



PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 327 152 0	(22)	03.04.89	(44)	25.07.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Junkalor Dessau, Altener Straße 43, Dessau, 4500, DD

(72) Guth, Ulrich, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Petra, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Löscher, Bettina; Harm, Wulff, Dr. sc. nat.; Möbius, Hans-Heinrich, Dr. sc. nat., DD

(54) **Kaliumleitender, aus Pulvern nach keramischen Methoden hergestellter Festelektrolyt**(55) potentiometrische Bestimmung: gasförmige Anhydride; CO_2 ; SO_x ; NO_x ; oxoanionische Festelektrolytzellen; kaliumionenleitender gasdichter Festelektrolyt(57) Die Erfindung betrifft einen kaliumionenleitenden, aus Pulvern nach keramischen Methoden hergestellten Festelektrolyten, der als gasdichte Trennmembran in galvanischen Zellen mit oxoanionischen Festelektrolyten zur potentiometrischen Bestimmung von CO_2 oder SO_x oder NO_x in Gasen benötigt wird. Dazu wird ein Festelektrolyt mit der chemischen Zusammensetzung $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ angegeben, der 0 bis 30 Ma.-% an Sinterhilfsmitteln enthält.

Patentansprüche:

1. Kaliumionenleitender, aus Pulvern nach keramischen Methoden hergestellter Festelektrolyt zur Verwendung als gasdichte Trennmembran für galvanische Zellen mit oxoanionischen Festelektrolyten zur potentiometrischen Bestimmung von CO_2 , SO_x oder NO_x in Gasen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Festelektrolyt aus $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ besteht und 0 bis 30 Ma.-% an Sinterhilfsmitteln enthält.
2. Festelektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sinterhilfsmittel Ortho- oder Metaphosphate des Zirkoniums oder Yttriums sind.
3. Festelektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sinterhilfsmittel durch Abweichungen vom stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis der für den Festelektrolyten der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ benötigten Ausgangsstoffe beigefügt sind.
4. Festelektrolyt nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sinterhilfsmittel infolge unvollständiger Umsetzung der für den Festelektrolyten vorgegebenen Ausgangsstoffe neben der Verbindung $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ im Pulver vorhanden sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen kaliumionenleitenden, aus Pulvern nach keramischen Methoden hergestellten Festelektrolyten, der als gasdichte Trennmembran in galvanischen Zellen mit oxoanionischen Festelektrolyten zur potentiometrischen Bestimmung von CO_2 oder SO_x oder NO_x in Gasen benötigt wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, zur potentiometrischen Bestimmung von CO_2 , SO_x oder NO_x galvanische Zellen mit Körpern aus einem Carbonat, Sulfat bzw. Nitrat mit zwei räumlich voneinander entfernten Elektroden, von denen sich die eine in einem Bezugs- und die andere in einem davon gasdicht abgetrennten Meßgasraum befindet, zu verwenden. Zwischen den Elektroden kann unter bestimmten Bedingungen eine Spannung gemessen werden, die gemäß der NERNSTschen Gleichung von den in das elektrochemische Gleichgewicht eingehenden Gaspartialdrücken abhängt. Für den Einsatz in Meßgeräten müssen die Festelektrolyte langfristig gasdicht sein. Als Festelektrolyte wurden gesinterte Alkalisalze (z. B. reines K_2CO_3 oder K_2SO_4) oder Erdalkalisalze vorgeschlagen, die jeweils das Oxoanion enthalten, aus dem sich das nachzuweisende Anhydrid bilden kann (DE-OS 2556483, US-PS 4391690). Weiterhin wurde vorgeschlagen, zur Realisierung eines festen Bezugssystems den reinen Alkali- oder Erdalkalisalzen 1% Silbercarbonat, Silbersulfat oder Silberchlorid zuzusetzen (DE-OS 2556483, US-PS 4282078, US-PS 4388155) oder ein zweiphasiges Gemisch aus Lithium- und Silbersulfat zu verwenden (WO 83/01114). Die Herstellung brauchbarer Festelektrolytkörper aus reinen oder mit geeigneten Zusätzen versehenen Alkali- oder Erdalkalisalzen unter Verwendung feinaufgemahlener Pulver nach üblichen keramischen Verfahren bereitet erhebliche Schwierigkeiten oder ist überhaupt nicht möglich.

Insbesondere im Langzeitbetrieb und nach Durchlaufen thermischer Zyklen werden die gesinterten Festelektrolytkörper leicht porös.

Aus Gemischen von Salzen mit gleichen Oxoanionen, aber mit Kationen verschiedener Wertigkeit lassen sich langfristig gasdichte Festelektrolytkörper herstellen (DD-PS 235335 A1). Sinterkörper aus solchen Gemischen sind jedoch mechanisch nicht besonders stabil. Sie werden bei der Arbeitstemperatur der Sensoren plastisch, beim Abkühlen spröde und lassen sich nicht als tragendes Konstruktionselement, z. B. als Rohr in einem Sensor, verwenden.

Die Verwendung poröser inerte Keramikkörper, etwa aus MgO , mit oxoanionischen Festelektrolyten in den Poren (wie in DD-PS 138245 vorgeschlagen) hat den Nachteil, daß beim unausbleiblichen allmählichen Verflüchtigen des Festelektrolytsalzes aus dem Oberflächenbereich das Elektrodenmetall aus dem porösen Keramikkörper, der ein guter Isolator ist, hinterbleibt und infolge fehlender Kontakte mit dem Festelektrolyten der Zellwiderstand stark ansteigt.

