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

(10) **DE 695 33 778 T2** 2005.10.27

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 001 262 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 33 778.5**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 102 029.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **20.04.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.05.2000**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(51) Int Cl.[7]: **G01N 27/407**

(30) Unionspriorität:

8306994	**21.04.1994**	**JP**
1459895	**31.01.1995**	**JP**
4855195	**08.03.1995**	**JP**

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

(74) Vertreter:
LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

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

(72) Erfinder:
Kato, Nobuhide, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP;
Nakagaki, Kunihiko, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Messen einer Gaskomponente**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zu Messung der Konzentration von NOx als eine Komponente, die in einem Messgas enthalten ist.

[0002] Es sind verschiedene Messverfahren und Vorrichtungen zur Bestimmung der Konzentration einer gewünschten Gaskomponente in einem Messgas vorgeschlagen worden. Ein allgemein bekanntes Verfahren zum Messen von NOx in Verbrennungsgasen setzt beispielsweise einen Sensor mit einem sauerstoffionenleitendem Festelektrolyt, wie etwa Zirconiumdioxid, und darauf gebildete Pt-hältige Elektrode und Rh-hältige Elektrode ein. Dieses Verfahren macht sich die Fähigkeit von Rh, NOx zu reduzieren, zunutze und bestimmt die NOx-Konzentration mittels Messung der elektromotorischen Kraft, die zwischen den beiden Elektroden induziert wird. Dieser Sensor neigt jedoch dazu, durch Rauschen beeinflusst zu werden, da die elektromotorische Kraft, je nach Veränderung der Konzentration von in den Verbrennungsgasen enthaltenem Sauerstoff, in großem Ausmaß variiert, jedoch sich nur gering ändert, wenn sich die NOx-Konzentration ändert. Außerdem braucht die Rh-Elektrode CO oder ein anderes Reduktionsgas zur Reduktion von NOx. Bei Magerverbrennungsbedingungen unter Verwendung einer überaus kleinen Menge Brennstoff wird eine große Menge NOx gebildet, welches die Menge des gebildeten CO übersteigt. Somit ist der herkömmliche Sensor nicht in der Lage, eine Messung eines unter derartig Magerverbrennungsbedingungen hergestellten Verbrennungsgases vorzunehmen.

[0003] Es gibt, wie in JP-A-63-38154 und JP-A-64-39545 offenbart, auch ein Verfahren zur Messung von NOx, bei dem ein Paar elektrochemische Pumpzellen und Sensorzellen, welche Pt-Elektroden und sauerstoffionenleitende Festelektrolyte umfassen, verwendet werden. Die Konzentration von NOx wird auf Basis der Differenz in den Pumpströmen, welche durch die jeweiligen Pumpzellen fließen, berechnet. In weiteren Verfahren, wie in JP-A-1-277751 und JP-A-2-1543 offenbart, werden ein erstes und zweites Paar einer elektrochemischen Pumpzelle und Sensorzelle hergestellt, und ein Grenzstrom wird mittels eines Sensors, der über das erste Paar der Pump- und Sensorzellen verfügt, unter dem Sauerstoff-Partialdruck, der keine Reduktion von NOx zulässt, gemessen, während ein Grenzstrom mittels eines Sensors, der über das zweite Paar der Pump- und Sensorzellen verfügt, unter dem Sauerstoff-Partialdruck, der Reduktion von NOx zulässt, gemessen wird, um so die NOx-Konzentration auf Basis der Differenz in den Pumpströmen zwischen den zwei Sensoren messen zu können. Es wird auch vorgeschlagen, eine Differenz in den Grenzströmen unter Verwendung eines Sensors mit einem Paar Pump- und Sensorzellen zu messen, indem der Sauerstoff-Partialdruck im Messgas zwischen zwei Werten, einem, welcher die Reduktion von NOx nicht zulässt, und dem anderen, der eine NOx-Reduktion zulässt, reguliert wird.

[0004] Bezugnehmend auf **Fig.** 25, welche das Prinzip der oben beschriebenen bekannten Verfahren darlegt, verfügen ein erstes und zweites Sensorelement **61**, **62**, welche unabhängig voneinander gebildet werden, jeweils über Innenräume **65**, **66**, welche mit einem äußeren Messgas-Raum durch entsprechende Diffusionswiderstands-Abschnitte **63**, **64** und jeweilige elektrochemische Pumpzellen **67**, **68** unter Verwendung eines Festelektrolyts in Verbindung stehen. Das erste Sensorelement **61** bewirkt das Pumpen von ausschließlich Sauerstoff unter einem vorbestimmten Diffusionswiderstand, und die Sauerstoffkonzentration wird durch Multiplizieren des Pumpstroms Ip_1 mit einem Stromempfindlichkeitskoeffizienten K_1 erhalten. Das zweite Sensorelement **62** mit einer Elektrode oder einem Katalysator, welcher) NOx reduzieren kann, bewirkt das Pumpen von sowohl Sauerstoff als auch NOx unter einem vorbestimmten Diffusionswiderstand, und es wird eine Summe von Sauerstoff- und NOx-Konzentrationen durch Multiplizieren des Pumpstroms Ip_2 mit einem Stromempfindlichkeitskoeffizienten K_2 erhalten. Somit wird die NOx-Konzentration "Cu" gemäß folgender Gleichung berechnet:

$$Cn = K_2 \cdot Ip_2 - K_1 \cdot Ip_1$$

[0005] Im obigen Verfahren zur Messung von NOx fließt jedoch aufgrund des zu messenden NOx lediglich ein sehr geringer Strom, und der größte Teil des Grenzstroms wird durch eine große, im Messgas enthaltene Menge an Sauerstoff verursacht. Deshalb wird der geringe Stromwert, welcher dem NOx entspricht, aus der Differenz zwischen den zwei großen Pumpströmen Ip_1, Ip_2 erhalten. Bei Verwendung eines Sensors, in dem der Sauerstoff-Partialdruck wie oben beschrieben reguliert wird, kann das NOx nicht kontinuierlich gemessen werden, wobei es zu Verschlechterungen der Ansprechzeit und Messgenauigkeit kommt. Bei Verwendung von zwei Sensoren mit unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken kommt es sehr wahrscheinlich bei einer großen Änderung der Sauerstoffkonzentration im Messgas zu einem Messfehler, und deshalb kann dieses Verfahren nicht in Kraftfahrzeugen angewandt werden, wo beispielsweise die Sauerstoffkonzentration in den Abgasen stark variiert. Dies hängt damit zusammen, dass die Abhängigkeit des Pumpstroms eines der Sensoren von der Sauerstoffkonzentration von der des anderen Sensors abweicht. Bei einem Kraftfahrzeug, das unter einem Luft-Brennstoff-Verhältnis von 20 läuft, beträgt die Sauerstoffkonzentration beispielsweise im Allgemeinen mehrere Prozent des Abgases, wohingegen die NOx-Konzentration einige hundert ppm beträgt, was etwa 1/100 von Sauerstoff

ist. Wenn die Abhängigkeit des Pumpstroms von der Sauerstoffkonzentration zwischen den zwei Sensoren leicht abweicht, wird die Differenz in den Grenzströmen aufgrund der veränderten Sauerstoffkonzentration größer als eine Veränderung der Grenzströme aufgrund des zu messenden NOx. Das herkömmliche Verfahren birgt andere Probleme. Das heißt wenn das in der Pumpzelle entstandene Diffusionsmittel oder kleine Leck mit Ölasche in den Abgasen verklumpt werden, kann der Pumpstrom auf unerwünschte Weise verändert werden, was zu reduzierter Messgenauigkeit führt. Aufgrund der hohen Veränderlichkeit der Abgastemperatur kann es bei den Messergebnissen zu einigen Abnormalitäten kommen. Weiters kann es bei einer Abweichung der chronologischen Veränderungen der Eigenschaften zwischen den zwei Sensoren zu Messfehlern kommen, was die Sensoren unbeständig für die Verwendung für eine lange Zeit macht.

[0006] Während der im Messgas vorliegende Sauerstoff bei Messung von NOx, wie oben beschrieben, unterschiedliche Probleme verursacht, birgt der Sauerstoff auch ähnliche Probleme wie etwa reduzierte Messgenauigkeit bei der Messung von anderen Gaskomponenten als NOx. Eine Lösung dieser Probleme wird stark gewünscht.

[0007] Es ist deshalb das erste Ziel vorliegender Erfindung, ein Verfahren zum Messen der Konzentrationen von NOx in einem Messgas bereitzustellen, ohne von der Sauerstoffkonzentration oder dessen Veränderung beeinflusst zu werden, um somit eine verbesserte Reaktionszeit, sogar bei mehrmaligen Messungen, und eine verbesserte Messgenauigkeit über einen langen Zeitraum zu gewährleisten. Die vorliegende Erfindung kann unter Verwendung eines NOx-Sensors angewandt werden, welcher einen vergrößerten Messbereich von NOx in Verbrennungsgasen, welche unter einem großen Bereich des Luft-Brennstoff-Verhältnisses hergestellt wurde, messen kann, d. h. von einem Bereich fetter Verbrennung unter Verwendung einer großen Menge Brennstoff bis zu einem Magerverbrennungsbereich unter Verwendung einer überschüssigen Menge Luft.

[0008] Gemäß vorliegender Erfindung wird, wie in Anspruch 1 dargelegt, ein Verfahren zum Messen der Konzentration von NOx als eine Komponente eines Messgases bereitgestellt.

[0009] Gemäß dem Verfahren der Erfindung kann die Konzentration von NOx mit hoher Genauigkeit gemessen werden, ohne von der Sauerstoffkonzentration oder dessen Veränderung im Messgas beeinflusst zu werden, um somit eine verbesserte Ansprechzeit, sogar bei mehrmaligen Messungen, und eine verbesserte Messgenauigkeit über einen langen Zeitraum zu gewährleisten. Darüber hinaus ermöglicht vorliegendes Verfahren das Messen eines erweiterten Messbereichs von NOx in Verbrennungsgasen, welches unter einem breiten Messbereich des Luft-Brennstoff-Verhältnisses hergestellt wurde, d. h. von einem Bereich fetter Verbrennung unter Verwendung einer großen Menge Brennstoff bis zu einem Magerverbrennungsbereich unter Verwendung einer überschüssigen Menge Luft ohne Beeinflussung durch Ölasche.

[0010] Der zweite Innenraum ist gegebenenfalls mit einem porösen Körper gefüllt, der den zweiten Diffusionswiderstand aufweist.

[0011] Der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum wird vorzugsweise detektiert, und die Sauerstoff-Pumpwirkung der ersten elektrochemischen Pumpzelle wird durch Variieren einer an die erste elektrochemische Zelle angelegten Spannung auf Basis des detektierten Sauerstoff-Partialdrucks so gesteuert, dass der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum auf einem konstanten Wert gehalten wird.

[0012] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die zweite erhöhte Temperatur des zweiten Innenraums nicht niedriger als die erste erhöhte Temperatur des ersten Innenraums.

[0013] In noch einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Sauerstoff-Partialdruck im zweiten Innenraum nicht höher als der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum.

[0014] Im Verfahren der Erfindung kann eines der Elektrodenpaare der elektrochemischen Zelle des zweiten Sauerstoff-Pumpmittels, welches im zweiten Innenraum vorliegt, als Katalysator dienen.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens vorliegender Erfindung verfügt die Sensorvorrichtung über ein Sensorelement, welches den ersten und zweiten sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt als integrale Teile davon umfasst, wobei der erste und zweite Innenraum, das erste und zweite Diffusionsmittel und das erste und zweite Sauerstoffpumpmittel im Sensorelement gebildet werden.

[0016] Das Sensorelement verfügt gegebenenfalls über einen schmalen, flachen Raum mit einem vorbestimmten Diffusionswiderstand, der eine Öffnung zum äußeren Messgas-Raum aufweist, wobei der flache Raum die ersten und zweiten Diffusionsmittel umfasst, worin der erste Innenraum aus einem ersten Abschnitt des an die Öffnung angrenzenden flachen Raums, in dem das erste Sauerstoffpumpmittel bereitgestellt ist, besteht, der zweite Innenraum aus einem zweiten Abschnitt des von der Öffnung entfernten flachen Raums und aus dem Inneren des ersten Abschnitts besteht, in dem das zweite Sauerstoffpumpmittel bereitgestellt ist.

[0017] Außerdem können der erste und zweite sauerstoffionenleitende Festelektrolyt eine sauerstoffionenleitende Festelektrolytschicht oder zwei getrennte sauerstoffionenleitende Festelektrolytschichten bilden.

[0018] Darüber hinaus kann die Sensorvorrichtung, wie oben beschrieben, einen porösen Körper aufweisen, welcher die Öffnung des flachen Raums des Sensorelements füllt, wobei der poröse Körper einen vorbestimmten Diffusionswiderstand besitzt.

[0019] Im Verfahren vorliegender Erfindung kann die Sensorvorrichtung außerdem ein Heizelement zum Erhitzen der ersten und zweiten Innenräume auf die jeweils vorbestimmte Temperatur aufweisen. In diesem Fall kann die Sensorvorrichtung sogar bei relativ niedrigen Temperaturen wirksam arbeiten und die Gaskomponente des Messgases wirksam zersetzen.

[0020] In der Erfindung kann die erste Pumpelektrode der elektrochemischen Zelle des zweiten Sauerstoff-Pumpmittels, welche im zweiten Innenraum vorliegt, auch als Katalysator dienen. Dies ermöglicht ein vereinfachtes Herstellungsverfahren der Vorrichtung.

[0021] Die oben erwähnte erste Pumpelektrode kann aus einem aus Keramik bestehenden porösen Cermet und einem Metall gebildet werden, welches Gaskomponenten mit gebundenem Sauerstoff reduzieren oder zersetzen kann.

[0022] Außerdem kann der Katalysator im zweiten Innenraum vorliegen, in der Nähe der ersten Pumpelektrode der elektrochemischen Zelle des zweiten Sauerstoff-Pumpmittels, oder kann über der ersten Pumpelektrode der elektrochemischen Zelle des zweiten Sauerstoff-Pumpmittels angeordnet sein.

[0023] Das oben erwähnte Heizelement kann sich näher zum zweiten Innenraum als zum ersten Innenraum innerhalb des Sensorelements befinden, so dass der zweite Innenraum auf eine höhere Temperatur als der erste Innenraum erhitzt wird. Wenn das Heizelement so angebracht ist, kann die Gaskomponente im zweiten Innenraum einfacher reduziert oder zersetzt werden.

[0024] Der oben erwähnte zweite Diffusionswiderstand des zweiten Diffusionsmittels ist vorzugsweise so bestimmt, dass er größer als der erste Diffusionswiderstand des ersten Diffusionsmittels ist. Dies beseitigt auf wirksame Art und Weise eine aufgrund von Verklumpungen durch Ölasche entstehende nachteilige Beeinflussung der Messung der Gaskomponenten des Messgases.

