



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0817851-8 B1**



**(22) Data do Depósito: 09/10/2008**

**(45) Data de Concessão: 06/03/2019**

**(54) Título:** SENSOR DE GÁS E MÉTODO DE DETECÇÃO DE UM OU MAIS GASES

**(51) Int.Cl.:** G01N 27/407.

**(30) Prioridade Unionista:** 09/10/2007 US 60/978,696.

**(73) Titular(es):** UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC..

**(72) Inventor(es):** BRYAN M. BLACKBURN; ERIC D. WACHSMAN.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2008079416 de 09/10/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/049091 de 16/04/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 09/04/2010

**(57) Resumo:** SENSOR DE GÁS E MÉTODO DE DETECÇÃO DE UM OU MAIS GASES. A presente invenção refere-se a um sensor de gás e um método para captação de um ou mais gases. Uma modalidade incorpora um arranjo de eletrodos de captação mantidos em temperaturas similares ou diferentes, de tal modo que a sensibilidade e a seletividade da espécie do dispositivo possam ter a sintonia fina ajustada entre os pares diferentes de eletrodos de captação. Uma modalidade específica pertinente a um arranjo de sensor de gás para monitoramento de exaustões de combustão e/ou subprodutos de reação de reação química. Uma modalidade do dispositivo em questão relacionada a esta invenção opera em temperaturas altas e pode suportar ambientes químicos hostis. As modalidades do dispositivo são feitas em um único substrato. Os dispositivos também podem ser feitos em substratos individuais e monitorados individualmente, tendo em vista que são parte de um arranjo em um único substrato. O dispositivo pode incorporar eletrodos de captação no mesmo ambiente, o que permite que os eletrodos sejam coplanares e, dessa forma, mantenham os custos de fabricação baixos. As modalidades do dispositivo podem fornecer aprimoramentos na sensibilidade, seletividade e interferência de sinal através do controle de (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SENSOR DE GÁS E MÉTODO DE DETECÇÃO DE UM OU MAIS GASES**".

REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO RELACIONADO

O presente pedido reivindica o benefício do pedido provisório sob o número de série nº US60/978.696, depositado em 9 de outubro de 2007, que é incorporado no presente documento a título de referência em sua totalidade, incluindo quaisquer figuras, tabelas ou desenhos.

Antecedentes da Invenção

Os sensores de gás potenciométricos com base na medição da diferença potencial entre um óxido de metal semiconductor e um eletrodo de pseudorreferência de metal nobre no mesmo ambiente de gás oferecem dispositivos altamente seletivos que são facilmente fabricados e podem suportar ambientes hostis sem degradar o desempenho. Adicionalmente, os mesmos são insensíveis a grandes oscilações em concentração de O<sub>2</sub>, tais como aquelas que ocorrem em uma exaustão de combustão. Tais sensores de gás potenciométricos em estado sólido apresentam ótimo potencial para a detecção de poluentes tais como NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarbonetos de concentrações com nível de ppb para ppm para monitoramento de exaustão. Os mesmos também podem ser os em outras aplicações tal como no campo biomédico para análise respiratória.

Os sensores de gás potenciométricos têm um sinal de tensão de saída que pode ser medido por muitas formas diferentes e pode ser usado para determinar a(s) concentração(s) de gás individual(s) em uma mistura de gás ou uma concentração variante de espécies únicas na ausência de outros gases. A diferença de tensão entre dois eletrodos, que constituem um "par de eletrodos", pode ser monitorada como o potencial em uma ou cada uma das alterações de eletrodo.

Os sensores de gás potenciométricos são utilizados pela medição do sinal de tensão de saída que pode ser usado para determinar a(s) concentração(s) de gás individual(s) em uma mistura de gás ou uma concen-

tração variante de espécies únicas na ausência de outros gases.

Os sensores de gás potenciométricos em estado sólido com eletrodos semicondutores de óxido de metal (tal como o  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  do tipo p (LCO)) têm mostrado muito potencial para o monitoramento de níveis de gás poluente (tal como  $\text{NO}_x$ ) em exaustão de combustão. Os mesmos são sensíveis a níveis de ppm de  $\text{NO}_x$  e CO e têm tempos de resposta rápidos. Adicionalmente, os mesmos são insensíveis às concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  oscilantes. Entretanto, a seletividade e a sensibilidade cruzada destes sensores são atualmente inadequadas para a aplicação comercial. Um exemplo primordial disto é a incapacidade de discriminação entre NO e  $\text{NO}_2$  (os componentes principais de  $\text{NO}_x$ ). É frequentemente importante saber a concentração de cada um destes gases individuais; entretanto, a maioria dos sensores de  $\text{NO}_x$  não pode determinar qual destas espécies está presente ou determinar sua concentração absoluta em fluxos de gás misturado. Na realidade, a seletividade fraca atrapalha a maioria dos sensores de poluente em estado sólido. Os dispositivos disponíveis atualmente para monitoramento de exaustões de combustão e/ou subprodutos de reação estão limitados de diversas formas. Os dispositivos atuais detectam somente uma espécie de gás ou detectam múltiplas espécies somente pela utilização de eletrônicos dispendiosos para extrapolar as concentrações de gás da medição ou para dotar a medição.

Os dispositivos podem requerer uma referência de ar, que complica o projeto e/ou apresentam etapas de fabricação complicadas que aumentam o custo.

Um eletrodo de referência é tipicamente usado para comparar uma alteração de EMF de um eletrodo de captação para uma EMF que não se altera (isto é, um estado de referência). Uma pseudorreferência é um eletrodo que pode ser usado para comparar todos os outros eletrodos de captação em um único ambiente de gás. Entretanto, a pseudorreferência tem uma EMF que se altera ao mesmo tempo em que os eletrodos de captação estão se alterando. Conseqüentemente, uma pseudorreferência não representa realmente um estado de referência verdadeiro.

### Breve Sumário

As modalidades da invenção em questão se referem a um sensor de gás e método para captação de um ou mais modalidades específicas de gases pertinentes a um sensor de gás potenciométrico e método para captação de um ou mais gases. As modalidades adicionais são direcionadas a sensores de gás amperométricos e/ou impedimétricos e método para captação de um ou mais gases. Uma modalidade incorpora um arranjo de eletrodos de captação mantido em temperaturas similares ou diferentes, de tal modo que a sensibilidade e a seletividade das espécies do dispositivo possam ser feitas em sintonia fina entre pares diferentes de eletrodos de captação. Uma modalidade específica pertinente a um arranjo de sensor de gás para monitoramento de exaustões de combustão e/ou subprodutos de reação. Uma modalidade do dispositivo em questão relacionado a esta invenção opera em temperaturas altas e pode suportar ambientes químicos hostis.

As modalidades do dispositivo são produzidas em um único substrato. Em outras modalidades, diversos dispositivos diferentes com par de eletrodos único podem ser produzidos em substratos separados. O dispositivo pode incorporar eletrodos de captação no mesmo ambiente, o que permite que os eletrodos sejam coplanares e, dessa forma, mantenham os custos de fabricação baixos. As modalidades do dispositivo podem fornecer aprimoramentos em sensibilidade, seletividade e interferência de sinal através do controle de temperatura de superfície.

As modalidades do dispositivo em questão podem ter uma única pseudorreferência. Outras modalidades podem usar todos os eletrodos como pseudorreferências em relação a cada outro. Os eletrodos podem ser visualizados como constituintes do "pares de eletrodos," que pode ser medido como um sinal de diferença potencial. A diferença de tensão entre dois eletrodos (que constituem um "par de eletrodos") é medida como o potencial em uma ou cada uma das alterações de eletrodo. As modalidades também podem ter como uma referência outra tensão fixa, tal como aquela fornecida por uma bateria, outra fonte de alimentação ou o chassi de um automóvel.

Os eletrodos de captação podem ser metais (por exemplo, prata ou ouro), semicondutores (por exemplo, óxidos semicondutores tal como  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ou  $\text{WO}_3$ ), ou qualquer outro material que mostra sensibilidade a uma única ou múltiplas espécie de gás. Tipicamente, um dado material de eletrodo de captação terá sensibilidade variante (isto é, se altera em EMF) e seletividade a uma ou muitas espécies diferentes de gás. Isto depende da temperatura de cada eletrodo e da diferença em temperatura entre os eletrodos que constituem um par de eletrodos. Isto também dependerá da concentração e das propriedades químicas da espécie particular que interage com o material. O grau de sensibilidade e/ou seletividade que se altera depende do material e de duas propriedades, da espécie de gás presente e da temperatura. Uma vez que cada eletrodo pode ser parte de um ou mais "pares de eletrodos", o número de sinais mensuráveis pode ser maior que o número real de eletrodos de captação.

A presença de mais sinais que o número real de eletrodos pode ser uma vantagem em um dispositivo. Tipicamente, com um número maior de sinais, o reconhecimento do padrão de múltiplas espécies de gás se torna mais fácil. A resposta de tensão de pares de eletrodos pode ser medida por uma variedade de condições conhecidas, incluindo exposições a uma ou mais concentrações de espécie de gás, e estas medições podem ser usadas para interpretar as medições adotadas durante as exposições a concentrações desconhecidas de espécie de gás (isto é, o sensor pode ser calibrado). Portanto, o resultado da presença de mais sinais que o número total de eletrodos significa que um dispositivo irá requerer menos eletrodos para a mesma ou uma seletividade melhor. Isto, por sua vez, significa custos reduzidos e a possibilidade de dispositivos menores.

O projeto do arranjo de sensor pode incluir, tanto como dispositivos individuais como juntos em um único dispositivo, dois esquemas de "par de eletrodos" diferentes. Um esquema usa múltiplos materiais ao mesmo tempo, que podem ser mantidos na mesma e/ou em temperatura diferente (com o uso de métodos de aquecimento ou resfriamento). Um dispositivo também pode incluir múltiplos eletrodos do mesmo material que são manti-

dos em uma ou mais temperaturas diferentes.

Os eletrodos do mesmo material podem ser mantidos na mesma temperatura se outros recursos do eletrodo, tais como microestrutura (por exemplo, tamanho de grão ou aspereza de superfície), tamanho, formato ou espessura, foram diferentes. Novamente, o arranjo de sensor de gás pode utilizar um destes esquemas ou ambos os esquemas em um único dispositivo (ou múltiplos dispositivos), dependendo da aplicação.

Qualquer dado material de eletrodo de captação é tipicamente sensível a mais de uma espécie de gás. Esta sensibilidade varia com a temperatura e a espécie de gás. Portanto, um indivíduo pode medir um sinal de dois eletrodos do mesmo material se os mesmos forem modificados de uma maneira que altere a sensibilidade de pelo menos um dos eletrodos que constituem um par de eletrodos. A sensibilidade de um dado material de eletrodo pode ser modificada pelas diferenças em sua microestrutura, geometria, temperatura ou outro método que altere o ambiente local do eletrodo para acentuar ou alterar as reações químicas (ou eletroquímicas) de uma maneira desejada. As mesmas modificações podem ser usadas para render uma constituição mensurável de par de eletrodos de materiais dissimilares.

Para ter um custo compensador, o(s) dispositivo(s) pode(m) ser feito em um único substrato. Adicionalmente, o(s) dispositivo(s) pode(m) ter eletrodos de captação no mesmo ambiente, o que permite que os eletrodos sejam coplanares (isto é, todos em um lado do substrato) e, dessa forma, evitar projetos complexos que podem aumentar os custos de fabricação. A sensibilidade e a seletividade destes sensores variam com a temperatura. Portanto, a temperatura de tal(s) dispositivo(s) pode ser controlada e permitida para ser modificada rapidamente se a temperatura ambiente se alterar ou se a temperatura do eletrodo se alterar por qualquer outra razão.

A fim de alcançar um dispositivo que seja capaz de monitorar duas ou mais espécie de gás de interesse, pode ser usado um arranjo de eletrodos de captação. Os sinais do arranjo podem, então, ser admitidos em algoritmos para determinar as concentrações de espécies individuais. O reconhecimento de padrão pode ser implantado para determinar as concentra-

ções de espécies individuais. Através do aprimoramento da seletividade, um dispositivo pode ter menos eletrodos de captação para detectar de modo eficaz as mesmas espécies como um dispositivo com mais sinais, além de sensibilidades cruzadas aumentadas. Isto pode simplificar o dispositivo e  
5 diminuir o consumo de energia e o custo da construção do dispositivo.

Aquecedores podem ser utilizados com a invenção em questão a fim de controlar a temperatura de um ou mais dos eletrodos de captação. Tais aquecedores podem usar um ou mais elementos de aquecimento através dos quais a corrente pode ser acionada para criar calor com a finalidade  
10 de alterar a temperatura dos eletrodos de captação. Os elementos de aquecimento podem usar qualquer material resistivo ou condutor (por exemplo, platina) que tenha estabilidade química e térmica necessária para manter isto (e seu desempenho) sem degradação com o tempo e em um ambiente  
15 hostil. Os elementos de aquecimento podem atuar como resistores. O calor é produzido através de aquecimento Joule ou da passagem de corrente elétrica através dos elementos de aquecimento. O calor gerado é proporcional ao quadrado da corrente multiplicado pelo tempo. As modalidades adicionais podem usar um aparelho de resfriamento para diminuir a temperatura dos  
20 eletrodos de captação. Uma variedade de técnicas de resfriamento conhecidas to versados na técnica pode ser incorporada nas modalidades da invenção para este propósito.

O controle de temperatura das modalidades dos dispositivos em questão pode ser realizado por inúmeras maneiras. O controle preciso de temperatura com oscilações mínimas é útil para alcançar sinais de sensor  
25 estáveis. Portanto, a modelagem térmica pode fornecer uma maneira de projetar o perfil de temperatura para o dispositivo. Estas informações podem ser usadas quando se determina onde localizar os eletrodos individuais no substrato do arranjo ou como o perfil de temperatura irá se alterar em velocidades de fluxo de gás variantes.

30 As medições de temperatura de superfície podem ser difíceis. O conhecimento da temperatura dos eletrodos de captação pode acentuar o desempenho do dispositivo. A resistência de alguns metais, semicondutores

ou outros materiais irá se alterar com a temperatura de uma maneira que pode ser prevista por vários modelos matemáticos. Após os dados serem ajustados em um modelo, o software pode calcular facilmente a temperatura da superfície durante a operação do sensor com o uso de coeficientes do modelo e medições de resistência dos elementos do sensor de temperatura. Em uma modalidade específica, as medições de resistência, ou outra técnica de determinação de temperatura, podem ser aplicadas ao eletrodo de captação, por exemplo, antes ou depois da medição de captação de gás, a fim de fornecer um valor para a temperatura do eletrodo de captação. Adicionalmente, os sensores de temperatura que utilizam as alterações em tensão (por exemplo, termopar) ou capacitância como um método de detecção também podem ser integrados no dispositivo.

Os elementos de aquecimento podem ser usados não somente para aquecer outro objeto, mas também simultaneamente como um sensor de temperatura. Se a resistência do aquecedor pode ser determinada precisamente (por exemplo, com o uso de um método de quatro fios), então, a temperatura do elemento de aquecimento (e, dessa forma, do eletrodo de captação) pode ser calculada. A resistência aumenta tipicamente conforme a corrente é suprida para o aquecedor devido ao aquecimento Joule. Isto não afeta consideravelmente as medições de tensão ou corrente. Ou seja, as medições representam a corrente real no circuito e a queda de tensão por todo o aquecedor. Portanto, a resistência calculada e, portanto, a temperatura do aquecedor representa o valor real.

O formato do elemento de aquecimento pode ser projetado para assegurar que a temperatura de qualquer dado eletrodo de captação seja uniforme ou, se for desejado, projetado de modo que a temperatura seja propositalmente não-uniforme. Os elementos de aquecimento podem ter formato de C, espiral, serpentina ou qualquer outro padrão útil para alcançar a distribuição térmica desejada por todo o dispositivo. Os elementos de aquecimento podem ser controlados por uma tensão ou corrente aplicada. O método escolhido depende da aplicação. Por exemplo, em um automóvel, a provável fonte de alimentação será a bateria do automóvel. Os elementos

de aquecimento poderiam, portanto, ser controlados por tensão.

Um único elemento de aquecimento (sensor de temperatura ou elemento de resfriamento) ou múltiplos elementos de aquecimento (sensores de temperatura ou elementos de resfriamento) podem ser usados para controlar a temperatura de quaisquer dados eletrodos(s) de captação(s).

Os elementos de aquecimento (sensores de temperatura ou elementos de resfriamento) podem estar abaixo (e apropriadamente alinhados com) um eletrodo de captação individual ou múltiplos eletrodos de captação, separados do(s) eletrodo(s) de captação(s) e do eletrólito sólido por uma ou mais camadas termicamente condutoras ou termicamente isolantes.

Os elementos de aquecimento (sensores de temperatura ou elementos de resfriamento) podem ser separados entre si por camadas termicamente condutoras ou termicamente isolantes, pela geometria do substrato ou outras camadas ou por espaços vazios entre os mesmos.

Os elementos de aquecimento (sensores de temperatura ou elementos de resfriamento) podem estar suspensos em cavidades para isolamento térmico de outras regiões do dispositivo.

Os elementos de aquecimento (sensores de temperatura ou elementos de resfriamento) também podem ser completamente cobertos por camadas termicamente condutoras ou termicamente isolantes (isto é, embutidos no dispositivo) e podem existir em qualquer uma das camadas do dispositivo.

A platina pode ser selecionada para a fabricação de elementos de aquecimento, sensores de temperatura e/ou elementos de resfriamento. A platina é um padrão industrial para dispositivos com resistência a alta temperatura (RTD) e como elementos de aquecimento em sensores de gás, por causa de sua durabilidade e estabilidade térmica e química. Entretanto, outros materiais podem ser usados como aquecedores em tais dispositivos. Além disso, outros materiais podem ser usados para os sensores de temperatura ou elementos de resfriamento.

Além disso, com a incorporação do controle de temperatura em tais dispositivos, pode ser possível reverter o "envenenamento" do eletrodo

ou outro fenômeno que impeça o dispositivo de responder de uma maneira repetível à exposição a um determinado gás(s) e concentração(s) que resulta em alterações no desempenho do sensor ao longo do tempo ou falha completa do dispositivo.

5                   As modalidades da invenção podem aprimorar a seletividade de mais de uma espécie de gás e/ou podem aprimorar a sensibilidade para mais de uma espécie de gás. Um único dispositivo com um arranjo de pares de eletrodos pode aprimorar tanto a sensibilidade quanto a seletividade.

