

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G01N 27/56

(45) 공고일자 1996년08월07일
(11) 공고번호 특1996-0010692

(21) 출원번호	특1988-0700684	(65) 공개번호	특1988-7001882
(22) 출원일자	1988년06월16일	(43) 공개일자	1988년11월05일
(86) 국제출원번호	PCT/DE 87/00353	(87) 국제공개번호	WO 88/02859
(86) 국제출원일자	1987년08월12일	(87) 국제공개일자	1988년04월21일
(81) 지정국	국내특허 : 독일		

(30) 우선권주장 36 35 157.1 1986년10월16일 독일(DE)
로베르트 보쉬 게엠베하 클라우스 포스 · 페터 로저
독일연방국, 데-7000 스투트가르트 1, 페.오.박스 50

(72) 발명자 칼-헤르만, 프리제
독일연방공화국, 데-7250 레온베르그, 스트로고이 스트라세 13
한스-마르틴, 비덴만
독일연방공화국, 데-7000 스투트가르트, 브르크너 스트라세 20
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 오수원 (책자공보 제4588호)

(54) 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치

[발명의 상세한 설명]

[종래기술]

본 발명은 독립항에 규정된 바와 같이 가스 감지장치를 기초로 한다. 가스 감지장치를 생산하기 위해서 서어멧 전극이 고체 전해질에 적용되는 것이 공지되어 있으며, 고체 전해질은 일반적으로 부분적으로 안정된 지르코늄 이산화물과 구조(framework) 지지형성을 위한 세라믹 재료와 같은 부분적으로 안정된 지르코늄 이산화물을 함유하는 서어멧 전극으로 구성된다. 부분적으로 안정된 ZrO₂ 세라믹은 한편으로는 안정산화물의 낮은 함량 때문에 경제적이며, 다른 한편으로는 고 굴곡 강도 때문에 고체 전해질로서 적합하게 사용되며 이는 특히 박막 세라믹 박으로 구성된 판형가스 감지장치의 생수에 있어서 중요한 역할을 한다. 고 굴곡 강도는 준안정 정방정계 ZrO₂의 많은 함량을 갖는 부분적으로 안정된 ZrO₂ 세라믹 (partially stabilized ZrO₂ ceramic) (약칭하여 PSZ)의 경우에, 정방정계의 ZrO₂가 표면 및 그 바로 아래에 위치하는 영역에서 단사정계의 ZrO₂로 변하고, 단사정계의 ZrO₂의 격자부피가 증가하여 압축응력이 표면에 생긴다는 사실에 의해 얻어진다. 이것은 정방정계의 ZrO₂ 50% 이상을 함유하는 부분적으로 안정된 ZrO₂ 즉 다결정 정방정계 지르코늄 산화물

(polycrystalline tetragonal zirconium oxide) (TZP로 표시함)에 특정 정도로 적용된다. 이 효과는 상승된 온도(약 150 내지 300°C)에서 수증기를 함유하는 분위기에서 장기처리에 의해 훨씬더 강력하게 이루어질 수 있다. 그러나 이 감지장치의 단점으로서, 고체 전해질에 대한 서어멧 전극의 결합 강도는 개선의 여지가 있고, 지속적인 손상과 결과적으로 그와 같은 시도 실패로 이끈다는 것이다. 이것은 또한 고체 전해질이 완전히 안정된 ZrO₂로 구성되어 있을지라도 서어멧 전극 생산에서 부분적으로 안정된 ZrO₂가 사용되는 시도에도 적용된다.

[발명의 장점]

이에 비해서 독립항의 특징을 가지는 본 발명의 가스 감지장치는 전극이 고체 전해질에 증가되고 적합한 결합강도를 가지고 있고 또한 전극의 지속적인 안정성이 커서 그 활성 그리고 장기 부하하의 가스 감지장치의 작동이 보장된다는 장점을 갖고 있다.

밝혀진 바와 같이, 서로 인접한 층 영역에서 결합에 대한 곤란성이 생기지 않도록 하기 위해서는 층 경계 영역에 있어 ZrO₂의 준안정 변태가 존재해서는 안된다.

