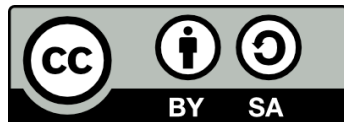




UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## **Contribució al desenvolupament, optimització i regeneració de sensors d'oxigen per al control d'humitat en entorns d'alta temperatura**

Mireia Blanes Guàrdia



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartigual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartigual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License.**

**Tesi doctoral**

**CONTRIBUCIÓ AL DESENVOLUPAMENT, OPTIMITZACIÓ I  
REGENERACIÓ DE SENSORS D'OXIGEN PER AL CONTROL  
D'HUMITAT EN ENTORNS D'ALTA TEMPERATURA**

**Mireia Blanes Guàrdia**



**UNIVERSITAT DE  
BARCELONA**



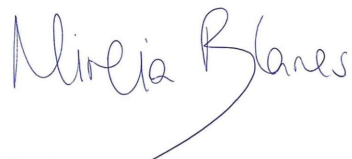
**CONTRIBUCIÓ AL DESENVOLUPAMENT, OPTIMITZACIÓ I  
REGENERACIÓ DE SENSORS D'OXIGEN PER AL CONTROL  
D'HUMITAT EN ENTORNS D'ALTA TEMPERATURA**

**Memòria presentada per optar al grau de doctor per  
la Universitat de Barcelona**

**Programa de doctorat en Nanociències**

**Autora: Mireia Blanes Guàrdia**

**Barcelona, Juliol del 2021**



**Co-Director i tutor:**

**Prof. Dr. Albert Cirera Hernández**

**Co-Director:**

**Dr. Francisco Manuel Ramos Pérez**



**UNIVERSITAT DE  
BARCELONA**



## AGRAÏMENTS

---

Encara recordo com si fos avui un dels primers dies dels que havia començat a treballar a FAE. Érem cinc persones fent ceràmica multicapa i va arribar el Dr. Albert Cirera de la Universitat de Barcelona i em va donar un article que descrivia el comportament reològic de les tintes de serigrafia basades en Etil Celulosa. En aquell moment em vaig adonar de la profunditat de la ciència i de la complexitat amagada dins de qualsevol dels temes que ens envolten a la vida. Des d'aquell moment ençà ha plogut molt.

En primer lloc vull agrair als meus directors de tesi el Prof. Dr. Albert Cirera i el Dr. Francisco Ramos haver-me donat la oportunitat i la confiança per desenvolupar aquesta tesi i haver-me guiat en aquesta etapa de maduració científica. Albert i Francisco, us vull agrair molt sincerament el suport rebut en els moments més determinants d'aquest projecte (que n'han estat uns quants); gràcies a les vostres accions i al vostre suport estic avui aquí presentant aquest treball del qual n'estic molt orgullosa.

Aquest treball ha estat realitzat a les instal·lacions de l'empresa Francisco Albero, S.A.U., (FAE). Si bé es pot afirmar que el benefici d'aquest estudi és recíproc, el que està ben clar és que a l'inici d'aquest projecte l'empresa va signar un paper en blanc confiant en la meua persona. Vull agrair a la direcció de l'empresa i especialment al Sr. Francisco Marro, el suport rebut des de l'inici fins la finalització d'aquest projecte. Vull fer extensiu aquest agraïment a tot l'equip directiu que m'ha permès seguir amb el desenvolupament d'aquest treball.

També agraeixo al programa de beques de Doctorats Industrials de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR) el suport a aquest projecte.

A més vull agrair a tots els companys de FAE la seva col·laboració. És gràcies al treball conjunt que s'assoleixen els reptes. Des de la compra dels materials fins a la fabricació de les mostres, totes sou essencials i ho heu estat també en aquest projecte.

Particularment vull fer una menció especial a totes aquelles sense els quals aquesta tesi no hagués estat possible.

Asun, moltes gràcies per ser les meves mans en el laboratori. Carlos, gràcies per les equacions, els models i pels borradors d'esquemes elèctrics. Xavi, el rei dels protos. Bea, la reina de les serigrafies. Jose, gràcies pel renting de les climàtiques, les fonts d'alimentació, bananes i cocodrils. Paula, pels orígens. Moltes gràcies a tots per oferir-vos sempre que he necessitat la vostra ajuda.

Moltes gràcies Predes i Florinda per tot el suport, per les frases de motivació, els cafès i l'escalf que em doneu en el dia a dia.

Vull agrair també molt especialment a aquelles persones amb les que ja no treballem però amb qui vaig començar aquesta aventura d'intentar fer ciència en un món tecnològic. Josep Maria, Bea, Anna i Joana; sense vosaltres res no hagués estat el mateix.

Cris, Marta, amb vosaltres es troben els meus orígens científics, la pèrdua de la vergonya a lluir aquelles ulleres, els diaris de laboratori, aquells equips de caracterització que encara funcionaven amb Rotring, l'1,2,3 al laboratori de física, biblioteques, sales d'estudi i viatges a Portugal. Uns quants anys més tard i amb bastantes més canes aquí seguim amb el Porto del 1999 esperant-nos!

Finalment vull agrair tot el suport rebut de la meva família.

Mama i papa gràcies per tot. Per estar sempre al meu costat i per confiar tant en mi. M'heu donat tot el que tinc i m'heu fet persona. M'heu ajudat sempre amb les meves feines d'última hora, des de la construcció del cotxe motoritzat amb aquella caixa de sabates fins a la redacció del treball del Varón Rampante. Ara no podia ser d'altra manera! Gràcies.

Núria, moltes gràcies per estar sempre al meu costat, pels ànims, per les consultes de word avançades, per la disposició total i en tot moment, per tots els articles descarregats i arribats en aquest punt gràcies també a en Raül, per trobar els articles introbables i revelar-me el seu gran secret bibliogràfic.

A la Carme i a en Francesc, gràcies per totes les hores extres d'avis que m'han permès finalitzar la redacció d'aquesta tesi i per tot el suport rebut.

En tot el procés de redacció de la tesi he estat buscant els orígens de les descripcions dels fenòmens fisicoquímics que justificaven els comportaments observats. En aquets procés, personalment he fet també un exercici de retrospecció en la meva persona i als meus orígens. Gràcies als meus avantpassats que generació rere generació, amb el seu esforç, han pogut anar oferint una millor formació als seus descendents fins arribar on privilegiadament estic jo ara. Molt especialment vull donar les gràcies als meus avis estimats.

Amb la mateixa força i capacitat de lluita seguiré treballant per oferir el mateix a les generacions que venen. Tenim al davant un gran repte.

Roger, Aleix i Oriol ja he acabat el llibre!!! Moltes gràcies bonics per posar tanta paciència i intentar entendre des de la vostra perspectiva de la vida per què la mama ha de treballar tant.

Xavi, sense tu res d'això no hagués estat possible. Gràcies per tots els caps de setmana recurrent Barcelona com a família nombrosa monoparental, pels Python d'última hora, per estar aquí sempre. En definitiva, gràcies pel teu suport incondicional i per avançar amb mi en aquesta aventura de la vida.





Els treballs realitzats en aquesta tesi doctoral s'han dirigit cap al desenvolupament, optimització i regeneració dels sensors d'oxigen per a la detecció d'humitat en entorns d'alta temperatura per aconseguir amb un objectiu concret: implementar un sensor d'oxigen planar basat en YSZ a l'interior d'un forn industrial per a la quantificació de la humitat present a l'interior de la cambra.

L'assoliment d'aquest objectiu concret s'han aconseguit gràcies al desenvolupament dels diversos estudis que es presenten en aquesta tesi.

En una primera part del treball més descriptiva s'emmarca la necessitat del desenvolupament (centrada en la detecció de la humitat en condicions d'alta temperatura) i es presenta la descripció dels processos de la fabricació dels sensors i d'obtenció dels materials mitjançant la tecnologia ceràmica multicapa d'alta temperatura. La robustesa dels mètodes de fabricació aplicats, han permès acotar diferents paràmetres de disseny dels sensors per garantir que tots els sensors fabricats es troben dins els intervals definits.

Posteriorment la tesi es centra en la caracterització electroquímica dels sensors i dels seus processos de degradació i regeneració en les condicions de treball.

S'ha aprofundit en l'estudi i coneixement de les propietats difusores dels sensors i s'ha determinat una geometria de la zona difusora que garanteix una resposta adequada dels sensors en diferents condicions de mesura. Per aconseguir amb aquest objectiu, s'ha estudiat la resposta obtinguda per a diferents porositats dels canals difusors i s'ha determinat la geometria de la zona difusora per tal que ofereixi una lectura del corrent límit adequada en les atmosferes amb continguts d'oxigen més elevats. S'ha determinat la temperatura mínima operacional de  $T=750^{\circ}\text{C}$  per a garantir un corrent límit adequat en aire quan els sensors presenten un corrent màxim de 6mA. A partir de l'anàlisi dels resultats en

atmosferes humides, s'ha determinat la tensió de polarització màxima aplicable a la cel·la, quantificada en 0.5V, i la màxima temperatura de treball, quantificada en  $T=950^{\circ}\text{C}$ .

Seguidament es presenta un estudi electroquímic dels sensors i dels seus efectes de degradació en entorns d'humitat. Aquest estudi es basa en la caracterització mitjançant espectroscòpia d'impedància (EIS) dels sensors complerts. S'han pogut diferenciar tres contribucions RC amb freqüències de transició clarament diferenciades. Les correlacions entre les respostes obtingudes, les condicions operacionals de temperatura i les atmosferes de mesura han permès assignar la transició observada a altes freqüències ( $\text{Arc}_{\text{AF}}$ ) amb els punts triples (TPB), la transició que apareix a freqüències intermitges ( $\text{Arc}_{\text{FM}}$ ) s'ha relacionat amb l'elèctrode exterior i la transició observada a baixes freqüències ( $\text{Arc}_{\text{BF}}$ ) s'ha associat amb l'elèctrode interior. Els estudis realitzats amb diferents configuracions dels sensors (cavitats difusores més grans o capes protectores més gruixudes) han permès avaluar el solapament de les diferents contribucions i justificar les diferents formes de les respostes obtingudes en les mesures realitzades a 2 elèctrodes (que poden presentar 2 o 3 transicions diferenciades). A partir d'aquests resultats, s'han pogut determinar els efectes de la degradació dels sensors, concentrats sobretot en la desactivació dels punts triples generada per l'adsorció de molècules d' $\text{H}_2\text{O}$  i a la formació d'òxids de platí.

Finalment, en l'estudi de regeneració presentat s'ha pogut determinar el grau de reversibilitat de la degradació dels sensors i definir un cicle regeneratiu que permeti augmentar la durabilitat dels sensors en les atmosferes de treball. S'ha demostrat que la regeneració mitjançant l'aplicació d'un potencial catòdic és molt més efectiva i té uns efectes més perllongats en el temps. S'ha provat que la funcionalitat del sensor pot recuperar-se amb només una reactivació parcial dels punts triples.

Els treballs realitzats en aquesta tesi han suposat un clar avenç en el coneixement dels mecanismes reactius que governen els sensors d'oxigen en diferents atmosferes de treball. S'ha aprofundit en el coneixement dels sistemes i la seva caracterització electroquímica, aportant un coneixement molt rellevant aplicable a altres composicions de gas de mesura i fent-los extensibles a altres aplicacions industrials.

## ABSTRACT

---

The work carried out in this doctoral thesis has been directed towards the development, optimization, and regeneration of oxygen sensors for the detection of humidity in high temperature environments to fulfill a specific goal: to implement a planar YSZ-based oxygen sensor inside an industrial furnace for quantifying the moisture present inside the chamber. This specific goal has been achieved thanks to the development of various studies presented in this thesis.

The first part of this thesis comprises a descriptive work to contextualize the need that led to this scientific development (focused on the detection of oxygen in high humidity and high temperature conditions). The description of the sensors' manufacturing processes and of the optimization and preparation of the materials by means of the high temperature multilayer ceramic technology are provided. The robustness of the applied manufacturing methods made it possible to bound different design parameters of the sensors to ensure that all manufactured sensors are within the defined ranges.

The second part of this work focuses on the electrochemical characterization of sensors and their degradation and regeneration processes in working conditions.

A detailed study of the diffusive properties of the sensors has been undergone so that a geometry of the diffuser zone was determined to guarantee an adequate response of the sensors in the different measurement conditions. To accomplish this goal, the response obtained for different porosities of the diffuser channels has been studied and the geometry of the diffuser zone has been determined such that it offers an adequate limit current behavior in atmospheres with high oxygen contents. The minimum operating temperature of  $T = 750^{\circ}\text{C}$  has been determined to ensure an adequate limiting current in air when the sensors have a maximum current of 6mA. From the analysis of the results in humid atmospheres, the maximum bias voltage applicable to the cell quantified at 0.5V and the maximum working temperature, quantified at  $T = 950^{\circ}\text{C}$ , have been determined.

The following is an electrochemical study of sensors and their degradation effects in humid environments. This study is based on the impedance spectroscopy (EIS) characterization of complete sensors. Three RC contributions have been characterized with clearly differentiated transition frequencies. The correlations between the obtained responses with different operating conditions of temperature and atmospheres, have allowed to assign the transition observed to high frequencies ( $\text{Arc}_{\text{AF}}$ ) with the triple phase boundaries (TPBs), the transition that appears to intermediate frequencies ( $\text{Arc}_{\text{FM}}$ ) has been related to the outer electrode and the observed transition to low frequencies ( $\text{Arc}_{\text{BF}}$ ) has been associated with the inner electrode. Studies carried out with different configurations of the sensors (larger diffusive geometries or thicker protective layers) have allowed to evaluate the overlap of the different contributions and justify the different forms of the responses obtained in the measurements made at 2 electrodes (which may present 2 or 3 differentiable transitions depending on these parameters). From these results, it has been possible to determine the effects of the degradation of the sensors, concentrated mainly on the deactivation of the TPBs generated by the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and the formation of platinum oxides.

Finally, in the regeneration study presented, it has been possible to determine the degree of reversibility of the degradation of the sensors and to define a regenerative cycle that allows increasing the durability of the sensors in the working atmospheres. Regeneration by applying a cathodic potential has been shown to be much more effective and has longer-lasting effects. It has been shown that the functionality of the sensor can be fully restored with only a partial reactivation of the TPBs.

The work carried out in this thesis has led to a clear advance in the knowledge of the reactive mechanisms that govern oxygen sensors in different working atmospheres. The knowledge of systems and their electrochemical characterization has been widened, providing crucial knowledge applicable to other measuring gas compositions and making them extensible to other industrial applications.

## TAULA DE CONTINGUTS

---

AGRAÏMENTS.....	I
RESUM.....	V
ABSTRACT.....	VII
TAULA DE CONTINGUTS.....	IX

### **CAPÍTOL 1.**

<b>ESTAT DE L'ART, OBJECTIUS I ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducció.....	1
1.2 Estat de l'art.....	2
1.2.1 La detecció de la humitat.....	2
1.2.1.1 Els sensors d'humitat.....	4
1.2.2 Els sensors d'oxigen ceràmics.....	10
1.2.2.1 Detecció de l'oxigen.....	10
1.2.2.2 Principi de funcionament dels sensors amperomètrics d'oxigen.....	13
1.3 Objectius.....	23
1.4 Estructura de la memòria.....	25
1.5 Referències.....	28

## CAPÍTOL 2.

<b>ASPECTES EXPERIMENTALS.....</b>	<b>33</b>
2.1 Introducció.....	33
2.2 Fabricació dels dispositius.....	34
2.2.1 Obtenció dels substrats ceràmics.....	36
2.2.1.1 Optimització de les formulacions.....	41
2.2.1.2 Preparació de la suspensió ceràmica.....	53
2.2.1.3 Colat en cinta.....	56
2.2.2 Impressió dels motius que configuren els sensors.....	57
2.2.2.1 Formulació de les pastes de serigrafia.....	60
2.2.2.2 Dispersió i homogeneïtzació dels components.....	63
2.2.2.3 Estudis de reologia.....	64
2.2.2.4 Procés de serigrafia.....	68
2.2.3 Sinterització.....	73
2.3 Tècniques electroquímiques.....	81
2.3.1 Estudis de polarització de la cel·la.....	81
2.3.1.1 Voltametria cíclica.....	82
2.3.1.2 Cronoamperometria.....	85
2.3.2 Espectroscòpia d'impedància.....	86
2.4 Caracterització i control de la temperatura.....	92
2.5 Mesures amb mescles sintètiques O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> .....	95
2.6 Assajos amb humitat a la càmera climàtica.....	96
2.7 Caracterització en l'aplicació final.....	96
2.7.1 Descripció de l'electrònica de control i principi de funcionament.....	97
2.8 Conclusions.....	101
2.9 Referències.....	103

## CAPÍTOL 3.

### OPTIMITZACIÓ DE SENSORS D'OXIGEN PER AL CONTROL D'HUMITAT

<b>EN ENTORNS D'ALTA TEMPERATURA.....</b>	<b>109</b>
3.1 Introducció.....	109
3.1.1 Antecedents.....	110
3.1.2 Consideracions sobre la geometria de la cel·la.....	116
3.1.3 Consideracions sobre l'electrònica de control.....	117
3.2 Anàlisi elèctrica de la difusió d'oxigen en els sensors.....	118
3.2.1 Influència de la geometria de la zona difusora a la resposta dels sensor.....	119
3.2.2 Caracterització dels sensors amb mesclures sintètiques O <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> .....	126
3.3 Determinació del rang de mesura d'humitat.....	128
3.3.1 Mesures en condicions de treball.....	133
3.4 Implementació dels paràmetres definits a la fabricació dels dispositius.....	138
3.5 Conclusions.....	140
3.6 Referències.....	141



## **CAPÍTOL 4.**

### **APROXIMACIÓ ELECTROQUÍMICA A LA DEGRADACIÓ DELS SENSORS**

<b>EN ENTORNS D'HUMITAT.....</b>	<b>143</b>
4.1 Introducció.....	143
4.1.1 Antecedents.....	144
4.2 Espectroscòpia d'impedància de sensors no degradats.....	147
4.2.1 Interpretació fisicoquímica.....	148
4.2.2 Influència de la geometria de la cel·la.....	167
4.2.3 Resposta en atmosferes amb humitat.....	172
4.3 Espectroscòpia d'impedància de sensors envellits en condicions de treball.....	177
4.3.1 Degradació en aire.....	177
4.3.2 Degradació en humitat.....	178
4.4 Conclusions.....	184
4.5 Referències.....	186

## **CAPÍTOL 5.**

### **REGENERACIÓ DE SENSORS D'OXIGEN ENVELLITS EN CONDICIONS D'ALTA**

<b>TEMPERATURA I HUMITAT.....</b>	<b>191</b>
5.1 Introducció.....	191
5.1.1 Antecedents.....	192
5.1.2 Consideracions sobre voltametria cíclica.....	198
5.2 Regeneració de sensors mitjançant l'aplicació d'un potencial extern.....	201
5.2.1 Regeneració per potencial anòdic.....	201
5.2.2 Regeneració per potencial ambivalent.....	212
5.2.3 Regeneració per potencial catòdic.....	218
5.2.4 Comparativa de tractaments.....	219
5.2.5 Descàrrega de sensors.....	220
5.3 Validació en condicions de treball.....	222
5.4 Conclusions.....	226
5.5 Referències.....	227

## **CAPÍTOL 6.**

<b>CONCLUSIONS, PRINCIPALS TROBALLES I TREBALLS FUTURS.....</b>	<b>231</b>
---	------------



# **CAPÍTOL 1.            ESTAT DE L'ART, OBJECTIUS I ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA**

---

## **1.1 Introducció**

La motivació del treball presentat és la voluntat d'aprofundir en el coneixement dels sensors d'oxigen electroquímics d'estat sòlid per tal de poder dissenyar dispositius que puguin treballar en condicions d'alts continguts d'humitat i altes concentracions d'oxigen.

