



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

**(11) PI 0821184-1 B1**



**(22) Data do Depósito:** 12/12/2008

**(45) Data de Concessão:** 07/05/2019

**(54) Título:** CÉLULA ELETROQUÍMICA, DISPOSITIVO DE CATÁLISE E MÉTODO PARA MODIFICAR UMA REAÇÃO DE CATÁLISE

**(51) Int.Cl.:** H01M 8/02; H01M 8/04; H01M 8/10; G01N 27/28; G01N 27/414.

**(30) Prioridade Unionista:** 12/12/2007 US 61/013,287.

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

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

**(86) Pedido PCT:** PCT US2008086693 de 12/12/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/076644 de 18/06/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 14/06/2010

**(57) Resumo:** DESEMPENHO AUMENTADO DE CAMPO ELÉTRICO EM DISPOSITIVOS DE CATÁLISE E DE ESTADO SÓLIDO ENVOLVENDO GASES A invenção refere-se a configurações de eletrodo para desempenho aumentado de campo elétrico em dispositivos de catálise e de estado sólido envolvendo gases. De acordo com uma modalidade, eletrodos de campo elétrico podem ser incorporados em dispositivos, tais como sensores de gás e células de combustível, para formar um campo elétrico provido com relação aos eletrodos de detecção para os sensores de gás e superfícies das células de combustível. Os campos elétricos conformados podem alterar as dinâmicas de superfície, sistemas termodinâmicos, cinética da reação e processos de adsorção/ dessorção. Em uma modalidade, eletrodos de campo elétrico na forma de anel podem ser providos em torno de eletrodos de detecção de um sensor de gás plano.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CÉLULA ELETROQUÍMICA, DISPOSITIVO DE CATÁLISE E MÉTODO PARA MODIFICAR UMA REAÇÃO DE CATÁLISE"**.

REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO RELACIONADO

5 A presente invenção reivindica os benefícios do pedido provisório número de série US 61/013.287, depositado em 12 de dezembro de 2007, que é aqui incorporado como referência em sua totalidade, incluindo quaisquer figuras, tabelas ou desenhos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 Uma célula eletroquímica é o acoplamento de dois materiais de eletrodo entre um condutor iônico, desse modo as reações eletroquímicas ocorrem na interface entre o condutor iônico, um eletrodo e um gás. Os materiais de eletrodo são tipicamente metal ou semicondutor e o condutor iônico é tipicamente um eletrólito. Eletrodos podem também incluir materiais  
15 iônico-eletrônicos misturados. Atualmente, zircônia estabilizada com ítria (YSZ) está sendo usada como material eletrólito para certos sensores de gás e células de combustível.

Células eletroquímicas podem operar em um modo de circuito aberto ou podem ser usadas para acionar reações com a aplicação de corrente ou tensão para a célula. As células eletroquímicas são usadas em muitos dispositivos, tal como sensores de gás e células de combustível, e aplicações, tal como galvanoplastia. Células eletroquímicas são também usadas em catálise para a conversão de reagentes em subprodutos úteis.

Um sensor de gás é um dispositivo que detecta a concentração ou a presença de uma única ou de múltiplas espécies de gás. Um sensor de  
25 gás pode, mas não necessita, incluir uma célula eletroquímica. Um sensor de gás sem uma célula eletroquímica pode ser considerado um dispositivo não eletroquímico. Um sensor de gás pode ter um mecanismo de transdução diferente para detectar gás e pode ser multifuncional para detectar espécies  
30 múltiplas de gás. Por exemplo, mecanismos de transdução de potenciômetro, amperímetro ou medidor de impedância. Uma questão com a maioria dos sensores de gás é uma interferência cruzada para outras espécies, ou

pobre em seletividade.

Uma célula de combustível é um dispositivo que diretamente converte energia química em energia elétrica para o consumo de energia em aplicações tal como automotivas e domésticas. Uma célula de combustível  
5 óxido sólido (SOFC) é um tipo de célula de combustível que incorpora um eletrólito sólido intercalado entre pelo menos dois eletrodos, um eletrodo funcionando como um catodo e o outro eletrodo funcionando como um anodo. Células de combustível podem também ser incorporadas em pilhas de modo a aumentar a saída de energia. No caso em que o eletrólito é um con-  
10 dutor de íon oxigênio, o oxigênio reage no catodo e é transportado para o anodo através do eletrólito como um íon onde o oxigênio eletroquimicamente reage com o combustível, tal como, por exemplo,  $H_2$  ou  $CO$ , para produzir eletricidade.

Em certos dispositivos usando células eletroquímicas, Modifica-  
15 ção Eletroquímica não Farádica de Atividade Catalítica (NEMCA) é incorporada para o aumento das reações catalíticas através da aplicação direta de voltagem ou de corrente aos eletrodos em uma célula eletroquímica.

Em catálise, as cinéticas de uma reação envolvem o processo de taxas de troca de etapas intermediárias e outros processos durante uma  
20 reação. Essas mudanças afetam a taxa de reação total.

As energéticas de uma reação se referem a muitas barreiras de energia diferentes para ativar as etapas de uma reação. Como um exemplo, uma barreira de difusão é um tipo de barreira de energia. Essas barreiras podem ser superadas pela adição de energia ao sistema. Frequentemente a  
25 energia térmica é usada para superar as barreiras.

Uma trajetória de reação é a etapa que uma reação segue conforme ela prossegue da partida dos reagentes para o produto final. A trajetória que uma reação segue tem que ser feita, em parte, com as cinéticas e as energéticas do sistema. A adsorção e a dessorção são processos onde mo-  
30 léculas de gás de fase gasosa são aprisionadas (fisissorção) ou aderidas à superfície (quimissorção). Esses processos frequentemente também afetam a cinética e a energética de uma reação.

O relaxamento de superfície envolve o movimento de toda a camada adsorvida, enquanto a reconstrução de superfície envolve mudanças na periodicidade da superfície. Ambos os processos podem mudar a força que uma reação prossegue. Dinâmicas de superfície podem se referir aos processos que envolvem o movimento dinâmico em uma superfície, tal como moléculas de gás (fase) colidindo com uma superfície ou difusão de uma espécie em uma superfície.

Uma catálise pode existir como parte de um dispositivo eletroquímico ou em cima de um "suporte catalítico" que atua tanto para prover uma certa estrutura para a catálise quanto para dispersar a catálise dentro de locais de reação diferentes.

Um problema maior na catálise é a conversão diminuída devido à presença de "venenos". A presença de "venenos" pode também ter impactos negativos nos sensores de gás, células de combustível e outros dispositivos relacionados. Venenos podem bloquear os locais de adsorção ou induzir a reconstrução de fase; o último caso pode ser induzido pelos venenos formando complexos com, por exemplo, espécies de oxigênio para um eletrólito, e possivelmente seguindo pela dessorção do complexo. Isso pode impedir que certos mecanismos ocorram, pois dependem da presença daquele oxigênio, desse modo inibindo o dispositivo ou a catálise de ser executada adequadamente.

### BREVE SUMÁRIO

As modalidades da presente invenção referem-se ao aumento de campo elétrico de reações químicas e/ou eletroquímicas. Um campo elétrico pode ser produzido e formado para alterar a adsorção de gás e outras reações químicas para várias aplicações. O campo elétrico gerado pode ser provido usando eletrodos de campo elétrico, que são superfícies condutivas adequadamente polarizadas de modo a gerar um campo elétrico. Certas modalidades da presente invenção podem ser aplicadas aos sensores de gás, células de combustível e outros dispositivos eletroquímicos. Em adição, certas modalidades podem ser usadas para aumentar o desempenho de reações promovidas eletroquimicamente (NEMCA) e quaisquer outras rea-

ções de catálise geral envolvendo pelo menos uma espécie gasosa, tal como, por exemplo, oxidação de etileno. Eletrodos de campo elétrico dispostos de acordo com uma modalidade da presente invenção podem também ser aplicados a dispositivos não eletroquímicos, tal como sensores de gás que não utilizam um eletrólito.

Em uma modalidade, os eletrodos de campo elétrico podem ser aplicados a um sensor de gás. Os eletrodos de campo elétrico podem ser dispostos para aumentar a sensibilidade, seletividade e o tempo de resposta no sensor de gás.

Em uma modalidade, os eletrodos de campo elétrico podem ser posicionados para aplicar um campo elétrico paralelo a um eletrodo de detecção do sensor de gás.

Em uma outra modalidade, os eletrodos de campo elétrico podem ser aplicados a um sensor de gás para formar o perfil de campo elétrico. Em tal modalidade, os eletrodos de campo elétrico podem ser posicionados com relação aos eletrodos de detecção do sensor de gás para aplicar um perfil de campo elétrico desejado com relação às localizações específicas em um dispositivo ou suporte de catálise. Os campos elétricos podem ser formados para serem perpendiculares, paralelos ou qualquer ângulo entre os mesmos com relação a uma zona de reação local particular ou todos os dispositivos. Em adição, as tensões relativas dos campos elétricos em regiões diferentes do dispositivo podem ser diferentes. Em uma modalidade adicional, os eletrodos de campo elétrico podem ser aplicados a um sensor de gás incorporando um eletrodo de referência de ar.

Em uma modalidade, eletrodos de campo elétrico podem ser aplicados a uma célula de combustível. Os eletrodos de campo elétrico podem ser usados para estabilizar/desestabilizar complexos adsorvidos em uma superfície e remover ou inibir a construção de venenos a partir de uma superfície de célula de combustível.

Os eletrodos de campo elétrico dispostos de acordo com uma modalidade da presente invenção podem ser aplicados para alterar os campos localizados que existem em torno de uma região de camada dipolar em

um sistema eletroquímico usando os campos elétricos gerados externamente.

Os "eletrodos de campo elétrico" podem ser usados para aumentar as reações químicas/eletroquímicas e o desempenho em vários dispositivos e aplicações. Tais "eletrodos de campo elétrico" podem ser efetivamente e ativamente formados para obter um desempenho aumentado. Em modalidades para dispositivos eletroquímicos, pouca ou nenhuma corrente ou carga (iônica ou eletrônica) é introduzida na interface de metal/eletrolito ou semicondutor/eletrolito. Adicionalmente, os tais "eletrodos de campo elétrico" podem incorporar qualquer outra estrutura ou componente do dispositivo que tem pelo menos um propósito adicional outro do que para contribuir a forma do campo elétrico.

A tensão pode ser aplicada com uma bateria ou outra fonte de tensão onde mais de uma fonte de tensão pode ser usada se desejado, um ou mais sinais de tensão podem ser distribuídos com um microcontrolador, multiplexador, divisor de tensão (resistiva) e/ou outros dispositivos para aplicar diferentes amplitudes de tensão ou esquemas de polarização para vários "eletrodos de campo elétrico".

Existem numerosas técnicas que podem ser empregadas na fabricação desses dispositivos. Dispositivos múltiplos podem ser feitos simultaneamente e separados por vários meios após a fabricação. Adicionalmente, essas e outras técnicas podem ser usadas para depositar catálise nos suportes de catálise aumentadores de campo elétrico. Qualquer combinação das seguintes técnicas ou outras técnicas conhecidas por aqueles versados na técnica podem ser usadas:

- i) Fabricação em múltiplas camadas  
folha cerâmica, serigrafia;
- ii) Abordagem bottom up (aditiva)  
métodos de escrita direta (por exemplo, deposição com base em pulverização ou bomba), revestimento por imersão, revestimento por rotação, sinterização a laser;
- iii) Abordagem por múltiplas etapas (subtrativa)

microfabricação usando fotolitografia e outras técnicas usadas na fabricação de microeletrônicos e de sistemas microeletrônico-mecânico (MEMS), fabricação subtrativa com base em elétron e laser, microusinagem a laser;

5 iv) Métodos de fixação por fio e metalização

metais usados para a metalização ou fixação por fio são preferencialmente capazes de resistir a ambientes críticos, adesão por fio (por exemplo, fio de Au ou Pt), brazagem e/ou qualquer outro método de fixação por fio. Metalização diferente pode existir em camadas múltiplas e conectando um ao outro por meios que existem entre camadas;

10 v) Embalagem de dispositivo

técnicas de embalagem novas ou padrão e projetos de componentes eletrônicos e/ou sensores de alta temperatura (ou qualquer outro) podem ser usados com esse dispositivo; e

15 vi) Deposição de catálise

materiais de catálise podem ser depositados em suportes usando qualquer método, tal como revestimento de rotação, revestimento por imersão ou pulverização térmica.

As modalidades da presente invenção podem ser direcionadas para o desempenho aperfeiçoado de sensores de gás, células de combustível e outros dispositivos eletroquímicos ou não eletroquímicos, reações de catálise aumentada em processamento químico e conversores catalíticos aperfeiçoados. As modalidades podem ser obtidas em custo mais baixo, produtividade aumentada, eficiência e ou acuidade dependendo da aplicação, incluindo fabricantes de automóveis, companhias de sensores, companhias de equipamentos elétricos e/ou companhias de fabricação química.

### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As figuras 1A a 1C ilustram um sensor de gás plano de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 1A ilustra uma vista em corte transversal do sensor de gás plano com campo elétrico aplicado paralelo aos eletrodos de detecção de acordo com uma modalidade da presente invenção, a figura 1B ilustra uma vista superior do sensor de gás plano da

figura 1A e a figura 1C ilustra uma vista inferior do sensor de gás plano da figura 1A.

As figuras 2A a 2C ilustram um sensor de gás plano de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 2A ilustra uma vista em corte transversal do sensor de gás plano com eletrodos de campo elétrico para ativamente formar o campo elétrico de acordo com uma modalidade da presente invenção, a figura 2B ilustra uma vista superior do sensor de gás plano da figura 2A e a figura 2C ilustra uma vista inferior do sensor de gás plano da figura 2A.

As figuras 3A a 3B ilustram gráficos comparando as mudanças na sensibilidade de NO e NO<sub>2</sub> com e sem o uso de eletrodos de campo elétrico (esquema 1 de polarização, Tabela 2) para uma variedade de temperaturas ambientes.

As figuras 3C a 3D ilustram os resultados da sensibilidade de NO e NO<sub>2</sub> para o esquema 1 de polarização (Tabela 2) com polarização de campo negativa (-) em 500°C aplicada na modalidade ilustra nas figuras 2A a 2C.

A figura 3E ilustra a resposta do sensor para NO e NO<sub>2</sub> em 500°C para o esquema 2 de polarização (Tabela 2) aplicado na modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C.

A figura 3F ilustra os resultados de NO<sub>2</sub> para o esquema 3 de polarização (Tabela 2) aplicado na modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C, onde somente as camadas de condução 11 e 19 no lado La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> do dispositivo são mudadas; as outras camadas de condução são deixadas imutáveis.

A figura 3G ilustra os resultados NO para o esquema 3 de polarização (Tabela 2) aplicado na modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C, onde somente as camadas de condução 11 e 19 no lado La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> do dispositivo são mudadas; as outras camadas de condução são deixadas imutáveis.

A figura 3H ilustra os resultados para o esquema 4 de polarização (Tabela 2) aplicado na modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C.



As figuras 4A a 4D ilustram gráficos de campo elétrico de três diferentes campos elétricos de forma ativa usando o sensor plano de acordo com a modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C.

5 As figuras 5A e 5C ilustram um sensor de gás plano de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 5A ilustra uma vista em corte transversal do sensor de gás plano com o eletrodo de referência de ar de acordo com uma modalidade da presente invenção, a figura 5B ilustra uma vista superior do sensor de gás plano da figura 5A, e a figura 5C ilustra uma vista inferior do sensor de gás plano da figura 5A.

10 As figuras 6A e 6B ilustram comparações de espectrometria de massa das mudanças nas concentrações de  $\text{NO}_x$  saindo do material de semicondução para várias voltagens de campo aplicadas durante a exposição das composições de alimentação de gás  $\text{NO}$  ou  $\text{NO}_2$  de 650 ppm em várias temperaturas, de acordo com a modalidade ilustrada nas figuras 5A a 5C.

15 As figuras 6C e 6D ilustram gráficos de sensibilidade do sensor de gás plano de acordo com a modalidade nas figuras 5A a 5C para  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  e as mudanças correspondentes nas concentrações de  $\text{NO}_x$  durante a composição de alimentação de 650 ppm, todos em  $450^\circ\text{C}$ . A figura 6C ilustra um gráfico de sensibilidade e níveis de  $\text{NO}_x$  para um sensor exposto ao  $\text{NO}$ ,  
20 e a figura 6D ilustra um gráfico de sensibilidade e níveis de  $\text{NO}_x$  para um sensor exposto ao  $\text{NO}_2$ .

A figura 7A ilustra uma vista esquemática de uma amostra usada para testes de dessorção de temperatura programada (TPD).

25 As figuras 7B a 7E ilustram gráficos de perfis de dessorção. As figuras 7B e 7C ilustram perfis de dessorção para  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  medidos, respectivamente, com adsorção inicial de  $\text{NO}$  em  $300^\circ\text{C}$ , de acordo com uma modalidade da presente invenção, e as figuras 7D e 7E ilustram perfis de dessorção para  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  medidos, respectivamente, com adsorção inicial de  $\text{NO}_2$  em  $300^\circ\text{C}$  de acordo com uma modalidade da presente invenção.

30 As figuras 8A a 8F ilustram outras configurações possíveis para dispositivos (incluindo sensores de gás) utilizando aumento de campo elétrico. A figura 8A ilustra uma vista superior de um substrato (eletrólito ou outro

material), com cada um dos eletrodos de detecção circundado com um número de "eletrodos de campo elétrico" formando uma forma de anel pontilhado em torno dos eletrodos de detecção. A figura 8B ilustra uma vista em corte transversal da 8A, com os eletrodos de detecção e os "eletrodos de campo elétrico" exibidos em uma superfície e as estruturas de aquecedor (serpentina ou outro padrão) em uma segunda superfície. A figura 8C ilustra a seção transversal de 8A, mas agora com os "eletrodos de campo elétrico" e as estruturas de aquecedor embutidas dentro do substrato, e uma nova camada (eletrólito ou outro material) entre o substrato e os eletrodos de detecção.

As figuras 8D e 8E ilustram seções transversais de 8A, com estruturas de aquecedor embutidas no substrato e a segunda camada entre o substrato e os eletrodos de detecção; os eletrodos de campo elétrico agora formam formas do tipo placa ao invés de uma disposição de pontilhada. Adicionalmente, 8D ilustra a estrutura que cria uma cavidade acima de cada um dos eletrodos de detecção; os eletrodos de campo elétrico são fixados ao lado interno dessa estrutura. A figura 8E ilustra uma estrutura criando uma cavidade similar, mas com os eletrodos de campo elétrico na parte superior dessa estrutura.

As figuras 8F a 8H ilustram diversas configurações adicionais de dispositivos utilizando os aumentadores de campo elétrico. A figura 8F ilustra a vista superior da modalidade com duas camadas retangulares na parte superior do substrato contendo pelo menos dois eletrodos de detecção cada. Diversos eletrodos de campo elétrico circundando cada uma dessas camadas retangular em uma disposição pontilhada. A figura 8G ilustra uma seção transversal de 8F, com camadas retangulares e eletrodos de detecção correspondentes e eletrodos de campo elétrico. Estruturas de aquecimentos são ilustradas na superfície inferior. A figura 8H ilustra uma outra modalidade possível onde uma das regiões retangulares com eletrodos de detecção na parte superior é substituída com um material sensível a gás em contato com o substrato. Os contatos elétricos são feitos desse material em duas placas. O restante dessa modalidade é o mesmo que em 8G.

As figuras 9A a 9C ilustram um dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 9A ilustra uma vista em corte transversal do dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) com eletro-

5 dos de campo elétrico de acordo com uma modalidade da presente invenção, a figura 9B ilustra uma vista superior do dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) da figura 9A, e a figura 9C ilustra uma vista inferior do dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) da figura 9A.

10 As figuras 10A a 10C ilustram um dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 10A ilustra uma vista em corte transversal do dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) com eletrodos de campo elétrico em uma configuração plana de acordo com uma

15 modalidade da presente invenção. A figura 10B ilustra uma vista superior do dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) da figura 10A, e a figura 10C ilustra uma vista inferior do dispositivo eletroquímico (por exemplo, uma célula de combustível) da figura 10A.

As figuras 11A a 11C ilustram um leito de catálise de acordo com uma modalidade da presente invenção. A figura 11A ilustra uma vista em corte transversal do leito de catálise usado para processos de catálise de acordo com uma modalidade da presente invenção, a figura 10B ilustra uma vista superior da forma cilíndrica poligonal do leito de catálise da figura 11A, e a figura 11C ilustra uma representação das partículas de catálise.

## 25 DESCRIÇÃO DETALHADA

As modalidades da presente invenção referem-se aos aumentos nas reações químicas e aos processos associados através do uso de campos elétricos especificamente criados (ou "formados") ao redor de dispositivos ou localizações de reação ou processos. Os campos elétricos formados

30 podem ser usados para melhorar o desempenho em diversas aplicações, incluindo o uso em sensores de gás, células de combustível e outros dispositivos eletroquímicos, tal como, por exemplo, membranas de separação de

hidrogênio. Os campos elétricos formados podem também ser usados para aumentar o desempenho de reações eletroquímicas "promovidas" tal como a modificação eletroquímica não farádica de atividade catalítica (NEMCA), que são conhecidas para aumentar as taxa catalíticas através de polarização  
5 direta de uma célula eletroquímica. Em adição, o campo elétrico "formado" pode ser usado para aumentar qualquer reação catalítica geral envolvendo espécies gasosas. Por exemplo, gás de reforma e conversão catalítica geral podem ser aperfeiçoados. Isso inclui desempenho aumentado em outros dispositivos não eletroquímicos, tal como sensores de gás do tipo resistivo,  
10 ou aplicações tal como separação de gás, que dependem ou utilizam adsorção de gás ou reações catalíticas para alguns propósitos.

De acordo com as modalidades da presente invenção, um campo elétrico pode ser usado para modificar a adsorção de gás e as reações químicas para aplicações diversas. O campo elétrico pode ser gerado quando uma voltagem é aplicada entre (pelo menos) duas superfícies. Também  
15 tensões múltiplas podem ser aplicadas. Nenhuma dessas superfícies necessita ser local ao dispositivo. Uma dessas superfícies pode ser o terra. Um elemento condutivo que é propositalmente polarizado com a tensão aplicada de modo a gerar um campo elétrico pode ser chamado de um "eletrodo de  
20 campo elétrico".

Um campo elétrico externo gerado indiretamente é criado em uma forma que não resulta na passagem de corrente (eletrônica ou iônica) através de um dispositivo. No campo elétrico gerado indiretamente, a corrente é bloqueada por um isolador, como no caso de um capacitor e pelo material que não conduz íons.  
25

Um campo elétrico gerado diretamente, contudo, é criado quando um metal ou semicondutor tem uma tensão diretamente aplicada ao mesmo, desse modo a corrente elétrica flui através do material. Este também é o caso quando uma célula eletroquímica é diretamente polarizada,  
30 exceto quando, na interface entre o eletrólito e o metal ou eletrodo semicondutor, a corrente proporciona elétrons para que ocorra a reação eletroquímica ao invés de passar através do dispositivo.

No caso de uma célula eletroquímica, um campo elétrico gerado indiretamente não resulta na carga alcançando o eletrólito ou eletrodos construindo a célula. Contudo, um campo gerado diretamente proporciona a carga para a interface do metal ou semicondutor e o eletrólito.

5 De acordo com certas modalidades da presente invenção, outras partes do dispositivo ou suporte de catálise podem participar, tanto diretamente quanto indiretamente, na geração do campo elétrico. Um exemplo da participação direta é onde a tensão ou corrente é diretamente aplicada a uma célula como no caso de NEMCA. Um exemplo de participação indireta é  
10 onde o campo "natural" existe no material.

As modalidades da presente invenção proporcionam uma formação ativa de um campo elétrico. Durante a formação ativa, a distribuição do campo elétrico pode ser feita uniforme ou não uniforme, e pode ser efetivamente e ativamente "formada" para qualquer perfil desejado (contorno) com  
15 relação às localizações específicas no dispositivo ou suporte de catálise (por exemplo, zonas de reação local) ou para todo o dispositivo/suporte. Os campos elétricos podem ser perpendiculares, paralelos, ou qualquer ângulo entre os mesmos, com relação às zonas de reação local ou de todo o dispositivo/suporte. Os campos elétricos podem também penetrar qualquer ponto  
20 dentro do dispositivo. Adicionalmente, as forças do campo em vários pontos no dispositivo/suporte podem diferir.

