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

(10) **DE 698 29 129 T2** 2006.02.09

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 880 026 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 29 129.8**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 303 956.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **19.05.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.11.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.03.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.02.2006**

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

(30) Unionspriorität:
13015397 20.05.1997 JP

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

(73) Patentinhaber:
NGK Insulators, Ltd., Nagoya, Aichi, JP

(74) Vertreter:
LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(72) Erfinder:
Kato, Nobuhide, Kanie-cho, Aichi-Pref. 497-0033, JP; Kurachi, Hiroshi, Midori-ku, Aichi-pr. 458-0013, JP; Miyashita, Takeya, Kasugai-city, Aichi-pref. 487-0023, JP

(54) Bezeichnung: **Gassensor**

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

Gebiet der Erfindung:

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Gassensor zum Messen von Gaskomponenten wie NO, NO_2, SO_2 und H_2O, die z.B. in der Atmosphärenluft oder in von einem Fahrzeug oder Automobil abgegebenen Abgas enthalten sind.

Beschreibung des Standes der Technik:

[0002] Abgas, das von Kraftfahrzeugen oder Automobilen wie benzin- oder dieselbetriebenen Automobilen abgegeben wird, enthält Stickoxide (NO_x) wie Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff (HC), Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2) usw. In einem solchen Abgas sind etwa 80 % des gesamten NO_x von NO und etwa 95 % des gesamten NO_x von NO und NO_2 besetzt.

[0003] Der Dreiweg-Katalysator, der zur Reinigung von im Abgas enthaltenem HC, CO und NO_x verwendet wird, zeigt seine maximale Reinigungseffizienz in der Nähe des theoretischen Luft-Treibstoff-Verhältnisses (A/F = 14,6). Wird A/F so eingestellt, dass es nicht weniger als 16 beträgt, so sinkt die Menge an erzeugtem NO_x. Die Reinigungseffizienz des Katalysators wird aber verringert, und demnach steigt die Menge an abgegebenem NO_x wahrscheinlich an.

[0004] In der letzten Zeit gab es auf dem Markt, um fossile Brennstoffe wirksam zu verwenden und die globale Erwärmung zu verhindern, eine steigende Nachfrage danach, die Abgabemenge an CO_2 zu senken. Um einer solchen Forderung zu entsprechen, wurde es immer notwendiger, die Treibstoffeffizienz zu erhöhen. Als Reaktion darauf wurden Untersuchungen z.B. zum Thema von abgasarmen Verbrennungsmotoren und von Katalysatoren zum Reinigen von NO_x angestellt. Insbesondere stieg der Bedarf an NO_x-Sensoren.

[0005] Ein herkömmlicher NO_x-Analysator war bis dato als Instrument zur Detektion von NO_x bekannt, wie dies oben beschrieben ist. Der herkömmliche NO_x-Analysator wird betrieben, um eine dem NO_x eigene Charakteristik basierend auf der Verwendung der chemischen Lumineszenzanalyse zu messen. Der herkömmliche NO_x-Analysator ist aber insofern unpraktisch, als das Instrument selbst extrem groß und teuer ist. Der herkömmliche NO_x-Analysator erfordert eine häufige Wartung, da optische Teile zur Detektion von NO_x verwendet werden. Weiters sollte, wenn der herkömmliche NO_x-Analysator verwendet wird, ein Vorgang der Probenentnahme durchgeführt werden, um NO_x zu messen, wobei es nicht möglich ist, ein Detektionselement selbst direkt in ein Fluid einzusetzen. Somit ist der herkömmliche NO_x-Analysator zur Analyse von Übergangsphänomenen, wie sie im von einem Automobil abgegebenen Abgas auftreten, in welchem sich die Bedingungen häufig ändern, nicht geeignet.

[0006] Um die oben beschriebenen Unzulänglichkeiten zu lösen, wurde ein Sensor zum Messen einer erwünschten Gaskomponente in einem Abgas mittels eines Substrats vorgeschlagen, das aus einem Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyt besteht.

[0007] Fig. 10 zeigt eine Anordnung eines Gassensors **10** im Querschnitt, der in der Japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 8-271476 offenbart ist.

[0008] Der Gassensor **10** arbeitet wie folgt: Ein Messgas wird in einen ersten Hohlraum **14** über einen ersten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **12** eingebracht. Ein erstes Sauerstoffpumpmittel **22**, das eine erste innere Pumpelektrode **16**, ein Festelektrolyt **18** sowie eine äußere Pumpelektrode **20** enthält, wird verwendet, um im Messgas enthaltenen Sauerstoff hinein- oder hinauszupumpen, in den ersten Hohlraum **14** hinein oder aus diesem hinaus, und zwar in einem solchen Ausmaß, dass das Messgas nicht zersetzt wird.

[0009] Im Anschluss daran wird das Messgas in einen zweiten Hohlraum **26** über einen zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **24** eingebracht. Ein zweites Sauerstoffpumpmittel **36**, das eine erste Messgas-Zersetzungselektrode **28**, die im zweiten Hohlraum **26** angeordnet ist, ein zweites Festelektrolyt **30** und eine im Referenzgas-Einbringungsraum **32** angeordnete Referenzelektrode **34** enthält, wird verwendet, um Sauerstoff, der durch Zersetzung und Elektrolyse erzeugt wird, welche durch die angelegte Spannung oder die katalytische Wirkung, die durch die Messgas-Zersetzungselektrode **28** erzeugt wird, ausgelöst werden, hinauszupumpen.

[0010] Der Stromwert, der erforderlich ist, um Sauerstoff durch das zweite Sauerstoffpumpmittel **36** hinauszupumpen, wird gemessen, um die im Messgas enthaltene vorbestimmte Gaskomponente auf der Grundlage des Stromwerts zu messen.

[0011] Der Gassensor **10** ist z.B. auf NO_x-Sensoren, H_2O-Sensoren und CO_2-Sensoren zur Messung von NO_x, H_2O und CO_2, in welchen die vorbestimmte Gaskomponente Sauerstoff gebunden hat, anwendbar.

[0012] Im Fall der Verwendung als NO_x Sensor wird NO_x katalytisch z.B. unter Verwendung von Rh oder Pt für die Messgas-Zersetzungselektrode **28** zersetzt. Der während der Zersetzung erzeugte Sauer-

stoff kann als Pumpstrom detektiert werden, oder er kann als eine Änderung der Spannung einer Sauerstoffkonzentrationszelle detektiert werden.

[0013] Wie in Fig. 11 dargestellt ist, wurde ein weiterer Gassensor **10A** vorgeschlagen (siehe z.B. Japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 9-113484), in welchem die Sauerstoffabhängigkeit des oben beschriebenen Gassensors **10** verbessert wird, wenn der Gassensor **10** als NO_x-Sensor verwendet wird.

[0014] Der Gassensor **10A** umfasst eine Hilfspumpelektrode **38**, die an einem zweiten Hohlraum **26** angeordnet ist. Ein drittes Sauerstoffpumpmittel, d.h. ein Hilfspumpmittel **40**, besteht aus der Hilfspumpelektrode **38**, den Festelektrolyten (umfassend **18** und **30**) sowie aus einer Referenzelektrode **34**. Der Sauerstoff, der diffundiert und aus einem ersten Hohlraum **14** in einer geringen Menge eindringt, wird erneut unter Verwendung des Hilfspumpmittels **40** herausgepumpt. Demgemäß ist es möglich, die Messgenauigkeit beträchtlich zu verbessern (insbesondere die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration).

[0015] Die Situation für die Gassensoren **10**, **10A** ist aber wie folgt: Selbst wenn die Sauerstoffkonzentration im Messgas unter Verwendung des ersten Sauerstoffpumpmittels **22** oder unter Verwendung des ersten Sauerstoffpumpmittels **22** und des Hilfspumpmittels **40** so geregelt wird, dass sie z.B. in der vorangegangenen Stufe der NO_x Messung nicht mehr als 1 ppm beträgt, ist der Pumpstromwert bei NO_x=0 (was hierin nachfolgend als "Offset-Wert" bezeichnet wird) ein Wert, der 100 ppm entspricht, was ein viel höherer Wert ist als jener, der 1 ppm entspricht.

[0016] Ist der Offset-Wert in allen Umgebungen, in welchen die Gassensoren **10**, **10** verwendet werden, konstant, so kommt es zu keinen Problemen. Es wird aber befürchtet, dass ein großer Messfehler erzeugt werden kann, da der Offset-Wert abhängig von der Temperaturänderung des Abgases variiert.

[0017] Um den Offset-Wert zu senken, ist vorgesehen, dass eine strikte Regelung unter Verwendung des ersten Sauerstoffpumpmittels **22** und eine strikte Regelung unter Verwendung des Hilfspumpmittels **40** durchgeführt wird, so dass die zu regelnde Sauerstoffkonzentration weiter verringert wird. Bei einer solchen strikten Regelung ergibt sich aber das Problem, dass NO_x durch den dabei durchgeführten Pumpvorgang zersetzt wird.

[0018] Fig. 12 zeigt eine Situation des oben beschriebenen Problems. Wird die Sauerstoffkonzentration im ersten Hohlraum **14** des in Fig. 10 dargestellten Gassensors **10** so geregelt, dass sie 10^{-7} atm (etwa 300 mV als eine durch einen Sauerstoffkonzentrationsdetektor detektierte Spannung) beträgt, beträgt der Offset-Wert 1,0 µA.

[0019] Theoretisch und im Wesentlichen sollte der Offset-Wert ein Wert sein, der einer restlichen Sauerstoffkonzentration im ersten Hohlraum **14** entspricht, d.h. 0,1 ppm (oder entsprechend 0,2 ppm nach der Umwandlung in einen NO-Wert). Der Offset-Wert beträgt aber tatsächlich 1 µA (oder einen NO-Wert, der 200 ppm entspricht, die mittels Umwandlung erhalten werden). Die NO-Empfindlichkeit wird dementsprechend mit 5 µA/1.000 ppm berechnet.

[0020] Somit entspricht, wenn sich der Offset-Wert z.B. abhängig von der Temperatur des Sensorelements ändert, und wenn er sich in einem Grad von 10% ändert, die resultierende Änderung 20 ppm, wodurch dann ein ernstes Problem gegeben ist, wenn NO_x bei einer niedrigen Konzentration in einem Grad von einigen Hundert ppm gemessen wird.

[0021] Fig. 13 zeigt eine solche Situation. Wenn z.B. die Temperatur des Messgases (Gastemperatur) um etwa 150 °C von 650 °C auf 800 °C geändert wird, wird der Offset-Wert in einem Ausma0 von etwa 1,5 µA, d.h. 300 ppm, geändert. Dies stellt ein ernstes Problem dar, wenn NO_x bei einer niedrigen Konzentration von einigen Hundert ppm gemessen wird.

[0022] Um dieses Problem zu lösen, wird ein Verfahren konzipiert, in welchem die Sauerstoffkonzentration im ersten Hohlraum **14** gesenkt wird. Aber selbst wenn die Sauerstoffkonzentration im ersten Hohlraum **14** auf 10^{-7} atm gesenkt wird, beträgt der Offset-Wert immer noch 1 µA. Wird die Sauerstoffkonzentration auf 10^{-12} atm gesenkt, so beträgt der Offset-Wert schließlich 0,1 µA (was 20 ppm entspricht). Unter dieser Bedingung, selbst wenn der Offset-Wert um 20 % aufgrund von Temperaturänderung oder dergleichen geändert wird, wird das Änderungsausmaß auf etwa höchstens 4 ppm reduziert, was eine ausreichende Menge darstellt, um eine Messung von einigen Hundert ppm durchzuführen.

[0023] Aber wenn die Sauerstoffkonzentration im ersten Hohlraum **14** zu weit gesenkt wird, erfolgt die Reaktion mit NO_x im ersten Hohlraum **14** vor der Verbrennung der entzündbaren Gaskomponenten wie HC und CO, die im Abgas enthalten sind. Dadurch entsteht ein neues Problem, da die Empfindlichkeit abnimmt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0024] Die vorliegende Erfindung wurde unter Berücksichtigung der zuvor erwähnten Probleme ausgeführt, wobei ein Ziel dieser darin besteht, einen Gassensor bereitzustellen, der die Reduktion einer vorbestimmten Gaskomponente verhindert oder minimiert, wodurch es möglich wird, den Offset-Wert auf ein Ausmaß zu verringern, wodurch bei der Mes-

sung keine Probleme entstehen, und wodurch es möglich wird, die Messgenauigkeit für die vorbestimmte Gaskomponente zu verbessern.

[0025] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Gassensor bereitgestellt, wie er in Anspruch 1 dargelegt ist.

[0026] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zuerst der Sauerstoff, der im vom Außenraum eingebrachten Messgas enthalten ist, durch das Hauptpumpmittel pumpverarbeitet, und der Sauerstoff wird so reguliert, dass er eine vorbestimmte Konzentration aufweist., d.h. der Sauerstoffpartialdruck im Verarbeitungsraum wird durch das Hauptpumpmittel so geregelt, dass er den vorbestimmten Wert aufweist, bei welchem die im Messgas enthaltene vorbestimmte Gaskomponente nicht zersetzt werden kann. Die vorbestimmte Gaskomponente umfasst z.B. NO. Das Messgas, das für die Sauerstoffkonzentration mithilfe des Hauptpumpmittels eingestellt wurde, wird im nächsten Schritt in das Detektionspumpmittel eingebracht. Das Detektionspumpmittel zersetzt die im Messgas enthaltene Messgaskomponente, nachdem diese durch das Hauptpumpmittel pumpverarbeitet wurde, mittels katalytischer Wirkung und/oder Elektrolyse. Der durch die Zersetzung erzeugte Sauerstoff wird dem Pumpvorgang unterzogen. Der Pumpstrom wird im Detektionspumpmittel entsprechend der Menge an durch das Detektionspumpmittel pumpverarbeitetem Sauerstoff erzeugt. Die Messgaskomponente, die der Menge an Sauerstoff entspricht, wird auf Grundlage des erzeugte Pumpstroms gemessen. Die Messgaskomponente umfasst z.B. NO_x.

[0027] Die Messgaskomponente wird gemessen, so dass, wenn die Spannung an das Festelektrolyt angelegt wird, der Strom entsprechend der Bewegung des Sauerstoffions fließt, und der Strom wird als Pumpstrom gemessen. Wenn das Messpumpmittel bei hoher Temperatur arbeitet, stammt während dieses Vorgangs der Strom, der durch das Festelektrolyt fließt, nicht nur vom Sauerstoffion, sondern es erfolgt eine elektronische Leitung, wenngleich nur in einer äußerst winzigen Menge. Die elektronische Leitung erscheint als ein Offset-Wert.

