

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 154**

51 Int. Cl.:

G01N 27/407 (2006.01)

G01N 27/41 (2006.01)

G01N 27/417 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2009 PCT/EP2009/057935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2010 WO10003826**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2009 E 09779935 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2300812**

54 Título: **Elemento sensor y procedimiento para determinar componentes gaseosos en mezclas gaseosas y su utilización**

30 Prioridad:

10.07.2008 DE 102008040314
05.12.2008 DE 102008044374

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2017

73 Titular/es:

ROBERT BOSCH GMBH (100.0%)
Postfach 30 02 20
70442 Stuttgart, DE

72 Inventor/es:

LIEMERSDORF, DIRK;
CLASSEN, THOMAS y
SILLMANN, BENJAMIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 614 154 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Elemento sensor y procedimiento para determinar componentes gaseosos en mezclas gaseosas y su utilización

La invención hace referencia a un elemento sensor y a un procedimiento para determinar componentes gaseosos en mezclas gaseosas y su utilización, según el preámbulo de las reivindicaciones independientes.

5 Estado de la técnica

En el curso de una legislación medioambiental en progreso aumenta la necesidad de sensores, con cuya ayuda puedan determinarse incluso las más pequeñas cantidades de sustancias nocivas. A este respecto juegan un gran papel sobre todo los procedimientos de medición, que hagan posible la determinación de sustancias nocivas gaseosas en el margen ppm. Sin embargo, aquí supone un requisito particular la determinación del contenido en
10 óxidos azoicos en los gases de combustión, a causa del elevado porcentaje de oxígeno presente en paralelo. Esto tiene importancia para un posible empleo como sensor OBD para cumplir la venidera legislación sobre gases de escape, ya que en este contexto se prescriben unos valores límite para óxidos azoicos, que están situados por debajo del límite de resolución de los sensores de gas de electrolito sólido que pueden adquirirse actualmente.

Para tener en cuenta este problema, puede deducirse por ejemplo del documento DE 10 2007 050 119 A todavía no publicado un dispositivo de acumulación para un elemento sensor, para la determinación cualitativa o cuantitativa en particular de óxido azoicos en una mezcla gaseosa. El dispositivo de acumulación descrito en el mismo o el elemento sensor contenido en el mismo se basa en la idea de que los componentes gaseosos a determinar, que se presentan en una mezcla gaseosa a analizar solamente en una concentración pequeña, se acumulan durante cierto periodo de tiempo. Para ello se prevé dentro del elemento sensor un dispositivo de acumulación, que es resistente al
15 envenenamiento y a los cambios de temperatura.

La determinación de los componentes gaseosos a detectar se realiza discontinuamente, en donde en una fase de recogida en primer lugar se acumula el componente gaseoso a determinar en un medio de acumulación y se detecta el estado de acumulación de este medio de acumulación. En una siguiente fase de regeneración se extrae después de nuevo del medio de acumulación el componente gaseoso acumulado a detectar, por ejemplo mediante aumento de temperatura. Alternativamente puede detectarse el componente gaseoso a detectar, liberado durante la fase de regeneración, y establecerse su concentración.
25

Asimismo se conoce del documento EP 1 739 416 A2 un sensor para determinar componentes gaseosos en mezclas gaseosas, que puede usarse entre otras cosas para determinar óxidos azoicos. El sensor de gas descrito comprende varias celdas electroquímicas y una cámara con afluencia limitada, en la que se encuentra una atmósfera gaseosa de referencia como punto de referencia para determinar los componentes gaseosos a detectar. En esta cámara con afluencia limitada se encuentran unos electrodos interiores de celdas electroquímicas, con cuya ayuda puede determinarse el contenido de componentes gaseosos a detectar mediante un método voltamétrico.
30

Se conocen sensores adicionales de los documentos DE 10115872 A1, DE 10 2004 042 027 A1, DE 199 32 048 A1, DE 39 17 710 A1, DE 102006 014 681 A1 y EP 1 635 171 A2.

35 Descripción de la invención

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un elemento sensor, respectivamente un procedimiento para determinar componentes gaseosos en mezclas gaseosas, que permita determinar componentes gaseosos con menor concentración en una mezcla gaseosa, junto a por ejemplo mayores cantidades de oxígeno.

El objeto en el que se basa la invención es resuelto de forma ventajosa mediante un elemento sensor, respectivamente mediante un procedimiento con las características de las reivindicaciones independientes. Para ello se acumula conforme a la invención una cantidad de oxígeno, equivalente al componente gaseoso a determinar, en una cámara interior obturada estanca a los gases del elemento sensor. A continuación se realiza una extracción del oxígeno acumulado mediante la aplicación de una tensión de bombeo a una celda de bombeo electroquímica del elemento sensor, en donde el oxígeno se extrae de la cámara interior obturada estanca a los gases del elemento
40 sensor.
45

La ventaja particular de este modo de proceder consiste en que, a causa de la acumulación de una cantidad de oxígeno equivalente a la cantidad de componente gaseoso a determinar, se genera una mayor cantidad absoluta de gas equivalente al componente gaseoso a detectar, de tal manera que se mejora claramente la precisión de medición a causa de una relación señal/ruido más favorable.

Frente a la solución ya propuesta en el estado de la técnica, en el caso presente no se acumula el componente gaseoso a detectar propiamente dicho, sino una cantidad de oxígeno equivalente al mismo. Esto ofrece la ventaja de

que el oxígeno es termodinámicamente claramente más estable en comparación con componentes gaseosos de menor concentración como óxidos azoicos, hidrocarburos y amoniaco. De este modo y también a causa de la separación espacial entre la zona de acumulación y la mezcla gaseosa a determinar, se minimiza el riesgo de que durante la fase de acumulación se pierda cierto porcentaje del componente gaseoso a detectar a causa del escape.

5 Para una medición final de la cantidad de gas se dispone por lo tanto de toda la cantidad de gas acumulado de una determinación.

Unas formas de realización adicionales de la presente invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

De esta forma es ventajoso que la acumulación de una cantidad de oxígeno equivalente a la cantidad de componente gaseoso a detectar se realice mediante una celda de bombeo electroquímica, uno de cuyos electrodos esté expuesto a la mezcla gaseosa a detectar y cuyo otro electrodo esté expuesto a una cámara interior obturada, estanca a los gases, del elemento sensor. De este modo puede garantizarse un transporte definido de iones de oxígeno, a través de capas de electrolito sólido del elemento sensor, en la cámara interior obturada, estanca a los gases, del elemento sensor. Conforme a una forma de realización particularmente sencilla, los electrodos de esta celda de bombeo electroquímica están unidos entre sí a través de una resistencia ajustable.

15 Esta forma de realización hace posible el funcionamiento de la celda de bombeo electroquímica como una llamada celda de bombeo autónoma. En este caso no es necesario transmitir externamente una tensión de bombeo a la celda de bombeo electroquímica. Más bien la tensión de bombeo resulta de diferencias de concentración entre la mezcla gaseosa a detectar y la atmósfera gaseosa existente en la cámara interior obturada, estanca a los gases, del elemento sensor.

20 El nivel de esta actividad de bombeo puede ajustarse mediante el equilibrado de la resistencia óhmica, a través de la cual están cortocircuitados los dos electrodos de bombeo de la celda de bombeo electroquímica. Al prescindir de una tensión de bombeo transmitida externamente a los electrodos de la celda de bombeo electroquímica se produce un diseño del sensor simplificado, ya que puede prescindirse de un contactado externo de los electrodos.

25 Asimismo es ventajoso que el electrodo de bombeo de la celda de bombeo electroquímica, expuesto a la mezcla gaseosa a detectar, esté configurado como un llamado electrodo de potencia mixto. El término electrodo de potencial mixto significa el mismo presenta una actividad catalítica limitada, de tal manera que los componentes gaseosos de una mezcla gaseosa – al contrario que en los electrodos catalíticamente activos como por ejemplo los electrodos de platino – no reaccionan entre ellos con la configuración del estado de equilibrio termodinámico. Más bien el material de los electrodos de potencial mixto conduce a que se inhibe cinéticamente un ajuste del equilibrio termodinámico.

30 De esta manera pueden verificarse por ejemplo componentes gaseosos reducibles de una mezcla gaseosa junto a otros componentes gaseosos, por ejemplo oxidables, de una mezcla gaseosa. Si se utilizara un electrodo catalíticamente activo sólo podrían verificarse sin embargo, por el contrario, productos de reacción de ambos gases como por ejemplo agua o monóxido de carbono.

35 Conforme a otra forma de realización ventajosa está prevista, dentro de la cámara interior obturada estanca a los gases del elemento sensor descrita, una capa de un material que acumula oxígeno, p.ej. cerámico.

40 La ventaja de esta forma de realización consiste en que, durante una fase de recogida se bombea oxígeno continuamente electroquímico en una cámara interior obturada, estanca a los gases, del elemento sensor. Durante este proceso cabe esperar un aumento de presión o un aumento de la concentración de oxígeno, según el dimensionado de la cámara interior. Esto conduce directamente a una disminución de la potencia de bombeo de la celda de bombeo electroquímica participante en el transporte del oxígeno en la cámara interior obturada, estanca a los gases, del elemento sensor. Sin embargo, si en el interior de la cámara interior obturada, estanca a los gases, del elemento sensor se prevé un material que acumula oxígeno, el mismo absorbe el oxígeno transportado en el interior de la cámara interior obturada, estanca a los gases, y éste está disponible de forma absorbida para una determinación.

45 Conforme a una forma de realización particularmente ventajosa está previsto en este caso otro elemento de caldeo, que está posicionado en la zona de la capa citada de un material cerámico que acumula oxígeno, de tal manera que esta capa se calienta durante el proceso de medición y entrega el oxígeno acumulado para una medición a la fase gaseosa de la cámara interior obturada, estanca a los gases, del elemento sensor. De este modo pueden acumularse grandes cantidades de oxígeno, de tal manera que se obtiene una señal de sensor particularmente precisa del elemento sensor.