L'objectiu d'obtenir una resposta adequada del sensor en aquestes atmosferes de mesura garantint una durabilitat òptima del producte, justifica la recerca d'estratègies per aprofundir i comprendre els fenòmens fisicoquímics implicats en els mecanismes de mesura dels sensors de gasos ceràmics i millorar el seu rendiment de detecció. Amb aquesta finalitat, s'han estudiat diferents paràmetres intrínsecs que regeixen el comportament dels sensors (processos de difusió, morfologia i resistència dels elèctrodes, reactivitat en funció de la temperatura i del contingut d'oxigen i humitat present en les atmosferes de mesura). Finalment, s'han estudiat també els efectes i conseqüències de l'envelliment en la resposta a la detecció i s'han optimitzat diferents cicles de regeneració electroquímics dels elèctrodes.

## 1.2 Estat de l'art

### 1.2.1 La detecció de la humitat

La humitat es defineix com la quantitat de vapor d'aigua present en l'atmosfera. D'acord amb l'exposat a Fazarani et al<sup>1</sup>, els termes més freqüentment utilitzats per a referir-se a la humitat són:

- La humitat Absoluta (HA)

També anomenada densitat de vapor de l'aire, la humitat absoluta es defineix a partir de la relació de la massa de vapor d'aigua present en un volum determinat d'aire. Generalment s'expressa en  $\text{g/m}^3$ . Aquest valor canvia amb la pressió i la temperatura d'acord amb la llei dels gasos ideals. Un augment en la temperatura de la mescla genera un augment del seu volum així com un augment de pressió genera una disminució de la temperatura.

- La humitat relativa (HR)

La humitat relativa es refereix a la relació entre la quantitat d'humitat present en l'aire respecte la seva quantitat màxima (entesa com la pressió de saturació o pressió de vapor). Per entendre doncs aquest concepte caldrà entendre també el concepte de pressió de vapor o pressió de saturació.

- Pressió de vapor o pressió de saturació

En qualsevol sistema líquid- gas, la pressió de vapor és aquella en la que el gas i el líquid es troben en equilibri termodinàmic; és a dir: on la velocitat d'evaporació és la mateixa que la de condensació.

A Sanjari et al<sup>2</sup> es troben descrites nombroses equacions empíriques que relacionen l'evolució de la pressió de vapor amb la temperatura. A finals del 1900 Clausius Antoine ja va definir una de les primeres equacions que definien aquest comportament (Eq.1.1)

Aquesta equació tot i ser la més comú, però, no cobreix tota la corba de pressió de vapor (des del punt triple fins el punt crític).

$$\log_{10}p = A - \frac{B}{C+T} \quad (\text{Eq 1. 1})$$

On A, B, i C són constants específiques calculades per a cada sistema.

D'entre totes, l'equació de Wagner desenvolupada el 1973 (Eq 1.2), és la que es considera que ha aportat una major contribució en el camp de la recerca de les equacions de pressió de vapor, ja que presenta valors molt precisos per a moltes substàncies en tot l'interval líquid-gas (des del punt triple fins el punt crític).

$$\ln P_r = (a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^3 + a_4\tau^6)/T_r \quad (\text{Eq 1. 2})$$

On  $\tau=1-T_r$ ,  $T_r=T/T_c$ ,  $P_r=P_v/P_c$ ;  $T_c$  és la temperatura crítica;  $P_v$  és la pressió de saturació;  $P_c$  és la pressió de saturació crítica i  $a_1$ - $a_4$  són paràmetres determinats experimentalment.

Actualment es poden trobar una gran quantitat de variants de l'equació de Wagner, resultants de nombrosos experiments realitzats específicament per a cada sistema amb la finalitat de definir millor les equacions i els paràmetres  $a_1$ - $a_4$  per obtenir un millor ajust amb els valors experimentals quantificats<sup>3</sup>.

Quedant fora de l'abast d'aquest treball la quantificació teòrica d'aquesta pressió de vapor que definirà la dependència de la humitat relativa versus la temperatura, sí que ha resultat necessari conèixer els fonaments teòrics a partir dels quals es construeixen aquestes corbes per tal de poder fer una estimació del contingut de vapor d'aigua en diferents condicions i poder definir la finestra de mesura a la que treballaran els sensors. Deixant de banda doncs l'anàlisi de la desviació de cada model respecte els valors experimentals, tots els models coincideixen en què la pressió de vapor del vapor d'aigua no depèn del contingut d'humitat present en l'aire però en canvi sí que presenta una forta dependència envers la temperatura tal i com es mostra a la (Figura 1.1).

Per al sistema aire-vapor d'aigua estudiat en aquesta tesi, el càlcul de la pressió de saturació s'ha realitzat en base a l'expressió reportada a <sup>4</sup> mostrada a l'equació (Eq 1. 3).

$$p_s(T_{\circ C}) = 6.107 \cdot 10^{7.5} \left( \frac{T}{237.3+T} \right) \quad (\text{Eq 1. 3})$$

On T s'expressa en °C i el valor obtingut de pressió de saturació en hPa.

La Figura 1.1 mostra la variació de la pressió de saturació calculada teòricament amb l'augment de la humitat relativa i la temperatura.

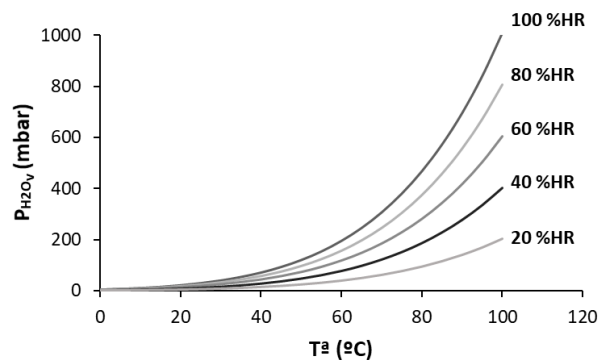


Figura 1.1. Augment de la pressió de saturació de vapor en funció de la temperatura calculada a partir de l'equació (Eq.1.3)

### 1.2.1.1 Els sensors d'humitat

Són molts els camps d'aplicació dels sensors d'humitat. A la indústria, els sensors d'humitat; es poden trobar per al control de processos en sectors tan rellevants com la indústria alimentària, la petroquímica i la farmacèutica així com també per a processos de control de qualitat en agricultura, alimentació, medicina i biotecnologia. Altres camps d'aplicació com la seguretat en reactors nuclears, la gestió d'equips de climatització o bé la seva utilització en investigacions científiques tenen també una important presència<sup>5,6</sup>.

Depenent de l'aplicació a la qual van dirigits els diferents dispositius, les condicions operacionals de temperatura i els percentatges de detecció de la humitat relativa canvien notablement. Així trobem aplicacions en automoció que requereixen temperatures operacionals d'entre -20°C i 80°C (en els circuits per a desentelar les llunetes dels vehicles) i aplicacions industrials que poden requerir temperatures de treball de fins a 500°C (per exemple, en els forns industrials). Alhora diverses aplicacions, com poden ser els processos industrials d'assecat o també en forns industrials, exigeixen un control de la humitat relativa d'entre el 0-100%<sup>7</sup>.

Aquest ampli ventall d'aplicacions i condicions de treball fa que entorn a la detecció d'humitat existeixin una gran quantitat de sensors que funcionen a partir de mecanismes de detecció molt diversos, basats en el canvi experimentat en alguna de les propietats fisicoquímiques dels diferents materials enfront a la humitat.

Depenent del seu principi d'operació, es poden diferenciar diversos tipus de sensors d'humitat: capacitius, òptics, mecànics, electromecànics, electroquímics, o sensors basats en materials higroscòpics, és a dir, sensibles a l'increment de pes<sup>1,5</sup>.

Si la classificació es fa a partir dels diferents materials que els componen, es podrien dividir en tres grans blocs: els ceràmics, els semiconductors i els polimèrics<sup>8</sup>.

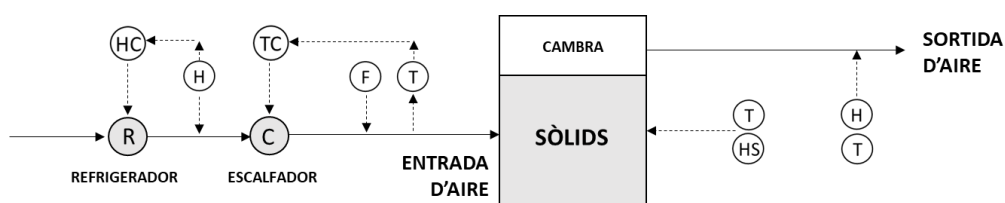
Els sensors polimèrics han estat àmpliament estudiats en recerca i aplicats a la indústria des de fa més de 40 anys. D'acord amb el seu mecanisme de detecció, es poden dividir en dues grans famílies: els sensors resistius i els capacitius; essent aquests últims els més comuns. Aquests sensors ofereixen una solució econòmica i un mecanisme de detecció selectiu a la humitat. Malgrat això, la seva manca d'estabilitat tèrmica limita el seu camp d'aplicació a processos que s'esdevinguin a temperatures properes a temperatura ambient<sup>9</sup>.

Les aplicacions al voltant de les quals apareix la motivació d'aquest treball, es troben precisament emmarcades en els processos que requereixen el control d'humitat a altes temperatures. Per a algunes aplicacions industrials, com en el processat d'aliments, etapes intermèdies de processos d'assecat, forns, esterilitzadors, o humidificadors industrials, els sensors d'humitat han de ser capaços de mesurar nivells elevats d'humitat absoluta a temperatures elevades i en entorns de treball altament contaminants.

Els processos d'assecat necessaris en moltes etapes intermèdies de fabricació en diferents indústries com la indústria química, en el processat d'aliments, o en els processos de fabricació de paper i tèxtils, poden arribar a representar entre el 10% i el 20% del consum d'energia total de molts països. El control de la humitat és fonamental per tal de reduir el consum energètic en aquestes fases del procés productiu. Per a l'optimització dels



processos d'assecat, els controladors usualment treballen modulant la temperatura i el cabal d'aire d'entrada en funció de les lectures de temperatura i humitat a l'entrada i a la sortida de la cambra, així com també de la temperatura i el contingut d'humitat dels sòlids en el seu interior. Un esquema típic de funcionament es mostra a la Figura 1. 2 <sup>10</sup>.



F: Cabal d'aire    T: Temperatura    HS: Humitat Superficial    H: Humitat    TC/HC: Controls d'humitat i temperatura

Figura 1. 2. Esquema del sistema de control d'un assecador industrial. Imatge adaptada de Kemp et al<sup>10</sup>

La detecció de la humitat present en l'aire d'entrada és relativament fàcil de mesurar. El flux d'aire d'entrada és net (sovint filtrat) i amb una humitat relativament baixa. En canvi, la mesura de la humitat a la sortida de la cambra ha representat un repte durant molts anys. Els sensors d'humitat situats a la sortida de la cambra sovint presenten problemes de contaminació i obturació degudes al filtratge de les partícules més fines a l'interior dels sensors, podent derivar en una disminució de la velocitat de resposta o fins i tot generant mesures errònies. Per aquesta aplicació concreta, és necessari un sensor robust (capaç de mesurar en condicions properes a la saturació), fiable (capaç d'operar durant diversos mesos sense manteniment), resistent o protegit de la contaminació de la pols i amb una velocitat de resposta ràpida. Tots aquests requeriments els compleixen precisament els sensors electroquímics d'oxigen utilitzats en automoció. Les condicions operacionals exigides en els sensors instal·lats en els tubs d'escapament en dels vehicles són tant o més exigents que les requerides per aquestes aplicacions.

En el processat d'aliments, inicialment, la majoria de forns comercials estimaven el contingut d'humitat present a l'interior de la càmera del forn mitjançant el creuament estadístic de diferents variables, tals com l'obertura de la xemeneia del forn, la velocitat de la turbina i la temperatura llegida en els gasos de sortida. En els primers dissenys de forn que incloïen un sensor d'humitat, generalment s'utilitzaven sensors tipus semiconductors

que no resistien les altes temperatures de treball requerides a l'interior de la cambra. Usualment, el sensor s'ubicava fora de la cambra de mesura en un canal de vapors o bé en una zona propera al ventilador, proporcionant una lectura de la humitat amb un cert temps de decalatge i sovint influenciada per corrents d'aire<sup>11</sup>. La utilització dels sensors electroquímics ceràmics utilitzats en automoció permet allotjar el sensor a l'interior de la cambra de cocció ja que, essent usualment la seva temperatura de treball superior als 650°C, aquest pot resistir sense patir cap degradació tèrmica tant en les temperatures de treball requerides per la cocció d'aliments (temperatures de fins a 300°C) com les requerides en els processos de piròlisi (que poden arribar a temperatures de fins a 500°C). Una lectura directa del contingut d'humitat present a la cambra, permet una gestió molt més eficient de tot el sistema de calefacció i control d'humitat proporcionant una lectura més ràpida i fiable.

En aquests àmbits d'aplicació, els sensors basats en materials ceràmics ofereixen una opció alternativa amb una adequada resistència a la temperatura. És precisament en aquest context on es desenvolupa aquesta tesi, que ha centrat tota la investigació duta a terme al voltant de la utilització de sensors d'oxigen basats en YSZ per a la detecció del contingut d'oxigen a altes temperatures en atmosferes amb alts continguts d'humitat.

Seguint amb la classificació proposada a Blank et al<sup>5</sup>, i centrant l'estudi en els sensors ceràmics electroquímics, poden diferenciar-se a través del seu mecanisme de detecció els resistius, capacitius, potenciomètrics, amperomètrics, conductius i semiconductors. D'entre tots ells, els més utilitzats són els resistius i capacitius (altrament anomenats sensors d'impedància) i són els que s'analitzaran amb més detall juntament amb els sensors amperomètrics (que són els que es volen desenvolupar en aquesta tesi).

Ja des de finals del segle passat, l'estudi i caracterització de sensors ceràmics basats en el canvi observat en la seva impedància ha tingut una notable rellevància dins el desenvolupament dels sensor d'humitat.

El principi d'operació dels sensors d'impedància es basa en el canvi en les propietats fisicoquímiques fonamentals que pateixen els materials degut a l'adsorció d'aigua a la seva superfície. En els sensors del tipus resistiu, l'adsorció de les molècules d'aigua a la superfície dels materials fa que augmenti la conductivitat a la superfície del sòlid. En aquests sensors la resistència usualment disminueix amb l'augment d'humitat relativa. En els sensors capacitius es basen en el canvi de la constant dielèctrica del material amb l'adsorció d'aigua; en aquest tipus de sensors la capacitança augmenta amb l'augment de la humitat. Per a la fabricació d'aquests sensors, es diposita el material ceràmic sensible a la humitat a la superfície d'un substrat ceràmic amb elèctrodes interdigitats serigrafiats amb algun metall noble tal i com es mostra a la Figura 1. 3.

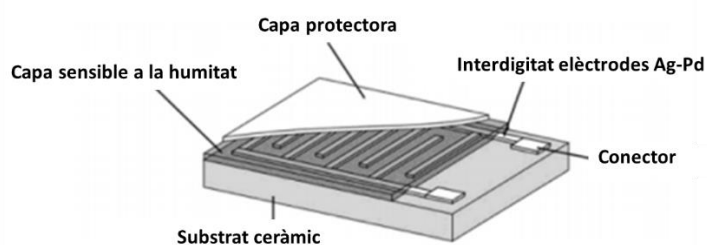


Figura 1. 3 Esquema d'un sensor d'humitat ceràmic resistiu<sup>5</sup>

La tècnica de serigrafia permet la utilització d'un ampli ventall de materials. Aquest fet deriva en una gran variabilitat en les característiques de detecció de cada sensor, particulars de cada material utilitzat. Els intervals de detecció més freqüents reportats per aquesta tecnologia, van del 10 al 95% d'humitat relativa a temperatures ambient. Altres aplicacions concretes han desenvolupat materials específics que o bé poden treballar a continguts d'humitat més elevats d'entre el 2-100% per a temperatures d'entre 25-250°C<sup>12</sup>, com arribar a valors de detecció de l'ordre de centenars de ppm a temperatures entre 500 i 900°C<sup>13</sup>.

Adicionalment cal considerar que, tot i que la majoria de transicions caracteritzades en aquest tipus de sensors esdevenen entorn a 100Hz<sup>5</sup>, depenent del material utilitzat, el temps de mesura pot ser significativament llarg degut a que els canvis d'impedància relacionats amb la humitat són dominants en el règim de baixa freqüència. Tant és així que

treballs recents com els desenvolupats per Lensch et al<sup>14</sup>, centren encara els seus esforços en disminuir el temps de resposta utilitzant tècniques d'impedància alternatives (aconseguint reduir el temps de mesura de minuts a dècimes de segon).

