

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 790**

51 Int. Cl.:

G01N 27/407 (2006.01)

F02D 41/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2002** **E 02763797 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014** **EP 1430295**

54 Título: **Sensor potenciométrico en estado sólido de óxidos gaseosos**

30 Prioridad:

28.09.2001 US 966240

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.11.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF FLORIDA (100.0%)
P.O. Box 115500
Gainesville Florida 32611-5500, US**

72 Inventor/es:

**WACHSMAN, ERIC D. y
AZAD, ABUL MAJEED**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 519 790 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

SENSOR POTENCIOMÉTRICO EN ESTADO SÓLIDO DE ÓXIDOS GASEOSOS

Campo de la invención

5 La invención se relaciona en general con la medición de componentes en una corriente gaseosa, y más particularmente con un aparato y método electroquímicos para medir la concentración de óxidos gaseosos en una mezcla de gases.

Antecedentes

10 Se han descrito diversos dispositivos y métodos para determinar la concentración de óxidos de nitrógeno (NO_x , por ejemplo, N_2O , NO y NO_2), óxidos de carbono (CO_x por ejemplo, CO y CO_2), óxidos de azufre (SO_x por ejemplo, SO_2 y SO_3), y otros compuestos de óxido en una mezcla de gases. Tales gases pueden incluir oxígeno gaseoso (O_2), nitrógeno (N_2), otros gases inertes, así como gases combustibles tales como H_2 y diversos hidrocarburos.

15 Los automóviles más modernos utilizan un sensor de O_2 el cual está dispuesto en el sistema de escape junto con un ordenador a bordo para controlar la cantidad de combustible inyectado para la combustión. Usualmente, el ordenador solamente utiliza los datos del sensor de oxígeno (modo de "bucle cerrado") bajo condiciones de cruce para mejorar la eficiencia. El sensor de O_2 genera un voltaje cuando el contenido de oxígeno de los gases de escape cae por debajo de la norma para la atmósfera. El rango de voltaje va generalmente de 0 a 1 voltio. El sensor de O_2 no es sensible a gases diferentes al O_2

20 El oxígeno en el aire se consume cuando el combustible se quema. De acuerdo con lo anterior, el incremento de la cantidad de combustible para una cantidad dada de aire (una mezcla más rica) hará disminuir una parte mayor del oxígeno disponible. El sensor de O_2 en la tubería de escape responde a esta condición elevando el voltaje de salida. Así, el sensor de O_2 puede ayudar a maximizar el rendimiento del combustible y a minimizar la emisión de contaminantes. Sin embargo, un sensor de O_2 típico tiene pobre sensibilidad en el rango necesario para la aceleración, donde la relación típica aire/combustible usada en la mayoría de los automóviles es 12.5:1. Los sensores de O_2 convencionales también son sensibles al calor. Un resultado significativo del sensor se presenta solamente cuando las temperaturas de escape están entre aproximadamente 360°C y aproximadamente 900°C .

25 La presencia y concentración de compuestos de óxido gaseoso han sido medidas utilizando dispositivos y métodos de detección electroquímica los cuales pueden ser clasificados en general como sensores de bombeo de oxígeno o sensores potenciométricos. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 4,005,001 de Pebler, la Patente de los Estados Unidos No. 4,770,760 de Noda et al., la Patente de los Estados Unidos No. 4,927,517 de Mizutani et al., la Patente de los Estados Unidos No. 4,950,380 de Kurosawa et al., la Patente de los Estados Unidos No. 5,034,107 de Wang et al., y la Patente de los Estados Unidos No. 5,034,112 de Murase et al. y la Patente de los Estados Unidos No. 5,217,588 de Wang divulgan sensores para identificar la presencia y concentración de compuestos de óxidos gaseosos. Los sensores de bombeo de oxígeno son sensores amperométricos los cuales "bombean" O_2 a través de la celda a una rata proporcional a la corriente eléctrica inducida en la celda de bombeo. Sin embargo, la mayor parte de los sensores referenciados anteriormente son sensores potenciométricos. Los sensores potenciométricos operan sin "bombeo" y generan un voltaje en vez de una corriente de salida.

30 Por ejemplo, Wang divulga un sensor formado a partir de dos celdas electroquímicas sobre un electrolito de zirconia. Una celda detecta sólo el gas oxígeno y la otra celda detecta todos los gases que contienen oxígeno, incluyendo el gas oxígeno. Ambas celdas electroquímicas son expuestas a la misma mezcla de gases, y las diferencias entre las señales detectadas es una medida de la concentración de NO_x en la mezcla gaseosa.

40 Murase et al., divulga un sensor en el cual se coloca un catalizador para la reducción de NO_x sobre un electrolito adyacente a una celda de bombeo. Se induce una corriente en la celda de bombeo para controlar la concentración de oxígeno en el ambiente alrededor de la celda de bombeo. Cuando la concentración de oxígeno disminuye a un nivel predeterminado, el catalizador supuestamente comienza a consumir el NO_x , y la concentración de oxígeno del NO_x se determina midiendo la corriente suministrada a la celda de bombeo.

45 Mientras que los sensores tipo bombeo pueden ser utilizados para bombear O_2 a partir de NO para formar N_2 y O_2 , no pueden ser utilizados en general para bombear O_2 a partir de CO puesto que C no es un gas y se depositará como un sólido. Con respecto a los sensores potenciométricos tales como el sensor divulgado por Wang, estos sensores no proveen una medición adecuada de CO u otros compuestos de óxido en mezclas gaseosas, puesto que los electrodos usados para las celdas electroquímicas no son suficientemente selectivos con respecto al oxígeno y compuestos de óxido, tales como CO y NO . Además, si la mezcla gaseosa contiene una concentración de óxido relativamente baja en comparación con la del

oxígeno, una determinación exacta de la concentración de óxido es difícil. En los gases o emisiones de escape producidas por motores de combustión interna u hornos, la concentración de oxígeno es típicamente mucho más alta que la concentración de CO. Así, es difícil medir con exactitud la concentración de CO en estas mezclas gaseosas utilizando la celda de bombeo típica.

5 Otro tipo de sensor descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 5,397,442 de Wachsmann busca obviar este problema
 10 proveyendo un sensor que incluye una cámara diseñada para recibir una mezcla gaseosa en la cual se sitúan dos celdas electroquímicas. Cada celda está compuesta de un electrodo alojado dentro de la cámara y un electrodo por fuera de la cámara, en la cual los electrodos interno y externo están separados por un electrolito sólido conductor de ión oxígeno. La primera celda electroquímica está diseñada para consumir oxígeno mediante una reducción electroquímica sin consumir
 15 apreciablemente NO_x, mientras que la segunda celda electroquímica es relativamente selectiva para la reducción electroquímica de NO_x. Se aplica una diferencia de potencial a través de la primera celda de tal manera que el oxígeno es eliminado de la cámara y luego se mide una característica eléctrica (voltaje, corriente, potencia, etc.) de la segunda celda que corresponde a la concentración del óxido en la mezcla gaseosa. Sin embargo, este sistema es de alguna forma complejo y, debido a que la entrada de gas en la cámara de difusión es limitada, el tiempo de respuesta del sensor puede ser relativamente lento.

La publicación Miura N et Al, "Highly selective CO sensor using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes" Sensors and Actuators B, Elsevier Science S.A. Lausanne CH, Vol. 47, no. 1-3, 30 abril 1998 (1998-04-30), páginas 84-91, Science, divulga un dispositivo electroquímico en estado sólido con base en zirconia estabilizada para la detección selectiva de CO a alta temperatura usando dos electrodos de óxido de CdO y SnO₂ respectivamente.

20 La solicitud de patente WO-A-97/42495 divulga una celda electroquímica sólida para medir componentes de una mezcla gaseosa que comprende un electrodo semiconductor que tiene un material semiconductor, un electrodo metálico y un electrolito en contacto con el electrodo semiconductor y el electrodo metálico.

La patente US 6,143,165 divulga un sensor de óxido de nitrógeno que comprende un sustrato de electrolito sólido y un par individual de electrodos en el cual el primer electrodo consiste de un óxido metálico de un metal seleccionado del Grupo 6b, o una mezcla de estos óxidos metálicos, y el segundo electrodo consiste de un metal noble o una cerámica conductora.

25 Resúmen

La invención resuelve los problemas con una celda electroquímica en sólido estado de acuerdo con la reivindicación 1.

La celda química puede incluir un electrodo de referencia en contacto con el electrolito.

30 Puede disponerse al menos una capa de metal sobre una porción de los electrodos semiconductores. La celda electroquímica también puede incluir un detector para medir una característica eléctrica generada por la celda electroquímica.

Los materiales semiconductores pueden incluir un óxido metálico. El óxido metálico es preferiblemente TiO₂, TYPd₅, MoO₃, ZnMoO₄ o WR₃, donde TYPd₅ y WR₃ son acrónimos definidos a continuación. El acrónimo TYPd₅ se utiliza aquí para representar un compuesto preparado seleccionando TiO₂ (titania), Y₂O₃ (itria) y Pd en una relación de peso de aproximadamente 85:10:5. Se mezcla titania anatasa con itria y Pd metálico en polvo en la composición descrita anteriormente. El polvo se aplica entonces sobre el electrolito sólido en una suspensión, y luego se sinteriza a aproximadamente 650°C durante 1 hora.

40 El acrónimo WR₃ se utilizará aquí para representar una composición la cual puede ser formada a partir de la descomposición de Rh₂WO₆ a temperaturas por encima de aproximadamente 1130°C en WO₃ y Rh metálico. Se libera oxígeno en la reacción de descomposición dejando una mezcla de WO₃ y 2Rh.

45 Seleccionando un primer material semiconductor que exhibe una respuesta a voltaje opuesta en la dirección de la pendiente, siendo la respuesta una función de la concentración de gas detectada, con respecto a la del segundo material semiconductor, la señal de voltaje resultante medida a través de los electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de las respuestas individuales de voltaje de los electrodos. El componente gaseoso medido puede incluir CO.

El electrolito es, preferiblemente un electrolito conductor de ión oxígeno. El electrolito conductor de ión oxígeno puede estar basado en ZrO₂, Bi₂O₃ o CeO₂. Electrolitos conductores de ión oxígeno preferidos son mezclas de electrolitos, incluyendo las mezclas generalmente un material base, tal como ZrO₂, Bi₂O₃ o CeO₂ y uno o más dopantes, tales como calcia (CaO) e itria (Y₂O₃) los cuales pueden funcionar como estabilizadores, o algún otro material adecuado permeable al ión oxígeno. Por

ejemplo, pueden formarse electrolitos de zirconia estabilizados con itria (YSZ) mezclando itria y ZrO_2 . Los electrolitos que conducen las especies iónicas diferentes a iones oxígeno, por ejemplo, haluros, son bien conocidos en la técnica y también encontrarán utilidad en la invención para medir especies gaseosas que contienen halógenos.

