



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0032181

(51)⁸ C04B 35/50; H01L 35/22; H01B 5/14; (13) B
G01N 27/409; H01B 1/08

- (21) 1-2017-04491 (22) 28/03/2016
(86) PCT/JP2016/001790 28/03/2016 (87) WO/2016/181598 17/11/2016
(30) 2015-097958 13/05/2015 JP
(45) 25/06/2022 411 (43) 26/02/2018 359A
(73) NGK SPARK PLUG CO., LTD. (JP)
14-18, Takatsuji-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 4678525, Japan
(72) Hisashi KOZUKA (JP); Mina SATO (JP); Yasuyuki OKIMURA (JP); Kazushige OHBAYASHI (JP).
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) BỘ CẢM BIẾN KHÍ GA

(57) Sáng chế đề cập đến bộ cảm biến khí ga, khác biệt ở chỗ, có điện cực được tạo ra từ mảnh nung kết oxit dẫn điện mà thể hiện độ dẫn điện ưu việt. Mảnh nung kết oxit dẫn điện khác biệt ở chỗ mảnh nung kết chứa pha sơ cấp được tạo ra từ oxit dẫn điện loại perovskite chứa ít nhất La, Fe, và Ni; và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Co, Fe, Ni).

Mã	LàLaCo bFe cNi dO x				Pha tinh thể					Độ dẫn điện
	Các nguyên tố (tỷ lệ mol)									25°C
	a	b	c	d	LaMO 3	La 2M 2O 10 OR La 3M 2O 7	La 2MO 6	NiO	Pha tinh thể đích, pha nền	(S/cm)
S1*	0,500	0,000	0,400	0,100	○	-	-	-	PEROVSKITE	0,52
S2*	0,500	0,000	0,320	0,180	○	-	-	-		56
S3*	0,500	0,000	0,250	0,250	○	-	-	-		298
S4	0,500	0,000	0,230	0,270	○	○	-	-		546
S5	0,500	0,000	0,225	0,275	○	○	-	-		581
S6	0,500	0,000	0,200	0,300	○	○	-	-		821
S7	0,500	0,000	0,150	0,350	○	○	-	○		353
S8*	0,500	0,000	0,100	0,400	○	○	-	○	La 2M 2O 10 OR La 3M 2O 7	175
S9*	0,500	0,000	0,050	0,450	-	○	○	○	La 2NiO 6	75
S10*	0,500	0,000	0,000	0,500	-	-	○	○	La 2NiO 6	25
S11*	0,500	0,050	0,250	0,200	○	-	-	-	PEROVSKITE	243
S12	0,500	0,050	0,280	0,170	○	○	-	-		352
S13	0,500	0,050	0,150	0,300	○	○	-	-		767
S14	0,500	0,050	0,100	0,350	○	○	-	○		402
S15*	0,500	0,050	0,050	0,400	○	○	-	○	La 2M 2O 10 hoặc La 3M 2O 7	103
S16*	0,500	0,150	0,200	0,150	○	-	-	-	PEROVSKITE	274
S17	0,500	0,150	0,150	0,200	○	○	-	-		397
S18	0,500	0,150	0,100	0,250	○	○	-	-		751
S19	0,500	0,150	0,050	0,300	○	○	-	-		888
S20*	0,500	0,150	0,000	0,350	○	○	-	○	La 2M 2O 10 OR La 3M 2O 7	83
S21	0,500	0,200	0,050	0,250	○	○	-	-	PEROVSKITE	1107
S22	0,487	0,000	0,192	0,308	○	○	-	-		754
S23	0,512	0,000	0,207	0,293	○	○	-	-		306

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến mảnh nung kết oxit dẫn điện, chi tiết dùng để sử dụng làm phần dẫn điện (sau đây được gọi là chi tiết dẫn điện) dùng mảnh nung kết, và bộ cảm biến khí ga.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thông thường, các dụng cụ điện tử bằng sứ có nền sứ và điện cực được bố trí trên nền, và các điện cực này được tạo ra từ vật liệu kim loại. Các thành phần điện tử bằng sứ này bao gồm, ví dụ, tụ điện sứ nhiều lớp được trang bị với điện cực Ni, điện cực Pd, hoặc điện cực Pt; các phần sứ được nung đồng thời ở nhiệt độ thấp (LTCC) được trang bị với điện cực Ag, điện cực Cu, hoặc điện cực Ag-Pd; thiết bị truyền động điện áp có điện cực Pd; bộ bán dẫn dùng W điện cực; và bugi có điện cực Ir hoặc điện cực Pt.

Trong số các nguyên tố kim loại nêu trên, Ni, Cu, và W phải được nung với nền sứ trong môi trường khí được kiểm soát. Do đó, khó có thể đạt được các đặc tính thực đối với nền sứ mục tiêu, và chi phí sản xuất tăng là một vấn đề. Trong trường hợp về Ag, mà có điểm nóng chảy thấp (962°C), vật liệu của nền sứ bị giới hạn. Hơn nữa, khi nền được nung ở nhiệt độ thấp, các đặc tính của nền sứ có thể là thiếu. Các kim loại quý như Pd, Ir, và Pt là các kim loại đắt tiền, làm cho việc ứng dụng của vật liệu này đối với các điện cực lớn là khó khăn.

Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ, làm vật liệu điện cực oxit, lantan cobalt oxit có đặc tính nhiệt độ âm mà sức chống chịu của nó là cao tại nhiệt độ xung quanh và làm giảm bằng cách tăng nhiệt độ. Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ lantan cobalt oxit có đặc tính nhiệt độ âm mà sức chống chịu của nó là cao tại nhiệt độ trong phòng và trị số tuyệt đối của hằng số B là lớn tại nhiệt độ cao. Tuy nhiên, oxit dẫn điện được bộc lộ trong Tài liệu sáng chế 1 và 2 thể hiện điện trở suất cao tại nhiệt độ trong phòng; tức là, độ dẫn điện kém.

Trong trường hợp mà điện cực của dụng cụ điện tử bằng sứ được tạo ra từ

kim loại, các vấn đề nêu trên xảy ra. Do đó, các tác giả sáng chế trước đã cố gắng dùng điện cực (sứ) oxit thay vì điện cực kim loại. Tuy nhiên, các oxit thông thường có độ dẫn điện mà thấp hơn đáng kể so với độ dẫn điện của vật liệu kim loại, và trị số tuyệt đối lớn của hằng số B (hệ số nhiệt độ). Do đó, khó có thể đạt được việc thay thế điện cực kim loại bằng sứ điện cực. Trong khi, rutheni oxit (ví dụ, RuO_2 và SrRuO_3) được biết là có độ dẫn điện cao, nhưng giá thành cao là vấn đề khó giải quyết. Trong các trường hợp như vậy, tác giả sáng chế bộc lộ theo Tài liệu sáng chế 3 mảnh nung kết oxit mà có độ dẫn điện cao và trị số tuyệt đối nhỏ của hằng số B (hệ số nhiệt độ) và được thích hợp đối với vật liệu kim loại. Ngoài ra, từ Tài liệu sáng chế 4 đến 6 bộc lộ các oxit dẫn điện loại perovskite khác nhau.

Tài liệu tình trạng kỹ thuật

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 3286906,

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản (kokai) số 2002-087882,

Tài liệu sáng chế 3: WO 2013/150779,

Tài liệu sáng chế 4: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản (kokai) số 1990-269949,

Tài liệu sáng chế 5: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản (kokai) số 1991-165253,

Tài liệu sáng chế 6: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản (kokai) số 2002-084006.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, oxit dẫn điện thông thường có thể không thể hiện độ dẫn điện cao. Do đó, đòi hỏi mảnh nung kết oxit dẫn điện có độ dẫn điện cao hơn.

Sáng chế đã được nhận thức để giải quyết các vấn đề nêu trên và có thể có thể được thể hiện theo các phương án sau.

(1) Theo một phương án sáng chế đề xuất mảnh nung kết oxit dẫn điện. Dấu hiệu đặc tính của mảnh nung kết oxit dẫn điện ở chỗ mảnh nung kết chứa pha sơ cấp được tạo ra từ oxit dẫn điện loại perovskite chứa ít nhất La, Fe, và Ni; và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$). Theo mảnh nung kết oxit dẫn điện, có thể được tạo ra mảnh nung kết oxit dẫn điện có độ dẫn điện cao.

(2) Theo mảnh nung kết oxit dẫn điện nêu trên, mảnh nung kết oxit dẫn điện có thể có công thức: $\text{La}_a\text{Co}_b\text{Fe}_c\text{Ni}_d\text{O}_x$ ($a + b + c + d = 1$, $1,25 \leq x \leq 1,75$), và a, b, c, và d có thể thỏa mãn các điều kiện:

$$0,487 \leq a \leq 0,512,$$

$$0 \leq b \leq 0,200,$$

$$0,050 \leq c \leq 0,230, \text{ và}$$

$0,200 \leq d \leq 0,350$. Theo dấu hiệu này, có thể được tạo ra mảnh nung kết oxit dẫn điện có độ dẫn điện là 300 S/cm hoặc lớn hơn tại nhiệt độ trong phòng.

(3) Mảnh nung kết oxit dẫn điện nêu trên có thể chứa về cơ bản là không có nguyên tố kim loại kiềm thổ. Theo dấu hiệu này, sự khuếch tán của nguyên tố kim loại kiềm thổ từ điện cực được tạo ra từ mảnh nung kết oxit dẫn điện đến chi tiết khác (ví dụ, chi tiết trong bộ cảm biến khí ga) có thể được ngăn chặn. Do đó, làm giảm hiệu suất của điện cực, nếu không xảy ra do sự khuếch tán của nguyên tố kim loại kiềm thổ, có thể được ngăn chặn. Ngoài ra, làm giảm hiệu suất (ví dụ, trở kháng của bộ cảm biến khí ga) của thiết bị bao gồm điện cực được tạo ra từ mảnh nung kết oxit dẫn điện và các chi tiết khác có thể được ngăn chặn.

