

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Mai 2018 (17.05.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/087086 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 27/406 (2006.01) G01N 27/407 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/078467

(22) Internationales Anmeldedatum:

07. November 2017 (07.11.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 221 877.8

08. November 2016 (08.11.2016) DE

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V. [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: KUSNEZOFF, Mihails; Karl-Roth-Straße 5A,
01309 Dresden (DE), DIETRICH, Stefan; Blumenstraße
102, 01307 Dresden (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER MBB; An
der Frauenkirche 20, 01067 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: GAS-SENSITIVE SENSOR ELEMENT HAVING A THERMOELEMENT

(54) Bezeichnung: GASSENSITIVES SENSORELEMENT MIT THERMOELEMENT

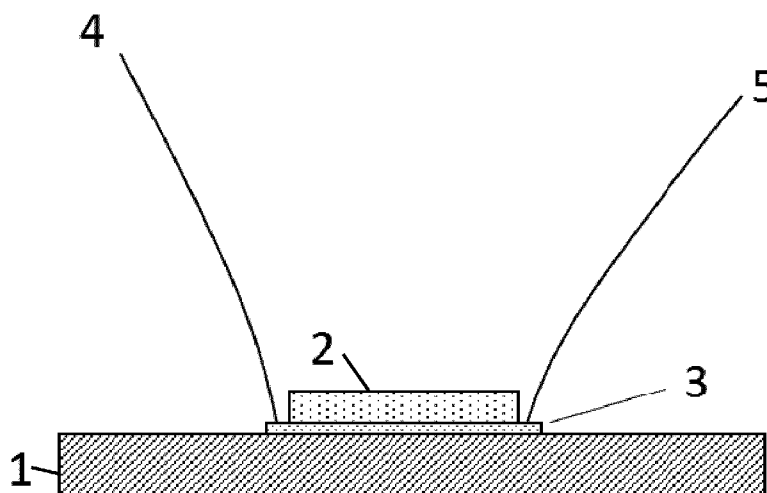


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a gas-sensitive sensor element, wherein at least two electrodes are arranged on a surface of a solid electrolyte that is conductive for particular ions, which electrodes are electrically insulated from each other and are connected to each other in an ion-conductive manner by means of the solid electrolyte. From each of the electrodes, an electrically conductive connection to a first device that measures the particular voltage, the electric current, and/or the electrical resistance is established such that a determination of the concentration of at least one gas present at one of the electrodes can be achieved. The electrically conductive connection to at least one of the electrodes is established by means of a first material, and in addition a second electrically conductive connection is established by means of a second material. The first material and the second material are integrally bonded to each other in



WO 2018/087086 A1

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

a region. The first material and the second material from a thermocouple. Thus, the temperature at the sensor element can be determined with the first device or a second device by means of the thermoelectric voltage measured at the electrically conductive connections formed with the first material and the second material. At least the electrically conductive connection formed with the first material is connected to the first device.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein gassensitives Sensorelement, bei dem mindestens zwei Elektroden an einer Oberfläche eines für jeweilige Ionen leitfähigen Festelektrolyten, welche elektrisch voneinander isoliert und über den Festelektrolyten ionenleitend miteinander verbunden sind, angeordnet sind. Von den Elektroden ist jeweils eine elektrisch leitende Verbindung zu einer die jeweilige elektrische Spannung, den elektrischen Strom und/oder den elektrischen Widerstand messenden ersten Einrichtung hergestellt, so dass eine Bestimmung der Konzentration mindestens eines an einer der Elektroden vorhandenen Gases erreichbar ist. Die elektrisch leitende Verbindung zu mindestens einer der Elektroden ist mit einem ersten Werkstoff und zusätzlich eine zweite elektrisch leitende Verbindung ist mit einem zweiten Werkstoff hergestellt. Dabei sind der erste Werkstoff und der zweite Werkstoff in einem Bereich stoffschlüssig miteinander verbunden. Sie bilden ein Thermoelement. Dadurch kann die Temperatur am Sensorelement mittels der thermoelektrischen Spannung, die an den elektrisch leitenden Verbindungen, die mit dem ersten Werkstoff und dem zweiten Werkstoff gebildet sind, mit der ersten Einrichtung oder einer zweiten Einrichtung bestimmt werden. Zumindest die elektrisch leitende Verbindung, die mit dem ersten Werkstoff gebildet ist, ist an die erste Einrichtung angeschlossen.

GASSENSITIVES SENSORELEMENT MIT THERMOELEMENT

Die Erfindung betrifft ein gassensitives Sensorelement, bei dem ein Festelektrolyt mit mindestens zwei Elektroden versehen ist. Die Erfindung ist insbesondere für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts in einem Gasgemisch geeignet.