50 Conforme a la invención la medida para mejorar la precisión de medición del elemento sensor descrito consiste en prever, dentro del elemento sensor, otra cámara de gas interior en forma de una cámara de gas de medición, que esté en contacto conductor de fluido con la mezcla de gas a determinar, en donde en esta cámara de gas de

medición está previsto un electrodo de otra celda electroquímica del elemento sensor, que descompone catalíticamente el oxígeno molecular contenido en la mezcla gaseosa.

- 5 De esta manera puede extraerse selectivamente del gas de medición el oxígeno contenido en la mezcla gaseosa, sin que se descomponga el componente gaseoso a detectar. De este modo se mejora la relación de concentración entre el componente a detectar y el oxígeno contenido en la mezcla gaseosa, de tal manera que se obtiene una menor sensibilidad cruzada al oxígeno.

Descripción breve del dibujo

Aquí muestran:

- la figura 1 un corte longitudinal esquemático a través de un elemento sensor,
- 10 la figura 2 una exposición esquemática del conexionado de un elemento sensor conforme a la figura 1,
- la figura 3 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una primera variante del elemento sensor representado en la figura 1,
- la figura 4 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una segunda variante del elemento sensor representado en la figura 1,
- 15 la figura 5 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una tercera variante del elemento sensor representado en la figura 1,
- la figura 6 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una cuarta variante del elemento sensor representado en la figura 1,
- la figura 7 una exposición en una vista en planta del elemento sensor representado en la figura 6,
- 20 la figura 8 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una quinta variante del elemento sensor representado en la figura 1, así como una exposición en una vista en planta y una exposición esquemática del conexionado del mismo,
- la figura 9 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor,
- la figura 10 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una primera variante del elemento sensor representado en la figura 9,
- 25 la figura 11 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una segunda variante del elemento sensor representado en la figura 9,
- la figura 12 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor conforme a la presente invención,
- la figura 13 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una primera variante del elemento sensor representado en la figura 12,
- 30 la figura 14 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una segunda variante del elemento sensor representado en la figura 12,
- la figura 15 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una tercera variante del elemento sensor representado en la figura 12,
- 35 la figura 16 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a una cuarta variante del elemento sensor representado en la figura 12,
- la figura 17 un corte longitudinal esquemático de un elemento sensor, conforme a otra forma de realización de la presente invención.

Descripción de los ejemplos de realización

En la figura 1 se ha representado a modo de ejemplo un elemento sensor. El elemento sensor 10 comprende por ejemplo un cuerpo de sensor 11 cerámico, que está formado de forma preferida por varias capas de electrolito sólido. Como material de electrolito sólido se utiliza por ejemplo dióxido de zirconio estabilizado o parcialmente estabilizado con óxido de itrio.

5 La forma integrada del cuerpo cerámico plano del elemento sensor 10 se produce a este respecto mediante la unión por laminado de láminas cerámicas impresas con capas funcionales y el vitrificado a continuación de la estructura laminada.

10 El elemento sensor 10 presenta una cámara interior 14 obturada estanca a los gases. La misma no está en contacto conductor de fluido, de forma preferida, ni con una mezcla gaseosa a determinar ni con una atmósfera de gas de referencia ni con el aire ambiente.

15 En la cámara interior 14 se encuentra un primer electrodo de bombeo interior 12a que, junto con un primera electrodo de bombeo exterior 12b, forma una celda de bombeo electroquímica. Por celda de bombeo electroquímica se entiende a este respecto una disposición de al menos dos electrodos en contacto con una capa de electrolito sólido, en donde los mismos se usan, a causa de una tensión de bombeo aplicada, para el transporte electroquímico de iones de oxígeno a través de la citada capa de electrolito sólido.

20 El primer electrodo de bombeo exterior 12b está posicionado por ejemplo sobre una gran superficie del elemento sensor 10, en contacto con una mezcla gaseosa a determinar. Para proteger el primer electrodo de bombeo exterior 12b, el mismo está equipado de forma preferida con una capa protectora porosa 13. El primer electrodo de bombeo exterior 12b está realizado p.ej. con un material catalíticamente activo como por ejemplo platino, paladio, iridio, tantalio o sus aleaciones o comprende un material de electrodo de potencial mixto, que es al menos en parte catalíticamente inactivo, como oro, plata, cobre o zinc, respectivamente sus aleaciones.

25 El elemento sensor 10 comprende asimismo un canal de gas de referencia 20, que está en contacto con una atmósfera de gas de referencia, que puede estar formada por ejemplo por la atmósfera del aire. En el canal de gas de referencia 20 está posicionado por ejemplo un segundo electrodo de bombeo exterior 15b que, junto con un segundo electrodo de bombeo interior 15a posicionado en la cámara interior 14, forma una segunda celda de bombeo electroquímica.

Para hacer posible una relación del elemento sensor 10 a una temperatura de funcionamiento de por ejemplo 400 a 1.000 °C, el elemento sensor 10 presenta asimismo un elemento de caldeo 16, que está rodeada por ejemplo por una capa 17 de un material cerámico, eléctricamente aislante, como por ejemplo óxido de aluminio.

30 El conexionado del elemento sensor representado está reproducido en una forma de realización a modo de ejemplo en la figura 2. A este respecto el elemento sensor 10 se hace funcionar por ejemplo en un modo de funcionamiento alternativo, en el que puede diferenciarse una fase de acumulación y una fase de inicialización. Durante la fase de acumulación se lleva mediante la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12b, a la hora de determinar componentes gaseosos reducibles de una mezcla gaseosa como oxígeno, óxido de azufre o azoico, una cantidad de oxígeno equivalente a un componente gaseoso a determinar a la primera cámara interior 14 del elemento sensor 10. A la hora de determinar componentes gaseosos oxidables de una mezcla gaseosa como hidrógeno, hidrocarburos o amoníaco se extrae electroquímicamente, por el contrario, oxígeno desde la primera cámara interior 14.

40 Para ello se aplica por ejemplo a los electrodos de bombeo 12a, 12b de la primera celda de bombeo electroquímica una tensión de bombeo U_{bomb} , que está dimensionada de tal manera, que sobre la superficie del primer electrodo de bombeo exterior 12b se produce una descomposición electroquímica del componente gaseoso a detectar, mediante la liberación de oxígeno en el caso de componentes gaseosos reducibles o la admisión de oxígeno en el caso de componentes gaseosos oxidables.

45 El oxígeno liberado se transforma sobre la superficie de electrodo del primer electrodo de bombeo exterior 12b en iones de óxido y se transporta, a través del cuerpo de electrolito sólido 11 del elemento sensor 10, hasta el primer electrodo de bombeo interior 12a. Allí se vuelve a formar oxígeno molecular electroquímico. Este se acumula en la cámara interior 14. A este respecto puede estar prevista, conforme a una primera variante de procedimiento, la fase de acumulación durante un periodo de tiempo fijo t .

50 En la fase de medición que viene a continuación se realiza después un transporte electroquímico de oxígeno desde la primera cámara interior 14, por ejemplo hasta el canal de gas de referencia 20. Esto se realiza de forma preferida mediante la segunda celda de bombeo electroquímica 15a, 15b. A este respecto se transforma el oxígeno molecular acumulado en la cámara interior 14 sobre la superficie del segundo electrodo de bombeo interior 15 en iones de óxido y se transporta, a través del cuerpos de electrolito sólido 11 del elemento sensor 10, en donde puede volver a formarse oxígeno molecular sobre la superficie de electrodo del segundo electrodo de bombeo exterior 15b. Con

esta finalidad se aplica a la segunda celda de bombeo electroquímica 15a, 15b una tensión de bombeo $U_{\text{Ref}, 1}$ correspondiente.

Al mismo tiempo se realiza por ejemplo mediante un amperímetro 22 una determinación de la corriente de bombeo que fluye entre los electrodos de la segunda celda de bombeo electroquímica 15a, 15b de la cantidad de carga transferida. Estas representan una medida de la cantidad absoluta del oxígeno molecular acumulado en la cámara interior 14 y de este modo, al mismo tiempo, una medida de la cantidad absoluta de componente gaseoso a determinar correspondiente a la misma. Un método alternativo de medición consiste en la detección de una tensión de Nernst aplicada a los electrodos de la segunda celda de bombeo electroquímica 15a, 15b. A este respecto se detecta el intervalo de tiempo que transcurre desde el inicio de la acumulación hasta que se consigue una tensión de Nernst prefijada en los electrodos de la segunda celda de bombeo electroquímica. Este intervalo de tiempo se correlaciona también con una cantidad absoluta prefijada del componente gaseoso a determinar.

De este modo puede determinarse con mucha precisión, a través del paso intermedio de una fase de acumulación, el contenido absoluto de componente gaseoso a detectar que llega dentro de la fase de acumulación a la zona sensitiva del elemento sensor 10. Esto hace posible también determinar componentes gaseosos, que se presentan en unas concentraciones tan solo muy pequeñas en una mezcla gaseosa a determinar.

Si durante la fase de medición se interconecta adicionalmente el primer electrodo de bombeo interior 12a al segundo electrodo de bombeo exterior 15b, para formar otra celda de bombeo electroquímica, puede producirse por ejemplo durante la fase de medición, mediante la aplicación de una tensión de bombeo $U_{\text{Ref}, 2'}$ correspondiente, que se corresponde por ejemplo con la tensión de bombeo $U_{\text{Ref}, 1}$ aplicada en la fase de medición a los electrodos de la segunda celda de bombeo electroquímica 15a, 15b, un transporte adicional de oxígeno acumulado desde la primera cámara 14 al canal de gas de referencia 20.

