

Ausführungsform 1

[0022] Diese Ausführungsform ist ein Beispiel für einen Kohlenwasserstoffsensor des Typs elektromotorische Kraft, der ein Barium-Ceriumoxid als festen Elektrolyt benutzt.

[0023] Fig. 1 zeigt die Ionenleitfähigkeit von Barium-Ceriumoxid in einer Wasserstoffatmosphäre im Vergleich zu Calcium-Zirkoniumoxid und Strontium-Ceriumoxid. Wie im Diagramm dargestellt, ist die Protonenleitfähigkeit von Barium-Ceriumoxid bekanntermaßen höher als die der anderen Materialien. Unter Nutzung von diesem Material wurde tatsächlich ein Sensor des elektromotorischen Krafttyps hergestellt, wobei die hohe Sensitivität bei der Kohlenwasserstofferfassung und der Betrieb bei niedrigen Temperaturen untersucht wurde.

[0024] Fig. 2 zeigt einen Aufbau eines Kohlenwasserstoffsensors des elektromotorischen Krafttyps gemäß der Erfindung. In diesem Sensor ist ein fester Elektrolyt **1** aus $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-\alpha}$ Sinter, der 10 mm × 10 mm × 0,5 mm dick ist, die kohlenwasserstoffaktive Elektrode (Arbeitselektrode) **2** aus Palladium (ba-

king) und eine inerte Elektrode (Gegenelektrode) **3** aus Gold (baking), wobei das Sensorelement so ausgebildet ist, dass es durch eine Heizer **4** geheizt werden kann.

[0025] Kohlenwasserstoffgas reagiert mit Sauerstoff an der aktiven Elektrode **2**, wodurch Dampf gebildet wird. Andererseits findet an der inerten Elektrode **3** keine Reaktion statt und eine elektromotorische Kraft tritt aufgrund des Dampfunterschieds zwischen der aktiven Elektrode **2** und der inerten Elektrode **3** auf. Zu diesem Zeitpunkt sind Protonen im festen Elektrolyt Ladungsträger.

[0026] Unter Benutzung von Methan, Ethan und Propan, die in Luft verdünnt wurden, als Probegas, wurde jedes Gas durch den Sensor der Ausführungsform mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 cc/min durchgeführt. Durch Veränderung der Gaskonzentration wurde die elektromotorische Kraft in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Fig. 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und elektromotorischer Kraft bei 500°C. In einem Gaskonzentrationsbereich von 0 bis 1 % ändert sich die elektromotorische Kraft linear für jedes Gas. Somit wurde nachgewiesen, dass dieser Sensor bei 500°C vorteilhaft arbeitet. Die Reaktion war auch vorzüglich, ungefähr 10 Sekunden für ein 90 %iges Ansprechen. Übrigens war bei Temperaturen geringer als 500°C die elektromotorische Kraft relativ zur Konzentration instabil, wenn Calcium-Zirkoniumoxid als fester Elektrolyt benutzt wurde, da die Protonenleitfähigkeit gering war. Somit arbeitete offensichtlich der Kohlenwasserstoffsensor des elektromotorischen Krafttyps, der Barium-Ceriumoxid als festen Elektrolyt gemäß der Erfindung benutzt, vorteilhaft und seine Empfindlichkeit wird im Vergleich zu Calcium-Zirkonium-Derivaten als hoch angesehen.

[0027] In dieser Ausführungsform wurde Palladium als aktive Elektrode und Gold als inerte Elektrode benutzt, jedoch könnte Platin in der aktiven Elektrode und Kupfer in der inerten Elektrode benutzt werden, oder es könnten verschiedene Kombinationen benutzt werden. Darüber hinaus sind die Form und das Herstellungsverfahren des Elektrolyts und der Elektroden nicht eingeschränkt.

Ausführungsform 2

[0028] Diese Ausführungsform ist ein Beispiel eines Kohlenwasserstoffsensors des Stromerfassungstyps des elektrolytischen Typs mit konstantem Potential, wobei Barium-Ceriumoxid im festen Elektrolyt benutzt wird.

[0029] Fig. 4 zeigt einen Aufbau eines Kohlenwasserstoffsensors des Stromerfassungstyps der vorliegenden Erfindung. Dieser Sensor umfasst einen festen Elektrolyt **1** aus $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\alpha}$ Sinter, mit 10 mm × 10 mm × 0,5 mm Dicke, eine Anode **5** und eine Kathode **6** in Form von ofengetrockneten (baked) Platinelektroden und eine Kohlenwasserstoffdiffusionsrate bestimmende Schicht, die aus einem Forsterit-Substrat **7** und Glas **8** hergestellt ist. Dieses Sensorelement ist so ausgebildet, dass es durch einen Heizer **4** aufgeheizt werden kann.