5 Una celda electroquímica en estado sólido para medir la concentración de un componente de una mezcla gaseosa incluye un primer electrodo semiconductor y un segundo electrodo semiconductor, comprendiendo los electrodos primero y segundo materiales semiconductores, respectivamente, seleccionados los materiales de tal manera que experimenten un cambio en resistividad por contacto con el componente. El primer material semiconductor se selecciona de forma que exhiba una respuesta en voltaje opuesta en la dirección de la pendiente, siendo la respuesta una función de la concentración de gas detectado, con respecto a la del segundo material semiconductor, mediante lo cual una señal de voltaje medida a través de los electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de las respuestas de voltaje individuales de los electrodos. Se dispone un electrolito en contacto con el primero y segundo electrodos semiconductores.

10 Un aparato electroquímico en estado sólido para medir la concentración de al menos dos componentes de una mezcla gaseosa incluye una pluralidad de celdas electroquímicas, formada cada una de las celdas electroquímicas por dos electrodos semiconductores. Los electrodos semiconductores son formados a partir de materiales semiconductores, seleccionados los materiales de tal manera que experimenten un cambio en resistividad por contacto con al menos uno de los componentes en la mezcla gaseosa. Se dispone un electrolito en contacto con el primero y el segundo electrodos semiconductores. Puede disponerse al menos una capa metálica sobre una porción de los electrodos semiconductores. El aparato electroquímico puede incluir un detector para medir una característica eléctrica generada por la celda electroquímica.

15 Al menos uno de los materiales semiconductores puede incluir un óxido metálico, tal como La_2CuO_4 , TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ o WR_3 . Al menos una celda electroquímica puede incluir un primer electrodo que comprende un primer material semiconductor que tiene una respuesta de voltaje opuesta en la dirección de la pendiente, siendo la respuesta una función de la concentración de gas detectada, con respecto al segundo material semiconductor, mediante lo cual una señal de voltaje medida a través del primero y segundo electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de las respuestas de voltaje individuales del primero y segundo electrodos semiconductores. Los componentes medidos pueden incluir CO y NO.

20 El electrolito es preferiblemente un electrolito conductor de ión oxígeno. El electrolito conductor de ión oxígeno puede estar basado en ZrO_2 , Bi_2O_3 o CeO_2 . El aparato electroquímico puede incluir un electrodo de referencia en contacto con el electrolito.

25 Un aparato electroquímico para medir la concentración de un componente de una mezcla gaseosa incluye una pluralidad de celdas electroquímicas conectadas en serie, teniendo cada una de las celdas electroquímicas un primer electrodo y un segundo electrodo. Al menos uno de los electrodos incluye un material seleccionado de tal forma que experimente un cambio en resistividad por contacto con el componente. Un electrolito se dispone en contacto con el primer y segundo electrodos. Al menos uno de los electrodos en la pluralidad de celdas electroquímicas puede incluir materiales semiconductores de óxido metálico, tales como La_2CuO_4 , TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ o WR_3 . Para la detección de CO, los electrodos opuestos en las celdas pueden ser ambos materiales semiconductores de óxido metálico, seleccionados los materiales de óxido metálico de TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ o WR_3 .

30 El aparato electroquímico puede incluir al menos una capa metálica dispuesta sobre una porción de los materiales semiconductores de óxido metálico. El aparato electroquímico puede incluir un detector para medir una característica eléctrica generada por el aparato electroquímico.

35 Las celdas que tienen dos electrodos semiconductores son formadas a partir de un primer material semiconductor de óxido metálico el cual exhibe una respuesta de voltaje que es una función de la concentración de gas detectada opuesta en la dirección de la pendiente a la respuesta del segundo material semiconductor de óxido metálico, con lo cual una señal de voltaje medida a través de los electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de las respuestas de voltaje individuales de los electrodos. El componente medido puede incluir CO y NO.

40 El electrolito es preferiblemente un electrolito conductor de ión oxígeno, tal como electrolitos basados en ZrO_2 , Bi_2O_3 y CeO_2 . El aparato electroquímico puede incluir un electrodo de referencia en contacto con el electrolito.

45 Una celda electroquímica en estado sólido para medir la concentración de CO en una mezcla gaseosa incluye un primer electrodo semiconductor, incluyendo el primer electrodo semiconductor un primer material semiconductor seleccionado de tal forma que experimente un cambio en resistividad por contacto con CO. El primer material semiconductor puede ser TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ o WR_3 . Se proveen un segundo electrodo y un electrolito, estando en contacto el electrolito con el primero y segundo electrodos.

El segundo electrodo puede incluir preferiblemente un material semiconductor de óxido metálico tal como TiO_2 , TYPd_5 , MoO_3 , ZnMoO_4 o WR_3 . Al menos una capa metálica puede ser dispuesta sobre al menos una porción de los materiales del electrodo semiconductor. El aparato electroquímico puede incluir un detector para medir una característica eléctrica generada por el aparato electroquímico. Un electrodo de referencia también puede ser dispuesto en contacto con el electrolito.

Un método para medir la concentración de CO en una mezcla gaseosa incluye las etapas de exponer la mezcla gaseosa a una celda electroquímica en estado sólido. La celda electroquímica es formada a partir de (i) un electrodo semiconductor, comprendiendo el electrodo semiconductor un material semiconductor, seleccionado el material semiconductor de tal forma que experimente un cambio en resistividad al contacto con CO, donde el material semiconductor puede incluir al menos uno seleccionado del grupo de materiales consistente de TiO_2 , TYPd_5 , MoO_3 , ZnMoO_4 , WR_3 ; (ii) un segundo electrodo, y (iii) un electrolito en contacto con el primero y segundo electrodos. Se mide una señal eléctrica generada por la celda electroquímica para determinar la concentración del componente. El segundo electrodo también puede ser formado a partir de un electrodo semiconductor.

Cuando se proveen dos electrodos semiconductores, el primer material semiconductor puede ser seleccionado preferiblemente para exhibir una respuesta de voltaje opuesta en la dirección de la pendiente, siendo la respuesta una función de la concentración de gas detectada con respecto al segundo material semiconductor, con lo cual una señal de voltaje medida a través de los electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de respuestas de voltaje individuales de los electrodos. Al menos uno de los materiales semiconductores puede incluir un óxido metálico. El óxido metálico puede ser TiO_2 , TYPd_5 , MoO_3 , ZnMoO_4 o WR_3 . El componente medido puede incluir CO.

Un método para operar un proceso de combustión, tal como un motor, incluye las etapas de determinar electroquímicamente la concentración de al menos un contaminante de escape emitido por el proceso de combustión durante la operación, y ajustar las condiciones de combustión con base en las concentraciones del contaminante de escape determinadas en la etapa de determinación. El método puede incluir la etapa de proveer una celda electroquímica.

En vez de proveer una celda electroquímica individual, puede proveerse un aparato electroquímico que incluye una pluralidad de celdas electroquímicas. En una realización, la pluralidad de celdas electroquímicas puede detectar al menos dos de los contaminantes de escape, formada la pluralidad de celdas electroquímicas.

El método puede incluir la etapa de proveer un apilamiento de celdas electroquímicas que incluye una pluralidad de celdas electroquímicas de acuerdo con la reivindicación 1, conectadas en serie.

El método incluye la etapa de proveer una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1.

Los motores de combustión interna, tales como los incluidos en vehículos a motor, pueden utilizar la invención. Por ejemplo, un motor de combustión interna puede incluir al menos un cilindro, el cilindro para hacer combustión de una mezcla combustible en el mismo, emitiendo el motor una mezcla gaseosa que comprende una pluralidad de contaminantes. Se dispone un sensor de emisión electroquímica para recibir la mezcla gaseosa emitida y para determinar la concentración de al menos uno de la pluralidad de contaminantes. Se provee un sistema de retroalimentación y control para recibir los datos de concentración del gas contaminante desde el sensor de emisión y para dirigir el ajuste de las condiciones de combustión del motor. El sensor de emisión incluye una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1. Alternativamente, el sensor de emisión puede incluir un aparato electroquímico, incluyendo el aparato electroquímico una pluralidad de celdas electroquímicas, formadas las celdas electroquímicas de acuerdo con la reivindicación 1.

Un aparato electroquímico puede incluir una pluralidad de celdas electroquímicas conectadas en serie, incluyendo las celdas electroquímicas un primer electrodo y un segundo electrodo, comprendiendo al menos uno de los electrodos un material seleccionado de tal manera que experimente un cambio en resistividad por contacto con los contaminantes, y un electrolito en contacto con el primero y segundo electrodos de las respectivas celdas electroquímicas. El sensor de emisión puede incluir una celda electroquímica, incluyendo la celda electroquímica (i) un primer electrodo semiconductor, comprendiendo el electrodo semiconductor un primer material semiconductor seleccionado de tal manera que experimente un cambio en resistividad por contacto con CO, donde el primer material semiconductor es TiO_2 , TYPd_5 , MoO_3 , ZnMoO_4 o WR_3 , (ii) un segundo electrodo, y (iii) un electrolito en contacto con el primero y segundo electrodos.

Un método para formar una celda electroquímica en estado sólido para medir la concentración de un componente de una mezcla gaseosa incluye las etapas de formar un primer electrodo semiconductor y un segundo electrodo semiconductor, comprendiendo los electrodos primero y segundo materiales semiconductores, seleccionados los materiales de tal manera que experimenten un cambio en resistividad por contacto con el componente. Se forma un electrolito, estando el electrolito en contacto con el primero y segundo electrodos semiconductores.

5 Un método para controlar un proceso químico puede incluir las etapas de proveer una celda electroquímica. La concentración de al menos un gas emitido durante la operación del proceso químico se determina electroquímicamente. Las condiciones del proceso químico se ajustan con base en concentraciones del gas determinado en la etapa de determinación. El proceso químico puede ser un proceso de combustión. El primer material semiconductor exhibe una respuesta de voltaje opuesta en la dirección de la pendiente, siendo la respuesta una función de la concentración de gas detectada, con respecto a la del segundo material semiconductor, con lo cual una señal de voltaje medida a través de los electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de las respuestas de voltaje individuales de los electrodos.

10 Una celda electroquímica en estado sólido para medir la concentración de NO en una mezcla gaseosa incluye un primer electrodo semiconductor que comprende La_2CuO_4 , un segundo electrodo y un electrolito en contacto con el primero y segundo electrodos. El segundo electrodo puede incluir Pt, mientras que el electrolito puede comprender ZrO_2 , Bi_2O_3 o CeO_2 . Un método para medir la concentración de NO en una mezcla gaseosa incluye las etapas de exponer la mezcla gaseosa a una celda electroquímica en estado sólido, formada la celda electroquímica a partir de (i) un electrodo semiconductor que comprende La_2CuO_4 el cual experimenta un cambio en resistividad por contacto con NO, (ii) un segundo electrodo, y (iii) un electrolito en contacto con el primero y segundo electrodos. Se mide una señal eléctrica generada por la celda electroquímica y se usa para determinar la concentración de NO en la mezcla gaseosa.

Breve descripción de los dibujos

Un entendimiento completo de la presente invención y de las características y beneficios de la misma se logrará mediante la revisión de la siguiente descripción detallada junto con los dibujos acompañantes, en los cuales:

20 Las figuras. 1A, 1B, y 1C ilustran esquemáticamente primera, segunda, y tercera realizaciones de una celda electroquímica en estado sólido tal como se divulga aquí.

La figura 2 ilustra la velocidad y recuperación características de una celda potenciométrica formada a partir de electrodos de TiO_2 y TYPd_5 , resultantes de una etapa de concentración de CO a 1000 ppm.

