



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0003364
(43) 공개일자 2015년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7032695
- (22) 출원일자(국제) 2013년04월23일
심사청구일자 空
- (85) 번역문제출일자 2014년11월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/058342
- (87) 국제공개번호 WO 2013/160271
국제공개일자 2013년10월31일
- (30) 우선권주장
12002819.6 2012년04월23일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
테크니칼 유니버시티 오브 덴마크
덴마크 101에이 디케이-2800 케이쥐에스. 링비 안
커 엥겔룬드스베이 1
- (72) 발명자
후 치양
덴마크 디케이-4000 로스킬데 프레데릭스보르그베
이 386
- 벨스 한센 카린
덴마크 디케이-5800 뉘보르그 라브네카에르룬 142
- 모겐센 모겐스
덴마크 디케이-3540 퀸게 크로겐룬드베이 10
- (74) 대리인
송봉식, 정삼영

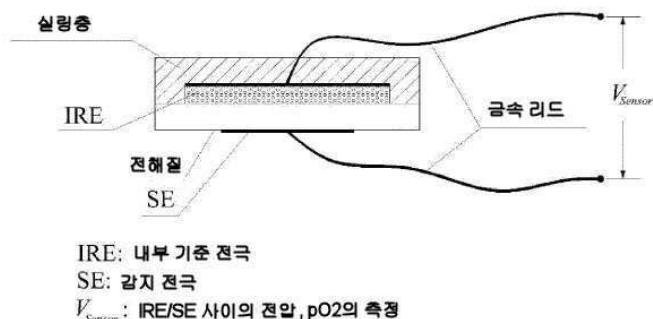
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 내부 기준 전극을 이용한 센서

(57) 요 약

본 발명은 개선된 내부 기준 산소 센서를 위한 신규 내부 기준 전극뿐만 아니라 신규 감지 전극 및 그것을 이용한 센서에 관한 것이다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

복합 내부 기준 전극, 감지 전극 및 고체 전해질을 포함하는 내부 기준 산소 센서(IROS)로서, 복합 내부 기준 전극이 전극 물질로서 2원 혼합물 금속/금속 산화물 및 이온 전도성 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물을 포함하는 내부 기준 산소 센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 복합 내부 기준 전극 물질의 구조는 3차원 망구조 구조이며, 여기서 전극 물질로서 2원 금속/금속 산화물의 입자들과 이온 전도성 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물의 입자들이 전체 전극 내에 미세하게 분산된 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 3

제 2 항에 있어서, 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 입자들 및/또는 이온 전도성 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물의 입자들의 크기는 $200\text{ }\mu\text{m}$ 미만의 범위인 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 4

제 3 항에 있어서, 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 입자들 및/또는 이온 전도성 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물의 입자들의 크기는 100nm 미만의 범위인 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 이온 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물이 세라믹 물질, 및 내화성 산화물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 이온 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물이 다음 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS):

1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:

PMO_3 , 여기서 $\text{P} = \text{La, Sr, 및 M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$.

2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:

P_2MO_4 , 여기서 $\text{P} = \text{La, Sr 및 M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$.

3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:

$(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)_y\text{MO}_3$, 여기서 $\text{P} = \text{La, Y, Pr, Tb, Q} = \text{Ca, Sr, Ba, 및 M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$ ($0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.95 \leq y \leq 1$).

4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:

$(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$, 여기서 $\text{P} = \text{Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q} = \text{Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, P와 Q에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al 및 N} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, M과 N에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, } 0 \leq x \leq 1 \text{ 및 } 0 \leq y \leq 1, \text{ 바람직하게 } 0.25 \leq x \leq 0.55 \text{ 및 } 0.25 \leq y \leq 0.55$;

5) 지르코니아 기재 고용체:

ZrO_2 -MO, 여기서 M = Mg, Ca.

ZrO_2 -M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

ZrO_2 -Bi₂O₃-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

6) 하프니아 기재 고용체:

HfO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca.

HfO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

7) 세리아 기재 고용체:

CeO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr.

CeO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

8) 토리아 기재 고용체:

ThO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

ThO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

9) 유라니아 기재 고용체:

UO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

UO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

10) 산화비스무스 기재 고용체:

Bi₂O₃-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb.

Bi₂O₃-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

Bi₂O₃-WO₃.

Bi₂O₃-(PbO)_{1-x}-(CaO)_x, 0≤x≤1, 바람직하게 0.4≤x≤0.8.

11) 산소 포화 플루오라이트:

CaF₂-CaO.

BaF₂-BaO.

및 이들의 어떤 혼합물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 2원 혼합물 금속/금속 산화물이 니켈/산화니켈, 팔라듐/산화팔라듐, 철/산화철, 코발트/산화코발트, 구리/산화구리, 텅스텐/산화텅스텐, 티타늄/산화티타늄, 바나듐/산화바나듐, 크로뮴/산화크로뮴, 망간/산화망간, 아연/산화아연, 니오븀/산화니오븀, 몰리브데늄/산화몰리브데늄, 루테늄/산화루테늄, 로듐/산화로듐, 은/산화은, 카드뮴/산화카드뮴, 인듐/산화인듐, 주석/산화주석, 안티몬/산화안티몬, 텔루륨/산화텔루륨, 탄탈륨/산화탄탈륨, 레늄/산화레늄, 오스뮴/산화오스뮴, 이리듐/산화이리듐, 백금/산화백금, 탈륨/산화탈륨, 납/산화납 중에서, 바람직하게 니켈과 산화니켈, 코발트와 산화코발트, 철과 산화철뿐만 아니라 로듐과 산화로듐 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 내부 기준 전극이 이온 및 전자 전도성을 제공하는 추가

물질 또는 물질 혼합물을 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 금속 산화물과 혼합함으로써 얻어지며, 여기서 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 금속은 금속 산화물의 전기화학적 환원에 의해서 기본 내부 기준 전극 구조의 형성 후 제조되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 감지 전극은 이온 전도성 및 전자 전도성을 제공하는 물질 또는 물질 혼합물을 포함하는 복합 감지 전극인 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 10

제 9 항에 있어서, 복합 감지 전극 물질의 구조는 3차원 망구조 구조이며, 여기서 이온 전도성을 제공하는 물질의 입자들과 전자 전도성을 제공하는 물질의 입자들이 전체 전극 내에 미세하게 분산된 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 11

제 10 항에 있어서, 이온 전도성을 제공하는 물질의 입자들 및/또는 전자 전도성을 제공하는 물질의 입자들의 크기는 $200\text{ }\mu\text{m}$ 미만의 범위인 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 12

제 11 항에 있어서, 이온 전도성을 제공하는 물질의 입자들 및/또는 전자 전도성을 제공하는 물질의 입자들의 크기는 100nm 미만의 범위인 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 이온 전도성을 제공하는 물질이 세라믹 물질 및 내화성 산화물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 14

제 9 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 이온 전도성을 제공하는 물질이 다음 중에서 선택되며:

1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:

PMO_3 , 여기서 $\text{P} = \text{La, Sr, 및 M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$.

2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:

P_2MO_4 , 여기서 $\text{P} = \text{La, Sr 및 M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$.

3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:

$(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)_y\text{MO}_3$, 여기서 $\text{P} = \text{La, Y, Pr, Tb, Q} = \text{Ca, Sr, Ba, 및 M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$ ($0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.95 \leq y \leq 1$).

4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:

$(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$, 여기서 $\text{P} = \text{Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q} = \text{Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$, P 와 Q 에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; $\text{M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$ 및 $\text{N} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al}$, M 과 N 에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.25 \leq y \leq 0.55$;

5) 지르코니아 기재 고용체:

$\text{ZrO}_2\text{-MO}$, 여기서 $\text{M} = \text{Mg, Ca}$.

$\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$.

$ZrO_2-Bi_2O_3-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

6) 하프니아 기재 고용체:

HfO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca$.

$HfO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

7) 세리아 기재 고용체:

CeO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr$.

$CeO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

8) 토리아 기재 고용체:

ThO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba$.

$ThO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

9) 유라니아 기재 고용체:

UO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba$.

$UO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

10) 산화비스무스 기재 고용체:

Bi_2O_3-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb$.

$Bi_2O_3-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$.

$Bi_2O_3-WO_3$.

$Bi_2O_3-(PbO)_{1-x}-(CaO)_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.

11) 산소 포화 플루오라이트:

CaF_2-CaO .

BaF_2-BaO .

및 이들의 어떤 혼합물;

바람직하게 상기 이온 전도성을 제공하는 물질은 선택적으로 도프된 $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $(La, Sr)MnO_3$, ZrO_2 , 및 CeO_2 , 더 바람직하게 이트리아 안정화된 지르코니아 및 란탄족 금속 기재 산화물 중에서 선택되고, 란탄족 금속은 바람직하게 $Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 15

제 9 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 감지 전극의 전자 전도성을 제공하는 물질이 세라믹 물질 및 내화성 산화물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 16

제 13 항 및/또는 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 감지 전극의 전자 전도성을 제공하는 물질이 다음 중에서 선택되며:

1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:

PMO₃, 여기서 P = La, Sr, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:

P₂MO₄, 여기서 P = La, Sr 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:

(P_{1-x}Q_x)_yMO₃, 여기서 P = La, Y, Pr, Tb, Q = Ca, Sr, Ba, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al (0≤x≤1 및 0≤y≤1, 바람직하게 0.25≤x≤0.55 및 0.95≤y≤1).

4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:

(P_{1-x}Q_x)M_{1-y}N_yO₃, 여기서 P = Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q = Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, P와 Q에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al 및 N = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, M과 N에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, 0≤x≤1 및 0≤y≤1, 바람직하게 0.25≤x≤0.55 및 0.25≤y≤0.55;

5) 지르코니아 기재 고용체:

ZrO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca.

ZrO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

ZrO₂-Bi₂O₃-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

6) 하프니아 기재 고용체:

HfO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca.

HfO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

7) 세리아 기재 고용체:

CeO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr.

CeO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

8) 토리아 기재 고용체:

ThO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

ThO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

9) 유라니아 기재 고용체:

UO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

UO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

10) 산화비스무스 기재 고용체:

Bi₂O₃-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb.

Bi₂O₃-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

Bi₂O₃-WO₃.

Bi₂O₃-(PbO)_{1-x}-(CaO)_x, 0≤x≤1, 바람직하게 0.4≤x≤0.8.

11) 산소 포화 플루오라이트:

 $\text{CaF}_2\text{-CaO}$. $\text{BaF}_2\text{-BaO}$.

및 이들의 어떤 혼합물;

바람직하게 상기 전자 전도성을 제공하는 물질은 선택적으로 도프된 LaMnO_3 , LaCoO_3 , $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, ZrO_2 , 및 CeO_2 , 더 바람직하게 이트리아 안정화된 지르코니아 및 란탄족 금속 기재 산화물 중에서 선택되고, 란탄족 금속은 바람직하게 Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS).

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 전해질이 다음 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 내부 기준 산소 센서(IROS):

1) 지르코니아 기재 고용체:

 $\text{ZrO}_2\text{-MO}$, 여기서 $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Ba . $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}$, Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu . $\text{ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}$, Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu .

2) 하프니아 기재 고용체:

 $\text{HfO}_2\text{-MO}$, 여기서 $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba . $\text{HfO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}$, Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu .

3) 세리아 기재 고용체:

 $\text{CeO}_2\text{-MO}$, 여기서 $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba . $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}$, Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu .

4) 토리아 기재 고용체:

 $\text{ThO}_2\text{-MO}$, 여기서 $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba . $\text{ThO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}$, Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu .

5) 유라니아 기재 고용체:

 $\text{UO}_2\text{-MO}$, 여기서 $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba . $\text{UO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}$, Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu .

6) 산화비스무스 기재 고용체:

 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$, 여기서 $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba , Pb . $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}$, Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb . $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-W}_2\text{O}_3$. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO)}_{1-x}\text{-(CaO)}_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.

7) 산소 포화 플루오라이트:

$\text{CaF}_2\text{-CaO}$.

$\text{BaF}_2\text{-BaO}$.

및 이들의 어떤 혼합물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 정의된 복합 내부 기준 전극.

청구항 19

이트리아 안정화된 지르코니아와 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 의 혼합물을 특히 포함하는, 제 9 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 정의된 복합 감지 전극.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규의 내부 기준 전극뿐만 아니라 개선된 내부 기준 산소 센서를 위한 신규의 감지 전극 및 그것을 이용한 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산소 센서는 식품 산업에서 사용되는 불활성 기체의 산소 함량의 제어, 용접 용도뿐만 아니라 연소 과정의 제어를 위한 것과 같은 광범위한 용도에서 이용된다. 추가로, 산소 센서는 또한 질소 산화물 센서 및 광범위한 공기-대-연료 산소 센서와 같은 다른 전기화학적 장치를 위한 구성요소로서 사용된다.

[0003] 전기화학적 산소 센서는 기준 전극, 감지 전극 및 기준 전극과 감지 전극을 분리하는 고체 전해질을 포함한다. 산소 센서는 다음의 네른스트 방정식에 따라서 작동한다:

$$V_{cell} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_s}{p_r} \quad (1)$$

[0005] 상기 식에서 V_{cell} 은 셀 전압이고, R 은 기체 상수, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 이고, T 는 캘빈 단위 온도이고, F 는 콰레이 상수, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이고, p_s 및 p_r 은 각각 감지 전극과 기준 전극에서 산소 부분 압력이다. 안정화된 ZrO_2 , CeO_2 및 ThO_2 와 같은 산화물 이온 전도체가 고체 전해질에 사용되는 잘 알려진 물질이지만, 이트리아 안정화된 지르코니아(YSZ)가 가장 대중적으로 이용된다. 셀 전압 V_{cell} 은 두 전극, 기준 전극과 감지 전극 간 산소 부분 압력의 차이로 인해 발생된다. 감지 전극에서 산소 함량, 즉 p_s 를 결정하기 위해서는 기준 전극에서 산소 함량 p_r 을 알아야 한다. 대략 0.2bar의 기지의 산소 부분 압력을 가진 공기가 기준 전극에 잘 한정된(well-defined) 산소 부분 압력을 제공하기 위해서 통상 사용된다. 그러나, 기준 공기의 송달은 다소 복잡한 센서 구조를 필요로 하고, 이러한 센서의 더 광범한 사용을 방지하는데, 일부 용도에서는 기준 공기의 송달이 매우 어렵거나 심지어 불가능하다.