10                   O dispositivo mostrado nas figuras 1 e 2 inclui um arranjo de sensor com aquecedor de platina integrado e sensores de temperatura que foram fabricados com tamanho pequeno e baixo consumo de energia. O arranjo inclui dois eletrodos (semicondutores) de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (LCO) 1, 3 e um eletrodo de referência de platina (Pt) 2 todos no mesmo lado do substrato retangular de zircônia estabilizada com ítria fundido por fita (YSZ) 4. Em modalidades alternativas, todos os três eletrodos podem ser um material, tal como LCO, ou cada eletrodo pode ser um material diferente. Os elementos resistores de platina são usados como aquecedores 5 e/ou sensores de temperatura 5, 6, 7 para controlar e monitorar a temperatura dos eletrodos de captação. A modelagem por elemento finito foi usada para prever os perfis de temperatura no arranjo. O arranjo foi, então, projetado para manter o eletrodo LCO 1 mais quente em relação aos outros dois eletrodos. Os resultados deste dispositivo demonstraram que um arranjo de sensor de gás com eletrodos de captação mantidos em temperaturas diferentes pode render um dispositivo capaz de determinar seletivamente as concentrações de NO e

15

20

25

NO<sub>2</sub>. As concentrações individuais destes gases podem ser calculadas durante a operação. Os materiais de eletrodo de captação diferentes e/ou diferenciais de temperatura diferentes entre os eletrodos de captação podem ser usados para a detecção de outros gases e/ou determinação das concentrações de outros gases.

30                   Referindo-se às figuras de 7 a 8, um arranjo de sensor de gás diferente com base em YSZ 12 inclui dois eletrodos LCO de captação e dois eletrodos de referência de platina. Os eletrodos de LCO 9 e Pt 10 internos

são aquecidos, enquanto os eletrodos de LCO 11 e Pt 8 externos permanecem próximos à temperatura ambiente. Os elementos de Pt 14 e 15 são usados para aquecer e medir a temperatura, enquanto 13 e 16 são usados somente para medir a temperatura. Este dispositivo oferece a capacidade de medir a diferença potencial entre os múltiplos pares de eletrodos. Em modalidades adicionais, os elementos de aquecimento e/ou elementos de captação de temperatura podem estar localizados no mesmo lado do substrato como os eletrodos de captação ou separados do substrato.

A partir das tendências com alterações em temperatura específica dos eletrodos, os coeficientes angulares das plotagens nas figuras 9 e 10 (plotagens de resposta de sensor similares para os outros pares de eletrodos), que representam a sensibilidade (alteração mV em sinal por alteração de dezena em concentração de gás) foram usados para produzir a sensibilidade plotagens nas figuras de 11 a 16. Cada linha representa um ponto de ajuste de aquecedor diferente que, por sua vez, representa uma diferença de temperatura diferente ( $|dT|$ ) entre os eletrodos conforme mostrado. Isto foi repetido for cada um dos seis sinais dos quatro eletrodos de captação. Nas plotagens de tendência, o caso em que  $|dT|$  é zero representa as medições quando os aquecedores não estavam sendo operados.

A figura 17A mostra uma plotagem de contorno para variação de temperatura no arranjo de sensor das figuras 7 e 8 durante a operação. Cada contorno na plotagem representa uma determinada temperatura no dispositivo. Um perfil de temperatura através do meio do dispositivo pode ser visto na figura 17B. Observe que o arranjo de sensor das figuras 7 e 8 foi feito à mão e os resultados são, portanto, não necessariamente ideais. Portanto, cada um dos eletrodos, mesmo quando feitos do mesmo material, estava levemente diferente um do outro. Quando o par de eletrodos é constituído do mesmo material e o aquecedor não está sendo operado, a sensibilidade deve ser zero. Entretanto, conforme indicado nas plotagens, a sensibilidade é de fato diferente de zero.

Além disso, observe que as plotagens das figuras de 9 a 16 são rotuladas por mostrarem os respectivos pares de eletrodos, que constituem

seis sinais exclusivos. Nas plotagens, os eletrodos 8, 9, 10 e 11 das figuras 7 e 8 são projetados como Pt(1), LCO(2), Pt(3) e LCO(4), respectivamente. Em um certo ponto de ajuste, os eletrodos não aquecidos começam leve-

5 Isto pode ser corrigido muito facilmente como alterações menores no projeto tal como pelo movimento dos eletrodos não aquecidos adicionalmente na direção contrária dos eletrodos aquecidos ou pela criação de uma barreira com isolamento térmico. O dispositivo pode ser aprimorado com alterações no projeto e na disposição do aquecedor dos eletrodos em relação aos  
10 aquecedores e a cada outro. Além disso, os aquecedores podem ser dispostos diferentemente em relação a cada outro. A modelagem térmica ajuda a determinar o que esperar do desempenho do dispositivo em relação à uniformidade de temperatura.

Referindo-se às figuras 11 e 12, que mostram os sinais dos pa-  
15 res de eletrodos LCO(4)-LCO(2) e Pt(3)-Pt(1), a sensibilidade dos pares de eletrodos é alterada conforme a diferença de temperatura entre os mesmos aumenta. Para LCO(4)-LCO(2), a sensibilidade a NO aumenta significativa-mente conforme a temperatura do eletrodo aquecido, LCO(2), se eleva. Na realidade, há quase um aumento de dez vezes na sensibilidade inicial quan-  
20 do não existe diferença de temperatura entre os eletrodos. Conforme os pontos de ajuste do aquecedor aumentam, a sensibilidade a NO<sub>2</sub> diminui até quase zero. Há um leve aumento em sensibilidade nos pontos de ajustes posteriores, mas pelo menos ao longo de uma pequena faixa dos pontos de ajuste este par de eletrodos é insensível a NO<sub>2</sub>. Portanto, este par de eletro-  
25 dos mostra sensibilidade somente a NO e deve ser seletivo a NO. Os sinais de Pt(3)-Pt(1), demonstram ainda que pela alteração da temperatura dos eletrodos individuais do mesmo material, a sensibilidade pode ser alterada.

Referindo-se às figuras 13 e 14, que mostram os sinais dos pa-  
res de eletrodos LCO(2)-Pt(3) e LCO(4)-Pt(1), a sensibilidade dos pares de  
30 eletrodos é alterada conforme a diferença de temperatura entre os mesmos aumenta. Para LCO(2)-Pt(3), o par de eletrodos se torna efetivamente insensível ao NO. Entretanto, a sensibilidade a NO<sub>2</sub> se torna mais positiva e

se altera de uma resposta negativa para uma resposta positiva conforme a diferença de temperatura entre os eletrodos aumenta. Portanto, este par de eletrodos é seletivo a  $\text{NO}_2$ . Para LCO(4)-Pt(1), Sensibilidade a NO permanece quase fixa no nível em que o sinal está sem o aquecedor em operação.

5 Isto demonstra que através da alteração da temperatura de eletrodos individuais, a sensibilidade pode ser alterada para eletrodos de materiais diferentes.

Referindo-se às figuras 15 e 16, que mostram os sinais dos pares de eletrodos LCO(4)-Pt(3) e LCO(2)-Pt(1), a sensibilidade dos pares de

10 eletrodos é alterada conforme a diferença de temperatura entre os mesmos aumenta. Para LCO(4)-Pt(3), a sensibilidade a NO quase dobra em relação à condição sem uma diferença em temperatura entre os eletrodos. Além disso, a sensibilidade a  $\text{NO}_2$  se torna mais positiva e se altera de uma resposta negativa para uma resposta positiva conforme a diferença de temperatura

15 entre os eletrodos aumenta. Isto indica que em alguma diferença de temperatura entre os dois eletrodos, a sensibilidade a  $\text{NO}_2$  deve ser zero. Para LCO(2)-Pt(1), a sensibilidade a NO se torna crescentemente negativa conforme a diferença de temperatura entre os eletrodos é aumentada. Isto mostra que grandes alterações em sensibilidade tanto para NO quanto para  $\text{NO}_2$

20 são possíveis através de temperaturas diferentes de eletrodos que constituem um par de eletrodos.

As figuras de 18 a 21 demonstram uma variedade de modalidades de sensor adicionais que são possíveis. A figura 18A representa uma seção transversal de um dispositivo similar àquele mostrado nas figuras 1 e

25 2 e nas figuras 7 e 8. Nesta modalidade, a camada de eletrólito 17 ainda está acoplada aos eletrodos de captação 18 (que podem ser iguais ou diferentes entre si). Entretanto, os elementos de Pt 19 (usados como aquecedores e/ou sensores de temperatura), existem no topo do material de suporte 20. O suporte pode ser um eletrólito ou isolante elétrico, que pode ser igual ou

30 diferente da camada de eletrólito 17. O eletrólito 17 (e eletrodos de captação 18 fixados) cobre os elementos de Pt 19 e também se assenta no topo do suporte 20. A modalidade mostrada na figura 18B é similar àquela mostrada

na figura 18A, com eletrodos de captação 21 ainda acoplados a uma camada de eletrólito 22 no topo do suporte 23. A diferença principal é que os elementos de Pt 24 não são incorporados no suporte 23. NA figura 18C, o dispositivo incorpora um material de suporte 25 com eletrodos de captação 26 e o eletrólito 27 no topo. A camada de eletrólito 27 está em contato com o suporte 25. Os elementos de Pt 28 existem no lado posterior do suporte 25. A figura 18D incorpora uma camada de eletrólito 29 para um (ou mais de um) par de eletrodos constituídos de eletrodos de captação 30 (iguais ou diferentes). Outra camada de eletrólito 31, também com eletrodos de captação 30, existe separadamente do eletrólito 29. Ambas as camadas de eletrólitos 29 e 31 existem no topo do suporte 32. Os elementos de Pt 33 do lado posterior também existem no suporte. Múltiplas combinações desta disposição são possíveis.

A figura 19 mostra uma seção transversal de uma modalidade que tem eletrodos de captação (iguais ou diferentes) 34 em um lado de um eletrólito 35, que tem os elementos de Pt 36 embutidos no lado. No outro lado do eletrólito 36, estão eletrodos de captação adicionais (iguais ou diferentes) 37. Os pares de eletrodos podem ser constituídos de qualquer combinação de eletrodos de captação 34 e 37. Os eletrodos de captação em lados opostos do dispositivo resultam em uma separação do ambiente gasoso local em torno de cada eletrodo de captação, e em certas situações resultarão em uma redução de linha cruzada e seletividade aprimorada.

A figura 20 é uma seção transversal de uma modalidade que tem uma câmara oca no meio do dispositivo. Em uma maneira similar àquela usada na modalidade da figura 19, esta câmara atua para separar o ambiente local dos eletrodos de captação e pode ser usada para fornecer uma corrente de gás separada de concentração conhecida como uma referência. O dispositivo incorpora eletrodos de captação (iguais ou diferentes) 38 no exterior e eletrodos de captação (iguais ou diferentes) 39 no interior do espaço oco e fixados ao eletrólito 40. Os elementos de Pt 41 podem existir no interior (ou exterior) da câmara, também fixado ao eletrólito 40. Os elementos de Pt adicionais para aquecimento ou captação de temperatura podem

ser dispostos em torno do dispositivo em vários locais.

As figuras 21A e 21B mostram a vista de topo das modalidades em que a disposição do eletrodo em relação ao substrato é diferente daquela mostrada nas figuras 1 e 2 e nas figuras 7 e 8. A figura 21A mostra uma modalidade com eletrodos de captação (iguais ou diferentes) 42 no topo de um eletrólito e/ou suporte estrutural 43. Em comparação a outras modalidades, os eletrodos de captação 42 são escalonados e separados entre si no topo do eletrólito (suporte) 43. A figura 21B mostra uma modalidade em que os eletrodos de captação 44 são orientados de uma maneira diferente em relação ao eletrólito e/ou suporte 45 e a direção de fluxo de gás da modalidade mostrada na figura 21A. Várias disposições e recursos tais como aqueles mostrados em outras modalidades podem ser usados para elementos de Pt (usados como aquecedores e/ou sensores de temperatura), outros sensores de temperatura ou elementos de resfriamento, em relação àquelas e outras modalidades.

As figuras de 22 a 31 representam sinais do dispositivo nas figuras 7 e 8 que demonstram com o uso de um método e/ou aparelho de acordo com as modalidades da invenção, um arranjo de sensor pode ser feito seletivo para espécie de gás específica conforme a temperatura de eletrodos individuais é alterada. Novamente, a diferença na temperatura entre os eletrodos e a temperatura absoluta de cada eletrodo é importante para o desempenho do sensor. As figuras de 22 a 25 mostram os resultados da mistura de gás de  $\text{NO}_x$  para o sinal de LCO(2)-Pt(1), enquanto o sinal de LCO(4)-LCO(2) é demonstrado nas figuras de 26 a 31.

A figura 22 representa a resposta do sensor de LCO(2)-Pt(1) para exposição de gás  $\text{NO}_2$  para as condições de mistura de gás de 0 ppm de NO (linhas contínuas) e 200 ppm de NO (linhas tracejadas). O eixo geométrico x da plotagem tem uma escala de log. Os símbolos do quadrado, círculo e losango representam as condições em que 0, ~13 e ~54 mW da energia total foram distribuídos para os Elementos de aquecimento de Pt resultando em maiores diferenças de temperatura (dT) entre os eletrodos. Conforme pode ser visto, o coeficiente angular de cada conjunto de linhas,

que representa a sensibilidade (alteração mV em sinal por alteração de dezena em concentração de gás) para  $\text{NO}_2$ , aumenta com a aplicação de energia de aquecedor. Adicionalmente, a sensibilidade é na maioria das vezes inalterada pela adição de NO durante a exposição a  $\text{NO}_2$ . A figura 23

5 mostra a resposta do sensor para Exposição de gás NO com 0 ppm de  $\text{NO}_2$  (linhas contínuas) e 200 ppm de  $\text{NO}_2$  (linhas tracejadas). O eixo geométrico x da plotagem tem uma escala de log. Conforme visto na figura 23, a sensibilidade a NO diminui conforme a energia para os aquecedores aumenta. Os deslocamentos aproximados em sensibilidade a NO quando 200 ppm de

10  $\text{NO}_2$  é adicionado à mistura de gás também são assinalados nesta figura para cada ponto de ajuste de aquecedor. Os deslocamentos são todos negativos conforme esperado quando se considera a maior resposta (negativa) para  $\text{NO}_2$  conforme mostrado na figura 22. Conforme a energia do aquecedor aumenta, o deslocamento se torna mais uniforme por toda a faixa de

15 concentrações de NO sondadas. Em energia do aquecedor mais baixa, o deslocamento é mais proeminente para concentrações de NO mais altas (isto é, a sensibilidade diminui com a adição de 200 ppm de  $\text{NO}_2$ ). Sem o uso dos aquecedores, o deslocamento na resposta do sensor é de 0,18 a 1,3 mV ao longo de toda a faixa de concentração de NO. Para 13 mW de

20 energia do aquecedor, o deslocamento está entre 3,2 e 3,7 mV. Em 54 mW, a energia do aquecedor é suficiente para reduzir a resposta de NO a tal ponto que a curva seja horizontal. Quando 200 ppm de  $\text{NO}_2$  é introduzido, a curva permanece horizontal, mas os deslocamentos tendem a valores mais negativos de 6,8 mV.

25 A figura 24 mostra a resposta do sensor de  $\text{NO}_2$  com as mesmas condições da figura 22 para 0 ppm de NO. Entretanto, o eixo geométrico x tem uma escala linear e esta plotagem inclui pontos de dados para a condição de 0 ppm de  $\text{NO}_2$ . Também assinalada na figura 24 está a diferença na diferença de tensão medida entre a linha de base de 0 ppm de  $\text{NO}_2$  e a etapa de 200 ppm de gás  $\text{NO}_2$ . Quando os resultados para NO (0 ppm e 200

30 ppm de  $\text{NO}_2$ ) na figura 23 são comparados às alterações em tensão entre a linha de base de 0 ppm de  $\text{NO}_2$  e a etapa de 200 ppm de  $\text{NO}_2$  de gás (Figura

24), os aprimoramentos em seletividade de  $\text{NO}_2$  seletividade com energia crescente do aquecedor são claros. Sem o uso dos aquecedores, uma alteração de 0 ppm para 200 ppm  $\text{NO}_2$  produz uma alteração em tensão de 3,5 mV (Figura 24), enquanto há um deslocamento de 0,18 para 1,3 mV entre estas duas condições quando NO também está presente na mistura de gás (Figura 23). Esta diferença pode ser incapacitante mediante a tentativa de determinar concentrações de gás NO e/ou  $\text{NO}_2$  em uma mistura de gás, pois a tensão real medida é diferente daquela esperada. Quando uma quantidade pequena de energia é distribuída para os aquecedores (~13 mW), a situação se aprimora levemente conforme evidenciado em comparação à alteração esperada em tensão de 5 mV (Figura 24) para a alteração real de 3,2 para 3,7 mV vista quando NO e  $\text{NO}_2$  estão presentes (Figura 23). Conforme mencionado anteriormente, um ponto de ajuste de aquecedor que distribui uma energia de 54 mW resulta em sensibilidade a  $\text{NO}_2$  aumentada (Figura 22) e uma remoção completa de sensibilidade a NO (curva horizontal na figura 23). Adicionalmente, a alteração de tensão esperada entre as condições de 0 ppm e 200 ppm de  $\text{NO}_2$  é de 6,5 mV (Figura 24). Isto é quase exatamente igual ao deslocamento (6,8 mV) durante a exposição de gás NO quando as medições também são feitas na presença de 0 ppm e 200 ppm de  $\text{NO}_2$ . No presente momento, as misturas de gás de NO e  $\text{NO}_2$  não afetam a alteração de tensão esperada para variações em  $\text{NO}_2$ , o arranjo de sensor de gás pode ser usado para retratar precisamente a concentração real de gás  $\text{NO}_2$  presente na mistura de gás. Com o uso dos mesmos princípios, o arranjo de sensor pode ser feito para ter seletividade aprimorada para qualquer gás, tais como NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{CO}_2$  e/ou hidrocarbonetos.