Potentiometrische Festelektrolyt-(Sauerstoff)sensoren bestehen üblicherweise aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten, der an zwei gegenüberliegenden Oberflächen mit gassensitiven Elektroden beschichtet ist und bei einer Temperatur von 500 °C bis 700°C betrieben wird. Da die Sensortemperatur einen unmittelbaren Einfluss auf die signalbildenden Prozesse an den Grenzflächen zwischen Festelektrolyt und Elektroden hat, ist die Kenntnis dieser Temperatur für eine exakte Auswertung des Sensorsignals unabdingbar. Ein Fehler in der Temperaturmessung von 5 K kann, je nach Messbereich, einen relativen Fehler der bestimmten Sauerstoffkonzentration von bis zu 10 % zur Folge

haben.

Beim bekannten Stand der Technik ist die Temperaturmessung entweder mit Hilfe eines Thermoelements in der Nähe der gassensitiven Elektroden, oder eine Bestimmung anhand der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Beheizung des Sensors gängige Praxis. Abhängig vom konkreten Sensoraufbau und den Betriebsbedingungen sind aufgrund der räumlichen Trennung zwischen dem Ort der Temperaturmessung und dem Ort der signalbildenden Prozesse Abweichungen zwischen tatsächlicher und gemessener Temperatur von bis zu 10 K möglich. Durch eine geeignete Positionierung des Thermoelements sowie eine entsprechende Kalibrierung kann dieser Fehler zwar verringert werden, für eine präzise Bestimmung insbesondere sehr kleiner Sauerstoffkonzentrationen ist die verbleibende Messunsicherheit jedoch zu groß und erlaubt es z.B. nicht, die Messunsicherheit von 7% bei einer Gaskonzentration von 1 ppm bis 100 ppm Sauerstoff im Messmedium zu erreichen. Ein in Elektrodennähe installiertes Thermoelement erschwert darüber hinaus die Sensorintegration, da zwei zusätzliche Messleitungen ausgeführt und ggf. gasdicht abgedichtet werden müssen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein gassensitives Sensorelement zur Verfügung zu stellen, das einfach aufgebaut und bei dem die Messgenauigkeit vergrößert ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Sensorelement, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen realisiert werden.

Die Erfindung betrifft also die Integration mindestens eines Thermoelements, das die thermoelektrische Spannung als physikalische Messgröße zur Bestimmung der jeweiligen Temperatur zur Verfügung stellt. Das/die Thermoelement(e) kann somit direkt in den Schichtaufbau mindestens einer Elektrode des Sensors oder deren elektrischer Signableitungen integriert sein.

Die u.a. von der Gaszusammensetzung abhängigen, an den Elektroden vorliegenden elektrischen Potentiale, werden in der Regel mit Hilfe von Metalldrähten oder Metallisierungen abgeleitet und einer externen elektrischen Spannungsmessung zugeführt.

5

Der Metalldraht oder die Metallisierung, die elektrische Leiterbahnen bilden, kann auf verschiedene Arten mit der Elektrode verbunden werden, in Frage kommen Dickschicht-Sinterverbindungen, Bondkontaktierungen, Lötverbindungen sowie weitere Schweißverbindungen, wie z.B.

10

Punktschweißen oder Mikroschweißen. Wird zusätzlich zu einem ersten Metalldraht oder einer elektrischen Leiterbahn, der/die mit einem ersten Werkstoff gebildet ist, ein weiterer Metalldraht oder eine weitere elektrische Leiterbahn, der/die mit einem zweiten Werkstoff gebildet ist und mit dem ersten Werkstoff des ersten Drahts oder der ersten elektrischen Leiterbahn ein geeignetes thermoelektrisches Spannungspaar bildet/bilden, mit der Elektrode, der Metallisierung als eine elektrische Leiterbahn oder an der Elektrode mit dem dort befestigten ersten Metalldraht oder der ersten elektrischen Leiterbahn elektrisch leitend verbunden, können beide Drähte oder elektrische Leiterbahnen als Thermoelement für die Bestimmung der Temperatur in/an der Elektrode genutzt werden.

15

20

Bei dem erfindungsgemäßen gassensitiven Sensorelement sind mindestens zwei Elektroden an einer Oberfläche eines für jeweilige Ionen leitfähigen Festelektrolyten angeordnet, welche elektrisch voneinander isoliert und über den Festelektrolyten ionenleitend miteinander verbunden sind. Dabei besteht die Möglichkeit Elektroden an einer gemeinsamen Oberfläche des Festelektrolyten anzuordnen. Bei einer bevorzugten Anordnung sind aber Elektroden an zwei gegenüberliegenden Oberflächen eines Festelektrolyten angeordnet.

25

30

Von den Elektroden ist jeweils eine elektrisch leitende Verbindung zu einer die jeweilige elektrische Spannung, den elektrischen Strom und/oder den elektrischen Widerstand messenden ersten Einrichtung hergestellt, so dass eine Bestimmung der Konzentration mindestens eines an einer der Elektroden vorhandenen Gases erreichbar ist.