[0006] 기준 공기가 금속과 그 산화물의 2원 혼합물로 대체된 내부 기준 산소 센서를 개발하기 위한 노력이 있었다. 깁스의 상 법칙에 따르면 이러한 2원 혼합물의 평형 산소 부분 압력은 주어진 온도에서 고정되며, 열역학에 의해 결정될 수 있다. 따라서, 이 결정가능한 산소 부분 압력이 기준 산소 함량으로 사용될 수 있고, 샘플 기체의 미지의 산소 함량이 네른스트 방정식으로부터 얻어질 수 있다.

[0007] 금속과 그 산화물의 2원 혼합물로 이루어진 이러한 기준 전극을 포함하는 내부 기준 산소 센서는 US 4345985, US 4107019, US 5308469, US 5827415, US 2009/ 0078025, J. Electrochem. Soc. 148 G91-94, Rev. Sci. Instrum. 73156-161 및 Sens. Actuators B124 192-201에 각각 설명되었다. 그러나, 이들 내부 기준 산소 센서는 특히 안정성, 정확성 및 재현성의 측면에서 불만족스러운 성능으로 인하여 전혀 상업적 용도를 찾지 못했는

데, 이것은 많은 부분 부적절한 전극 구조에 기인한다. 공지된 내부 기준 산소 센서의 감지 전극은 은이나 백금과 같은 귀금속으로 이루어진다. 그러나, 이들 귀금속들은 불량한 측정 정확성을 가져올 수 있다는 것이 우리의 실험 연구에서 드러났다.

[0008] 실제 용도들에서 광범하게 용인될 수 있도록 현재의 내부 기준 산소 센서의 성능을 개선해야 할 필요가 분명히 존재한다. 놀랍게도 본 발명의 발명자들은 금속과 그 산화물의 금속 2원 혼합물에 추가 물질을 포함시킴으로써 정확하고 빠르며 안정한 반응으로 나타나는 우수한 성능과 같은 우수한 특성을 지닌 전극 물질이 형성된다는 것을 발견했다. 한편 셀 성능과 제작도 모두 매우 재현가능하다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 목적은 산소 센서에 사용될 수 있는 개선된 내부 기준 전극을 제공하는 것이다.

[0010] 추가의 목적은 산소 센서에 사용될 수 있는 개선된 감지 전극의 제공으로서, 이것은 특히 전극 물질로서 백금이나 은의 사용을 회피한다.

[0011] 마지막으로, 본 발명은 신규의 내부 기준 전극과 선택적으로 신규의 감지 전극을 포함하는 신규의 개선된 산소 센서를 제공하는 것을 목표로 한다.

[0012] 이후 본 발명에 따른 내부 기준 산소 센서가 정확하며 빠르고 안정한 반응으로 나타나는 우수한 성능을 가진다는 것이 보여질 것이다.

[0013] 한편 셀 성능과 제작도 모두 매우 재현가능하다.

본 발명의 간단한 설명

[0015] 이들 목적은 특히 청구항에 규정된 주제에 의해서 해결되었다. 추가의 바람직한 구체예들은 이후에 설명된다. 용어 복합 감지 전극, 감지 전극 및 SE와 복합 내부 기준 전극, 내부 기준 전극 및 IRE는 본원에서 호환하여 사용되며, 이들은 동일한 주제를 말한다.

[0016] 본 발명은 특히 기존 기술들과 비교해서 표준 공기 기준 산소 센서의 회피로 인하여 설치가 더 용이한 기준 및 감지 전극을 제공한다. 본 발명에 따라서, 내부 기준 전극(IRE)뿐만 아니라 감지 전극(SE)을 포함하는 산소 센서는 내부 기준 산소 센서(IROS)라고 하는데, 그것은 매우 신뢰성 있고 재현가능한 측정 결과를 가능하게 하며, 우수한 안정성, 빠른 반응 및 400°C를 초과하는 온도 범위에서 전형적으로 작동하는 종래의 IROS의 작동 온도와 비교하여 약 260°C만큼 낮은 적합한 작동 온도를 나타낸다. 특히 백금과 같은 고가의 전극 물질의 사용이 회피 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1a는 두 IROS의 사진을 도시하며, 둘 다 약 10x10mm의 족적을 가진다.

도 1b는 연마된 IROS의 단면 구조를 도시한다.

도 2는 IROS의 IRE에 대한 공기 중에서 SE에 대한 전위 스윕에 가까운 전압 스윕을 도시한다. 전위 스윕은 4회 동안 0에서 -2.0V 사이에서 순환 수행되었지만 명확성을 위해서 1차 및 2차 스윕의 0에서 -1.15V 사이의 구간만이 여기에 제시되었다.

도 3a-3c는 세 p_{O_2} 레벨: 0.0164atm(도 3a), 0.21atm(도 3b) 및 1atm(도 3c)에서 측정된 셀 전압(V_{cell})과 이론 셀 전압(V_{theo})의 비교를 도시한다.

도 4는 p_{O_2} 순환 과정에서 셀 전압 변화를 도시한다.

도 5는 셀 전압 안정성에 대한 IRE 환원 정도의 효과를 도시한다.

도 6은 적당히 환원된 IROS의 안정성 시험을 도시한다.

도 7은 667°C에서 29°C 사이에서 열 순환 전과 후에 임피던스 스펙트럼과 셀 전압을 도시하며, 이것은 좋은 셀 전기화학 특성이 열 순환 후 잘 유지되었음을 나타낸다.

도 8은 본 발명에 따른 IROS의, 단지 샘플 p_{O_2} 만을 측정하는, 가능한 구조를 도시한다.

도 9는 본 발명에 따른 IROS의, 셀 온도와 샘플 pO_2 를 동시에 측정하는, 가능한 구조를 도시한다.

도 10은 본 발명에 따른 IROS의 가능한 구조를 도시한다. 이 구조는 히터가 통합되며, 셀 작동을 위해 외부 가열 장치를 필요로 하지 않는다.

도 11은 본 발명에 따른 복합 감지 전극의 구조를 도식적 도시한다.

도 12는 본 발명에 따른 복합 내부 기준 전극의 구조를 도식적 도시한다.

도 13은 본 발명에 따른 소형 IROS의 구조를 도시한다.

도 14는 본 발명에 따른 내부 기준 전극의 예시 구조를 도시한다. YSZ: 이트리아 안정화된 지르코니아, SDC: 사마리아 도프된 세리아

도 15는 본 발명에 따른 감지 전극의 예시 구조를 도시한다. YSZ: 이트리아 안정화된 지르코니아, SDC: 사마리아 도프된 세리아, LSM: 란타늄 스트론튬 망가나이트

표 1은 셀 1 내지 5에 대해 세 온도(263°C , 469°C , 664°C)에서 측정된 셀 전압(V_{cell})과 오차(ϵ)를 열거한다.

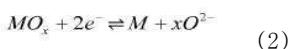
셀 1: IRE/ScYSZ/Pt, 셀 2: IRE/ScYSZ/CSE, 셀 3: IRE/ScYSZ/CSE(Sc20), 셀 4: IRE(Sc20)/ScYSZ/CSE, 셀 5: IRE(Sc20)/ScYSZ/CSE(Sc20).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 내부 기준 산소 센서(IROS)는 기준 전극, 감지 전극 및 기준 전극과 감지 전극을 분리하는 고체 전해질을 포함한다. 상기 언급된 대로, 산소 센서는 네른스트 방정식에 따라서 작동한다:

$$V_{cell} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_S}{p_R} \quad (1)$$

[0020] 내부 기준 전극에는 산소 분자들이 반드시 존재하지는 않는다. 산소 분자들이 존재하지 않는 경우, 일반적인 전극 과정은 다음과 같이 표시될 수 있다:



[0022] 여기서 MO_x 와 M 은 2원 혼합물의 금속 산화물 구성요소와 금속 구성요소를 표시하고, O^{2-} 및 e^- 는 각각 이가 하전된 산화물 이온 및 일가 하전된 전자를 나타낸다. 내부 기준 산소 센서는 반응식 (2)로 나타낸 전극 반응이 완전한 열역학적 평형에 도달하고, 그에 따라 내부 기준 전극의 열역학적 상태가 잘 한정되는 경우에만 정확하고 안정한 반응을 제공할 수 있다.

[0023] 반응식 (2)로부터 알 수 있는 대로, 금속 산화물 MO_x , 금속 M , 산화물 이온 O^{2-} 및 전자 e^- 의 공동 참여가 2원 혼합물 구성요소들 간 열역학적 평형의 확립을 촉진하는데 필요하다. 일반적으로, 금속 M 은 높은 전자 전도성으로 나타나는 좋은 전자 활성을 갖지만, 대부분의 경우에 금속 M 이나 금속 산화물 MO_x 는 산화물 이온 O^{2-} 에 대해 2원 혼합물 구성요소들 간 열역학적 평형이 완전히 그리고 빠르게 달성될 수 있을 만큼 충분한 활성을 갖지 않는다. 따라서, 금속 M 과 금속 산화물 MO_x 가 서로 접촉할 수 있도록 간단히 혼합된 내부 기준 전극에서 2원 혼합물의 두 구성요소들 간 열역학적 평형은 전체 전극 규모에서 완전하며 빠르게 실현되는 것이 매우 어렵다. 단지 내부 기준 전극과 고체 전해질 사이의 경계 구간에서만 전해질이 제한된 산화물 이온 활성을 제공하는 것이 가능하다.

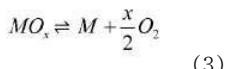
[0024] 본 발명에서, 2원 혼합물의 열역학적 평형의 확립은 2원 혼합물의 구성요소들 간 열역학적 평형의 확립을 촉진할 수 있는 추가 물질(들)의 존재로 인하여, 예를 들어 월등한 산화물 이온 활성을 공급함으로써, 전체 내부 기준 전극 규모에서 유의하게 증진된다. 그러나, 여기서 추가 물질(들)은 월등한 산화물 이온 활성을 제공할 수 있는 물질에만 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 그것의 추가 물질은 2원 혼합물의 두 구성요소들 간 열역학적 평형의 확립을 촉진하기 위해 월등한 활성을 제공할 수 있는 2원 혼합물의 두 구성요소 이외의 어떤 물질을 나타낸다.

[0025] 본 발명에 따라서, 내부 기준 전극의 입자들은 금속과 그것의 금속 산화물의 2원 혼합물과 추가 물질을 포함하

며, 이들 입자들은 전체 전극 규모에서 가능한 한 미세하게 분산되어야 하는데, 이로써 이들 입자들 간 접촉 면적을 유의하게 증가시킬 수 있다. 입자들 간 증가된 접촉 면적은 전극 반응을 증진시킬 수 있고, 그 결과 열역학적 평형에 빠르게 그리고 완전히 도달할 수 있는 활성 전극이 된다.

[0026] 입자들이 미세하게 분산된 활성 전극을 제조하기 위해서, 전극 제조는 매우 주의 깊게 수행되어야 할 필요가 있다. 내부 기준 전극의 제조 방법은 전극 제조의 시작으로부터 분말 혼합, 이온 함침, 전구체 산화물의 전기화학적 환원 및 당업자에게 잘 공지된 다른 기술들을 포함한다. 분산 과정 동안 추가 물질은 미세한 방식으로, 즉 100nm 미만의 나노 규모로 분산되는 것이 바람직하다.

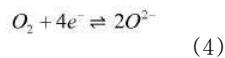
[0027] 2원 혼합물의 평형 산소 부분 압력이 충분히 높을 때는 진짜 산소 분자들이 존재할 수 있다. 예를 들어, 2원 혼합물의 평형 산소 부분 압력은 일반적으로 온도 증가와 함께 증가하며, 충분히 고온에서는 진짜 산소 분자들이 존재할 수 있다. 이러한 경우, 일반적인 전극 과정은 다음과 같이 표시될 수 있다:



[0028] 여기서 O_2 는 산소 분자를 나타낸다. 분명히 산소 분자의 해리 또는 산화물 이온의 해리를 촉진할 수 있는 추가 물질의 제공은 2원 혼합물의 두 구성요소들 간 열역학적 평형의 확립을 증진시킬 수 있다. 그것의 추가 물질은 다시 2원 혼합물의 두 구성요소들 간 열역학적 평형의 확립을 촉진하기 위해 전체 전극 내에 첨가되고 분산되는 M/MO_x 의 2원 혼합물의 구성요소 이외의 물질을 의미한다.

[0029] 한 구체예에서, 추가 물질은 귀금속이 아니다. 특히, 일부 구체예에서, 추가 물질은 백금 또는 은이 아니다.

[0030] 유사한 시나리오가 감지 전극의 전극 과정에도 적용된다. 감지 전극에서 일반적인 전극 과정은 다음과 같이 설명된 원리일 수 있다:



[0031] 이것은 산소 분자 O_2 가 전자 e^- 의 제공하에 산화물 이온 O^{2-} 로 해리되는 것을 나타낸다. 반응식 (4)로 나타낸 반응의 완전하며 빠르게 실현된 열역학적 평형은 내부 기준 산소 센서의 정확성 및 안정성을 결정하는데 똑같이 필수적이다. 전극 과정은 산소 분자, 전자 및 산화물 이온의 공동 참여를 필요로 한다. 일반적으로 산소 분자(해리), 전자 및 산화물 이온 수송에 대해 동시에 활성인 단일 성분의 물질을 찾는 것은 매우 어렵다. 예를 들어, 백금은 공지된 산소 센서의 감지 전극에 주로 사용되는 물질이고, 은 및 금과 같은 다른 귀금속들은 가끔 이용된다. 이들 금속 전극은 일반적으로 500°C와 같은 적당한 고온에서 좋은 전자 전도성 및 산소 분자에 대한 촉매 활성(해리)을 나타내지만, 이들은 산화물 이온에 대해서는 아주 약한 표면 전도성만을 지닌다.