Os eletrodos de campo elétrico podem ser colocados em qualquer número e/ou disposição em torno das zonas de reação local ou de todo o dispositivo/suporte. Os "eletrodos de campo elétrico" únicos ou múltiplos  
25 podem ser usados em qualquer tempo desejado. Diferentes materiais em camada podem ser usados para diferentes "eletrodos de campo elétrico" para compatibilidade com materiais circundantes. Os "eletrodos de campo elétrico" podem ser providos como exemplos únicos ou múltiplos de isolamento, condução e camadas de revestimento. O número de cada tipo de  
30 camada para um dado "eletrodo de campo elétrico" não necessita ser o mesmo que o número de camadas em outros "eletrodos de campo elétrico". Os "eletrodos de campo elétrico" podem ser embutidos em ou na superfície

de um dispositivo. Os "eletrodos de campo elétrico" podem existir em cavidades especialmente designadas dentro do dispositivo/suporte e podem incorporar folgas entre os segmentos.

5 A camada de isolamento para um eletrodo de campo elétrico atua como uma barreira para o fluxo de carga (isto é, eletrônica ou iônica) através de áreas de um dispositivo, catálise ou suporte de catálise (isto é, um substrato segurando a catálise) onde tal corrente é indesejada. A camada pode, mas não necessita, participar nas reações químicas e/ou eletroquímicas.

10 A camada condutora do eletrodo de campo elétrico atua como uma trajetória para a carga para alcançar a camada de isolamento (bloquear) a partir da fonte de carga (por exemplo, fornecimento de energia). A camada condutora pode, mas não necessita, participar nas reações químicas e/ou eletroquímicas. A camada condutora pode ser formada de materiais de  
15 condução, tal como ouro (Au).

A camada de revestimento, ou cobertura, de um eletrodo de campo elétrico atua para manter o gás de adsorção na camada condutora de um eletrodo de campo elétrico. A camada de revestimento também atua para adicionalmente (mecanicamente) garantir a camada condutora e a  
20 camada de isolamento para o substrato. A camada de revestimento pode, mas não necessita participar nas reações químicas e/ou eletroquímicas. A camada de revestimento pode, mas não necessita, ser formada de materiais de isolamento.

Um eletrodo de campo elétrico pode tomar a forma de qualquer  
25 forma geométrica, tal como quadrado ou círculo, incluindo variações em espessura e outras dimensões. A geometria de várias camadas de eletrodo de campo elétrico e tipos de camadas pode, mas não necessita, ser diferente uma da outra.

A carga aplicada por qualquer "eletrodo de campo elétrico" dado  
30 pode ser positiva ou negativa, um "eletrodo de campo elétrico" pode alternativamente ser aterrado ou deixado flutuante. A "direção" do campo elétrico pode ser alterada pela mudança na localização de cargas positivas ou nega-

tivas, ou pela mudança de qual dos "eletrodos de campo elétrico" será aterrado ou deixado flutuante.

Uma tensão fixa (CC) de qualquer amplitude ou sinal pode ser aplicada aos "eletrodos de campo elétrico". A tensão fixa nos "eletrodos de campo elétrico" pode ser diferente de ou pode ser a mesma como toda (ou alguma) dos outros "eletrodos de campo elétrico". Para qualquer dado "eletrodo de campo elétrico" a tensão aplicada pode ser comutada entre esquemas de polarização "constante" ou "pulsada". Para um dado "eletrodo de campo elétrico" a tensão aplicada pode ser comutada entre esquemas de polarização "constante" (tensão CC) e (tensão CA).

Os campos elétricos pulsados (tensão CC) podem ser gerados em pontos diferentes no tempo com amplitude e período fixo ou variado. Nesse esquema, os campos elétricos são pulsados pela aplicação e remoção da tensão (CC) aplicada a partir de todos ou de alguns dos "eletrodos de campo elétrico". O período e/ou amplitude dos pulsos pode, mas não necessita, ser a mesma para diferentes "eletrodos de campo elétrico". Para qualquer um dado "eletrodo de campo elétrico" a tensão aplicada pode ser comutada entre esquemas de polarização "pulsada" ou "constante". Para qualquer um dado "eletrodo de campo elétrico" a tensão aplicada pode ser comutada entre esquemas de polarização "pulsada" (tensão CC) e (tensão CA).

Em algumas modalidades, uma tensão variando no tempo (por exemplo, senoidal) pode ser aplicada para os "eletrodos de campo elétrico". Para um dado "eletrodo de campo elétrico" a tensão aplicada pode ser comutada entre esquemas de polarização (tensão CA) e (tensão CC).

A corrente e a tensão de qualquer um dos "eletrodos de campo elétrico" podem ser medidas por vários meios em qualquer tempo para assegurar que elas continuem a trabalhar durante a operação do dispositivo ou da catálise.

Pela manipulação do campo elétrico usando eletrodos de campo elétrico de acordo com as modalidades da presente invenção, certos mecanismos podem ter levado vantagem no desempenho aumentado em catálise

e dispositivo de estado sólido envolvendo gases. O aumento de campo elétrico pode resultar em mudanças nas frequências dos modos de dobramento molecular das adesões de adsorvatos intramoleculares ou de adesões de adsorvatos de superfície. Esses mecanismos eletrostáticos podem resultar em mudanças de ângulos de adesão e ou em comprimentos de adesão. Em 5  
adição, a polarização e a estabilização resultante, alinhamento ou mudanças em orientação dos átomos de superfície ou de átomos brutos ou em adsorvatos (que podem ser espécies polares) podem também ocorrer.

Os mecanismos químicos podem incluir modificações orbitais e 10  
na quantidade de doação/retrodoação. Essas podem ser mudanças na densidade de elétron de superfície e/ou adsorvente e mudanças na Repulsão Pauli, que pode afetar a estabilidade de formação complexa (para espécies carregadas e não carregadas). Esses mecanismos químicos podem mudar a força da adesão de adsorventes intramolecular ou adesão de adsorvente de 15  
superfície.

Em algumas circunstâncias, o campo elétrico pode resultar tanto em mecanismos eletrostáticos quanto químicos. Pode ter contribuição igual para ambos os mecanismos, ou um pode ser mais dominante do que o outro. Em 20  
adição, ambos os mecanismos eletrostáticos e químicos podem também alterar as interações laterais entre os adsorventes em uma camada adsorvida.

Em outras circunstâncias o campo elétrico pode induzir mudanças nos níveis Fermi dos materiais envolvidos no dispositivo ou processo, desse modo mudando as propriedades absorptivas e ou catalíticas de alguns 25  
ou de todos os materiais.

As mudanças resultantes para um sistema após o aumento do campo elétrico podem induzir diversos efeitos diferentes. Um efeito é a alteração das trajetórias da reação. Por exemplo, novas trajetórias de reação podem se tornar disponíveis como resultado do aumento do campo elétrico. 30  
Isso pode permitir aperfeiçoamento nas taxas catalíticas, concentrações de subprodutos, ou novos subprodutos juntos. As cinéticas de uma reação podem ser mudadas para abrir novas trajetórias de reação, ou abaixar (ou ele-



var) a temperatura requerida para as reações ocorrerem.

Um outro efeito é a alteração dos processos de adsorção/dessorção ou dissociativo/recombinante. Por exemplo, a adsorção de inibidores de reação (ou "venenos") pode ser impedida de acumular ou induzir para desadsorver em uma forma desejável. Promotores de reação (por exemplo, coadsorventes que aumentam as reações) podem ser atraídos pelo campo elétrico entre si ou em locais de reação específicos. Em adição, reações desejadas podem ser aceleradas ou as reações indesejadas podem ser retardadas. Os campos elétricos podem afetar as temperaturas nas quais esses processos ocorrem e pode estabilizar ou desestabilizar esses processos.

Relaxamentos ou reconstruções de superfície podem ser mudados para diminuir (ou aumentar) as temperaturas. Processos antigos de relaxamento ou de reconstruções podem ser impedidos ou novos podem ser disponibilizados. Em uma modalidade, "eletrodos de campo elétrico" podem ser usados para impedir a reconstrução de fase pela renovação da superfície com, por exemplo, espécies de oxigênio que foram perdidas como resultado do envenenamento, e subsequentemente resultam em novas fases de superfície sendo formada.

O aumento de campo elétrico pode aumentar ou diminuir a velocidade de difusão de certas espécies, resultando em mudanças para uma reação. A colisão de moléculas de gás da fase gasosa pode também ser mudada se o campo elétrico tiver efeitos de longo termo, isso pode alterar a forma com a qual uma reação acontece.

O campo elétrico pode resultar em mudanças na termodinâmica de um sistema, que frequentemente executa uma parte importante em como as reações prosseguem. Nos dispositivos ou aplicações onde as reações dependem da termodinâmica de várias espécies ou complexos, os "eletrodos de campo elétrico" podem mudar o equilíbrio para obter novas reações e/ou complexas, ou para mudar a temperatura na qual tais reações ocorrem.

Em adição, pode ser possível afetar a fase de gás de tal forma que os processos mencionados acima são alterados.

Consequentemente, o campo elétrico gerado com os "eletrodos de campo elétrico" pode ser efetivamente "formado" para produzir o perfil de campo desejado no dispositivo/suporte ou em localizações específicas no dispositivo/suporte. Adicionalmente, o campo elétrico formado pode ser ativamente mudado com o tempo, se desejado.

O campo elétrico gerado com os "eletrodos de campo elétrico" pode ser usado para propositalmente (ou intencionalmente) "forçar" a adsorção, dessorção ou reações específicas.

O campo elétrico gerado com os "eletrodos de campo elétrico" pode ser usado para inverter os efeitos do envenenamento pelos inibidores.

O campo elétrico gerado com os "eletrodos de campo elétrico" pode ser usado para atrair os promotores de reação.

O campo elétrico gerado com os "eletrodos de campo elétrico" pode ser usado para aumentar o desempenho em dispositivos eletroquímicos (por exemplo, sensores de gás e células de combustível), dispositivos não eletroquímicos (por exemplo, sensores de gás que não utilizam um eletrólito), e reações catalíticas em geral (por exemplo, oxidação de etileno) ou reações eletroquimicamente aumentadas (por exemplo, NEMCA).

Os eletrodos de campo elétrico podem ser usados para aumentar tais características como sensibilidade, seletividade e tempo de resposta em um sensor de gás. Os "eletrodos de campo elétrico" podem ser incorporados em uma disposição de sensor de gás, que tem outras características de aumento de desempenho, tal como aquecedores embutidos, etc. A disposição do sensor de gás pode ter um número múltiplo de eletrodos e pode ser usada para detectar uma multiplicidade de gases. Os eletrodos de detecção em uma tal disposição de sensor de gás pode estar no mesmo ambiente de gás e pode, mas não necessita, incluir uma referência de ar ou outro tipo de eletrodo de referência.

Em um sistema eletroquímico, campos localizados existem em torno de uma região conhecida como a camada dipolar. Essa região é importante para o caminho no qual as reações eletroquímicas ocorrem em tais sistemas. Pelo uso de campos elétricos externos gerados com os "eletrodos

de campo elétrico", esses campos elétricos "naturais" podem ser alterados. O controle direto do campo pode resultar em mudanças desejáveis para o sistema. O NEMCA pode ser limitado no controle do campo elétrico que resulta de uma polarização direta, conforme as polarizações diretas aumentadas podem resultar no aquecimento e/ou decomposição Joule dos eletrólitos ou eletrodos. Contudo, o limite do campo elétrico produzido com os "eletrodos de campo elétrico" tem provavelmente muitas vezes uma amplitude maior.

Os "eletrodos de campo elétrico" podem ser usados em um sensor de gás para mudar a sensibilidade, a seletividade e o tempo de resposta do dispositivo. Os "eletrodos de campo elétrico" podem também ser usados para alterar as reações catalíticas como demonstrado pelos seus efeitos na composição de gás saindo do dispositivo e espécies que existem na superfície do dispositivo.

Certas modalidades da presente invenção podem envolver medidores de potência, medidores de impedância (resistiva e/ou capacitiva) ou sensores de gás medidores de amperagem.

As figuras 1A a 1C ilustram uma modalidade para a aplicação de um campo elétrico usando eletrodos de campo elétrico que são paralelos aos eletrodos de detecção de um sensor de gás. Referência é feita à figura 1A, que ilustra um corte transversal da modalidade de campo paralelo para as aplicações de sensor de gás de acordo com uma modalidade da presente invenção, os eletrodos de detecção 1 e 2 podem ser fixados ao substrato 3. O substrato 3 pode ser um eletrólito ou outro material. Em uma modalidade específica onde o substrato 3 é formado do eletrólito, o substrato pode ser formado de zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Em uma modalidade, os eletrodos de detecção 1 e 2 podem ser formados do mesmo material. Contudo, em outras modalidades, os eletrodos de detecção 1 e 2 podem ser formados de materiais diferentes. Por exemplo, em uma modalidade específica, o primeiro eletrodo de detecção 1 pode ser formado de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , e o segundo eletrodo de detecção 2 pode ser formado de platina (Pt). Uma célula eletroquímica é formada quando o primeiro eletrodo 1 e o segundo eletro-

do 2 estão em contato com o substrato 3, quando o substrato 3 é um eletrólito.

Os eletrodos de detecção 1 e 2 podem ser providos em um único ambiente de gás. No lado oposto do eletrólito sólido 3 a partir dos primeiro e segundo eletrodos de detecção 1 e 2, os eletrodos de campo elétrico podem ser providos para aplicar um campo elétrico paralelo, um primeiro eletrodo de campo elétrico 6 e um segundo eletrodo de campo elétrico 8 podem ser providos correspondendo ao primeiro eletrodo de detecção 1. Um terceiro eletrodo de campo elétrico 7 e um quarto eletrodo de campo elétrico 9 podem ser providos correspondendo ao segundo eletrodo de detecção 2. Em uma modalidade específica, um primeiro isolador 4 pode ser provido abaixo dos primeiro e segundo eletrodos de campo elétrico 6 e 8 e do eletrólito sólido 3, e um segundo isolador 5 pode ser provido entre os terceiro e quarto eletrodos de campo elétrico 7 e 9 e o eletrólito sólido 3. Os primeiro e segundo isoladores 4 e 5 podem ser formados de, por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os eletrodos dos eletrodos de campo elétrico podem ser formados de um material condutivo. Por exemplo, os eletrodos podem ser forjados em ouro (Au). Uma camada de revestimento pode ser provida em cada um dos eletrodos de campo elétrico para o isolamento e a adesão aperfeiçoada. As camadas de revestimento podem ser formadas de, por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As camadas de isolamento 4 e 5 podem permitir que as camadas de condução dos eletrodos de campo elétrico 6 e 7 não entrem em contato com o substrato 3. Se o substrato 3 é selecionado para ser um eletrólito, então as camadas de isolamento 4 e 5 e as camadas de condução 6 e 7, não são consideradas parte da célula eletroquímica.

A figura 1B ilustra a superfície superior do ambiente de campo paralelo ilustrado na figura 1A, com um eletrodo de detecção 1 e o eletrodo 2 posicionado no substrato 3. Os condutores metálicos ou outras metalizações (não ilustradas) podem ser fixados aos eletrodos de detecção em muitas formas. Para a aplicação do sensor esses condutores podem ser usados para transmitir informação com relação ao campo eletromotivo (EMF) no eletrodo para um dispositivo de medição.

A figura 1C ilustra a superfície inferior da modalidade de campo paralelo ilustrada na figura 1A, com a camada de isolamento 4 e as camadas de condução 6 e 8 fazendo dois "eletrodos de campo elétrico". Os condutores metálicos (não ilustrados) podem ser fixados aos eletrodos de campo elétrico de muitas maneiras.

Diferentes "esquemas de carregamento" podem ser usados para alcançar variações no sensor de gás, como sensibilidade, seletividade, tempo de resposta, etc. Isso é feito pelo acúmulo de carga positiva (+) ou negativa (-) através de uma tensão aplicada em qualquer uma das camadas de condução 6 até 9.

Como ilustrado na Tabela 1 abaixo, existem um número de diferentes "esquemas de carga" cada um resultando em uma distribuição de campo elétrico diferente no dispositivo, e então uma modificação diferente do comportamento de sensor.

**Tabela 1**

#	Camada condutora 6	Camada condutora 7	Camada condutora 8	Camada condutora 9
1	Carga (+) (-)	flutuante	flutuante	flutuante
2	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	flutuante	flutuante
3	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)
4	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)
5	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)
6	Carga (+) (-)	terra	flutuante	Carga (+) (-)
7	Etc.	Etc.	Etc.	Etc.

Como discutido aqui, os eletrodos de campo elétrico podem ser usados para "formar" o perfil de campo em um dispositivo. Essa técnica foi testada em um dispositivo de sensor de gás e modelada para ilustrar como o perfil de campo pode mudar durante a "formação".

As figuras 2A a 2C ilustram uma modalidade para aplicar um campo elétrico formado para os eletrodos de detecção de um sensor de gás plano.

Com referência à figura 2A, que ilustra um corte transversal da modalidade de campo formado para aplicações de sensor de gás, eletrodos

de detecção 13 e 17 podem ser fixados a um substrato 24. O substrato 24 pode ser um eletrólito ou outro material. Em uma modalidade específica onde o substrato 3 é formado de eletrólito, o substrato pode ser formado de YSZ. Conforme descrito com relação à modalidade ilustrada nas figuras 1A a 1C, os eletrodos de detecção podem ser formados do mesmo material ou de material diferente. Por exemplo, o primeiro eletrodo de detecção 13 pode ser formado de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  e o segundo eletrodo de detecção 17 pode ser formado de Pt. Se o substrato 24 é um eletrodo, então o primeiro eletrodo de detecção 13, o segundo eletrodo de detecção 17, e o substrato 24, fazem uma célula eletroquímica. Os eletrodos de detecção 13 e 17 podem ser providos em um único ambiente de gás.

Os eletrodos de campo elétrico podem ser providos em posições no eletrólito sólido 24 para aplicar um campo elétrico ativamente formado. Um primeiro eletrodo de campo elétrico 11 pode ser provido em uma forma de anel ao redor do primeiro eletrodo de detecção 13, e um segundo eletrodo de campo elétrico 15 pode ser provido em uma forma de anel ao redor do segundo eletrodo de detecção 17. Um terceiro eletrodo de campo elétrico 19 pode ser provido no lado oposto do eletrólito sólido 24 a partir do primeiro eletrodo de detecção 13 e em uma forma de anel correspondendo ao primeiro eletrodo de campo elétrico 11, e um quarto eletrodo de campo elétrico 22 pode ser provido no lado oposto do eletrólito sólido 24 a partir do segundo eletrodo de detecção 17 e em uma forma de anel correspondendo ao segundo eletrodo de campo elétrico 15. Em uma modalidade específica, um primeiro isolador 10 pode ser provido em uma forma de anel entre o primeiro eletrodo de campo elétrico 11 e o eletrólito sólido 24, um segundo isolador 14 pode ser provido em uma forma de anel entre o segundo eletrodo de campo elétrico 15 e o eletrólito sólido 24, um terceiro isolador 18 pode ser provido em uma forma de anel entre o terceiro eletrodo de campo elétrico 19 e o eletrólito sólido 24, e um quarto isolador 21 pode ser provido em uma forma de anel entre o quarto eletrodo de campo elétrico 22 e o eletrólito sólido 24. Os primeiro, segundo, terceiro e quarto isoladores 10, 14, 18 e 21 podem ser formados de, por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os eletrodos dos eletrodos de

campo elétrico podem ser formados de um material condutivo. Por exemplo, os eletrodos podem ser formados de ouro (Au).

Uma camada de revestimento pode ser provida em cada um dos eletrodos de campo elétrico para isolamento. Em uma modalidade específica, uma primeira camada de revestimento 12 pode ser provida no primeiro eletrodo de campo elétrico 11, uma segunda camada de revestimento 16 pode ser provida no segundo eletrodo de campo elétrico 15, uma terceira camada de revestimento 20 pode ser provida no terceiro eletrodo de campo elétrico 19, e uma quarta camada de revestimento 23 pode ser provida no quarto eletrodo de campo elétrico 12. As camadas de revestimento podem ser formadas de, por exemplo,  $Al_2O_3$ . A camada de revestimento pode ser omitida se desejado, os condutores metálicos ou outras metalizações (não ilustradas) podem ser intercalados entre as camadas de condução individual e as camadas de revestimento. As camadas de condução dos eletrodos de campo elétrico não entram em contato com o substrato 24, apesar de que se desejado a camada de revestimento pode fazer isso. Se o substrato 24 é um eletrólito, então as camadas 10 até 12, 14 até 16, 18 até 20 e 21 até 23 não são parte da célula eletroquímica.

A figura 2B ilustra uma superfície superior da modalidade de campo formada com o eletrodo de detecção 13 e o eletrodo 17 fixado no substrato 24. Os condutores metálicos ou outras metalizações (não ilustradas) podem ser fixados aos eletrodos de detecção de muitas formas. Para a aplicação do sensor esses condutores são usados para transmitir informação com relação ao EMF no eletrodo para um dispositivo de medição. Eletrodos de detecção múltiplos e "eletrodos de campo elétrico" podem ser incorporados também em um tal dispositivo, fazendo do mesmo uma disposição de sensor de gás.

A figura 2C ilustra uma face inferior da modalidade de campo formado, com as camadas de isolamento 10, 14, 18 e 21, e as camadas de condução 11, 15, 19 e 22 fazendo quatro eletrodos de campo elétrico. Os condutos metálicos (não ilustrados) podem ser fixados a um dos "eletrodos de campo elétrico" (fazendo contato com as camadas de condução) de mui-

tas formas. Esses eletrodos de campo elétrico podem também ter formas geométricas que são diferentes de uma forma de anel, de fato a detecção (ou outro material ativo) pode ser formada em um anel com o eletrodo de campo elétrico em uma disposição no centro. Diferentes "esquemas de carga" podem ser usados para chegar a variações na sensibilidade do sensor de gás, seletividade, tempos de resposta, etc. Isso é feito pela acumulação de carga positiva (+) ou negativa (-) através de uma tensão aplicada em qualquer uma das camadas de condução 11, 15, 19 e 22.

Como ilustrado na Tabela 2 abaixo, existem um número de diferentes "esquemas de carga" cada um resultando em uma distribuição de campo elétrico diferentes no dispositivo, e ainda uma diferente modificação do comportamento do sensor. Os esquemas de carga 1 até 3 foram testados usando a modalidade de campo formado. Note, no esquema de carga 6, as camadas de condução 11 (e 19) e 15 (e 22) têm valores de carga diferentes (isto é, a tensão aplicada em cada uma é de uma amplitude diferente). Os outros esquemas são possíveis, mas não foram testados ainda, eles foram incluídos para ilustrar as vantagens de um dispositivo de "campo formado".

**Tabela 2**

#	Camada condutora 11	Camada condutora 15	Camada condutora 19	Camada condutora 22
1	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)
2	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)
3	Carga (+) (-)	flutuante	Carga (+) (-)	flutuante
4	flutuante	Carga (+) (-)	flutuante	Carga (+) (-)
5	Carga (+) (-)	terra	flutuante	Carga (+) (-)
6	terra	Carga (+) (-)	Carga (+) (-)	flutuante
7	Carga (+) (-) )1	Carga (+) (-) )2	Carga (+) (-) )1	Carga (+) (-) )2
8	Etc.	Etc.	Etc.	Etc.

As figuras 3A a 3H ilustram os resultados de uma modalidade de campo formado ilustrada nas figuras 2A a 2C. Os eletrodos de detecção 13 e 17 são  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  e Pt, respectivamente.

A figura 3A representa o sensor NO (potenciômetro) que resulta



da modalidade de campo formado ilustrada nas figuras 2A a 2C. Os eletrodos de detecção são Pt e  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , que foram expostos ao mesmo ambiente de gás (isto é, nenhuma referência de ar). Esse gráfico compara as condições com nenhum campo elétrico com aquela com uma polarização +1V utilizando o esquema de carga 1 em 450°C, 500°C, 550°C e 600°C. No experimento representado nessa figura, os eletrodos de campo elétrico (circundando os eletrodos de detecção Pt e  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) foram positivamente polarizados. Os "eletrodos de campo elétrico" correspondendo no lado oposto do substrato foram ambos negativamente polarizados. Em outras palavras, uma tensão foi aplicada entre os eletrodos de campo superior (potencial alto) e os eletrodos de campo inferior (potencial baixo).

A figura 3C representa o sensor  $\text{NO}_2$  que resulta na modalidade de campo formado ilustrada nas figuras 2A a 2C. Os eletrodos de detecção são Pt e  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Esse gráfico compara as condições com nenhum campo elétrico com aquelas com uma polarização de +1V usando o esquema de carga 1. No experimento representado nessa figura, os eletrodos de campo elétrico superior (circundando os eletrodos de detecção Pt e  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) foram positivamente polarizados. Os "eletrodos de campo elétrico" correspondentes no lado oposto do substrato foram ambos negativamente polarizados.