[0028] Die elektronische Leitfähigkeit ist im Vergleich zur Leitfähigkeit von Sauerstoffionen extrem klein, und wird herkömmlicherweise beinahe vernachlässigt. Wird aber die Konzentration einer extrem winzigen Gasmenge gemessen, so wird der Grenzstrom nur in einer Höhe von einigen µA erhalten. Somit wirkt die elektronische Leitung im Bereich von µA als großer Fehlerfaktor. In der vorliegenden Erfindung wird aber der Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit des Messpumpmittels so reguliert, dass er nicht mehr als 1 MΩ beträgt. Somit ist es möglich, die elektronische Leitung des Messpumpmittels zu unterdrücken. Demgemäß kann der Offset-Wert reduziert werden, und die vorliegende Erfindung ist somit bei der Messung der Messgaskomponente bei einer niedrigen Konzentration äußerst zweckdienlich.

[0029] Wie oben beschrieben ist, wird anerkannt, dass der Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit des Messpumpmittels nicht weniger als 1 MΩ beträgt. Der Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit beträgt aber vorzugsweise nicht weniger als 2 MΩ und insbesondere nicht weniger als 4 MΩ.

[0030] Der wie oben konstruierte Gassensor kann weiters ein Hilfspumpmittel umfassen, einschließlich dabei das Festelektrolyt und eine innere Hilfspumpelektrode sowie eine äußere Hilfspumpelektrode, die in Kontakt mit dem Festelektrolyt gebildet ist, um im Messgas enthaltenen Sauerstoff nach der Pumpverarbeitung durch das Hauptpumpmittel zum Hauptpumpmittel hin hinauszupumpen.

[0031] In dieser Ausführungsform ist es möglich, den im Messgas enthaltenen Sauerstoff nach der Pumpverarbeitung durch das Hauptpumpmittel, d.h. den Sauerstoff, der in einer geringen Menge diffundiert und eindringt, hinauszupumpen. Somit ist es möglich, die Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration des Hauptpumpmittels zu verbessern, und auf diese Weise ist es möglich, die Messgenauigkeit zu verbessern.

[0032] Der wie oben beschrieben konstruierte Gassensor kann weiters eine Heizvorrichtung umfassen, um zumindest das Hauptpumpmittel und das Messpumpmittel auf vorbestimmte Temperaturen zu erhitzen, sowie ein Heizvorrichtungsregelmittel, um die elektrische Energie der Heizvorrichtung so zu regeln, dass die Temperatur in der unmittelbaren Umgebung des Messpumpmittels konstant ist. In dieser Ausführungsform ist es, selbst wenn sich die Temperatur des Messgases ändert, leicht, das Messpumpmittel so zu regeln, dass eine konstante elektronische Leitfähigkeit gegeben ist. Somit ist es in dieser Ausführungsform von Vorteil, die Messgaskomponente bei einer niedrigen Konzentration zu messen.

[0033] Gemäß eines weiteren Aspekts der vorliegenden Erfindung ist ein Gassensor bereitgestellt, wie er in Anspruch 6 dargelegt ist.

[0034] Gemäß dieses Aspekts der vorliegenden Erfindung wird die Regelung durchgeführt, um zwischen den Elektroden, zwischen welchen der Pumpstrom fließt, eine konstante Impedanz zu erzeugen, d.h. wenn das Messpumpmittel durch eine Detektionselektrode, die gegenüber dem Messgas nach Pumpverarbeitung durch das Hauptpumpmittel freiliegt, eine Referenzelektrode, die an einem Referenzgas-Einbringungsraum zum Einbringen eines

Referenzgases in diesen ausgebildet ist, sowie ein Festelektrolyt, das zwischen den Elektroden liegt, gebildet wird, wird die Impedanz zwischen der Detektionselektrode und der Referenzelektrode gemessen, um die Heizvorrichtung zu regeln.

[0035] Alternativ dazu wird, wenn das Messpumpmittel durch die Detektionselektrode, eine andere Elektrode (z.B. eine äußere Hauptpumpelektrode für die Bildung des Hauptpumpmittels) als die Referenzelektrode sowie durch das Festelektrolyt, das zwischen den Elektroden liegt, gebildet wird, und wenn der Pumpstrom zwischen der Detektionselektrode und der äußeren Hauptpumpelektrode fließen darf, während eine zwischen der Referenzelektrode und der Detektionselektrode erzeugte elektromotorische Kraft erzeugt wird, die Impedanz zwischen der Detektionselektrode und der äußeren Hauptpumpelektrode gemessen, um die Heizvorrichtung zu regeln.

[0036] Im Gassensor gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die Variationsbreite des mit der Temperaturänderung in Zusammenhang stehenden Offset-Werts zu verringern. Somit ist es möglich, den Gassensor mit extrem hoher Genauigkeit zu erhalten.

[0037] Im Gassensor gemäß der vorliegenden Erfindung kann, selbst wenn sich die Temperatur des Messgases ändert, der Offset-Wert so geregelt werden, dass er konstant ist. Weiters beträgt die Widerstandsfähigkeit der elektronischen Leitung des Messpumpmittels nach der Umwandlung in einen Widerstand-Wert nicht weniger als 100 kΩ. Somit ist der Gassensor der vorliegenden Erfindung insofern sehr vorteilhaft, als es möglich ist, für ausreichend Toleranzspielraum zu sorgen, selbst wenn die elektronische Leitfähigkeit einigermaßen groß ist.

[0038] Der wie oben beschrieben konstruierte Gassensor kann weiters ein Hilfspumpmittel, umfassend das Festelektrolyt und eine innere Hilfspumpelektrode sowie eine äußere Hilfspumpelektrode, die in Kontakt mit dem Festelektrolyt gebildet ist, umfassen, um im Messgas nach der Pumpverarbeitung durch das Hauptpumpmittel enthaltenen Sauerstoff zum Hauptpumpmittel hin hinauszupumpen.

[0039] In dieser Ausführungsform ist es möglich, den nach der Pumpverarbeitung durch das Hauptpumpmittel im Messgas enthaltenen Sauerstoff, d.h. den Sauerstoff, der in einer winzigen Menge diffundiert und eindringt, hinauszupumpen. Somit ist es möglich, die Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration des Hauptpumpmittels beträchtlich zu verbessern. Dadurch ist es möglich, die Messgenauigkeit zu verbessern.

[0040] Die obigen und anderen Ziele, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind aus der folgenden Beschreibung in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen, in welchen eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung anhand von Beispielen dargestellt ist, besser verständlich.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0041] Fig. 1 zeigt einen Grundriss einer Struktur eines Gassensors gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

[0042] Fig. 2 zeigt eine Schnittansicht entlang einer Linie A-A in Fig. 1;

[0043] Fig. 3A zeigt eine Ansicht einer Konfiguration vor der Verbesserung des Heizvorrichtungsmusters;

[0044] Fig. 3B zeigt eine Ansicht einer Konfiguration nach der Verbesserung des Heizvorrichtungsmusters;

[0045] Fig. 4 zeigt charakteristische Kurven der Temperaturverteilungen in Sensorelementen vor und nach der Verbesserung des Heizvorrichtungsmusters;

[0046] Fig. 5 zeigt eine charakteristische Kurve der Variation des Offset-Werts in Bezug auf die Änderung der Gastemperatur im Gassensor gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

[0047] Fig. 6 zeigt eine Anordnung eines Heizvorrichtungs-Regelsystems, das im Gassensor gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gemeinsam mit dem Sensorelement bereitgestellt ist;

[0048] Fig. 7 zeigt eine Anordnung einer Impedanz-Detektionsschaltung des Heizvorrichtungs-Regelsystems;

[0049] Fig. 8 zeigt ein Schaltdiagramm einer Anordnung des Heizvorrichtungs-Regelsystems;

[0050] Fig. 9 zeigt eine andere veranschaulichende Anordnung einer Hilfspumpzelle;

[0051] Fig. 10 zeigt eine Anordnung eines vorgeschlagenen herkömmlichen Gassensors;

[0052] Fig. 11 zeigt eine Anordnung eines anderen vorgeschlagenen herkömmlichen Gassensors;

[0053] Fig. 12 zeigt eine charakteristische Kurve der Änderung des Pumpstroms in Bezug auf die Änderung der NO-Konzentration, die erhalten wird, wenn die Sauerstoffkonzentration im ersten Hohlraum auf 0,1 ppm geregelt wird; und

[0054] Fig. 13 zeigt eine charakteristische Kurve

der Variation des Offset-Werts in Bezug auf die Änderung der Gastemperatur im vorgeschlagenen herkömmlichen Gassensor.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0055] Es folgt mit Bezug auf die Fig. 1 bis Fig. 9 eine Beschreibung der beispielhaften Ausführungsformen, in weichen der Gassensor der vorliegenden Erfindung auf Gassensoren zum Messen von Gaskomponenten wie NO, NO_2, SO_2, CO_2 und H_2O angewendet wird, die z.B. in Atmosphäreluft und Abgas, das von Fahrzeugen und oder Automobilen abgegeben wird, enthalten sind (hierin nachfolgend einfach als "Gassensor gemäß der Ausführungsform" bezeichnet).

[0056] Wie in den Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt ist, ist ein Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen so konstruiert, dass er insgesamt eine längliche, plattenförmige Konfiguration aufweist, die z.B. sechs aufeinandergeschichtete Festelektrolytschichten **50a** bis **50f** umfasst, die aus Keramikmaterialien auf der Grundlage der Verwendung von Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten wie ZrO_2 bestehen. Die erste und zweite Schicht vom Boden aus werden als erste und zweite Substratschicht **50a** bzw. **50b** bezeichnet. Die dritte und die fünfte Schicht vom Boden aus werden als erste und zweite Abstandsschicht **50c** bzw. **50e** bezeichnet. Die vierte und die sechste Schicht vom Boden aus werden als erste und zweite Festelektrolytschicht **50d** bzw. **50f** bezeichnet.

[0057] Spezifisch wird die erste Abstandsschicht **50c** auf die zweite Substratschicht **50b** geschichtet. Die erste Festelektrolytschicht **50d**, die zweite Abstandsschicht **50e** und die zweite Festelektrolytschicht **50f** werden nacheinander auf die erste Abstandsschicht **50c** geschichtet. Ein Zwischenraum (Referenzgas-Einbringungsraum) **52**, in welchen ein Referenzgas wie Atmosphärenluft, das als Referenz für die Messung von Oxiden verwendet wird, eingebracht wird, ist zwischen der zweiten Substratschicht **50b** und der ersten Festelektrolytschicht **50d** ausgebildet, wobei der Zwischenraum **52** durch eine Unterseite der ersten Festelektrolytschicht **50d**, eine Oberseite der zweiten Substratschicht **50b** und Seitenflächen der ersten Abstandsschicht **50c** definiert ist.

[0058] Die zweite Abstandsschicht **50e** ist zwischen der ersten und der zweiten Festelektrolytschicht **50d**, **50f** angeordnet. Der erste und der zweite Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **54**, **56** sind ebenfalls zwischen der ersten und der zweiten Festelektrolytschicht **50d**, **50f** angeordnet.

[0059] Eine erste Kammer **58** zum Einstellen des Sauerstoffpartialdrucks in einem Messgas ist durch eine Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **50f**, Seitenflächen des ersten und des zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitts **54**, **56** sowie eine Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **50d** gebildet und definiert. Eine zweite Kammer **60** für die Feineinstellung des Sauerstoffpartialdrucks im Messgas und zum Messen von Oxiden wie Stickoxiden (NO_x) im Messgas ist durch eine Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **50f**, eine Seitenfläche des zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitts **56**, eine Seitenfläche der zweiten Abstandsschicht **50e** sowie eine Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **50d** gebildet und definiert.

[0060] Der Außenraum kommuniziert mit der ersten Kammer **58** über den ersten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **54**, und die erste Kammer **58** kommuniziert mit der zweiten Kammer **60** über den zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **56**.

[0061] Der erste und der zweite Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **54**, **56** verleihen dem in die erste bzw. die zweite Kammer **58**, **60** einzubringenden Messgas vorbestimmte Diffusionswiderstände. Jeder der ersten und zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitte **54**, **56** kann als ein Durchgang ausgebildet werden, der z.B. aus einem porösen Material (z.B. einem aus ZrO_2 bestehenden porösem Element) besteht, oder als ein kleines Loch, das über eine vorbestimmte Querschnittsfläche verfügt, so dass das Messgas eingebracht werden kann. Alternativ dazu kann jeder der ersten und zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitte **54**, **56** durch eine Abstandsschicht oder eine mittels Druck erzeugte poröse Schicht konstruiert sein. In dieser Ausführungsform ist die Vergleichshöhe zwischen den jeweiligen Diffusionswiderständen des ersten und des zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitts **54**, **56** nicht von Belang. Es wird aber bevorzugt, dass der Diffusionswiderstand des zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitts **56** größer als jener des ersten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitts **54** ist.

[0062] Die Atmosphäre in der ersten Kammer **58** wird in die zweite Kammer **60** unter dem vorbestimmten Diffusionswiderstand über den zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **56** eingebracht.

[0063] Eine innere Pumpelektrode **62** mit einer im Wesentlichen rechteckigen, ebenen Konfiguration, die aus einer porösen Cermet-Elektrode besteht, ist auf einem gesamten Unterseitenabschnitt der Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **50f** zur Ausbildung der ersten Kammer **58** ausgebildet. Eine äußere Pumpelektrode **64** ist auf einem Abschnitt der Oberseite der zweiten Festelektrolytschicht **50f** aus-

gebildet, welcher der inneren Pumpelektrode **62** entspricht. Eine elektrochemische Pumpzelle, d.h. eine Hauptpumpzelle **66**, wird durch die innere Pumpelektrode **62**, die äußere Pumpelektrode **64** und die zweite Festelektrolytschicht **50f**, die zwischen den beiden Elektroden **62**, **64** angeordnet ist, gebildet.

[0064] Eine erwünschte Steuerspannung (Pumpspannung) Vp1 wird zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der äußeren Pumpelektrode **64** der Hauptpumpzelle **66** mithilfe einer externen verfügbaren Energiequelle **68** angelegt, damit ein Pumpstrom Ip1 in eine positive Richtung oder in eine negative Richtung zwischen der äußeren Pumpelektrode **64** und der inneren Pumpelektrode **62** fließen kann. Somit kann der Sauerstoff in der Atmosphäre in der ersten Kammer **58** nach außen gepumpt werden, oder der Sauerstoff im Außenraum kann in die erste Kammer **58** gepumpt werden.