Sáng chế có thể được thực hiện làm các phương án khác nhau. Các phương án này bao gồm, ví dụ, mảnh nung kết oxit dẫn điện, mỗi thiết bị và vật liệu khác nhau dùng mảnh nung kết oxit dẫn điện, như điện cực, dây dẫn điện, chi tiết dẫn điện, bộ cảm biến khí ga (cụ thể là, bộ cảm biến oxy và bộ cảm biến khí NOx), vật

liệu nhiệt điện, vật liệu sưởi, và chi tiết cảm biến nhiệt, và các phương pháp sản xuất chúng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất mảnh nung kết oxit dẫn điện theo một phương án.

FIG. 2 là hình vẽ về bộ cảm biến khí ga.

FIG. 3 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất bộ cảm biến khí ga.

FIG. 4 là bảng thể hiện các chế phẩm và các đặc tính của các mẫu khác nhau.

FIG. 5 là biểu đồ thể hiện các biểu đồ XRD của mẫu S2.

FIG. 6 là biểu đồ thể hiện các biểu đồ XRD của mẫu S6.

FIG. 7 là biểu đồ thể hiện các biểu đồ XRD của mẫu S7.

FIG. 8 là hình vẽ thể hiện mối quan hệ giữa hàm lượng Ni và độ dẫn điện tại nhiệt độ trong phòng.

FIG. 9 là bảng thể hiện các hằng số B của các mẫu thông thường.

FIG. 10 là bảng thể hiện tỷ lệ pha tinh thể của các mẫu thông thường.

FIG. 11 là hình vẽ thể hiện vùng hàm lượng Ni mà pha sơ cấp được tạo ra từ pha perovskite và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ cùng có sẵn.

FIG. 12 là hình vẽ pha hệ ba nguyên tố Co-Ni-Fe của các từ mẫu S1 đến S21.

Mô tả chi tiết sáng chế

A. Mảnh nung kết oxit dẫn điện và các tỷ lệ tổng hợp của chúng

Mảnh nung kết oxit dẫn điện theo phương án của sáng chế là mảnh nung kết mà chứa pha sơ cấp được tạo ra từ oxit dẫn điện loại perovskite chứa ít nhất La, Fe, và Ni; và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$). Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "pha sơ cấp" nhằm để chỉ pha tinh thể mà thể hiện cường độ đỉnh cực đại trong XRD. Trong số các oxit loại perovskite khác

nhau, các oxit dẫn điện chứa La, Fe, và Ni thể hiện độ dẫn điện cao và trị số tuyệt đối nhỏ của hằng số B (hệ số nhiệt độ), là các đặc tính thích hợp. Do đó, các oxit dẫn điện này được thích hợp đối với các vật liệu điện cực. Sáng chế được phát hiện ra rằng mảnh nung kết oxit dẫn điện mà chứa pha sơ cấp được tạo ra từ oxit dẫn điện loại perovskite này, và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$) thể hiện độ dẫn điện cao cụ thể. Đặc biệt là, trong trường hợp mà pha tinh thể của oxit dẫn điện loại perovskite (được gọi đơn giản là "pha perovskite") không phải là pha sơ cấp, độ dẫn điện tổng của mảnh nung kết giảm. Do đó, pha sơ cấp tốt hơn là pha perovskite.

Mảnh nung kết oxit dẫn điện theo phương án của sáng chế tốt hơn là thỏa mãn công thức tổng hợp sau:

$\text{La}_a\text{Co}_b\text{Fe}_c\text{Ni}_d\text{O}_x \dots (1) \quad (a + b + c + d = 1, 1,25 \leq x \leq 1,75)$. Các hệ số a, b, c, và d tốt hơn là thỏa mãn các điều kiện sau:

$$0,487 \leq a \leq 0,512 \dots (2a),$$

$$0 \leq b \leq 0,200 \dots (2b),$$

$$0,050 \leq c \leq 0,230 \dots (2c), \text{ và}$$

$$0,200 \leq d \leq 0,350 \dots (2d).$$

Khi mỗi quan hệ nêu trên từ (2a) đến (2d) được thỏa mãn, độ dẫn điện là 300 S/cm hoặc lớn hơn tại nhiệt độ trong phòng có thể đạt được. Như được sử dụng ở đây, khái niệm "độ dẫn điện tại nhiệt độ trong phòng (cũng được gọi là độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng)" nhằm để chỉ độ dẫn điện được đo tại 25°C. Khi các hệ số a, b, c, và d nằm ngoài các khoảng nêu trên, thì độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng là 300 S/cm hoặc cao hơn không đạt được, hoặc không có pha nào trong số hai pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ và pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ có thể không được tạo ra, mà không được ưu tiên.

Hơn nữa, các hệ số a, b, c, và d tốt nhất là thỏa mãn các điều kiện:

$$0,487 \leq a \leq 0,510 \dots (3a),$$

$$0 \leq b \leq 0,200 \dots (3b),$$

$$0,050 \leq c \leq 0,230 \dots (3c), \text{ và}$$

$0,250 \leq d \leq 0,300 \dots (3d)$. Khi các hệ số a, b, c, và d thỏa mãn các điều kiện nêu trên, độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng có thể được tăng cường hơn nữa.

Trong trường hợp mà mảnh nung kết oxit có chế phẩm nêu trên được tạo ra hoàn toàn từ pha perovskite, hệ số "x" đối với O (oxy) theo lý thuyết là 1,50. Tuy nhiên, mảnh nung kết oxit không chỉ bao gồm pha sơ cấp được tạo ra từ pha perovskite mà còn pha thứ cấp được tạo ra từ pha không có perovskite. Do đó, vùng x được xác định làm khoảng thông thường: $1,25 \leq x \leq 1,75$.

Đặc biệt là, mảnh nung kết oxit dẫn điện theo phương án của sáng chế có thể còn chứa lượng rất nhỏ của nguyên tố kim loại kiềm thổ, miễn sao độ dẫn điện của nó không bị giảm. Tuy nhiên, tốt hơn là, mảnh nung kết oxit dẫn điện chứa về cơ bản là không có nguyên tố kim loại kiềm thổ. Như được sử dụng ở đây, khái niệm "về cơ bản là không chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ" nhằm để chỉ hàm lượng nguyên tố kim loại kiềm thổ là 0,3% hoặc thấp hơn, mà được xác định thông qua việc phân tích nguyên tố qua phép đo phổ phát xạ ICP. Phép đo phổ phát xạ ICP được thực hiện theo JIS K0116. Các mẫu phân tích được xử lý sơ bộ thông qua kỹ thuật hòa tan axit clohydric. Trong trường hợp mà mảnh nung kết oxit dẫn điện chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ như Sr được dùng làm điện cực của bộ cảm biến khí ga (ví dụ, bộ cảm biến oxy), nguyên tố kim loại kiềm thổ khuếch tán vào bộ cảm biến khí ga nền (ví dụ, ziriconi ổn định ytri oxit tự nhiên) trong suốt quá trình sử dụng lâu dài dưới các điều kiện hoạt động thực tế ở nhiệt độ cao. Trong trường hợp như vậy, làm giảm hiệu suất của điện cực do sự khuếch tán của nguyên tố kim loại kiềm thổ, hoặc hiệu suất của bộ cảm biến khí ga (ví dụ, giảm trở kháng) có thể xảy ra. Do đó, tốt hơn là, mảnh nung kết oxit dẫn điện chứa về cơ bản là không có nguyên tố kim loại kiềm thổ.

Mảnh nung kết oxit theo phương án của sáng chế có thể được dùng làm vật liệu kim loại thay thế trong điện cực, dây dẫn điện, chi tiết dẫn điện, bộ cảm biến khí ga, vật liệu nhiệt điện, vật liệu sưởi, và nguyên tố cảm biến nhiệt. Theo một ví

dụ cụ thể, chi tiết dẫn điện nêu trên có thể được sản xuất bằng cách tạo ra, trên bề mặt của nền sứ, lớp dây dẫn được làm từ mảnh nung kết oxit dẫn điện. Bộ cảm biến khí ga nêu trên có thể được chế tạo được trang bị với điện cực được tạo ra từ mảnh nung kết oxit dẫn điện.

B. Phương pháp sản xuất

FIG. 1 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất mảnh nung kết oxit dẫn điện theo phương án của sáng chế. Trong bước T110, các vật liệu thô ở dạng bột của mảnh nung kết oxit dẫn điện được cân, được trộn dưới các điều kiện ẩm, và được làm khô, do đó điều chế bột hỗn hợp vật liệu thô. Các ví dụ về các vật liệu thô dạng bột mà có thể được dùng trong bước bao gồm $\text{La}(\text{OH})_3$, Co_3O_4 , Fe_2O_3 , và NiO . Các bột vật liệu này tốt hơn là có độ sạch là 99% hoặc lớn hơn. Như nguồn La, La_2O_3 có thể được sử dụng thay vì $\text{La}(\text{OH})_3$. Tuy nhiên, việc sử dụng $\text{La}(\text{OH})_3$ hoặc không sử dụng La_2O_3 được ưu tiên. Lý do điều này là khó có thể trộn chính xác La_2O_3 do khả năng hút nước của nó, có thể gây ra sự giảm về độ dẫn điện và khả năng tái sản xuất. Trong bước T120, bột hỗn hợp vật liệu thô được nung trong khí ga ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 1,200°C trong khoảng từ 1 đến 5 giờ, do đó tạo ra bột nung. Trong bước T130, lượng thích hợp của chất kết dính hữu cơ được bổ sung vào bột nung, và hỗn hợp được đưa vào bình nhựa với môi trường khuếch tán (ví dụ, etanol). Hỗn hợp tổng hợp được trộn và được tán thành bột bằng cách dùng bi ziriconi dưới các điều kiện ẩm, do đó tạo ra bột nhào. Trong bước T130, bột nhào thu được theo cách như vậy được làm khô tại 80°C trong khoảng 2 giờ, và sản phẩm được làm khô được tán nhỏ thông qua sàng 250- μm , do đó tạo ra bột nhỏ. Trong bước T140, bột nhỏ thu được theo cách như vậy được đúc bằng các phương tiện của máy ép. Trong bước T150, compac thu được được nung trong khí ga trong khoảng từ 1 đến 5 giờ tại nhiệt độ nung (nằm trong khoảng từ 1,300 đến 1,600°C) cao hơn nhiệt độ nung được dùng trong bước T120, do đó tạo ra mảnh oxit dẫn điện nung kết. Nếu cần thiết, bề mặt của mảnh nung kết oxit dẫn điện có thể được đánh bóng sau khi nung.