[0032] 본 발명에서, 감지 전극의 전극 반응의 열역학적 평형의 확립은 하나보다 많은 성분으로 구성되며, 모든 성분이 반응식 (4)로 나타낸 전극 과정의 참여자(들)에 대해 특정한 활성을 가진 감지 전극을 제작함으로써 유의하게 증진된다. 이로써 감지 전극에서 일어나는 전체적 전극 과정이 증진되고, 이어서 감지 전극의 열역학적 평형이 빠르고 완전하게 확립될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 감지 전극의 성분들은 바람직하게 산화물 물질로 이루어진다.

[0033] 이와 같이 본 발명은 신규 내부 기준 전극, 내부 기준 전극에 대한 신규 감지 전극을 제공한다. 신규 내부 기준 전극은 2원 혼합물 이외의 다른 추가 물질을 함유하고, 신규 감지 전극은 적어도 두 가지 물질로 이루어진 입자들로 구성된다. 본 발명에 따른 신규 내부 기준 전극과 신규 감지 전극을 구성하는 입자들은 둘 다 매우 미세하게 분산된다. 신규 감지 전극을 구성하는 입자들은 백금 및 은과 같은 귀금속 대신 산화물 물질로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0034] 이와 같이 본 발명은 귀금속 전극과 조합하여 사용된 금속/금속 산화물의 2원 혼합물에 기초한 공기 기준 및 공지된 내부 기준 센서를 복합 세라믹 전극, 바람직하게 나노구조의 3차원 망구조(network)로 대체함으로써 산소 센서의 내부 기준 전극뿐만 아니라 감지 전극을 위한 개선된 구조를 제공한다.

[0035] IRE의 경우, 이 전극은 금속/금속 산화물의 2원 혼합물에 기초한 분산된 내부 기준을 포함한다(3차원 세라믹 망구조 내에 분포됨). 상응하는 구조는 마찬가지로 감지 전극에 사용되며, 이 경우 다시 귀금속의 사용이 일부 구체예에서 회피될 수 있다. 본 발명의 IRE뿐만 아니라 SE에 모두 원하는 기능성을 제공하기 위해서 물질들의

혼합물이 존재해야 한다.

[0038] 도 11과 12는 본 발명의 IRE/SE의 관련된 신규의 창의적인 특징을 도시한다.

[0039] 도 14는 본 발명에 따른 예시된 내부 기준 전극의 구조를 도시한다. 예시된 내부 기준 전극에서 2원 혼합물은 Ni/NiO이다. 추가 물질은 이트리아 도프된 지르코니아(YSZ)와 사마리아 도프된 세리아(SDC)이다. Ni와 SDC 입자들이 둘 다 10nm 이하의 크기로 분산된 것이 보인다. 한편, NiO 입자들은 약 2μm의 상대적으로 큰 크기를 가지며, YSZ 입자들의 크기는 약 500nm이다.

[0040] 도 15는 본 발명에 따른 예시된 감지 전극의 구조를 도시한다. 이 전극은 세 가지 물질: 이트리아 안정화된 지르코니아(YSZ), 사마리아 도프된 세리아(SDC) 및 란타늄 스트론튬 망가나이트(LSM)로 이루어진 입자들로 구성된다. SDC 입자들은 100nm 이하의 크기로 분산되고, YSZ 입자들은 약 200nm의 크기로 분산되며, LSM 입자들은 약 500nm의 크기로 분산된 것이 보인다.

[0041] 도 12에 본 발명의 IRE의 구조가 도시된다. 금속 성분(여기서는 니켈), 금속 산화물 성분(여기서는 산화니켈) 및 무기 산화물 물질(여기서는 YSZ)이 특히 미세하게 분산된 금속 성분을 특징으로 하는 3차원 망구조 구조를 제공한다. 3차원 망구조 연결 지점들(Ni/NiO/YSZ; 삼중 상 경계)은 이 복합 물질 혼합물이 IRE로서 신뢰성 있게 기능할 수 있도록 한다.

[0042] 도 11에는 전자 및 이온 전도성을 각각 제공하기 위한 두 가지 물질을 포함하는 SE의 유사한 기본 구조가 도시된다(여기서는 전자 전도성을 위한 LSM과 이온 전도성을 위한 YSZ). 이들 두 물질의 바탕질 구조가 3차원 망구조 구조를 제공하며, 이로써 적합한 접촉 지점들에서 삼중 상 경계가 제공되어(YSZ/LSM/02) 감지 전극이 그것의 기능을 제공할 수 있다.

[0043] 본 발명의 내부 기준 전극 및/또는 감지 전극을 사용함으로써 우수한 성능, 적은 제작 비용 및 견고한 구조에 더하여 소형화와 대량 제작의 가능성을 가진 전체적으로 개선된 IROS가 제공된다. 종래의 시스템은 다소 연약하며 취약하다. 또한, 이 신규 IROS는 종래의 공기 기준 전극(700°C 초과) 및 도입부에 설명된 것들과 같은 종래의 내부 기준 전극(400°C 초과)과 비교하여 더 낮은 작동 온도를 가능하게 한다. 본 발명에 따른 신규 IROS는 약 260°C 만큼 낮은 작동 온도를 가능하게 한다. IRE의 작동 온도가 낮을수록 본 발명의 SE뿐만 아니라 IROS는 특히 나노구조의 전극을 유지하는 것이 가능한데, 이것은 종래의 고온 작동 조건에서는 시간에 따라 분해되었다. 그러나, 본 발명에 따라서, 이러한 나노구조의 전극은 작은 크기의 IROS 및 더 높은 측정 정확성 등과 같은 이점들의 실현을 가능하게 한다. 또한, 안정성 및 측정 신뢰성도 매우 좋다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 내부 기준 전극은 간단한 수단에 의해 재생될 수 있으며, 이로써 사용 시간이 더 연장되고, 이것은 차례로 비용을 또한 감소시킨다. 스크린 프린팅 방법 및 부착 기술, 예컨대 화학증착(CVD), 물리증착(PLD), 포토리소그래피를 포함하는 생산 방법을 가능하게 하는 물질들의 사용으로 인하여 소형화된 크기의 IROS가 제작될 수 있고, 이것은 용도 분야의 범위를 넓힐 것이다.

[0045] 이후 본 발명의 다양한 양태들이 설명되고, 이어서 본 발명을 예시하기 위해서 구체적인 실시예들이 제공된다. 본원에 설명된 내부 기준 전극, 감지 전극 및 내부 기준 산소 센서를 포함하는 상이한 양태들뿐만 아니라 이들 양태들에 대한 모든 바람직한 구체예들은 어떤 조합으로도 조합될 수 있다는 것이 이해되어야 하며, 예를 들어 내부 기준 전극에 대한 어떤 특정 구체예는 내부 기준 산소 센서에서 감지 전극의 바람직한 구체예 등과 조합될 수 있다.

본 발명의 내부 기준 전극

[0047] IROS에 적합하게 사용될 수 있는 본 발명에 따른 신규 내부 기준 전극은 외부 공기나 기체를 공급할 필요가 없고, 전극 물질로서 백금이나 은과 같은 귀금속을 사용할 필요도 없다.

[0048] 본 발명의 신규 내부 기준 전극은 선행기술에서도 이용된 금속/금속 산화물(즉, 금속과 그 산화물)의 공지된 2원 혼합물의 사용에 기초한다. 그러나, 놀랍게도 이온 전도성뿐만 아니라 전기 전도성을 제공하는 물질이나 물질 혼합물, 전형적으로 도 12에 도시된 세라믹/산화물 물질로 귀금속, 전형적으로 백금 또는 은 전극을 대체하는 것이 가능함이 발견되었다. 이 추가적인 추가 물질은 2원 혼합물 금속/금속 산화물이 그 안에 분산되는 바탕질 물질로 작용한다. 따라서, 본 발명에 따른 IRE는 금속/금속 산화물의 2원 혼합물과 추가 물질을 포함한다. 추가 물질은 산화물 이온 전도체나 전자 전도체 또는 이들의 혼합물, 또는 산화물 이온 전도성과 전자 전도성을 모두 가진 혼성 전도체, 또는 이들의 혼합물, 또는 산화물 이온 전도체와 이들의 혼성 전도체의 혼합물, 또는 전자 전도체와 이들의 혼성 전도체의 혼합물일 수 있다. 추가 물질은 바람직하게 무기 산화물 물질

로 제조되며, 바람직하게 내화성 산화물로서 본 분야에 공지된 및/또는 고체 산화물 연료셀(SOFC)의 산소 전극을 위한 산화물 물질로서 본 분야에 공지된 산화물 물질뿐만 아니라 전해질 물질로서 공지된 물질로부터 선택된다. 놀랍게도 이러한 물질 혼합물을 사용함으로써 이전에는 불가피하다고 간주되었던 백금(또는 귀금속) 전극이 훨씬 더 저렴한 물질로 대체되었다는 사실에도 불구하고 개선된 성능이 달성될 수 있음이 발견되었다.

[0049] 금속/금속 산화물의 2원 혼합물과 추가(상이한) 무기 산화물의 바람직한 예들이 아래 제공된다.

[0050] 금속/금속 산화물의 2원 혼합물의 예들은 다음을 포함한다:

이러한 혼합물의 모든 공지된 예들이 본 발명에 따라서 이용될 수 있고, 예컨대 니켈/산화니켈, 팔라듐/산화팔라듐, 철/산화철, 코발트/산화코발트, 구리/산화구리, 텅스텐/산화텅스텐, 티타늄/산화티타늄, 바나듐/산화바나듐, 크로뮴/산화크로뮴, 망간/산화망간, 아연/산화아연, 니오븀/산화니오븀, 몰리브데늄/산화몰리브데늄, 루테늄/산화루테늄, 로듐/산화로듐, 은/산화은, 카드뮴/산화카드뮴, 인듐/산화인듐, 주석/산화주석, 안티몬/산화안티몬, 텔루륨/산화텔루륨, 탄탈륨/산화탄탈륨, 레늄/산화레늄, 오스뮴/산화오스뮴, 이리듐/산화이리듐, 백금/산화백금, 탈륨/산화탈륨, 납/산화납의 2원 혼합물이 있으며, 니켈과 산화니켈, 팔라듐과 산화팔라듐, 코발트와 산화코발트, 철과 산화철뿐만 아니라 로듐과 산화로듐의 2원 혼합물이 바람직하고, 니켈과 산화니켈의 2원 혼합물 및 팔라듐과 산화팔라듐의 2원 혼합물이 특히 바람직하다. 다른 예는 주석과 산화주석을 포함한다. 적합한 환원 방법에 의해서 기본 IRE 구조의 제조 후 2원 혼합물의 금속 성분을 인시튜 생성하는 것이 가능하므로 미세하게 분산된 2원 혼합물 금속/금속 산화물이 얻어질 수 있고, 이로써 상기 확인된 이점들이 달성될 수 있다. 본 발명의 IRE의 더 낮은 작동 온도로 인하여 이 미세하게 분산된 상태는 또한 오랜 시간 기간 동안 유지될 수 있다.

[0052] 이온 및 전자 전도성을 제공하는 물질 또는 물질 혼합물로서 본원에서 또한 지칭된 (무기 산화물 물질)을 제공하기 위한 이온 전도체/전자 전도체로서 작용하는 추가 물질의 예들은 다음을 포함한다:

[0053] 도프된 물질을 포함하는, 전형적인 세라믹 물질 및 내화성 금속 산화물 또는 혼성 금속 산화물뿐만 아니라 전해질로서 공지된 물질이 본 발명의 IRE를 위한 추가 성분으로 이용될 수 있다.

[0054] 본원에서 사용된 용어 "세라믹 물질"은 무기 결정질 물질을 의미한다.

[0055] 본원에서 사용된 용어 "내화성 금속 산화물"은 화학적 변화 및 물리적 파괴 없이 1500°C 이상의 온도를 견딜 수 있는 금속 산화물을 의미한다.

[0056] 2원 혼합물 이외의 다른 추가 물질의 적합한 예들은 다음을 포함한다:

[0057] 1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:

[0058] PMO_3 , 여기서 P = La, Sr, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

[0059] 2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:

[0060] P_2MO_4 , 여기서 P = La, Sr 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

[0061] 3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:

[0062] $(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{MO}_3$, 여기서 P = La, Y, Pr, Tb, Q = Ca, Sr, Ba, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al (0 ≤ x ≤ 1 및 0 ≤ y ≤ 1, 바람직하게 0.25 ≤ x ≤ 0.55 및 0.95 ≤ y ≤ 1).

[0063] 4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:

[0064] $(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$, 여기서 P = Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q = Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, P와 Q에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al 및 N = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, M과 N에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, 0 ≤ x ≤ 1 및 0 ≤ y ≤ 1, 바람직하게 0.25 ≤ x ≤ 0.55 및 0.25 ≤ y ≤ 0.55;

[0065] 5) 지르코니아 기재 고용체:

[0066] $\text{ZrO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca.

- [0067] $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0068] $\text{ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0069] 6) 하프니아 기재 고용체:
- [0070] $\text{HfO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca.
- [0071] $\text{HfO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0072] 7) 세리아 기재 고용체:
- [0073] $\text{CeO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr.
- [0074] $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0075] 8) 토리아 기재 고용체:
- [0076] $\text{ThO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0077] $\text{ThO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0078] 9) 유라니아 기재 고용체:
- [0079] $\text{UO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0080] $\text{UO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0081] 10) 산화비스무스 기재 고용체:
- [0082] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb.
- [0083] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
- [0084] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.
- [0085] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO)}_{1-x}\text{-(CaO)}_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.
- [0086] 11) 산소 포화 플루오라이트:
- [0087] $\text{CaF}_2\text{-CaO}$.
- [0088] $\text{BaF}_2\text{-BaO}$.
- [0089] 및 이들의 어떤 혼합물.
- [0090] 지르코니아, 바람직하게 이트리아 안정화된 지르코니아(YSZ)의 사용이 바람직하다. 또한, 가돌리니아 도프된 세리아(GDC) 및 사마리아 도프된 세리아(SDC)의 사용이 바람직하다. 그러나, 또한 이러한 물질들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 이로써 본 발명의 내부 기준 전극의 특성들, 예컨대 전도성/열팽창/기계적 특성 등이 또한 재단될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 IRE를 제조하기 위해서, 성분들을 간단하게 혼합하고, 이후 종래의 기술, 예컨대 프린팅(물질 혼합물의 슬러리를 사용함으로써) 또는 다른 종래의 방법에 의해서 IRE를 제조하는 것이 원칙적으로 가능하다.
- [0092] 그러나, 유익하게 2원 혼합물의 금속 산화물과 이온 전도체/전자 전도체만을 IRE의 제조를 위한 출발 물질로서 사용하는 것이 가능한데, 금속 자체는 금속 산화물의 금속으로의 부분적 환원에 의해서 IRE의 기본 구조/형태의 형성 후 나중에 얻어질 수 있기 때문이다(예를 들어 적합한 외부 인가 전압을 사용하거나; 또는 화학적 환원과 같은 어떤 다른 수단에 의해서, 단 환원 과정은 최종 IRE의 구조/기능/완전성에 해롭지 않아야 한다). 이것은 이미 본 발명의 IRE의 제조 과정을 단순화한다.
- [0093] 본 발명의 내부 기준 전극의 제조 방법은 전극 제작의 시작으로부터 분말 혼합, 이온 함침, 전구체 산화물의 전

기화학적 환원 및 당업자에게 잘 공지된 다른 기술들을 포함한다. 추가 물질들과 2원 혼합물을 구성요소들 간 접촉을 유의하게 증가시키기 위해서 분산 과정 동안 추가 물질은 미세한 방식으로, 즉 100nm 미만의 나노 규모로 분산되는 것이 바람직하며, 이로부터 센서 성능이 특히 정확성과 안정성의 측면에서 크게 개선될 수 있다.