[0065] Eine Messelektrode **70** mit einer im Wesentlichen rechteckigen, ebenen Konfiguration, die aus einer porösen Cermet-Elektrode besteht, ist in der unmittelbaren Umgebung des zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitts **56** auf einem Oberseitenabschnitt der Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **50d** ausgebildet, um die erste Kammer **58** zu bilden. Eine Referenzelektrode **72** ist auf einem Unterseitenabschnitt der Unterseite der ersten Festelektrolytschicht **50d** ausgebildet, der gegenüber dem Referenzgas-Einbringungszwischenraum **52** freiliegt. Eine elektrochemische Sensorzelle, d.h. eine regelnde Sauerstoffpartialdruck-Messzelle **74**, besteht aus der Messelektrode **70**, der Referenzelektrode **72** und der ersten Festelektrolytschicht **50d**.

[0066] Die regelnde Sauerstoffpartialdruck-Messzelle **74** wird so betrieben, dass der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der ersten Kammer **58** durch die Messung der elektromotorischen Kraft, die zwischen der Messelektrode **70** und der Referenzelektrode **72** erzeugt wird, auf der Grundlage der Differenz der Sauerstoffkonzentration zwischen der Atmosphäre in der ersten Kammer **58** und dem Referenzgas (Atmosphärenluft) im Referenzgas-Einbringungszwischenraum **52** mittels eines Voltmessers detektiert wird.

[0067] D.h. die Spannung V, die zwischen der Referenzelektrode **72** und der Messelektrode **70** erzeugt wird, ist die elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationszelle, die auf der Grundlage der Differenz zwischen dem Sauerstoffpartialdruck des in den Referenzgas-Einbringungszwischenraum **52** eingebrachten Referenzgases und des Sauerstoffpartialdrucks des Messgases in der ersten Kammer **58** erzeugt wird. Die Spannung V weist die folgende Beziehung auf, die als die Nernst'sche Gleichung bezeichnet wird.

$$V1 = RT/4F \cdot \ln(P_1(O_2)/P_0(O_2))$$

R: Gaskonstante;
T: Absolute Temperatur;
F: Faraday'sche Konstante;
$P_1(O_2)$: Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **58**;
$P_0(O_2)$: Sauerstoffpartialdruck im Referenzgas.

[0068] Somit kann der Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **58** durch Messung der auf Basis der Nernst'schen Gleichung erzeugten Spannung V unter Verwendung des Voltmessers **76** detektiert werden.

[0069] Der detektierte Wert des Sauerstoffpartialdrucks wird verwendet, um die Pumpspannung Vp1 der variablen Energiequelle **68** mithilfe eines Rückkopplungs-Steuersystems **78** zu regeln. Insbesondere der durch die Hauptpumpzelle **66** bewirkte Pumpvorgang wird so geregelt, dass der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der ersten Kammer **58** einen vorbestimmten Wert aufweist, der ausreichend gering ist, um den Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **60** im nächsten Schritt zu steuern.

[0070] Jede der inneren Pumpelektrode **62** und der äußeren Pumpelektrode **64** der Hauptpumpzelle **66** und der Messelektrode **70** der regelnden Sauerstoffpartialdruck-Messzelle **74** besteht aus einem inerten Material mit einer geringen katalytischen Aktivität auf NO_x wie NO, das im in den Gassensor eingebrachten Messgas enthalten ist.

[0071] Insbesondere die innere Pumpelektrode **62** und die Messelektrode **70** können aus einer porösen Cermet-Elektrode bestehen. In dieser Ausführungsform besteht die Elektrode aus einem Metall wie Pt und einem Keramikmaterial wie ZrO_2. Es ist erforderlich, ein Material, das über eine schwache oder keine Reduktionsfähigkeit in Bezug auf die NO-Komponente im Messgas verfügt, für die innere Pumpelektrode **62** und die Messelektrode **70** zu verwenden, die in der ersten Kammer **58** angeordnet sind, um Kontakt mit dem Messgas herzustellen. Vorzugsweise bestehen die innere Pumpelektrode **62** und die Messelektrode **70** z.B. aus einer Verbindung mit der Perovskit-Struktur wie La_3CuO_4, ein Cermet, das ein Keramikmaterial und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Aktivität umfasst, oder ein Cermet, das ein Keramikmaterial, ein Metall der Pt-Gruppe und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Aktivität umfasst. Wird eine aus Au und einem Metall der Pt-Gruppe bestehende Legierung als Elektrodenmaterial verwendet, wird vorzugsweise Au in einer Menge von 0,03 bis 35 Vol.-% der gesamten Metallkomponente zugegeben.

[0072] Weiters ist eine Detektionselektrode **80** mit einer im Wesentlichen rechteckigen, ebenen Konfi-

guration und bestehend aus einer porösen Cermet-Elektrode auf einem Oberseitenabschnitt der Oberseite der ersten Festelektrolytschicht **50d** zur Ausbildung der zweiten Kammer **60** gebildet. Eine elektrochemische Pumpzelle, d.h. eine Messpumpzelle **82**, wird durch die Detektionelektrode **80**, die innere Pumpelektrode **62** der Hauptpumpzelle **66**, die erste Festelektrolytschicht **50d**, die zweite Abstandsschicht **50e** und die zweite Festelektrolytschicht **50f** gebildet.

[0073] Die Detektionselektrode **80** besteht z.B. aus einem porösen Cermet, das Rh als ein Metall, das NO_x als Messgaskomponente reduzieren kann, und Zirkoniumoxid als ein Keramikmaterial umfasst. Demgemäß dient die Detektionselektrode **80** als NO_x-reduzierender Katalysator zur Reduzierung von in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **60** vorhandenem NO_x. Weiters kann, wenn eine Messspannung Vp2 zwischen der Detektionselektrode **80** und der Referenzelektrode **72** mithilfe einer Gleichstrom-Energiequelle **84** angelegt wird, der Sauerstoff in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **60** zum Referenzgas-Einbringungszwischenraum **52** herausgepumpt werden. Der Pumpstrom Ip2, der entsprechend dem Pumpvorgang der Messpumpzelle **82** fließt, wird durch ein Amperemeter **86** detektiert.

[0074] Andererseits wird eine Hilfspumpelektrode **88** mit einer im Wesentlichen rechteckigen ebenen Konfiguration und bestehend aus einer porösen Cermet-Elektrode auf einem gesamten Unterseitenabschnitt der Unterseite der zweiten Festelektrolytschicht **50f** ausgebildet, um die zweite Kammer **60** zu bilden. Eine elektrochemische Hilfspumpzelle, d.h. eine Hilfspumpzelle **90**, wird durch die Hilfspumpelektrode **88**, die zweite Festelektrolytschicht **50f**, die zweite Abstandsschicht **50e**, die erste Festelektrolytschicht **50d** und die Referenzelektrode **72** gebildet. Ebenso wie in der inneren Pumpelektrode **62** der oben beschriebenen Hauptpumpzelle **66** basiert die Hilfspumpelektrode **88** auf der Verwendung eines Materials, das eine schwache Reduktionsfähigkeit oder gar keine Reduktionsfähigkeit in Bezug auf die NO-Komponente im Messgas aufweist. In dieser Ausführungsform besteht z.B. die Hilfspumpelektrode **88** vorzugsweise aus einer Verbindung mit Pervoskit-Struktur wie La_3CuO_4, einem Cermet, das ein Keramikmetall und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Wirkung umfasst, oder einem Cermet, das ein Keramikmaterial, ein Metall der Pt-Gruppe und ein Metall wie Au mit einer geringen katalytischen Wirkung umfasst. Wird eine Legierung, die aus Au und einem Metall der Pt-Gruppe besteht, als Elektrodenmaterial verwendet, so wird Au vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 35 Vol-% der gesamten Metallkomponente zugegeben.

[0075] Eine erwünschte konstante Spannung Vp3 wird zwischen der Hilfspumpelektrode **88** und der Referenzelektrode **72** der Hauptpumpzelle **90** mithilfe einer externen Gleichstrom-Energiequelle **92** angelegt. Auf diese Weise kann der Sauerstoff in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **60** zum Referenzgas-Einbringungsraum **52** herausgepumpt werden.

[0076] Demgemäß wird der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **60** so geregelt, dass er einen niedrigen Wert aufweist, der somit die Messung der Menge der Zielkomponente unter einer Bedingung, in welcher die Messgaskomponente (NO_x) im Wesentlichen nicht reduziert oder zersetzt wird, nicht wesentlich beeinträchtigt. In dieser Anordnung wird die Änderung der Menge an Sauerstoff, die in die zweite Kammer **60** eingebracht wird, im Vergleich zur Änderung des Messgases aufgrund des Betriebs der Hauptpumpzelle **66** für die erste Kammer **58** stark reduziert. Demgemäß wird der Sauerstoffpartialdruck in der zweiten Kammer **60** genau und konstant gesteuert.

[0077] Der Gassensor **50** gemäß dieser Ausführungsform umfasst weiters eine Heizvorrichtung **94** zum Erzeugen von Wärme gemäß der Zufuhr von elektrischer Energie von außen. Das Heizgerät **94** ist so eingebettet, dass es vertikal zwischen der ersten und der zweiten Substratschicht **50a**, **50b** angeordnet ist. Die Heizvorrichtung **94** ist vorgesehen, um die Leitfähigkeit für Sauerstoffionen zu steigern. Eine Keramikschicht **96**, die aus Aluminiumoxid oder dergleichen besteht, ist ausgebildet, um die Ober- und Unterseiten der Heizvorrichtung **94** zu bedecken, damit die Heizvorrichtung **94** elektrisch von den Substratschichten **50a**, **50b** isoliert ist.

[0078] Wie in Fig. 2 dargestellt, ist die Heizvorrichtung **94** über dem gesamten Abschnitt angeordnet, der sich von der ersten Kammer **58** zur zweiten Kammer **60** erstreckt. Demgemäß wird jede erste Kammer **58** und jede zweite Kammer **60** auf eine vorbestimmte Temperatur erwärmt. Gleichzeitig werden auch die Hauptpumpzelle **66**, die regelnde Sauerstoffpartialdruck-Messzelle **74** und die Messpumpzelle **82** auf eine vorbestimmte Temperatur erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten.

[0079] Der Pumpstrom, d.h. der Offset-Strom, der durch die Messpumpzelle **82** auf NO_x=0 fließt, weist idealerweise einen Wert auf, welcher der restlichen Sauerstoffkonzentration in der ersten Kammer **58** oder der Hilfspumpzelle **90** entspricht. Wird z.B. die Sauerstoffkonzentration in der ersten Kammer **58** mithilfe der Hauptpumpzelle **66** so geregelt, dass sie 0,1 ppm beträgt, so sollte der Offset-Strom einen Wert aufweisen, der etwa 0,2 ppm entspricht. Wie in Fig. 12 dargestellt ist, weist aber der Offset-Strom tatsächlich einen Wert auf, der 200 ppm entspricht.

[0080] Dies bedeutet, dass 200 ppm Sauerstoff in irgendeiner Weise in die Detektionselektrode **80** ein-

treten. Die Ursache dieses Phänomens kann in einer unzureichenden Abdichtung zweiten Kammer **60** gegen Luft der aufgrund der unvollständigen Schichtung, wenn das Sensorelement **100** des Gassensors **50** durch Sintern eines geschichteten Kompakts aus ZrO_2 erzeugt wird, liegen, oder im Auftreten von mikroskopisch kleinen Rissen während des Sintervorgangs, oder in einer unzureichenden Abdichtung gegen Luft des Zuleitungsdrahts (z.B. ein Pt/ZrO_2-Cermet-Zuleitungsdraht), der mit der Detektionselektrode **80** oder der Hilfspumpelektrode **88** verbunden ist, um eine elektrische Verbindung mit der Atmosphärenseite herzustellen. Überraschenderweise zeigte sich, dass ein unerwarteter Abschnitt die Ursache für dieses Phänomen darstellt.

[0081] Im Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird, um den Offset-Wert zu senken, das Muster der Heizvorrichtung **94** verbessert, wie dies in Fig. 3B dargestellt ist, so dass die elektronische Leitung der Messpumpzelle **82** so geregelt wird, dass sie nach der Umwandlung in einen Widerstand-Wert nicht weniger als 1 MΩ beträgt.

[0082] Insbesondere das Muster der Heizvorrichtung **94** wird gewöhnlich so konzipiert, dass die jeweiligen Pumpzellen **66**, **82**, **90** einheitlich erhitzt werden, um die Fähigkeiten der Hauptpumpzelle **66**, der Messpumpzelle **82** sowie der Hilfspumpzelle **90** ausreichend hervorzuheben. Wie z.B. in Fig. 3A dargestellt ist, wird für ein Muster **94a** an einem Abschnitt, der dem vorderen Ende des Sensorelements **100** entspricht, ein enger Abstand verwendet, während für ein Muster **94b** an einem mittleren Abschnitt ein breiter Abstand verwendet wird, und ein enger Abstand für ein Muster **94c** an einem Abschnitt, der dem hinteren Ende des Sensorelements **100** entspricht, verwendet wird.

[0083] In dieser Ausführungsform beträgt die Temperatur zwischen der Detektionselektrode **80** und der Referenzelektrode **72** der Messpumpzelle **82**, d.h. die Temperatur an einer Position (die hierin nachfolgend einfach als "Position, die durch den Punkt P bezeichnet wird" benannt wird), die vom vorderen Ende A des Sensorelements **100** um einen vorbestimmten Abstand "m" in die Tiefenrichtung, wie dies in Fig. 2 dargestellt ist, getrennt ist, etwa 840 °C, wie dies durch die Temperaturverteilungskurve "a" in Fig. 4 gezeigt ist.

[0084] Andererseits weist, wie in Fig. 3B gezeigt, die Heizvorrichtung **94** des Gassensors **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Muster auf, in welchem das Muster **94c** des Abschnitts, der dem hinteren Ende des Sensorelements **100** entspricht, vom Muster der in Fig. 3A dargestellten Heizvorrichtung **94** entfernt ist.

[0085] Demgemäß beträgt die Temperatur (Temperatur am Punkt P) zwischen der Detektionselektrode **80** und der Referenzelektrode **72** der Messpumpzelle **82** etwa 700 °C, wie dies durch eine Temperaturverteilungskurve "b" in Fig. 4 dargestellt ist. Die Temperatur in dieser Ausführungsform wird im Vergleich zur Temperatur von etwa 840 °C, die durch die Verbesserung des Musters erhalten wird, um etwa 140 °C gesenkt.

