

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3887413号

(P3887413)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int. Cl.	F I
CO4B 35/48 (2006.01)	CO4B 35/48 B
GO1N 27/409 (2006.01)	GO1N 27/58 B

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-511568	(73) 特許権者	390023711
(86) (22) 出願日	平成5年10月23日(1993.10.23)		ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表平8-503193		ミット ベシユレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成8年4月9日(1996.4.9)		ROBERT BOSCH GMBH
(86) 国際出願番号	PCT/DE1993/001009		ドイツ連邦共和国 シュツツガルト (
(87) 国際公開番号	W01994/011322		番地なし)
(87) 国際公開日	平成6年5月26日(1994.5.26)		Stuttgart, Germany
審査請求日	平成12年10月23日(2000.10.23)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	P4238688.8		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成4年11月17日(1992.11.17)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い酸素イオン伝導性を有する焼結された固体電解質

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高い酸素イオン伝導性を有し、かつ4価の金属の酸化物および安定剤酸化物をベースとする固体電解質と、前記固体電解質の材料と少なくとも1つの他の材料との混合物からなる少なくとも1つの機能性層とからなる焼結された層系において、前記焼結は1200までの温度で実施され、焼結された固体電解質はナノ結晶子構造を有し、機能性層の固体電解質材料は<100nmの平均直径を有するナノ結晶子からなる焼結された層系。

## 【請求項 2】

機能性層がサーメット電極層である、請求項1記載の層系。

## 【請求項 3】

安定剤酸化物が酸化スカンジウム(III)である、請求項1記載の層系。

## 【請求項 4】

固体電解質材料は、4価の金属の酸化物として酸化ジルコニウム(IV)、酸化ハフニウム(IV)及び/又は酸化セリウム(IV)からなる、請求項1記載の層系。

## 【請求項 5】

層系が同時焼結されている、請求項1記載の層系。

## 【発明の詳細な説明】

## 従来の技術

酸素イオン伝導性を有する金属酸化物は、特に、ガス混合物、たとえば内燃機関からの排気ガスの組成を測定するためにセンサーにおいて使用されるのは公知である。しかし、こ

の目的のために通常であり、かつたとえば酸化マグネシウムまたは酸化カルシウムで安定化される酸化ジルコニウム (IV)、酸化ハフニウム (IV) または酸化セリウム (IV) の伝導性は不十分である。

これらの金属酸化物の酸素イオン伝導性は、3価および/または2価の金属の特定の酸化物の添加により高めることができるのは公知である。酸化ジルコニウム (IV) の場合には、たとえば酸化スカンジウム (III)、酸化イットリウム (III) および重希土類 (heavy rare earths) たとえばエルビウム、ジスプロシウムおよびイッテルビウムの酸化物がこの目的のために有効である。これらの添加物は、低温で酸化ジルコニウム (IV) の立方晶系の相を安定化しおよび/または低温で準安定状態の正方晶系の相を保持するために、安定剤として公知でもある。両方の相は明らかな酸素イオン伝導性を有する。一方の安定剤のタイプおよび量と、他方のイオン伝導性との間の関係は、たとえば、D.W. Stricker and W.G. Carlson 著 "Electrical Conductivity in the ZrO<sub>2</sub>-Rich Region of Several M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Systems", J. Am. Ceram. Soc., Vol.48(1974), 286, 288に記載されている。

10

この安定剤と酸化ジルコニウム (IV) とのモル比 (引用された刊行物の図3) は最適条件である。これは充分な安定について記載している。しかし、少ない安定剤含量を有する部分的に安定化された酸化ジルコニウム (IV) も、ガスセンサー技術において使用される (DE-A 2-2852638)。

#### 本発明の利点

高い酸素イオン伝導性を有する本発明の焼結された固体電解質は、単独で、たとえば薄い固体電解質層の形で、または他の機能性素子、たとえば金属粒子と組み合わせてサーメット電極の形で使用することができる。これは、公知のように、金属粒子およびセラミック粒子の同時焼結 (cosintering) により製造され、金属粒子の凝集性 (cohesive) 電子伝導層を有し、この金属粒子は酸素イオン伝導性を有するセラミック粒子の同様に凝集性の支持骨格中に埋まる。