[0025] Die obigen und optionale Ziele, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind nach Lesen folgender detaillierter Beschreibung der vorliegenden bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, unter Bezugnahme auf die beigefügten Abbildungen, besser verständlich, in denen:

[0026] Fig. 1 eine Draufsicht ist, welche ein Sensorelement eines in einer Ausführungsform vorliegender Erfindung verwendeten NOx-Sensors darstellt;

[0027] Fig. 2 ein Aufriss des Querschnitts entlang der Linie A-A von Fig. 1 ist, welcher eine Vergrößerung des Hauptteils des Sensorelements von Fig. 1 darstellt;

[0028] Fig. 3 ein Diagramm ist, welches das erste Verfahren zur Steuerung der Temperaturen der Elektroden und des Sauerstoff-Partialdrucks im ersten und zweiten Innenraum darstellt;

[0029] Fig. 4 ein Diagramm ist, welches die Beziehung zwischen der Temperatur des Sensorelements, das unterschiedlichen Abgastemperaturen ausgesetzt ist, und der Entfernung vom distalen Ende des Elements darstellt;

[0030] Fig. 5 ein Diagramm ist, welches die Beziehung zwischen der Konzentration von NO und dem mittels Verfahren aus Fig. 3 erhaltenen Pumpstrom (Ip) darstellt;

[0031] Fig. 6 ein Diagramm ist, welches das zweite Verfahren zur Steuerung der Temperaturen der Elektroden und des Sauerstoff-Partialdrucks im ersten und zweiten Innenraum darstellt;

[0032] Fig. 7 ein Diagramm ist, welches die Beziehung zwischen der Konzentration von NO und dem mittels Verfahren aus Fig. 6 erhaltenen Pumpstrom (Ip) darstellt;

[0033] Fig. 8 ein Diagramm ist, welches das dritte Verfahren zur Steuerung der Temperaturen der Elektroden und des Sauerstoff-Partialdrucks im ersten und zweiten Innenraum darstellt;

[0034] Fig. 9 ein Diagramm ist, welches das vierte Verfahren zur Steuerung der Temperaturen der Elektroden und des Sauerstoff-Partialdrucks im ersten und zweiten Innenraum darstellt;

[0035] Fig. 10 ein Diagramm ist, welches die Beziehung zwischen der Konzentration von NO und dem mittels Verfahren aus Fig. 9 erhaltenen Pumpstrom (Ip) darstellt;

[0036] Fig. 11 ein der Fig. 2 entsprechender Aufriss ist, welcher einen in einer anderen Ausführungsform verwendeten Sensor zeigt, in welchem ein NOx-Reduktionskatalysator über einer inneren Pumpelektrode angeordnet ist;

[0037] Fig. 12 ein der Fig. 2 entsprechender Aufriss ist, welcher einen in einer anderen Ausführungsform verwendeten Sensor zeigt, dessen erster Innenraum einen Oxidationskatalysator aufweist;

[0038] Fig. 13 ein der Fig. 2 entsprechender Aufriss ist, welcher ein weiteres Beispiel zur Bereitstellung eines Oxidationskatalysators darstellt;

[0039] Fig. 14 ein der Fig. 2 entsprechender Aufriss ist, welcher ein weiteres Beispiel zur Bereitstellung eines Oxidationskatalysators darstellt;

[0040] Fig. 15 ein der Fig. 2 entsprechender Aufriss ist, welcher einen in einer anderen Ausführungsform verwendeten Sensor mit unterschiedlichen Strukturen hinsichtlich des zweiten Innenraums und des zweiten Diffusionsmittels darstellt;

[0041] Fig. 16 ein Diagramm ist, welches die Beziehung zwischen der Konzentration von NO und dem mittels Verfahren aus Fig. 15 erhaltenen Pumpstrom (Ip) darstellt;

[0042] Fig. 17 ein der Fig. 2 entsprechender Aufriss ist, welcher ein Sensorelement als Teil eines anderen für vorliegende Erfindung geeigneten NOx-Sensors zeigt;

[0043] Fig. 18 ein der Fig. 17 entsprechender Aufriss ist, welcher ein modifiziertes Beispiel für das Sensorelement von Fig. 17 darstellt;

[0044] Fig. 19 ein Diagramm ist, welches die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und dem Sauerstoff-Partialdruck bei 600°C darstellt;

[0045] Fig. 20 ein Diagramm ist, welches die Beziehung zwischen der Konzentration von NO und dem detektierten Pumpstrom darstellt, wenn unterschiedliche Spannungen an die erste und zweite elektrochemische Pumpzelle angelegt werden, während der erste und zweite Innenraum bei 600°C gehalten werden;

[0046] Fig. 21 ein der Fig. 2 entsprechender Aufriss ist mit einem in einer anderen Ausführungsform verwendeten Sensor, in welcher der zweite Innenraum und das zweite Diffusionsmittel, verglichen mit Fig. 15, unterschiedliche Strukturen aufweisen;

[0047] Fig. 22 eine Querschnittsansicht eines Sensorelements zur Erklärung des Prinzips vorliegender Erfindung ist; und

[0048] Fig. 23 eine Querschnittsansicht eines herkömmlichen Sensorelements zur Erklärung eines bekannten Verfahrens zur Messung einer Gaskomponente ist.

[0049] Unter Bezugnahme von zuerst den Fig. 1 und Fig. 2 wird ein in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens vorliegender Erfindung verwendeter NOx-Sensor dargestellt, welcher so eingestellt ist, dass er die Konzentration von NOx als eine in einem Messgas enthaltene Komponente bestimmen kann.

[0050] In den Fig. 1 und Fig. 2 kennzeichnet die Bezugszahl **2** ein längliches, planares Sensorelement mit relativ großer Länge. Dieses Sensorelement **2** weist eine einstückige laminare Struktur, umfassend mehrere gasundurchlässige, sauerstoffionenleitende Festelektrolyte **4a**, **4b**, **4c**, **4d** und **4e** mit hoher Dichte, auf, welche, wie in Fig. 2 dargestellt, übereinander angeordnet sind. Jede dieser Festelektrolytschichten **4a** bis **4e** ist aus einem herkömmlichen, sauerstoffionenleitenden Festelektrolytmaterial wie Zirconiumdioxid hergestellt. Das so einstückig gebildete Sensorelement **2** wird hergestellt, indem ungebrannte Festelektrolytschichten in eine einstückige laminare Struktur gebrannt werden, wie auf dem Gebiet der Erfindung bekannt.

[0051] Im einstückigen Sensorelement **2** werden ein erster Innenraum **6** und ein zweiter Innenraum **8** getrennt voneinander so gebildet, dass sich der zweite Innenraum **8** näher am distalen Ende des Sensorelements **2** befindet. Die Innenräume **6** und **8** verfügen jeweils über eine rechteckige Form, wie aus der Ebene, die parallel zu den entgegengesetzten Hauptoberflächen des Elements **2** steht, ersichtlich ist. Unabhängig vom ersten und zweiten Innenraum **6** und **8** wird ein Bezugsgas-Kanal **10**, der als Bezugsgas-Kammer dient, in Längsrichtung des Sensorelements **2** so gebildet, dass der Kanal **10** am proximalen Ende von Element **2** eine Öffnung zur Verbindung mit der Atmosphäre aufweist. In der vorliegenden Ausführungsform wird der erste und zweite Innenraum **6** und **8** und der Bezugsgas-Kanal **10** im Wesentlichen in derselben Ebene gebildet, indem die jeweiligen, durch die Festelektrolytschicht **4b** mit den oberen und unteren Festelektrolytschichten **4a** und **4c** gebildeten Öffnungen geschlossen werden.

[0052] Das Sensorelement **2** verfügt darüber hinaus über einen ersten Diffusionskontrolldurchgang **12** als erstes Diffusionsmittel, welches durch die Dicke der oberen Festelektrolytschicht **4a** gebildet wird. Der erste Diffusionskontrolldurchgang **12** verbindet den ersten Innenraum **6** mit einem äußeren Raum, in dem das mittels NOx-Sensor zu messende Messgas vorliegt, so dass das Messgas in den ersten Innenraum **6** durch Durchgang **12** hindurch unter einem von Durchgang **12** bereitgestellten, vorbestimmten Diffusionswiderstand eingeführt wird. Weiters wird in der Festelektrolytschicht **4b** ein zweites Diffusionsmittel in Form eines zweiten Diffusionskontrolldurchgangs **14** gebildet, welcher vom ersten Innenraum **6** bis zum zweiten Innenraum **8** reichen soll. Dieser zweite Dif-

fusionskontrolldurchgang **14** verbindet den ersten und zweiten Innenraum **6** und **8** so, dass die Atmosphäre im ersten Innenraum **6** in den zweiten Innenraum durch Durchgang **14** hindurch unter einem von Durchgang **14** bereitgestellten, vorbestimmten Diffusionswiderstand eingeführt wird.

[0053] Die innere Elektrode (Pumpelektrode) **16**, welche eine rechteckige, poröse Platinelektrode darstellt, wird auf der inneren Oberfläche der Festelektrolytschicht **4a** gebildet, welche gegenüber dem ersten Innenraum **6** freiliegt. Weiters wird die äußere Elektrode (Pumpelektrode) **18**, welche ebenfalls eine rechteckige, poröse Platinelektrode darstellt, so auf der äußeren Oberfläche der Festelektrolytschicht **4a** gebildet, dass die inneren und äußeren Elektroden **16** und **18** zusammen in einer Ebene ausgerichtet sind, die parallel zu den Hauptoberflächen des Sensorelements **2** steht. Diese Elektroden **16** und **18** und die Festelektrolytschicht **4a** sind Teil einer elektrochemischen Zelle des ersten Sauerstoffpumpmittels, d. h. der ersten elektrochemischen Pumpzelle. Bei Betrieb wird zwischen der inneren und äußeren Elektrode **16** und **18** der ersten elektrochemischen Pumpzelle mittels externer, veränderlicher Stromzufuhr **20** eine gewünschte Spannung angelegt, um den Stromfluss in vorbestimmter Richtung zu erzeugen, so dass das Sauerstoff in der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** in den äußeren Messgas-Raum abgepumpt wird bzw. Sauerstoff aus dem äußeren Messgas-Raum in den ersten Innenraum **6** gepumpt wird. In dieser Ausführungsform bestehen die Platinelektroden **16** und **18** jeweils aus einer in einem Gemisch aus Platin und Zirconiumdioxid (ZrO_2) gebildeten Cermet-Elektrode.

[0054] Die Messelektrode **22**, eine rechteckige, poröse Platinelektrode, wird auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht **4c** ausgebildet, welche gegenüber dem ersten Innenraum **6** freigelegt ist, während die Bezugselektrode **24**, eine ähnliche poröse Platinelektrode, auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht **4c** ausgebildet wird, welche gegenüber dem Bezugsgas-Kanal **10** freiliegt. Die Messelektrode **22**, die Bezugselektrode **24** und die Festelektrolytschicht **4c** sind Teil einer elektrochemischen Zelle eines Sauerstoff-Partialdruck-Detektionsmittels, d. h. einer elektrochemischen Sensorzelle. Wie auf dem Gebiet der Erfindung bekannt, wird zwischen der Messelektrode **22** und der Bezugselektrode **24** eine elektromotorische Kraft (EMF) auf Basis der Differenz in der Sauerstoffkonzentration zwischen der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** und dem Bezugsgas im Bezugsgas-Kanal **10** induziert. Diese elektromotorische Kraft wird mittels eines Potentiometers **26** gemessen, um so den Sauerstoff-Partialdruck in der Atmosphäre des ersten Innenraums **6** zu detektieren. Anschließend wird die Spannung der veränderlichen Stromzufuhr **20** auf Basis der Höhe des Sauerstoff-Partialdrucks, der mittels Potentiometer **26** detektiert wird, reguliert oder gesteuert, wodurch der Sauerstoff-Partialdruck in der Atmosphäre des ersten Innenraums **6** auf einem konstanten Wert gehalten wird.

[0055] Die innere Pumpelektrode (erste Pumpelektrode) **28** wird auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht **4c** so ausgebildet, dass sich die Elektrode **28** innerhalb des zweiten Innenraums **8** befindet. Diese innere Pumpelektrode **28** wird aus porösem Cermet gebildet, welches aus Rhodium (Rh) als Metall, das NOx reduzieren kann, und Zirconiumdioxid als keramischem Material besteht. Somit dient die Elektrode **28** auch als ein NOx-Reduktionskatalysator, welcher das in der Atmosphäre im zweiten Innenraum **8** vorliegende NOx reduzieren kann. Wenn zwischen der inneren Pumpelektrode **28** und der im Bezugsgas-Kanal **10** befindlichen Bezugselektrode (zweite Pumpelektrode) **24** mittels der Stromzufuhr **30** eine konstante Spannung angelegt wird, wird der Sauerstoff in der Atmosphäre innerhalb des zweiten Innenraums **8** in den Bezugsgas-Kanal **10** abgepumpt. Somit dient die Bezugselektrode **24** auch als Pumpelektrode und wirkt mit der inneren Pumpelektrode **28** und der Festelektrolytschicht **4c** zusammen, um eine elektrochemischen Zelle des zweiten Sauerstoffpumpmittels zu bilden, d. h. eine zweite elektrochemische Pumpzelle. Das Amperemeter **32** wird so eingestellt, dass ein Pumpstrom, welcher mittels Pumpwirkung des zweiten Sauerstoffpumpmittels fließt, detektiert werden kann. Die konstante, durch die Stromzufuhr **30** angelegte Spannung wird so bestimmt, dass ein Grenzstrom bereitgestellt werden kann, der es der zweiten elektrochemischen Pumpzelle ermöglicht, das Pumpen des durch die Reduktion von NOx gebildeten Sauerstoffs zu bewirken, wobei NOx in den zweiten Innenraum **28**, unter durch den zweiten Diffusionswiderstands-Kanal **14** bereitgestellten Diffusionswiderstand, eingeführt wird.

[0056] Das Sensorelement **2** umfasst auch eine Aluminiumoxid-Isolierschicht **34**, welche einstückig so auf die Festelektrolytschichten **4c** und **4e** laminiert ist, dass die Schicht **34** von drei Festelektrolytschichten **4c**, **4e** und **4d** umgeben ist. Das Heizelement **36** ist innerhalb der Aluminiumoxid-Isolierschicht **34** eingebettet und wird durch externe Stromzufuhr betrieben. Wie in **Fig. 2** dargestellt befindet sich das Heizelement **36** am distalen Endabschnitt des Sensorelements **2**, in dem der zweite Innenraum **8** gebildet wird, so dass der zweite Innenraum **8** auf eine höhere Temperatur als der erste Innenraum **6** erhitzt wird, oder anders ausgedrückt, die innere Pumpelektrode **28** wird auf eine höhere Temperatur als die innere Elektrode **16** und Messelektrode **22** erhitzt. Das Heizelement **36** wird beispielsweise so angeordnet, dass die innere Elektrode **16** und die Messelektrode **22** im ersten Innenraum **6** auf 400°C bis 600°C erhitzt werden, während die innere Pumpelektrode **28** im zweiten Innenraum **8** auf 700°C bis 900°C erhitzt wird, da die Temperatur des Messgases im Bereich von

300°C bis 850°C variiert.

[0057] Das so gebildete Sensorelement **2** wird innerhalb des äußeren Messgas-Raums an dessen distalem Endabschnitt positioniert. Somit wird das Messgas in den ersten Innenraum **6** durch den ersten Diffusionswiderstands-Kontrolldurchgang **12** hindurch unter einem vorbestimmten Diffusionswiderstand eingeführt. Anschließend wird das Messgas im ersten Innenraum **6** der Sauerstoff-Pumpwirkung unterzogen, wobei zwischen den inneren und äußeren Elektroden **16** und **18** der ersten elektrochemischen Pumpzelle eine geeignete Spannung angelegt wird, so dass der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** auf einem vorbestimmten Wert gehalten wird, bei z. B. 10^{-6} atm.

[0058] Um den Sauerstoff-Partialdruck in der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** auf dem vorbestimmten konstanten Wert zu halten, wird die zwischen den zwei Elektroden **16** und **18** der ersten elektrochemischen Pumpzelle mittels der veränderlichen Stromzufuhr **20** angelegte Spannung so reguliert, dass die zwischen der Messelektrode **22** und der Bezugselektrode **24** der elektrochemischen Sensorzelle induzierte elektromotorische Kraft, welche mittels Potentiometer **26** detektiert wird, 203 mV bei 500°C entspricht, z. B. gemäß der auf dem Gebiet der Erfindung bekannten Nernst-Gleichung. Auf diese Weise kann der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6**, wie gewünscht, einfach bei 10^{-6} atm gehalten werden. Das heißt die in der ersten elektrochemischen Pumpzelle angelegte Spannung wird so reguliert, dass die oben beschriebene elektromotorische Kraft der Differenz zwischen einer gewünschten Sauerstoffkonzentration im ersten Innenraum **6** und der Sauerstoffkonzentration des Bezugsgases entspricht. Es muss angemerkt werden, dass der erste Diffusionskontrolldurchgang **12** dazu dient, die Sauerstoffmenge im Messgas zu reduzieren, das in den ersten Innenraum **6** diffundiert, und somit bei Anlegung von Spannung auf die Pumpzelle den durch die erste elektrochemische Pumpzelle fließenden Strom einschränkt.

[0059] Im ersten Innenraum **6** wird der Sauerstoff-Partialdruck so gesteuert, dass in der Atmosphäre enthaltenes NOx nicht von der inneren Elektrode **16** und der Messelektrode **22** reduziert wird, d. h. die Reaktion $NO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2$ findet beispielsweise sogar bei einer durch äußeres Messgas und Heizelement **36** erhöhten hohen Temperatur nicht statt. Wenn NOx in der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** reduziert wird, kann NOx, wie später beschrieben, im zweiten Innenraum **8** nicht genau gemessen werden. Deshalb ist es notwendig, im ersten Innenraum **6** geeignete Bedingungen oder eine geeignete Umgebung zu schaffen, damit NOx nicht durch eine Komponente (zumindest eine Komponente der inneren Elektrode **16** der ersten elektrochemischen Pumpzelle), welche sonst bei der Reduktion von NOx im ersten Innenraum **6** beteiligt sein könnte, reduziert wird.