25 La figura 3 ilustra la dependencia lineal de voltaje versus log concentración (CO) de una celda potenciométrica utilizando TiO_2 como electrodo sensor y oro como electrodo opuesto.

La figura 4 ilustra gráficas isotérmicas de voltaje versus log concentración (CO) de una celda potenciométrica formada utilizando una composición de TYPd_5 como electrodo sensor y oro como electrodo opuesto.

La figura 5 ilustra el voltaje lineal versus log concentración (CO) de una celda potenciométrica utilizando electrodos de TiO_2 y TYPd_5 .

30 La figura 6 ilustra voltaje lineal versus log concentración (CO) de una celda potenciométrica utilizando ZnMoO_4 como electrodo sensor a 400-500°C y oro como electrodo opuesto.

La figura 7 ilustra la dependencia con respecto al CO del EMF en una celda potenciométrica que utiliza WR_3 como electrodo sensor y oro como electrodo opuesto.

35 La figura 8 ilustra la dependencia lineal de voltaje versus concentración de CO en una celda potenciométrica utilizando TiO_2 como electrodo sensor y oro como electrodo opuesto a 700°C.

La figura 9 ilustra la dependencia lineal de voltaje versus concentración de CO en una celda potenciométrica formada a partir de TYPd_5 como electrodo sensor y oro como electrodo opuesto a 650°C.

La figura 10 ilustra la relación lineal entre el EMF generado y los niveles de CO a temperaturas más altas en una celda potenciométrica utilizando un electrodo sensor de ZnMoO_4 y un electrodo opuesto de oro.

40 La figura 11 ilustra la linealidad según Nernst para temperaturas de hasta 500°C entre el potencial del electrodo y log (CO) generada por una celda potenciométrica usando electrodos de MoO_3 y SnO_2 .

La figura 12 ilustra la dependencia lineal de EMF con respecto a la concentración de CO a 550°C generada por una celda potenciométrica que tiene electrodos de MoO_3 y SnO_2 .

45 La Figura 13 ilustra la estabilidad de la señal generada por una celda potenciométrica utilizando electrodos de MoO_3 y SnO_2 como una función del tiempo cuando se expone a CO a 550°C.

La figura 14 ilustra una tabla que resume el comportamiento de diversos electrodos de óxido semiconductores en términos de sensibilidad al CO.

La figura 15 muestra las respuestas comparativas de dos sensores de NO en serie, en comparación con un sensor de NO individual usando electrodos de La_2CuO_4 y Pt a 550°C .

5 Descripción detallada de la invención

Tal como se utiliza en la especificación y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares "un/una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a "un material semiconductor" incluye mezclas de materiales semiconductores, la referencia a "un material electrolítico" incluye mezclas de dos o más materiales electrolíticos, la referencia a "un electrodo" incluye dos o más de tales electrodos, y similares.

10 En esta especificación y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a un cierto número de términos que se definirán aquí con los siguientes significados:

El término "mezcla gaseosa" se utiliza para referirse a un gas que contiene uno o más componentes a los cuales se expone el sensor durante la operación. Una mezcla gaseosa puede ser, por ejemplo, el gas de escape de un motor de combustión interna que contiene una pluralidad de gases contaminantes o de un horno u otra fuente.

15 El término "electrolito" se utiliza en su sentido convencional para indicar un conductor no metálico en el cual la corriente eléctrica es portada por el movimiento de iones. Por ejemplo, un "electrolito conductor de ión oxígeno" es uno en el cual la corriente eléctrica es portada por iones oxígeno.

20 El término "semiconductor" o "material semiconductor" se utiliza aquí en su sentido usual para indicar un material sólido cristalino o policristalino con una conductividad eléctrica intermedia entre la de un conductor y un aislante. Un resumen de la física y las propiedades de los semiconductores puede encontrarse, por ejemplo, en Sze (1981) *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edn., John Wiley & Sons (New York), cuya divulgación se incorpora aquí como referencia.

La expresión "celda electroquímica" y el término "sensor" se utilizan de manera intercambiable aquí para indicar un dispositivo para medir la concentración de uno o más materiales gaseosos.

25 Con referencia ahora a los dibujos, donde los números de referencia similares designan partes correspondientes a lo largo de varias realizaciones, los sensores 1A, 1B y 1C mostrados en la figura 1 están dispuestos para recibir una corriente de una mezcla gaseosa 12, tal como escape o emisión de un motor u horno y para medir la concentración de un componente en la mezcla gaseosa, incluyendo pero no limitándose a, NO_x , CO_x , SO_x , o similares.

30 En una realización mostrada en la figura 1A, el sensor 10a incluye una celda electroquímica definida por un primer electrodo 14 y un segundo electrodo 16 y un electrolito 18 en contacto con los electrodos 14 y 16. Como se muestra en la figura 1A, así como en la figura 1B y la figura 1C, el electrolito está dispuesto entre los electrodos. Sin embargo, ambos electrodos 14 y 16 pueden estar situados sobre la misma superficie del electrolito, u otras disposiciones con la condición de que el electrolito 18 esté en contacto eléctrico con los electrodos 14 y 16. El sensor 10a está configurado de tal manera que cuando el electrodo 14 es expuesto a la corriente gaseosa 12, el electrodo 16 también está expuesto a la corriente gaseosa de la misma forma.

35 Al menos un electrodo de 14 y 16 es preferiblemente un electrodo semiconductor, formado a partir de un material semiconductor. El material semiconductor puede ser un material semiconductor tipo n o tipo p. El material semiconductor se selecciona para experimentar un cambio en conductividad o resistividad por contacto con el componente de interés en la mezcla gaseosa.

40 El material semiconductor es preferiblemente un óxido metálico o un compuesto de óxido metálico. Los términos "óxido metálico" y "compuesto de óxido metálico" se utilizan de manera intercambiable aquí para indicar un compuesto que tiene un metal elemental combinado con O_2 . Ejemplos de óxidos metálicos que son útiles en la invención incluyen TiO_2 , TiPd_5 (definido previamente), MoO_3 , ZnMoO_4 (ZM) y WO_3 y WR_3 (definido previamente), La_2CuO_4 , y mezclas de los mismos.

45 La selección de material para electrodos semiconductores está determinada por el componente de la mezcla gaseosa que se va a medir. Los materiales que responden selectivamente a gases en particular, siendo aquellos que experimentan un cambio en la resistencia, son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, para medir la concentración de CO en una mezcla gaseosa, los electrodos semiconductores pueden comprender ZnO, In_2O_3 , y mezclas de los mismos, que contienen opcionalmente otros metales u óxidos metálicos agregados para potenciar la selectividad al CO (Yamaura et al. (1996) *J. Electrochem. Soc.* 143:L36 (In_2O_3 con Rb_2O), Fukui et al. (1995) *Sensors and Actuators B* 24-25:486 (SnO_2 con $\text{Au-La}_2\text{O}_3$); y

Nitta et al. (1979) J. Electronic Materials 8:571 (SnO₂ con ThO₂). El SO₂ puede ser medido utilizando un sulfato metálico tal como Li₂SO₄, Li₂SO₄-CaSO₄-SiO₂ (4:4:2 en relación molar) o Li₂SO₄-MgO (8:2) para el electrodo semiconductor 14 (Yan et al. (1966) J. Electrochem. Soc. 143:609). Las referencias anteriores se incorporan aquí como referencia.

5 Se considera que una celda electroquímica de acuerdo con la invención funciona mediante el siguiente mecanismo. Un gas es absorbido sobre un electrodo semiconductor que, dependiendo de si la especie adsorbida está cargada positivamente o cargada negativamente, da como resultado la inyección o extracción, respectivamente, de electrones. Para un semiconductor tipo p, la inyección de electrones en el semiconductor incrementará la resistencia del material y la eliminación de electrones disminuirá la resistencia del material. Un semiconductor tipo n tiene la respuesta opuesta.

10 Cuando un electrodo semiconductor y otro electrodo (electrodo opuesto) se colocan juntos en contacto con un electrolito apropiado, la inyección de electrones en el electrodo semiconductor hará incrementar el potencial (voltaje) de ese electrodo con respecto al electrodo opuesto. La extracción de electrones del electrodo semiconductor hará disminuir el potencial del electrodo semiconductor. En contraste con un electrodo semiconductor, un electrodo metálico en contacto con un electrolito no tendrá cambio medible en el potencial por inyección o extracción de electrones.

15 En efecto, los electrodos metálicos reaccionarán solamente a cambios en la presión parcial de oxígeno ("pO₂") en la mezcla gaseosa, actuando por lo tanto como un electrodo de referencia relativo, o de equilibrio. Así, una celda electroquímica que derive una señal tomada a través de un electrodo semiconductor y un electrodo metálico tendrá una respuesta selectiva, siendo la respuesta la del electrodo semiconductor en la presencia de un gas adsorbido particular. A diferencia de los sensores descritos en la técnica que dependen de la reducción catalítica selectiva, la descomposición u otro cambio en el estado de los gases que se van a medir, se considera que los sensores electroquímicos de acuerdo con la invención funcionan sin alteración catalítica de los componentes de la mezcla gaseosa.

20 En la operación del sensor, se deriva preferiblemente primero una curva de calibración de señal (voltaje) versus concentración con la entrada de una mezcla de gas calibrada que contiene el o los componentes de interés. Los datos obtenidos, tales como los datos de voltaje generados, pueden ser almacenados en un dispositivo de memoria adecuado. Se lleva a cabo preferiblemente una calibración a lo largo de un rango de temperaturas y mezclas gaseosas de interés. En la operación real, el conjunto de curvas de calibración se almacena preferiblemente en una memoria no volátil adecuada y se compara contra los datos eléctricos derivados del sensor electroquímico para determinar la concentración de uno o más componentes de interés. También puede ser posible generar curvas de calibración usando diversas herramientas de simulación.

25 Un electrodo metálico puede proveer una referencia de equilibrio entre los iones conductores y el gas correspondiente, por ejemplo, iones oxígeno y O₂. Además, un electrodo metálico puede servir como conductor electrónico para completar el circuito necesario para medir la característica eléctrica generada por el sensor. Los electrodos metálicos se forman preferiblemente a partir de plata, oro, rodio o un metal noble tal como platino.

30 La selección de material para el electrolito 18 depende del componente que se va a medir en la mezcla gaseosa. Así, para medir la concentración de un componente de óxido, por ejemplo, NO_x, CO_x o SO_x el electrolito es preferiblemente un electrolito conductor de ión oxígeno. Electrolitos conductores de ión oxígeno preferidos son mezclas de electrolitos con base en zirconia (ZrO₂), óxido de bismuto (Bi₂O₃), y ceria (CeO₂). Mezclas de electrolitos prácticos incluyen en general uno o más dopantes, tales como calcia (CaO) e itria (Y₂O₃), o algunos otros materiales permeables al ión oxígeno adecuados.

35 Los electrodos 14 y 16 están conectados respectivamente por cables 20 y 22 a un detector 24 adecuado que mide una característica eléctrica, por ejemplo, el voltaje o la corriente, generada por la celda electroquímica. La característica eléctrica medida, tal como voltaje, es básicamente proporcional a la concentración del componente en la mezcla gaseosa.