A figura 25 mostra uma plotagem de sensibilidade versus energia total do aquecedor para o sinal de LCO(2)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8 com as condições da mistura de gás de NO (0 e 200 ppm de  $\text{NO}_2$ ) e  $\text{NO}_2$  (0 e 200 ppm de NO), conforme indicado. A sensibilidade a NO, com e sem a presença de  $\text{NO}_2$ , diminui para 0 mV/dezena de ppm de NO conforme a energia do aquecedor aumenta. Na medida em que isso acontece, há também uma diminuição na alteração em sensibilidade vista quando 200 ppm de  $\text{NO}_2$  é introdu-

zido na mistura de gás. A sensibilidade a NO, com e sem a presença de NO<sub>2</sub>, diminui para 0 mV/dezena de ppm de NO conforme a energia do aquecedor aumenta. Conforme a energia do aquecedor aumenta, a sensibilidade a NO<sub>2</sub>, com e sem a presença de NO, quase aumenta por um fator de 2. A sensibilidade a NO<sub>2</sub> com 0 ppm e 200 ppm de NO, permanece quase inalterada ao longo da mesma faixa de energia do aquecedor. Além disso, através da operação deste par de eletrodos na máxima dT (obtida com 54 mW de energia do aquecedor) um sensor é obtido tendo tanto sensibilidade quanto seletividade mais altas a NO<sub>2</sub>, uma vez que a sensibilidade cruzada a NO é removida (se torna zero ou negativa). Quando se considera estas alterações em sensibilidade e em deslocamentos de tensão observados com a exposição de misturas de gás de NO e NO<sub>2</sub> conforme mencionado previamente, é claro que todo o arranjo de desempenho do sensor pode ser acentuado com o uso das modalidades do método em questão.

As figuras de 26 a 28 mostram como o par de eletrodos LCO(4)-LCO(2), da modalidade das figuras 7 e 8, pode ser usado para detectar concentrações totais de NO<sub>x</sub> quando NO e NO<sub>2</sub> existem em uma mistura de gás juntos. A resposta de LCO(4)-LCO(2) à exposição de gás NO<sub>2</sub> para condições da mistura de gás de 0 ppm de NO (linhas contínuas) e 200 ppm de NO (linhas tracejadas) é mostrada na figura 26 para energia total do aquecedor de 0, 13 e 54 mW conforme indicado. Para a mesma energia total do aquecedor, a figura 27 mostra a resposta à exposição de gás NO para condições da mistura de gás de 0 ppm de NO<sub>2</sub> (linhas contínuas) e 200 ppm de NO<sub>2</sub> (linhas tracejadas). Referindo-se às figuras 26 e 27, a resposta a misturas de gás de NO<sub>2</sub> (0 e 200 ppm de NO) sempre mostra uma resposta positiva. O mesmo é verdadeiro para misturas de gás de NO (0 e 200 ppm de NO<sub>2</sub>) e exceto para o caso quando os aquecedores não são usados (0 mW de energia total do aquecedor), em que há essencialmente sensibilidade a NO. Adicionalmente, o deslocamento no sinal de LCO(4)-LCO(2) é sempre positivo quando NO é introduzido nas etapas de gás NO<sub>2</sub>, como na figura 26, e quando NO<sub>2</sub> é adicionado nas etapas de gás NO, como na figura 27. Quando há um deslocamento em resposta tanto para o caso na figura 26

quanto na 27, o coeficiente angular permanece relativamente inalterado, mas com ajuste superior de energia total do aquecedor. Isto é mostrado na figura 28, que é uma plotagem de sensibilidade (mV/dezena ppm de NO ou NO<sub>2</sub>) versus a energia total do aquecedor para NO (0 e 200 ppm de NO<sub>2</sub>) e NO<sub>2</sub> (0 e 200 ppm de NO), conforme indicado. É também observado nesta figura, que a sensibilidade tanto para NO como para NO<sub>2</sub> aumenta com a energia crescente total do aquecedor conforme a temperatura do eletrodo LCO(2) aumenta. Uma diferença de tensão exclusiva é produzida para cada combinação de concentração de NO e NO<sub>2</sub>. Isto é demonstrado nas figuras de 29 a 31, que mostram a resposta do sensor versus ppm total de NO<sub>x</sub> na mistura de gás para 0 mW, 13 mW e 54 mW, respectivamente. No caso em que os aquecedores não são usados (Figura 29), o sinal de LCO(4)-LCO(2) é insensível a NO, mas tem sensibilidade a NO<sub>2</sub>. Portanto, sob estas condições, o par de eletrodos LCO(4)-LCO(2) é seletivo para NO<sub>2</sub>. Entretanto, conforme aparente a partir das figuras de 29 a, conforme a temperatura do eletrodo aquecido LCO(2) aumenta (isto é, quando a energia do aquecedor é aplicada), a medição total de NO<sub>x</sub> se torna possível conforme o sinal começa a se tornar sensível a NO, enquanto permanece sensível a NO<sub>2</sub>. Em comparação às figuras 30 e 31, conforme a energia do aquecedor é adicionalmente aumentada, a sensibilidade a NO e NO<sub>2</sub> aumenta ainda mais. Adicionalmente, há uma sobreposição entre as medições de mistura de gás que envolve NO (0 e 200 ppm de NO<sub>2</sub>) e NO<sub>2</sub> (0 e 200 ppm de NO). Por exemplo, em uma concentração total de NO<sub>x</sub> de 400 ppm (200 ppm de NO e 200 ppm de NO<sub>2</sub>), a resposta do sensor é exatamente a mesma independentemente se a medição foi feita em etapas gás dinâmicas de NO<sub>2</sub> com concentração de NO estática ou vice versa. Resumidamente, através da alteração da temperatura de pelo menos um eletrodo de captação em relação a outro, se torna possível medir o NO<sub>x</sub> total nas misturas de gás de NO e NO<sub>2</sub>, mesmo quando se usa os mesmos materiais para cada eletrodo que constitui o par de eletrodos.

Conforme demonstrado nas figuras de 22 a 31, a modalidade nas figuras 7 e 8 e os arranjos de sensor similares têm a capacidade de de-

5 tectar as concentrações individuais de NO e NO<sub>2</sub>. Isto é possível, pois o par de eletrodos LCO(2)-Pt(1) pode detectar seletivamente NO<sub>2</sub> sobre NO nas misturas de gás de NO<sub>x</sub> quando o eletrodo LCO(2) é aquecido localmente. Adicionalmente, o par de eletrodos LCO(4)-LCO(2), que é constituído de dois eletrodos de captação do mesmo material, mas com temperaturas diferentes, é capaz de detectar o total de NO<sub>x</sub>. A concentração de NO pode ser calculada pela subtração da concentração de NO<sub>2</sub> detectada a partir da concentração de NO<sub>x</sub> detectada. Apesar de este método ser indireto, é possível que o uso do mesmo método de aquecimento local dos eletrodos individuais  
10 que constituem pares de eletrodos de temperaturas diferentes ou similares a um par de eletrodos(s) possa fornecer detecção seletiva de NO, NO<sub>2</sub>, (ou CO, CO<sub>2</sub>, amônia e outros gases) conforme demonstrado nas figuras de 9 a 16.

#### Breve Descrição dos Desenhos

15 A figura 1 mostra uma modalidade específica de um dispositivo de acordo com a invenção em questão.

A figura 2 mostra uma vista em seção transversal da modalidade da figura 1.

20 A figura 3 mostra a resposta do sensor vs. As concentrações de NO<sub>2</sub> para o eletrodo não-aquecido LCO vs. O eletrodo de platina não-aquecido adotada a partir dos três eletrodos de captação.

A figura 4 mostra a resposta do sensor vs. As concentrações de NO<sub>2</sub> para o eletrodo aquecido LCO vs. o eletrodo de platina não-aquecido adotada a partir dos três eletrodos de captação.

25 A figura 5 mostra a resposta do sensor vs. as concentrações de NO<sub>2</sub> para o eletrodo aquecido LCO vs. o eletrodo de platina não-aquecido adotadas a partir dos três eletrodos de captação.

30 A figura 6 mostra a resposta do sensor vs. as concentrações de NO<sub>2</sub> para o eletrodo não-aquecido LCO vs. o eletrodo de platina não-aquecido adotadas a partir dos três eletrodos de captação.

A figura 7 mostra uma modalidade adicional da invenção em questão.

A figura 8 mostra uma vista em seção transversal da modalidade nA figura 7.

5 A figura 9 mostra a resposta do sensor vs. as concentrações de NO para o par de eletrodos que tem o eletrodo não-aquecido LCO de captação e o eletrodo de captação de platina aquecido, LCO(4)-Pt(3), que mostra os resultados para diferença de temperaturas crescentes.

10 A figura 10 mostra a resposta do sensor vs. as concentrações de NO<sub>2</sub> para o par de eletrodos que tem o eletrodo não-aquecido LCO de captação e o eletrodo de captação de platina aquecido, LCO(4)-Pt(3), que mostra os resultados para temperaturas crescentes.

A figura 11 mostra os resultados do sinal dos pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) e Pt(3)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8, em resposta às alterações em concentração de gás de NO.

15 A figura 12 mostra os resultados do sinal dos pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) e Pt(3)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8 em resposta às alterações em concentração de gás de NO<sub>2</sub>.

A figura 13 mostra os resultados do sinal dos pares de eletrodos LCO(2)-Pt(3) e LCO(4)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8 em resposta às alterações em concentração de gás de NO.

20 A figura 14 mostra os resultados do sinal dos pares de eletrodos LCO(2)-Pt(3) e LCO(4)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8 em resposta às alterações em concentração de gás de NO<sub>2</sub>.

25 A figura 15 mostra os resultados do sinal dos pares de eletrodos LCO(4)-Pt(3) e LCO(2)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8 em resposta às alterações em concentração de gás de NO.

A figura 16 mostra os resultados do sinal dos pares de eletrodos LCO(4)-Pt(3) e LCO(2)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8 em resposta às alterações em concentração de gás de NO<sub>2</sub>.

30 A figura 17A mostra a plotagem de contorno da temperatura para a modalidade mostrada nas figuras 7 e 8.

A figura 17B mostra o perfil de temperatura através da seção transversal da figura 17A.

A figura 18A mostra uma modalidade com suporte estrutural e eletrólito com aquecedores embutidos e eletrodos de captação depositados no topo, em que inúmeros pares de eletrodos podem existir.

5 A figura 18B mostra uma modalidade com suporte estrutural com aquecedores e eletrólito embutidos, e eletrodos de captação depositados no topo, em que inúmeros pares de eletrodos podem existir.

A figura 18C mostra uma modalidade com suporte estrutural com aquecedores do lado posterior e eletrólito depositados no lado superior, e eletrodos de captação, em que inúmeros pares de eletrodos podem existir.

10 A figura 18D mostra uma modalidade com suporte estrutural com aquecedores do lado posterior e camadas de eletrólito separadas com eletrodos de captação para diferentes pares de eletrodos, em que inúmeros pares de eletrodos e camadas de eletrólito podem existir.

15 A figura 19 mostra uma modalidade com um suporte de eletrólito com aquecedores embutidos, e eletrodos de captação em lados opostos do eletrólito, em que inúmeros pares de eletrodos e camadas de eletrólito podem existir.

20 A figura 20 mostra uma modalidade com uma ou mais câmaras no interior do eletrólito estrutural, com aquecedores depositados em um lado da câmara, sendo que os eletrodos de captação são posicionados no outro lado, e os eletrodos de captação adicionais posicionados no exterior do eletrólito estrutural, em que a câmara pode ser usada para um gás de referência.

25 A figura 21A mostra uma modalidade com eletrodos de captação escalonados e separados entre si no topo do eletrólito e/ou suporte estrutural.

A figura 21B mostra uma modalidade dos eletrodos de captação orientados de uma maneira diferente em relação à direção de fluxo de gás.

30 A figura 22 mostra uma plotagem (escala de log) da resposta do sensor a  $\text{NO}_2$  para os pares de eletrodos LCO(2)-Pt(1) da modalidade nas figuras 7 e 8, testados com uma temperatura ambiente mais alta que a das figuras de 9 a 16, para diversas instâncias diferentes de energia total do

aquecedor, onde as condições testadas incluem etapas de gás de  $\text{NO}_2$  com misturas de gás de 0 ppm de NO e 200 ppm de  $\text{NO}_2$ .

5 A figura 23 mostra uma plotagem (escala de log) da resposta do sensor a NO para os pares de eletrodos LCO(2)-Pt(1) das modalidades nas figuras 7 e 8, testados em uma temperatura ambiente mais alta que a das figuras de 9 a 16, para diversas instâncias diferentes de energia total do aquecedor, onde as condições testadas incluem etapas de gás de NO com misturas de gás de 0 ppm de NO e 200 ppm de  $\text{NO}_2$ , onde os deslocamentos em resposta causados pela introdução de  $\text{NO}_2$  na corrente de gás de NO  
10 também são assinalados.

A figura 24 mostra uma plotagem (escala linear) da figura 22 para a modalidade nas figuras 7 e 8, com a alteração de tensão de 0 para 200 ppm de  $\text{NO}_2$  assinalada para cada energia do aquecedor condição.

15 A figura 25 mostra a sensibilidade versus a energia total do aquecedor para os pares de eletrodos LCO(2)-Pt(1) para a modalidade nas figuras 7 e 8 adotadas a partir das figuras 22 e 23.

20 A figura 26 mostra a resposta de NO dos pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) da modalidade nas figuras 7 e 8, testados em uma temperatura ambiente mais alta que a das figuras de 9 a 16 para diversas instâncias diferentes de energia total do aquecedor.

A figura 27 mostra a resposta de  $\text{NO}_2$  dos pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) da modalidade nas figuras 7 e 8, testados em uma temperatura ambiente mais alta que a das figuras de 9 a 16 para diversas instâncias diferentes de energia total do aquecedor.

25 A figura 28 mostra a sensibilidade versus a energia total do aquecedor para os pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) para a modalidade nas figuras 7 e 8, adotadas a partir das figuras 26 e 27.

30 A figura 29 demonstra a capacidade de captação total de  $\text{NO}_x$  dos pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) para a modalidade nas figuras 7 e 8, sem o uso dos aquecedores (isto é, energia total do aquecedor é 0 mW).

A figura 30 demonstra a capacidade de captação total de  $\text{NO}_x$  dos pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) para a modalidade nas figuras 7 e 8

para uma energia total do aquecedor de 13 mW.

A figura 31 demonstra a capacidade de captação total de  $\text{NO}_x$  dos pares de eletrodos LCO(4)-LCO(2) para a modalidade nas figuras 7 e 8 para uma energia total do aquecedor de 54 mW.

## 5 Descrição Detalhada

As modalidades da invenção em questão se referem a um sensor de gás e um método para captação de uma ou mais modalidades específicas de gases pertinentes a um sensor de gás potenciométrico e um método para captação em um ou mais gases. As modalidades adicionais são  
10 direcionadas a sensores de gás amperométricos e/ou impedimétricos e método para captação de um ou mais gases. Uma modalidade incorpora um arranjo de eletrodos de captação mantido em temperaturas similares ou diferentes, de tal modo que a sensibilidade e a seletividade da espécie do dispositivo possam ter a sintonia fina ajustada entre os pares diferentes de ele-  
15 trodos de captação. A modalidade específica pertinente a um arranjo de sensor de gás para monitoramento de exaustões de combustão e/ou subprodutos de reação. Uma modalidade do dispositivo em questão relacionada a esta invenção opera em temperaturas altas e pode suportar ambientes químicos hostis.

20 As modalidades do dispositivo podem ter eletrodos de captação no mesmo ambiente, o que permite que os eletrodos sejam coplanares. A sensibilidade e a seletividade destes sensores podem variar com a temperatura. Portanto, em relação a modalidades específicas, a temperatura do dispositivo pode ser precisamente controlada e pode ser rapidamente altera-  
25 da quando desejado. A fim de alcançar um dispositivo que é capaz de monitorar duas ou mais espécies de gás de interesse, um arranjo de eletrodos de captação pode ser incorporado. Os sinais do arranjo podem, então, ser admitidos em algoritmos lineares (ou outro(s) algoritmo(s) apropriado(s)) para determinar a presença e/ou as concentrações de uma ou mais espécies in-  
30 dividuais. Como o reconhecimento do padrão não é uma tarefa fácil de ser realizada e pode requerer eletrônicos adicionais, aumentando assim o custo do dispositivo, pode ser preferencial ter a capacidade de monitor individual-

mente as espécies únicas na presença de outros, com mínima interferência. Deste modo, o dispositivo não exigirá reconhecimento do padrão extenso, se houver.

5 As modalidades da invenção podem fornecer aprimoramentos em seletividade e sensibilidade através da modificação térmica de eletrodos individuais de captação e/ou todo o dispositivo. Adicionalmente, os aprimoramentos em ruído de sinal podem ser alcançados se a temperatura for uniformemente mantida. Além disso, com a incorporação de controle de temperatura em modalidades do dispositivo em questão, é possível reduzir ou re-  
10 verter o "envenenamento" do eletrodo ou outro fenômeno que resulte em alterações no desempenho do sensor ao longo do tempo ou falha completa do dispositivo.

O método e o dispositivo em questão podem ser usados para o monitoramento de subprodutos de combustão ou outros processos para mo-  
15 nitoramento de gás/produto químico. Em uma modalidade específica, o dispositivo pode ser usado para monitorar as exaustões em automóveis para determinar se o conversor catalítico está com defeito ou para fornecer informações para ajuste da razão de ar para combustível no motor com base nos requisitos de EPA (ou outro), que irá se alterar conforme as condições de  
20 direção diferem. O dispositivo em questão também pode ser usado para monitorar subprodutos de combustão (ou outros processos relacionados a gás/produto químico) em uma estação de força ou quaisquer processos de fabricação industrial.

Uma modalidade de um arranjo de sensor de acordo com a in-  
25 venção incorpora um aquecedor de platina integrado e sensores de temperatura fabricados por tamanho pequeno e baixo consumo de energia. O arranjo inclui dois eletrodos  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  e um eletrodo de referência de platina todos no mesmo lado de substrato retangular YSZ fundido por fita. Os elementos resistores de platina são usados como aquecedores e/ou sensores de tempe-  
30 ratura para controlar e monitorar a temperatura dos eletrodos de captação. A modelagem de elemento finito foi usada para prever perfis de temperatura no arranjo. O arranjo foi, então, projetado para manter um eletrodo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

quente em relação a outros dois eletrodos. Os resultados deste dispositivo demonstraram que um arranjo de sensor de gás com eletrodos de captação mantidos em temperaturas diferentes pode render um dispositivo capaz de determinar seletivamente concentrações de NO e NO<sub>2</sub>. Em modalidades adicionais, a seletividade de um arranjo de sensor pode ser acentuada através do controle da temperatura local dos eletrodos de captação.

O controle da temperatura local dos eletrodos de captação pode ser implantado pelo resfriamento em adição ao ou no lugar do aquecimento. As técnicas de resfriamento passivas e/ou ativas conhecidas na técnica podem ser incorporadas na invenção em questão.

