

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 13940

(54) Détecteur d'oxygène sous forme solide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 N 27/30 // F 02 B 77/08.

(22) Date de dépôt..... 10 août 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : GB, 10 août 1981, n° 81 24416.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 11-2-1983.

(71) Déposant : COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE (EURATOM). — LU.

(72) Invention de : C. M. Mari, S. Pizzini, Livio Manes et Fernando Toci.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des dispositifs électrochimiques à l'état solide pour mesurer l'activité de l'oxygène ; ces dispositifs comprennent un électrolyte qui est un oxyde solide et des oxydes comme électrodes sensibles à l'oxygène.

5 Les cellules électrochimiques sont connues dans le domaine pour mesurer la pression partielle de l'oxygène ; elles sont constituées d'un électrolyte solide (oxyde) ayant comme électrodes des conducteurs électroniques inoxydables, par exemple en un des métaux nobles, en particulier le platine.

10 L'électrolyte solide est un oxyde de céramique ou une phase vitreuse à conduction ionique pure, par exemple une solution solide d'oxydes ayant un déficit en ions oxygène.

Lesdites cellules, dénommées dans la suite "détecteurs d'oxygène", ont divers défauts principalement dus à la nature métallique du matériau constituant l'électrode (Pt) ce qui limite considérablement leurs possibilités d'utilisation.

15 En fait, les pressions partielles d'oxygène mesurées sont inférieures aux valeurs réelles lorsque les mélanges gazeux à analyser contiennent des traces de substances oxydables, telles que H₂, CO, SO₂ et des hydrocarbures.

20 Quand on mesure l'activité de l'oxygène dans des mélanges CO/CO₂, on observe une bonne précision dans la détermination de la proportion des deux gaz mais les temps de réponse sont très élevés pour des variations rapides dans la composition du mélange gazeux.

25 Quand les gaz à analyser contiennent du SO_x (x = 2 ou 3), les temps de réponse sont très élevés.

De nombreux métaux peuvent empoisonner ledit matériau constituant l'électrode (Pt) et l'utilisation du détecteur d'oxygène, pour le contrôle de l'atmosphère réductrice dans des applications métallurgiques, est parfois très critique ou impossible.

30 L'électrode en Pt est en particulier facilement empoisonnée par le plomb ; c'est la raison pour laquelle l'utilisation d'un tel dispositif est exclue pour contrôler les gaz d'échappement d'un moteur alimenté avec de l'essence contenant des composés organométalliques de plomb.

Pour éviter lesdits défauts et pour produire un détecteur d'oxygène électrochimique sous forme solide capable d'être utilisé dans une gamme plus étendue d'applications, la demanderesse propose, selon l'invention, un nouveau dispositif électrochimique solide dans lequel le matériau constituant l'électrode (en général un conducteur électronique inoxydable, tel qu'un métal noble) est constitué d'oxydes ayant une conductivité électrique mixte (ionique et électronique).

De tels matériaux sont des oxydes non stoechiométriques (PrO_{2-x} , TbO_{2-x} ou des mélanges desdits oxydes, par exemple $\text{TbO}_{2-x} + \text{CeO}_{2-x}$; $\text{PrO}_{2-x} + \text{CeO}_{2-x}$) ou des oxydes mixtes (LaCrO_3 ; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$; etc.).

Le dessin en annexe montre la conception du détecteur selon l'invention (coupe longitudinale) et permet de mieux comprendre d'autres caractéristiques et avantages de l'invention.

Le récipient 1 en céramique constitue l'électrolyte solide ; sa paroi interne 2 et/ou sa paroi externe 3 sont en contact avec un oxyde (électrode sensible à l'oxygène).

Le compartiment de référence interne utilise un système chimique constitué d'un mélange gazeux (par exemple de l'oxygène pur, de l'air, un mélange gazeux d'oxygène, ou des mélanges CO/CO_2 ou $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) ou d'un mélange métal-oxyde, par exemple Ni, NiO, Fe-FeO, etc. pour fixer une pression partielle connue d'oxygène.

