

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



AH

ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 475.741	(10) A1
	(22) FECHA DE PRESENTACION 5-12-78	

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 857.498	5-12-77	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G05D 01 F; C01 G;	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION  
UN METODO DE PREPARACION DE TERMISTORES QUE DETECTAN LA TEMPERATURA EN UN MEDIO A PRESION VARIABLE DE OXIGENO.

(71) SOLICITANTE (S)  
FORD MOTOR COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
The American Road, DEARBORN, Michigan, Estados Unidos.

(72) INVENTOR (ES)  
ELEFTHERIOS MILTIADIS LOGOTHETIS, KAMLAKAR RAMCHADRA LAUD y JOHN KWANS PARK, todos ellos de nacionalidad estadounidense.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Los termistores que comprenden un metal de transición tal como hierro, una tierra rara de la serie de lantánidos o itrio, y oxígeno presentan independencia suficiente a la variación de la presión parcial de oxígeno dentro de una gama de condiciones de los gases de escape de los motores de combustión interna como para hacerlos especialmente adecuados para la compensación térmica de los detectores de oxígeno como los obtenidos a partir del óxido de titanio así como en la medida de la temperatura en otros medios de proporción variable de oxígeno.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones para termistores que comprenden un metal de transición como hierro, una tierra rara de la serie de los lantánidos o itrio y oxígeno, incluidos especialmente los termistores que operan sin dependencia significativa del oxígeno, especialmente en los gases de escape de los motores de combustión interna y, por consiguiente, son adecuados para uso en los detectores de oxígeno como los obtenidos a partir de óxido de titanio.

15

20

El uso de detectores de oxígeno que contienen óxido de titanio, cuya temperatura está compensada mediante una astilla separada, está ilustrado en la solicitud de patente estadounidense número de serie 839.704 del mismo asignatario (Temperature Compensated Resistive Exhaust Gas Sensor Construction), presentada a nombre de Cermak y colaboradores el 5 de Octubre de 1977, que se incorpora aquí por referencia, incluyendo especialmente las partes de la memoria que comprenden el uso de detectores de oxígeno y compensadores térmicos para los mismos en sistemas de control de combusti-

25

30

1 ble de retroalimentación de los motores de combustión interna. Entre las sugerencias que se han presentado para conseguir que esta compensación de la temperatura sea por lo menos parcialmente independiente de la presión parcial de oxígeno, hecha, por ejemplo, en la solicitud antes citada, se incluye la densificación de una cerámica como el óxido de titanio (véase también la solicitud de patente estadounidense 839.700 del mismo asignatario, (Titania Thermistor and Method for Fabricating, , presentada a nombre de Merchant y colaboradores el 5 de Octubre de 1977), para reducir al mínimo la respuesta a las variaciones de oxígeno en las condiciones de los gases de escape así como una sugerencia de recubrir una cerámica, por ejemplo con vidrio (véase también la solicitud de patente estadounidense número de serie 839.705 del mismo asignatario (Encapsulated Titania Thermistor and Method of Fabrication, , presentada a nombre de Heiney y colaboradores el 5 de Octubre de 1977), para formar una barrera de oxígeno.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

20 La Figura 1 ilustra la dependencia de la resistividad del termistor de  $\text{PrFeO}_3$  de la presión parcial de oxígeno para dos temperaturas.

25 La Figura 2 ilustra la dependencia de la resistividad en oxígeno puro del termistor de  $\text{PrFeO}_3$  sobre la inversa de la temperatura absoluta.

30 La Figura 3 ilustra la resistencia de un termistor de  $\text{PrFeO}_3$  en medios con presiones parciales de oxígeno diferentes (relaciones A/C (aire/combustible) simuladas diferentes) en función de la inversa de la temperatura absoluta.