20

本発明の固体電解質は、粗い粒子構造を有する出発粉末から製造された固体電解質よりも、広い温度範囲にわたり、明らかに高いイオン伝導性を示す。この固体電解質を用いたガスセンサー、たとえば内燃機関用の通常センサーは、そのため、300 を下回る温度、たとえば150 ~ 200 の温度でも正確でかつ再現可能に作動する。このことは、通常、高い排気ガス温度にまだ達していないようなエンジンの作動直後の期間において重要

30

である。さらに、本発明の固体電解質は、粗い結晶構造を有する出発粉末から製造した比較可能な電解質よりも伝導性に関してより低い温度依存性を示す。これは、粒界拡散 ( $Q_{GB} = 0.5 Q_{lattice}$ ) の減少した活性エネルギー  $Q_{GB}$  を有するナノ結晶性 (nanocrystalline) 酸化ジルコニウム (IV) の粒界中での酸素イオン伝達の増大された割合に起因する。

本発明の固体電解質の伝導性の増大および/または焼結された固体電解質の支持骨格を有するサーメット電極の分極の減少のために、本発明の固体電解質を用いるセンサーまたはガスセンサーおよび同様に燃料電池、高温電解質電池または酸素ポンプ電池はより重く負荷することができる。混合酸化物の焼結活性、つまり機械的に強いポディーを生じさせると共に焼結する能力は、出発材料のナノ結晶性構造の結果として著しく良好であり、特定の中性の酸化物、たとえば酸化アルミニウムを添加することにより、伝導性を明らかに損なわずにさらに高めることができる。

40

本発明の固体電解質の有利な適用範囲は、電気化学的部材における層または層系である。個々の層および層系の両方とも、本発明の固体電解質から、完全にまたは部分的になっ

ていることができる。このような個々の層は、固体電解質からまたは他の成分と一緒に固体電解質から製造することができる。後者のものは、たとえば前記したサーメット電極に該当する。前記した層系は、本発明の固体電解質からなるか、またはサーメット電極の場合のように、これから構成される層から完全にまたは部分的に製造することができる。たとえば、固体電解質層および/または固体電解質からなる1つ以上のサーメット電極は、多孔性セラミックのガス分散層および/または多孔性触媒層と組み合わせることができる。

50

安定剤を利用したものは得るのが困難であり、そのため高価であるが、本発明の固体電解質より組成は経済的な方法で製造することができる、それというのも伝導層または伝導支持骨格を有するサーメット電極は、高い伝導性のために、相応してより小さくすることができる。

製造技術の観点から、本発明の固体電解質がガスセンサー技術において使用される他の酸化物と、たとえば粗い粒子構造を有しているかまたは金属粒子を含んでいる通常の酸化ジルコニウム(IV)と著しく良好に同時焼結することができるが有利である。この目的のために比較的低い温度で充分である。安定剤酸化物および4価の金属の酸化物のカチオン半径が明らかに異なる場合には、1300~1500程度の焼結温度が良好な機械的特性を有する焼結体を提供するが、しかしこれらは不十分な酸素イオン伝導性を示す。同様のことが4価の金属の部分的に安定化された酸化物にもあてはまる。カチオン半径が十分に適合する場合、より高い焼結温度が機械的に強い焼結体を製造するために必要であるが、固体電解質として十分に適している、つまりこの固体電解質は良好な酸素イオン伝導性を有している。たとえば、酸化スカンジウム(III)で安定化された酸化ジルコニウム(IV)のための焼結温度は、1900~2000である。本発明により、出発粉末が主にナノ結晶子(nanocrystallite)を有するものである場合、この焼結温度は、 $\mu\text{m}$ 範囲の粒子を有する常用の粉末と比較してかなり低めることができ、その他が同じ条件下で得られた焼結体は、機械的な観点からもおよび酸素イオン伝導性に関しても両方とも優れた特性を有する。同時焼結は、薄い酸素イオン伝導性層としてもまたはサーメット電極中の支持骨格としても、金属または酸化物の基材と本発明の固体電解質との間で機械的に著しく高い応力をかけることが可能な結合を提供する。

