



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 12 100 B4** 2004.03.04

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 12 100.1**

(22) Anmeldetag: **18.03.1999**

(43) Offenlegungstag: **19.10.2000**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **04.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **G01N 27/416**
// **G01N 27/417**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

Stanglmeier, Franz, Dr., 71696 Möglingen, DE;
Schumann, Bernd, Dr., 71277 Rutesheim, DE;
Moser, Thomas, Dr., 71701 Schwieberdingen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

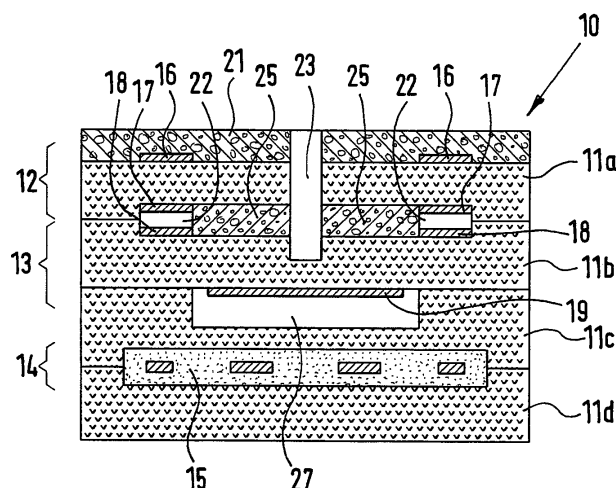
DE-OS 23 04 464

EP 08 31 322 A1

EP 07 91 828 A1

(54) Bezeichnung: **Elektrochemischer Gassensor**

(57) Hauptanspruch: Elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten in Gasgemischen, der eine elektrochemische Meßzelle (13) mit einer Meßelektrode (18) und einer Referenzelektrode (19) aufweist, wobei die Meßelektrode (18) aus einem Material ausgeführt ist, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens eine elektrochemische Pumpzelle (12) mit zumindest einer inneren Pumpelektrode (17) vorgesehen ist, die zusammen mit der Meßelektrode (18) in einem Meßgasraum (22) angeordnet ist, wobei die Pumpzelle (12) Sauerstoff in den Meßgasraum (22) hinein oder heraus pumpt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten in Gasgemischen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik

[0002] Aus der DE-OS 23 04 464 ist ein elektrochemischer Gassensor bekannt, bei dem eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht katalysierende Elektrode aus Gold oder Silber vorgesehen ist, die mit einer die Gleichgewichtseinstellung des Messgases katalysierenden Elektrode aus Platin zusammenwirkt. Die katalytisch inaktiven Elektrodenmaterialien bewirken, daß an der Elektrode zwischen dem Sauerstoff und den oxidierbaren bzw. reduzierbaren Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet. Dadurch wird selbst bei eingeregelter hohen Lambda-Werten der im Meßgas mitgeführte freie Sauerstoff mit beispielsweise C_3H_6 oder CO kaum umgesetzt, so daß sowohl freier Sauerstoff wie auch C_3H_6 bzw. CO die Drei-Phasen-Grenze an der katalytisch inaktiven Elektrode erreichen. Ein derartiger Gassensor besitzt jedoch eine erhebliche Querempfindlichkeit gegenüber dem im Gasgemisch ebenfalls vorhandenen Sauerstoff.

[0003] Aus der EP 0 791 828 A1 ist ein Sensorelement zur Bestimmung der NO_x -Konzentration bekannt. Das Sensorelement weist eine erste Messkammer auf, in die das Abgas durch eine erste Diffusionsbarriere gelangen kann. Weiterhin umfasst das Sensorelement eine zweite Messkammer, die der ersten Messkammer nachgeschaltet ist, wobei zwischen der ersten und der zweiten Messkammer eine zweite Diffusionsbarriere vorgesehen ist. Der Sauerstoffgehalt in der zweiten Messkammer wird eingestellt, indem mittels einer in der ersten Messkammer angeordneten Elektrode Sauerstoff in die oder aus der ersten Messkammer gepumpt wird. Zur Bestimmung der NO_x -Konzentration wird an eine zweite Elektrode, die in der zweiten Messkammer angeordnet ist und an der NO_x zersetzt werden kann, eine Spannung angelegt. Anhand des aufgrund der angelegten Spannung fließenden Stromes kann dann die NO_x -Konzentration ermittelt werden.