종속항의 내용은 독립항에 기재된 가스 감지장치를 더욱 발전 및 개량시켜 준다. ZrO_2 고체 전해질이 ZrO_2 의 준안정 변태를 포함하는 가스 감지장치에서, 완전히 안정화된 ZrO_2 를 형성하는데 적어도 적합한 안정제 함량, 더욱 좋기로는 최소 한계 이상의 안정제 함량을 갖는 ZrO_2 의 층을 고체 전해질에 적용시키는 것이 특히 잇점이 있다. PSZ 세라믹상의 적어도 매우 안정된 ZrO_2 의 그와 같은 층의 형성은 압축응력하에서 표면에 인접한 영역의 형성을 방해할 것이다. 굴곡강도는 완전히 안정된 세라믹의 경우에서와 같이 비교적 적은 상태로 남는다. 그러므로 층이 없는 고체 전해질의 표면에 잔존하면서 가능한 전극들 아래에서만 전극결합을 개선하기 위해 완전히 안정된 중간층을 제공하는 경우에 더 많은 장점이 있다. 적극이 양호한 부착을 갖는 고체 코팅층 시스템으로 코팅되면 상기 층없이도 전극에 도선이 부착될 수 있다.

본 발명의 적용은 서어멧 전극 및 코팅층 그리고 임의적으로는 중간층이 제공된 안정된 ZrO_2 로 구성된 막으로 구성된 가스 감지장치의 경우에 특히 장점이 있다. 두께 0.5mm에서 최대 1mm까지의 막에서 소결 왜곡을 제한하기 위하여, 서어멧 전극에 대해서 대칭적으로 위치한 표면에는 중간층이나 코팅층으로 적합하게 코팅된다.

[실시예의 기술]

본 예는 약 50% 정방정계의 ZrO_2 를 포함하는 Y_2O_3 -안정된 ZrO_2 로 구성된 고체 전해질 소판(platelet)의 제조에 대해서 우선 취급한다 백금 체적 60% 및 Y_2O_3 -안정된 ZrO_2 파우더 체적 40%로 구성된 2개의 다공성 서어멧 전극을 서로 반대방향에 위치한 소판의 큰 면에 배열한다. 이 요소는 가스내의 산소의 분압측정을 위한 전기 화학적 감지장치로 구성된다. 제조는 다음 방법으로 수행된다. 세라믹은 실질적으로 균일한 Y_2O_3 분포를 가진 5몰-% ZrO_2 함유의 상업상의 공침된 ZrO_2 파우더 (또는 적합하게 안정된 예비하소된 ZrO_2 파우더)로부터 준비되었다.

소결활성을 증가시키기 위해 카올린 중량 2%(Na_2O 및 K_2O 0.5%)가 첨가된다. 파우더 혼합물은 공지된 방식으로 연마처리된다. 이때 연마된 생성물은 결합제/연화제 용액에 도입되며 현탁 부유물은 세라믹 막 기술에 사용되는 방식으로 처리되고 또 스트립 구조장치에서 두께 약 0.5mm의 세라믹 막으로 처리된다. 다른 방법으로서, 그 제조는 또한 연마생성물이 자유 유동 주형재료를 형성하는데 첨가되는 결합제와 함께 수용액 현탁 부유물로서 분무조건시키는 방식으로 수행된다. 주형재료는 약 0.85mm 두께의 얇은 기판으로 성형된다. 그후 기판은 적합한 기계적 강도를 주기 위해 약 1000°C에서 예비소결된다.