[0060] Das Messgas, dessen Sauerstoff-Partialdruck auf oben beschriebene Weise im ersten Innenraum **6** gesteuert wird, wird sodann in den zweiten Innenraum **8** durch den zweiten Diffusionskontrolldurchgang **14** hindurch unter einem vorbestimmten Diffusionswiderstand eingeführt. Dann wird das Messgas im zweiten Innenraum **8** einer Sauerstoff-Pumpwirkung unterzogen, bei der zwischen der inneren Pumpelektrode **28** und der Bezugselektrode **24** der zweiten elektrochemischen Pumpzelle eine vorbestimmte bzw. konstante Spannung, z. B. 449 mV, bei 700°C angelegt wird, so dass der Sauerstoff aus dem zweiten Innenraum **8** in den Bezugsgas-Kanal **10** gepumpt wird. Daraus ergibt sich, dass die Sauerstoffkonzentration im zweiten Innenraum **8** auf 10^{-10} atm reduziert wird, insbesondere an der 3-Phasen-Grenze der inneren Pumpelektrode **28**. Folglich wird NOx reduziert, d. h. die Reaktion $NO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2$ findet beispielsweise statt, und zwar um die innere Pumpelektrode 28 herum, die als NOx-Reduktionskatalysator dient. Zu diesem Zeitpunkt ist der durch die zweite elektrochemische Pumpzelle fließende Strom proportional zur Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre im zweiten Innenraum **8**, das heißt der Strom ist die Summe der Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** und der durch die Reduktion von NOx in der inneren Pumpelektrode **28** gebildeten Sauerstoffkonzentration. Da die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre im ersten Innenraum **6**, wie oben beschrieben, konstant gehalten wird, ist der durch die zweite elektrochemische Pumpzelle fließende Strom proportional zur NOx-Konzentration. Die NOx-Konzentration entspricht der Menge an NOx, welche unter dem Widerstand des zweiten Diffusionskontrolldurchgangs **14** diffundiert wird. Die Messung der NOx-Konzentration kann auf diese Weise vorgenommen werden.

[0061] Wenn die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** 0,02 ppm beträgt, während die NO-Konzentration des Messgases 100 ppm beträgt, entspricht beispielsweise der durch die zweite elektrochemische Pumpzelle fließende Strom 50,02 ppm, was der Summe der durch Reduktion von NO gebildeten Sauerstoffkonzentration (50 ppm) und der Sauerstoffkonzentration (0,02 ppm) in der Atmosphäre des ersten Innenraums **6** entspricht. Somit stellt der Pumpstromwert der zweiten elektrochemischen Pumpzelle im Wesentlichen die Menge an reduziertem NOx dar und hängt nicht stark von der Sauerstoffkonzentration im Messgas ab.

[0062] Das Prinzip vorliegender Erfindung wird unter Bezugnahme auf Fig. 22 näher erläutert. In dieser Figur wird das Messgas in den ersten Innenraum **6** durch den ersten Diffusionskontrolldurchgang **12** hindurch eingeführt, und der Sauerstoff-Partialdruck im

ersten Innenraum **6** wird mittels Pumpwirkung der ersten elektrochemischen Pumpzelle **56**, die als Sauerstoffkonzentration-Kontrollmittel dient, auf einem vorbestimmten, vorzugsweise niedrigen, Wert gehalten. Im ersten Innenraum **6** kommt es zu keiner NOx-Reduktion. Anschließend wird die Atmosphäre im ersten Innenraum **6** mit dem so gesteuerten Partialdruck durch den Diffusionskontrolldurchgang **14** hindurch in den zweiten Innenraum **8** eingeführt, wo NOx reduziert wird. Der bei der Reduktion von NOx gebildete Sauerstoff wird sodann aus dem zweiten Innenraum **8** mittels der zweiten elektrochemischen Pumpzelle **58** abgepumpt, und die NOx-Menge im Messgas wird auf Basis der Stärke des durch die zweite elektrochemische Pumpzelle **58** fließenden Stroms gemessen.

[0063] Im oben beschriebenen Verfahren wird die NOx-Konzentration "Cn" gemäß der Gleichung $Cn = K.Ip_3 - A$ erhalten, worin K ein Stromempfindlichkeitskoeffizient ist, Ip_3 der durch die zweite elektrochemische Pumpzelle **58** fließende Strom ist und A eine Konstante ist, welche die geringe Menge an im ersten Innenraum (**6**) verbleibendem Sauerstoff angibt. Es versteht sich, dass der größte Teil an Ip_3 von dem durch Zersetzung der im Messgas enthaltenen NOx-Komponente gebildeten Sauerstoff abhängt und dass vorliegendes Verfahren die äußerst genaue Messung sogar einer sehr geringen Menge NOx ermöglicht, ohne, verglichen mit herkömmlichen Verfahren, vom Sauerstoff im Messgas beeinflusst zu werden. Die äußeren Elektroden der ersten und zweiten elektrochemischen Pumpzellen **56** und **58**, welche gegenüber den Innenräumen **6** und **8** nicht freigelegt sind, können sich an jeder beliebigen Stelle befinden, mit der Maßgabe, dass Sauerstoff aus diesen Elektroden abgeleitet werden kann. Die äußeren Elektroden befinden sich beispielsweise an der Außenluft.

[0064] Das Diagramm der Fig. 3 stellt ein Beispiel für die Beziehung zwischen der Temperatur der Elektroden in den jeweiligen Innenräumen **6** und **8** und dem Sauerstoff-Partialdruck in diesen Innenräumen **6** und **8** dar, welche auf oben beschriebene Weise gesteuert werden. In diesem Diagramm ist die erste Elektrode eine Cermet-Pt-Elektrode, welche ZrO_2 und Pt in einem Volumensverhältnis von 40 : 60 aufweist, wobei die Elektrode zusammen mit einem ZrO_2-Substrat bei 1.400°C gebrannt wird, während die zweite Elektrode eine Cermet-Rh-Elektrode ist, welche ZrO_2 und Rh in einem Volumensverhältnis von 40 : 60 aufweist. Dieses Diagramm zeigt auch die Fähigkeit dieser Elektroden, NO zu reduzieren, bezogen auf den Sauerstoff-Partialdruck und der Temperatur in jedem Innenraum, auf. Aus Fig. 3 geht hervor, dass die Pt-Elektrode NO nur bei relativ hoher Temperatur unter relativ geringem Sauerstoff-Partialdruck reduzieren kann, während die Rh-Elektrode NO bei relativ niedriger Temperatur unter relativ hohem Sauerstoff-Partialdruck reduzieren kann.

[0065] Von der oben angeführten Beziehung zwischen Sauerstoffkonzentration und Temperatur ausgehend versteht es sich, dass die Temperatur der ersten Elektroden, nämlich der Pt-Elektroden (innere Elektrode **16** und Messelektrode **22**), welche sich im ersten Innenraum **6** befinden, innerhalb eines Bereichs gehalten wird, in dem NO nicht von den ersten Elektroden reduziert wird. Wenn beispielsweise der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6**, wie in Fig. 3 aufgezeigt, 10^{-6} atm beträgt, werden die Positionierung und Leistung des Heizelements **36** so bestimmt, dass die Temperatur im ersten Innenraum **8** 650°C oder weniger beträgt, sogar wenn die Temperatur des Messgases 900°C beträgt (was in etwa der Höchsttemperatur von Abgasen von Kraftfahrzeugen entspricht). Das Messgas, dessen Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** auf 10^{-6} atm gehalten wird, wird sodann durch den zweiten Diffusionskontrolldurchgang **14** hindurch in den zweiten Innenraum **8** eingeführt, wo auf die innere Pumpelektrode **28** und die Bezugselektrode **24** eine Spannung von 450 mV angelegt wird, um den Sauerstoff aus dem zweiten Innenraum **8** in den Bezugsgas-Kanal **10** abzupumpen. Dadurch wird der Sauerstoff-Partialdruck an der 3-Phasen-Grenze der inneren Pumpelektrode **28** auf ca. 10^{-10} atm reduziert (was der elektromotorischen Kraft von 450 mV, welche sich über die innere Pumpelektrode **28** und die Bezugselektrode **24** bildet, entspricht). Aus Fig. 3 geht hervor, dass die zweite Elektrode, nämlich die Rh-Elektrode als innere Pumpelektrode **28**, bei 410°C oder darüber unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-10} atm NO reduzieren kann. Demgemäß werden die Positionierung und Leistung des Heizelements **36** so bestimmt, dass die Temperatur der inneren Pumpelektrode **28** (oder zweiten Elektrode), welche sich im zweiten Innenraum **8** befindet, 410°C oder mehr beträgt, sogar wenn die Temperatur des Messgases 300°C beträgt (was in etwa der niedrigsten Temperatur von Abgasen von Kraftfahrzeugen entspricht). Auf diese Weise wird NO an der 3-Phasen-Grenze der inneren Pumpelektrode **28** als zweiter Elektrode reduziert, um Sauerstoff zu bilden, was dazu führt, dass ein Strom durch die zweite elektrochemische Pumpzelle fließt. Die Stärke dieses Stroms ist proportional zur NO-Konzentration.

[0066] Im oben beschriebenen ersten Beispiel wird der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** bei 10^{-6} atm gehalten, während der Sauerstoff-Partialdruck im zweiten Innenraum **8**, genauer gesagt an der 3-Phasen-Grenze der inneren Pumpelektrode **28** (zweite Elektrode), bei 10^{-10} atm gehalten wird. Gleichzeitig werden die Positionierung und Leistung des Heizelements **36** so bestimmt, dass die Temperatur der inneren Elektrode **16** und der Messelektrode **22**, welche sich im ersten Innenraum **6** befinden, nicht mehr als 650°C beträgt und die Temperatur der

inneren Pumpelektrode **28** im zweiten Innenraum **8** nicht weniger als 410°C beträgt, da die Temperatur von Kraftfahrzeugsabgasen beispielsweise in einem Bereich von 300 bis 900°C variiert.

[0067] Während eine gewünschte Temperatur des Sensorelements **2** durch Steuerung der Leistung des Heizelements **36**, abhängig von der Temperatur des Messgases, z. B. Abgase, erreicht werden kann, kann die Temperatur des Elements einfach gesteuert werden, indem an das Heizelement **36** lediglich eine geringe Spannung angelegt wird, ohne dessen Leistung zu steuern. Das heißt, dass das Sensorelement **2** im Allgemeinen eine höhere Temperatur an seinem distalen Endabschnitt, welches den Abgasen ausgesetzt ist, aufweist. Wenn das Heizelement **36** in der Nähe des distalen Endes von Element **2** positioniert ist und sich der zweite Innenraum **8**, einschließlich innerer Pumpelektrode **28**, am distalen Endabschnitt befindet, während sich der erste Innenraum **6**, einschließlich innerer Elektrode **16** und Messelektrode **22**, vom distalen Ende entfernt befindet, kann die oben beschriebenen, gewünschten Temperaturen dieser Elektroden durch Anlegen einer geeigneten Spannung an das Heizelement **36** erreicht werden.

[0068] Fig. 4 ist ein Diagramm, welches die Prüfergebnisse zur Bestimmung der Positionierung des Heizelements im Sensorelement darstellt. Ein für den Test verwendetes Sensorelement weist ein Platinheizelement auf, das an einem von mehreren Stellen im Element, welche, von dessen Distalende aus gemessen, von 1 mm bis 6 mm reichen, in ein ZrO_2-Festelektrolytsubstrat eingebettet ist. Das ZrO_2-Elektrolytsubstrat ist 4,2 mm breit, 1,3 mm dick und 62 mm lang, und das Platinheizelement verfügt über einen Heizabschnitt mit 3,6 mm Breite und 5 mm Länge und weist einen Widerstand von 8 Ω bei Raumtemperatur auf. Auf das Platinheizelement wird eine Spannung von 12 V angelegt, wobei das Sensorelement in einem Auspuffrohr eines Kraftfahrzeugs angebracht ist, und die Temperaturen der oben beschriebenen verschiedenen Stellen im Element werden zu dem Zeitpunkt gemessen, bei dem die Abgase, denen sie ausgesetzt sind, 300°C und 900°C betragen.

[0069] Wie aus Fig. 4 hervorgeht, beträgt die Temperatur des Sensorelements in dem Bereich, der 5,2 mm oder weiter vom distalen Ende des Elements entfernt ist, 650°C oder weniger, wenn das Abgas die Höchsttemperatur von 900°C aufweist. Deshalb befindet sich die erste Elektrode, nämlich die innere Elektrode **16** und die Messelektrode **22**, in obigem Bereich, der 5,2 mm oder mehr vom distalen Ende entfernt ist. Wenn das Abgas die niedrigste Temperatur von 300°C aufweist, beträgt die Temperatur des Sensorelements in dem Bereich, der 0 bis 6,2 mm vom distalen Ende des Elements entfernt ist, 410°C oder mehr. Deshalb befindet sich die zweite Elektrode, nämlich die innere Pumpelektrode **28**, in obigem Bereich, der 0 bis 6,2 mm vom distalen Ende entfernt ist. Auf diese Weise wird der NOx-Sensor gemäß vorliegender Erfindung erhalten, bei dem die Temperaturen der jeweiligen Elektroden, wie im Diagramm der Fig. 3 gezeigt, gesteuert werden. Es wird darauf hingewiesen, dass die Verteilung der Temperaturen im Sensorelement, wie oben beschrieben, durch geeignete Auswahl der Leistung (Widerstand), Größe (Länge) und Positionierung des Heizelements wie gewünscht erreicht werden kann.

[0070] Fig. 5 ist ein Diagramm, welches die Beziehung zwischen der NO-Konzentration, gemessen durch oben beschriebenen NOx-Sensor, und dem Pumpstrom (Diffusions-Grenzstrom Ip) darstellt. Dieses Diagramm zeigt, dass der Pumpstrom (Ip) linear proportional zur NO-Konzentration ist. Somit kann die NO-Konzentration mittels Messen des Stroms (Ip) einfach erhalten werden. In diesem Fall beträgt Ip 0,03 µA während NO 0 ppm beträgt, was bedeutet, dass ein Pumpstrom von 0,03 µA erforderlich ist, um die Menge an Sauerstoff abzupumpen, die der Differenz zwischen der Sauerstoffkonzentration (10^{-6} atm) in der Atmosphäre des ersten Innenraums **6** und der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre des zweiten Innenraums **8**, genauer gesagt, an der 3-Phasen-Grenze der inneren Pumpelektrode **28**, entspricht. Obwohl der Pumpstrom von 0,03 µA die Messung der mehrere Dutzend ppm betragenden NO-Konzentration nicht beeinflusst, kann derselbe Pumpstrom, unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit: 30 µA/2.000 ppm = 0,015 µA/ppm, einen Fehler verursachen, wenn die zu messende NO-Konzentration weniger als 10 ppm beträgt. Deshalb wird bevorzugt, dass der Pumpstrom möglichst nahe 0 ist, wobei NO 0 ppm beträgt. Dies kann entweder durch Halten des Sauerstoff-Partialdrucks in der Atmosphäre des ersten Innenraums **6** auf dem niedrigst möglichen Wert erreicht werden, wobei die Reduktion von NOx vermieden wird, oder indem der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** dem Sauerstoff-Partialdruck im zweiten Innenraum **6** angeglichen wird, gemessen an der 3-Phasen-Grenze der inneren Pumpelektrode **28**.

[0071] Fig. 6 ist ein Diagramm, welches ein zweites Beispiel der Beziehung zwischen den Temperaturen an den Elektroden im ersten und zweiten Raum **6** und **8** und den Sauerstoff-Partialdrücken in diesen Innenräumen **6** und **8** darstellt, welche in gleicher wie oben beschriebener Weise gesteuert werden. In diesem Beispiel werden der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** und der Sauerstoff-Partialdruck an der 3-Phasen-Grenze der inneren Pumpelektrode **28** (zweite Elektrode) im zweiten Innenraum **8** bei 10^{-8} atm gehalten. Das Heizelement **36** ist so bereitgestellt, dass die Temperatur an den ersten Elektroden (innere Elektrode **16** und Messelektrode **22**) 490°C oder weniger beträgt und die Temperatur an der zweiten Elektrode (innere Pumpelektrode **28**) 430°C oder

mehr beträgt.

[0072] Fig. 7 ist ein Diagramm, welches die Beziehung zwischen dem Pumpstrom (Ip) und der NO-Konzentration, gemessen durch den NOx-Sensor des zweiten Beispiels, darstellt. Da die Sauerstoff-Partialdrücke im ersten Innenraum **6** und an der 3-Phasen-Grenze der zweiten Elektrode (innere Pumpelektrode **28**) im zweiten Innenraum **8** in diesem Beispiel bei demselben Wert gehalten werden, beträgt Ip = 0 μA, wenn NO = 0 ppm entspricht.