[0030] Kohlenwasserstoff läuft durch einen Diffusionsraten bestimmenden Weg, der durch das Forsterit und das Glas bestimmt wird, wird durch Elektrolyse in der Anode **5** in Protonen dissoziiert, wird durch das protonenleitende feste Elektrolyt geleitet und wird durch die Kathode **6** als Wasserstoff freigesetzt. Zu diesem Zeitpunkt fließt ein elektrischer Strom proportional zur sich bewegenden Protonenmenge und ein Grenzstrom fließt, der von der Kohlenwasserstoffmenge (Konzentration) abhängt und über den die Diffusion als Rate bestimmt wird.

[0031] Genauso wie im vorigen Ausführungsbeispiel wurde Methan, Ethan und Propan verdünnt in Luft als Probegas benutzt und durch den Sensor mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 cc/min durchgeführt. Unter Änderung der Gaskonzentration wurde der Grenzstrom in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Temperaturen untersucht. Fig. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Grenzstrom bei 500°C. In einem Gaskonzentrationsbereich von 0 bis 1 % änderte sich der Grenzstrom linear für jedes Gas und es wurde erwiesen, dass der Sensor bei 500°C vorteilhaft arbeitet. Die Reaktion war auch vorzüglich, ungefähr 10 Sekunden für ein 90 %iges Ansprechen. Wurde Calcium-Zirkoniumoxid als fester Elektrolyt benutzt, so war bei geringer Temperatur von 500°C der Strom so gering, dass er nicht gemessen werden konnte, da die Protonenleitfähigkeit gering ist. Daher funktioniert offensichtlich der Kohlenwasserstoffsensor des Stromerfassungstyps mit Barium-Ceriumoxid als festem Elektrolyt als konstanter potentialelektrolytischer Typ gemäß der Erfindung vorteilhaft und es wurde herausgefunden, dass die Empfindlichkeit im Vergleich zu Calcium-Zirkoniumderivaten hoch ist.

[0032] In dieser Ausführungsform wurde die Diffusionsraten bestimmende Schicht unter Nutzung eines keramischen Substrats und Glas hergestellt, jedoch kann die Diffusionsraten bestimmende Schicht aus einem porösen keramischen Substrat oder einem Substrat mit einer einzigen Pore aufgebaut sein. In der Ausführungsform wurde Platin als Elektrodenmaterial benutzt, es könnten jedoch auch Palladium oder andere Materialien benutzt werden. Darüber hinaus ist die Form und das Herstellungsverfahren des Elektrolyts und der Elektroden nicht eingeschränkt.

Beispiel

[0033] Dieses Beispiel, das nicht gemäß der Erfindung ist, jedoch nützlich für das Verständnis der Erfindung ist, betrifft einen Sensor mit einer Elektrode, die wasserstoffaktiv ist und zur Bestimmung der Protonendiffusionsrate dient. Der Kohlenwasserstoffsensor des Stromerfassungstyps umfasst ein Elektrodenpaar, einen Protonenleiter und eine Kohlenwasserstoffdiffusionsrate bestimmende Schicht.

[0034] Im Sensoraufbau, der in Fig. 6 dargestellt ist, ist ein fester Elektrolyt **1** aus $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-\alpha}$ Sinter der Größe 10 mm × 10 mm × 0,5 mm dick, ist eine Anode **9** aus einer Ag-Pd-Elektrode mit einer Protonendiffusionsraten bestimmenden Funktion hergestellt und ist eine Kathode **10** aus Platin gemacht. Dieses Sensorelement wird durch äußeren Heizer **4** geheizt. Dieser Aufbau benötigt keine Diffusionsrate bestimmende Schicht und ist somit stark vereinfacht.

[0035] Genau wie in den vorangehenden Ausführungsformen wurden Methan, Ethan und Propan verdünnt in Luft als Probegas benutzt und durch den Sensor mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 cc/min durchgeführt. Durch Verändern der Gaskonzentration wurde die Abhängigkeit des Grenzstroms von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Fig. 7 zeigt den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Grenzstrom bei 700°C. In einem Gaskonzentrationsbereich von 0 bis 1 % änderte sich der Grenzstrom linear für jedes Gas, und es wurde gezeigt, dass dieser Sensor mit Protonendiffusionsraten bestimmender Funktion vorteilhaft funktioniert. Die elektrolytische Spannung war auf einem konstanten Wert und alle Probegase konnten erfasst werden. Im Vergleich zu den vorangehenden Ausführungsformen, in denen die elektrolytische Spannung für jeden Kohlenwasserstofftyp unterschiedlich eingestellt werden musste, ist es ein Merkmal dieses Beispiels, dass die Wasserstoffmenge in Kohlenwasserstoffen durch eine Messung gemessen werden kann.

[0036] In diesem Beispiel wurde eine Elektrode aus einer Ag-Pd-Legierung als Elektrode mit Protonendiffusionsraten bestimmender Funktion benutzt, jedoch können, neben Pd und Ag, vorteilhafte Ergebnisse mit anderen Elektroden, bei denen Ag oder Ru zu Legierungselektroden aus Ti-Mn, Zr-Mn-V, Ca-Ni-, Mg-Ni, La-Ni usw. zugeführt werden, erzielt werden. In dem Beispiel wurde als elektrolytisches Material $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-\alpha}$ Sinter benutzt, jedoch kann auch Barium-Ceriumoxid, Strontium-Ceriumoxid und andere benutzt werden. Darüber hinaus ist die Form und die Herstellungsmethode des Elektrolyts und der Elektroden nicht eingeschränkt.