10

20

#### 本発明の記載

前記された利点は、請求項1~5に請求されたような焼結された層系により示される。本発明の焼結された固体電解質は、4価の金属の酸化物および安定剤酸化物をベースとする。従って、この固体電解質はこれらの成分からなるか、または他の添加剤、たとえば焼結活性を増大させる酸化アルミニウムを含有することができる。4価の金属の有利な酸化物は、通常イオン伝導性酸化物、たとえば酸化ジルコニウム(IV)、酸化ハフニウム(IV)および酸化セリウム(IV)であり、それぞれの場合、単独でまたは混合した形で用いることができる。

安定剤は、4価の金属の酸化物の結晶格子中へ組み込まれる。そのためカチオンのイオン半径はできるだけ同じにすべきである。有利な安定剤は、3価の金属の酸化物、特に元素周期律表の遷移グループIIの3価の金属酸化物である。例示できるものは、スカンジウムおよび同様に、特にイットリウムおよびより高い希土類の酸化物である。本発明の目的のために、「より高い希土類」は $>64$ の原子番号を有する。記載することができる例は、酸化エルビウム(III)、酸化ジスプロシウム(III)および酸化イッテルビウム(III)である。

30

4価の金属の酸化物と、最大の伝導性を伴う十分な安定化のために必要な安定剤とのモル比は、選択された組合せに依存し、所望の場合には、実験により困難なく測定することができる。酸化ジルコニウム(IV)について、安定剤酸化物の割合は一般に $>7$ モル%である。酸化ジルコニウム(IV)/酸化イッテルビウム(III)の相対的組合せについて、最大伝導性は酸化イッテルビウム8~12モル%で達成される。部分的に安定化された固体電極が所望な場合には、相応してより少ない安定剤が使用される。安定剤の最適量を越えないのが有利であり、その他の場合には、酸素イオンの可動性、つまり導電性が減少する結果となり、および出発混合物の焼結活性を低下させる結果となり、焼結された固体電解質の焼結密度および機械的強度は低下する。

40

本発明の固体電解質の重要な特徴は、成形工程のための出発粉末の特に著しく微細な結晶構造である。これは主に $<100\text{nm}$ 、有利に $5\sim40\text{nm}$ の平均直径を有するナノ結晶子からなる。

本発明の焼結された固体電解質は、前記したように、比較的高い比伝導性を有する。この値は、固体電解質、焼結条件およびもちろん温度に依存する。酸化イッテルビウム(III)

50

I)で安定化された酸化ジルコニウム(IV)について、粗い粉末以外は同様の条件下で製造した固体電極よりもほぼ1オーダー高い。

本発明の焼結された固体電極は、焼結工程において相応して微細に分散した酸化物および安定剤から製造される。安定化された酸化物は出発材料として使用され、適当に微細な形、つまりナノ結晶子に変換される。適当ないくつかのプロセスは公知である。引き続き圧縮を伴う真空蒸発(たとえばH. Gleiter, Phys. B1. 47 (1991), 753ff.)は、少量生産するために特に適している。大量のナノ結晶子は次のような方法により製造することができる:

ゾルゲル法(たとえばSangeta et al., J. Am. Ceram. Soc. 73(1990), page 2760ff. "Nanometer-sized  $ZrO_2$  Particles Prepared by a Sol-Emulsion-Gel Method")。この方法は、たとえば酸化ジルコニウム(IV)と酸化イットリウム(III)とのジョイント析出(joint deposition)のためにも適している。