Os eletrodos de captação podem ser produzidos a partir de metais (por exemplo, platina), semicondutores (por exemplo, óxidos semicondutores tal como La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ou WO<sub>3</sub>), ou outro material que mostre sensibilidade a um gás. Em geral, qualquer dado material de eletrodo de captação terá sensibilidade e seletividade variantes para diferentes espécies de gás dependendo da temperatura do eletrodo. O grau no qual a sensibilidade e/ou seletividade se altera depende do material, gás e temperatura. Cada eletrodo pode ser parte de um ou mais "pares de eletrodos". Isto significa que o número mensurável de sinais pode ser maior que o número real de eletrodos de captação. Especificamente, o projeto do arranjo de sensor pode incluir (tanto como dispositivos individuais ou juntos em um único dispositivo) dois esquemas de "par de eletrodos" diferentes. Um esquema pode usar múltiplos materiais ao mesmo tempo, que podem ser mantidos na mesma e/ou em temperatura diferente. O controle da temperatura pode ser realizado através de técnicas de resfriamento e/ou aquecimento. Um dispositivo também pode incorporar múltiplos eletrodos do mesmo material que são mantidos em uma ou mais temperaturas diferentes. Os eletrodos do mesmo material podem ser mantidos na mesma temperatura, um ou mais outros recursos dos eletrodos, tal como microestrutura, tamanho ou espessura, pode ser diferente para eletrodos diferentes. Conseqüentemente, os arranjos de sensor de gás podem utilizar um ou mais destes esquemas em um único dispositivo, dependendo da aplicação.

Os sensores de gás de acordo com a invenção podem incorporar elementos de aquecimento especificamente projetados para controlar a temperatura no lado superior de eletrodos individuais de captação. Em uma modalidade, os eletrodos de captação estão no lado superior e os elementos de aquecimento estão no lado posterior de um substrato. Em outra modalidade, os eletrodos de captação estão em ambos os lados do substrato. O substrato pode ser, por exemplo, um substrato YSZ ou outro eletrólito. O substrato também pode ser um suporte estrutural, tal como  $Al_2O_3$ , com uma camada de eletrólito no topo. Os elementos de aquecimento podem ser feitos de qualquer material, tal como platina, que tenha estabilidade química e térmica para não se degradar com o tempo em um ambiente hostil. Os elementos de aquecimento podem atuar como resistores e produzir calor através do aquecimento Joule, através da passagem de corrente elétrica através dos elementos de aquecimento.

De acordo com várias modalidades da invenção em questão, uma variedade de materiais de eletrólito para o substrato pode ser usada e uma variedade de materiais pode ser usada para o eletrodo de captação e quaisquer elementos de aquecimento podem ser usados. Os exemplos de materiais adequados são ensinados no documento US6.598.596, que é incorporado no presente documento a título de referência em sua totalidade. Os eletrodos podem ser produzidos a partir de uma variedade de materiais, incluindo metais e semicondutores. O material semicondutor é preferencialmente um óxido de metal ou um composto de óxido de metal. Os termos "óxido de metal" e "composto de óxido de metal" são usados de maneira intercambiável no presente documento para se referir a um composto que tem elemental metal combinado com  $O_2$ . Os exemplos de óxidos de metal que são úteis na invenção incluem  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ , TYPd5,  $MoO_3$ ,  $ZnMoO_4$  (ZM),  $WO_3$  e  $WR_3$ ,  $La_2CuO_4$  e misturas destes. Os materiais semicondutores podem incluir um óxido de metal. O óxido de metal é preferencialmente  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ , TYPd5,  $MoO_3$ ,  $ZnMoO_4$  ou  $WR_3$ , onde TYPd5 e  $WR_3$  são acrônimos definidos abaixo. O acrônimo TYPd5 é usado no presente documento para representar um compósito preparado através da seleção de  $TiO_2$  (titânia),

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ítria) e Pd em uma razão de peso de aproximadamente 85:10:5.

O eletrólito é preferencialmente um eletrólito condutor de íon de oxigênio. O eletrólito condutor de íon de oxigênio pode ser baseado em ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub>. Os eletrólitos condutores de íon de oxigênio preferenciais são misturas de eletrólito, as misturas geralmente incluem um material base, tal como ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub> e um ou mais dopantes, tais como óxido de cálcio (CaO) e ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que podem funcionar estabilizantes ou algum outro material permeável a íon de oxigênio adequado. Por exemplo, os eletrólitos de zircônia estabilizada por ítria (YSZ) podem ser formados pela mistura de ítria e ZrO<sub>2</sub>. Os eletrólitos que conduzem as espécies iônicas diferentes dos íons de oxigênio, por exemplo, haletos, são bem conhecidos na técnica e também são úteis na invenção para medição de espécie de gás que contém halogênio. A escolha do material para o eletrólito pode depender do componente na mistura de gás a ser medida. Dessa forma, para medir a concentração de um componente de óxido, por exemplo, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> ou SO<sub>x</sub>, o eletrólito é preferencialmente um eletrólito condutor de íon de oxigênio. Os eletrólitos condutores de íon de oxigênio preferenciais são misturas de eletrólitos com base em zircônia (ZrO<sub>2</sub>), óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de cério (CeO<sub>2</sub>). As misturas de eletrólitos práticas geralmente incluem um ou mais dopantes, tais como óxido de cálcio (CaO) e ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ou algum outro material adequado permeável a íon de oxigênio.

Uma modalidade específica de um arranjo de sensor de gás inclui dois eletrodos LCOs de captação e dois eletrodos de referência de platina. Os eletrodos LCO e Pt internos são aquecidos, enquanto os eletrodos LCO e Pt externos permanecem próximos à temperatura ambiente. Adicionalmente, a diferença potencial entre múltiplos pares de eletrodos pode ser medida a fim de fornecer sinais. Uma vez que dois eletrodos não têm a mesma combinação de material e temperatura operacional, existe um total de seis sinais distintos que podem ser medidos através do pareamento dos quatro eletrodos. Estes sinais podem ser comparados para ajudar a determinar as concentrações de gás em uma mistura de gases.

O controle de temperatura destes dispositivos pode ser impor-

tante. O controle preciso de temperatura com oscilações mínimas pode permitir que o dispositivo produza sinais de sensor estáveis. Portanto, a modelagem térmica pode ser executada durante a fase de projeto para fornecer informações relacionadas ao perfil de temperatura no dispositivo para locais diferentes dos eletrodos de captação e dos eletrodos de aquecimento no substrato do arranjo.

A platina pode ser usada para a fabricação de elementos de aquecimento e sensores de temperatura. A platina é um padrão industrial para dispositivos com resistência a alta temperatura (RTD) e como elementos de aquecimento em sensores de gás por causa da durabilidade e estabilidade térmica e química. Entretanto, outros materiais podem ser usados como aquecedores nos dispositivos em questão.

As medições de temperatura de superfície podem ser difíceis e alguns dos melhores métodos disponíveis incluem o uso de sensores infravermelhos óticos e RTDs. Abaixo de aproximadamente 400°C, a resistência da platina tem uma dependência linear em temperatura. Entretanto, acima desta temperatura, a perda de calor adicional faz com que o modelo linear desvie dos dados experimentais, e um modelo alternativo é:

$$R(T) = a(1 + bT - cT^2) \quad (1)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  are coeficientes empíricos. Após os dados serem ajustados ao modelo, o software pode calcular a temperatura da superfície durante a operação do sensor com o uso de coeficientes de (1) e das medições de resistência dos elementos de platina.

Os elementos de aquecimento podem ser usados não apenas para aquecer outro objeto, mas também simultaneamente como um sensor de temperatura. Se a resistência do aquecedor puder ser precisamente determinada (por exemplo, com o uso de um método de quatro fios), então, a temperatura do elemento de platina pode ser calculada. A resistência aumenta conforme a corrente é suprida ao aquecedor devido ao aquecimento Joule. Isto não afeta consideravelmente as medições de tensão ou corrente. Ou seja, as medições representam a corrente real no circuito e a queda de tensão por todo o aquecedor. Portanto, a resistência calculada e, portanto, a

temperatura do aquecedor representa o valor real.

O formato do elemento de aquecimento é importante para a distribuição de temperatura. Em uma modalidade, a temperatura do eletrodo de captação é uniforme ou, se for desejado, não-uniforme de uma maneira preferencial. Em uma modalidade, os elementos de aquecimento têm o formato de C. Os aquecedores padronizados como serpentina também podem ser utilizados. Os aquecedores em formato espiral ou quaisquer outros aquecedores conformados, também podem ser usados. Os elementos de aquecimento podem ser controlados por uma tensão ou corrente aplicada. O método de controle dos elementos de aquecimento utilizado depende da aplicação. Como um exemplo, em um automóvel, a bateria do automóvel pode ser a fonte de alimentação, de tal modo que os elementos de aquecimento seriam a tensão controlada.

Em uma modalidade específica, um substrato YSZ pode ter múltiplos eletrodos de captação em um lado. Os elementos de platina (ou outro material resistivo) estão no lado oposto do substrato YSZ, alinhados com os eletrodos. Os eletrodos de captação também podem ser orientados de uma maneira simétrica ou não-simétrica em relação uns aos outros, e os mesmos podem ser escalonados. Os elementos de platina (ou outro material resistivo) não precisam ser usados como aquecedores. Os elementos de platina podem ser usados como aquecedores e/ou sensores de temperatura. Em outra modalidade, os elementos semicondutores podem ser usados para resfriar os eletrodos, por exemplo, através do resfriamento termoelétrico. Os elementos de resfriamento também podem ser produzidos a partir de qualquer material que permita o resfriamento de regiões específicas no dispositivo. As características térmicas dos elementos de resfriamento/aquecimento e/ou sensores de temperatura da superfície podem ser aprimoradas com o uso de materiais isolantes integrados na estrutura do dispositivo ou por outra alteração específica no formato ou projeto do dispositivo que influencie nas propriedades térmicas do dispositivo, tais como volumes vazios. O formato do substrato também pode variar.

A figura 1 mostra uma modalidade específica de um dispositivo

de acordo com a invenção em questão, e A figura 2 mostra uma vista em seção transversal da mesma modalidade. O dispositivo inclui dois eletrodos  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  com um eletrodo de platina entre isto em um primeiro lado de um substrato, em que o substrato é um eletrólito. Um aquecedor de platina e dois elementos de platina de captação de temperatura podem ser posicionados no outro lado do substrato. As figuras de 3 a 6 mostram a resposta do sensor vs. as concentrações de NO e  $\text{NO}_2$  para duas combinações de par de eletrodos diferentes adotadas a partir dos três eletrodos de captação. Estes resultados mostram que o dispositivo foi capaz de produzir um sinal que foi principalmente sensível a  $\text{NO}_2$  e um sinal que foi sensível tanto a NO quanto a  $\text{NO}_2$ . Dessa forma, a detecção indireta de concentrações individuais de NO e  $\text{NO}_2$  é possível através da subtração.

A figura 7 mostra outra modalidade específica da invenção em questão, e A figura 8 mostra uma vista em seção transversal da mesma modalidade. O dispositivo inclui dois eletrodos  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  e dois eletrodos de platina, mesclados entre si, em um lado de um substrato. No outro lado do substrato, que incorporam um eletrólito, existem quatro eletrodos de platina, onde os dois internos são aquecedores e sensores de temperatura e os dois externos são sensores de temperatura. Esta disposição permite que os dois eletrodos LCO sejam mantidos em temperaturas diferentes e os dois eletrodos de platina de captação estejam em temperaturas diferentes. Se os dois eletrodos aquecidos forem mantidos em temperaturas constantes, isto permite que as seis combinações de par de eletrodos recebam sinais. Se os eletrodos aquecidos forem projetados para ter mais temperaturas durante a operação, então, mais combinações de par de eletrodos podem ser criadas, com um eletrodo específico em duas temperaturas diferentes que atuam como dois eletrodos com propósitos de fornecimento de sinais de saída de sensor. As figuras 9 e 10 mostram a resposta dos sensores para NO e  $\text{NO}_2$  para o par de eletrodos que tem o eletrodo não-aquecido LCO e o eletrodo de platina aquecido que mostra os resultados para a diferença de temperatura e temperatura absoluta crescente de cada eletrodo. Os coeficientes angulares das plotagens das figuras 9 e 10 podem ser adotados, os quais repre-

sentam a sensibilidade (alteração mV em sinal por alteração de dezena em concentração de gás), para produzir as plotagens de tendência fornecidas nas figuras de 11 a 16. Cada curva representa um diferente ponto de ajuste de aquecedor que, por sua vez, representa uma diferença de temperatura diferente entre os eletrodos para o dispositivo mostrado nas figuras 7 e 8. Isto foi repetido para cada um dos seis sinais de eletrodo dos quatro eletrodos de captação para o dispositivo mostrado nas figuras 7 e 8. Nas plotagens de tendência, a curva onde  $|dT|$  é igual a zero é o caso em que os aquecedores não estavam sendo operados.

10 Em relação ao dispositivo mostrado nas figuras 7 e 8, mais sinais de sensor podem ser medidos em relação ao número de eletrodos de captação no próprio dispositivo. Isto é possível devido ao fato de que alguns dos eletrodos estão em temperaturas diferentes. Adicionalmente, o dispositivo pode ter pares de eletrodos que são seletivos a NO somente e outros pares de eletrodos que são seletivos a NO<sub>2</sub> somente. Outras modalidades podem ter pares de eletrodos que são seletivos a outros gases tais como CO e CO<sub>2</sub>. Na realidade, para alguns dos pontos de ajuste do aquecedor, existem exemplos dos pares de eletrodos que alternam sua direção de sinal conforme se torna mais positiva ou negativa. Isto indica que para um dado material de eletrodo ou par de materiais, se a temperatura for mantida diferente entre os mesmos, então, o par de eletrodos pode ser utilizado de uma maneira que resulte no fato de ser sensível ou insensível a um ou mais gases.

25 Adicionalmente, os sensores podem levar vantagem tanto nas alterações em temperatura absoluta quanto nas diferenças em temperatura entre os eletrodos que constituem pares de eletrodos. A sensibilidade a uma dada espécie tipicamente é alterada em temperaturas mais altas. Se dois eletrodos de captação forem colocados acima da temperatura na qual os mesmos não estavam mais sensíveis a um gás, mas na qual ambos estão sensíveis ainda a um outro gás, então, o sinal será seletivo. Adicionalmente, 30 é possível que, se a temperatura de um dos dois eletrodos for aumentada adicionalmente em comparação ao sinal, que é seletivo no momento, também haverá um benefício a partir de um aumento em sensibilidade conforme

os potenciais individuais dos eletrodos são adicionalmente alterados. Isto pode levar vantagem com base em como a sensibilidade dos eletrodos de captação se altera com a temperatura e a espécie de gás específica à qual os eletrodos são expostos. Em modalidades específicas, o reconhecimento do padrão não é usado, reduzindo assim os custos do dispositivo e aprimorando o desempenho do sensor. O desempenho também é acentuado porque se pode aumentar a sensibilidade de alguns dos pares de eletrodos com o uso dos mesmos métodos para alcançar diferenças em temperatura entre os eletrodos. Isto também pode ser feito por alterações na microestrutura e na geometria do dispositivo.

O arranjo de eletrodos de captação usado para várias modalidades da invenção pode incluir diversos eletrodos de captação diferentes. Um eletrodo de referência ou de pseudoreferência pode ser incluído, se for desejado. Em modalidades, cada eletrodo de captação pode ser usado para constituir um "par de eletrodos de captação". Adicionalmente, cada eletrodo de captação pode ser usado em combinação com outros eletrodos de captação no arranjo para constituir múltiplos pares de eletrodos. Diferentes configurações ou propriedades de eletrodo irão alterar a maneira na qual o sensor é executado. Isto a personalização específica do dispositivo para alcançar o desempenho desejado (por exemplo, sensibilidade, seletividade e tempo de resposta) para aplicações específicas.

Dependendo do projeto e/ou aplicação específica, os eletrodos de captação podem ser configurados com o uso dos mesmos materiais de eletrodo ou diferentes, com o uso das mesmas e/ou diferentes microestruturas, como o uso das mesmas e/ou diferentes geometrias (formato e espessura), e/ou sendo operados com as mesmas e/ou diferentes temperaturas. O ponto principal é que os dois eletrodos a serem usados para criar um par de eletrodos de captação, quando um eletrólito está em contato com os dois eletrodos, devem criar um potencial de tensão por todo o par de eletrodos de captação quando exposto a uma espécie de gás a ser medida ou a uma mistura de gases que inclui uma espécie de gás a ser medida. Tendo dois eletrodos com alguma combinação de diferentes microestruturas, diferentes

geometrias (formato e espessura), materiais diferentes, estando em temperaturas diferentes e/ou qualquer outra alteração que torne os materiais diferentes de alguma forma, podem existir condições para criar um par de eletrodos de captação.

5 O controle de temperatura dos eletrodos de captação pode ser usado para alcançar o desempenho desejado. Dependendo do par de eletrodos de captação, o desempenho do sinal medido pode geralmente ser modificado através da modificação térmica. Adicionalmente, preferencialmente evita-se que a temperatura seja alterada devido a fontes externas  
10 (tais como alterações na temperatura da corrente de gás). Portanto, as modalidades do dispositivo podem incorporar um meio para monitorar a temperatura dos eletrodos de captação e um meio para alterar suas temperaturas quando necessário.

Os elementos de aquecimento podem ser utilizados para modificar a temperatura dos eletrodos de captação quando necessário. Os elementos de aquecimento podem estar no lado oposto de um substrato dos eletrodos de captação, cada um apropriadamente alinhado com um eletrodo específico de captação. Os elementos de aquecimento podem estar localizados no mesmo lado do substrato que os eletrodos de captação. Os elementos de aquecimento também podem estar embutidos em ou sobre o eletrólito ou suporte. Diferentes padrões de elemento de aquecimento podem ser implantados (por exemplo, padrões em formato de C, espiral ou serpentina) a fim de proporcionar a distribuição térmica ideal no dispositivo. O calor pode ser gerado pelo aquecimento Joule (Calor=Energia\*Tempo=Corrente<sup>2</sup>\*Resistência\*Tempo). A corrente de aquecimento pode ser controlada por tensão ou corrente e distribuída em pulsos ou de uma maneira constante. A corrente de aquecimento pode ser distribuída por divisão de corrente simples ou por saída individual (corrente ou tensão) para os elementos de aquecimento.

30 A temperatura dos eletrodos de captação também pode ser controlada através do resfriamento, tanto em conjunto com o aquecimento quanto sozinha. Em uma modalidade, o resfriamento pode ser realizado com o

uso de um método conhecido como resfriamento termoelétrico, por exemplo, com o uso de uma bomba de calor em estado sólido. O resfriamento também pode ser realizado com o uso de dissipadores. Através da alteração da temperatura em outras áreas do dispositivo, uma temperatura sob um eletrodo de captação também pode ser diminuída. Outros projetos para realizar o resfriamento de regiões específicas do dispositivo também são possíveis.

