(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 676 021**

(51) Int. Cl.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***B22F 1/02*** | (2006.01) | ***H01B 1/16*** | (2006.01) |
| ***B22F 1/00*** | (2006.01) | ***H01B 1/22*** | (2006.01) |
| ***B22F 9/04*** | (2006.01) | ***H01B 5/00*** | (2006.01) |
| ***C22C 1/04*** | (2006.01) | ***H01B 13/00*** | (2006.01) |
| ***C22C 1/10*** | (2006.01) | | |
| ***C22C 5/04*** | (2006.01) | | |
| ***C22C 32/00*** | (2006.01) | | |
| ***G01N 27/407*** | (2006.01) | | |
| ***H01B 1/02*** | (2006.01) | | |
| ***H01B 1/08*** | (2006.01) | | |

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2012** **PCT/JP2012/074469**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013** **WO13047465**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2012** **E 12835424 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018** **EP 2763143**

(54) Título: **Partículas conductoras, pasta metálica y electrodo**

(30) Prioridad:

**27.09.2011 JP 2011210381**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**16.07.2018**

(73) Titular/es:

**TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K. (100.0%)**
**7-3, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku**
**Tokyo 100-6422, JP**

(72) Inventor/es:

**HOSOI, TAKUYA;**
**OKAMOTO, NOBUHISA y**
**SAKAIRI, KOICHI**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 676 021 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Partículas conductoras, pasta metálica y electrodo

### Antecedentes de la invención

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a una partícula electroconductora para formar diversos tipos de electrodos tales como electrodos de sensor, electrodos de dispositivo de calentamiento y electrodos de alambre de plomo, y además a una pasta metálica para formar un electrodo usando la partícula electroconductora.

### Descripción de la técnica relacionada

En la fabricación de electrodos de sensor de diversos tipos de sensores de gas tales como sensores de oxígeno, sensores de NOx y sensores de temperatura para gases de escape, electrodos de dispositivo de calentamiento y similares, la fabricación se lleva a cabo generalmente mediante aplicación de una pasta metálica que contiene un polvo metálico conductor sobre un sustrato por medio de uno de diversos tipos de métodos tales como serigrafía y combustión de la pasta metálica aplicada. Con frecuencia, se usa una forma de pasta metálica debido a que la pasta metálica resulta preferida, desde el punto de vista de que se puede hacer frente a un patrón complicado de un electrodo, y además desde el punto de vista de eficacia de fabricación en la que se puede fabricar un sustrato de forma simultánea mediante aplicación y combustión de una pasta metálica sobre una lámina verde para la formación de un sustrato cerámico.

Como pasta metálica para la formación de un electrodo, se usa convencionalmente una pasta metálica en la que se mezclan una partícula electroconductora tal como un metal precioso y un polvo cerámico tal como $Al_2O_3$ o $ZrO_2$ en un disolvente. La mezcla de un polvo cerámico en una pasta metálica, cuando se fabrican un sustrato y un electrodo mediante aplicación y combinación de una pasta metálica sobre una lámina verde como se ha descrito anteriormente, es para mejorar la adherencia del electrodo mediante la corrección de la diferencia de la tasa de contracción entre la pasta metálica y la lámina verde y eliminando el problema de alabeo y deformación del sustrato debido a la diferencia en la tasa de contracción. Además, la mezcla de un polvo cerámico en una pasta metálica también exhibe la ventaja de la capacidad de evitar la sobre-sinterización de la partícula electroconductora en la combustión.

No obstante, el polvo cerámico, al tiempo que garantiza la aptitud de conformación de una película de electrodo como se ha descrito anteriormente, eleva el valor de resistencia de la película de electrodo fabricada, y es probable que convierta el valor de resistencia en un valor considerablemente más elevado que un electrodo de un metal voluminoso. Por tanto, el uso de un polvo cerámico no resulta preferido, desde el punto de vista de propiedad como material precursor de un electrodo, no obstante, si no se mezcla material cerámico o se mezcla demasiada cantidad del mismo, la propia formación de un electrodo se convierte en imposible y, de este modo, no existe elección alguna sino mezclar el material cerámico como en la situación real.

La importancia de la mezcla de un polvo cerámico en la pasta metálica para formar un electrodo tiene también un aspecto de garantizar la durabilidad de la película de electrodo. La durabilidad del electrodo es una propiedad requerida, por ejemplo, en una película de electrodo expuesta a una temperatura elevada de un electrodo de dispositivo de calentamiento o similar, y una película de electrodo que tiene pobre durabilidad tiene riesgo de provocar ruptura del alambre en un tiempo relativamente corto. A continuación, aunque se pueda mejorar la durabilidad de la película de electrodo mediante el aumento de la cantidad de un polvo cerámico mezclado, existe demanda de reducción de la cantidad de polvo cerámico mezclado, desde el punto de vista de reducción del valor de resistencia, como se ha comentado con anterioridad.

### Documentos de la técnica anterior

Bibliografía de patente

Bibliografía de patente 1: Patente japonesa Nº. 3510050

Bibliografía de patente 2: Documento DE 10 2010 001 567 A1

### Sumario de la invención

### Problemas a solucionar por medio de la invención

La presente invención toma en consideración la situación anteriormente mencionada, y proporciona una partícula electroconductora que constituye una pasta metálica a partir de la cual se puede fabricar una película de electrodo de baja resistencia y excelente durabilidad y excelente en cuanto a adherencia y aptitud de conformación a un sustrato. La presente invención también tiene el objetivo de proporcionar una pasta metálica utilizando dicha partícula conductora.