[0073] Fig. 8 ist ein Diagramm, welches ein drittes Beispiel der Beziehung zwischen den Temperaturen an den Elektroden und den Sauerstoff-Partialdrücken darstellt. In diesem Beispiel bestehen die ersten Elektroden (innere Elektrode **16** und Messelektrode **22**) und die zweite Elektrode (innere Pumpelektrode **28**) aus Pt-Elektroden, und die Sauerstoff-Partialdrücke im ersten Innenraum **6** und an der 3-Phasen-Grenze der zweiten Elektrode (innere Pumpelektrode **28**) im zweiten Innenraum **8** werden jeweils bei 10^{-6} atm gehalten. Das Heizelement **36** ist so bereitgestellt, dass die Temperatur an den ersten Elektroden weniger als 650°C und die Temperatur an der zweiten Elektrode mehr als 650°C beträgt.

[0074] Fig. 9 ist ein Diagramm, welches ein viertes Beispiel der Beziehung zwischen den Temperaturen an den Elektroden und den Sauerstoff-Partialdrücken darstellt. In diesem Beispiel bestehen die ersten Elektroden (innere Elektrode **16** und Messelektrode **22**) und die zweite Elektrode (innere Pumpelektrode **28**) aus Pt-Elektroden, und der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** wird bei 10^{-6} atm gehalten, während der Sauerstoff-Partialdruck an der 3-Phasen-Grenze der zweiten Elektrode (innere Pumpelektrode **28**) im zweiten Innenraum **8** bei 10^{-10} atm gehalten wird. Das Heizelement **36** ist so bereitgestellt, dass die ersten Elektroden auf 650°C oder weniger erhitzt werden und die zweite Elektrode auf 430°C oder mehr erhitzt wird.

[0075] Im vierten Beispiel fließt ein Pumpstrom IP_0, wenn, wie oben beschrieben, NO = 0 ppm beträgt. Dieser Pumpstrom IP_0 wird konstant gehalten, wenn die Sauerstoff-Partialdrücke im ersten und zweiten Innenraum **6** und **8** konstant gehalten werden und dadurch einfach vom Pumpstrom Ip abgezogen werden kann. Fig. 10 ist ein Diagramm, welches die Beziehung zwischen dem Pumpstrom Ip und der NO-Konzentration, gemessen durch den NOx-Sensor dieses Beispiels, darstellt.

[0076] In den oben beschriebenen Beispielen wird das Messgas in den ersten Innenraum eingeführt, wo die Sauerstoffkonzentration des Gases mittels Sauerstoff-Pumpwirkung der ersten elektrochemischen Pumpzelle bei einem vorbestimmten Wert gehalten wird, während der Sauerstoff-Partialdruck und die Temperatur geeignet gesteuert werden, um die Reduktion von NOx zu vermeiden. Sodann wird das Messgas mit der vorbestimmten Sauerstoffkonzentration aus dem ersten Innenraum in den zweiten Innenraum eingeführt, wo die Temperatur und die Sauerstoffkonzentration so bestimmt werden, dass die NOx-Komponente im Gas an der 3-Phasen-Grenze des im zweiten Innenraum befindlichen NOx-Reduktionskatalysators (innere Pumpelektrode **28**) reduziert wird. Der Pumpstrom, welcher während der Sauerstoff-Pumpwirkung der zweiten elektrochemischen Pumpzelle gemessen wird, ist proportional zur NOx-Konzentration des Messgases. Somit kann NOx auf Basis des Pumpstroms, ohne Beeinflussung durch die Sauerstoffkonzentration des Messgases, wirksam gemessen werden.

[0077] Im oben beschriebenen NOx-Sensor befindet sich der erste Innenraum **6** stromab des ersten Diffusionskontrolldurchgangs **12**, und der zweite Diffusionskontrolldurchgang **14** befindet sich stromab des ersten Innenraums **6**, gesehen in Fließrichtung des Messgases. Deshalb kann es im ersten Diffusionskontrolldurchgang **12** zu Verklumpungen durch Ölasche kommen, was beim zweiten Diffusionskontrolldurchgang **14** eher unwahrscheinlich ist. Wenn die Diffusionswiderstandswerte D1 und D2 der ersten und zweiten Diffusionskontrolldurchgänge **12** und **14** bestimmt werden, um die Beziehung $D1 + \alpha << D2$ zu erfüllen, worin α eine durch Verstopfungen verursachte Abweichung des Diffusionswiderstands darstellt, wird die Messung der NOx-Konzentration durch solche Verstopfungen nicht beeinflusst. Somit führt die Verstopfung im ersten Diffusionskontrolldurchgang **12** lediglich zu einer Reduktion des Pumpstroms, um die Sauerstoffkonzentration im ersten Innenraum bei einem konstanten Wert zu halten, und beeinflusst die Messung von NOx nicht, da das NOx-enthaltende Gas im Wesentlichen durch den zweiten Diffusionskontrolldurchgang **14** diffundiert wird.

[0078] Im ersten und zweiten Beispiel sind die im ersten Innenraum **6** befindlichen ersten Elektroden (**16** und **22**) Pt-hältige Cermet-Elektroden, während die zweite Elektrode (**28**) eine Rh-hältige Cermet-Elektrode ist. Im dritten und vierten Beispiel bestehen die ersten und zweiten Elektroden aus Pt-hältigen Cermet-Elektroden. Die Elektrodenmaterialien sind jedoch nicht unbedingt auf die in den obigen Beispielen verwendeten Materialien beschränkt. Die erste Elektrode kann beispielsweise eine Cermet-Elektrode sein, die Au oder eine Legierung von Au und Pt enthält, und die zweite Elektrode kann eine Rh-hältige Cermet-Elektrode sein. Da die Au/Pt-hältige Cermet-Elektrode als erste Elektrode NOx weniger wahrscheinlich reduziert, können der Sauerstoff-Partialdruck und die Temperatur im ersten Innenraum innerhalb der erhöht zulässigen Werte freier bestimmt werden. Während die für die Elektroden verwendeten

Metalle geeignet aus bekannten Metallen ausgesucht werden können, können die ersten und zweiten Elektroden Au-hältige Elektroden mit einer Rh- oder Pt-hältigen Elektrode oder einem über der zweiten Elektrode angeordneten Katalysator sein. Der Katalysator kann eine aus Aluminiumoxid gebildete poröse Keramikschicht sein, welcher darauf ein NOx-reduzierendes Metall auflädt. Alternativ dazu können die erste und zweite Elektrode Pt-hältige Elektroden sein, welche eine Rh-hältige Elektrode als Katalysator auf der zweiten Pt-Elektrode aufweisen. Es ist auch möglich, dass beispielsweise die erste und zweite aus demselben Material bestehenden Elektroden unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt werden.

[0079] Es wird bevorzugt, dass die erste und zweite Elektrode aus einem Metall und einem geeigneten Keramikmaterial bestehende Cermet-Elektroden sind. Als zweite Elektrode, welche, wie in der dargestellten Ausführungsform, als NOx-Reduktionskatalysator fungiert, wird vorzugsweise eine poröse Cermet-Elektrode verwendet, welche aus einem Keramikmaterial und einem bekannten Metall gebildet ist, wie etwa Rh und Pt, welche NOx reduzieren können. Ein NOx-Reduktionskatalysator kann in der Nähe der inneren Pumpelektrode **28**, welche sich im zweiten Innenraum **8** befindet, bereitgestellt sein, oder ein wie in Fig. 11 dargestellter NOx-Reduktionskatalysator **42** kann auf die innere Pumpelektrode **28** mittels Druck oder eines anderen Verfahrens laminiert sein. Dieser Katalysator **42** ist eine poröse Aluminiumoxidschicht, welcher einen NOx-Reduktionskatalysator wie Rhodium auflädt. Im wie in Fig. 11 dargestellten Sensorelement befindet sich das Heizelement **36** auf der Seite des zweiten Innenraums **8**, so dass der zweite Innenraum **8** auf eine höhere Temperatur als der erste Innenraum **6** erhitzt wird, wodurch der NOx-Reduktionskatalysator **42** seine Funktion wirkungsvoller ausüben kann.

[0080] Wenn das Messgas aus Abgasen besteht, die unter Bedingungen fetter Verbrennung gebildet wurden, weist das Gas große Mengen an unverbrannten Komponenten wie CO und KW auf, welche mit NOx reagieren können, was zu Messfehlern seitens des NOx-Sensors führt. Um dies zu vermeiden, wird beispielsweise der erste Innenraum **6** vorzugsweise mit einem aus porösem Aluminiumoxid gebildeten Oxidationskatalysator **38** gefüllt, um, wie in Fig. 12 dargestellt, die unverbrannten Komponenten im Messgas wie CO und KW zu oxidieren. In diesem Fall wird die Polarität der ersten elektrochemischen Pumpzelle, bezogen auf den Fall eines Magermotors, umgepolt. Das heißt der Sauerstoff im Messgas wird aus dem äußeren Raum in den ersten Innenraum **6** gepumpt. Die Bereitstellung des Oxidationskatalysators **38** im ersten Innenraum **6** ist zur Beseitigung von Einflüssen seitens der Reduktionsgase wie CO und KW wirksam, sogar wenn das Messgas aus der Verbrennung unter Bedingungen fetter Verbrennung resultiert.

[0081] Während der erste Innenraum **6** in der Ausführungsform der Fig. 12 mit dem Oxidationskatalysator **38** gefüllt wird, kann der Katalysator **38** auf einem Abschnitt der Festelektrolytschicht **4c** bereitgestellt sein, und zwar zwischen dem ersten Diffusionskontrolldurchgang **12** und der Messelektrode **22**, oder befindet sich mittels eines Druckverfahrens auf der inneren Elektrode **16**. Das heißt der Oxidationskatalysator **38** kann sich an jeder beliebigen Stelle befinden, mit der Maßgabe, dass die unverbrannten Komponenten wie CO und KW oxidiert werden, bevor das Messgas den zweiten Innenraum **8** erreicht.

[0082] Um die unverbrannten Komponenten wie CO und KW zu oxidieren, muss kein Oxidationskatalysator **38** bereitgestellt werden. Das heißt die Oxidation kann durchgeführt werden, wenn die innere Elektrode **16** als Oxidationskatalysator fungiert. Sogar wenn die innere Elektrode **16** aus einer aus Au oder Au/Pt-Legierung bestehenden Elektrode besteht, welche nicht als Oxidationskatalysator dient, können die unverbrannten Komponenten im Messgas unter geeigneten Bedingungen, einschließlich Sauerstoff-Partialdruck und Temperatur, im ersten Innenraum **6** oxidiert werden. Diese Bedingungen müssen auch für die Messung von NOx von Vorteil sein, wobei gewährleistet sein muss, dass der Sauerstoff-Partialdruck so niedrig wie möglich und zum zweiten Innenraum **8** am nächsten ist. Die Oxidation kann beispielsweise ohne weiteres im ersten Innenraum **6** stattfinden, wenn der Sauerstoff-Partialdruck bei 500°C zumindest 10^{-10} atm und bei 600°C zumindest 10^{-5} atm beträgt.

[0083] Im oben beschriebenen Verfahren zur Messung von NOx wird das Messgas im ersten Innenraum **6** gehalten, um eine zur Messung von NOx wirksame Atmosphäre bereitzustellen. Genauer gesagt wird Sauerstoff aus der oder in die Atmosphäre des ersten Innenraums **6** mittels Pumpwirkung der ersten elektrochemischen Pumpzelle gepumpt, so dass der Sauerstoff-Partialdruck in Raum **6** bei einem konstanten Wert gehalten wird, der fast dem Wert im zweiten Innenraum **8** entspricht, was die Oxidation der im Messgas enthaltenen unverbrannten Komponenten wie CO und KW ermöglicht. Folglich wird die Oxidation der unverbrannten Komponenten bewirkt, wodurch die Reaktion zwischen solchen unverbrannten Komponenten und NOx vermieden wird, was eine genauere Messung der NOx-Konzentration gewährleistet. Dies ist besonders bei einem Messgas wirksam, welches aus der Verbrennung unter fetten Verbrennungsbedingungen resultiert und deshalb große Mengen Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoff und anderer unverbrannter Komponenten aufweist.

[0084] Die Oxidation der unverbrannten Komponen-

ten im Messgas wie oben beschrieben ist zur Beseitigung jeglicher Einflüsse seitens der unverbrannten Komponenten auf die NOx-Messgenauigkeit wirksam, bezogen auf Abgase, die nicht ausschließlich unter fetten Verbrennungsbedingungen gebildet wurden, sondern auch unter Magerverbrennungsbedingungen, welche geringe Mengen solcher unverbrannter Komponenten hervorbringen können wie oben beschrieben.

[0085] Der Oxidationskatalysator **38** kann auf der oberen Festelektrolytschicht **4a**, wie in Fig. 13 dargestellt, laminiert sein, so dass sich der Katalysator **38** im äußeren Messgas-Raum befindet, während das offene Ende des ersten Diffusionskontrolldurchgangs **12** geschlossen wird. Dies eignet sich hauptsächlich zur Beseitigung von Messfehlern, die aufgrund von unter mageren Luft-Kraftstoff-Bedingungen betriebenen Motoren gebildetem CO und KW auftreten. Diese Ausführungsform eignet sich nicht bei Motoren unter fetten Verbrennungsbedingungen, da CO und KW aufgrund zu geringer Mengen an Sauerstoff im Messgas nicht vollständig oxidiert werden können. In einer weiteren, in Fig. 14 dargestellten Ausführungsform sind zusätzliche Festelektrolytschichten **4f** und **4g** über der Festelektrolytschicht **4a** mit einem durch diese drei Festelektrolytschichten **4f**, **4g** und **4a** definiertem Gaseinlasskanal **40** angeordnet. Somit wird die Oxidation von CO, KW und anderen wirksamer durchgeführt, da sich der Oxidationskatalysator **38**, verglichen mit der Ausführungsform der Fig. 12, in einem Endabschnitt des Sensors mit relativ hoher Temperatur befindet.

[0086] Um die Sauerstoffkonzentration an der 3-Phasen-Grenze der zweiten Elektrode (**28**), welche als NOx-Reduktionskatalysator dient, im zweiten Innenraum **8** zu steuern, wird der Sauerstoff in den dargestellten Ausführungsformen von der zweiten Elektrode (**28**) zur Bezugselektrode **24** gepumpt. Die zweite Elektrode (**28**) kann jedoch mit der äußeren Elektrode **18** der ersten elektrochemischen Pumpzelle zusammenwirken, um eine zweite elektrochemische Pumpzelle zu bilden, so dass Sauerstoff im zweiten Innenraum **8** in Richtung der äußeren Elektrode **18** gepumpt wird. Es ist auch möglich, im zweiten Innenraum **8** zusätzlich zur zweiten Elektrode (**28**) als NOx-Reduktionskatalysator eine weitere Elektrode bereitzustellen, um Sauerstoff aus dem zweiten Innenraum **8** zu pumpen. Somit kann Sauerstoff auf Basis der zwischen der NOx-Reduktionskatalysatorelektrode (**28**) und der Bezugselektrode **24** induzierten elektromotorischen Kraft von der zusätzlichen Abpump-Elektrode zur Bezugselektrode, äußeren Elektrode **18** oder zu einer weiteren, zum Abpumpen von Sauerstoff angepassten Elektrode gepumpt werden, um die Sauerstoffkonzentration an der 3-Phasen-Grenze der NOx-Reduktionskatalysatorelektrode zu regulieren.

[0087] In den dargestellten Ausführungsformen wird der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** durch kontinuierliches Variieren einer an die Pumpelektroden **16** und **18** der ersten elektrochemischen Pumpzelle angelegten Spannung auf Basis des an der elektrochemischen Sensorzelle detektierten Werts der elektromotorischen Kraft reguliert. Es kann aber auch eine konstante Spannung an diese Pumpelektroden **16** und **18** angelegt werden, oder eine einzelne elektrochemische Zelle kann zu unterschiedlichen Zeiten als Pumpzelle und als Sensorzelle dienen.

[0088] Die Bezugselektrode **24** steht mit der Atmosphäre nicht unbedingt durch den Bezugsgas-Kanal **10** in Verbindung. Die Bezugselektrode **24** befindet sich eher in einem Raum, in dem der aus der zweiten Elektrode (**28**) abgepumpte Sauerstoff gelagert ist.