Esto acelera la extracción del oxígeno molecular acumulado en la cámara interna 14 durante la fase de acumulación. La aceleración de este proceso se basa fundamentalmente en una mayor superficie de electrodo total, que se forma a partir de las superficies de electrodo del primer y del segundo electrodo de bombeo interior 12a, 15a. Al mismo tiempo se ajusta en la cámara interior 14 una presión parcial de oxígeno comparable fundamentalmente en todas las zonas. Es deseable una duración corta de la fase de medición, ya que durante la misma el elemento sensor es fundamentalmente ciego y no aprecia ninguna variación adicional de la concentración de componente gaseoso a detectar en la mezcla gaseosa a determinar. Una fase de medición corta acorta de este modo de forma deseable el ciclo de medición, compuesto por la fase de acumulación y la fase de medición, sin perder precisión de medición.

El conexionado propuesto, con la formación de otra celda de bombeo electroquímica 12a, 15 b hace también posible, sin embargo, ajustar diferentes presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas parciales de la cámara interior 14. Si se elige $U_{\text{Ref}, 2}$ a diferencia de $U_{\text{Ref}, 1}$, se produce dentro de la cámara interior 14 un gradiente de concentración de oxígeno. Mediante esta distribución no homogénea de forma definida del contenido de oxígeno dentro de la cámara interior 14 pueden expresarse características de medición aisladas del elemento sensor 10 unas con independencia de las otras.

De esta manera puede influirse por ejemplo en la correlación entre el primer electrodo de bombeo interior 12a y el estado de la cámara interior 14, determinado mediante el segundo electrodo de bombeo interior, por medio de que la composición de gas en la zona del primer o del segundo electrodo de bombeo interior 12a, 15a puede elegirse específicamente de forma diferenciada y, de este modo, puede influirse en la relación entre la cantidad de gas acumulada en la zona del primer o del segundo electrodo de bombeo interior 12a, 15a y el volumen de cámara de la cámara interior 14. Asimismo este conexionado hace posible influir en el proceso de bombeo que se desarrolla durante la fase de acumulación, entre los electrodos de la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12b, en particular ya en el estado inicial.

Mediante una elección apropiada de la tensión de bombeo $U_{\text{Ref}, 1}$ puede preseleccionarse la presión parcial de oxígeno, que debe imperar como punto de partida de una subsiguiente fase de acumulación dentro de la cámara interior 14. De esta manera se influye en el espacio de tiempo, que es necesario para acumular una cantidad determinada de oxígeno dentro de la primera cámara 14.

Asimismo puede influirse durante la fase de inicialización, mediante la elección de una tensión de bombeo $U_{\text{Ref}, 2}$ adecuada, en el comportamiento de la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12b.

Durante la fase de inicialización puede elegirse diferente, según el modo de funcionamiento, la tensión de bombeo $U_{\text{Ref}, 2}$ aplicada a la otra celda de bombeo electroquímica 12a, 15b. De este modo es por ejemplo posible mantener constante $U_{\text{Ref}, 2}$ durante la fase de inicialización. De esta manera puede influirse específicamente en el estado y en las características o en el estado inicial de la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12b.

5 Conforme a otra variante se elige la tensión de bombeo $U_{Ref, 2}$ aplicada a la otra celda de bombeo electroquímica 12a, 15b durante la fase de inicialización de tal manera, que la tensión de bombeo U_{bomb} aplicada a la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12b asume un valor definido durante la fase de inicialización, que se corresponde con el por ejemplo un valor inicial de una fase de acumulación que sigue a la fase de inicialización. La ventaja de este modo de funcionamiento consiste en que p.ej, la acumulación puede iniciarse con independencia de la composición de la mezcla gaseosa a determinar, con unas condiciones iniciales comparables.

10 Una tercera variante adicional consiste en que la tensión de bombeo $U_{Ref, 2}$ aplicada a la otra celda de bombeo electroquímica 12a, 15b, p.ej. durante la fase de inicialización, se elige de tal modo que entre el primer electrodo de bombeo interior 12a y otro electrodo, que no debe asociarse a la primera o segunda celda de bombeo electroquímica 12a, 12b o 15a, 15b, se ajusta una diferencia de potencial en particular constante. La ventaja de este modo de funcionamiento consiste en que la relación de regulación no está prefijada por el potencial del primer electrodo de bombeo exterior 12b, dependiente del componente gaseosos a determinar, sino por el potencial p.ej. dependiente del oxígeno de otro electrodo.

15 En la figura 3 se ha reproducido una variante del elemento sensor conforme a la primera forma de realización representada en la figura 1. A este respecto los mismos símbolos de referencia designan componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 y 2.

20 El elemento sensor representado en la figura 3 comprende una primera y una segunda cámara interior 14a, 14b, que por ejemplo están posicionadas en el mismo plano de capa del cuerpo cerámico 11 del elemento sensor 10, formado por capas cerámicas. En las mismas está posicionado respectivamente un primer electrodo de bombeo interior 12a1, 12a2 así como respectivamente un segundo electrodo de bombeo interior 15a1, 15a2. A este respecto los primeros electrodos de bombeo interiores 12a1, 12a2 forman, junto con los electrodos de bombeo exteriores 12b1, 12b2 aplicados respectivamente a la gran superficie del elemento sensor, una primeras celdas de bombeo electroquímicas. A este respecto los electrodos de bombeo exteriores 12b1, 12b2 pueden protegerse, por ejemplo mediante unas capas protectoras porosas 13a, 13b contra las influencias abrasivas de la mezcla gaseosa a detectar.

25 Asimismo los electrodos de bombeo interiores 15a1, 15b2 forman, junto con los electrodos de bombeo exteriores 15b1, 15b2, unas segundas celdas de bombeo electroquímicas. El elemento sensor 10 representado en la figura 3 comprende de este modo dos zonas sensitivas configuradas fundamentalmente simétricamente, que se usan para determinar componentes gaseosos en la mezcla gaseosa a detectar.

30 Si los primeros electrodos de bombeo exteriores 12b1, 12b2 están realizados con diferentes materiales de electrodo, las primeras celdas de bombeo electroquímicas correspondientes pueden utilizarse selectivamente para determinar componentes gaseosos seleccionados de la mezcla gaseosa. Si por ejemplo uno de los primeros electrodos de bombeo exterior 12b1 se realiza como electrodo catalíticamente inactivo o como electrodo de potencial mixto, pero el otro primer electrodo de bombeo exterior 12b2 como electrodo catalíticamente activo por ejemplo de platino, en una de las primeras celdas de bombeo electroquímicas 12a1, 12b1 se transporta electroquímicamente exclusivamente el oxígeno libre de la mezcla gaseosa a detectar hasta la primera cámara interior 14a. En los electrodos de la otra primera celda de bombeo electroquímica 12a2, 12b2 se transporta, por el contrario, la suma resultante del oxígeno libre contenido en la mezcla gaseosa a detectar y del oxígeno resultante de la descomposición del componente gaseoso a detectar.

40 Si a continuación se determina la diferencia de las cantidades de oxígeno acumuladas durante la fase de acumulación en las primeras cámaras interiores 14a, 14b, la diferencia es una medida del contenido de componente gaseoso a detectar en la mezcla gaseosa.

45 Para obtener al principio de la fase de acumulación en ambas cámaras interiores 14a, 14b un contenido de oxígeno fundamentalmente idéntico, los primeros electrodos de bombeo interiores 12a1, 12a2 pueden interconectarse para formar otra celda de bombeo electroquímica, con lo que se consigue una compensación de concentración de oxígeno en las dos cámaras interiores 14a, 14b. Durante una fase de medición puede determinarse, del modo ya descrito, el contenido respectivo de oxígeno acumulado en las respectivas cámaras interiores 14a, 14b mediante la segunda celda de bombeo electroquímica 15a1, 15b1 respectiva.

50 Otra posibilidad consiste en interconectar los primeros electrodos de bombeo interiores 12a1, 12a2 o los segundos electrodos de bombeo interiores 15a1, 15a2, para formar respectivamente una celda de bombeo electroquímica, y utilizar la diferencia de concentración entre ambas cámaras interiores 14a, 14b para determinar el contenido de oxígeno.

55 Conforme a una tercera variante se interconectan los primeros electrodos de bombeo interiores 15a1, 15a2 o los segundos electrodos de bombeo interiores 15b1, 15b2, respectivamente para formar celdas de Nerst electroquímicas, y con base en las diferencias de potencial que se producen se lleva a cabo respectivamente una determinación de concentración del oxígeno en las primeras cámaras interiores 14a, 14b. Debido a que en la

primera cámara interior 14a se acumula oxígeno, cuya cantidad se corresponde fundamentalmente con la cantidad de oxígeno libre contenida en la mezcla gaseosa, y en la segunda cámara interior 14b una cantidad de oxígeno, que se corresponde con la suma entre el oxígeno libre contenido en la mezcla gaseosa y el oxígeno resultante de la descomposición del componente gaseoso a detectar, la determinación de la diferencia de las cantidades de oxígeno conduce directamente a una señal de medición, que se corresponde fundamentalmente con la cantidad del componente gaseosos a detectar.

En la figura 4 se ha reproducido otra variante del elemento sensor representado en la figura 1. A este respecto los mismos símbolos de referencia designan asimismo componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 a 3.

Debido a que la aplicación de electrodos dentro de elementos sensores cerámicos representa cierto factor de costes, la figura 4 muestra una variante del elemento sensor conforme a la primera forma de realización, cuya estructura está notablemente simplificada sin pérdida de funciones. Mientras que la estructura del cuerpo cerámico 11 del elemento sensor 10 se corresponde fundamentalmente con la reproducida en la figura 3, se reduce sin embargo notablemente el número de electrodos necesarios.