35

Die elektrisch leitende Verbindung zu mindestens einer der beiden Elektroden ist mit einem ersten Werkstoff und zusätzlich eine zweite elektrisch leitende Verbindung mit einem zweiten Werkstoff hergestellt. Dabei sind der erste Werkstoff und der zweite Werkstoff in einem Bereich stoffschlüssig miteinander verbunden. Sie bilden so ein Thermopaar eines Thermoelements. Dadurch kann die Temperatur am Sensorelement mittels der thermoelektrischen Spannung, die im Bereich der elektrisch leitenden Verbindung, der mit dem ersten Werkstoff und dem zweiten Werkstoff gebildet wird und temperaturabhängig ist, mit einer Einrichtung bestimmt werden. Die Temperatur kann mittels der mit einer zweiten Einrichtung gemessenen thermoelektrischen Spannung bestimmt werden. Dies kann aber auch mit der ersten Einrichtung erreicht werden. Dabei können das Messsignal für die Gaskonzentration und das Messsignal für die Temperatur beispielsweise alternierend mit einer einzigen Einrichtung gemessen werden.

Dabei ist zumindest die elektrisch leitende Verbindung, die mit dem ersten Werkstoff gebildet ist, an die erste Einrichtung angeschlossen.

So kann die Temperaturbestimmung unmittelbar im sensitiven Bereich (an bzw. in der jeweiligen Elektrode) des Sensorelements durchgeführt werden, wodurch der Messfehler erheblich reduziert werden kann.

Die elektrisch leitenden Verbindungen können mit Drähten und/oder elektrischen Leiterbahnen oder deren Kombination (z.B. Beschichtung der Elektrode mit einer Schicht, die aus oder mit dem ersten Werkstoff für einen Potentialausgleich bzw. Elektronensammlung und Kontaktierung mit einem Draht aus dem gleichen Werkstoff zu dieser Schicht und einem Draht aus einem zweiten Werkstoff, der zum ersten eine entsprechendes Thermopaar bildet), die im Inneren oder auf einer Oberfläche der Elektrode(n) oder eines Substrats als Träger des Sensorelements ausgebildet sind, hergestellt worden sein.

Die elektrisch leitenden Verbindungen können auch zumindest teilweise mit einem offenporösen Element, das mit dem ersten Werkstoff oder dem zweiten Werkstoff gebildet ist, ausgebildet sein. Das jeweilige offenporöse

Element kann dabei mit der Oberfläche einer der Elektroden elektrisch leitend verbunden und/oder Bestandteil eines Thermoelementes sein. Ein offenporöses Element kann ein offenporöser Schaumkörper oder ein textiles Gebilde, wie z.B. ein Gewebe, ein Gestrick oder ein Gelege in Form eines

5 offenporösen Netzwerkes sein. Mit der Porosität sollte gesichert sein, dass das jeweilige Gas direkt an die Oberfläche der jeweiligen Elektrode gelangen kann.

Die jeweilige Elektrode kann an die mit dem ersten Werkstoff und dem

10 zweiten Werkstoff gebildeten elektrisch leitenden Verbindungen elektrisch leitend angeschlossen und mit dem ersten Werkstoff gebildet sein.

Es besteht auch die Möglichkeit für ein erfindungsgemäßes Sensorelement ein Substrat zu nutzen, das bevorzugt eine Trägerfunktion für die Elektroden und den Festelektrolyten erfüllen kann. Elektroden und Festelektrolyt

15 können dabei an einer gemeinsamen Oberfläche eines Substrates angeordnet sein. Dies kann zumindest auch auf Bereiche elektrisch leitender Verbindungen zutreffen, die Bestandteil eines Thermoelementes oder einer elektrischen Kontaktierung zu einem Thermoelement sind.

Auf der Oberfläche eines solchen Substrates kann mindestens eine elektrische Leiterbahn ausgebildet sein, die elektrisch leitend mit der Elektrode verbunden und mit dem ersten Werkstoff gebildet ist. Es sollte ein

20 inert Substratwerkstoff gewählt werden, der weder elektrisch leitend ist, noch einen Einfluss auf die zur Gaskonzentrationsbestimmung genutzte elektrochemische Reaktion hat.

25

Die Funktion eines Substrates kann aber auch der jeweilige Festelektrolyt übernehmen, so dass eine elektrische Leiterbahn, die elektrisch leitend mit

30 der Elektrode verbunden und mit dem ersten Werkstoff gebildet ist, auf der Oberfläche des Festelektrolyten bevorzugt in einem Bereich ausgebildet ist, der nicht für die Bestimmung der jeweiligen Gaskonzentration genutzt wird oder durch eine Isolationsschicht vom Festelektrolyten getrennt ist.

An die mindestens eine elektrische Leiterbahn kann eine drahtförmige

35 Verbindung, die mit dem ersten Werkstoff und eine zweite drahtförmige

Verbindung, die mit dem zweiten Werkstoff gebildet sind, angeschlossen sein, was bevorzugt durch eine stoffschlüssige Verbindung erfolgen kann.

Die in Frage kommenden Metalle für Drähte und Metallisierungen, die elektrische Leiterbahnen bilden, können als erste und zweite Werkstoffe neben Nickel, Chrom und Eisen vor allem Edelmetalle (beispielsweise Platin, Gold, Silber, Rhodium, Palladium), Halbedelmetalle, z.B. Kupfer sowie Legierungen der vorstehend genannten Elemente, eingesetzt werden. Bevorzugt werden hier die Legierungen, die dem Thermoelement vom Typ S entsprechen, da die meisten Sensoren Pt-basierte Elektroden enthalten. Dies kann bevorzugt eine Pt-PtRh10 - Paarung als erster und zweiter Werkstoff sein.