[0089] Weiters können der zweite Innenraum und die zweiten Diffusionsmittel Teil eines Raums sein, der mit einem porösen Körper gefüllt ist. Genauer gesagt können der zweite Innenraum **8** und der zweite Diffusionskontrolldurchgang **4** des in Fig. 2 dargestellten Sensorelements **2** durch eine in Fig. 15 dargestellte Anordnung ersetzt werden, bei welcher ein an den ersten Innenraum **6** angrenzender Innenraum mit einem aus Aluminiumoxid hergestellten porösen Körper **44** gefüllt ist, um beispielsweise die zweiten Diffusionsmittel und den zweiten Innenraum bereitzustellen. Diese Anordnung vereinfacht die innere Struktur des NOx-Sensors. In dieser Ausführungsform wird der Diffusionswiderstand der zweiten Diffusionsmittel (**44**) so bestimmt, dass er größer als jener des ersten Diffusionskontrolldurchgangs **12** ist, so dass die Atmosphäre im ersten Innenraum **6** nicht durch die Atmosphäre im zweiten Innenraum beeinflusst wird.

[0090] Der poröse Körper **44** kann wie in Fig. 21 dargestellt auf die innere Pumpelektrode **28** gedruckt sein. In dieser Anordnung bildet der poröse Körper **44** das zweite Diffusionsmittel, und der poröse Körper **44** stellt im Wesentlichen selbst den zweiten Innenraum bereit.

[0091] Bei Betrieb des Sensorelements **2**, welches wie oben beschrieben hergestellt wurde, wird die zwischen den Elektroden **16** und **18** der ersten elektrochemischen Pumpzelle angelegte Spannung so reguliert, dass die zwischen der Messelektrode **22** im ersten Innenraum **6** und der Bezugselektrode **24** induzierte elektromotorische Kraft **203** mV bei 500°C entspricht. Gleichzeitig wird zwischen der inneren Pumpelektrode **28** und der Bezugselektrode **24** der zweiten elektrochemischen Pumpzelle eine konstante Spannung angelegt, so dass die elektromotorische Kraft von 449 mV zwischen diesen Elektroden **28** und **24** bei 700°C induziert wird. In diesem Zustand variiert die NO-Konzentration linear mit dem Pumpstrom

(Ip) der zweiten elektrochemischen Pumpzelle, wie im Diagramm der Fig. 16 dargestellt. Demgemäß wird die NO-Konzentration durch Messen der Stärke des Pumpstroms (Ip) bestimmt.

[0092] Die wie in Fig. 15 dargestellte Anordnung der Sensorelemente kann so modifiziert werden, dass die poröse Struktur der zweiten Diffusionsmittel **44** darin einen NOx-Reduktionskatalysator auflädt oder dass ein Oxidationskatalysator zum Oxidieren unverbrannter Komponenten wie CO und KW im ersten Innenraum **6** angeordnet ist. Somit kann das vorliegende Sensorelement je nach Bedarf modifiziert werden, wobei gewährleistet sein muss, dass die Eigenschaften zum Detektieren von NOx ähnlich jener des Sensorelements von Fig. 15 sind.

[0093] Die Materialien für die Elektroden (**16**, **22**), die im ersten Innenraum **6** angeordnet sind, und die Elektrode (**28**), die im zweiten Innenraum **8** angeordnet ist (zweites Diffusionsmittel **44**), sind geeigneterweise so ausgewählt, dass die Elektrode (**28**) im zweiten Innenraum die gleiche oder bessere Fähigkeit zur Reduktion von NOx als die Elektroden (**16** und **22**) im ersten Innenraum **6** aufweist. Zusätzlich kann auf der Elektrode (**28**) im zweiten Innenraum eine Katalysatorschicht zur Reduktion von NOx bereitgestellt sein.

[0094] Die Positionierung der Bezugselektrode und der Bezugsgas-Kammer und der Typ des Bezugsgases sind so geeignet ausgewählt, dass die gemäß der Nernst-Gleichung bestimmte elektromotorische Kraft zwischen der Messelektrode im ersten Innenraum **6** und der Bezugselektrode induziert wird.

[0095] Die Positionierung und Leistung des Heizelements werden so geeignet ausgewählt, dass die Temperatur an den Elektroden im ersten Innenraum **6** niedriger als die Temperatur an der Elektrode im zweiten Innenraum (zweites Diffusionsmittel **44**) ist.

[0096] Der in vorliegender Erfindung verwendete NOx-Sensor kann die ersten und zweiten Diffusionsmittel in Form eines schmalen, flachen Raums mit vorbestimmtem Diffusionswiderstand aufweisen. Der flache Raum ist im Sensorelement so geformt, dass dieser, wie in Fig. 17 anhand eines Beispiels dargestellt, eine Öffnung zum äußeren Messgas-Raum aufweist.

[0097] Das Sensorelement **2** weist, wie in Fig. 17 dargestellt, eine einstückige laminare Struktur, umfassend **6** sauerstoffionenleitende Festelektrolytschichten **4a**, **4b**, **4c**, **4h**, **4d** und **4e**, auf, welche in dieser Reihenfolge übereinander angeordnet sind. Die zweitoberste Festelektrolytschicht **4b** weist an ihrem distalen Endabschnitt eine(n) rechteckige(n) Ausschnitt oder eine Kerbe auf, welcher) einen schmalen, flachen Raum **50** mit vorbestimmtem Diffusionswiderstand bereitstellt. Der flache Raum **50** besitzt am distalen Ende des Sensorelements **2** eine Öffnung und erstreckt sich über eine geeignete Länge in Längsrichtung des Elements **2**. Das heißt der flache Raum **50** verfügt über eine längliche, rechteckige Form, wie aus der Ebene, die parallel zu den Hauptoberflächen des Elements **2** steht, ersichtlich ist, und ist an einer entgegengesetzten Schmalseite gegenüber dem äußeren Messgas-Raum geöffnet.

[0098] Bei Betrieb wird das äußere Messgas durch die Öffnung des flachen Raums **50** hindurch unter einem vorbestimmten Diffusionswiderstand eingeführt und erreicht den innersten Teil des flachen Raums **50**. Somit bildet der flache Raum **50** selbst das erste und zweite Diffusionsmittel. Die innere Elektrode (Pumpelektrode) **16** der ersten elektrochemischen Pumpzelle ist in einem an die Öffnung des flachen Raums **50** angrenzenden Abschnitt bereitgestellt, der den ersten Innenraum **6** bildet, während die innere Pumpelektrode **28** der zweiten elektrochemischen Pumpzelle in einem tieferen Abschnitt des flachen Raums **50**, der den zweiten Innenraum **8** bildet, im Inneren des ersten Innenraums **6** bereitgestellt ist.

[0099] In vorliegender Ausführungsform wird die Bezugsgas-Kanal **10** so durch die Festelektrolytschicht **4h** gebildet, dass der Kanal **10** am proximalen Ende des Sensorelements eine Öffnung zum Austausch mit der Atmosphäre aufweist. Die im Bezugsgas-Kanal **10** befindliche Bezugselektrode **28** wirkt mit der im flachen Raum **50** bereitgestellten Messelektrode **22** zusammen, um die elektrochemische Sensorzelle zu bilden, und wirkt mit der inneren Pumpelektrode **28** zusammen, um Teil der zweiten elektrochemischen Pumpzelle zu werden. Somit dient die Bezugselektrode **24** auch als eine der Pumpelektroden.

[0100] Die anderen Teile des NOx-Sensors sind, wie in Fig. 17 dargestellt, jenen des in Fig. 2 dargestellten NOx-Sensors ähnlich, und in den Figuren werden für die entsprechenden Elemente dieselben Bezugszahlen verwendet, von denen keine detaillierten Beschreibungen bereitgestellt werden. Die jeweiligen Strukturen des flachen Raums **50** und des im Sensorelement **2** gebildeten Bezugsgas-Kanals **10** sind detailliert in den Fig. 10 und Fig. 11 der JP-B2-5-18059 dargestellt, woraus die Struktur des Sensorelements der Fig. 17 ersichtlich wird.

[0101] Fig. 18 zeigt eine modifizierte Struktur des in Fig. 17 gezeigten Sensorelements **2**. Ein offener Endabschnitt des flachen Raums **50** ist mit einem porösen Körper **52** mit einem vorbestimmten Diffusionswiderstand gefüllt. Das Messgas wird durch den porösen Körper **52** hindurch unter vorbestimmtem Diffusionswiderstand in den flachen Raum **50** eingeführt, und das eingeführte Gas wird im ersten Innenraum **6**, welcher durch einen dem porösen Körper **52** angren-

zenden Abschnitt des flachen Raums **50** bereitgestellt wird, einer Sauerstoff-Pumpwirkung des ersten Sauerstoffpumpmittels unterzogen. Die Bereitstellung des porösen Körpers **52** ist insofern von Vorteil, als dass die Diffusion des Gases in den ersten Innenraum **6**. mit hoher Zuverlässigkeit gesteuert werden kann und dass die unverbrannten Komponenten wie CO und KW am porösen Körper **52** wirksam oxidiert werden.

[0102] In den dargestellten Ausführungsformen des Verfahrens werden die wirksame Zersetzung und Reduktion von NOx aufgrund einer Temperaturdifferenz zwischen dem ersten und zweiten Innenraum **6** und **8** erzielt. Die Atmosphären im ersten und zweiten Innenraum besitzen jedoch nicht unbedingt unterschiedliche Temperaturen. Wenn wie beispielsweise im Beispiel 3 die Temperatur des ersten und zweiten Innenraums **6** und **8** auf 600°C eingestellt ist, reduziert die im ersten Innenraum **6** befindliche Pt-Elektrode (**16**) NOx unter einem Sauerstoff-Partialdruck von etwa 10^{-6} atm oder höher nicht, während die im zweiten Innenraum **8** befindliche Rh-Elektrode (**28**) NOx unter einem Sauerstoff-Partialdruck von etwa 10^{-5} atm oder niedriger reduziert. Es ist deshalb möglich, NOx mit hoher Genauigkeit zu messen, auch wenn der erste und der zweite Innenraum **6** und **8** über dieselbe Temperatur von 600°C verfügen, vorausgesetzt der Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** wird bei 10^{-6} atm oder höher und der Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre im zweiten Innenraum **8** wird bei 10^{-5} atm oder niedriger gehalten.

[0103] Wenn Elektroden, die über keine oder lediglich geringe Fähigkeit zur Reduktion von NOx verfügen, wie etwa solche, die Au oder Legierungen von Au und Pt enthalten, verwendet werden, kann die Messung von NOx unter einer Bedingung stattfinden, bei der die Temperatur des ersten Innenraums höher als jene des zweiten Innenraums ist. Es kann beispielsweise eine Pt und 1% Au enthaltende Legierungselektrode, die NOx bei 800°C unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-5} atm nicht reduziert, zur Messung von NOx verwendet werden, auch wenn der erste Innenraum bei 800°C unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-10} atm und der zweite Innenraum bei 600°C unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-10} atm gehalten wird.

[0104] Fig. 19 ist ein Diagramm, welches die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und des Sauerstoff-Partialdrucks bei 600°C darstellt. Wenn der Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre im ersten Innenraum **6** so reguliert wird, dass die elektromotorische Kraft an der Messelektrode **22** der elektrochemischen Sensorzelle **150** mV beträgt, entspricht der Sauerstoff-Partialdruck im ersten Innenraum **6** etwa 10^{-4} atm, womit NOx im ersten Innenraum **6** nicht reduziert wird. Wenn an die innere Pumpelektrode **28** der zweiten elektrochemischen Pumpzelle **450** mV angelegt werden, wobei sich die Elektrode im zweiten Innenraum **8** befindet, entspricht der Sauerstoff-Partialdruck an der 3-Phasen-Grenze der Pumpelektrode **28** etwa 10^{-11} atm, womit NOx an der inneren Pumpelektrode **28** reduziert wird. Der durch die Reduktion von NOx gebildete Sauerstoff kann mittels Pumpstrom der zweiten elektrochemischen Pumpzelle detektiert werden. Das Diagramm von Fig. 20 stellt die Beziehung zwischen der NO-Konzentration und dem Pumpstrom (Ip) dar.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Messen der Konzentration von NOx als eine Komponente eines Messgases, folgende Schritte umfassend:
(i) das Einführen des die NOx-Komponente enthaltenden Messgases von einem äußeren Messgas-Raum in einen ersten inneren Raum (**6**) mit einem ersten Diffusionswiderstand;
(ii) das Steuern der Sauerstoffmenge im Messgas innerhalb des ersten inneren Raums, so dass eine Atmosphäre mit einem vorbestimmten Sauerstoff-Partialdruck erzeugt wird;
(iii) das Einführen der Atmosphäre vom ersten inneren Raum in einen zweiten inneren Raum (**8**) mit einem zweiten Diffusionswiderstand;
(iv) das Ermitteln der Konzentration der in der Atmosphäre im zweiten inneren Raum enthaltenen NOx-Komponente, indem das Gas im zweiten inneren Raum mit einem NOx-Zersetzungskatalysator kontaktiert wird, um Sauerstoff aus der NOx-Komponente zu erhalten, und der Sauerstoff im zweiten inneren Raum gemessen wird;
(v) das Steuern der Temperaturen der Atmosphären im ersten und im zweiten inneren Raum, so dass die ermittelte Konzentration der NOx-Komponente der Atmosphäre im zweiten inneren Raum der Konzentration von NOx im Messgas entspricht;
worin Schritt (iv) Folgendes umfasst:
das Abpumpen von Sauerstoff im zweiten inneren Raum (**8**) durch Sauerstoff-Pumpwirkung einer elektrochemischen Zelle (**4c**, **24**, **28**; **58**); und
das Detektieren eines durch die elektrochemische Zelle (**4c**, **24**, **28**; **58**) fließenden Pumpstroms; und
worin die NOx-Konzentration Cn im Messgas auf Basis des Pumpstroms gemäß der folgenden Gleichung erhalten wird:

$$Cn = K.Ip_3 - A$$

worin K ein Stromempfindlichkeitskoeffizient ist,
Ip_3 der durch die elektrochemische Zelle (**4c**, **24**, **28**; **58**) fließende Strom ist, und
A eine Konstante ist, die die geringe Menge an im ersten inneren Raum (**6**) verbleibendem Sauerstoff angibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die

NOx-Komponente im zweiten inneren Raum (**8**), deren Konzentration ermittelt wird, im Wesentlichen aus NO besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Sauerstoffmenge im Messgas im ersten inneren Raum (**6**) durch Sauerstoff-Pumpwirkung einer ersten elektrochemischen Zelle (**4a**, **16**, **18**; **56**) gesteuert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der zweite innere Raum (**8**) mit einem porösen Körper (**44**) gefüllt ist, der den zweiten Diffusionswiderstand aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Sauerstoff-Partialdruck im ersten inneren Raum (**6**) durch Sauerstoff-Pumpwirkung einer ersten elektrochemischen Pumpzelle (**4a**, **16**, **18**; **56**) gesteuert wird, so dass eine Atmosphäre mit einem vorbestimmten Sauerstoff-Partialdruck erzeugt wird, der keine Umwandlung von NO in N_2 und O_2 bei einer ersten erhöhten Temperatur des ersten inneren Raums zulässt, während der Sauerstoff-Partialdruck im zweiten inneren Raum (**8**) durch Abpumpen von Sauerstoff durch die Sauerstoff-Pumpwirkung der zweiten elektrochemischen Pumpzelle (**4c**, **24**, **28**; **58**) so reguliert wird, dass der Sauerstoff-Partialdruck auf ein vorbestimmtes Maß eingestellt wird, das eine Reduktion oder Zersetzung von NOx bei einer zweiten erhöhten Temperatur des zweiten inneren Raums zulässt.

6. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Sauerstoff-Partialdruck im ersten inneren Raum (**6**) detektiert wird und die Sauerstoff-Pumpwirkung der ersten elektrochemischen Zelle (**4a**, **16**, **18**; **56**) durch Variieren einer an die erste elektrochemische Zelle angelegten Spannung auf Basis des detektierten Sauerstoff-Partialdrucks so gesteuert wird, dass der Sauerstoff-Partialdruck im ersten inneren Raum auf einem konstanten Wert gehalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Sauerstoff-Pumpwirkung der zweiten elektrochemischen Zelle (**4c**, **24**, **28**; **58**) dadurch bewirkt wird, dass eine konstante Spannung an diese angelegt wird, die für die Gaskomponente einen Diffusionsgrenzstrom bereitstellt, wobei der Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre im zweiten inneren Raum (**8**) durch Anlegen des Diffusionsgrenzstroms reguliert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, worin die zweite erhöhte Temperatur des zweiten inneren Raums nicht niedriger als die erste erhöhte Temperatur des ersten inneren Raums ist.