A figura 3C ilustra a resposta do sensor de estado parado da modalidade de campo formado ilustrada nas figuras 2A a 2C. Nesse caso, o esquema de carga 1 (Tabela 2) foi usado para aplicar polarização negativa (-) de forças diferentes aos "eletrodos de campo elétrico" (circundando os eletrodos de detecção Pt e  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ). Os "eletrodos de campo elétrico" correspondentes no lado oposto do substrato foram ambos positivamente polarizados.

A figura 3E ilustra as respostas de sensor NO e  $\text{NO}_2$  para o esquema de polarização 2 (Tabela 2) aplicado na modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C. Nos casos marcados coma polarização positiva, um alto potencial foi aplicado no eletrodo de campo elétrico circundando o eletrodo de detecção  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (camada condutora 11) e no eletrodo de campo elétrico no lado oposto do substrato, alinhado com o eletrodo de detecção Pt

(camada condutora 22). Simultaneamente, um baixo potencial foi aplicado no eletrodo de campo elétrico circundando o eletrodo de detecção Pt (camada condutora 15) e no eletrodo de campo elétrico no lado oposto do substrato, alinhado com o eletrodo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (camada condutora 19). Nos casos marcados coma polarização negativa (-), os potenciais alto e baixo aplicados nos eletrodos de campo elétrico foram revertidos.

As figuras 3F e 3G ilustram os resultados de sensibilidade NO e  $\text{NO}_2$  para o esquema de polarização 3 aplicado na modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C. Nesse caso, uma polarização negativa foi aplicada aos eletrodos de campo elétrico (camada condutora 11) circundando o eletrodo de detecção  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , como uma polarização positiva aplicada no eletrodo de campo elétrico correspondente no lado oposto do substrato (camada condutora 19). Os outros dois eletrodos de campo elétrico (camadas de condução 15 e 22), alinhados com o eletrodo de detecção Pt, foram deixados não polarizados (flutuando).

A figura 3H ilustra os resultados de sensibilidade NO e  $\text{NO}_2$  para o esquema de polarização 4 aplicado na modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C. Nesse caso, uma polarização positiva (ou negativa (-)) foi aplicada aos eletrodos de campo elétrico (camada condutora 15) circundando o eletrodo de detecção Pt, com uma polarização negativa (ou positiva) aplicada no eletrodo de campo elétrico correspondente no lado oposto do substrato (camada condutora 22). Os outros dois eletrodos de campo elétrico (camadas de condução 15 e 22), alinhadas com o eletrodo de detecção  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , foram deixadas não polarizadas (flutuando).

O uso de eletrodos de campo elétrico nos vários esquemas de carga da Tabela 2 com a modalidade ilustrada nas figuras 2A a 2C resultam em comportamento de detecção diferente para o sensor de gás (figuras 3A a 3H). Como ilustrado na figura 3A, para o esquema de carga 1 (Tabela 2), a resposta do sensor para o NO mudado como a polarização de campo elétrico de 1V foi aplicada. Adicionalmente, a amplitude das mudanças foi diferente conforme a temperatura ambiente variou. Contudo, quando comparado com a figura 3B, está claro que os eletrodos de campo elétrico aumentaram

a resposta de  $\text{NO}_2$  do dispositivo para quase um pouco mais. O aumento ou a redução seletiva dos mecanismos que causam a resposta do sensor podem ser muito úteis em um número de dispositivos eletroquímicos, dispositivos não eletroquímicos, e outros processos relacionados. O esquema de carga 1 (Tabela 2) apresenta resultados muito grandes (aumento de  $\sim 20\text{X}$  na sensibilidade NO e aumento  $\sim 10\text{X}$  na sensibilidade  $\text{NO}_2$ ) como ilustrado nas figuras 3C e 3D. Adicionalmente, a sensibilidade para  $\text{NO}_2$  inicia negativa e tende na direção de sensibilidade zero antes de alcançar uma resposta positiva. Ao mesmo tempo, na resposta NO somente se torna positivamente aumentada. Portanto, é possível que a seletividade NO sobre  $\text{NO}_2$  possa ser obtida.

O uso do esquema de carga 2 ilustrado na figura 3E demonstra a capacidade de um campo elétrico formado para adicionalmente aumentar um sensor de gás. Nesse caso, uma polarização de campo positiva resulta em uma resposta de  $\text{NO}_2$  aumentada com a polarização aumentada, com uma sensibilidade NO aumentada ligeiramente, mas nenhuma mudança adicional conforme a polarização aumentada. Por outro lado, a polarização de campo negativa, resulta da diminuição de sensibilidade NO em quase zero, enquanto mantendo a sensibilidade NO. De fato, para a polarização de  $-0,5\text{V}$  para os eletrodos de campo elétrico, a sensibilidade NO foi desprezível, enquanto a sensibilidade  $\text{NO}_2$  realmente aumentou.

Como ilustrado nas figuras 3F e 3G, o esquema de carga 3 (Tabela 2) resultou em mudanças similares em ambas as sensibilidades NO e  $\text{NO}_2$ , conforme a polarização de campo elétrico foi mudada. Isso sugere que esse esquema de carga pode ser usado para obter um sinal de sensor  $\text{NO}_x$  e total aumentado.

A figura 3H adicionalmente demonstra a habilidade de vários campos elétricos formados para aperfeiçoar um dispositivo em um número de formas. Nesse caso, os resultados indicam que o esquema de polarização pode resultar em uma seletividade NO devido à sensibilidade  $\text{NO}_2$  tender na direção de zero, enquanto a sensibilidade NO permanece relativamente inalterada. Adicionalmente, o fato de que resultados diferentes foram

obtidos para cada um dos esquemas de polarização de campo formado sugere que aumentos similares podem ser usados para aperfeiçoar outros dispositivos eletroquímicos, dispositivos não eletroquímicos e outros processos relacionados.

5                   A figura 4A é uma representação de um mapa de contorno de campo elétrico 25 ilustrando forças de campo relativas para a modalidade de campo formado das figuras 2A a 2C usando o esquema de carga 3. Aqui, "eletrodo de campo elétrico" 26 tem uma carga positiva, enquanto "eletrodo de campo elétrico" 28 tem uma carga negativa de amplitude igual. Os "ele-  
10   trodos de campo elétrico" 27 e 29 são deixados flutuantes. Cada contorno 25 na figura representa forças de campo diferentes movendo em afastamento da superfície do dispositivo e através do ambiente de gás circundando o dispositivo. Apesar de não ilustrado, deve ser observado que os contornos de campo também se estendem através do substrato 20 e outras partes do dis-  
15   positivo (isto é, o campo penetra no dispositivo).

                  A figura 4B é uma representação do mapa de vetor de campo elétrico 31 para o mesmo esquema de carga como foi apresentado na figura 4A. Cada seta na figura representa a direção do campo elétrico no espaço. O campo elétrico se move da região de carga positiva para a negativa. Vol-  
20   tando para a figura 4B e com referência à figura 2B, fica claro que para esse esquema de carga (no caso ideal) o campo elétrico é uniforme próximo do centro dos anéis constituindo os "eletrodos de campo elétrico" 26 e 28. Contudo, o campo não é uniforme próximo do centro dos anéis para os "eletro-  
25   dos de campo elétrico" 27 e 29. O mapa de contorno de campo elétrico e o mapa de vetor de campo elétrico nas figuras 4A e 4B, irão mudar dependendo dos valores dos diversos parâmetros (por exemplo, a tensão nos "eletro-  
30   dos de campo elétrico" e/ou do esquema de carga usado). Apesar de não mostrado, deve ser observado que os vetores de campo também se estendem através do substrato 30 e outras partes do dispositivo (isto é, o campo penetra no dispositivo). Também, deve ser notado que os efeitos de franja próximos das bordas dos eletrodos de "campo elétrico" não foram conside-  
rados no caso ideal.

A figura 4C é uma representação do mapa de vetor de campo elétrico 32 para o esquema de carga 1 da modalidade de campo formado nas figuras 2A a 2C. Aqui, os "eletrodos de campo elétrico" 33 e 34 têm uma carga positiva, enquanto os "eletrodos de campo elétrico" 35 e 36 têm uma carga negativa. Voltando para a figura 4C e com referência à figura 2C, fica claro que para esse esquema de carga (no caso ideal) o campo elétrico é uniforme próximo do centro dos anéis constituindo os "eletrodos de campo elétrico" 33, 34, 35 e 36. Adicionalmente, a direção dos vetores de campo através da metade dos anéis é a mesma para o par de anéis esquerdo (33 e 35) como é para o par de anéis direito (34 e 36). Isso é também a mesma direção que entre os dois pares de anéis (isto é, através da metade real do dispositivo, perpendicular à superfície). Também deve ser observado que a distribuição de campo nesse esquema é simétrica com relação ao dispositivo e circunda o ambiente de gás (assumindo o caso ideal e não interferência dos objetos vizinhos). Esse mapa de vetor de campo elétrico irá mudar dependendo dos valores da tensão nos "eletrodos de campo elétrico" (e se o esquema de carga muda). Apesar de não ilustrado, deve ser observado que os vetores de campo também se estendem através do substrato 37 e outras partes do dispositivo (isto é, o campo penetra no dispositivo).

A figura 4D é uma representação do mapa de vetor de campo elétrico 38 para o esquema de carga 2 da modalidade de campo formado nas figuras 2A a 2C. Aqui, os "eletrodos de campo elétrico" 39 e 42 têm uma carga positiva, enquanto os "eletrodos de campo elétrico" 40 e 41 têm uma carga negativa. Voltando para a figura 4D e com referência à figura 2C, fica claro que para esse esquema de carga (no caso ideal) o campo elétrico é uniforme próximo do centro dos anéis constituindo os "eletrodos de campo elétrico" 39, 40, 41 e 42. Adicionalmente, a direção de vetor de campo através do meio dos anéis não é a mesma para o par de anéis esquerdo (39 e 41) como é para o par de anéis direito (40 e 42); as direções são opostas uma à outra (e perpendiculares à superfície). Também deve ser observado que a distribuição de campo nesse esquema é simétrica em torno do dispositivo e circunda o ambiente de gás (assumindo o caso ideal e nenhuma in-

terferência dos objetos vizinhos). Apesar de esse último fator espelhar a situação exibida na figura 4C, o campo entre os dois pares de anéis (isto é, na metade do dispositivo) não é perpendicular a superfície, ao contrário o campo é agora paralelo à superfície. Esse mapa de vetor de campo elétrico irá  
5 mudar dependendo dos valores da tensão nos "eletrodos de campo elétrico" (e se o esquema de carga mudar). Apesar de não ilustrado, deve ser observado que os vetores de campo também se estendem através do substrato 43 e de outras partes do dispositivo (isto é, o campo penetra no dispositivo). Também, em adição as diferenças no mapa de vetor de campo entre os es-  
10 quemas de carga 2 (figura 4D) e 1 (figura 4C), não significam que a força de campo representada pelo mapa de controle para esses dois exemplos tenha sido mudada (não ilustrado).

As figuras 4A e 4D são simples modelos em 2D principalmente para representar a ideia que esquemas de cargas diferentes (e modalidades)  
15 podem permitir que o aumento de campo elétrico possa ser (ativamente) finamente sintonizado em um dispositivo ou em processo de catálise geral. A distribuição de campo, etc., pode ser diferente em um dispositivo ou processo real devido à presença dos eletrodos de detecção e de outros componentes que irão também contribuir para o campo, tornando diferente dos casos  
20 simples ilustrados. A interação eletrostática e química com o dispositivo, catálise, gás, adsorvatos, etc. irá depender desses mapas de contorno de campo e de vetores. Portanto, essas interações podem ser (ativamente) finamente sintonizadas dependendo do dispositivo ou do processo geral de catálise para uma dada aplicação.

25 A figura 5A representa uma modalidade de sensor utilizando um eletrodo de referência de ar 51. Essa modalidade foi usada para ilustrar que as reações catalíticas estão mudando durante o uso dos eletrodos de campo elétrico, conforme exibido pela alteração da composição de gás medido. As camadas de isolamento 45 e 48, as camadas de condução 46 e 49 e as ca-  
30 madas de revestimento 47 e 50 constituindo quatro "eletrodos de campo elétrico". O eletrodo de detecção 44 e o eletrodo de referência de ar 51 são fixados ao substrato (eletrólito ou outro material) 52.

A figura 5B ilustra uma superfície superior da amostra de referência de ar com a modalidade de "eletrodos de campo elétrico", com a camada de revestimento 47 ilustrada. Os condutores metálicos ou outras metalizações (não ilustradas) podem ser fixados aos eletrodos de detecção e de referência de ar em muitas formas. Para a aplicação de sensor esses condutores são usados para transmitir informação com relação ao EMF no eletrodo para um dispositivo de medição. Os eletrodos de detecção múltiplos e "eletrodos de campo elétrico" podem ser incorporados também em um tal dispositivo, constituindo uma disposição de sensor de gás.

A figura 5C ilustra uma superfície inferior da amostra de referência de ar com a modalidade de "eletrodos de campo elétrico". O eletrodo de referência de ar 51 é fixado ao substrato 52, e circundado pelo "eletrodo de campo elétrico" nessa superfície. A partir desse ponto de vista, a camada de revestimento 50 é visível.

Esse dispositivo de sensor inclui um primeiro "eletrodo de campo elétrico" na forma de anel retangular, em um lado de um eletrólito. No meio desse anel, um eletrodo de referência de ar Pt foi depositado. No lado oposto, um eletrodo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  foi fixado no eletrólito. Acima desse eletrodo foi fixado um segundo "eletrodo de campo elétrico" formado em placa. O eletrodo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  e o segundo eletrodo de campo foram expostos a uma corrente de gás ativa, enquanto o eletrodo de referência de ar Pt e o primeiro eletrodo de campo permanecem na pressão parcial de oxigênio constante (isto é, ar).

O sensor foi avaliado para concentrações múltiplas de  $\text{NO}_x$  em 3% de  $\text{O}_2$  sob uma polarização do "eletrodo de campo elétrico" de 0, 2, 5 e 8V nas direções positiva (alto potencial no lado  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) e negativa (alto potencial no lado Pt). Esses testes foram executados em temperatura de 450°C, 500°C e 550°C e repetidos duas vezes para cada condição. Os sensores sob a influência do campo elétrico foram comparados com o dispositivo não polarizado em cada temperatura, os sinais de sensor foram muito baixos em 550°C e 500°C, que resultam em pouca ou nenhuma mudança na sensibilidade com campo aplicado (não ilustrado), exceto para o ponto de ajuste de -8V com NO em 500°C. Contudo, como visto nas figuras 6A e 6B,

em todas as temperaturas, a alteração da polarização de campo produzida muda na composição de gás vindo do eletrodo de detecção  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , conforme detectado com o espectrômetro de massa. Esses gráficos foram feitos usando as composições  $\text{NO}_x$  medidas a partir de 650 ppm de composição de alimentação de NO ou  $\text{NO}_2$  das respectivas etapas de gás. Esses gráficos estão em termos de tensão de polarização de campo elétrico devido à dificuldade em assegurar que as forças de campo modelado acuradamente representem a realidade quando aplicadas às amostras feitas a mão. Como evidente em ambos os gráficos na figura 4, existem mudanças maiores nos níveis de  $\text{NO}_x$  para ambas as etapas de gás NO e  $\text{NO}_2$ . Adicionalmente, no caso das etapas de gás  $\text{NO}_2$ , um pico/ombro envolve nas curvas de  $\text{NO}_2$  (em torno de polarização de campo de -5V) conforme a temperatura aumenta.

Em 450°C, existiram mudanças significativas para ambas as sensibilidades NO e  $\text{NO}_2$  conforme o campo elétrico foi criado no dispositivo.

A sensibilidade (mV/década de  $\text{NO}_x$  em ppm) para as etapas de gás e as concentrações medidas durante a composição de alimentação de NO ou de  $\text{NO}_2$  650 ppm podem ser vistas nas figuras 6C e 6D. No caso das etapas de gás NO, a partir da região I para a II uma polarização diminuída de campo (+) resulta no aumento simultâneo de concentrações NO e  $\text{NO}_2$  sem muita mudança na sensibilidade. Na região II, uma transição a partir da polarização de campo (+) e (-) ocorrida com o resultado de uma diminuição aguda no NO medido e uma diminuição mais gradual no  $\text{NO}_2$ . Essa diferença na mudança das espécies de concentração aparece como tendo causado a sensibilidade diminuir ao ir da região II para a III. Com uma diminuição adicional na polarização de campo (-) resultou em uma diminuição continuada nos níveis de  $\text{NO}_2$  com nenhuma mudança essencialmente no NO. Isso foi obtido com um aumento dramático na sensibilidade NO do dispositivo. Finalmente, na transição da região III para a IV, existe uma grande diminuição relativa na sensibilidade conforme as concentrações de NO e de  $\text{NO}_2$  caíram em resposta a uma polarização de campo mais (-).

Agora considerando as quatro regiões de inflexão na figura 5 para as etapas de gás  $\text{NO}_2$  em 450°C, parecem ter ocorrido mudanças mais



complicadas para o mecanismo de detecção. Indo da região I para a II, ocorreu um grande aumento na concentração de  $\text{NO}_2$  acompanhado de uma diminuição mais vagarosa no  $\text{NO}$ . Isso resultou em uma mudança maior na sensibilidade de  $\text{NO}_2$  para valores positivos ainda menores. No meio da região II, existe um cruzamento nas concentrações de  $\text{NO}$  e de  $\text{NO}_2$  com uma imersão concomitante na sensibilidade de  $\text{NO}_2$ . Após um aumento pequeno na extremidade mais (-) da região II, ocorreu uma diminuição aguda da sensibilidade de  $\text{NO}_2$ , conforme a região III começa. Também durante essa transição foi um segundo cruzamento das concentrações de  $\text{NO}$  e de  $\text{NO}_2$  conforme a quantidade de  $\text{NO}_2$  diminui agudamente e o  $\text{NO}$  aumenta mais vagarosamente. Como a região II se aproxima da região IV, a concentração  $\text{NO}$  medida inicia a inflectir e diminui enquanto  $\text{NO}_2$  continua a diminuir. Como resultado, a sensibilidade de  $\text{NO}_2$  aumenta ligeiramente na região IV.

Os resultados da modalidade das figuras 5A a 5C, como ilustrado nas figuras 6A a 6D demonstram que o uso de eletrodos de campo elétrico pode mudar as propriedades catalíticas de um material, e que pode ser usado em um dispositivo eletroquímico, dispositivo não eletroquímico, ou outros processos (catalíticos) relacionados. Adicionalmente, esses resultados podem aumentar um sensor de gás por induzir mudanças grandes na sensibilidade para várias espécies de gás.

A amostra ilustrada na figura 7A foi usada nas medições de des-sorção de campo assistida ilustrada nas figuras 7B até 7E. Esses resultados demonstram que um campo elétrico aplicado indiretamente pode afetar o comportamento de  $\text{NO}_x$  na superfície de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mesmo em forças de campo relativamente pequenas. Os experimentos de Dessorção Programada Por Temperatura (TPD) foram conduzidos em uma amostra com os "eletrodos de campo elétrico" como ilustrado na figura 7A. Essa amostra inclui uma seção de uma barra de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  porosa 53 com camadas de isolamento 54 e 55 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e camadas de condução 56 e 57 em (Au) fixado em ambas as extremidades. Apesar de não ilustrado, um efeito foi também visto em uma amostra de pó de área de alta superfície de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Durante diversos ajustes de experimentos, a amostra foi polarizada nas camadas de condu-

ção 56 e 57 com várias tensões aplicadas.

A TPD é uma técnica experimental na qual quantidades iniciais de um gás são adsorvidas em temperaturas relativamente baixas (por exemplo, 300°C) e então resfriadas para a temperatura ambiente. O gás de interesse é então fechado, e um gás inerte tal como hélio é fluído através do reator. A temperatura é então aumentada em uma taxa alta linear (por exemplo, 30°C/min.) conforme a evolução das espécies dessorvidas é monitorada com um espectrômetro de massa.

Conforme o ajuste de tensão de campo elétrico aumenta, os picos de dessorção para NO (figura 7B) mudam para temperaturas mais altas, enquanto mantendo as formas de pico inicial similares, apesar de em intensidades diferentes. Em adição às mudanças de temperatura para cima dos picos, a dessorção continuada de NO em temperaturas altas foi expressa conforme mais picos foram definidos. Essa mudança foi acompanhada pela aparência dos picos de dessorção de NO<sub>2</sub> substancial nas mesmas temperaturas que a dessorção de NO (figura 7C). As mudanças na intensidade e na área de pico indicam que as energias de adsorção/dessorção e os mecanismos de adsorção química estão provavelmente mudando como resultado do campo elétrico. A quantidade de gases adsorvidos a partir da amostra pode ser encontrada na Tabela 3.

Tabela 3

Adsorção NO

Tabela 3. Quantidade total de NO <sub>x</sub> absorvida durante TPD de NO + O <sub>2</sub>			
Tensão de polarização de E-campo	Total de NO μmol adsorvido	Total de NO <sub>2</sub> μmol adsorvido	Total de NO <sub>x</sub> μmol adsorvido
0 V	13.080	7.848	20.868
2 V	13.450	5.165	18.615
5 V	6.706	8.591	15.297
8 V	11.040	4.994	16.034

Experimentos idênticos foram executados para a adsorção de NO<sub>2</sub> (figuras 7D e 7E). Nesses resultados, ocorreram mudanças menos pronunciadas nas energias de dessorção, mas mudanças definitivas nas inten-

sidades dos vários picos indicam mudanças possíveis nos mecanismos de adsorção química. As quantidades de dessorção podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4

5 Adsorção NO<sub>2</sub>

Tabela 4. Quantidade total de NOx absorvido durante TPD de NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>			
Tensão de polarização de E-campo	Total de NO μmol adsorvido	Total de NO <sub>2</sub> μmol adsorvido	Total de NOx μmol adsorvido
0 V	15.220	13.240	28.460
2 V	14.550	11.470	26.020
5 V	13.290	10.380	23.670
8 V	14.000	9.105	23.105

As modalidades de sensor de acordo com a matéria da invenção podem ser utilizar potenciômetros, medidores de impedância e/ou medições amperométricas. Os sensores podem localizar todos os eletrodos no mesmo ambiente de gás e podem usar uma referência de ar ou algum outro tipo de referência.

10

Em várias modalidades, a tensão aplicada aos "eletrodos de campo elétrico" pode ser alternativamente fornecida com um potenciômetro ou outro dispositivo que mantenha a carga nos "eletrodos de campo elétrico" igual ao valor desejado. Dessa forma, se o ambiente de gás (ou algum fenômeno) induz a carga a mudar, o potenciômetro ou outro dispositivo pode contra-atuar para assegurar que a carga retorne para o valor desejado. A carga pode ser calculada a partir de uma mudança de corrente medida com o tempo conforme, pelo menos no caso ideal, não existir corrente eletrônica fluindo através do dispositivo como resultado da tensão aplicada aos "eletrodos de campo elétrico". Essa corrente medida no "circuito" ocorre como resultado das mudanças na carga acumulada na camada de isolamento, que é somente um isolador perfeito no caso ideal.

15

20

As figuras 8A a 8H representam algumas das outras configurações variadas nas quais os aumentos de campo elétrico podem ser usados.

25 A figura 8A ilustra uma vista superior de um substrato 58 (eletrólito ou de

outro material), com cada eletrodo de detecção 59, 60 e 61 circundado por diversos "eletrodos de campo elétrico" 62, 63 e 64 formando uma forma de anel pontilhado ao redor dos eletrodos de detecção. Nas figuras 8A a 8H, os eletrodos de campo elétrico são ilustrados em um corpo, consistindo em pelo menos uma camada de isolamento e uma camada condutora e possivelmente uma camada de revestimento como foi ilustrado na modalidade das figuras 2A a 2C. A figura 8B ilustra um corte transversal da 8A, com os eletrodos de detecção 59, 60 e 61 e os "eletrodos de campo elétrico" 62, 63 e 64 exibidos em uma superfície e estruturas de aquecedor 65, 66 e 67 (serpentina ou outro padrão) em uma segunda superfície. A figura 8C ilustra o corte transversal de 8A, mas agora com os "eletrodos de campo elétrico" 62, 63 e 64 e as estruturas de aquecedor 65, 66 e 67 embutidas dentro do substrato 58. Adicionalmente, existe uma nova camada 68 (eletrolítica ou de outro material) entre o substrato 58 e os eletrodos de detecção 59, 60 e 61.

