

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 459 971

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 14114**

(54) Capteur d'oxygène du type en pellicule mince et plate.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). G 01 N 27/46 // F 02 B 77/08.

(22) Date de dépôt 25 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 26 juin 1979, n° 54-79736.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 16-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : NISSAN MOTOR COMPANY LIMITED, résidant au Japon.

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

(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.

5 Plus particulièrement, la présente invention concerne un capteur d'oxygène du type en pellicule mince et plate, permettant de mesurer la concentration en oxygène dans les gaz d'échappement d'un moteur.

On sait que les capteurs d'oxygène du type en pellicule plate et mince utilisant un électrolyte solide en pellicule plate et mince montrent une meilleure performance de force électromotrice et une meilleure réponse en comparaison aux capteurs d'oxygène du type tubulaire utilisant un électrolyte solide tubulaire. Certains 15 de ces capteurs ont cependant une faible longévité. En fait, il arrive souvent que les couches mutuellement attachées qui forment les capteurs d'oxygène à pellicule mince se séparent ou s'écaillent les unes des autres pendant l'utilisation pratique.

20 Selon la présente invention, on prévoit un capteur d'oxygène. Le capteur comprend une couche d'électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène et une couche formant électrode de référence électroniquement conductrice formée d'un côté de la couche de l'électrolyte, une couche 25 formant électrode de mesure électroniquement conductrice formée de l'autre côté de la couche de l'électrolyte, et une couche de séparation en un matériau électrochimiquement inactif formée sur le côté externe de la couche formant électrode de référence. Le capteur d'oxygène est caractérisé en ce qu'au moins l'une des couches formant 30 électrode de référence ou électrode de mesure comporte un certain nombre d'ouvertures par lesquelles les deux couches ayant entre elles l'une des couches formant électrode sont réunies l'une à l'autre.

35 La présente invention a pour objet un capteur d'oxygène du type en pellicule mince et plate ayant une excellente longévité.

La présente invention a pour autre objet un capteur

d'oxygène du type en pellicule mince et plate permettant de mesurer la concentration en oxygène dans les gaz d'échappement émis par un moteur à combustion interne d'automobile.

5 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci 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 10 illustrant plusieurs modes de réalisation de l'invention et dans lesquels :

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

15 - les figures 2 à 6 sont des vues semblables à la figure 1 mais montrant respectivement les modes de réalisation de la présente invention ;

- les figures 7a à 7g sont des vues représentant dans l'ordre, le procédé de production d'un capteur 20 d'oxygène selon la présente invention ;

- la figure 8 est une coupe transversale d'un support utilisé pour maintenir le capteur d'oxygène ;

25 - les figures 9a à 9c sont des vues représentant, dans l'ordre, le procédé de production d'un autre capteur d'oxygène selon la présente invention ; et

- les figures 10a à 10d sont des vues représentant, dans l'ordre, le procédé de production du capteur d'oxygène traditionnel de la figure 1.

Avant de décrire en détail le capteur d'oxygène selon 30 l'invention, on décrira l'un des capteurs d'oxygène traditionnels du type en pellicule mince et plate tel que celui représenté sur la figure 1, afin de clarifier la présente invention.

En se référant à la figure 1, la coupe transversale latérale du capteur d'oxygène traditionnel est illustrée 35 comme étant désignée par le repère 10. Le capteur 10 comprend généralement une couche de séparation 12 en céramique, étudiée pour servir d'organe structurel de base

du capteur, une première couche 14 formant électrode de référence déposée sur la couche de séparation 12, une couche 16 en un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène déposée sur la première couche formant électrode 14,

5 une seconde couche formant électrode de 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

10 est illustré. La couche protectrice 20 a une structure poreuse ou perméable aux gaz. Des conducteurs 22 sont reliés par un potentiomètre 24 aux première et seconde couches formant électrodes pour permettre au potentiomètre 24 de mesurer la force électromotrice produite entre les

15 couches formant électrodes 14 et 18. La couche de séparation 12 est construite en un corps fritté d'alumine (Al_2O_3). Du platine (Pt) est utilisé pour les couches formant électrodes 14 et 18. De la zirconie stabilisée à l'yttrium ($\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$) ou de la zirconie

20 stabilisée à la calcie ($\text{CaO}-\text{ZrO}_2$) est utilisée comme matériau de la couche formant électrolyte solide 16.

On utilise, pour le matériau de la couche protectrice 20, du zirconate de calcium ($\text{CaO}-\text{ZrO}_2$) ou de l'alumine (Al_2O_3).

25 Dans le capteur d'oxygène 10 de ce type, les quatre régions qui suivent forment indépendamment une surface limite métal-céramique ou interface métal-céramique.

(1) La région définie entre la couche de séparation 12 et la première couche formant électrode 14.

30 (2) La région définie entre la première couche formant électrode 14 et la couche de l'électrolyte 16.

(3) La région définie entre la couche de l'électrolyte 16 et la seconde couche formant électrode 18.

35 (4) La région définie entre la seconde couche formant électrode 18 et la couche protectrice 20.

Une observation de ces interfaces en utilisant un microscope électronique à balayage a révélé que la liaison se produisant en ces régions n'était pas formée par

adhérence chimique mais par adhérence physique ou adhérence mécanique, ce qui signifie que la liaison en ces régions n'est pas forte. En fait, il arrive souvent que les couches attachées 14, 16, 18 et 20 sur la couche de séparation 12 se séparent ou s'écaillent les unes des autres pendant l'utilisation pratique du capteur, principalement du fait des taux différents de dilatation thermique de ces couches. Ce phénomène non voulu devient plus critique si ce capteur est installé dans le système d'échappement d'un moteur automobile. Dans cette circonstance, le capteur est forcé à fonctionner en endurant non seulement la haute température des gaz d'échappement mais également leur écoulement rapide.

Dans toute la description qui suit, des pièces identiques sont désignées par les mêmes repères.