Le compartiment de référence interne utilise comme électrode sensible à l'oxygène soit un métal noble, soit un oxyde.

L'électrode externe est placée dans l'atmosphère de gaz à analyser et son matériau sensible à l'oxygène est un oxyde ou un mélange d'oxydes.

Dans les conditions opératoires, on observe une force électromotrice (fem) entre lesdites électrodes 2 et 3. C'est la valeur de cette force électromotrice qui donne la mesure de l'activité de l'oxygène.

Le dispositif, selon l'invention, peut être utilisé dans les domaines suivants :

- a) contrôle de l'atmosphère dans le traitement thermique des métaux ;

- b) contrôle de la combustion dans les générateurs de vapeurs, les fours et les chaudières ;
- c) contrôle des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne ; et
- 5 d) pour améliorer les économies de combustible et pour lutter contre la pollution.

Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du
10 cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Détecteur d'oxygène sous forme solide pour la mesure des pressions partielles d'oxygène, caractérisé en ce qu'il est constitué par une cellule d'électrolyte dont les électrodes sensibles à l'oxygène sont des oxydes non stoechiométriques, l'électrolyte étant constitué de céramique à l'état solide.
2. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les électrodes sensibles à l'oxygène sont des oxydes ayant une conductivité mixte ionique et électronique.
- 10 3. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les électrodes sensibles à l'oxygène sont des oxydes contenant le poison métallique possible présent dans l'atmosphère gazeuse à analyser.
4. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les électrodes sensibles à l'oxygène sont des oxydes mixtes contenant deux ou plusieurs cations.
- 15 5. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les électrodes sensibles à l'oxygène sont des mélanges d'oxydes.
- 20 6. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cellule est constituée d'un récipient en céramique sous forme solide dont l'une des parois est en contact avec les oxydes qui constituent l'électrode sensible à l'oxygène.
7. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cellule est constituée d'un récipient en céramique sous forme solide dont les deux parois sont en contact avec les oxydes constituant les électrodes sensibles à l'oxygène.
- 25 8. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la cellule a une paroi en contact avec les mélanges d'oxydes constituant l'électrode sensible à l'oxygène.
- 30 9. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les deux parois de la cellule sont en contact avec les mélanges d'oxydes.

10. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface de la paroi extérieure de la cellule est revêtue de PrO_{2-x} .
- 5 11. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface de la paroi extérieure de la cellule est revêtue de TbO_{2-x} .
12. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 6, caractérisé en ce que la surface extérieure est revêtue de $\text{TbO}_{2-x} + \text{CeO}_{2-x}$ ou $\text{PrO}_{2-x} + \text{CeO}_{2-x}$ ou $\text{TbO}_{2-x} + \text{PrO}_{2-x} + \text{CeO}_{2-x}$.
- 10 13. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que la surface extérieure est revêtue avec des oxydes de lanthanides.
14. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 6, caractérisé en ce que la surface extérieure est revêtue avec des oxydes mixtes de lanthanides et/ou de métaux de transition.
- 15 15. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 6, caractérisé en ce que la surface extérieure de l'électrolyte solide est revêtue avec des oxydes mixtes dont au moins un oxyde de lanthanides, de métaux de transition et de métaux alcalins.
- 20 16. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 6, caractérisé en ce que la surface extérieure est revêtue avec des oxydes mixtes dont au moins un oxyde de lanthanides, de métaux de transition et de métaux alcalino-terreux.
- 25 17. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 6, caractérisé en ce que la surface extérieure de l'électrolyte solide est revêtue avec des oxydes mixtes dont au moins un oxyde de lanthanides, de métaux alcalino-terreux et de transition.
- 30 18. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 6, caractérisé en ce que la cellule est formée d'un récipient de céramique solide dont l'une des parois est en contact avec un métal noble et l'autre paroi est en contact avec les oxydes selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 35

19. Détecteur d'oxygène sous forme solide selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 6, caractérisé en ce que l'une ou les deux parois sont en contact avec des mélanges simples ou complexes d'un produit selon l'une quelconque des revendications précédentes.