[0094] IRE를 제조하는 이 방식의 추가의 놀라운 이점은 이렇게 해서 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 매우 미세하게 분산된 구조가 이온 전도체/전자 전도체의 바탕질에 제조될 수 있다는 사실이다.

[0095] 미세하게 분산된 2원 혼합물을 실현하기 위한 바람직한 방법은 화학적 또는 전기화학적 방법에 의해서, 즉 전구체 산화물을 함유한 전극에 적당한 전압을 인가함으로써 상응하는 전구체 산화물을 부분적으로 환원시키는 것일 수 있다.

[0096] 예를 들어 Ni/NiO의 2원 혼합물의 형성을 고찰하면, 먼저 NiO 입자들의 전구체 산화물이 내부 기준 전극으로 제조되고, 이어서 NiO 입자들이 전기화학적 방법에 의해서, 즉 다량의 미세한 Ni 입자들을 형성하기 위해 적절한 기간 동안 전극을 가로질러 적당한 전압을 인가함으로써 부분적으로 환원된다. 이렇게 해서 Ni/NiO의 2원 혼합물이 생성되며, 이 방법에 의해서 생성된 Ni 입자들은 매우 미세하게, 즉 100nm 미만, 바람직하게 50nm 미만의 크기로 분산된다.

[0097] 2원 혼합물 이외의 다른 추가 물질을 첨가하고 미세하게 분산시키기 위한 바람직한 방법은 소위 말하는 이온 함침일 수 있다. 이온 함침 동안 표적 산화물의 전구체로서 작용하는 질산염 용액과 같은 용액이 전극에 함침되고, 이어서 전구체 용액을 분해하고 전체 전극 내에 미세하게 분산된 표적 산화물 입자들을 형성하기 위해 적당한 열처리가 수행된다. 예를 들어, Ni/NiO의 2원 혼합물이 위치한 내부 기준 전극 내에 미세하게 분산된 사마리아 도프된 세리아 입자들을 생성하기 위해서, 사마륨과 가돌리늄의 질산염 용액이 NiO의 전구체 산화물이나 Ni/NiO의 2원 혼합물로 이루어진 전극에 함침되고, 이어서 전극이 700°C와 같은 승온에서 가열되어 사마륨과 가돌리늄의 질산염 용액이 분해되고, 사마리아 도프된 세리아의 표적 산화물이 형성되고 전체 전극 내에 미세하게 분산될 수 있다. 이 방법에 의해서 생성된 사마리아 도프된 세리아 입자들은 매우 미세하게, 즉 100nm 미만, 바람직하게 50nm 미만의 크기로 분산된다.

[0098] 2원 혼합물 이외의 다른 추가 물질을 첨가하고 미세하게 분산시키기 위한 대안적이며 또한 바람직한 방법은 전극 제조의 시작으로부터 추가 물질을 2원 혼합물 또는 2원 혼합물의 전구체 산화물과 간단히 혼합하는 것일 수 있다. 예를 들어, Ni/NiO의 2원 혼합물에 이트리아 안정화된 지르코니아(YSZ) 입자들을 첨가하고 분산시키기 위해 YSZ 입자들이 볼 밀링의 간단한 방법에 의해서 Ni/NiO의 2원 혼합물의 입자 또는 NiO의 전구체 산화물과 간단히 혼합될 수 있고, 이어서 내부 기준 전극으로 제조될 수 있도록 YSZ/NiO/Ni 또는 YSZ/NiO의 입자 혼합물이 1350°C와 같은 고온에서 소결된다. 이 간단한 방법에 의해서 YSZ 입자들은 또한 미세하게, 즉 1μm 미만, 바람직하게 500nm 미만의 크기로 분산될 수 있다.

[0099] 전형적으로, 본 발명에 따라서 최종 전극에 이용된 물질의 입자 크기가 200μm 미만, 바람직하게 100μm 미만, 더 바람직하게 50μm 미만의 범위인 구조를 제공하는 것이 가능하다. 구체예에서, 10μm 이하, 더 바람직하게 2μm 이하의 입자 크기를 얻는 것이 가능하며, 특히 입자의 적어도 한 가지 종류(즉, 금속 및/또는 금속 산화물, 및/또는 이온/전자 전도체)가 나노 범위, 예컨대 100nm 이하, 바람직하게 50nm 이하 내인 입자 크기를 갖는 경우가 바람직하다. 이들 입자 크기는 주사 전자 현미경에 의해서 결정될 수 있다. 이들 입자 크기는 또한 아래 설명된 감지 전극에도 적용된다. 실제로 나노구조의 IRE가 이렇게 해서 얻어질 수 있으며, 이것은 IRE의 성능을 더 개선한다. 금속 산화물의 환원이 온건한 조건, 특히 저온에서 수행될 수 있다는 사실로 인하여, 이러한 나노구조의 IRE는 신뢰성 있는 방식으로 얻어질 수 있다. 2원 혼합물의 제조 동안 고온이 필요하지 않으므로(금속 산화물의 환원에 의해서) 나노구조가 신뢰성 있게 제조될 수 있다. 게다가, 본 발명의 IRE의 조성은 간단한 전기화학 반응에 의해서 2원 혼합물의 어떤 고갈된 성분의 회수가 가능하다는 추가의 이익을 제공한다. 예를 들어, IRE가 2원 혼합물의 금속 성분의 증가된 산화를 겪는다면(이것은 높은 산소 부분 압력의 상황에서 일어날 수 있다), 전지(battery)를 사용함으로써 산화된 금속 성분의 일부를 다시 환원시키는 것이 가능하다.

본 발명의 감지 전극

[0100] 감지 전극에서 일어나는 전체적 전극 과정을 증진시키기 위해서, 본 발명의 감지 전극은 바람직하게 산화물 물질로 이루어진 적어도 두 성분을 포함한다.

[0102] SE를 위한 물질은 이들이 필요한 기능성, 즉 전자 전도성 및 이온 전도성을 제공할 수 있도록 선택된다. 적합한 물질의 예들은 전해질 물질을 포함해서, 바람직하게 내화성 산화물로서 본 분야에 공지된 또는 고체 산화물

연료셀(SOFC)의 산소 전극을 위한 산화물 물질로서 본 분야에 공지된 산화물 물질로부터 선택된 무기 산화물이다. 놀랍게도 이러한 물질 혼합물을 사용함으로써 이전에는 불가피하다고 간주되었던 백금(또는 귀금속) 전극이 훨씬 더 저렴한 물질로 대체되었다는 사실에도 불구하고 개선된 성능이 달성될 수 있음이 발견되었다.

[0103] 본 발명의 감지 전극을 위한 적합한 물질은 다음을 포함한다:

[0104] 1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:

[0105] PMO_3 , 여기서 P = La, Sr, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

[0106] 2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:

[0107] P_2MO_4 , 여기서 P = La, Sr 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

[0108] 3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:

[0109] $(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)_y\text{MO}_3$, 여기서 P = La, Y, Pr, Tb, Q = Ca, Sr, Ba, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al ($0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.95 \leq y \leq 1$).

[0110] 4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:

[0111] $(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$, 여기서 P = Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q = Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, P와 Q에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al 및 N = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, M과 N에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.25 \leq y \leq 0.55$;

[0112] 5) 지르코니아 기재 고용체:

[0113] $\text{ZrO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca.

[0114] $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0115] $\text{ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0116] 6) 하프니아 기재 고용체:

[0117] $\text{HfO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca.

[0118] $\text{HfO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0119] 7) 세리아 기재 고용체:

[0120] $\text{CeO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr.

[0121] $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0122] 8) 토리아 기재 고용체:

[0123] $\text{ThO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

[0124] $\text{ThO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0125] 9) 유라니아 기재 고용체:

[0126] $\text{UO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

[0127] $\text{UO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0128] 10) 산화비스무스 기재 고용체:

[0129] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb.

- [0130] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$.
- [0131] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-W}_2\text{O}_3$.
- [0132] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO)}_{1-x}\text{-(CaO)}_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.
- [0133] 11) 산소 포화 플루오라이트:
- [0134] $\text{CaF}_2\text{-CaO}$.
- [0135] $\text{BaF}_2\text{-BaO}$.
- [0136] 및 이들의 어떤 혼합물.
- [0137] 지르코니아, 바람직하게 이트리아 안정화된 지르코니아의 사용과 란타늄 기재 산화물, 바람직하게 LaMnO_3 또는 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 의 사용이 바람직하다. 상기 나타낸 대로, 이 물질은 두 가지 기능, 즉 이온 전도성과 전자 전도성을 제공해야 한다. 따라서, 본 발명의 SE에는 두 상이한 물질의 혼합물이 필요하며, 물질들은 동일한 기본 그룹의 물질들로부터 선택될 수 있다. 바람직한 혼합물은 지르코니아, 바람직하게 이트리아 안정화된 지르코니아와 란타늄 기재 산화물, 바람직하게 LaMnO_3 또는 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 의 혼합물이다.
- [0138] 다른 바람직한 물질은 란타늄 망가나이트(LaMnO_3), A-사이트 스트론튬 도프된 란타늄 망가나이트($(\text{LaSr})\text{MnO}_3$), 란타늄 코발타이트(LaCoO_3), A-사이트 스트론튬 도프된 코발타이트($(\text{LaSr})\text{CoO}_3$), A-사이트 스트론튬 도프된 및 B-사이트 철 도프된 란타늄 코발타이트($(\text{LaSr})\text{CoFeO}_3$), 이트리아 도프된 지르코니아(YSZ), 사마리아 도프된 세리아(SDC), 또는 가돌리니아 도프된 세리아(GDC), 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0139] 본 발명에서 감지 전극의 제조 방법은 전극 제조의 시작으로부터 분말 혼합, 이온 함침, 및 당업자에게 잘 공지된 다른 기술들을 포함한다. 분산 과정 동안 본 발명의 감지 전극 내 입자들은 미세한 방식으로, 즉 200nm 이하, 바람직하게 100nm 미만의 규모로 분산되는 것이 바람직하며, 이로써 입자들 간 접촉이 유의하게 증가될 수 있고, 전극 활성이 개선될 수 있다.
- [0140] SE를 제조하는 이 방식의 추가의 놀라운 이점은 이렇게 해서 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 매우 미세하게 분산된 구조가 이온 전도체/전자 전도체의 바탕질에 제조될 수 있다는 사실이다.
- [0141] 본 발명의 감지 전극을 제조하기 위한 바람직한 방법은 전극 제조의 시작으로부터 입자들을 간단히 혼합하는 것이다. 예를 들어, $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 와 YSZ로 이루어진 감지 전극을 제조하기 위해 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 와 YSZ의 미세한 입자들이 볼 밀링에 의해서 혼합되고, 이어서 감지 전극으로 제조될 수 있도록 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 와 YSZ의 입자 혼합물이 1100°C 와 같은 고온에서 소결된다. 이 간단한 방법에 의해서 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 와 YSZ의 입자 크기는 대략 500nm , 바람직하게 200nm 이하가 될 수 있다.
- [0142] 또한, 본 발명의 감지 전극을 제조하기 위한 바람직한 방법은 소위 말하는 이온 함침일 수 있다. 이온 함침 동안 표적 산화물의 전구체로서 작용하는 질산염 용액과 같은 용액이 전극에 함침되고, 이어서 전구체 용액을 분해하고 이후 전체 전극 내에 미세하게 분산된 표적 산화물 입자들을 형성하기 위해 적당한 열처리가 수행된다. 예를 들어, $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 및 YSZ 입자와 같은 일부 다른 산화물 입자들이 위치한 감지 전극 내에 미세하게 분산된 사마리아 도프된 세리아 입자들을 생성하기 위해서, 사마륨과 가돌리늄의 질산염 용액이 이미 위치한 산화물 입자들에 함침되고, 이어서 전극이 700°C 와 같은 승온에서 가열되어 사마륨과 가돌리늄의 질산염 용액이 분해되고, 사마리아 도프된 세리아의 표적 산화물이 형성되며, 이어서 전체 감지 전극 내에 미세하게 분산된다. 이 방법에 의해서 사마리아 도프된 세리아 입자들의 입자 크기는 100nm 미만이 될 수 있다.
- [0143] 전형적으로, 본 발명에 따라서 최종 전극에 이용된 물질의 입자 크기가 $200\text{ }\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게 $100\text{ }\mu\text{m}$ 미만, 더 바람직하게 $50\text{ }\mu\text{m}$ 미만의 범위인 구조를 제공하는 것이 가능하다. 구체예에서, $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게 $2\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자 크기를 얻는 것이 가능하며, 특히 입자의 적어도 한 가지 종류(즉, 금속 및/또는 금속 산화물, 및/또는 이온/전자 전도체)가 나노 범위, 예컨대 100nm 이하, 바람직하게 50nm 이하 내인 입자 크기를 갖는 경우가 바람직하다. 일부 구체예에서, 최종 전극에 이용된 물질의 입자 크기는 $2\text{ }\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게 $1\text{ }\mu\text{m}$ 미만, 더 바람직하게 500nm 미만의 범위이다. 구체예에서, 200nm 이하, 더 바람직하게 100nm 이하의 입자

크기를 얻는 것이 가능하다. 이들 입자 크기는 주사 전자 현미경에 의해서 결정될 수 있다.