FIG. 2(A) là hình vẽ phía trước của bộ cảm biến khí ga dùng mảnh nung kết

oxit dẫn điện, và FIG. 2(B) là mặt cắt ngang của nó. Bộ cảm biến khí ga 100 là bộ cảm biến oxy, kéo dài dọc theo hướng dọc, và bao gồm nền sứ 110 có dạng hình ống ở dưới cùng, sứ là ziriconi ổn định ytri oxit tự nhiên; điện cực phía ngoài kim loại quý 120 được tạo ra trên bề mặt bên ngoài của nền 110; và điện cực tiêu chuẩn 130 (điện cực viên dẫn) được tạo ra trên bề mặt bên trong của nền 110. Điện cực tiêu chuẩn 130 là lớp dây dẫn được tạo ra từ mảnh nung kết oxit dẫn điện. Trong bộ cảm biến khí ga, điện cực tiêu chuẩn 130 gần như được bố trí trên toàn bộ bề mặt bên trong của nền 110. Điện cực bên ngoài 120 tiếp xúc với khí đo (ví dụ, khí phát tán), trong khi điện cực tiêu chuẩn 130 đóng vai trò làm điện cực viên dẫn mà tiếp xúc với khí viên dẫn (ví dụ, khí ga) có nồng độ oxy viên dẫn dùng để xác định nồng độ oxy.

FIG. 3 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất bộ cảm biến khí ga 100. Trong bước T210, vật liệu của nền 110 (ví dụ, bột ziriconi ổn định ytri oxit tự nhiên) được đúc ép, và sản phẩm đúc được cắt thành hình dạng (ống) được thể hiện trên FIG. 2, do đó tạo ra sản phẩm xanh (sản phẩm đúc không nung kết). Trong bước T220, điện cực bên ngoài 120 được bố trí trên bề mặt của sản phẩm xanh bằng cách sử dụng hỗn hợp nhão Pt hoặc hỗn hợp nhão Au thông qua việc in và nhúng. Trong bước T230, bột nung của oxit dẫn điện được tạo ra trong bước T110 và T120 được thể hiện trên FIG. 1 được hòa tan trong dung môi như terpineol hoặc butyl carbitol với chất kết dính như etylxenluloza, do đó điều chế hỗn hợp nhão. Hỗn hợp nhão được phủ lên bề mặt bên trong của nung kết ống ziriconi ổn định ytri oxit tự nhiên. Trong bước T240, ống ziriconi được làm khô và được nung trong khí ga tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1 250 đến 1 600°C trong khoảng từ 1 đến 5 giờ, do đó tạo ra bộ cảm biến khí ga. Đặc biệt là, các điều kiện được dùng theo các phương pháp sản xuất của FIG. 1 và 3 chỉ là các ví dụ, và các tác giả sáng chế có kinh nghiệm trong lĩnh vực kỹ thuật có thể biến đổi chúng thích hợp với việc sử dụng và các sản phẩm tương tự.

C. Ví dụ và Ví dụ so sánh

FIG. 4 thể hiện các chế phẩm và các đặc tính của các mẫu khác nhau của ví dụ và Ví dụ so sánh. In FIG. 4, các số mẫu có ký hiệu "*" biểu thị các mẫu của Ví dụ so sánh, và các số mẫu không có ký hiệu "*" biểu thị các mẫu của ví dụ. Mảnh nung kết oxit tương ứng với mỗi mẫu được sản xuất theo phương pháp sản xuất được thể hiện trên FIG. 1. Mảnh nung kết là bề mặt được đánh bóng, do đó tạo ra mẫu hình hộp chữ nhật (3,0 mm × 3,0 mm × 15,0 mm). Trong bước T110, các vật liệu thô được cân và được trộn với chế phẩm được thể hiện trên FIG. 4.

FIG. 4 thể hiện chế phẩm của mỗi mẫu, các kết quả phân loại các pha tinh thể được chứa trong mảnh nung kết, và độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng của mỗi mẫu. "LaMO₃" trong cột "pha tinh thể" nhằm để chỉ oxit loại perovskite. "La₂MO₄" trong cột nhằm để chỉ oxit phức tạp có cấu trúc kiểu A₂BO₄. Oxit phức tạp có cấu trúc kiểu A₂BO₄ cũng được gọi là "oxit phức tạp loại perovskite được tạo lớp." Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "oxit loại perovskite" không có tiền tố "được tạo lớp" nhằm để chỉ oxit có cấu trúc kiểu ABO₃. Trong bảng, "O" nhằm để chỉ "sự phát hiện pha tinh thể thích hợp," và "-" nhằm để chỉ "sự phát hiện không có pha tinh thể." Sự nhận dạng pha tinh thể và xác định độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng được thực hiện theo cách sau.

<Phép đo XRD>

Mảnh nung kết của mỗi mẫu được tán thành bột, và bột thu được được đưa vào nhiễu xạ tia X dạng bột (XRD), để nhận dạng pha tinh thể. Các điều kiện đo như sau.

- Thiết bị: RINT-TTR-III (được sản xuất từ công ty Rigaku Corporation, bán kính góc: 285 mm)
- Hệ quang học: hệ quang học tập trung, kiểu Bragg-Brentano
- Công suất tia X: 50 kV - 300 mA
- Các điều kiện khác: khe chệch: 1/3°, khe giới hạn chệch dọc: 10 mm, khe tán xạ: 1/3°, khe nhận ánh sáng: 0,3 mm, chế độ quét: FI, thời gian đếm: 2,0 giây, chiều dài bậc: 0,0200°, trục quét: 2θ/θ, vùng quét: nằm trong khoảng từ 20,00° đến 120,00°,

sự quay: có.

FIG. 5 là biểu đồ thể hiện các biểu đồ XRD của mẫu S2. Trên FIG. 5, biểu đồ trên thể hiện cường độ I XRD của mẫu S2, biểu đồ giữa thể hiện căn bậc hai của cường độ I XRD, và biểu đồ dưới thể hiện mẫu XRD của pha perovskite (cụ thể là $\text{LaFe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$) (JCPDS card). Không có pha tinh thể nào khác với pha perovskite được phát hiện trong mẫu S2.

FIG. 6 là biểu đồ thể hiện các biểu đồ XRD của mẫu S6. Trên FIG. 6, biểu đồ cao nhất thể hiện cường độ I XRD của mẫu S6, biểu đồ thứ hai thể hiện căn bậc hai của cường độ I XRD, biểu đồ thứ ba thể hiện ảnh phóng to của biểu đồ thứ hai, biểu đồ thứ tư thể hiện mẫu XRD của pha perovskite (cụ thể là $\text{LaFe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$), và biểu đồ dưới mẫu XRD của pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ (cụ thể là $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$). Hơn nữa pha perovskite, pha $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ được phát hiện trong mẫu S6. Pha tinh thể thể hiện đỉnh cực đại được phát hiện là pha perovskite.

FIG. 7 là biểu đồ thể hiện các biểu đồ XRD của mẫu S7. Trên FIG. 7, biểu đồ cao nhất thể hiện cường độ I XRD của mẫu S7, biểu đồ thứ hai thể hiện căn bậc hai của cường độ I XRD, biểu đồ thứ ba thể hiện ảnh phóng to của biểu đồ thứ hai, biểu đồ thứ tư thể hiện mẫu XRD của pha perovskite (cụ thể là $\text{LaFe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$), biểu đồ thứ năm thể hiện mẫu XRD của pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ (cụ thể là $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$), và biểu đồ dưới mẫu XRD của pha NiO. Hơn nữa pha perovskite, pha $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ và pha NiO được phát hiện trong mẫu S7. Pha tinh thể thể hiện đỉnh cực đại được phát hiện là pha perovskite. Các kết quả nêu trên về sự nhận dạng của pha tinh thể trong mỗi mẫu được thể hiện trong cột "nhận dạng pha tinh thể" trên FIG. 4.

<Phép đo độ dẫn điện>

Độ dẫn điện được đo thông qua phương pháp cuối cùng thứ tư DC. Các điện cực và dây điện cực được làm từ Pt được dùng trong phép đo độ dẫn điện. Độ dẫn điện được đo bằng các phương tiện của máy tạo điện áp/máy phát điện (Monitor 6242, sản phẩm được sản xuất từ công ty ADC Corporation).

Tất cả các từ mẫu S4 đến S7, từ S12 đến S14, từ S17 đến S19, và từ S21 đến

S23 tương ứng với các ví dụ được thể hiện trên FIG. 4 thỏa mãn mối quan hệ tổng hợp được đưa ra theo công thức (1) và từ (2a) đến (2d). Các mẫu này, thể hiện nhiệt độ cao trong phòng độ dẫn điện là 300 S/cm hoặc cao hơn, được ưu tiên. Ngược lại, từ mẫu S1 đến S3, từ S8 đến S11, từ S15 đến S16, và S20 tương ứng với Ví dụ so sánh được thể hiện độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng thấp hơn độ dẫn điện của các mẫu tương ứng với các ví dụ.

