

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 200**

51 Int. Cl.:
G01N 33/00 (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01979823 .0**
96 Fecha de presentación: **15.10.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1368645**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2003**

54 Título: **MÉTODO PARA ANALIZAR MEZCLAS DE GASES.**

30 Prioridad:
16.10.2000 US 240619 P
09.11.2000 US 246946 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DELAWARE 19898, US

72 Inventor/es:
MORRIS, Patricia, A.

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 200 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

Método para analizar mezclas de gases.

Campo de la invención

La presente invención es un método para detectar y analizar ciertos gases, incluidos NO_x, hidrocarburos, monóxido de carbono y oxígeno en un sistema gaseoso multicomponente que usa arreglos de sensores químicos. Los arreglos de sensores usan materiales químio/electro-activos para calcular la concentración de gases individuales dentro de un sistema gaseoso multicomponente.

Antecedente de la técnica

Es bien conocido el uso de dispositivos de detección de productos químicos para detectar ciertos gases. Se han hecho muchos intentos para encontrar un material con selectividad y sensibilidad por un gas específico. Por ejemplo, el documento US 4.535.316 describe un sensor resistivo para medir oxígeno. Véase también H. Meixner et al., *Sensors and Actuators*, B 33 (1996) 198-202. Es evidente que para cada gas que va a ser detectado deben usarse materiales diferentes. Sin embargo, cuando un gas es parte de un sistema multicomponente, el uso de un material para detectar un gas específico es difícil debido a las sensibilidades cruzadas del material con los diversos gases componentes de la mezcla.

Un ejemplo de un sistema gaseoso multicomponente es una emisión de gases de combustión, que puede incluir oxígeno, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, CO₂, H₂S, dióxido de azufre, hidrógeno, vapor de agua, halógenos y amoníaco. Véase H. Meixner et al., de Fresenius *J. Anal. Chem.*, 348 (1994) 536-541. En muchos procesos de combustión, existe la necesidad de determinar si las emisiones de gases cumplen los requisitos establecidos por los reglamentos federales y estatales de calidad del aire en varias jurisdicciones. Se han desarrollado varios tipos de sensores de gases para dirigirse a esta necesidad. Véanse los documento US 5.630.920, Friese et al., que describe un sensor electroquímico para el oxígeno; US 4.770.760, Noda et al., que describe un sensor para detectar oxígeno y óxidos de nitrógeno; y US 4.535.316, que describe un sensor resistivo para medir oxígeno. Sería ventajoso poder analizar simultáneamente dos o más componentes de una mezcla tal como una emisión de gases de combustión, calcular la concentración por ejemplo en términos sólo de datos generados por contacto directo de los gases con un sensor y sin tener que separar cualquiera de los gases en la mezcla. Los métodos de la técnica anterior no cumplen actualmente esta necesidad.

El documento US 4.457.161 describe un dispositivo de detección de gases que tiene sensores de óxido metálico.

El documento EP 0527258 describe un arreglo de sensores de gases que usa óxido de galio como material detector.

El documento US 6.109.095 describe un sensor de hidrocarburos basado en materiales de detección de óxido metálico.

El documento EP 0293255 describe un instrumento detector de gases que usa materiales de detección de óxido metálico.

El documento US 5.832.411 describe una red automática de unidades sensoras para el control, en tiempo real, de compuestos en un fluido sobre una superficie repartida.

Se han descrito numerosos sensores para detectar gases que se desprenden de los alimentos y de otras aplicaciones a temperatura relativamente baja. Véase K. Albert et al., *Chem. Rev.*, 200 (2000) 2595-2626. También se han descrito arreglos de varios sensores de óxido de estaño sin impurezas y con impurezas para usarlos en la detección de varios gases de combustión hasta 450°C. Véase C. Di Natale et al., *Sensors and Actuators*, B 20 (1994) 217-224; J. Getino et al., *Sensors and Actuators*, B33 (1996) 128-133; y C. Di Natale et al., *Sensors and Actuators*, B 23 (1995) 187-191. Sin embargo, a temperaturas superiores y en entornos muy corrosivos en los que se usaran sensores químicos para controlar gases de combustión, la temperatura de funcionamiento puede alterar o deteriorar el rendimiento del arreglo de sensores. Siendo éste el caso, los entornos con alta temperatura requieren el uso de materiales que sean estables tanto química como térmicamente y que mantengan respuestas a los gases de interés medibles. El efecto de la temperatura de funcionamiento sobre la respuesta de óxido de estaño basado en arreglos de sensores se estudió hasta 450°C. Véase C. Di Natale, *Sensors and Actuators*, B23 (1995) 187-191. Sin embargo, además de los previamente conocidos en la técnica todavía se necesitan materiales que puedan proporcionar un método y aparato capaces de controlar directamente las emisiones gaseosas de sistemas de gases multicomponente a elevadas temperaturas, tal como se encontrarían en el funcionamiento de los sistemas de gases de combustión.

Dirigirse esta necesidad permitiría el uso de un sensor químico que midiera las emisiones de combustión, tal como las emisiones de los automóviles, y determinar si las emisiones cumplen los requisitos funcionales y obligatorios. Además, se ha encontrado sorprendentemente que el método y aparato de esta invención que son útiles para analizar gases a alta temperatura, tal como las emisiones en automoción, pueden usarse con igual efecto al analizar gases a baja temperatura.

Sumario de la invención

Esta invención proporciona un método para analizar al menos un componente gaseoso individual en una mezcla de gases multicomponente, que incluye las etapas de:

- 5 (a) proporcionar un arreglo de al menos dos materiales sensores conectados en circuitería en paralelo, exhibiendo cada material de detección después de una característica respuesta eléctrica después de la exposición al componente gaseoso individual diferente a la de uno y otro material sensor en el que al menos un material de detección es un óxido metálico;
 - (b) exponer el arreglo a la mezcla gaseosa;
 - 10 (c) determinar una respuesta eléctrica de cada material de detección después de la exposición del arreglo a la mezcla gaseosa;
 - (d) determinar un valor para la temperatura de la mezcla gaseosa independientemente de la determinación de respuestas eléctricas de los materiales de detección; y
 - 15 (e) digitalizar las respuestas eléctricas y el valor de la temperatura, y calcular un valor de las respuestas eléctricas digitalizadas y un valor de temperatura para determinar la concentración del componente gaseoso individual dentro de la mezcla de gases,
- caracterizado porque

el arreglo está situado dentro de la mezcla de gases, que tiene una temperatura de 400°C o más, en donde la temperatura de cada material de detección es determinada sustancialmente sólo por la temperatura variable de la mezcla de gases.

20 Descripción de los dibujos

La Figura 1 representa el concepto de arreglo de sensores.

La Figura 2 es un diagrama esquemático del modelo de electrodos entrelazados recubiertos con una cubierta dieléctrica, formando dieciséis pocillos de control.

- 25 La Figura 3 representa el modelo de electrodo, el modelo dieléctrico, y el modelo de material sensor usados en la preparación chips del arreglo para la medición.

Descripción detallada de la invención

- 30 La presente invención es un método para detectar directamente uno o más gases analito en sistemas de gases multicomponente en condiciones de temperatura variable. Por "detectar directamente" se pretende indicar que un arreglo de materiales detectores de gases se expondrá a una mezcla de gases lo que constituye un sistema de gases multicomponente, tal como en una corriente de gases en circulación. El arreglo puede estar situado dentro de la mezcla de gases, y más particularmente dentro de la fuente de la mezcla de gases, si se desea. Alternativamente, el arreglo puede establecerse en una cámara a la que se dirija la mezcla de gases desde su origen en otra posición. La mezcla de gases puede introducirse y retirarse de la cámara por tuberías, conductos o cualquier otro equipo adecuado del traslado de los gases.

- 35 Una respuesta puede obtenerse después de exponer los materiales de detección de los gases a la mezcla de gases multicomponente, y la respuesta será función de las concentraciones de uno o más de los propios gases analitos en la mezcla de gases. Los materiales sensores se expondrán de forma sustancialmente simultánea a cada uno de los gases analito, y el gas o gases analito no tendrán que estar físicamente separados de la mezcla de gases multicomponente para ser analizados. Esta invención puede usarse, por ejemplo, para detectar y/o medir las
- 40 concentraciones de los gases de combustión, tal como oxígeno, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos tal como butano, CO₂, H₂S, dióxido de azufre, halógenos, hidrógeno, vapor de agua y amoníaco, a temperaturas variables en las emisiones de automóviles.

- Esta invención es, por tanto, útil a las temperaturas a las que se encuentran los sistemas de emisión en automoción, típicamente en el intervalo de aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 1.000°C. Además, existe una
- 45 variedad de otros procesos de combustión para los que esta invención podía aplicarse, incluidos los motores diesel y la calefacción en el hogar. Estas aplicaciones requieren la detección de gases tales como óxidos de nitrógeno, amoníaco, monóxido de carbono, hidrocarburos y oxígeno a niveles desde ppm hasta tanto por ciento, típicamente en un entorno muy corrosivo. Esta invención es también útil para detectar gases en otros sistemas de gases tal como los que se encontrarán en los procesos de fabricación, corrientes de residuos y control medioambiental; o en
- 50 sistemas en los que es importante la detección del olor.

Esta invención utiliza un arreglo de materiales de detección para analizar los componentes de un sistema de gases calculando la concentración de uno o más componentes individuales del gas analito en el sistema. Por "arreglo" se

pretende indicar al menos dos materiales diferentes que están separados espacialmente como se muestra, por ejemplo, en la Fig. 1. El arreglo puede contener, por ejemplo, 3, 4, 5, 6, 8, 10 ó 12, u otros números deseables de materiales de detección de gases. Es preferible que se proporcione al menos un material sensor para cada uno de los gases individuales en la mezcla que va a ser analizada. Preferiblemente, los porcentajes en moles de los componentes principales de cada material de detección de gases se diferencian de la de cada uno de los otros.

Los materiales de detección usados son materiales quimio/electro-activos. Un "material quimio/electro-activo" es un material que tiene una respuesta eléctrica para al menos un gas particular. Algunos materiales semiconductores de óxido metálico, sus mezclas, o mezclas de semiconductores de óxido metálico con otros compuestos inorgánicos son quimio/electro-activos, y son particularmente útiles en esta invención. Cada uno de los diversos materiales quimio/electro-activos usados en el presente documento muestran preferiblemente una respuesta eléctricamente detectable de un tipo y/o extensión diferente, después de la exposición a un gas analito de interés, de la de cada uno de los otros materiales quimio/electro-reactivos. Como resultado, puede usarse un arreglo de materiales quimio/electro-activos apropiadamente escogidos para analizar una mezcla de gases multicomponente, tal como mediante la interacción con un gas analito, detectar un gas analito o determinar la concentración de uno o más gases analito en una corriente gaseosa, a pesar de la presencia de gases interferentes que no son de interés.

Esta invención es útil para detectar aquellos gases que se espera estén presentes en la corriente gaseosa. Por ejemplo, en un proceso de combustión, los gases que se espera que estén presentes incluyen oxígeno, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos, amoníaco o sulfuro de hidrógeno. Otros gases de interés pueden incluir vapores alcohólicos, vapores de disolventes, hidrógeno, vapor de agua y los que se derivan de hidrocarburos saturados e insaturados, éteres, cetonas, aldehídos y carbonilos.

