

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 80 15698

⑤④ Procédé de production d'une couche plate d'un électrolyte solide pour un capteur d'oxygène du type en pellicule plate.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 N 27/28 // F 02 B 77/08.

②② Date de dépôt 16 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 16 juillet 1979, n° 54-89243.

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

⑦① Déposant : Société dite : NISSAN MOTOR COMPANY, LTD, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Yoshio Akimune, Satoshi Ambe, Hiroshi Takao et Shinji Kimura.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte en général à un capteur d'oxygène pour mesurer la concentration en oxygène dans un fluide, le capteur étant du type ayant une couche d'un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de formation d'un capteur d'oxygène du type en pellicule plate, approprié à la mesure de la concentration en oxygène dans les gaz d'échappement d'un moteur.

On sait que les capteurs d'oxygène du type en pellicule plate utilisant une couche plate d'un électrolyte solide montrent une meilleure performance du point de vue force électromotrice et réponse, en comparaison à des capteurs d'oxygène du type tubulaire utilisant un électrolyte solide tubulaire. Cependant, certains de ces capteurs d'oxygène ne peuvent présenter leur performance maximum à cause de la distribution non homogène d'un agent stabilisant dans le corps de l'électrolyte solide, provenant du procédé inhérent de production des capteurs. Cet inconvénient rencontré dans les capteurs d'oxygène traditionnels deviendra mieux apparent ci-après.

Selon la présente invention, on prévoit un procédé de production d'un capteur d'oxygène du type en pellicule plate, comprenant une couche d'un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène. Le procédé comprend les étapes de (a) préparer des première et seconde pâtes d'électrolyte, chacune contenant un agent stabilisant, la teneur de l'agent stabilisant dans la première pâte étant inférieure à celle de la seconde pâte, (b) appliquer la première pâte de l'électrolyte sur une couche formant électrode puis appliquer la seconde pâte sur la face externe de la première afin de former un monceau de pâte en couches sur la couche formant électrode, et (c) cuire le monceau de pâte en couches pour former une couche d'électrolyte solide sur la couche formant électrode.

La présente invention a pour objet un procédé de production d'un capteur d'oxygène du type en pellicule

plate comportant une couche plate d'un électrolyte solide dont l'agent stabilisant est distribué uniformément et de façon homogène dans le corps de la couche de l'électrolyte.

5 La présente invention a pour autre objet un procédé assurant la production d'une couche plate d'un électrolyte solide sans formation de fissures.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci
10 apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence aux dessins schématiques annexés donnés uniquement à titre d'exemple illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans lesquels :

15 - la figure 1 est une coupe transversale d'un capteur d'oxygène du type en pellicule plate traditionnellement utilisé ;

- la figure 2 est un graphique représentant la conductivité électrique d'un électrolyte solide d'un
20 système $Y_2O_3-ZrO_2$ sur l'axe des ordonnées par rapport à la teneur en Y_2O_3 dans l'électrolyte, en pourcent en poids, sur l'axe des abscisses ;

- la figure 3 est une coupe transversale d'un capteur d'oxygène du type en pellicule plate produit par
25 un procédé selon l'invention ;

- la figure 4 est une vue en plan du capteur de la figure 3 ;

- la figure 5 est un graphique montrant la relation entre la distance de la surface externe de la couche
30 de l'électrolyte solide, sur l'axe des abscisses, et la teneur en Y_2O_3 dans la partie située à cette distance de la surface externe, sur six échantillons, sur l'axe des ordonnées ;

- la figure 6 est un graphique montrant les
35 résistances spécifiques, en ordonnées, des couches d'électrolyte solide des six échantillons, contenant des quantités différentes de Y_2O_3 , les échantillons étant

indiqués en abscisses ; et

- la figure 7 est un graphique montrant les caractéristiques de sortie des capteurs d'oxygène par rapport à la condition des gaz d'échappement auxquels
5 sont exposés les capteurs.

Avant de décrire en détail la présente invention, on expliquera un capteur d'oxygène traditionnel du type en pellicule plate, en se référant à la figure 1 afin de clarifier l'invention.