As figuras 8D e 8E ilustram cortes transversais de 8A, com estruturas de aquecedor 65, 66 e 67 embutidas no substrato e a segunda camada 68 entre o substrato 58 e os eletrodos de detecção 59, 60 e 61. Os eletrodos de campo elétrico 70, 71 e 72 agora têm a forma de formas de prato ao invés de disposições pontilhadas como visto na 8A. Adicionalmente, a 8D ilustra uma estrutura 69 que cria uma cavidade acima de cada um dos eletrodos de detecção 59, 60 e 61; os eletrodos de campo elétrico 70, 71 e 72 são fixados no lado interno dessa estrutura. A figura 8E ilustra uma estrutura criadora de cavidade similar 69, mas com os eletrodos de campo elétrico 70, 71 e 72 na superfície superior dessa estrutura.

As figuras 8F a 8H ilustram configurações adicionais diversas de dispositivo utilizando os aumentos de campo elétrico. A 8F ilustra a vista superior da modalidade com duas camadas retangulares 80 e 81 (eletrólito ou de outro material) na parte superior do substrato 73 (eletrólito ou de outro material) contendo pelo menos dois eletrodos de detecção 76, 77, 78 e 79 cada. Camadas 80 e 81 servem para separar os eletrodos de detecção 76, 77, 78 e 79 a partir do substrato 73. As estruturas 64 e 65 circundam cada uma dessas camadas retangulares e representam diversos eletrodos de

campo elétrico em uma disposição pontilhada. A 8G representa um corte transversal de 8F, ilustrando camadas retangulares 80 e 81 e eletrodos de detecção correspondentes 76, 77, 78 e 79. Também são ilustrados os eletrodos de campo elétrico 74 e 75 e as estruturas de aquecimento 82 e 83 na superfície inferior. A figura 8H ilustra uma outra modalidade possível onde uma das camadas retangulares (80 em 8F) com eletrodos de detecção (76 e 77 em 8F) é substituída com um material sensível a gás 84 (por exemplo, mudanças de resistência elétrica mediante a exposição a gás) em contato com o substrato 73. Contatos elétricos 85 e 86 são feitos desse material em duas placas. O restante dessa modalidade é o mesmo que em 8G.

Em uma célula de combustível (por exemplo, SOFC), oxigênio é dissociado no catodo e a dissociação e as reações de combustível no anodo. Conforme discutido aqui, a presença de um campo elétrico pode estabilizar/desestabilizar complexos adsorvatos em uma superfície. Isso pode resultar em alterações para os mecanismos cinéticos ou as reações que irão aperfeiçoar o desempenho de uma célula de combustível (por exemplo, aumentar a saída de densidade de energia). Adicionalmente, conforme descrito, a reação ou a prevenção de construção de venenos a partir da superfície da célula de combustível, particularmente no lado de combustível pode ser obtida de acordo com as modalidades da invenção usando os "eletrodos de campo elétrico". O uso dos "eletrodos de campo elétrico" com SOFC pode abaixar as temperaturas de operação e permite o uso de materiais mais baratos nas células de combustível. Adicionalmente, os eletrodos elétricos podem ser usados para modificar o dispositivo para aumentar ou manter o desempenho quando as condições de carga mudam.

A figura 9A representa uma modalidade de campo elétrico aumentado, célula eletroquímica (por exemplo, célula de combustível). Aqui o substrato 94, que pode ser um eletrólito, tem um anodo fixado (88 ou 95) e um catodo (95 ou 88). Em outras modalidades, outros materiais servem como suporte ou outros materiais de suporte, tal como um suporte de anodo, com o eletrólito ou outras camadas correspondentes na parte superior. Disposições diferentes podem ser usadas onde o dispositivo é um anodo supor-

tado, e o eletrólito é uma camada muito fina fixada ao suporte. O catodo pode então ser depositado no topo do eletrólito, completando a célula. Os "eletrodos de campo elétrico" são feitos de camadas de isolamento 88 e 91, camadas de condução 89 e 92, e camada de revestimento 90 e 93. Condutores metálicos, ou outras interconexões (não ilustradas), podem ser fixados aos eletrodos em muitas formas diferentes. Essa disposição também pode ser formada em uma pilha feita de células múltiplas.

A figura 9B é uma superfície da modalidade de célula eletroquímica (por exemplo, célula de combustível). Aqui, as camadas de revestimento 91 e 92 são visíveis. O eletrodo 87 pode ser o anodo ou o catodo e é fixado ao substrato 95. A figura 9C é uma outra superfície da modalidade de célula de combustível. Aqui somente o eletrodo 95 é visível. Ele é fixado ao substrato 94 e pode ser o anodo ou o catodo.

As figuras 10A a 10C ilustram um campo elétrico diferente aumentado, dispositivo eletroquímico (por exemplo, célula de combustível) em uma configuração plana. Ilustrada é uma configuração empilhada que pode consistir em qualquer número de células. Na figura 10A, diversos eletrodos de campo elétrico existem, consistindo em camadas de condução 97, 102 e 109 e camada de isolamento 96, 98, 101, 103 108 e 110. Nessa configuração, a distinção entre as camadas de isolamento e as camadas de revestimento é insignificante. Essas camadas são depositadas nos substratos 99 e 111, que têm vários eletrodos 100, 104, 105 e 107 (anodos e catodos) fixados. Apesar de não necessário, em alguns casos, os eletrodos de campo elétrico têm o benefício adicionado de atuar como vedações para separar gases entre as várias células eletroquímicas. A figura 10B ilustra a superfície superior da modalidade na figura 10A com o substrato 99, o eletrodo 100 (anodo ou catodo) e a camada de isolamento 98 de um eletrodo de campo elétrico. A figura 10 C ilustra a superfície inferior da modalidade na figura 10A com o substrato 111, o eletrodo 106 (anodo ou catodo), e a camada de isolamento 110 de um eletrodo de campo elétrico.

O NEMCA pode aumentar muito as taxas de reação catalítica. No caso do NEMCA, o campo elétrico criado pelo potencial aplicado ou cor-

rente (eletrônica) para os eletrodos de célula é limitado devido ao fato de que o potencial aumentado (e assim as forças de campo) pode resultar em danos permanentes do dispositivo. Contudo, o uso de "eletrodos de campo elétrico" pode aumentar o campo elétrico NEMCA. Adicionalmente, os "eletrodos de campo elétrico" podem ter mais controle sobre a adsorção e as reações do que o NEMCA devido a eles poderem ser localizados em qualquer lugar no dispositivo.

Conforme discutido acima, as reações catalíticas podem ser alteradas com o uso de campos elétricos. Os "eletrodos de campo elétrico" podem ser incorporados em um suporte de catálise e, desse modo, alterar as trajetórias de reação em uma forma desejada. Aperfeiçoamentos incluem campo de conversão aumentado e/ou requerimentos de temperatura inferior para reações. Isso pode resultar em custos inferiores e rentabilidade aumentada para as reações catalíticas.

A figura 11A representa um corte transversal da modalidade de leito catalítico usado em processos catalíticos. O núcleo de metal 112 é embutido através da metade de um favo de mel 114. O eletrodo externo 113 é fixado ao perímetro do favo de mel 114. O padrão de favo de mel também pode ter um outro formato relativo, cujo propósito é para manter as partículas de catálise 115. Essa modalidade é um cilindro poligonal, e uma tensão é aplicada entre o núcleo de metal 112 e o eletrodo externo 113 para criar um campo elétrico ao redor das partículas de catálise que são dispersas através da estrutura de favo de mel 114. O gás reagente flui através da estrutura de favo de mel 114, onde ele pode reagir com as partículas de catálise. Note que a estrutura de favo de mel 114 pode também ser feita de um material eletrolítico, nesse caso, uma camada de isolamento é colocada entre o núcleo de metal 112 e o favo de mel 114. Uma camada de isolamento é também colocada entre o eletrodo externo 113 e a estrutura de favo de mel 114. Adicionalmente, uma modalidade tal como essa com uma estrutura de favo de mel eletrolítica 79 pode ser operada em um modo aumentado de campo elétrico.

A figura 11B representa uma vista superior da forma cilíndrica

poligonal, com o núcleo de metal 77 e o eletrodo externo 78 ilustrado. A estrutura de favo de mel 79 é também ilustrada. A figura 11C representa um grupo de partículas de catálise 80 que pode ser disperso através da estrutura de favo de mel visto nas figuras 11A e 11B.

5                   Em todas as modalidades ilustradas e quaisquer outras utilizando os eletrodos de campo elétrico, quando uma célula eletroquímica é envolvida, um efeito combinado NEMCA (polarização direta) e aumentos de campo elétrico (provido pelos "eletrodos de campo elétrico") podem aumentar a catálise como discutido em outros lugares. Também, os "eletrodos de  
10 campo elétrico" múltiplos podem ser usados em tais configurações ou modalidades relacionadas.

Todas as patentes, pedidos de patente, pedidos provisionais, e publicações referidas ou citadas aqui são incorporados como referência em sua totalidade, incluindo todas as figuras e tabelas, na extensão de que eles  
15 não sejam inconsistentes com os ensinamentos explícitos desse relatório descritivo.

Deve ser entendido que os exemplos e as modalidades descritas aqui são para propósitos ilustrativos somente e que várias modificações ou mudanças à luz dos mesmos irão ser sugeridas por pessoas versadas na  
20 técnica e devem ser incluídos dentro do espírito e da extensão desse pedido.



## REIVINDICAÇÕES

1. Célula eletroquímica caracterizada pelo fato de que compreende:

5 um substrato (24) em que o substrato compreende um eletrólito (24);

pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que os pelo menos dois eletrodos são posicionados no substrato (24), em que os pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) estão em contato elétrico com o eletrólito (24);

10 um meio (10/11/12) para criar um campo elétrico próximo a pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) por meio de um eletrodo de campo elétrico (10/11/12) que é eletricamente isolado do substrato (24);

15 um meio para medir uma característica com relação a um ou mais de pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que criar um campo elétrico próximo aos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) altera as características medidas.

2. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a característica é uma característica elétrica.

20 3. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a característica é uma temperatura.

4. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a característica elétrica é uma voltagem entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

25 5. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que uma característica elétrica é uma corrente fluindo entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

30 6. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que uma característica elétrica é uma impedância entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

7. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a característica elétrica é uma resistência entre

dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

8. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a característica elétrica é uma capacitância entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

5 9. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que compreende ainda:

um meio (65) para modificar uma temperatura de pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que modificar a temperatura altera as características elétricas medidas.

10 10. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que compreende ainda:

um meio para monitorar a temperatura do pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

11. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a célula eletroquímica é um sensor de gás.

12. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrodo de campo elétrico (10/11/12) é posicionado no substrato (24).

13. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um eletrodo de detecção (13) e o eletrodo de campo elétrico (18/19/20) são posicionados em lados opostos do substrato (24).

14. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um eletrodo de detecção e o eletrodo de campo elétrico (10/11/12) são posicionados do mesmo lado do substrato (24).

15. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o eletrodo de campo elétrico compreende uma camada condutora (11) e uma camada de isolamento (10), em que a camada de isolamento (10) é posicionada entre o substrato (24) e a camada condutora (11).

16. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 2, ca-

racterizada pelo fato de que o meio para medir a característica elétrica com relação a um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) medido em dependência de tempo da característica elétrica do um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

5                    17. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o sensor de gás mede uma concentração de um componente de uma mistura de gases.

                    18. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o sensor de gás detecta uma presença de um  
10 gás.

                    19. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que um primeiro (13) dos pelo menos dois eletrodos de detecção é posicionado em uma primeira superfície do eletrólito (24), em que um segundo (17) dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) é  
15 posicionado na primeira superfície do eletrólito (24), em que o meio para medir uma característica com relação a um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) compreende um meio para medir uma voltagem entre o primeiro eletrodo de detecção (13) e o segundo eletrodo de detecção (17).

20                    20. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de que o meio (10/11/12) para criar um campo elétrico próximo de pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) cria o campo elétrico próximo do primeiro eletrodo de detecção (13).

                    21. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de que o meio (14/15/16) para criar um campo elétrico  
25 cria o campo elétrico próximo do segundo eletrodo de detecção (17).

                    22. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o eletrodo de campo de elétrico (10/11/12) compreende um primeiro eletrodo na forma de anel circundando o primeiro  
30 eletrodo de detecção.

                    23. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um eletrodo de referência

(51) posicionado no substrato (52).

24. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o componente é NO.

25. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o componente é NO<sub>2</sub>.

26. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o componente é selecionado a partir do seguinte grupo: amônia, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, hidrocarbonetos, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>.

27. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um meio para determinar a concentração do componente a partir de características elétricas medidas.

28. Dispositivo de catálise, caracterizado pelo fato de que compreende:

um substrato (24), em que o substrato compreende um eletrólito (24);

pelo menos dois eletrodos (114), em que os pelo menos dois eletrodos estão em contato elétrico com o eletrólito (24);

um meio para expor uma superfície de um ou mais dos pelo menos dois eletrodos (114) para um ou mais gases;

um meio (10/11/12) para produzir um campo elétrico próximo da superfície por meio de um eletrodo de campo elétrico (10/11/12) que é eletricamente isolado do substrato (24), em que o campo elétrico modifica uma reação de catálise entre o um ou mais gases e o um ou mais dos pelo menos dois eletrodos.

29. Dispositivo de catálise, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o campo elétrico melhora a reação de catálise entre o um ou mais gases e o um ou mais dos pelo menos dois eletrodos (114).

30. Dispositivo de catálise, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um meio para expor o eletrólito (24) a um ou mais gases, em que o campo elétrico modifica uma reação de catálise entre o um ou mais gases e o eletrólito (24).

31. Dispositivo de catálise, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um meio para expor o eletrólito (24) a um ou mais gases, em que o campo elétrico modifica uma reação de catálise entre o um ou mais gases e o eletrólito (24).

5 32. Dispositivo de catálise, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

um meio para aplicar uma polarização através de dois dos pelo menos dois eletrodos (114).

10 33. Dispositivo de catálise, de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o meio para aplicar a polarização é uma fonte de tensão.

34. Dispositivo de catálise, de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o meio para aplicar a polarização é uma fonte de corrente.

15 35. Dispositivo de catálise, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o substrato (24) compreende uma estrutura porosa que permite a um ou mais gases fluir através dele, em que os pelo menos dois eletrodos (114) compreendem uma pluralidade de partículas dentro da estrutura porosa.

20 36. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que uma saída EMF é produzida entre os pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) quando o um ou mais dos pelo menos dois eletrodos são expostos a um ou mais gases, em que o campo elétrico próximo do um ou mais dos pelo menos dois eletrodos (13, 17) modifica  
25 a saída EMF.

37. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 36, caracterizada pelo fato de que compreende ainda:

uma carga conectada a dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que a energia é distribuída para a carga.

30 38. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 36, caracterizada pelo fato de que os dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção estão em lados opostos do substrato (24), em que um primeiro gás

está em contato com um primeiro dos dois eletrodos, em que o primeiro gás reage tal que um íon de um componente do primeiro gás e/ou um íon do primeiro gás trafega através do eletrólito (24) para um segundo dos dois eletrodos e se torna o componente do primeiro gás e/ou do primeiro gás, respectivamente.

39. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 38, caracterizada pelo fato de que compreende ainda:

um meio para aplicar uma polarização através de dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção.

40. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 39, caracterizada pelo fato de que o meio para aplicar a polarização é uma fonte de tensão.

41. Célula eletroquímica, de acordo com a reivindicação 39, caracterizada pelo fato de que o meio para aplicar a polarização é uma fonte de corrente.

42. Método para detectar um gás caracterizado pelo fato de que compreende:

prover um substrato (24), em que o substrato compreende um eletrólito (24);

prover pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que os pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) são posicionados no substrato (24), em que os pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) estão em contato com o eletrólito (24);

criar um campo elétrico próximo ao pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) por meio de um eletrodo de campo elétrico (10/11/12) que é eletricamente isolado do substrato (24);

medir uma característica com relação a um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) para detectar um gás, em que criar o campo elétrico próximo aos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) altera a característica mensurável.

43. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que a característica é uma característica elétrica.

44. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que a característica é temperatura.

45. Método, de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que a característica elétrica é uma voltagem entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

46. Método, de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que a característica elétrica é uma corrente fluindo entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

47. Método, de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que a característica elétrica é uma impedância entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

48. Método, de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que a característica elétrica é uma resistência entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

49. Método, de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que a característica elétrica é uma capacitância entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

50. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:  
modificar uma temperatura de pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que modificar a temperatura altera a característica elétrica medida.

51. Método, de acordo com a reivindicação 50, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:  
monitorar a temperatura do pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

52. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o eletrodo de campo elétrico (10/11/12) é posicionado no substrato (24).

53. Método, de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um eletrodo de detecção (13) e o eletrodo de campo elétrico (18/19/20) são posicionados em lados opostos do substrato

(24).

54. Método, de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um eletrodo de detecção (13) e o eletrodo de campo elétrico (10/11/12) são posicionados no mesmo lado do substrato (24).

55. Método, de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de que o eletrodo de campo elétrico compreende uma camada condutora (11) e uma camada de isolamento (10), em que a camada de isolamento (10) é posicionada entre o substrato (24) e a camada condutora (11).

56. Método, de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que o meio para medir a característica elétrica com relação a um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) mede uma dependência de tempo da característica elétrica de um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

57. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que a detecção do gás compreende medir uma concentração de um componente de uma mistura de gás.

58. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que a detecção do gás compreende detectar uma presença de um gás.

59. Método, de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de que um primeiro (13) dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) é posicionado em uma primeira superfície do eletrólito (24), em que um segundo (17) dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) é posicionado na primeira superfície do eletrólito (24), em que o meio para medir uma característica com relação a um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) compreende um meio para medir uma voltagem entre o primeiro eletrodo de detecção (13) e o segundo eletrodo de detecção (17).

60. Método, de acordo com a reivindicação 59, caracterizado pelo fato de que o meio (10/11/12) para criar um campo elétrico próximo a pelo menos um dos pelo menos dois eletrodos de detecção cria o campo elétrico próximo do primeiro eletrodo de detecção (13).



61. Método, de acordo com a reivindicação 59, caracterizado pelo fato de que o meio (14/15/16) para criar o campo elétrico cria o campo elétrico próximo ao segundo eletrodo de detecção (17).

5 62. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o eletrodo de campo elétrico (10/11/12) compreende um primeiro eletrodo na forma de anel circundando o primeiro eletrodo de detecção (13).

63. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um eletrodo de referência (51) posicionado  
10 no substrato (52).

64. Método, de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de que o componente é NO.

65. Método, de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de que o componente é NO<sub>2</sub>.

15 66. Método, de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de que o componente é selecionado do seguinte grupo: amônia, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, hidrocarboneto, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

67. Método, de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um meio para determinação da concentração do componente a partir de características elétricas medidas.  
20

68. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o meio para criar o campo elétrico não está em contato elétrico com o substrato (24).

69. Método para modificar uma reação de catálise, caracterizado pelo fato de que compreende:  
25

prover um substrato (24), em que o substrato compreende um eletrólito (24);

prover pelo menos dois eletrodos (114), em que os pelo menos dois eletrodos estão em contato com o eletrólito (24);

30 expor uma superfície de um ou mais dos pelo menos dois eletrodos é exposta a um ou mais gases;

produzir um campo elétrico próximo à superfície por meio de um

eletrodo de campo elétrico (10/11/12) que é eletricamente isolado do substrato (24), em que o campo elétrico modifica uma reação de catálise entre o um ou mais gases e o um ou mais dos pelo menos dois eletrodos.

5        70. Método, de acordo com a reivindicação 69, caracterizado pelo fato de que o campo elétrico melhora a reação de catálise entre o um ou mais gases e o um ou mais dos pelo menos dois eletrodos (114).

      71. Método, de acordo com a reivindicação 70, caracterizado pelo fato de que compreende ainda expor o eletrólito (24) ao um ou mais gases, em que o campo elétrico modifica uma reação de catálise entre o um ou  
10       mais gases e o eletrólito (24).

      72. Método, de acordo com a reivindicação 69, caracterizado pelo fato de que compreende ainda expor o eletrólito (24) a um ou mais gases, em que o campo elétrico modifica uma reação de catálise entre o um ou mais gases e o eletrólito (24).

15       73. Método, de acordo com a reivindicação 70, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

          aplicar uma polarização através de dois dos pelo menos dois eletrodos (114).

      74. Método, de acordo com a reivindicação 73, caracterizado pelo fato de que aplicar a polarização compreende aplicar uma tensão através  
20       de dois dos pelo menos dois eletrodos (114).

      75. Método, de acordo com a reivindicação 73, caracterizado pelo fato de que aplicar a polarização compreende aplicar uma corrente através de dois dos pelo menos dois eletrodos(114).

25       76. Método, de acordo com a reivindicação 69, caracterizado pelo fato de que o substrato (24) compreende uma estrutura porosa que permite o um ou mais gases fluir através dele, em que os pelo menos dois eletrodos (114) compreendem uma pluralidade de partículas dentro da estrutura porosa.

30       77. Método, de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que uma saída EMF é produzida entre dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) quando o um ou mais dos pelo menos dois

eletrodos de detecção (13, 17) são expostos a um ou mais gases que reagem com o um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que o campo elétrico próximo o um ou mais dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) modifica a saída EMF.

5                    78. Método, de acordo com a reivindicação 77, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

conectar uma carga para os dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17), em que a energia é distribuída para a carga.

10                    79. Método, de acordo com a reivindicação 77, caracterizado pelo fato de que os dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17) estão em lados opostos do substrato (24), em que um primeiro gás está em contato com um primeiro dos dois eletrodos, em que o primeiro gás reage tal que um íon de um componente do primeiro gás e/ou um íon do primeiro gás trafega através do eletrólito (24) para um segundo dos dois eletrodos e se  
15 torna o componente do primeiro gás e/ou o primeiro gás, respectivamente.

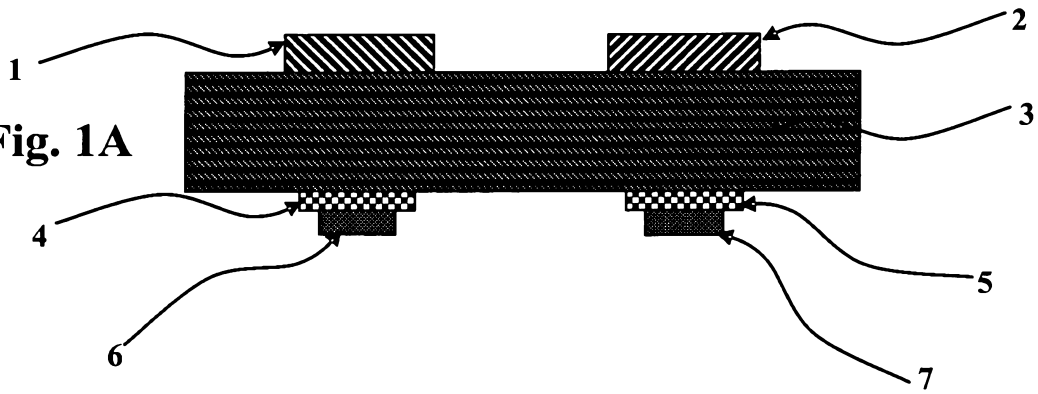
80. Método, de acordo com a reivindicação 79, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

aplicar uma polarização através de dois dos pelo menos dois eletrodos de detecção (13, 17).

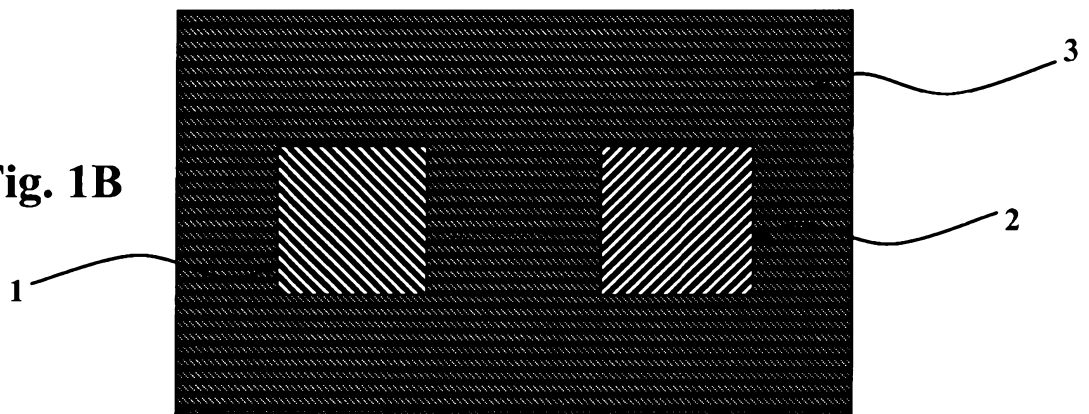
20                    81. Método, de acordo com a reivindicação 80, caracterizado pelo fato de que a aplicação da polarização é executada através de uma fonte de tensão.