**Medios para solucionar los problemas**

Los presentes inventores estudiaron en primer lugar un proceso de combustión cuando se prepara una pasta metálica convencional para dar lugar a una película de electrodo. La pasta metálica convencional está en un estado en el que las partículas electroconductoras y las partículas cerámicas se dispersan de forma individual en un disolvente, y se someten a combustión para sinterizar y unir las partículas electroconductoras para, de este modo, garantizar la continuidad como electrodo, pero la sinterización del polvo cerámico también está provocada en la combustión de la pasta metálica. En este caso, dado que existe una diferencia de temperatura entre la temperatura de sinterización de las partículas electroconductoras (metal) y la temperatura de sinterización del polvo cerámico, y la temperatura de sinterización de las partículas electroconductoras es más baja, la sinterización de las partículas electroconductoras está provocada preferentemente en el proceso de sinterización. Por tanto, las partículas cerámicas no sinterizadas en las proximidades de las partículas electroconductoras experimentan agregación, a medida que son expulsadas hacia afuera de las partículas electroconductoras en las que está dando comienzo por primera vez la sinterización. Es decir, la pasta metálica convencional provoca un estado en el que las partículas electroconductoras y las partículas cerámicas se dispersan de forma inhomogénea en el proceso de sinterización. A continuación, si la sinterización del material cerámico transcurre en dicho estado inhomogéneo, las partículas cerámicas se vuelven gruesas como consecuencia de ello.

Los presentes inventores han considerado que la adquisición de una naturaleza gruesa por parte de la partícula cerámica como se ha comentado anteriormente, es un factor que eleva la resistencia de la película de electrodo. Dicha naturaleza gruesa de la partícula cerámica es más probable que tenga lugar cuando aumenta la cantidad de polvo cerámico mezclado. Es cierto que resulta necesario un polvo cerámico para garantizar la adherencia de un electrodo, y no se considera la exclusión completa del polvo cerámico con respecto a la pasta metálica como una medida preferida. A continuación, los presentes inventores han estudiado el hallazgo de una pasta metálica que contenga partículas cerámicas en un estado fino también después de la combustión.

Como resultado del estudio, los presentes inventores no han concebido la constitución de dicha pasta metálica en la cual se dispersan por separado una partícula electroconductora y un polvo cerámico en un disolvente como en las pastas convencionales, sino la constitución en la que el material cerámico se une a la partícula electroconductora y el resultado se dispersa en un disolvente. De este modo, los presentes inventores han descubierto que las partículas cerámicas finas se dispersan en las partículas electroconductoras en estado de unión del material cerámico y la partícula electroconductora.

Para solucionar el problema anterior, la presente invención es una partícula electroconductora para la formación de un electrodo basado en una partícula de metal precioso basado en Pt o aleación de Pt y que tiene un diámetro medio de partícula de 50 a 150 nm, una primera partícula cerámica basada en $Al_2O_3$ o $ZrO_2$ dispersado en la partícula de metal precioso y que tiene un diámetro medio de partícula de 5 a 50 nm, y una segunda partícula cerámica basada en $Al_2O_3$ o $ZrO_2$ unido a una periferia externa de la partícula de metal precioso y que tiene un diámetro medio de partícula de 5 a 50 nm, en el que el volumen de la primera partícula cerámica dispersada en la partícula de metal precioso es de un 0,5 a un 15 % en volumen, basado en la partícula electroconductora completa.

La presente invención divulga una partícula electroconductora en una pre-etapa para preparar una pasta, y es una partícula electroconductora en la que se unen una partícula de metal precioso y una partícula cerámica, y la partícula cerámica, como partícula dispersada, se dispersa en la partícula de metal precioso como matriz. La partícula de metal precioso de acuerdo con la presente invención está en un estado en el que todas las partículas cerámicas se encuentran en un estado completamente confinado en el interior de la partícula de metal precioso. En una pasta metálica que usa la presente invención, aunque la sinterización preferida de la partícula de metal precioso, que tiene temperatura de sinterización baja, está provocada en el proceso de sinterización, no se provoca ningún movimiento de la partícula cerámica en esta etapa, y se mantiene el estado como tal hasta completar la sinterización de la partícula de metal precioso. Por tanto, la partícula cerámica de la partícula de metal precioso está en estado fino también en la película de electrodo, y nunca provoca un factor de aumento del valor de resistencia. Dicha partícula cerámica fina además presenta la función como material de refuerzo de la dispersión de la película de electrodo, y por consiguiente, aumenta la durabilidad.