La medida de las concentraciones de gases que usan estos materiales sensores pueden basarse en un cambio en una propiedad eléctrica, tal como la impedancia en CA (corriente alterna), de cada uno de los materiales después de la exposición de los materiales a una mezcla que contenga uno o más gases analito. El análisis de una mezcla de gases puede también realizarse en relación con lo que respecta a la amplitud del cambio en otras propiedades eléctricas de los materiales sensores tal como la capacitancia, el voltaje, la intensidad de corriente, o la resistencia en CC (corriente continua). El cambio en resistencia en CC puede determinarse, por ejemplo, midiendo el cambio en temperatura a voltaje constante. El cambio en una de estas propiedades ilustrativas de un material sensor es función de la presión parcial de un gas analito dentro la mezcla de gases que alternativamente determina la concentración en la que las moléculas del gas analito llegan a adsorberse sobre la superficie de un material sensor, afectando de ese modo las características respuestas eléctricas de ese material. Usando un arreglo de materiales quimio/electro-activos, puede usarse un modelo de respuestas respectivas mostradas por los materiales después de la exposición a uno o más gases analito para detectar simultánea y directamente la presencia, y/o medir la concentración, de al menos un gas en un sistema gaseoso multicomponente. La invención, alternativamente, puede usarse para determinar la composición del sistema de gases. El concepto se ilustra esquemáticamente en la Figura 1 y se ejemplifica a continuación.

Para ilustrar, considérese el siguiente ejemplo teórico en el que se obtiene una respuesta que se representa como positiva (+), o no se obtiene ninguna respuesta que se representa como negativa (-). El Material 1 responde a Gas 1 y Gas 2, pero no muestra ninguna respuesta al Gas 3. El Material 2 responde a Gas 1 y Gas 3 pero no muestra ninguna respuesta al Gas 2, y el Material 3 responde a Gas 2 y Gas 3 pero no muestra ninguna respuesta al Gas 1.

	Material 1	Material 2	Material 3
Gas 1	+	+	-
Gas 2	+	-	+
Gas 3	-	+	+

Por tanto, si un arreglo que consiste en Materiales 1, 2 y 3 da la siguiente respuesta a un gas desconocido,

	Material 1	Material 2	Material 3
Gas desconocido	+	-	+

entonces el gas desconocido sería identificado como Gas 2. La respuesta de cada material sería función de la presión parcial dentro de la mezcla, y por eso la concentración, del gas analito; y la respuesta podría registrarse como un valor numérico. En un caso de este tipo, los valores numéricos de las respuestas pueden usarse para dar una información cuantitativa sobre la concentración dentro de la mezcla del gas analito. En un sistema de gases multicomponente, quimiometría, redes neuronales u otras técnicas de reconocimiento de modelos podían usarse para calcularla concentración de uno o más gases analito en la mezcla del sistema.

Materiales quimio/electro-activos especialmente útiles son los óxidos metálicos semiconductores tal como ZnO, TiO₂, WO₃ y SnO₂. Estos materiales particulares son ventajosos debido a su estabilidad química y térmica. El material semiconductor puede ser una mezcla de un material semiconductor con otros materiales semiconductores, o con cualquier material inorgánico, o combinaciones de los mismos. Los materiales semiconductores de interés pueden

depositarse sobre un sustrato sólido adecuado que sea un aislante, pero sin limitarse a ellos, tal como alúmina o sílice y sea estable en las condiciones de la mezcla de gases multicomponente. El arreglo toma entonces la forma de los materiales sensores depositados sobre el sustrato. Otros materiales sensores adecuados incluyen semiconductores de cristales simples policristalinos del tipo de película gruesa o delgada, materiales semiconductores amorfos y materiales semiconductores que no estén compuestos de óxidos metálicos.

Los materiales químico/electro-activos usados como materiales sensores en esta invención pueden, por ejemplo, ser óxidos metálicos de la fórmula M^1O_x , $M^1_aM^2_bO_x$, o $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$; o mezclas de los mismos, en las que

M^1 , M^2 y M^3 son metales que forman óxidos estables cuando se calientan en presencia de oxígeno por encima de 500°C;

M^1 , se selecciona de los Grupos 2-15 del Sistema Periódico y el grupo de los lantánidos;

M^2 y M^3 se seleccionan independientemente de los Grupos 1,15 del Sistema Periódico y el grupo de los lantánidos;

a, b y c, cada una independientemente, están en intervalo de 0,0005 a aproximadamente 1, con tal de que $a+b+c=1$; y

x es un número suficiente de manera que el oxígeno presente equilibre las cargas de los otros elementos en el compuesto.

Los óxidos metálicos que contienen más de un metal no tienen que ser un compuesto o solución sólida, pero pueden ser una mezcla de óxidos metálicos discretos. Pueden mostrar gradientes de composición y pueden ser cristalinos o amorfos. Óxidos metálicos adecuados son aquellos que son

- 1) cuando a una temperatura de aproximadamente 400°C o más, tienen una resistividad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10^5 ohm-cm, y preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 10^4 ohm-cm,
- 2) muestran una respuesta químico/eléctrica para al menos un gas de interés, y
- 3) son estables y tienen integridad mecánica, es decir pueden adherirse al sustrato y no se degradan a la temperatura de trabajo.

Los óxidos metálicos pueden también contener cantidades minoritarias o trazas de hidratación y elementos presentes en los materiales precursores.

En ciertas realizaciones preferidas, los materiales óxidos metálicos pueden incluir aquellos en los que

M^1 se selecciona del grupo constituido por Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Nb, Ni, Pr, Ru, Sn, Ti, Tm, W, Yb, Zn y Zr; y/o

M^2 y M^3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo constituido por Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pr, Rb, Ru, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn y Zr, pero M^2 y M^3 no son iguales en $M^1_aM^2_bM^3_cO_x$.

En otras ciertas realizaciones preferidas, los materiales óxidos metálicos pueden incluir aquellos en los que

M^1O_x es Ce_aO_x , CoO_x , CuO_x , FeO_x , GaO_x , NbO_x , NiO_x , PrO_x , RuO_x , SnO_x , TaO_x , TiO_x , TmO_x , WO_x , YbO_x , ZnO_x , ZrO_x , SnO_x , con aditivo de Ag, ZnO_x con aditivo de Ag, TiO_x con aditivo de Pt, ZnO_x con aditivo de frita, NiO_x con aditivo de frita, SnO_x con aditivo de frita, o WO_x con aditivo de frita; y/o

$M^1_aM^2_bO_x$ es $Al_aCr_bO_x$, $Al_aFe_bO_x$, $Al_aMg_bO_x$, $Al_aNi_bO_x$, $Al_aTi_bO_x$, $Al_aV_bO_x$, $Ba_aCu_bO_x$, $Ba_aSn_bO_x$, $Ba_aZn_bO_x$, $Bi_aRu_bO_x$, $Bi_aSn_bO_x$, $Bi_aZn_bO_x$, $Ca_aSn_bO_x$, $Ca_aZn_bO_x$, $Cd_aSn_bO_x$, $Cd_aZn_bO_x$, $Ce_aFe_bO_x$, $Ce_aNb_bO_x$, $Ce_aTi_bO_x$, $Ce_aV_bO_x$, $Co_aCu_bO_x$, $Co_aGe_bO_x$, $Co_aLa_bO_x$, $Co_aMg_bO_x$, $Co_aNb_bO_x$, $Co_aPb_bO_x$, $Co_aSn_bO_x$, $Co_aV_bO_x$, $Co_aW_bO_x$, $Co_aZn_bO_x$, $Cr_aCu_bO_x$, $Cr_aLa_bO_x$, $Cr_aMn_bO_x$, $Cr_aNi_bO_x$, $Cr_aSi_bO_x$, $Cr_aTi_bO_x$, $Cr_aYb_bO_x$, $Cr_aZn_bO_x$, $Cu_aFe_bO_x$, $Cu_aGa_bO_x$, $Cu_aLa_bO_x$, $Cu_aNa_bO_x$, $Cu_aNi_bO_x$, $Cu_aPb_bO_x$, $Cu_aSn_bO_x$, $Cu_aSr_bO_x$, $Cu_aTi_bO_x$, $Cu_aZn_bO_x$, $Cu_aZr_bO_x$, $Fe_aGa_bO_x$, $Fe_aLa_bO_x$, $Fe_aMo_bO_x$, $Fe_aNb_bO_x$, $Fe_aNi_bO_x$, $Fe_aSn_bO_x$, $Fe_aTi_bO_x$, $Fe_aW_bO_x$, $Fe_aZn_bO_x$, $Fe_aZr_bO_x$, $Ga_aLa_bO_x$, $Ga_aSn_bO_x$, $Ga_aNb_bO_x$, $Ga_aTi_bO_x$, $In_aSn_bO_x$, $K_aNb_bO_x$, $Mn_aNb_bO_x$, $Mn_aSn_bO_x$, $Mn_aTi_bO_x$, $Mn_aYb_bO_x$, $Mn_aZn_bO_x$, $Mo_aPb_bO_x$, $Mo_aRb_bO_x$, $Mo_aSn_bO_x$, $Mo_aTi_bO_x$, $Mo_aZn_bO_x$, $Nb_aNi_bO_x$, $Nb_aSn_bO_x$, $Nb_aSr_bO_x$, $Nb_aTi_bO_x$, $Nb_aW_bO_x$, $Nb_aZr_bO_x$, $Ni_aSi_bO_x$, $Ni_aSn_bO_x$, $Ni_aYb_bO_x$, $Ni_aZn_bO_x$, $Ni_aZr_bO_x$, $Pb_aSn_bO_x$, $Pb_aZn_bO_x$, $Rb_aW_bO_x$, $Ru_aSn_bO_x$, $Ru_aW_bO_x$, $Ru_aZn_bO_x$, $Sb_aSn_bO_x$, $Sb_aZn_bO_x$, $Sc_aZr_bO_x$, $Si_aSn_bO_x$, $Si_aTi_bO_x$, $Si_aW_bO_x$, $Si_aZn_bO_x$, $Sn_aTa_bO_x$, $Sn_aTi_bO_x$, $Sn_aW_bO_x$, $Sn_aZn_bO_x$, $Sn_aZr_bO_x$, $Sr_aTi_bO_x$, $Ta_aTi_bO_x$, $Ta_aZn_bO_x$, $Ta_aZr_bO_x$, $Ti_aV_bO_x$, $Ti_aW_bO_x$, $Ti_aZn_bO_x$, $Ti_aZr_bO_x$, $V_aZn_bO_x$, $V_aZr_bO_x$, $W_aZn_bO_x$, $W_aZr_bO_x$, $Y_aZr_bO_x$, $Zn_aZr_bO_x$, $Al_aNb_bO_x$ con aditivo de frita, $Cr_aTi_bO_x$ con aditivo de frita, $Fe_aNi_bO_x$ con aditivo de frita, $Fe_aTi_bO_x$ con aditivo de frita, $Nb_aTi_bO_x$ con aditivo de frita, $Nb_aW_bO_x$ con aditivo de frita, $Ni_aZn_bO_x$ con aditivo de frita, $Ni_aZr_bO_x$ con aditivo de frita, o $Ta_aTi_bO_x$ con aditivo de frita;

y/o

$M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ es $Al_a Mg_b Zn_c O_x$, $Al_a Si_b V_c O_x$, $Ba_a Cu_b Ti_c O_x$, $Ca_a Ce_b Zr_c O_x$, $Co_a Ni_b Ti_c O_x$, $Co_a Ni_b Zr_c O_x$, $Co_a Pb_b Sn_c O_x$, $Co_a Pb_b Zn_c O_x$, $Cr_a Sr_b Ti_c O_x$, $Cu_a Fe_b Mn_c O_x$, $Cu_a La_b Sr_c O_x$, $Fe_a Nb_b Ti_c O_x$, $Fe_a Pb_b Zn_c O_x$, $Fe_a Sr_b Ti_c O_x$, $Fe_a Ta_b Ti_c O_x$, $Fe_a W_b Zr_c O_x$, $Ga_a Ti_b Zn_c O_x$, $La_a Mn_b Na_c O_x$, $La_a Mn_b Sr_c O_x$, $Mn_a Sr_b Ti_c O_x$, $Mo_a Pb_b Zn_c O_x$, $Nb_a Sr_b Ti_c O_x$, $Nb_a Sr_b W_c O_x$, $Nb_a Ti_b Zn_c O_x$, $Ni_a Sr_b Ti_c O_x$, $Sn_a W_b Zn_c O_x$, $Sr_a Ti_b V_c O_x$, $Sr_a Ti_b Zn_c O_x$, o $Ti_a W_b Zr_c O_x$.