Um zu stabilen und gasdichten Anordnungen zu gelangen, wurden Mehrschichtelektrolyte vorgeschlagen, die zwei Halbzellen mit oxoanionischen Festelektrolyten und dazwischen eine dichte alkali- oder erdalkaliionenleitende Membran, z. B. aus $\text{B-Al}_2\text{O}_3$ oder Mullit (EP 0078627), enthalten. Aus elektrochemischen Gründen darf die Membran kein Anionenleiter sein; weiterhin sollte in ihr das gleiche Ion den Stromtransport übernehmen wie im verwendeten oxoanionischen Festelektrolyten, um die Ausbildung von Diffusionsspannungen zu vermeiden. Die Kaliumsalze der jeweiligen Oxoanionen haben gegenüber den Natriumsalzen den Vorteil einer höheren Schmelztemperatur, so daß die Arbeitstemperatur größer und die dynamischen Kenngrößen damit hergestellter Sensoren günstiger sind als bei Sensoren mit Natriumsalzen. Bisher sind allerdings nur wenige keramisch stabile Kaliumionenleiter mit hinreichend großer Ionenleitfähigkeit bekannt. In Firmenschriften kommerzieller Produkte mit keramischem Kaliumionenleiter wird dessen Zusammensetzung nicht angegeben; in einer Publikation dazu (Energie 37 (1985) 46-52) wurde aber von einem großen Innenwiderstand der Meßzelle (200 kOhm bei 816°C) berichtet.

Untersuchungen von titiumhaltigen Kaliumionenleitern, die in der Literatur beschrieben wurden, haben ergeben, daß Titaniumionen unerwünschte Elektronenleitung hervorrufen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein kaliumionenleitender Festelektrolyt, der sich zur potentiometrischen Bestimmung von CO_2 , SO_x oder NO_x als langfristig gasdichte Trennmembran bei Betriebstemperaturen oder Gassensoren eignet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die chemische Zusammensetzung eines Kaliumionenleiters anzugeben, der sich mit keramischen Methoden verarbeiten läßt und relativ große rein ionische Leitfähigkeit besitzt.

Erfindungsgemäß weist der Elektrolyt die chemische Zusammensetzung $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ mit 0 bis 30 Ma.-% Sinterhilfsmitteln auf. Als Sinterhilfsmittel können z. B. Ortho- oder Metaphosphate des Zirkoniums oder Yttriums verwendet werden. Die Leitfähigkeit des reinen Stoffs beträgt bei 816°C $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Erfindungsgemäß sind die Sinterhilfsmittel durch Abweichungen vom stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis der für den Festelektrolyten der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ benötigten Ausgangsstoffe dem Kaliumionenleiter beigelegt. Weiterhin sind die Sinterhilfsmittel durch eine unvollständige Umsetzung der für den Festelektrolyten $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ im stöchiometrischen Verhältnis vorgegebenen Ausgangsstoffe neben dieser Verbindung im Kaliumionenleiter vorhanden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele der Präparation kaliumionenleitender Festelektrolyte näher erläutert:

Beispiel 1

Für 500 g $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ werden 135,5 g K_2CO_3 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, 113,3 g ZrO_2 , 103,9 g Y_2O_3 und 317,5 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mechanisch zerkleinert, trocken miteinander innig vermischt und bei 600°C 4 Stunden calciniert. Der erhaltene Sinterkuchen wird mechanisch zerkleinert und in einem Platintiegel bei 1200°C 50 Stunden lang einer Festkörperreaktion unterworfen. Aus dem entstandenen Produkt, das die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ aufweist, werden durch mechanisches Zerkleinern Pulver hergestellt und daraus nach üblichen keramischen Formgebungsverfahren Körper gebildet, die man bei 1700°C dicht sintert. Das Ausgangsgemisch für die Calciniierung ist auch die Kofällung aus gleichen Volumenteilen wäßriger Lösungen der Ausgangsstoffe z. B. Lösungen von 138,2 g/l K_2CO_3 , 274,9 g/l $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, 322,3 g/l ZrOCl_2 und 345,2 g/l $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ herstellbar.

Eine Herabsetzung der Sintertemperatur auf 1300°C erreicht man, wenn dem feinen $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ -Pulver 25 Ma.-% ebenso feines YPO_4 -Pulver zugesetzt und innig vermischt wird.

Beispiel 2

Heterogene Gemische erhält man aus $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ und YPO_4 als Sinterhilfsmittel durch Reaktion von 135,5 g K_2CO_3 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, 103,9 g Y_2O_3 , 56,7 g ZrO_2 und 317,5 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Nach 50stündiger Festkörperreaktion entsteht, verglichen zum Ansatz in Beispiel 1, nur die Hälfte des gewünschten Festelektrolyten. Das überschüssige Y_2O_3 setzt sich zu YPO_4 um, das dann mit etwa 25 Ma.-% im Stoffgemisch sehr fein verteilt vorliegt. Aus den gewonnenen Pulvern werden Formkörper hergestellt, die bei 1250°C nach 1 Stunde gasdicht gesintert sind.

Beispiel 3

Mit dem stöchiometrischen Ansatz in Beispiel 1 wird die Festkörperreaktion bei 1200°C nur 15 Stunden lang durchgeführt. Aus dem Produkt, in dem neben $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ auch YPO_4 nachweisbar ist, lassen sich Körper herstellen, die bei 1250°C nach 2 Stunden gasdicht sind.