Từ mẫu S4 đến S6, từ S12 đến S13, từ S17 đến S19, S21, và S22 (tức là, từ mẫu S4 đến S7, từ S12 đến S14, từ S17 đến S19, và từ S21 đến S23 tương ứng với các ví dụ, loại trừ mẫu S7, S14, và S23), tất cả đều thỏa mãn mối quan hệ tổng hợp được đưa ra theo công thức (1) và từ (3a) đến (3d). Các mẫu này, thể hiện độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng cao hơn là 350 S/cm hoặc cao hơn, được ưu tiên đặc biệt.

FIG. 8 là biểu đồ thể hiện mối quan hệ giữa hàm lượng Ni và độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng. Biểu đồ thể hiện các kết quả phân tích của các mẫu thỏa mãn các điều kiện: hệ số $a = 0,500$ và hệ số $c = (0,500 - b - d)$, trong số các mẫu được liệt kê trên FIG. 4. Trên biểu đồ, các điểm đen biểu thị các mẫu tương ứng với các ví dụ, và các điểm trắng biểu thị các mẫu tương ứng với ví dụ so sánh. Như thấy rõ từ biểu đồ, hệ số d của Ni tốt hơn là thỏa mãn vùng: $0,200 \leq d \leq 0,350$, tốt nhất là vùng: $0,250 \leq d \leq 0,300$.

FIG. 9 là bảng thể hiện hằng số B và trị số sức nhiệt điện động của các mẫu thông thường S6, S12, S18, và S21 được chọn từ các mẫu được liệt kê trên FIG. 4, và mẫu bổ sung S24 (Ví dụ so sánh). Tất cả trong số các mẫu này đều thỏa mãn điều kiện: $a = 0,500$, nhưng có các giá trị hệ số b khác nhau. Hằng số B và sức nhiệt điện động được xác định theo cách sau.

<Phép đo hằng số B>

Độ dẫn điện của mẫu được đo tại 25°C và 870°C thông qua <Phép đo độ dẫn điện> nêu trên. Hằng số B (K^{-1}) được tính theo công thức sau:

$$\text{Hằng số } B = \ln(\rho_1/\rho_2)/(1/T_1 - 1/T_2) \dots (4)$$

$$\rho_1 = 1/\sigma_1$$

$$\rho_2 = 1/\sigma_2$$

ρ_1 : điện trở suất (Ωcm) tại nhiệt độ tuyệt đối T_1 (K)

ρ_2 : điện trở suất (Ωcm) tại nhiệt độ tuyệt đối T_2 (K)

σ_1 : độ dẫn điện (S/cm) tại nhiệt độ tuyệt đối T_1 (K)

σ_2 : độ dẫn điện (S/cm) tại nhiệt độ tuyệt đối T_2 (K)

$T_1 = 298,15$ (K)

$T_2 = 1,143,15$ (K)

<Phép đo sức nhiệt điện động>

Sức nhiệt điện động được đo thông qua phương pháp dòng một chiều ở trạng thái ổn định. Đối với mỗi mẫu ($3,0 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm} \times 15,0 \text{ mm}$), hai dây Pt được gắn sao cho mẫu được quấn bởi mỗi dây Pt tại vị trí cách xa không đáng kể đầu theo chiều dọc hướng về phần giữa với khoảng cách cụ thể. Hai dây Pt đóng vai trò làm các điện cực dùng để đo điện áp xác định độ dẫn điện. Ngoài ra, Au được kết tủa trên hai đầu của mẫu thông qua sự phún xạ, và điện cực Pt phía ngoài (tám Pt hoặc mạng Pt) được gắn với mỗi đầu được kết tủa Au. Ở trạng thái này, mỗi đầu của mẫu được cố định bằng ống thạch anh theo cách nhiều lớp. Trong khi đo, dòng điện ở trạng thái ổn định được tạo ra chảy giữa hai điện cực Pt phía ngoài, và khí ga ở nhiệt độ cao được cấp liệu vào một ống thạch anh, do đó tạo ra sự chênh lệch nhiệt độ giữa các điện cực. Sau đó, cặp nhiệt điện R (Pt-Pt13Rh) được gắn với điện cực Pt phía ngoài, do đó đo sự chênh lệch nhiệt độ. Bằng cách thay đổi dòng khí, sự chênh lệch nhiệt độ được tạo ra từng bước. Sự tương quan chênh lệch nhiệt độ điện áp được xác định, và sức nhiệt điện động tại 770°C được dẫn xuất thông qua phương pháp bình phương nhỏ nhất. Phép đo nêu trên được thực hiện bằng các phương tiện RZ2001k (sản phẩm được sản xuất từ công ty Ozawa Science) dưới điều kiện khí ga.

Các mẫu thông thường được thể hiện trên FIG. 9. Như được thể hiện trong

bảng, các mẫu này có trị số tuyệt đối không đổi B nhỏ đủ là 200 K^{-1} hoặc nhỏ hơn, biểu thị là các mẫu thể hiện độ dẫn điện cao thỏa mãn thậm chí dưới sự thay đổi nhiệt độ. Mặc dù các mẫu khác của các ví dụ không được liệt kê trong bảng, xu hướng nêu trên đã được xác nhận. Theo một cách khác, từ mẫu S4 đến S7, từ S12 đến S14, từ S17 đến S19, và từ S21 đến S23 có hằng số B thích hợp để sử dụng làm lớp dẫn điện.

Các mẫu thông thường được thể hiện trên FIG. 9 được thể hiện trị số tuyệt đối của sức nhiệt điện động tại 770°C là $15 \mu\text{V/K}$ hoặc nhỏ hơn. Cụ thể là, các mẫu S6, S18, và S21 của các ví dụ được thể hiện trị số ưu việt là $11 \mu\text{V/K}$ hoặc nhỏ hơn. Do đó, mảnh nung kết oxit dẫn điện thể hiện trị số tuyệt đối nhỏ đủ của sức nhiệt điện động tại 770°C thích hợp cụ thể để sử dụng làm điện cực của bộ cảm biến oxy. Cụ thể hơn, trong bộ cảm biến oxy, sự chênh lệch nhiệt độ giữa hai đầu của điện cực có thể tăng khoảng 500°C . Bằng cách sử dụng mảnh nung kết oxit dẫn điện thể hiện trị số tuyệt đối nhỏ của sức nhiệt điện động tại 770°C làm vật liệu điện cực, sự tạo ra tiếng ồn đáp ứng sự chênh lệch nhiệt độ giữa hai đầu của điện cực có thể được giảm đủ, do đó hạn chế sự tăng lỗi đo. Mặc dù các mẫu khác của các ví dụ không được liệt kê trong bảng, tất cả các mẫu này đều được phát hiện thể hiện sức nhiệt điện động trị số tuyệt đối là $11 \mu\text{V/K}$ hoặc nhỏ hơn.

FIG. 10 là bảng thể hiện tỷ lệ pha tinh thể của các mẫu thông thường S2, S6, và S7. Tỷ lệ pha tinh thể được tính thông qua phép phân tích Rietvelt nhiều pha.

<Phép phân tích Rietvelt>

Phép phân tích Rietvelt được thực hiện bằng các phương tiện của mã Rietan-FP. Mẫu XRD thu được thông qua XRD nêu trên được đưa vào pháp phân tích Rietvelt nhiều pha với mã Rietan-FP, do đó tính tỷ lệ của pha sơ cấp so với pha thứ cấp. Chức năng Split Pearson VII được chọn làm chức năng tối ưu được dùng trong sự tinh chế. Nhóm không gian Pnma (#62) được dùng đối với pha trực giao LaMO_3 , pha nhóm không gian R-3c (#167) mặt thoi LaMO_3 , pha nhóm không gian Fmmm (#69) $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$, và pha nhóm không gian Fm-3c (#225) NiO. Liên quan đến "chức

năng split Pearson VII," xem H. Toraya, J. Appl. Crystallogr. 23, 485 (1990).

Tất cả các mẫu S2, S6, và S7 được thể hiện trên FIG. 10 có $a=0,500$ và $b=0,0$, nhưng có hệ số khác nhau c của Fe và hệ số d của Ni. Như hệ số c giảm và hệ số d tăng, tỷ lệ của pha perovskite (pha LaMO_3) giảm, và pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$) tạo ra dần dần. Khi hệ số d tăng khoảng 0,35, pha NiO tạo ra ngoài pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$. Sự tạo ra pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ được ưu tiên, do độ dẫn điện tại nhiệt độ trong phòng tăng đáng kể. Hàm lượng pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc hàm lượng pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ tốt hơn là 36 % trọng lượng hoặc nhỏ hơn (xem mẫu S7), do, khi hàm lượng pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc hàm lượng pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ vượt quá 36 % trọng lượng, thì hàm lượng pha perovskite dẫn điện giảm quá mức, và độ dẫn điện của mảnh nung kết co thể giảm. Ví dụ, mẫu S8 trên FIG. 4 có hệ số d lớn hơn hệ số của mẫu S7, và hàm lượng pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc hàm lượng pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ cao hơn 36 % trọng lượng. Độ dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng của mẫu S8 thấp hơn nhiệt độ của mẫu S6, có thể là do hàm lượng pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc hàm lượng pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ cao hơn 36 % trọng lượng.