De este modo por ejemplo, en el caso del elemento sensor representado en la figura 4, una de las segundas celdas de bombeo electroquímicas está formada por uno de los primeros electrodos de bombeo exteriores 12a1 junto con el segundo electrodo de bombeo exterior 15b1 y la otra segunda celda de bombeo electroquímica por el primer electrodo de bombeo interior 12a2 con el segundo electrodo exterior 15b1 común. A causa de esta estructura de sensor puede prescindirse de los segundos electrodos de bombeo interiores 15a1, 15a2 así como a uno de los segundos electrodos de bombeo exteriores 15b2. Esto simplifica la estructura del elemento sensor.

Otra posibilidad de simplificación consiste en que en el elemento sensor representado en la figura 3, para simplificar el contactado, se cortocircuitan respectivamente las conexiones de uno de los electrodos de bombeo interiores 12a1, 15a1 o de los otros electrodos de bombeo interiores 12a2, 15a2 dentro del elemento sensor. Lo mismo es aplicable a los segundos electrodos de bombeo exteriores 15b1, 15b2. El cortocircuitado de estos electrodos puede realizarse, ya sea dentro del elemento sensor o dentro de un enchufe que contacta el elemento sensor, dentro de una línea de alimentación que conecta el enchufe por ejemplo a un aparato de control o dentro de un aparato de control. Asimismo la función de los electrodos 15b1 y 15b2 o 12a1 y 15a1 o 12a2 y 15a2 puede reunirse respectivamente en un electrodo.

En la figura 5 se ha reproducido una tercera variante del elemento sensor representado en la figura 1. A este respecto los mismos símbolos de referencia designan asimismo componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 a 4.

El elemento sensor representado en la figura 5 conforme a una tercera variante de realización se corresponde en amplias partes con el elemento sensor representado en la figura 3. Sin embargo, adicionalmente está prevista sin embargo de forma preferida en al menos una de las cámaras interiores 14a, 14b una capa de un material que absorbe oxígeno o que acumula oxígeno, respectivamente cerámica. Esta capa de un material 22a, 22b que acumula oxígeno está realizada por ejemplo con un material que acumula oxígeno, como el que se utiliza por ejemplo en los catalizadores que acumulan NOx. Como material que acumula oxígeno están previstas p.ej. cerámicas que contienen zeolitas, perovskita u óxidos de metales nobles como dióxido de paladio.

La ventaja de esta disposición consiste en que en la fase de acumulación en las cámaras interiores 14a, 14b no se produce una sobrepresión en el oxígeno introducido por bombeo, ya que conforme aumenta el contenido de oxígeno se produce una acumulación creciente del oxígeno introducido por bombeo dentro del material que acumula oxígeno de las capas 22a, 22b. Para poder determinar durante la fase de medición que viene a continuación el contenido total del oxígeno contenido en las cámaras interiores 14a, 14b y en las capas 22a, 22b, el elemento sensor 10 presenta por ejemplo adicionalmente otros elementos de caldeo 24a, 24b, con cuya ayuda durante la fase de medición las capas 22a, 22b del material que acumula oxígeno pueden calentarse por separado y, de este modo, se produce una desorción del oxígeno acumulado.

Según la elección del material que acumula oxígeno puede elegirse y ajustarse por separado y específicamente con ello la temperatura, que se garantiza mediante los elementos de caldeo 24a, 24b. A este respecto los elementos de caldeo 24a, 24b están realizados de forma preferida en una forma comparable a la del elemento de caldeo 16 y se encuentran de forma preferida en la zona de las capas 22a, 22b de un material que acumula oxígeno.

En la figura 6 se ha reproducido una cuarta variante del elemento sensor representado en la figura 1. A este respecto los mismos símbolos de referencia designan asimismo componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 a 5.

En el elemento sensor representado en la figura 6 la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12b está realizada como una llamada celda de bombeo pasiva o autónoma. El modo de funcionamiento de una celda de bombeo electroquímica autónoma se basa en que a la misma no se aplica una tensión de bombeo por ejemplo a través de una conexión externa, sino que los electrodos de esta celda de bombeo electroquímica se cortocircuitan por ejemplo a través de una resistencia óhmica y el proceso de bombeo, que se ajusta a los electrodos de bombeo de la celda de bombeo autónoma, sólo se obtiene sobre la base de diferencias de concentración de las mezclas gaseosas que hacen contacto con los electrodos de bombeo individuales de la celda de bombeo electroquímica.

En el ejemplo de realización presente se cortocircuita por ello el electrodo de bombeo interior 12a, que está expuesto a la atmósfera gaseosa en la cámara interior 14 obturada de forma estanca a los gases, a través de una resistencia óhmica 26 con el primer electrodo de bombeo exterior 12b, que está expuesto a la mezcla gaseosa determinante. A causa de la diferencia de presión parcial de oxígeno entre la mezcla gaseosa a determinar y la atmósfera gaseosa imperante en la primera cámara interior 14, se produce un proceso de bombeo electroquímico de oxígeno de forma preferida en la dirección de la cámara interior 14. A este respecto la resistencia óhmica 26 o bien está integrada en el cuerpo cerámico 11 o bien, como se ha reproducido en la figura 7, está posicionada sobre una gran superficie del elemento sensor; de forma preferida sobre la misma gran superficie sobre la que se encuentra también el primer electrodo de bombeo exterior 12b.

La forma de realización citada en último lugar permite realizar la resistencia óhmica 26 en forma de una resistencia ajustable. A este respecto la resistencia óhmica 26 está realizada en forma de dos circuitos impresos resistivos, que están puenteados mediante un gran número de puentes eléctricamente conductores 27a, 27b Si se seccionan los puentes 27a, 27b ... de forma adecuada, de tal manera que sólo uno de los puentes 27a, 27b, ... conduce a un cortocircuito de los circuitos resistivos que forman la resistencia óhmica 26, puede elegirse adecuadamente la longitud del circuito resistivo total resultante y, de este modo, ajustarse la resistencia eléctrica de la resistencia óhmica 26.

En la figura 7 se han reproducido asimismo unas superficies de contacto 29a, 29b para contactar electrodos del elemento sensor, que son guiadas hasta los correspondientes electrodos de sensor a través de unos contactos pasantes 30a, 30b y unos circuitos de líneas de alimentación no representados. El contactado del primer electrodo de bombeo interior 12a con la resistencia óhmica 26 se realiza a través de otro contacto pasante 30c.

En la figura 8 se ha reproducido una exposición esquemática del conexionado del elemento sensor representado en las figuras 6 y 7. A este respecto los mismos símbolos de referencia designan asimismo componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 a 7.

A este respecto se ha reproducido arriba a la izquierda una exposición en corte de un elemento sensor, que se corresponde con una variante del elemento sensor representado en la figura 6. En el elemento sensor representado en la figura 8 el canal de gas de referencia 20 no está dispuesto en un plano de capa aparte del cuerpo de sensor cerámico 11, sino de forma preferida en el mismo plano de capa que la cámara interior 14. Esto simplifica la estructura del cuerpo cerámico 11, ya que pueden omitirse una o varias capas cerámicas.

Los electrodos de bombeo de la segunda celda de bombeo electroquímica 15a, 15b están aplicados con ello de forma preferida a las paredes de la pared intermedia cerámica, que separa la cámara interior 14 del canal de gas de referencia 20. Asimismo se ha representado en esta exposición en corte un contactado 32 respecto al contactado del elemento de caldeo 16. Además de esto se ha posicionado en la cámara interior 14 una capa de un material 22 que absorbe oxígeno.

La figura 8 muestra asimismo abajo a la izquierda una vista en planta sobre el elemento sensor conforme a la variante representada en la figura 8 y, en el lado derecho, un circuito de funcionamiento y valoración correspondiente. El mismo comprende, además de una regulación de caldeo 40, una unidad de control 42 para una conmutación controlada por tiempo, corriente, carga o tensión entre diferentes modos de medición o acumulación, una fuente de tensión U_i , una fuente de corriente I_i , un instrumento para medir la tensión U_m y un instrumento para medir la corriente I_m y, de forma preferida, unas resistencias de carga R_I . Está previsto asimismo un circuito de valoración 44.

En la figura 9 se ha reproducido otro elemento sensor. A este respecto los mismos símbolos de referencia designan asimismo componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 a 8.

El elemento sensor representado en la figura 9 presenta una forma constructiva simplificada, ya que se prescinde de la integración de un canal de gas de referencia aparte. En este caso el electrodo de bombeo exterior de la segunda celda de bombeo electroquímica 15b no está expuesto a una atmósfera de referencia de aire, sino de forma preferida a la mezcla gaseosa a detectar. Con esta finalidad el segundo electrodo de bombeo exterior 12b está dispuesto por ejemplo sobre la misma gran superficie del elemento sensor 10, sobre la que se encuentra también el primer electrodo de bombeo exterior 12b.

Una variante del elemento sensor representado en la figura 9 se ha reproducido en la figura 10. En el mismo el elemento de caldeo 16 se ha realizado en una variante asimétrica. Para hacer posible un caldeo intenso de la capa 22 prevista en la cámara interior 14 de un material que acumula oxígeno, en esta zona el elemento de caldeo 16 posee una mayor potencia de caldeo. Esto puede conseguirse mediante una mayor densidad espacial en circuitos impresos resistivos por unidad de superficie o se prevé un circuito impreso resistivo con una mayor resistencia eléctrica. De este modo puede garantizarse el calentamiento de la capa 22 que acumula oxígeno, necesario para una desorción en la fase de medición.

En la figura 11 se ha reproducido otro elemento sensor. A este respecto los mismos símbolos de referencia designan asimismo componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 a 10.