10 En se référant à la figure 1 des dessins, elle montre un capteur traditionnel du type en pellicule plate, désigné par le repère 10. Le capteur 10 comprend généralement une couche de séparation 12 en céramique étudiée pour servir d'organe structural de base du capteur 10,
15 une première couche formant électrode ou électrode de référence 14 déposée sur la couche de séparation 12, une couche 16 d'un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène déposée sur la première couche formant électrode 14, une seconde couche formant électrode ou électrode de
20 mesure 18 déposée sur la couche 16 de l'électrolyte solide, et une couche protectrice 20 couvrant la seconde couche formant électrode 18 et les surfaces latérales de la couche d'électrolyte solide 16 totalement et de façon intime, comme cela est représenté. Habituellement, un
25 capteur tel que celui ci-dessus mentionné est produit par le procédé qui suit.

Pour produire le capteur 10, une pâte en platine est appliquée ou peinte sur une surface d'une feuille d'alumine frittée 12, et ensuite la pâte amoncelée sur
30 la feuille 12 est séchée à l'air puis cuite pour former la première couche formant électrode ou électrode de référence 14 sur la feuille 12. Une pâte d'un électrolyte composée d'une certaine quantité d'un matériau d'électrolyte en poudre contenant une certaine quantité d'un agent
35 stabilisant, et une certaine quantité d'un véhicule organique est appliquée ou peinte sur la couche cuite formant électrode 14, et ensuite la pâte amoncelée de

l'électrolyte est séchée à l'air puis cuite pour former la couche 16 de l'électrolyte solide. Alors, la même pâte de platine que celle produisant la première couche formant électrode 14 est appliquée ou peinte sur la couche cuite de l'électrolyte 16, et la couche de platine amoncelée sur la couche 16 est séchée à l'air puis cuite pour former la seconde couche formant électrode ou électrode de mesure 18. Enfin, un matériau formant couche protectrice tel que du zirconate de calcium en poudre est déposé sur toute la surface avant de l'article en plusieurs couches par technique de pulvérisation au plasma pour former la couche protectrice poreuse 20.

Jusqu'à maintenant, l'application de la pâte de l'électrolyte sur la couche formant électrode de référence 14 était faite par une méthode d'impression à l'écran où, pour obtenir l'épaisseur souhaitée de l'amas de pâte de l'électrolyte, plusieurs couches sont appliquées de façon répétée sur la première couche formant électrode 14. Cependant, dans ce procédé de production, il s'est révélé que l'émission de l'agent stabilisant qui se produit inévitablement lors de la cuisson de la pâte de l'électrolyte provoquait une distribution non homogène des composants de l'électrolyte dans la direction de son épaisseur, avec pour résultat que la conductivité de l'ion oxygène de l'électrolyte 16 ainsi produit baisse considérablement, diminuant ainsi la caractéristique de sortie du capteur d'oxygène.

Par conséquent, l'élimination de cet inconvénient est un objet essentiel de la présente invention.

Comme cela deviendra plus clair à la lecture de la description qui suit, la caractéristique de la présente invention réside dans le fait que pour déposer la pâte de l'électrolyte sur la première couche formant électrode ou électrode de référence, plusieurs sortes de pâtes d'électrolyte contenant des quantités différentes de l'agent stabilisant sont peintes les unes sur les autres afin qu'à la fin de la cuisson de l'amas de pâte en

plusieurs couches, une distribution régulière ou uniforme de l'agent stabilisant soit obtenue dans l'électrolyte solide cuit.

5 Pour mettre le concept de l'invention en utilisation pratique, plusieurs expériences ont été effectuées.

Expérience.

10 Pour étudier la quantité de l'agent stabilisant perdu dans la couche d'électrolyte produite par rapport à la condition de cuisson de la pâte de l'électrolyte, plusieurs échantillons ont été préparés. Chaque échantillon a été produit en appliquant, par une méthode d'impression à l'écran, une pâte d'un électrolyte composée d'une certaine quantité de $Y_2O_3-ZrO_2$ en poudre et d'une certaine quantité d'un véhicule organique sur un organe formant feuille
15 approprié, en séchant à l'air et en cuisant la pâte sur l'organe formant feuille. Alors, les échantillons ainsi produits ont été soumis à plusieurs essais d'évaluation. Les résultats de ces essais sont indiqués aux tableaux I, II et III.

20

Tableau I.

Température de cuisson (°C)	Taux de réduction de Y_2O_3 sur la surface externe de l'électrolyte solide (%)
1300	31
1400	36
1500	44
1600	56

25

30

Tableau II.

Temps pendant lequel la pâte de l'électrolyte a été cuite	Taux de réduction de Y_2O_3 sur la surface externe de l'électro- lyte solide (%)
0	31
2	36
4	40
6	45
8	50

Tableau III.