Có thể thấy xu hướng được mô tả liên quan đến FIG. 10 không chỉ được quan sát trong trường hợp là $a=0,500$ và $b=0,0$, mà còn đối với các trị số khác của hệ số tổng hợp a và b . Theo một cách khác, trong mảnh nung kết oxit theo công thức tổng hợp (1), pha tinh thể có mặt trong đó thay đổi theo các thay đổi về tỷ lệ của hệ số c so với d , khi hệ số a và b là hằng số. Trong vùng mà hệ số d là nhỏ (tức là, lượng Ni là nhỏ), vùng của mảnh nung kết được tạo ra từ một pha perovskite và không chứa pha thứ cấp. Ngược lại, như hệ số d tăng (tức là, hệ số c giảm), pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$) tạo ra ngoài pha perovskite. Khi hệ số d còn tăng (tức là, hệ số c giảm), thì pha NiO tạo ra ngoài pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$), và pha perovskite giảm hơn nữa. Khi hệ số d tăng hơn nữa (tức là, hệ số c giảm), thì pha perovskite biến mất, và pha La_2NiO_4 tạo ra (xem mẫu S9 và S10 trên FIG. 4).

Trong số các tỷ lệ pha tinh thể khác nhau, độ dẫn điện của mảnh nung kết là

cao nhất khi mảnh nung kết bao gồm perovskite pha sơ cấp cũng như pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$. Ngược lại, khi pha sơ cấp không được tạo ra từ pha perovskite, độ dẫn điện giảm. Độ dẫn điện không chỉ phụ thuộc vào tỷ lệ của hệ số c so với hệ số d (tức là, tỷ lệ pha tinh thể) mà còn phụ thuộc vào hệ số b. Tuy nhiên, khi hệ số b là hằng số, thì độ dẫn điện và pha tinh thể thay đổi phụ thuộc vào tỷ lệ của hệ số c so với hệ số d tại trị số bất kỳ của hệ số b. Tuy nhiên, như hệ số b giảm, trị số của hệ số d mà tại đó pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ bắt đầu tạo ra tăng (tức là, hệ số c giảm).

FIG. 11 là biểu đồ thể hiện vùng hàm lượng Ni mà pha sơ cấp được tạo ra từ pha perovskite và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ cùng có sẵn. Khi hệ số b của Co là 0, thì cả hai pha sơ cấp và pha thứ cấp cùng có sẵn nằm trong khoảng: $0,270 \leq d \leq 0,350$. Khi hệ số b là 0,050, cả hai pha sơ cấp và pha thứ cấp cùng có sẵn nằm trong khoảng: $0,250 \leq d \leq 0,350$. Khi hệ số b là 0,150, cả hai pha sơ cấp và pha thứ cấp cùng có sẵn nằm trong khoảng: $0,200 \leq d \leq 0,300$. Do đó, trong chế phẩm theo công thức (1), pha sơ cấp được tạo ra từ pha perovskite và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ có thể cùng có mặt bằng hệ số đồng chỉnh thích hợp d của Ni so với hệ số b của Co.

FIG. 12(A) là hình vẽ định pha hệ ba nguyên tố Co-Ni-Fe của mẫu được thể hiện trên FIG. 4. Trên FIG. 12(A) thể hiện tỷ lệ của hệ số b, c, và d của ba nguyên tố khác (Co, Ni, Fe) liên quan đến mỗi mẫu từ S1 đến S21 (hệ số không đổi a là La), trong số các mẫu từ S1 đến S23 được thể hiện trên FIG. 4. Nhằm mục đích minh họa, hệ số B, C, và D được sử dụng thay vì hệ số b, c, và d của công thức (1). Hệ số B, C, và D là các trị số được nhân đôi của hệ số b, c, và d. Cụ thể lần lượt, a là 0,500, và B, C, và D là 2b, 2c, và 2d. Tổng của $B + C + D$ là 1,0. Trong hình vẽ, các điểm chấm biểu thị các mẫu của các ví dụ, và hình tam giác đen biểu thị các mẫu của Ví dụ so sánh.

FIG. 12(B) là hình vẽ pha hệ ba nguyên tố Co-Ni-Fe tương tự mà trong đó vùng liên quan đến chế phẩm R2 được xác định bằng các công thức nêu trên (2c) và

(2d) là đường nét đứt. Vùng liên quan đến chế phẩm R2 được xác định bằng các công thức sau:

$$0 \leq B \leq 0,400 \quad (0 \leq b \leq 0,200) \quad \dots (5b);$$

$$0,100 \leq C \leq 0,460 \quad (0,050 \leq c \leq 0,230) \quad \dots (5c); \text{ và}$$

$$0,400 < D < 0,700 \quad (0,200 \leq d \leq 0,350) \quad \dots (5d).$$

Các công thức từ (5b) đến (5d) tương đương với các công thức nêu trên (2c) và (2d). Vùng liên quan đến chế phẩm R2 tương ứng với vùng bao gồm từ mẫu S4 đến S7, từ S12 đến S14, từ S17 đến S19, và S21 của các ví dụ được thể hiện trên FIG. 4. Trong vùng liên quan đến chế phẩm R2, cả hai pha sơ cấp được tạo ra từ pha perovskite và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ được tạo ra, và độ dẫn điện cao là đạt được.

FIG. 12(C) là hình vẽ pha hệ ba nguyên tố Co-Ni-Fe tương tự mà trong đó vùng liên quan đến chế phẩm R3 được xác định bằng các công thức nêu trên từ (3a) đến (3d) là đường nét đứt. Vùng liên quan đến chế phẩm R3 được xác định bằng các công thức sau:

$$0 \leq B \leq 0,400 \quad (0 \leq b \leq 0,200) \quad \dots (6b);$$

$$0,100 \leq C \leq 0,460 \quad (0,050 \leq c \leq 0,230) \quad \dots (6c); \text{ và}$$

$$0,500 \leq D \leq 0,600 \quad (0,250 \leq d \leq 0,300) \quad \dots (6d).$$

Các công thức từ (6b) đến (6d) tương đương với các công thức nêu trên (3c) và (3d). Vùng liên quan đến chế phẩm R3 tương ứng với vùng bao gồm từ mẫu S4 đến S6, S12 và S13, từ S17 đến S19, và S21 của các ví dụ được thể hiện trên FIG. 4. Trong vùng liên quan đến chế phẩm R3, độ dẫn điện cao hơn so với vùng liên quan đến chế phẩm R2 được thể hiện trên FIG. 12 (B) là đạt được.

Khi hệ số B (=2b) lớn hơn 0,400 ($b > 0,200$), thì trị số tuyệt đối của sức nhiệt điện động tại 770°C có thể tăng tăng quá mức (xem FIG. 9).

Khi hệ số C (=2c) nhỏ hơn 0,100 ($c < 0,050$), trị số tuyệt đối của sức nhiệt điện động tại 770°C có thể tăng quá mức (xem FIG. 9). Khi C lớn hơn 0,460 ($c > 0,230$), pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ biến mất, do đó có thể làm giảm độ

dẫn điện (xem mẫu S3 và S4 trên FIG. 4).

Như được mô tả liên quan đến FIG. 10, khi hệ số $D (=2d)$ lớn hơn 0,700 ($d > 0,350$), hàm lượng pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc hàm lượng pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ vượt quá 36 % trọng lượng, do đó có thể làm giảm độ dẫn điện. Khi hệ số $D (=2d)$ nhỏ hơn 0,400 ($d < 0,200$), pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ biến mất, do đó có thể làm giảm độ dẫn điện (xem mẫu S16 và S17 trên FIG. 4).

Vùng liên quan đến chế phẩm được ưu tiên R2 và R3, như được mô tả liên quan đến FIG. 12, không chỉ được áp dụng đối với trường hợp mà hệ số a là 0,500, mà còn có thể thấy đối với trường hợp mà hệ số a là trị số nào đó không phải là 0,500. Lý do điều này là vùng được ưu tiên của hệ số a bị giới hạn đến vùng hẹp nằm trong khoảng từ 0,487 đến 0,512. Do đó, khi hệ số a thay đổi không đáng kể trong khoảng nêu trên, vùng liên quan đến chế phẩm được ưu tiên R2 và R3 không bị ảnh hưởng.

Các biến đổi

Các ví dụ và các phương án nêu trên không nên hiểu là giới hạn đến sáng chế. Hiển nhiên, sáng chế có thể được thực hiện theo các cách khác nhau, miễn sao không nằm ngoài phạm vi của sáng chế.

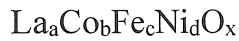
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bộ cảm biến khí ga, khác biệt ở chỗ, có điện cực được tạo ra từ mảnh nung kết oxit dẫn điện mà chứa pha sơ cấp được tạo ra từ oxit perovskit chứa ít nhất La, Fe, và Ni; và pha thứ cấp được tạo ra từ pha $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ hoặc pha $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$), trong đó:

mảnh nung kết oxit dẫn điện có độ dẫn điện là 300 S/cm hoặc lớn hơn ở nhiệt độ trong phòng,

mảnh nung kết oxit dẫn điện không chứa pha NiO, và

mảnh nung kết oxit dẫn điện có công thức:



($a + b + c + d = 1$, $1,25 \leq x \leq 1,75$), và a, b, c, và d có thể thỏa mãn các điều kiện:

$$0,487 \leq a \leq 0,512,$$

$$0 \leq b \leq 0,200,$$

$$0,050 \leq c \leq 0,230, \text{ và}$$

$$0,200 \leq d \leq 0,308.$$

2. Bộ cảm biến khí ga theo điểm 1, trong đó mảnh nung kết oxit dẫn điện về cơ bản là không chứa nguyên tố kim loại kiềm thổ.