Beispiel 2

[0037] Dieses Beispiel, das nicht der Erfindung entspricht, jedoch nützlich zum Verständnis der Erfindung ist, betrifft einen Kohlenwasserstoffsensor, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er ein Element, das dazu dient Wasserstoff zu generieren oder zu bewegen, umfasst, um so in jeglicher Atmosphäre, selbst bei vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff, erfassen zu können.

[0038] Ein Aufbau dieses Sensors ist in Fig. 8 dargestellt. Ein fester Elektrolyt **1** des Sensorelements besteht aus einem $BaCe_{0,8}Dy_{0,2}O_{3-\alpha}$ Sinter der Größe 10 mm × 10 mm × 0,5 mm Dicke, einer kohlenwasserstoffaktiven Elektrode **11**, die aus einer Ag-Pd-Elektrode gemacht ist, und einer inerten Elektrode **12** aus Gold. Ein Element (Wasserstoffpumpe) zum Bilden oder Bewegen von Wasserstoff ist aus einem $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-\alpha}$ protonenleitfähigen festen Elektrolyt **13** und einem Paar Platinelektroden **14** aufgebaut, wobei die Seite des Sensors mit der inerten Elektrode mit Glas abgedichtet wurde.

[0039] Dieses Element wird auf 500°C aufgeheizt, ein elektrischer Strom wird in die Wasserstoffpumpe in einer Richtung eingespeist, so dass Wasserstoff in das Sensorelement (die äußere Seite ist die positive Elektrode, die innere Seite die negative Elektrode) gesendet wird, und das Elektrodenpotential der inerten Elektrode ist die Wasserstoffreferenzelektrode. Zu diesem Zeitpunkt werden in der kohlenwasserstoffaktiven Elektrode Protonen produziert und eine elektromotorische Kraft wird aufgrund des Wasserstoffkontrasts zwischen der aktiven Elektrode und der inerten Elektrode generiert.

[0040] Unter Nutzung von Methan, Ethan und Propan, die in Kohledioxid verdünnt wurden, als Probegas, wurde jedes Gas mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 cc/min durch den Sensor geführt. Durch Verändern der Gaskonzentration wurde die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Fig. 9 zeigt den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und elektromotorischer Kraft. In einem Gaskonzentrationsbereich von 0 bis 1 % ändert sich die elektromotorische Kraft linear für jedes Gas, und es wurde bewiesen, dass dieser Sensor in einem sauerstofffreien Zustand vorteilhaft funktioniert. Die Reaktion war auch vorzüglich, ungefähr 15 Sekunden für ein 90 %iges Ansprechen.

[0041] Somit wurde offensichtlich bewiesen, dass der Sensor des Beispiels mit dem Element zum Erfassen von Kohlenwasserstoffen und dem Element zum Bilden und Bewegen von Wasserstoff Kohlenwasserstoff erfolgreich, selbst in Abwesenheit von Sauerstoff, erfassen kann.

[0042] In dem Beispiel wird Ag-Pd als aktive Elektrode und Gold als inerte Elektrode benutzt, jedoch kann Platin als aktive Elektrode und Kupfer als inerte Elektrode oder verschiedene Kombinationen benutzt werden. Die Form und das Herstellungsverfahren des Elektrolyts und der Elektroden ist nicht eingeschränkt.

[0043] In den vorangehenden Ausführungsformen und Beispielen ist der feste Elektrolyt aus $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-\alpha}$, $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\alpha}$, und $BaCe_{0,8}Dy_{0,2}O_{3-\alpha}$ gebildet, jedoch können auch $BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-\alpha}$ oder $BaCe_{0,8}Tb_{0,2}O_{3-\alpha}$ oder Ähnliche benutzt werden. Natürlich können die Elektroden aus Platin, Silber, Gold oder Palladium, die in diesen Beispielen benutzt wurden, auch Gemische mit anderen Komponenten sein, und die Form und Synthetisierungsverfahren sind nicht eingeschränkt. Die Verfahren zum Synthetisieren und Herstellen des Elektrolyts und der Diffusionsraten bestimmenden Schicht kann Beschichtungsverfahren, Abscheidungs-Sputter-Verfahren, CVD-Verfahren usw. umfassen.

[0044] Die Spannung und der Strom, die an der Zelle und der Vorrichtung angelegt werden, sind nicht auf die dargestellten Beispiele beschränkt, und die Betriebstemperatur des Sensors ist nicht im Einzelnen genannt.

[0045] In Ausführungsform 2 und Beispiel 2 kann das Abdichtmaterial sowohl Keramik als auch Glas sein.