[0004] Eine ähnliche Anordnung wird in der EP 0 831 322 A2 beschrieben.

Vorteile der Erfindung

[0005] Der erfindungsgemäße Gassensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß durch das Zupumpen von Sauerstoff die Querempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff reduziert werden kann. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ein fertigungstechnisch ausgereiftes Basissensorelement genutzt werden kann, das lediglich durch eine Modifizierung der Elektroden verändert werden

muß. Als Basissensorelement dient ein sogenannter Breitbandsensor zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration, der aus einer Pumpzelle und einer Konzentrationszelle (Meßzelle) besteht, wobei ein Mischpotentialsensor mit vorgeschalteter Sauerstoff-Pumpzelle gebildet wird. Die Verwendung des fertigungstechnisch ausgereiften Basissensorelements bietet erhebliche Kostenvorteile gegenüber einem für jeden Anwendungsfall spezialisierten Sensorelementaufbau.

[0006] Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensorelements möglich. Die Querempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist weitestgehend dadurch zu reduzieren, wenn der über die Pumpzelle im Meßgasraum einstellbare Sauerstoffpartialdruck einem Lambda-Wert von $\geq 1,3$ aufweist.

Zeichnung

[0007] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Figur zeigt einen Querschnitt durch ein Sensorelement eines erfindungsgemäßen Gassensors.

Ausführungsbeispiel

[0008] Die Figur zeigt ein planares Sensorelement **10** eines elektrochemischen Gassensors, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytträgerschichten **11a**, **11b**, **11c** und **11d** aufweist. Die Festelektrolytträgerschichten **11a** bis **11d** werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden nach dem Sintern einen planaren keramischen Körper aus. Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers wird durch Zusammenlaminiieren der mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt. Jede der Festelektrolytträgerschichten **11a** bis **11d** ist aus sauerstoffionenleitendem Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 ausgeführt.

[0009] Das Sensorelement **10** weist eine elektrochemische Pumpzelle **12** und eine elektrochemische Meßzelle **13** (Konzentrationszelle) sowie einen Widerstandsheizer **14** auf. Der Widerstandsheizer **14** ist zwischen den Festelektrolytträgerschichten **11c** und **11d** angeordnet und in eine elektrische Isolation **15** aus beispielsweise Al_2O_3 eingebettet. Mittels des Widerstandsheizers **14** wird das Sensorelement **10** auf die entsprechende Betriebstemperatur von beispielsweise $500^\circ C$ erhitzt.

[0010] Die Pumpzelle **12** besitzt eine äußere Pumpelektrode **16** und eine innere Pumpelektrode **17**. Die Meßzelle **13** ist mit einer Meßelektrode **18** und einer Referenzelektrode **19** ausgeführt. Die äußere Pumpelektrode **16** ist mit einer porösen Schutzschicht **21**

abgedeckt und dem Meßgas ausgesetzt. Die innere Pumpelektrode **17** der Pumpzelle **12** und die Meßelektrode **18** der Meßzelle **13** befinden sich gegenüberliegend in einem Meßgasraum **22**, der über ein Gaszutrittsloch **23** mit dem Meßgas in Verbindung steht. Die Referenzelektrode **19** befindet sich in einem Referenzgaskanal, der mit einem Referenzgas, beispielsweise Luft in Verbindung steht.