[0144] 다시 이것은 어떤 원하는 모양으로 전극(이 경우에는 SE)을 간단하지만 신뢰성 있게 생산하는 것을 가능하게 한다. 이들 SE는 이미 본 발명의 기본 목표를 달성한다. SE의 기본 구조의 제조 후 (추가) 도판트가 첨가될 수 있으므로(즉, SE는 상기 설명된 기본 성분들의 슬러리를 캐스팅하거나 프린팅하고, 이어서 건조 및 소결한 다음, 선택적으로 추가 첨가제, 예컨대 바람직하게 나노 크기의 $Ce(Sm)_2$ 로 SE를 함침시킴으로써 형성될 수 있다), SE의 특성을 재단하는 것이 가능하다. 이 종류의 제조 방법을 사용하여 이러한 추가 성분이 소결 조건에 노출되는 것을 피하는 것이 가능하며, 이로써 다시 후기 단계에 성분을 첨가한 다음 SE 구조 내에 미세하게 분산된 상태를 유지함으로써 SE 성능을 개선하기 위한 간단하지만 효과적인 수단이 제공된다. 특히 이들 함침 단계는 도판트와 SE 조성물의 성분을 첨가하기 위해 사용될 수 있으며, 이들은 이후 미세하게 분산된 상태로 SE의 기본 구조에 도입됨으로써 어떤 (필요하다면) 전환 후(예를 들어, 가용성 전구체 물질의 원하는 산화물 등으로의), 작은 크기의, 바람직하게 나노크기의 성분들이 본 발명의 SE에 존재하게 되고, 이것은 본 발명의 SE의 특성을 개선한다.

IRE/SE에 대한 추가의 선택사항

[0145] 본 발명의 IRE뿐만 아니라 SE는 추가적인 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, IRE 및/또는 SE를 추가 성분으로, 예컨대 추가 산화물 물질의 전구체로 함침시키는 것이 가능하다(이로써 함침은 가용성 염, 예컨대 질산염 등을 사용하여 수행될 수 있으며, 이것은 소결 등과 같은 당업자에게 공지된 방법에 의해서 상응하는 산화물로 전환될 수 있다). 예를 들어, IRE 및/또는 SE는 각각의 전환 후 이들이 추가적인 산화물, 플루오라이트 구조의 물질에 기초한 산화물, 예컨대 도프된(예를 들어, Sm_2O_3 로) 또는 도프되지 않은 세리아(CeO_2) 함유하도록 함침될 수 있다. 이러한 추가적인 물질은 IRE 및/또는 SE의 특성을 더 재단하기 위해 사용될 수 있다. 바람직하게, 선택적인 추가적인 함침은 전극 물질을 위한 물질이나 전구체 물질(예컨대 가용성 염, 예를 들어 질산염 염)을 사용하여 수행된다. 예를 들어, SE 구조는 도프된 세리아와 같은 SE의 특성과 관련된 성분(또는 그것의 전구체)로 함침될 수 있다. 함침을 사용함으로써 이 성분의 양과 분포(도 11 참조)가 재단될 수 있는데, 함침 방법은 특히 나노 크기의 성분들의 용이하며 재현가능한 제조를 가능하게 하기 때문이며, 이로써 전체적 특성 (Sm_2O_3 도프된 CeO_2 에 대한 전구체로 함침된 SE와 관련하여, 특히 분극 저항성)이 개선될 수 있다.

본 발명의 내부 기준 산소 센서

[0146] 도면 또는 특정 양태와 관련하여 설명된 모든 구체예들은 또한 다른 구체예들에도, 예를 들어 다른 도면과 관련하여 설명된 것들에도 이용될 수 있다.

[0147] 본 발명에 따른 내부 기준 산소 센서는 본 발명의 IRE와 SE를 포함하며, SE는 어떤 종래의 감지 전극 SE 또는 본 발명의 SE일 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 내부 기준 산소 센서는 본 발명의 감지 전극을 포함한다. 본 발명의 IROS는 전해질과 주변환경으로부터 내부 기준 전극을 격리하는 실링층을 더 포함할 수 있다. 특히 본 발명의 IROS가 본 발명의 IRE뿐만 아니라 SE를 모두 포함하는 경우, 매우 유익한 시스템(IROS)이 제공된다. 도 8 내지 10의 구체예에 의해서 도시된 대로, 본 발명의 내부 기준 산소 센서는 주변환경으로부터 내부 기준 전극을 격리하기 위해 사용된 실링층을 가져야 한다. 실링층은 유리, 즉 알루미나, 실리카 및 산화나트륨의 혼합물, 또는 알루미나, 실리카 및 산화마그네슘과 같은 다른 산화물 물질로 이루어질 수 있다. 도 8 내지 10으로부터 또한 알 수 있는 대로, 본 발명의 내부 기준 산소 센서에는 센서 온도를 검출하는데 사용되는 씨모커플, 또는 텅스텐, 백금 또는 폴리브데늄과 같은 금속으로 이루어질 수 있거나, 또는 란타늄 스트론튬 망가나이트와 같은 산화물로 이루어질 수 있는 히터가 선택적으로 장착될 수 있다. 히터는 셀을 기능적 온도까지 가열하기 위해 사용된다.

[0148] IRE, SE뿐만 아니라 필수 전해질을 위해 필요한 모든 물질들은 세라믹 물질과 같은 다른 분야로부터 공지된 무기 산화물 물질 제조 기술에 기초할 수 있으므로, 연료셀 등이 사용될 수 있으며, 이로써 확립된 제조 과정을 이용하는 것이 가능하다. 원하는 IROS가 특히 프린팅 과정(이것은 작은 크기의 IROS의 생산을 가능하게 한다)을 사용하여 제조될 수 있는 동시에, 얻어진 센서는 견고하며, 쉽게 이용할 수 있는 다소 저렴한 물질들로 주로 구성된다. 이렇게 해서 선행기술의 단점들이 극복될 수 있고, 본원에 설명된 이점들이 실현될 수 있다.

[0149] 본 발명에 따른 내부 기준 산소 센서에 대한 적합한 구조들이 도 8 내지 10에 도시되며, 이들이 이후 논의된다.

[0150] 도 8은 본 발명에 따른 내부 기준 산소 센서의 구체예를 도시한다. 이 센서는 내부 기준 전극, 전해질 및 전해질에 의해서 연결된 감지 센서를 포함한다. 센서에서 내부 기준 전극은 실링층에 의해서 완전히 피복된다. 이

러한 내부 기준 산소 센서는 당업자에게 공지된 방식으로 내부 기준 전극과 감지 전극 간 전압을 결정함으로써 샘플 기체에서 산소 함량을 측정할 수 있다.

[0153] 전해질은 내부 기준 전극과 감지 전극 사이에 산화물 이온 전도를 제공하기 위해서 필요하다. 적합한 전해질 물질의 전형적인 예들이 당업자에게 공지되어 있으며, 산화물 물질, 예컨대 안정화된 지르코니아 또는 혼성 산화물, 예컨대 Sc_2O_3 을 가진 안정화된 지르코니아를 포함한다. 다른 예들은 이트리아 안정화된 지르코니아, 스칸디아 안정화된 지르코니아, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 그러나, 필요한 이온 전도성이 제공되는 한 이 전해질 물질의 종류는 중요하지 않으며, 모든 종래의 전해질 물질이 이용될 수 있다. 적합한 전해질 물질의 추가의 예들은 다음을 포함한다:

1) 지르코니아 기재 고용체:

ZrO_2 -MO, 여기서 M = Mg, Ca, Ba.

ZrO_2 - M_2O_3 , 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

ZrO_2 - Bi_2O_3 - M_2O_3 , 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

2) 하프니아 기재 고용체:

HfO_2 -MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

HfO_2 - M_2O_3 , 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

3) 세리아 기재 고용체:

CeO_2 -MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

CeO_2 - M_2O_3 , 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

4) 토리아 기재 고용체:

ThO_2 -MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

ThO_2 - M_2O_3 , 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

5) 유라니아 기재 고용체:

UO_2 -MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.

UO_2 - M_2O_3 , 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

6) 산화비스무스 기재 고용체:

Bi_2O_3 -MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb.

Bi_2O_3 - M_2O_3 , 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

Bi_2O_3 - WO_3 .

Bi_2O_3 -(PbO)_{1-x}-(CaO)_x, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.

7) 산소 포화 플루오라이트:

CaF_2 - CaO .

BaF_2 - BaO .

및 이들의 어떤 혼합물.

[0179] 주변 분위기로부터 내부 기준 전극을 격리하기 위해 실링층이 필요하다. 적합한 실링 물질은 세라믹 물질뿐만 아니라 유리이며, 이들은 주변 분위기, 특히 산소에 대해 IRE의 필요한 보호를 제공한다. 이로써 적합한 실링

물질은 유리로 이루어진 물질, 즉 알루미나, 실리카 및 산화나트륨의 혼합물, 또는 알루미나, 실리카, 안정화된 지르코니아 및 산화마그네슘과 같은 다른 산화물 물질을 포함한다. 적합한 물질들이 당업자에게 공지되어 있으며, 의도된 최종 사용에 따라서 또는 제조 과정 요건의 관점에서 선택될 수 있다. 특히 소형화 및/또는 대량 생산을 목표로 할 때, 스크린 프린팅 및 테이프 캐스팅 방법 등에 의해서 등, 실링층의 물질이 내부 기준 산소 센서의 나머지 부분에 대한 물질들과 비교하여 유사한 방식으로 적용될 수 있는 것이 주로 유익하다.

[0180] 센서 전압의 결정을 가능하게 하기 위해서 내부 기준 전극과 감지 전극에 금속 리드가 필요하다. 이들 리드는 금, 은, 백금과 같은 귀금속, 구리, 니켈 등과 같은 다른 금속, 스틸 또는 이들의 합금을 포함하는 어떤 적합한 전기 전도 물질로부터 제조될 수 있다. 이들 리드를 위한 물질은 일반적으로 중요하지 않고, 다시 내부 기준 산소 센서의 의도된 사용의 관점에서 또는 제작 과정 요건 및/또는 비용의 관점에서 선택될 수 있다.

[0181] 도 9는 도 8과 비교된 유사한 예시된 구조를 도시하는데, 단지 이 구체에는 현재 씨모커플을 추가로 포함하며, 이것은 다시 당업자에게 공지된 종래의 씨모커플 중에서 선택될 수 있다. 씨모커플을 제공하는 이점은 이 예시된 구조를 이용한 센서가 산소 함량과 센서 온도를 동시에 측정할 수 있다는 것이며, 이것은 측정 정확성을 개선한다.

[0182] 도 10은 IROS가 IRE, SE 및 씨모커플에 더하여 가열 요소를 또한 포함함으로써 IROS를 필요한 측정 온도까지 가져가기 위해 외부 가열이 필요하지 않은 본 발명의 구체예를 도시한다. 이 종류의 통합된 가열 요소는 외부 가열 요소의 사용과 비교하여 IROS 내부에 충전된 온도의 균일성을 또한 개선하며, 이것은 정확성을 또한 개선한다. 히터는 텅스텐, 백금 또는 몰리브데늄, 또는 이들의 합금을 포함하는 금속, 및 란타늄 스트론튬 망가나이트를 포함하는 산화물과 같은 당업자에게 잘 공지된 물질로 이루어질 수 있다.

[0183] 도 13은 본 발명에 따른 소형화된 내부 기준 산소 센서의 제작을 예시한다. 제작 방법은 스크린 프린팅, 물리 증착, 펠스방식 레이저 부착, 화학증착 및 포토리소그래피 등을 포함하며, 이들은 이미 잘 공지되어 있고, 칩 산업과 같은 다른 분야에서 사용중이다. 소형화된 셀의 제작에서 실리콘 웨이퍼일 수 있는 기판이 층상 공동을 제공하기 위해 예칭된다. 다음에, 기능성을 위한 필요한 층들이 순서대로 부착될 수 있다. 내부 기준 전극, 전해질 및 감지 전극이 순서대로 부착된다. 전해질 층은 실링층으로서 뿐만 아니라 산화물 이온 전도성을 제공하기 위한 이중 기능을 제공할 수 있으므로 내부 기준 산소 센서의 기능성은 0.3mm 이하와 같은 매우 작은 전체 두께에서 달성될 수 있다.

[0184] 본 발명에 따른 IROS는 지금까지 종래의 산소 센서가 사용되었던 모든 분야에 이용될 수 있다. 본 발명에 따른 IROS는 견고하고, 높은 수로 신뢰성 있는 방식으로 작은 크기로 제조될 수 있으므로 지금까지 종래의 센서가 사용하기 너무 복잡했거나 또는 예를 들어 작동 조건을 견딜 수 없었던 이러한 산소 센서의 사용 분야를 넓히는 선택사항을 또한 제공한다. 본 발명에 따른 IROS의 감소된 작동 온도로 인하여, 지금까지 산소 센서의 높은 작동 온도가 그것의 용도를 금지했던 분야에서 신규 IROS를 이용하는 것이 또한 가능하다.

[0185] 본 발명의 특정한 항목들은 다음을 포함한다:

[0186] 항목 1: 전극 물질로서 2원 혼합물 금속/금속 산화물과 이온 전도성 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물을 포함하는 내부 기준 산소 센서를 위한 복합 내부 기준 전극.

[0187] 항목 2: 항목 1에 따른 복합 내부 기준 전극으로서, 이온 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물이 세라믹 물질, 및 내화성 산화물 중에서 선택되는 복합 내부 기준 전극.

[0188] 항목 3: 항목 1 또는 항목 2에 따른 복합 내부 기준 전극으로서, 이온 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물이 다음 중에서 선택되는 복합 내부 기준 전극:

[0189] 1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:

[0190] PMO_3 , 여기서 $\text{P} = \text{La}, \text{Sr}$, 및 $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Al}$.

[0191] 2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:

[0192] P_2MO_4 , 여기서 $\text{P} = \text{La}, \text{Sr}$ 및 $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Al}$.