[0046] Natürlich sind die Sensorform, Größe, das Herstellungsverfahren und das Betriebsverfahren nicht im Einzelnen genannt.

[0047] Wie aus der Beschreibung klar wird, stellt die Erfindung einen kleinen, handlichen und kostengünstigen Sensor bereit, der selektiv ist, eine hohe Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit in jeglicher Atmosphäre (unabhängig von Effekten der Sauerstoffkonzentration) aufweist. Daher ist der Kohlenwasserstoffsensor der Erfindung als Kohlenwasserstoffdetektor in belebten Umgebungen oder als Kohlenwasserstoff-Konzentrationsdetektor von Verbrennungsabgasen vor Fahrzeugmotoren, Öfen oder anderen Verbrennungsgeräten nützlich.

Patentansprüche

1. Kohlenwasserstoffsensor mit:
einem festen Elektrolyten (**1**), und
ersten und zweiten Elektroden (**2**, **3**), die in Kontakt mit dem festen Elektrolyten (**1**) stehen, wobei
eine Kohlenwasserstoffkonzentration durch Nutzung von Protonen, die generiert werden, wenn der Kohlenwasserstoff durch Kontakt mit den Elektroden (**2**) aufgetrennt wird, und die sich in dem testen Elektrolyten (**1**) fortbewegen, erfasst wird,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Kohlenwasserstoffsensor einen Heizer (**4**) zum Heizen des festen Elektrolyten (**1**) umfasst, dass
Barium-Ceriumoxid als fester Elektrolyt (**1**) benutzt wird, und
ein Material, das zumindest Kupfer oder ein Edelmetall, das zumindest eines aus Pt, Au, Ag, Pd und Ru ist, umfasst, in zumindest einer Elektrode (**2**, **3**) benutzt wird.

2. Der Kohlenwasserstoffsensor nach Anspruch 1, wobei die erste und zweite Elektrode (**2**, **3**) aus verschiedenen Materialien aufgebaut sind, und
die Kohlenwasserstoffkonzentration durch elektromotorische Kraft, die durch Protonen, die sich in dem festen Elektrolyten (**1**) bewegen, zwischen der ersten und zweiten Elektrode (**2**, **3**) generiert wird, erfasst wird.

3. Der Kohlenwasserstoffsensor nach Anspruch 2, wobei Palladium, Platin oder Ruthenium als Elektrodenmaterial in zumindest einer der ersten und zweiten Elektrode (**2**, **3**) enthalten ist.

4. Kohlenwasserstoffsensor nach Anspruch 1, der eine Kohlenwasserstoffdiffusionsrate bestimmende Schicht (**7**) umfasst, wobei die Kohlenwasserstoffkonzentration durch einen durch Protonen, die in dem festen Elektrolyten (**1**) durch konstante Potentialelektrolyse gebildet werden, bewirkten Strom erfasst wird.

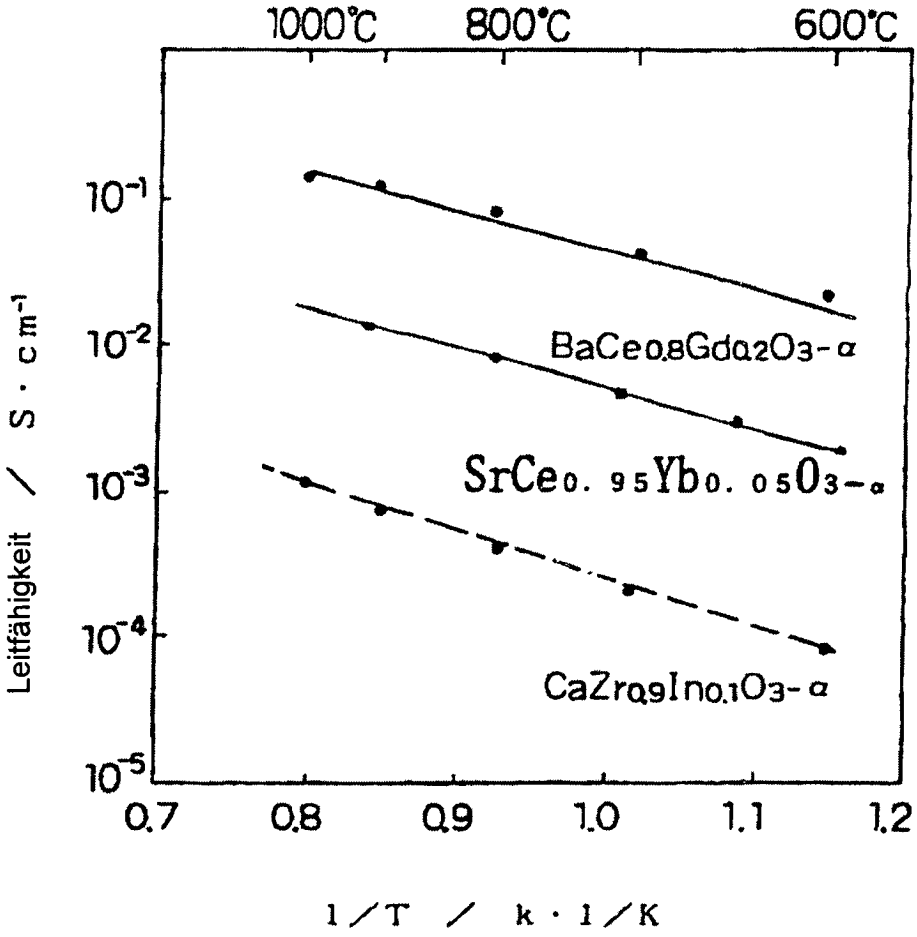
5. Der Kohlenwasserstoffsensor nach Anspruch 4, wobei:
die Kohlenwasserstoffdiffusionsrate bestimmende Schicht (**7**) auf der Seite der positiven Elektrode der ersten und zweiten Elektrode (**2**, **3**) angeordnet ist, und weiter ein Mittel zum Anlegen eines konstanten Potentials aufweist.