[0011] In Diffusionsrichtung des Meßgases ist innerhalb des Meßgasraums **22** der inneren Pumpelektrode **17** und der Meßelektrode **18** eine poröse Diffusionsbarriere **25** vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere **25** bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden **17**, **18** diffundierenden Gases aus.

[0012] Der beschriebene Aufbau des Sensorelements **10** entspricht einem sogenannten Breitbandsensor zur Bestimmung des Lambda-Wertes in Gasgemischen von $\lambda < 1$ bis $\lambda > 1$. Bei dem Breitbandsensor sind alle Elektroden aus einem die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysierenden Material, beispielsweise Platin bzw. einem Platin-Cermet-Material ausgeführt.

[0013] Bei dem Gassensor der vorliegenden Erfindung, der auf oxidierbare Gase, wie beispielsweise HC, H₂, CO und NH₃ anspricht, ist im Unterschied zu dem besagten Breitbandsensor zumindest die im Meßgasraum **22** angeordnete Meßelektrode **18** aus einem Material ausgeführt, das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Ein derartiges Material ist beispielsweise Gold oder eine Gold-Platin-Legierung, wobei der Goldanteil in der Platin/Gold-Legierung 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% beträgt. Diese Materialien gewährleisten, daß die im Meßgasraum **22** angeordneten Meßelektroden **18** selektiv gegenüber den im Gasgemisch enthaltenen oxidierbaren Gaskomponenten ist.

[0014] Zweckmäßig ist, zusätzlich zu der Meßelektrode **18** auch die weitere im Meßgasraum **22** angeordnete innere Pumpelektrode **17** ebenfalls aus einem Material auszuführen, das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Die innere Pumpelektrode **17** enthält eine Platin/Gold-Legierung mit einem Goldanteil von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 0,8 Gew.-%.

[0015] Eine weitere Anforderung besteht darin, daß die Materialien ko-sinterfähig sind, d.h., daß sie den zum Sintern der Festelektrolytträgerschichten **11a** bis **11d** erforderlichen Sintertemperaturen von beispielsweise 1400°C standhalten. Zur Herstellung eines festen Schichtverbundes zwischen Festelektrolytträgerschichten **11a** bis **11d** und den Elektroden **17**, **18** sind diese, wie die Elektroden **16**, **19**, aus einem Cermet-Material ausgeführt. Derartige Cermet-Elektroden enthalten neben dem katalytisch aktiven Platin bzw. dem katalytisch inaktiven Gold oder der Platin/Gold-Legierung einen keramischen Anteil, der in vorteilhafterweise dem Material der angrenzenden

Festelektrolytträgerschichten **11a** bis **11d** entspricht.

[0016] Bei der Betriebsweise des Gassensors wird an die Pumpelektroden **16**, **17** eine Pumpspannung angelegt, die je nach Sauerstoffpartialdruck im Meßgas so gepolt ist, daß bei hohem Sauerstoffpartialdruck im Abgas Sauerstoff aus dem Meßgasraum **22** heraus und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck im Meßgas Sauerstoff in den Meßgasraum **22** hineingepumpt wird. Dazu ist eine entsprechende Schaltungsanordnung vorgesehen, die außerdem gewährleistet, daß im Meßgasraum **22** ein im wesentlichen konstanter Sauerstoffpartialdruck aufrechterhalten wird.

[0017] Untersuchungen haben ergeben, daß die Querempfindlichkeit des Sensors bezüglich Sauerstoff dann gering ist, wenn im Meßgasraum **22**, d.h. an der Meßelektrode **18** ein Sauerstoffpartialdruck von $\lambda \geq 1,3$ vorliegt. Es wurde festgestellt, daß ab einem Sauerstoffpartialdruck von $\lambda \geq 1,3$ der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf das Meßergebnis zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen vernachlässigbar ist. Wesentlich für die Betriebsweise des Gassensors zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen ist, daß die Meßelektrode **18** eine sogenannte Mischpotentialelektrode ist, die keine oder zumindest keine vollständige Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysiert. Zusammen mit der im Referenzgaskanal **27** angeordneten Referenzelektrode **19** bildet die Meßelektrode **18** einen sogenannten Mischpotentialsensor aus, der insbesondere zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen verwendet wird.