En la partícula electroconductora de acuerdo con la presente invención, las partículas cerámicas se dispersan en el interior de una partícula de metal precioso, y las partículas cerámicas se unen de forma simultánea a (son transportadas sobre) una periferia de la partícula de metal precioso. La importancia de que las partículas cerámicas sean transportadas sobre una periferia de la partícula de metal precioso recae en el complemento de la actividad del material cerámico en el interior de la partícula electroconductora. De igual forma en la presente invención, las partículas cerámicas dispersadas en el interior de la partícula de metal precioso tienen una función de mejora de la adherencia con un sustrato y otras funciones como en las tecnologías convencionales. Es cierto, pero la incorporación de las partículas cerámicas en una cantidad suficiente para exhibir la acción anteriormente mencionada de forma suficiente en el interior de la partícula de metal precioso resulta difícil, y la formación de un electrodo posiblemente se complica con el estado como tal. Posteriormente, la unión complementaria de partículas cerámicas sobre la periferia de una partícula de metal precioso puede garantizar las partículas cerámicas en una cantidad suficiente de forma que se asegure la aptitud de conformación. Las partículas cerámicas sobre la periferia de la partícula de metal precioso, dado que se encuentran en un estado de unión con la partícula de metal precioso,

pueden moverse juntas con la partícula de metal precioso también en el proceso de sinterización de una pasta metálica. Por tanto, no existe riesgo alguno de que las partículas cerámicas dispersadas de forma individual experimenten siterización y adquieran naturaleza gruesa, como en las tecnologías convencionales. En la presente invención, aunque se provoque más o menos sinterización, la naturaleza gruesa apenas tiene lugar en un grado en el que el valor de resistencia se vea aumentado de forma excesiva.

Como se ha descrito anteriormente, en la partícula electroconductora de acuerdo con la presente invención, la dispersión de las partículas cerámicas en el interior de una partícula de metal precioso evita el engrosamiento de las partículas cerámicas cuando se prepara una película de electrodo y, de este modo, reduce el valor de resistencia de la partícula electroconductora, y mejora la durabilidad de la partícula electroconductora por medio de refuerzo-dispersión de las partículas cerámicas finas. Además, con el fin de garantizar la aptitud de conformación de una película de electrodo, las partículas cerámicas se unen sobre la periferia de una partícula de metal precioso para complementar las partículas cerámicas en una forma que no aumente el valor de resistencia.

A continuación, se describe la presente invención con más detalle. En una partícula electroconductora de acuerdo con la presente solicitud, la partícula de metal precioso comprende Pt o una aleación de Pt. Estos metales son buenos en cuanto a electroconductividad y también son excelentes en cuanto a resistencia térmica. Entre los distintos tipos de sensores, se encuentran los usados a temperaturas elevadas como en los sensores de gases de escape para automóviles, estos metales son apropiados como material de electrodo. El que se usa entre Pt y aleación de Pt como partícula de metal precioso se puede escoger de acuerdo con la aplicación y las propiedades requeridas. El Pt tiene una resistencia térmica más baja que la aleación de Pt, y es apropiado para aplicaciones tales como electrodos de sensor y electrodos de alambre de plomo, lo cual requiere en primer lugar una resistencia baja. Por el contrario, la aleación de Pt tiene una resistencia bastante más elevada que Pt, pero la aleación de Pt tiene un coeficiente de temperatura de resistencia (TCR) bajo, y resulta apropiado para aplicaciones tales como electrodos de dispositivo de calentamiento. En este caso, como aleación de Pt, un metal para formar una aleación con Pt es preferentemente Pd, Au, Ag y Rh. Se prefiere una aleación de Pt-Pd, que contenga Pd, ya que tiene buena afinidad por el material cerámico para convertirse en un sustrato, y también desde el punto de vista de que la humectabilidad es buena cuando se prepara la aleación en una pasta. En este caso, se hace que el contenido de Pd en la aleación de Pt-Pd sea preferentemente de un 30 % en peso o menos. Esto es porque el contenido de Pd es excesivamente elevado, es probable que se deposite óxido de Pd en el proceso de combustión, y la fiabilidad del electrodo resultante disminuya.

Se hace que el diámetro medio de la partícula de metal precioso sea de 50 a 150 nm. Las partículas que tienen un diámetro demasiado fino, tal como menor de 50 nm, dificultan la fabricación de una película de electrodo gruesa. Por el contrario, el caso en el que se supera 150 nm no resulta preferido ya que se produce un fallo en la capacidad de dispersión cuando las partículas se preparan para dar lugar a un pasta metálica.

Una partícula cerámica (primera partícula cerámica) dispersada en la partícula de metal precioso comprende un material cerámico de $Al_2O_3$ o $ZrO_2$. Este es el resultado de la aptitud de unión a un sustrato cerámico objeto de consideración. Se provoca que el diámetro medio de la partícula cerámica sea de 5 a 50 nm. El caso de un tamaño menor de 5 nm no resulta preferido, ya que surge el temor de la disminución de la temperatura de sinterización debido a la influencia del efecto de tamaño; y las partículas cerámicas que superan 50 nm no resultan preferidas debido a que su capacidad de dispersión en una partícula de metal precioso falla y no es posible anticipar el refuerzo-dispersión.

Por otra parte, una partícula cerámica (segunda partícula cerámica) a unir a la periferia externa de la partícula de metal precioso comprende $Al_2O_3$ o $ZrO_2$ como partícula cerámica dispersada en el interior de la partícula de metal precioso, y se hace que el diámetro medio de partícula de la misma sea de 5 a 50 nm. El diámetro medio de partícula menor de 5 nm no resulta preferido ya que surge el temor de disminución de la temperatura de sinterización como en el caso anterior. Aunque no se anticipe que la partícula cerámica objeto de unión a una periferia externa de la partícula de metal precioso proporcione el refuerzo-dispersión, el tamaño de partícula mayor de 50 nm no resulta preferido ya que surge el temor de engrosamiento por medio de sinterización.