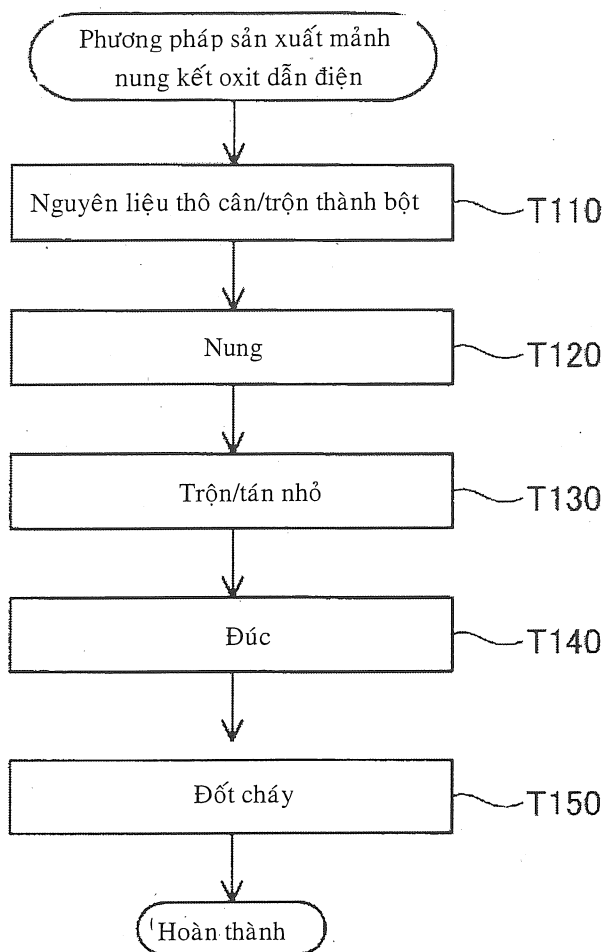


FIG. 1

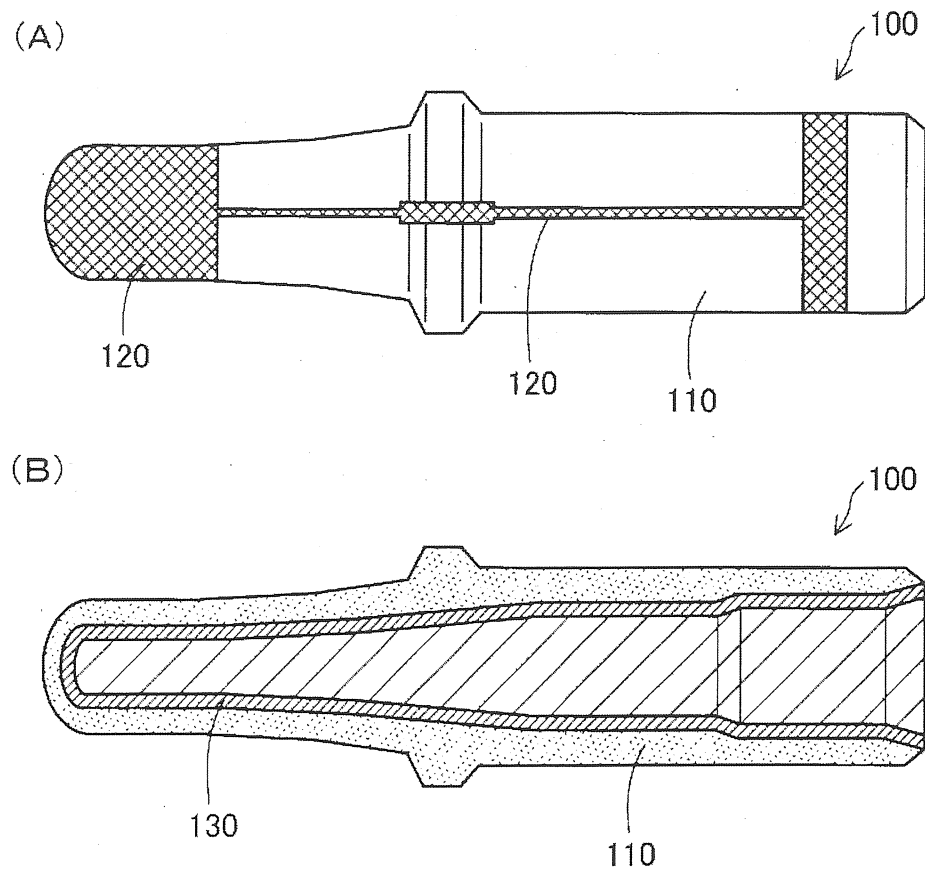


FIG. 2

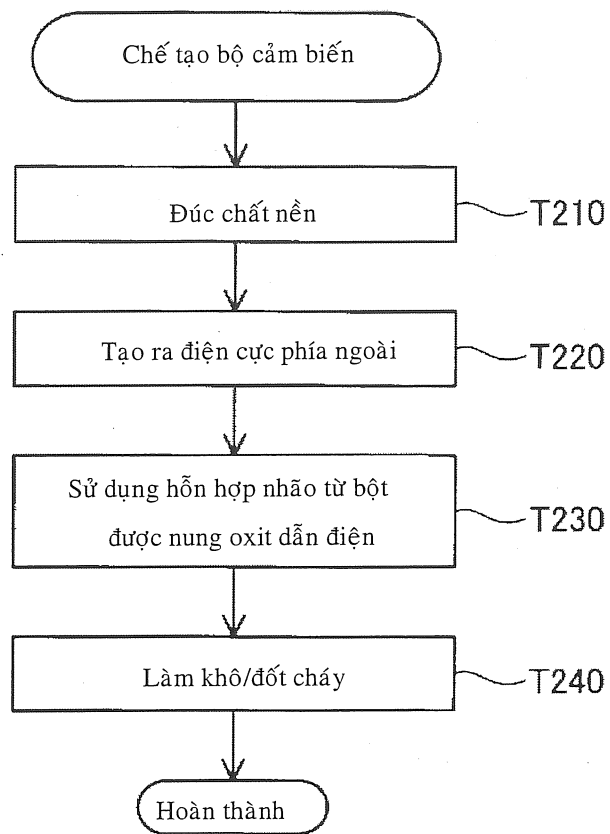


FIG. 3

Mẫu	La _{0.5} Co _{0.5} BFeNi _{0.5} O _x				Pha tinh thể					Độ dẫn điện	
	Các nguyên tố (tỷ lệ mol)				LaMO ₃	La ₄ M ₃ O ₁₀ OR La ₃ M ₂ O ₇	La ₂ MO ₄	NiO	Pha tinh thể đỉnh, lớn nhất	(S/cm)	25°C
	a	b	c	d							
S1*	0,500	0,000	0,400	0,100	○	-	-	-	PEROVSKITE	0,52	0,52
S2*	0,500	0,000	0,320	0,180	○	-	-	-		56	
S3*	0,500	0,000	0,250	0,250	○	-	-	-		298	
S4	0,500	0,000	0,230	0,270	○	○	-	-		540	
S5	0,500	0,000	0,225	0,275	○	○	-	-		581	
S6	0,500	0,000	0,200	0,300	○	○	-	-		821	
S7	0,500	0,000	0,150	0,350	○	○	-	○		363	
S8*	0,500	0,000	0,100	0,400	○	○	-	○	La ₄ M ₃ O ₁₀ OR La ₃ M ₂ O ₇	175	175
S9*	0,500	0,000	0,050	0,450	-	○	○	○		75	
S10*	0,500	0,000	0,000	0,500	-	-	○	○	La ₂ NiO ₄	25	25
S11*	0,500	0,050	0,250	0,200	○	-	-	-	PEROVSKITE	243	243
S12	0,500	0,050	0,200	0,250	○	○	-	-		382	382
S13	0,500	0,050	0,150	0,300	○	○	-	-		767	767
S14	0,500	0,050	0,100	0,350	○	○	-	○		403	403
S15*	0,500	0,050	0,050	0,400	○	○	-	○	La ₄ M ₃ O ₁₀ hoặc La ₃ M ₂ O ₇	103	103
S16*	0,500	0,150	0,200	0,150	○	-	-	-	PEROVSKITE	274	274
S17	0,500	0,150	0,150	0,200	○	○	-	-		397	397
S18	0,500	0,150	0,100	0,250	○	○	-	-		751	751
S19	0,500	0,150	0,050	0,300	○	○	-	-		868	868
S20*	0,500	0,150	0,000	0,350	○	○	-	○	La ₄ M ₃ O ₁₀ OR La ₃ M ₂ O ₇	83	83
S21	0,500	0,200	0,050	0,250	○	○	-	-	PEROVSKITE	1107	1107
S22	0,487	0,000	0,192	0,308	○	○	-	-		784	784
S23	0,512	0,000	0,207	0,293	○	○	-	-		306	306

FIG. 4

Kiểu dáng XRD của mẫu S2 *

(Bảng JCPDS pha perovskite ($\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$))