El elemento sensor reproducido en la figura 9 presenta también una forma constructiva simplificada, ya que se prescinde de la integración de un canal de gas de referencia 20 en el cuerpo cerámico 11 del elemento sensor. El elemento sensor 10 comprende fundamentalmente cuatro celdas de bombeo electroquímicas 12a1, 12b1; 12a2, 12b2; 15a1, 15a2 así como 15a2, 15b2, realizadas en gran medida idéntica o simétricamente. A este respecto los electrodos de bombeo exteriores 12b1, 12b2, 15b1 y 15b2 están protegidos de forma preferida respectivamente por unas capas protectoras porosas 13a, 13b, 13c, 13d contra influencias abrasivas de la mezcla gaseosa a detectar.

En la figura 12 se ha representado un elemento sensor conforme a una forma de realización de la presente invención. También aquí los mismos símbolos de referencia designan componentes de pieza constructiva iguales a los de las figuras 1 a 11. De las figuras 13 a 17 pueden deducirse otras variantes de esta forma de realización.

La realización del elemento sensor representado en la figura 12 se basa fundamentalmente en que la mezcla gaseosa a detectar, antes de que entre en contacto con celdas de bombeo electroquímicas del elemento sensor, que se usan para acumular oxígeno en una cámara interior 14 aparte obturada de forma estanca a los gases, se somete preconnectada en la dirección de flujo de forma preferida dentro del elemento sensor 10 a un proceso para reducir el contenido de oxígeno libre en la mezcla gaseosa a detectar.

Para ello el elemento sensor 10 presenta conforme a la figura 12 una primera cámara de gas de medición 50 y una segunda cámara de medición 52. A este respecto la primera cámara de gas de medición 50 está separada de una mezcla gaseosa a detectar que rodea el elemento sensor a través de una primera barrera de difusión 54, que está realizada por ejemplo con un material cerámico poroso, y la segunda cámara de gas de medición 52 de la primera cámara de gas de medición 50 de forma preferida mediante una segunda barrera de difusión 56, que también puede estar realizada con un material poroso cerámico.

Dentro de la primera cámara de gas de medición 50 se encuentra de forma preferida un cuarto electrodo de bombeo interior 58a, que forma junto con un cuarto electrodo de bombeo exterior 58b, aplicado a la gran superficie del elemento sensor, una celda de bombeo electroquímica. El cuarto electrodo de bombeo electroquímico 58a, 58b se usa para extraer oxígeno limpio de la mezcla gaseosa a detectar que se difunde dentro de la primera cámara de gas de medición 50, en gran medida sin que con ello se descomponga el componente gaseoso a detectar de la mezcla gaseosa a determinar.

Con esta finalidad el cuarto electrodo de bombeo interior 58a está realizado por ejemplo con un material catalíticamente activo, que reduce electroquímicamente en particular oxígeno libre, pero que deja fundamentalmente invariables otros componentes oxidables o reducibles de la mezcla gaseosa.

La mezcla gaseosa a detectar, liberada de este modo de oxígeno libre al menos parcialmente, llega a través de la segunda barrera de difusión 56 hasta la segunda cámara de gas interior 52, en la que está situado el primer electrodo de bombeo exterior 12b. El mismo produce, junto con el primer electrodo de bombeo interior 12a, un proceso de transporte electroquímico desde el oxígeno resultante de la disociación del componente gaseoso a detectar hasta la cámara interior 14. El modo de funcionamiento del elemento sensor representado en la figura 12, que se basa en la fase de acumulación y medición, se desarrolla a partir de ahora fundamentalmente de forma análoga a lo descrito para los ejemplos de realización precedentes.

Conforme a la variante representada en la figura 13 del elemento sensor reproducido en la figura 12 dentro de la cámara de gas de medición 50 está situado, además del cuarto electrodo de bombeo interior 58a, un quinto electrodo de bombeo interior 59a. A este respecto el cuarto electrodo de bombeo interior 58a forma, junto con el cuarto electrodo de bombeo exterior 58b, una cuarta celda de bombeo electroquímica y el quinto electrodo de bombeo interior 59a, junto con el cuarto electrodo de bombeo exterior 58b, una quinta celda de bombeo electroquímica.

En funcionamiento el potencial aplicado a la cuarta o quinta celda de bombeo electroquímica 58a, 58b o 59a, 58b se elige de tal manera, que en el electrodo de bombeo interior 58a de la cuarta celda de bombeo electroquímica 58a, 58b se extrae electroquímicamente una gran parte del oxígeno libre disponible en la mezcla gaseosa y en el quinto

electrodo de bombeo interior 59a, a causa de su potencial más bajo, un contenido residual de oxígeno libre disponible. En ambos casos se evita que el componente gaseoso a detectar dentro de la mezcla gaseosa se descomponga electroquímicamente en los electrodos de bombeo interiores 58a, 59a.

5 En la figura 14 se muestra otra variante del elemento sensor representado en la figura 12. En la misma la segunda cámara de gas de medición 52 está dividida en un primer compartimento 52a y en un segundo compartimento 52b, que se encuentra de forma preferida en otro plano de capa. Entre los compartimentos 52a, 52b se encuentra otra barrera de difusión, por ejemplo en forma de un taladro 60 a través de una capa cerámica del cuerpo de sensor 11. La ventaja de esta disposición consiste en una separación espacial de las celdas electroquímicas y, a causa de la
10 disposición en diferentes planos de capa del elemento sensor, en una limitación eficaz de una posible contaminación mutua de los electrodos correspondientes.

En la figura 15 se ha reproducido una tercera variante del elemento sensor representado en la figura 12. La variante reproducida se corresponde en gran medida con la figura 14; sólo que el segundo compartimento 52b se encuentra fundamentalmente en el mismo plano de capa cerámico que la cámara interior 14. Esto conduce a una estructura simplificada en comparación con lo reproducido en la figura 14.

15 La figura 16 muestra una cuarta variante del elemento sensor representado en la figura 12. La misma representa en cuanto a su forma de realización una mezcla entre la variante representada en la figura 12 y en la figura 14.

El elemento sensor representado en la figura 16 comprende una primera cámara de gas de medición 50 que, a través de dos barreras de difusión 56a, 56b, está en contacto conductor de fluido con dos segundas cámaras de gas de medición 52/1 y 52/2. La primera cámara de gas de medición 50 está unida por ejemplo con la mezcla gaseosa a detectar, a través de un taladro practicado en la superficie limitadora superior de la primera cámara de gas de medición 50, que está relleno de una barrera de difusión 54 realizada con un material cerámico poroso. A este respecto el cuarto electrodo de bombeo interior 58a forma, de forma preferida con el segundo electrodo de bombeo exterior 15b dispuesto en el canal de gas de referencia 20, una celda de bombeo electroquímica para extraer el oxígeno molecular libre que se difunde dentro de la primera cámara de gas de medición 50. Esta dirección de transporte puede verse claramente en la figura 16 mediante una flecha.
20
25

La mezcla gaseosa liberada en gran medida de oxígeno molecular se difunde después, a través de las segundas barreras de difusión 56a, 56b, en la segunda cámara de gas interior 52/1 ó 52/2. La acumulación de una cantidad de oxígeno equivalente al componente gaseoso a detectar, dentro de las cámaras de gas interiores 14a, 14b, se desarrolla de forma análoga a lo ya descrito.

30 En la figura 17 se ha reproducido una quinta variante del elemento sensor representado en la figura 12. Este elemento sensor muestra una estructura particularmente sencilla, ya que todas las cámaras de gas interiores del elemento sensor están dispuestas fundamentalmente en el mismo plano de capa del cuerpo cerámico 11. De este modo puede conseguirse un elemento sensor que ahorre costes. A este respecto la cámara interior 14 está separada por ejemplo de la primera cámara de gas de medición 50 mediante una superficie limitadora cerámica, en donde sobre esta superficie limitadora se encuentran de forma preferida los electrodos de la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12b.
35

La cámara interior 14 está separada asimismo del canal de gas de referencia 20 por una segunda superficie limitadora cerámica, en donde sobre esta segunda superficie limitadora cerámica se encuentran de forma preferida los electrodos de la segunda celda de bombeo electroquímica 15a, 15b. El modo de funcionamiento de esta variante se basa fundamentalmente en los ya descritos anteriormente.
40

Los elementos sensores descritos se usa en particular para verificar o para determinar la concentración de componentes gaseosos de una mezcla gaseosa, que pueden reducirse y de este modo liberan por ejemplo oxígeno durante su descomposición electroquímica. Se trata por ejemplo de óxidos azoicos, de azufre o dióxido de carbono.

45 Análogamente, sin embargo, los elementos sensores descritos pueden utilizarse también para verificar componentes gaseosos oxidables como amoniaco, hidrocarburos, monóxido de carbono o hidrógeno. En este caso se aplica en la fase de acumulación una tensión de bombeo inversa a los electrodos de la primera celda de bombeo electroquímica 12a, 12a1, 12a2, 12b, 12b1, 12b2, de tal manera que se transporta oxígeno desde la cámara interior 14, 14a, 14b para la oxidación de los componentes gaseosos oxidables a detectar. El déficit de oxígeno que se produce con ello en la cámara interior 14, 14a, 14b se utiliza a continuación como una señal proporcional a la concentración de
50 componente gaseoso a detectar.