En cualquier caso, es preferible $Al_2O_3$ distribuido de forma general y que tenga una pureza de un 90 % en peso o más; y $ZrO_2$ es zirconia pura y además de circonia estabilizada en la que se añaden diversos porcentajes de óxidos tales como itria y calcia. En este caso, además de $Al_2O_3$ y $ZrO_2$, los óxidos de hafnio, cesio, titanio, tántalo, magnesio y similares pueden actuar como partícula cerámica de la presente invención. No obstante, considerando la facilidad de suministro del material el coste y similares, se prefiere $Al_2O_3$ o $ZrO_2$.

La cantidad total de partícula cerámica presente en la partícula electroconductora de acuerdo con la presente invención, es decir, la suma de la cantidad de partícula cerámica dispersada en la partícula de metal precioso y la cantidad de partícula cerámica transportada en la periferia de la partícula de metal precioso es preferentemente de un 2 a un 40 % en volumen, basado en la partícula electroconductora global. Esto es porque, con una cantidad total menor de un 2 % en volumen, se hace difícil garantizar la adherencia al sustrato, que es el motivo de uso de la partícula cerámica, y similares, y es probable que tenga lugar la exfoliación del sustrato y la deformación de la pasta metálica cuando se somete la pasta metálica a combustión. Esto es también porque cuando la cantidad total supera un 40 % en volumen, incluso considerando un efecto de eliminación del engrosamiento de las partículas cerámicas

de la presente invención, el valor de resistencia de la película de electrodo se vuelve excesivamente elevado, y no es posible proporcionar la electroconductividad. En este caso, el intervalo preferido de la cantidad total de la partícula cerámica es de un 5,0 a un 35 % en volumen.

En este caso, se hace que la cantidad de partícula cerámica dispersada en una partícula de metal precioso sea de un 0,5 a un 15 % en volumen, basado en la partícula electroconductora global. Esto es porque con una cantidad menor de un 0,5 % en volumen, el grado de dispersión de la película de electrodo tras la combustión es bajo y no se puede exhibir de forma suficiente el efecto de mejora de la durabilidad. Esto es debido a que cuando la cantidad supera un 15 % en volumen, la resistencia aumenta. Una cantidad más preferida de la partícula cerámica dispersada en la partícula de metal precioso es de un 1,0 a un 12 % en volumen.

A continuación, se describe el método de fabricación de una partícula de electroconductora definida por medio de la reivindicación 5. Una partícula electroconductora de acuerdo con la presente solicitud tiene una constitución en la que se dispersa un material cerámico, es decir, un óxido metálico en un metal precioso en forma de matriz. Como método de fabricación de dicho material en el que se dispersa un óxido, aunque generalmente se conoce un método de oxidación interna, no se puede usar el método de oxidación interna para dispersar un óxido en una partícula fina de metal precioso como matriz de la presente invención. El método de oxidación interna es un método en el que una aleación de un metal se convierte en una matriz y un metal que debe convertirse en una fuente metálica de un óxido objeto de dispersión se calienta en una atmósfera oxidante, pero en el caso en el que aplica dicho medio a una partícula fina como en la presente invención, se segrega el óxido y se deposita sobre la superficie en forma de polvo, y el óxido apenas se mantiene en estado dispersado en el interior del polvo.

Los presentes inventores han descubierto que: se fabrica una partícula compuesta que tiene una estructura de núcleo/cubierta formada por una partícula de metal precioso y una cubierta cerámica de tipo vaina que cubre al menos una parte de la partícula de metal precioso, y se somete a tratamiento térmico; de este modo, se generan enlaces entre las partículas de metal precioso de las partículas compuestas y el material de tipo cubierta se infiltra y se dispersa, de forma fina, en la partícula de metal precioso al mismo tiempo. A continuación, los presentes inventores han descubierto un método de fabricación de una partícula electroconductora de acuerdo con la presente solicitud mediante la utilización de este fenómeno. Es decir, un método de fabricación de una partícula electroconductora de acuerdo con la presente solicitud implica la fabricación de una partícula compuesta que tiene una estructura de núcleo/cubierta formada por una partícula de metal precioso que comprende Pt o una aleación de Pt y un material cerámico de tipo cubierta que cubre al menos una parte de la partícula de metal precioso y que contiene $Al_2O_3$ y $ZrO_2$ y posteriormente calentar la partícula compuesta a un valor de 650 a 1200 ºC.

En este caso, preferentemente una partícula compuesta que tiene una estructura de núcleo/cubierta que es un precursor de una partícula electroconductora de acuerdo con la presente solicitud tiene un diámetro medio de partícula de 30 a 100 nm. El tratamiento térmico de formación de las partículas dispersadas es para provocar la unión y la granulación de las partículas de metal precioso y para provocar que el diámetro de partícula de las partículas electroconductoras objeto de fabricación se encuentre dentro de un intervalo razonable. La cantidad de material de tipo cubierta de la partícula compuesta que cubre la partícula de metal precioso es preferentemente de un 2 a un 40 % en volumen, basado en la partícula compuesta total. Esto es también para hacer que la cantidad de material cerámico de la partícula electroconductora objeto de fabricación se encuentre dentro de un intervalo razonable.

