



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95190189.3

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

G01N 27/407

[43]公开日 1996年6月12日

[22]申请日 95.2.28

[30]优先权

[32]94.3.14 [33]DE[31]P4408504.4

[86]国际申请 PCT/DE95/00255 95.2.28

[87]国际公布 WO95/25277 德 95.9.21

[85]进入国家阶段日期 95.11.14

[71]申请人 罗伯特·博施有限公司

地址 联邦德国斯图加特

[72]发明人 格哈德·赫策尔 哈拉尔德·诺伊曼

约翰·里格尔

弗兰克·施坦格尔迈尔

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

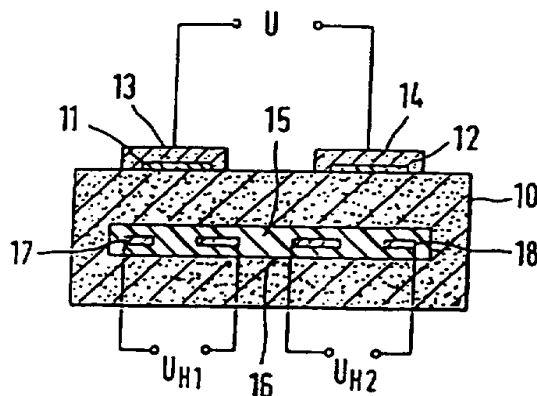
G01N 27/406

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 从气体混合物中检测气体组分浓度的传感器

[57]摘要

同于测定气体混合物中气体成分的传感器，该传感器具有可传导氧离子的固体电解质，并包括可催化气体混合物平衡稳定的第一测量电极，和非催化或只能略微催化废气平衡稳定的第二测量电极，并有用于控制测量电极温度的加热装置。第一测量电极和第二测量电极设置在固体电解质中不同的温区内，以便通过温度来设定测量电极的催化活性。该传感器特别适于监控内燃机废气排放控制系统中催化转化器的功能能力。



## 权 利 要 求 书

---

1、用于测定气体混合物中气体成分的传感器，包括固体电解质，该电解质可传导氧离子，并具有可催化气体混合物平衡稳定的第一测量电极，和非催化或仅略微催化气体混合物平衡稳定的第二测量电极，第一测量电极和第二测量电极暴露于气体混合物中，以及用于控制测量电极温度的加热装置，该传感器的特征在于，第一测量电极(11)和第二测量电极(12)设置在固体电解质上的不同温区内，以便测量电极(11, 12)的催化活性可通过温度来设定。

2、如权利要求1的传感器，其特征不在于，测量电极(12)上的温度设定能使在测量电极(12)端出现所需的混合电势。

3、如权利要求1的传感器，其特征不在于，测量电极(11)处于高温区，而测量电极(12)位于低温区。

4、如权利要求1的传感器，其特征不在于，对于测量电极(11)和测量电极(12)分别设置加热单元(18, 19)，由此可在各种情况下实现不同的热量输出。

5、如权利要求1的传感器，其特征不在于，利用固体电解质中的温度梯度，可将测量电极(11)和测量电极(12)设置在固体电解质的不同温区内。

6、如权利要求1的传感器，其特征不在于，加热装置(16)的加热导管线路的设计要能沿该加热导管线路产生不同的差热输出。

7、如权利要求1的传感器，其特征不在于，第一测

量电极 (1 1 ) 含有铂或带有铈和/ 或钯的铂合金。

8 、如权利要求1 的传感器, 其特征在于, 第二测量电极 (1 2 ) 含有金和/ 或银或带有金和/ 或银的铂合金。

9 、如权利要求1 的传感器, 其特征在于, 第二测量电极 (1 2 ) 含有铂和铋。

1 0 、根据权利要求1 -9 的传感器的用途在于监测内燃机废气排放控制系统中催化器的功能能力, 该传感器安置在废气系统中处于废气流向中的催化剂的下游。

## 从气体混合物中检测气体组分浓度的传感器

### 背景技术

本发明是基于主权利要求的一般类型的用于从气体混合物中检测气体组分浓度的传感器。该传感器特别适用于在内燃机的排放控制系统中监测催化转化器的性能。

内燃机在其排气处产生一氧化碳、氮氧化物和未燃烧或部分燃烧的烃。废气中氧气含量的测定是用常规的 $\lambda$ 探针来进行的，这种测定本身并不总能提供充分的燃料混合物燃烧质量的信息。为了各种应用，能够检测出在未完全燃烧情况下可氧化气体组分的比例是特别重要的。且不说降低排放值的范围，监测排放系统的催化转化器的性能变得越来越重要。