Aquesta gran disponibilitat de materials i la gran quantitat d'aplicacions, cadascuna amb els seus requeriments de detecció i temperatures de treball particulars, fa que l'anàlisi de la disponibilitat tecnològica resulti extremadament extens i que per avaluar la idoneïtat de la tecnologia seleccionada calgui definir i acotar molt bé les condicions de mesura que requereix cada aplicació concreta. Generalment, però es pot assumir que els sensors basats en aquesta tecnologia ofereixen bones repetibilitats en intervals de detecció d'humitat relativa prou amplis però alhora presenten sovint una forta dependència amb la temperatura així com sensitivitat creuada amb d'altres espècies.

Quan es parla dels sensors amperomètrics, si bé la bibliografia és molt escassa i es remunta a finals dels anys 80 i principis dels anys 90, aquesta estudia exclusivament la possibilitat d'utilitzar sensors d'oxigen ceràmics basats en YSZ per a la detecció d'humitat.

A Yagi et al<sup>15</sup>, s'utilitza un sensor format per 3 elèctrodes i un canal difusor que limita l'entrada de gas reactiu, configurant dues cel·les; cadascuna polaritzada a 1V i 2V, amb la finalitat d'extreure la intensitat límit generada per l'oxigen i pel vapor d'aigua respectivament. A Maskel et al<sup>16</sup>, s'utilitza un sensor amb canal de referència amb el mateix principi de funcionament.

Basant-nos doncs només en l'anàlisi bibliogràfica, sembla que la utilització d'aquest tipus de sensors no ha repercutit significativament en aquest camp d'aplicació. Quan la cerca es realitza a través de les patents registrades per aquest tipus d'aplicació, en canvi, es troben nombroses referències que van des del disseny de sistemes de gestió electrònics de les sondes per a la detecció de la humitat<sup>17,18</sup>, patents que estableixen mètodes de mesura per a la discretització del percentatge d'oxigen present en mescles gasoses<sup>19</sup>, patents relacionades amb la detecció d'humitat en els gasos d'escapament dels vehicles<sup>20</sup> fins a diverses aplicacions que utilitzen aquest tipus de sensors per a la de detecció d'humitat a

altes temperatures. Des dels anys 90 fins a l'actualitat són diverses les patents on es descriu la utilització de sensors basats en YSZ a l'interior dels forns de cocció industrials<sup>21,22</sup>. Tot i demostrar-se la viabilitat d'utilitzar aquests sensors per a la detecció de la humitat (tant a partir d'aquests primers resultats científics, com a partir de la protecció de totes aquestes aplicacions a través de nombroses patents internacionals i Europees), els efectes de degradació que pateixen aquests sensors en entorns d'humitat, segueix essent un tema que encara ara està obert i es troba sota investigació científica<sup>23</sup>.

Segons l'estat de la tècnica descrit queda palès l'interès de la comunitat científica i tecnològica en l'aprofundiment en l'estudi de la utilització dels sensors d'oxigen basats en YSZ per a la detecció d'humitat així com els mecanismes de degradació associats a aquestes atmosferes de treball.

## 1.2.2 Els sensors d'oxigen ceràmics

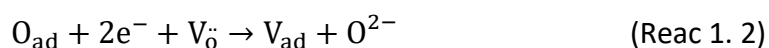
### 1.2.2.1 Detecció de l'oxigen

La reacció oxidoreductiva de l'oxigen ha estat àmpliament estudiada a la bibliografia i generalment es diferencien 3 etapes de reacció<sup>23,24</sup>.

- *Etapa 1:* Adsorció dissociativa de les molècules d'O<sub>2</sub> i difusió de l'oxigen adsorbit a la superfície del platí.



- *Etapa 2:* Incorporació de l'oxigen a la TPB i transferència de càrrega.



- *Etapa 3:* Transport iònic de l'O<sup>2-</sup> a través de les vacants de l'electròlit (considerant la contribució intergranular i intragranular de l'YSZ).

En els sensors de gas d'estat sòlid, les reaccions oxidoreductives de les espècies reactives s'esdevenen al voltant dels punts on coexisteixen els 3 elements: el gas reactiu, el material catalític i el conductor iònic. Aquests punts s'anomenen punts triples, de l'anglès (*Triple*

*phase boundaries, TPBs*). Per maximitzar la concentració d'aquests punts TPB, s'utilitzen elèctrodes porosos compostos pel material catalític i el conductor iònic. En el cas dels sensors ceràmics d'oxigen, usualment Pt/YSZ<sup>25</sup>. A la Figura 1. 4 es mostra la representació esquemàtica d'un elèctrode compost de Pt/YSZ porós.

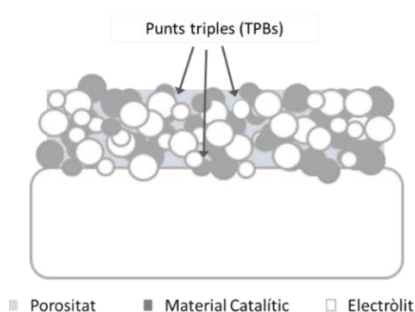


Figura 1. 4. Representació esquemàtica d'un elèctrode compost de Pt/YSZ porós

L'activació dels processos catalítics i la conducció iònica de l'YSZ, requereixen unes temperatures operacionals elevades en els sensors ceràmics d'estat sòlid.

#### - **Activació de la conducció iònica de l'electròlit**

L'electròlit més utilitzat en els sensors d'oxigen ceràmics és l'YSZ (de l'anglès *yttria-stabilized zirconia*) i consisteix en una matriu ceràmica d'òxid de zirconi ( $ZrO_2$ ) dopada amb òxid d'itri ( $Y_2O_3$ ). Aquest material ofereix una òptima durabilitat en les condicions altament contaminants i d'alta temperatura operacional exigides a la zona de gasos d'escapament del vehicle<sup>26</sup>.

La substitució a la matriu ceràmica dels ions  $Zr^{4+}$  pels ions de menor valència  $Y^{3+}$  genera una redistribució a la xarxa cristal·lina amb la consegüent formació de vacants d'oxigen generades per mantenir l'electroneutralitat del material. El nombre de vacants d'oxigen vindrà doncs definit pel grau de substitució iònica de l'YSZ<sup>27</sup>.

La mobilitat dels ions d'oxigen entre aquestes vacants generades a l'estructura cristal·lina s'activa tèrmicament i és el mecanisme que permet la conducció dels ions  $O^{2-}$ .

La conductivitat de l'YSZ, ha estat estudiada àmpliament en les darreres dècades degut al gran interès que ha suscitat aquest conductor iònic per aplicacions com les piles de

combustible d'òxid sòlid (SOFC) i els sensors de gas. En els resultats presentats per Weller et al<sup>28</sup> (Figura 1. 5) es pot observar com a mesura que es va dopant amb un contingut major d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el ZrO<sub>2</sub> la conductivitat de l'YSZ augmenta, fins arribar a un màxim entorn el 8% molar. A partir d'aquest percentatge, la conductivitat torna a disminuir.

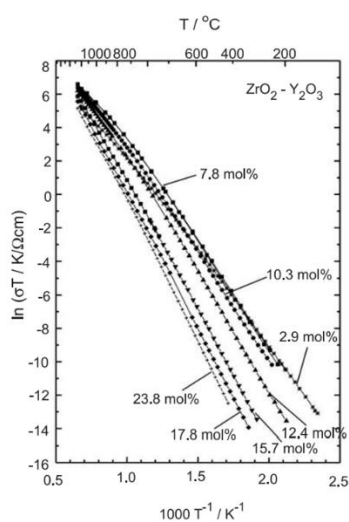


Figura 1. 5. Conductivitat iònica de l'YSZ en funció del grau de substitució i de la temperatura reportat per Weller et al<sup>28</sup>

A mesura que es va dopant amb un contingut major d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el ZrO<sub>2</sub>, la conductivitat iònica augmenta en detriment de la resistència mecànica del material ceràmic. Per aplicacions com les piles de combustible, que han de treballar a altes densitats de corrent, típicament s'utilitzen YSZ estabilitzats amb un contingut del 8% molar d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o superior. Per a les aplicacions com els sensors de gas, on les densitats de corrent no són tan altes, es treballa amb YSZ estabilitzats amb continguts inferiors de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presenten millors propietats mecàniques. Usualment es treballa amb YSZ estabilitzat al 5% molar.

Taula 1.1. Resistència i conductivitat de l'YSZ 5%mol entre 400 i 700°C estreta de Xia et al<sup>29</sup>

T/°C	Grain resistance/Ω	Grain boundary resistance/Ω	Bulk resistance/Ω	Grain conductivity/×10 <sup>-3</sup> S/cm	Grain boundary conductivity/×10 <sup>-3</sup> S/cm	Bulk conductivity/×10 <sup>-3</sup> S/cm
400	4334	10,730	15,064	0.0441	0.0178	0.01268
500	424.6	875.7	1300.3	0.45	0.22	0.15
600	121.4	125.2	246.6	1.57	1.53	0.77
700	53.51	15.02	68.53	3.57	12.72	2.79

- **Activació de la reactivitat als elèctrodes**

Tal i com s'exposa en el treball de Mitterdorfer et al<sup>30</sup>, en funció de la temperatura operacional, es diferencien 3 regions on les reaccions que s'esdevenen en els materials catalítics venen definides per diferents etapes determinants de la velocitat de reacció (Figura 1. 6).

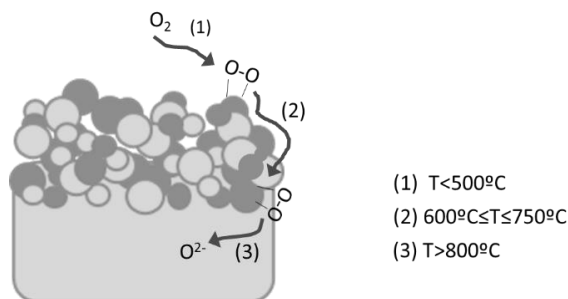


Figura 1. 6. Representació esquemàtica de les etapes de reacció definides en funció de la temperatura.

- $T \leq 500^{\circ}\text{C}$ : regió on la reacció ve dominada per l'adsorció dissociativa de les molècules d'oxigen a la superfície del platí a zones properes a la TPB (1)
- $600^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750^{\circ}\text{C}$ : és on la resistència de difusió dels ions oxigen adsorbits a través de la superfície del material catalític és la dominant en el sistema (2)
- $T \geq 800^{\circ}\text{C}$ : en aquesta regió, és on la reacció de transferència de càrrega competeix amb la difusió dels ions oxigen a la superfície del platí (3)

Aquestes 3 etapes principals del mecanisme de reacció, presenten alhora sub-etapes que es van analitzant en els diversos treballs. Altres estudis consultats, diferencien els camins de difusió dels ions  $\text{O}^{2-}$  i les etapes determinants de la velocitat de reacció així com els diferents mecanismes de reacció mitjançant tècniques electroquímiques. L'anàlisi exhaustiu d'aquesta bibliografia esmentada, es realitzarà juntament amb l'anàlisi dels resultats obtinguts en els diferents experiments realitzats en els capítols 3- 5.

**1.2.2.2 Principi de funcionament dels sensors amperomètrics d'oxigen**

La Figura 1. 7 mostra una representació esquemàtica dels sensors estudiats on s'identifiquen els diferents elements que intervenen en la mesura. En l'ànode i el càtode és



on es produeixen les reaccions d'oxidació i reducció de l'oxigen respectivament. La geometria de la cavitat difusora i del canal difusor és la que determina el volum màxim de reactiu mesurable.

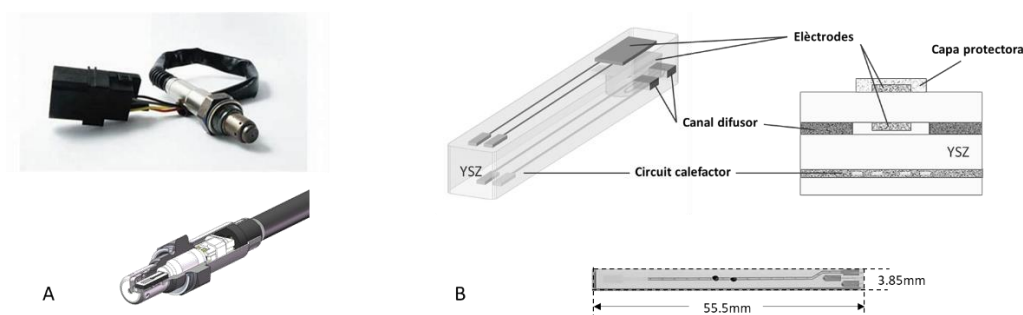


Figura 1. 7. Esquema d'un sensor amperomètric d'oxigen basat en YSZ. A. Sensor encapsulat. B. Sensor ceràmic

Els sensors amperomètrics es basen en la mesura de la intensitat de corrent resultant de l'oxidació o reducció de les espècies a la superfície activa d'un elèctrode sotmès a un potencial constant. En funció del potencial aplicat i dels reactius que es troben en contacte amb els elèctrodes poden esdevenir diverses reaccions químiques. L'elecció adequada d'aquest potencial aporta certa selectivitat electroquímica.

Tal i com es pot observar a la Figura 1. 7, en aquest cas d'estudi, els dos elèctrodes de la cel·la de treball estan exposats a la mateixa atmosfera. El potencial d'equilibri per a cada composició de gas, doncs, serà 0. En polaritzar aquesta cel·la i per tal d'assolir l'equilibri químic del sistema, es genera una corrent d'ions oxigen que es direcciona de càtode a ànode.

Un sensor d'oxigen de corrent limitant consta de dues parts: una capa de control de difusió on es controla la velocitat de transport d'oxigen i una cel·la electroquímica. A la Figura 1. 8 es mostra esquemàticament el principi de funcionament amb els sensors estudiats.

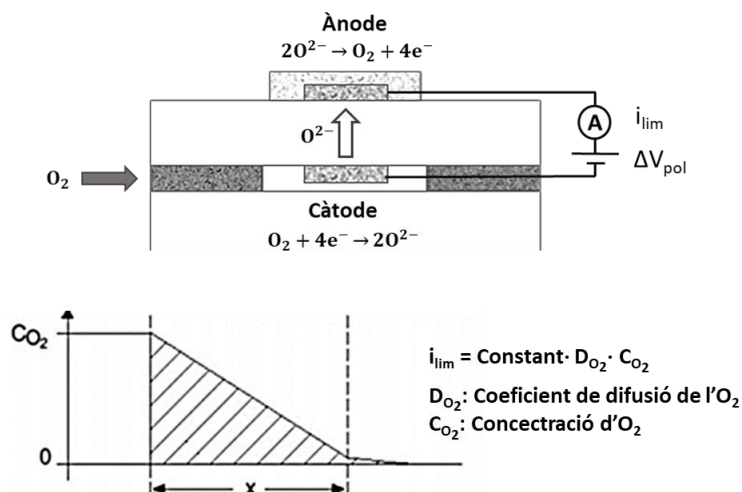


Figura 1. 8. Principi de funcionament dels sensors amperomètrics. Imatge adaptada de Tifféé et al<sup>31</sup>

De forma general, la intensitat de corrent en aquests dispositius és una mesura directa de la velocitat de la reacció electroquímica (velocitat de reducció o oxidació de l'analit en l'elèctrode) descrita per la llei de Faraday tal que:

$$I = nF \frac{dc}{dt} \quad (\text{Eq 1. 4})$$

on  $dc/dt$  és la velocitat d'oxidació o de reducció de l'analit,  $n$  és el nombre d'electrons per molècula implicats en la reacció i  $F$  la constant de Faraday.

Com es deriva de l'equació (Eq 1.4), el corrent és directament proporcional a la velocitat de transformació de l'analit en la superfície de l'elèctrode. No obstant això, una vegada que les molècules de la superfície s'han electrolitzat, es transfereixen noves molècules des de la solució a la superfície de l'elèctrode. Així, el corrent també depèn de manera crítica de la velocitat del transport de l'analit fins la superfície de l'elèctrode. Aquest últim paràmetre depèn de diversos factors com són la concentració de l'analit, de l'àrea de l'elèctrode i de les condicions de migració, convecció i de difusió.

Existeixen principalment dos mecanismes a partir dels quals assolir el control difusiu del sensor: a través de la utilització de capes poroses (associades a la difusió de Knudsen) o bé a partir d'una petita perforació que permet l'entrada d'un determinat volum de gas reactiu a la cambra de mesura (associat al mecanisme de difusió normal). A Lee et al<sup>32</sup>, es descriuen

les característiques limitants per aquests dos mecanismes de difusió, mostrades a la Taula 1.2.

Taula 1.2: Característiques de la limitació de corrent en el mecanisme de difusió normal i en la difusió de Knudsen descrits a Lee et al<sup>32</sup>

	Normal diffusion	Knudsen diffusion
Pore diameter ( $d$ )	$d \gg$ mean free path	$d <$ mean free path
Limiting current	$I_{lim,N} = -\frac{4FD_{O_2,N}SP}{RT} \ln(1 - X_{O_2})$	$I_{lim,K} = \frac{4FD_{O_2,K}SP}{RT} X_{O_2}$
$X_{O_2}$	$\propto -\ln(1 - X_{O_2})$	$\propto X_{O_2}$
Pressure ( $P$ )	independent upon $P$	$\propto P$
Temperature ( $T$ )	$\propto T^{0.75}$	$\propto T^{-0.5}$
Comment on diffusion barrier	Generally one-hole type	Generally porous layer type

La Figura 1.9 mostra el corrent obtingut per un sensor fabricat segons l'estructura descrita. D'acord amb el que es troba descrit a la bibliografia, a Tiffeé et al<sup>31</sup> i a Lee et al<sup>32</sup> en funció de la tensió de polarització aplicada a la cel·la, es poden diferenciar tres règims de treball dels sensors.