40 Una porción de los electrodos semiconductores puede ser recubierta opcionalmente con al menos una capa metálica 15 como se muestra en la figura 1A. La presencia de una capa metálica sobre los electrodos semiconductores puede incrementar la relación señal a ruido y dar como resultado una sensibilidad potenciada con respecto al componente de la mezcla gaseosa que está siendo medido. La capa metálica 15 puede ser, por ejemplo, plata, oro, rodio, o un metal noble tal como platino, como se describió anteriormente con respecto a los electrodos metálicos. La capa metálica 15 puede ser coextensiva con un electrodo semiconductor o puede ser aplicada al electrodo semiconductor en el punto de unión del cable. La capa metálica 15 no necesita cubrir la superficie expuesta entera de un electrodo semiconductor y puede cubrir tan poco como aproximadamente 2 por ciento hasta aproximadamente 50 por ciento de la superficie expuesta.

45 La capa metálica 15 puede cubrir más del 50 por ciento, preferiblemente 90 por ciento y más preferiblemente 100 por ciento de la superficie expuesta de un electrodo semiconductor. Adicionalmente, la capa metálica 15 no necesita ser una capa continua de metal sobre la superficie expuesta del electrodo semiconductor, sino que puede ser conformada en cualquier patrón deseado, por ejemplo, un patrón cuadrículado, un patrón de serpentina, un patrón punteado, o similares, o incluso un

patrón aleatorio. La capa metálica 15 puede ser aplicada a los electrodos semiconductores utilizando cualquier método bien conocido en la técnica para alcanzar un espesor de capa de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 1000 μm , de preferencia aproximadamente 50 μm hasta aproximadamente 500 μm , y más de preferencia aproximadamente 100 μm hasta aproximadamente 250 μm .

- 5 En una segunda configuración, ilustrada en la figura 1B, se muestra un sensor 10b multifuncional que incluye un electrodo de referencia 30. Un electrodo de referencia 30 se incluye preferiblemente para un cierto número de aplicaciones. Por ejemplo, un electrodo de referencia se requiere en general para un sensor de gases múltiples cuando uno de los gases es O_2 . También, un electrodo de referencia puede ser útil con ciertos gases para proveer un valor de voltaje absoluto, en vez de un valor relativo.
- 10 El electrodo de referencia 30 puede estar alojado en la cámara 32 sellada de tal manera que no entre en contacto con la mezcla gaseosa a la cual están expuestos los electrodos 14 y 16. Una característica eléctrica del electrodo de referencia 30 con respecto al electrodo 16 se mide conectando los electrodos a un dispositivo de detección apropiado tal como 24, el cual puede o puede no ser el mismo dispositivo 24 al cual están conectados los electrodos 14 y 16. La composición del electrodo de referencia 30 se selecciona para permitir la medición del componente gaseoso seleccionado de la mezcla gaseosa. Por
- 15 ejemplo, para medir la concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa usando el electrodo de referencia, esto es, la presión parcial de oxígeno (" pO_2 "), el electrodo de referencia 30 está compuesto de una mezcla de un metal y el óxido metálico correspondiente, por ejemplo, Ni/NiO, Cu/CuO, o similares.

- Una realización adicional de la invención está ilustrada en la figura 1C. Un sensor multifuncional mostrado en general en 10c incluye una pluralidad de celdas electroquímicas, formadas a partir de una pluralidad de electrodos. Un conjunto de
- 20 electrodos 34, tales como 34a, 34b y 34c, cada uno de los cuales puede ser un material semiconductor que experimenta un cambio en conductividad o resistividad por contacto con uno o más componentes deseados de la corriente gaseosa 12. Cada uno del conjunto de electrodos 34 se selecciona preferiblemente por responder selectivamente a un componente particular de la mezcla gaseosa, permitiendo por lo tanto la medición simultánea de la concentración de más de un componente de la mezcla gaseosa. Así, asumiendo que los electrodos 34a, 34b y 34c son electrodos semiconductores, los
- 25 electrodos 34a, 34b, y 34c pueden ser La_2CuO_4 , WR_3 , e In_2O_3 dopados con Rb_2O y $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgO}$ (8:2), respectivamente, y permiten la medición simultánea de NO, CO y SO_2 . En esta realización, una porción de los electrodos semiconductores 34a, 34b, y/o 34C puede ser recubierta con una capa metálica como se describió en detalle más arriba.

- También se muestra en la figura 1C una configuración alternativa del electrodo 16'. En esta configuración, el electrodo 16' comprende una pluralidad de electrodos discretos 16'a, 16'b, 16'c que pueden ser formados de los mismos o diferentes
- 30 materiales. Así, por ejemplo, los electrodos 16'a, 16'b, 16'c pueden ser el mismo o diferentes metales, o el mismo o diferentes semiconductores y pueden estar apareados respectivamente con electrodos semiconductores 34a, 34b, y 34c para formar tres celdas electroquímicas. La característica electroquímica de selección para cada celda electroquímica así formada puede ser monitoreada individualmente por detectores separados 24a, 24b, 24c, respectivamente. Además, puede incorporarse un electrodo de referencia separado alojado en una cámara en el sensor 10c (no mostrado) para proveer la
- 35 medición de un componente adicional de la mezcla gaseosa.

En la realización preferida, los electrodos 16' y 34 son ambos electrodos semiconductores para una sensibilidad potenciada. Si se va a monitorear CO, al menos un electrodo 16' y 34 deberían estar formados preferiblemente de TiO_2 , TYPd_5 , MoO_3 , ZnMoO_4 y WR_3 . Si se va a monitorear NO, se prefiere que un electrodo (16' o 34) sea formado a partir de La_2CuO_4 .

- 40 El electrolito 18 del sensor puede ser fabricado utilizando técnicas de procesamiento de cerámica convencionales. Los materiales del electrodo pueden ser aplicados a la superficie del electrolito utilizando cualquiera de una variedad de métodos bien conocidos en la técnica incluyendo aspersion, impresión por serigrafía, goteo, pintura, y similares. Cada electrodo incorpora un cable eléctrico mediante el cual puede ser conectado a un dispositivo de monitoreo, tal como el detector 24.

- Opcionalmente, se incorpora un dispositivo de control de temperatura capaz de proveer una regulación de temperatura para el mismo en el aparato sensor. Preferiblemente el dispositivo para control de temperatura comprende un elemento de
- 45 calentamiento, tal como un alambre con resistencia, que se incorpora en el electrolito o sobre la superficie del electrolito, al cual se conecta una fuente de poder. Puede utilizarse cualquier elemento de calentamiento conocido. También puede incluirse una estructura de enfriamiento con la invención. Se espera que la adición de una estructura de enfriamiento sea particularmente útil si el gas que se va a medir está muy caliente, tal como a 800° C o más, y es deseable enfriar el gas a una temperatura inferior, tal como 400-700° C, antes de la medición.

- 50 En la realización preferida de la invención, se forman celdas electroquímicas a partir de dos electrodos semiconductores, comprendiendo los electrodos semiconductores las celdas electroquímicas respectivas que contienen un electrolito común. El primero y segundo materiales del electrodo semiconductor tienen respuestas de voltaje, siendo las respuestas función de la concentración de gas detectada, opuestas una a otra en la dirección de la pendiente, con lo cual una señal de voltaje

medida a través del primero y segundo electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de las respuestas de voltaje individuales del primero y segundo electrodos semiconductores. Así, a través de la selección de un primer electrodo semiconductor que tiene una respuesta positiva (incremento de potencial por exposición al gas), mientras que se selecciona un segundo electrodo que tiene una respuesta negativa (disminución de potencial por exposición al gas) al mismo gas, la respuesta detectada tomada a través de los dos electrodos respectivos es casi aditiva, incrementando esto la señal generada por el dispositivo electroquímico. Por ejemplo, si un primer electrodo semiconductor exhibe una respuesta de -90 mV con respecto a un electrodo de referencia fijo a un conjunto dado de condiciones con respecto a un componente gaseoso dado, mientras que se selecciona un segundo electrodo semiconductor el cual exhibe una respuesta de +60 mV con respecto al electrodo de referencia fijo bajo el mismo conjunto de condiciones con respecto al componente gaseoso, puede medirse una señal de 150 mV a través del primero y segundo electrodos. Pueden esperarse niveles de señal más altos para mejorar la relación señal a ruido generada por la celda electroquímica.

Además, puede incrementarse la fuerza de la señal conectando dos o más sensores electroquímicos en una conexión en serie. La conexión en serie de una pluralidad de sensores electroquímicos puede proveer respuestas del sensor que tienen amplitudes que permiten una detección mejorada de los componentes gaseosos que tienen señales de nivel bajo, cuando la respuesta de un sensor individual puede ser no suficiente para detectar los mismos. Véase la figura 15. Por ejemplo, un aparato electroquímico dado puede ser formado a partir de N celdas electroquímicas, incluyendo cada celda electroquímica un electrodo semiconductor y un electrodo metálico, o dos electrodos semiconductores. En el caso de celdas formadas a partir de un electrodo semiconductor y un electrodo metálico, el aparato electroquímico puede ser configurado para conectar electrodos semiconductores a electrodos metálicos de celdas electroquímicas adyacentes.

La operación de un aparato electroquímico formado a partir de una conexión en serie de celdas electroquímicas puede ser distinguida de una conexión en serie de celdas en dispositivos, tales como baterías o celdas de combustible. En celdas de combustibles y baterías, la configuración de la celda es ánodo/electrolito/cátodo la cual se repite en el apilamiento con ánodos eléctricamente conectados a cátodos de celdas vecinas. El ánodo y cátodo requieren cada uno una fuente diferente distintiva de energía química que debe mantenerse separada. Por ejemplo, se provee combustible, tal como hidrógeno a un ánodo de una celda de combustible, mientras que el cátodo es provisto con un gas que contiene oxígeno, tal como aire.

En contraste, en el aparato electroquímico formado a partir de una conexión en serie de celdas electroquímicas, los dos electrodos de cada celda están expuestos a la misma corriente gaseosa sin requerimiento de una separación de la corriente gaseosa. En efecto ambos electrodos pueden estar en el mismo lado del electrolito. Debido a esta flexibilidad de diseño posible con la invención, hay numerosas configuraciones interdigitadas de electrodos que pueden ser usadas y que no pueden ser utilizadas con una celda de combustible o batería.

Además, puesto que las celdas de combustible y las baterías se utilizan para producir energía eléctrica (corriente multiplicada por voltaje), el tamaño de los electrodos necesita ser maximizado para producir corriente suficiente, siendo la corriente proporcional al área del electrodo. Sin embargo, en un sensor potenciométrico tal como el sensor descrito aquí, la generación de corriente no es necesaria porque solamente se mide un voltaje. El voltaje, a diferencia de la corriente, es independiente del área de electrodo. Por lo tanto, puede configurarse un sensor muy sensible con una pluralidad de nanoelectrodos para producir una generación de voltaje muy grande. En contraste, una celda de combustible o batería con numerosos nanoelectrodos no produciría más energía (la generación deseada) que un electrodo grande individual de la misma área total.