EP - A 2 - 4 6 6 0 2 0 公开了一种用于检测可氧化气体，特别是氢气比例的传感器，其中，一个催化尾气平衡稳定的电极（平衡电极）以及一个非催化尾气平衡稳定的电极（混合电势电极）安置在可传导氧离子的固体电解质中，并将其暴露在尾气中。上述两个电极的反电极或参比电极与参比气体相连接，该气体中的氧气浓度是已知的。由混合电势电极的混合电势与平衡电极的电势之差而得的电压可提供被测定尾气中氢气浓度信息。

德国专利公开2 3 0 4 4 6 4 描述了用于监测内燃机废气排放控制系统中催化转化器功能的传感器，其中，在可传导氧离子的固体电解质中设有催化尾气平衡稳定

的催化活性电极，以及非催化平衡稳定的催化惰性电极。在该申请案中，催化惰性电极由金或银组成，而催化活性电极由铂或铂合金组成。在其第一个实施方案中，两个电极都暴露在尾气中。在其进一步的实施例中，催化活性电极暴露在有恒定氧气分压的参比气体中。

对于已知的传感器，测量电极的催化活性完全由物质的物理常数来决定。对于这些传感器，在电极制造完毕后，要设定一个所需的活性将不再可能。

### 本发明的优点

具有主权利要求所述的特征的本发明传感器，其优点在于，该传感器的测量电极在操作过程中可通过一定的方法被设定至所需的活性。若将相同类型的传感器在不同的场合应用，其优点尤为明显。

本发明的传感器通过从属权利要求中所述的措施可得到有益的开发和改进。尤为有利的是，通过加热装置的热输出可设定测量电极的温度。有利的是，将第一测量电极保持在较高的温度，以维持合适的催化活性。另一方面，第二测量电极的温度，只要能维持足以完成相应任务的混合电势即可。随着温度的增高，第二测量电极的催化活性也增大，但同时混合电势作用下降。为设定混合电势，可根据尾气的组成，采用不同的测量电极，不催化或只略微催化气体混合物的平衡稳定。如果电极没有或仅有很低的催化活性，那么非常适于作为测量尾气中游离氧的测量电极。适用的电极材料的例子为铌铂合金。另一种测量电极的材料是，例如，金/或银或带有金和/或银的铂合金，这种材料能在 $O_2$ 和CO或HC之间同时进行反应。将两个或更多的测量电极串联可

另外增大测量信号。

## 附图

附图所示为本发明的两个实施方案，其更详细内容将在以下进行描述。图1为本发明传感器的横截面图；图2为根据图1的传感器的特征曲线，其中的一个测量电极指示尾气中的游离氧的量；图3为根据图1的传感器的特征曲线，其中的一个测量电极的催化活性是通过氧气与其他气体成分之间的同时反应来确定的；图4为根据图1的传感器的横截面图，但其带有参比电极；图5为作为第二实施方案的本发明的传感器的平面图；图6为根据图4的传感器的特征曲线，其中的一个测量电极指示尾气中的游离氧的量；及图7为根据图4的传感器的特征曲线，其中的一个测量电极的催化活性是通过氧气与其他气体成分之间的同时反应来确定的。

图1的传感器包括传导氧离子的固体电解质10，该电解质由例如用 $Y_2O_3$ 稳定的 $ZrO_2$ 制成，并且在其上设置第一测量电极11，该电极是催化活性的，也就是说催化尾气平衡稳定（催化电极），以及第二测量电极12，该电极是催化惰性的，也就是说不催化或仅很小程度地催化尾气的平衡稳定（混合电势电极）。