La Figura 4 ilustra la resistencia de un termistor de

1 PrFeO<sub>3</sub> y un elemento medidor de oxígeno, a base de óxido de titanio, en medios de relaciones simuladas A/C pobres y ricas, en función de la temperatura.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Las composiciones de tierras raras que contienen iones de un metal de transición como hierro, tierras raras de la serie de los lantánidos o itrio y oxígeno, en una relación molar respectiva de 1:1:3 aproximadamente, producen compensación de la temperatura y no son significativamente afectadas por las variaciones de la presión parcial de oxígeno en las condiciones de los motores de combustión interna, tales como las condiciones de los gases de escape de los automóviles. Las composiciones preferidas para termistores, que contienen praseodimio como tierra rara, tienen la ventaja de unas energías de activación comparables a las de los detectores de oxígeno obtenidos a partir de óxido de titanio, que las hacen especialmente adecuadas para uso con estos últimos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 Las composiciones para termistores de esta invención pueden prepararse, por ejemplo, calentando una mezcla de un óxido de una tierra rara, como Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperaturas superiores a 1000°C, preferiblemente alrededor de 1250-1450°C, para formar compuestos que corresponden a la fórmula RFeO<sub>3</sub>, donde R es, por ejemplo, praseodimio u otra tierra rara de la serie de los lantánidos o itrio o mezclas compatibles de cualquiera de estos, preferiblemente en su totalidad o casi en su totalidad en una sola fase. Después pueden fabricarse las cerámicas preferidas por cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo colando una cinta o 25 prensando en molde en la forma verde del cuerpo (v.g. asti- 30

1      lla, gránulo) y sinterizando a temperaturas también superio-  
res a 1000°C, preferiblemente alrededor de 1300-1500°C, para  
formar composiciones con las densidades actualmente preferi-  
das, en una gama comprendida, por ejemplo, entre el 60 y el  
5      95 % del valor teórico aproximadamente. No obstante, la den-  
sidad no es un factor crítico para conseguir el comportamien-  
to deseado del termistor en medios tales como los gases de  
escape de un automóvil.

10      Otros métodos de preparación de las composiciones para  
termistores de esta invención implican, en lugar de calentar  
la mezcla de óxidos, el calentamiento de una mezcla de sa-  
les, como, por ejemplo, disolviendo los óxidos separados en  
proporciones estequiométricas (es decir, una relación de  
15      tierra rara o itrio a hierro de 1:1 átomos-gramo aproxima-  
damente) en ácido clorhídrico, evaporando el agua, calentando  
lentamente a temperatura elevada, v.g. 600°C, seguido de sin-  
terización a temperatura todavía más elevada, v.g. 1400°C.  
Alternativamente, el óxido de tierra rara o el óxido de itrio  
puede disolverse en esta relación estequiométrica con hierro  
20      en ácido nítrico, seguido de evaporación y calentamiento co-  
mo antes.

25      Los termistores adecuados para uso en los sistemas de  
control de combustible de retroalimentación se fabrican con-  
venientemente durante los procesos antes citados de formación  
de astillas o gránulos, por ejemplo por inclusión durante la  
operación de prensado en molde de unos conductores separados  
tales como alambres de platino que después sirven como cone-  
xión eléctrica para comunicar el termistor con los otros ele-  
mentos del circuito de un sistema de control de combustible  
30      de retroalimentación. Una disposición preferida del detector

1 de oxígeno, del termistor y de los otros elementos del cir-  
cuito es la identificada en la solicitud de patente estado-  
unidense número de serie 839.704 antes citada (Temperature  
5 Compensated Resistive Exhaust Gas Sensor Construction), pre-  
sentada a nombre de Cermak y colaboradores el 5 de Octubre  
de 1977, que ilustra la disposición preferida del circuito.  
Esta disposición incluye una conexión eléctrica en serie en-  
tre el detector de oxígeno (v.g. óxido de titanio) y el ter-  
mistor, tal que cuando se aplica un voltaje de referencia a  
10 través de la conexión en serie, la señal de voltaje tomada  
en el punto central entre las astillas es representativa de  
la presión parcial de oxígeno, independientemente de la tem-  
peratura. Aunque la disposición eléctrica del detector de  
oxígeno, del termistor y de los otros elementos puede ser  
15 otra, esta conexión en serie permite ventajosamente utilizar  
una entrada de una fuente de voltaje constante para propor-  
cionar una salida variable de la señal del voltaje. Natural-  
mente, los termistores de esta invención pueden utilizarse  
solos, si se desea, para determinar la temperatura en me-  
20 dios de proporción variable de oxígeno o con detectores que  
detecten otros gases.