[0086] Der Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist im Grunde wie oben beschrieben konstruiert. Als nächstes sind Funktion und Wirkung des Gassensors beschrieben.

[0087] Vor der Messung von NO_x wird der Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einen Zustand gebracht, in welchem das Messgas in die erste Kammer **58** eingebracht werden kann. Danach wird an die Heizvorrichtung **94** elektrische Energie angelegt, um die ersten und zweiten Festelektrolytschichten **50d**, **50f** in einen erwünschten Zustand zu aktivieren.

[0088] Als nächstes wird das Messgas in den Gassensor **50**, der wie zuvor beschrieben eingestellt wurde, eingebracht, um die Messung des im Messgas enthaltenen NO_x zu beginnen.

[0089] Das Messgas wird in die erste Kammer **58** unter dem vorbestimmten Diffusionswiderstand durch den ersten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **54** eingebracht. Der im Messgas enthaltene Sauerstoffpartialdruck wird so geregelt, dass er einen vorbestimmten Wert gemäß der vorbestimmten Pumpspannung Vp1 aufweist, die zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der äußeren Pumpelektrode **64** mithilfe der variablen Energiequelle **68** angelegt wird; d.h. der Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **58** kann bezogen auf die Spannung V zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der Referenzelektrode **72**, die durch das Voltmeter **76** detektiert wird, gemessen werden. Die Spannung V ist die elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationszelle, die in der obigen Gleichung nach Nernst spezifiziert wurde. Die Spannung der variablen Energiequelle **68** wird so gesteuert, dass die Spannung V z.B. nicht mehr als 300 mV beträgt. Somit wird der Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **58** auf einen vorbestimmten Wert gebracht.

[0090] Das Messgas, das auf einen vorbestimmten Sauerstoffpartialdruck in der ersten Kammer **58** gebracht wurde, wird in die zweite Kammer **60** durch den zweiten Diffusionsgeschwindigkeits-Bestimmungsabschnitt **56** eingebracht.

[0091] In der zweiten Kammer **60** wird die vorbestimmte Pumpspannung Vp2, durch die es möglich ist, ausreichend O_2 in die zweite Kammer **60** heraus-

zupumpen, zwischen der Referenzelektrode **72** und der Detektionselektrode **80** mithilfe der Gleichstrom-Energiequelle **84** angelegt. Das im Messgas enthaltene NO_x wird mithilfe der Pumpspannung Vp2 oder des in der zweiten Kammer **60** angeordneten NO_x zersetzenden Katalysators zersetzt. Das auf diese Weise erzeugte O_2 wird zum Referenzgas-Einbringungsraum **52** durch die erste Festelektrolytschicht **50d** herausgepumpt. Während dieses Vorgangs wird der Stromwert Ip2, der durch die Bewegung der Sauerstoffionen erzeugt wird, mit dem Amperemeter **86** gemessen. Die Konzentration des vorbestimmten Oxids, so z.B. NO_x, das als NO und NO_2 im Messgas enthalten ist, wird aus dem Stromwert Ip2 gemessen.

[0092] D.h. wenn die Spannung an das Sauerstoffionen leitende Festelektrolyt wie ZrO_2 (erste Festelektrolytschicht **50d** in der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform) angelegt wird, fließt der Strom entsprechend der Bewegung der Sauerstoffionen, und der Strom wird als Pumpstrom Ip2 mittels des Amperemeters **86** detektiert. Im Fall eines Protonenionen leitenden Festelektrolyts fließt der Strom entsprechend der Bewegung der Protonen.

[0093] Arbeitet die Messpumpzelle **82** während der Messung von NO_x bei einer hohen Temperatur, so umfasst der Strom, der durch das erste Festelektrolyt **50d** fließt, nicht nur den Strom, der seinen Ursprung in den Sauerstoffionen hat. Es zeigte sich auch, dass es eine elektronische Leitung gibt, wenngleich nur in einer sehr geringen Menge, und dies erscheint als Offset-Strom.

[0094] Die elektronische Leitfähigkeit beträgt im Vergleich zur Leitfähigkeit von Sauerstoffionen etwa 1/1.000. Geht man z.B. davon aus, dass die Leitfähigkeit von Sauerstoffionen etwa 1/100 (Einheit 1/Ω) entspricht, so entspricht die elektronische Leitfähigkeit 1/100.000 (Einheit 1/Ω), was etwa 1/1.000 der Leitfähigkeit von Sauerstoffionen darstellt. Somit ist die elektronische Leitfähigkeit gewöhnlich beinahe vernachlässigbar.

[0095] Wenn aber die einer extrem kleinen Menge entsprechende Gaskonzentration gemessen wird, liegt ein erhaltener Grenzstrom in einem Bereich von nur einigen µA vor. Die elektronische Leitfähigkeit in einer Höhe von µA stellt einen großen Fehlerfaktor dar. Beträgt z.B. die elektronische Leitfähigkeit wie oben beschrieben 1/100.000 (Einheit 1/Ω), so ergibt das Anlegen von 0,45 V an die Messpumpzelle **82** einen großen Wert des Pumpstroms Ip2 = 0,45 V × 1/100.000 (1/Ω) = 4,5 µA.

[0096] Wird die Temperatur des Sensorelements **100** geändert, und wird die elektronische Leitfähigkeit geändert, wenn sie z.B. auf die Hälfte verringert wird, so ändert sich die durch die elektronische Leitfähigkeit bewirkte Stromänderung von 4,5 µA auf 2,25 µA. Das Ausmaß der Änderung beträgt 2,25 µA, was eine 500 ppm entsprechende Änderung darstellt. Eine solche Änderung erscheint als Temperaturabhängigkeit des Offset-Werts.

[0097] Um die Temperaturabhängigkeit des Offset-Werts zu verringern, ist es erforderlich, die elektronische Leitfähigkeit der Messpumpzelle **82** so klein wie möglich zu verringern. Im Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird hingegen die Temperatur am Punkt P in der Messpumpzelle **82** von 840 °C auf 700 °C gesenkt. Somit kann der Widerstand aufgrund der elektronischen Leitfähigkeit von 450 kΩ auf 4 MΩ erhöht werden. Somit kann der Offset-Wert von 1 µA auf 0,11 µA gesenkt werden.

[0098] D.h. die Temperatur des Messgases wird geändert, und die Temperaturänderung erfolgt im Sensorelement **100**. Unter der Annahme, dass die elektronische Leitfähigkeit dadurch auf die Hälfte geändert wird, variiert der Offset-Wert in einem Änderungsausmaß von 0,5 µA (entspricht 100 ppm) vor der Verbesserung des Musters der Heizvorrichtung **94**. Der Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung durchläuft aber eine geringfügige Änderung von 0,05 µA (entspricht 10 ppm), wodurch es möglich wird, NO_x bei einer geringen Konzentration genau zu messen.

[0099] Fig. 5 zeigt eine solche Situation, in welcher die Temperatur der Heizvorrichtung **94** so geregelt ist, dass der Strom der elektronischen Leitfähigkeit 0,2 µA beträgt, wenn die Temperatur des Messgases (Gastemperatur) 800 °C beträgt. Selbst wenn die Gastemperatur von 600 °C auf 800 °C geändert wird, ändert sich der Offset-Wert nur in einem Ausmaß von 0,1 µA. Die Menge von 0,1 µA entspricht 20 ppm, wenn in Hinblick auf die Empfindlichkeit (5 µA/1.000 ppm) des Gassensors **50** umgewandelt wird. Das Ausmaß der Änderung ist hinsichtlich der Messung von einigen Hundert ppm zufriedenstellend.

[0100] In dieser Ausführungsform wird die Heizvorrichtung **94** des Gassensors **50** vorzugsweise so geregelt, dass die Impedanz der Hilfspumpzelle **90** konstant ist. Es folgt nun mit Bezug auf die Fig. 6 bis Fig. 8 eine Beschreibung eines Heizvorrichtungs-Regelsystems zur Regelung der Heizvorrichtung **94**, so dass der Hilfspumpzelle **90** eine konstante Impedanz verliehen wird.

[0101] Das Heizvorrichtungs-Regelsystem umfasst eine Impedanz-Detektionsschaltung **102** und eine Heizvorrichtungs-Regelschaltung **104**. Die Impedanz-Detektionsschaltung **102** ist z.B. zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der Hilfspumpelektrode **88** der Hauptpumpzelle **66** mit Ausnahme der Detektionselektrode **80** eingesetzt und verbunden, um die Impedanz zwischen der inneren Pumpelektrode

62 und der Hilfspumpelektrode **88** zu detektieren. Die Heizvorrichtungs-Regelschaltung **104** regelt das Anlegen von elektrischer Energie an die Heizvorrichtung **94** auf der Grundlage eines Detektionssignals, das von der Impedanz-Detektionsschaltung **102** geliefert wird.

[0102] Wie in Fig. 7 dargestellt ist, umfasst die Impedanz-Detektionsschaltung **102** eine Wechselstromerzeugungsschaltung **110**, um Wechselstrom zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der Hilfspumpelektrode **88** zuzuführen, und eine Signaldetektionsschaltung **112**, um ein Spannungssignal Vf in einer Höhe zu detektieren, die der Impedanz zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der Hilfspumpelektrode **88** entspricht, die zwischen den Elektroden **62**, **88** entsprechend dem Wechselstrom erzeugt wird, der zwischen den Elektroden **62**, **88** zugeführt wird.

[0103] Wie in Fig. 8 dargestellt ist, kann der Impedanzmessungsgegenstand, der durch die innere Pumpelektrode **62**, die Hilfspumpelektrode **88** und die zweite Festelektrolytschicht **50f**, die zwischen den beiden Elektroden **62**, **88** angeordnet ist, gebildet wird, äquivalent durch eine Schaltung **114** dargestellt werden, in welcher ein Widerstand R und ein Kondensator C parallel verbunden sind.

[0104] Somit kann, wie dies in Fig. 8 ersichtlich ist, die Signaldetektionsschaltung **112** durch eine Filterschaltung (z.B. einen Tiefpassfilter oder einen Bandpassfilter) **116** gebildet werden, um das zwischen den Elektroden **62**, **88** erzeugte Wechselstromsignal in ein Spannungssignal (hierin nachfolgend bei Bedarf einfach als "Detektionspegel" bezeichnet) Vf umzuwandeln, das der Impedanz zwischen den Elektroden **62**, **88** entspricht.

[0105] Wie auch in Fig. 8 dargestellt ist, umfasst die Heizvorrichtungs-Regelschaltung **104** einen Komparator **118** mit Hysterese und einen pnp-Transistor **120**. Unter der Annahme, dass der Referenzpegel E und der Totzonenpegel V_H ist, gibt der Komparator **118** mit Hysterese ein H-Pegel-Signal aus, wenn der Detektionspegel Vf des von der Filterschaltung **116** ausgegebenen Spannungssignals höher als ein positiver Schwellenpegel ($E+V_H/2$) ist, und er gibt ein L-Pegel-Signal aus, wenn der Detektionspegel Vf niedriger als ein negativer Schwellenpegel ($E-V_H/2$) ist, und er behält den vorliegenden Pegel bei, wenn der Detektionspegel Vf zwischen $-V_H/2$ und $+V_H/2$ liegt.

[0106] Der pnp-Transistor **120** weist einen Kollektoranschluss auf, mit welchem eine Energiequelle Vcc verbunden ist, einen Basisanschluss, mit welchem eine Ausgangsseite des Komparators **118** mit Hysterese verbunden ist, sowie einen Emitter-Anschluss, mit welchem ein Anschiuss Φ1 der Heizvorrichtung **94** verbunden ist. Der andere Anschluss Φ2 der Heizvorrichtung **94** ist geerdet.

[0107] Der pnp-Transistor **120** wird einer AN-Operation entsprechend des vom Komparator **118** an den Basisanschluss zugeführten L-Pegel-Signals unterzogen. Demgemäß wird der Steuerstrom von der Energiequelle Vcc zur Heizvorrichtung **94** zugeführt. Andererseits wird der pnp-Transistor **120** einer AUS-Operation entsprechend des vom Komparator **118** an den Basisanschluss zugeführten H-Pegel-Signals unterzogen. Demgemäß wird die Zufuhr von Steuerstrom zur Heizvorrichtung **94** unterbrochen.

[0108] Es ist erwünscht, dass der Frequenzbereich der durch die Wechselstromerzeugungsschaltung **110** erzeugte Wechselstromkomponente so eingestellt wird, dass er z.B. innerhalb eines Bereichs von etwa 300 kHz bis 100 kHz liegt. Optimalerweise wird der Frequenzbereich so eingestellt, dass er innerhalb eines Bereichs von 1 kHz bis 10 kHz liegt. Es ist erwünscht, dass die Spannung der Wechselstromkomponente auf eine Höhe geregelt wird, bei welcher es bei der Funktion jeder der Elektroden zu keinen Problemen kommt, z.B. auf eine Höhe von nicht mehr als 500 mV. Optimalerweise wird die Spannung mit etwa 100 bis 300 mV festgelegt.

[0109] Der Referenzpegel E, der zum Komparator **118** der Heizvorrichtungs-Regelschaltung **104** zugeführt wird, wird auf derselben Höhe wie der Detektionspegel festgelegt, der erhalten wird, wenn die Messgastemperatur im Sensorelement **100** eine vorbestimmte Temperatur (erwünschte Temperatur) ist.

[0110] Als nächstes ist der Betrieb des Heizvorrichtungs-Rregelsystems beschrieben. Die Impedanz zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der Hilfspumpelektrode **88** mit Ausnahme der Detektionselektrode **80** wird mithilfe der Impedanz-Detektionsschaltung **102** (siehe Fig. 6) während der Messung von NO_x als Spannungspegel detektiert. Das Anlegen von elektrischer Energie an die Heizvorrichtung **94** wird auf Grundlage des Detektionsspannungspegel mithilfe der Heizvorrichtungs-Regelschaltung **104** geregelt.