平衡电极11含有，例如铂或添加有铈或钯的铂合金。

在平衡电极11上铺有第一多孔陶瓷保护层13，而在混合电势电极12上铺有第二多孔陶瓷保护层14。保护层13，14由例如 $Al_2O_3$ 组成，第一层13通过添加催化物质或催化促进剂而变得有活性，而且该层对于平衡电极11来说起到上游催化剂的作用。

由保护层1 3 导致的扩散抑制还具有限制到过平衡电极1 1 的气体的量的作用，由此有利用达到平衡稳定。

混合电势电极1 2 的两种构型可为：

A 型：组成混合电势电极1 2 的合适物质，对于可氧化的气体组分来讲，不具有催化活性，或仅具较低的催化活性，但是能优先吸附氧气。例如含有钯和铋的电极可表现出如此的性质。

B 型：混合电势电极1 2 含有金和/ 或银或带有金和/ 或银的铂合金。这种物质具有以下功效，即至少抑制了因和C O / 或H C 的氧化及N O<sub>x</sub> 的还原而发生的催化转化。可氧化气体组分吸附在例如混合电势电极1 2 之上，这就使得气体混合物中存在的氧气不能到达或很难到达混合电势电极1 2 。另外，气体混合物中存在的氧气与例如C O 反应生成C O<sub>2</sub> 。因此就造成在三相界面上没有或仅有很少量的氧离子形成。

根据图1 的传感器进一步含有加热装置1 6 ，该加热装置位于固体电解质1 0 之中，并嵌在电绝缘物1 5 之中。加热装置1 6 包括第一电阻加热器1 7 和第二电阻加热器1 8 ，这两个加热器分别以第一加热器电压U<sub>H1</sub> 和第二加热器电压U<sub>H2</sub> 相互独立运行。两个电阻加热器1 7 ，1 8 的加热电路是按以下方式设置的，第一电阻加热器1 7 的温度范围影响平衡电极1 1 ，而第二电阻加热器1 8 的温度范围影响混合电势电极1 2 。这可通过将第一电阻加热器设置在平衡电极1 1 之下，而第二电阻加热器1 8 设置在混合电势电极之下来实现。在各种情况下，通过使用多个分隔的加热器，以及通过基于加热器电压U<sub>H1</sub> 和U<sub>H2</sub> 的控制装置（未示出），使得各区域的温度可单独或联合控制，从而可将测量电

极1 1，1 2 之一上的温度进行有选择地设定。

对于如图1 的传感器，平衡电极1 1 与混合电势电极1 2 的电势差以测量信号 $U$ 测知。对于A型的混合电势电极1 2，测量信号 $U$ 具有如图2 所示的变化曲线，测量信号 $U$ 由 $U_G - U_M$ 形成，其中， $U_G$ 为平衡电极1 1 的电势，而 $U_M$ 为混合电势电极1 2 的电势。对于非活性催化剂， $\lambda$ 值 $< 1$ 时电势差很高。随着催化剂活性的增加，电势差减小到几乎等于零。若所有的混合电势电极1 2 为B型，则情况相似。根据图2，对于非活性催化剂，在 $\lambda$ 值 $> 1$ 时将产生高电势差，其测量信号 $U$ 由 $U_M - U_R$ 形成，随着催化剂活性的增加，电势差也减小，在完全活性催化剂的情况下，电势差几乎为零。

对于根据图2 的实施方案，传感器除了有平衡电极1 1 和混合电势电极1 2 之外，还有参比电极2 4，该电极同样有利地由可催化气体混合物平衡稳定的材料制成，并且暴露于在对照管2 3 中的参比气体。对照管2 3，例如，与大气相连，这样空气即可作为参比气体。加热装置1 6 的结构与图1 所示的实施方案相同。由于对照管2 3 位于固体电解质1 0 之中，电阻加势器1 7，1 8 与平衡电极1 1 和混合电势电极1 2 之间的距离加大，这就可以想象得到，与图1 的传感器相比，其热输出必须增加，以提高相应的温度梯度。