Distance de la surface externe de la couche de l'électrolyte solide (μ)	Taux de réduction de Y_2O_3 (%)
0	36
5	18
10	8
15	4
20	0

Le tableau I représente le taux de réduction de l'agent stabilisant (Y_2O_3) à la surface de la couche de l'électrolyte solide par rapport à la température à laquelle la pâte de l'électrolyte a été cuite pendant 2 heures. Comme on peut le voir par ce tableau, le taux de réduction de Y_2O_3 devient plus important avec l'augmentation de la température de cuisson. Le tableau II montre la relation entre le taux de réduction de l'agent stabilisant (Y_2O_3) à la surface de la couche cuite de l'électrolyte solide et le temps pendant lequel la pâte de l'électrolyte a été cuite à une température de $1400^\circ C$. Comme on peut le voir par ce tableau, le degré d'émission de l'agent stabilisant (Y_2O_3) dans la couche de l'électrolyte augmente avec l'augmentation du temps de cuisson. Par ailleurs, on notera qu'un degré considérable d'émission de l'agent stabilisant se produit au stade initial du processus de cuisson. Le tableau III montre la relation entre la distance de la surface externe de la couche de l'électrolyte solide et le taux de réduction de Y_2O_3 à cette position, sur un échantillon produit en cuisant la pâte de l'électrolyte solide à $1400^\circ C$ pendant 2 heures. De ce tableau, on peut noter que la plus forte émission de l'agent stabilisant se produit sur la surface externe de la couche de l'électrolyte solide.

A la lecture de ce qui précède, on sait que l'émission de l'agent stabilisant (Y_2O_3) a inévitablement lieu pendant le processus de cuisson. Des expériences ont de plus révélé que ce phénomène non souhaité d'émission se produisait également dans un cas où l'on utilise CaO ou MgO comme agent stabilisant.

Dans la présente invention, on prend en considération les faits ci-dessus mentionnés. Comme cela deviendra mieux apparent ci-après, la couche de l'électrolyte du capteur d'oxygène selon l'invention est produite en préparant plusieurs sortes de pâtes d'électrolyte ayant des quantités différentes de l'agent stabilisant, et en appliquant ces pâtes les unes sur les autres de façon qu'une couche de la

pâte de l'électrolyte en couches ainsi amoncelées pouvant présenter la plus forte émission de l'agent stabilisant lors du processus de cuisson soit formé d'une pâte contenant une plus grande quantité de l'agent stabilisant, la pâte de l'électrolyte amoncelée ainsi préparée étant séchée à l'air puis cuite. Avec ce procédé de production, on obtient une distribution régulière ou uniforme de l'agent stabilisant dans tout le corps de l'électrolyte solide produit, ainsi l'électrolyte présente une conductivité suffisante de l'ion oxygène des basses températures aux hautes températures.

La figure 2 est un graphique montrant la relation entre la teneur en Y_2O_3 dans une couche d'un électrolyte solide et la conductivité électrique de la couche de l'électrolyte à une température de l'ordre de $800^\circ C$, la couche de l'électrolyte étant construite en zirconie stabilisée à l'yttrie ($Y_2O_3-ZrO_2$). Comme on peut le voir par ce graphique, une conductivité électrique favorable est obtenue entre environ 2% en poids et environ 23% en poids. On a révélé qu'en utilisant CaO ou MgO comme agent stabilisant, on obtenait sensiblement les mêmes résultats qu'en utilisant Y_2O_3 .

De ce graphique, on notera que la teneur en agent stabilisant doit être déterminée entre environ 2% en poids et environ 23% en poids. Si la teneur en agent stabilisant est inférieure à 2% en poids, la conductivité électrique de l'électrolyte solide diminue fortement comme on peut le voir par le graphique, et si la teneur en agent stabilisant est supérieure à 23% en poids, cela pose un problème important par lequel la couche de l'électrolyte peut se fissurer lors du processus de cuisson.

La présente invention sera mieux illustrée par l'exemple qui suit.

Exemple.

Quatre sortes de pâtes d'électrolyte ont été préparées pour former la couche d'électrolyte solide selon

la présente invention, ces pâtes étant désignées par les références 1, 2, 3 et 4 sur le tableau IV. Comme on peut le voir sur le tableau, chacune de ces pâtes était composée d'une certaine quantité de ZrO_2 stabilisée par une certaine quantité de Y_2O_3 , et d'un véhicule organique (mélange d'éthylcellulose et de terpinol) que l'on malaxe ensemble.