La fabricación de una partícula compuesta que tiene una estructura de núcleo/cubierta puede utilizar reacción en fase gas en una atmósfera de temperatura elevada. Este método implica la mezcla de un metal o polvo de aleación para convertirse en una partícula de metal precioso y un polvo cerámico para convertirse en una cubierta, descargando el polvo mezclado en una atmósfera de temperatura elevada igual o mayor que los puntos de ebullición de ambos componentes, enfriando el polvo mezclado descargado y recuperando el polvo fino producido. En este momento, la atmósfera de temperatura elevada para descargar los polvos como materias primas es preferentemente por medio de una atmósfera de plasma. La cantidad de material cerámico se puede ajustar por medio de la regulación de la relación del mismo en el polvo mezclado en la etapa de fabricación de la partícula compuesta.

El motivo de que la temperatura de tratamiento térmico de una partícula compuesta sea de 650 a 1.200 ºC es porque con una temperatura menor de 650 ºC, los enlaces de las partículas de metal precioso apenas se generan, y por consiguiente, no es posible fabricar una partícula electroconductora. El motivo es también porque con una temperatura mayor de 1.200 ºC, la partícula electroconductora experimenta engrosamiento, lo cual no resulta preferido. En este caso, en el tratamiento térmico, el tiempo de calentamiento es preferentemente de 0,5 a 10,0 horas.

La pasta metálica que usa la partícula electroconductora de acuerdo con la presente invención viene definida por la reivindicación 8; se obtiene por medio de mezcla de la partícula electroconductora y un disolvente. En la presente invención, la mezcla de polvo cerámico (frita) esencial como constitutivo de las pastas metálicas convencionales no resulta esencial. Los disolventes apropiados para la fabricación de la pasta metálica de la presente invención son los habituales, tales como etilen glicol, propilen glicol, etil celosolve, butil celosolve, éter monofenílico de etilen glicol, éter monometílico de etilen glicol, alcohol bencílico, queroseno, parafina, tolueno, ciclohexanona, γ-butirolactona, etil metil cetona, N-metilpirrolidona, N-dimetilformamida, N-metilacetoamida, N,N-dimetilacetoamida, butil carbitol, aceite

de turpentina, α-terpineol, terbineol y similares, y un disolvente tal como α-terpineol resulta apropiado.

Preferentemente, la cantidad de una partícula electroconductora mezclada es de un 4,0 a un 40 % en volumen, con respecto a la pasta total. Esto es porque con una cantidad mezclada menor de un 4,0 % en volumen, la película de electrodo se vuelve demasiado fina, y con una cantidad mezclada superior a un 40 % en volumen, la conversión de la partícula electroconductora en una pasta se vuelve difícil.

Se puede añadir de forma adicional una resina normalmente usada a una pasta metálica con el fin de hacer que la pasta metálica tenga viscosidad y tixotropía. Normalmente, la resina es una resina natural, resina basada en amina, resina alquídica y similares. En particular, una resina tal como etil celulosa resulta apropiada.

En el caso en el que se fabrique un electrodo con la pasta para formación de un electrodo, la temperatura de combustión es de 1.300 a 1.600 ºC. Esto es porque se puede obtener un electrodo que tenga un bajo valor de resistencia por medio de sinterización suficiente. Una película de electrodo formada de este modo está en un estado en el que las partículas cerámicas finas (partículas de $Al_2O_3$, partículas de $ZrO_2$) están dispersadas, y específicamente, la mitad o más de las partículas cerámicas tienen un tamaño de 300 nm o menor.

**Efectos ventajosos de la invención**

Tal y como se ha descrito hasta el momento, la partícula electroconductora de acuerdo con la presente invención se aplica a una pasta metálica, y se somete a combustión, pudiéndose formar de este modo una película de electrodo que tiene partículas cerámicas finas dispersadas en la misma y que tiene baja resistencia y excelente durabilidad. La pasta metálica de acuerdo con la presente invención se puede adaptar a cualquier película de electrodo o películas gruesas y películas finas, dado que la reducción de resistencia permite que la reducción del espesor de la película de electrodo tenga la misma durabilidad que las películas convencionales, la pasta metálica conduce a la reducción de la cantidad a usar de un metal precioso tal como Pt y a la reducción de costes de los dispositivos electrónicos.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

Primera Realización: A continuación, se describe una realización de acuerdo con la presente invención. Se fabricó una partícula electroconductora en la que se dispersó $Al_2O_3$ como partícula cerámica y se transportó sobre Pt como partícula de metal precioso, y se formó una pasta metálica y se sometió a combustión de este modo para obtener un electrodo, y se midió el valor de resistencia del electrodo. También se evaluó la durabilidad de la película de electrodo.

(A) Fabricación de una partícula electroconductora

(i) Fabricación de una partícula compuesta

Se mezclaron un polvo de Pt de 10 nm de diámetro medio de partícula y un polvo de $Al_2O_3$ de 10 nm de diámetro medio de partícula por medio de un mezclador de tipo-V para, de este modo, preparar un polvo mezclado homogéneo (la cantidad del material cerámico con respecto al polvo mezclado total fue de un 15 % en volumen). La relación de mezcla en este momento corresponde a una cantidad de cubierta de $Al_2O_3$ de un polvo de partícula compuesta añadido. A continuación, se descargó el polvo mezclado en una atmósfera de plasma en una atmósfera de argón en un aparato de plasma térmico con inducción de alta frecuencia. Se recuperó un polvo fino generado con un filtro. Por medio de la etapa anterior, se obtuvo un polvo de partícula compuesta que tuvo una estructura de núcleo/cubierta de Pt como partícula de metal precioso y $Al_2O_3$ como cubierta. Para el polvo de partícula compuesta en este momento, se leyó el tamaño (tamaño máximo) de la partícula a partir de una fotografía TEM, y el diámetro de partícula de la partícula de metal precioso fue de 25 nm y el diámetro de partícula de la partícula compuesta total fue de 30 nm.