6. Kohlenwasserstoffsensor nach Anspruch 2 oder 4, wobei das Barium-Ceriumoxid zumindest als drittes Element ein seltenes Erden-Element, wie Gadolinium, umfasst.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

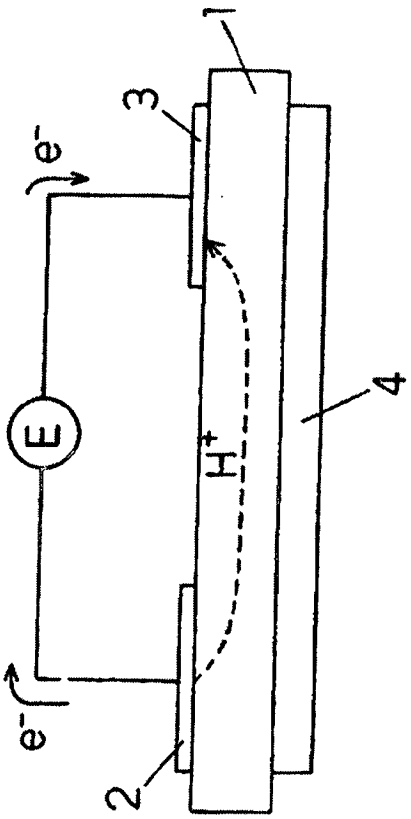
Anhängende Zeichnungen

Fig. 1



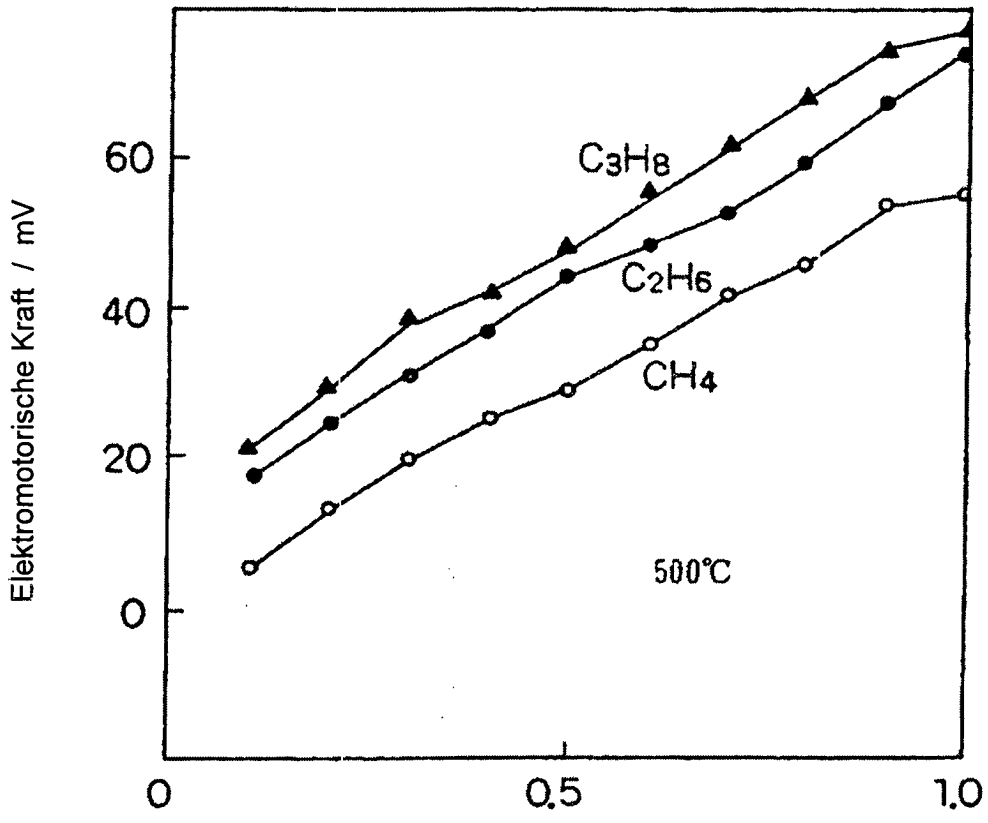
Ionenleitfähigkeit Barium-Ceriumoxid in einer Wasserstoffatmosphäre