En se référant à la figure 2 des dessins, elle montre un capteur d'oxygène selon le premier mode de réalisation, qui est désigné par le repère 10A. Le capteur d'oxygène 10A se compose d'une couche de séparation 12 en céramique qui est étudiée afin de servir d'organe structurel de base du capteur 10A. Une première couche formant électrode de référence 26, en forme de grille, ayant un certain nombre d'ouvertures rectangulaires 26a, est déposée sur la couche de séparation 12, et une couche 16 en un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène est déposée sur la première couche formant électrode 26. Une seconde couche formant électrode ou électrode de mesure 18 est déposée sur la couche de l'électrolyte. Comme dans le cas de la figure 1, des conducteurs 22 sont reliés par un potentiomètre 24 aux première et seconde couches formant électrodes 26 et 18. On notera que les couches 26 et 18 et la couche de l'électrolyte solide 16 ont une structure microscopiquement poreuse, c'est-à-dire une structure perméable aux gaz, tandis que la couche de séparation 12 a une structure imperméable aux gaz.

En se référant à la figure 3, elle montre le second mode de réalisation de l'invention. Le capteur d'oxygène

10B de ce mode de réalisation comprend une couche de séparation 12 servant d'organe structurel de base du capteur 10B, une première couche formant électrode 14 déposée sur la couche de séparation 12, une couche 16
5 en un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène déposée sur la première couche formant électrode 14, une seconde couche formant électrode 28 en forme de grille ayant un certain nombre d'ouvertures rectangulaires 28a qui y sont formées, et qui est déposée sur la couche
10 de l'électrolyte 16, et une couche protectrice 20 couvrant la seconde couche formant électrode 28 et les surfaces latérales de la couche 16 de l'électrolyte solide,
totalement et intimement. Des conducteurs 22 et un
15 potentiomètre 24 sont agencés de la même façon que dans le cas du premier mode de réalisation.

En se référant à la figure 4, elle montre le troisième mode de réalisation. Le capteur d'oxygène 10C de ce mode de réalisation comprend une couche de séparation 12 servant d'organe structurel de base du capteur 10C,
20 une première couche formant électrode 26 en forme de grille ayant un certain nombre d'ouvertures rectangulaires 26a qui y sont formées, et qui est déposée sur la couche de séparation 12, une couche en un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène déposée sur la première couche 26, une seconde couche formant électrode 28
25 en forme de grille ayant un certain nombre d'ouvertures rectangulaires 28a qui y sont formées, et qui est déposée sur la couche de l'électrolyte 16 et une couche de protection 20 couvrant la seconde couche 28 et les
30 surfaces latérales de la couche 16, totalement et intimement. Des conducteurs 22 et un potentiomètre 24 sont agencés de la même façon que dans le cas du premier mode de réalisation.

Si on le souhaite, une source de courant continu 30
35 (de préférence une source de courant continu constant) peut être reliée en parallèle au potentiomètre 24 à la façon indiquée en pointillés, pour forcer un courant continu à s'écouler d'un côté de la couche 16 de l'électro-

lyte à l'autre côté. L'addition d'une telle source de courant continu 30 stabilise la pression partielle d'oxygène apparaissant à l'interface entre la première couche formant électrode 26 et la couche de l'électrolyte solide 16.

En se référant à la figure 5, elle montre le quatrième mode de réalisation de l'invention. Le capteur d'oxygène 10D de ce mode de réalisation comprend une couche 16 en un électrolyte solide conducteur de l'ion oxygène, étudiée pour servir d'organe structurel de base du capteur 10D. Une première couche formant électrode 26 en forme de grille, ayant un certain nombre d'ouvertures rectangulaires 26a est déposée à la surface inférieure de la couche de l'électrolyte 16, et une couche de séparation 12 est déposée sur la première couche 26. Une seconde couche formant électrode 18 est déposée sur la surface supérieure de la couche de l'électrolyte solide 16. Des conducteurs 22 et un potentiomètre 24 sont agencés de la même façon que dans le cas du premier mode de réalisation.

En se référant à la figure 6, elle montre le cinquième mode de réalisation de l'invention. Le capteur d'oxygène 10E de ce mode de réalisation comprend sensiblement les mêmes pièces que dans le cas du troisième mode de réalisation de la figure 4 à l'exception que dans ce cinquième mode de réalisation, une couche chauffante électriquement conductrice 32 est enfouie dans la couche de séparation 12. En appliquant, à la couche chauffante 32, un courant électrique pour en produire de la chaleur, la conductivité de l'ion oxygène de la couche de l'électrolyte 16 est considérablement améliorée. En fait, la conductivité de l'ion oxygène de la couche 16 est faible à basse température. Ainsi, le capteur d'oxygène qui contient une telle couche chauffante 32 est particulièrement approprié à la mesure de la concentration en oxygène dans un gaz à basse température. Etant donné le fait qu'un moteur automobile émet un gaz d'échappement à basse température à son démarrage,

l'emploi d'un tel capteur d'oxygène 10E dans le système d'échappement du moteur est souhaitable.

On notera maintenant que la couche formant électrode 26 ou 28 n'est pas limitée à un article en forme de grille ayant des ouvertures rectangulaires régulièrement agencées. En d'autres termes, la couche 26 ou 28 peut avoir toute configuration tant qu'elle est traversée d'ouvertures par lesquelles deux couches adjacentes en céramique (comme la couche de séparation 12 et la couche de l'électrolyte solide 16 ou la couche de l'électrolyte 16 et la couche protectrice 20) sont réunies l'une à l'autre. Ainsi, chaque ouverture peut être de forme circulaire, triangulaire ou carrée.

Comme cela deviendra mieux apparent ci-après, plusieurs expériences ont révélé que l'utilisation de la couche électriquement conductrice et perforé ci-dessus comme au moins l'une des couches formant électrodes du capteur permettait au capteur d'avoir une excellente longévité. Cela est dû au fait que la liaison mécanique entre deux couches adjacentes (comme la couche de séparation et la première couche d'électrode, la première couche formant électrode et la couche de l'électrolyte solide, la couche de l'électrolyte solide et la seconde couche formant électrode ou la seconde couche formant électrode et la couche de protection) est renforcée par la forte liaison céramique-céramique obtenue entre les couches adjacentes en céramique à travers les ouvertures de la couche perforée formant électrode. En fait, à l'interface définie par les couches adjacentes en céramique à travers les ouvertures de la couche formant électrode, il y a diffusion d'atomes ou d'ions, ce qui signifie la formation d'une adhérence chimique ou forte entre les couches adjacentes en céramique.