对于图2 的传感器，平衡电极1 1 与参比电极2 4 之间产生的电动势测知为测量信号 $U_G$ ，而混合电势电极1 2 与参比电极2 4 之间产生的电动势测知为测量信号 $U_M$ 。

图5 所示为根据本发明的传感器的再一个实施方案，其中，加势装置1 6 为一个普通的电阻加热器1 9。在

该实施方案中，平衡电极1 1 和混合电势电极1 2 安装在固体电解质1 0 之上，但处于电阻加热器1 9 的不同温度区域。该实施方案利用固体电解质1 0 中存在的温度梯度，使正在加热导管线路2 0 上的温度比在输送导管2 1 上的温度高。混合电势电极1 2 位于固体电解质1 0 上远离加热导管线路2 0 和/或在输送导管2 1 上，处在低温区内。而且，通过特别的加热器分布，或通过特殊的加热器设计，即可利用沿电阻加热器的加热导管线路上的不同差热器输出来实现针对平衡电极1 1 和混合电势电极1 2 的在固体电解质1 0 之中或之上的选择性温度分布。

根据平衡电极1 1 或混合电势电极1 2 在固体电解质1 0 中不同温度区域的设置，测量电极1 1 ， 1 2 的催化活性可以以温度为基础按一定的方式来设定。

图6 所示为如图2 的传感器的特征曲线，该传感器带有A 型的混合电势电极1 2 。该特征图表明了平衡电极1 1 的测量信号 $U_{G1}$  的信号变化，及混合电势电极1 2 的测量信号 $U_{M1}$  和 $U_{M1}'$  的信号变化。测量信号 $U_{G1}$  和 $U_{M1}$  是通过设置于在尾气流向中的催化剂下游的传感器来测定的。通过设置于在尾气流向中的催化剂的上游的传感器，混合电势电极1 2 的电动势可测知为测量信号 $U_{M1}'$  。在催化剂上游测知的测量信号 $U_{M1}'$  的特征在于具有0 %效率的催化剂的特征曲线，也就是说，它表明催化剂完全不具催化能力。由于吸附在混合电势电极1 2 上的氧，在 $\lambda < 1$  时在参比电极2 4 与混合电势电极1 2 之间存在很小的电势差。由平衡电极测知的测量信号 $U_{G1}'$  ，在 $\lambda = 1$  的平衡态时，具有 $\lambda$  值不连续性。在催化活性平衡电极1 1 端，若不考

虑用于燃烧后的催化剂的状态，氧气分压总为负值。在这种情况下，由于平衡电极1 1 保证气体混合物的完全转化，氧气分压与热力学平衡分压相一致。

如果催化剂不再具有活性，尾气中的氧气分压就要增加。在此情况下，在平衡电极1 1 的三相界面上实际上没有任何变化。另一方面，在混合电势电极1 2 端，氧气分压依赖于催化剂的催化活性。如果催化剂活性完全，在此电极端的氧气分压也相对低，这样，在此情况下，混合电势电极的特征曲线可认为至少接近于平衡电极1 1 的测量信号 $U_{G1}$  的变化。

随着催化剂催化活性的下降，催化剂下游的尾气中的氧气分压增加，这样，在A型混合电势电极1 2 的三相界面上，电势差减小。测量信号 $U_{M1}$  的特征曲线变得更平。在催化剂的效率为例如90%时，图6中以虚线画的特征曲线与测量信号 $U_{M1}$  的变化曲线相一致。

图7所示为带有B型混合电势电极的传感器的特征曲线。对于平衡电极1 1 的测量信号 $U_{G2}$  的变化曲线，在此情况下与在涉及图6的曲线讨论中所述的相同。由安置于在尾气流向中的催化剂上游的传感器所测知的混合电势电极1 2 的测量信号 $U_{M2}$  ，在此情况下具有当电势几乎与在富尾气中的 $\lambda$ 探针 ( $\lambda < 1$ ) 的电压相一致时的变化曲线。当 $\lambda$ 值增大时，该变化曲线仅减少很小，这是因为相对较高的电势差由于在混合电势电极1 2 端发生的同时反应能得以几乎完全地保留。