Die Erfindung kann grundsätzlich für alle Anwendungen genutzt werden, bei denen die für die Bildung eines Thermoelements geeigneten metallhaltigen Komponenten, wie beispielsweise Drähte oder geeignete Metallisierungen in Form elektrischer Leiterbahnen verwendet werden. Sie ist jedoch insbesondere für sensorische Anwendungen geeignet, bei denen eine möglichst exakte Temperaturbestimmung an Orten entscheidend ist, die für herkömmliche Temperaturmessmethoden nicht oder nur mit erhöhtem Aufwand zugänglich sind.

Bestimmte zur Temperaturbestimmung eingesetzte Komponenten, wie z.B. die elektrisch leitenden Verbindungen, ein poröses Element oder mindestens eine der Elektroden des Sensorelements können mit einem ersten und/oder zweiten Werkstoff gebildet sein.

Der erste und/oder zweite Werkstoff kann auch eine Schicht auf oder in einer dieser Komponenten sein.

Als Werkstoff für einen Festelektrolyten kann man (beispielsweise) ZrO_2 , welches mit Ln_2O_3 , Y_2O_3 , CaO , MgO und Sc_2O_3 stabilisiert ist und CeO_2 enthält, einsetzen, wobei der Anteil der zur Dotierung genutzten Oxide zwischen 3 und 20 Mol-% liegt. Als Festelektrolyt-Werkstoffe können weiterhin Na- β'' - Al_2O_3 oder $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$ (NASICON) eingesetzt werden. Als Elektrodenwerkstoffe kann man Edelmetalle (Pt, Au, Ag, Rh, Pd),

Halbedelmetalle, Metalloxide (bspw. In_2O_3 , NiO , TiO_2 , ZnO , SnO_2), Werkstoffe aus der Gruppe der Perovskite sowie entsprechende Gemische der vorgenannten Werkstoffe nutzen. Ebenso können Gemische der vorgenannten Elektrodenwerkstoffe mit (pulverförmigen) Elektrolytwerkstoffen (s.o.) eingesetzt werden, wobei der Anteil der Elektrodenwerkstoffe zwischen 50 und 100 Vol.-% liegt. Hierbei kann auch ein schichtweiser Aufbau der Elektroden genutzt werden, bei dem die verschiedenen Schichten unterschiedliche Anteile der jeweiligen Werkstoffe enthalten.

Für ein offenporöses Element kann man ein oder mehrere Werkstoffe aus der Gruppe der Elektrodenwerkstoffe auswählen, vorzugsweise werden hierfür die Metalle Ni, Cr, Fe sowie die Edelmetalle Pt, Au, Rh, Pd und Ag als auch Halbedelmetall, insbesondere Kupfer, sowie Legierungen davon genutzt.

Ein Substrat kann man beispielsweise aus Aluminiumoxid, einem Komposit aus Aluminiumoxid und stabilisiertem Zirkoniumdioxid (z.B. ZrO_2 mit 3 Mol.-% Y_2O_3), Spinell (MgAl_2O_4) oder Al_2O_3 / Spinell bzw. MgO/Spinell als Komposit, oder aus einem oder mehreren der unter S. 6, Zeile 25 – 29 genannten Festelektrolyt-Werkstoffe herstellen.

Die Erfindung erlaubt es, die für die Temperaturbestimmung relevante Verbindungsstelle der metallhaltigen Elektrodenableitungen bis auf einen Abstand von wenigen μm an die für die gasabhängige Signalbildung entscheidende sensitive Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und zumindest einer der Elektroden heranzuführen. Zum einen wird hierdurch eine näherungsweise in-situ-Temperaturbestimmung möglich, zum anderen erlaubt die Erfindung, die Anzahl der Ableitungen zu reduzieren und damit gegenüber einem herkömmlichen Thermoelement die Sensorintegration zu vereinfachen. Es besteht auch die Möglichkeit, in der beschriebenen Form mehrere Thermoelemente im sensitiven Bereich, also im Bereich, in dem zumindest eine Elektrode ausgebildet ist, anzuordnen. So können beispielsweise auch jeweils ein Thermoelement an einer Elektrode und mindestens ein zweites Thermoelement an der jeweils anderen Elektrode des Sensorelements vorhanden sein.

Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden. Merkmale können unabhängig vom jeweiligen gezeigten und erläuterten Einzelbeispiel miteinander kombiniert werden. Ihr Einsatz ist nicht auf das jeweilige konkrete Beispiel beschränkt.

5

Dabei zeigen:

Figur 1 in schematischer Form und in einer Schnittdarstellung ein erstes Beispiel eines erfindungsgemäßen Sensorelements und

10

Figur 2 in schematischer Form und in einer Schnittdarstellung ein zweites Beispiel eines erfindungsgemäßen Sensorelements.