[0193] 3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:

[0194] $(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{MO}_3$, 여기서 $\text{P} = \text{La}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Tb}$, $\text{Q} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, 및 $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$,

Ga, Ge, Al ($0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.95 \leq y \leq 1$).

[0195] 4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:

$(P_{1-x}Q_x)M_{1-y}N_2O_3$, 여기서 $P = Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q = Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$, P와 Q에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al$ 및 $N = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, M$ 과 N에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.25 \leq y \leq 0.55$;

[0197] 5) 지르코니아 기재 고용체:

[0198] ZrO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca$.

[0199] $ZrO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

[0200] $ZrO_2-Bi_2O_3-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

[0201] 6) 하프니아 기재 고용체:

[0202] HfO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca$.

[0203] $HfO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

[0204] 7) 세리아 기재 고용체:

[0205] CeO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr$.

[0206] $CeO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

[0207] 8) 토리아 기재 고용체:

[0208] ThO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba$.

[0209] $ThO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

[0210] 9) 유라니아 기재 고용체:

[0211] UO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba$.

[0212] $UO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

[0213] 10) 산화비스무스 기재 고용체:

[0214] Bi_2O_3-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb$.

[0215] $Bi_2O_3-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$.

[0216] $Bi_2O_3-WO_3$.

[0217] $Bi_2O_3-(PbO)_{1-x}-(CaO)_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.

[0218] 11) 산소 포화 플루오라이트:

[0219] CaF_2-CaO .

[0220] BaF_2-BaO .

[0221] 항목 4: 항목 1 내지 항목 3 중 어느 하나에 따른 복합 내부 기준 전극으로서, 2원 혼합물 금속/금속산화물이 니켈/산화니켈, 팔라듐/산화팔라듐, 철/산화철, 코발트/산화코발트, 구리/산화구리, 텉스텐/산화텅스텐, 티타늄/산화티타늄, 바나듐/산화바나듐, 크로뮴/산화크로뮴, 망간/산화망간, 아연/산화아연, 니오븀/산화니오븀, 몰리브데늄/산화몰리브데늄, 루테늄/산화루테늄, 로듐/산화로듐, 은/산화은, 카드뮴/산화카드뮴, 인듐/산화인듐, 주

석/산화주석, 안티몬/산화안티몬, 텔루륨/산화텔루륨, 탄탈륨/산화탄탈륨, 레늄/산화레늄, 오스뮴/산화오스뮴, 이리듐/산화이리듐, 백금/산화백금, 탈륨/산화탈륨, 납/산화납 중에서, 바람직하게 니켈과 산화니켈, 코발트와 산화코발트, 철과 산화철뿐만 아니라 로듐과 산화로듐 중에서 선택되는 복합 내부 기준 전극.

[0222] 항목 5: 항목 1 내지 항목 4 중 어느 하나에 따른 복합 내부 기준 전극으로서, 이온 및 전자 전도성을 제공하는 추가 물질 또는 물질 혼합물을 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 금속 산화물과 혼합함으로써 얻어지며, 2원 혼합물 금속/금속 산화물의 금속은 금속 산화물의 전기화학적 환원에 의해서 기본 내부 기준 전극 구조의 형성 후 제조되는 복합 내부 기준 전극.

[0223] 항목 6: 이온 전도성 및 전자 전도성을 제공하는 물질 또는 물질 혼합물을 포함하는 내부 기준 산소 센서를 위한 복합 감지 전극.

[0224] 항목 7: 항목 6에 따른 복합 감지 전극으로서, 이온 전도성을 제공하는 물질이 세라믹 물질 및 내화성 산화물 중에서 선택되는 복합 감지 전극.

[0225] 항목 8: 항목 8 또는 항목 7에 따른 복합 감지 전극으로서, 이온 전도성을 제공하는 물질이 다음 중에서 선택되며:

1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:

PMO₃, 여기서 P = La, Sr, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:

P₂MO₄, 여기서 P = La, Sr 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.

3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:

(P_{1-x}Q_x)_yMO₃, 여기서 P = La, Y, Pr, Tb, Q = Ca, Sr, Ba, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al (0≤x≤1 및 0 y≤1, 바람직하게 0.25≤x≤0.55 및 0.95≤y≤1).

[0232] 4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:

(P_{1-x}Q_x)M_{1-y}N_yO₃, 여기서 P = Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q = Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, P와 Q에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al 및 N = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, M과 N에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, 0≤x≤1 및 0≤y≤1, 바람직하게 0.25≤x≤0.55 및 0.25≤y≤0.55;

[0234] 5) 지르코니아 기재 고용체:

ZrO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca.

[0236] ZrO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0237] ZrO₂-Bi₂O₃-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0238] 6) 하프니아 기재 고용체:

HfO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca.

[0240] HfO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0241] 7) 세리아 기재 고용체:

CeO₂-MO, 여기서 M = Mg, Ca, Sr.

[0243] CeO₂-M₂O₃, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

[0244] 8) 토리아 기재 고용체:

- [0245] $\text{ThO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0246] $\text{ThO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0247] 9) 유라나이아 기재 고용체:
- [0248] $\text{UO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0249] $\text{UO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0250] 10) 산화비스무스 기재 고용체:
- [0251] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb.
- [0252] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
- [0253] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.
- [0254] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO)}_{1-x}\text{-(CaO)}_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.
- [0255] 11) 산소 포화 플루오라이트:
- [0256] $\text{CaF}_2\text{-CaO}$.
- [0257] $\text{BaF}_2\text{-BaO}$.
- [0258] 바람직하게 상기 이온 전도성을 제공하는 물질은 선택적으로 도프된 LaMnO_3 , LaCoO_3 , $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, ZrO_2 , 및 CeO_2 , 더 바람직하게 이트리아 안정화된 지르코니아 및 란탄족 금속 기재 산화물 중에서 선택되고, 란탄족 금속은 바람직하게 Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 중에서 선택되는 복합 감지 전극.
- [0259] 항목 9: 항목 6에 따른 복합 감지 전극으로서, 전자 전도성을 제공하는 물질이 세라믹 물질 및 내화성 산화물 중에서 선택되는 복합 감지 전극.
- [0260] 항목 10: 항목 6 및/또는 항목 9에 따른 복합 감지 전극으로서, 전자 전도성을 제공하는 물질이 다음 중에서 선택되며:
- [0261] 1) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트:
- [0262] PMO_3 , 여기서 P = La, Sr, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.
- [0263] 2) 아래 일반식을 가진 도프되지 않은 페로브스카이트-유사 구조를 가진 층상 산화물:
- [0264] P_2MO_4 , 여기서 P = La, Sr 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al.
- [0265] 3) 아래 일반식을 가진 A-사이트 도프된 페로브스카이트:
- [0266] $(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{M}_1\text{-N}_y\text{O}_3$, 여기서 P = La, Y, Pr, Tb, Q = Ca, Sr, Ba, 및 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al ($0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.95 \leq y \leq 1$).
- [0267] 4) 아래 일반식을 가진 A- 및 B-사이트 도프된 페로브스카이트:
- [0268] $(\text{P}_{1-x}\text{Q}_x)\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$, 여기서 P = Y, Ca, Sr, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Q = Y, Ca, Sr, Ba, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, P와 Q에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다; M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al 및 N = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, M과 N에 대해 선택된 원소들은 서로 상이해야 한다, $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$, 바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 및 $0.25 \leq y \leq 0.55$;
- [0269] 5) 지르코니아 기재 고용체:
- [0270] $\text{ZrO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca.

- [0271] $ZrO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
- [0272] $ZrO_2-Bi_2O_3-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
- [0273] 6) 하프니아 기재 고용체:
- [0274] HfO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca$.
- [0275] $HfO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
- [0276] 7) 세리아 기재 고용체:
- [0277] CeO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr$.
- [0278] $CeO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
- [0279] 8) 토리아 기재 고용체:
- [0280] ThO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba$.
- [0281] $ThO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
- [0282] 9) 유라니아 기재 고용체:
- [0283] UO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba$.
- [0284] $UO_2-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
- [0285] 10) 산화비스무스 기재 고용체:
- [0286] Bi_2O_3-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb$.
- [0287] $Bi_2O_3-M_2O_3$, 여기서 $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$.
- [0288] $Bi_2O_3-WO_3$.
- [0289] $Bi_2O_3-(PbO)_{1-x}-(CaO)_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.
- [0290] 11) 산소 포화 플루오라이트:
- [0291] CaF_2-CaO .
- [0292] BaF_2-BaO .
- [0293] 바람직하게 상기 전자 전도성을 제공하는 물질은 선택적으로 도프된 $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $(La, Sr)MnO_3$, ZrO_2 , 및 CeO_2 , 더 바람직하게 이트리아 안정화된 지르코니아 및 란탄족 금속 기재 산화물 중에서 선택되고, 란탄족 금속은 바람직하게 $Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ 중에서 선택되는 복합 감지 전극.
- [0294] 항목 11: 항목 6 내지 항목 10 중 어느 하나에 따른 복합 감지 전극으로서, 이트리아 안정화된 지르코니아와 $(La, Sr)MnO_3$ 의 혼합물을 포함하는 복합 감지 전극.
- [0295] 항목 12: 항목 1 내지 항목 5 중 어느 하나에 따른 내부 기준 전극 및/또는 항목 6 내지 항목 11 중 어느 하나에 따른 감지 전극을 포함하는 내부 기준 산소 센서.
- [0296] 항목 13: 항목 12에 따른 내부 기준 산소 센서로서, 다음 중에서 선택된 전해질을 더 포함하는 내부 기준 산소 센서:
- [0297] 1) 지르코니아 기재 고용체:
- [0298] ZrO_2-MO , 여기서 $M = Mg, Ca, Ba$.

- [0299] $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0300] $\text{ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0301] 2) 하프니아 기재 고용체:
- [0302] $\text{HfO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0303] $\text{HfO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0304] 3) 세리아 기재 고용체:
- [0305] $\text{CeO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0306] $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0307] 4) 토리아 기재 고용체:
- [0308] $\text{ThO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0309] $\text{ThO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0310] 5) 유라나이아 기재 고용체:
- [0311] $\text{UO}_2\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- [0312] $\text{UO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- [0313] 6) 산화비스무스 기재 고용체:
- [0314] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$, 여기서 M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb.
- [0315] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$, 여기서 M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
- [0316] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.
- [0317] $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO)}_{1-x}\text{-(CaO)}_x$, $0 \leq x \leq 1$, 바람직하게 $0.4 \leq x \leq 0.8$.
- [0318] 7) 산소 포화 플루오라이트:
- [0319] $\text{CaF}_2\text{-CaO}$.
- [0320] $\text{BaF}_2\text{-BaO}$.
- [0321] 다음의 실시예들은 본 발명을 더 예시한다.
- [0322] 실시예
- [0323] 내부 기준 전극(IRE), 전해질, 감지 전극(SE) 및 실링층을 포함하는 IROS를 제조했다. IRE는 $\text{NiO}(\text{Alfa Aesar})$ 와 Toshio로부터의 8mol% 이트리아 안정화된 지르코니아(8YSZ)로부터 제조했다. 두 분말은 모두 소성된 부분과 소성되지 않은 부분을 함유했다. 8YSZ의 소성은 2시간 동안 1100°C에서 수행되었고, NiO의 소성은 3시간 동안 800°C에서 수행되었다. NiO, 소성된 NiO, 8YSZ 및 소성된 8YSZ 분말은 3:3:2:2 중량비이며, 볼 밀 혼합되어 테르피네올계 용매로 잉크로 제조되었다. 이 잉크를 $10\text{x}10\text{mm}^2$ ScYSZ(10mol% Sc_2O_3 와 1mol% Y_2O_3 안정화된 지르코니아, Daiichi) 또는 8YSZ 테이프 상에 스크린 프린트했다. 스크린 프린트된 IRE를 2시간 동안 공기 중에서 1350°C에서 소결했으며, IRE 제조 후 중량 증가로부터 IRE의 질량이 판명되었다.
- [0324] LSM25[$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3\pm 6}$]와 8YSZ를 동일한 양으로 함유하는 잉크로부터 복합 감지 전극의 제작을 시작했다. 기공형성제로 사용된 흑연(Aldrich)을 20%의 중량 비율로 잉크에 첨가했다. 이 잉크를 IRE의 반대편 전해질 위에 스크린 프린트해서 2시간 동안 1050°C에서 소결했다. 또한, 셀 성능을 비교하기 위해서 일부 셀에서는 Pt를 SE로 사용했다. Pt 전극은 Pt 페이스트(FERRO)를 IRE의 반대편 상에 브러시로 도포함으로써 제조했으며, 2시간

동안 1050°C까지 가열했다. 평균 전극은 0.25cm²이었다.

[0325] 일부 IRE 및/또는 SE를 SDC20(10mol% Sm₂O₃ 도프된 CeO₂, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9})로 함침시켰다. 함침은 전극(IRE 및/또는 SE) 표면에 질산염 용액을 적하한 다음 2시간 동안 700°C에서 질산염을 분해함으로써 수행되었다. 1M, 20mol% Sm(NO₃)₃와 80mol% Ce(NO₃)₃[Ce_{0.8}Sm_{0.2}(NO₃)_x]로 구성된 상기 질산염 용액은 Sm(NO₃)₃ · 6H₂O(Alfa Aesar)와 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O(Alfa Aesar)로 제조했다. SDC20의 4회 함침은 IRE에 대해 대략 6mg · cm⁻²와 SE에 대해 대략 3mg · cm⁻²을 가져왔다.

[0326] 일부 IRE는 50mTorr의 압력하에 아르곤 중에서 마그네트론 스퍼터링에 의해서 적용된 금 코팅을 가졌다. 방전 전압과 전류는 각각 390V 및 400mA였고, 스퍼터링 시간은 1시간이었다. IRE와 외부 회로 사이의 연결을 위해 사용된 Pt 리드를 Pt 페이스트에 의해서 IRE에 부착시킨 다음 1시간 동안 700°C에서 열처리했다. 전극 제조, SDC 함침 및 Pt 리드 연결 후 유리 실링을 적용했다. 실리카 기재 유리 분말을 폴리에틸렌글리콜-함유 용액과 혼합했고, 결과의 슬러리를 사용하여 IRE를 피복했다. 슬러리 중의 유기물이 2시간 동안 960°C에서 수행된 유리 소결 과정에서 분해하여 밀폐 시일을 형성했다. 960°C로부터 냉각 속도는 분당 2°C였다.