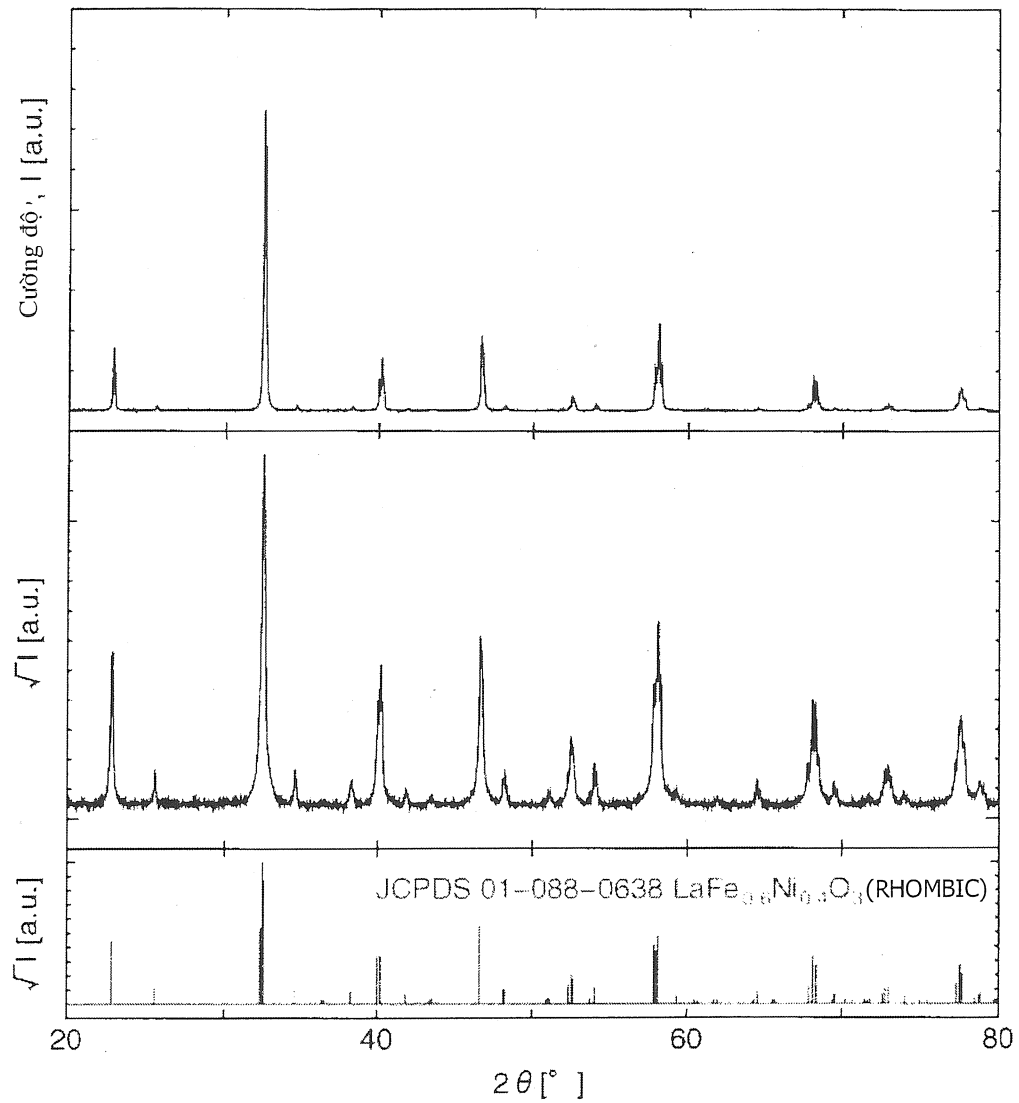


FIG. 5

Kiểu dáng XRD của mẫu S6
(Bảng JCPDS pha perovskite ($\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$))

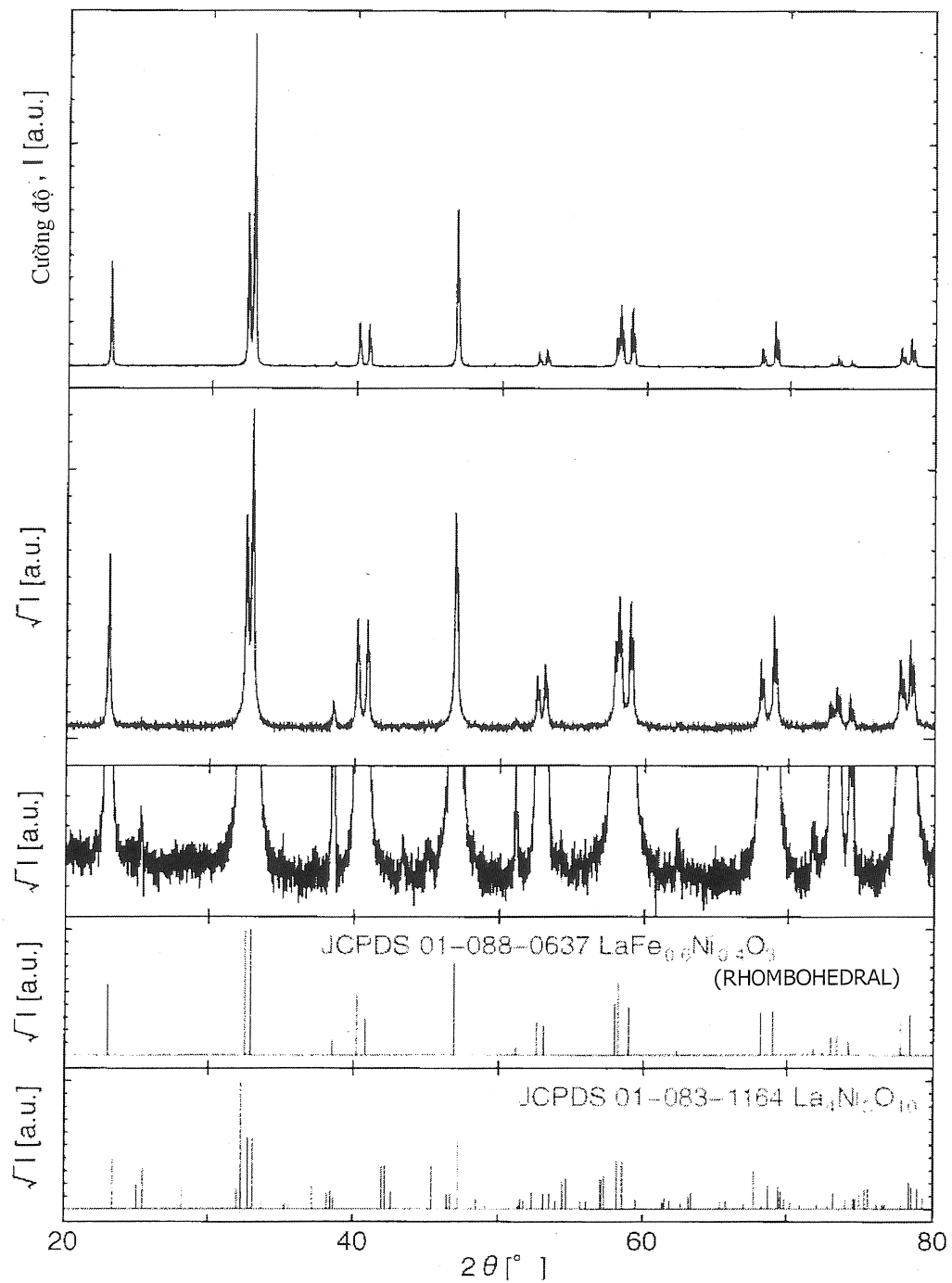


FIG. 6

Kiểu dáng XRD của mẫu S7

(Bảng JCPDS pha perovskite ($\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$))