Los compuestos de praseodimio preferidos correspondien-  
tes a la fórmula  $\text{PrFeO}_3$ , por ejemplo donde la relación molar  
es, respectivamente, alrededor de 1:1:3, presentan especia-  
25 les ventajas sobre algunas otras composiciones de tierras  
raras cuando se utilizan como compensadores de temperatura  
para los detectores de oxígeno gaseoso de óxido de titanio,  
como los descritos en la patente estadounidense 3.886.785 y,  
especialmente, como termistores que sustituyen a los descri-  
30 tos en la solicitud de patente estadounidense 839.706 del

1 mismo asignatario (Thermistor Temperature Compensated Tita-  
nia Exhaust Gas Sensor), presentada a nombre de McDonald el  
5 de Octubre de 1977, que se incorpora aquí por referencia.  
5 Estas ventajas son debidas al hecho de que estas composicio-  
nes de termistores que contienen praseodimio pueden tener  
unas energías de activación que son comparables a las ener-  
gías de activación del óxido de titanio a temperaturas que  
corresponden a las observadas en los gases de escape de los  
motores de combustión interna.

10 Los termistores de esta invención pueden fabricarse en  
forma de gránulos como perlas, discos, cilindros, etc y, como  
se ha dicho anteriormente, contienen unos conductores eléctri-  
cos o contactos, por ejemplo de alambre de platino, que pre-  
feriblemente son prensados en la composición del termistor  
15 durante, por ejemplo, las operaciones de configuración o,  
alternativamente, son conectados de alguna otra forma, por  
ejemplo con platino u otra pasta conductora. Un método su-  
gerido de fabricación a gran escala de los termistores aquí  
descritos es similar al descrito en la patente estadounidense  
20 se 3.886.785.

Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de  
termistores de esta invención presentan tal insensibilidad a  
la presión parcial de oxígeno que reducen al mínimo la nece-  
sidad de un tratamiento especial para conseguir esta insen-  
sibilidad al oxígeno, aunque, sin embargo, este tratamiento  
25 no está excluído como, por ejemplo, el recubrimiento para  
aumentar la duración del termistor.

30 Se prevé la utilización de otros metales de transición  
como cobalto y manganeso solos o en combinación con hierro  
o en lugar del hierro en las composiciones para termistores

1 de esta invención, especialmente las que contienen un com-  
puesto correspondiente a la fórmula  $RFeO_3$ , donde R es el  
definido anteriormente y en particular si R es el praseodi-  
5 mio preferido, para producir no solamente una compensación  
de la temperatura prácticamente independiente de la presión  
parcial de oxígeno sino también las energías de activación  
deseadas que son compatibles con los detectores como los ob-  
tenidos a partir de óxido de titanio.

EJEMPLO 1

10 Se prepara el compuesto  $PrFeO_3$  calcinando una mezcla  
de  $Pr_6O_{11}$  (pureza 99,9 %, obtenido de la Research Chemical)  
y  $Fe_2O_3$  (pureza 99,9 %, obtenido de la Research Chemical) a  
1350°F durante una hora, seguido de molienda bajo acetona y  
subsiguiente calefacción a 1350°C durante 6 horas.

15 Para las medidas eléctricas, se prepararon probetas de  
cerámica en forma de gránulos cilíndricos, de 3 mm de diá-  
metro y 1 cm de longitud, mediante prensado en molde sin  
ligante y sinterización en navecillas de alúmina a 1400°C  
durante una hora. La resistividad eléctrica se midió median-  
20 te una técnica de 4 probetas. Las conexiones eléctricas a la  
muestra se realizaron uniendo alambres de platino con pasta  
de platino. Las muestras se montaron en el interior de una  
vasija de cuarzo que se introdujo en un horno. La presión  
parcial de oxígeno ( $pO_2$ ) en la atmósfera ambiente se estable-  
25 ció mediante varias mezclas gaseosas: mezclas de  $O_2/CO_2$  para  
 $pO_2 > 10^{-6}$  atm. y mezclas de  $CO/CO_2$  para  $pO_2 < 10^{-6}$  atm.

30 La Figura 1 muestra la dependencia de la resistividad  
eléctrica del  $PrFeO_3$  en la  $pO_2$  ambiente a dos temperaturas,  
700 y 900°C. La Figura 2 muestra la dependencia de la tempe-  
ratura de la resistividad en un ambiente de oxígeno puro.