Los sensores de acuerdo con la invención pueden ser utilizados para mejorar el rendimiento de dispositivos o crear dispositivos que tengan nuevas capacidades. Por ejemplo, la invención puede ser utilizada como un sensor en un sistema de control de retroalimentación para mejorar la operación de turbinas de gas, plantas de energía alimentadas por carbón y calderas. Determinando electroquímicamente la concentración de al menos un gas emitido durante la operación de un proceso químico, tal como un proceso llevado a cabo en una planta de procesamiento química, y ajustando las condiciones del proceso químico con base en las concentraciones determinadas de dicho gas, el rendimiento del proceso químico que está siendo monitoreado puede ser mejorado. La invención puede ser utilizada para diversos monitores, tales como para el monitoreo de gases en aplicaciones de monitoreo ambiental.

La invención es útil para motores de combustión interna donde puede ser utilizada para monitorear los contaminantes emitidos, tales como CO y NO. Acoplando sensores de acuerdo con la invención con los sistemas de control de retroalimentación apropiados conocidos en la técnica, las emisiones pueden ser reducidas e incrementarse la economía de combustible. Aunque los sensores potenciométricos de O₂ han sido usados para controlar la relación aire/combustible en motores de combustión durante años, los sensores no se utilizan actualmente para medir la concentración de contaminantes reales emitidos en la corriente de escape. A través de la medición de los contaminantes de escape tales como CO y el uso de sistemas de control de retroalimentación apropiados, las emisiones pueden ser reducidas e incrementada la economía de combustible más allá de los niveles provistos por los sensores de O₂ existentes.

5 En una realización relacionada de la invención, un motor de combustión interna tiene al menos un cilindro, cilindro para hacer combustión de una mezcla combustible en el mismo. Un motor de combustión interna puede impulsar un vehículo motor, tal como un automóvil, en todo o en una parte. Un sensor de emisión electroquímico es dispuesto para recibir la mezcla de gas emitida incluyendo contaminantes y para determinar la concentración de al menos un componente contaminante de la corriente de escape. Un sistema de retroalimentación y control, tal como el usado actualmente en conjunción con los sensores de O₂, puede recibir datos de concentración de contaminantes a partir del sensor de emisión y dirigir automáticamente el ajuste de las condiciones de combustión, tal como la mezcla aire/combustible en respuesta a la concentración de contaminante medida. En la realización preferida de la invención, el sensor provisto es sensible a CO en un rango de concentraciones emitidas generalmente por la mayoría de los motores de vehículos a motor durante la operación.

10 Las dimensiones del sensor pueden ser variadas a través de un rango grande de dimensiones. Utilizando impresión por serigrafía convencional los electrodos pueden hacerse de aproximadamente 1 cm x 1 cm, hasta tan pequeños como 0.1 mm x 0.1 mm. Sin embargo, usando procesos litográficos y de grabado de semiconductores, las dimensiones del sensor producido pueden ser del orden de micrones, o pueden ser de submicrones.

15 Las celdas electroquímicas serán ensambladas generalmente en un paquete. Para aplicaciones de monitoreo de escape, el empaquetamiento usado en general requiere de una alimentación a través de un cable eléctrico y un sello entre el escape y el ambiente. El monitoreo de la calidad del aire puede no requerir un sello. En la mayoría de las aplicaciones, se requiere la selección de un material de empaquetamiento adaptado para soportar temperaturas de hasta 800°C o más.

Ejemplos

20 A menos que se indique otra cosa, las partes son partes por volumen, la temperatura está en grados centígrados y la presión es o está cerca de la presión atmosférica. Se estudiaron los sensores potenciométricos en los siguientes formatos y los resultados obtenidos se resumen a continuación:

	CELDA ELECTROQUÍMICA	NÚMERO DE CELDA
25	(CO + aire), TiO ₂ , Au/SE/Au, (CO + aire)	(I)
	(CO + aire), TYPd ₅ , Au/SE/Au, (CO + aire)	(II)
	(CO + aire), TiO ₂ , Au/SE/TYPd ₅ , Au, (CO + aire)	(III)
	(CO + aire), ZM, Au/SE/Au, (CO + aire)	(IV)
	(CO + aire), WR ₃ , Au/SE/Au, (CO + aire)	(V)
30	(CO + aire), MoO ₃ , Au/SE/SnO ₂ , Au, (CO + aire)	(VI)

donde: SE = Electrolito sólido; zirconia estabilizada con itria (YSZ)

El rendimiento de las celdas anteriores fue evaluado en términos del potencial (EMF), tiempo de respuesta, reversibilidad, características de recuperación y dependencia de la temperatura de las señales obtenidas.

35 La respuesta rápida y las características de recuperación de la celda electroquímica III, que comprende un electrodo semiconductor de TiO₂ y un electrodo semiconductor de TYPd₅, se muestra en la figura 2 para una etapa de concentración de CO de 1000 ppm a 600°C. El tiempo de respuesta se define como el tiempo requerido para alcanzar el 90% del valor de equilibrio (t₉₀). A una temperatura típica de 600°C, el tiempo de respuesta fue de aproximadamente 1 minuto para una etapa de 1000 ppm de CO, mientras que el tiempo de recuperación para el sensor para alcanzar el valor inicial cuando se cortó el CO, fue de menos de 2 minutos

40 La figura 3 muestra la variación del voltaje de la celda I, que comprende un electrodo semiconductor de TiO₂ y un electrodo de oro, como función de la concentración de CO (hasta 1000 ppm) en el rango de temperatura de 500-700°C. Se muestra una dependencia del voltaje sobre la concentración de CO logarítmica sustancialmente lineal, constituyendo una relación tipo Nernst. Con el incremento de la temperatura, la magnitud de la señal se hace sistemáticamente más pequeña indicando el efecto de la adsorción disminuida de CO sobre la superficie del óxido semiconductor a temperaturas más altas.

Se muestran en la figura 4 gráficas isotérmicas del voltaje desarrollado en la celda II que comprende un electrodo semiconductor de TiO_2 como electrodo sensor y un electrodo opuesto de oro para concentraciones de CO de 100 a 1000 ppm a temperaturas de 500, 600 y 650°C. Mientras que la pendiente del voltaje generado con respecto a \log (concentración de CO) mostrado en la figura 3 es negativa, la pendiente de la misma cantidad mostrada en la figura 4 tiene una pendiente positiva. Esto muestra que el comportamiento de los dos óxidos semiconductores TiO_2 y TiPd_5 es opuesto en su naturaleza.

La celda III está formada combinando los electrodos sensores semiconductores para generar los datos mostrados en las figuras 3 y 4 en una celda electroquímica sencilla. La respuesta de voltaje como una función de la concentración de CO detectada de la celda III se muestra en la figura 5. La respuesta es esencialmente una suma algebraica de los valores absolutos de las respuestas de las dos primeras celdas. Así, formando una celda electroquímica que tiene electrodos de TiO_2 y TiPd_5 , la señal de voltaje desarrollada a través de los electrodos de TiO_2 y TiPd_5 es la suma de las respuestas individuales de los electrodos semiconductores respectivos con referencia a un electrodo metálico.

Por ejemplo, a 600°C, el potencial de electrodo de las celdas I y II para 100 ppm de CO fue -23 y +3 mV, respectivamente. Bajo condiciones idénticas, se registró un voltaje de +28 mV en la celda III, lo cual está en excelente concordancia con la suma algebraica de las respuestas respectivas de los electrodos semiconductores que componen la celda III. La respuesta mostrada por la celda electroquímica formada de los dos electrodos de óxidos semiconductores mostrada en la figura 5 también disminuye con un incremento en la temperatura experimental, como se vio en las figuras 3 y 4 para las celdas I y II, respectivamente. Por lo tanto, identificando los materiales de electrodo que tengan respuestas de voltaje, siendo las respuestas función de la concentración de gas detectada, a un componente dado con pendientes de polaridad opuesta, puede potenciarse la sensibilidad global de las celdas potenciométricas utilizando tales electrodos de óxido.

La figura 6 muestra el comportamiento lineal semilogarítmico de la celda IV. La celda IV comprende un electrodo sensor de ZnMoO_4 (ZM) y un electrodo opuesto de oro. Se proveen datos a 400, 450 y 500°C.

En la figura 7 se muestran las características de sensibilidad de la celda V, que comprende WR_3 . La correlación lineal entre el \log (concentración de CO) y el potencial electroquímico resultante se muestra en el rango de aproximadamente 10-700 ppm utilizando un electrodo sensor de WR_3 .

A temperaturas más altas, se encontró que la dependencia del voltaje con respecto a la concentración de CO conmutaba de logarítmica a lineal. La figura 8 muestra una relación lineal para la celda I (electrodo sensor de TiO_2) a 700°C, mientras que la figura 9 muestra la relación lineal resultante para la celda II (TiPd_5) a 650°C.

En la figura 10 se muestra un comportamiento similar en el caso de la celda IV (electrodo sensor de ZM), donde la linealidad tipo Nernst cambia a una relación lineal simple entre el voltaje observado y la concentración de CO a medida que la temperatura se incrementa hasta 550°C y 600°C, respectivamente. Las señales también muestran estabilidad como una función del tiempo. La figura 11 muestra una linealidad tipo Nernst entre el potencial de electrodo y \log (CO) para la celda VI (electrodos sensores de SnO_2 y MoO_3) a temperaturas de 450°C y 500°C. La figura 12 muestra una dependencia lineal simple de EMF con respecto a la concentración de CO a 550°C para la celda VI. La figura 13 muestra estabilidad en la señal generada por la celda VI a una temperatura típica de 550°C para dos niveles de gas, 200 y 900 ppm de CO a lo largo de un intervalo de 200 minutos.

Los resultados obtenidos con diversas combinaciones de óxidos semiconductores como materiales de electrodo se resumen en la figura 14 en términos de sensibilidad al CO. De la figura 14, puede verse fácilmente que se han identificado muchos nuevos materiales para electrodos sensores de CO en la invención, con pendientes apreciablemente grandes en las curvas de voltaje versus \log (CO). Entre estos, el comportamiento de WR_3 es particularmente bueno en términos de magnitud más grande de la pendiente. Además, mientras que TiO_2 y TiPd_5 individualmente tienen pendientes adecuadas, su combinación da aún mayor sensibilidad para las mediciones de CO.

La figura 15 muestra las respuestas comparativas de dos sensores de NO en serie en comparación con un sensor de NO. Las celdas electroquímicas fueron formadas cada una a partir de un electrodo de La_2Cu_4 semiconductor, un electrolito de YSZ y un electrodo de Pt. Otros electrodos metálicos podrían haber sido usados en sustitución del Pt. La prueba fue llevada a cabo exponiendo los sensores a un gas de escape simulado a 550°C que comprendía 15% de O_2 , 3% de H_2O , 10% de CO_2 , 72% de N_2 . En el rango de concentración de NO de 40 a 300 ppm dos sensores de NO conectados en serie produjeron una señal de voltaje que tenía una amplitud que es aproximadamente dos veces la del dispositivo sensor individual. Aunque la figura 15 muestra conexión en serie de sensores para mejorar la fuerza de la señal para la detección de NO, la conexión en serie de sensores puede ser aplicada en general para la detección mejorada de otros gases.