Par ailleurs, on a révélé que l'addition des quantités appropriées des composants de la couche de séparation 12 (ou de la couche de l'électrolyte 16) à la première couche formant électrode 26 pour former une couche formant électrode en cermet électriquement conductrice, augmentait

la force de liaison apparaissant à l'interface entre la couche de séparation 12 et la première couche formant électrode 26 (ou l'interface entre la première couche formant électrode 26 et la couche de l'électrolyte 16),
5 et que l'addition de quantités appropriées de composants de la couche formant électrolyte 16 (ou de la couche de protection 20) à la seconde couche formant électrode 28 pour former une couche formant électrode électriquement conductrice en cermet augmentait également la force
10 de liaison apparaissant à l'interface entre la couche de l'électrolyte 16 et la seconde couche formant électrode 28 (ou l'interface entre la seconde couche formant électrode 28 et la couche de protection 20). Par ailleurs, des expériences ont révélé que si la couche de séparation 12, la première couche formant électrode 26 ou 14, la couche de l'électrolyte 16 et la seconde couche formant électrode 28 ou 18 (et la couche de protection 20, si elle est prévue) sont amoncelées de façon ordonnée les unes sur les autres à l'état vert, et qu'ensuite les
15 couches ainsi temporairement liées sont cuites en même temps, la longévité du capteur d'oxygène ainsi produit était bien améliorée.
20

On a également révélé qu'en utilisant les couches formant électrodes en cermet, le rapport de mélange préféré de la céramique et du métal pour former le cermet était donné par l'équation qui suit :

$$\frac{\text{volume de céramique utilisée}}{\text{volume de cermet produit}} \times 100 < 30\% \quad (1)$$

30 Cette équation s'appuie sur un phénomène selon lequel, si le rapport volumique céramique-cermet est supérieur à 30%, la conductivité des électrons du cermet produit est fortement abaissée.

35 Dans le capteur d'oxygène selon l'invention, il est approprié d'utiliser, comme matériau de la couche de séparation 12, un matériau inorganique et électriquement non conducteur comme de l'alumine, de la mullite, du spinelle ou de la forstérite. Par ailleurs, il est égale-

ment possible d'utiliser comme matériau de la couche de séparation 12, un cermet. Dans le cas où la couche de séparation 12 est un organe structurel de base du capteur d'oxygène, il est possible d'utiliser soit un article 5 moulé et comprimé en poudre des matériaux ci-dessus mentionnés ou une pièce découpée telle qu'une pièce prévue en découpant une bande de céramique. Dans le cas où la couche de l'électrolyte solide 16 est un organe structurel de base du capteur d'oxygène, la couche de 10 séparation 12 peut être produite par une méthode de plongée, une méthode d'impression ou une méthode de pulvérisation de plasma.

Comme matériau de la couche de l'ion oxygène 16, on peut utiliser, dans 15 la présente invention, ZrO_2 stabilisée par CaO , Y_2O_3 , SrO , MgO , ThO_2 , WO_3 ou Ta_2O_5 ; Bi_2O_3 stabilisé par Nb_2O_5 , SrO , WO_3 , Ta_2O_5 ou Y_2O_3 ; et Y_2O_3 stabilisée 20 par ThO_2 ou CaO . Si la couche de séparation 12 est construite pour servir d'organe structurel de base du capteur d'oxygène, la couche 16 de l'électrolyte solide peut avoir la forme d'une pellicule mince déposée sur la couche de séparation 12 par pulvérisation, évaporation sous vide ou procédé électrochimique, ou par cuisson 25 d'une pâte d'un électrolyte solide appliquée sur la couche de séparation 12. Si la couche de l'électrolyte solide 16 doit être un organe structurel de base du capteur, il est possible d'utiliser un article moulé et comprimé en poudre de matériaux ci-dessus mentionnés.

La première couche formant électrode 14 ou 26 et la 30 seconde couche formant électrode 18 ou 28 sont chacune faites en un matériau choisi parmi des matériaux d'électrode pour des capteurs traditionnels d'oxygène utilisant un électrolyte solide. On peut citer comme exemples, Au, Ag et SiC, qui ne présentent aucune action 35 catalytique sur les réactions d'oxydation et des métaux catalytiques comme Ru, Pd, Rh, Os, Ir et Pt, y compris les alliages de ces métaux du groupe platine et les alliages d'un métal du groupe platine avec un métal de

base. De préférence, de telles couches formant électrodes 14, 26, 18 et 28 sont faites en un cermet obtenu en frittant les métaux ci-dessus mentionnés des alliages avec un matériau de céramique. La céramique est de 5 préférence choisie parmi les matériaux formant la couche de séparation 12, la couche 16 de l'électrolyte solide ou la couche de protection 20 pour les raisons mentionnées précédemment. Les couches formant électrodes 14, 26, 18 et 10 28 sont formées par pulvérisation, évaporation sous vide, procédé électrochimique ou cuisson d'une peinture ou pâte de poudre de métal.

Quand on emploie une couche protectrice poreuse 20 pour protéger la seconde couche formant électrode 28 comme dans les cas des figures 3 et 4, cette couche 20 15 est faite en alumine, mullite, spinelle ou zirconate de calcium (système CaO-ZrO₂), et elle peut être formée en mouillant la seconde couche formant électrode 28 d'une dispersion aqueuse d'un tel oxyde et en cuisant l'article mouillé, ou par pulvérisation au plasma du 20 matériau de l'oxyde.

Quand une couche chauffante et électriquement conductrice 32 est employée comme dans le cas de la figure 6, cette couche 32 est faite en un matériau résistif comme Pt, W ou Mo et peut être formée par cuisson d'une 25 pâte d'une poudre d'un métal enfouie dans la couche de séparation 12.

La présente invention sera mieux illustrée par les exemples qui suivent.

Exemple 1.

30 Comme exemple du capteur d'oxygène selon l'invention, on a produit un capteur d'oxygène ayant la construction du capteur 10A de la figure 2 avec la couche protectrice 20. Le procédé de production est illustré sur les figures 7a à 7g des dessins. Pour la facilité de la 35 description, le capteur d'oxygène de cet exemple sera désigné par 10A-1.