高エネルギー粉砕(たとえばFecht "Nanostructured Materials", Vol.1, No.2, (1992))。この方法は、金属についてだけ記載されているが、他方でセラミック材料についても使用することができる: H. Grewe, W. Schlump, EP 0339366。

スプレー熱分解(G.L. Messing et al., J. Am. Ceram. Soc., Vol.73(1990), page 61 ff)

微細粒子製造のためのスパークエロージョン(Spark Erosion for Fine Particle Production paper by A. E. Berkowitz, First International Conference on Nanostructured Materials, September 21-28, 1992, Cancun, Mexico)。

ナノ結晶子は結晶子コアからなり、これは $10^3 \sim 10^4$ 個より多くない原子からなり、周辺では疑似アモルファス(pseudoamorphous)であり、すなわち、多少著しく欠陥(disruption)のある格子を有する。この欠陥は、一方で、ピークのベースを広げることで低い散乱角でX線回折パターンにおいて顕著である。これは、しかし、SEM、TEMまたはトンネル電子顕微鏡により直接検出することもできる。ナノ結晶子の小さい平均直径のために、安定化酸化物の実際の部分は、疑似アモルファス、格子欠陥の領域に存在する。本発明の固体電解質の前記した有利な電子および機械的特性はこのことに起因する。

「主として」ナノ結晶子からなる出発粉末は、少量の不活性な成分または焼結助剤、たとえば酸化アルミニウムが存在できることを意味する。

ナノ結晶は通常の方法で焼結して固体電解質になる。成形工程について、これは公知の有機結合剤を用いてペーストの形にすることができ、このペーストは薄層法または厚層法により成形することができる。たとえばこのペーストを他の機能性部分(金属の電極、支持体、多孔性またはガス不透過性の保護層)と組み合わせて、電気化学的部材、たとえばセンサー、燃料電池またはポンプ電池の製造のために使用することができる。もちろん、これは成形体、たとえば膜を製造することもでき、この成形体は他の機能性部品と組み合わせずに部材となる。それぞれの場合に、この成形に引き続き焼結工程が行われ、本発明の焼結された固体電解質が得られる。この目的のために、一般に、関連する4価の金属酸化物および使用した安定剤酸化物に依存して、約 $1000 \sim 1600$ の温度が用いられる。酸化ジルコニウム(IV)において、穏やかで有効な焼結温度は約 $1200$ である。焼結時間は、安定化された酸化物および焼結温度に依存する。一般に、最大温度での保持時間、つまり加熱および冷却期間を除く時間は $1 \sim 10$ 時間である。焼結は、一般に大気圧で実施されるが、特に高い圧縮の程度が所望の場合には、超大気圧(superatmospheric pressure)で実施することもできる。全ての焼結体のように、本発明の固体電解質は、特定の多孔性を有しており、この多孔性は、ガスの拡散を行うような部材中で使用するために有利である。

焼結プロセスにおいて、前記したナノ結晶子の表面での疑似アモルファス構造は、焼結条件下で高い程度のオーダーの方向への変化を行うことが可能である場合であっても、固体状の電解質のマイクロ構造中でナノ結晶子間で疑似アモルファス層として残留する。この焼結された固体電解質は、特に穏和な焼結条件、たとえば $1200$ までの温度を選択する場合にナノ結晶子構造を有している。

10

20

30

40

50

安定化されたナノ結晶酸化物は、焼結の間に他の全ての機能性部品と著しく強く結合する。このためこれは同時焼結技術にとって特に適している。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 フリーゼ, カール-ヘルマン  
ドイツ連邦共和国 D 7 1 2 2 9 レオンベルク シュトロ-ゴイシュトラ-セ 13
- (72)発明者 グリュンヴァルト, ヴェルナー  
ドイツ連邦共和国 D 7 0 8 3 9 ゲルリンゲン レーマ-ヴェーク 8

審査官 大橋 賢一

- (56)参考文献 特開平04-166757(JP,A)  
特公昭61-021185(JP,B1)  
特公平02-058232(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/486 - 35/488