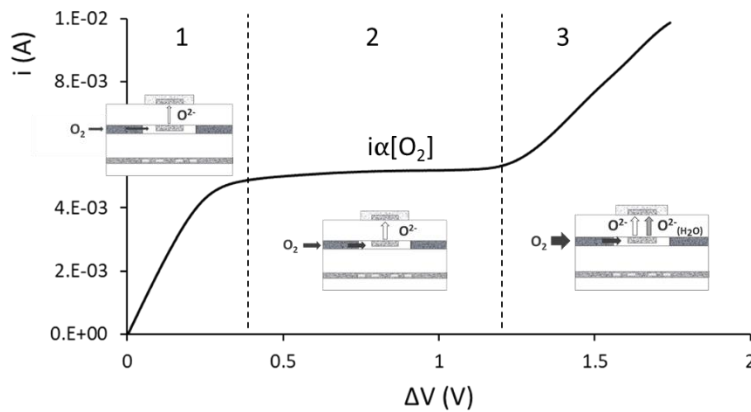


Figura 1.9. Corrent límit obtinguda a diferents tensions de polarització de la cel·la en una atmosfera oxidant per a un dels sensors fabricats, amb una temperatura operacional de 800°C. Imatge adaptada de Lee et al<sup>32</sup>

- **Zona 1:**

En un primer règim operacional, on s'apliquen petites pertorbacions al sistema (és a dir, quan s'apliquen baixes tensions de polarització); els portadors de càrrega (els ions  $O^{2-}$ ) es mouen a través de l'electròlit, amb un flux de corrent que varia linealment amb la tensió externa aplicada. En aquestes condicions de mesura, encara no s'ha entrat dins la zona de

limitació de corrent i el sensor té un comportament òhmic. En aquest règim de treball, la resposta de corrent, per tant, no dependrà de la concentració d'oxigen present a la mescla de gasos sinó de que serà funció de la resistència interna del sensor o resistència de cel·la.

A partir de la modelització de la resposta tensió-corrent realitzada per López et al<sup>33</sup> amb sensors planars basats en YSZ (Eq 1. 5), es pot calcular com la variació de la resistència de la cel·la influeix la tensió llindar necessària a partir de la qual els sensors entren en la zona 2 (és a dir, en el règim on presenten un comportament de corrent limitant).

$$V = I \cdot R + \frac{k_B T}{4e} \ln \frac{n_{REF}}{n_{MEAS} - (I \frac{L}{4eSD})} \quad (\text{Eq 1. 5})$$

On R correspon a la resistència de la cel·la;  $k_B$  és la constant de Boltzmann,  $e$  és la càrrega de l'electró,  $T$  la temperatura,  $n_{REF}$  correspon a la concentració d'oxigen a l'elèctrode exterior,  $n_{MEAS}$  correspon a la concentració d'oxigen present a l'elèctrode interior,  $L$  és la longitud de la capa difusora,  $D$  correspon al coeficient de difusió i  $S$  és la superfície de l'electròlit.

A la Figura 1. 10 es mostren les corbes calculades per a 3 resistències de cel·la diferents ( $R=30, 50$  i  $70\Omega$ ) per a un sensor amb una temperatura operacional de  $800^\circ\text{C}$ .

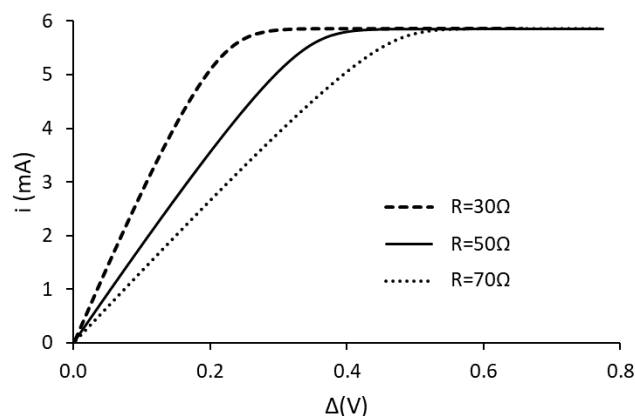


Figura 1. 10.  $(I/V)$  obtinguda per a diferents resistències de cel·la en base a l'equació (Eq 1.5) presentada per López et al<sup>33</sup>

- **Zona 2:**

La zona on els sensors presenten una proporcionalitat envers la concentració d'oxigen present a l'atmosfera de treball és aquella on el règim de treball del sensor ja ha arribat a la limitació del corrent. Un cop assolit aquest règim de treball (és a dir, a les condicions de treball típiques), les característiques de detecció seran una funció de la difusivitat de la capa porosa, de la pressió parcial de l'oxigen i de la polarització aplicada a la cel·la (Eq 1.5). En aquest règim de treball, la limitació de corrent vindrà definida per la quantitat de gas reactiu (l'oxigen) que pot entrar a l'interior de la cavitat a través del canal difusor. Les propietats d'aquesta cavitat i del canal difusor seran un paràmetre fonamental d'estudi i disseny ja que afecten de forma intrínseca la funcionalitat dels sensors.

- **Zona 3:**

Quan s'augmenta significativament el voltatge aplicat a la zona de limitació de corrent, la concentració d'oxigen al voltant de l'elèctrode de mesura es troba entorn a zero i el sistema extreu l'oxigen necessari per mantenir l'electroneutralitat del sistema de la reducció de l'YSZ<sup>32</sup>. En el cas de tenir altres espècies reactives presents a la mescla de gasos de mesura, tal i com es detalla en estudis de la resposta dels sensors amperomètrics en front dels gasos d'escapament en els vehicles, aquest oxigen pot provenir de les reaccions de descomposició del CO<sub>2</sub> i de l'H<sub>2</sub>O<sup>31</sup>.

L'aplicació més estesa dels sensors ceràmics d'oxigen es troba precisament emmarcada en l'entorn industrial en el qual s'ha desenvolupat aquesta tesi: l'Automoció<sup>34</sup>. En les últimes dècades, els sensors d'oxigen han esdevingut un component clau en els sistemes de gestió de les emissions provinents dels gasos d'escapament dels vehicles<sup>35</sup>.

En aquest camp d'aplicació, els sensors d'oxigen solen anomenar-se sondes lambda degut al fet que controlen les emissions amb la regulació de l'aire d'entrada i el combustible a partir del paràmetre  $\lambda$ . El paràmetre  $\lambda$  s'ha definit per referir-se a la mescla estequiomètrica entre els dos reactius d'acord amb l'equació (Eq 1.6).

$$\lambda = \frac{\frac{\text{Volum d'aire}}{\text{Volum de combustible}} \text{ (mesurat)}}{\frac{\text{Volum d'aire}}{\text{Volum de combustible}} \text{ (estequiomètric)}} \quad (\text{Eq 1. 6})$$

Segons l'equació (Eq 1.6), la mescla estequiomètrica correspon a  $\lambda=1$ . Les mescles amb continguts d'oxigen més elevat que el corresponent al punt estequiomètric s'anomenen mescles pobres i corresponen a valors  $\lambda>1$ ; les mescles amb més contingut de combustible són les mescles riques i corresponen a  $\lambda<1$ .

Tal i com es descriu a Kašpar et al<sup>36</sup>, les emissions de gasos contaminants tal i com es pot observar a la Figura 1. 11 varien molt significativament en funció de la quantitat d'aire present a la mescla.

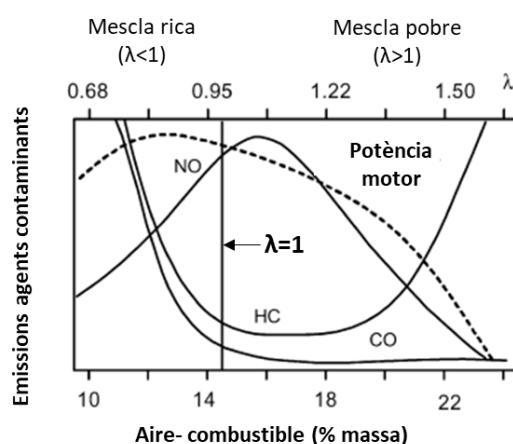


Figura 1. 11. Emissions i potència del motor en funció de la relació aire/combustible. Imatge adaptada de Kašpar et al<sup>36</sup>

Els objectius de la UE en matèria de qualitat de l'aire requereixen un esforç continu per reduir les emissions dels vehicles. Aquests objectius s'han acompanyat d'una legislació cada vegada més restrictiva<sup>37,38</sup>. La Taula 1.3 mostra l'evolució de les normatives i la disminució de les emissions permeses per als gasos més contaminants provinents dels gasos d'escapament des dels inicis de la regulació d'emissions amb la norma Euro 1 fins la norma Euro 6 vigent actualment. La mateixa norma, però, estableix alhora que aquests valors límit han de complir-se sense perjudicar l'òptim funcionament del motor.

Taula 1.3. Valors d'emissions màximes permeses per als gasos més contaminants en els gasos d'escapament per a les diferents normatives europees

Norma	Data	Benzina			Dièsel		
		CO	NO <sub>x</sub>	HCs+ NO <sub>x</sub>	CO	NO <sub>x</sub>	HCs+ NO <sub>x</sub>
Euro 1	1992	2.72	-	0.97	2.72	-	0.97
Euro 2	1996	2.2	-	0.5	1	-	0.7
Euro 3	2000	2.3	0.15	-	0.64	0.5	0.56
Euro 4	2005	1	0.08	-	0.5	0.25	0.3
Euro 5	2009	1	0.06	-	0.5	0.18	0.23
Euro 6	2014	0.5	0.06	-	0.5	0.08	0.17

Per aconseguir amb aquests valors d'emissió; els gasos generats en els motors dels vehicles es regulen posteriorment a través del catalitzador de tres vies. La màxima eficiència de conversió d'aquests gasos contaminants en el catalitzador es troba a  $\lambda=1$ , tal i com mostra la Figura 1. 12. El control del paràmetre  $\lambda$ , és doncs fonamental per a la gestió de les emissions en el vehicle.

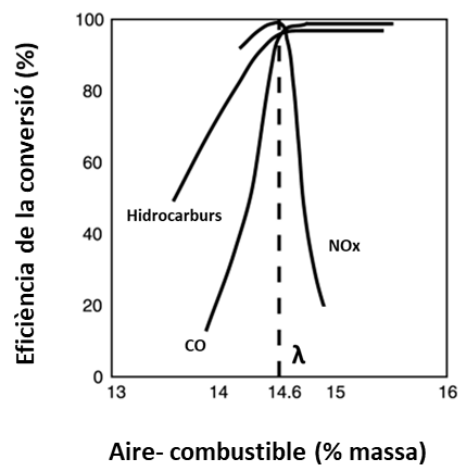


Figura 1. 12. Eficiència de la conversió dels gasos nocius en el catalitzador de tres vies. Imatges adaptada de Docquier et al <sup>39</sup>

Fa més de 40 anys que la utilització de les anomenades sondes lambda està àmpliament estesa en el sector de l'automoció. Gairebé la totalitat dels automòbils de combustió estan equipats amb un sensor lambda. Des dels seus inicis, el disseny i els mecanismes de mesura

d'aquests dispositius ha anat evolucionant per tal de millorar la resposta envers el contingut d'oxigen i els diversos gasos emesos en la combustió dels diferents combustibles, ja sigui benzina o dièsel i poder així optimitzar la gestió del motor i reduir cada cop més les emissions dels vehicles<sup>40</sup>.

En les últimes dècades les investigacions relacionades amb els sensors basats en YSZ, es poden classificar en tres línies diferenciades de treball.

- En primer lloc, la línia d'investigació que presenta més referències bibliogràfiques és la que centra els seus estudis en la millora de la detecció dels gasos emesos pels vehicles.

Les investigacions relacionades amb el sector de l'automoció han anat directament associades amb les normatives cada cop més estrictes en termes d'emissió dels vehicles. Per tal d'acomplir amb aquests límits d'emissió ha sorgit la necessitat de millorar la detecció dels gasos més contaminants emesos pels vehicles (CO, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S i hidrocarburs HCs). Molts exemples de desenvolupament de sensors planars basats en sensors de potencial mixt exploren la utilització de diversos materials, la majoria d'ells basats en òxids ceràmics que permeten una millora de la sensibilitat enfront cadascun d'aquests gasos contaminants<sup>41</sup>.

Atès que els elèctrodes basats en òxids ceràmics tenen un important paper de reconeixement per a molècules de NO<sub>x</sub>, la majoria dels investigadors han prestat més atenció desenvolupant nous elèctrodes amb aquest tipus de materials. Alguns senzills com poden ser: WO<sub>3</sub><sup>42</sup>, NiO, ZnO i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i d'altres amb estructures més complexes (tipus espinela i perovskita). En altres treballs es troba també descrita la utilització d'altres metalls en la conformació dels elèctrodes com l'Au<sup>43</sup>. Per tal de reduir les emissions de NO<sub>x</sub> en vehicles dièsel, es fa necessària també la detecció del NH<sub>3</sub> present a l'aire. Encara ara s'estan optimitzant sensors basats en òxids de Vanadi per oferir la millor resolució envers l'amoníac<sup>44</sup>.



- En segon lloc, es troben també diversos articles on es desenvolupen noves aplicacions a partir de la detecció de diferents gasos i es presenten diferents mètodes de fabricació dels sensors que permeten reduir-ne la temperatura operacional.

En aquest camp d'estudi, es troben diversos estudis dirigits cap a la demostració de noves aplicacions per aquest tipus de sensors que es basen en la modificació dels elèctrodes de mesura per tal d'augmentar la sensibilitat vers diferents gasos reactius (toluè i etanol<sup>45</sup>, acetona<sup>46</sup> etc). S'ha estudiat també la seva utilitzat en diversos processos industrials com en el reformat del metà<sup>47</sup>.

Actualment també s'està treballant en la miniaturització dels sensors a partir del desenvolupament de capes fines, que alhora permeten disminuir la temperatura operacional i el consum de potència associada a aquests dispositius i permetrien, entre d'altres aplicacions, integrar sensors basats en YSZ a dispositius microelectromecànics (MEMS)<sup>48</sup> i per a la fabricació de sensors de gas portàtils sense cables<sup>49</sup>.

- En un tercer camp d'estudi, els treballs d'investigació es dirigeixen a ampliar el coneixement dels mecanismes de reacció així com dels processos de degradació dels elèctrodes.

En aquesta línia d'investigació, es troben referenciats nombrosos treballs, dirigits a ampliar el coneixement dels sistemes reactius així com dels processos de degradació dels elèctrodes. D'entre els nombrosos articles consultats, se'n poden indicar alguns que han resultat rellevants, entre molts d'altres, en el desenvolupament d'aquesta tesi. Els efectes de degradació de l'YSZ en atmosferes amb humitat<sup>50</sup>, l'estudi dels camins i les etapes de la reacció de reducció de l'oxigen en elèctrodes de platí<sup>51</sup>, la formació de l'òxid de platí<sup>52</sup>, efectes de la polarització en elèctrodes de platí<sup>53</sup>, etc. En aquest camp d'estudi convergeixen altres tecnologies com poden ser les piles de combustible, i així trobem treballs que analitzen els espectres d'impedància obtinguts en l'estudi del mecanisme de reducció de l'oxigen en elèctrodes compostos d'YSZ amb un conductor electrònic<sup>54,55</sup>, que també han resultat fonamentals en l'anàlisi i interpretació dels resultats obtinguts.

### 1.3 Objectius

En aquest treball, es vol dissenyar un sistema de control d'humitat a l'interior d'un forn industrial a partir de la resposta obtinguda amb un sensor d'oxigen amperomètric d'estat sòlid basat en YSZ.

Per tal d'assolir aquest objectiu, s'han definit els paràmetres de l'electrònica de control per a la detecció del contingut d'oxigen present a l'atmosfera de mesura; s'ha estudiat i validat el sensor dins l'àmbit d'aplicació del producte i s'han realitzat les modificacions necessàries per tal d'obtenir la resposta més òptima i una major durabilitat.

Els treballs s'han desenvolupat entorn de tres eixos:

- **La millora de la detecció a altes concentracions d'oxigen i a alts continguts d'humitat**

A diferència de les condicions de treball habituals de les sondes lambda (que solen treballar entre el 0 i el 8.3% d'O<sub>2</sub>:  $\lambda=1$  i  $\lambda=1.7$ , respectivament); en aquesta aplicació concreta, les concentracions mesurables d'O<sub>2</sub> es trobaran entre el 0 i el 21% d'oxigen per a atmosferes amb diferents continguts d'humitat relativa: entre el 0 i el 100%.

Una de les principals diferències que donen valor a aquest treball, és precisament aquest requeriment de detecció d'altres concentracions d'oxigen. Per tal de complir amb aquest requeriment, s'han estudiat, definit i acotat les principals propietats del sensor tals com: les dimensions i propietats de la zona difusora i la temperatura operacional.

Per garantir un correcte funcionament del sensor a alts continguts d'humitat, s'ha avaluat la resposta del sensor en diferents condicions d'humitat i diferents concentracions d'oxigen; a diferents temperatures de treball i amb diferents polaritzacions de la cel·la. Els resultats obtinguts han permès definir una finestra operacional adequada que garanteix la correcta detecció de l'oxigen en tot l'interval composicional requerit, acotant molt bé la temperatura de treball i la tensió de polarització aplicada a la cel·la.

- **La caracterització dels sensors i els processos de degradació i envelleiment en condicions d'humitat**

En aquest punt és on es concentra la major aportació científica dels treballs realitzats. S'ha realitzat un estudi exhaustiu de la resposta EIS obtinguda per al sistema complert, avaluant el solapament de les contribucions observades en funció de l'estructura dels sensor i de diferents paràmetres operacionals. S'ha caracteritzat també l'evolució del senyal amb els cicles de funcionament i s'ha realitzat un estudi exhaustiu de la degradació dels sensors en entorns d'humitat

- **L'augment de la durabilitat dels sensors en entorns d'humitat**

Els treballs realitzats entorn d'aquest punt s'han concentrat en la caracterització de la reversibilitat dels processos de desactivació dels elèctrodes mitjançant tècniques electroquímiques i s'han estudiat els efectes regeneratius obtinguts en aplicar diversos tractaments de polarització en els elèctrodes.

Queda fora de l'abast d'aquest treball l'estudi de l'afectació a la resposta del sensor la presència d'altres gasos presents a la càmera.

A aquest efecte, s'ha treballat en diversos objectius concrets que es presenten agrupats en tres grans blocs, que correspondran als tres capítols principals de la tesi (Capítols 3, 4 i 5).

- (i) Presentar estratègies per millorar la resolució dels sensors planars en entorns d'altres concentracions d'oxigen i altres concentracions d'humitat.
- (ii) Estudiar la reactivitat dels elèctrodes en funció de les condicions ambientals i els efectes de la degradació generats per la presència d'humitat a les atmosferes de mesura.
- (iii) Proposar una estratègia de recuperació dels elèctrodes basada en tractaments electroquímics.

