



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206480

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 12 79

(21) (PV 9004-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

(51) Int. Cl.³
C 04 B 35/48

(75)

Autor vynálezu

KOLLER ALEŠ dr. ing. CSc., PAUL KAREL,
ANTONÍN VLADIMÍR ing., HRADEC KRÁLOVÉ
a NOVOTNÝ JINDŘICH, LOUNY

(54) Pevný keramický elektrolyt na bázi oxidu zirkoničitého

Vynález se týká pevného elektrolytu na bázi oxidu zirkoničitého s nízkou vypalovací teplotou a převodovým číslem 0,98 až 1,00.

Pevné elektrolyty na bázi oxidu zirkoničitého se připravují tak, že k čistému oxidu zirkoničitému se přidávají níže valentní oxidy, které vytvářejí ve mřížce krystalů volné uzly v pozicích kyslíkových iontů. Tím je umožněna iontová vodivost. Jako přídavků se běžně používá oxidů a to: vápenatého, hořečnatého, yttritického, lanthanitého a dále kyslíčků vzácných zemin, viz kupř. A. Koller, Silikáty č. 1, (1977) 77-96. S výhodou je možné používat kombinace např. oxidu hořečnatého a oxidu vápenatého. Společným znakem všech těchto oxidů je, že jejich přídavkem nevzniká žádná elektronová a/nebo děrová vodivost a převodové číslo je rovno 1,00. Převodové číslo je poměr iontové vodivosti k celkové elektrické vodivosti, která se může skládat z podílů iontové, elektronové a děrové vodivosti. Díly z pevného zirkoničitého elektrolytu se zhotovují tak, že se tvaruje směs oxidů nebo karbonátů, vzniklá mletím surovin po kalcinaci na teplotu přibližně 1250 °C a následující homogenizaci aslinuje na teplotu vyšší než 1700 °C. Vzniklé výrobky jsou pak hutné, nevykazují otevřenou pórovitost, převodové číslo je 1,00 a elektrická měrná vodivost je při teplotě 800 °C přibližně $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Nevýhodou těchto hmot je nutnost slinování při vysoké teplotě. Proto jsou snahy vypalovací teplotu snížit, aniž by se podstatně měnily elektrické vlastnosti pevného elektrolytu, především převodové číslo. Toto úsilí lze rozdělit zhruba do dvou směrů. V prvním se podstatně neliší chemické složení výchozího materiálu, ve druhém se přidávají přísady umožňující slinování při nižší teplotě. Snižování teploty slinování v prvním případě se provádí tak, že se výchozí materiál připraví ve velmi reaktivní formě společným srážením, koprecipitací hydroxidů, hydrátů a jejich žárovým rozkladem, tak jako směsi sulfátů, nitrátů nebo oxalátů, které byly smíšeny ve formě vodných roztoků a pak odpařeny. Takové infimní směsi slinují již od teplot 1100 °C, viz kupř. M. J. Bannister, W. G. Garnett: Ceramergia Inter. 1,3 (1975) 127 až 133. Ve druhém případě se vychází ze směsi oxidů nebo karbonátů, jak bylo popsáno, a k nim se přidávají přísady snižující teplotu pálení tím, že vzniká nízkotavitelné eutektikum. V literatuře je popsána přísada oxidu železitého, jímž lze snížit teplotu pálení až na 1250 °C, viz kupř. H. S. Spacil, C. S. Tedmon: Journal Electrochem. Soc. 116, 12 (1969), 1618

až 1626. Další popsanou přísadou je oxid hlinitý, která byla použita v maximálním množství do 2 %, avšak snížení teploty výpalu bylo pouze o několik desítek stupňů. První systém přípravy výrobků z pevných keramických elektrolytů na bázi oxidu zirkoničitého má nevýhodu ve značných provozních nákladech na získání výchozího materiálu a pak při některých technologiích (tváření vstřikovým litím) je tato metoda prakticky nevyužitelná, u jiných technologií (suché lisování) jemný materiál činí při vytváření obtíže. Druhý systém při zavádění přísady oxidu železitého s výraznou elektronovou vodivostí má tu nevýhodu, že zvýšená elektronová vodivost snižuje převodové číslo. Pro některé aplikace pevných elektrolytů například na čidla je takto upravená hmota nevhodná. Hodí se však pro jiné využití například pro bezelektrodotový systém vysokoteplotní elektrolýzy, kde naopak určitá elektronová vodivost je vítaná.

Uvedené nedostatky současného stavu techniky jsou odstraněny vynálezem, jehož podstata spočívá v tom, že elektrolyt obsahuje přísady v množství 0,1 až 10 mol.% jednak s elektronovou vodivostí typu n, kupř. oxid železitý, jednak s děrovou vodivostí typu p, kupř. oxid měďnatý, tvořící s oxidem zirkoničtým eutektikum, přičemž poměr přísad s elektrickou vodivostí p typu a n typu je 0,1 až 0,2. Takto volené přísady vykompenzují elektronovou a naopak děrovou vodivost, která vzniká nadbytečným množstvím přísad tvořících se základním materiálem pevného elektrolytu oxidem zirkoničtým nízkotavitelné eutektikum. Pak vzniká materiál s převodovým číslem, které se blíží nebo rovná 1,00. Jako přísady tvořící nízkotavicí eutektikum s oxidem zirkoničtým s elektronovou vodivostí se doporučuje použít oxid železitý, ačkoliv použití jiných přísad je také možné. Jako přísady s p-typem vodivosti je vhodné použít oxid měďnatý nebo mědný. Takto volené přísady s děrovou a elektronovou vodivostí vnášejí do hmoty volně pohyblivé elektrony a jejich díry, takže navzájem tvoří elektricky neutrální páry, které nesnižují převodové číslo. Elektronové díry se však také vážou na pohyblivé kyslíkové ionty a snižují i iontovou vodivost. Proto výsledné hmoty s takto kompenzovanou vodivostí mají o něco nižší celkovou elektrickou vodivost než pevné elektrolyty slinované na vysokou teplotu bez přísad ve výchozí surovinové směsi, což však není na závadu pro jejich využití zejména na potenciometrická čidla. Přísady snižující teplotu pálení musí být velmi jemně rozptýleny a je výhodné, přidávají-li se v roztoku k pevným oxidům. Z toho důvodu je výhodné použít soli, jejichž výpalem vznikají oxidy, například síran železnatý nebo dusičnan měďnatý.