Tableau IV.

	Matériaux pulvêrents de l'électrolyte		Véhicule organique	Teneur en matériaux pulvêrents (% en poids)
	Y_2O_3 (% en poids)	ZrO_2 (% en poids)		
No.1	12	88	éthylcellulose + terpinol	50
No.2	14	86	"	50
No.3	16	84	"	50
No.4	18	82	"	50

Six échantillons de capteurs d'oxygène A, B, C, D, E et F ayant chacun la construction représentée sur les figures 3 et 4 ont été produits. Chaque capteur 22 a été produit par le procédé qui suit.

Une pâte de platine composée de 70% en poids de platine en poudre et de 30% en poids d'un véhicule organique (comme un délayant pour laque) a été appliquée ou peinte par méthode d'impression à l'écran, sur une feuille d'alumine frittée 24. La pâte sur la feuille 24 fut séchée à l'air et cuite pour former une première couche formant électrode ou électrode de référence 26. Alors, trois pâtes choisies parmi celles décrites au tableau IV ont été appliquées ou peintes en succession

par la méthode d'impression à l'écran sur la couche formant
électrode 26, les unes sur les autres, dans l'ordre
indiqué par le tableau V pour former un amas de pâte 28
à trois couches (28a, 28b et 28c) sur la couche formant
5 électrode 26. L'amas 28 fut séché à l'air et cuit
dans les conditions indiquées au tableau V pour former
une couche 28 de l'électrolyte solide. Alors, la même pâte
de platine que celle produisant la couche formant
électrode de référence 26 fut appliquée ou peinte par la
10 méthode d'impression à l'écran sur la couche 28 de
l'électrolyte solide. L'amas de pâte sur la couche 28
fut séché à l'air puis cuit pour former une seconde
couche formant électrode ou électrode de mesure 30.

Tableau V.

échantillon	Pâtes choisies d'électrolyte			condition de cuisson	Note
	première couche (28a)	seconde couche (28b)	troisième couche (28c)		
A	No.4	No.4	No.4	1400°Cx2heures	Procédé traditionnel
B	No.3	No.3	No.3		
C	No.1	No.1	No.1		Procédé selon l'invention
D	No.1	No.1	No.3		
E	No.1	No.1	No.2		
F	No.1	No.2	No.4		

Examen No. 1.

Les capteurs d'oxygène A, B, C, D, E et F ont été soumis à un essai de distribution de l'agent stabilisant où l'on mesura, pour chaque capteur, la relation entre la distance de la surface externe de l'électrolyte solide et la teneur en Y_2O_3 dans la partie à cette distance de la surface externe. Les résultats sont indiqués sur le graphique de la figure 5.

Comme on le comprendra sur le graphique, dans les capteurs A, B et C produits par le procédé traditionnel, il y a une différence considérable de la distribution en Y_2O_3 dans la direction de l'épaisseur de la couche de l'électrolyte, tandis que dans les capteurs D, E et F produits par le procédé selon l'invention, la différence de distribution de Y_2O_3 est plus faible que dans les capteurs traditionnels. On notera maintenant que les couches d'électrolyte solide des capteurs D, E et F ont été produites de façon que la pâte formant la partie la plus externe 28c de l'électrolyte solide contienne une plus forte quantité de Y_2O_3 que les deux autres parties 28a et 28b, en considérant que lors de la cuisson de la pâte, il y a une plus forte émission de l'agent stabilisant sur la surface externe de la couche de l'électrolyte solide. On a révélé que les capteurs D, E et F présentaient une excellente stabilité de production de force électromotrice.

Examen No. 2.

On a mesuré les résistances spécifiques des couches d'électrolyte solide des capteurs. Le résultat est montré sur le graphique de la figure 6. Comme on le comprendra par ce graphique, dans les couches d'électrolyte des capteurs D, E et F produits par le procédé selon l'invention, les résistances spécifiques sont considérablement faibles en comparaison de celles des capteurs A, B et C produits par le procédé traditionnel. Par ailleurs, la résistance spécifique dans chaque capteur D, E ou F par rapport aux points mesurés n'est pas si fortement dispersée

que pour les capteurs A, B et C. Le phénomène souhaité
donné aux couches d'électrolyte des capteurs D, E et F
amène une diminution de la perte de résistance interne
de ces capteurs, on peut donc s'attendre à une production
5 stable de force électromotrice.