9. Verfahren nach Anspruch 5, worin der Sauerstoff-Partialdruck im zweiten inneren Raum nicht höher als der Sauerstoff-Partialdruck im ersten inneren Raum ist.

10. Verfahren nach Anspruch 6, worin Sauerstoff aus der Atmosphäre im ersten inneren Raum aufgrund der Sauerstoff-Pumpwirkung der ersten elektrochemischen Pumpzelle abgepumpt wird, so dass der Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre niedriger wird als jener des Messgases.

Es folgen 17 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

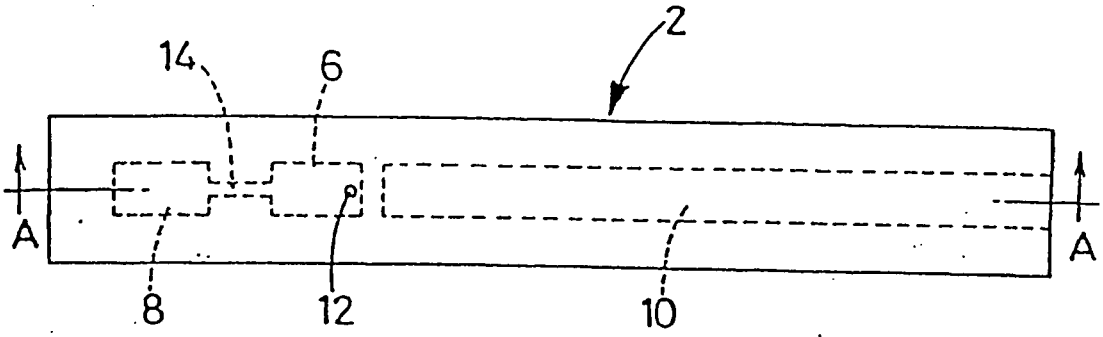


FIG. 1

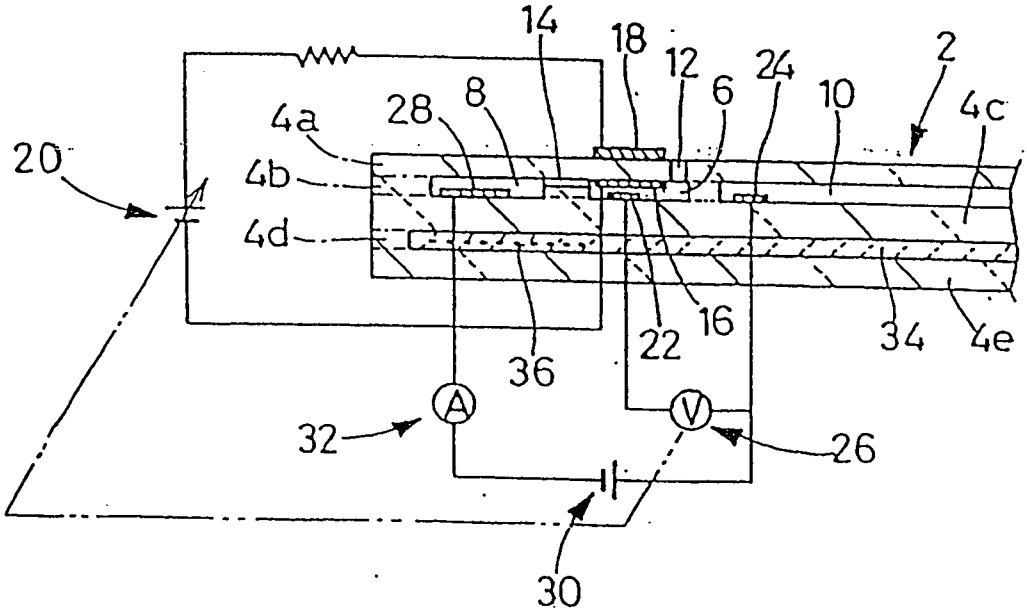


FIG. 2

FIG. 3

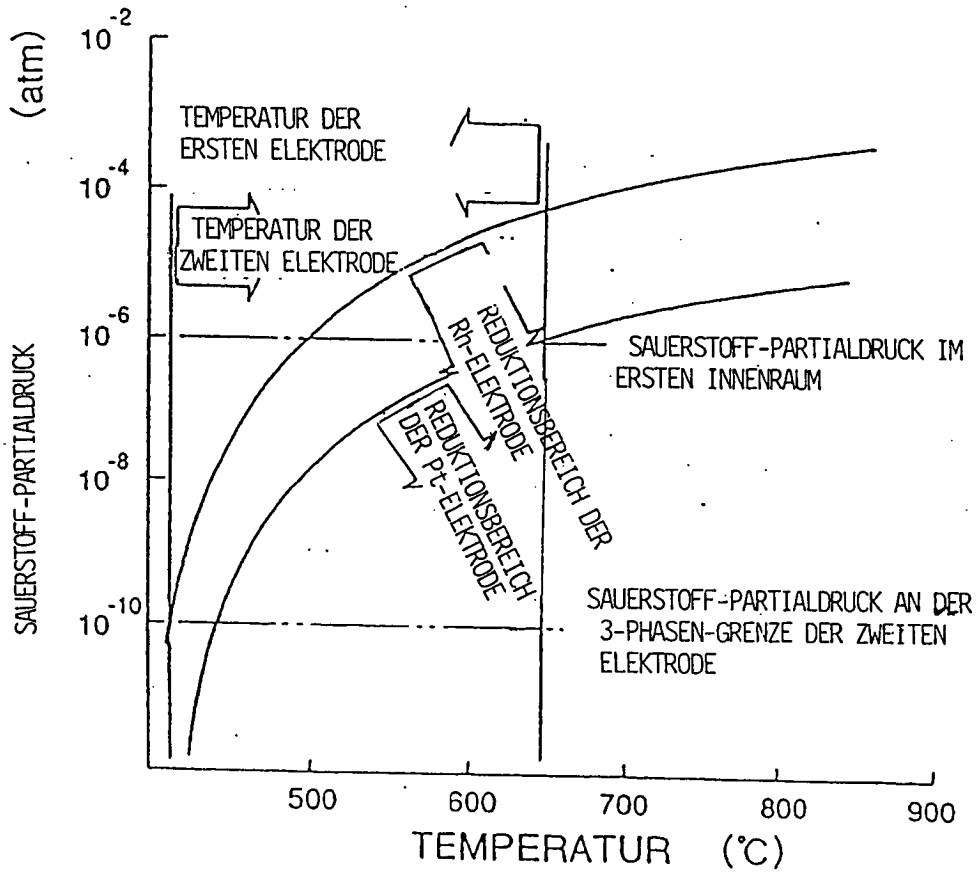

SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK (atm)
10-2
10-4
10-6
10-8
10-10
TEMPERATUR DER ERSTEN ELEKTRODE
TEMPERATUR DER ZWEITEN ELEKTRODE
REDUKTIONSBEREICH DER Rh-ELEKTRODE
REDUKTIONSBEREICH DER Pt-ELEKTRODE
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK IM ERSTEN INNENRAUM
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK AN DER 3-PHASEN-GRENZE DER ZWEITEN ELEKTRODE
500
600
700
800
900
TEMPERATUR (°C)

FIG.4

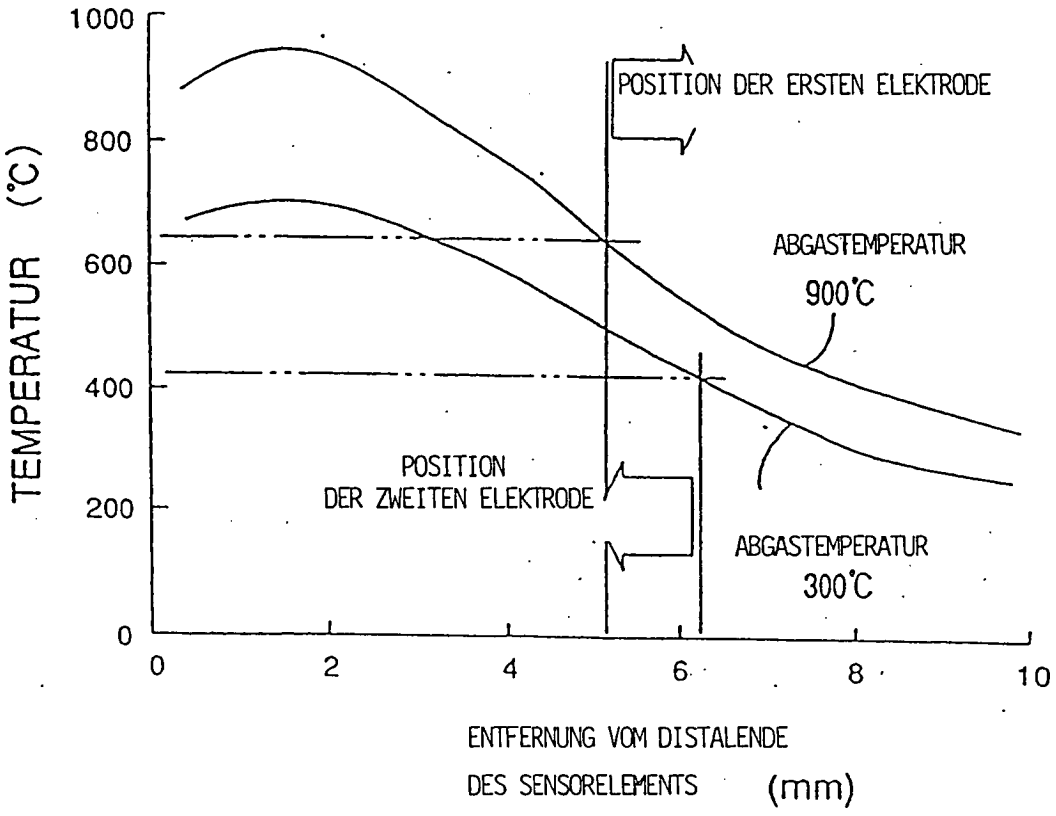

1000
800
600
400
200
0
TEMPERATUR (°C)
0
2
4
6
8
10
POSITION DER ERSTEN ELEKTRODE
ABGASTEMPERATUR
900°C
POSITION
DER ZWEITEN ELEKTRODE
ABGASTEMPERATUR
300°C
ENTFERNUNG VOM DISTALENDE
DES SENSORELEMENTS (mm)

FIG.5

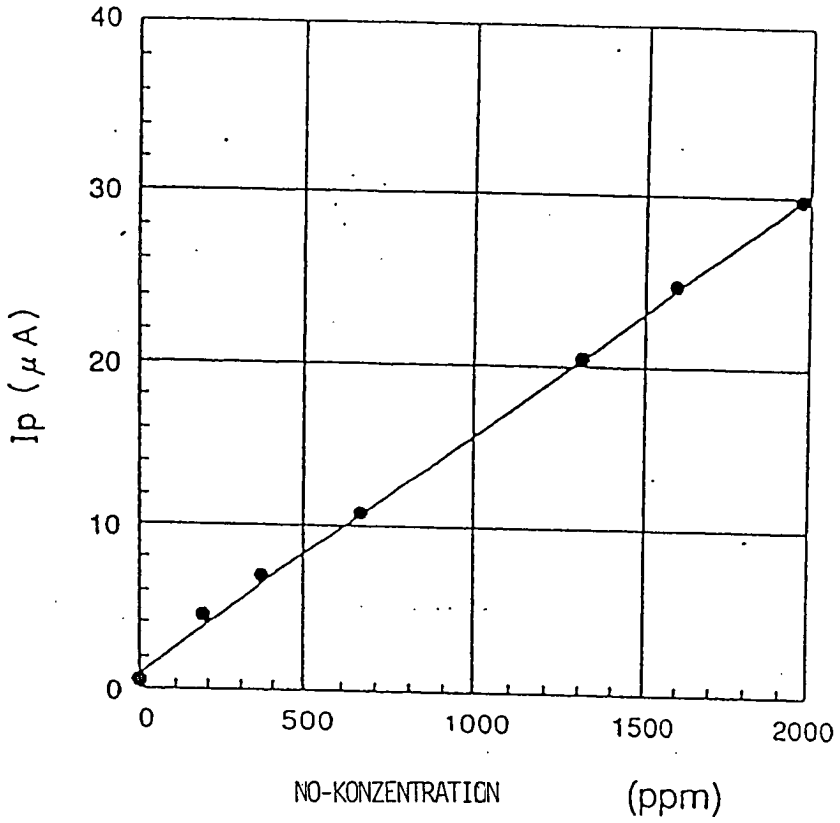


FIG.6

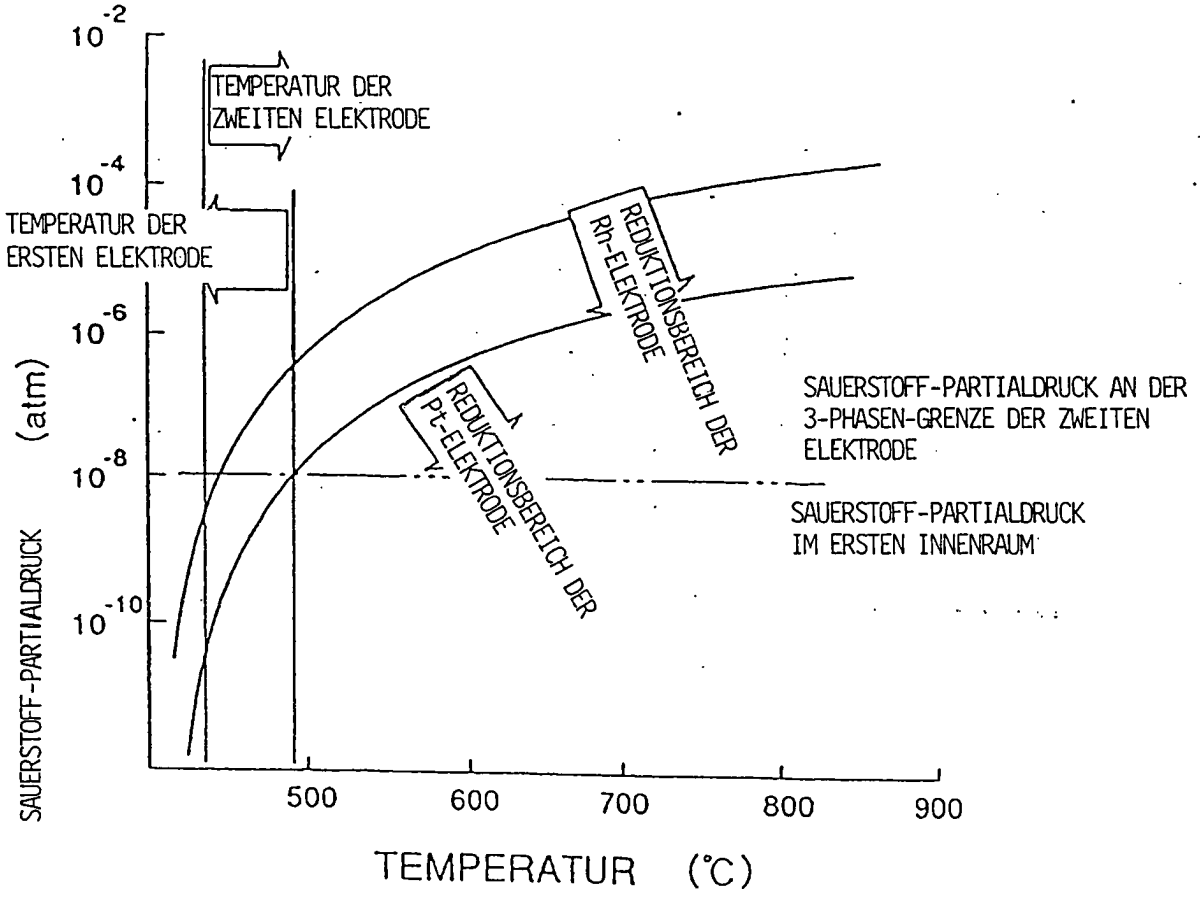

10^{-2}
10^{-4}
10^{-6}
10^{-8}
10^{-10}
(atm)
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK
TEMPERATUR DER ZWEITEN ELEKTRODE
TEMPERATUR DER ERSTEN ELEKTRODE
REDUKTIONSBEREICH DER Rh-ELEKTRODE
REDUKTIONSBEREICH DER Pt-ELEKTRODE
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK AN DER 3-PHASEN-GRENZE DER ZWEITEN ELEKTRODE
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK IM ERSTEN INNENRAUM
500
600
700
800
900
TEMPERATUR (°C)