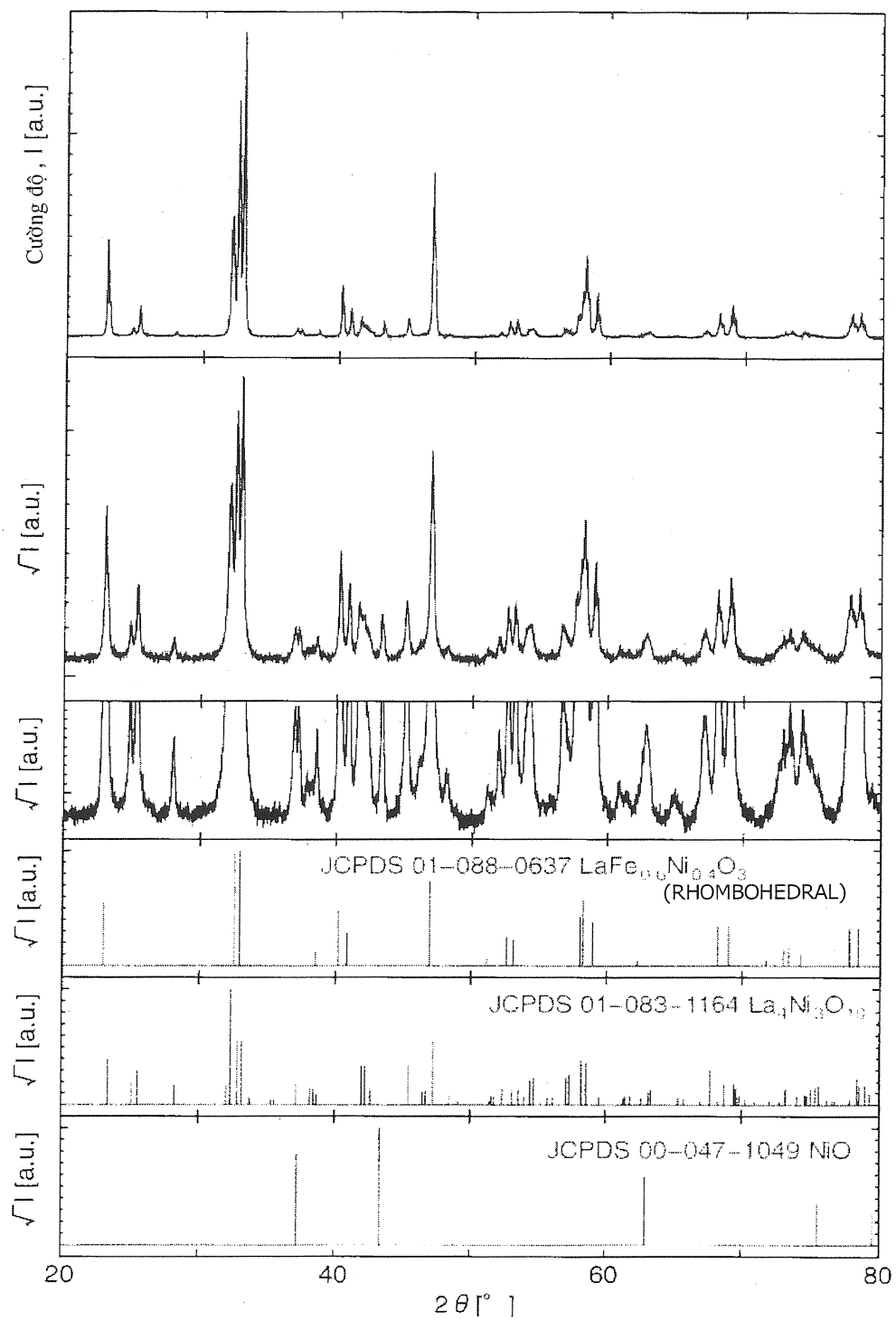


FIG. 7

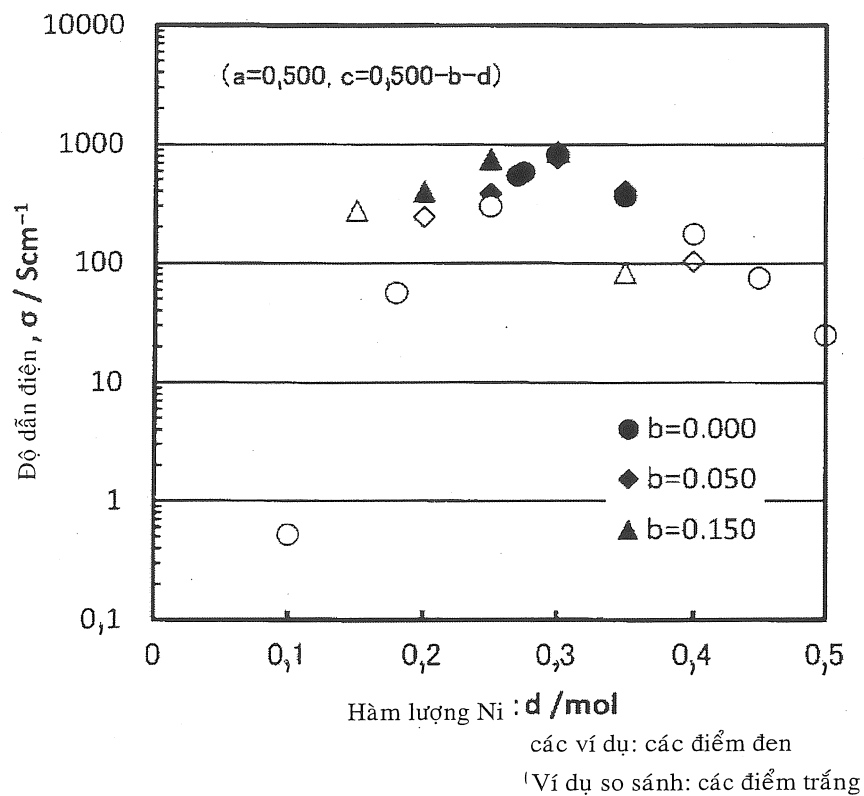


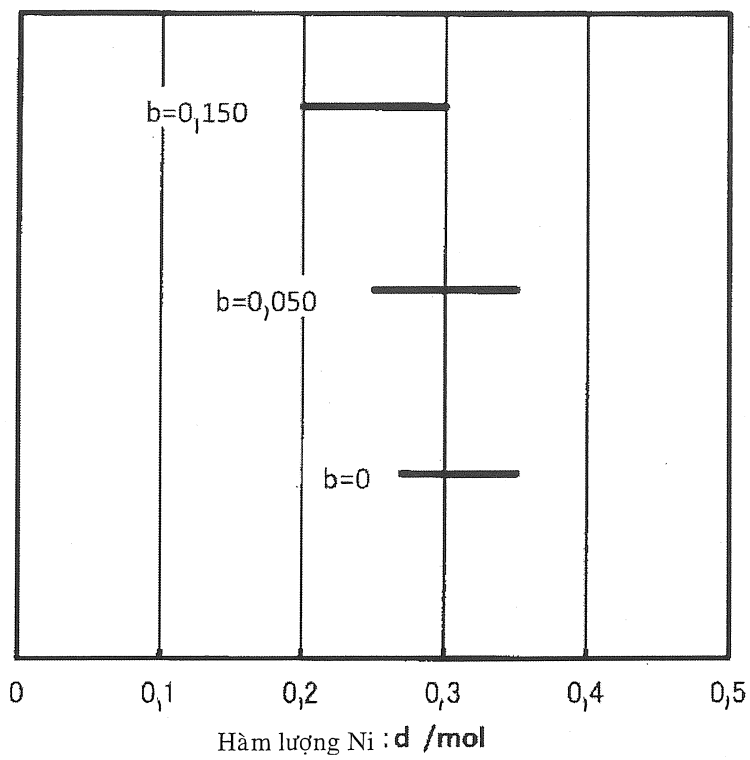
FIG. 8

Mẫu	La _a Co _b FecNi _d O _x				hằng số B	Sức nhiệt điện động
	Các nguyên tố (tỷ lệ mol)					770°C
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	(K ⁻¹)	(μV/K)
S6	0,500	0,000	0,200	0,300	-12	-5,4
S12	0,500	0,050	0,200	0,250	156	-8,6
S18	0,500	0,150	0,100	0,250	48	-9,7
S21	0,500	0,200	0,050	0,250	-44	-11
S24*	0,500	0,250	0,000	0,250	-105	-14,1

FIG. 9

Mẫu	La _a Co _b FecNi _d O _x				Pha tinh thể (% trọng lượng)			Độ dẫn điện	
	Các nguyên tố (tỷ lệ mol)							25°C	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	LaMO ₃	La ₄ M ₃ O ₁₀ hoặc La ₃ M ₂ O ₇	NiO	(S/cm)	
S2*	0,500	0,000	0,320	0,180	100	Không loại bỏ	Không loại bỏ	56	
S6	0,500	0,000	0,200	0,300	99,4	0,6	Không loại bỏ	581	
S7	0,500	0,000	0,150	0,350	63,3	35,2	1,5	821	

FIG. 10



(Hàm lượng Ni nằm trong khoảng mà pha sơ cấp perovskite và pha thứ cấp $\text{La}_4\text{M}_3\text{O}_{10}$ OR $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_7$: cùng có sẵn)

FIG. 11

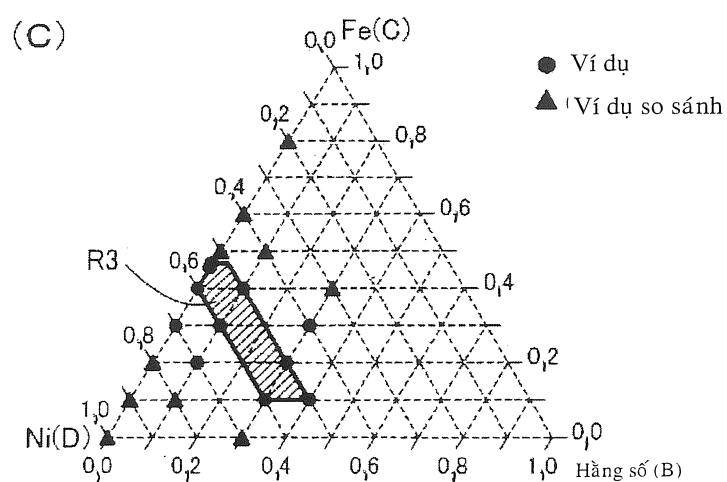
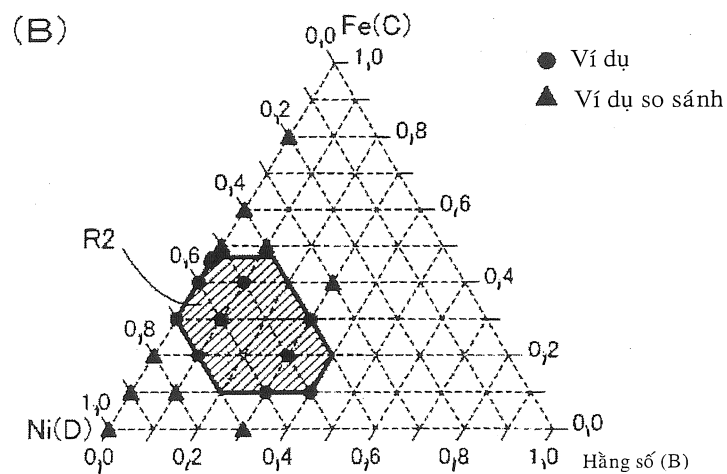
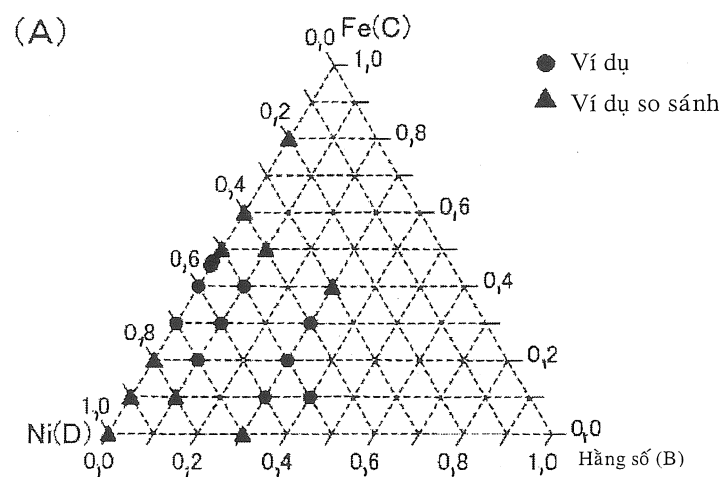


FIG. 12