Pour produire un tel capteur, deux fils en platine 22a et 22b (chacun 0,2 mm de diamètre et 10 mm de long) ont

étés placés sur une feuille verte d'alumine 12a (9 mm de long, 5 mm de large, 0,7 mm d'épaisseur), à la façon illustrée sur la figure 7a. Comme on peut le voir sur la figure 7b, une autre feuille verte ou non cuite 5 d'alumine 12b (d'une dimension identique à la feuille 12a) traversée de deux orifices 22c et 22d fut placée sur la feuille 12a pour mettre entre elles les fils 22a et 22b et ensuite ces deux feuilles 12a et 12b furent pressées l'une contre l'autre. Alors, une pâte de platine composée 10 de 70% en poids de platine en poudre de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur une partie majeure de la face externe de la feuille 12b de façon à former un amas de pâte en forme de grille sur la feuille 12b, l'amas ayant une extension s'étendant jusqu'à l'orifice 22c 15 comme cela est illustré sur la figure 7c, ensuite l'amas de pâte fut séché à l'air pour former une première couche formant électrode 26 conditionnée et non cuite. L'épaisseur de la couche séchée 26 était de l'ordre de 20 6 à 7 μ . Alors, une pâte d'électrolyte composée de 70% en poids de $Y_2O_3-ZrO_2$ (rapport en moles 1:19) en poudre et de 30% d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la couche séchée 26 en forme de grille afin que la partie périphérique 25 de la pâte peinte de l'électrolyte 16 s'étende jusqu'à la face externe de la feuille 12b comme on peut le comprendre en considérant la figure 7d, et la pâte 16 fut séchée à l'air pour former une couche non cuite et conditionnée de l'électrolyte solide 16. L'épaisseur 30 de la couche séchée 16 était de l'ordre de 10 à 12 μ . Alors, la même pâte de platine que celle formant la couche en forme de grille 26 fut appliquée ou peinte sur la pâte séchée de l'électrolyte 16 de façon qu'une extension de la pâte peinte de platine s'étende jusqu'à l'orifice 35 22d comme cela est illustré sur la figure 7e, et en même temps la pâte de platine fut appliquée aux orifices 22c et 22d comme cela est indiqué sur la figure 7f. Alors, la pâte de platine ainsi appliquée fut séchée à l'air pour

former une seconde couche formant électrode 18 conditionnée et non cuite. L'épaisseur de la couche séchée 18 était de l'ordre de 6 à 7 μ . Alors, l'article à plusieurs couches, conditionné et non cuit ainsi produit fut cuit à l'air pendant 2 heures à une température de l'ordre de 1500°C. Après ce procédé, du zirconate de calcium en poudre (système CaO-ZrO₂) fut déposé sur toute la face avant de l'article cuit en plusieurs couches par technique de pulvérisation au plasma pour former une couche protectrice et poreuse 20, comme cela est représenté par la figure 7g. L'épaisseur de la couche protectrice 20 ainsi produite était de l'ordre de 80 à 100 μ .

Exemple 2.

Le capteur d'oxygène 10B de la figure 3 a été produit dans cet exemple. Le procédé de production est partiellement représenté sur les figures 9a à 9c. La couche de séparation 12 en condition verte ou non cuite a été produite en employant la même technique qu'au cas de l'exemple 1. Une pâte de platine composée de 70% en poids de platine en poudre et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) a été appliquée ou peinte sur la couche de séparation 12 et séchée à l'air pour former une première couche formant électrode 14 conditionnée et non cuite. L'épaisseur de la couche séchée 14 était de l'ordre de 6 à 7 μ . Alors, une pâte d'électrolyte composée de 70% en poids de Y₂O₃-ZrO₂ (rapport molaire 1:19) en poudre et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque), fut appliquée ou peinte sur la couche séchée 14 puis séchée à l'air pour former une couche de l'électrolyte solide 16 conditionnée et non cuite.

L'épaisseur de la couche séchée 16 était de l'ordre de 10 à 12 μ . Alors, la même pâte de platine que celle formant la première couche formant électrode 14, fut appliquée ou peinte sur la couche séchée 16 de la pâte de l'électrolyte afin d'y former un amas de pâte en forme de grille, comme cela est représenté sur la figure 9a, et

en même temps, la pâte de platine fut appliquée aux trous 22c et 22d comme cela est illustré sur la figure 9b. Alors, la pâte de platine ainsi appliquée fut séchée à l'air pour former une seconde couche formant électrode 28 conditionnée et non cuite. L'épaisseur de la couche séchée 28 était de l'ordre de 6 à 7 μ . Alors, une pâte d'aluminium composée de 70% en poids d'alumine en poudre et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la seconde couche formant électrode séchée 28 afin que la partie périphérique de la pâte d'alumine s'étende jusqu'à la couche de séparation 12 comme cela est représenté sur la figure 9c, et la pâte d'alumine ainsi appliquée fut séchée à l'air pour former une couche protectrice conditionnée et non cuite 20. Alors, l'article conditionné et non cuit en plusieurs couches ainsi produit fut cuit à l'air pendant 2 heures à une température de l'ordre de 1500°C.

Exemple 3.

On produisit le capteur d'oxygène 10C de la figure 4. Pour la facilité de la description, le capteur de cet exemple sera désigné par 10C-1. La couche de séparation 12, la première couche formant électrode 26 et la couche de l'électrolyte 16, toutes à une condition non cuite, ont été produites en employant la même technique que dans le cas de l'exemple 1, c'est-à-dire la technique représentée par les figures 7a à 7d. Une pâte de platine composée de 70% en poids de platine en poudre et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la couche de pâte de l'électrolyte séchée 16 afin d'y former un amas de pâte en forme de grille, comme cela est représenté sur la figure 9a, et en même temps, la pâte de platine fut appliquée aux trous 22c et 22d comme cela est indiqué sur la figure 9b. Alors, la pâte de platine ainsi appliquée fut séchée à l'air pour former une seconde couche formant électrode 28 non cuite et conditionnée. L'épaisseur de la couche 28

ainsi séchée était de l'ordre de 6 à 7 μ . Alors, une pâte d'alumine composée de 70% en poids d'alumine en poudre et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la 5 seconde couche formant électrode séchée 28, afin que la partie périphérique de la pâte d'alumine s'étende jusqu'à la couche de séparation 12 comme cela est représenté sur la figure 9c, et la pâte d'alumine fut séchée à l'air pour former une couche protectrice 10 conditionnée et non cuite 20. L'article conditionné et non cuit à plusieurs couches ainsi produit fut cuit pendant 2 heures à une température de 1500°C.

Exemple 4.