1 La resistividad se calculó a partir de la resistencia y de  
las dimensiones geométricas de la muestra, sin corrección por  
la porosidad de la muestra. Se espera que para muestras con  
5 densidades mayores de alrededor del 80 % de la teórica, el  
valor sin corregir de la resistividad es mayor que el verda-  
dero valor en un factor de aproximadamente no más de 1,5.

La resistividad del  $\text{PrFeO}_3$  es independiente de las va-  
riaciones de  $p\text{O}_2$  a valores altos de  $p\text{O}_2$  ( $p\text{O}_2 > 10^{-4} - 10^{-6}$  atm.)  
y aumenta lentamente al disminuir  $p\text{O}_2$  para valores bajos de  
10  $p\text{O}_2$ . La resistividad del  $\text{PrFeO}_3$  disminuye al aumentar la  
temperatura con una energía de activación de alrededor de  
1,0 eV. A 620°C se observa una pequeña ruptura en la curva  
de log frente a  $1/T$ .

15 La Figura 3, obtenida a partir de ensayos que emplean  
medios con diferentes presiones parciales de oxígeno, corres-  
pondientes a unas relaciones de aire/combustible (A/C) que  
reproducen las observadas en los gases de escape de automóvi-  
les, ilustra la insensibilidad del termistor de  $\text{PrFeO}_3$  a la  
20 presión parcial de oxígeno. Las relaciones A/C fueron simu-  
ladas con la mezcla de gases antes descrita.

#### EJEMPLO 2

Se utilizó un medio de gases de escape simulados, em-  
pleando un mechero de propano, para obtener la resistencia  
en ohmios en función de la temperatura para un elemento ter-  
25 mistor de  $\text{PrFeO}_3$ , preparado como se ha descrito en el Ejem-  
plo 1, y un elemento detector de oxígeno de óxido de titanio  
preparado generalmente de acuerdo con el método descrito en  
la solicitud de patente estadounidense 839.701, presentada  
30 el 5 de Octubre de 1977 por Esper y colaboradores y titula-  
do "Catalytic Material Impregnated, Porous Variably Resisti-

1 ve Exhaust Gas Sensor and Method of Fabrication", que se  
incorpora aquí por referencia en cuanto a sus enseñanzas so-  
bre la manufactura. La Figura 4 muestra los resultados.

5 Como puede verse, las variaciones de resistencia  
de los dos elementos con la temperatura pueden hacerse coin-  
cidir y la dependencia del termistor del oxígeno es despre-  
ciablemente pequeña en comparación con el elemento de óxi-  
do de titanio. Para estos ensayos, los gases de escape si-  
mulados se obtuvieron con un mechero de propano y la medida  
10 de las resistencias de los elementos de óxido de titanio y  
termistor se realizó por técnicas convencionales.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1.- Un método de preparación de termistores que  
detectan la temperatura en un medio a presión variable de  
oxígeno, que comprenden: a) un metal de transición seleccio-  
nado entre el grupo formado por hierro, cobalto, manganeso  
y mezclas de los mismos: b) una o más tierras raras de la  
20 serie de los lantánidos o itrio y (c) oxígeno, en una rela-  
ción molar respectiva de 1:1:3 aproximadamente cuyo método  
consiste en:

(a) mezclar un compuesto seleccionado entre óxidos  
y sales de las tierras raras o de itrio y un compuesto se-  
25 leccionado entre óxidos y sales de hierro, en una relación  
de átomos-gramo de 1:1 aproximadamente de tierras raras o  
itrio a hierro;

(b) sinterizar a una temperatura superior a unos  
30 1000° C. y,

(c) incorporar por lo menos dos conductores sepa-

1 rados a la composición para termistores.

2.- Un método según la reivindicación 1, donde la tierra rara comprende praseodimio.

5 3.- Un método según la reivindicación 2, donde los conductores comprenden platino.

4.- Un método según la reivindicación 1, donde el metal de transición comprende hierro.

10 5.- Un método según la reivindicación 1, donde el termistor comprende un compuesto correspondiente a la fórmula  $\text{PrFeO}_3$ .