Fig. 2



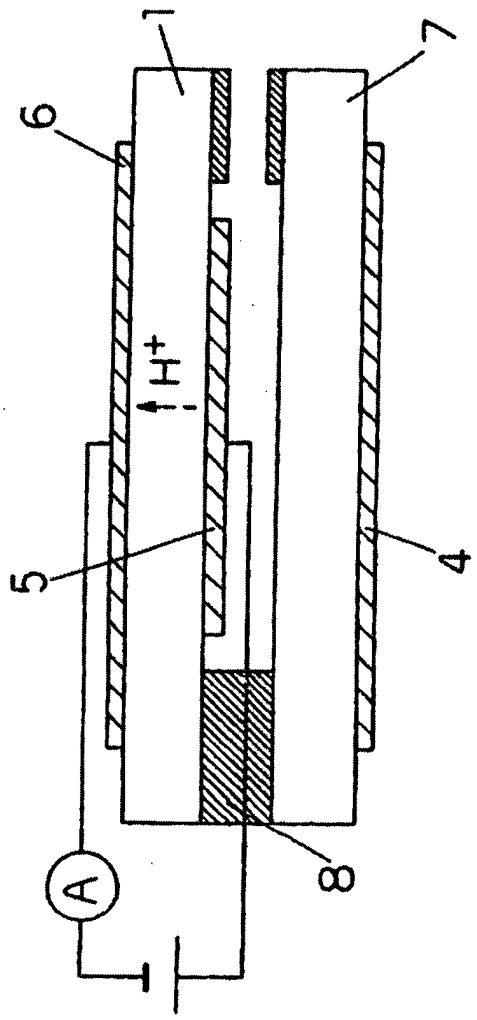
Aufbau eines Kohlenwasserstoffsensors des Typs elektromotorische Kraftentsprechend der Erfindung

Fig. 3



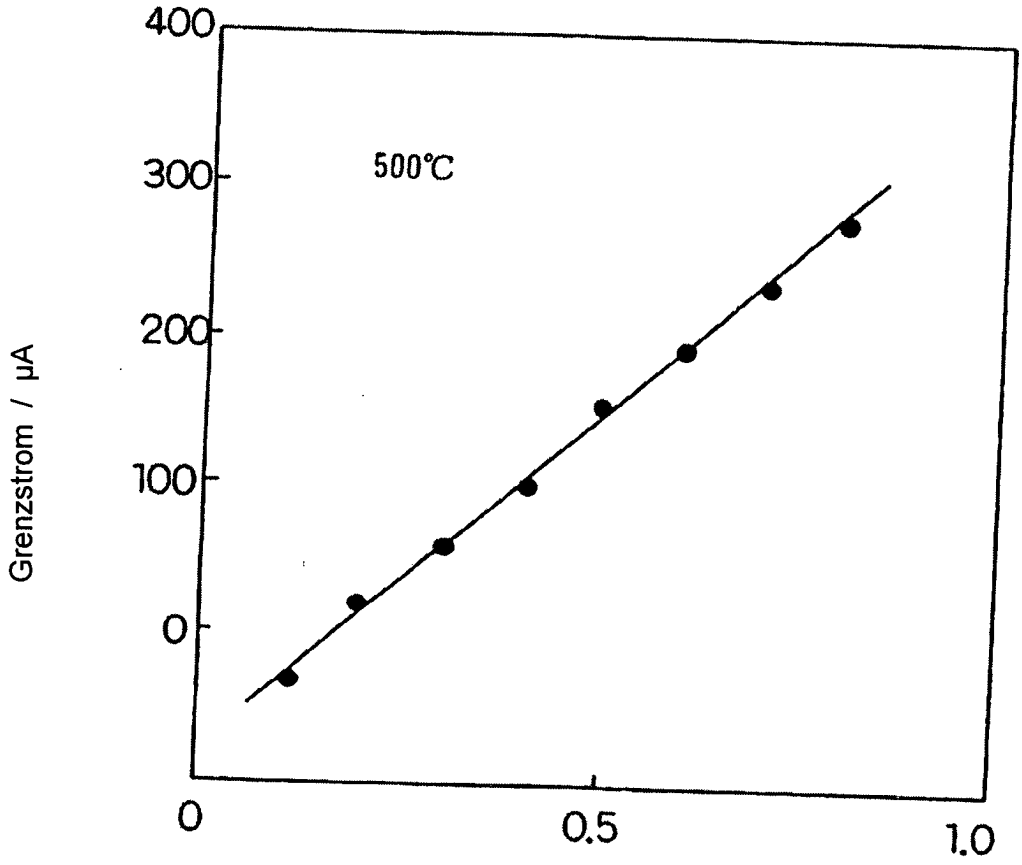
Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und elektromotorischer Kraft bei 500°C im Sensor der Erfindung