FIG. 7

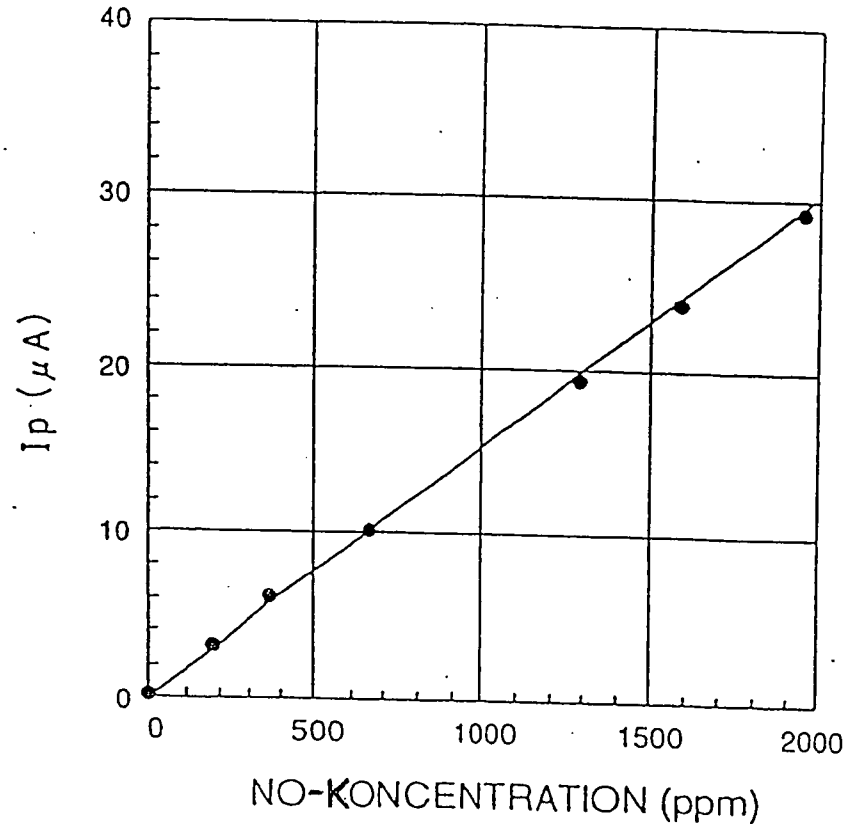


FIG. 8

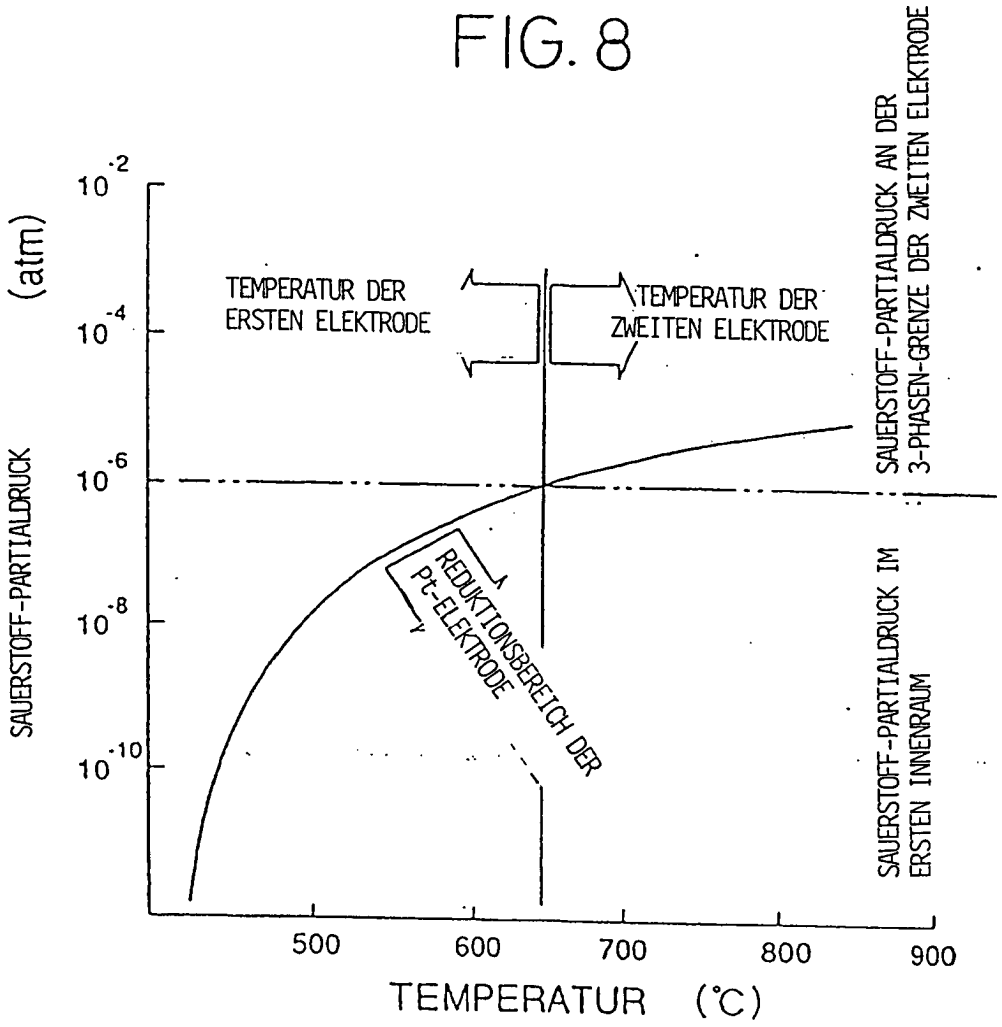

SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK (atm)
10-2
10-4
10-6
10-8
10-10
TEMPERATUR DER ERSTEN ELEKTRODE
TEMPERATUR DER ZWEITEN ELEKTRODE
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK AN DER 3-PHASEN-GRENZE DER ZWEITEN ELEKTRODE
REDUKTIONSBEREICH DER Pt-ELEKTRODE
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK IM ERSTEN INNENRAUM
500
600
700
800
900
TEMPERATUR (°C)

FIG. 9

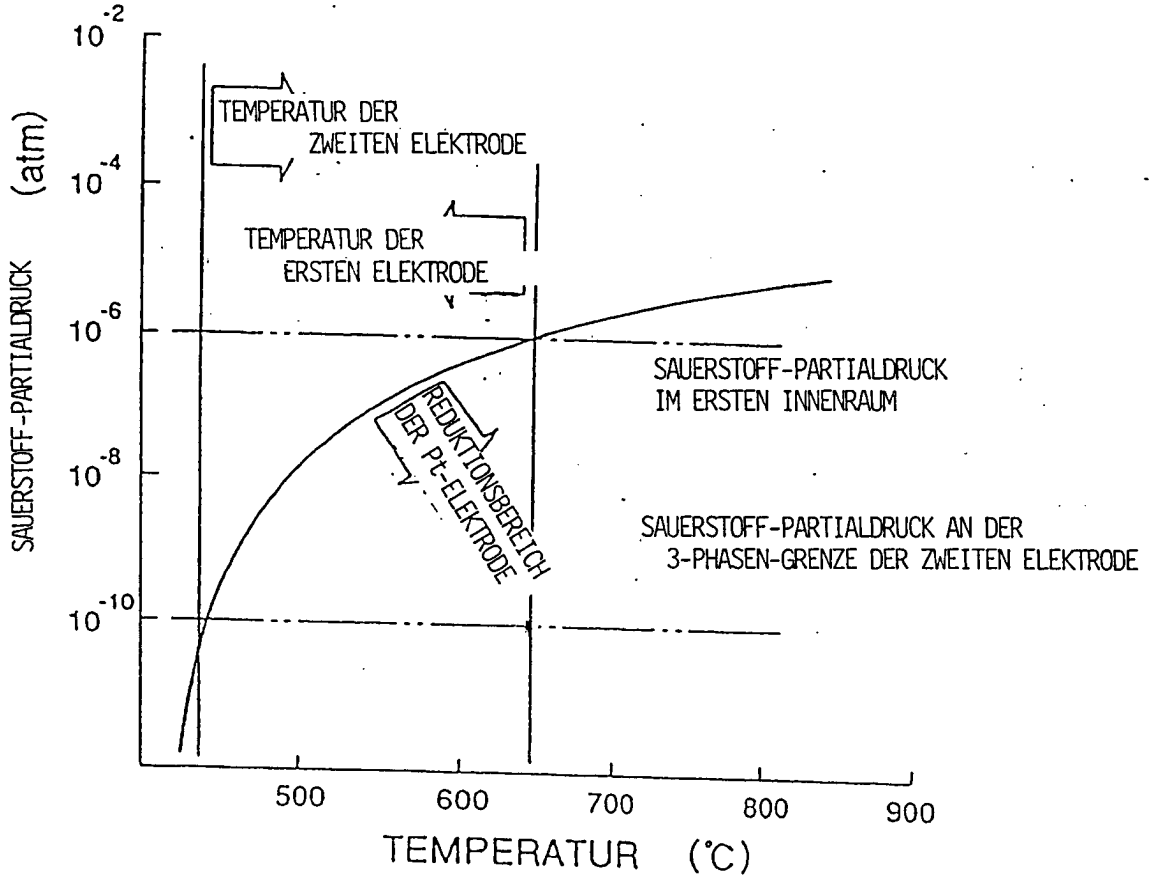
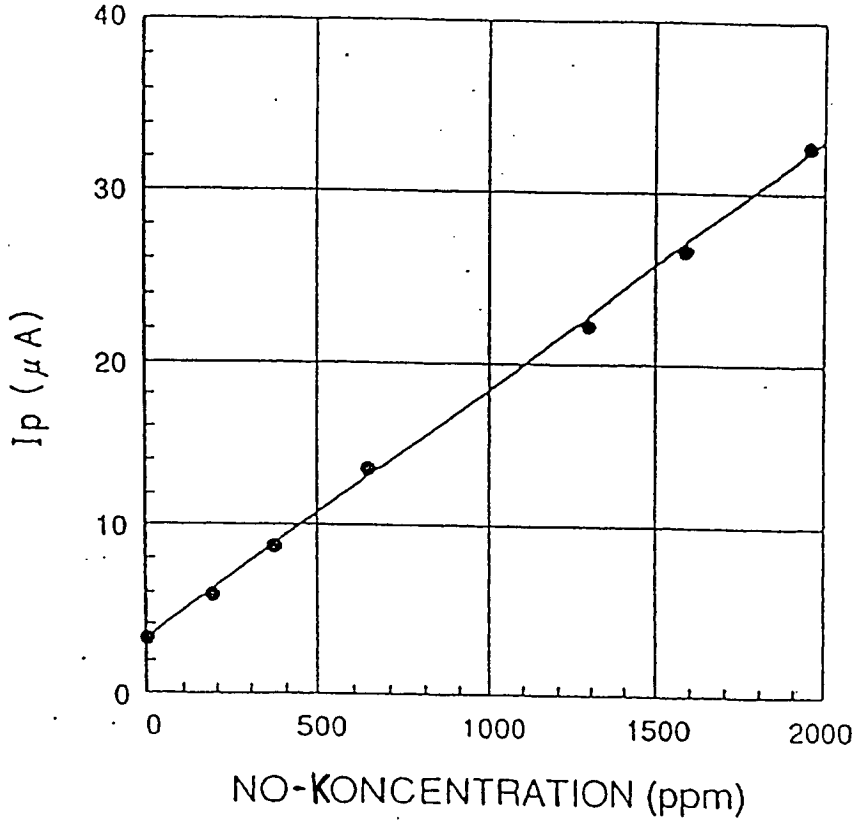

SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK (atm)
10^-2
10^-4
10^-6
10^-8
10^-10
TEMPERATUR DER ZWEITEN ELEKTRODE
TEMPERATUR DER ERSTEN ELEKTRODE
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK IM ERSTEN INNENRAUM
REDUKTIONSBEREICH DER Pt-ELEKTRODE
SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK AN DER 3-PHASEN-GRENZE DER ZWEITEN ELEKTRODE
500
600
700
800
900
TEMPERATUR (°C)