Aquesta tesi s'ha desenvolupat com un doctorat industrial, en un entorn posseïdor d'una gran base científica, tant en el camp dels sensors d'oxigen basats en estructures HTCC com en el camp de la tecnologia ceràmica multicapa. Tesis anteriors dutes a terme en aquesta mateixa empresa, han estat la base a partir de la qual s'han desenvolupat els diferents treballs realitzats<sup>42,56,57,58</sup>. Aquesta tesi doncs és un pas més en aquest avenç del coneixement propi de Francisco Albero S.A.U. (FAE) en l'aprofundiment en el coneixement dels sensors ceràmics, la seva caracterització i els seus processos de degradació i recuperació. Els resultats obtinguts, han permès introduir una nova aplicació a les ja existents per als sensors lambda fabricats: la seva instal·lació en forns de cuina industrials.

#### **1.4 Estructura de la memòria**

Un cop presentada la motivació de la tesi en aquest capítol 1 els diversos temes desenvolupats i estudiats a la tesi s'han organitzat en quatre grans blocs (que alhora seran els capítols que el segueixen) on es detallen els processos de fabricació dels sensors, la seva caracterització i l'estudi de la degradació en els entorns de treball.

A continuació es detallen els desenvolupaments que s'han estudiat a cada capítol i els resultats assolits per a cadascun d'ells.

El capítol 2 està dividit en dos blocs. Un primer bloc està dedicat a descriure de forma general l'estructura dels sensors ceràmics estudiats i la seva tècnica de fabricació, basada en la tecnologia ceràmica multicapa HTCC (*High temperature co-firing ceramics*). En aquest primer bloc, es descriuen els aspectes més rellevants dels processos experimentals duts a terme juntament amb la descripció i l'anàlisi dels resultats obtinguts amb les diferents tècniques de caracterització utilitzades en la fabricació dels materials i dels sensors. En el segon bloc es descriuen amb profunditat els procediments experimentals i les tècniques de caracterització i d'avaluació utilitzades per a l'estudi de la resposta i les propietats electroquímiques dels sensor mesurats.

En el capítol 3 es presenten els resultats obtinguts per a diferents sensors electroquímics mesurats en les diverses condicions de treball. Els resultats es divideixen en dos grans blocs. En un primer bloc s'ha caracteritzat la resposta obtinguda en funció de la temperatura i del percentatge d'oxigen present a l'atmosfera de mesura. Analitzant el corrent límit obtingut en aquestes condicions operacionals s'ha pogut determinar el mecanisme de difusió que governa el comportament dels sensors. Els coneixements adquirits han permès dissenyar una geometria de la zona difusora adequada per acomplir amb els requeriments de detecció plantejats en aquesta tesi. En el segon bloc es presenta la caracterització de la resposta obtinguda en atmosferes amb humitat; on s'ha definit la finestra operacional que garanteix el correcte funcionament dels dispositius en tot l'espectre de detecció requerit i s'han fixat els paràmetres òptims de treball per a l'electrònica de control proposada per a l'obtenció del senyal.

En el capítol 4 es presenta un estudi exhaustiu de la caracterització dels dispositius realitzada mitjançant espectroscòpia d'impedància (EIS). A partir de l'estudi aplicat a diferents temperatures i amb diferents atmosferes de mesura s'han pogut aïllar les contribucions a la resposta EIS de diferents etapes reactives i dels diversos elements funcionals que configuren el sensor. S'ha determinat com l'estructura dels sensors pot afectar a la resposta obtinguda i al grau de solapament de les diferents contribucions RC observades. Els resultats obtinguts en aquest apartat han estat fonamentals alhora d'interpretar els mecanismes de desactivació dels sensors que es presenten en el segon bloc, on es presenta l'estudi de la degradació i desactivació observat en l'envelliment dels sensors en atmosferes d'humitat.

El capítol 5 també està dividit en dos blocs. En el primer bloc s'analitza el fenomen de reactivació dels elèctrodes. Mitjançant estudis electroquímics, s'ha demostrat la reversibilitat dels processos de desactivació dels elèctrodes i s'han estudiat diversos tractaments electroquímics de reactivació i regeneració dels sensors. Els resultats obtinguts en aquests estudis, han permès definir un cicle òptim de regeneració dels elèctrodes. Finalment, en l'últim apartat del capítol es presenten els resultats obtinguts en la validació dels sensors en les condicions de treball reals. En aquest últim bloc del treball, s'ha validat el cicle de re-

generació electròdica definit, aconseguint allargar la vida útil dels sensors i demostrant així la viabilitat de la utilització d'aquests sensors per a la finalitat plantejada.

Els resultats més rellevants obtinguts en aquest treball s'han recollit, juntament amb les conclusions que es poden extreure dels mateixos, en el capítol 6, on es presenten també les propostes de treball futur.

## 1.5 Referències

- <sup>1</sup> H. Farahani et al, Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review, *Sensors* 14 (2014) 7881-7939
- <sup>2</sup> E. Sanjari, A new simple method for accurate calculation of saturated vapor pressure, *Thermochimica Acta* 560-20 (2013) 12-16
- <sup>3</sup> J. T. Wu, An Accurate Vapor Pressure Equation with Good Extrapolation Characteristics, *International Journal of Thermophysics* 26-3 (2005) 767-784
- <sup>4</sup> Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation, ISBN 978-92-63-100085- I.10-8
- <sup>5</sup> T. A. Blank et al, Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review, *Sensors and Actuators B* 228 (2016) 416-442
- <sup>6</sup> A. Kopic et al, Humidity Sensors for High Energy Physics Applications: A Review, *IEEE Sensors Journal*, 20 (2020) 10335-10344
- <sup>7</sup> E. Traversa, Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 135-156
- <sup>8</sup> Z. Chen et al, Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. *Sensor Letters*. 3 (2005), 274-295
- <sup>9</sup> T. Wagner *et al.* A High Temperature Capacitive Humidity Sensor Based on Mesoporous Silica, *Sensors* 11 (2011) 3135-3144
- <sup>10</sup> I. C. Kemp et al Humidity Effects in Solids Drying Processes. *Measurement and Control* 40 (2007) 268-271.
- <sup>11</sup> US5694835 Humidity measurement arrangement and cooking oven provided therewith (1997)
- <sup>12</sup> P. Shuk et al, Solid electrolyte film humidity sensor, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 229-233
- <sup>13</sup> M. Nakatou et al, Impedancemetric sensor based on YSZ and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for detection of low concentrations of water vapor at high temperature, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 995-998
- <sup>14</sup> H. Lensch et al, Selective high temperature humidity sensing using fast impedance spectroscopy on Titania sensors, *Sensors and Actuators B* 321 (2020) 128497

- <sup>15</sup> H. Yagi et al, High-temperature humidity sensor using a limiting-current-type plane multi-oxygen sensor for direct firing System, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 701-704
- <sup>16</sup> W.C Maskel et al, Detection of water vapour or carbon dioxide using a zirconia pump-gauge sensor, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 99-107
- <sup>17</sup> US 8603310 B2 Gas concentration / Humidity detection apparatus (2013)
- <sup>18</sup> US 00545566A Method for determining relative amount of oxygen containing gas in a gas mixture (1992)
- <sup>19</sup> US 008296042 B2 Humidity detection via an exhaust gas sensor (2012)
- <sup>20</sup> US 9410467 B2 Methods and systems for humidity detections via an exhaust gas sensor (2016)
- <sup>21</sup> US 005690835 A Humidity measurement arrangement and cooking oven provided therewith (1997)
- <sup>22</sup> EP 2615375A1 Cooking device with sensor for the cooking chamber (2012)
- <sup>23</sup> E. Flegel et al, Characterization of Pt, O<sub>2</sub>|YSZ electrodes for lambda probes and their ageing in humid atmosphere, *Technisches Messen* 84-10 (2017) 635-643
- <sup>24</sup> E. P. Murray et al. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study, *Solid State Ionics* 110 (1998) 235-243
- <sup>25</sup> C. López et al, Estimation of the electrodes' three phase boundary sites in electrochemical exhaust gas sensors before and after electric polarization, *Sensors and Actuators B* 175 (2012) 225-233
- <sup>26</sup> T. Inaba et al, Low temperature operation of thin-film limiting-current type oxygen sensor using graded-composition layer electrodes, *Sensors and Actuators B* 129 (2008) 874-88
- <sup>27</sup> M. Kurumada et al, Oxygen vacancies contributing to intragranular electrical conduction of yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramics, *Acta Materialia* 53-18 (2005) 4839-4846
- <sup>28</sup> M. Weller et al, Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments, *Solid State Ionics* 175 (2004) 409-413
- <sup>29</sup> J. Xia et al, Synthesis, Sintering Behavior, Structure, and Electrical Properties of 5YSZ Electrolyte, *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (2015) 3291-3299
- <sup>30</sup> A. Mitterdorfer et al, Reaction kinetics of the Pt, O<sub>2</sub>(g)|c-ZrO<sub>2</sub> system: precursor-mediated adsorption, *Solid State Ionics* 120 (1999) 211-225
- <sup>31</sup> E. Ivers-Tiffée et al, Principles of solid-state oxygen sensors for lean combustion gas control, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 807-814



- <sup>32</sup> J. Lee, Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications, *Journal of Materials Science* (2003) 4247-4257
- <sup>33</sup> C.López-Gándara et al, A model of the behavior of the limiting current oxygen sensors, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 432-438
- <sup>34</sup> A.D. Brailsford et al, Theory of gas sensors: response of an electrochemical sensor to multi-component gas mixtures, *Sensors and Actuators B* 34 (1996) 407-411
- <sup>35</sup> T. Inaba et al, Low temperature operation of thin-film limiting-current type oxygen sensor using graded-composition layer electrodes, *Sensors and Actuators B* 129 (2008) 874–880
- <sup>36</sup> J. Kašpar et al, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catalysis Today* 77 (2003) 419–449
- <sup>37</sup> M. P. Walsh, The future of vehicle emissions regulation in the EU and internationally, EU report (2013)
- <sup>38</sup> Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007, *Official Journal of the European Union*
- <sup>39</sup> N. Docquier et al, Combustion control and sensors: a review, *Progress in Energy and Combustion Science* 28 (2002) 107-150
- <sup>40</sup> R. Moos et al, A Brief Overview on Automotive Exhaust Gas Sensors Based on Electroceramics, *Applied Ceramic Technology* 2 (2005) 401-413
- <sup>41</sup> N. Miura et al, High Performance Mixed-Potential Type NO<sub>x</sub> Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode, *Solid State Ionics* 262 (2014) 292-297
- <sup>42</sup> C. López-Gándara, Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2012
- <sup>43</sup> J. Gao et al, Improvement of the NO<sub>x</sub> selectivity for a planar YSZ sensor *Sensors and Actuators B* 154 (2011) 106–110
- <sup>44</sup> G. Nematbakhsh et al, Development of a selective ammonia YSZ-based sensor and modeling of its response *Sensors and Actuators B* 22 (2021) 129833
- <sup>45</sup> M. Mori et al, Development of ethanol and toluene sensing devices with a planar-type structure based on YSZ and modified Pt electrodes, *Sensors and Actuators B* 187 (2013) 509-513
- <sup>46</sup> X. Hao et al, Specificity improvement of the YSZ-based mixed potential gas sensor for acetone and hydrogen sulfide detection, *Sensors and Actuators: B* (2020) In press
- <sup>47</sup> T. Matsui et al, Real-time sensing of methane steam reforming by YSZ oxygen sensor, *International Journal of Hydrogen Energy* 36-4 (2011) 2945-2949

- <sup>48</sup> S. Akasaka et al, Limiting current type yttria-stabilized zirconia thin-film oxygen sensor with spiral Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gas diffusion layer, *Sensors and Actuators B: Chemical* 327 (2021) 128932
- <sup>49</sup> I. Garbayo et al, Fully Integrated Lambda Sensor Based on Micromachined Platforms and Ytria Stabilized Zirconia Thin Membranes for Oxygen Measurement, *Procedia Engineering* 87 (2014) 927-930
- <sup>50</sup> X. Cao et al, Degradation of zirconia in moisture, *Corrosion Science* 176 (2020) 109038
- <sup>51</sup> Y. Zheng et al, Oxygen transport paths in screen-printed Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite model electrodes on YSZ, *Solid State Ionics* 316 (2018) 53-58
- <sup>52</sup> A. Farkas et al, On the platinum-oxide formation under gas-phase and electrochemical conditions, *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* 221 (2017) 44-57
- <sup>53</sup> N. Donker et al, Influence of polarization time and polarization current of Pt|YSZ-based NO sensors utilizing the pulsed polarization when applying constant charge, *Sensors and Actuators B* 290 (2019) 28-33
- <sup>54</sup> Y. Chen et al, Interface and grain boundary degradation in LSM-YSZ composite Solid Oxide Fuel Cell cathodes operated in humidified air, *Journal of Power Sources* 438 (2009) 227043
- <sup>55</sup> S. Bebelis et al, Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1843–1848
- <sup>56</sup> J.M. Fernández, Noves estructures LTCC i HTCC per a sensors de pressió capacitius i per a sensors lambda de tipus resistiu. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2013.
- <sup>57</sup> F. M. Ramos, Integración de la Tecnología cerámica multicapa, Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2014
- <sup>58</sup> B. Medina, Inkjet and screen printing for electronic Applications, Memòria de Tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 2016



## **CAPÍTOL 2. ASPECTES EXPERIMENTALS**

---

### **2.1 Introducció**

En aquest capítol es presentarà una visió general dels processos de fabricació dels sensors de gas electroquímics d'estat sòlid estudiats en aquesta tesi fabricats a partir de la tecnologia ceràmica multicapa d'alta temperatura (HTCC, *High Temperature Cofiring Ceramics*).

En una segona part del capítol es presentaran els aspectes experimentals relacionats amb la caracterització dels dispositius. En un primer bloc s'analitzaran les diferents tècniques electroquímiques estudiades juntament amb algunes consideracions teòriques específiques dels sensors estudiats en aquesta tesi. En un segon bloc es presentaran les metodologies i els equips utilitzats per als diferents assajos realitzats.

## 2.2 Fabricació dels dispositius

Dins el terme de "tecnologia ceràmica multicapa" s'engloben el conjunt de processos i materials que permeten obtenir dispositius compostos per múltiples capes de circuits impresos (processats per tècniques de serigrafia) que queden continguts en una estructura ceràmica monolítica hermètica després d'un procés final de consolidació de tots els materials.

Quan aquestes estructures multicapa es serigrafien a la superfície d'un material ceràmic sinteritzable a alta temperatura s'utilitza el terme de tecnologia de capa gruixuda o tecnologia *Thick film*. L'origen de la tecnologia *Thick film* es remunta als anys 60 amb la fabricació de circuits híbrids<sup>1</sup>. Aquesta tecnologia es basa en la integració en un únic dispositiu dels diferents elements necessaris (serigrafiats a cada capa) per a dotar de funcionalitat el sistema.

Depenent dels materials que s'utilitzen com a substrat, la temperatura sinterització de l'estructura multicapa canvia. Es pot diferenciar entre dos tipus de tecnologies:

- La tecnologia ceràmica d'alta temperatura (HTCC- *High-temperature co-firing ceramics*), on els processos de sinterització es realitzen a temperatures d'entre 1400°C-1650°C; essent les matrius ceràmiques més usuals l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  o l'YSZ.
- La tecnologia ceràmica multicapa de baixa temperatura (LTCC- *Low Temperature co-firing ceramics*), on els substrats usualment estan fabricats a partir de matrius compostes per ceràmica i vidres, anomenades *glass-ceramics*, que permeten obtenir matrius ceràmiques sinteritzables a baixes temperatures (entre 850-900°C).

Les etapes bàsiques del procés de fabricació d'aquests dispositius multicapa es mostren a la Figura 2.1.

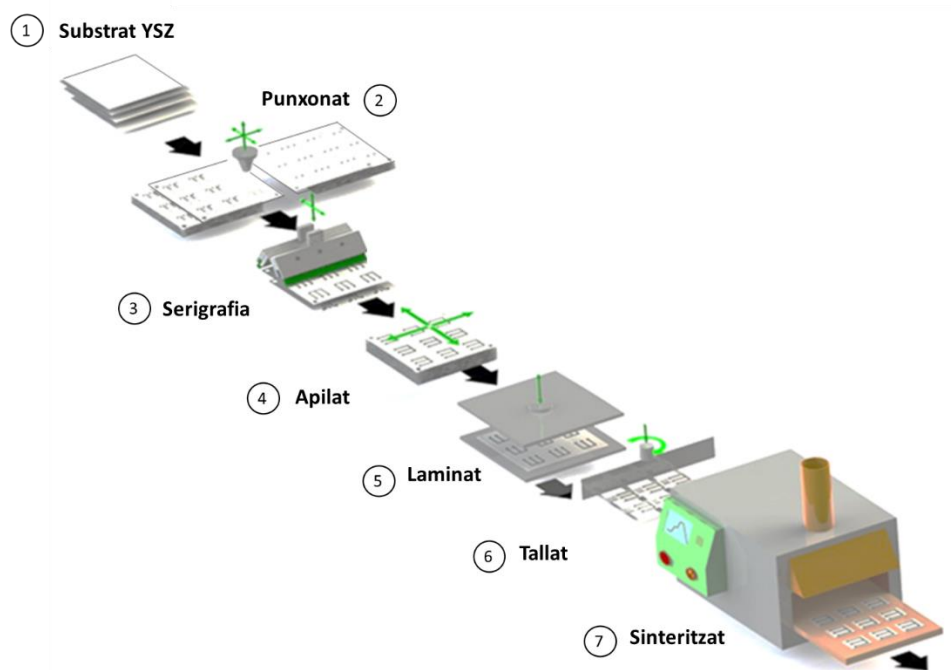


Figura 2.1. Representació esquemàtica del procés de la tecnologia ceràmica multicapa, imatge adaptada de<sup>2</sup>

Un cop obtingut el material ceràmic, aquest es conforma en unes dimensions que permetin el seu posterior processat en un segon procés que s'anomena punxonat. En aquesta segona fase, es perforen els substrats per tal d'establir les vies de connexió elèctrica a l'estructura multicapa final o bé per generar cavitats. La interconnexió dels diferents substrats (les vies) es fa partir d'unes petites perforacions (entorn a les  $30\mu\text{m}$ ) que s'omplen amb una tinta conductora. En aquest moment, el substrat ja està preparat per a serigrafiar-hi els diferents motius funcionals (elèctrodes catalítics, cavitats i canals difusors, contactes, circuits calefactors, etc). Un cop serigrafats tots els motius, cal centrar axialment els substrats i apilar-los, obtenint així una estructura multicapa en verd (sense sinteritzar).