O monitoramento da temperatura pode ser realizado pela medição da resistência ou outro parâmetro relacionado à temperatura de elementos feitos de metal, semicondutor ou outro material que cubra uma área sob ou próxima aos eletrodos de captação. Os sensores de temperatura também podem ser embutidos ou assentados em exposição na superfície. Múltiplos métodos de captação de temperatura são possíveis incluindo o uso de RTDs e termopares. Os sensores de temperatura podem atuar simultaneamente como elementos de aquecimento ou podem ser elementos independentes. Os sensores de temperatura também podem atuar simultaneamente como elementos de aquecimento ou resfriamento.

Existem diversos sinais diferentes que podem ser monitorados. Alguns dos vários sinais que podem ser monitorados incluem a tensão de eletrodos de captação e/ou as diferenças de tensão de pares de eletrodos de captação. A multiplexação pode ser usada para monitorar múltiplos sinais de tensão de múltiplos pares de eletrodos de captação correspondentes. O monitoramento da resistência ou outro parâmetro de sensores de temperatura também pode ser realizado e também pode utilizar a multiplexação.

Várias modalidades incorporam um detector para medição de uma característica elétrica em relação ao eletrodo de captação. Um método de detecção no arranjo de sensor pode ser potenciométrico. O arranjo pode incluir outros métodos de detecção como um conductímetro (ou impedancímetro), capacitivos ou outros métodos para a detecção de espécie de gás. Esta extensão do arranjo de sensor pode ser alcançada monoliticamente ou em substratos separados conectados a um sistema de medição comum.

Existem inúmeras técnicas que podem ser empregadas na fabricação das modalidades do dispositivo em questão. Múltiplos dispositivos

podem ser feitos simultaneamente e separados por vários meios após a fabricação. Qualquer combinação das seguintes técnicas pode ser utilizada. A fabricação multicamada, tal como a fundição por fita e/ou a "screen-printing", pode ser usada. Abordagem de baixo para cima (aditiva), tais como métodos

5 "direct-write" (por exemplo, deposição à base de aerossol ou bomba), laser "micromachining", e/ou sinterização a laser, pode ser usada. Uma abordagem com múltiplas etapas (subtrativa), tais como microfabricação com o uso de fotolitografia e outras técnicas usadas na fabricação de sistemas microeletrônicos e microeletromecânicos (MEMS), e/ou fabricação subtrativa por

10 feixe de elétron e à base de laser, podem ser usadas. Métodos de fixação de fio e metalização, tais como metais usados para a metalização ou fixação de fio precisam ser capazes de suportar ambientes hostis. A ligação de fio (por exemplo, fio de Au ou Pt), brasagem e/ou outros métodos de fixação de fio podem ser usados. A metalização diferente (materiais ou outros) pode existir

15 em múltiplas camadas e conectada entre si através de vias que existem entre as camadas ou no exterior do dispositivo. A embalagem do dispositivo pode ser realizada através de técnicas de embalagem padrão ou outras. Os projetos de eletrônicos e/ou sensores de alta temperatura (ou qualquer outro) podem ser usados com este dispositivo. Estes podem ser incorporados

20 no sensor para um dispositivo monolítico ou existir como uma parte de um sistema híbrido.

Todas as patentes, pedidos de patente, pedidos provisórios e publicações mencionadas ou citadas no presente documento são incorporadas a título de referência em sua totalidade, incluindo todas as figuras e ta-

25 belas, até o ponto que não sejam inconsistentes com os ensinamentos explícitos deste relatório descritivo.

Deve ser entendido que os exemplos e as modalidades descritas no presente documento têm apenas propósitos ilustrativos e que várias modificações ou alterações à luz disto serão sugeridas pelo indivíduo versado

30 na técnica e devem estar incluídas no espírito e escopo deste pedido.

## REIVINDICAÇÕES

1. Sensor de gás, **caracterizado pelo fato de** que compreende: pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) em contato com um eletrólito (12), em que o eletrodo é exposto a um ambiente de interesse;
- 5                   um eletrodo de referência (10) em contato com o eletrólito (12);
- um mecanismo (14, 15) capaz de alterar uma temperatura dos pelos menos dois eletrodos de captação (9, 11); e
- um detector para medir uma característica elétrica em relação aos pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11), em que a característica
- 10                   elétrica medida fornece informações em relação a um ou mais gases no ambiente de interesse,
- em que o mecanismo (14, 15) proporciona pelo menos duas temperaturas de operação para os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) e uma temperatura do eletrodo de referência para o eletrodo de refe-
- 15                   rência (10).
2. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) são dispostos em uma superfície de um substrato, em que o substrato compreende o eletrólito (12).
- 20                   3. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o detector mede uma EMF entre o eletrodo de captação e o eletrodo de referência (10).
4. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o detector mede a impedância do eletrodo.
- 25                   5. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o detector mede uma corrente no eletrodo.
6. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de** que a EMF medida indica se um primeiro gás está presente no ambiente de interesse.
- 30                   7. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de** que a EMF medida indica uma concentração de um primeiro gás presente no ambiente de interesse.

8. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o mecanismo (14, 15) compreende um aquecedor.

9. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de** que o aquecedor está em contato térmico com o eletrólito  
5 (12).

10. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de** que o aquecedor é separado do eletrólito (12).

11. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de** que o aquecedor aquece radiativamente os pelo menos  
10 dois eletrodos de captação (9, 11).

12. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de** que o aquecedor aquece condutivamente os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11).

13. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de** que o aquecedor compreende uma fonte de corrente para  
15 acionar o eletrodo com uma corrente.

14. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o mecanismo (14, 15) capaz de alterar a temperatura é capaz de resfriar os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11).

20 15. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo fato de** que o aquecedor compreende um elemento de aquecimento, em que quando uma corrente de aquecimento passa através do elemento de aquecimento, o elemento de aquecimento produz calor que aquece o eletrodo.

25 16. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de** que os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) formam um arranjo.

17. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que o eletrodo de referência (10) tem um formato diferente de um dos pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11).  
30

18. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que o eletrodo de referência (10) está em uma temperatu-

ra diferente dos pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11).

19. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que o eletrodo de referência (10) é feito de um material diferente dos pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11).

5 20. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que o eletrodo de referência (10) compreende uma microestrutura diferente dos pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11).

21. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que mediante a exposição a um gás a ser medido, uma EMF ocorre entre dois eletrodos selecionados do arranjo.

22. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que o arranjo compreende eletrodos formados somente do mesmo material, em que os eletrodos do arranjo são mantidos em uma ou mais temperaturas diferentes pelo arranjo correspondente de elementos de aquecimento.

23. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado pelo fato de** que quaisquer dois eletrodos do arranjo de eletrodos são mantidos em uma temperatura diferente funcionando como um par de eletrodos.

20 24. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado pelo fato de** que os eletrodos formados do mesmo material e mantidos em uma mesma temperatura compreendem um ou mais eletrodos que têm microestruturas, tamanhos ou espessuras diferentes.

25 25. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo fato de** que quaisquer dois eletrodos do arranjo são mantidos em uma temperatura diferente, tendo uma microestrutura diferente, tendo um tamanho diferente e/ou tendo uma espessura diferente funcionando como um par de eletrodos.

30 26. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que o arranjo compreende um ou mais eletrodos de um primeiro material e um ou mais eletrodos de um segundo material, em que os eletrodos do arranjo são mantidos em uma ou mais temperaturas diferen-

tes por um arranjo de elementos de aquecimento.

27. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado pelo fato de** que quaisquer dois eletrodos do arranjo são formados de um material diferente e/ou mantidos em uma temperatura diferente funcionando como um par de eletrodos.

28. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado pelo fato de** que os eletrodos formados de um mesmo material e mantidos em uma mesma temperatura compreendem um ou mais eletrodos que têm microestruturas, tamanhos ou espessuras diferentes.

29. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado pelo fato de** que quaisquer dois eletrodos do arranjo são formados de um material diferente, mantidos em uma temperatura diferente, tendo uma microestrutura diferente, tendo um tamanho diferente e/ou tendo uma espessura diferente funcionando como um par de eletrodos.

30. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que os eletrodos do arranjo compreendem metal ou um óxido semicondutor.

31. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que os eletrodos do arranjo compreendem pelo menos um eletrodo de platina.

32. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que os eletrodos do arranjo compreendem pelo menos um eletrodo de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (LCO).

33. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado pelo fato de** que o arranjo de elementos de aquecimento compreende elementos resistores.

34. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado pelo fato de** que os elementos resistores são formados de platina.

35. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado pelo fato de** que cada elemento resistor é disposto em um padrão na superfície oposta do eletrólito (12) para um dos eletrodos do arranjo.

36. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 33, **caracteri-**

**zado pelo fato de** que o padrão de cada elemento resistor compreende um padrão em formato de C, um padrão espiral ou padrão em serpentina.

37. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que compreende adicionalmente:

5 um sensor de temperatura para medir a temperatura dos pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11).

38. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) são feitos de um semicondutor.

10 39. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) são feitos de um metal.

40. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo fato de** que o semicondutor é um óxido de metal ou composto de  
15 óxido de metal.

41. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 40, **caracterizado pelo fato de** que o semicondutor compreende um ou mais dos seguintes: SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TYPd<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZnMoO<sub>4</sub> (ZM), WO<sub>3</sub> e WR<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> e misturas destes.

20 42. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o eletrólito (12) é um eletrólito condutor de íon de oxigênio.

43. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado pelo fato de** que o eletrólito é baseado em ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub>.

25 44. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os um ou mais gases são um ou mais NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>.

45. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os um ou mais gases são NO.

30 46. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os um ou mais gases são NO<sub>2</sub>.

47. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 1, **caracteri-**

**zado pelo fato de** que os um ou mais gases são NO e NO<sub>2</sub>.

48. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que um primeiro par de eletrodos do arranjo fornece uma primeira característica elétrica que fornece informações em relação a um primeiro dos um ou mais gases e um segundo par de eletrodos do arranjo de eletrodos fornece uma segunda característica elétrica que fornece informações em relação a um segundo dos um ou mais gases.

49. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 48, **caracterizado pelo fato de** que o primeiro gás é NO e o segundo gás é NO<sub>2</sub>.

50. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que um primeiro par de eletrodos do arranjo de eletrodos fornece uma primeira característica elétrica que fornece informações em relação a um primeiro dos um ou mais gases e um segundo par de eletrodos do arranjo de eletrodos fornece uma segunda característica elétrica que fornece informações em relação ao primeiro e ao segundo dos um ou mais gases.

51. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 48, **caracterizado pelo fato de** que o primeiro gás é NO<sub>2</sub> e os dois gases são NO e NO<sub>2</sub>.

52. Sensor de gás, de acordo com a reivindicação 51, **caracterizado pelo fato de** que as informações em relação a NO e a NO<sub>2</sub> são a soma da concentração de NO e NO<sub>2</sub>.

53. Método de detecção de um ou mais gases pela utilização do sensor de gás definido na reivindicação 1, o método **caracterizado pelo fato de** que compreende:

expor os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) a um ambiente de interesse, em que os pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11) estejam em contato com um eletrólito (12);

fornecer uma temperatura de eletrodo de referência ao eletrodo de referência (10) em contato com o eletrólito (12);

alterar a temperatura dos pelo menos dois eletrodos de captação (9, 11); e

medir uma característica elétrica em relação aos pelo menos

dois eletrodos de captação, em que a característica elétrica medida fornece informações em relação a um ou mais gases no ambiente de interesse.