15

Bei dem in Figur 1 gezeigten Beispiel wird an einem offenporösen Netzwerk, das mit einem Metalldraht-Gewebe 3 gebildet ist, mittels Punktschweißverbindung ein Metalldraht aus demselben ersten Werkstoff 4, wie jener des Drahtgewebes und ein Metalldraht aus einem zweiten Werkstoff 5, der mit dem ersten Draht ein geeignetes thermoelektrisches Spannungspaar bildet, befestigt. Das Netz aus Metalldraht-Gewebe, das ein

20

offenporöses Element 3 ist, wird schließlich mit einer geeigneten Dickschichtpaste auf einer gesinterten, metallhaltigen Elektrode 2 des Sensorelements befestigt und wärmebehandelt.

25

Das offenporöse Element 3 ist bei diesem Beispiel zwischen dem Substrat 1 und einer der Elektroden 2 des Sensorelements angeordnet. Auf die Darstellung des Festelektrolyten, der jeweils anderen Elektrode sowie Einrichtungen zur Bestimmung der elektrischen Messwerte für die Konzentrationsbestimmung des jeweiligen Gases und die Temperaturbestimmung ist hier verzichtet worden.

30

Als erster Werkstoff 4 wurde bei diesem Beispiel Platin und als zweiter Werkstoff die Platin-Rhodium-Legierung PtRh10 gewählt. Für das für Sauerstoff sensitive Sensorelement wurde als Festelektrolytwerkstoff mit Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) und Pt/YSZ als Werkstoff für die beiden Elektroden gewählt. Im Werkstoff der in Figur 1 gezeigten Elektrode 2 war Platin als erster Werkstoff 4 mit einem Anteil von 92 Masse-% enthalten. Die

35

Oberfläche der Elektrode 2, die mit dem offenporösen Element 3 in Kontakt steht kann aber auch mit erstem Werkstoff 4 beschichtet sein. Wichtig ist dabei, dass im sensitiven Bereich des Sensorelements ein einzelner Bereich vorhanden ist, in dem erster Werkstoff 4 und zweiter Werkstoff 5 stoffschlüssig sowie elektrisch leitend miteinander verbunden sind, so dass damit dort ein Thermoelement gebildet worden ist. Die Temperaturmessung kann somit unmittelbar im sensitiven Bereich des Sensorelements, in dem auch die jeweilige Gaskonzentrationsbestimmung erfolgt, erreicht werden.

Auch die Drähte, die die elektrisch leitende Verbindung zu einer Einrichtung zur Bestimmung der Gaskonzentration und Temperatur bilden, können vollständig aus oder teilweise mit erstem Werkstoff 4 bzw. zweitem Werkstoff 5 gebildet sein.

Bei dem in Figur 2 gezeigten Beispiel werden eine oder mehrere elektrisch leitende Verbindungen des Sensorelements derart auf dem Substrat 1 abgeschieden, dass sie teilweise mit einer bereits darunter applizierten Dick- oder Dünnschichtmetallisierung als elektrische Leiterbahn 3.1 überlappen. Die Metallisierung 3.1 erfüllt hierbei die Funktion der direkten Ableitung des Sensorsignals von der Elektrode 2. Abseits der Elektrode 2 wird nun ein Paar Metalldrähte aus bzw. mit erstem Werkstoff 4 und zweitem Werkstoff 5 mit der Metallisierung als elektrische Leiterbahn 3.1 verbunden. Erster und zweiter Werkstoff 4 und 5 bilden ein geeignetes thermoelektrisches Spannungspaar. Ein Schenkel ist dabei mit bzw. aus dem Werkstoff gebildet, mit dem auch die Metallisierung 3.1 gebildet ist. Die Befestigung der Drähte an der Metallisierung 3.1 kann wiederum mittels Löt-, Bond-, Schweiß- und Sinterverbindung erfolgen.

Es können bei diesem Beispiel die gleichen Werkstoffe, wie beim Beispiel nach Figur 1 eingesetzt werden.

Patentansprüche

5

1. Gassensitives Sensorelement, bei dem mindestens zwei Elektroden an einer Oberfläche eines für jeweilige Ionen leitfähigen Festelektrolyten, welche elektrisch voneinander isoliert und über den Festelektrolyten ionenleitend miteinander verbunden sind, angeordnet sind und von den Elektroden jeweils eine elektrisch leitende Verbindung zu einer die jeweilige elektrische Spannung, den elektrischen Strom und/oder den elektrischen Widerstand messenden ersten Einrichtung hergestellt ist, so dass eine Bestimmung der Konzentration mindestens eines an einer der Elektroden vorhandenen Gases erreichbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitende Verbindung zu mindestens einer der Elektroden (2) mit einem ersten Werkstoff (4) und zusätzlich eine zweite elektrisch leitende Verbindung mit einem zweiten Werkstoff (5) hergestellt ist, wobei der erste Werkstoff (4) und der zweite Werkstoff (5) in einem Bereich stoffschlüssig miteinander verbunden sind und ein Thermoelement bilden, so dass die Temperatur am Sensorelement mittels der thermoelektrischen Spannung, die an den elektrisch leitenden Verbindungen, die mit dem ersten Werkstoff (4) und dem zweiten Werkstoff (5) gebildet sind, gemessen wird, mit der ersten Einrichtung oder einer zweiten Einrichtung bestimmbar ist, wobei zumindest die elektrisch leitende Verbindung, die mit dem ersten Werkstoff (4) gebildet ist, an die erste Einrichtung angeschlossen ist.
2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitenden Verbindungen mit Drähten und/oder elektrischen Leiterbahnen, die im Inneren oder auf einer Oberfläche der

Elektrode(n) oder eines Substrats als Träger des Sensorelements angeordnet sind, ausgebildet sind.