如果催化剂的活性完全，在处于催化剂下流的混合电势电极1 2 端的氧气分压也较低。这样，如果在催化剂活性完全的情况下使用B型混合电势电极1 2 ，就可以测得几乎与平衡电极1 1 的测量信号 $U_{G2}$  相一致的

混合电势电极1 2 的测量信号。随着催化剂催化效率的降低，在  $\lambda > 1$  的范围内混合电势电极1 2 的电势增加。虚线的特征曲线表示为在催化效率为例如90%时的测量信号。

将测量信号  $U_{G1}$  和  $U_{M1}$  或  $U_{G2}$  和  $U_{M2}$  输入计算电路（未示出），并将他们互相比较。从两个测量信号的对比中就可得到催化剂的效率，若测量信号间的差值增大，效率则下降。

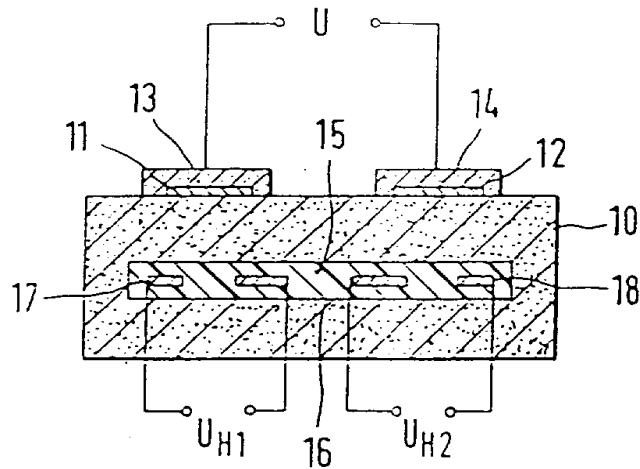


图1

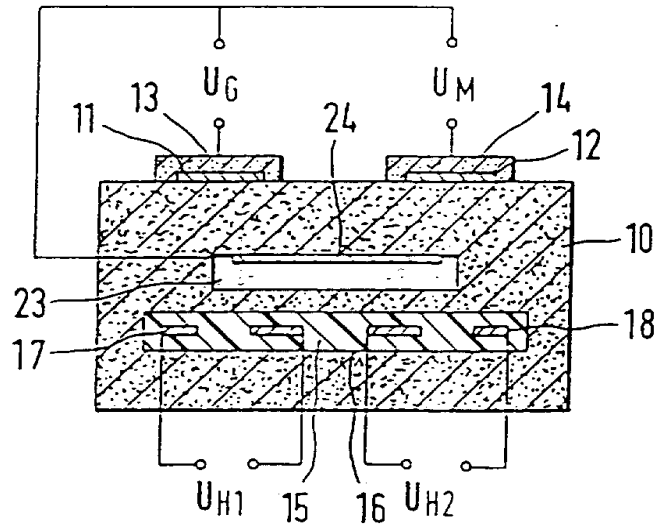


图4