(ii) Fabricación (tratamiento térmico) de un partícula electroconductora

Se sometió a tratamiento térmico el polvo de partícula compuesto por una estructura de núcleo/cubierta fabricada anteriormente para, de este modo, fabricar una partícula electroconductora. Se ajustó la temperatura de tratamiento térmico en 950 ºC y se ajustó el tiempo de tratamiento térmico en 1 hora. Este tratamiento térmico fabricó la partícula electroconductora en la que se dispersaron partículas de $Al_2O_3$ en una partícula de Pt, y las partículas de $Al_2O_3$ se transportaron sobre la periferia externa de la partícula de Pt. Se observó el corte transversal de la partícula electroconductora por medio de SEM, y se calculó que el diámetro medio de partícula de la partícula de Pt fue de 100 nm; el diámetro medio de partícula de la partícula de $Al_2O_3$ sobre la periferia externa de la partícula de Pt fue de 25 nm; y el diámetro medio de partícula de la partícula de $Al_2O_3$ dispersada en el interior de la partícula de Pt fue de 15 nm. Se calculó que el contenido de partículas de $Al_2O_3$ dispersadas en la partícula de Pt fue de un 1,5 % en volumen a partir de la conversión de área del corte transversal.

(B) Fabricación de una pasta para la formación de un electrodo

Se introdujo la partícula electroconductora fabricada anteriormente en un alcohol de éster como disolvente orgánico; se mezcló de forma adicional un tensioactivo basado en diamina y etil celulosa; y se homogeneizó la mezcla y se amasó por medio de un molino de tres rodillos para, de este modo, preparar una pasta. Se observó que la partícula electroconductora mezclada fue de un 25 % en volumen.

(C) Fabricación de un electrodo

Se aplicó la pasta metálica fabricada anteriormente por medio de serigrafía sobre una lámina verde de alúmina de un 99 % en peso. Se secó posteriormente la pasta de metal aplicada a 80 ºC durante 20 minutos, y se sometió a un tratamiento de combustión a 1.500 ºC durante 1 hora para, de este modo, fabricar una película de electrodo (espesor de película: 15 µm).

Además de lo anterior, se fabricaron partículas electroconductoras variando la cantidad del material cerámico, y se fabricaron películas de electrodo a partir de las mismas. El método de fabricación de las partículas electroconductoras fue básicamente el mismo que anteriormente, y se obtuvieron los polvos de partículas compuestas variando la cantidad de polvo de $Al_2O_3$ mezclado junto con el polvo de Pt por medio del método de reacción en fase gas. A continuación, se sometieron los polvos de partículas compuestas a un tratamiento térmico para, de este modo, fabricar partículas electroconductoras. A continuación, se fabricaron las pastas y los electrodos, como se ha comentado con anterioridad.

Se fabricaron de forma adicional las pastas metálicas convencionales que tenían un polvo de Pt y un polvo cerámico mezclados por separado (Ejemplos Convencionales 1 a 3). Se usaron un polvo de Pt de 0,7 µm de diámetro de partícula como polvo de Pt y un polvo de $Al_2O_3$ de 0,3 µm de diámetro de partícula como polvo cerámico, y se usaron el mismo disolvente y los otros componentes como anteriormente; se fabricaron pastas metálicas variando la cantidad de material cerámico mezclado, y se fabricaron los electrodos.

Se midieron los valores de resistencia de las películas de electrodo fabricadas durante la etapa anteriormente mencionada, con un multímetro digital por medio de un método de 4 terminales. Se llevó a cabo un ensayo de resistencia para evaluar la durabilidad de los electrodos. El ensayo de resistencia se llevó a cabo activando un electrodo sobre un sustrato para, de este modo, tratar térmicamente el sustrato a 1.200 ºC, y midiendo el tiempo hasta que se produjo la ruptura del alambre. La Tabla 1 muestra los resultados de este ensayo.

[Tabla 1]

| | Cantidad de $Al_2O_3$ | Valor de Resistencia (mΩ/□/10 µm) | | Ensayo de Resistencia (h) |
|---|---|---|---|---|
| | | Temperatura ambiente | 1000 ºC | |
| Ejemplo 1 | 5 % en volumen | 19 | 75 | 290 |
| Ejemplo 2 | 15 % en volumen | 22 | 86 | 652 |
| Ejemplo 3 | 20 % en volumen | 32 | 126 | 380 |
| Ejemplo 4 | 40 % en volumen | 120 | 471 | 298 |
| Ejemplo Comparativo 1 | 45 % en volumen | ∞ | ∞ | - |
| Ejemplo Convencional 1 | 5 % en volumen | 18 | 71 | 50 |
| Ejemplo Convencional 2 | 15 % en volumen | 24 | 94 | 74 |
| Ejemplo Convencional 3 | 40 % en volumen | 43 | 169 | 220 |