Examen No. 3.

On a examiné les caractéristiques de sortie des
capteurs d'oxygène A, B, C, D, E et F. L'essai a été fait
de façon que les capteurs A à F soient disposés dans un
10 conduit par où passent alternativement deux sortes de
gaz d'échappement, l'un étant un gaz plus riche que
la stoechiométrie et l'autre étant un gaz plus pauvre
que la stoechiométrie. Le résultat est donné par le
graphique de la figure 7. Comme on peut le voir par ce
15 graphique, les capteurs d'oxygène A, B et C produits
par le procédé traditionnel montrent un résultat non
souhaité avec une force électromotrice considérablement
faible en comparaison avec celle des capteurs D, E et F
produits par le procédé selon l'invention, leur force
20 électromotrice chutant rapidement à zéro même en présence
d'un gaz d'échappement plus riche ayant une quantité
suffisante d'oxygène pour provoquer la production d'une
force électromotrice des capteurs. On a trouvé que la chute
rapide de la force électromotrice des capteurs provenait
25 de la formation de fissures dans les couches d'électrolyte
solide des capteurs A, B et C. Dans les capteurs d'oxygène
D, E et F produits par le procédé selon l'invention, ces
problèmes ne se présentent pas.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée
30 au mode de réalisation décrit et représenté qui n'a été
donné qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend
tous les moyens constituant des équivalents techniques
des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-
ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre
35 dans le cadre de la protection comme revendiquée.

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

1. Procédé de production d'un capteur d'oxygène du type en pellicule plate comprenant une couche d'un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

5 (a) préparer des première et seconde pâtes (28a, 28c) d'un électrolyte contenant chacune un agent stabilisant, la quantité de l'agent stabilisant dans ladite première pâte étant plus faible que celle dans ladite seconde pâte ;

10 (b) appliquer ladite première pâte de l'électrolyte (28a) sur une couche formant électrode (26) puis appliquer ladite seconde pâte de l'électrolyte (28c) sur la face externe de ladite première pâte pour former un amas en couches sur ladite couche formant électrode (26) ; et

15 (c) cuire ledit amas pour former une couche d'un électrolyte solide (28) sur ladite couche formant électrode (26).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de plus, avant l'étape (b), l'étape
20 (d) de préparer une troisième pâte d'un électrolyte (28b) contenant de l'agent stabilisant dont la quantité est supérieure à celle dans la première pâte de l'électrolyte (28a) mais inférieure à celle dans la seconde pâte de l'électrolyte (28c), ladite troisième pâte (28b) étant
25 appliquée sur la face externe de ladite première pâte de l'électrolyte avant application de ladite seconde pâte de l'électrolyte sur ladite première pâte de l'électrolyte.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que chacune des première et seconde pâtes d'électrolyte précitées est composée d'une certaine quantité de Y_2O_3 -
30 ZrO_2 en poudre et d'une certaine quantité d'un véhicule organique, Y_2O_3 étant l'agent stabilisant.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que chacune des première et seconde pâtes de
35 l'électrolyte se compose d'une certaine quantité de $CaO-ZrO_2$

en poudre et d'une certaine quantité d'un véhicule organique, CaO étant l'agent stabilisant.

5 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que chacune des première et seconde pâtes de l'électrolyte se compose d'une certaine quantité de $MgO-ZrO_2$ en poudre, et d'une certaine quantité d'un véhicule organique, MgO étant l'agent stabilisant.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1,3, 4 ou 5, caractérisé en ce que la teneur en agent stabilisant dans chaque pâte est déterminée de façon qu'à la fin du procédé de cuisson (c), la couche de l'électrolyte solide ainsi produite contienne de l'ordre de 2% à environ 23% de l'agent stabilisant en poids.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que le véhicule organique précité est un mélange d'éthylcellulose et de terpinol.