82. Método, de acordo com a reivindicação 80, caracterizado pelo fato de que a aplicação da polarização é executada através de uma fonte  
25 de corrente.

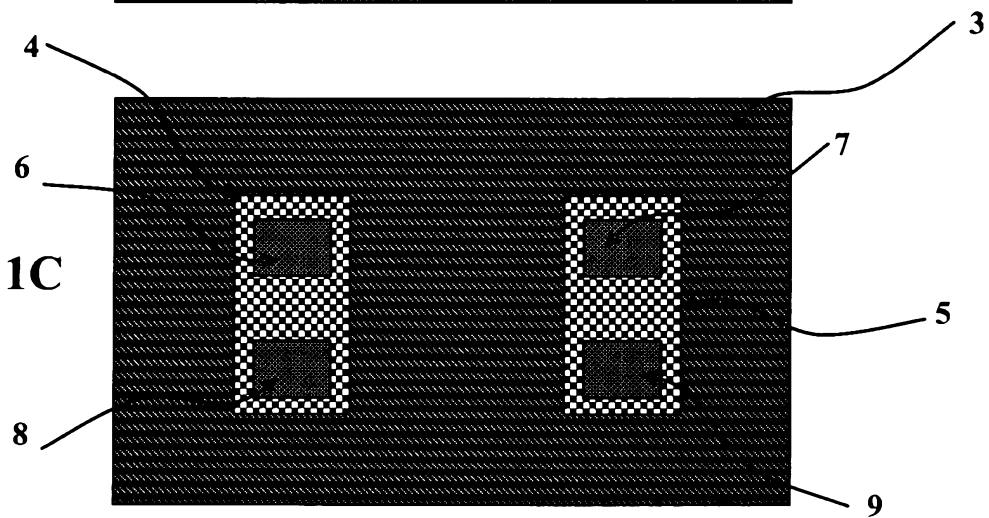
**Fig. 1A**

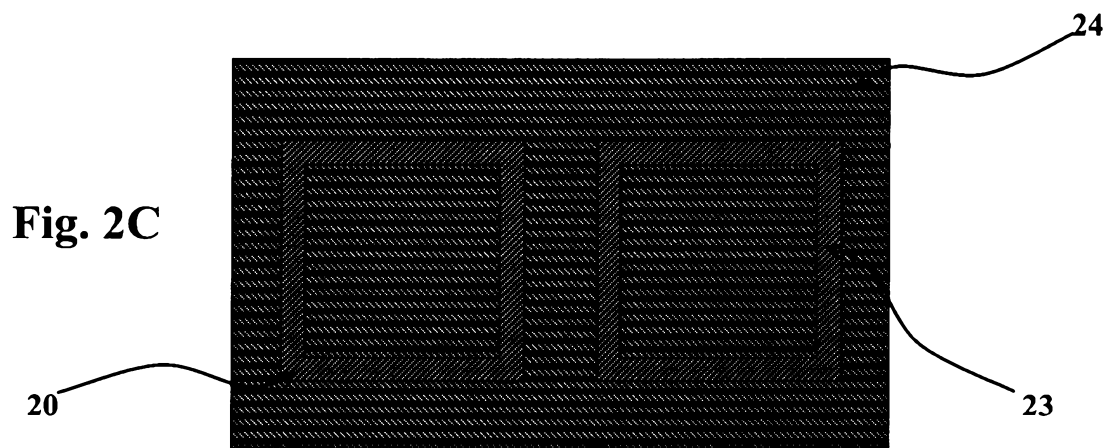
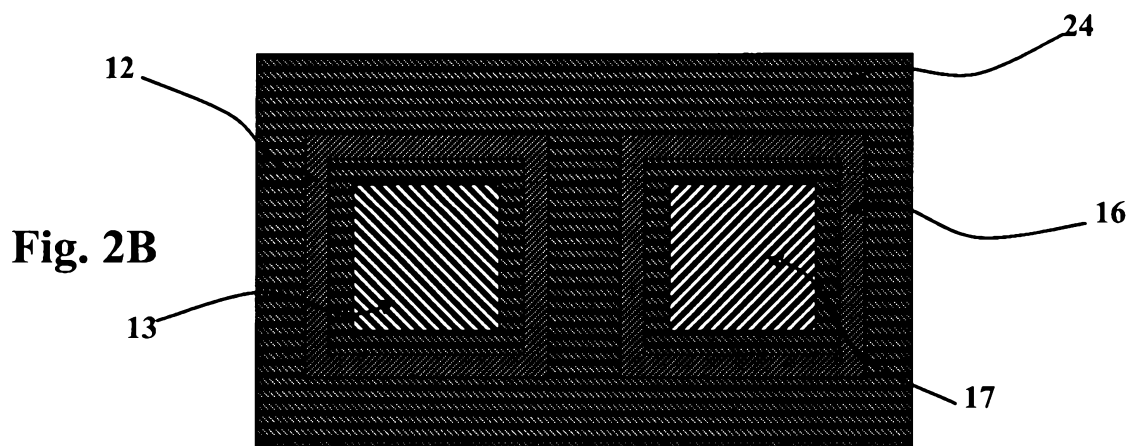
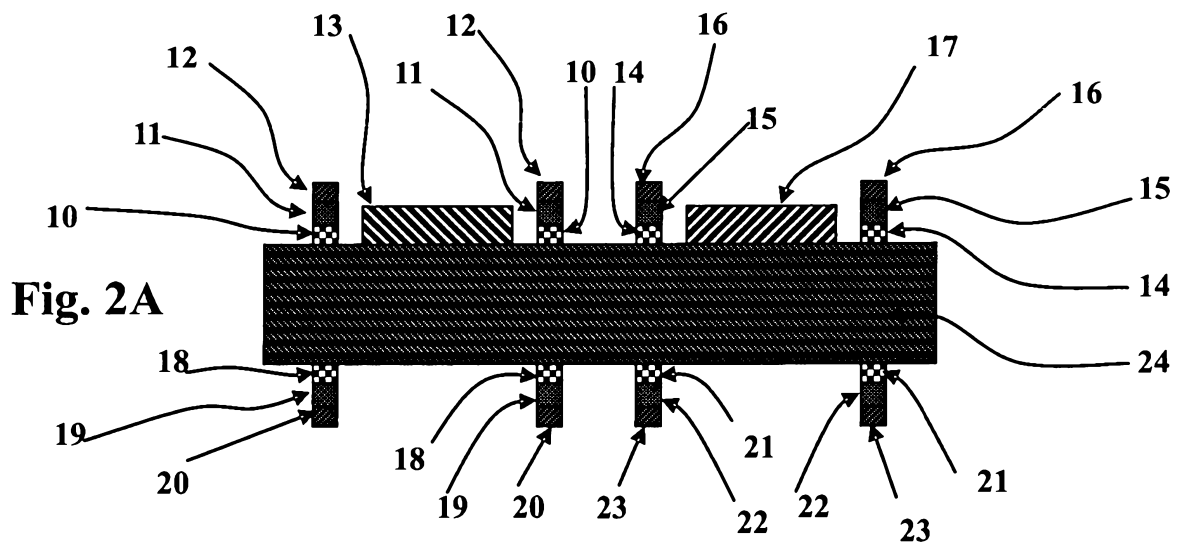