Los elementos sensores descritos se usan para determinar componentes gaseosos, por ejemplo en gases de escape de motores de combustión interna, centrales eléctricas o instalaciones de calefacción doméstica. Pueden utilizarse por ejemplo en tramos de gases de escape de motores de combustión interna para controlar el modo de

funcionamiento de catalizadores de tres vías, catalizadores de acumulación de óxido azoico o filtros de partículas diesel.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Elemento sensor de un sensor de gas para determinar componentes gaseosos en mezclas gaseosas, en particular en gases de escape de motores de combustión interna, que comprende al menos una celda de medición electroquímica, que está formada por un sustrato cerámico y unos electrodos aplicados al mismo, en donde el elemento sensor comprende al menos una cámara interior (14, 14a, 14b) obturada estanca a los gases, en la que está posicionado al menos un primer electrodo interior (12a, 15a, 12a1, 12a2, 15a1, 15a2) que, con un segundo y un electrodo adicional (12b, 12b1, 12b2, 15b1, 15b2) del elemento sensor, forma respectivamente una celda electroquímica, en donde una de las celdas electroquímicas es una celda de bombeo electroquímica, y en donde el segundo y/o el electrodo adicional (12b, 12b1, 12b2, 15b1, 15b2) están expuestos a la mezcla gaseosa, y en donde está prevista una cámara de gas interior adicional (50) que está en contacto conductor de fluido con la mezcla gaseosa, en la que está previsto un electrodo (58a, 59a) del elemento sensor, que descompone selectiva y catalíticamente el oxígeno molecular contenido en la mezcla gaseosa.
- 10 2. Elemento sensor según la reivindicación 1, caracterizado porque ambas celdas electroquímicas son celdas de bombeo electroquímicas, a cuyos electrodos (12a, 12a1, 12a2, 12b, 12b1, 12b2, 15a, 15a1, 15a2, 15b, 15b1, 15b2) puede aplicarse por fases una tensión de bombeo.
- 15 3. Elemento sensor según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los electrodos (12a, 12b) de la celda de bombeo electroquímica están unidos entre sí a través de una resistencia ajustable (26).
4. Elemento sensor según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el segundo y/o el electrodo adicional (12b, 12b1, 12b2, 15b, 15b1, 15b2) están configurados como electrodo de potencial mixto.
- 20 5. Elemento sensor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la cámara interior obturada estanca a los gases (14, 14a, 14b) del elemento sensor está prevista una capa (22, 22a, 22b) de un material que acumula oxígeno.
- 25 6. Elemento sensor según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque están previstos dos elementos de caldeo (16, 24a, 24b) para caldear el elemento sensor, en donde uno de los elementos de caldeo (24a, 24b) está posicionado en la zona de la capa (22, 22a, 22b) de un material que acumula oxígeno, de tal manera que la capa (22, 22a, 22b) de un material que acumula oxígeno se calienta a una temperatura que difiere de los restantes compartimentos del elemento sensor.
- 30 7. Procedimiento para determinar componentes gaseosos en mezclas gaseosas, en particular en gases de escape de motores de combustión interna, con la utilización de un elemento sensor (10) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por los pasos:
- acumulación de una cantidad de oxígeno equivalente a la cantidad de componente gaseoso a determinar en la cámara interior obturada estanca a los gases (14, 14a, 14b), y
 - subsiguiente extracción del oxígeno acumulado en los electrodos (12a, 12a1, 12a2, 15a, 15a1, 15a2, 15b, 15b1, 15b2) de al menos una de las celdas de bombeo electroquímicas.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque durante la extracción del oxígeno acumulado se aplica a los electrodos (12a, 12a1, 12a2, 15a, 15a1, 15a2, 15b, 15b1, 15b2) de las dos celdas de bombeo electroquímicas una tensión de bombeo, en donde la tensión de bombeo aplicada a una primera de las al menos dos celdas electroquímicas se diferencia en su valor de la tensión de bombeo aplicada a una segunda de las al menos dos celdas de bombeo electroquímicas
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque durante la extracción del oxígeno acumulado se aplica al menos a un primer electrodo (15a, 15a1, 15a2) una tensión de bombeo constante con relación a un electrodo adicional (15b, 15b1, 15b2) expuesto a una atmósfera de gas de referencia.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque durante la extracción del oxígeno acumulado se aplica al menos a un primer electrodo (12a, 12a1, 12a2) una tensión de bombeo constante con relación a un electrodo adicional (12b, 12b1, 12b2) expuesto a la mezcla gaseosa.
11. Utilización de un elemento sensor según una de las reivindicaciones 1 a 6 o un procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10 para determinar el contenido de oxígeno en gases de escape de motores de combustión interna.