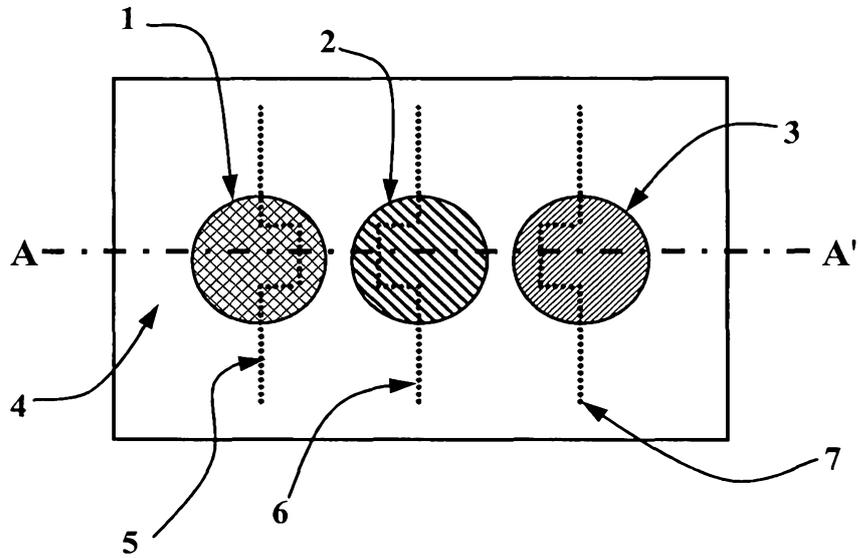


FIG. 1

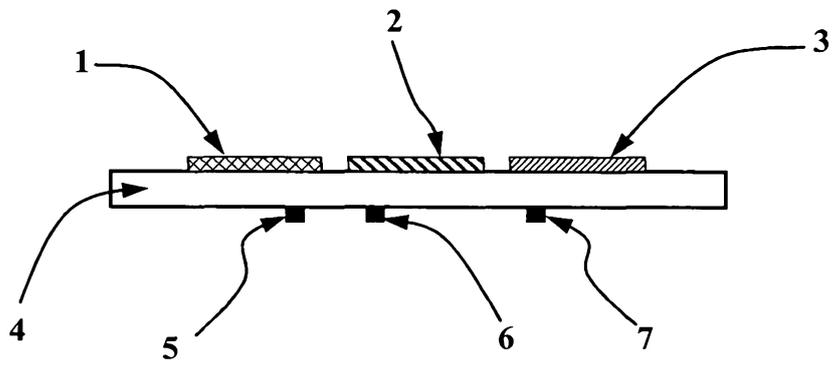


FIG. 2

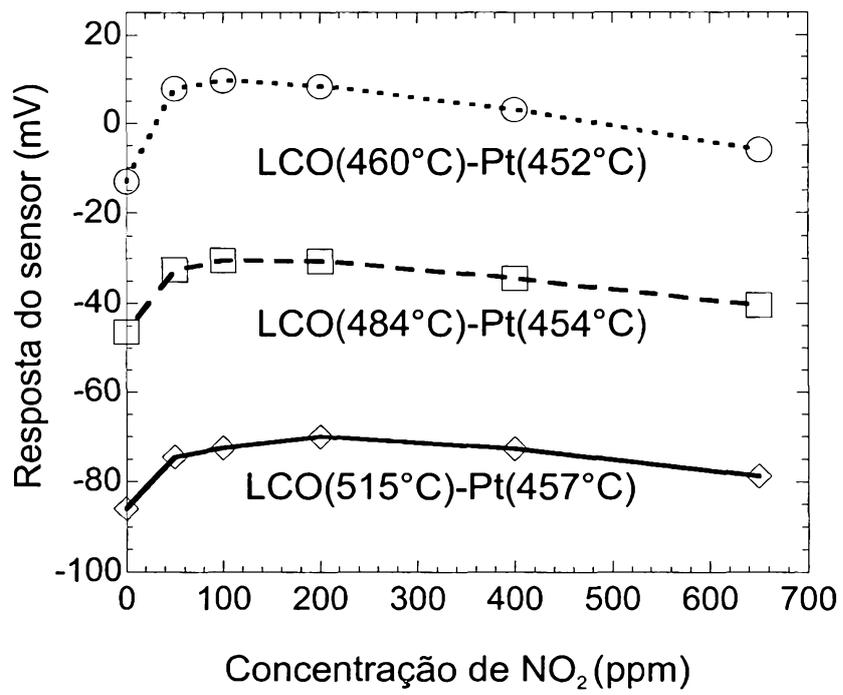


FIG. 3

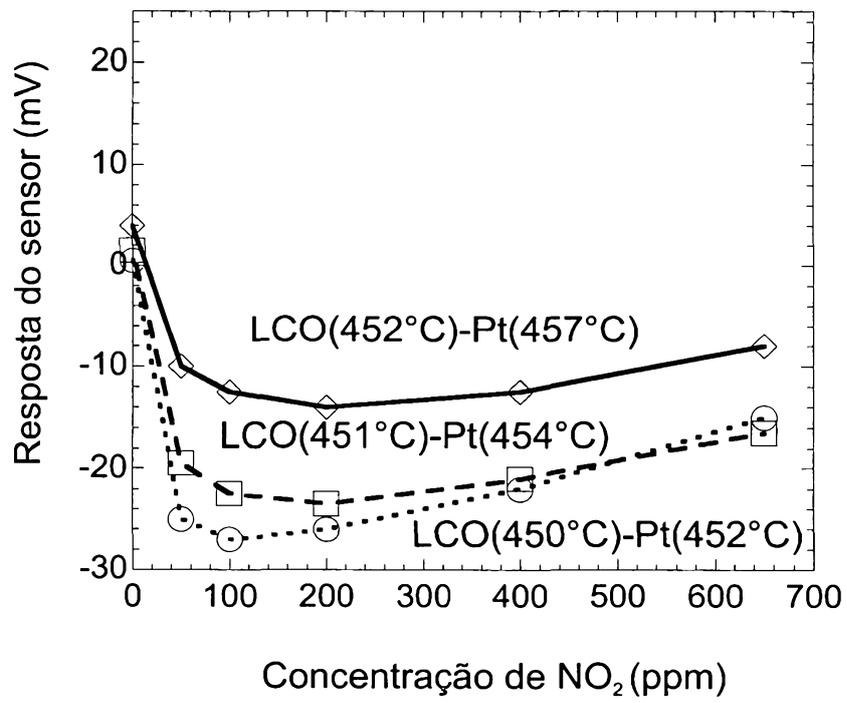


FIG. 4

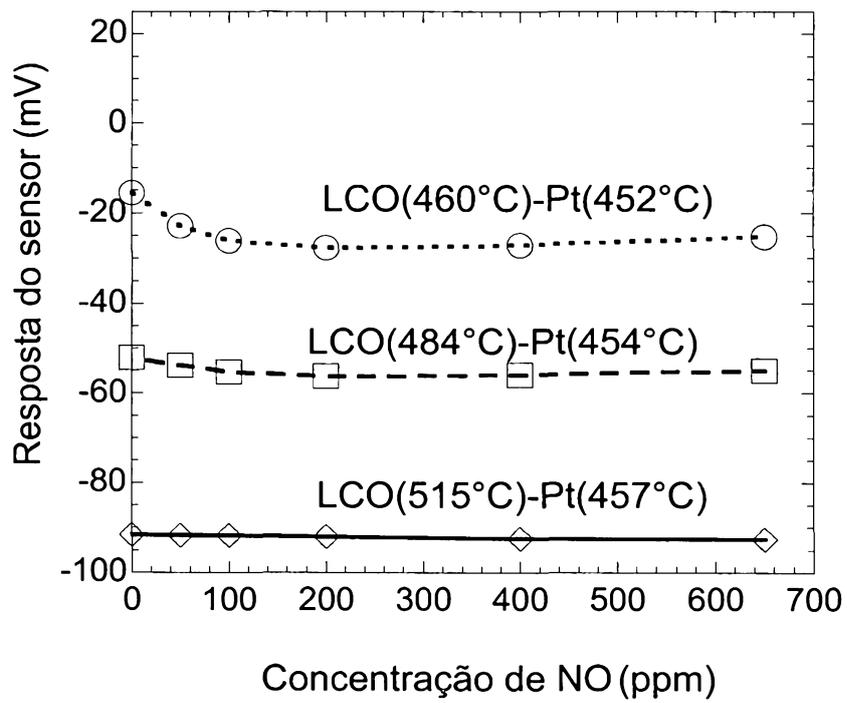


FIG. 5

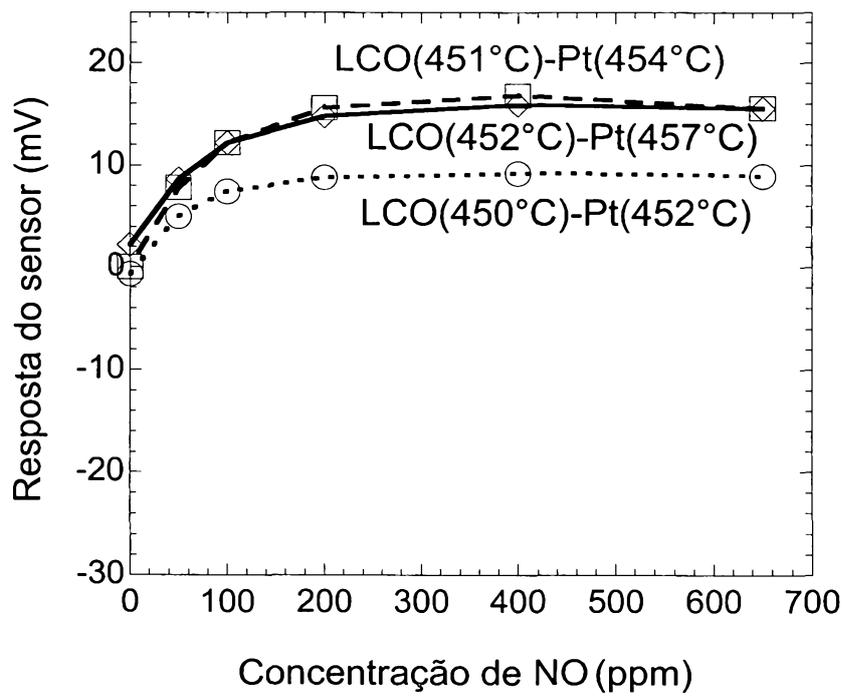


FIG. 6

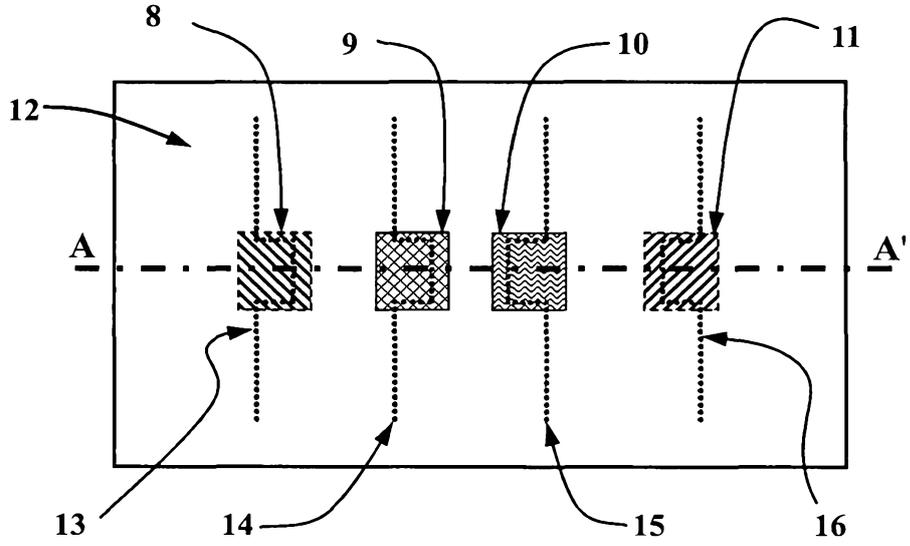


FIG. 7

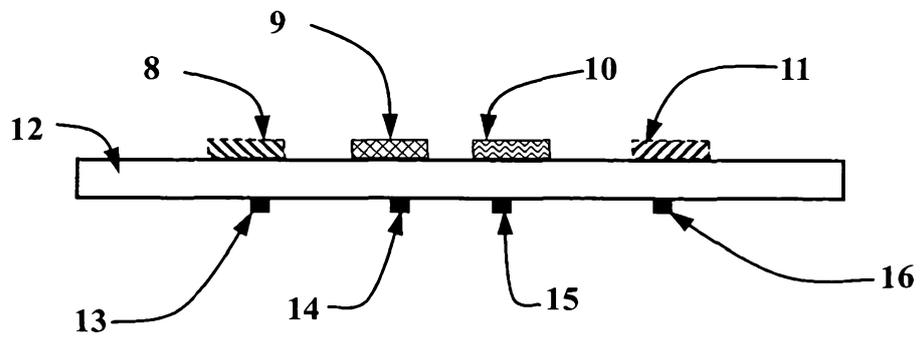


FIG. 8

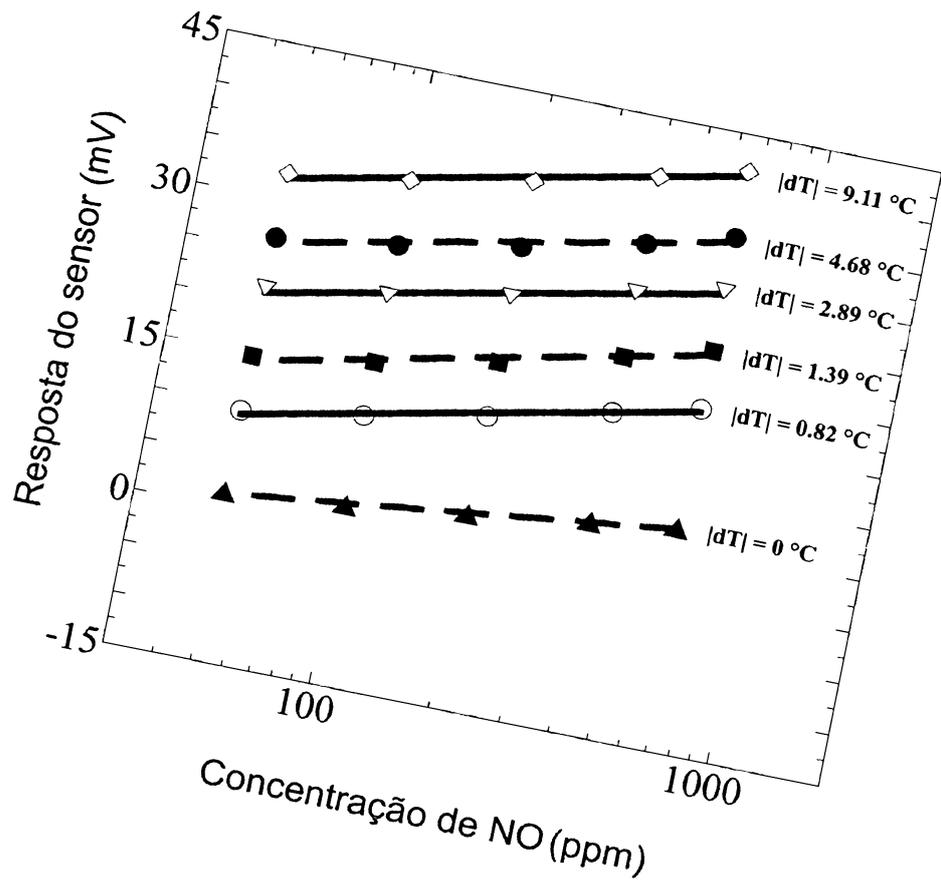


FIG. 9

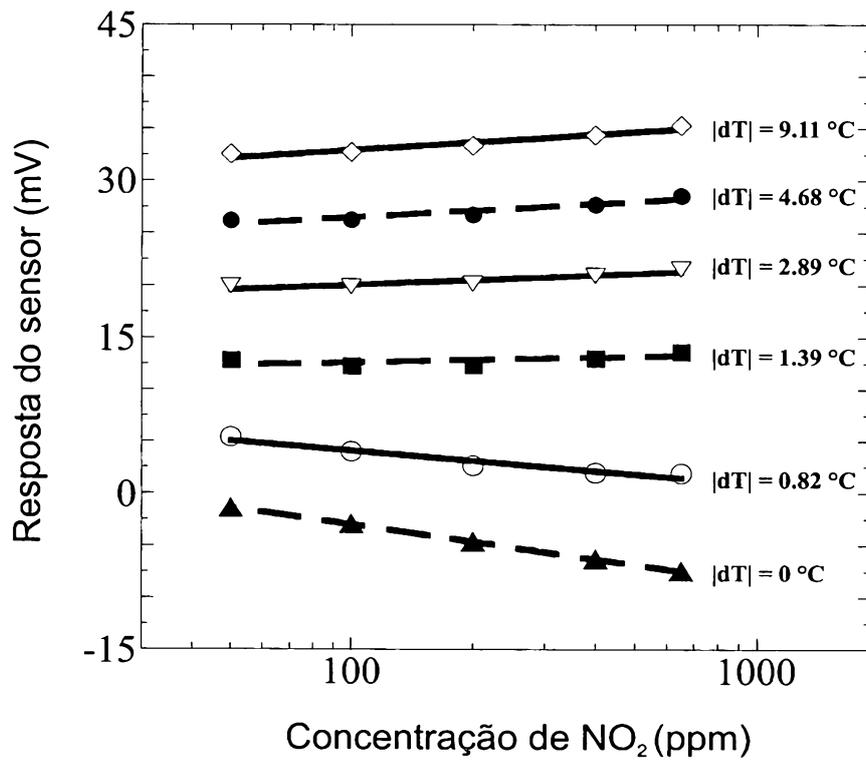


FIG. 10

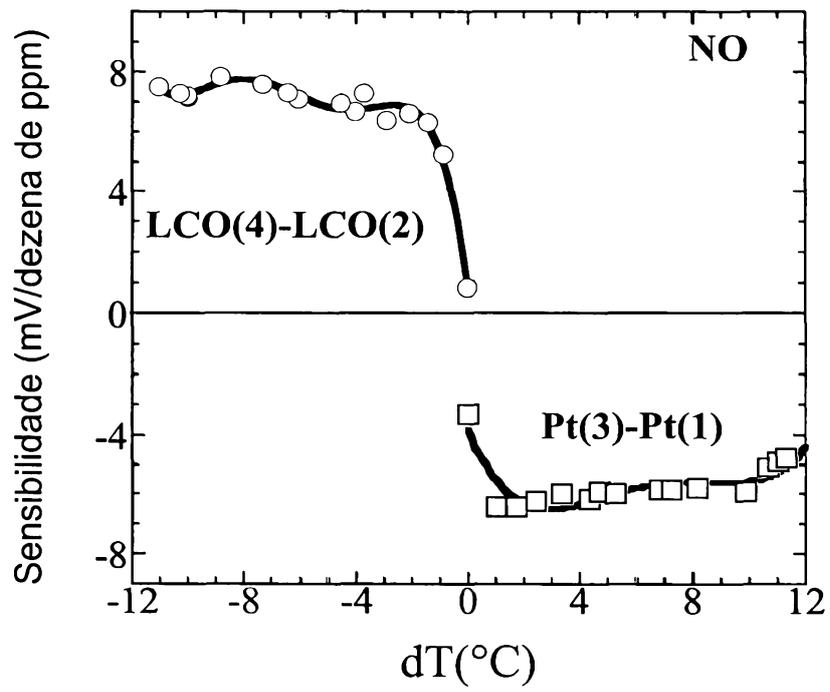


FIG. 11

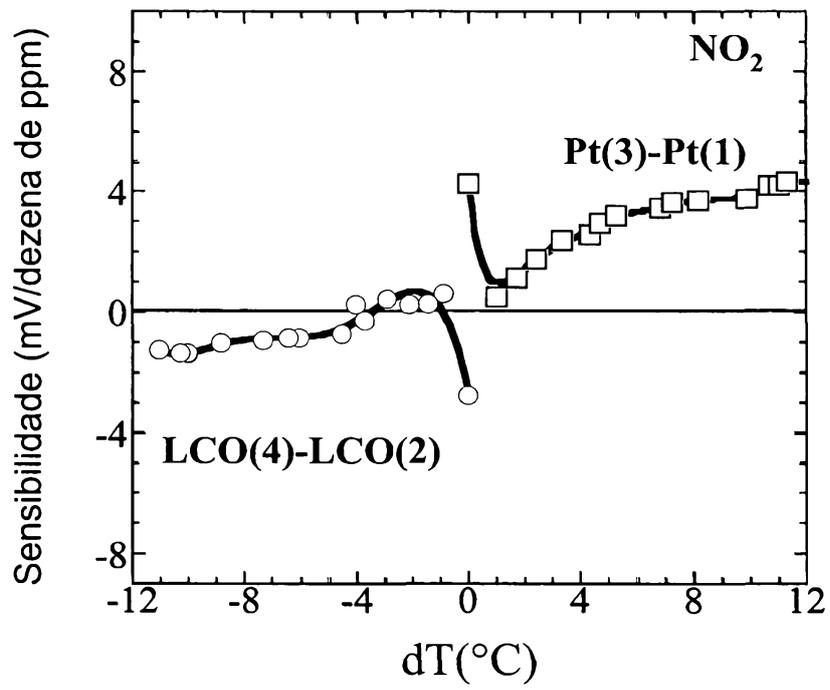


FIG. 12