6.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO DE PREPARACION DE TERMISTORES QUE DETECTAN LA TEMPERATURA EN UN MEDIO A PRESION VARIABLE DE OXIGENO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 5 de diciembre 1.978

20 BERNARDO UNGRIA

p.p.



25

30

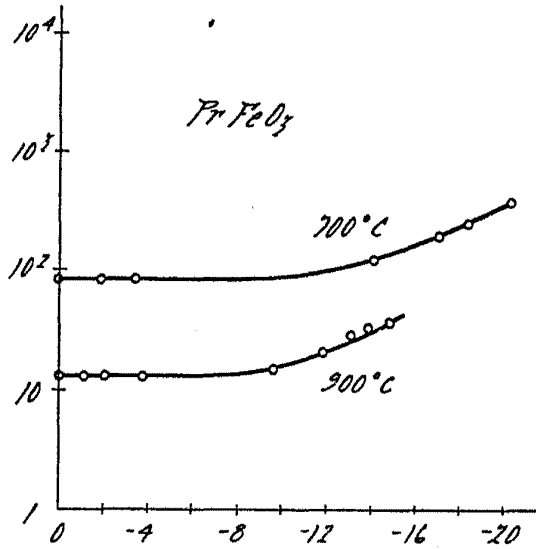
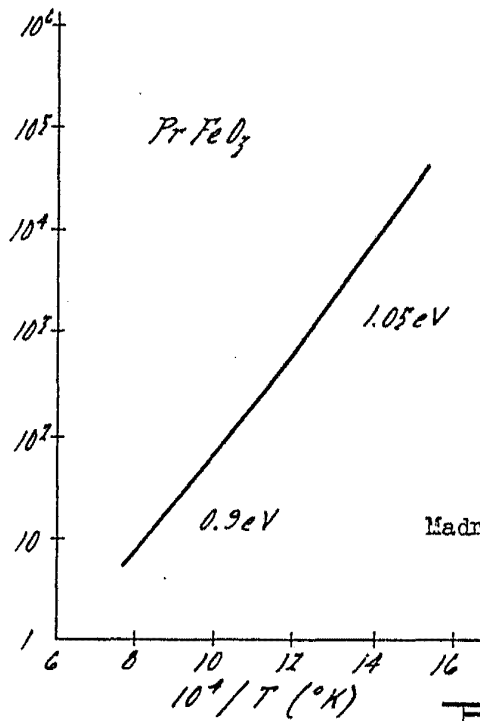


Fig. 1.



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 Diciembre 1.978

BERNARDO UNGRÍA

P.P.

Fig. 2.