5 En otras ciertas realizaciones preferidas, los materiales óxidos metálicos pueden incluir los que están en un arreglo de materiales químio/electro-activos primero y segundo, en donde los materiales químio/electro-activos se seleccionan de los emparejamientos en el grupo constituido por

- (i) el primer material es $M^1 O_x$, y el segundo material es $M^1_a M^2_b O_x$;
- (ii) el primer material es $M^1 O_x$, y el segundo material es $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$;
- 10 (iii) el primer material es $M^1_a M^2_b O_x$, y el segundo material es $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$;
- (iv) el primer material es un primer $M^1 O_x$, y el segundo material es un segundo $M^1 O_x$;
- (v) el primer material es un primer $M^1_a M^2_b O_x$, y el segundo material es un segundo $M^1_a M^2_b O_x$; y
- (vi) el primer material es un primer $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$ y el segundo material es un segundo $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$;

15 en donde M^1 se selecciona del grupo constituido por Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Nb, Ni, Pr, Ru, Sn, Ti, Tm, W, Yb, Zn, y Zr; M^2 y M^3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo constituido por Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pr, Rb, Ru, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, y Zr, pero M^2 y M^3 no son iguales en $M^1_a M^2_b M^3_c O_x$; a, b y c son cada uno independientemente aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 1, con tal de que $a+b+c = 1$; y x es un número suficiente tal que el oxígeno presente equilibre las cargas de los otros elementos en el compuesto.

20 Los materiales sensores pueden contener opcionalmente uno o más aditivos para fomentar la adherencia o para alterar la conductancia, resistencia o selectividad del mismo. Ejemplos de aditivos para fomentar la adherencia son las fritas, que son vidrios finamente triturados, o materiales inorgánicos finamente triturados que son transformados en vidrio o esmalte mediante calentamiento. Fritas ilustrativas incluyen las designadas como F2834, F3876, F2967, KH770, KH710 y KH375, disponibles de DuPont Technologies. Estas pueden usarse en cantidades de hasta 30 por

25 ciento en volumen de la composición a partir de la cual se elabora el material sensor. Ejemplos de aditivos para alterar la conductancia, resistencia o selectividad incluyen Ag, Au o Pt así como también fritas. Si se desea, los materiales sensores pueden también contener aditivos, por ejemplo, que catalicen la oxidación de un gas de interés o fomenten la selectividad por un gas analito particular, u otras sustancias impurificadoras que transformen un semiconductor n a un semiconductor p, o viceversa. Estos aditivos pueden usarse en cantidades de hasta 30 por

30 ciento en peso de la composición a partir de la cual se elabora el material sensor. Cualquier frita u otros aditivos usados no necesitan ser uniforme u homogéneamente distribuidos por todo el material sensor, sino que pueden estar localizados sobre o cerca de la superficie particular del mismo que se desee.

Cualquier método de depósito del material químio/electro-activo sobre el sustrato es adecuado. Una técnica usada para el depósito es aplicar el material semiconductor sobre un sustrato de alúmina sobre el que se serigrafían los

35 electrodos. El material semiconductor puede depositarse en la parte superior de los electrodos pintando a mano los materiales semiconductores sobre el sustrato, nanopipeteando los materiales en pocillos, por depósito de película delgada, o por técnicas de impresión de película gruesa. La mayoría de las técnicas son seguidas de una cocción final para sinterizar los materiales semiconductores.

Las técnicas para serigrafiar los sustratos con los electrodos y los materiales químio/electro-activos se ilustran en las

40 Figuras 2-3. La Figura 2 representa un método de usar electrodos entrelazados recubiertos con material dieléctrico, que forman pocillos de control en los que pueden depositarse materiales químio/electro-activos. La Figura 3 representa un modelo de pantalla de electrodo para un arreglo de 6 materiales que está impreso en ambos lados del sustrato para prevé un chip de arreglo de 12 materiales. Dos de los electrodos están en paralelo de manera que tienen sólo 6 materiales únicos. Por debajo de ese está el modelo de pantalla para el material dieléctrico, que está

45 serigrafado sobre la parte superior de los electrodos en ambos lados del sustrato para impedir que el material se obstruya por contacto con la mezcla de gases, de manera que llegue a cubrirse con hollín de un automóvil, de un camión, de una máquina o de un motor de un equipo, y que se cortocircuite. Por debajo de ese está el modelo de pantalla de los verdaderos materiales sensores. Este está impreso en los agujeros en el dieléctrico en la parte superior de los electrodos. Cuando se usa más de un material en el arreglo los materiales individuales se imprimen

50 una cada vez

Los materiales sensores están interconectados por conductores, y los conductores están alternativamente conectados a circuitería de entradas y salidas eléctricas. La circuitería incluye medidores, medios de adquisición de

55 datos y otros dispositivos apropiados para medir y registrar la respuesta mostrada por un material sensor después de la exposición a un gas analito, para generar una señal en relación con esa respuesta, y procesar las señales de una manera que complete el análisis cuantitativo de la mezcla de gases presentando un informe o mostrando en pantalla un resultado que indica la presencia y/o concentración del gas analito. Por ejemplo, los diversos sensores

en un arreglo pueden establecerse en serie mediante un multiplexor, y los datos recuperados pueden entonces procesarse sobre la base de la proporcionalidad del valor de una característica eléctrica medida a la concentración de un gas analito individual en una mezcla multicomponente. La adquisición de los datos, el procesamiento, almacenamiento y sistema de presentación en pantalla pueden incluir medios para la transformación de formato analógico a digital para permitir la digitalización de las respuestas de los sensores y otros valores, tal como la medida de la temperatura.

Un modelo de respuesta se construye usando ecuaciones en las que las constantes, los coeficientes u otros factores se derivan de valores predeterminados característicos de la respuesta eléctrica medida de forma precisa de un material sensor individual a un gas individual particular que se espera esté presente como componente en la mezcla que va a analizarse. La ecuación puede estructurarse de una manera que tenga en cuenta la temperatura como un valor separado y aparte de las respuestas eléctricas mostradas por los materiales sensores después de exponer a la mezcla de gases. Cada material sensor individual en el arreglo se diferencia de cada uno de los otros sensores en su respuesta a al menos uno de los gases componentes en la mezcla, y se conocen las respuestas de cada uno de los sensores a cada uno de los propios gases analitos.

El gas de interés al que se expone el material químico/electro-activo puede ser un único gas, una mezcla, o uno o más gases mezclados con un gas inerte como nitrógeno. Gases particulares de interés son gases donantes y receptores. Estos son gases que o bien donan electrones al material semiconductor, tal como monóxido de carbono, H_2S e hidrocarburos, o aceptan electrones del material semiconductor, tal como O_2 , óxidos de nitrógeno (normalmente representados como NO_x) y halógenos. Cuando se expone a un gas donante, un material semiconductor de tipo n experimentará una disminución en su resistencia eléctrica, aumentando la intensidad de la corriente y, por tanto, mostrará un incremento de temperatura debido al calentamiento I^2R . Cuando se expone a un gas aceptor, un material semiconductor de tipo p experimentará un incremento de su resistencia eléctrica, disminuyendo la intensidad de corriente y, por tanto, mostrará una disminución de la temperatura debido al calentamiento I^2R . Lo contrario ocurre con los materiales semiconductores de tipo p.

La geometría de los materiales sensores, selección de material, espesor del material, y voltajes usados pueden variar y dependen de la sensibilidad requerida. Los materiales sensores se conectan preferiblemente en paralelo en un circuito al que se aplica un voltaje de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 voltios, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 12, a través de los materiales sensores. Cuando se realizan análisis de mezclas de gases multicomponente, cada material sensor químico/electro-activo en un arreglo muestra una respuesta eléctrica característica diferente de la de cada uno de los otros materiales químicos/electro-activos en el arreglo después de la exposición a un componente gas analito de interés en la mezcla.

Como se ha observado, los tipos de características respuestas eléctricas que pueden medirse incluyen impedancia o resistencia en CA, capacitancia, diferencia de potencial, intensidad de corriente o resistencia en CC. Se prefiere usar la resistencia como la característica respuesta eléctrica de los materiales sensores que se mide para realizar el análisis de un componente dentro de la mezcla de gases. Por ejemplo, un material sensor adecuado puede ser aquel que a una temperatura de aproximadamente 400°C o superior, tiene una resistividad de al menos aproximadamente 1 ohm-cm , y preferiblemente al menos aproximadamente 10 ohm-cm , y todavía no más que aproximadamente 10^5 ohm-cm , y preferiblemente no más que aproximadamente 10^4 ohm-cm . Un material sensor de este tipo puede también caracterizarse como aquel que muestra, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 400°C o superior, después de la exposición a un analito en la mezcla de gases, un cambio en resistencia de al menos aproximadamente 0,1 por ciento, y preferiblemente al menos aproximadamente 1 por ciento, comparado con la resistencia antes de la exposición.

Considerando el tipo de característica respuesta que se mide con el fin de analizar el componente o componentes gaseosos de interés, es deseable que un material sensor sea utilizado para el que ese valor respuesta sea estable a lo largo de un amplio período de tiempo. Cuando el material sensor se expone al analito, la concentración del analito que es una función de la composición de la mezcla de gases particular en la que está contenido, la característica de la respuesta del material sensor permanecerá preferiblemente constante o variará en sólo una pequeña extensión a lo largo de un amplio período de tiempo a una temperatura constante. Por ejemplo, la característica respuesta, si varía, variará en no más que aproximadamente un veinte por ciento, preferiblemente no más que aproximadamente un diez por ciento, más preferiblemente no más que aproximadamente un cinco por ciento, y lo más preferiblemente no más que aproximadamente un uno por ciento a lo largo de un período de al menos aproximadamente 1 minuto, o preferiblemente un período de horas tal como al menos aproximadamente 1 hora, preferiblemente al menos aproximadamente 10 horas, más preferiblemente al menos 100 horas, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1.000 horas. Una de las ventajas de los materiales sensores descritos anteriormente es que se caracterizan por este tipo de estabilidad de respuesta.