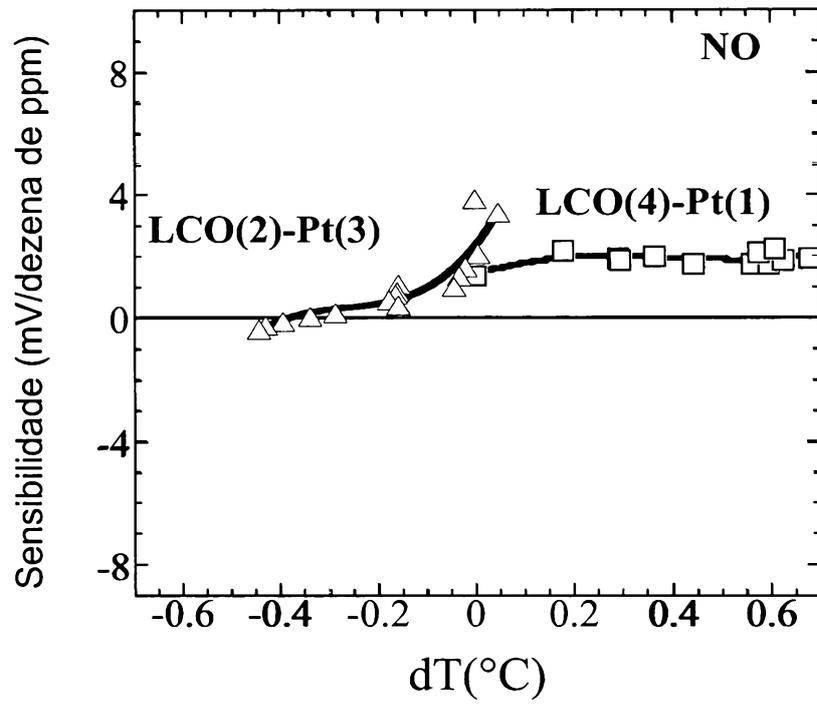


FIG. 13

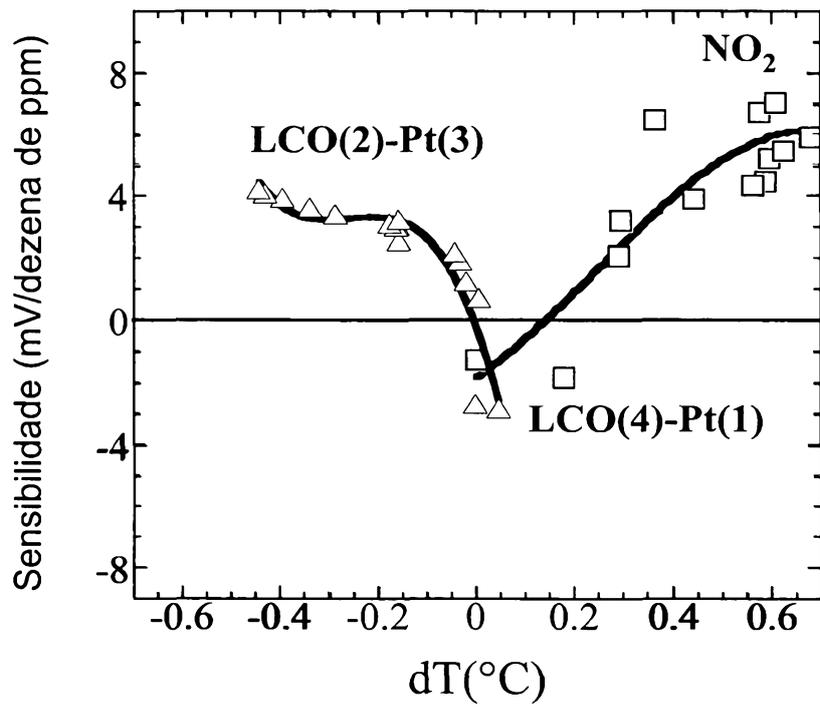


FIG. 14

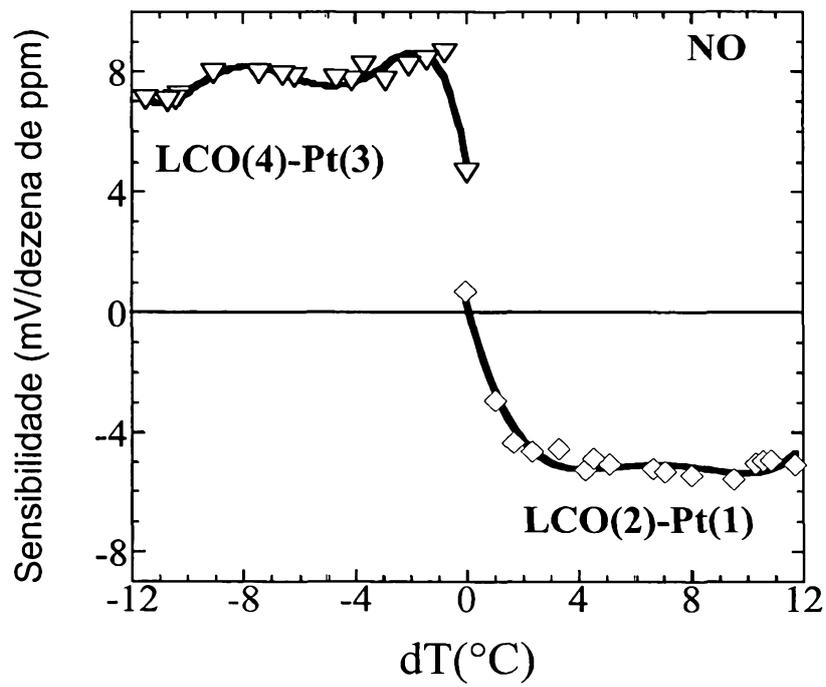


FIG. 15

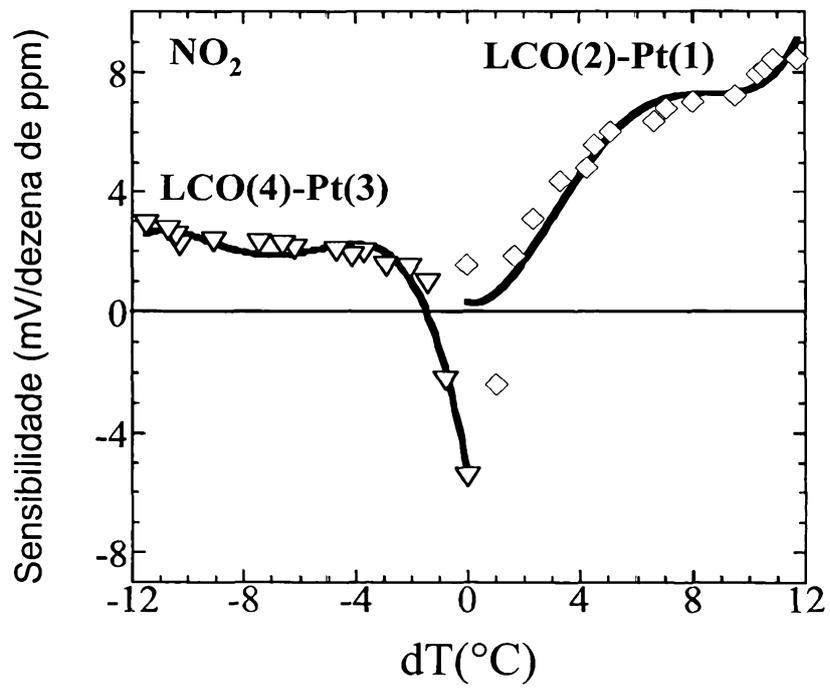


FIG. 16

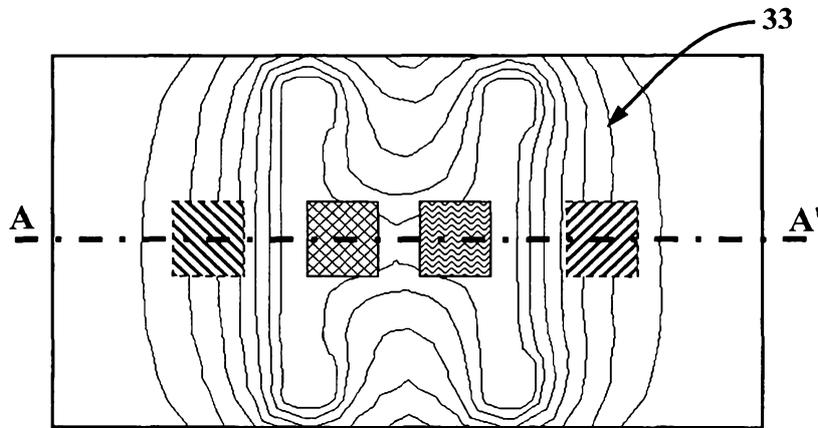


FIG. 17A

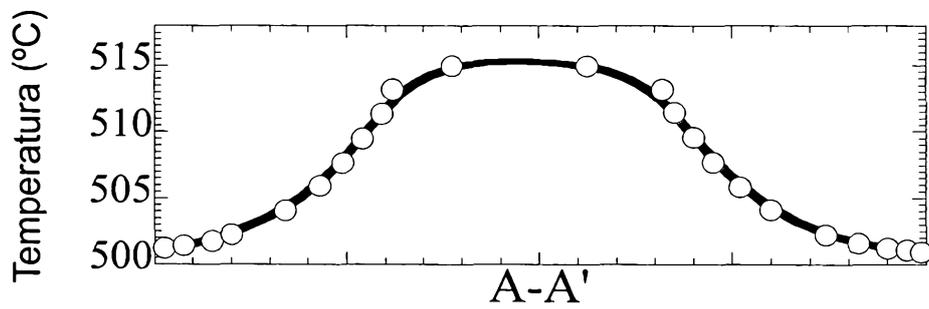


FIG. 17B

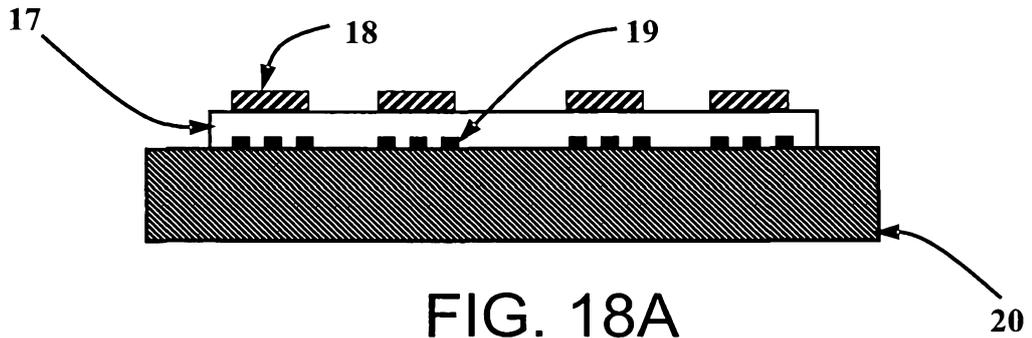


FIG. 18A

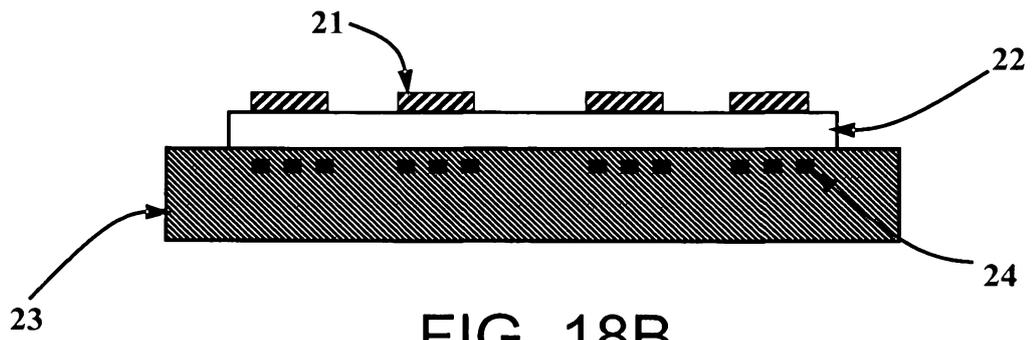


FIG. 18B

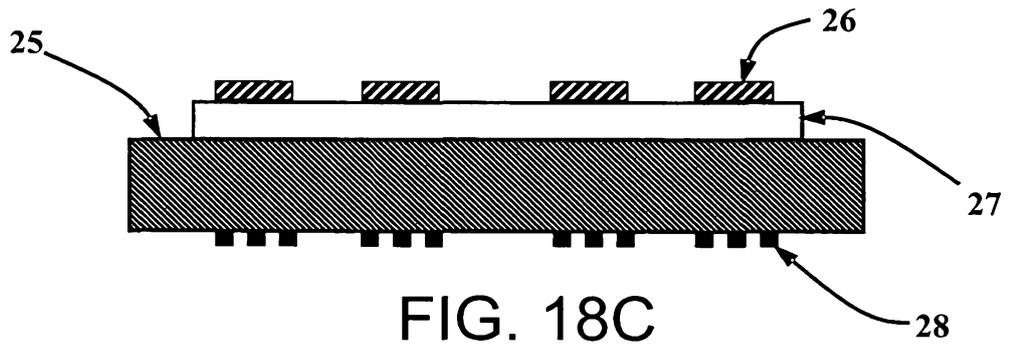


FIG. 18C

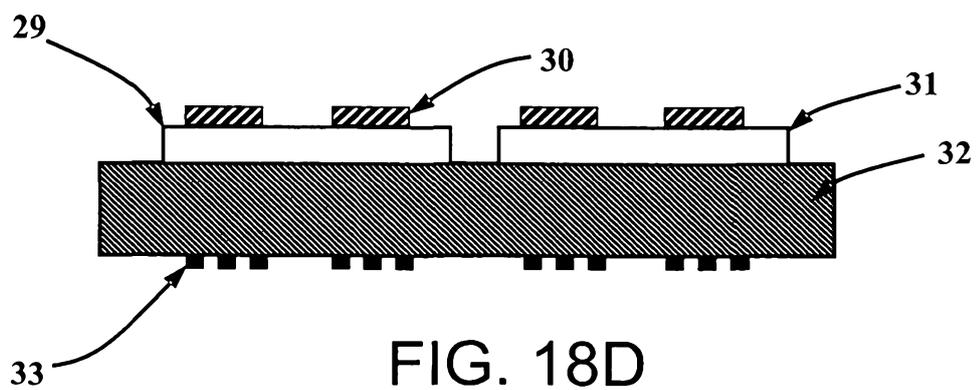


FIG. 18D

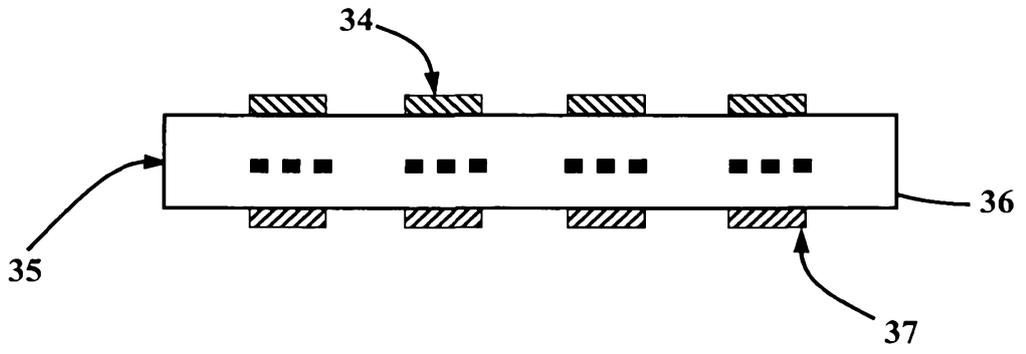


FIG. 19

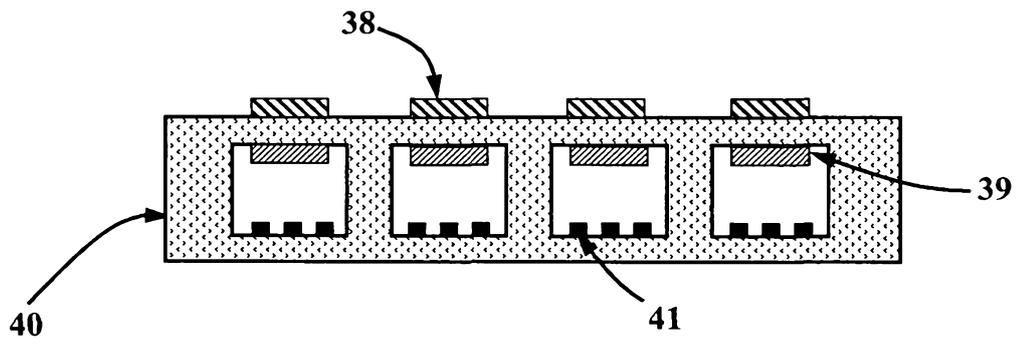


FIG. 20