[0018] Da die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig katalysierende Material der Meßelektrode **18** bewirkt, daß an der Meßelektrode **18** zwischen dem im Gasgemisch enthaltenen Sauerstoff und den reduzierten Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet, wobei die im Meßgas mitgeführten Kohlenwasserstoffe mit dem freien Sauerstoff kaum umgesetzt werden. Bei einer katalytisch aktiven Elektrode würde eine Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff stattfinden. Dies jedoch zu vermeiden ist das Ziel der nicht katalytisch aktiven Mischpotentialelektrode. Folglich gelangen sowohl der freie Sauerstoff als auch die Kohlenwasserstoffe an die 3-Phasen-Grenze der Meßelektrode **18**. An der Referenzelektrode **19** hingegen liegt mit der Referenzluft ein konstant hoher Sauerstoffpartialdruck an.

[0019] An der Meßelektrode **18** reagieren nun die adsorbierten Kohlenwasserstoffe und es bildet sich ein Potentialunterschied zwischen der Meßelektrode **18** und der Referenzelektrode **19** aus, der als EMK von einem nicht dargestellten Meßinstrument abgegriffen werden kann. Die EMK ist somit abhängig von der Konzentration der im Gasgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Bei einer hohen Konzentration von Kohlenwasserstoffen liegt ein hoher Potentialunterschied und damit eine hohe EMK vor. Bei einer niedrigen Konzentration an Kohlenwasserstoffen ist

der Potentialunterschied zwischen der Meßelektrode **22** und der Referenzelektrode **19** geringer und damit ist auch die hervorgerufene EMK niedriger.

zeichnet, daß die Referenzelektrode (**19**) aus einem Material besteht, das die Gasgleichgewichtseinstellung zu katalysieren vermag.

Patentansprüche

1. Elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten in Gasgemischen, der eine elektrochemische Meßzelle (**13**) mit einer Meßelektrode (**18**) und einer Referenzelektrode (**19**) aufweist, wobei die Meßelektrode (**18**) aus einem Material ausgeführt ist, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich mindestens eine elektrochemische Pumpzelle (**12**) mit zumindest einer inneren Pumpelektrode (**17**) vorgesehen ist, die zusammen mit der Meßelektrode (**18**) in einem Meßgasraum (**22**) angeordnet ist, wobei die Pumpzelle (**12**) Sauerstoff in den Meßgasraum (**22**) hinein oder heraus pumpt.

2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mittels der Pumpzelle (**12**) im Meßgasraum (**22**) ein zumindest annähernd konstanter Sauerstoffpartialdruck einstellbar ist.

3. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der über die Pumpzelle (**12**) im Meßgasraum (**22**) einstellbare Sauerstoffpartialdruck einem Lambda-Wert von $\geq 1,3$ entspricht.

4. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (**18**) und die innere Pumpelektrode (**17**) im Meßgasraum (**22**) gegenüberliegend angeordnet sind.

5. Gassensor nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (**18**) Gold oder eine Platin/Gold-Legierung enthält.

6. Gassensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Goldanteil in der Platin/Gold-Legierung der Meßelektrode (**18**) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% beträgt.

7. Gassensor nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zur Meßelektrode (**18**) die innere Pumpelektrode (**17**) aus einem Material ausgeführt ist, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag.

8. Gassensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Pumpelektrode (**17**) eine Platin/Gold-Legierung mit einem Goldanteil von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 0,8 Gew.-% enthält.

9. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

10. Gassensor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material Platin ist.

11. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (**22**) in einer Schichtebene angeordnet ist und daß zu dem Meßgasraum (**22**) ein Gaszutrittsloch (**23**) führt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