Per promoure la interacció entre totes les capes, aquesta estructura es lamina a pressió hidrostàtica (en la fabricació dels sensors estudiats s'han aplicat 5000psi a  $T=70^{\circ}\text{C}$  durant 30 minuts). En aquest procés les diferents capes ceràmiques interaccionen fortament entre elles gràcies a les matrius orgàniques que les conformen. Després del laminat, els sensors s'entrenquen individualment i se sotmeten a un procés de sinterització.

Un cop sinteritzats els sensors ceràmics, aquests s'encapsulen a l'interior d'un protector perforat que permeti l'entrada dels gasos reactius i s'obté el producte acabat.

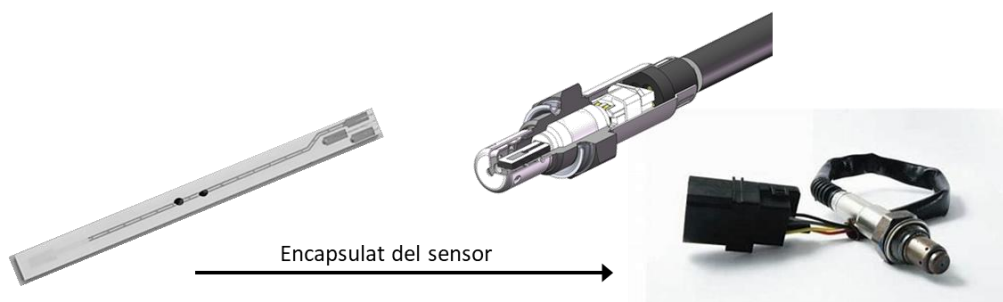


Figura 2. 2. Encapsulat dels sensors ceràmics en el procés final de fabricació dels sensors

Per entendre l'abast de la influència dels materials en les propietats finals dels sensors, es presenta a la Figura 2.3 un esquema de la distribució de capes dels sensors estudiats. Més endavant en aquest mateix capítol es farà una revisió detallada dels elements funcionals més crítics que cal controlar per tal de garantir el funcionament òptim dels sensors.



Figura 2.3. Estructura de capes dels sensors amperomètrics fabricats. L'estructura mostrada es correspon amb els sensors mostrats a la Figura 2. 2

### 2.2.1 Obtenció dels substrats ceràmics

El desenvolupament de la tecnologia multicapa està directament relacionat amb el desenvolupament de la tecnologia del colat en cinta; en anglès: *Tape Casting*. Aquesta tecnologia que s'utilitza per a la fabricació a gran escala de substrats ceràmics està ben

establerta ja des de finals dels anys 80<sup>3</sup>. En l'actualitat una gran quantitat de materials ceràmics poden conformar-se mitjançant aquesta tecnologia<sup>4,5,6,7,8</sup>.

Per a l'obtenció del substrats ceràmics es diferencien dues etapes: l'obtenció d'una suspensió estable del material ceràmic i l'assecat posterior d'aquesta suspensió per a l'obtenció d'una làmina flexible. El comportament reològic de la suspensió determina la qualitat del producte final i depèn fortament del contingut en sòlids de la suspensió i de la interacció entre tots els additius esmentats amb anterioritat<sup>9,10</sup>.

#### - Les dispersions ceràmiques

Tal i com s'exposa s Mukherjee et al<sup>11</sup>, la distribució i la homogeneïtat de les partícules de sòlid en els substrats obtinguts poden esdevenir determinants en el procés de sinterització. Una estructura en verd ordenada condueix a densificacions molt superiors dels materials, mentre que un substrat floculat, conduirà a densitats molt menors.

En aquest context, cal considerar que la homogeneïtat i el grau d'empaquetament assolit per a les suspensions i substrats fabricats depenen fortament del grau de dispersió i de l'estabilitat de la suspensió ceràmica formulada i poden ser determinants també en la definició de les característiques funcionals dels sensors, ja que per als sensors estudiats, el propi substrat ceràmic és el conductor iònic del sistema.

A la Figura 2.4 es representen esquemàticament les etapes de dispersió dels sòlids necessàries per a la fabricació de les suspensions ceràmiques.

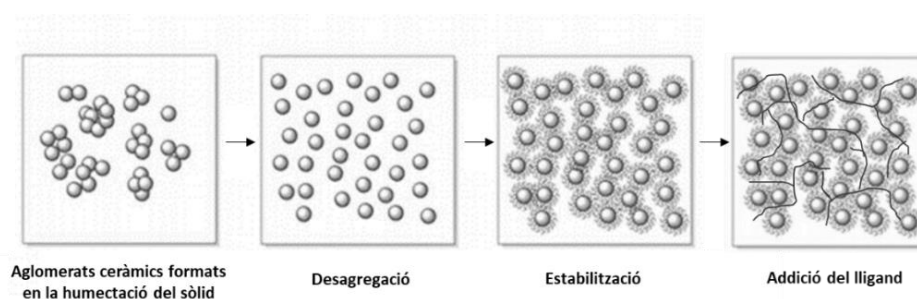


Figura 2.4. Etapes del procés d'obtenció d'una suspensió per al seu processat mitjançant *Tape Casting*, adaptada de Agbo et al<sup>12</sup>.



En una primera etapa de dispersió, cal desagregar i estabilitzar les partícules ceràmiques en el medi seleccionat (en aquest cas concret, un medi aquós). Juntament amb diferents tipus d'additius orgànics (dispersants i/o agents humectants) que permeten aconseguir un alt contingut en sòlids amb unes viscositats òptimes per la seva posterior dosificació. Un cop estabilitzades les partícules sòlides en el medi, en una segona etapa, s'afegeix una emulsió polimèrica (anomenada lligand o aglutinant) amb l'objectiu de recobrir individualment cada partícula dispersa i formar així una xarxa flexible un cop assecada la suspensió. En aquesta etapa usualment també s'addiciona algun plastificant que impedeixi parcialment la interacció entre les cadenes de lligands, augmentant així l'elasticitat del substrat obtingut i promovent també la interacció entre les diferents capes en el procés de laminat.

A la Taula 2. 1 es mostra un exemple de les formulacions preparades. La composició detallada és el resultat del procés d'optimització de la formulació presentada en els apartats que segueixen a continuació. Es mostra en aquest punt del treball ja que part de la informació serà necessària per entendre l'abast dels estudis realitzats.

Taula 2. 1. Formulació de les suspensions ceràmiques utilitzada en la fabricació dels substrats ceràmics

Component	Característiques	Fabricant	% (pes)
YSZ 5%mol	d50=0.62µm	Daiichi	61.40%
H2O	18.2 MΩ/cm2	-	16.50%
Lligand	Poliacrilat	Rom & Haas	14.53%
Al2O3	d50=0.20 µm	Sumitomo	4.63%
Plastificant	Polietilenglicol	Sigma Aldrich	1.98%
Dispersant	Polielectròlit aniònic	Zschimmer -Schwarz	0.94%
Antiespumant	Glicol èter	Zschimmer -Schwarz	0.02%

#### - **Obtenció dels substrats per *Tape Casting***

El procés final de *Tape Casting* consisteix en dipositar controladament una suspensió ceràmica sobre una cinta transportadora que farà entrar la làmina dipositada en un túnel d'assecat. A la sortida de la zona d'escalfament, els solvents i additius volàtils s'hauran

evaporat i s'obtéindrà una bobina del material ceràmic amb l'aglomerant polimèric. A la Figura 2.5 es mostra esquemàticament el procés.

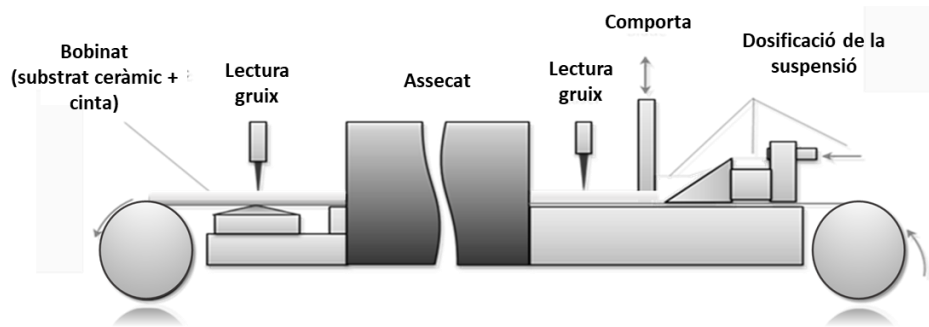


Figura 2.5. Representació esquemàtica del procés de *Tape Casting*

En el procés final de *Tape Casting*, el gruix dipositat és una conseqüència del grau de fluència que presenta la suspensió a través de la comporta i ve definit a partir de 3 factors: la velocitat de la cinta, l'obertura de la comporta i la reologia de la suspensió (és a dir, la fluïdesa que presenta en les condicions de dosificació). A la Figura 2.6 es mostra l'equivalència entre aquests paràmetres i la velocitat de deformació aplicada. Es pot doncs fer una estimació d'aquesta velocitat aplicada en el procés per tal de caracteritzar la viscositat dinàmica de la suspensió en aquell punt.

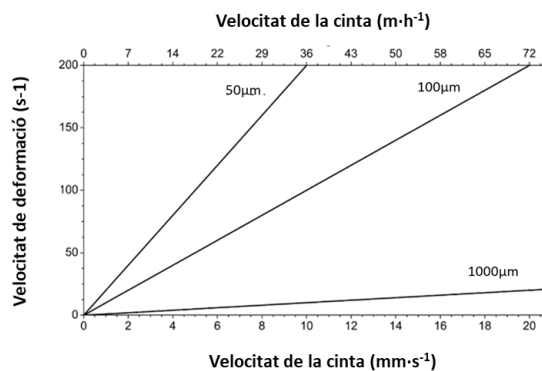


Figura 2.6. Velocitat de tall al que estaran sotmeses les suspensions en el seu procés d'aplicació en funció de la velocitat d'avanç de la cinta i l'obertura de la comporta <sup>9</sup>

La reologia de la suspensió és determinant en aquest procés. Per tal d'obtenir una làmina homogènia, és desitjable que en el moment de l'aplicació, la viscositat de la suspensió sigui baixa. Per altra banda, per prevenir possibles problemes de sedimentació, quan la

suspensió està en repòs és convenient que presenti valors alts de viscositat. Aquest comportament reològic es correspon amb el dels fluids pseudoplàstics i és el comportament que presenten les suspensions amb les quals s'ha treballat.

- **La reologia de les suspensions ceràmiques**

La reologia és la ciència que estudia la deformació dels fluids en sotmetre'ls a un gradient de velocitat. La viscositat és el paràmetre que mesura la resistència que ofereix un fluid al moviment relatiu de les seves partícules, essent un indicador del grau d'interacció o cohesió existent entre les partícules en el medi o bé entre els diversos components presents a la formulació.

En funció de la relació entre la tensió de tall aplicada i la velocitat, la viscositat pot evolucionar de diverses maneres. En un fluid newtonià, on no existeix interacció entre les partícules, la viscositat es manté constant a mesura que varia la velocitat. En els fluids no newtonians, el valor de viscositat canvia amb la velocitat de tall i es defineix una viscositat aparent o viscositat dinàmica pròpia d'unes determinades condicions de mesura. Si la viscositat aparent augmenta amb l'augment de la velocitat de tall es tracta d'un fluid dilatant. Per contra, els fluids pseudoplàstics són els que experimenten una disminució de la viscositat amb l'augment de la velocitat de tall. Aquesta disminució de viscositat és deguda a l'adaptació de les estructures que pateixen les suspensions en aplicar diferents velocitats de tall. La velocitat a la qual els sistemes s'adapten i recuperen els valors de viscositat a les diferents velocitats de tall s'estudia a partir de la tixotropia del sistema.

Una definició molt estesa de tixotropia és la disminució de la viscositat amb el temps en aplicar una velocitat de deformació en una mostra prèviament en repòs i la posterior recuperació de la viscositat inicial en deixar la mostra en repòs.

D'entre tots els paràmetres que afecten les propietats reològiques de les suspensions, el percentatge de sòlids és el que exerceix un efecte més notori. A la Figura 2. 7 es mostra l'evolució de la viscositat amb l'augment de la fracció volumètrica de sòlids present a la suspensió<sup>13</sup>. Les suspensions amb un contingut de sòlids molt baix mostren un

comportament proper al d'un fluid Newtonià. A mesura que el seu contingut augmenta, les interaccions entre les partícules són més freqüents i deriven en comportaments no Newtonians<sup>14, 15</sup>.

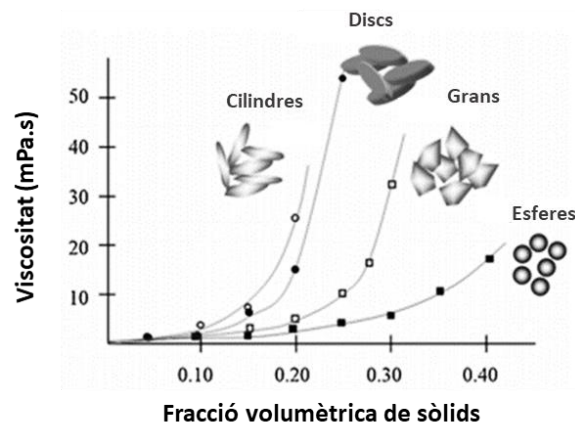


Figura 2. 7 Evolució de la viscositat amb la fracció volumètrica de sòlids per a suspensions preparades amb partícules amb diferents formes<sup>13</sup>

### 2.2.1.1 Optimització de les formulacions

Com que en tesis precedents<sup>10</sup> s'ha fet una anàlisi profunda dels mecanismes d'estabilització de les suspensions, només es descriuran de forma generalista els conceptes bàsics i els criteris de formulació utilitzats en el disseny de les suspensions ceràmiques utilitzades, mostrant exemples aplicats basats en els estudis duts a terme per al desenvolupament dels substrats fabricats per a l'obtenció dels sensors multicapa.

#### - Humectació del sòlid

S'entén com a humectació el procés a partir del qual les partícules ceràmiques s'expandeixen a l'interior del medi, substituint la interfase aire-sòlid per una nova interfase formada pel sòlid amb el medi. La humectació del sòlid en el medi, ve determinada per diversos factors com poden ser: la geometria de les partícules, la viscositat del medi, la tensió superficial del líquid i la interacció química que es doni entre la superfície del sòlid i el solvent<sup>12</sup>.

Els agents humectants se solen incorporar en aquelles formulacions en què la interacció del sòlid amb el medi és pràcticament inexistent. Aquests additius s'adsorbeixen a la superfície del sòlid i gràcies a les seves cadenes afins amb el medi promouen la interacció amb el solvent.

Per la fabricació dels substrats que configuraran els sensors d'oxigen estudiats, s'ha utilitzat una combinació de dues pols ceràmiques: l'YSZ és el component majoritari i l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'addiciona en molt menor proporció per prevenir el creixement de gra de l'YSZ en el procés de sinterització<sup>16, 17</sup> així com millorar el transport iònic de l'YSZ en els límits de gra<sup>18</sup>.

En el sistema YSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ , ambdós components ceràmics presenten una bona interacció amb el medi solvent. Com d'altres òxids ceràmics com el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SiC}$ , en entrar en contacte amb l'aigua, pateixen un procés d'hidratació a la seva superfície amb la formació de complexos aquosos, tal i com mostra la Figura 2.8. Aquests complexos, estan subjectes als mecanismes usals d'ionització que s'esdevenen en alterar el pH del medi. El seu caràcter amfòter permet modular la càrrega superficial que presenten canviant el pH del medi<sup>19</sup>. D'aquesta manera, a partir d'un determinat pH on el material no té càrrega a la seva superfície (en el punt isoelèctric), es pot promoure una certa densitat de càrrega superficial, positiva quan es treballa a un pH més àcid respecte el punt isoelèctric i negativa quan es treballa a un pH més bàsic. En aquest cas, la superfície de les partícules queda carregada i indueix una repulsió electrostàtica que estabilitza el sistema. Aquest mecanisme d'estabilització descrit es coneix com el mecanisme de repulsió electrostàtica.

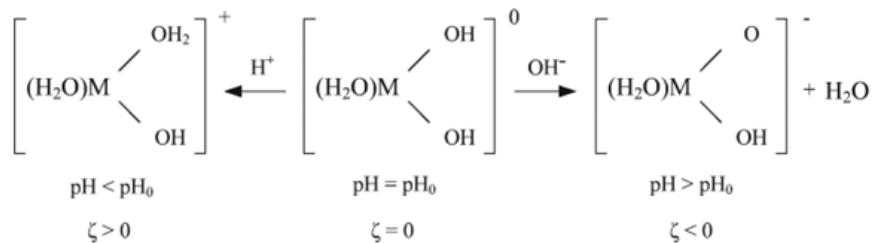


Figura 2.8. Mecanisme de complexació d'un òxid en aigua. Modificació de la seva càrrega superficial en funció del pH.

### - Estabilització de la suspensió

Si bé aquesta densitat de càrrega superficial de les partícules disperses en un medi líquid no es pot mesurar directament, sí que es pot relacionar directament amb el valor del potencial z. Tant és així que sovint s'utilitzen tots dos termes com a sinònims. El potencial z es defineix com el potencial elèctric en el pla de lliscament, que tal i com mostra la Figura 2.9 està situat després de la primera capa de solvatació amb el medi)<sup>10</sup>. Sovint els conceptes potencial z i densitat de càrrega superficial s'utilitzen indistintament per referir-se al potencial mesurat en aquest pla de lliscament. L'estudi del potencial z serveix com a indicador de l'estabilitat del sistema col·loidal. Es considera que les suspensions en les que les seves partícules presenten potencials z entre 30mV i -30mV són electrostàticament inestables<sup>20</sup>. Dit d'una altra manera, la poca densitat de càrrega quantificada en el pla de lliscament permet que les partícules s'aproximin suficientment les unes amb les altres i flocculin formant agregats degut a les forces d'atracció de Van der Waals.