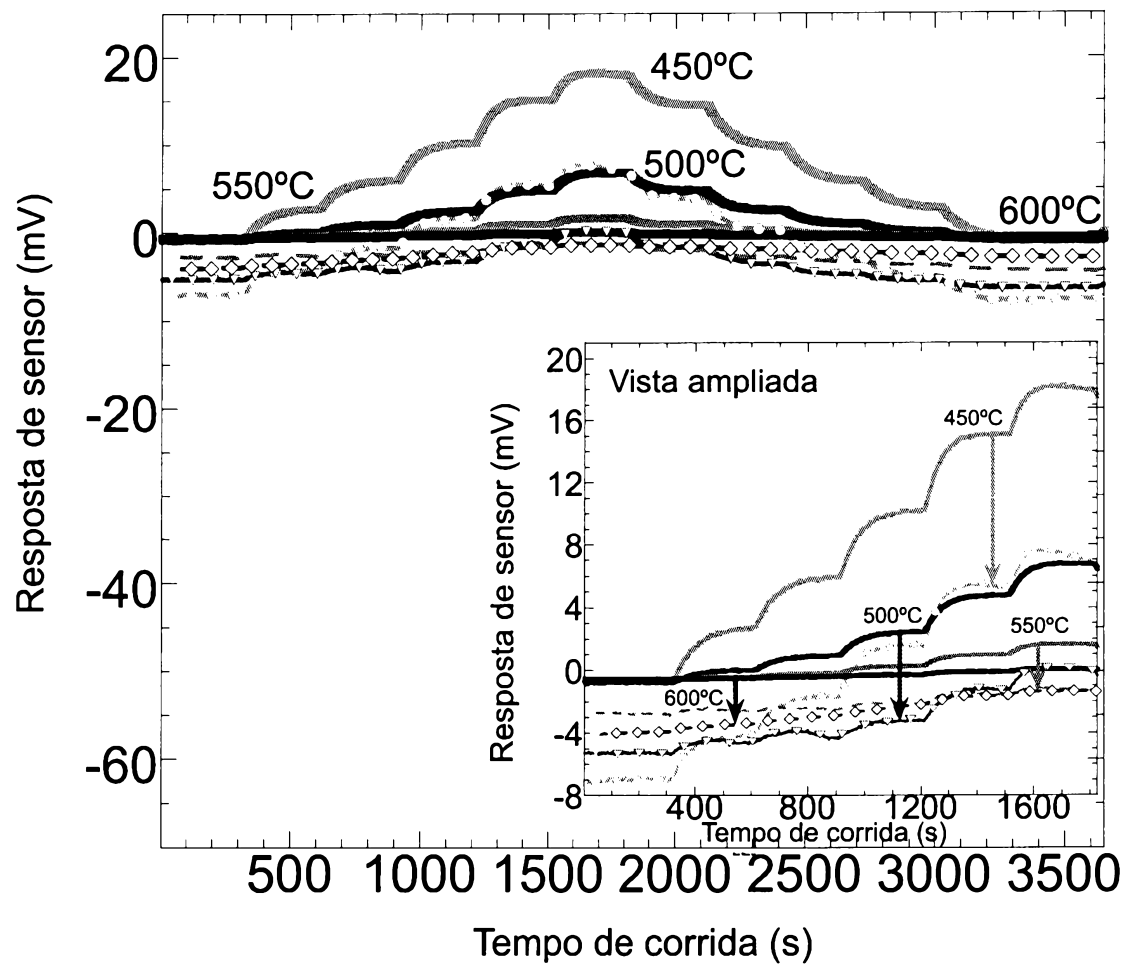
**Fig. 1B**

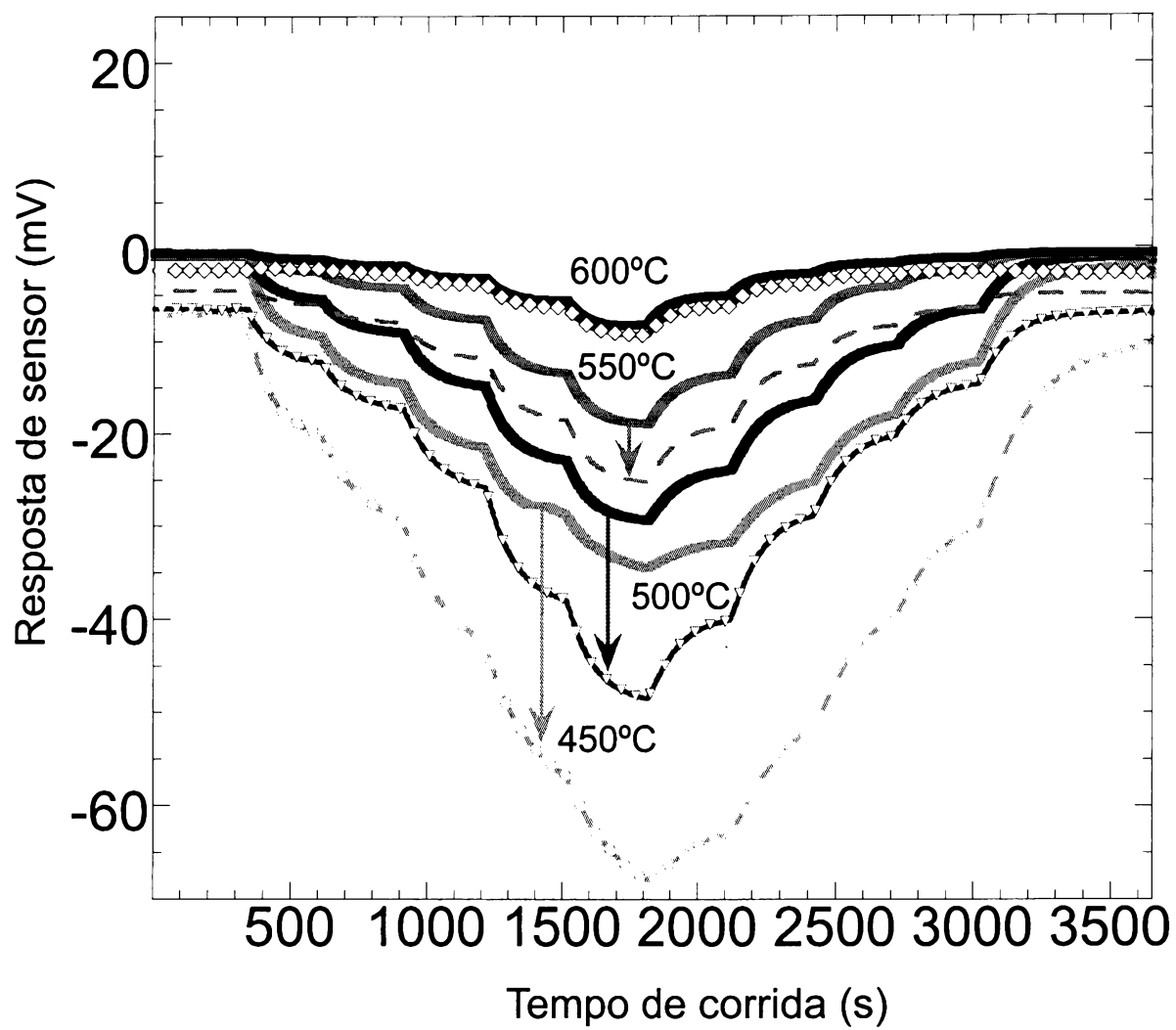


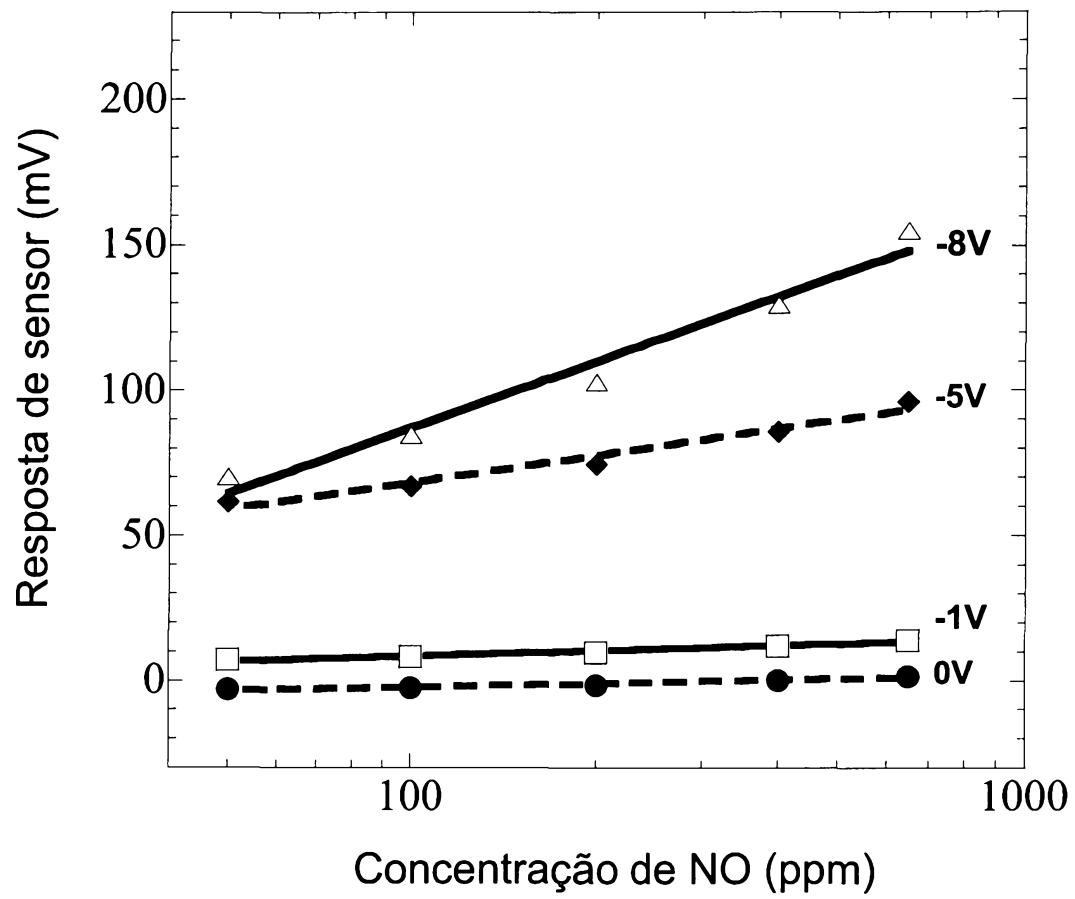
**Fig. 1C**



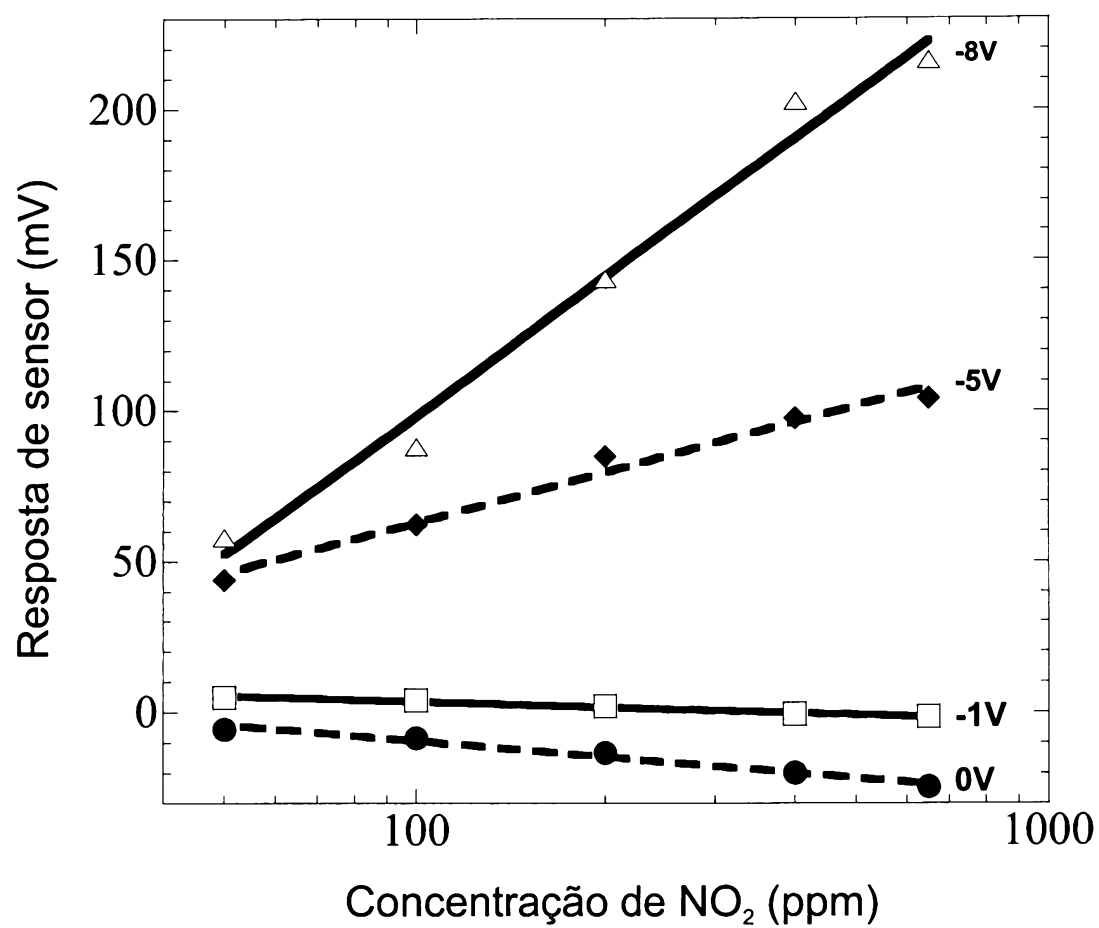


**Fig. 3A**

**Fig. 3B**

**Fig. 3C**



**Fig. 3D**

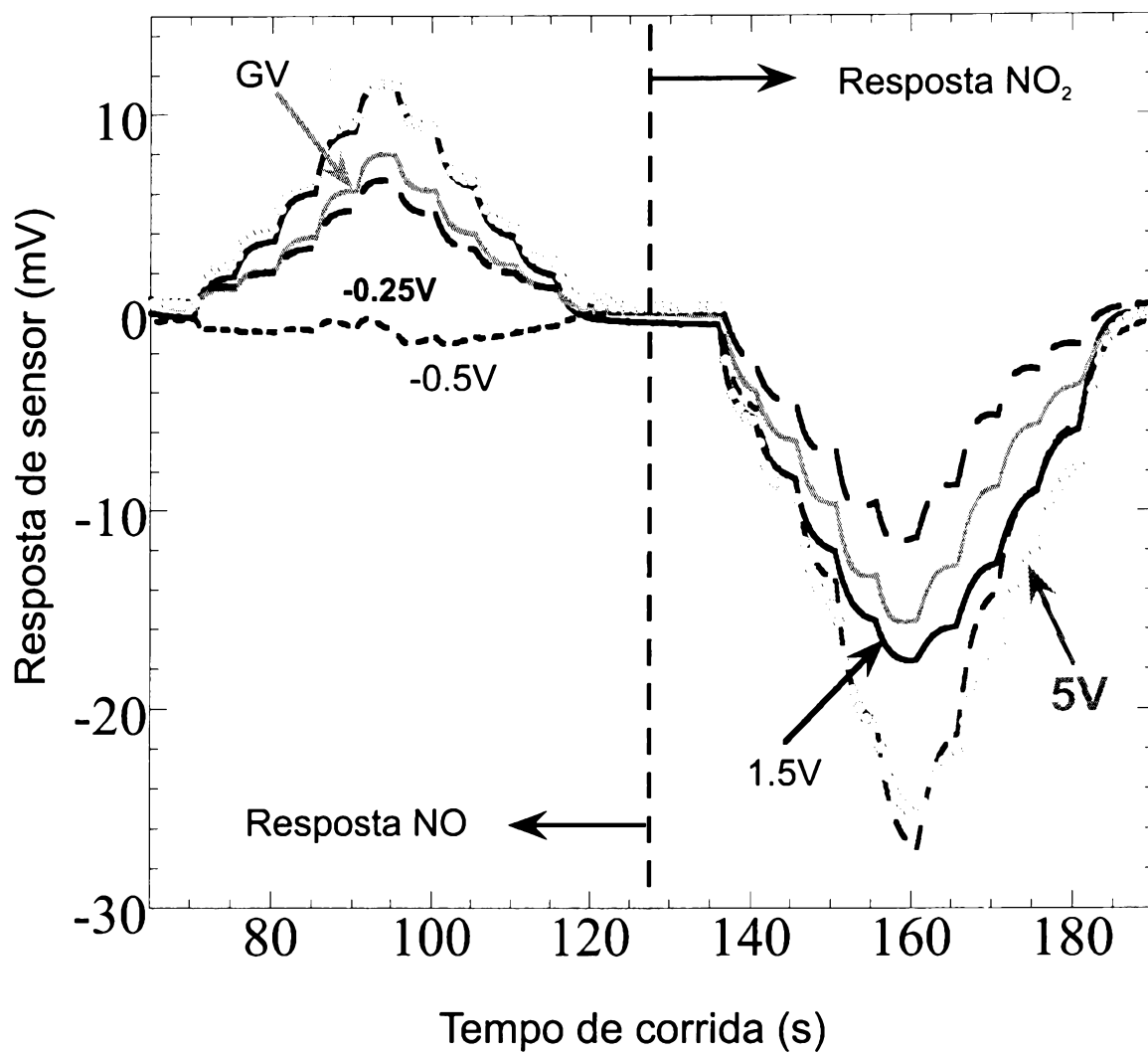
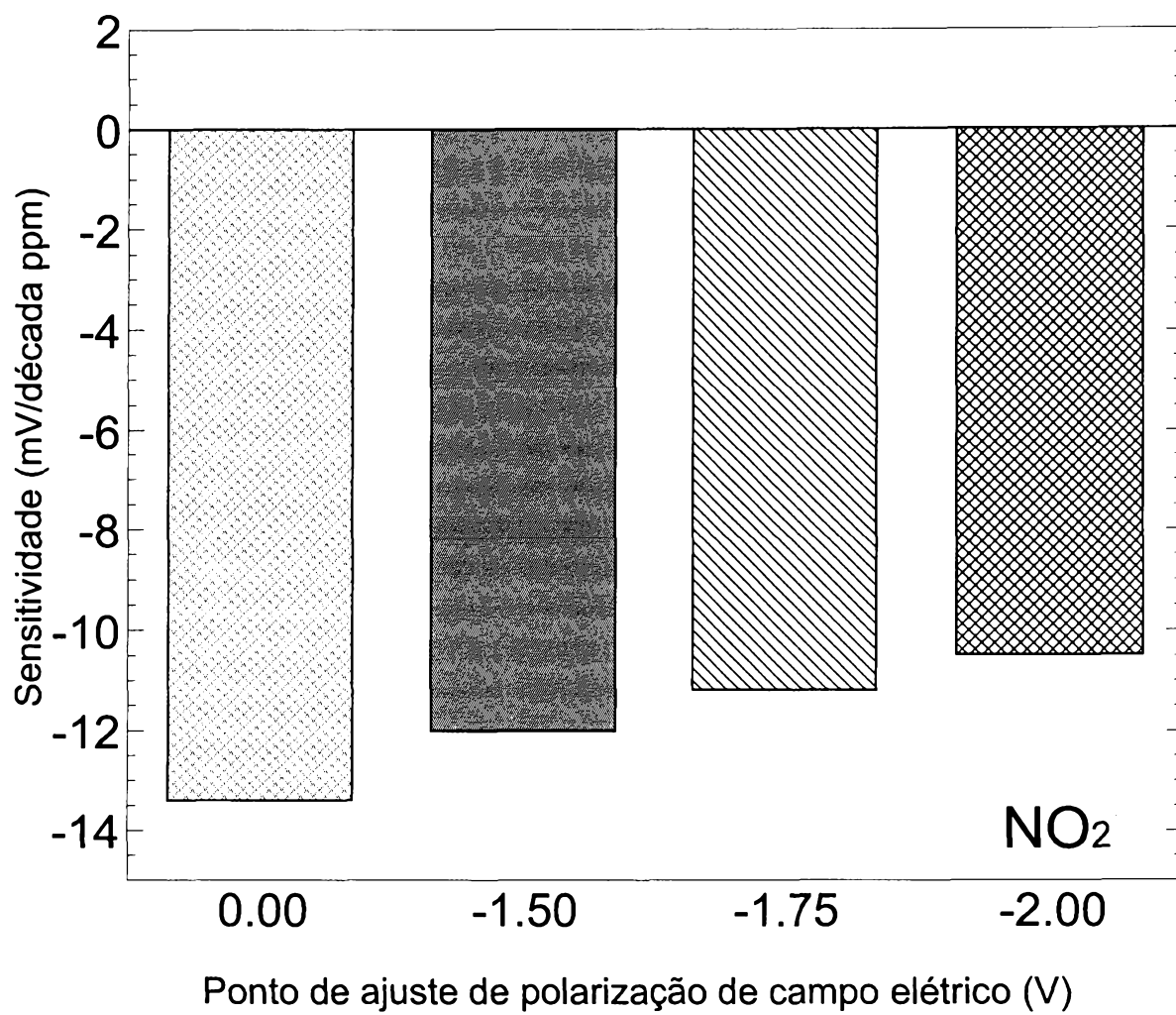
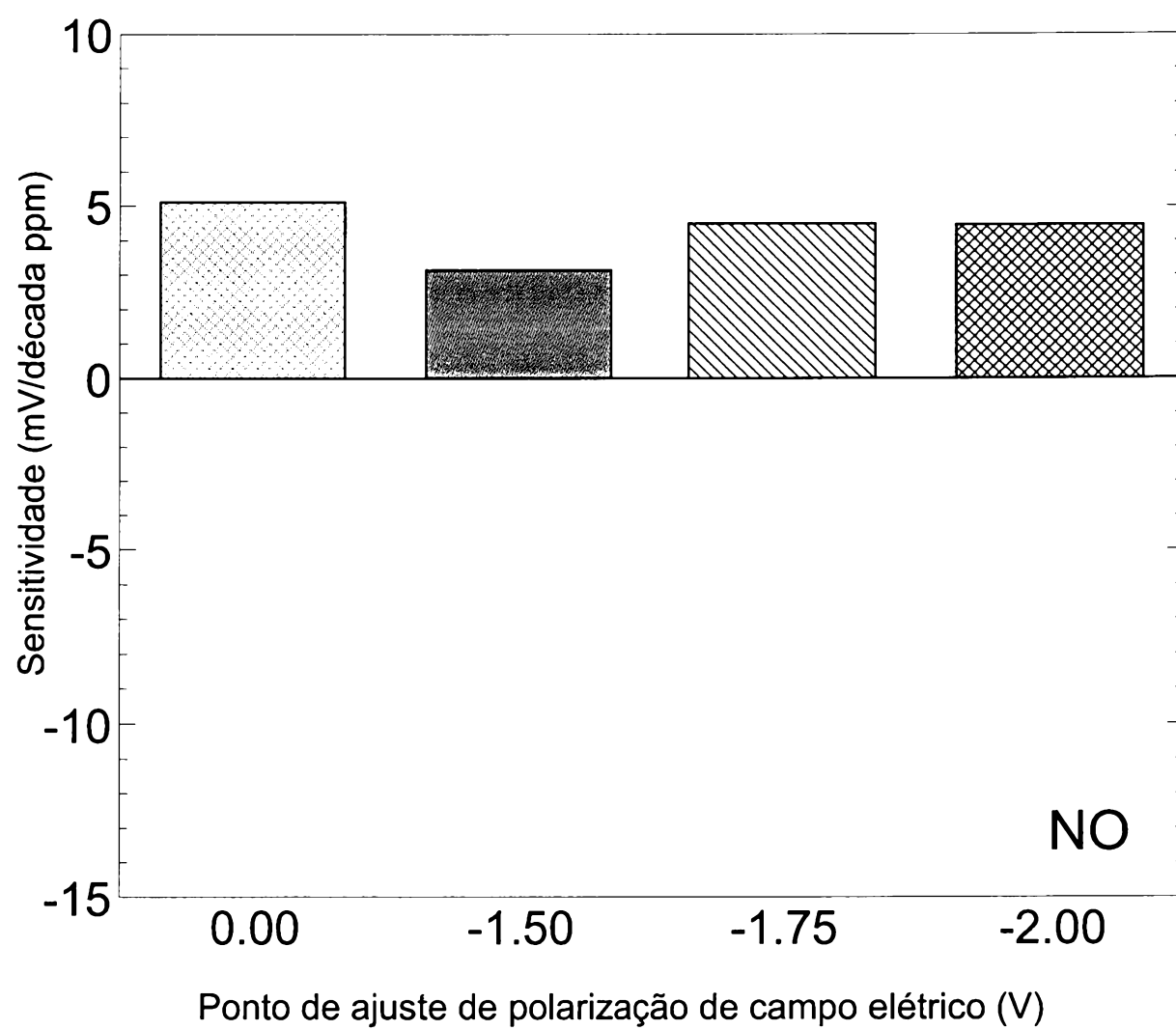
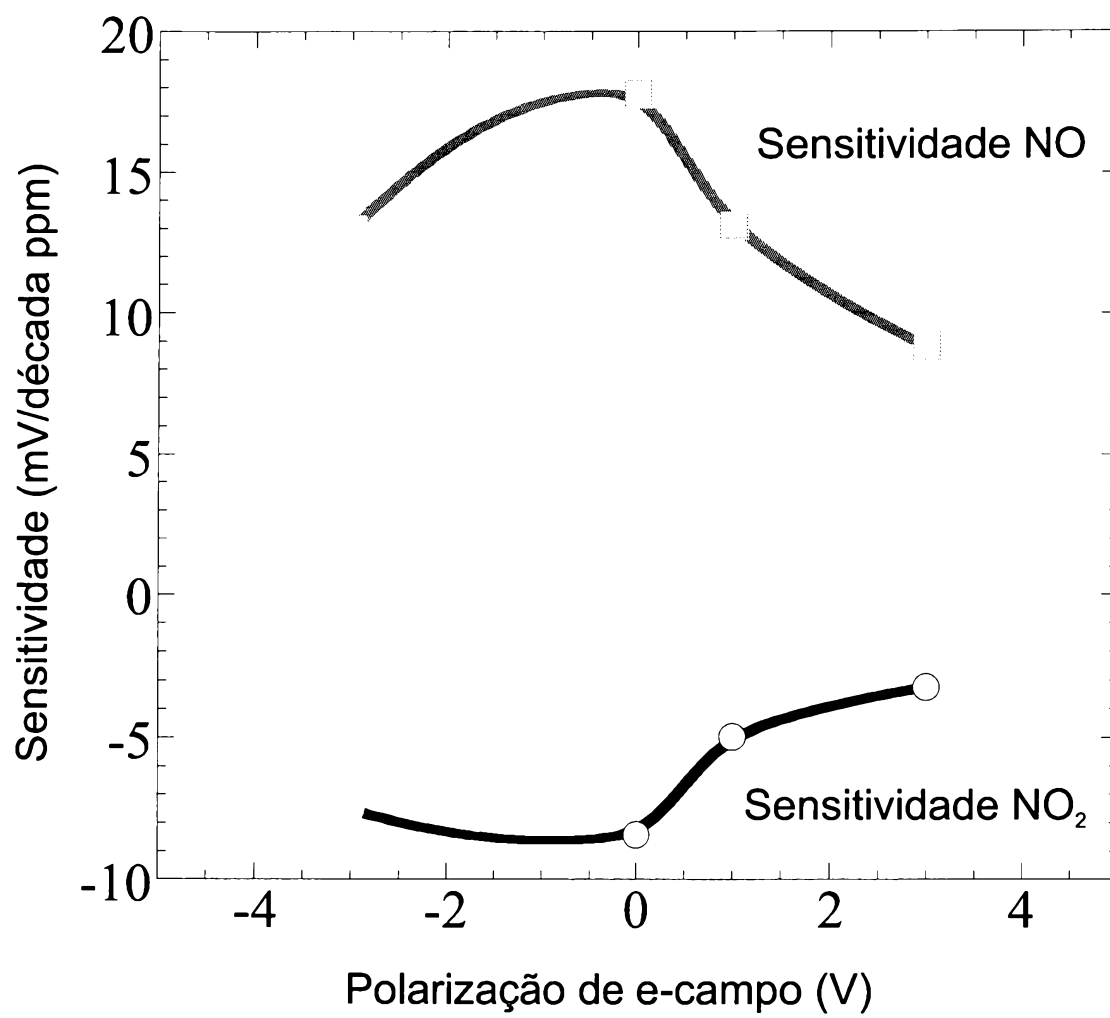


Fig. 3E

**Fig. 3F**

**Fig. 3G**

**Fig. 3H**



**Fig. 4A**

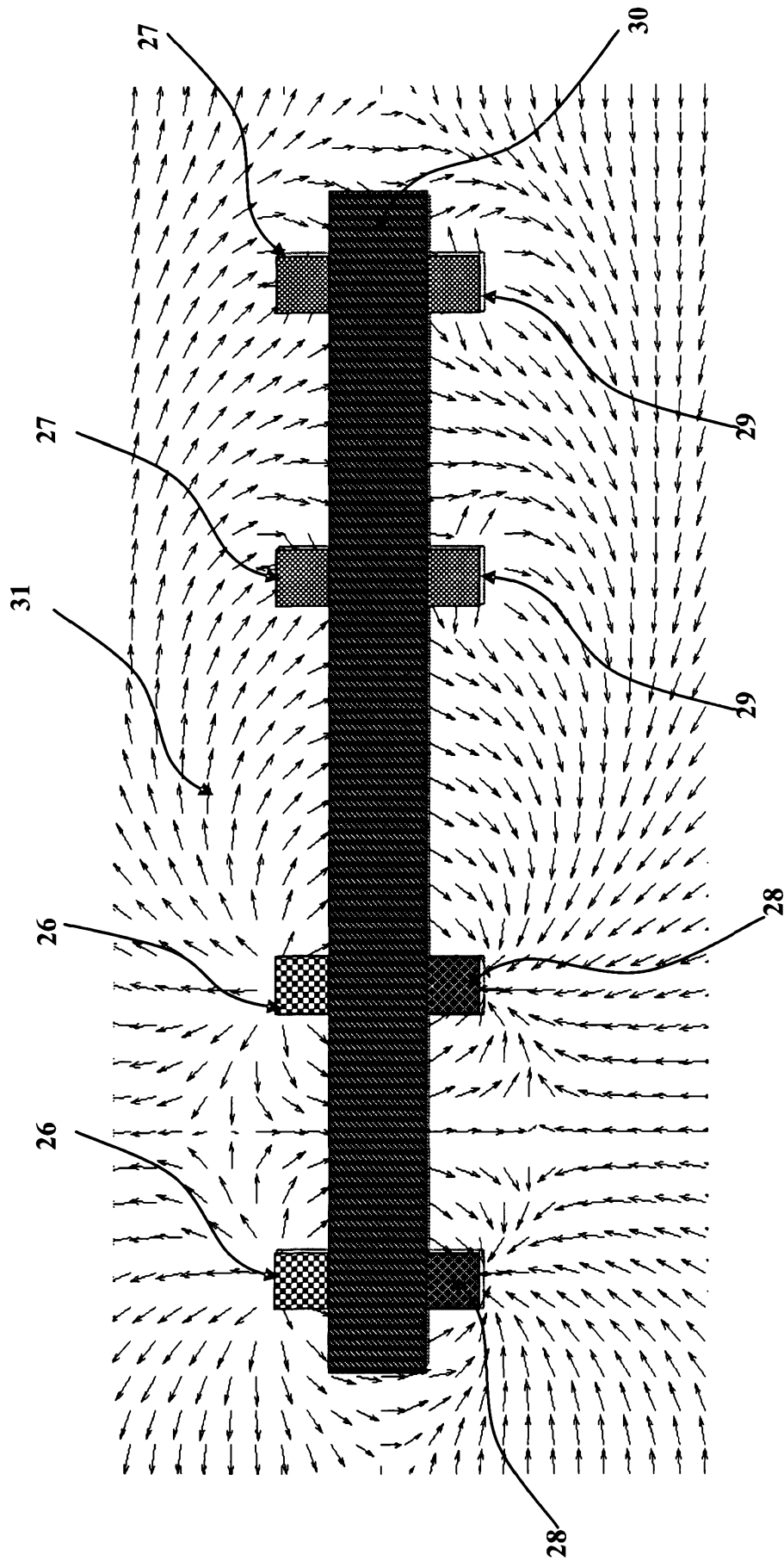


Fig. 4B

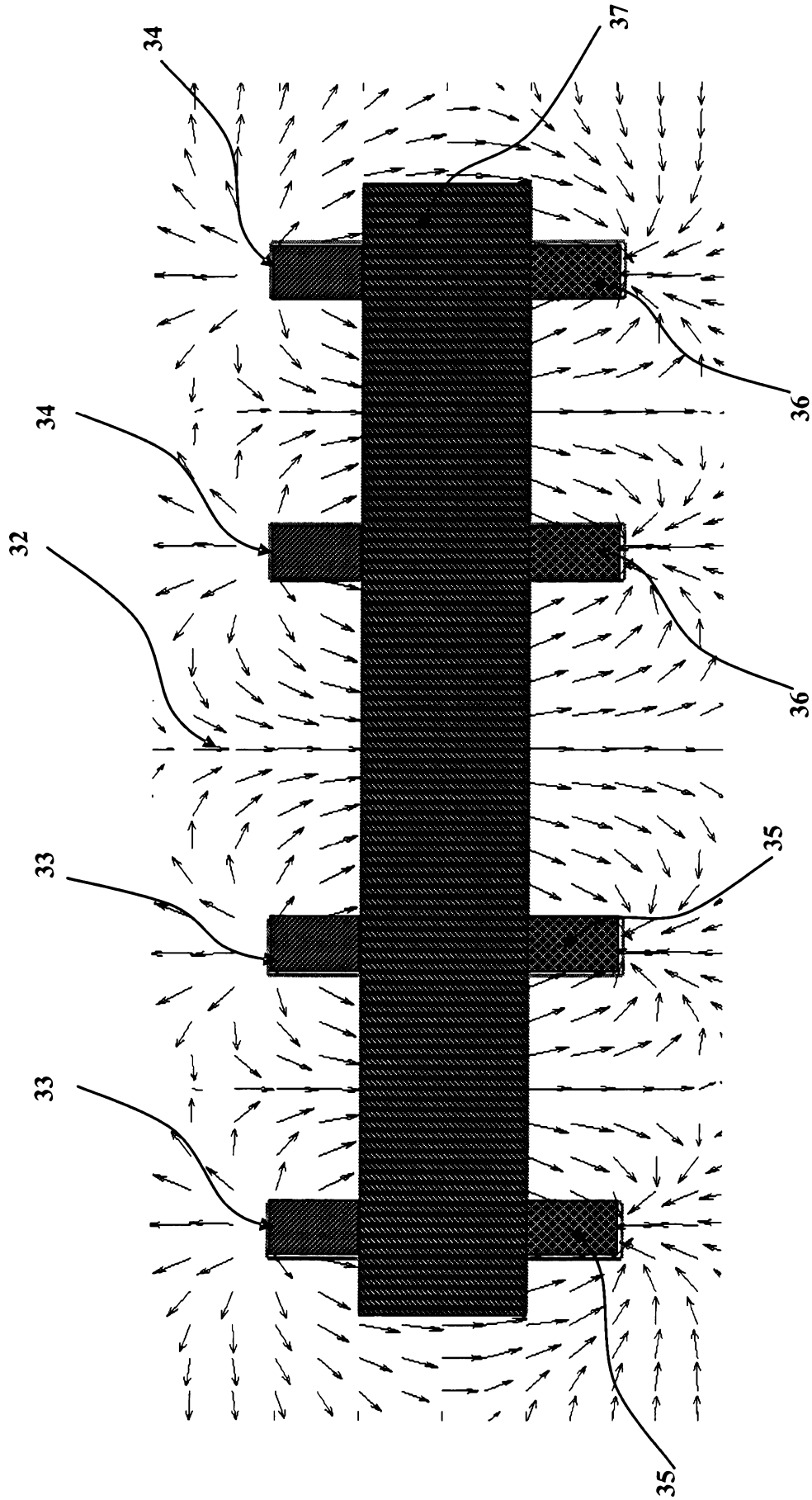


Fig. 4C



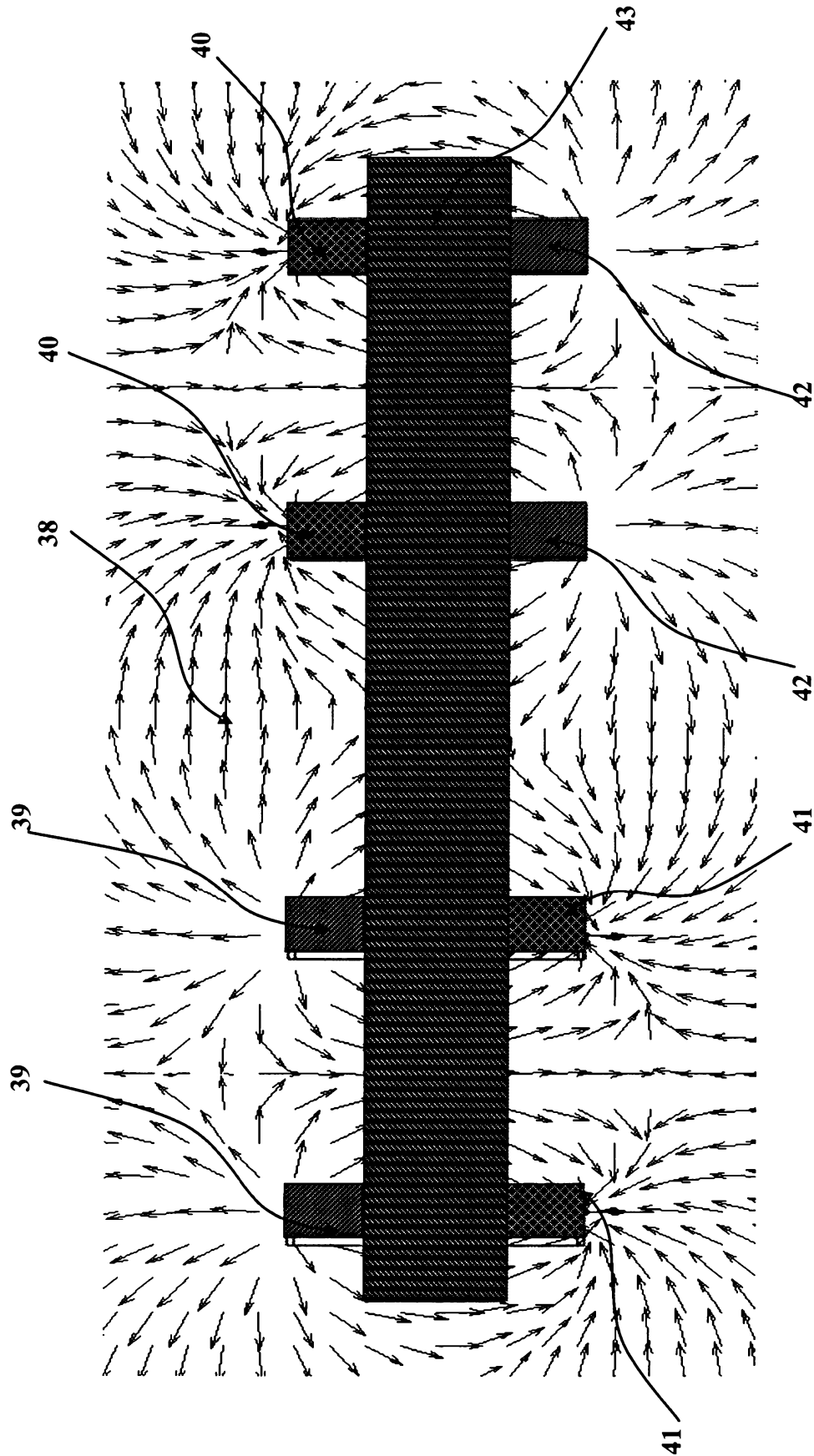
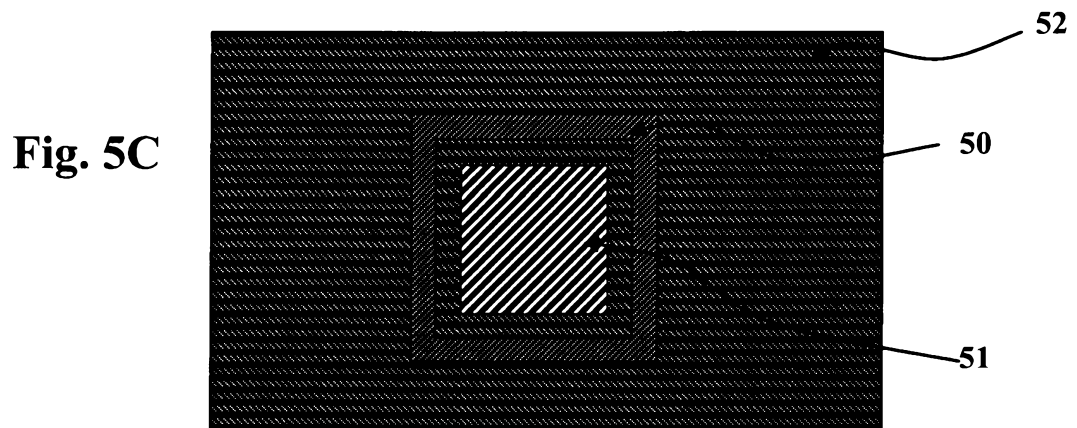
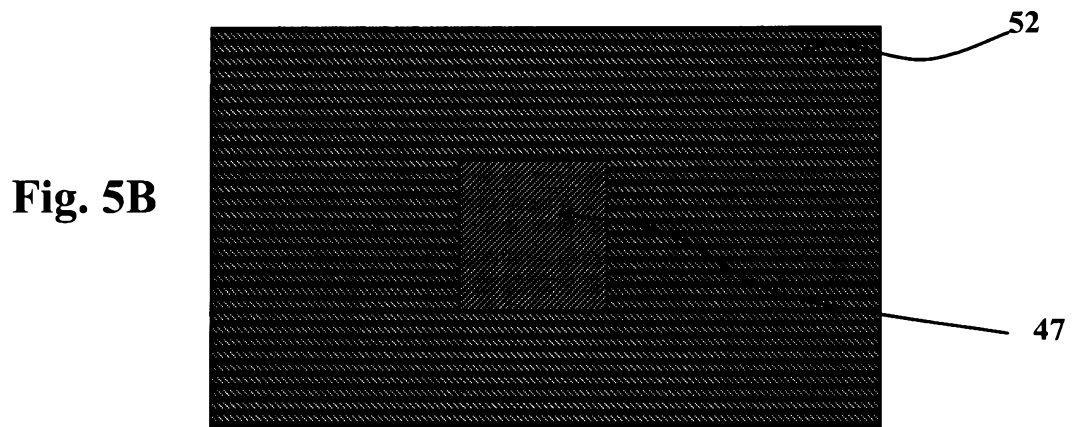
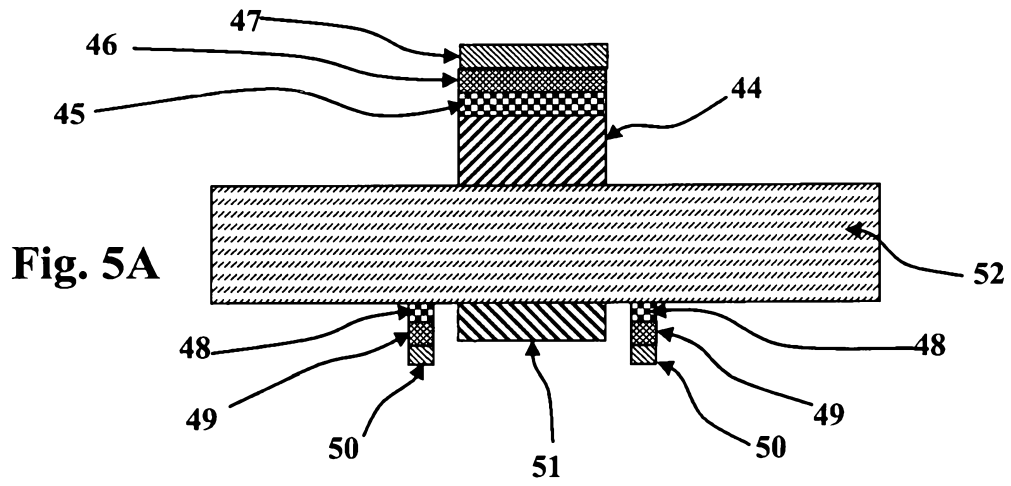