[0111] Insbesondere wenn die Gastemperatur erhöht wird, so dass sie höher als die vorbestimmte Temperatur ist, und wenn die Impedanz zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der Hilfspumpelektrode **88** erhöht wird, wird auch der Detektionspegel Vf des Spannungssignals, das von der Filterschaltung **116** (siehe Fig. 8) der Impedanz-Detektionsschaltung **102** ausgegeben wird, hoch. Ist der Detektionspegel Vf des Spannungssignals höher als der positive Schwellenpegel ($E+V_H/2$) des Komparators **118**, so wird das H-Pegel-Signal zur Basiselektrode des pnp-Transistors **120** der Heizvorrichtungs-Regelschaltung **104** zugeführt, und das Anlegen von elek-

trischer Energie an die Heizvorrichtung **94** wird unterbrochen. Demgemäß wird die Messgastemperatur im Sensorelement **100** schrittweise gesenkt.

[0112] Andererseits wird, wenn die Gastemperatur niedriger als die vorbestimmte Temperatur wird, und wenn die Impedanz zwischen der inneren Pumpelektrode **62** und der Hilfspumpelektrode **88** gesenkt wird, der Detektionspegel Vf des von der Filterschaltung **116** ausgegebenen Spannungssignals ebenfalls niedrig. Ist der Detektionspegel Vf des Spannungssignals niedriger als der negative Schwellenpegel ($E\text{-}V_H/2$) des Komparators **118**, so wird das L-Pegel-Signal zur Basiselektrode des pnp-Transistors **120** der Heizvorrichtungs-Regelschaltung **104** zugeführt, und das Anlegen von elektrischer Energie an die Heizvorrichtung **94** wird gestartet. Demgemäß wird die Messgastemperatur im Sensorelement **100** schrittweise erhöht. Wie oben beschrieben ist, kann die Temperatur im Sensorelement **100** dadurch konstant gehalten werden, dass das Anlegen von elektrischer Energie an die Heizvorrichtung **94** auf Grundlage des Impedanzwerts geregelt wird.

[0113] Wird das Heizvorrichtungs-Regelsystem wie oben beschrieben verwendet, so wird die Heizvorrichtung **94** so gesteuert, dass die Impedanz der Hilfspumpzelle **90** konstant ist. Alternativ dazu kann die Steuerung so erfolgen, dass die Impedanz der Messpumpzelle **82** konstant ist. In dieser alternativen Ausführungsform erfolgt die Steuerung auf eine solche Weise, dass die Impedanz zwischen den Elektroden (zwischen der Detektionselektrode **80** und der Referenzelektrode **72** in der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform), durch welche der Pumpstrom Ip2 fließt, konstant ist. Demgemäß beträgt, selbst wenn die Gastemperatur von 600 °C auf 800 °C geändert wird, die Änderungsbreite des Offset-Werts nicht mehr als 0,02 μA (entspricht 4 ppm). Somit ist es möglich, den Gassensor **50** mit extrem hoher Genauigkeit bereitzustellen.

[0114] In dem System, in welchem die Impedanz der Messpumpzelle **82** so geregelt wird, dass sie konstant ist, ist es möglich, den Offset-Wert so zu regeln, dass er konstant ist, selbst wenn die Temperatur des Messgases geändert wird. Somit kann der Offset-Wert leicht mithilfe der auf der Ausgabeseite durchgeführten Nulleinstellung auf Null eingestellt werden. Demgemäß ist es möglich, die Messgenauigkeit des Gassensors **50** zu verbessern. Weiters beträgt der Widerstand aufgrund der elektronischen Leitung der Messpumpzelle **82** nicht weniger als 100 kΩ. Somit ist der Gassensor **50** insofern vorteilhaft, als eine ausreichende Toleranz erhalten wird (d.h. der Offset-Wert kann so geregelt werden, dass er konstant ist), selbst wenn die Leitfähigkeit einigermaßen groß ist.

[0115] Ein Verfahren (eine Prozedur) zur Messung der elektronischen Leitfähigkeit der Messpumpzelle **82** wird nunmehr beschrieben. Die elektronische Leitfähigkeit kann bestimmt werden, indem zuerst die Gaseinbringungsöffnung des Sensorelements **100** mithilfe von Glas mit einem hohen Schmelzpunkt oder dergleichen abgedichtet wird, die vorbestimmte Pumpspannung (Messspannung Vp2) an die Messpumpzelle **82** angelegt wird, während die Zufuhr von Sauerstoff unterbrochen wird, und indem der Pumpstrom Ip2 in einem Zustand gemessen wird, in welchem im Zwischenraum (zweite Kammer) **60** kein Sauerstoff vorhanden ist.

[0116] In einem früheren Stadium der Spannungsanlegung fließt ein großer Pumpstrom Ip2, weil Sauerstoff im Zwischenraum **60** zurückbleibt. Wenn aber der Sauerstoff herausgepumpt wird, und wenn die Sauerstoffkonzentration im Zwischenraum **60** gesenkt wird, wird der Pumpstrom Ip2 verringert. Der Pumpstrom Ip2 zeigt einen konstanten Wert in einem Stadium, in welchem kein Sauerstoff im Zwischenraum **60** vorhanden ist. Der konstante Wert stellt den durch die elektronische Leitung erzeugten Strom dar.

[0117] Die elektronische Leitfähigkeit kann auch gemäß eines anderen Messverfahrens bestimmt werden, d.h. es ist ein Zustand gegeben, in welchem die Sauerstoffkonzentration des Messgases etwa Null beträgt, so z.B. etwa 1 ppm. Eine Spannung, die in einem Maß der elektromotorischen Kraft (elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationszelle), d.h. etwa +200 mV, zwischen der Detektionselektrode **80** und der Referenzelektrode **72** der Messpumpzelle **82** vorhanden ist, wird an die Messpumpzelle **82** angelegt, um den Pumpstrom Ip2 zu messen.

[0118] Anders gesagt, beträgt der Grenzstrom der Messpumpzelle **82** z.B. 5 μA/1.000 ppm, wie dies oben beschrieben ist. Im Fall von etwa 0,1 ppm, beträgt der Grenzstrom gemäß Berechnung 1 × 5/1.000 = 0,005 μA. Ein Wert, der durch die Subtraktion des vorangegangenen Werts vom tatsächlich gemessenen Strom erhalten wird, stellt den durch die elektronische Leitung erzeugten Stromwert dar.

[0119] In diesem Fall wird, wenn das Verhältnis des zu subtrahierenden Stroms größer als der Stromwert ist, der Fehler durch die Berechnung erhöht. Somit wird in einem solchen Fall bevorzugt, die Messung durchzuführen, während die Sauerstoffkonzentration im Messgas weiter verringert wird.

[0120] Das Verfahren zur Verringerung der elektronischen Leitfähigkeit der Messpumpzelle **82** ist nicht auf das oben beschriebene Verfahren zur Verringerung der Temperatur beschränkt. Das Ziel wird erreicht, indem die Fläche der Detektionselektrode **80** verringert oder die Reinheit des ZrO_2-Materials oder dergleichen für die Bildung der Messpumpzelle **82** erhöht wird.

[0121] Wird die Fläche der Detektionselektrode **80** des Gassensors **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auf die Hälfte reduziert, so wird der Offset-Wert sicherlich auf die Hälfte verringert. Der Offset-Wert wird auf 0,5 μA gesenkt, indem die Reinheit des Materials für die Bildung des Substrats, einschließlich dabei der ersten und zweiten Festelektrolytschichten **50d**, **50f**, von 96 % auf 99 % erhöht wird, während die Temperatur so gehalten wird, dass sie normal bleibt (Temperatur, die durch die in Fig. 4 dargestellte Temperaturverteilungskurve "a" angezeigt ist).

[0122] Die Messpumpzelle **82** ist nicht auf die Sauerstoffpumpe beschränkt, die durch die Detektionselektrode **80** und die Referenzelektrode **72** für die zweite Kammer **60**, wie dies in Fig. 2 dargestellt ist, gebildet wird. Alternativ dazu ist es auch zulässig, eine Sauerstoffpumpe zu verwenden, die durch die Detektionselektrode **80**, eine andere Elektrode als die Referenzelektrode **72** und das Festelektrolyt gebildet wird, das zwischen den beiden Elektroden liegt. Insbesondere kann die Messpumpzelle **82** z.B. durch eine Sauerstoffpumpe gebildet werden, die aus der Detektionselektrode **80** für die zweite Kammer **60** und der inneren Pumpelektrode **62** der Hauptpumpzelle **66** besteht, eine Sauerstoffpumpe, die aus der Detektionselektrode **80** für die zweite Kammer **60** und einer äußeren Pumpelektrode **64** der Hauptpumpzelle **66** besteht, oder eine Sauerstoffpumpe, die aus der Detektionselektrode **80** für die zweite Kammer **60** und einer Elektrode besteht, die separat auf der Elementfläche auf der Abgasseite bereitgestellt ist. In diesen Anordnungen wird ein System angenommen, in welchem der Pumpstrom Ip2 zwischen der Detektionselektrode **80** und der Elektrode (der inneren Pumpelektrode **62**, der äußeren Pumpelektrode **64** oder der Elektrode, die separat auf der Elementfläche auf der Abgasseite bereitgestellt ist) als der Referenzelektrode **72** fließen kann, während die elektromotorische Kraft (elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationszelle) überwacht wird, die zwischen der Referenzelektrode **72** und der Detektionselektrode **80** erzeugt wird.

[0123] Kurz gesagt wird in jeder dieser Anordnungen die elektronische Leitfähigkeit der Pumpzelle, durch welche der zu messende Pumpstrom Ip2 fließt, in einem solchen Ausmaß reduziert, dass die elektronische Leitfähigkeit im Vergleich zum Ionenstrom, der durch die Zersetzung der zu messenden Gaskomponente erzeugt wird, vernachlässigbar ist.

[0124] Insbesondere wenn die Heizvorrichtung **94** so gesteuert wird, dass die Impedanz der Messpumpzelle **82** konstant ist, wird die Impedanz zwischen der Detektionselektrode **80** und einer anderen Elektrode (der inneren Pumpelektrode **62**, der äußeren Pumpelektrode **64** oder der Elektrode, die separat auf der Elementfläche auf der Abgasseite bereitgestellt ist) als der Referenzelektrode **72**, durch welche der Pumpstrom Ip2 fließt, gemessen. Das Regelsystem kann so konstruiert sein, dass die Heizvorrichtung **94** auf Grundlage der Messergebnisse gesteuert wird.

[0125] Ein Vorteil wird insofern erhalten, als der durch das System zur Steuerung der Impedanz der Messpumpzelle **82**, um diese konstant zu halten, gewonnene Effekt größer ist als der Effekt, der erhalten wird, wenn die Konfiguration des Heizvorrichtungsmusters verbessert oder die Fläche der Detektionselektrode **80**, wie schon zuvor beschrieben, reduziert wird.

[0126] Alternativ dazu kann, wie in Fig. 9 dargestellt, der Sauerstoff in der Atmosphäre in der zweiten Kammer **60** in die erste Kammer **58** hinausgepumpt werden, indem die Hilfspumpzelle **90** mit der Hilfspumpelektrode **88**, die in der zweiten Kammer **60** bereitgestellt ist, der zweiten Festelektrolytschicht **50f** und der inneren Pumpelektrode **62** der Hauptpumpzelle **66** gebildet wird.

[0127] Wie oben beschrieben wurde, wird entsprechend dem Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung der Widerstand aufgrund der elektronischen Leitfähigkeit der Messpumpzelle **82** so geregelt, dass er nicht weniger als 1 MΩ beträgt. Somit ist es möglich, die elektronische Leitung zu unterdrücken, die andernfalls in der Messpumpzelle **82** erzeugt worden wäre. Demgemäß ist es möglich, den Offset-Wert zu verringern. Somit ist der Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung für die Messung von NO_x bei einer geringen Konzentration extrem nützlich.

[0128] Wie oben beschrieben wurde, beträgt im Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung der Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit der Messpumpzelle **82** nicht weniger als 1 MΩ. Der Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit beträgt aber vorzugsweise nicht weniger als 2 MΩ und insbesondere nicht weniger als 4 MΩ. Im Fall des Systems aber, in welchem die Impedanz der Messpumpzelle **82** geregelt wird, wird ein ausreichender Effekt erhalten, selbst wenn der Widerstand aufgrund der elektronischen Leitfähigkeit der Messpumpzelle **82** nicht weniger als 100 kΩ beträgt.

[0129] Die Pumpfähigkeit der Messpumpzelle **82** wird verringert, wenn die Temperatur in der unmittelbaren Umgebung der Messpumpzelle **82** gesenkt wird, oder wenn die Fläche der Detektionselektrode **80** reduziert wird, um somit die elektronische Leitung der Messpumpzelle **82** zu verringern. Die Pumpfähigkeit kann aber auch so eingestellt werden, dass sie einen Wert aufweist, der etwa das Zweifache des Grenzwerts der Pumpfähigkeit ausmacht.

[0130] Besteht z.B. die Absicht, eine Konzentration von maximal 1.000 ppm zu messen, so wird die Temperatur in der unmittelbaren Umgebung der Messpumpzelle **82** schrittweise bei einer Gaskonzentration von 2.000 ppm verringert. Die Temperatur, bei welcher die Empfindlichkeit abzunehmen beginnt, wird so eingestellt, dass sie die Grenztemperatur/Grenzfläche ist. Dadurch ist es möglich, eine Pumpe zu konstruieren, die für die Messung von 1.000 ppm über eine ausreichende Spanne verfügt.

[0131] Wird die Temperatur des Gassensors **50** geregelt, so wird die Heizvorrichtung vorzugsweise geregelt, während die Temperatur der Messpumpzelle **82** überwacht wird, und zwar aus den folgenden Gründen: Der Offset-Wert wird so geregelt, dass er konstant ist, da die elektronische Leitfähigkeit so gesteuert wird, dass sie konstant ist, selbst wenn die Temperatur des Abgases geändert wird. In diesem Fall kann ein Wechselstrom angelegt werden, um die Wechselstromimpedanz der Messpumpzelle **82** zu messen. Alternativ dazu kann eine kleine Spannung, bei welcher keine Strombegrenzung erfolgt, intermittierend an die Messpumpzelle **82** angelegt werden, um die direkte Stromimpedanz messen. In einer weiteren Alternative kann ein anderes Temperaturmessmittel in der unmittelbaren Umgebung der Messpumpzelle **82** bereitgestellt werden.

[0132] Der Gassensor **50** gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zielt darauf ab, NO_x als vorbestimmte Gaskomponente zu messen. Der Gassensor der vorliegenden Erfindung kann wirksam auch für die Messung von anderen Komponenten als NO_x, so z.B. gebundenen, Sauerstoff enthaltenden Gaskomponenten wie H_2O und CO_2, verwendet werden, wobei die Messung mithilfe des im Messgas vorhandenen Sauerstoffs durchgeführt wird.