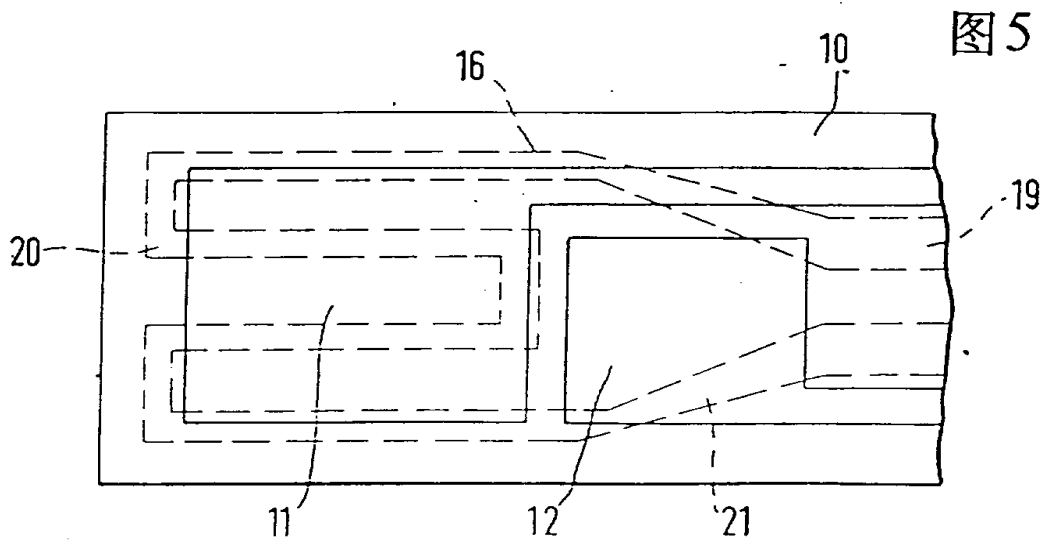


图5

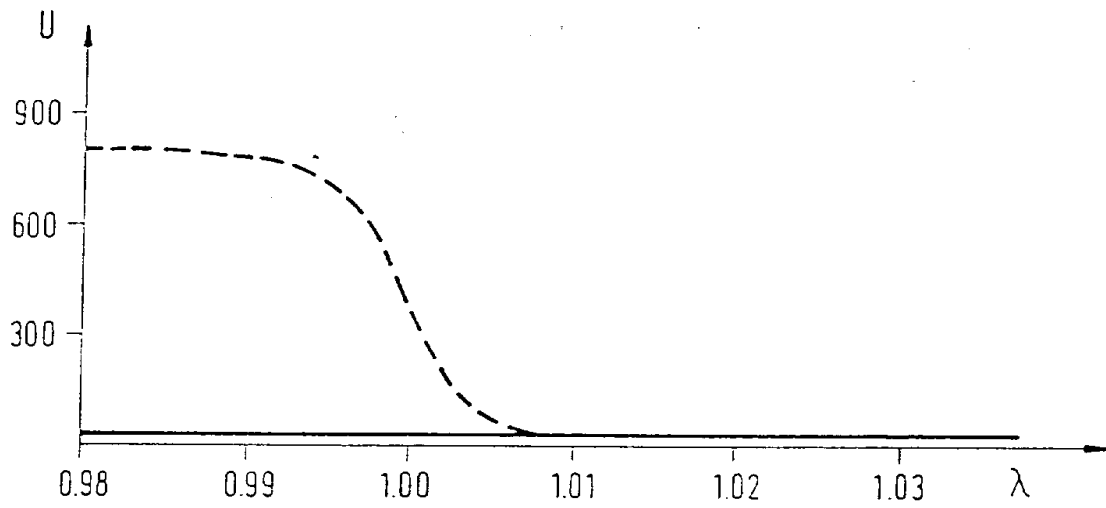


图2

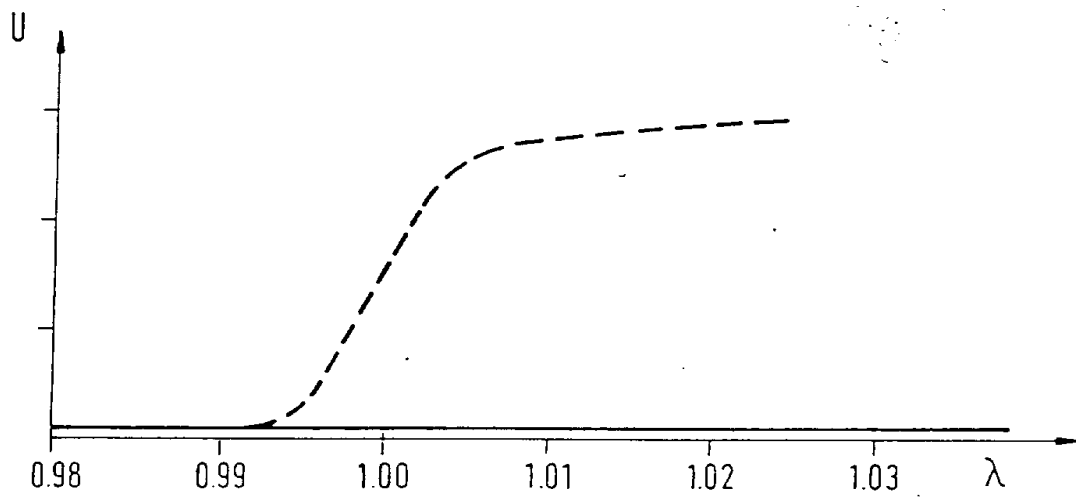


图3

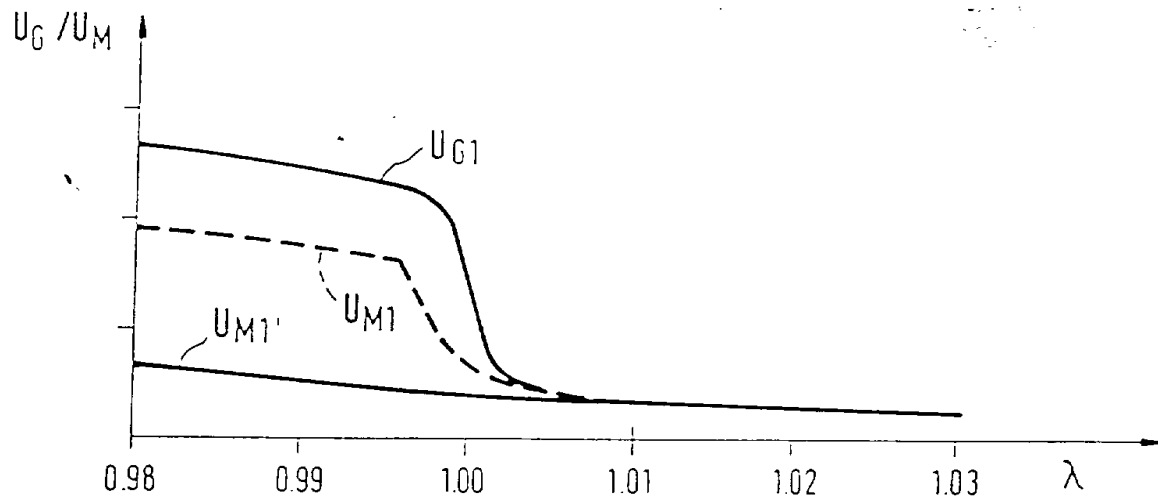


图6

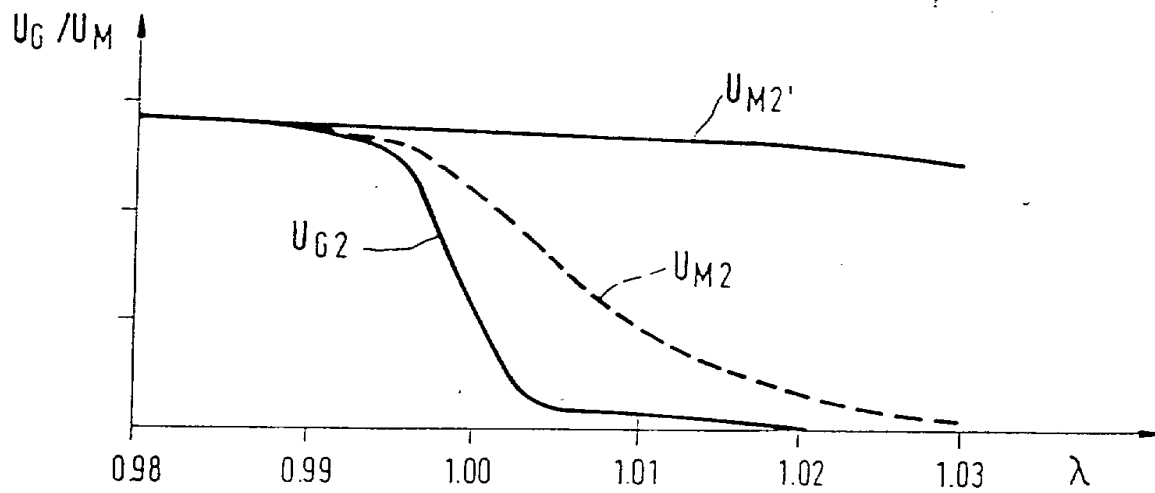


图7