[0327] 정확성 시험을 위해서 알루미나 실험 장치에 셀을 넣었다. 이 장치는 69mm의 내경과 495mm의 길이를 가지며, 하나의 배치에 시험될 4개 샘플을 위한 공간이 있다. 장기 안정성 시험을 위해서 셀을 25mm 내경과 290mm 길이를 가진 소형 석영 튜브에 넣었다. 대형 알루미나 및 소형 석영 장치는 각각 7x10⁻³ 및 2x10⁻² atm만큼 낮게 p_{O₂}를 유지할 수 있다. 반응 시간 시험은 두 장치에서 모두 수행되었다. 모든 시험에서 분위기는 질량 유동 컨트롤러에 의해 제어되었으며, 소스 기체 종들은 공기, 산소 및 질소를 포함했다. 질량 유동 컨트롤러의 최소 및 최대 유량은 각각 0.1 및 6L · h⁻¹였다.

[0328] IROS가 기능적이 되기 전에 그것의 IRE는 Ni와 NiO의 2원 혼합물을 형성하기 위해 부분적으로 전기화학적으로 환원될 필요가 있다. NiO 환원을 위한 적당한 전압을 찾기 위해서 미환원 IRE를 가진 셀에서 전압 스윕 시험을 수행했다. IRE 환원과 전압 스윕은 664°C에서 공기 중에서 수행되었다. 아래 달리 언급되지 않는다면, SE로서 Pt를 가진 셀은 1.1V에서 환원되었고(SE 전위는 양 전위이다), 세라믹 감지 전극(CSE)을 가진 셀은 0.9V에서 환원되었으며, 환원 시간은 65분이었다. 환원 동안 크로노암페로메트리를 수행했으며, 전류 대 시간 곡선으로부터 환원된 NiO의 양이 결정될 수 있다.

[0329] 샘플 연마 후 Noran System Six Model 3000 에너지 분산 엑스선 분광계가 장착된 Zeiss Supra 35 필드 에미션 전자 현미경으로 셀의 미소구조와 화학 조성을 조사했다. Solartron SI 1287 전기화학 인터페이스와 함께 Solartron 1250 주파수 반응 분석기로 전압 스윕, 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 및 크로노암페로메트리를 수행했다. EIS는 시험될 셀의 전압과 동일한 바이어스 전압에서 수행되었다. 이것은 얻어진 임피던스 스펙트럼이 재현가능하며, EIS가 시험될 셀을 손상시키지 않는다는 것을 의미한다. 정확성 시험에서는 Keithley 2700 멀티미터로 셀 전압을 관찰했으며, 새로운 시험 조건, 즉 p_{O₂}나 온도에서 안정화 기간은 적어도 2시간이었다. 1V의 전압 범위에서 Keithley 2700의 정확성은 ±(판독의 25ppm + 범위의 7ppm)이다. 반응 시간 시험에서는 산소의 유량을 0.1 내지 1L · h⁻¹에서 변화시키면서 질소 기체 유량을 4L · h⁻¹로 유지했다. Keithley 2700과 Keithley KUSB-3108은 이 시험들에서 대형 알루미나 장치와 소형 석영 시험 장치에서 각각 이용되었다. 소형 장치에서 셀의 반응 시간은 대형 장치에서보다 훨씬 더 짧았으며, 훨씬 더 높은 기록 주파수(≥1Hz)와 1의 증가(gain)시 0.01% 정확성을 지닌 Keithley KUSB-3108는 기체 스위칭 과정에서 전압 변화를 기록할 수 있다.

IROS의 외형 및 구조

[0330] 도 1a 및 1b는 IROS의 크기 및 외형과 시험된 셀의 연마된 단면의 SEM 이미지를 각각 도시한다. (b)의 셀의 구조는 IRE/ScYSZ/CSE였다. 모든 셀에서 IRE 외부에 Pt 페이스트와 실링층이 사용되었으므로 이들은 단순화를 위해서 셀 구조 표시에서 제외했다. 실링층의 기포들은 서로 연결되지 않았으며, 이것은 실링이 밀폐성임을 의미한다.

NiO의 적당한 환원 전압

[0331] NiO 환원을 위한 적당한 전압을 찾기 위해서 미환원 IRE를 가진 셀에서 전위 스윕 시험을 수행했다. 도 2는 구조 IRE/ScYSZ/CSE를 가진 IROS에 대한 전압 스윕의 결과를 도시한다. 공기 중에서 이 종류의 LSM25-8YSZ 전극의 분극 저항성은 동일한 조건에서 전체 IROS의 전형적인 면적 특이적 저항성(ASR)이 약 35Ω · cm²와 비교하여

650°C에서 약 0.8Ω·cm²로 상대적으로 낮다는 것을 알 수 있다. 이것은 SE 전위가 대략 일정하게 고려될 수 있고, 이어서 상기 전압 스윕이 위 기준 전극으로서 SE/공기와 함께 전해질을 포함하는 IRE의 전위 스윕으로 간주될 수 있다는 것을 의미한다. 5mV·s⁻¹의 속도에서 전위 스윕을 4회 동안 0에서 -2.0V 사이에서 순환 수행했지만, 단지 1차 및 2차 스윕의 0에서 -1.15V 사이의 구간만이 명확성을 위해서 여기 제시되었으며, 공기에 대해 -1.15V 이하에서 일어난 사건은 이와 관련하여 단지 더 많은 NiO를 환원시키는 효과, 즉 더 많고 더 큰 Ni 금속 입자들을 형성하는 효과만을 가진다. 스윕 곡선은 1차 스윕 후 거의 동일하게 되었다. 작은 피크가 1차 스윕 동안 대략 -100mV에서 발생했지만, 그것은 2차 스윕에서는 다시 나타나지 않았다. 작은 피크 후에 전류 밀도가 대략 -850mV에서부터 숫자상으로 증가하기 시작했으며, 이 증가는 대략 -1.0V에서부터 유의하게 더 높아졌다. 1차 스윕 후, IRE는 공기에 대해 대략 -770mV의 전위를 가졌으며, 이것은 2차 스윕이 공기에 대해 0V에서부터 시작되었을 때 애노드 전류를 만들었다. 2차 스윕에서 전류는 대략 -770mV에서 애노드에서 캐소드로 변했으며, 이후 유의한 증가를 보였는데, 기울기는 -1050mV 이하로 1차 스윕에서와 대략 동일하다.

[0334] 셀 전압 측정

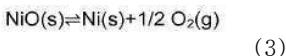
[0335] 포텐시오미터식 산소 센서의 이론 셀 전압 V_{theo} 는 네른스트 방정식에 의해서 계산될 수 있다:

$$V_{theo} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{II}}{p_I} \quad (1)$$

[0336] [0337] 상기 식에서 R은 기체 상수이고, T는 캠빈 단위 온도이고, F는 파라데이 상수이고, p_{II} 은 샘플 p_{O_2} 이고, p_I 는 기준 p_{O_2} 이다. IROS에서 기준 p_{O_2} p_I 는 다음과 같이 주어진다:

$$\ln p_I = -\frac{2\Delta_r G^0}{RT} \quad (2)$$

[0338] [0339] 상기 식에서 ArG는 NiO 환원 반응의 표준 깁스 자유 에너지이다:



[0340] [0341] IROS의 측정된 셀 전압 V_{cell} 은 이론 전압 V_{theo} 로부터 벗어날 수 있다. 이론 전압은 정확한 전압으로 고려되므로, 오차(ε)가 아래 식에 의해서 이 문현에서 정의된다:

$$\varepsilon = \frac{V_{cell} - V_{theo}}{V_{theo}} \times 100\% \quad (4)$$

[0342] [0343] 아래 도 3a, 도 3b 및 도 3c의 그래프는 210-664°C의 온도 범위에서 세 p_{O_2} 레벨, 1.64×10^{-2} , 0.21 및 1atm에 대해 셀 디자인에 있어서 세부사항이 상이한 5개 IROS 종류의 측정된 셀 전압 V_{cell} 을 도시한다. 또한, 이 그래프들은 이론 셀 전압 V_{theo} 를 제공한다. 셀 구조 표시에서 전극 우측의 '(SDC20)'은 전극이 SDC20 함침을 가진다는 의미이다. 표 1은 모든 5개 셀에 대해 세 온도(263°C, 469°C 및 664°C)에서 셀 전압 및 이론 전압으로부터의 편차, 즉 V_{theo} 에 상대적인 오차를 열거한다. 450°C 이상에서 V_{cell} 은 V_{theo} 와 매우 잘 일치했고, 오차(ε)는 1% 미만이었다. 263°C와 같은 저온에서도 두 전극이 모두 SDC20 함침된 셀 5는 ε < 2%에서 작동할 수 있었다. 이 그래프들은 260°C 이하의 온도에서는 V_{cell} 이 V_{theo} 보다 유의하게 더 낮다는 것을 보여준다. 따라서, 260°C는 셀 전압이 잘 공지된 산소 부분 압력을 가진 기체에 대해 캘리브레이션되는 않는다면 본원에 제시된 셀들에 대해 제안된 신뢰가능한 최저 작동 온도이다. 셀 1의 감지 전극은 백금으로 이루어졌으며, 이 셀은 LSM25, 8YSZ 및 SDC20의 산화물에 기초한 감지 전극을 가진 다른 셀들보다 분명히 더 낮은 정확성과 더 높은 기능적 온도를 나타냈다.

[0344] 복합 세라믹 전극을 가진 IROS는 특히 확장된 작동 온도 범위와 더 적은 오차의 측면에서 Pt 전극을 가진 것을 능가하는 이점을 나타낸다. 아래 나타낸 대로, Pt SE가 장착된 셀 1은 세 p_{O_2} 레벨에 대해 260-450°C의 저온 범위에서 더 낮은 전압을 가졌다. 450°C 이상의 온도에서도 셀 1의 전압은 세라믹 전극(IRE와 SE)이 표 1에 열거된 대로 SDC20에 의해 함침된 셀 5보다 여전히 약간 더 낮았다. CSE를 가진 셀들 중에서 SDC20 함침된 전극(들)을 가진 셀이 400°C 이하에서 최저 오차를 가졌다. 예로서 셀 3-5를 고찰하면, 이들은 SDC20으로 함침된

적어도 하나의 전극을 가졌으며, 온도가 400°C 이하였을 때 셀 2보다 더 적은 오차를 제공했다.

표 1

[0345] 온도 (°C)	셀 No.	pO ₂ = 0.0164atm			pO ₂ = 0.21atm			pO ₂ = 1atm		
		V _{theo} (mV)	V _{cell} (mV)	ε (%)	V _{theo} (mV)	V _{cell} (mV)	ε (%)	V _{theo} (mV)	V _{cell} (mV)	ε (%)
263	1	936	875±7	-6.5	965	883±10	-8.5	983	910±6	-7.4
	2		897±14	-4.2		926±9	-4.0		946±5	-3.8
	3		915±7	-2.2		947±5	-1.9		962±4	-2.1
	4		915±8	-2.2		952±6	-1.3		976±5	-0.7
	5		952±6	1.7		978±8	1.3		997±11	1.4
469	1	823	821±1	-0.2	864	860±1	-0.5	889	885±1	-0.4
	2		821±1	-0.2		862±1	-0.2		887±1	-0.2
	3		823±1	0		863±1	-0.1		889±1	0
	4		824±1	0.1		864±1	0		888±1	-0.1
	5		822±1	-0.1		862±1	-0.2		888±1	-0.1
664	1	718	715±1	-0.4	770	767±1	-0.4	801	799±1	-0.2
	2		719±1	0.1		767±1	-0.4		799±1	-0.2
	3		720±1	0.3		768±1	-0.3		800±1	-0.1
	4		715±1	-0.4		767±1	-0.4		799±1	-0.2
	5		718±1	0		768±1	-0.3		799±1	-0.2

반응 시간

[0346] 셀 전압(V_{cell})을 기록하면서 기체를 스위칭함으로써 셀의 반응 시간을 검사했다. 아래 도 4의 그래프는 각각 521°C, 568°C, 616°C 및 663°C에서 pO₂ 순환에서 셀 전압 변화를 도시한다. 이 시험은 소형 석영 장치에서 수행되었다. 순환 동안 pO₂는 0.025에서 0.2atm 사이에서 변했다. 나타낸 대로 셀은 pO₂ 변화에 빠르게 반응했다. 다음과 같이 판명된다: 1) 반응 시간은 pO₂ 변화의 방향에 의존한다. 고에서 저로 pO₂의 변화는 반대 과정보다 더 긴 시간이 걸린다. 예를 들어, 0.2에서 0.025atm까지 pO₂가 변할 때는 안정한 셀 전압에 도달하는데 663°C에서 대략 30초가 걸리지만, pO₂가 0.025에서 0.2atm으로 변했을 때는 15초 이내에 셀 전압이 안정화되었다. 2) 반응 시간은 온도에 의존한다. 온도가 높을수록 반응 시간은 더 짧아진다. 예를 들어, 0.2에서 0.025atm까지 pO₂가 변할 때 521°C에서는 안정한 전압에 도달하는데 대략 45초가 걸렸지만, 663°C에서는 대략 30초가 걸렸다. 이론 셀 반응이 주어지며, 측정된 셀 전압은 특히 낮은 pO₂ 조건에서 이론값보다 약간 더 높았다. 상기 언급된 대로 반응 시간 시험에 사용된 소형 석영 장치는 약간 누출이 있었고, 따라서 이 장치에서 0.025atm에서 상대 오차는 0.2atm에서보다 더 커졌다. 기체를 0.2atm pO₂로 다시 스위칭할 때 셀 전압에 가의의 하강이 보였는데, 이것은 산소 질량 흐름 컨트롤러의 유량 조정 과정에 의해서 야기될 수 있다. 이 하강은 고온, 즉 663°C 및 616°C에서 더 명백했는데, 이것은 IROS가 고온에서 pO₂ 변화에 더 빠르게 반응했기 때문이다.