[0133] Der Gassensor der vorliegenden Erfindung kann auch für Gassensoren verwendet werden, die so konstruiert sind, dass sie mit einer Sauerstoffpumpe O_2, der z.B. mittels Elektrolyse von H_2O und CO_2 erzeugt wurde, herauspumpen, oder für Gassensoren, um H_2, der mittels Elektrolyse von H_2O unter Verwendung eines Protonenionen leitfähigen Festelektrolyts erzeugt wird, pumpzuverarbeiten.

[0134] Wie oben beschrieben wurde, ermöglicht es der Gassensor gemäß der vorliegenden Erfindung, den Offset-Wert so zu verringern, das bei der Messung keine Probleme entstehen, ohne dabei eine Reduktion von NO_x zu bewirken, und somit ist es möglich, die Messgenauigkeit für die vorbestimmte Gaskomponente zu verbessern.

Patentansprüche

1. Gassensor, umfassend:
ein Hauptpumpenmittel (**66**) zum Pump-Bearbeiten von in einem Messgas enthaltenem Sauerstoff, das von einem Außenraum in einen Bearbeitungsraum (**58**) eingebracht wird, der von einem Festelektrolyten gebildet und unterteilt ist, welcher mit dem Außenraum in Kontakt steht, sodass ein Sauerstoffpartialdruck im Bearbeitungsraum (**58**) auf einen vorbestimmten Wert geregelt wird, bei dem eine vorbestimmte Gaskomponente, die im Messgas enthalten ist, nicht abbaubar ist; und
ein Messpumpenmittel (**82**) zum Abbau einer Messgaskomponente, die im Messgas nach dem Pump-Bearbeiten durch das Hauptpumpenmittel (**66**) enthalten ist, mithilfe einer katalytischen Einwirkung und/oder Elektrolyse, sodass der durch den Abbau entstandene Sauerstoff einem Pumpvorgang unterzogen wird, wobei:
die Messgaskomponente, die im Messgas enthalten ist, auf der Grundlage eines Pumpstroms (Ip2) messbar ist, welcher in Übereinstimmung mit dem Pumpvorgang, der vom Messpumpenmittel (**82**) durchgeführt wird, durch das Messpumpenmittel (**82**) fließen gelassen wird; und
dadurch gekennzeichnet, dass das Messpumpenmittel (**82**) einen Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit von nicht weniger als 1 MΩ aufweist.

2. Gassensor nach Anspruch 1, worin der Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit des Messpumpenmittels (**82**) nicht kleiner als 2 MΩ ist.

3. Gassensor nach Anspruch 2, worin der Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit des Messpumpenmittels (**82**) nicht kleiner als 4 MΩ ist.

4. Gassensor nach Anspruch 1, weiters umfassend ein Hilfspumpenmittel (**90**), welches den Festelektrolyten sowie eine innere Hilfspumpenelektrode (**88**) und eine äußere Hilfspumpenelektrode (**72**) beinhaltet, die in Kontakt mit dem Festelektrolyten gebildet sind, um den im Messgas nach dem Pump-Bearbeiten durch das Hauptpumpenmittel (**66**) enthaltenen Sauerstoff in Richtung zum Hauptpumpenmittel (**66**) abzupumpen.

5. Gassensor nach Anspruch 1, weiters umfassend
eine Heizvorrichtung (**94**), um zumindest das Hauptpumpenmittel (**66**) und das Messpumpenmittel (**82**) auf vorbestimmte Temperaturen zu erwärmen; und
ein Heizsteuermittel (**104**) zum Steuern der elektrischen Leistung der Heizvorrichtung (**94**), sodass die Temperatur in der Nähe des Messpumpenmittels (**82**) konstant ist.

6. Gassensor, umfassend:
ein Hauptpumpenmittel (**66**) zum Pump-Bearbeiten von in einem Messgas enthaltenem Sauerstoff, das von einem Außenraum in einen Bearbeitungsraum (**58**) eingebracht wird, der von einem Festelektrolyten gebildet und unterteilt ist, welcher in Kontakt mit dem

Außenraum steht, sodass ein Sauerstoffpartialdruck im Bearbeitungsraum (**58**) auf einen vorbestimmten Wert geregelt wird, bei dem eine vorbestimmte Gaskomponente, die im Messgas enthalten ist, nicht abbaubar ist; und
ein Messpumpenmittel (**82**) zum Abbau einer Messgaskomponente, die im Messgas nach dem Pump-Bearbeiten durch das Hauptpumpenmittel (**66**) enthalten ist, mithilfe einer katalytischen Einwirkung und/oder Elektrolyse, sodass der durch den Abbau entstandene Sauerstoff einem Pumpvorgang unterzogen wird, worin:
die Messgaskomponente, die im Messgas enthalten ist, auf der Grundlage eines Pumpstroms (Ip2) gemessen wird, welcher in Übereinstimmung mit dem Pumpvorgang, der vom Messpumpenmittel (**82**) durchgeführt wird, durch das Messpumpenmittel (**82**) fließen gelassen wird, wobei der Gassensor zudem Folgendes umfasst:
eine Heizvorrichtung (**94**), um zumindest das Hauptpumpenmittel (**66**) und das Messpumpenmittel (**82**) auf vorbestimmte Temperaturen zu erwärmen, und ein Heizsteuermittel (**104**) zum Steuern der elektrischen Leistung der Heizvorrichtung (**94**), sodass das Messpumpenmittel (**82**) eine konstante Impedanz aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass:
das Messpumpenmittel (**82**) einen Widerstand der elektronischen Leitfähigkeit von nicht weniger als 100 kΩ aufweist.

7. Gassensor nach Anspruch 6, weiters umfassend ein Hilfspumpenmittel (**90**), welches den Festelektrolyten sowie eine innere Hilfspumpenelektrode (**88**) und eine äußere Hilfspumpenelektrode (**72**) beinhaltet, die in Kontakt mit dem Festelektrolyten gebildet sind, um den im Messgas nach dem Pump-Bearbeiten durch das Hauptpumpenmittel (**66**) enthaltenen Sauerstoff in Richtung zum Hauptpumpenmittel (**66**) abzupumpen.

8. Verwendung des Gassensors nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die gemessene Gaskomponente NO_x und die vorbestimmte Gaskomponente NO ist.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

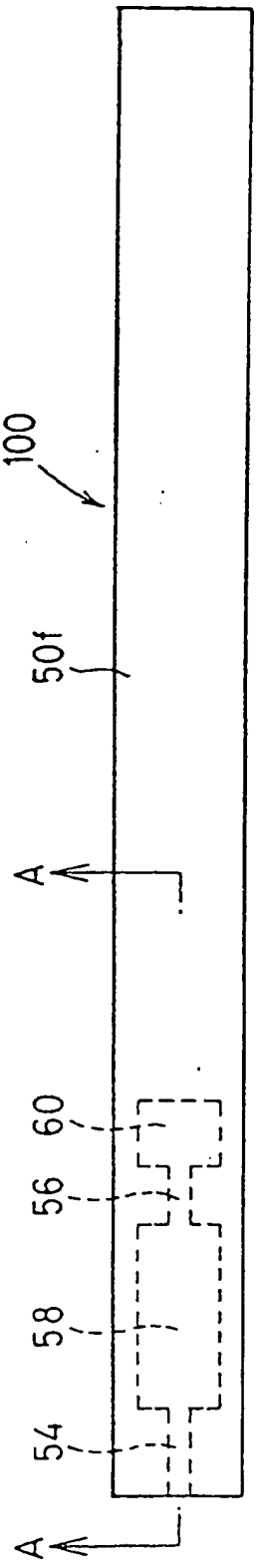


FIG.2

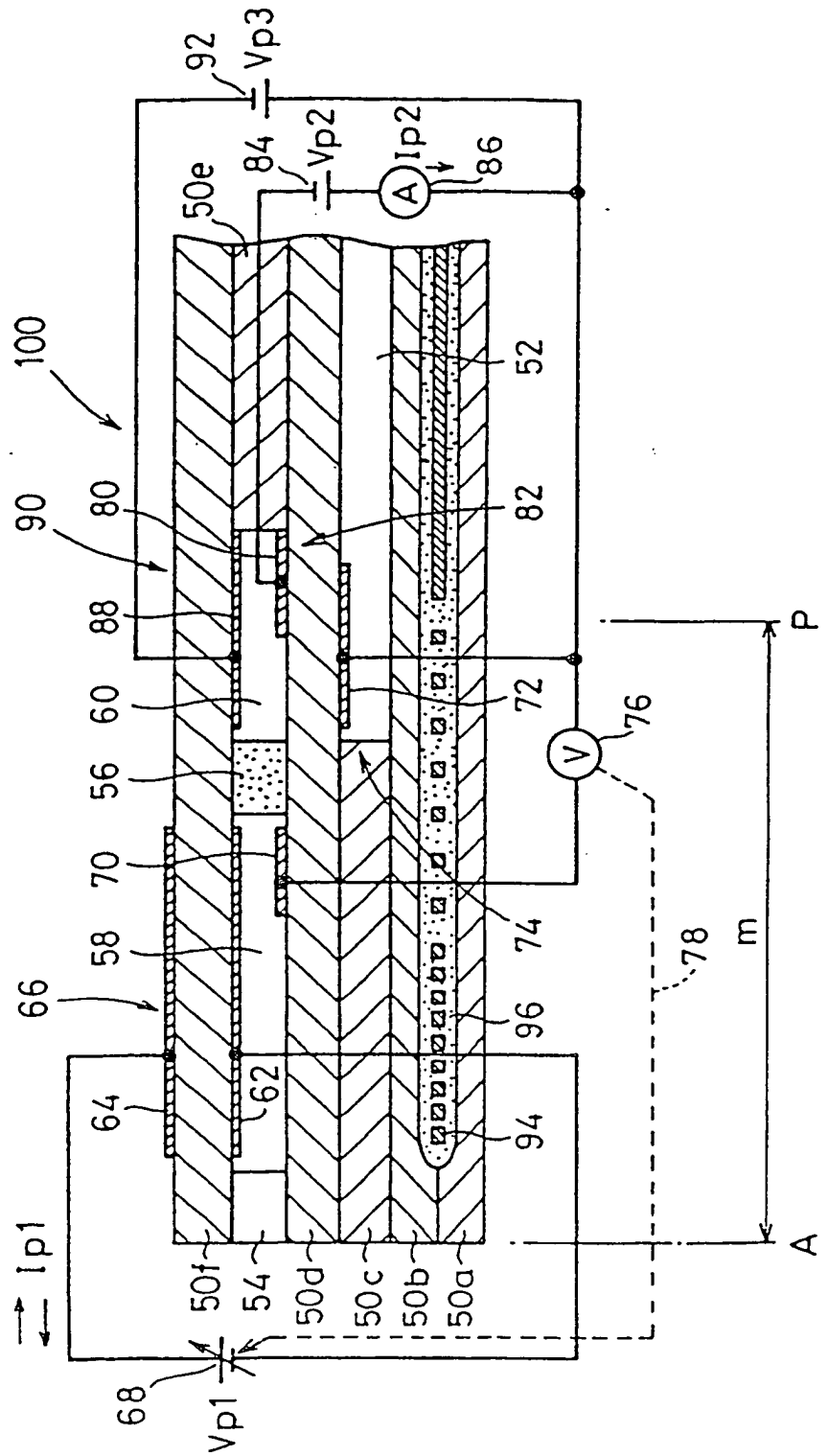

92
Vp3
84
Vp2
Ip2
86
50e
100
52
90
80
82
88
60
72
56
76
70
74
58
78
m
66
96
64
62
94
P
A
Ip1
50f
54
50d
50c
50b
50a
68
Vp1