Fig. 4



Aufbau eines Kohlenwasserstoffsensors des Typs Stromerfassung gemäß der Erfindung

Fig. 5



Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Grenzstrom bei 500°C im Sensor der Erfindung

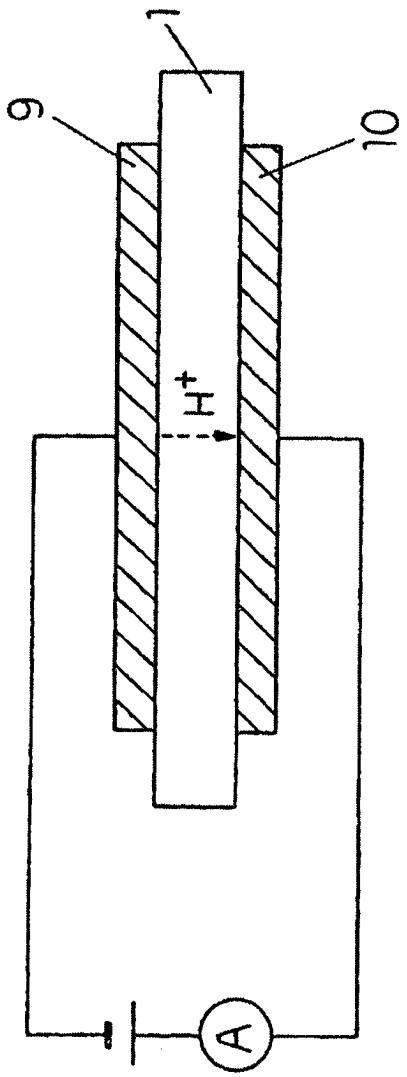
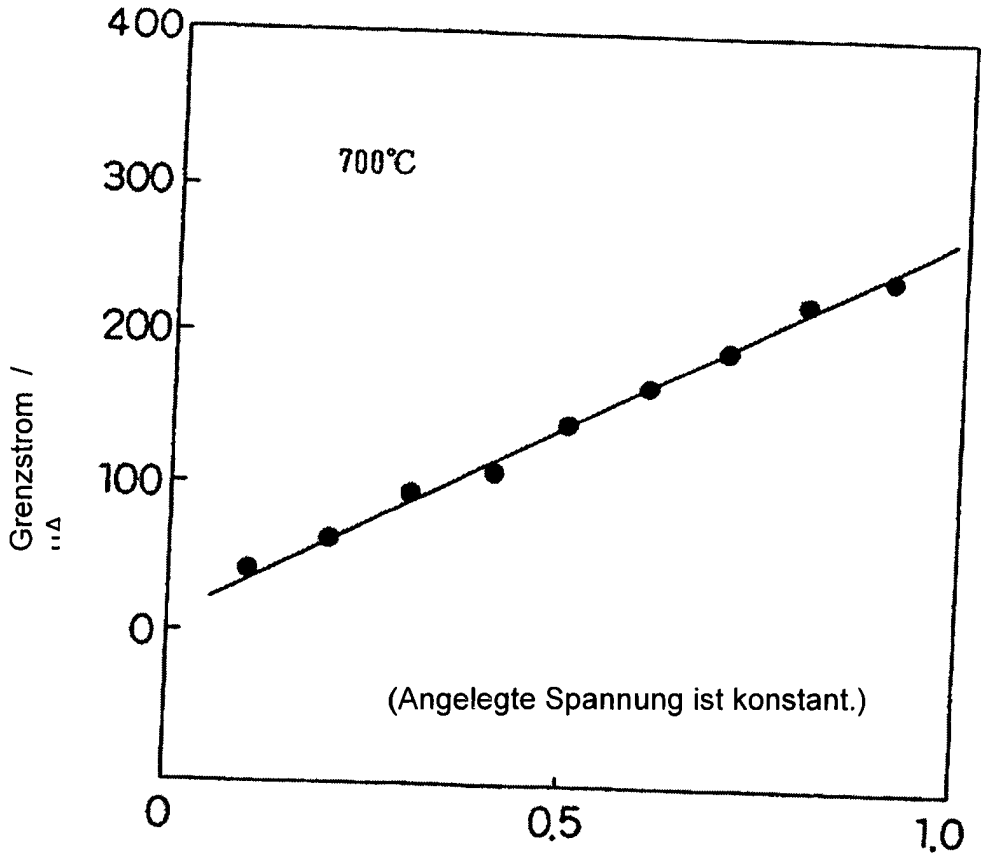


Fig. 6

Fig. 7



Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Grenzstrom bei 700°C im Sensor der Erfindung