FIG.1

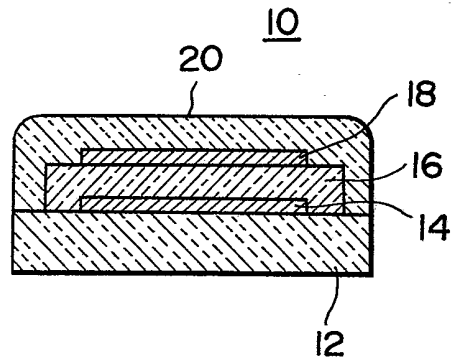


FIG.2

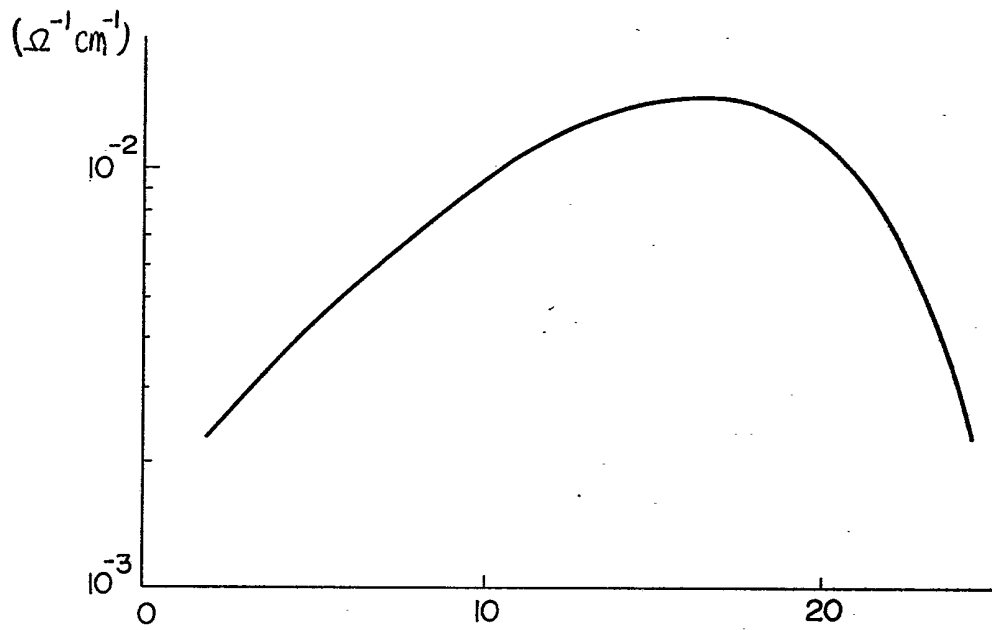


FIG.3

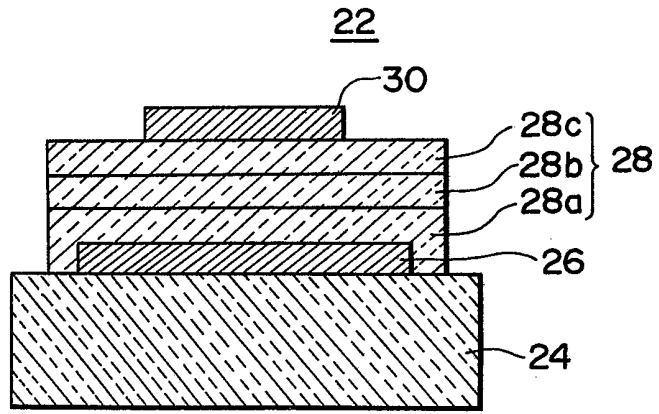


FIG.4