∞: No mesurable debido al valor excesivo de resistencia (no se llevó a cabo el ensayo de resistencia)

Resulta evidente a partir de la Tabla que una película de electrodo fabricada a partir de una pasta metálica que usa una partícula electroconductora de acuerdo con cada Ejemplo mejora mucho más en cuanto a durabilidad a alta temperatura que una película de electrodo fabricada a partir de una pasta metálica convencional en el caso de la misma cantidad de material cerámico, y exhibe un tiempo de resistencia varias veces el correspondiente a la tecnología convencional. Esto significa que en el caso en el que se especifica la cantidad de material cerámico en base a la durabilidad, por ejemplo, incluso si se sustituye una película de electrodo convencional que requiere un 40 % en volumen de un material cerámico (Ejemplo Convencional 3) por una película de electrodo con una cantidad reducida de material cerámico hasta un 5 % en volumen (Ejemplo 1), la película de electrodo del Ejemplo 1 exhibe una durabilidad suficiente y exhibe de forma adicional un menor valor de resistencia.

Segunda Realización: en este caso, se fabricaron partículas electroconductoras usando una aleación de Pt-Pd (Pd: 25 % en peso) como partícula de metal precioso. El método de fabricación fue básicamente el mismo que en la Primera Realización, y se obtuvieron polvos de partícula compuesta de una estructura de núcleo/cubierta que tenían la aleación de Pt-Pd como partícula de metal precioso y $Al_2O_3$ como cubierta, con un polvo de aleación de Pt-Pd (diámetro medio de partícula: 10 nm), como polvo de materia prima en lugar del polvo de Pt, bajo las mismas condiciones que en la Primera Realización por medio del método de reacción en fase gas. A continuación, se

sometieron los polvos de partícula compuesta a tratamiento térmico (la temperatura de tratamiento térmico fue de 950 ºC, y el tiempo de tratamiento térmico fue de 1 hora) para, de este modo, fabricar partículas electroconductoras. Este tratamiento térmico fabricó partículas electroconductoras en las cuales se dispersaron partículas de $Al_2O_3$ en el interior y se transportaron sobre la periferia externa de partículas de Pt-Pd en forma de partícula de metal precioso. A continuación, con las partículas electroconductoras, se fabricaron pastas metálicas y electrodos (el espesor de película de la película de electrodo fue de 15 µm), como en la Primera Realización. Para la comparación de éstas, se fabricó una pasta metálica de tipo convencional que tenía un polvo de aleación de Pt-Pd y un polvo cerámico mezclados por separado (Ejemplo Convencional 4). A continuación, se llevó la medición de valor de resistencia y el ensayo de resistencia en cada película de electrodo. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

| | Cantidad de $Al_2O_3$ | Valor de Resistencia (mΩ/□/10 µm) | | Ensayo de Resistencia (h) |
|---|---|---|---|---|
| | | Temperatura ambiente | 1000 ºC | |
| Ejemplo 5 | 4 % en volumen | 30 | 56 | 250 |
| Ejemplo 6 | 12 % en volumen | 42 | 79 | 624 |
| Ejemplo 7 | 20 % en volumen | 53 | 100 | 586 |
| Ejemplo 8 | 25 % en volumen | 74 | 139 | 300 |
| Ejemplo 9 | 34 % en volumen | 92 | 173 | 290 |
| Ejemplo Convencional 4 | 20 % en volumen | 50 | 94 | 150 |

Resulta evidente a partir de la Tabla 2 que con respecto al efecto de la reducción del valor de resistencia y la mejora de la durabilidad, incluso el uso de la aleación de Pt-Pd como partícula de metal precioso tiene la misma tendencia que en la Primera Realización.

Tercera Realización: En este caso, se fabricó una partícula electroconductora usando $ZrO_2$ (YSZ) como partícula cerámica en lugar de la partícula electroconductora de la Primera Realización. El método de fabricación de la misma usó básicamente la misma condición que en la Primera Realización, y se descargó un polvo mezclado de un polvo de Pt y un polvo de $ZrO_2$ (YSZ) en una fase de gas de plasma para, de este modo, fabricar un polvo de partícula compuesta de estructura de núcleo/cubierta. A continuación, se sometió el polvo de partícula compuesta a un tratamiento térmico como en la Primera Realización para, de este modo, fabricar una partícula electroconductora. A continuación se fabricó la pasta metálica, y se aplicó y se sometió a combustión en una lámina verde de circonia para, de este modo, preparar una película de electrodo, y se midió el valor de resistencia de la película de electrodo. Con fines de comparación, se evaluaron las propiedades de las películas de electrodo de pastas metálicas que tenían polvo de Pt y polvo de $ZrO_2$ (YSZ) mezcladas por separado (Ejemplos Convencionales 5 y 6). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

| | Cantidad de $ZrO_2$ | Valor de Resistencia (mΩ/□/10 µm) | | Ensayo de Resistencia (h) |
|---|---|---|---|---|
| | | Temperatura ambiente | 1000 ºC | |
| Ejemplo 10 | 10 % en volumen | 18 | 74 | 420 |
| Ejemplo 11 | 35 % en volumen | 31 | 122 | 300 |
| Ejemplo Convencional 5 | 10 % en volumen | 19 | 75 | 70 |
| Ejemplo Convencional 6 | 35 % en volumen | 40 | 157 | 205 |

Resulta evidente a partir de la Tabla que también se reconoció que las partículas electroconductoras que usan $ZrO_2$ (YSZ) como partícula cerámica presentaron una durabilidad mejor que las pastas metálicas de los Ejemplos Convencionales.