안정성, 회복능 및 열 순환

[0347] 전해질의 누출과 매우 낮지만 유한한 전자 전도성으로 인하여, 샘플 기체에서 산소 부분 압력이 내부 기준 전극에서보다 훨씬 더 높다면, 2원 혼합물의 금속성 구성요소가 장기간에 걸쳐 궁극적으로 산화되어 고갈될 것이다. 그러나, 본 발명에 따른 내부 기준 전극은 내부 기준 전극의 고갈된 금속성 성분이 회복될 수 있다. 이로써 IRE에서 Ni 입자들은 샘플 pO₂가 Ni/NiO의 평형 pO₂보다 높을 때 장기간에 걸쳐 궁극적으로 산화될 것이다. 이것은 셀 전압이 0에 접근하도록 할 것이다. 상이한 초기 IRE 환원도를 가진 두 IROS를 아래 도 5의 그래프에 도시된 대로 시간에 따라서 비교했다. 두 셀은 모두 (Au)IRE/8YSZ/Pt의 구조를 가졌고, 1.1V에서 환원되었다.

[0348] 셀 구조 표시에서 'IRE' 좌측의 '(Au)'는 IRE가 Au 코팅을 가진다는 의미이다. 하나의 IRE(색칠된 정사각형)은 67%의 환원된 NiO를 가졌고, 나머지 하나(색칠된 원형)는 11%의 환원된 NiO를 가졌다. 전자의 셀의 전압은 90시간 시험 후 어떤 전압 감소도 보이지 않았지만, 후자의 셀의 전압은 15시간 후 감소하기 시작했다. 3시간 동안 1.1V에서 회복("재충전")시 후자의 셀의 전압이 복구되었다. 이것은 Ni로 인한 셀 전압 감소가 회복될 수

있다는 것을 의미한다.

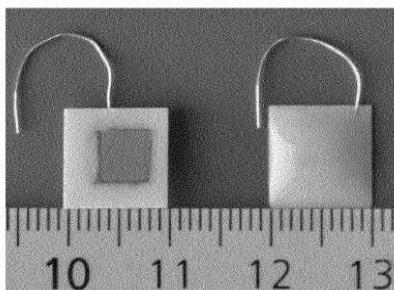
[0351] 아래 도 6의 그래프는 구조 IRE(SDC20)/ScYSZ/CSE(SDC20)를 가진 셀의 안정성 시험을 도시한다. 이 시험은 12시간마다 0.025에서 0.2atm 사이에서 산소 부분 압력 순환을 포함했으며, 두 레벨의 셀 전압을 제공한다. IRE에서 환원된 43% NiO를 가진 셀은 시험 동안 어떤 회복 작동도 없었다. 이 도면으로부터 보이는 대로, 셀 전압은 5100시간 후에도 여전히 안정했다. 임피던스 분광법으로부터의 방해와 습도 및 온도 변동과 같은 약간의 작동 조건 변화로 인하여, 셀 전압에서 수 mV의 미미한 변동이 보였다.

[0352] 아래 도 7에 도시된 대로 667°C에서 29°C 사이에서 열 순환에 의해서 열 순환에 대한 셀의 내성을 시험했다. 셀 전압은 열 순환 후 동일하게 유지되었으며, SE에서 공기하에 667°C에서 762mV였다. 임피던스 스펙트럼도 잘 유지되었는데, 이것은 셀 전기화학 특성이 열 순환에 의해서 유의하게 영향받지 않았음을 나타낸다. 이 시험은 셀 성분들 중에서 열 팽창 일치가 큰 정도로 실현되었음을 검증했다.

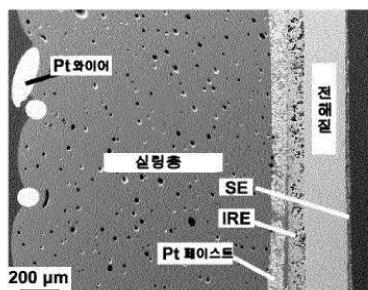
[0353] 따라서, 이들 실시예들은 본 발명의 양태들, 즉 본 발명에 의해서 제공된 신규 IRE, 신규 SE뿐만 아니라 신규 IROS와 관련된 놀라운 이점들을 증명한다.

도면

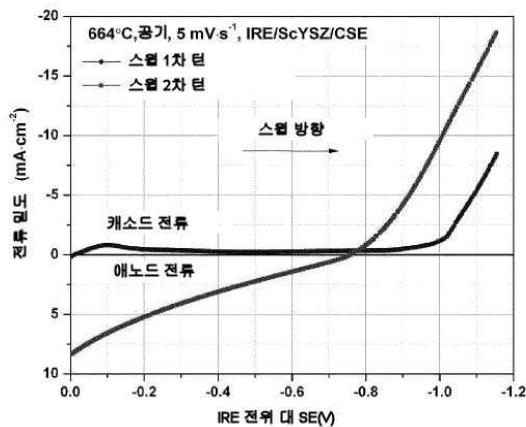
도면1a



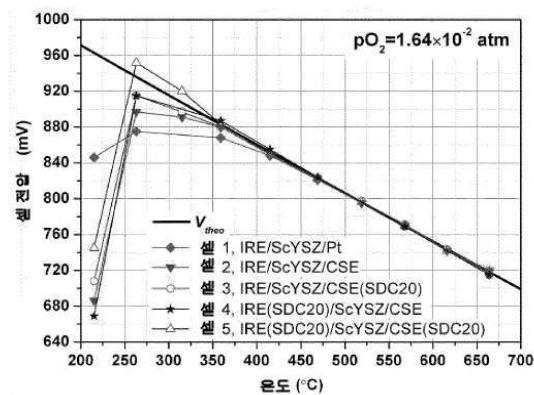
도면1b



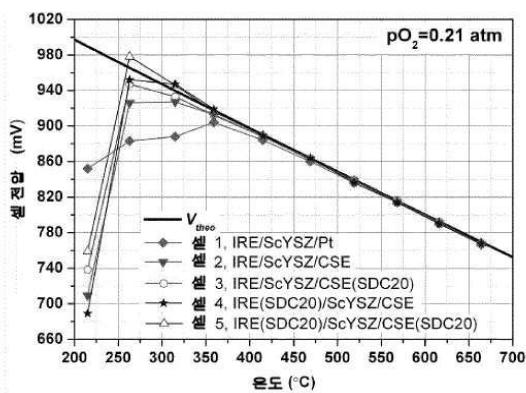
도면2



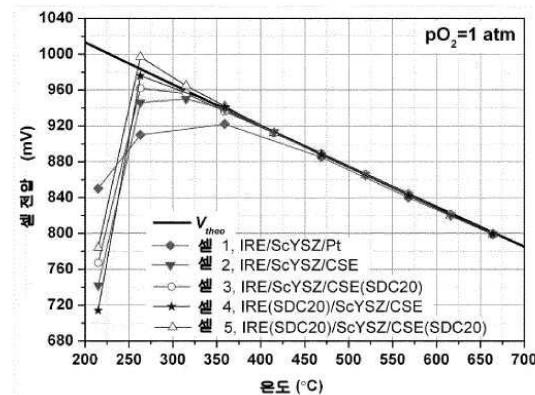
도면3a



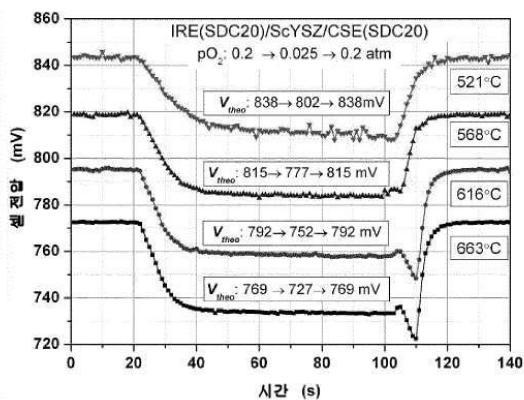
도면3b



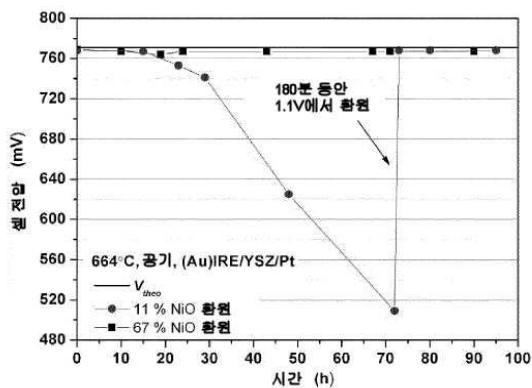
도면3c



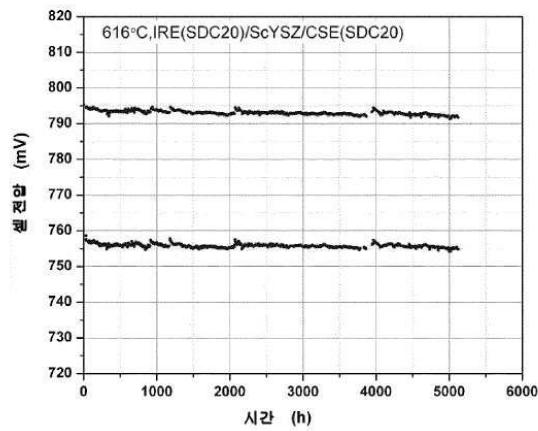
도면4



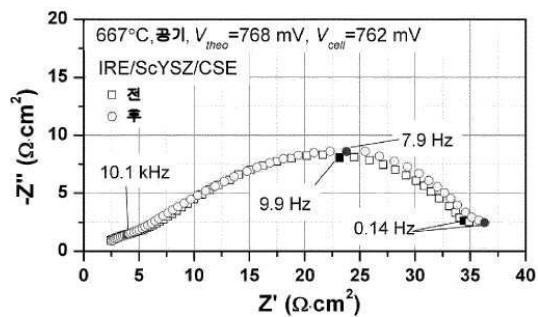
도면5



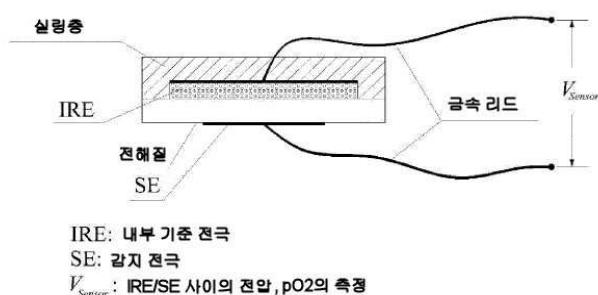
도면6



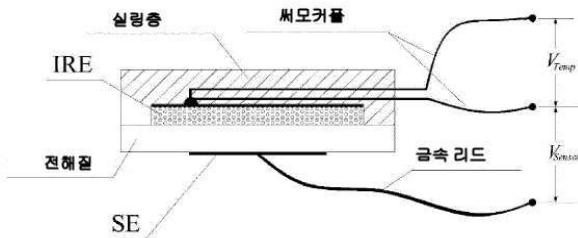
도면7



도면8



도면9

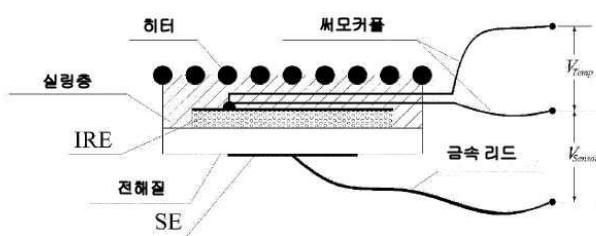


IRE: 내부 기준 전극

SE: 감지 전극

 V_{Sensor} : IRE/SE 사이의 전압, pO_2 의 측정 V_{Temp} : 써모커플의 전압, 셀 온도의 측정

도면10

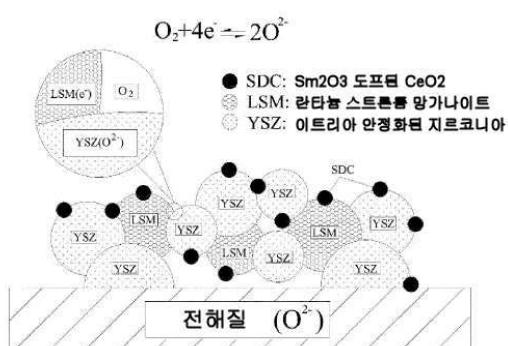


IRE: 내부 기준 전극

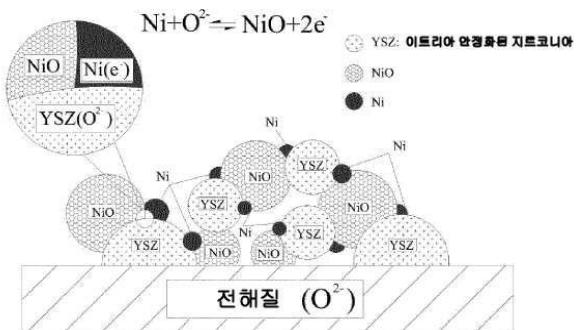
SE: 감지 전극

 V_{Sensor} : IRE/SE 사이의 전압, pO_2 의 측정 V_{Temp} : 써모커플의 전압, 셀 온도의 측정

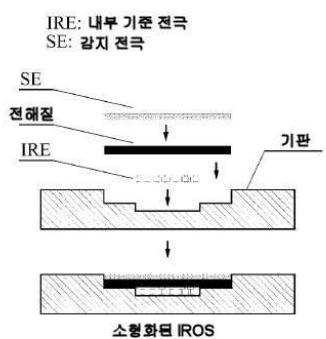
도면11



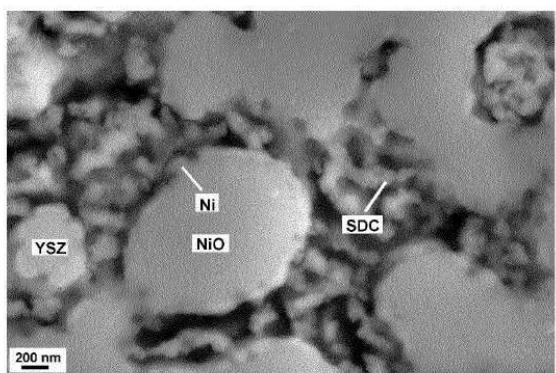
도면12



도면13



도면14



도면15