La temperatura de los materiales sensores y el arreglo se determina sólo sustancialmente, y preferiblemente se determina únicamente, por la temperatura de la mezcla de gases en la que el gas o gases analitos están contenidos. Esta es típicamente una temperatura variable. Cuando los gases a temperatura más alta están siendo analizados, puede ser deseable proporcionar un calentador con el arreglo para llevar los materiales sensores rápidamente a una temperatura mínima. Una vez ha comenzado el análisis, sin embargo, el calentador (si se usa) es desenchufado, y no se proporciona ningún método para mantener los materiales sensores a una temperatura preseleccionada. La

temperatura de los materiales sensores por ello se eleva o desciende a medida que lo hace la temperatura del entorno circundante. La temperatura del entorno circundante, y por ello los sensores y el arreglo, se determina por (o resulta de) sustancialmente sólo la temperatura de la mezcla de gases a las que el arreglo está expuesto.

Un cambio de temperatura en el arreglo puede ser indicado por un cambio en el valor cuantificado de la característica respuesta eléctrica, resistencia por ejemplo, de un material sensor. A una presión parcial constante en la mezcla de un gas de interés, la característica respuesta eléctrica de un material sensor puede variar con un cambio en la temperatura del arreglo, y por ello del material. Este cambio en el valor de la característica respuesta eléctrica puede medirse con el propósito de determinar o medir la extensión del cambio de, y por ello de un valor para la temperatura. Esta medida de la temperatura se hace de forma independiente de la determinación de las respuestas eléctricas de los materiales químio/electro-activos. Esto puede hacerse conectando el dispositivo de medida de la temperatura en circuitería con los materiales sensores más bien en paralelo que en serie. Un termopar de un pirómetro es útil para el propósito de determinar la temperatura del arreglo. Particularmente si el dispositivo para determinar la temperatura es un termistor, típicamente un material que no sea sensible a un gas analito, el termistor se fabrica preferiblemente de un material diferente que el material del que se fabrica cualquiera de los sensores de gases. Considerando el método mediante el que se determina la temperatura o el cambio de temperatura, un valor de temperatura o un cambio cuantificado de la temperatura es una entrada deseable, preferiblemente en forma digitalizada, a partir de la que puede realizarse un análisis de un gas analito en la mezcla de gases.

A diferencia de varias tecnologías de la técnica anterior, en el método y aparato de esta invención, no hay necesidad de separar los gases componentes de la mezcla con el propósito de realizar un análisis, tal como mediante una célula de membrana o electrolítica. No hay tampoco necesidad cuando se realiza un análisis por medio de esta invención para emplear un gas de referencia, para llevar la respuesta o los resultados analíticos de vuelta al valor de la línea de base. Con la excepción del ensayo preliminar a determinar, se asignará un valor de respuesta normalizado a la exposición de cada material sensor individual a cada gas analito individual. Los materiales sensores se exponen sólo a la mezcla que contenga un componente gas analito. Los materiales sensores no se exponen a ningún otro gas para obtener valores de respuesta en comparación con los obtenidos del analito. El análisis del gas o gases componentes de interés se realiza, por tanto, sólo de las respuestas eléctricas obtenidas después de la exposición de los materiales químio/electro-activos a la mezcla que contiene el analito. No se deduce ninguna información acerca de un gas analito por exposición de los materiales sensores a cualquier gas distinto del propio analito contenido dentro de la mezcla.

Esta invención proporciona, por tanto, un método para detectar directamente la concentración de uno o más gases en un sistema de gases multicomponente, usando un arreglo de al menos dos materiales químio/electro-activos escogidos para detectar los gases en una corriente gaseosa multicomponente. El arreglo, gas de interés, corriente gaseosa, y materiales químio/electro-activos son como los descritos anteriormente. El sistema gaseoso multicomponente puede ser a esencialmente cualquier temperatura que no sea tan alta que los materiales sensores se degraden o el aparato sensor de otro modo tenga un malfuncionamiento. La mezcla gaseosa está a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1.000°C.

La invención es aplicable a mezclas de gases que están a elevadas temperaturas, gases por ejemplo en corrientes de combustión tal como escapes de automóviles, motores diesel y sistemas de calefacción para el hogar. La invención se aplica también, sin embargo, a mezclas de gases derivadas de otras orígenes, tal como procesos de fabricación, corrientes de residuos, y control medioambiental; o en sistemas en los que es importante la detección del olor. La mezcla gaseosa tiene una temperatura de 400°C o más, aproximadamente 500°C o más, aproximadamente 600°C o más, aproximadamente 700°C o más, o aproximadamente 800°C o más, y todavía es menor que aproximadamente 1.000°C, es menor que aproximadamente 900°C, es menor que aproximadamente 800°C, es menor que aproximadamente 700°C, es menor que aproximadamente 600°C, o es menor que aproximadamente 500°C.

Esta invención comprenderá además medios para determinar, medir y registrar respuestas mostradas por cada uno de los materiales químio/electro-activos presentes después de exponerse a la mezcla gaseosa. Por ejemplo, puede usarse cualquier medio que determine, mida y registre cambios en las propiedades eléctricas. Este puede ser, por ejemplo, un dispositivo que sea capaz de medir el cambio en impedancia en CA de los materiales en respuesta a la concentración de moléculas de gas absorbidas en sus superficies. Otros medios para determinar las propiedades eléctricas pueden ser dispositivos adecuados usados para medir, por ejemplo, capacitancia, voltaje, intensidad de corriente o resistencia en CC. Alternativamente, un cambio en la temperatura del material detector puede medirse y registrarse. El método y aparato de detección química puede comprender además un medio para medir o analizar los gases detectados de manera que se identifique la presencia de los gases y se midan sus concentraciones. Estos medios pueden incluir dispositivos tal como instrumentación o equipos que sean capaces de realizar quimiometrías, redes neuronales u otras técnicas de reconocimiento de modelos. El dispositivo sensor químico comprenderá además un alojamiento para el arreglo de materiales químio/electro-activos, los medios para detectarlos, y un medio para analizarlos.

El arreglo de materiales sensores debería poder detectar un gas individual de interés a pesar de las reacciones competidoras causadas por la presencia de otros varios componentes de la mezcla multicomponente. Por esta

razón, esta invención usa un arreglo de múltiples materiales sensores, como se describe en este documento, cada uno de los cuales tiene una sensibilidad diferente para al menos uno de los componentes gaseosos que va a ser detectado en la mezcla. Un sensor que tenga la necesaria sensibilidad, que tenga los otros atributos descritos en este documento, y que pueda trabajar en los tipos de condiciones descritos en este documento, se obtiene por selección de las composiciones apropiadas de materiales de los cuales se fabrica el sensor. Varias composiciones adecuadas de materiales con este fin se describen en el presente documento. El número de sensores en el arreglo es típicamente mayor que o igual al número de componentes gaseosos individuales que se analizarán en la mezcla.

Los siguientes ejemplos no limitantes pretenden ilustrar la invención pero no pretenden limitarla de ninguna forma. En los ejemplos proporcionados más adelante, "chip" se usa para describir un sustrato de alúmina que comprende un electrodo y material de detección, y dieléctrico, si se usa un dieléctrico. La notación "X% A : OM" significa que otro compuesto inorgánico (A) se ha añadido a la concentración especificada (X% sobre una base atómica) al óxido metálico (OM). El término "frita" se usa para describir una mezcla de compuestos inorgánicos que normalmente forman un vidrio a cierta temperatura.

Ejemplos

A continuación, se describen técnicas ejemplares que pueden usarse para preparar materiales sensores, y medir señales usando técnicas termográficas de infrarrojo (IR) y de impedancia en CA.

Muestras y Medidas Termográficas de IR

El cambio en impedancia de un material sensor cuando se expone a un gas o a una mezcla gaseosa puede ser determinado midiendo el cambio en temperatura de la muestra de material por una técnica tal como formación de imágenes termográficas infrarrojas.

A. Fabricación del chip del arreglo

Se fabricó un chip de arreglo de control se hizo por serigrafiado estarcido de un patrón de electrodo entrelazado, mostrado en la Fig. 2, sobre un sustrato de alúmina (obtenido de Coors Tek, alúmina del 96%, 1" x 0,75" x 0,025" (2,5 x 1,9 x 0,06 cm)). Se usó una impresora semiautomática por serigrafía (Electro-dial ETP, Serie L-400). La pasta de electrodo está disponible de DuPont /Technologies, producto nº 5715. La serigrafía del electrodo que se usó (obtenida de Microcircuit Engineering Corporation) tenía un espesor de emulsión de 0,5 milésimas (12,7 µm). Después de la serigrafía, las partes se secaron en un horno de convección a 120°C durante 10 minutos y después se cocieron. La impresión por cocción se hizo en aire usando un horno Lindberg de cinta de 10 zonas con un tiempo de ciclo de 30 minutos y una temperatura máxima de 850°C durante 10 minutos. Después de que los electrodos se cocieron sobre el sustrato, un modelo dieléctrico (producto nº 5704 de DuPont /Technologies), mostrado en la Figura 2, se serigrafió sobre los electrodos con una pantalla (Microcircuit Engineering Corporation), con un espesor de la emulsión de 0,9 mil (22,9 µm). Las partes se secaron después a 120°C durante 10 minutos y se cocieron usando el mismo ciclo de cocción descrito anteriormente.

B. Preparación de óxido metálico semiconductor y aplicación sobre un chip de arreglo

Aproximadamente 175 mg del polvo de óxido metálico semiconductor o la mezcla de un óxido metálico semiconductor con frita de vidrio adecuado (productos F2889 o F3876 de DuPont Technologies) o la mezcla de un óxido metálico semiconductor con una adecuada frita de vidrio (DuPont /Technologies productos nº F2889 o F3876) o la mezcla del polvo de óxido semiconductor con otros compuestos inorgánicos se pesaron en una placa de vidrio con aproximadamente 75 mg de un medio adecuado (producto nº M2619 de DuPont /Technologies) y 1 mg de un tensioactivo adecuado (producto R0546 de DuPont /Technologies). El medio y el tensioactivo se mezclaron y el polvo o la mezcla de óxido metálico se añadieron al medio y tensioactivo gradualmente para asegurar el mojado. Si era necesario, un disolvente adecuado (producto nº R4553 de DuPont /Technologies) se añadía en este momento para reducir la viscosidad. La pasta se transfirió después a un mortero y maja de ágata para un mezclado más a fondo. Usando un aplicador de madera muy bien afilado, entonces se colocó una pequeña cantidad de pasta en uno de los pocillos del chip del arreglo. Este procedimiento se repitió con cada uno de los polvos o mezclas de óxidos metálicos hasta que se rellenaron todos los pocillos del chip del arreglo. Una vez que se rellenaron con las pastas los pocillos en el chip del arreglo, el chip del arreglo se dejó asentar en una cámara cerrada con un pequeño flujo de gas N₂ pasando sobre el chip. El chip del arreglo se secó entonces a 120°C durante 10 minutos. La cocción se hizo en aire usando un horno de caja programable Fisher con una velocidad de variación de la rampa de 1°C/minuto hasta 650°C, donde se mantuvo la temperatura durante 30 minutos. La velocidad de enfriamiento era de 5°C/minuto a temperatura ambiente.