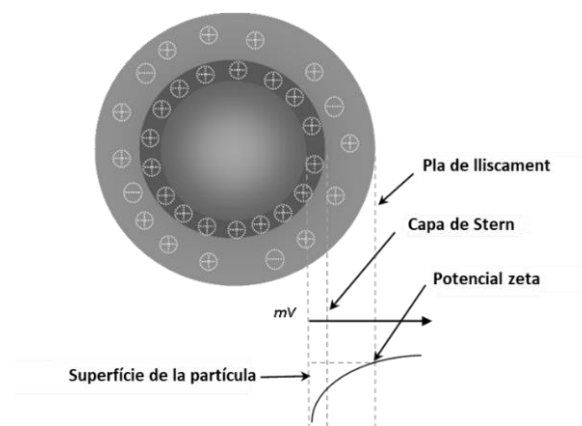


Figura 2.9. Representació esquemàtica del potencial z<sup>10</sup>.

Com a resultat de les forces de Van der Waals, totes les partícules tendeixen a atraure's i formar estructures agregades. Aquesta força d'atracció ha d'esser contrarestada amb un o més tipus de forces repulsives, que han de ser significatives per formar una suspensió estable. Un augment en el potencial z, deriva en una major repulsió entre les dobles capes elèctriques formades (EDLs) augmentant així l'estabilitat del sistema col·loidal. En sistemes

aquosos i sistemes polars, aquesta interacció electrostàtica del sistema de partícules i dissolvents esdevé molt més important<sup>21</sup>.

En la majoria dels sistemes, les forces anomenades de curt abast (les forces de repulsió electrostàtica) no són prou fortes per superar les forces d'atracció i es requereixen altres interaccions per formar suspensions estables i prevenir l'agregació de les partícules. En molts casos, els millors resultats de dispersió s'aconsegueixen mitjançant una combinació de repulsió electrostàtica i impediment estèric<sup>22,23</sup>.

Aquests mecanismes d'estabilització addicionals de les partícules de pols es realitza amb la utilització de dispersants. Es poden diferenciar tres tipus de dispersants en funció de la seva càrrega superficial. Els dispersants estèrics interaccionen a través d'un cap polar amb la superfície del sòlid i estenen les seves cadenes orgàniques a l'interior del medi, evitant així que les partícules s'aproximin suficient com per entrar a la zona de potencial de coagulació. Els dispersants iònics són els que tenen les cadenes carregades i s'adsorbeixen a la superfície dels sòlid a través d'alguns punts ionitzats (punts carregats, els punts d'ancoratge) presents a la seva superfície o simplement a través d'interaccions dipol-dipol. Existeixen dispersants aniònics i catiònics, i la seva elecció dependrà de la càrrega superficial que presenti el sòlid en el medi.

L'estudi de la interacció entre els materials ceràmics i els additius orgànics utilitzats es pot caracteritzar mitjançant mesures indirectes, a partir de mesures de viscositat, o a través de mesures directes, a partir de la quantificació del potencial z.

D'entre les diverses tecnologies disponibles per a la mesura de potencial z, la més utilitzada és l'anomenada ELS (*Electrophoretic Light Scattering*). Aquesta és una tècnica òptica basada en la dispersió de llum dinàmica i en l'electroforesi (el moviment que experimenten les partícules carregades a l'interior d'un fluid en aplicar un camp elèctric extern)<sup>10</sup>. El potencial z està directament relacionat amb la mobilitat electroforètica. Com a conseqüència de l'aplicació d'un camp de corrent extern, les partícules migren a diferents velocitats en funció de la càrrega superficial que presenten. El principi de mesura es basa en la diferència detectada en la dispersió de llum generada per les partícules en moure's a

diferents velocitats. Un gran avantatge d'aquest tipus d'equips de mesura és que poden obtenir un valor de potencial z amb molt poca quantitat de mostra. El principal desavantatge és que han de treballar amb dilucions molt poc concentrades, oferint un grau de translucidesa suficient com perquè els detectors puguin integrar correctament el senyal. La necessitat de diluir el sistema fins a concentracions tan baixes pot alterar significativament el resultat obtingut degut a possibles efectes no desitjats de desorció dels diversos additius de la superfície del sòlid per a incorporar-se en el medi solvent.

Les propietats dels sistemes col·loïdals (la reologia, la sedimentació i l'estabilitat) depenen alhora en gran mesura de la concentració de les espècies presents a la suspensió. Les tècniques acústiques són la millor opció quan es vol caracteritzar aquesta càrrega superficial en suspensions d'alts continguts en sòlids; el major inconvenient d'aquesta altra tecnologia és que requereix una gran quantitat de mostra<sup>24, 25</sup>.

Ja des dels anys 80 fins a l'actualitat es troben reportats treballs que estudien la diferent interacció dels additius orgànics dins la formulació a partir de la caracterització de la reologia de les suspensions preparades i de la interacció sòlid-dispersant realitzats a partir de l'anàlisi del potencial z <sup>26,27,28</sup>.

L'equip que s'ha utilitzat per a l'estudi del potencial z dels diversos sistemes que es presentaran a continuació és el Zetasizer Nano ZS (Malvern instruments). El principi de mesura d'aquest equip es basa en la tècnica anteriorment comentada, ELS. Amb aquest equip, també es pot caracteritzar la mida de les partícules mitjançant la tècnica de Dinamic Light Scattering (DLS), que quantifica el radi hidrodinàmic a partir de la diferència en els patrons de dispersió de llum (ocasionats pel moviment aleatori que presenten les partícules en el medi, el moviment brownià). Amb aquesta tecnologia es poden mesurar partícules d'entre 0.3nm a 10µm.

Degut a la limitació de concentracions de treball de la tècnica de caracterització utilitzada per a la detecció del potencial z, per al desenvolupament de les formulacions ceràmiques (amb alts continguts en sòlids) s'ha seguit el següent procediment:



- En primer lloc s'han realitzat diversos estudis de potencial z. La informació extreta d'aquestes mesures ha resultat fonamental per a la caracterització de les superfícies dels sòlids i la seva interacció amb el dispersant. S'han caracteritzat en primer lloc els punts isoelèctrics dels sòlids presents en la formulació. En segon lloc, s'ha estudiat la interacció dels sòlids amb el dispersant i s'ha avaluat finalment l'estabilitat del sistema en funció del pH.
- A partir de les mesures de viscositat, realitzades ja en les concentracions reals, s'ha treballat en l'optimització del contingut de sòlids i dispersant i posteriorment s'ha avaluat la interacció de la suspensió amb el lligand.

### **Estudis de potencial z**

A partir dels resultats obtinguts s'ha pogut caracteritzar la interacció entre els materials ceràmics presents a la formulació amb el dispersant. Les pols analitzades en aquests experiments han estat dispersades durant 10min en ultrasons, mantenint una concentració constant de treball en tots els assajos realitzats del 0.01% en pes.

#### **- Caracterització dels punts isoelèctrics**

En aquest tipus de formulacions formades per més d'un sòlid, cal caracteritzar el punt isoelèctric de cada component per separat per poder avaluar la càrrega superficial que presentara cadascun al pH de treball i poder definir correctament l'estratègia de dispersió i, si fos necessari, l'ordre d'addició dels productes. En el cas particular de les suspensions  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ treballades, tal i com s'aprecia a la Figura 2.10. totes dues espècies presenten la mateixa càrrega superficial a  $\text{pH} < 6.5$  (on ambdues presenten càrrega positiva) o bé a la regió de  $\text{pH} > 9$  (on les seves superfícies es troben carregades negativament).

Aquests dos valors llindar són els que limiten la zona de treball quan el sistema només s'estabilitza mitjançant repulsions electrostàtiques.

En l'interval  $6.5 < \text{pH} < 9$ , la dispersió d'aquests dos components no és estable. En aquestes condicions, l'YSZ ja presenta una càrrega negativa en la seva superfície mentre que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  encara es troba carregat positivament. La interacció electrostàtica entre aquestes dues

superfícies carregades derivaria en la formació d'agregats compostos per aquestes dues espècies. Aquest fenomen es coneix amb el nom d'heterocoagulació<sup>13</sup>.

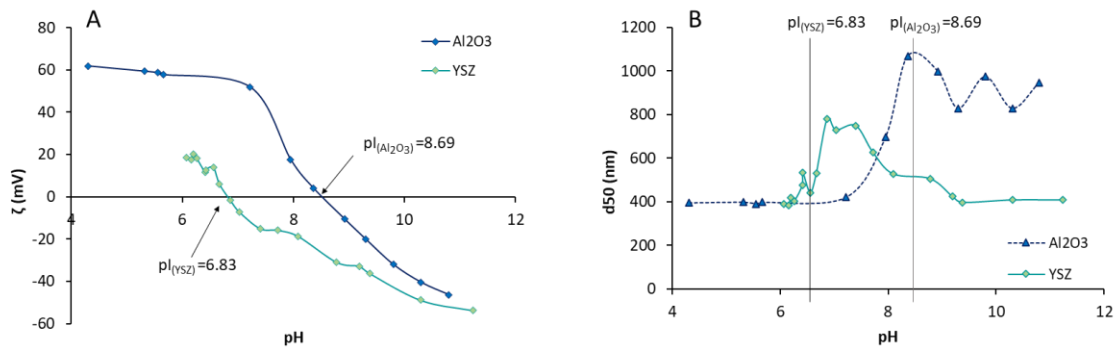


Figura 2.10. (A) Estimació del punt isoelèctric de l'YSZ (negre) i de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gris); caracterització de la càrrega superficial en funció del pH i (B) anàlisi de la mida de partícula obtinguda.

Tal i com es pot observar, entorn el punt isoelèctric, (on la càrrega superficial tendeix a zero), la mida de partícula mesurada augmenta molt significativament a causa de la formació d'agregats. En el cas de l'YSZ es formen uns agregats més tous, ja que només amb l'agitació magnètica aplicada per a la homogeneització del pH del medi aquests es tornen a desagregar un cop la superfície de l'YSZ es torna a carregar negativament. En el cas de l'alúmina, en canvi, aquest agregats persisteixen fins i tot als valors de pH més elevats.

#### - Estudi de la interacció sòlid- dispersant

El dispersant utilitzat és un polielectròlit aniònic basat en un poliactrilat amb una alta densitat de càrrega superficial. Els polielectròlits han estat àmpliament utilitzats en diversos processos industrials com a dispersants o floculants en les dispersions col·loïdals. Ja des dels anys 90 s'ha estudiat el seu comportament i mecanisme d'interacció amb la superfície dels sòlids mitjançant diverses tècniques com poden ser, la tècnica de dispersió de neutrons (ND), microscòpia de força atòmica (AFM) o ressonància magnètica nuclear (RMN). La seva adsorció a la interfície aigua-sòlid juntament amb la conformació que adopten les seves cadenes s'ha evidenciat fortament dependent de les propietats tant dels sòlids com del medi solvent<sup>29</sup>.

Per avaluar la interacció entre el dispersant utilitzat i els sòlids presents a la formulació s'ha monitoritzat l'evolució de la càrrega superficial amb l'addició de determinades quantitats de dispersant i s'ha avaluat la seva adsorció quantificant la càrrega assolida de la doble capa. Aquest experiment s'ha realitzat ajustant el pH de treball a diversos valors. A partir dels resultats obtinguts, mostrats a la Figura 2.11 s'evidencia que en tot l'espectre de pH analitzat el dispersant s'adsorbeix a la superfície del sòlid.

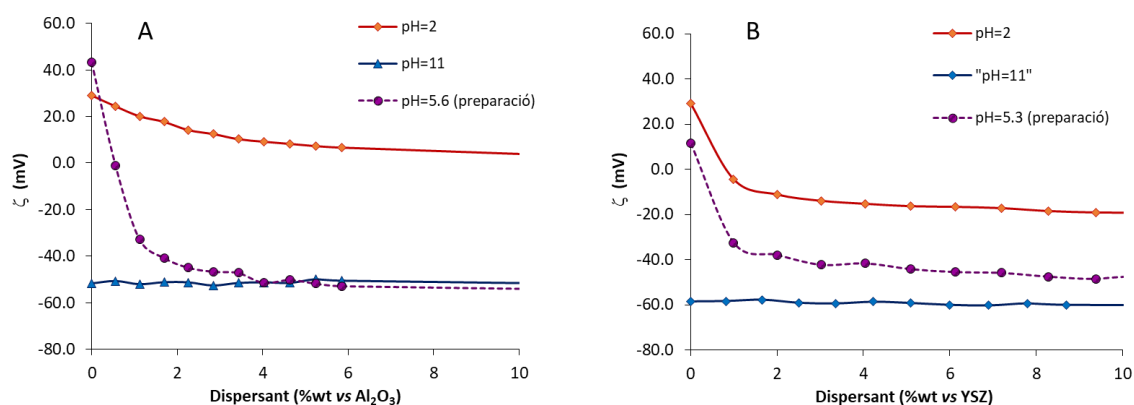


Figura 2.11. Estudi de l'adsorció del dispersant a la superfície de l'YSZ (A) i de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) a diferents valors de pH.

Es pot observar també com en el cas de l'YSZ; la càrrega màxima assolida a la superfície del sòlid depèn de les condicions de pH del medi. En el sistema dispersant-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en canvi s'assoleix el mateix grau d'estabilització tant si es comença treballant a pH bàsic com en el pH obtingut en la preparació de les mostres (pH=5.3), indicant probablement que en el cas de l'alúmina existeixen més punts carregats disponibles per a l'ancoratge del dispersant. Aquest fet explicaria també la major duresa dels seus agregats observada a l'assaig anterior. En medi àcid s'evidencia, per a tots dos sòlids, que tot i una adsorció evident del dispersant a la seva superfície, la càrrega superficial derivada de la interacció sòlid-dispersant no és suficientment gran en valor absolut com per estabilitzar suficientment el sistema. Aquest fet pot venir justificat per la distribució de les cadenes de dispersant en el si de la dissolució (Figura 2.12).

L'elongació de les cadenes aniòniques en el medi, augmentarà juntament amb el pH, potenciant l'efecte electroestèric del dispersant i estabilitzant millor la suspensió. A partir

d'aquests resultats, es determina doncs el pH de treball més adequat per al sistema estudiat es troba entorn a  $\text{pH}=9$ . En aquest valor de pH, ambdues espècies presenten càrregues negatives; el dispersant s'adsorbeix a la superfície dels sòlids i la concentració d'ions  $\text{OH}^-$  s'estima suficient com per tenir una bona elongació de les seves cadenes en el medi solvent.

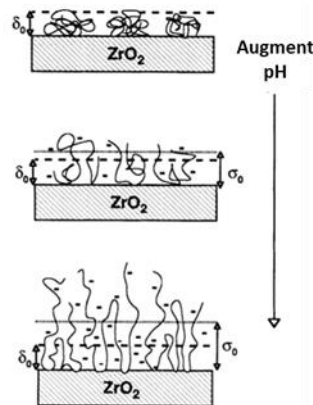


Figura 2.12. Esquema d'interacció d'un polielectròlit aniónic en funció del pH del medi<sup>29</sup>

Finalment s'ha caracteritzat l'evolució del potencial  $z$  i de la mida de partícula per a una suspensió formulada amb els dos sòlids ( $\text{YSZ}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) juntament amb el dispersant. Els resultats obtinguts es mostren comparativament amb els resultats obtinguts anteriorment en la caracterització de les diferents pols ceràmiques. Es pot observar com la interacció del sistema amb el dispersant genera l'efecte desitjat. Pràcticament en tot l'interval de pH estudiat el potencial  $z$  es manté (tot i la dilució aplicada en la preparació de les mostres) en valors negatius superiors als  $-50\text{mV}$  (Figura 2.13A), indicant una òptima estabilització del sistema. Aquest fet, ve corroborat per les mesures de mida de partícula (Figura 2.13B); on es pot observar com en tot l'interval de pH caracteritzat, el sistema manté la mida de partícula caracteritzada i no presenta la formació d'agregats.

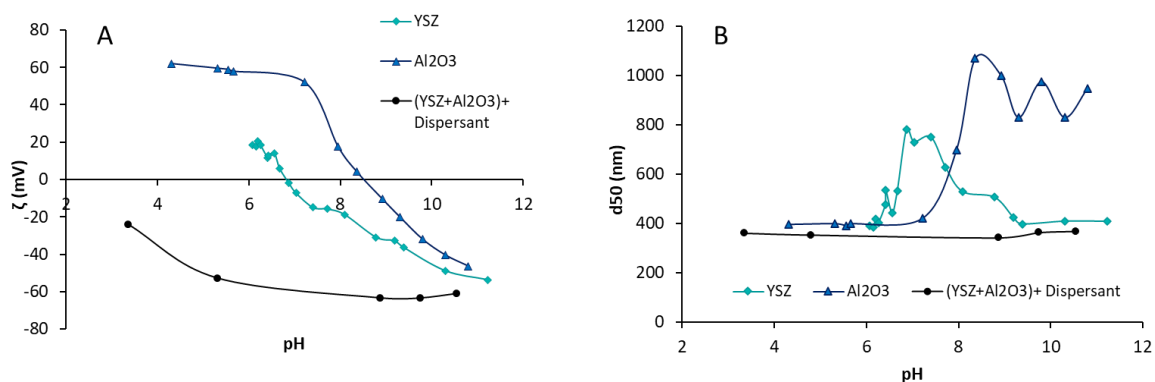


Figura 2.13. Mesures d'estabilitat i mida de partícula obtingudes per a les dues pols comparades amb la suspensió final amb el dispersant (A) potencial z i (B) mida de partícula

### Estudis de viscositat

Un cop confirmada la correcta interacció dels sòlids amb el dispersant utilitzat, s'ha prosseguit en el desenvolupament de les formulacions estudiant l'evolució de la viscositat dinàmica en funció del percentatge de sòlids i el contingut de dispersant que els estabilitza.

Cal considerar addicionalment que l'última etapa del procés d'obtenció dels substrats ceràmics flexibles és la d'assecat. Tenint en compte aquesta consideració, és desitjable aconseguir treballar en el màxim contingut de sòlids per evitar problemes relacionats amb la contracció i compactació que pateix el material durant l'evaporació dels seus components volàtils en el procés d'assecat. En el disseny de les formulacions doncs, s'ha treballat en l'optimització de la reologia per les màximes quantitats en sòlids possible.

La caracterització de la viscositat s'ha realitzat amb un viscosímetre Brookfield DV-1+. Per avaluar el grau de pseudoplasticitat de les suspensions, s'ha caracteritzat la viscositat dinàmica entre 100rpm i 1rpm. S'ha caracteritzat també el pH obtingut per a les diferents formulacions preparades.