On produisit un capteur d'oxygène ayant la construction du capteur 10A de la figure 2, avec la couche protectrice 20. Pour la facilité de la description, le capteur de cet exemple sera désigné par 10A-2. La couche de séparation 12, la première couche formant électrode 26 et la couche de l'électrolyte 16, toutes à une condition non cuite, furent produites en employant la même technique que dans le cas de l'exemple 1, c'est-à-dire la technique représentée sur les figures 7a à 7d. Une pâte de cermet composée de 70% en poids d'un matériau pulvérulent de cermet de 95% en poids de Pt et de 5% 25 en poids d'un système $Y_2O_3-ZrO_2$ (rapport molaire 1:19) et de 30% d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la couche de l'électrolyte conditionnée et non cuite 16 à la façon représentée sur la figure 7e, et en même temps la pâte de cermet fut appliquée aux trous 22c et 22d à la façon représentée 30 sur la figure 7f. Alors, la pâte de cermet ainsi appliquée fut séchée à l'air pour former une couche conditionnée et non cuite de la seconde couche formant électrode 18. Alors, l'article en plusieurs couches non 35 cuite et conditionné ainsi produit fut cuit à l'air pendant 2 heures à une température de l'ordre de 1500°C. Après ce procédé, du zirconate de calcium en poudre (système $CaO-ZrO_2$) fut déposé sur toute la face avant de

l'article cuit en plusieurs couches, par technique de pulvérisation au plasma pour former une couche protectrice poreuse 20, comme cela est représenté par la figure 7g.

Exemple 5.

- 5 On produisit le capteur d'oxygène 10C de la figure 4. Pour la facilité de la description, le capteur de cet exemple sera désigné par 10C-2. La couche de séparation 12 à une condition non cuite fut produite en employant la même technique que dans le cas de l'exemple 1.
- 10 Une pâte de cermet composée de 70% en poids de matériau pulvérulent de cermet de 95% en poids de Pt et de 5% en poids d'un système $Y_2O_3-ZrO_2$ (rapport molaire : 1:19) et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la 15 couche non cuite et conditionnée de séparation 12 de façon à y former un amas de pâte en forme de grille comme cela est représenté sur la figure 7c, et l'amas de pâte fut séché à l'air pour former une première couche formant électrode conditionnée et non cuite 26.
- 20 Alors, une pâte d'un électrolyte composée de 70% en poids d'un système $Y_2O_3-ZrO_2$ pulvérulent (rapport molaire: 1:19) et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la couche 25 26 séchée en forme de grille et séchée à l'air pour former une couche d'électrolyte 16 conditionnée et non cuite comme cela est représenté par la figure 7d. Alors, la même pâte de cermet que celle formant la première couche formant électrode 26 fut appliquée ou peinte sur la couche 16 de l'électrolyte séchée de façon à 30 former un amas de pâte en forme de grille comme cela est représenté sur la figure 9a, et en même temps, la pâte fut appliquée aux trous 22c et 22d, comme cela est représenté sur la figure 9b. L'amas de pâte fut alors séché à l'air pour former une seconde couche 35 formant électrode 28 non cuite et conditionnée. Alors, une pâte d'alumine composée de 70% en poids d'alumine en poudre et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur

la seconde couche formant électrode séchée 28 et fut séchée à l'air pour former une couche protectrice conditionnée et non cuite 20. L'article en plusieurs couches conditionné et non cuit ainsi produit fut cuit 5 à l'air pendant 2 heures à une température de l'ordre de 1500°C.

Capteur d'oxygène traditionnel

Afin d'évaluer les capteurs d'oxygène selon la présente invention, on produisit, comme article de 10 comparaison, un capteur d'oxygène traditionnel 10 ayant la construction de la figure 1. On comprendra facilement le procédé de production en se référant aux figures 10a à 10d. La couche de séparation 12 de ce capteur traditionnel a été produite en utilisant une technique semblable au cas de l'exemple 1 selon l'invention. 15 Une pâte de platine composée de 70% en poids de platine en poudre et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la couche non cuite et conditionnée de séparation 12, et séchée à l'air pour former une première couche formant 20 électrode non cuite et conditionnée 14, la couche 14 ayant une extension jusqu'à l'orifice 22c comme cela est illustré sur la figure 10a. L'épaisseur de la couche 14 séchée était de l'ordre de 6 à 7 μ . Alors, 25 une pâte d'électrolyte composée de 70% en poids d'un système $Y_2O_3-ZrO_2$ pulvérulent (rapport molaire : 1:19) et de 30% en poids d'un agent organique (comme un délayant pour laque) fut appliquée ou peinte sur la première couche formant électrode séchée 14 et séchée 30 à l'air pour former une couche d'électrolyte conditionnée et non cuite 16, comme cela est représenté sur la figure 10b. L'épaisseur de la couche 16 était de l'ordre de 10 à 12 μ . Alors, la même pâte de platine que celle formant la première couche 14 fut appliquée ou peinte 35 sur la couche de l'électrolyte séchée 16, la couche 18 ayant une extension jusqu'à l'orifice 22d, comme cela est illustré sur la figure 10c, et en même temps, la pâte de platine fut appliquée aux orifices 22c et 22d comme

cela est illustré sur la figure 10c. La pâte de platine ainsi appliquée à la couche de l'électrolyte 16 fut séchée à l'air pour former une seconde couche formant électrode 18 conditionnée et non cuite. L'épaisseur de 5 la seconde couche 18 était de l'ordre de 6 à 7 μ . Alors, l'article en plusieurs couches conditionné et non cuit ainsi produit fut cuit à l'air pendant 2 heures à 1500°C. Après ce procédé, du zirconate de calcium en poudre (système CaO-ZrO₂) fut déposé sur toute la 10 face avant de l'article cuit en plusieurs couches, par technique de pulvérisation au plasma pour former une couche protectrice poreuse 20, comme cela est représenté sur la figure 7g.