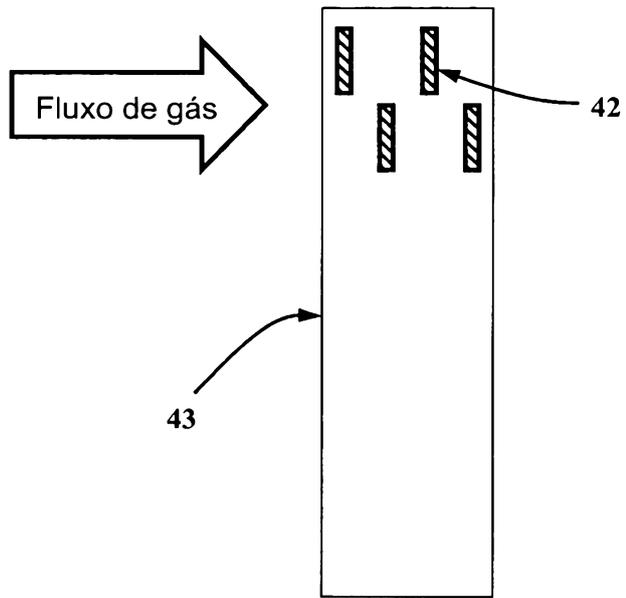


FIG. 21A

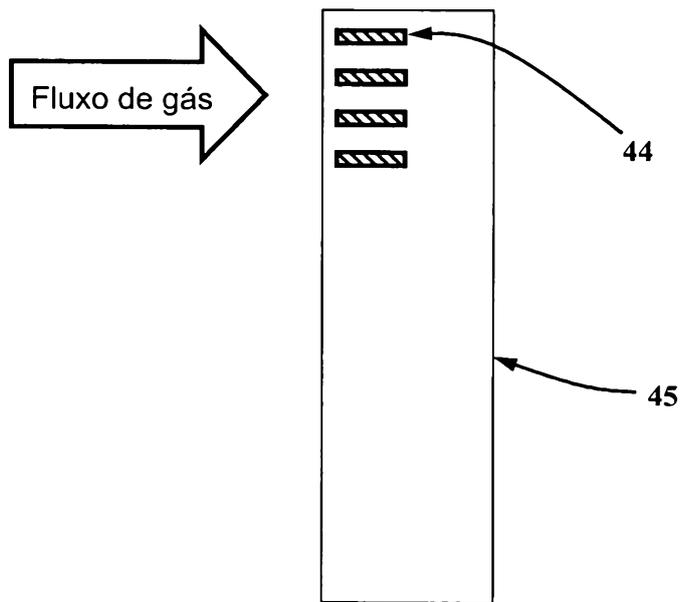


FIG. 21B

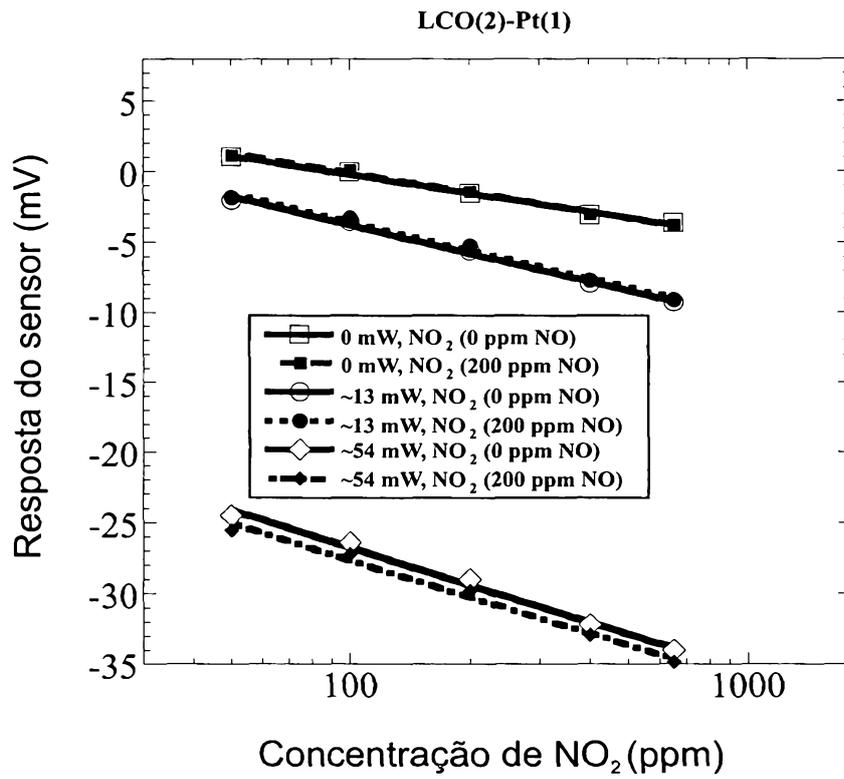


FIG. 22

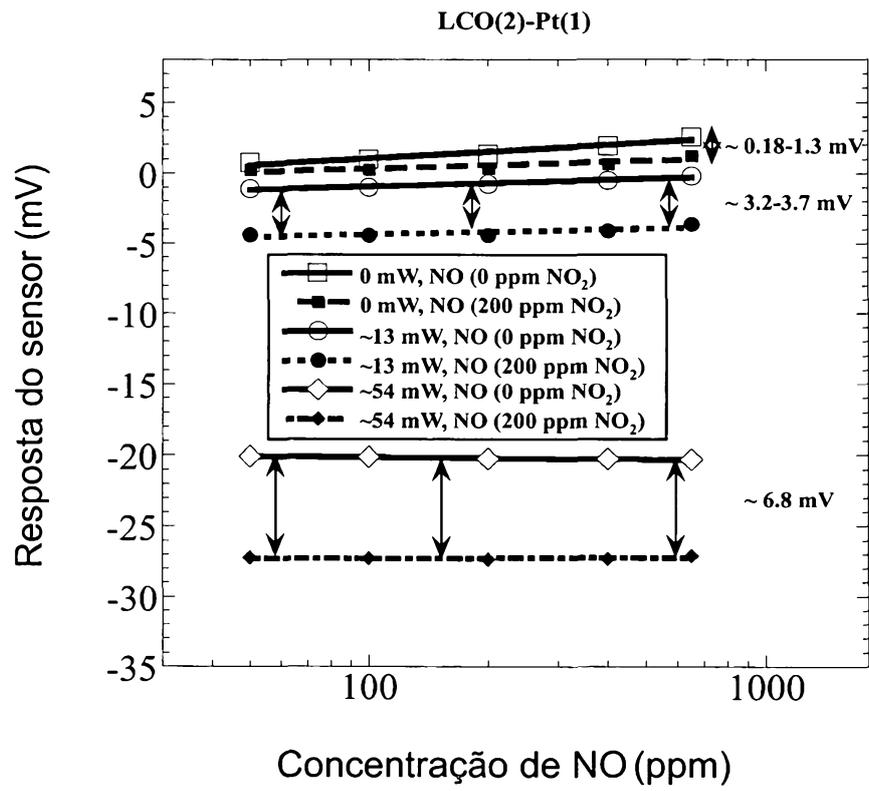


FIG. 23

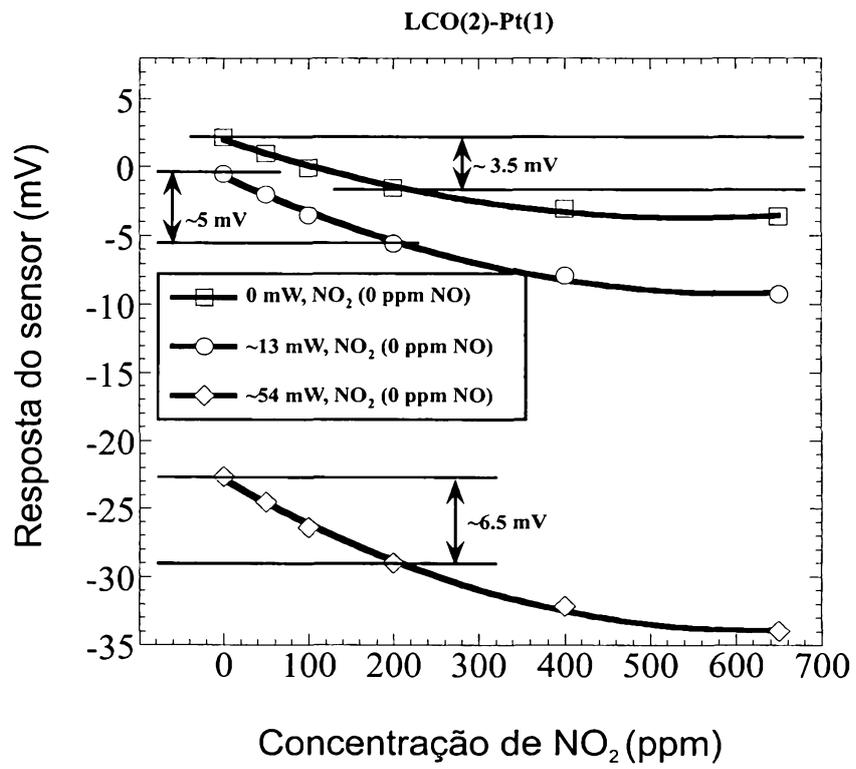


FIG. 24

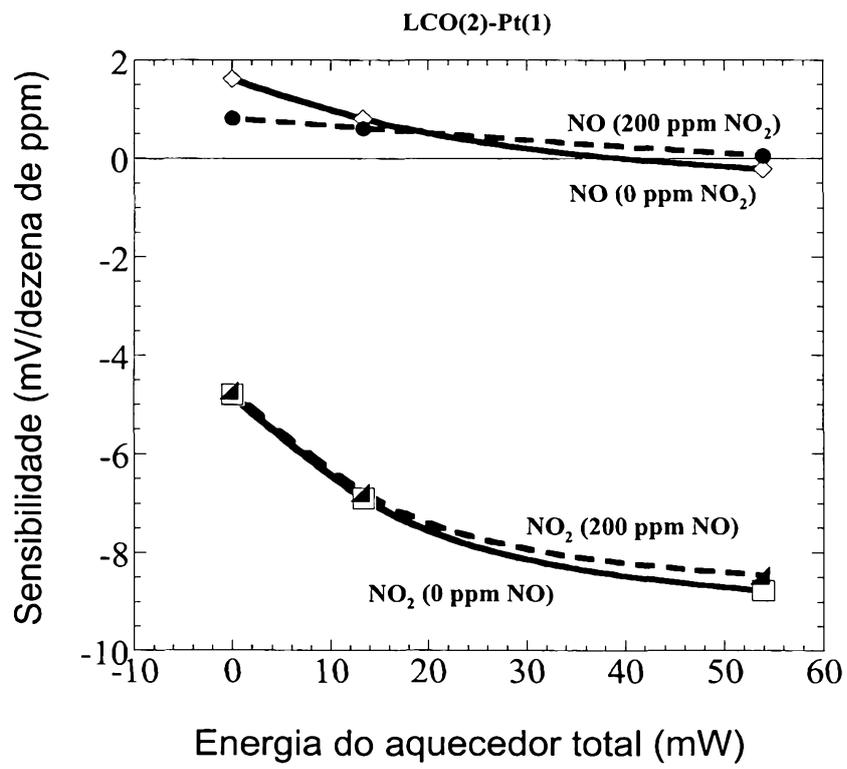


FIG. 25

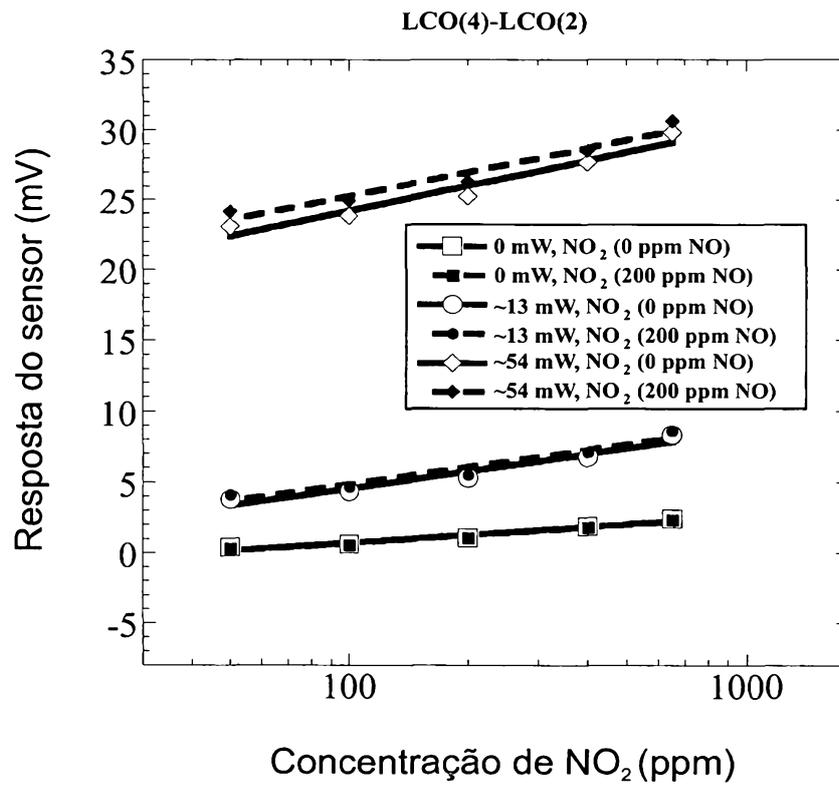


FIG. 26

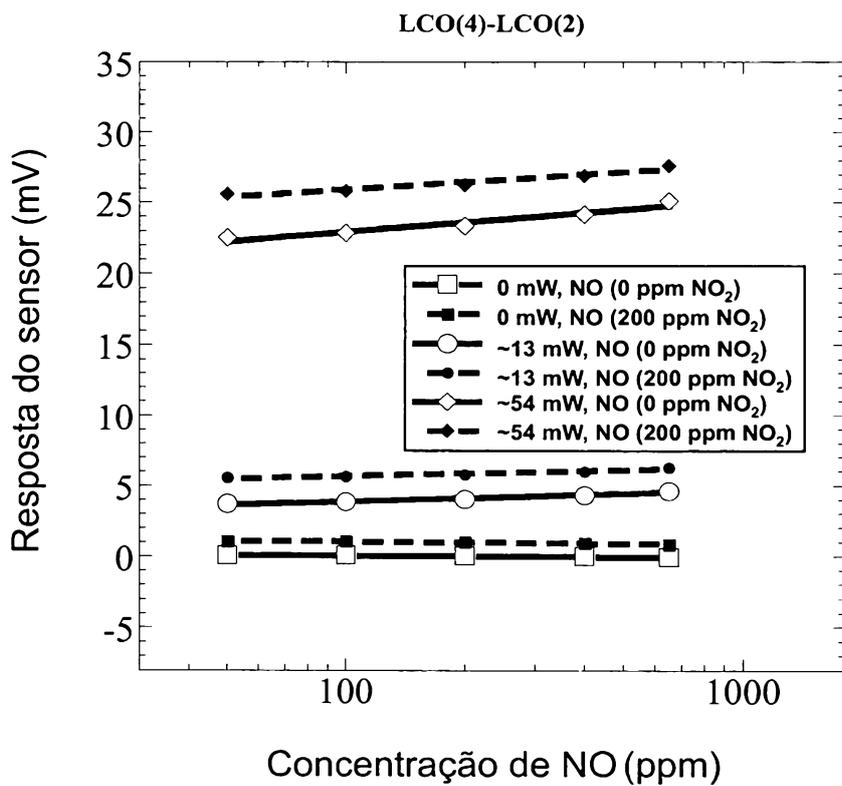


FIG. 27

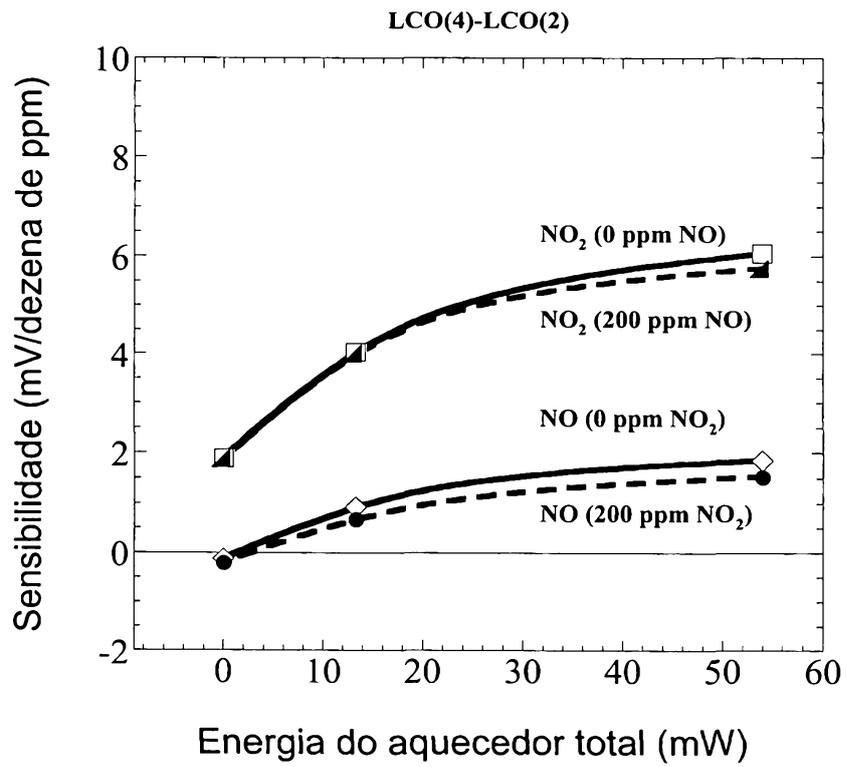


FIG. 28

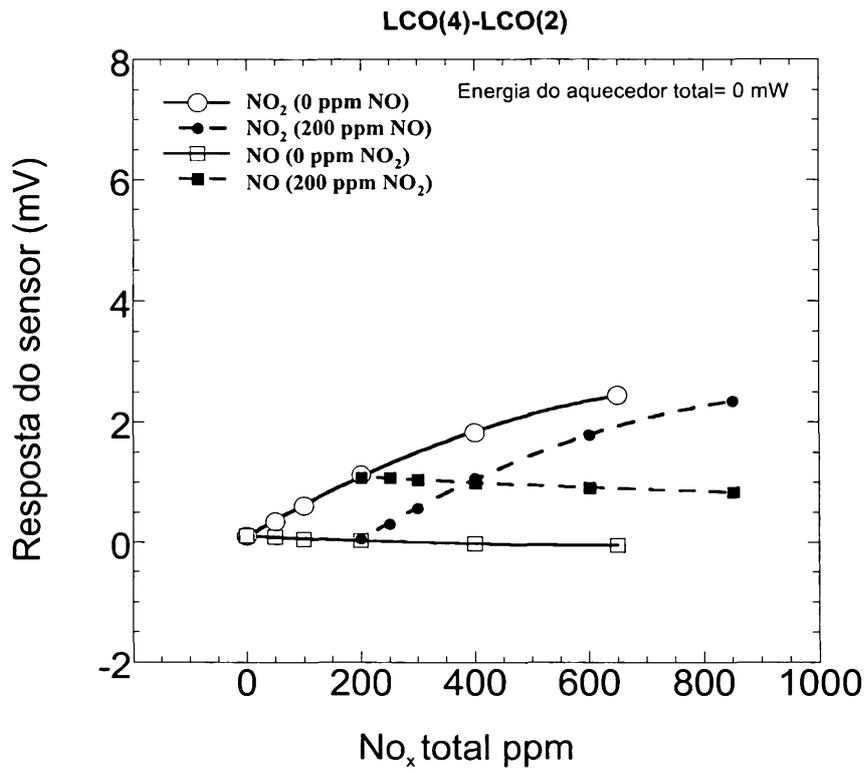


FIG. 29

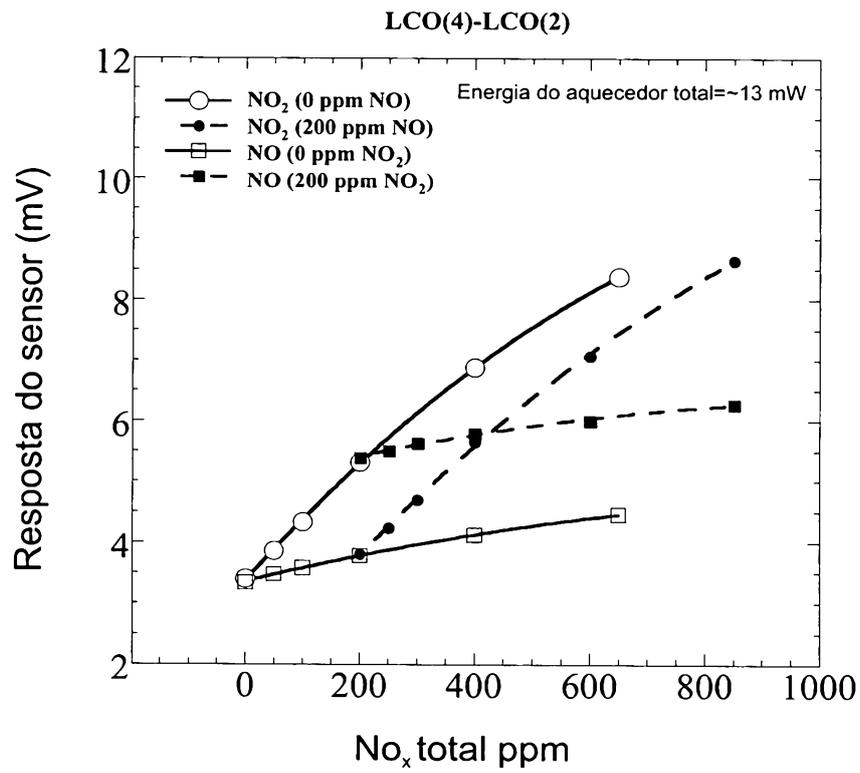
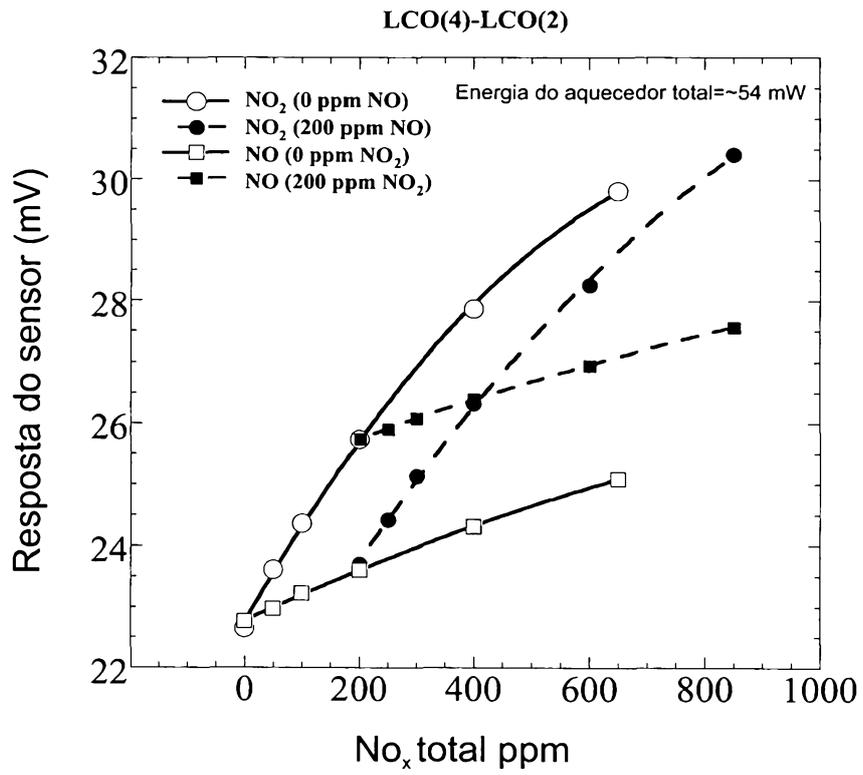


FIG. 30



**FIG. 31**