C. Cableado del chip del arreglo

Los alambres de plomo se fabricaron usando aproximadamente 1,5" (3,75 cm) de alambre de platino de 0,005" (127 µm). Un extremo del alambre estaba pelado y el otro extremo se conectó a un conector RS232 hembra. El extremo pelado de un alambre de plomo platino se unió a uno de los adaptadores conductores abiertos en el chip del arreglo usando una pasta conductora (producto nº 16023 de Pelco). Un segundo alambre de plomo se unió de la misma forma al otro adaptador conductor abierto en el chip del arreglo. El chip se dejó entonces secar durante al menos 4

horas a 120°C.

D. Medidas termográficas de IR

La cámara de ensayo comprendía un cubo de 2,75" (6,9 cm) que contenía válvulas de entrada y salida para un flujo de gas, una ventana de MgF de 1" (2,5 cm), dos alimentadores transversales termopares y dos alimentadores transversales eléctricos. Los alimentadores transversales eléctricos proporcionaban conexiones al calentador de la muestra (calentador Boralectric nº HT-42, de Advanced Ceramics) y la unidad de medida de voltaje/intensidad de corriente (modelo nº 236 de Keithley Instruments). Los flujos de gas se regularon usando un controlador multigases (modelo nº 647B de MKS). El calentador de la muestra se controló usando una unidad de Hampton Controls (ángulo de fase 70VAC/700W). La cámara de infrarrojos (Inframetrics PM390) se enfocó sobre la superficie frontal del chip del arreglo usando una lente cercana 100 µm durante las medidas.

Antes de hacer las medidas, la muestra se colocó dentro de la cámara de ensayo en la parte superior del calentador de la muestra. Los pernos hembra en los alambres de plomo conectados al chip del arreglo se conectaron después al alimentador transversal eléctrico conectado a la unidad de medida del voltaje/intensidad de corriente. La cámara se cerró y se colocó en el camino visual de la cámara de IR. El gas (100 sccm N₂, 25 sccm O₂) se dejó después fluir por el interior de la cámara durante el calentamiento de la muestra. A continuación, la muestra se calentó (aproximadamente 10°C/minuto) hasta la temperatura deseada y se equilibró antes de se conectara la unidad de medida de voltaje/intensidad de corriente y se aplicara un voltaje. El voltaje se ajustó típicamente para permitir un flujo de corriente de entre 10-20 mA a través del arreglo.

Las imágenes termográficas por IR del arreglo de materiales se tomaron 20 minutos después de cada cambio en los flujos de los gases siguientes: N₂, O₂ y mezclas de gases como sigue: 1% CO/99% N₂, 1% NO₂/99% N₂ y 1% C₄H₁₀/99% N₂. A menos que se considere lo contrario, el contenido de todas las mezclas de gases descritas a continuación se establece en tanto por ciento en volumen. Las temperaturas de los materiales en 2% O₂/98% N₂ se restaron de sus temperaturas en las otras mezclas de gases para determinar las señales de temperatura en los ejemplos. Se usó un ThermMonitor 95 Pro, versión 1.61 (Thermoteknix Systems, Ltd) para hacer las sustracciones de las temperaturas. Si se exponen a un gas donante, los materiales semiconductores de tipo n tendrán una disminución de la resistividad, incrementándose la intensidad de corriente y, por tanto, mostrarán un incremento de la temperatura debido al calentamiento I²R. Si se exponen a un gas aceptor, los materiales semiconductores de tipo n tendrán un incremento de la resistividad, disminuyendo la intensidad de corriente y, por tanto, mostrarán una disminución de la temperatura debido al calentamiento I²R. Lo opuesto ocurre con los materiales semiconductores de tipo p.

Muestras y medidas de la impedancia en CA

A. Preparación de la pasta de óxido metálico semiconductor

Aproximadamente 2-3 gramos de polvo de óxido metálico semiconductor o la mezcla de un óxido metálico semiconductor con una frita de vidrio adecuada (producto nº F2889 o nº F3876 de DuPont /Technologies) o la mezcla del óxido metálico semiconductor con otros compuestos inorgánicos se pesaron con una cantidad de un medio adecuado (producto nº M2619 de DuPont /Technologies) suficiente para proporcionar aproximadamente 40-70 % en peso de sólidos. Estos materiales se transfirieron entonces a un molino triturador (molino automático Hoover, modelo nº M5) donde se mezclaron usando una espátula hasta que no quedaba nada de polvo seco. Si era necesario, un tensioactivo adecuado, tal como el producto nº R0546 de DuPont /Technologies, se añadía para reducir la viscosidad. El mezclado adicional se hizo usando el molino triturador con 500 gramos de peso durante aproximadamente 6 pasadas a 25 revoluciones por pasada. Las pastas terminadas se transfirieron después a contenedores hasta que se necesitaban.

B. Fabricación de un solo sensor

Alguno de los chips de detección se preparó usando un solo material y no arreglos de materiales de detección. Los chips de una sola muestra de detección se fabricaron serigrafiando un modelo de electrodo entrelazado con electrodos, que tienen 0,4" (1 cm) de longitud y tienen una separación de 0,008" (200 µm) sobre un sustrato de alúmina (Coors Tek, 96% alúmina, 1" x 1" x 0,025" (2,5 x 2,5 x 0,0625 cm). Se usó una impresora por serigrafía semi-automática (ETP Electro-dial, Serie L-400). La pasta del electrodo (producto nº 5715) está disponible de DuPont /Technologies. La pantalla del electrodo (Microcircuit Engineering Corporation) tenía un espesor de emulsión de 0,5 mil (12,7 µm). Después de la impresión, las partes se secaron en un horno de convección a 120°C durante 10 minutos y después se cocieron. La cocción se hizo usando un horno de cinta de 10 zonas (Lindberg) con un tiempo de ciclo de 30 minutos y una temperatura máxima de 850°C durante 10 minutos. El material sensor se serigrafió entonces sobre el sustrato usando una pantalla (Microcircuit Engineering Corporation) con una superficie abierta de 0,5" x 0,5" (1,25 x 1,25 cm). Esta pantalla tenía un espesor de emulsión de 1,0 mil (25,4 µm). Después de que el material sensor estaba impreso la pieza se secó en un horno de convección a 120°C durante 10 minutos. En este momento, la pieza se coció al aire a 850°C durante 10-45 minutos usando un horno tubular Lindberg.

C. Fabricación del arreglo de sensores

Varias configuraciones de electrodo y sensor pueden usarse para adquirir los datos de impedancia en CA del arreglo de sensores. Inmediatamente más adelante se describe la fabricación de un arreglo de 12 materiales.

5 El chip del arreglo de sensores se fabricó serigrafiando un modelo de electrodo (Figura 3) sobre el sustrato de
 10 alúmina (Coors Tek, 96% alúmina, 2,5" x 0,75" x 0,040" (6,25 x 1,875 x 0,1 cm)). Se usó una serigrafiadora
 impresora por serigrafía semiautomática (ETP Electro-dial, Serie L-400). La pasta del electrodo (producto n° 4597)
 estaba disponible de DuPont Technologies. La pantalla del electrodo (Microcircuit Engineerin Corporation) tenía un
 15 espesor de emulsión de 0,4 mil (10 μm). Debe observarse en la Figura 3 que dos de las almohadillas de los
 sensores están en paralelo, de manera que sólo seis únicas medidas del material sensor pueden hacerse desde
 esta configuración de electrodo. Después de la impresión, las partes se secaron en un horno de convección a 130°C
 durante 10 minutos y después se cocieron. La cocción se hizo al aire usando un horno de cinta de 10 zonas
 (Lindberg) con un tiempo de ciclo de 30 minutos y una temperatura máxima de 850°C durante 10 minutos. Después
 20 de que los electrodos se cocieron sobre el sustrato, un modelo dieléctrico (DuPont Technologies, producto n°
 QM44), mostrado en la Figura 3, se serigrafió sobre los electrodos con una pantalla (Microcircuit Engineering
 Corporation), con un espesor de emulsión de 1,0 mil (25,4 μm). Las piezas se secaron después a 130°C durante 10
 minutos y se cocieron usando el mismo ciclo de cocción descrito anteriormente. En este momento, cada material
 sensor se serigrafió sobre el sustrato en los pocillos del dieléctrico usando la pantalla (Microcircuit Engineering
 Corporation), mostrado en la Figura 3. Esta pantalla tenía un espesor de emulsión de 1,0 mil (25,4 μm). Después
 25 de que todos los materiales sensores se habían impreso la pieza se secó en un horno de convección a 130°C durante
 10 minutos. Después de que todos los materiales sensores (6) se aplicaron a este lado del sensor, la pieza se coció
 usando el mismo ciclo de cocción descrito anteriormente. Después de esta etapa de cocción, las anteriores etapas
 de impresión, secado y cocción se repitieron en el lado posterior del sustrato para añadir 6 materiales sensores más
 al chip del arreglo.

D. Medidas de impedancia en CA

25 Para muestras de material sensor sencillo, a cada uno de los electrodos en las muestras se conectó un alambre de
 platino de 1,2" (3 cm) con tornillos de acero inoxidable. Los extremos de los alambres de platino se conectaron
 después a alambres inconel de 0,127" (0,323 cm) de diámetro que pasan al exterior de la cámara de ensayo. Las
 longitudes totales de los alambres inconel se revistieron de óxido de aluminio y tubería de inconel a toma de tierra
 30 para eliminar la interferencia de campos electromagnéticos presentes en el horno. Los tubos de inconel se soldaron
 a un cordón de acero inoxidable que se montaba en el extremo de un reactor de cuarzo fundido cerrado en un
 extremo que tiene 4" (10 cm) de diámetro y 24" (60 cm) de longitud. El reactor de cuarzo se envolvió con pantalla de
 acero inoxidable a tierra para eliminar también la interferencia electromagnética del horno. El conjunto completo de
 la cámara se colocó en la cavidad de un horno tubular Lindberg abisagrado y el horno se cerró.

35 Las muestras se conectaron a la interfaz dieléctrica (Solartron 1296) y el analizador de respuesta de frecuencia
 (Solartron 1260) usando diez pares de cables coaxiales (un par por muestra) que pasaba desde los alambre sde
 inconel en el exterior del horno hasta un interruptor (Keighley 7001 que contenía dos tarjetas Keithley 7062 de alta
 frecuencia) y un par de cables coaxiales desde el interruptor a la interfaz y el analizador. El interruptor, la interfaz
 dieléctrica y el analizador de frecuencia se controlaron todos por ordenador.

40 Los flujos de gases en la cámara de cuarzo se regularon usando un sistema controlado por ordenador constituido
 por 4 caudalímetros independientes (MKS producto n° 1179) y un controlador de gases múltiples (MKS producto n°
 647B). La temperatura del horno se determinó usando un controlador de lógica difusa (Fuji PYX) controlado por
 ordenador.