Support de capteur d'oxygène pour l'examen

Afin d'axaminer avec précision les performances et la longévité du capteur selon l'invention et d'un capteur traditionnel ci-dessus mentionné, on prépara un support 34 tel que celui représenté sur la figure 8. Le support 34 se compose d'un capuchon 36 en acier inoxydable 15 ayant des ouvertures 36a par où passe un gaz soumis à une mesure. Le capteur d'oxygène à examiner est placé dans le capuchon 36. Le capuchon 36 est soudé, à son extrémité ouverte, à une extrémité d'un tube en acier inoxydable 38 où est disposé coaxialement un corps 20 isolant 40 en alumine. L'autre extrémité du tube 38 est soudée à une extrémité d'un autre tube en acier inoxydable 25 42 de façon coaxiale. Dans le tube 42 sont disposés un joint en caoutchouc 44 et un corps isolant en alumine 46. Autour du tube 42 est monté un écrou de connexion 48 30 utilisé pour fixer le support 34 à un organe approprié (non représenté). Un nombre approprié de fils de platine 50 traverse des orifices 40a, 44a et 46a formés dans le corps 40, le joint en caoutchouc 44 et le corps 46 pour relier électriquement le capteur d'oxygène dans le 35 capuchon 36 à une unité externe de mesure (non représentée).

Examen 1.

Les capteurs d'oxygène 10A-1 (exemple 1), 10B (exemple 2), 10C-1 (exemple 3), 10A-2 (exemple 4) et 10C-2

(exemple 5) selon l'invention et le capteur d'oxygène traditionnel 10 ont été soumis à un essai d'endurance dans un passage d'échappement d'un moteur à combustion interne d'automobile. L'essai fut effectué sur cinq capteurs échantillons de chaque sorte et ces capteurs échantillons furent exposés aux gaz d'échappement émis par un moteur à combustion interne d'automobile à pleins gaz. Les gaz d'échappement utilisés étaient plus riches que la stœchiométrie ($\text{CO} = 5\%$), à une température constante de l'ordre de 830°C .

Par cet essai, on trouva que dans tous les échantillons du capteur traditionnel 10, les première et seconde couches formant électrodes 14 et 18 s'étaient détachées ou écaillées des couches d'attache en 50 heures à partir du début de l'essai. Dans les échantillons des capteurs 10B (exemple 2), 10C-1 (exemple 3), 10A-2 (exemple 4) et 10c-2 (exemple 5), un tel phénomène d'écaillement ne fut pas reconnu même au bout de 150 heures. Les échantillons du capteur 10A-1 (exemple 1) cependant montrèrent des signes de phénomène d'écaillement à l'endroit de la seconde couche formant électrode 18, mais il n'y eut pas de tel phénomène à la première couche formant électrode 26.

Examen 2.

Dans cet examen, les capteurs d'oxygène 10A-1, 10B, 10C-1, 10A-2 et 10C-2 selon l'invention et le capteur d'oxygène traditionnel 10 ont été soumis à un essai d'endurance dans un passage d'échappement d'un moteur à combustion interne d'automobile. L'essai a été fait sur cinq capteurs échantillons de chaque sorte, les capteurs étant disposés dans un tuyau d'échappement d'un moteur à combustion interne d'automobile fonctionnant alternativement à un premier mode de 700 t/mn (ralenti) pendant 4 minutes et à un second mode de 4100 t/mn pendant 6 minutes pour produire des gaz d'échappement à basse température et à haute température, alternativement. Le premier mode du moteur força les capteurs à être chauffés à environ 400°C , tandis que le second mode les

força à être chauffés à environ 800°C. Par cet essai, on trouva que dans tous les échantillons du capteur traditionnel 10, les première et seconde couches formant électrodes 14 et 18 s'étaient détachées ou écaillées de la couche de séparation 12 et de la couche de l'électrolyte solide 16 respectivement, en 100 heures à partir du début de l'essai. Dans les échantillons des capteurs 10B, 10C-1, 10A-2 et 10C-2, un tel phénomène d'écaillage non souhaité ne se produit pas même après écoulement d'une période d'essai de 250 heures. Les échantillons du capteur d'oxygène 10A-1 selon l'invention, cependant, montrèrent des signes de phénomène d'écaillage à la seconde couche formant électrode 18, mais non pas à la première couche formant électrode 26.

On trouva de plus que les capteurs d'oxygène 10A-2 (exemple 4) et 10C-2 (exemple 5) employant chacun au moins une couche formant électrode en forme de grille en cermet, avaient une meilleure longévité que ceux ayant des couches formant électrodes en forme de grille en platine.

On notera, à la lecture de ce qui précède, que l'utilisation d'une couche électriquement conductrice perforée (ou en forme de grille) au moins pour l'une des couches formant électrodes du capteur d'oxygène, permet au capteur d'avoir une excellente longévité. Cela est dû au fait que la liaison mécanique entre la couche formant électrode perforée et sa couche en céramique voisine est renforcée par la forte liaison céramique-céramique apparaissant entre les couches en céramique adjacentes à travers les ouvertures de la couche formant électrode perforée.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés 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 œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

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

1. Capteur d'oxygène, caractérisé en ce qu'il comprend :
une couche (16) en un électrolyte solide conducteur de
l'ion oxygène ;

5 une couche formant électrode de référence électronique-
ment conductrice (26, 14) formée sur un côté de ladite
couche de l'électrolyte et en contact intime avec elle ;

10 une couche formant électrode de mesure électroniquement
conductrice (18, 28) formée sur l'autre côté de ladite
couche de l'électrolyte et en contact intime avec elle ; et

15 une couche de séparation (12) en un matériau électro-
chimiquement inactif formée sur le côté externe de ladite
couche formant électrode de référence et en contact
intime avec elle, et

en ce qu'au moins l'une desdites couches formant
15 électrodes de référence et de mesure comporte un certain
nombre d'ouvertures (26a, 28a) par où deux couches
ayant entre elles ladite couche formant électrode sont
réunies l'une à l'autre.

20 2. Capteur d'oxygène selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'il comprend de plus une couche
poreuse de protection (20) formée sur le côté externe
de la couche formant électrode de mesure précitée et
en contact intime avec elle.

25 3. Capteur d'oxygène selon l'une quelconque des
revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche
formant électrode de référence précitée contient
des composants d'au moins la couche de l'électrolyte
solide précitée ou la couche de séparation précitée.

30 4. Capteur d'oxygène selon la revendication 2,
caractérisé en ce que la couche formant électrode de
mesure précitée contient les composants d'au moins
la couche de l'électrolyte solide précitée ou de la
couche protectrice précitée.

35 5. Capteur d'oxygène selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'il comprend de plus une couche

chauffante électriquement conductrice (32) enfouie dans la couche de séparation précitée.