Debe entenderse que mientras que la invención ha sido descrita en conjunción con las realizaciones específicas de la misma, la descripción previa así como los ejemplos que la siguieron pretenden ilustrar y no limitar el alcance de la invención.

Otros aspectos, ventajas y modificaciones dentro del alcance de la invención serán evidentes para los experimentados en la técnica a la cual es pertinente la invención.

Reivindicaciones

1. Una celda electroquímica en estado sólido (10a; 10b) para medir la concentración de un componente de una mezcla gaseosa (12), que comprende:
 - 5 un primer electrodo semiconductor (14) y un segundo electrodo semiconductor (16), comprendiendo dichos electrodos primero y segundo materiales semiconductores, respectivamente, seleccionados dichos materiales semiconductores del grupo de:
 - 10 óxidos metálicos simples consistentes de TiO_2 , MoO_3 , ZnO e In_2O_3 ;
 - óxidos metálicos compuestos del tipo de $TYPd_5$ y preparados mezclando TiO_2 , Y_2O_3 y Pd en una relación en peso de aproximadamente 85:10:5 o del tipo de WR_3 y preparados a partir de la descomposición de Rh_2WO_6 a temperaturas por encima de aproximadamente $1130^\circ C$;
 - óxidos metálicos mixtos consistentes de La_2CuO_4 o $ZnMoO_4$;
 - y sulfatos metálicos
 - 15 de tal forma que experimentan un cambio de resistividad por contacto con dicho componente, donde dicho primer material semiconductor exhibe una respuesta en voltaje cuando se expone a dicho componente, opuesta dicha respuesta en voltaje en la dirección de la pendiente a la del dicho segundo material semiconductor cuando se expone a dicho componente; y
 - un electrolito (18) en contacto con dicho primero y segundo electrodos semiconductores.
2. La celda electroquímica (10a) de la reivindicación 1, donde dicho componente es CO y donde dicho primer material semiconductor incluye al menos uno seleccionado del grupo consistente de TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ y WR_3 .
3. La celda electroquímica (10a) de la reivindicación 2, donde dicho segundo material semiconductor comprende un óxido metálico, seleccionado dicho óxido metálico del grupo consistente de TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ y WR_3 .
4. La celda electroquímica (10a) de la reivindicación 1, donde componente es NO y donde dicho primer electrodo semiconductor (14) comprende La_2CuO_4 .
5. La celda electroquímica (10a) de la reivindicación 4, donde dicho electrolito (18) comprende al menos uno seleccionado del grupo consistente de ZrO_2 , Bi_2O_3 y CeO_2 .
- 25 6. La celda electroquímica (10b) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende adicionalmente un electrodo de referencia (30) en contacto con dicho electrolito (18).
7. La celda electroquímica (10a; 10b) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente al menos una capa metálica (15) dispuesta sobre una porción de al menos uno de dichos electrodos semiconductores (14, 16).
- 30 8. La celda electroquímica (10b) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende adicionalmente un detector (24) para medir una característica eléctrica generada por dicha celda electroquímica.
9. La celda electroquímica (10a; 10b) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dichos electrodos (14, 16) ambos están expuestos a una corriente de dicha mezcla gaseosa.
- 35 10. La celda electroquímica (10a, 10b) de acuerdo con la reivindicación 1 donde una señal de voltaje medida a través de dichos electrodos (14, 16) es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de respuestas en voltaje individuales de dichos electrodos (14, 16).
11. La celda electroquímica (10a; 10b) de la reivindicación 1, donde dicho electrolito (18) es un electrolito conductor de ión oxígeno.
- 40 12. La celda electroquímica (10a; 10b) de la reivindicación 11, donde dicho electrolito conductor de ión oxígeno comprende al menos uno seleccionado del grupo consistente de ZrO_2 , Bi_2O_3 y CeO_2 .

13. Un aparato electroquímico de estado sólido (10c) para medir la concentración de al menos dos componentes de una mezcla gaseosa, comprendiendo dicho aparato una pluralidad de celdas electroquímicas estando cada una de dichas celdas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 5 14. Un aparato electroquímico de estado sólido para medir la concentración de un componente de una mezcla gaseosa, comprendiendo dicho aparato una pluralidad de celdas electroquímicas conectadas en serie, estando cada una de dichas celdas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
15. Un motor de combustión que comprende:
- al menos un cilindro, dicho cilindro para hacer combustión de una mezcla combustible en el mismo, emitiendo dicho motor una mezcla gaseosa que comprende una pluralidad de componentes contaminantes;
- 10 un sensor de emisión electroquímico dispuesto para recibir dicha mezcla gaseosa emitida para recibir dicha mezcla gaseosa emitida para determinar la concentración de al menos uno de dicha pluralidad de componentes, donde dicho sensor de emisión comprende al menos una celda electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o un aparato electroquímico de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 14, y un sistema de retroalimentación y control para recibir los datos de concentración de gas componente de dicho sensor de emisión y para dirigir el ajuste de las condiciones de combustión del motor.
- 15 16. Un método para medir la concentración de un componente de una mezcla gaseosa que comprende las etapas de:
- exponer dicha mezcla gaseosa a una celda electroquímica (10a) de estado sólido, formada dicha celda electroquímica (10a) de estado sólido de:
- (i) un primer electrodo semiconductor (14);
- 20 (ii) un segundo electrodo semiconductor (16), comprendiendo dichos electrodos (14, 16) primero y segundo materiales semiconductores, respectivamente, seleccionados dichos materiales semiconductores del grupo de:
- óxidos metálicos simples consistentes de TiO_2 , MoO_3 , ZnO e In_2O_3 ;
- óxidos metálicos compuestos del tipo de $TYPd_5$ y preparados mezclando TiO_2 , Y_2O_3 y Pd en una relación en peso de aproximadamente 85:10:5 o del tipo de WR_3 y preparados a partir de la descomposición de Rh_2WO_6 a temperaturas por encima de aproximadamente $1130^\circ C$;
- 25 óxidos metálicos mixtos consistentes de La_2CuO_4 o $ZnMoO_4$;
- y sulfatos metálicos
- de tal forma que experimenten un cambio en resistividad por contacto con dicho componente, donde dicho primer material semiconductor exhibe una respuesta en voltaje cuando se expone a dicho componente, opuesta dicha respuesta en voltaje en la dirección de la pendiente a la de dicho segundo material semiconductor cuando se expone a dicho componente, y
- 30 (iii) un electrolito (18) en contacto con dicho primero y segundo electrodos semiconductores (14, 16); y
- medir una señal eléctrica generada por dicha celda electroquímica para determinar la concentración de dicho componente.
17. El método de la reivindicación 16, donde dicho componente es CO y donde dicho primer material semiconductor incluye al menos uno seleccionado del grupo consistente de TiO_2 , $TYPd_5$, MoO_3 , $ZnMoO_4$ y WR_3 .
- 35 18. El método de la reivindicación 16, donde una señal de voltaje medida a través de dichos electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de las respuestas en voltaje individual de dichos electrodos.
19. El método de la reivindicación 16, donde dicho componente es NO y donde dicho primer electrodo semiconductor comprende La_2CuO_4 .
20. Un método para operar un motor a combustión, que comprende las etapas de:
- 40 proveer una celda electroquímica para determinar la concentración de al menos un componente contaminante de escape que incluye:

- (i) un primer electrodo semiconductor (14);
- (ii) un segundo electrodo semiconductor (16), comprendiendo dichos electrodos (14, 16) primero y segundo materiales semiconductores seleccionados del grupo de:
- óxidos metálicos simples consistentes de TiO_2 , MoO_3 , ZnO e In_2O_3 ;
- 5 óxidos metálicos compuestos del tipo de TiPd_5 y preparados mezclando TiO_2 , Y_2O_3 y Pd en una relación en peso de aproximadamente 85:10:5 o del tipo de WR_3 y preparados a partir de la descomposición de Rh_2WO_6 a temperaturas por encima de aproximadamente 1130°C;
- óxidos metálicos mixtos consistentes de La_2CuO_4 o ZnMoO_4 ;
- y sulfatos metálicos,
- 10 seleccionados dichos materiales de tal forma que experimenten un cambio en resistividad por contacto con dicho al menos un componente contaminante de escape, donde dicho primer material semiconductor exhibe una respuesta en voltaje cuando se expone a dicho al menos un componente contaminante de escape, opuesta dicha respuesta en voltaje en la dirección de la pendiente a la de dicho segundo material semiconductor cuando se expone a dicho al menos un componente contaminante de escape; y
- 15 (iii) un electrolito (18) en contacto con dicho primero y segundo electrodos semiconductores;
- determinar electroquímicamente la concentración de al menos un componente contaminante de escape emitido por dicho motor de combustión durante su operación; y
- ajustar las condiciones de combustión con base en las concentraciones de dicho componente contaminante de escape determinado en dicha etapa de determinación.
- 20 21. El método de la reivindicación 20, donde dicha celda electroquímica comprende adicionalmente al menos una capa metálica dispuesta sobre una porción de al menos uno de dichos electrodos semiconductores.
22. El método de la reivindicación 20, donde está provista una pluralidad de dichas celdas electroquímicas para la detección de al menos dos contaminantes de escape.
23. El método de la reivindicación 20, donde una pluralidad de dichas celdas electroquímicas está conectada en serie.
- 25 24. Un método para controlar un proceso químico, que comprende las etapas de:
- proveer una celda electroquímica para determinar la concentración de al menos un componente de una mezcla gaseosa que comprende:
- (i) un primer electrodo semiconductor (14);
- (ii) un segundo electrodo semiconductor (16), comprendiendo dichos electrodos primero y segundo materiales semiconductores, respectivamente, seleccionados dichos materiales del grupo de:
- 30 óxidos metálicos simples consistentes de TiO_2 , MoO_3 , ZnO e In_2O_3 ;
- óxidos metálicos compuestos del tipo de TiPd_5 y preparados mezclando TiO_2 , Y_2O_3 y Pd en una relación en peso de aproximadamente 85:10:5 o del tipo de WR_3 y preparados a partir de la descomposición de Rh_2WO_6 a temperaturas por encima de aproximadamente 1130°C;
- 35 óxidos metálicos mixtos consistentes de La_2CuO_4 o ZnMoO_4 ; y sulfatos metálicos, de tal forma que experimenten un cambio en resistividad por contacto con al menos un componente,
- donde dicho material semiconductor exhibe una respuesta en voltaje cuando se expone a dicho al menos un componente, opuesta dicha respuesta en voltaje en la dirección de la pendiente a la de dicho segundo material semiconductor cuando se expone a dicho al menos un componente, y
- 40 (iii) un electrolito (18) en contacto con dicho primero y segundo electrodos semiconductores (14, 16);

determinar electroquímicamente la concentración de al menos un componente emitido durante la operación de dicho proceso químico; y

ajustar las condiciones del proceso químico con base en las concentraciones de dicho componente determinadas en dicha etapa de determinación.

5 25. El método de la reivindicación 24, donde dicho proceso químico es un proceso de combustión.

26. El método de la reivindicación 24, donde una señal de voltaje medida a través de dichos electrodos es sustancialmente igual a la suma de los valores absolutos de respuestas de voltaje individuales de dichos electrodos.