FIG.3A

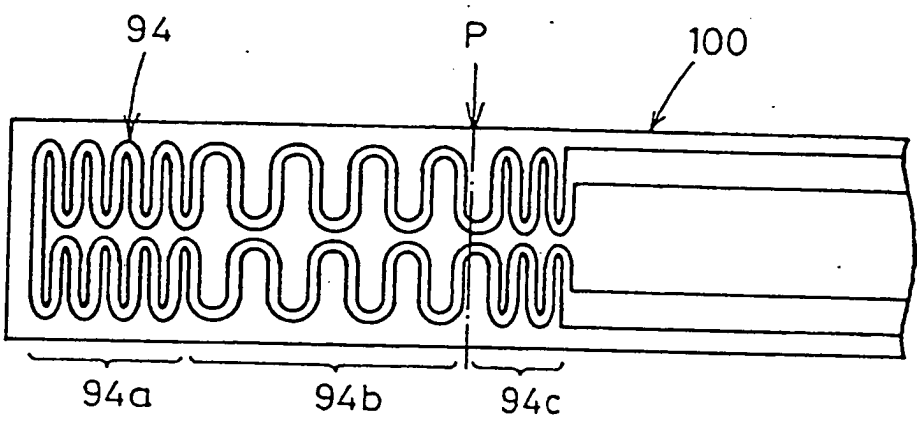


FIG.3B

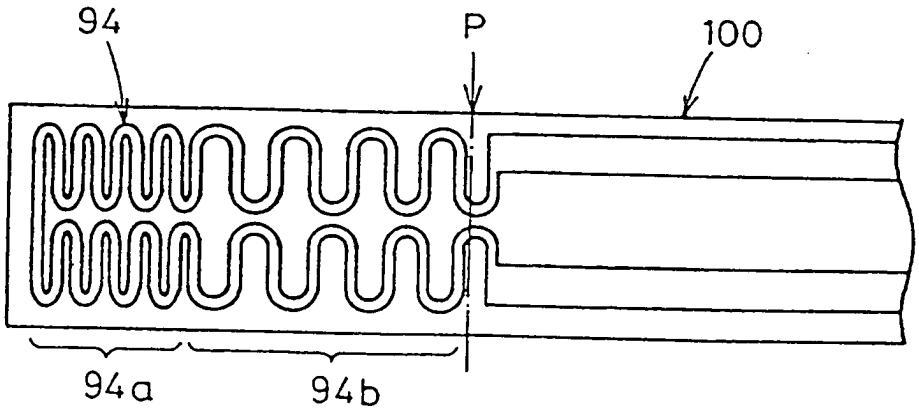


FIG.4

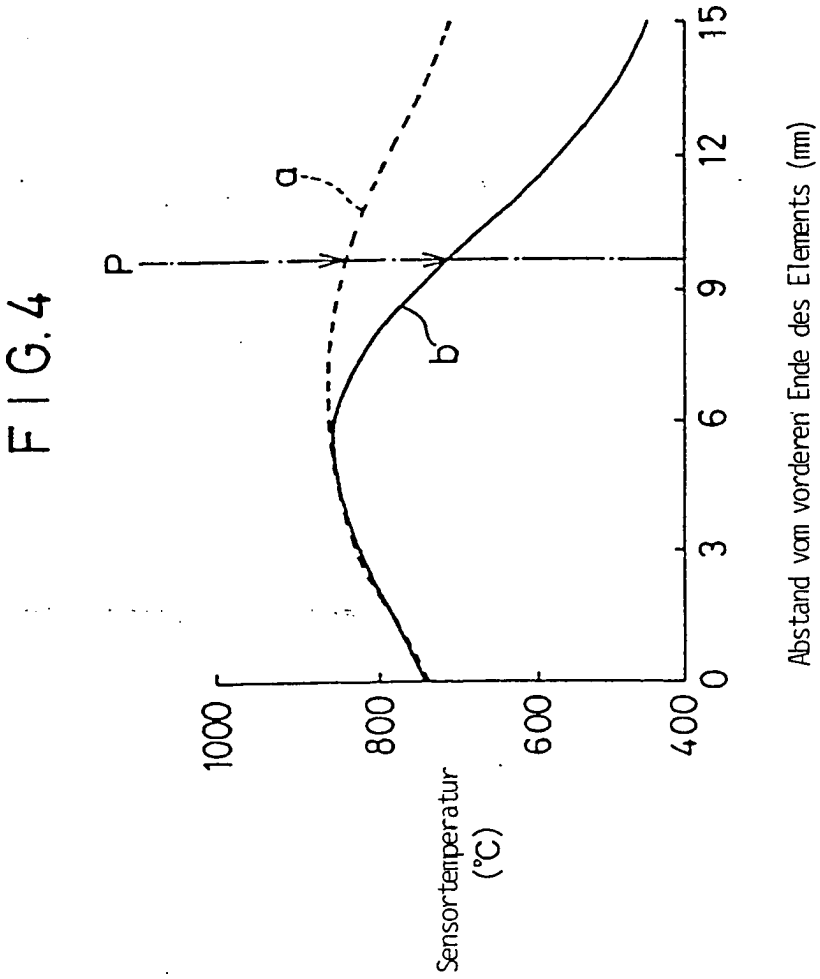
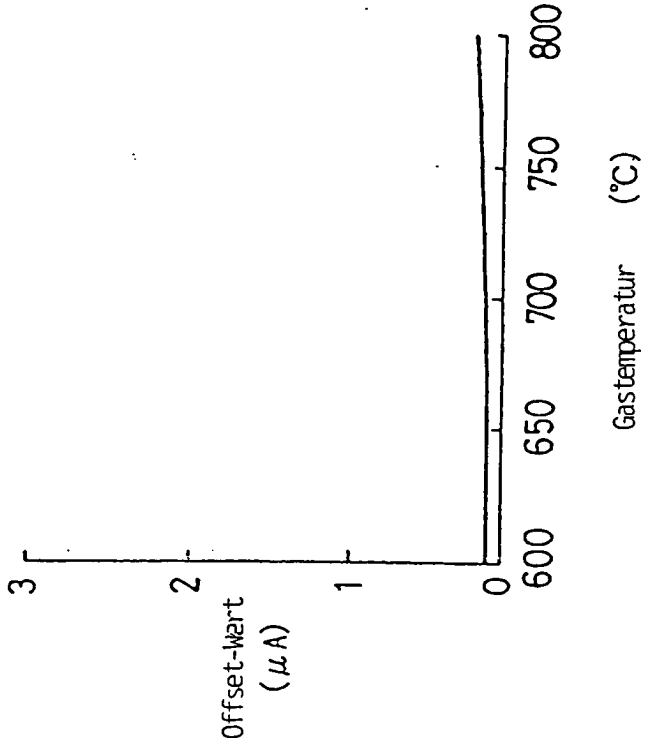

P
a
b
1000
800
600
400
Sensortemperatur (°C)
0
3
6
9
12
15
Abstand vom vorderen Ende des Elements (mm)

FIG.5



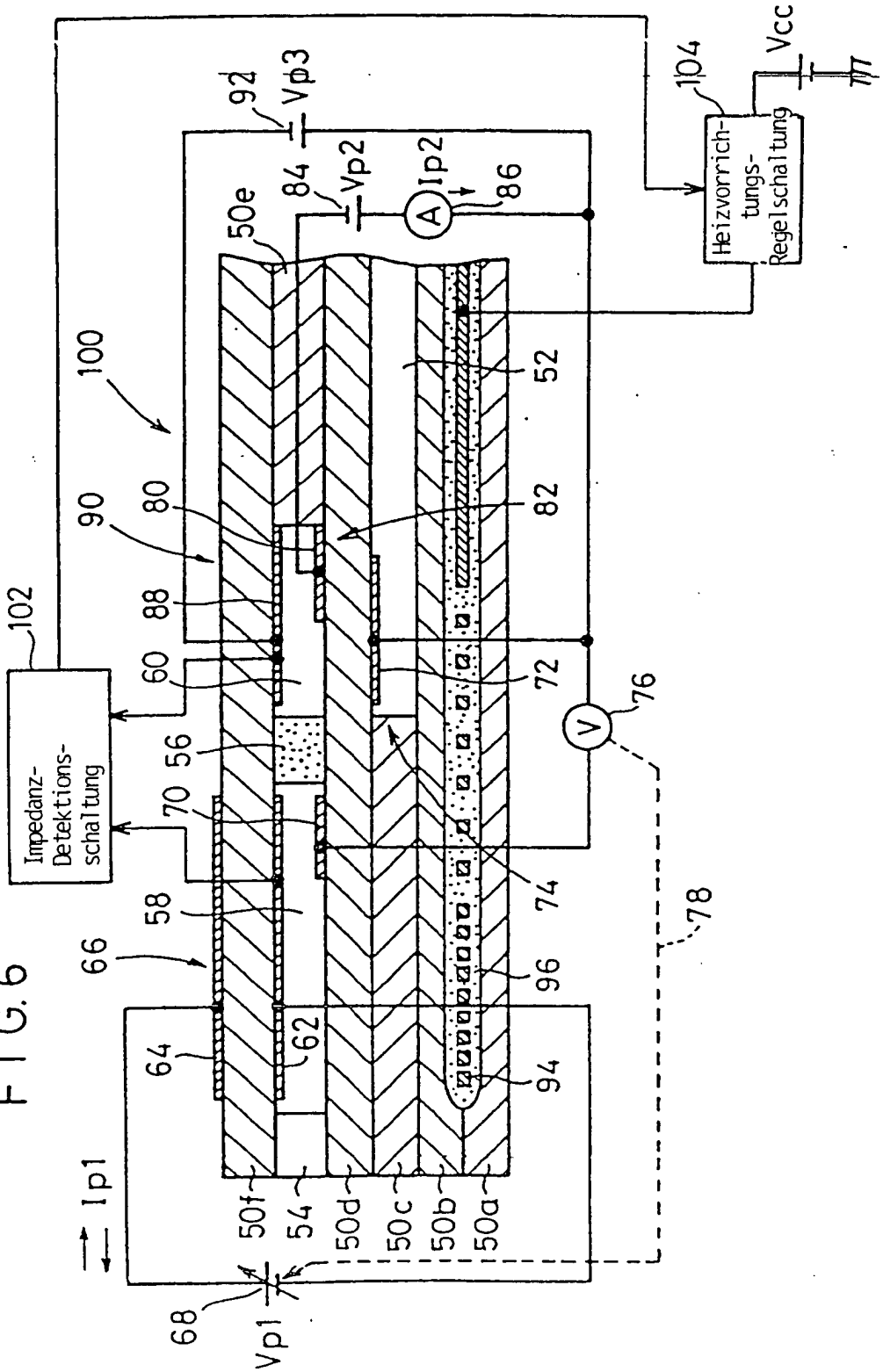

Impedanz-
Detektions-
schaltung
Heizvorrich-
tungs-
Regelschaltung
Vcc
Vp1
Vp2
Vp3
Ip1
Ip2
A
V
100
102
104
50a
50b
50c
50d
50e
50f
52
54
56
58
60
62
64
66
68
70
72
74
76
78
80
82
84
86
88
90
92
94
96

FIG. 6

FIG. 7

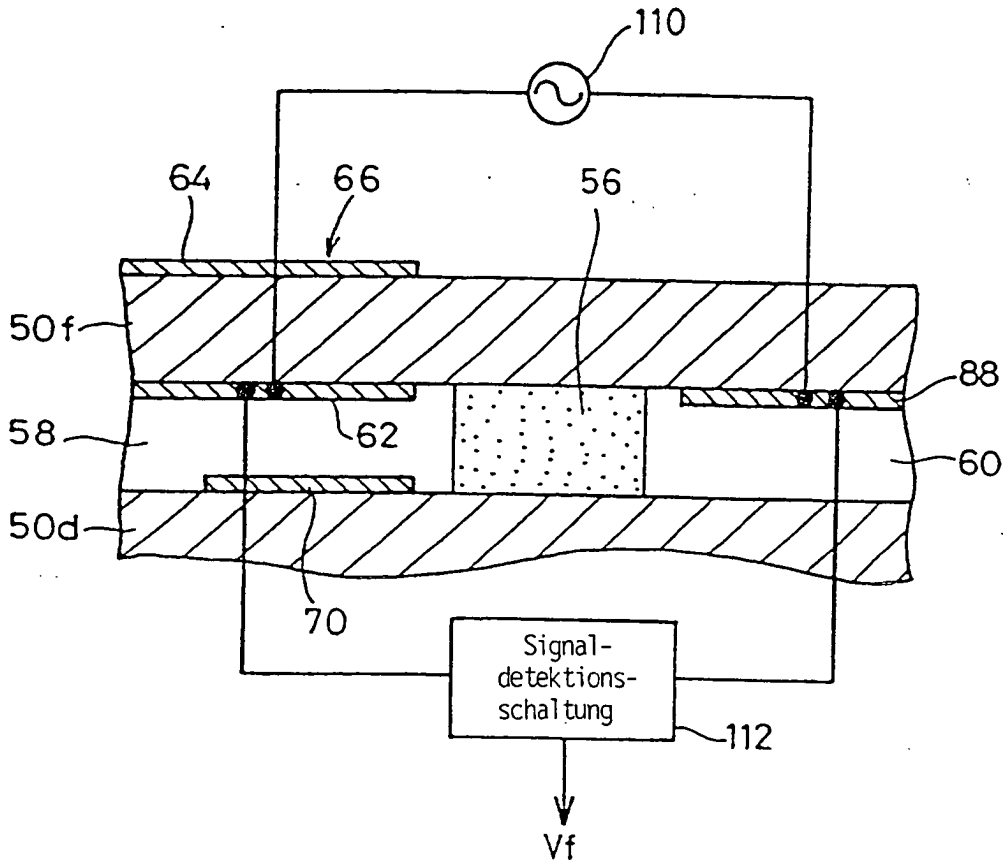

110
64
66
56
50f
88
58
62
60
50d
70
Signal-
detektions-
schaltung
112
Vf

FIG.8

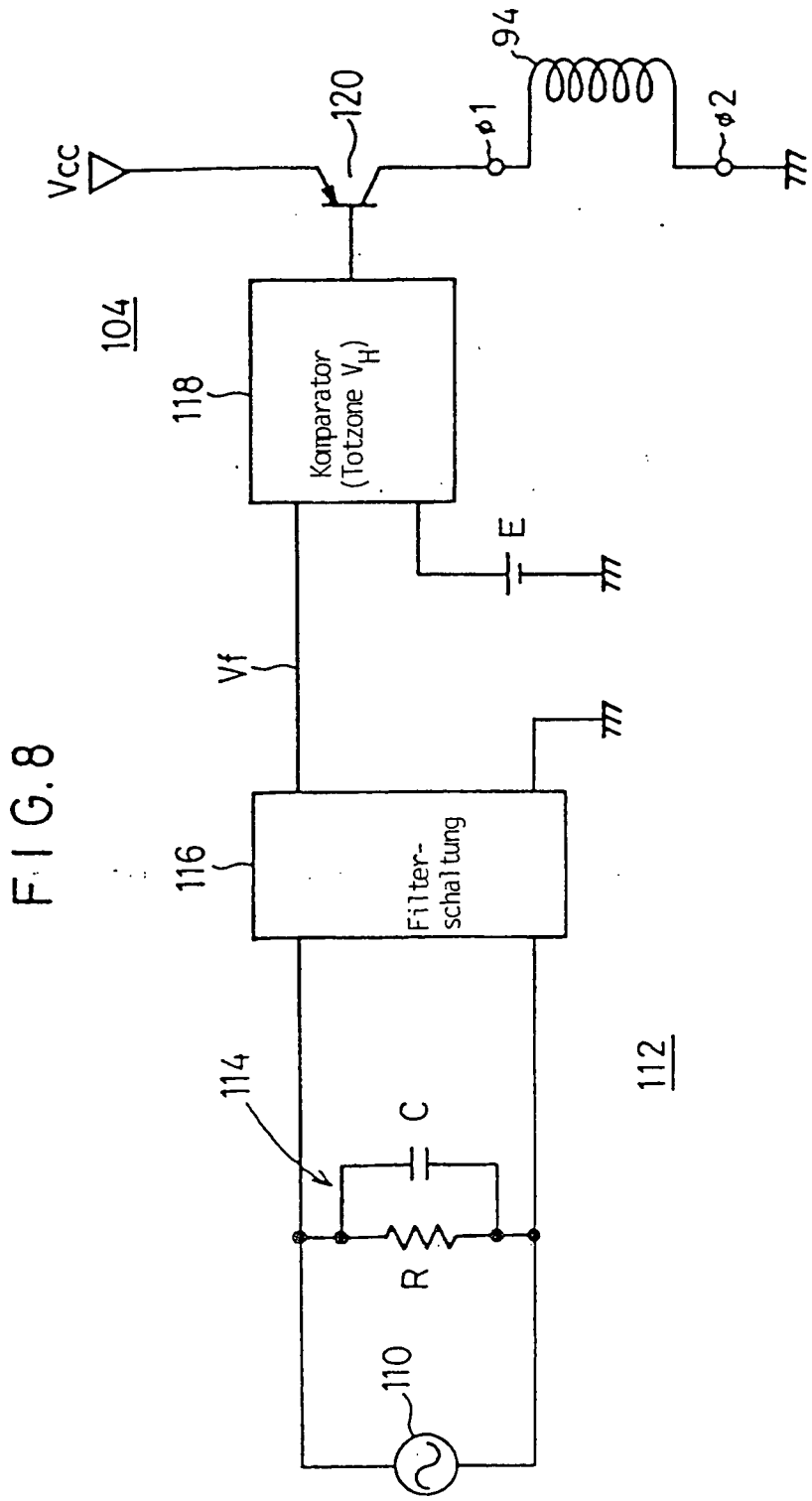

Vcc
120
94
φ1
φ2
104
118
Komparator
(Totzone V_H)
E
Vf
116
Filter-
schaltung
112
114
C
R
110