45 Después de que las muestras se cargaron en el horno, el reactor de cuarzo se purgó con una mezcla de aire
 sintético durante el calentamiento del horno. Después de que el horno se equilibró a la temperatura de medida, las
 concentraciones de gases (N_2 , O_2 , 1% $\text{CO}/99\% \text{N}_2$, y 1% $\text{NO}_2/99\% \text{N}_2$ se establecieron a los valores deseados y se
 dejó el tiempo suficiente para el equilibrado de la atmósfera en el reactor. En este momento, las medidas de
 impedancia en CA (1 Hz a 1 MHz) de cada muestra se midió secuencialmente. Después, las concentraciones de
 gases se establecieron típicamente a un nuevo valor, la atmósfera se equilibró, y se realizó otra ronda de medidas.
 50 El procedimiento se repitió hasta que las muestras se midieron en todas las atmósferas deseadas a una temperatura
 particular. En este momento, la temperatura se cambió y el proceso se repitió. Después de que se habían hecho
 todas las medidas el horno se enfrió a temperatura ambiente y las muestras se retiraron.

Para los chips de arreglos de sensores, puede usarse un sistema de medida similar al descrito anteriormente. La
 única diferencia es que los alambres de platino, que se conectan a los alambres de inconel en el horno, deben
 55 conectarse a las almohadillas de electrodo en el chip del arreglo usando una pasta conductora (Pelco producto n°
 16023). El número de conexiones desde la muestra hasta el interruptor depende del número de sensores del
 arreglo.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra el cambio en las propiedades eléctricas de 20 materiales semiconductores de óxido metálico en presencia de 4 composiciones de gases de combustión a 450°C. Las señales listadas en la siguiente Tabla 1 son de la técnica termográfica de infrarrojo descrita anteriormente. Las señales representan diferencias de temperatura (°C) de los materiales cuando se exponen a una de las 4 composiciones de gases mostradas respecto a la de un gas de comparación que es 2% de O₂/98% de N₂ y reflejan el cambio en la resistencia eléctrica de los materiales semiconductores. Todas las señales se generaron con 10 V a través de los materiales, a menos que se especificara lo contrario. Los espacios en blanco indican que no hubo señal detectable cuando esa composición de gas se puso en contacto con ese material. A menos que se indicara lo contrario, los gases se midieron a 2.000 ppm en N₂.

Tabla 1

Cambio en la temperatura en °C

	ZnO	SnO ₂	NiFe ₂ O ₄	WO ₃	1% Nb:TiO ₂	Pr ₆ O ₁₁	SrNb ₂ O ₆
NO ₂ en N ₂	-38,1	-35,4	-27,4	-16,4	-2,7	-5,6	-2,8
NO ₂ en 2% O ₂ /98% N ₂	-35,2	-32,5	-13,7	-13,5	-2,7	-	-
CO en N ₂	27,2	8,2	14	13,7	-	-	8,3
N ₂ de ref.	16,9	9,6	11,2	5,6	12,4	-	-

	NiO	CuO	Cu ₂ O	MnTiO ₃	BaCuO _{2,5}	AlVO ₄	CuMnFeO ₄
NO ₂ en N ₂	5,5	8,2	8,2	5,6	6,6	-	-
NO ₂ en 2% O ₂ /98% N ₂	5,5	5,6	5,5	-	2,6	-2,7	2,6
CO en N ₂	-	-5,5	-13,8	-	-2,7	11,3	-
N ₂ de ref.	-2,8	-5,6	-2,8	-	-2,7	8,3	-

	LaFeO ₃	CuGaO ₂	CuFe ₂ O ₄	Zn ₄ TiO ₆	La ₂ CuO ₄	SrCu ₂ O ₂
NO ₂ en N ₂	-	-2,8	-5,5	-5,7	4,2	-
NO ₂ en 2% O ₂ /98% N ₂	-	-	-2,5	-	-	2,6
CO en N ₂	-2,8	-	-	7,3	-	-
N ₂ de ref.	-	-	-	-	-	-

Las siguientes medidas se hicieron con otros distintos de 10 V. El Pr₆O₁₁ se midió usando 1 V; BaCuO_{2,5}, CuMnFeO₄, CuGaO₂ y CuFe₂O₄ se midieron usando 16 V; Zn₄TiO₆ se midió usando 20 V; LaCuO₄ y SrCu₂O₂ se midieron usando 12 V.

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra el cambio en las propiedades eléctricas de 8 materiales semiconductores de óxido metálico en presencia de 5 composiciones de gases de combustión a 450°C. Las señales listadas en la siguiente Tabla 2 proceden de técnicas termográficas de infrarrojo. Las señales son diferencias en temperatura (°C) de los materiales semiconductores cuando a las composiciones de gases mostradas respecto a la de un gas de comparación que es 2% O₂/98% N₂. Todas las señales se generaron con 10 V a través de los materiales semiconductores, a menos que se especifique lo contrario. Los espacios en blanco indican que no hubo señal detectable cuando esa composición de gas se puso en contacto con ese material. A menos que se especificara lo contrario, los gases se midieron a 2.000 ppm en N₂.

Tabla 2

Cambio de la temperatura en °C

	ZnO	SnO ₂	WO ₃	SrNb ₂ O ₆	NiO	CuO	Cu ₂ O	AlVO ₄
NO ₂ en N ₂	-38,1	-35,4	-16,4	-2,8	5,5	8,2	8,2	-
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	-35,2	-32,5	-13,5	-	5,5	5,6	5,5	-2,7
CO en N ₂	27,2	8,2	13,7	8,3		-5,5	-13,8	11,3
N ₂ de ref.	16,9	9,6	5,6	-	-2,8	-5,6	-2,8	8,3
1% C ₄ H ₁₀ / 99% N ₂	38	28	22	-	-6	-7	-11	11

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra el cambio en las propiedades eléctricas de 26 materiales semiconductores de óxido metálico en presencia de 4 composiciones de gases de combustión a 600°C. Las señales listadas en la Tabla 3 inmediatamente debajo se obtuvieron usando una técnica termográfica de infrarrojo. Las señales son medidas de las diferencias en temperatura (°C) de los materiales cuando se exponen a las composiciones de gases mostradas respecto a la de un gas de comparación que es 2% O₂/98% N₂. Todas las señales se generaron con 10 V a través de los materiales, a menos que se especificara lo contrario. Los espacios en blanco indican que no hubo ninguna señal detectable cuando esa composición de gases se puso en contacto con ese material. A menos que se especificara lo contrario, los gases se midieron a 2.000 ppm en N₂.

Tabla 3

Cambio de la temperatura en °C

	ZnO	SnO ₂	NiFe ₂ O ₄	1% Nb: TiO ₂	WO ₃	FeTiO ₃	SrTiO ₃	NiO
NO ₂ en N ₂	-54,4	-48,3	-36,3	-24,2	-18,1	-6,1	3	6
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	-48,3	-48,3	-30,2	-12,1	-18,1	-6,1	6	6
CO en N ₂	28,5	18,1	18,5	42,3	24,1	-	-	-6
N ₂	30,2	24,1	15,1	24,1	6	3	-	-9,1

	AlVO ₄	CuO	Cu ₂ O	LaFeO ₃	BaCuO _{2,5}	Fe ₂ O ₃	SrNb ₂ O ₆	ZnO+ 2,5% F2889
NO ₂ en N ₂	-	-	-	-	-	-	-	-24
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	-6,1	6	6	-	-	-	-	-18
CO en N ₂	18,1	-6	-12,1	-3	-6	72,5	28,5	18
N ₂	18,1	-3	-	-	-6	-	18,1	21

	ZnO+ 10% F3876	SnO ₂ +5% F2889	WO ₃ +10% F3876	CuFe ₂ O ₄	Zn ₄ TiO ₆	ZnTiO ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
NO ₂ en N ₂	-42	-6	-15	-6	-12	-6	-6	-6
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	-24	-6	-18	-6	-	-	-	-
CO en N ₂	12	24	6	-	6	-	-	-
N ₂	27	9	18	-	6	-	-	-

	Fe : ZrO ₂	MnCrO ₃
NO ₂ en N ₂	-6	-
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	-	-
CO en N ₂	6	24
N ₂	-	-

Todas las medidas se obtuvieron usando 10 V excepto que BaCuO_{2,5} se midió con 4 V; Fe₂O₃ se midió con 1 V; ZnO + 2,5% F2889, ZnO + 10% F3876, SnO₂ +5% F2889, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Fe:ZrO₂ y MnCrO₃ se midieron con 2 V; CuFe₂O₄ se midió con 6 V; y Zn₄TiO₆ y ZnTiO₃ se midió usando 20 V.

Ejemplo 4

- 5 Este ejemplo ilustra que un conjunto de 4 materiales de óxido metálico del Ejemplo 3 podía usarse para diferenciar las 4 composiciones de gases mostradas a 600°C usando las señales termográficas de IR. Los resultados se muestran en la Tabla 4 siguiente. Las señales son medidas de las diferencias de temperatura (°C) de los materiales cuando se exponen a los gases mostrados respecto a la de un gas de comparación que es 2% O₂ / 98% N₂. Todas las señales se generaron con 10 V a través de los materiales, a menos que se especificara lo contrario. Los espacios en blanco indican que no hubo ninguna señal detectable cuando la composición de gases se puso en contacto con ese material. A menos que se especificara lo contrario, los gases se midieron a 2.000 ppm en N₂.

Tabla 4

Cambio de temperatura en °C

	SrTiO ₃	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	SrNb ₂ O ₆
NO ₂ en N ₂	3	-	-	-
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	6	6	-	-
CO en N ₂	-	-12,1	72,5	28,5
N ₂	-	-	-	18,1

Ejemplo 5

- 15 Este ejemplo demuestra que este segundo conjunto de 4 materiales de óxido metálico del Ejemplo 3 podía usarse para diferenciar las 4 composiciones gaseosas mostradas a 600°C usando las señales termográficas de IR. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 5. Las señales son medidas de las diferencias de la temperatura (°C) de los materiales cuando se exponen a los gases mostrados en relación con la de un gas comparativo que es 2% O₂/98% N₂. Todas las señales se generaron con 10 V a través de los materiales, a menos que se especificara lo contrario. Los espacios en blanco indican que no hubo ninguna señal detectable cuando esa composición de gases se puso en contacto con ese material. A menos que se especifique lo contrario, los gases se midieron a 2.000 ppm en N₂.

Tabla 5

Cambio de temperatura en °C

	ZnO	AlVO ₄	LaFeO ₃	BaCuO _{2,5}
NO ₂ en N ₂	-54,4	-	-	-
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	-48,3	-6,1	-	-
CO en N ₂	28,5	18,1	-3	-6
N ₂	30,2	18,1	-	-6

Ejemplo comparativo A

- 25 Este ejemplo comparativo demuestra que este conjunto de 6 materiales del Ejemplo 3 no puede usarse para diferenciar las 2 composiciones gaseosas a 600°C usando las señales termográficas de IR, e ilustra la importancia de la selección apropiada de los materiales. Los resultados se muestran en la Tabla 5A siguiente. Las señales son medidas de las diferencias de temperatura (°C) de los materiales cuando se exponen a las composiciones gaseosas mostradas en relación con la de un gas de comparación que es 2% O₂/98% N₂. Todas las señales se generaron con

10 V a través de los materiales, a menos que se especificara lo contrario. Los espacios en blanco indican que no hubo ninguna señal detectable cuando la composición de gases se puso en contacto con ese material. A menos que se especificara lo contrario, los gases se midieron a 2.000 ppm en N₂.