Fig. 4D



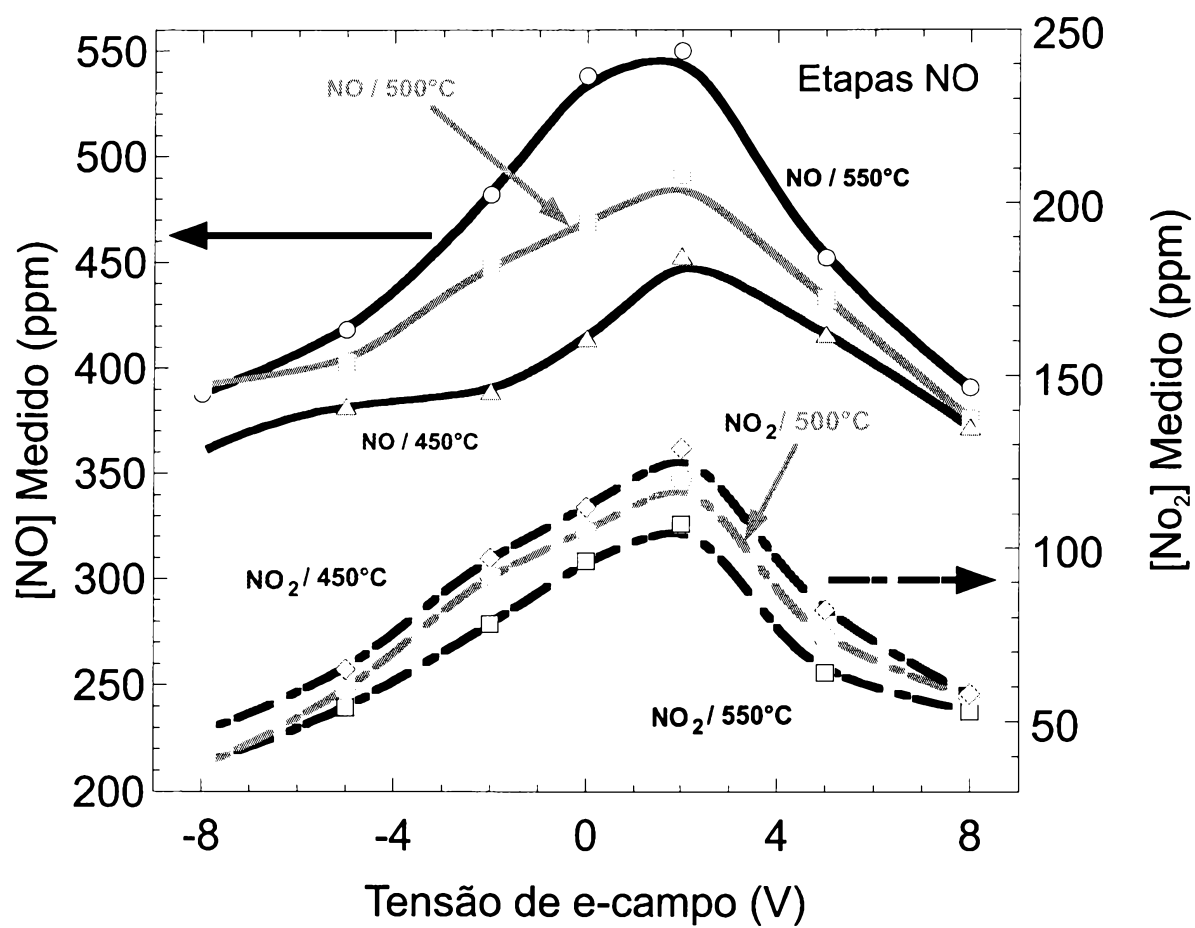


Fig. 6A

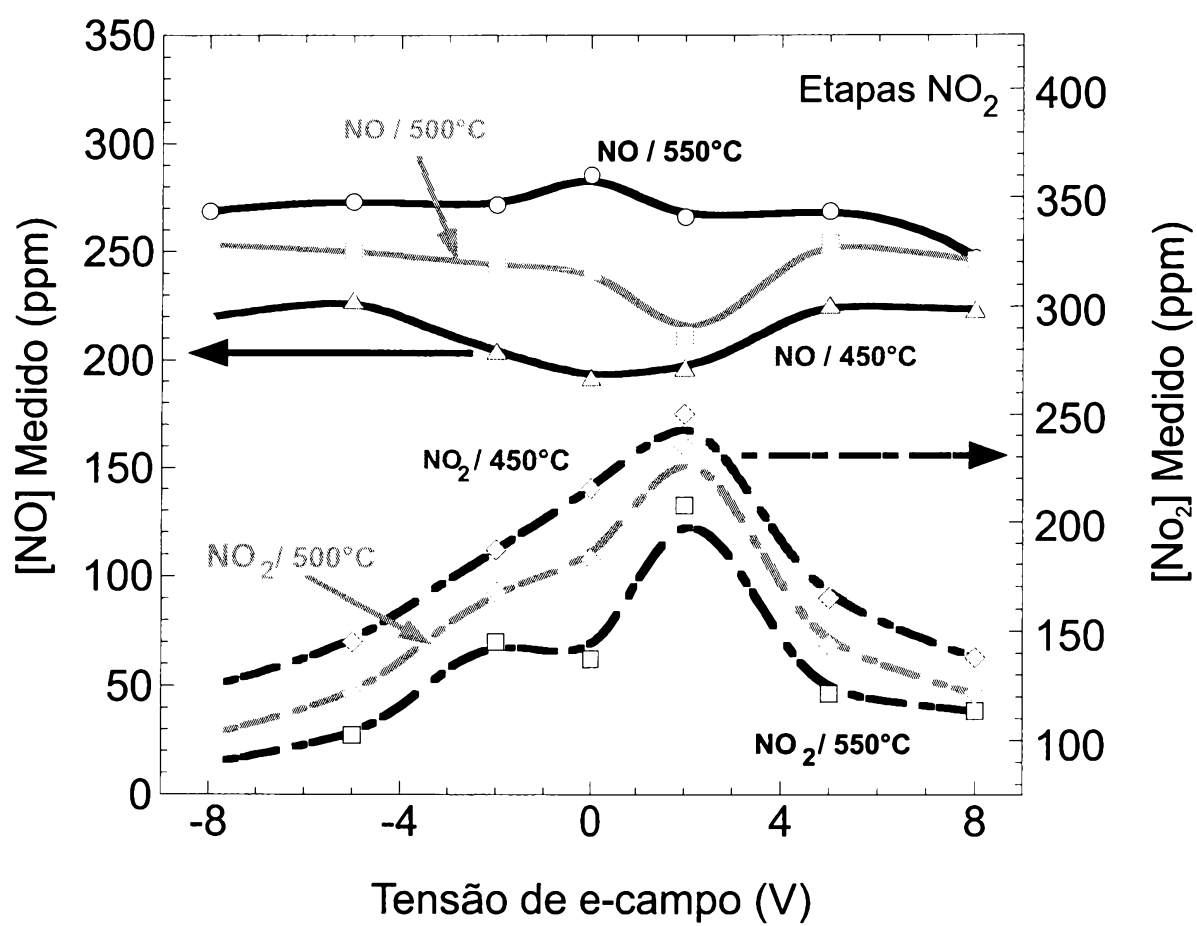


Fig. 6B

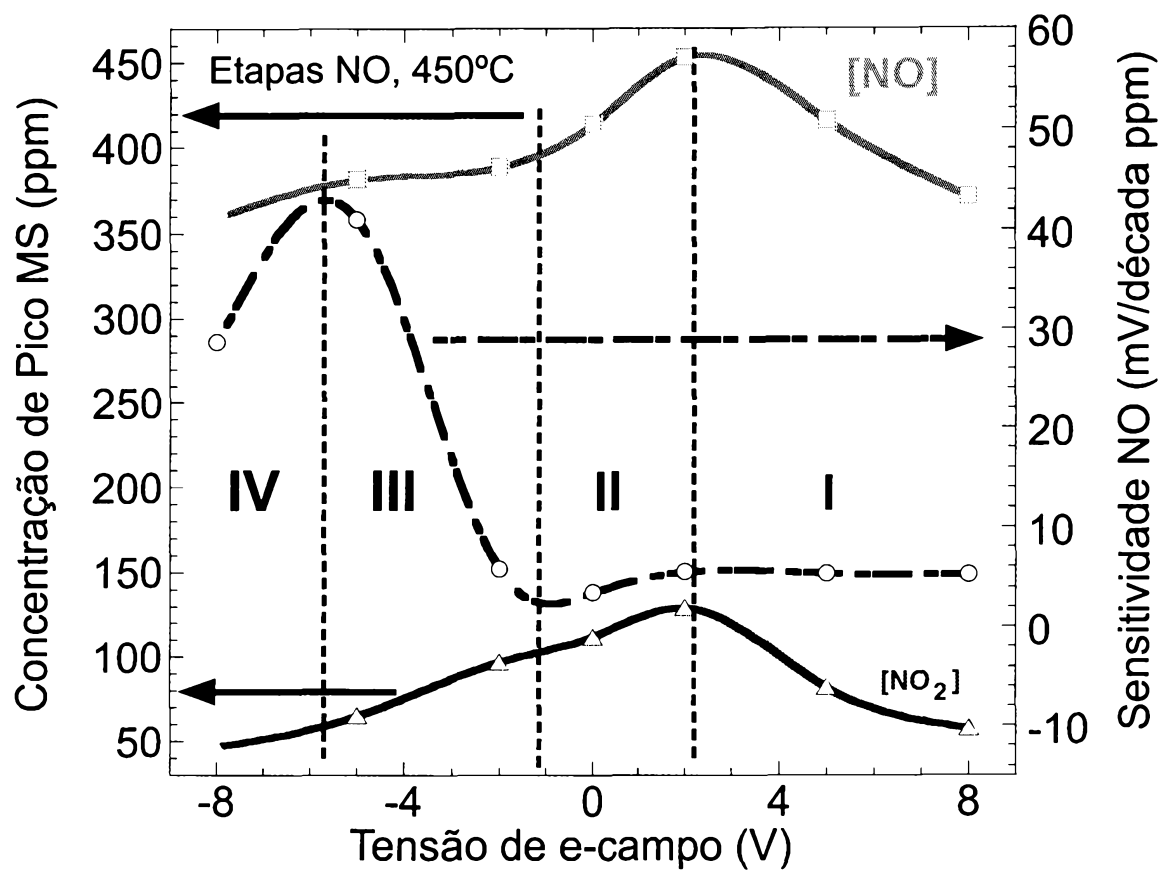


Fig. 6C

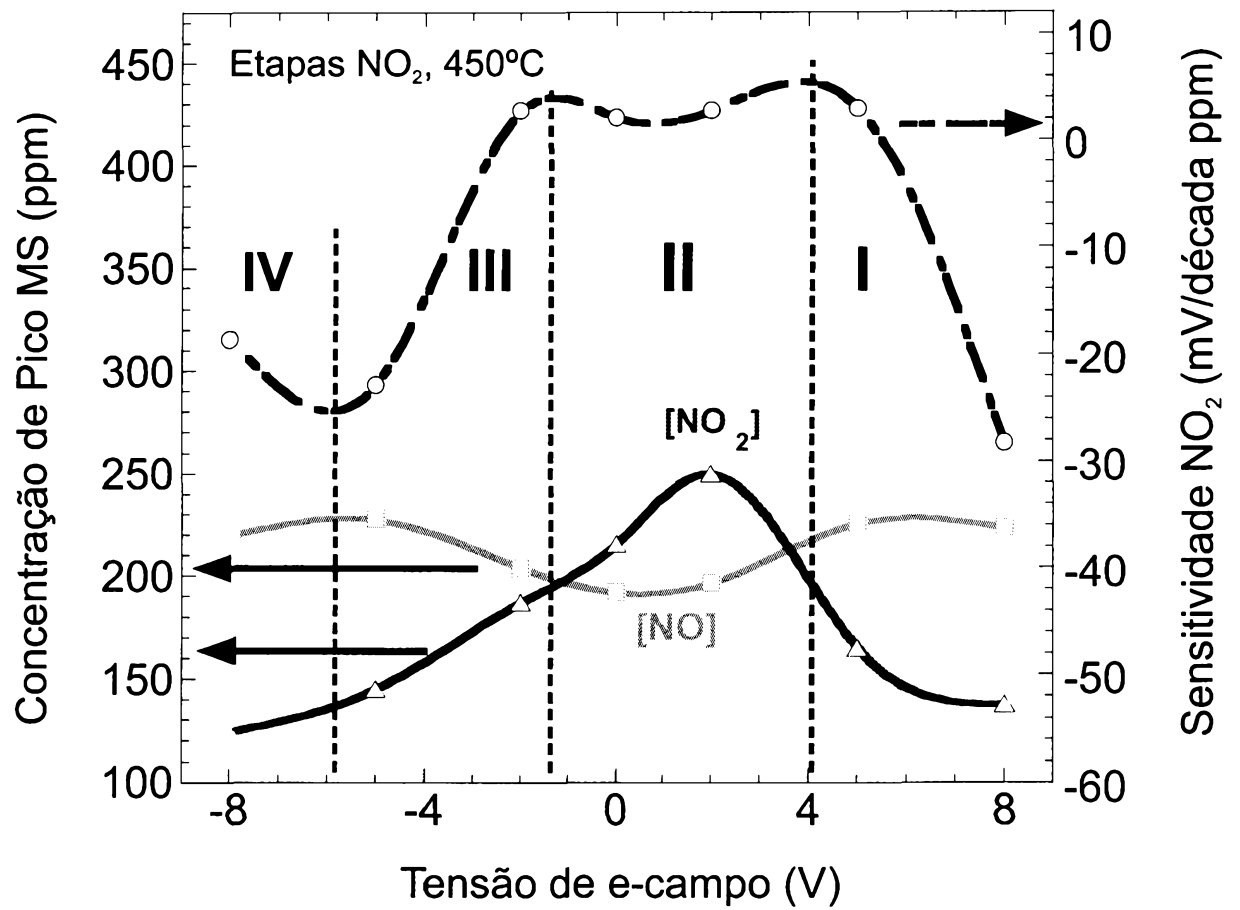
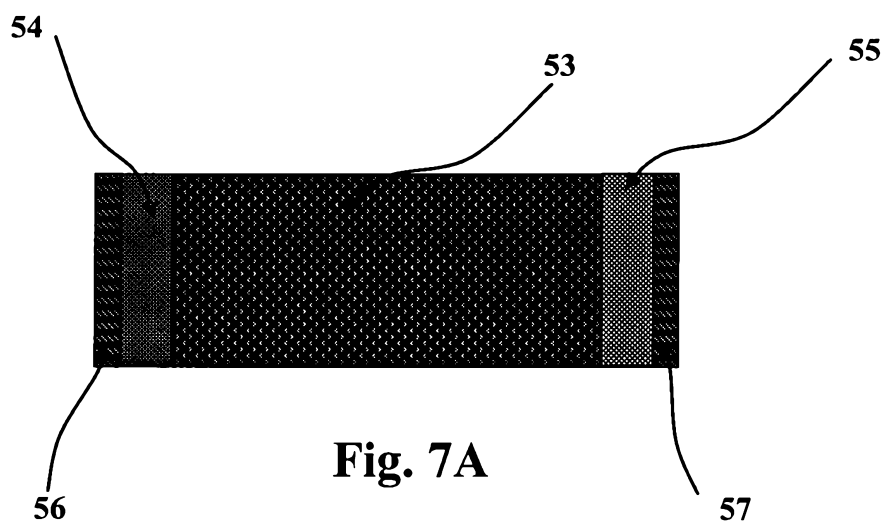
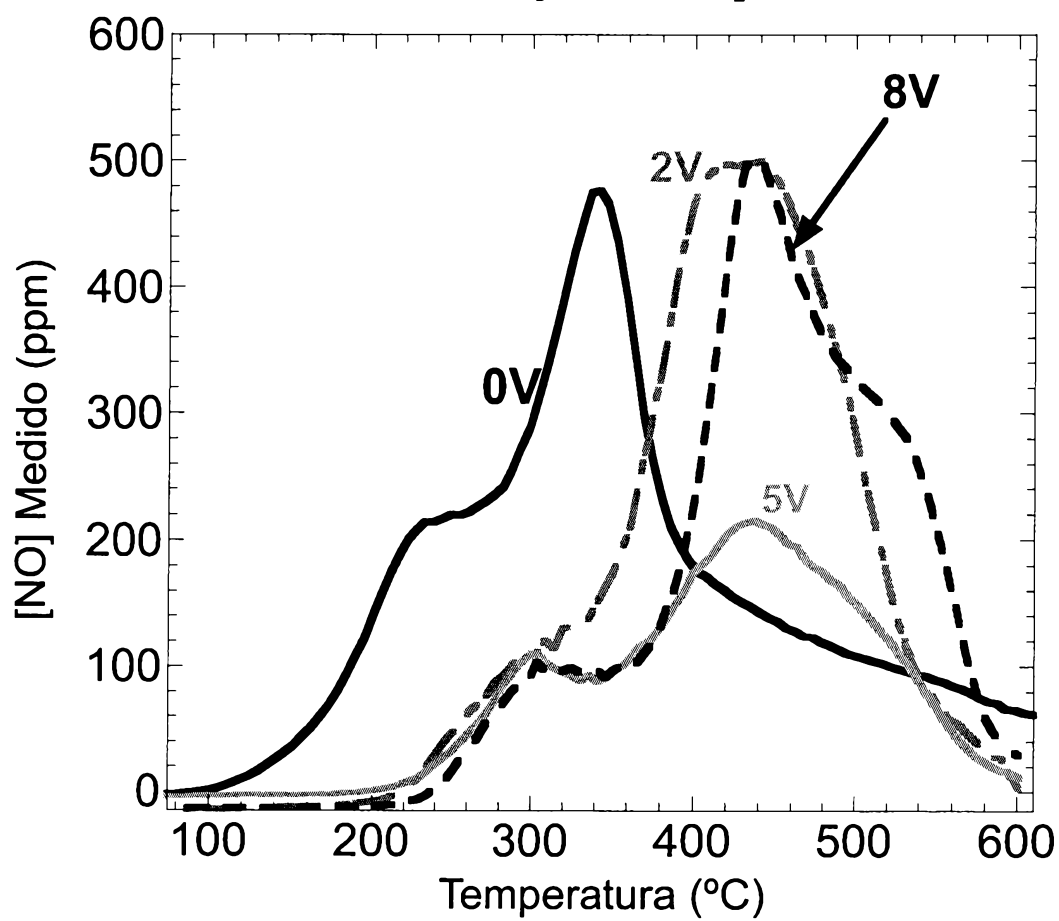