6. Capteur d'oxygène selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une source de courant continu (30) électriquement reliée entre les couches formant électrodes de référence et de mesure précitées, afin de produire l'écoulement forcé d'ions oxygène d'un côté de la couche de l'électrolyte à l'autre.

7. Capteur d'oxygène selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche formant électrode de référence ou de mesure précitée est formée en une couche en forme de grille ayant un certain nombre d'ouvertures rectangulaires agencées régulièrement.

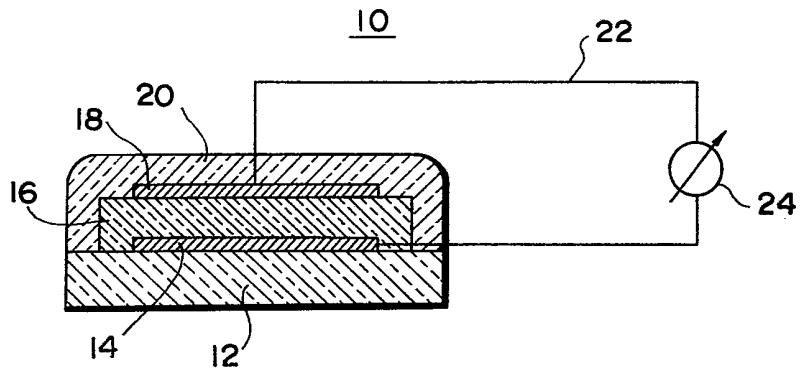
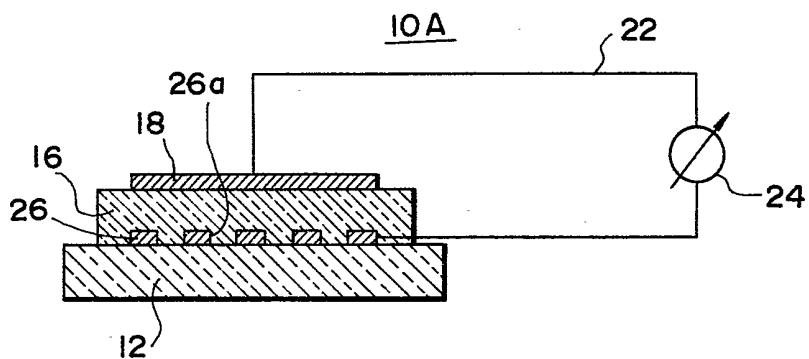
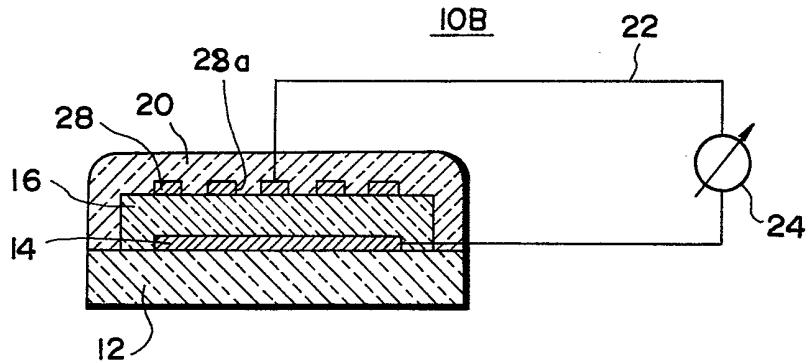
FIG. 1**FIG. 2****FIG. 3**

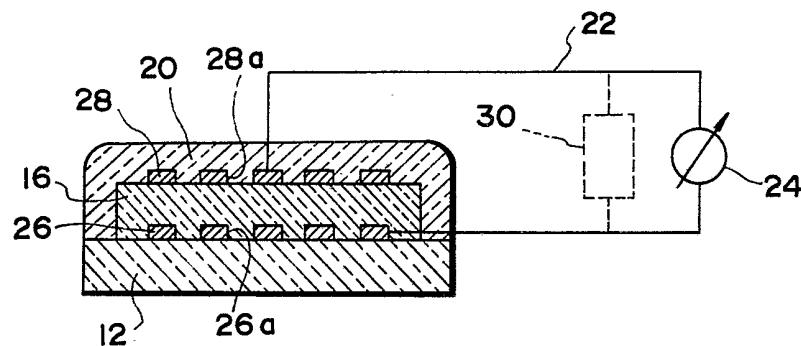
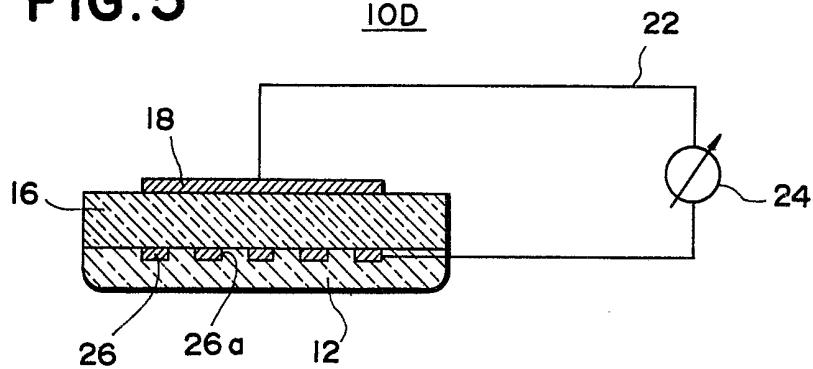
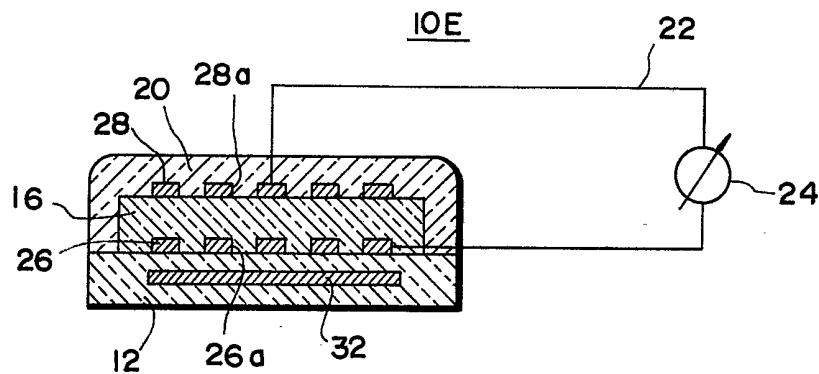
FIG.4 10C**FIG.5** 10D**FIG.6**