Tabla 5a

Cambio de temperatura en °C

	SnO ₂	WO ₃	FeTiO ₃	NiO	SnO ₂ + 5% F2889	CuFe ₂ O ₄
NO ₂ en N ₂	-48,3	-18,1	-6,1	6	-6	-6
NO ₂ en 2% O ₂ / 98% N ₂	-48,3	-18,1	-6,1	6	-6	-6

Ejemplo comparativo B

Este ejemplo comparativo demuestra que este conjunto de 3 materiales no puede usarse para diferenciar las 2 composiciones de gases a 600°C usando las señales termográficas de IR, e ilustra la importancia de la selección apropiada de los materiales. Los resultados se muestran en la Tabla 5B siguiente. Las señales son medidas de las diferencias de temperatura (°C) de los materiales cuando se exponen a las composiciones gaseosas mostradas en relación con la del gas de comparación que es 2% O₂/98% N₂. Todas las señales se generaron con 10 V a través de los materiales, a menos que se especificara lo contrario. Los espacios en blanco indican que no hubo ninguna señal detectable cuando la composición de gases se puso en contacto con ese material. A menos que se especificara lo contrario, los gases se midieron a 2.000 ppm en N₂.

Tabla 5b

Cambio de temperatura en °C

	AlVO ₄	BaCuO _{2,5}	Zn ₄ TiO ₆
CO en N ₂	18,1	-6	6
N ₂	18,1	-6	6

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el uso de la técnica de impedancia en CA para la medida de la respuesta de 19 materiales semiconductores de óxido metálico en presencia de 4 composiciones gaseosas a 400°C. Las señales listadas en la siguiente Tabla 6 son las relaciones de las magnitudes de las impedancias de los materiales cuando se exponen a las composiciones gaseosas mostradas para las magnitudes de las impedancias en 10.000 ppm de O₂ en N₂. Los gases usados fueron 200 ppm de NO₂ en N₂, 200 ppm de NO₂ y 10.000 ppm de O₂ en N₂, 1.000 ppm de CO en N₂, y N₂.

Tabla 6

	MgAl ₂ O ₄	1% Zn:MgAl ₂ O ₄	ZnO	WO ₃	NiFe ₂ O ₄	SnO ₂	TiO ₂
NO ₂ en N ₂	0,6245	0,5544	55,85	8,772	5,008	9,243	1,536
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,7680	0,6787	47,38	9,468	12,93	10,56	1,585
CO en N ₂	1,531	1,459	0,1235	0,1865	1,248	0,0051	0,0116
N ₂	0,8242	0,9219	4,1290	1,716	1,327	0,3208	1,055

	MnTiO ₃	NiO	SrNb ₂ O ₆	CeVO ₄	1% Nb:TiO ₂	FeTiO ₃	Pr ₆ O ₁₁
NO ₂ en N ₂	0,8643	0,5692	1,217	0,9847	1,937	1,299	0,5475
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,8475	0,9662	1,228	0,9977	1,674	1,034	0,5452
CO en N ₂	37,35	9,679	0,6501	1,045	0,0112	0,6009	1,184
N ₂	1,264	1,257	1,011	1,001	0,8811	1,028	1,103

	SrTiO ₃	Ba ₂ Cu ₂ O ₅	CuMnFe ₂ O ₄	LaFeO ₃	Zn ₂ V ₂ O ₇
NO ₂ en N ₂	0,6524	0,7869	0,9559	0,8401	1,209
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,7596	0,7834	0,9399	0,8506	1,114
CO en N ₂	0,0178	0,7603	0,6089	2037	0,8529
N ₂	1,061	1,063	1,136	1,756	0,9900

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra el uso de la técnica de impedancia en CA para la medida de la respuesta de 19 materiales semiconductores de óxido metálico en presencia de 4 composiciones gaseosas a 550°C. Las señales listadas en la siguiente tabla proceden de la técnica de impedancia en CA. Las señales son las relaciones de las magnitudes de las impedancias de los materiales cuando se exponen a las composiciones gaseosas mostradas para las magnitudes de las impedancias en 10.000 ppm de O₂ en N₂. Los gases usados fueron 200 ppm de NO₂ en N₂, 200 ppm de NO₂ y 10.000 ppm de O₂ en N₂, 1.000 ppm de CO en N₂, y N₂.

Tabla 7

	MgAl ₂ O ₄	1% Zn:MgAl ₂ O ₄	ZnO	WO ₃	NiFe ₂ O ₄	SnO ₂
NO ₂ en N ₂	0,9894	0,9583	3,866	2,335	3,025	1,655
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,8937	0,8984	5,272	2,006	3,553	3,390
CO en N ₂	1,046	0,9697	0,0133	0,2034	0,2506	0,0069
N ₂	1,067	1,060	0,7285	0,9526	1,208	0,2666

	TiO ₂	MnTiO ₃	NiO	SrNb ₂ O ₆	CeVO ₄	1% Nb:TiO ₂	FeTiO ₃
NO ₂ en N ₂	1,135	1,010	0,9483	1,006	1,003	1,271	1,193
NO ₂ en O ₂ / N ₂	1,314	1,014	0,5207	1,044	0,0075	1,302	1,073
CO en N ₂	0,0017	44,00	1,194	0,2814	1,104	0,0021	0,6743
N ₂	0,7263	1,280	1,341	0,9830	1,024	0,477	1,054

	Pr ₆ O ₁₁	SrTiO ₃	Ba ₂ Cu ₂ O ₅	CuMnFe ₂ O ₄	LaFeO ₃	Zn ₂ V ₂ O ₇
NO ₂ en N ₂	1,223	0,9055	0,7071	1,148	1,302	1,199
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,9656	0,9881	0,3812	0,9891	0,9429	1,086
CO en N ₂	62,76	0,0029	3,0892	2,557	123,3	0,4726
N ₂	1,495	1,210	1,333	1,681	1,789	0,9034

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra el uso de la técnica de impedancia en CA para la medida de la respuesta de 23 materiales semiconductores en presencia de 4 composiciones gaseosas a 650-700°C. Las señales listadas en la tabla proceden de la técnica de impedancia en CA. Las señales son las relaciones de las magnitudes de las impedancias de los materiales cuando se exponen a las composiciones gaseosas mostradas para las magnitudes de las impedancias en 10.000 ppm de O₂ en N₂. Los gases usados fueron 200 ppm de NO₂ en N₂, 200 ppm de NO₂ y 10.000 ppm de O₂ en N₂, 1.000 ppm de CO en N₂, y N₂.

Tabla 8

Cambio en la temperatura en °C

	MgAl ₂ O ₄	1% Zn:MgAl ₂ O ₄	ZnO	WO ₃	NiFe ₂ O ₄	SnO ₂	TiO ₂
NO ₂ en N ₂	0,9450	1,022	0,4876	0,7151	0,5807	0,5419	0,5617
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,6412	0,8310	1,235	1,281	1,105	0,8265	1,030
CO en N ₂	0,9074	0,9684	0,0348	0,2693	0,0408	0,0238	0,0015
N ₂	1,056	1,100	0,2753	0,6332	0,4421	0,3521	0,3957

	MnTiO ₃	NiO	SrNb ₂ O ₆	CeVO ₄	1% Nb:TiO ₂	FeTiO ₃	Pr ₆ O ₁₁
NO ₂ en N ₂	1,445	1,379	0,8852	1,050	0,5711	0,9072	1,516
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,9561	0,8127	0,9862	1,135	0,8263	0,9524	0,9814
CO en N ₂	113,3	1,782	0,0301	1,565	0,0035	0,4346	8005
N ₂	1,877	1,409	0,8788	1,080	0,2802	0,8050	1,962

	SrTiO ₃	Ba ₂ Cu ₂ O ₅	CuMnFe ₂ O ₄	LaFeO ₃	Zn ₂ V ₂ O ₇
NO ₂ en N ₂	1,051	0,5615	3,401	1,331	0,8631
NO ₂ en O ₂ / N ₂	0,9320	0,9703	1,001	1,013	0,9459
CO en N ₂	0,0020	381,3	2,198	43,11	0,4672
N ₂	1,076	1,308	4,250	1,673	0,6574

	ZnO+2,5% F2889	ZnO+10% F3876	SnO ₂ +5% F2889	WO ₃ +10% F3876
NO ₂ en N ₂	0,5810	0,7944	0,6270	0,6055
NO ₂ en O ₂ / N ₂	1,141	1,176	0,8927	1,284
CO en N ₂	0,0020	0,0016	0,0043	0,0122
N ₂	0,1054	0,1338	0,2780	0,4862

Ejemplo 9

- 5 Este ejemplo ilustra el uso de la técnica de impedancia en CA para la medida de la respuesta de 16 materiales semiconductores en presencia de 4 composiciones gaseosas a 800°C. Las señales listadas en la tabla proceden de la técnica de impedancia en CA. Las señales son las relaciones de las magnitudes de las impedancias de los materiales cuando se exponen a las composiciones de gases mostradas para las magnitudes de las impedancias en 10.000 ppm de O₂ en N₂. Los gases usados fueron 200 ppm de NO₂ en N₂, 200 ppm de NO₂ y 10.000 ppm de O₂ en N₂, 1.000 ppm de CO en N₂, y N₂.

Tabla 9

	ZnO	WO ₃	NiFe ₂ O ₄	SnO ₂	TiO ₂	MnTiO ₃	NiO	SrNb ₂ O ₆
NO ₂ en N ₂	0,3980	0,5737	0,6710	0,4050	0,4859	1,981	1,917	0,7555
NO ₂ en O ₂ / N ₂	1,5914	1,117	4,795	6,456	1,052	1,497	0,8529	0,9928
CO en N ₂	0,688	0,2610	0,0642	0,2349	0,0014	123,2	5,129	0,0144
N ₂	0,3070	0,5103	0,5339	0,2852	0,3093	2,882	2,124	0,5167

	CeVO ₄	1% Nb:TiO ₂	FeTiO ₃	Pr ₆ O ₁₁	SrTiO ₃	Ba ₂ Cu ₂ O ₃	CuMnFe ₂ O ₄	LaFeO ₃
NO ₂ en N ₂	1,013	0,3280	0,6799	1,569	0,0049	4,061	2,869	1,252
NO ₂ en O ₂ / N ₂	1,058	1,006	0,9982	1,010	0,0260	0,9811	0,9389	1,326
CO en N ₂	2,165	0,0047	0,2831	3530	1,004	216,0	0,8810	63,36
N ₂	1,075	0,1960	0,5600	2,999	1,048	7,445	3,413	1,612

REIVINDICACIONES

1. Un método para analizar al menos un componente gaseoso individual en una mezcla de gases multicomponente, que comprende:
- 5 (a) proporcionar un arreglo de al menos dos materiales de detección conectados en circuitería en paralelo, mostrando cada material de detección de una característica respuesta eléctrica después de la exposición al componente gaseoso individual diferente de un material de detección distinto, en el que al menos un material de detección es un óxido metálico;
- (b) exponer el arreglo a la mezcla de gases;
- 10 (c) determinar una respuesta eléctrica de cada material de detección después de la exposición del arreglo a la mezcla de gases;
- (d) determinar un valor para la temperatura de la mezcla de gases independientemente de la determinación de las respuestas eléctricas de los materiales de detección; y
- 15 (e) digitalizar las respuestas eléctricas y el valor de la temperatura, y calcular un valor a partir de las respuestas eléctricas digitalizadas y un valor de la temperatura para determinar la concentración dentro de la mezcla de gases del componente gaseoso individual,
- caracterizado porque
- el arreglo está situado dentro de la mezcla de gases, que tiene una temperatura de 400°C o más, en el que la temperatura de cada material de detección se determina sustancialmente sólo mediante la temperatura variable de la mezcla de gases.
- 20 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la mezcla de gases es una emisión de un proceso de combustión.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que los gases componentes en la mezcla de gases no son separados.
- 25 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la respuesta eléctrica se selecciona del grupo constituido por resistencia, impedancia, capacitancia, voltaje o intensidad de corriente.