기판은 스크린 프린트 기술을 사용하여 다음과 같은 층으로 코딩된다.

a) 10몰-% Y_2O_3 (또는 Yb_2O_3)을 포함하는 ZrO_2 층의 적용, 파우더 혼합물은 ZrO_2 , 파우더, Y_2O_3 파우더 또는 Yb_2O_3 파우더 및 중량 3% 카올린(Na_2O 및 K_2O 0.5%)으로 이루어짐 혼합물은 8 μ m 이상의 어떤 덩어리 또는 거친 입자가 더이상 포함하지 않을 때까지 보통 방법으로 연마된다. 이와 같이 제조된 스크린 프린트 페이스트는 세라믹 기판의 결합제 시스템과 양립할 수 있는 공지된 결합제, 연화제 및 용매에 포함된다.

b) 다공성 전극으로서 또한 전극에 대한 도체 트랙으로서의 백금 서어멧 층의 적용, 서어멧의 세라믹 지지구조는 다음과 같이 준비된다. 파우더 혼합물은 ZrO_2 파우더 및 8몰-% Yb_2O_3 파우더 또는 Yb_2O_3 파우더로 구성되며, 8 μ m 이상의 거친 입자 또는 어떤 덩어리가 없을 때까지 공지된 방법으로 연마된다. 사용된 소판형의 백금 파우더는 입자크기 분포에 대해 필요조건을 충족시킨다. 연마된 세라믹 파우더 및 백금파우더는 스크린 프린트 페이스트를 형성하기 위해 결합제, 연화제 및 용매로 이루어진 진한 오일과 통상적인 방식으로 결합된다.

a)에 따른 ZrO_2 층 및 b)에 따른 서어멧층이 기판상의 서로의 상부에 적용된 후, 층부의 일부는 전극에 의해 커버되지 않으며 또한 a)에 따른 층과 함께 프린트되지 않으며, 그렇게 제조된 감지기 유니트는 더 많은 층 예를 들어 절연층, 커버층 및 보호층과 함께 프린트되며, 소결 왜곡 때문에 가능한 대칭적인 코팅을 주의해야 하며, 그후 완전한 감지기 요소를 형성하기 위해 박판처리에서 다른 프린트된 기판과 결합된다. 감지기 요소는 마침내 산화 분위기에서 1400°C에서 소결되며 그후 형태가 완성된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

미세한 세라믹 재료와 미세한 전자 전도재료로 된 하나의 서어멧-전극이 배열된 ZrO_2 의 준안정 변태를 포함하는 ZrO_2 -고체 전해질을 가지며, 상기 서어멧-전극의 세라믹 재료가 안정화된 ZrO_2 로 이루어지는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치에 있어서, 상기 ZrO_2 -고체 전해질과 서어멧-전극 사이에 완전히 안정화된 ZrO_2 로 된 중간층이 배열되는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 미세하게 분할된 세라믹 재료는 완전히 안정된 ZrO_2 로 이루어진 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 미세하게 분할된 세라믹 재료는 ZrO_2 파우더 및 7 내지 9몰-% Y_2O_3 의 혼합물로 이루어

어진 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 하나에 있어서, ZrO_2 의 준안정 변태를 포함하는 ZrO_2 고체 전해질을 가지며, 고체 전해질상에 완전히 안정된 ZrO_2 를 형성하는데 적합한 안정화제 양으로 ZrO_2 의 층을 가지는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 5

제4항에 있어서, ZrO_2 의 증가된 안정화제 양이 고체 전해질상의 층으로서의 역할을 하는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 6

제5항에 있어서, ZrO_2 의 안정화제 양이 10몰-% Y_2O_3 와 Yb_2O_3 의 고체 전해질상의 층으로서 역할을 하는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 7

제4항에 있어서, 고체 전해질상의 층 형성을 위한 재료는 소결활성을 증가시키는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 층 형성을 위한 재료는 카올린 3중량%의 양을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 9

제4항에 있어서, 고체 전해질상의 층은 고체 전해질과 서어멧 전극 사이에만 제공되는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 10

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 코팅층은 전극 전도체 트랙 형태의 도선상에 구비되는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 전극상의 코팅층은 다공성이고, 전도체 트랙위에 기밀이 유지되는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 서어멧 전극과 코팅층 그리고 임의적으로는 중간층이 제공되는 안정된 ZrO_2 로 이루어진 막으로 구성되는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 소결왜곡을 제한하기 위해 서어멧 전극에 대하여 대칭적으로 위치한 표면은 중간층 또는 코팅층으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 서어멧 전극을 갖는 가스 감지장치.