Fig. 6D

**Fig. 7A**Adsorção NO+O<sub>2</sub>**Fig. 7B**

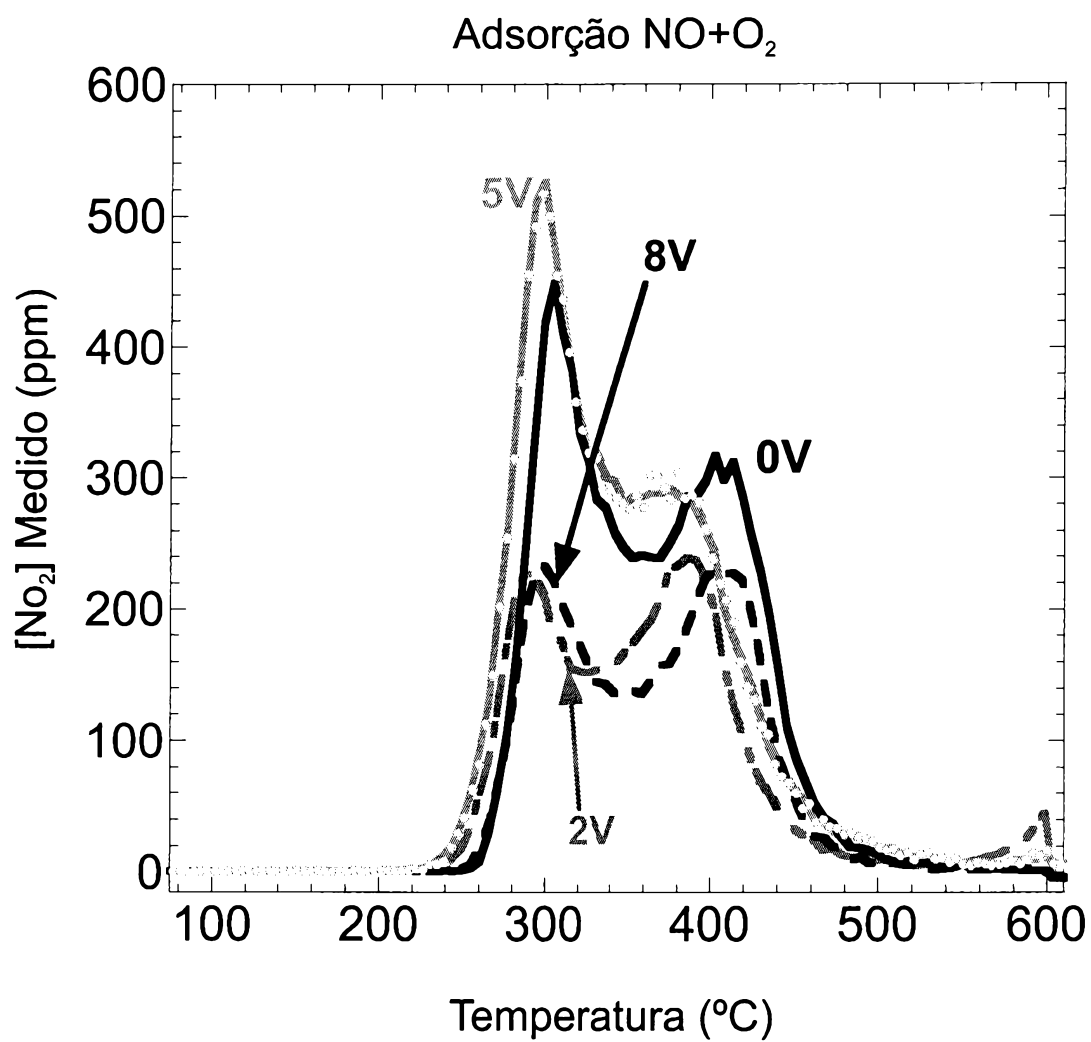
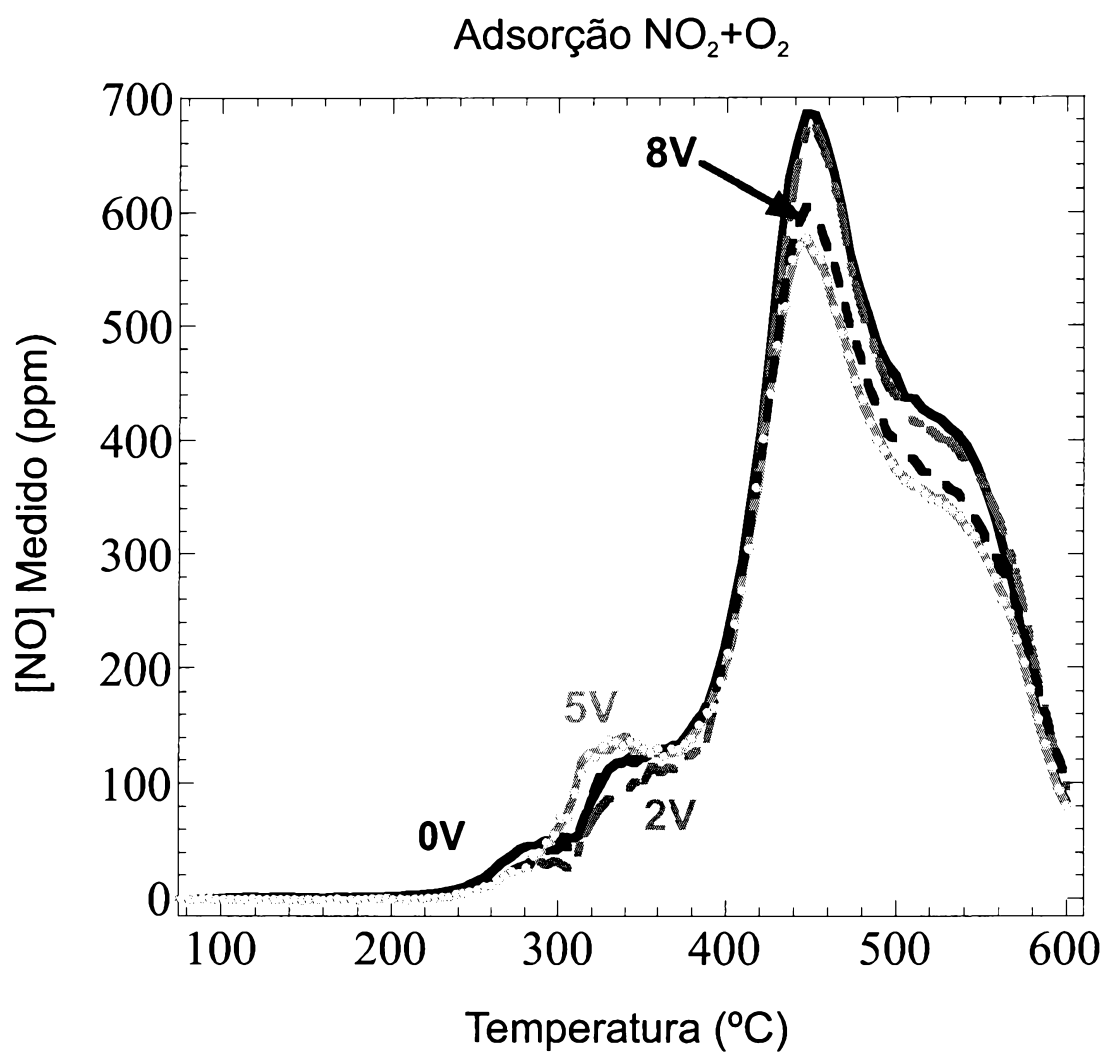


Fig. 7C



**Fig. 7D**

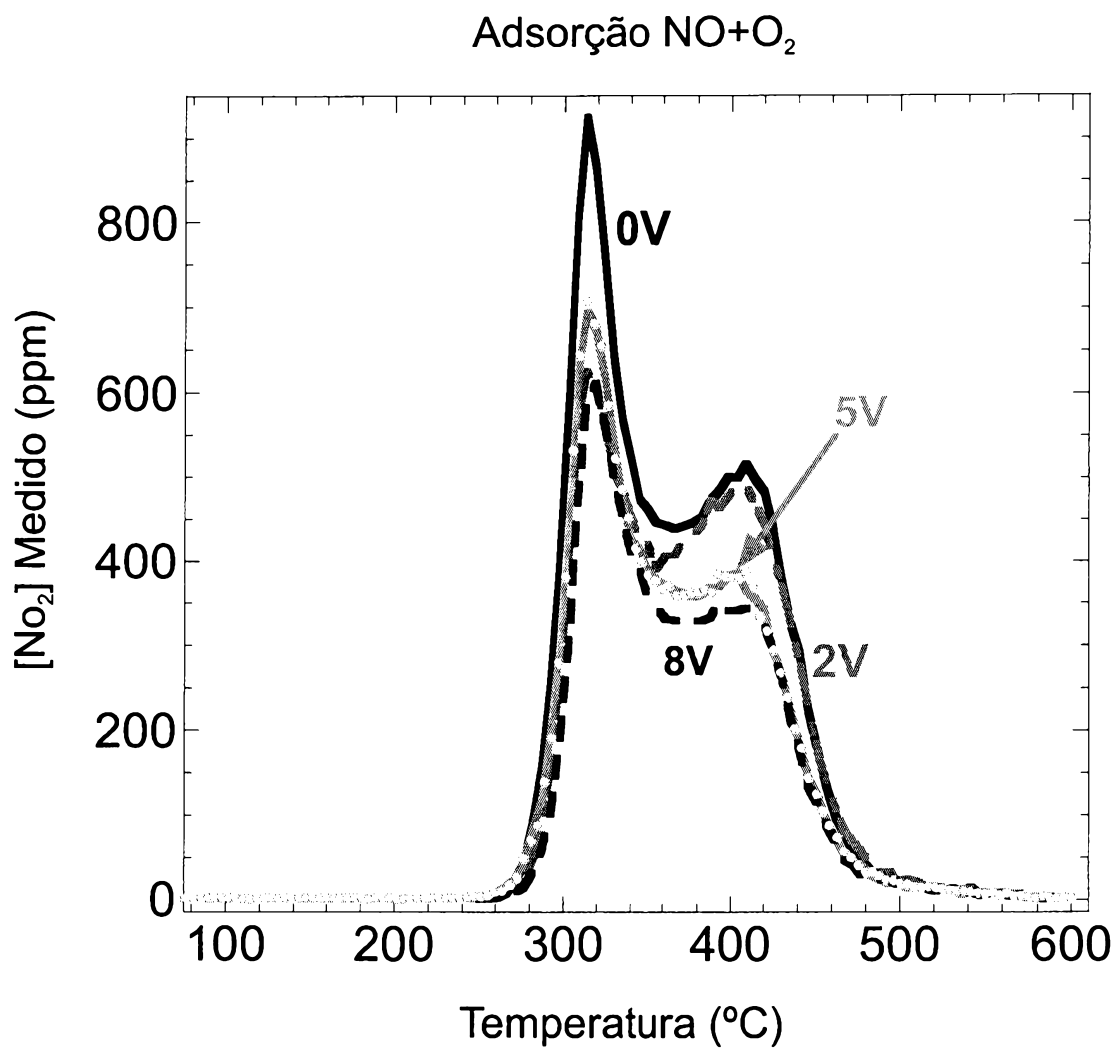
**Fig. 7E**

Fig. 8A

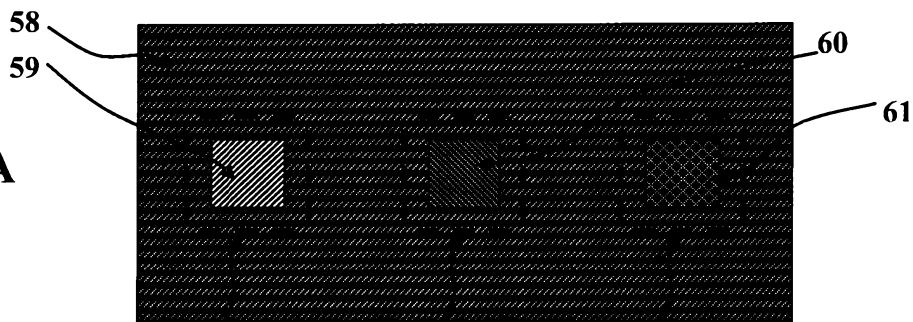


Fig. 8B

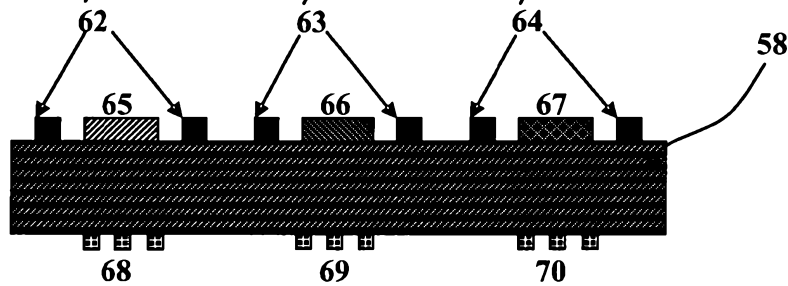


Fig. 8C

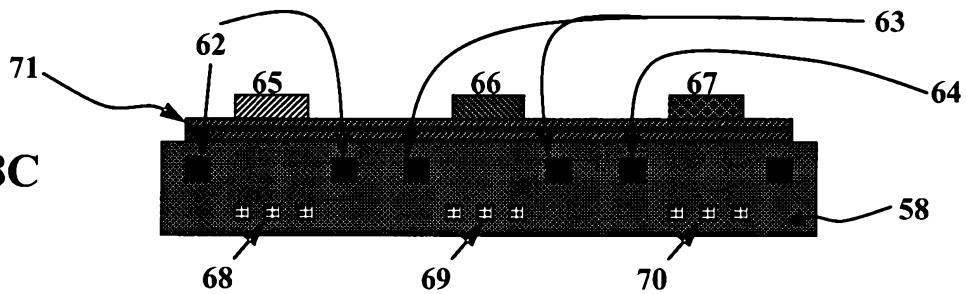


Fig. 8D

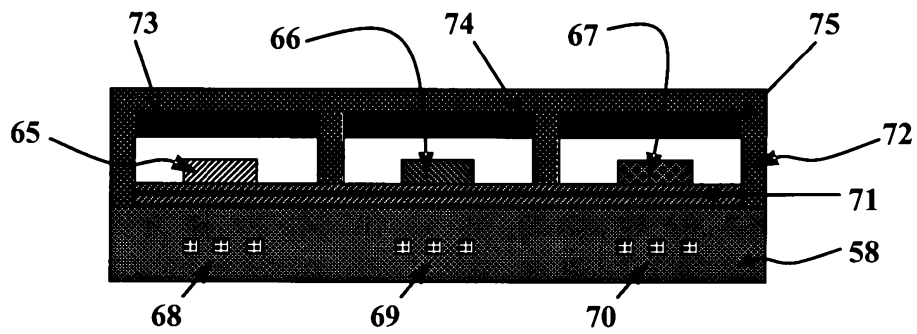
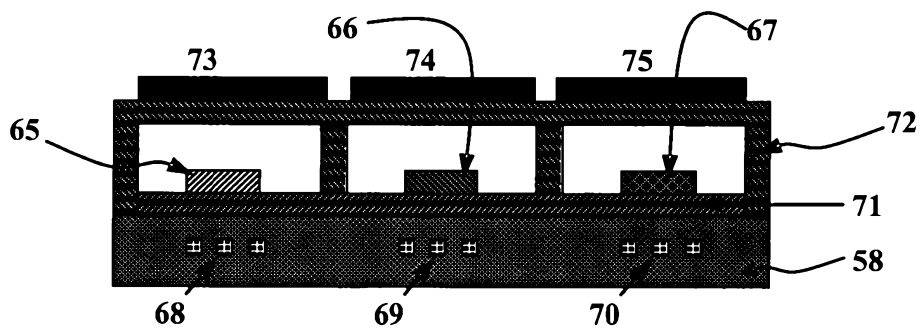
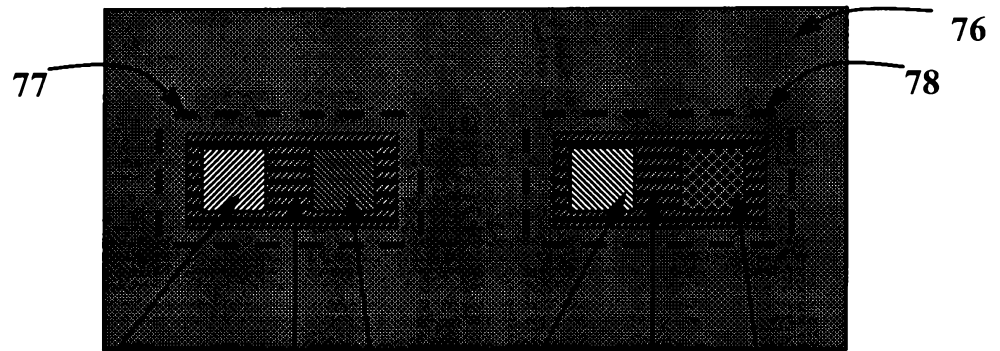


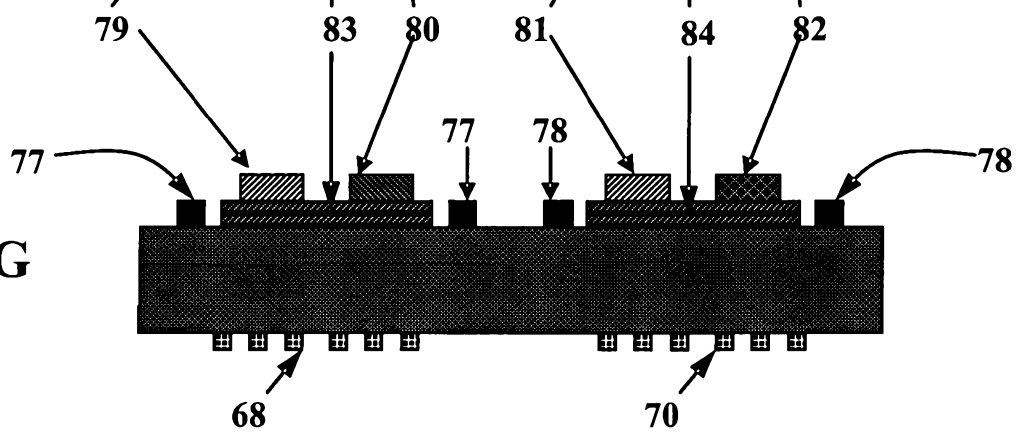
Fig. 8E



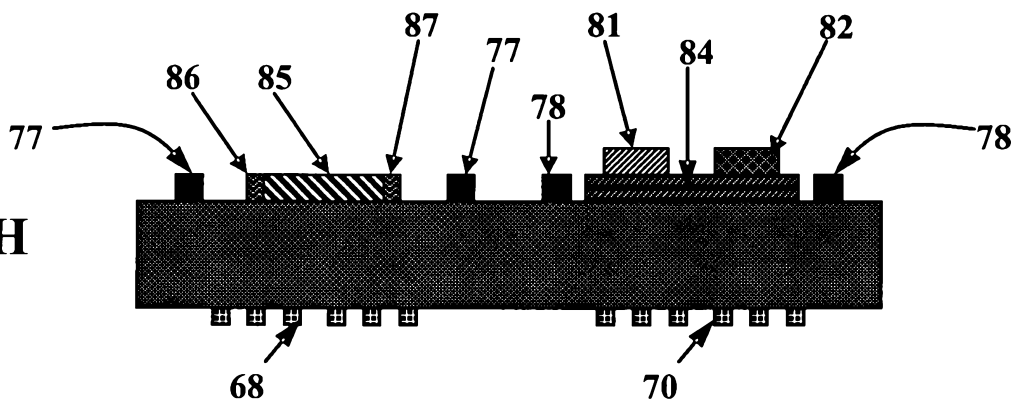
**Fig. 8F**

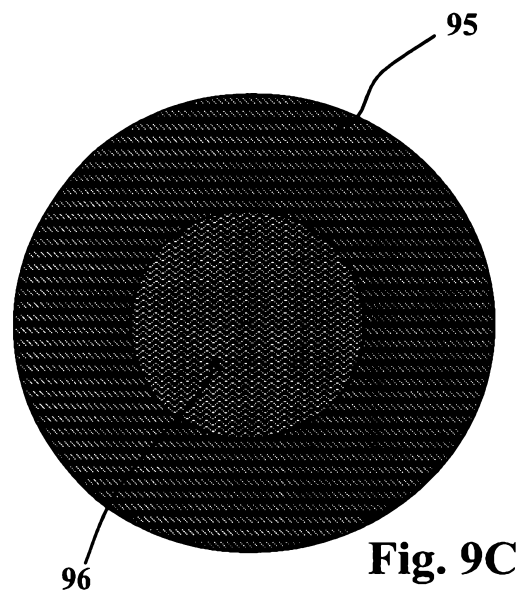
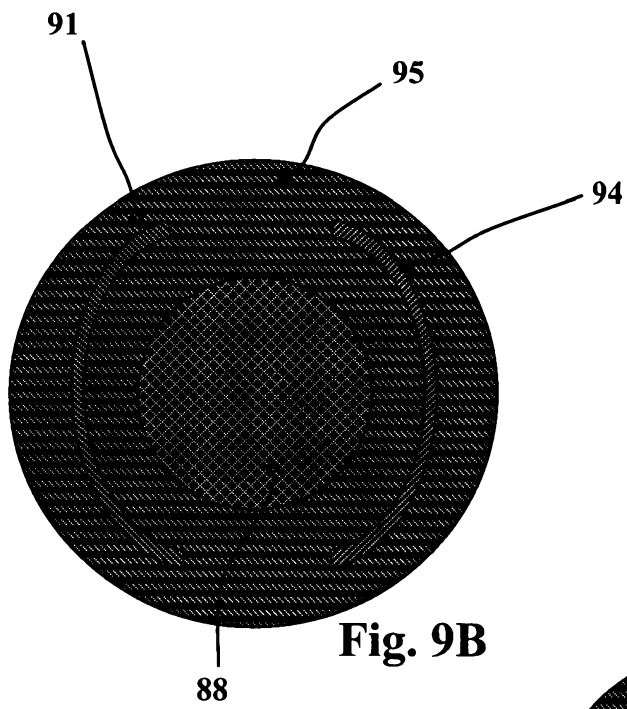
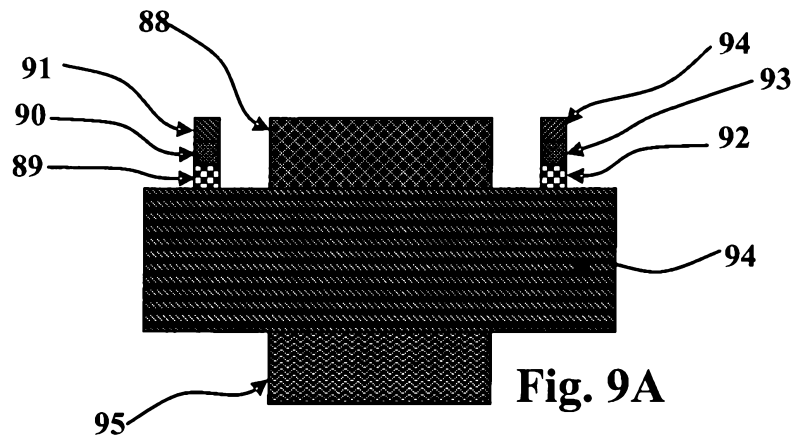


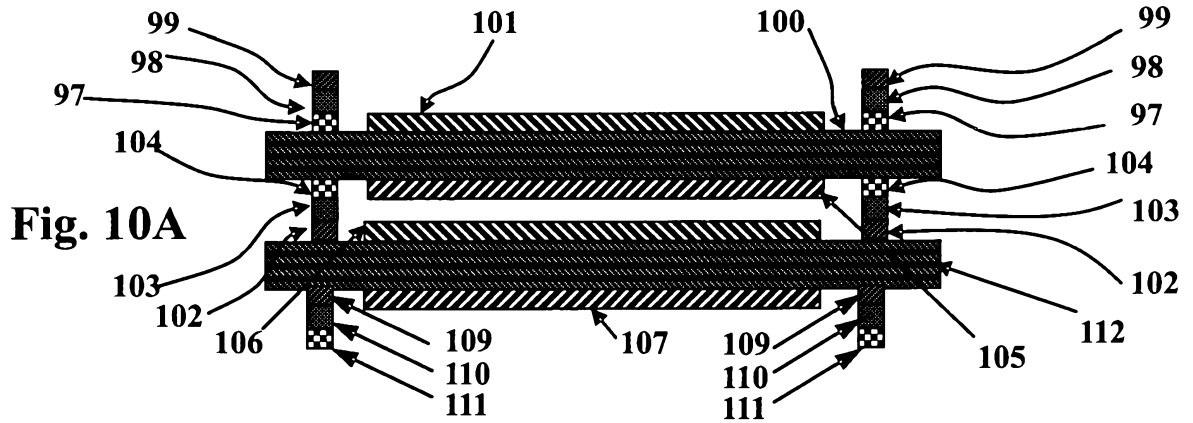
**Fig. 8G**



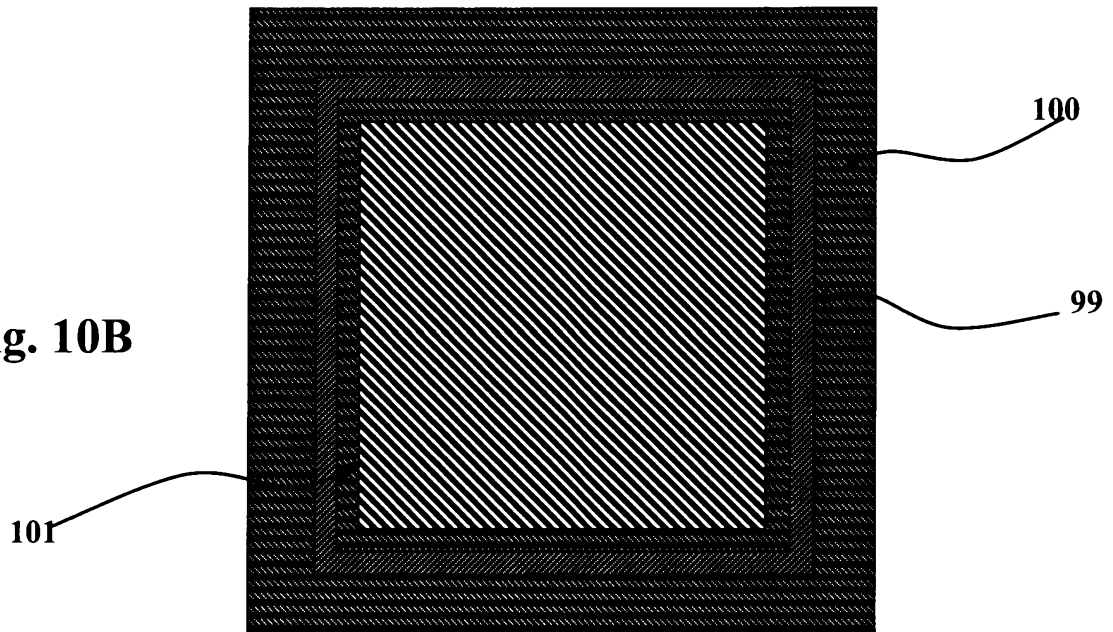
**Fig. 8H**







**Fig. 10B**



**Fig. 10C**