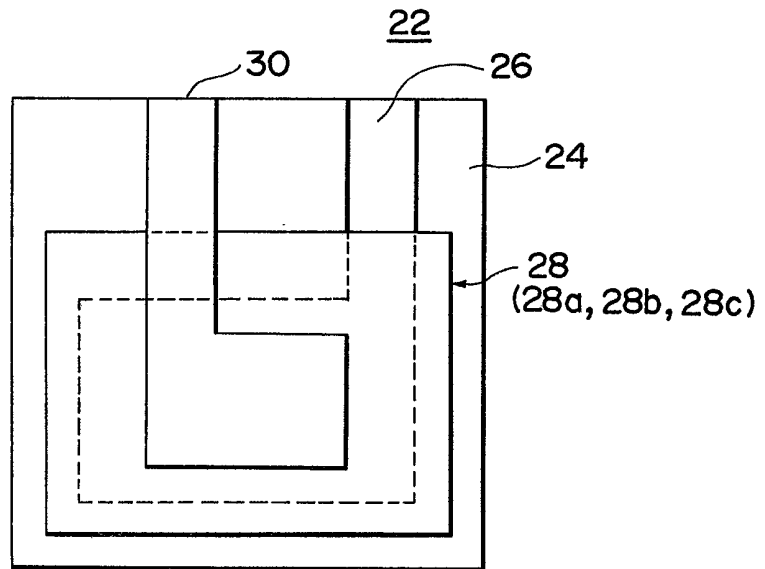


FIG. 5

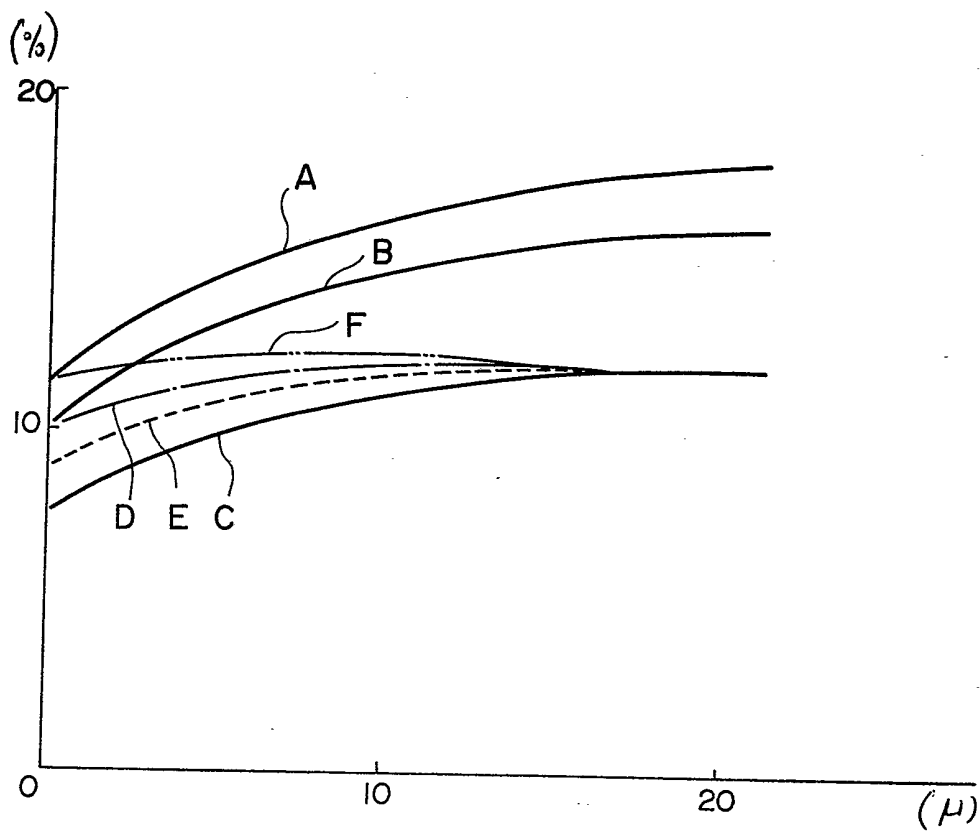


FIG. 6

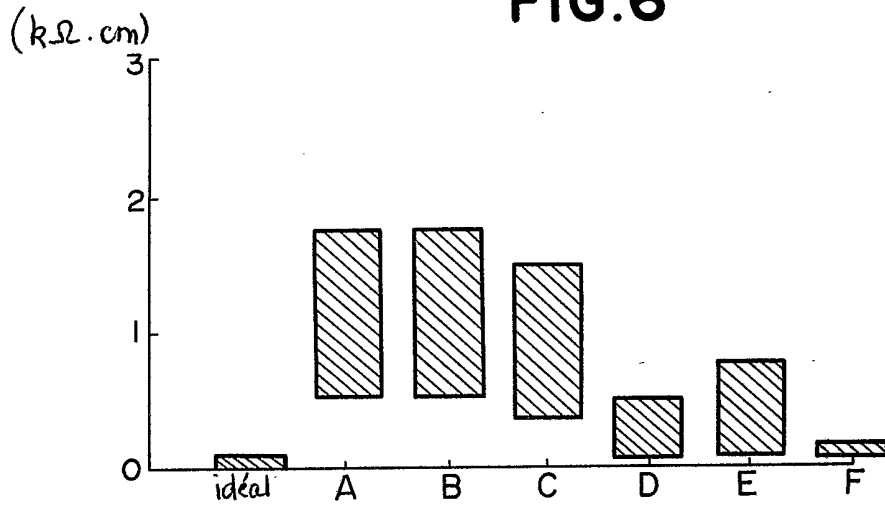


FIG. 7