- 5 3. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass elektrisch leitende Verbindungen mit einem offenporösen Element (3), das mit dem ersten Werkstoff (4) oder dem zweiten Werkstoff (5) gebildet ist, elektrisch leitend verbunden sind und das offenporöse Element (3) mit der Oberfläche oder dem Inneren einer der Elektroden (2) elektrisch leitend verbunden ist; wobei das offenporöse Element (3) Bestandteil eines Thermoelements ist.
- 10 4. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode (2), an die die mit dem ersten Werkstoff (4) und dem zweiten Werkstoff (5) gebildeten elektrisch leitenden Verbindungen elektrisch leitend angeschlossen sind, mit dem ersten Werkstoff (4) gebildet ist.
- 15 5. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche eines Substrates (1) mindestens eine elektrische Leiterbahn (3.1) ausgebildet ist, die elektrisch leitend mit einer der Elektroden (2) verbunden und mit dem ersten Werkstoff (4) gebildet ist.
- 20 6. Sensorelement nach den zwei vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass an die mindestens eine elektrische Leiterbahn (3) eine drahtförmige Verbindung, die mit dem ersten Werkstoff (4) und eine zweite drahtförmige Verbindung, die mit dem zweiten Werkstoff (5) gebildet sind, angeschlossen sind.
- 25 7. Sensorelement nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine elektrische Leiterbahn (3) und die drahtförmige Verbindung stoffschlüssig miteinander verbunden sind.
- 30 8. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als erste und zweite Werkstoffe (4, 5) Nickel, Chrom, Eisen, Edelmetalle, insbesondere Platin, Gold, Silber, Rhodium,

Palladium, Halbedelmetalle, insbesondere Kupfer sowie Legierungen davon eingesetzt sind.

- 5 9. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Thermoelemente jeweils im sensitiven Bereich des Sensorelements, die aus oder mit erstem Werkstoff (4) und zweitem Werkstoff (5) gebildet sind, angeordnet sind.