FIG.10



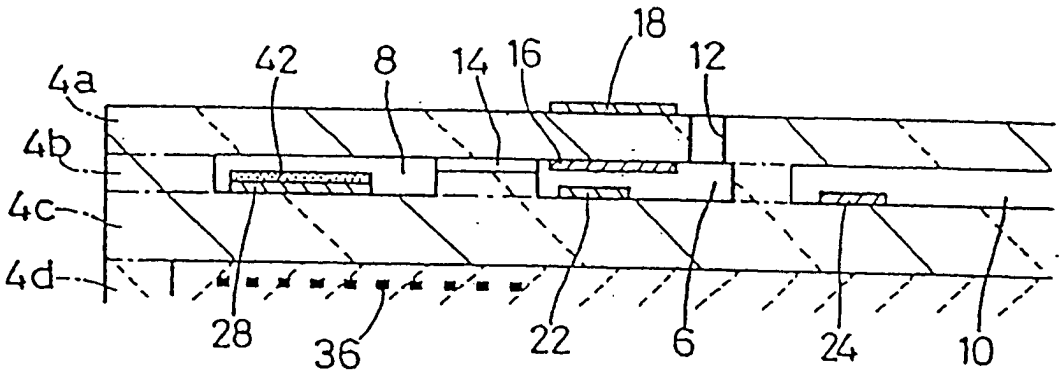


FIG.11

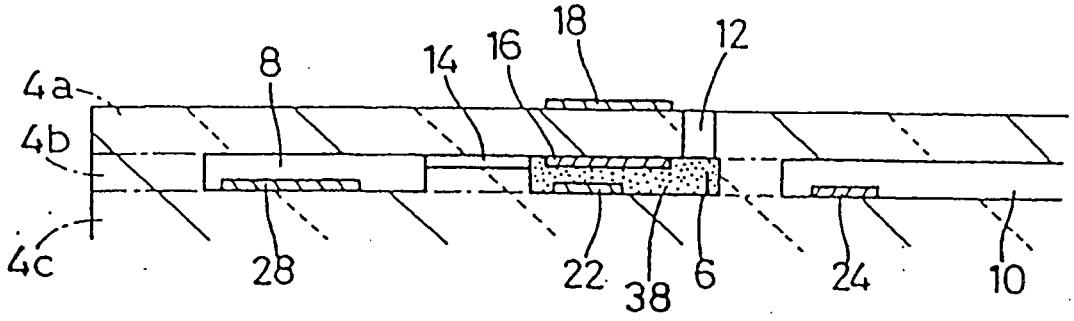


FIG.12

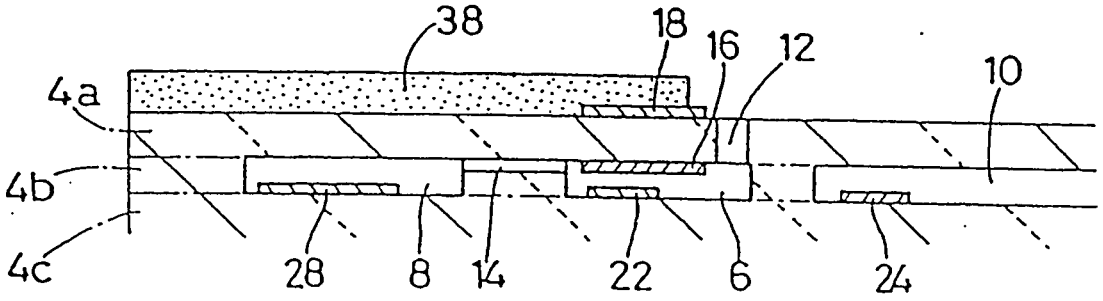


FIG.13

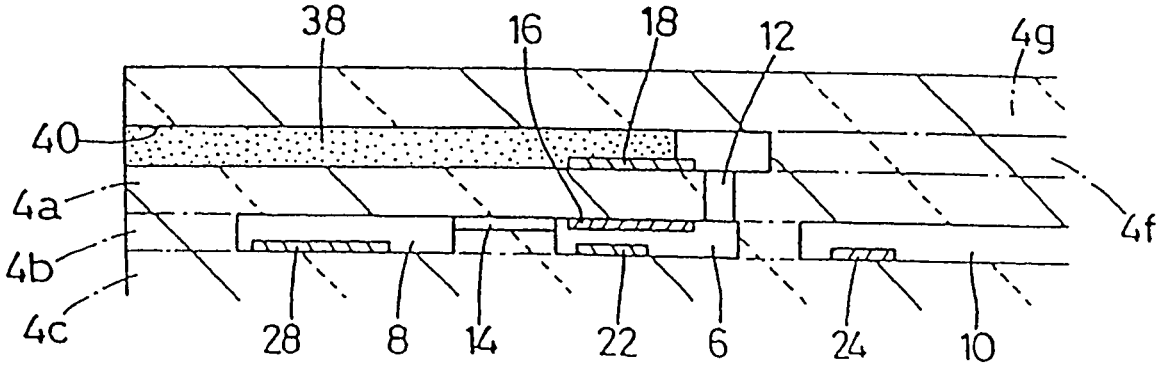


FIG.14

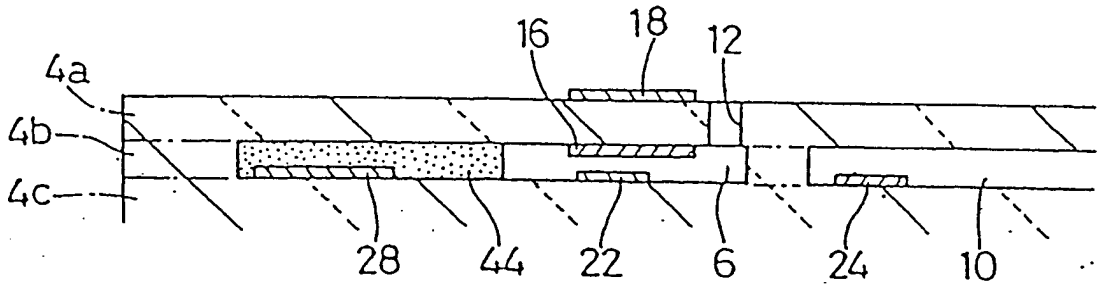
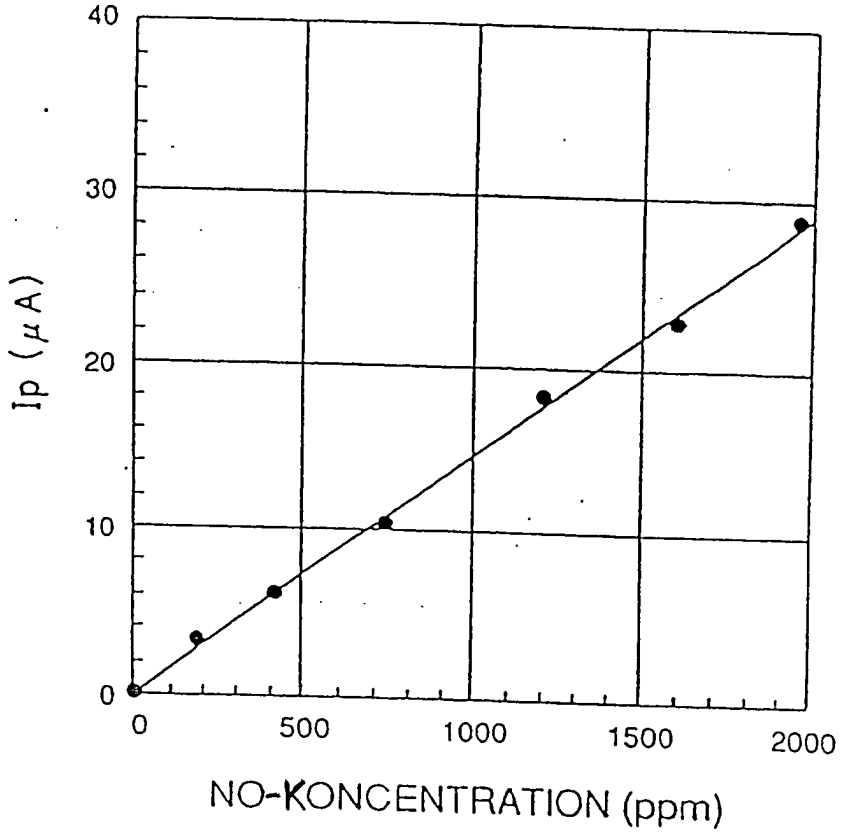


FIG.15

FIG.16



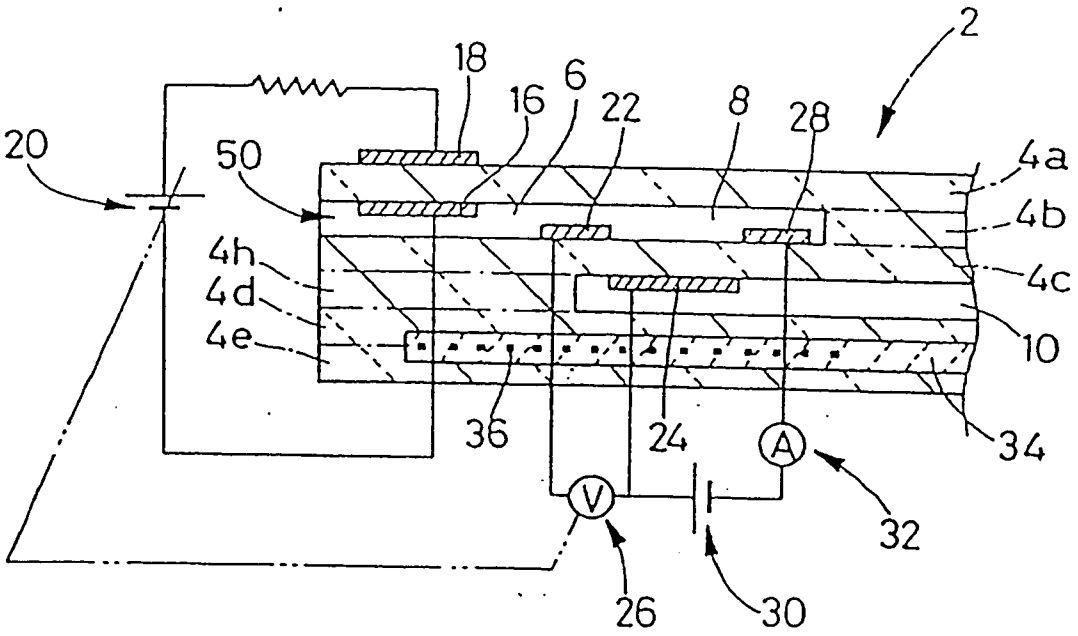

2
18
16
6
22
8
28
20
50
4a
4b
4c
4h
4d
4e
10
36
24
34
A
V
32
26
30

FIG.17

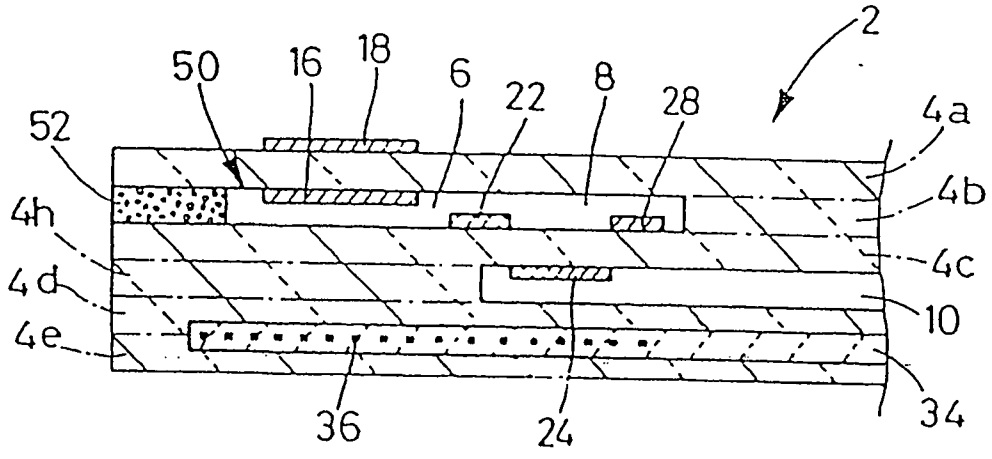

2
50
16
18
6
22
8
28
4a
52
4b
4h
4c
4d
10
4e
36
24
34

FIG.18

FIG.19

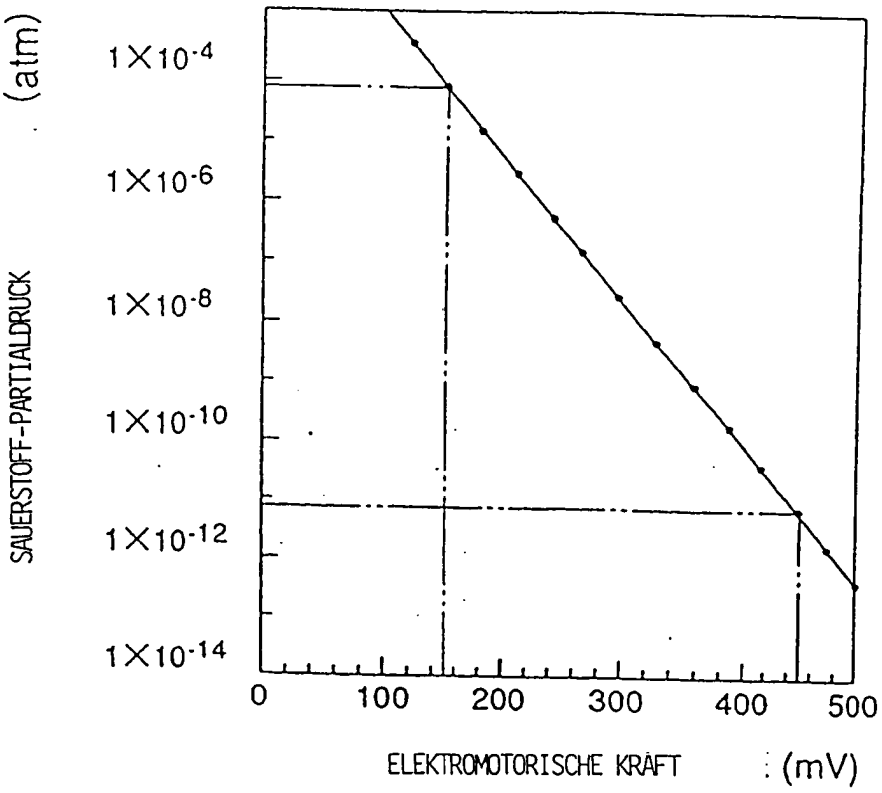
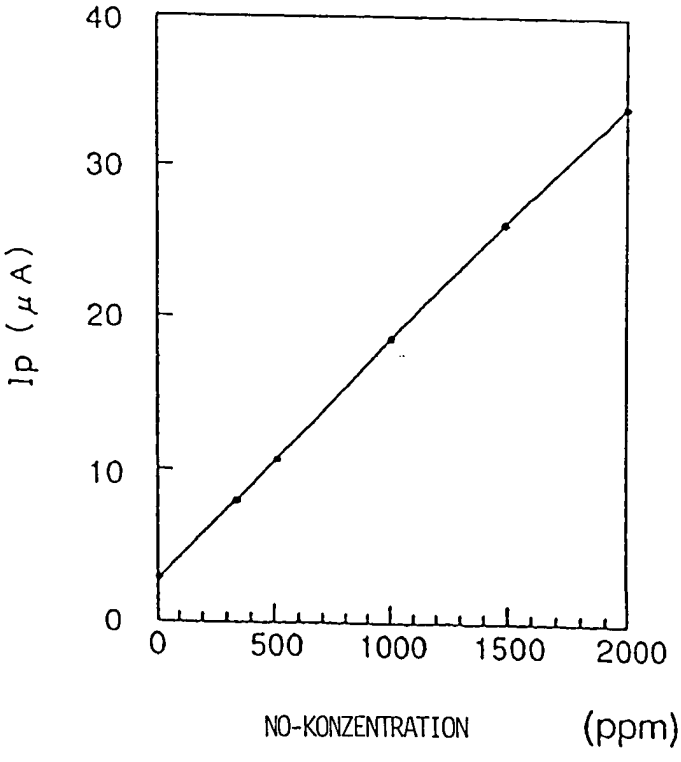

SAUERSTOFF-PARTIALDRUCK (atm)
1X10-4
1X10-6
1X10-8
1X10-10
1X10-12
1X10-14
0
100
200
300
400
500
ELEKTROMOTORISCHE KRÄFT (mV)

FIG. 20


Ip (μA)
40
30
20
10
0
0
500
1000
1500
2000
NO-KONZENTRATION (ppm)

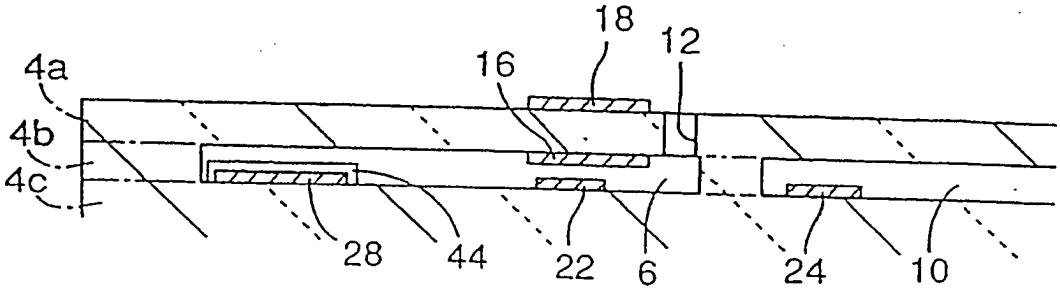


FIG. 21

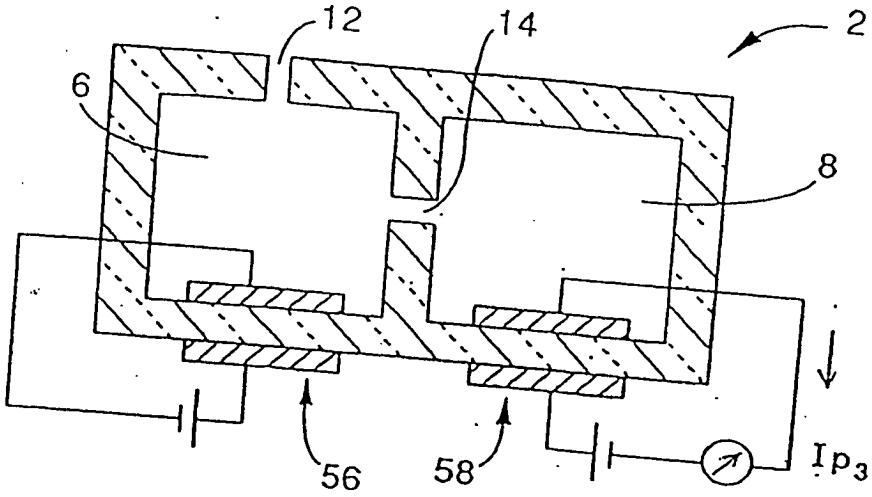


FIG. 22

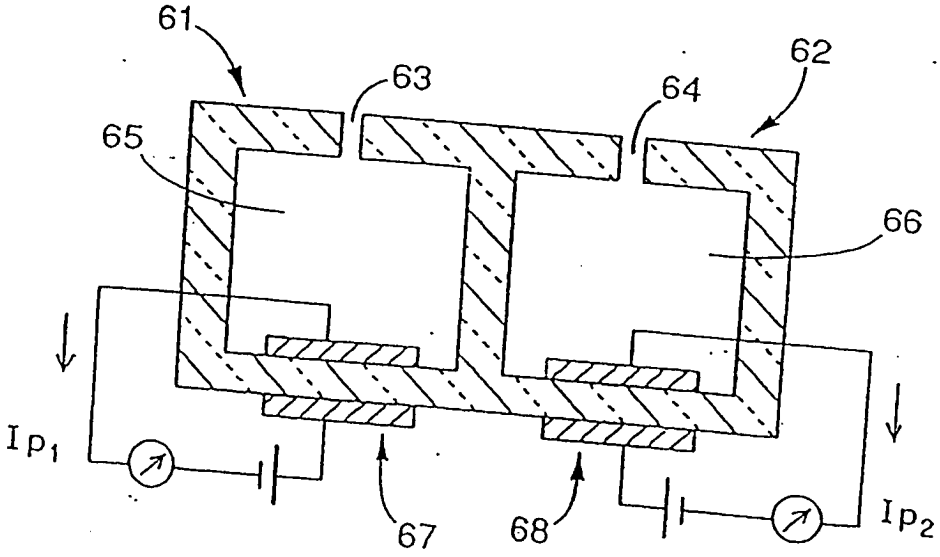


FIG. 23
STAND DER TECHNIK