Pro srovnání je uveden současný stav techniky, kde zpravidla se vyrábí materiál o výchozím složení oxid zirkoničitý + 15 mol.% oxid vápenatý, tedy bez přísad. Teplota slinování 1750 °C, měrný elektrický odpor a převodové číslo měřené při teplotě 600, 700 a 800 °C jsou uvedeny v tabulce:

Příklad A

teplota měření ϑ (°C)	měrný odpor ρ (Ω cm)	převodové číslo t_{O_2}
600	$1,5 \cdot 10^3$	1,00
700	$3,4 \cdot 10^2$	1,00
800	$1,1 \cdot 10^2$	1,00

Při převodovém čísle 1,00 je elektrický měrný odpor v uvedeném teplotním rozsahu řádu 10^2 až 10^3 Ω cm.

V dalším příkladu současného stavu techniky jsou uvedeny charakteristiky materiálu o složení oxid zirkoničitý + 12 mol.% oxidu vápenatého + 2 mol.% oxidu železitého. Materiál má tedy přísadu na snížení vypalovací teploty, která byla 1400 °C, typu n.

Příklad B

teplota měření ϑ (°C)	měrný odpor ρ (Ω cm)	převodové číslo t_{O_2}
600	$7,5 \cdot 10^2$	0,89
700	$1,2 \cdot 10^2$	0,94
800	$6,5 \cdot 10^1$	0,97

Tento materiál má převodové číslo nižší než 1,00 a elektrický odpor v uvedeném rozsahu teplot je od 10^1 do 10^2 Ω cm.

Materiál o složení oxid zirkoničitý + 12 mol.% oxidu vápenatého + 2 mol.% oxidu měďnatého, teplota výpalu 1350 °C, je příklad materiálu pouze s přísadou oxidu p-typu.

Příklad C

teplota měření ϑ (°C)	měrný odpor ρ (Ω cm)	převodové číslo t_{O_2}
600	$5,4 \cdot 10^3$	0,97
700	$1,5 \cdot 10^4$	0,98
800	$2,5 \cdot 10^3$	0,98

Tento typ materiálu je charakterizován značně vysokým měrným elektrickým odporem v uvedeném rozsahu teplot a převodovým číslem menším než 1,00.

Složení podle vynálezu je uvedeno v příkladu č. 1, 2 a 3.

Příklad č. 1

Materiál o složení oxid zirkoničitý + 12 mol.% oxidu vápenatého + 2 mol.% oxidu měďnatého + 5 mol.% oxidu železitého při teplotě výpalu na 1400 °C má tyto hodnoty:

teplota měření ϑ (°C)	měrný elektrický odpor ϱ (Ω cm)	převodové číslo t_{O_2}
600	$6,4 \cdot 10^3$	0,99
700	$1,3 \cdot 10^3$	1,00
800	$6,0 \cdot 10^2$	1,00

Příklad č. 2

Materiál o složení oxid zirkoničitý + 12 mol.% oxidu vápenatého + 3 mol.% oxidu železitého, teplota výpalu 1400 °C má tyto hodnoty:

teplota měření ϑ (°C)	měrný elektrický odpor ϱ (Ω cm)	převodové číslo t_{O_2}
600	$7,0 \cdot 10^3$	0,99
700	$1,4 \cdot 10^3$	0,99
800	$4,6 \cdot 10^2$	1,00

Při použití jiného stabilizačního přídavku než oxidu vápenatého například oxid yttritý není na závadu. Výsledné elektrolyty mají obdobné vlastnosti jako materiály bez přísad na snížení teploty slinování. To je ukázáno na příkladu č. 3.

Příklad č. 3

Materiál o složení oxid zirkoničitý + 10 mol.% oxidu yttritého + 1,5 mol.% oxidu železitého + 0,7 mol.% oxidu měďnatého, teplota výpalu 1400 °C má tyto hodnoty:

teplota měření ϑ (°C)	měrný elektrický odpor ϱ (Ω cm)	převodové číslo t_{O_2}
600	$3,5 \cdot 10^2$	0,98
700	$1,4 \cdot 10^2$	0,99
800	$0,6 \cdot 10^2$	0,99

U všech uvedených příkladů 1, 2, 3 je materiál při převodovém čísle 1,00 nebo blízkém 1,00 v hodnotě elektrického měrného odporu při uvedených teplotách měření srovnatelný s elektricky měrným odporem výchozího materiálu uvedeným v příkladu A, který byl bez přísad.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Pevný keramický elektrolyt na bázi oxidu zirkoničitého s přídavky oxidu vápenatého, hořečnatého, yttritého, lanthanitého a/nebo vzácných zemin vyvolávajících čistě iontovou vodivost s nízkou vypalovací teplotou, vyznačeny tím, že obsahuje přísady v množství 0,1 až 10 mol.% jednak s elektronovou vodivostí typu n, kupř. oxid železitý, jednak s děrovou vodivostí typu p, kupř. oxid měďnatý, tvořící s oxidem zirkoničitým eutektikum, přičemž poměr přísad s elektrickou vodivostí p-typu a n-typu je 0,1 až 1,2.