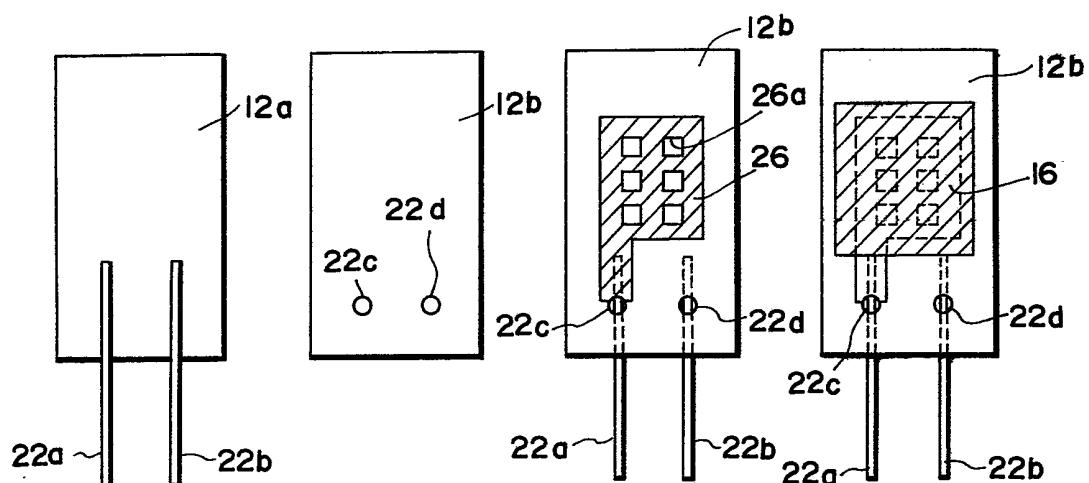
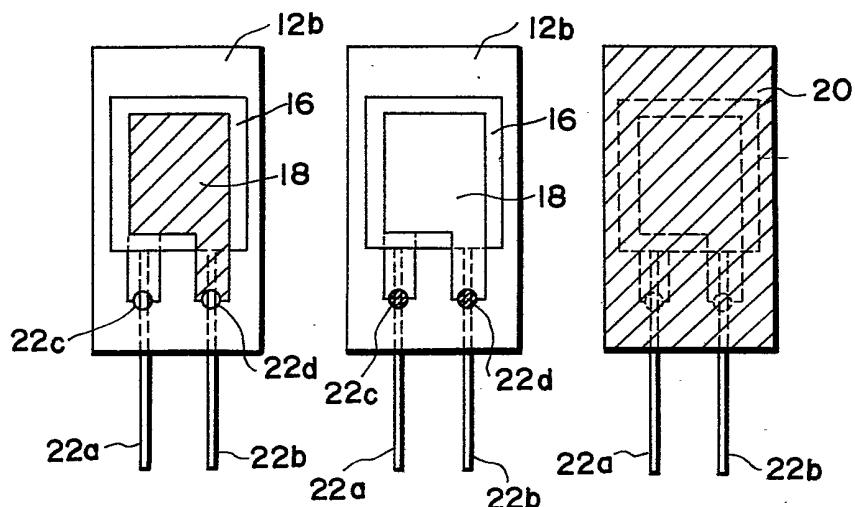
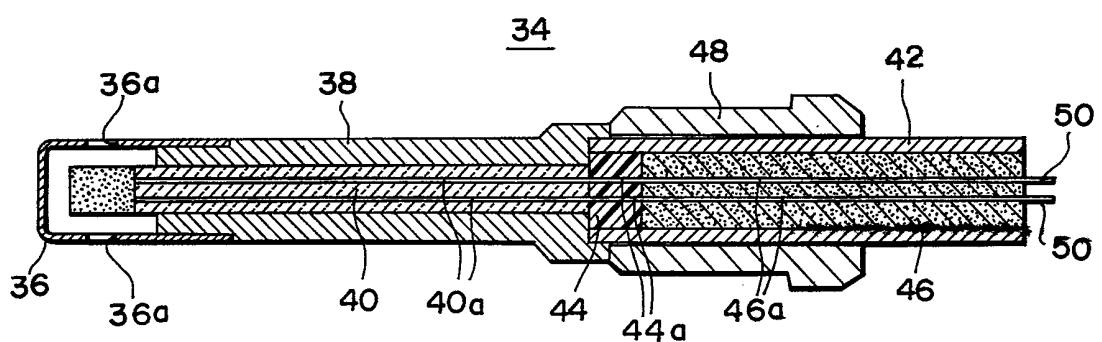
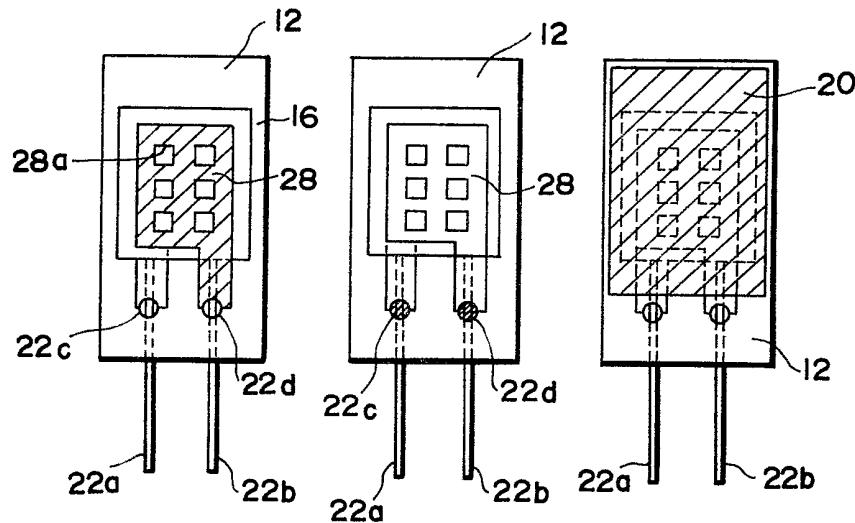
FIG.7a FIG.7b FIG.7c FIG.7d**FIG.7e FIG.7f FIG.7g****FIG.8**

FIG.9a FIG.9b FIG.9c**FIG.10a FIG.10b FIG.10c FIG.10d**