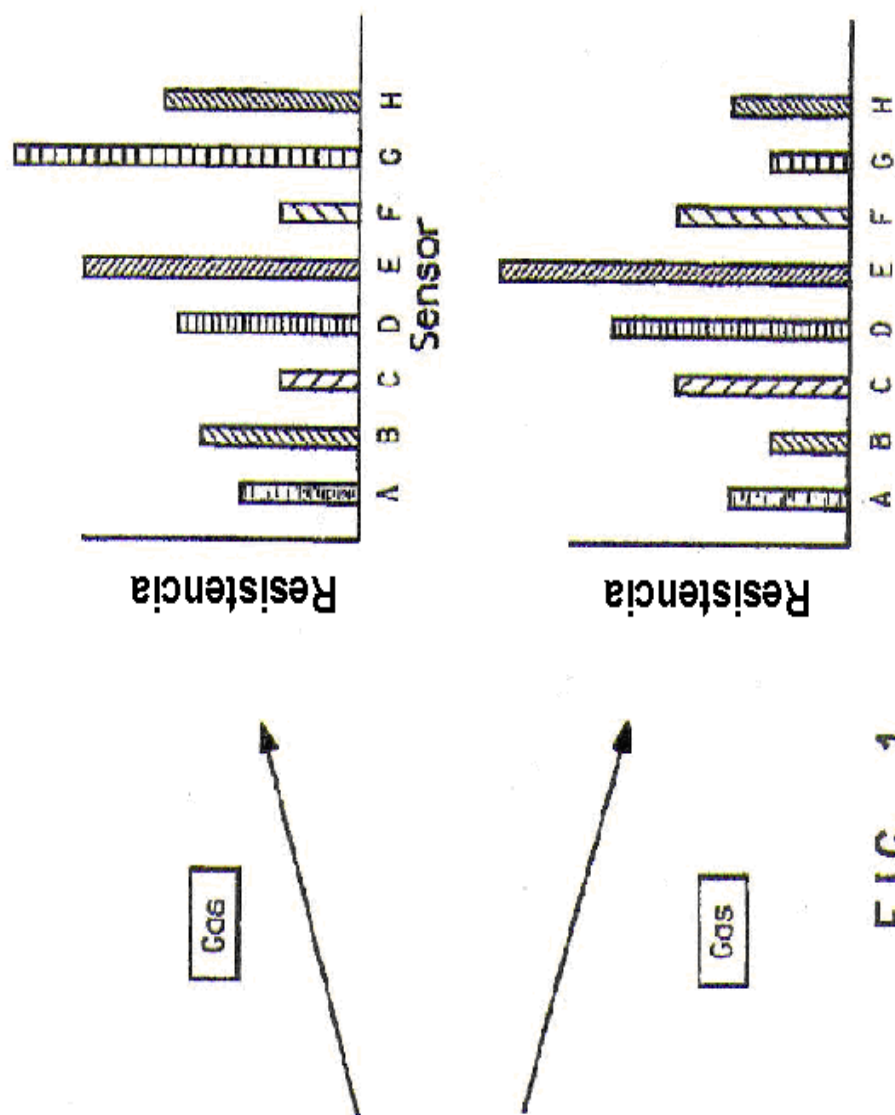


FIG. 1

Arreglo de sensores

	A		B		C		D		E		F		G		H
--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---

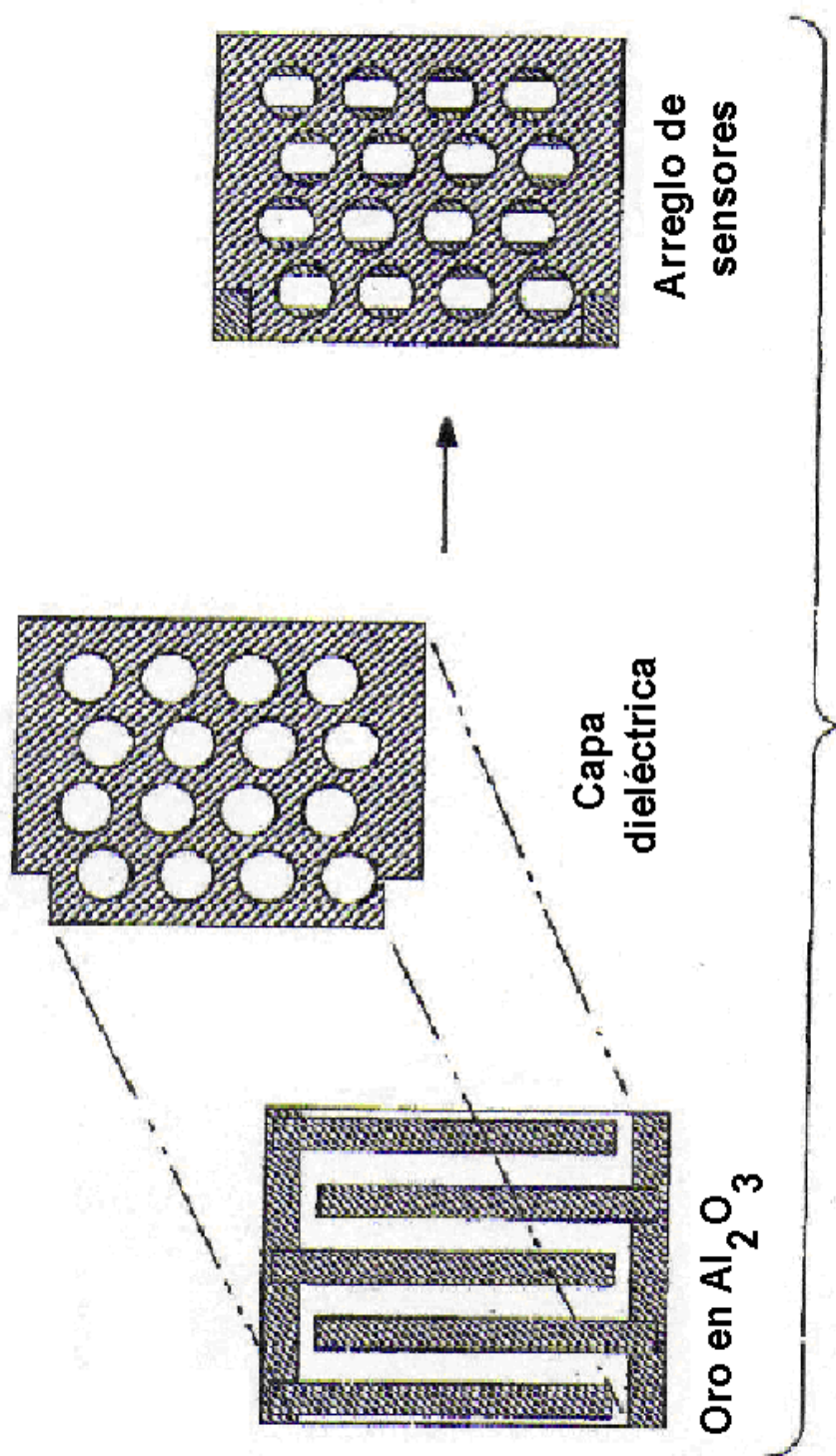


FIG. 2

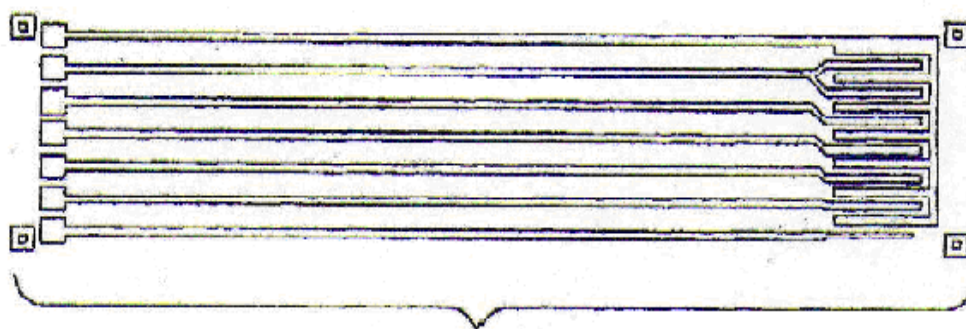


FIG. 3A

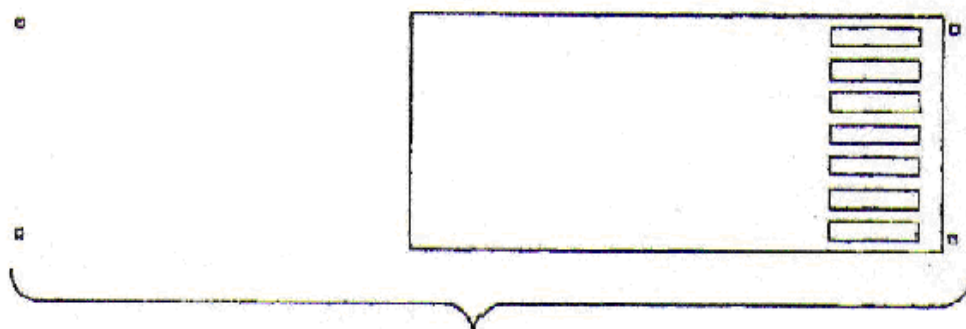


FIG. 3B

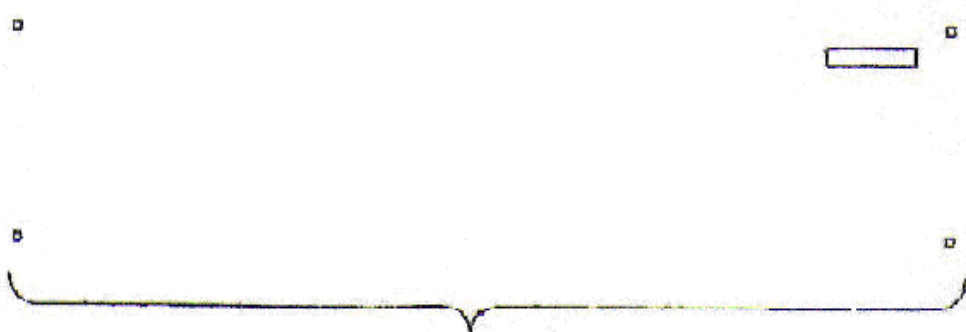


FIG. 3C