Cuarta Realización: en este caso, se llevaron a cabo estudios para aclarar el valor límite inferior de la cantidad de material cerámico (cantidad total) en una partícula electroconductora. La fabricación de las partículas electroconductoras fue la misma que en la Primera Realización, y se llevó a cabo el ajuste de la cantidad de material cerámico ajustando la cantidad de un polvo de $Al_2O_3$ en el polvo mezclado. A continuación, se fabricaron las partículas electroconductoras y las pastas metálicas como en la Primera Realización, y se aplicaron y se sometieron a combustión en tres patrones de 0,5 x 20 mm (tres líneas a intervalo de 1 mm), 0,1 x 5,0 mm (11 líneas a intervalos de 0,1 a 0,5 mm) y 5 x 5 mm, sobre una lámina de alúmina. Tras la combustión, se evaluó visualmente la presencia/ausencia de exfoliación y alabeo de las películas de electrodo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

| Cantidad de $Al_2O_3$ | Alabeo | Exfoliación |
|---|---|---|
| 10 % en volumen | Excelente | Excelente |
| 5 % en volumen | Excelente | Excelente |
| 2 % en volumen | Bueno | Excelente |
| 1,5 % en volumen | Bueno | Pobre |
| 1,0 % en volumen | Pobre | Pobre |

Excelente.... no existe alabeo ni exfoliación

Bueno... casi no hay alabeo y exfoliación, pero existe parcialmente alabeo y exfoliación

Pobre... existe claramente alabeo y exfoliación

Resulta evidente a partir de la Tabla 4 que en el caso en el que la cantidad de material cerámico es pequeña, es probable que la exfoliación y la deformación se produzcan tras la combustión. A continuación, se puede confirmar que la cantidad prácticamente aceptable del material cerámico tiene un límite inferior de un 2 % en volumen. Además, los resultados anteriores usaron $Al_2O_3$ como material cerámico, pero en caso de usar $ZrO_2$ se obtuvieron resultados similares.

**Aplicabilidad industrial**

La presente invención puede proporcionar una pasta para conformación de un electrodo capaz de formar un electrodo de baja resistencia. El electrodo fabricado por medio de la presente invención es excelente también en cuanto a durabilidad.

**REIVINDICACIONES**

1.- Una partícula electroconductora para la formación de un electrodo, basada en

una partícula de metal precioso basada en Pt o en una aleación de Pt y que tiene un diámetro medio de partícula de 50 a 150 nm;
una primera partícula cerámica basada en $Al_2O_3$ o $ZrO_2$ dispersados en la partícula de metal precioso y que tiene un diámetro medio de partícula de 5 a 50 nm; y
una segunda partícula cerámica basada en $Al_2O_3$ o $ZrO_2$ unida a la periferia de la partícula de metal precioso y que tiene un diámetro medio de partícula de 5 a 50 nm, en la que el volumen de la primera partícula cerámica dispersada en la partícula de metal precioso es de un 0,5 a un 15 % en volumen basado en la partícula electroconductora total.

2.- La partícula electroconductora para la formación de un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la suma de un volumen de la primera partícula cerámica y un volumen de la segunda partícula cerámica es de un 2 a un 40 % en volumen, basado en la partícula electroconductora total.

3.- La partícula electroconductora para la formación de un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la partícula de metal precioso es Pt.

4.- La partícula electroconductora para la formación de un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la partícula de metal precioso es una aleación de Pt-Pd que contiene un 30 % en peso o menos de Pd.

5.- Un método de fabricación de una partícula electroconductora para formación de un electrodo, estando definida dicha partícula electroconductora en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:

fabricar una partícula compuesta que tiene una estructura de núcleo/cubierta formada por un partícula de metal precioso que comprende Pt o una aleación de Pt y un material cerámico de tipo cubierta que cubre al menos una parte de la partícula de metal precioso y que comprende $Al_2O_3$ o $ZrO_2$; y
calentar la partícula compuesta a una temperatura de 650 a 1.200 ºC.

6.- El método de fabricación de una partícula electroconductora de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la partícula compuesta tiene un diámetro medio de partícula de 30 a 100 nm.

7.- El método de fabricación de una partícula electroconductora para la formación de un electrodo de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que el volumen del material cerámico de tipo cubierta que cubre la partícula de metal precioso es de un 2 a un 40 % en volumen, basado en la partícula compuesta total.

8.- Una pasta metálica para la formación de un electrodo, que comprende: una partícula electroconductora para la formación de un electrodo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y un disolvente.

9.- La pasta para formación de un electrodo de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la cantidad de partícula electroconductora es de un 4 a un 40 % en volumen con respecto a la pasta total.

10.- Un electrodo, formado por medio de combustión a una temperatura de 1.300 a 1.600 ºC de una pasta para formación de un electrodo, de forma que el electrodo formado de este modo esté en un estado en el que se dispersan las partículas cerámicas, estando dicha pasta definida en la reivindicación 8 o 9.