Fig. 1

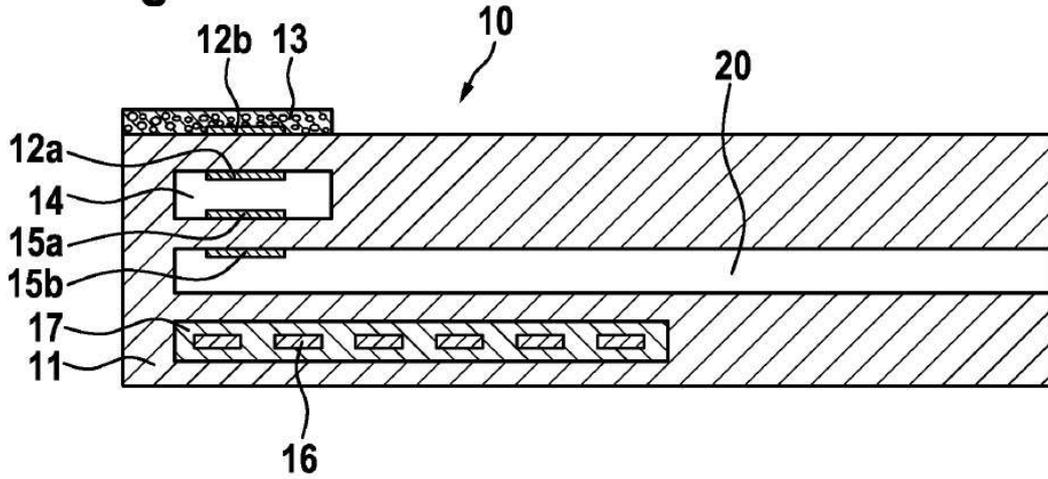


Fig. 2

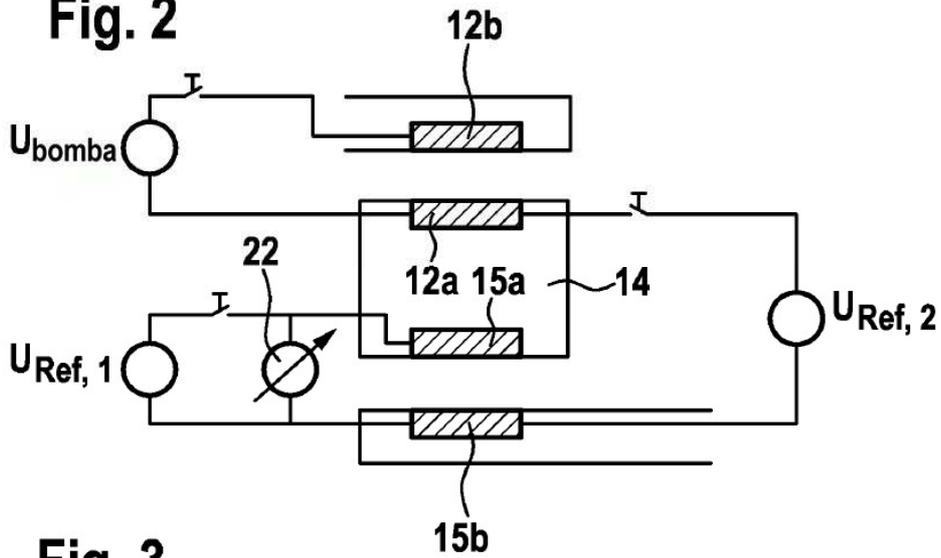


Fig. 3

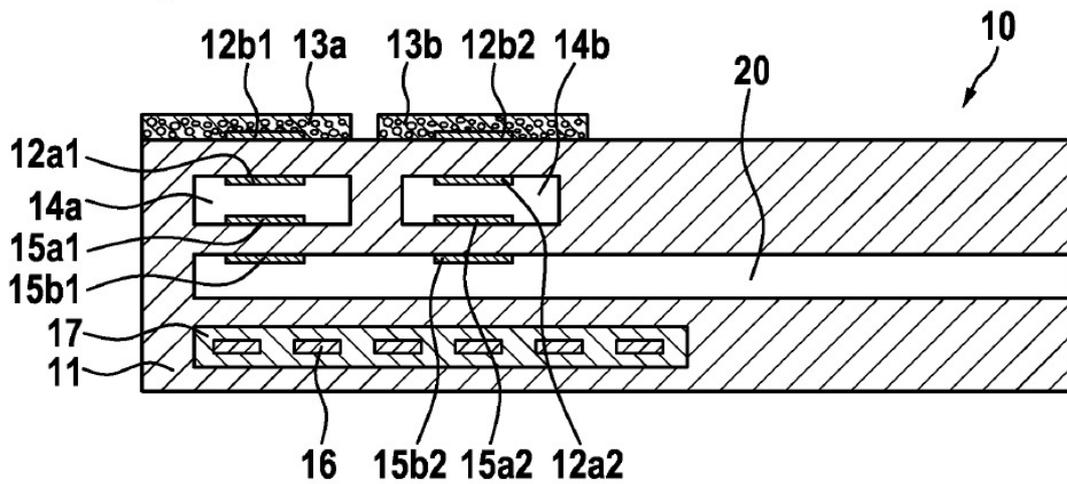


Fig. 4

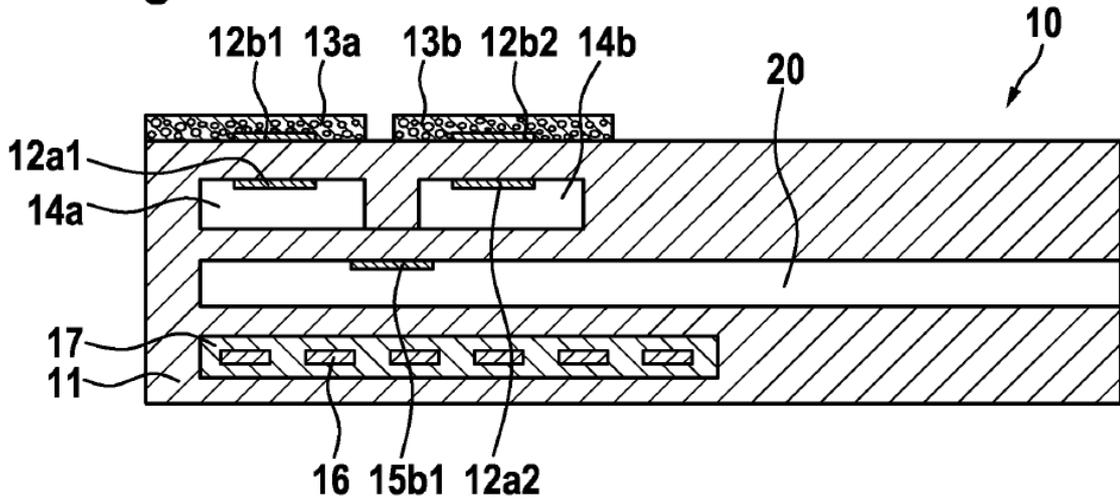


Fig. 5

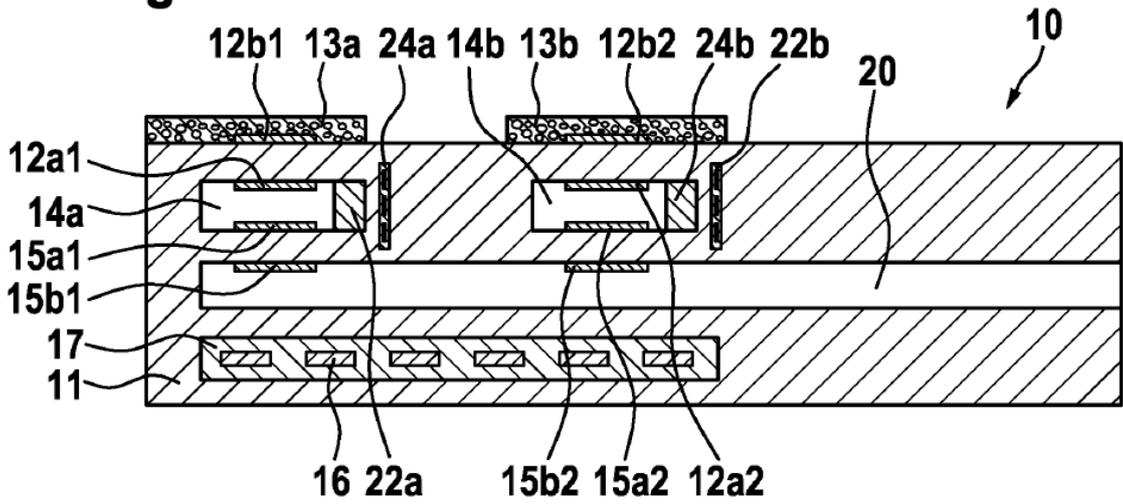


Fig. 6

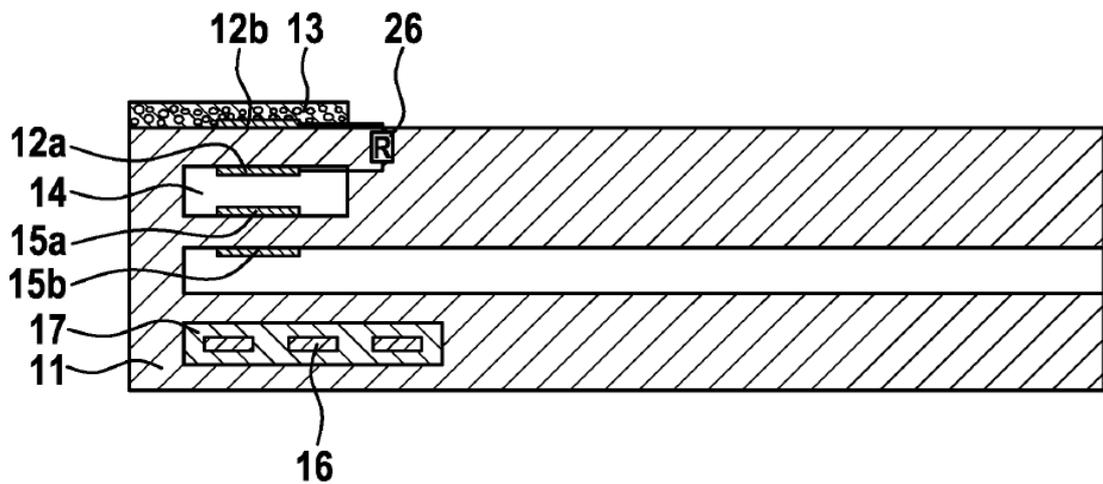


Fig. 7

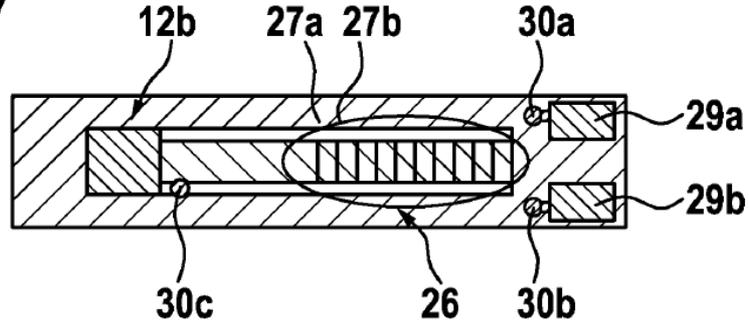


Fig. 8