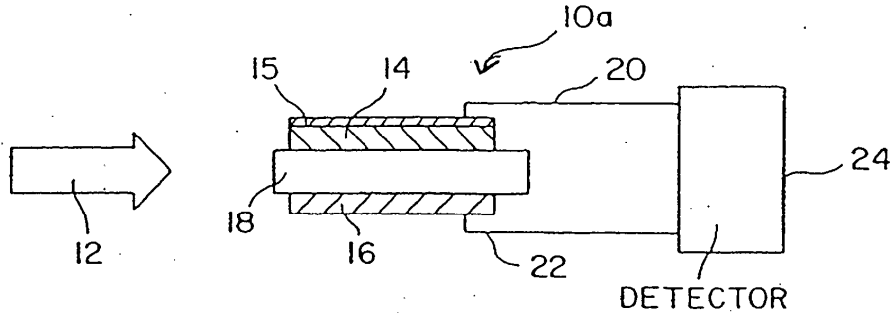


FIG. 1A

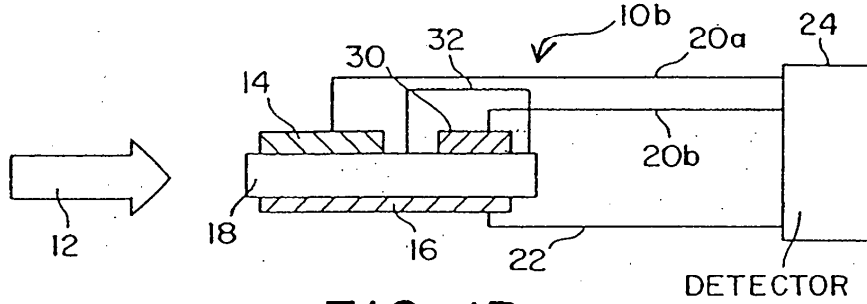


FIG. 1B

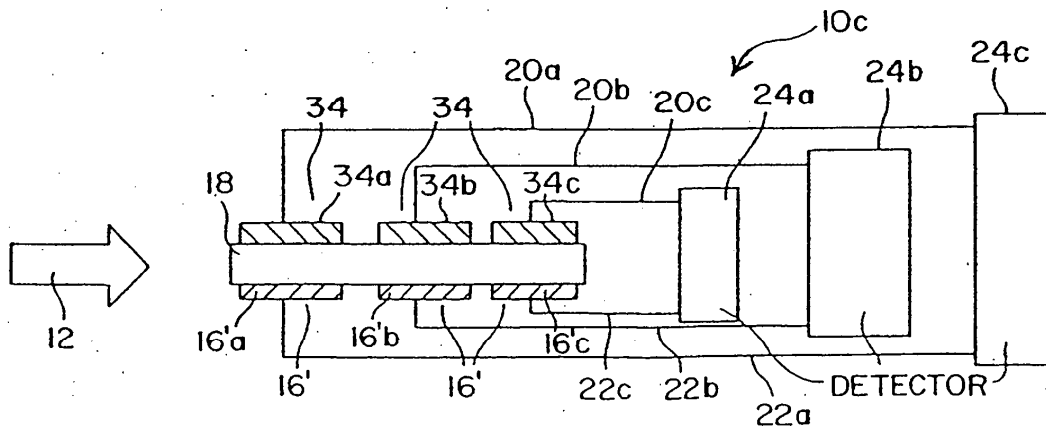


FIG. 1C

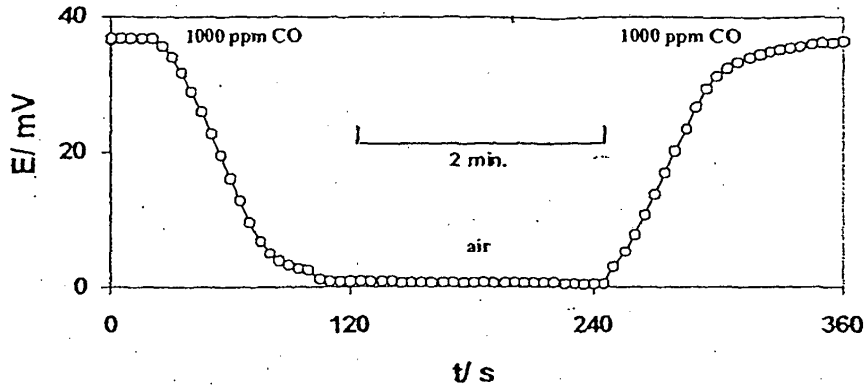


FIG. 2

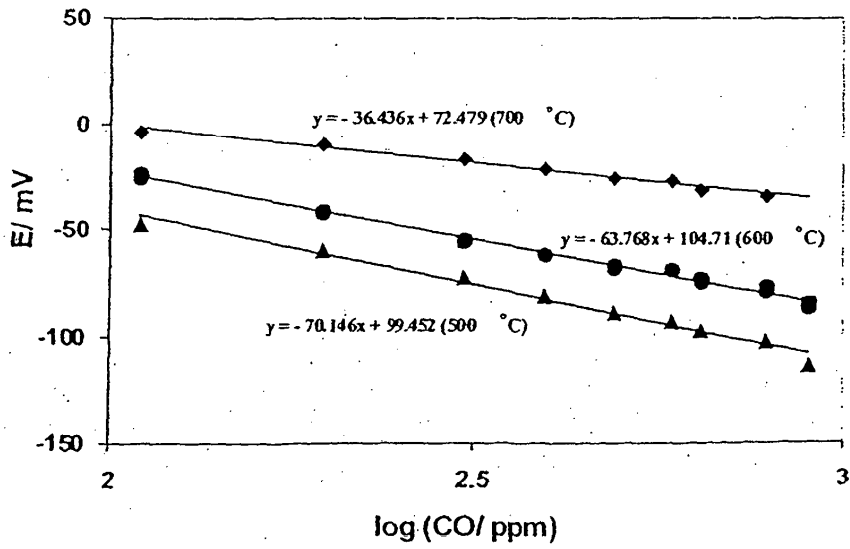


FIG. 3

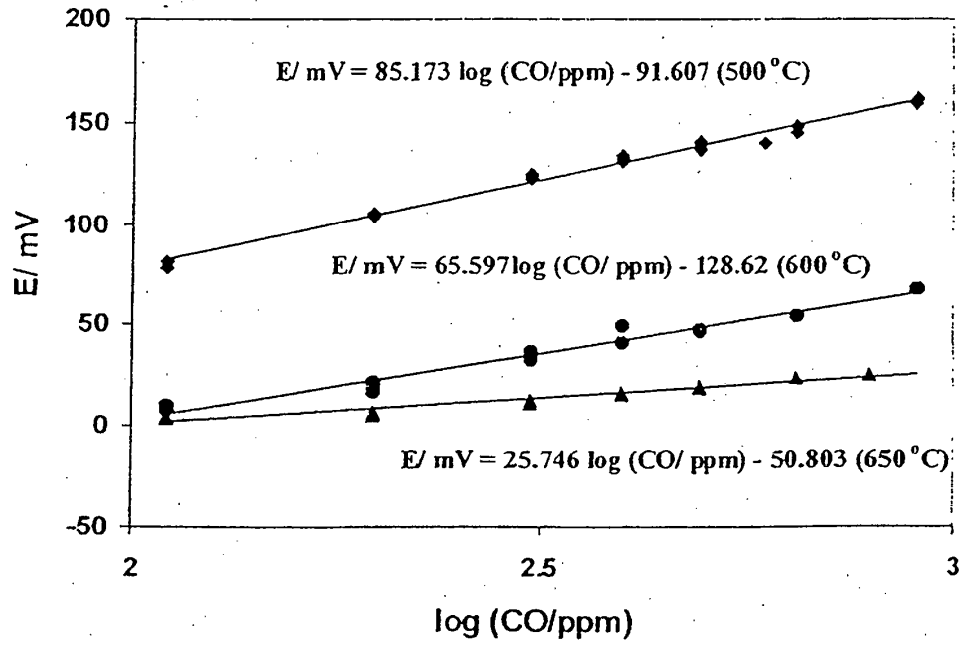


FIG. 4

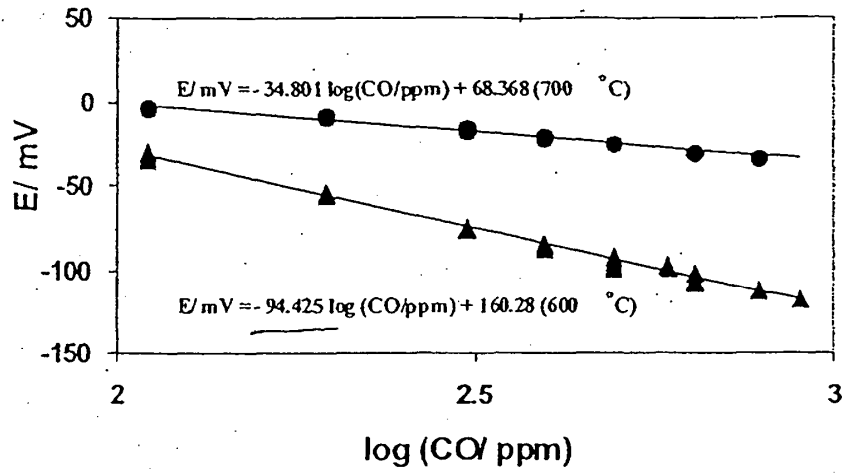


FIG. 5

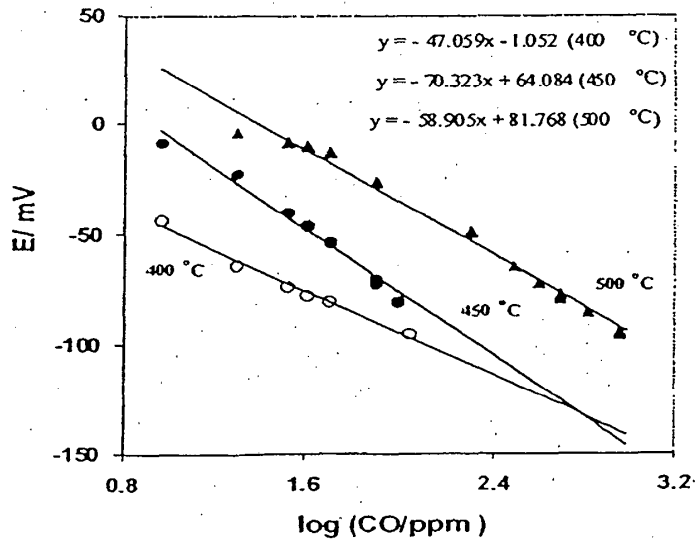


FIG. 6

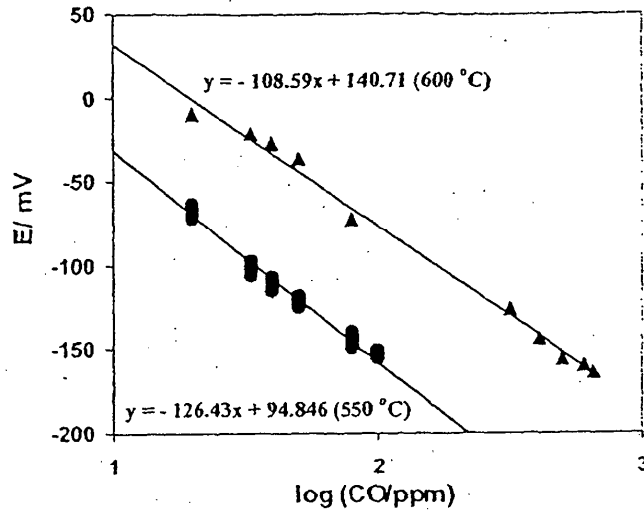


FIG. 7

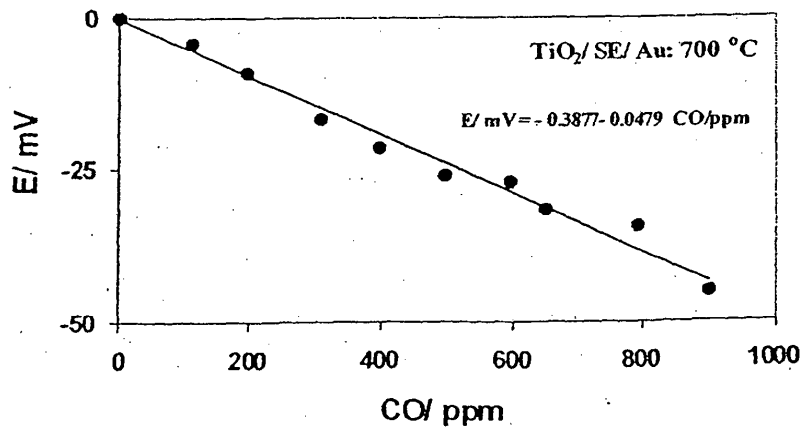


FIG. 8

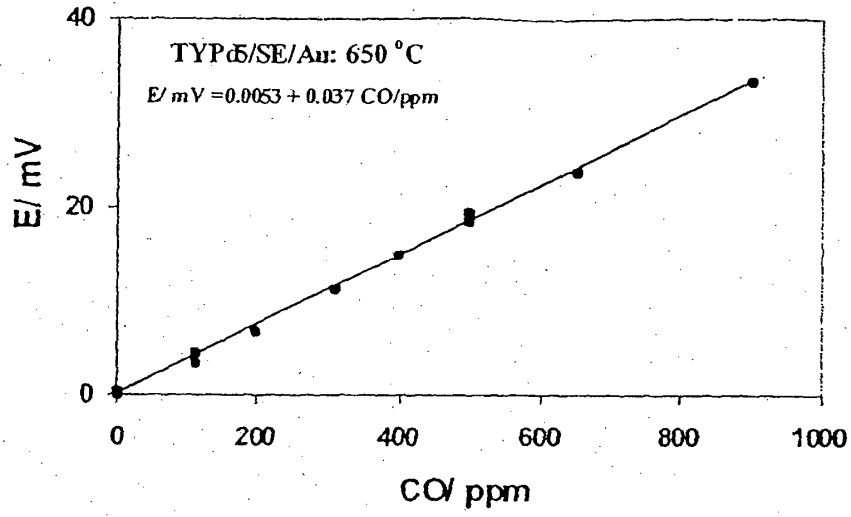


FIG. 9