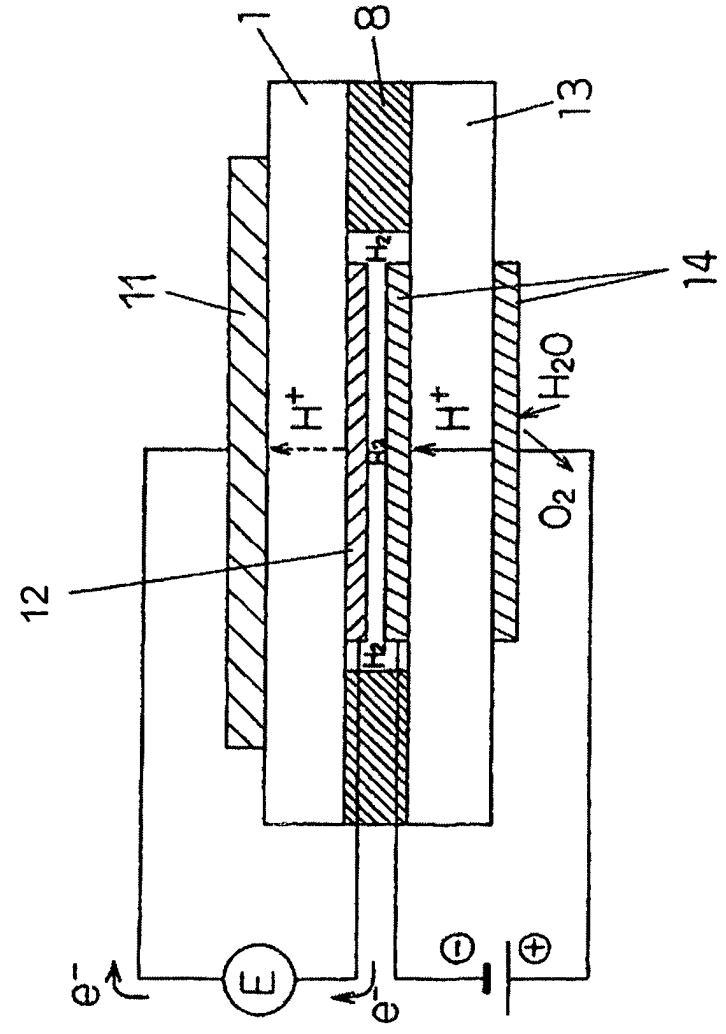
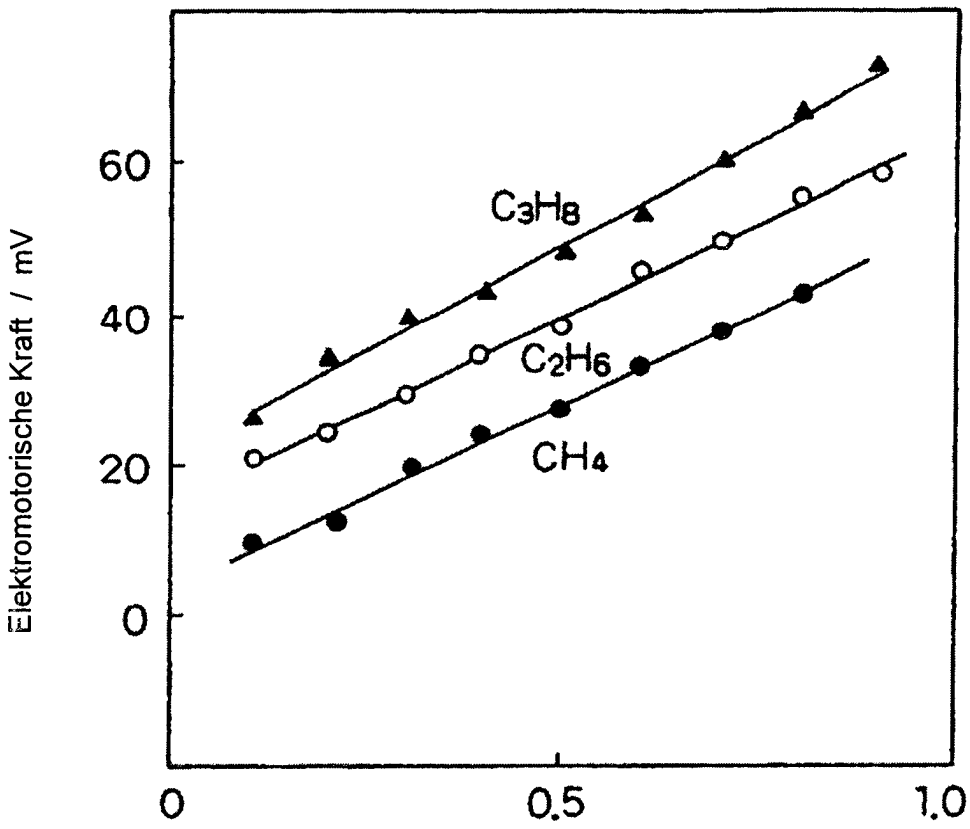


Fig. 8

Fig. 9



Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und elektromotorischer Kraft des Sensors der Erfindung