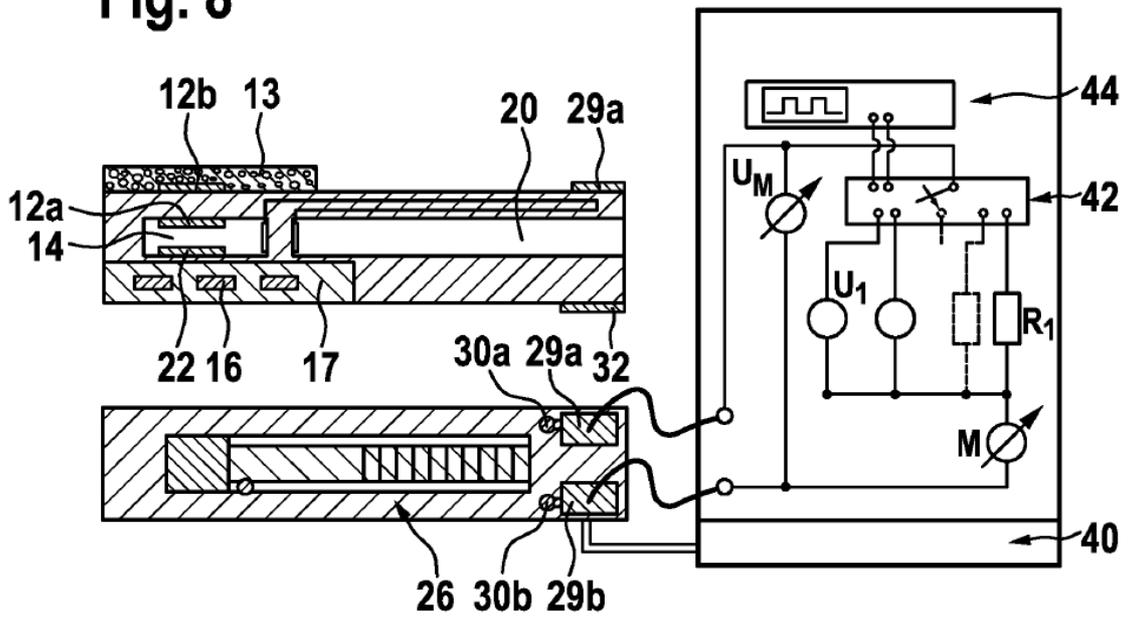


Fig. 9

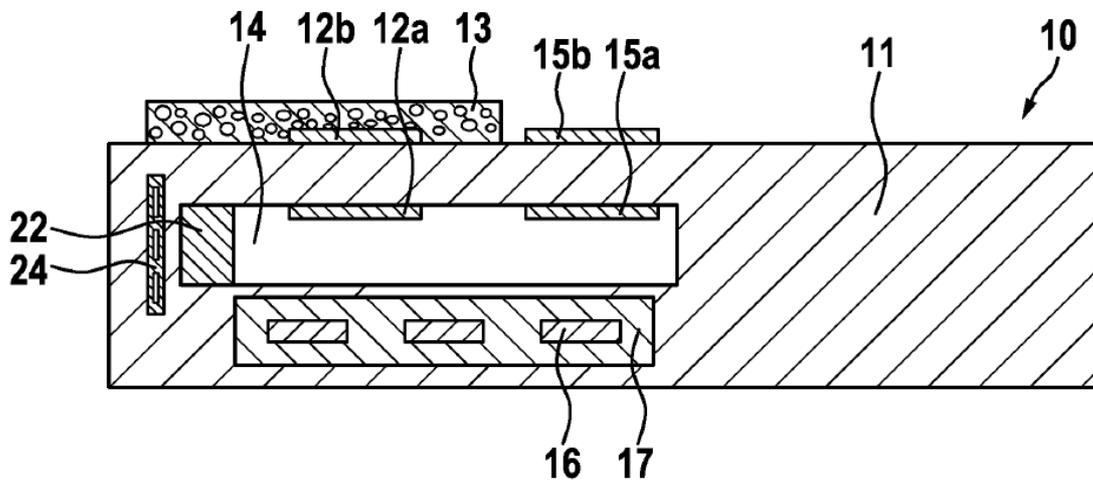


Fig. 10

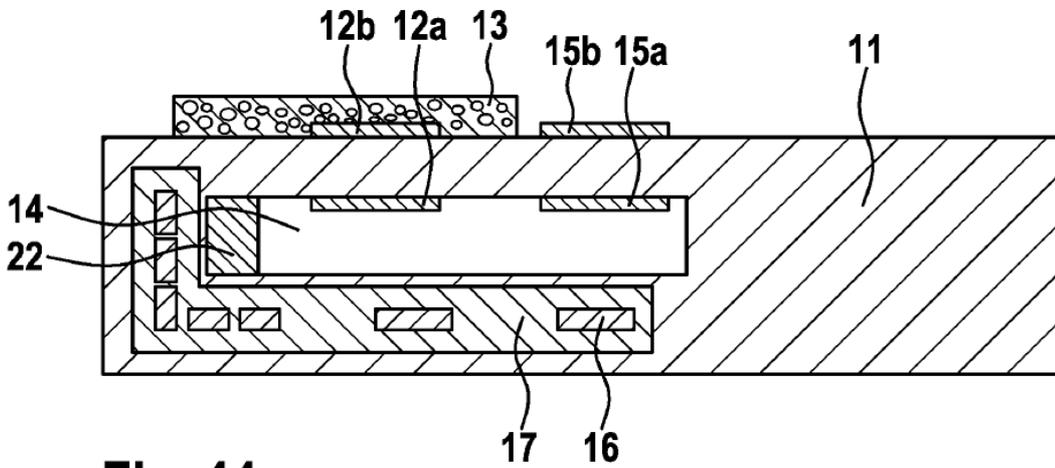


Fig. 11

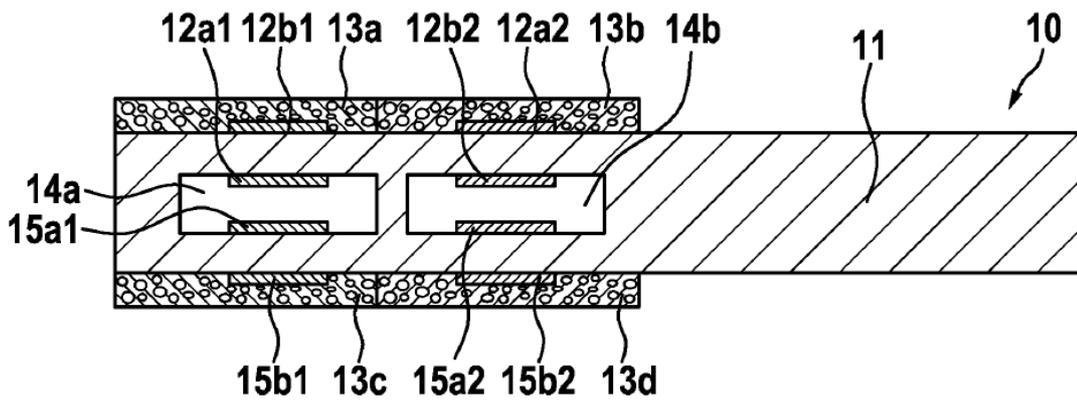


Fig. 12

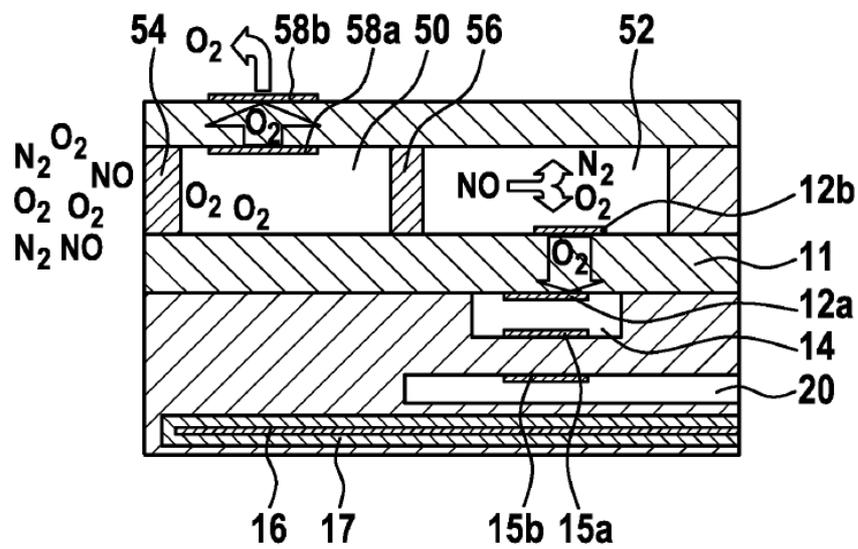


Fig. 13

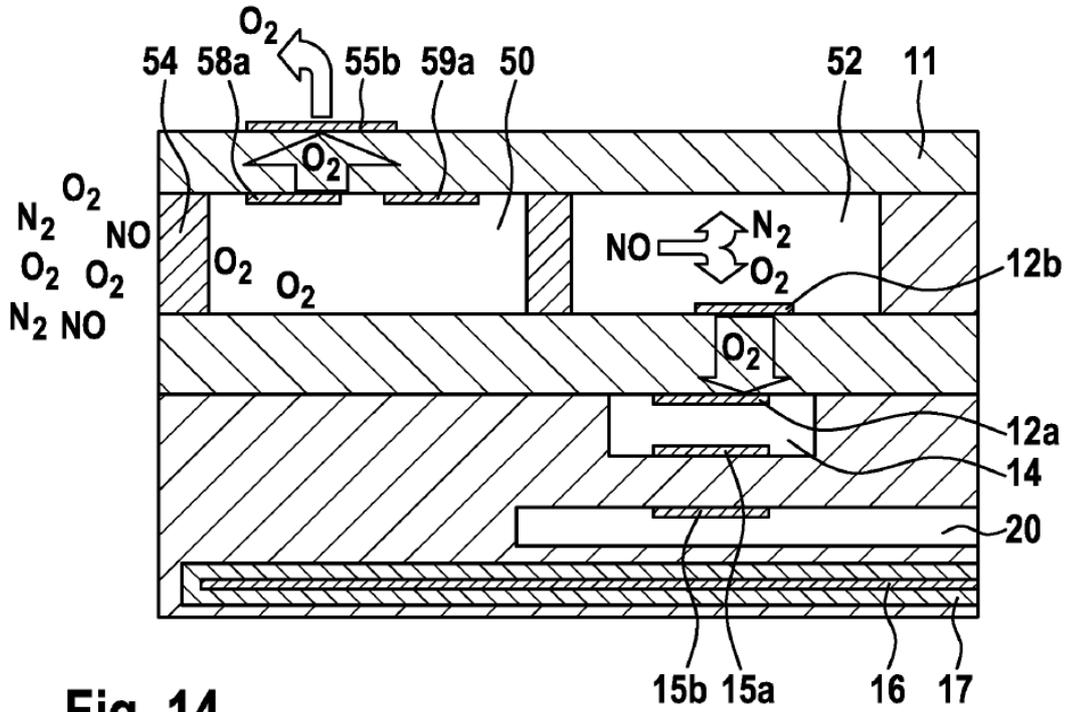


Fig. 14

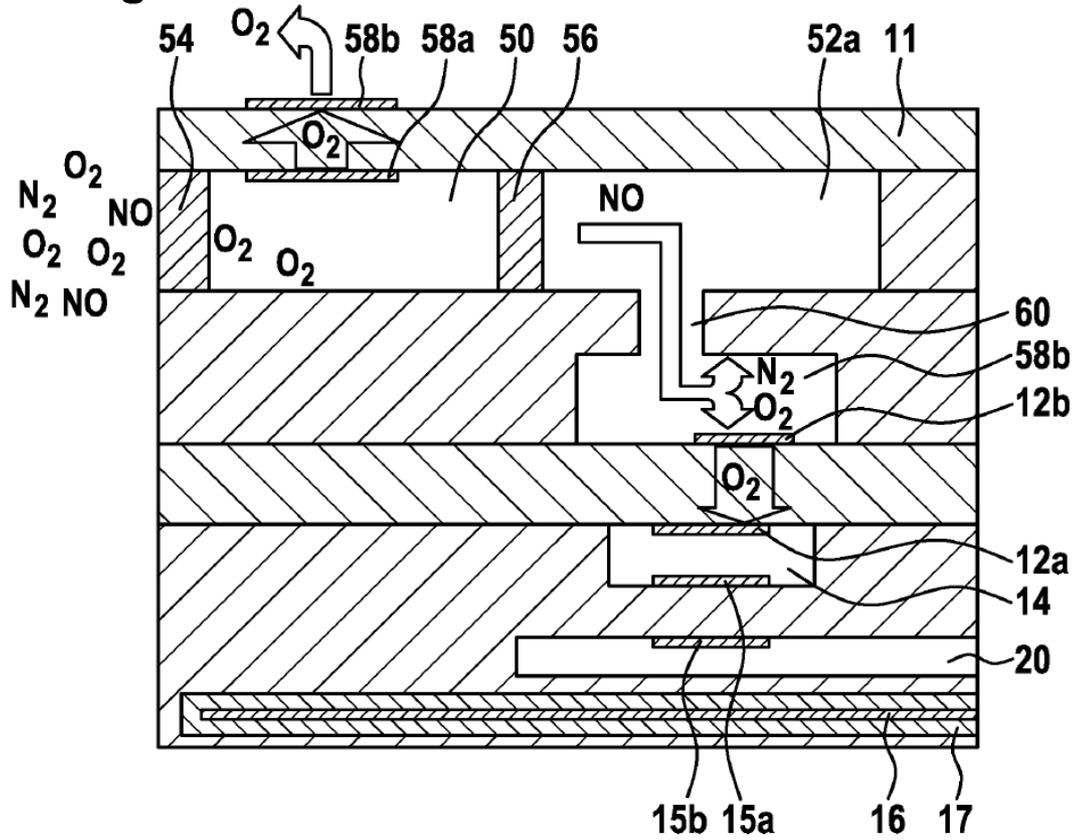


Fig. 15