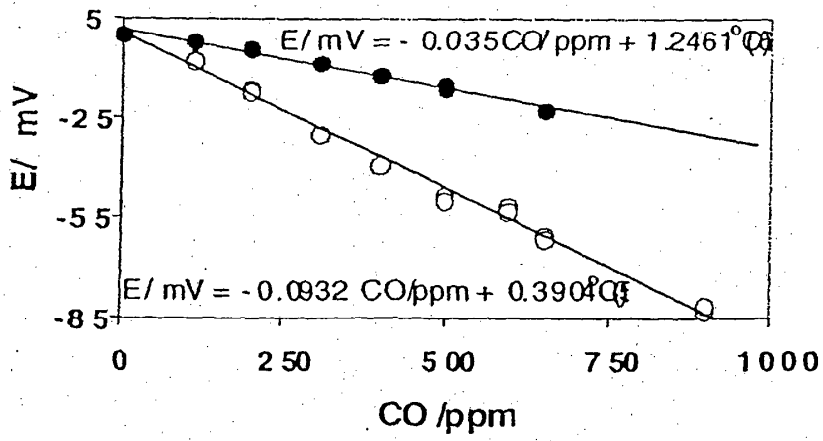


FIG. 10

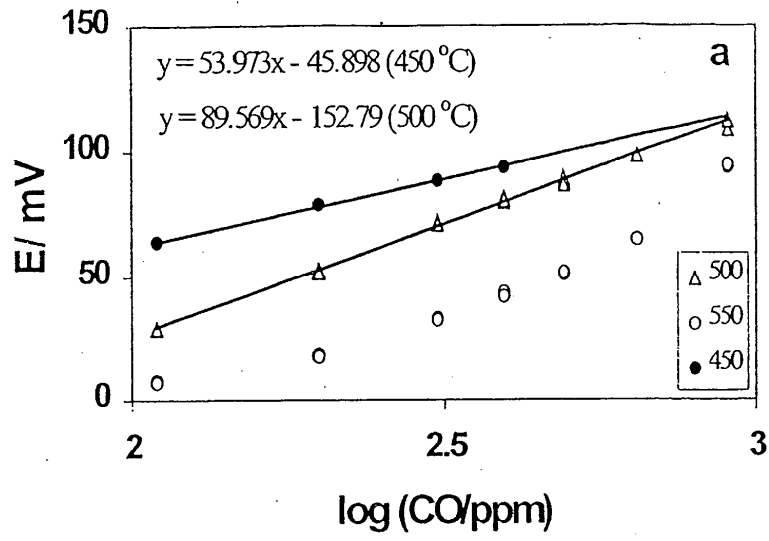


FIG. 11

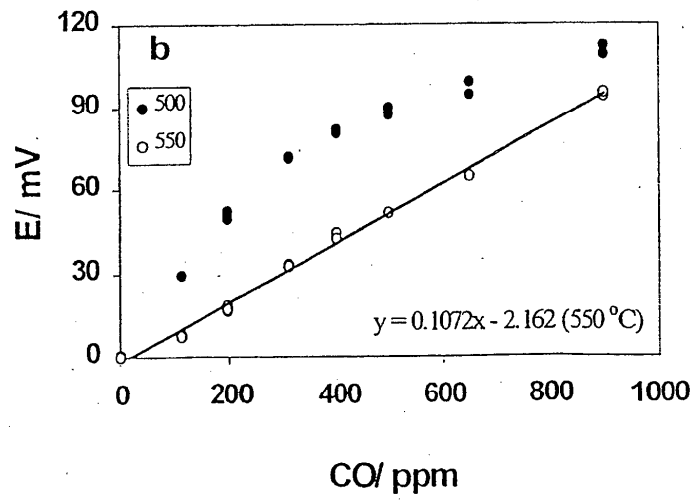


FIG. 12

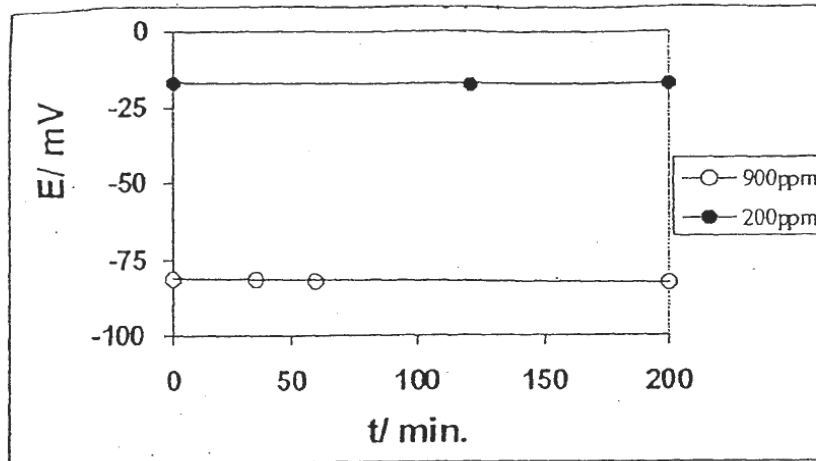


FIG. 13

Celda	Electrodos	Pendiente (mV/caída de CO)	T/ °C
I	TiO ₂ /Au	-70.15	500
		-63.77	600
		-36.44	700
II	TYPd5/Au	85.17	500
		69.60	600
		25.75	650
III	TiO ₂ /TYPd5	-94.43	600
		-34.80	700
IV	ZnMoO ₄ /Au	-47.06	400
		-70.32	450
		-58.91	500
V	WR3/Au	-108.59	550
		-126.43	600
VI	SnO ₂ /MoO ₃	53.973	450
		89.57	500

FIG. 14

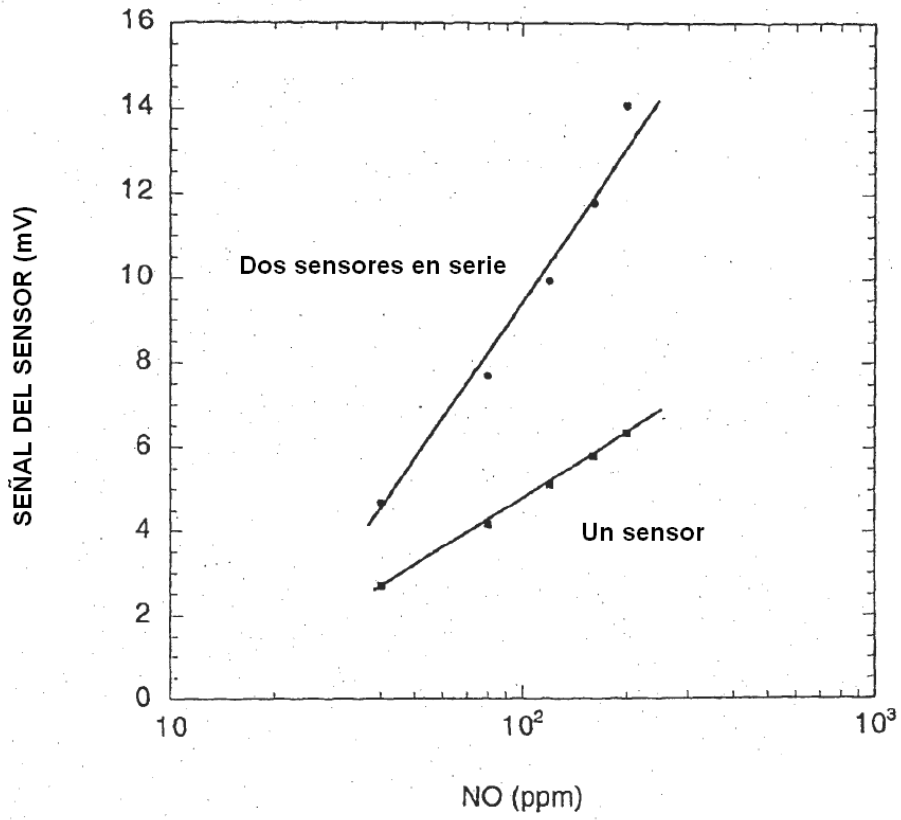


FIG. 15