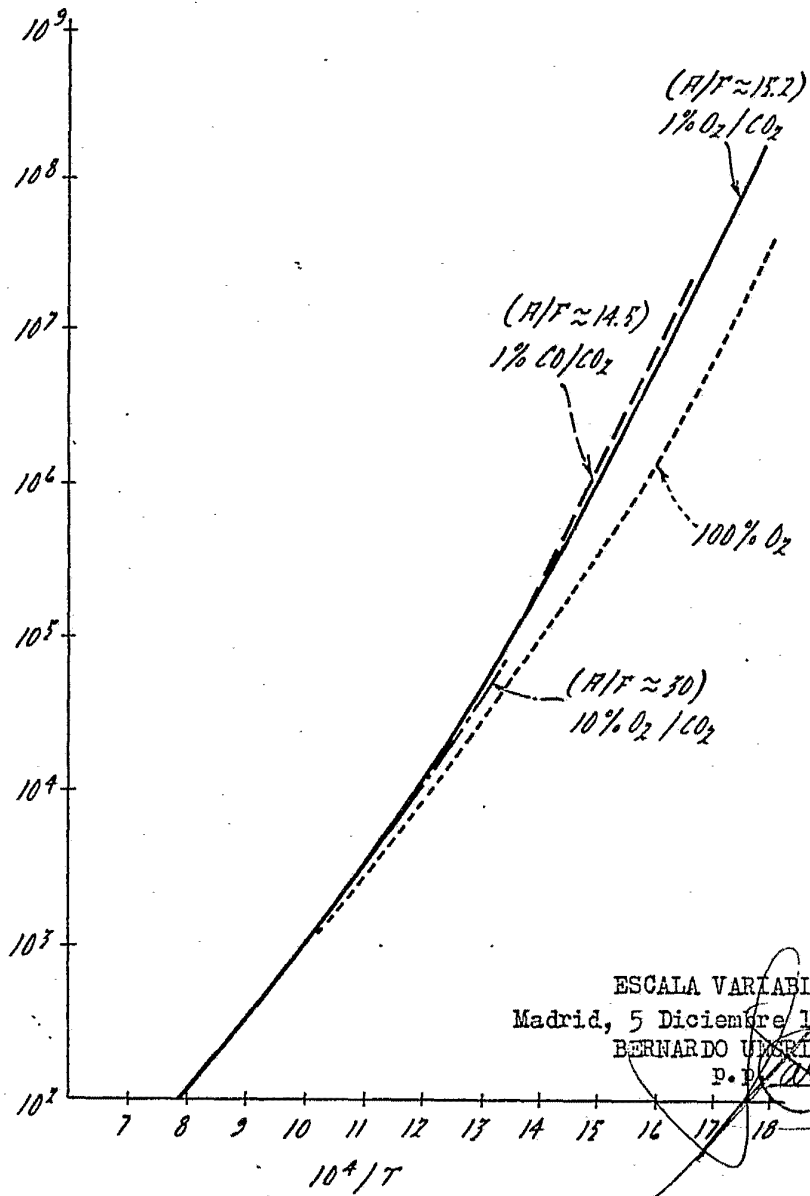


Fig. 3.

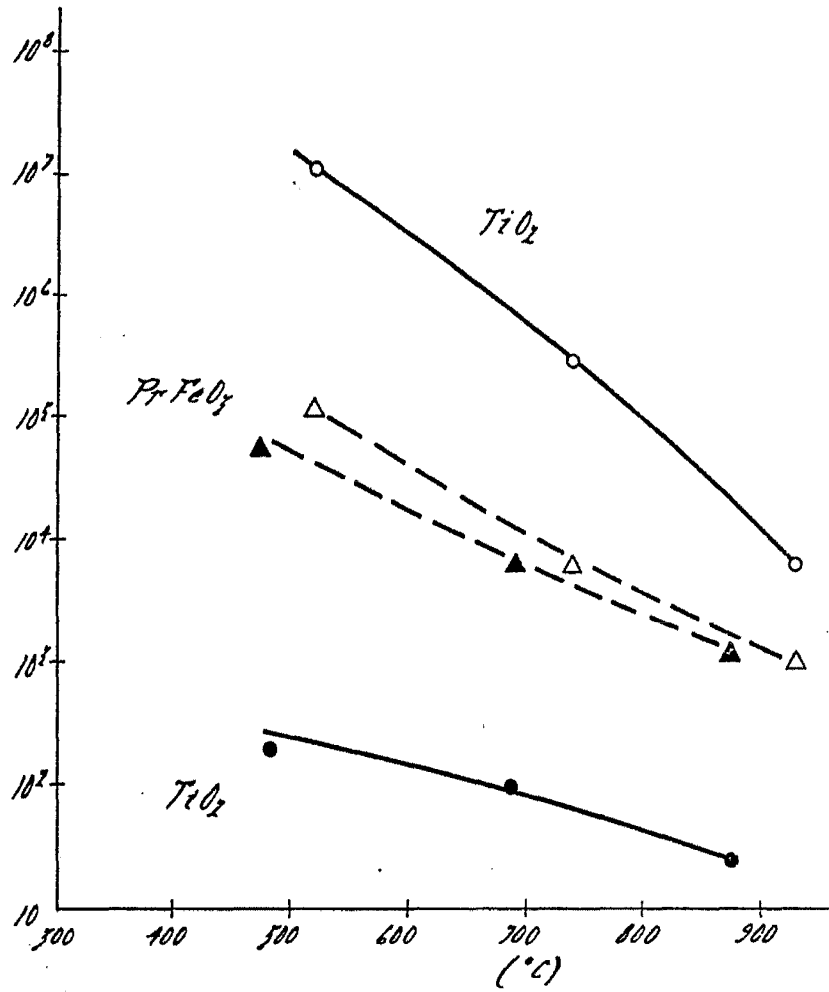


FIG. 4.

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 Diciembre de 1.973  
BERNARDO UNGRIA

P.P.