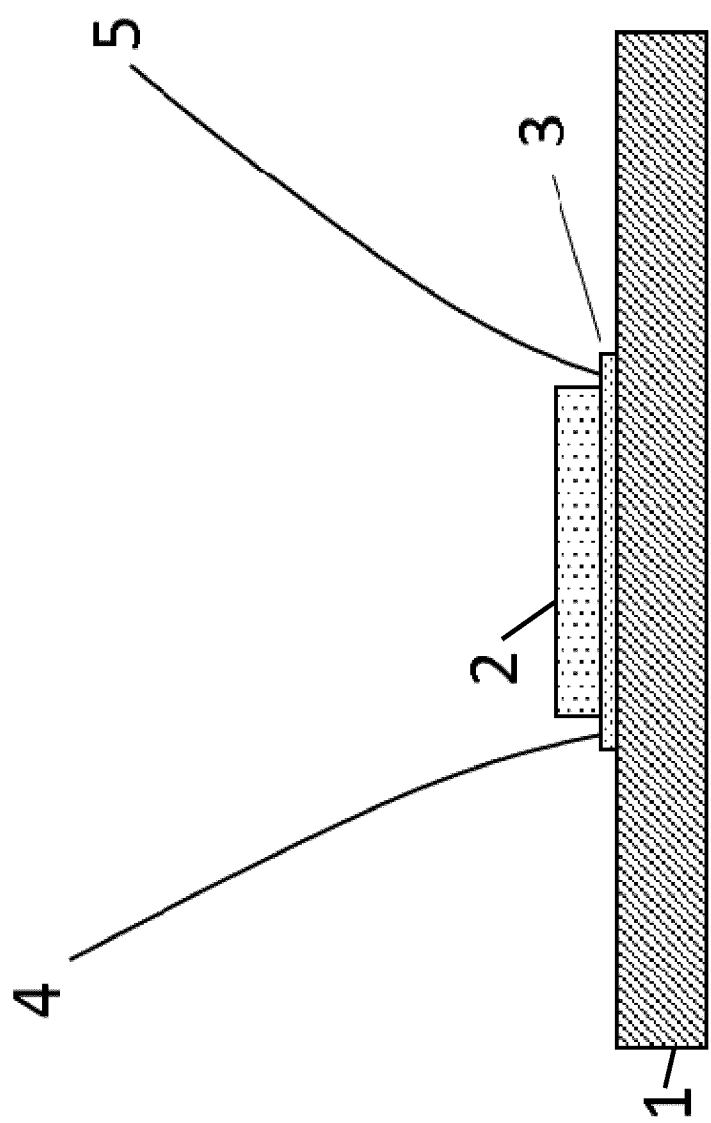


Fig. 1

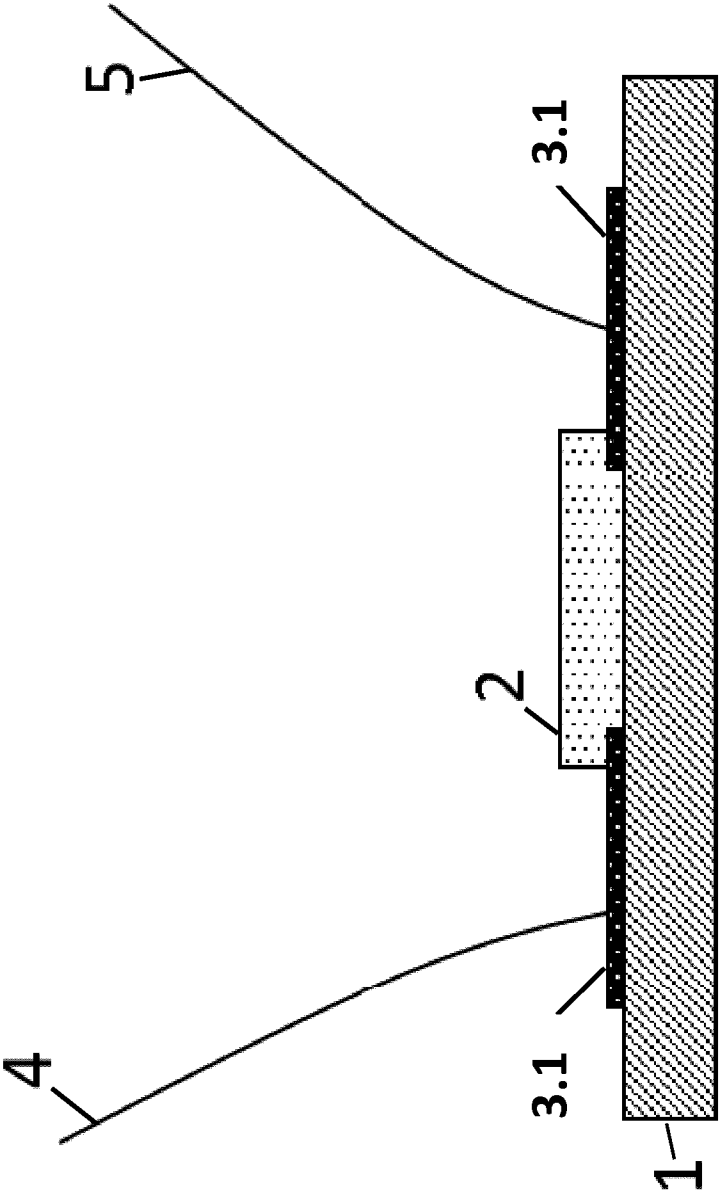


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/078467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N27/406 G01N27/407
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 853 239 A2 (RIKEN KK [JP]) 15 July 1998 (1998-07-15) page 2, lines 33-35, 41-43; claims 2,4 page 4, lines 16-19, 29-32, 40-43, 55-56; figures 2,3,4	1-9
X	----- JP S61 124862 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 12 June 1986 (1986-06-12) abstract	1-9
X	----- US 5 611 901 A (COCKER ALAN J [GB] ET AL) 18 March 1997 (1997-03-18) column 3, lines 18-32 column 5, line 55 - column 6, line 4; figure 1 ----- -/-	1,2,8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2018

Date of mailing of the international search report

17/01/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stussi, Elisa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/078467