FIG.9

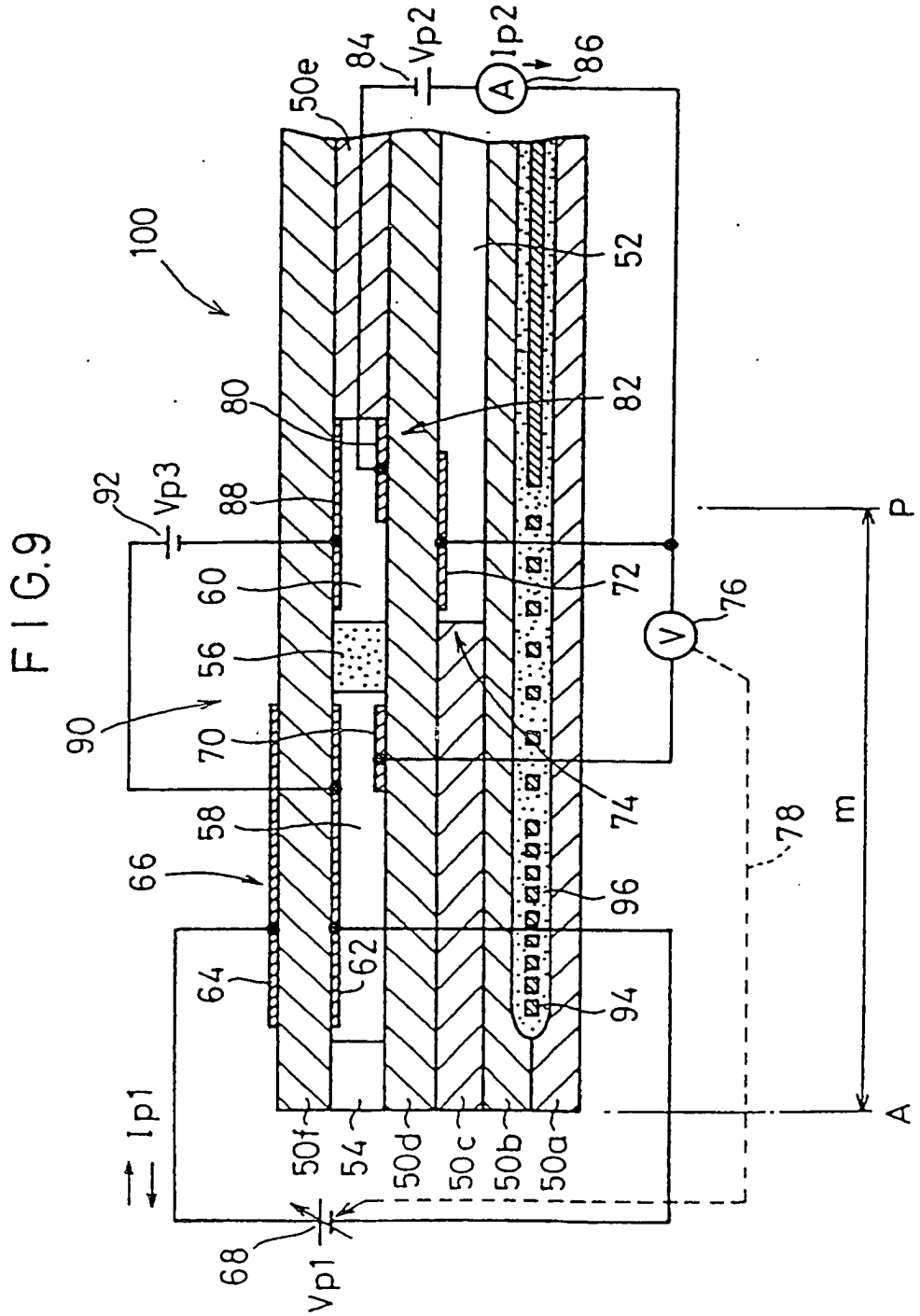

100
50e
84
Vp2
Ip2
86
52
80
82
92
Vp3
88
60
72
76
56
90
70
74
58
78
m
66
96
62
64
94
Ip1
50f
54
50d
50c
50b
50a
68
Vp1
P
A

FIG.10

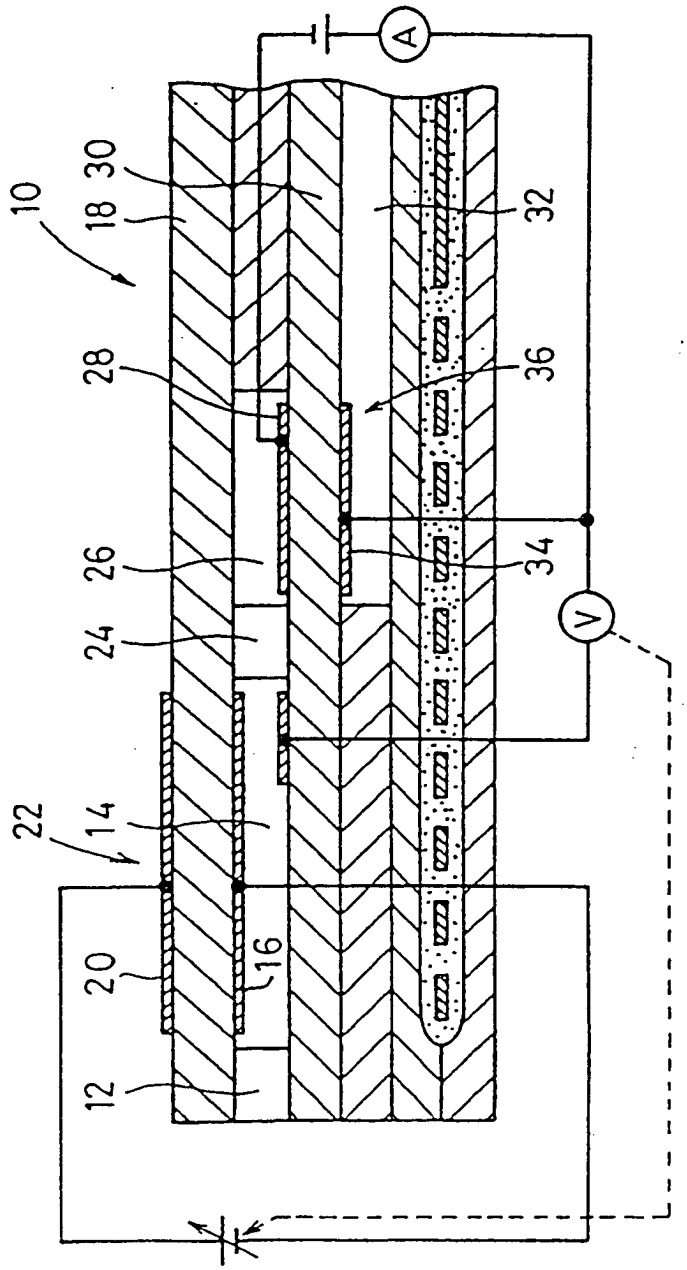


FIG.11

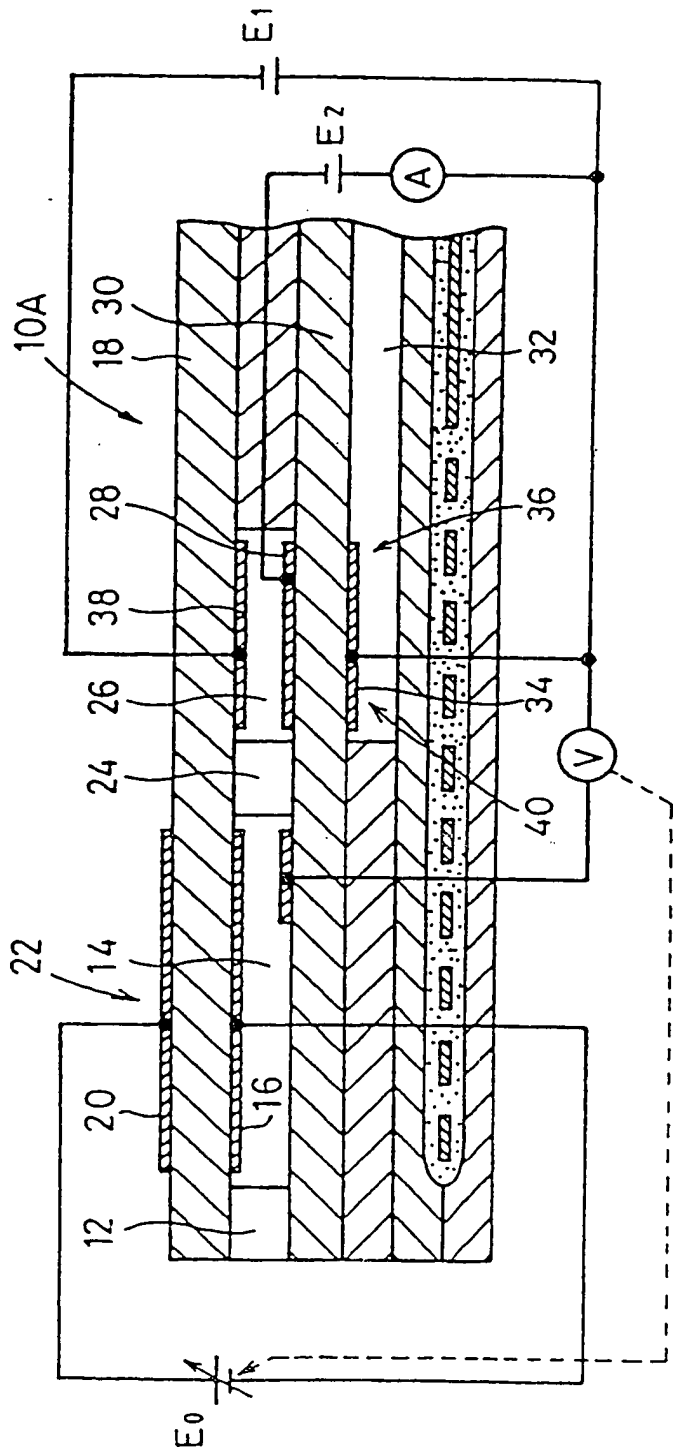


FIG.12

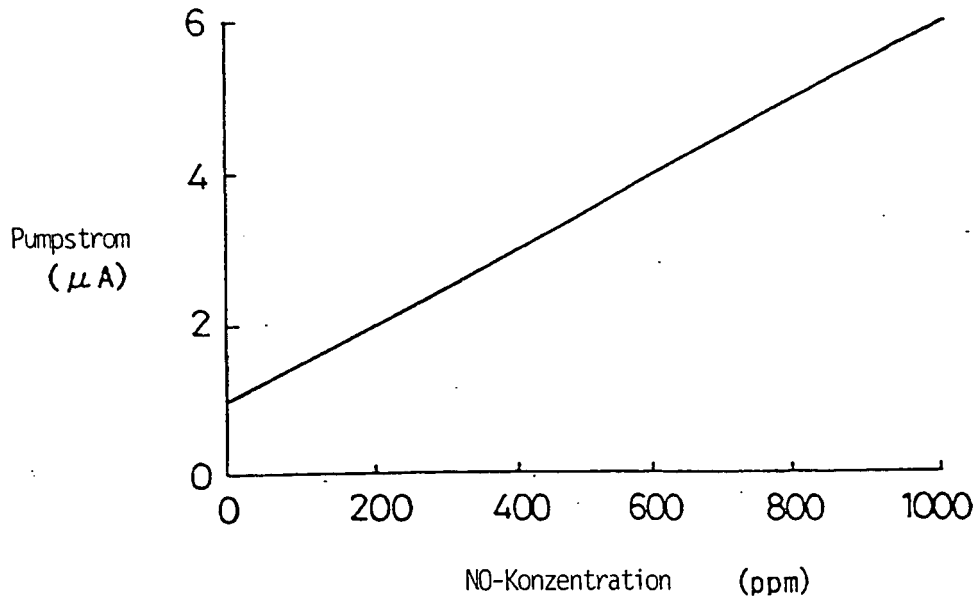
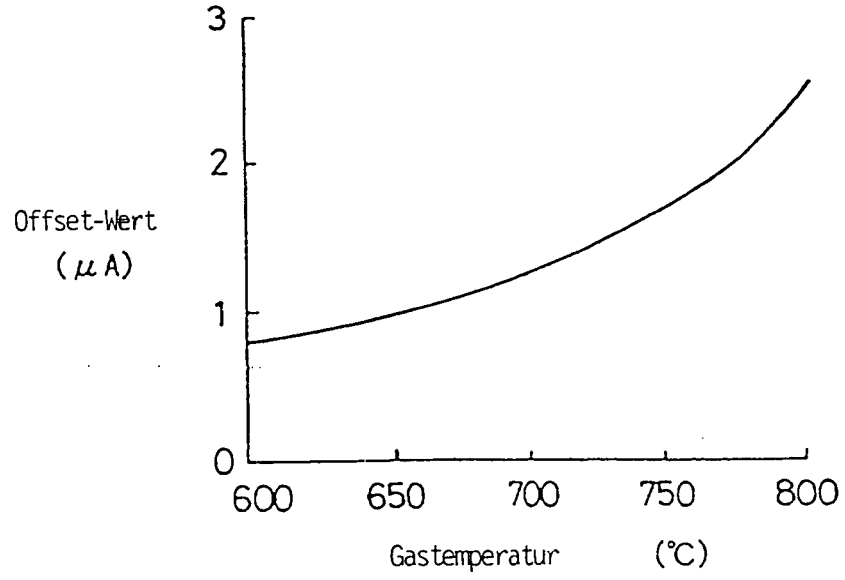

6
4
2
0
Pumpstrom
(μA)
0
200
400
600
800
1000
NO-Konzentration (ppm)

FIG.13


3
2
1
0
Offset-Wert
(μA)
600
650
700
750
800
Gastemperatur (°C)