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 767 469 A (FLAIS L ET AL) 23 October 1973 (1973-10-23) column 2, lines 33-39 column 3, lines 60-64 -----	1,2,8
X	GB 1 328 083 A (ELECTRONIC INSSTRUMENTS LTD; STEELE B C H) 30 August 1973 (1973-08-30) page 2, line 120 - page 3, line 2 -----	1,2,8
X	US 5 894 082 A (TORII TOYOHICO [JP] ET AL) 13 April 1999 (1999-04-13) column 6, lines 4-14 -----	1,2,8
X	US 4 784 728 A (CAPONE DAVID M [US]) 15 November 1988 (1988-11-15) column 3, lines 14-30 -----	1,2,8,9
X	DE 103 24 954 A1 (ZIROX SENSOREN & ELEKTRONIK GM [DE]) 5 January 2005 (2005-01-05) paragraphs [0001], [0012], [0023] -----	1,2,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/078467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0853239	A2	15-07-1998	CA 2226786 A1 13-07-1998 EP 0853239 A2 15-07-1998
JP S61124862	A	12-06-1986	NONE
US 5611901	A	18-03-1997	AR 245982 A1 30-03-1994 AU 3409793 A 30-09-1993 BR 9301276 A 28-09-1993 CA 2091527 A1 25-09-1993 CN 1077286 A 13-10-1993 CZ 9300489 A3 16-03-1994 DE 69325124 D1 08-07-1999 DE 69325124 T2 18-11-1999 DZ 1674 A1 17-02-2002 EG 19981 A 30-01-1997 EP 0562801 A1 29-09-1993 FI 931269 A 25-09-1993 HU 216213 B 28-05-1999 IN 181944 B 14-11-1998 JP H0618473 A 25-01-1994 PL 298193 A1 04-10-1993 RU 2107906 C1 27-03-1998 TR 27851 A 04-09-1995 TW 305023 B 11-05-1997 US 5480523 A 02-01-1996 US 5611901 A 18-03-1997 ZA 9301725 B 27-09-1993
US 3767469	A	23-10-1973	DE 2242851 A1 08-03-1973 GB 1400579 A 16-07-1975 JP S4925997 A 07-03-1974 JP S5334949 Y2 26-08-1978 JP S52129292 U 01-10-1977 US 3767469 A 23-10-1973
GB 1328083	A	30-08-1973	CS 151042 B2 17-09-1973 DE 2042249 A1 25-03-1971 FR 2059707 A1 04-06-1971 GB 1328083 A 30-08-1973
US 5894082	A	13-04-1999	NONE
US 4784728	A	15-11-1988	EP 0296287 A2 28-12-1988 JP H0664004 B2 22-08-1994 JP S6412261 A 17-01-1989 US 4784728 A 15-11-1988
DE 10324954	A1	05-01-2005	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N27/406 G01N27/407
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 853 239 A2 (RIKEN KK [JP]) 15. Juli 1998 (1998-07-15) Seite 2, Zeilen 33-35, 41-43; Ansprüche 2,4 Seite 4, Zeilen 16-19, 29-32, 40-43, 55-56; Abbildungen 2,3,4 -----	1-9
X	JP S61 124862 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 12. Juni 1986 (1986-06-12) Zusammenfassung -----	1-9
X	US 5 611 901 A (COCKER ALAN J [GB] ET AL) 18. März 1997 (1997-03-18) Spalte 3, Zeilen 18-32 Spalte 5, Zeile 55 - Spalte 6, Zeile 4; Abbildung 1 ----- -/-	1,2,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stussi, Elisa

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 767 469 A (FLAIS L ET AL) 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 2, Zeilen 33-39 Spalte 3, Zeilen 60-64 -----	1,2,8
X	GB 1 328 083 A (ELECTRONIC INSSTRUMENTS LTD; STEELE B C H) 30. August 1973 (1973-08-30) Seite 2, Zeile 120 - Seite 3, Zeile 2 -----	1,2,8
X	US 5 894 082 A (TORII TOYOHICO [JP] ET AL) 13. April 1999 (1999-04-13) Spalte 6, Zeilen 4-14 -----	1,2,8
X	US 4 784 728 A (CAPONE DAVID M [US]) 15. November 1988 (1988-11-15) Spalte 3, Zeilen 14-30 -----	1,2,8,9
X	DE 103 24 954 A1 (ZIROX SENSOREN & ELEKTRONIK GM [DE]) 5. Januar 2005 (2005-01-05) Absätze [0001], [0012], [0023] -----	1,2,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/078467

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0853239	A2	15-07-1998	CA 2226786 A1 13-07-1998
		EP 0853239 A2	15-07-1998
JP S61124862	A	12-06-1986	KEINE
US 5611901	A	18-03-1997	AR 245982 A1 30-03-1994
		AU 3409793 A	30-09-1993
		BR 9301276 A	28-09-1993
		CA 2091527 A1	25-09-1993
		CN 1077286 A	13-10-1993
		CZ 9300489 A3	16-03-1994
		DE 69325124 D1	08-07-1999
		DE 69325124 T2	18-11-1999
		DZ 1674 A1	17-02-2002
		EG 19981 A	30-01-1997
		EP 0562801 A1	29-09-1993
		FI 931269 A	25-09-1993
		HU 216213 B	28-05-1999
		IN 181944 B	14-11-1998
		JP H0618473 A	25-01-1994
		PL 298193 A1	04-10-1993
		RU 2107906 C1	27-03-1998
		TR 27851 A	04-09-1995
		TW 305023 B	11-05-1997
		US 5480523 A	02-01-1996
		US 5611901 A	18-03-1997
		ZA 9301725 B	27-09-1993
US 3767469	A	23-10-1973	DE 2242851 A1 08-03-1973
		GB 1400579 A	16-07-1975
		JP S4925997 A	07-03-1974
		JP S5334949 Y2	26-08-1978
		JP S52129292 U	01-10-1977
		US 3767469 A	23-10-1973
GB 1328083	A	30-08-1973	CS 151042 B2 17-09-1973
		DE 2042249 A1	25-03-1971
		FR 2059707 A1	04-06-1971
		GB 1328083 A	30-08-1973
US 5894082	A	13-04-1999	KEINE
US 4784728	A	15-11-1988	EP 0296287 A2 28-12-1988
		JP H0664004 B2	22-08-1994
		JP S6412261 A	17-01-1989
		US 4784728 A	15-11-1988
DE 10324954	A1	05-01-2005	KEINE