#### - Optimització del contingut en sòlids i del dispersant

Per poder optimitzar el contingut en sòlids de la suspensió, cal determinar la quantitat òptima de dispersant a partir de la qual la suspensió estarà suficientment estabilitzada.

Amb aquesta finalitat, s'han caracteritzat les corbes de viscositat per a diferents addicions de dispersant en una dispersió amb un 85% en pes de sòlids de la suspensió.

L'evolució de la viscositat dinàmica de la suspensió amb l'addició d'aquest dispersant, tal i com es mostra a la Figura 2.14 mostra el comportament esperat. Quan la quantitat de dispersant és insuficient per aïllar totes les partícules, aquest va interaccionant amb diversos punts d'ancoratge de la superfície del sòlid que encara estan descoberts, formant una espècie d'agregats tous i el sistema mostra un comportament viscos. A mesura que es va addicionant més quantitat de dispersant, aquest pot recobrir individualment cada partícula ceràmica i estabilitzar-la electrostàticament; en aquest punt és quan el sistema arriba al mínim de viscositat. A partir d'aquest punt d'inflexió, el sistema torna a experimentar un augment de la viscositat, ocasionat per la interacció electrostàtica que s'esdevé entre les cadenes "lliures" de dispersant que hi ha presents en el medi.

A partir dels resultats obtinguts es pot quantificar aquesta quantitat òptima de dispersant, que per la formulació estudiada es troba al voltant del 0.35% en pes respecte el pes de sòlids.

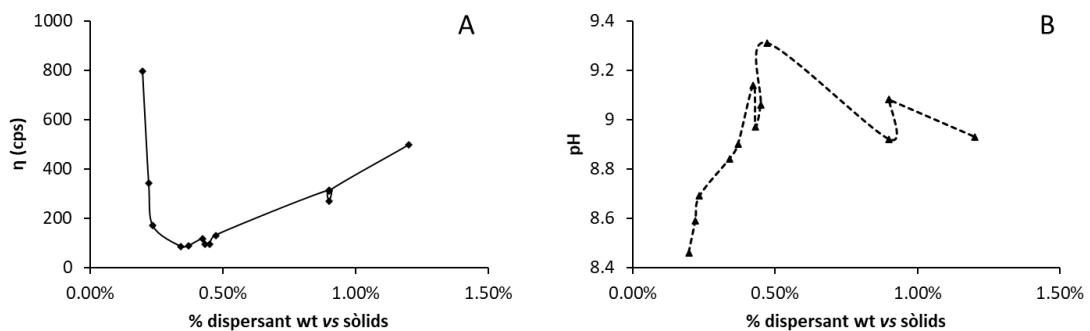


Figura 2.14. Evolució de la viscositat dinàmica a 100rpm i del pH per una suspensió d'YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 85% de sòlids en aigua

#### - Interacció amb el lligand

El lligand o aglutinant és l'additiu orgànic que generarà l'estructura coalescent obtinguda després d'assecar la suspensió ceràmica. El material utilitzat es tracta d'un poliàcrilat ramificat amb branques de diferent longitud, que confereixen alhora una certa flexibilitat a la xarxa de polímer formada després d'assecar. Per promoure la plasticitat i aconseguir

així un producte òptim per al seu processat mitjançant la tecnologia ceràmica multicapa, s'ha addicionat un polietilenglicol. Aquest impedeix la interacció entre les diferents cadenes de lligand mitjançant un impediment físic.

La majoria de lligands utilitzats en aquest procés es basen en suspensions polimèriques fabricades a partir de les seves emulsions. Aquestes presenten una viscositat molt més baixa i permeten alhora treballar en medi aquós. En el cas del lligand utilitzat en la fabricació dels sensors, el percentatge de matèria sòlida (és a dir, el percentatge de polímer) present a la suspensió és del 55%. Aquest fet influeix de forma molt notòria a la formulació de l'etapa anterior, ja que està alterant de forma significativa el contingut d'aigua present a la formulació final. Cal considerar doncs que en addicionar el lligand s'està disminuint la concentració total de sòlids i alhora s'està diluint part del dispersant.

En el moment d'addicionar el lligand, part del dispersant que està adsorbit a la superfície del sòlid pot desorbir-se i diluir-se en el medi per equilibrar la seva concentració amb el nou estat de dilució. Si s'està treballant justament en el punt òptim d'addició del dispersant, part de la superfície del sòlid quedarà disponible per a la interacció sòlid-ligand. Aquest efecte es coneix com a coagulació del sistema i quan s'esdevé és irreversible.

Per evitar aquest efecte se sol treballar a una concentració més elevada de dispersant que la quantificada en el punt òptim d'addició. L'evolució de la viscositat en aquesta segona etapa és un indicador directe de l'estat de desagregació o coagulació en el que es troba el sistema. D'aquesta manera, si entre l'etapa de desagregació descrita anteriorment i l'etapa d'homogeneització del lligand es quantifica una disminució de la viscositat, es pot assumir que el sistema segueix estant ben dispers i es relaciona aquesta disminució de la viscositat amb la disminució total de sòlids en la formulació. Si el sistema es desestabilitza formant agregats, per contra, la viscositat augmenta. A la Figura 2.15 es poden veure dues corbes de viscositat obtingudes per a les suspensions formulades i es pot observar com la viscositat disminueix després d'addicionar la suspensió polimèrica; indicant una bona estabilització del sistema.

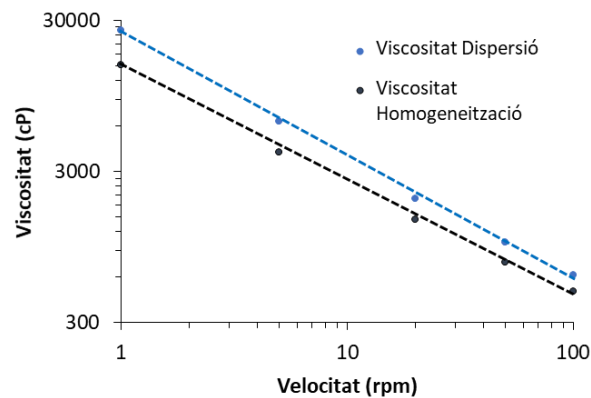


Figura 2.15. Corbes de viscositat-velocitat de deformació per a una suspensió ceràmica després de l'etapa de desagregació i després de l'addició i homogeneïtzació de 24h l'aglutinant

### 2.2.1.2 Preparació de la suspensió ceràmica

La dispersió de la pols ceràmica s'ha realitzat en un equip Dispermat AE06 (VMA Getzmann) Tal i com s'ha descrit amb anterioritat, el procés d'obtenció de la suspensió ceràmica es divideix en 3 etapes: humectació, desagregació i homogeneïtzació. Per l'etapa d'humectació, s'ha utilitzat un disc de dispersió de 100mm de diàmetre (Figura 2. 16) La desagregació s'ha realitzat en una cambra de molturació; amb boles d'YSZ d'entre 1mm i 1.2mm de diàmetre dotada amb un equip de refrigeració per evitar el sobreescalfament del sistema (Figura 2. 16B). La homogeneïtzació del lligand s'ha efectuat en una cambra de buit per prevenir la incorporació d'aire en el si de la suspensió. (Figura 2. 16C).

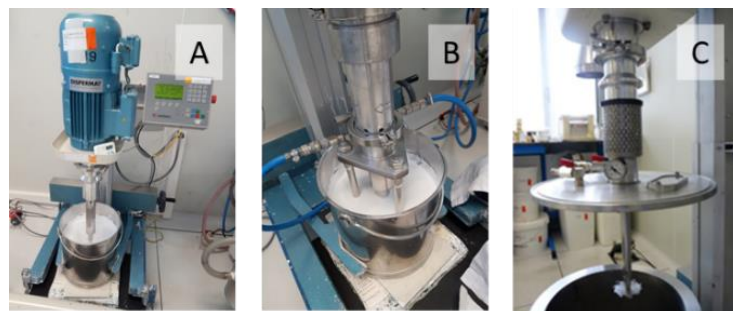


Figura 2. 16. Imatges del procés de fabricació de les suspensions ceràmiques. A. Humectació. B. Desagregació i C. Homogeneïtzació



A la Figura 2. 17 es mostra el cicle de velocitats aplicat en la preparació de les suspensions ceràmiques i la correlació amb el parell motor registrat per l'equip. Es pot observar com la màxima energia aplicada correspon al procés de desagregació de les partícules i com aquesta va disminuint amb el temps fins arribar a un valor estacionari.

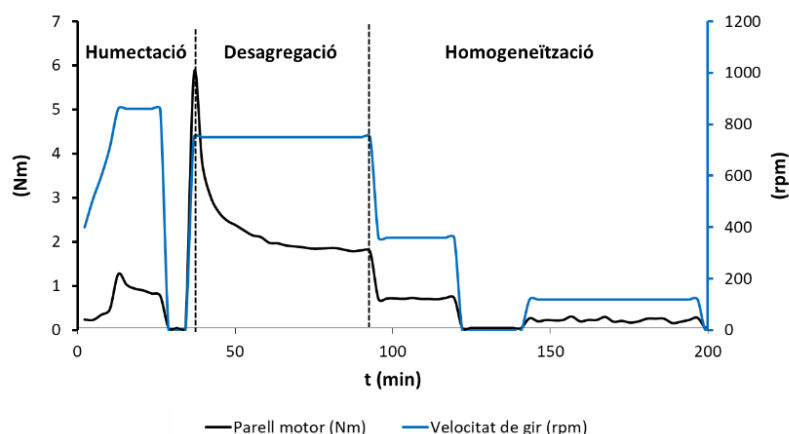


Figura 2. 17. Monitorització del procés de fabricació de la suspensió ceràmica. Evolució del parell motor i velocitat aplicada de gir

Per a l'optimització del temps i la velocitat aplicada, s'ha anat monitoritzant l'evolució de la mesura de la viscositat dinàmica i el parell motor registrat per l'equip de dispersió. A mesura que les partícules es van desagregant i el dispersant les pot anar recobrint, les forces de repulsió electroestèriques prevenen la interacció entre les partícules, resultant en una disminució de la viscositat dinàmica i del parell motor. És en aquest punt on el sistema ja està desagregat. La Figura 2. 18 mostra l'evolució de la viscositat en funció del temps de molturació per la formulació indicada anteriorment a la Taula 2. 1.

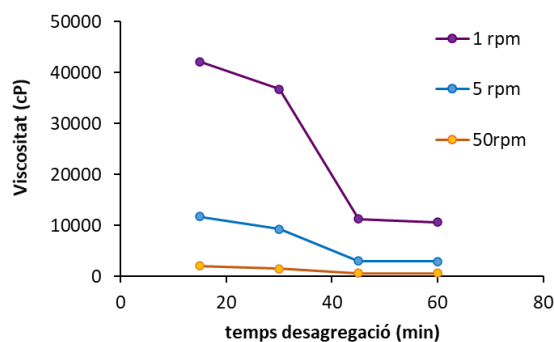


Figura 2. 18. Evolució de la viscositat a diferents velocitats de tall en funció del temps de desagregació

Adicionalment, s'ha caracteritzat la distribució de la mida de partícula i la presència d'agregats amb un equip Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) per tal d'avaluar l'eficàcia del procés de dispersió. Aquest equip es basa en la tècnica de difracció làser (DL). La difracció làser mesura les distribucions de mida de partícula mitjançant la variació angular de la intensitat de la llum dispersada quan un raig làser passa a través d'una mostra de partícules disperses. Les partícules grans dispersen la llum en angles petits en relació amb el raig làser, i les partícules petites dispersen la llum en angles grans. Amb un sistema de detectors ubicats en una gran quantitat d'angles, aquest equip pot mesurar partícules entre 10nm i 3.5mm.

A la Figura 2. 19 es mostren les corbes de distribució volumètrica de la mida de partícula caracteritzada per a les dues pols humectades (Figura 2. 19A) i després del procés de desagregació (Figura 2. 19B). Es pot observar com en l'estat inicial, tant l'YSZ com l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  es presentaven en formes agregades i com en la caracterització final es presenta una resposta bimodal coincident amb les mides de partícula definides per a les dues pols ceràmiques. A partir d'aquestes mesures es confirma: per una banda, la correcta dispersió del sistema; i per l'altra banda, es pot assumir que la dilució de la mostra necessària per a la quantificació de la mida de partícula no ha induït cap efecte d'agregació en el si de la dispersió.

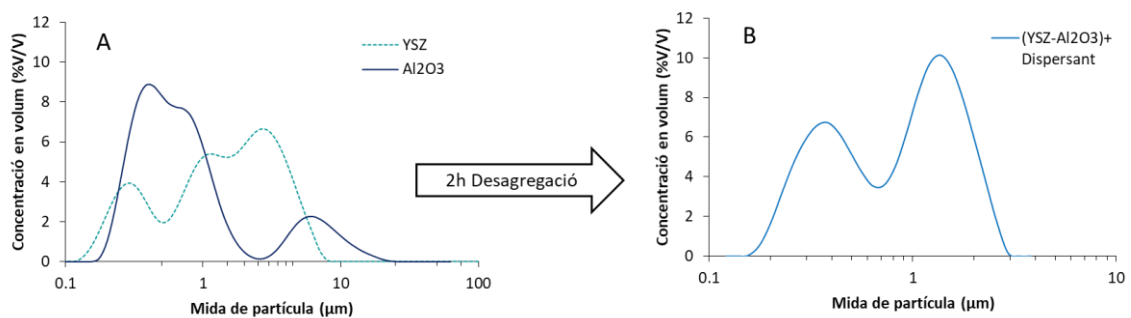


Figura 2. 19 Distribució de mida de partícula per a la dispersió de pols abans del procés de desagregació A. Abans i B. després de la desagregació amb el molí de boles vertical (B)

A la Taula 2. 2 es mostren les densitats obtingudes i el percentatge en sòlids final de les formulacions optimitzades en les dues etapes del procés.

Taula 2. 2. Valors de densitat i % en sòlids de les formulacions optimitzades

$\rho_{\text{Dispersió}}, (\text{g}/\text{cm}^3)$	$P_{\text{Final}}, (\text{g}/\text{cm}^3)$	% sòlids <sub>Dispersió</sub>	% sòlids <sub>Final</sub>
2.80	2.28	76.8	67.0
2.79	2.26	76.6	66.6
2.80	2.28	76.8	67.0

El percentatge de sòlids optimitzat és lleugerament superior al reportat per Timakul et al<sup>30</sup>, on es caracteritzava un percentatge final de sòlids per a diferents suspensions de YSZ del 62% en pes. A la Figura 2. 20 es mostra també en taronja on es troba la formulació desenvolupada respecte d'altres reportades a la bibliografia<sup>31</sup>

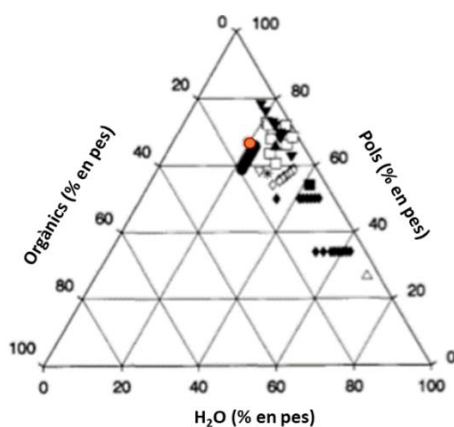


Figura 2. 20. Formulació de les suspensions optimitzades (punt vermell) respecte d'altres reportades a la bibliografia. Imatge adaptada de Hozta et al <sup>31</sup>

### 2.2.1.3 Colat en cinta

La Figura 2. 21 mostra tres imatges del procés final de *Tape Casting* i l'obtenció del substrat ceràmic.



Figura 2. 21. Imatges del procés d'obtenció del substrat ceràmic. A. Dosificació de la suspensió. B. Bobinat. C. Substrats tallats preparats per la serigrafia.

La caracterització sistemàtica de la viscositat de les diferents suspensions preparades ha permès establir una relació directa entre les condicions a la màquina de *Tape Casting* i la reologia de les suspensions. Per a l'obtenció dels substrats a 205µm de gruix final (després de l'etapa d'assecat) i mantenint constant la velocitat d'avenç de la cinta a 1m/h, s'ha pogut definir una obertura de comporta en funció de les viscositats quantificades segons la Taula 2. 3.

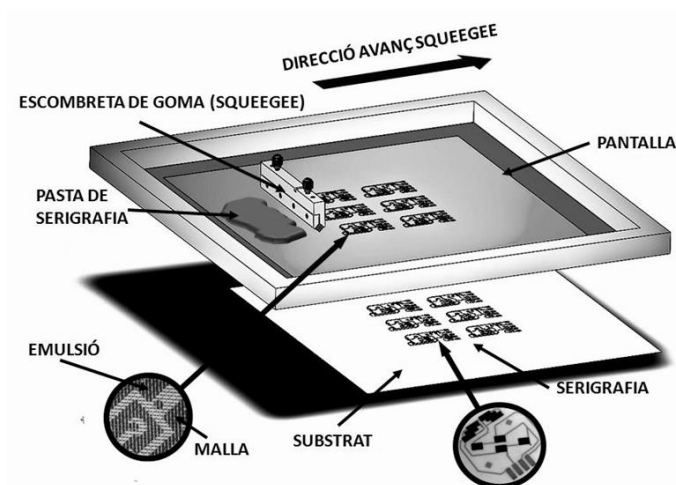
Taula 2. 3. Definició de l'obertura de la comporta per a l'obtenció de substrats de 205µm de gruix en funció de la viscositat caracteritzada a la segona etapa del procés de fabricació de les suspensions ceràmiques

Viscositat 2ª etapa (100rpm)	Obertura comporta (µm)	Lectura laser (µm)	Gruix substrat (µm)
10000-13000	400	340-350	203-207
8000-9900	390	340-350	203-207
6900-7900	380	340-350	203-207

### 2.2.2 Impressió dels motius que configuren els sensors

La serigrafia és una tècnica d'impressió àmpliament estesa que ja des del 1940 es va començar utilitzar per a la producció massiva de circuits electrònics<sup>32</sup>. Des de l'aparició de la tecnologia *thick film* aquesta ha estat la tècnica més utilitzada per dipositar les capes funcionals a les superfícies ceràmiques.

En el procés de serigrafia, una escombreta de goma (*squeegee*) exerceix pressió sobre la tinta a mesura que avança per la superfície d'una pantalla que té tota la superfície, excepte els motius que es volen imprimir, recoberta per una emulsió polimèrica. En aplicar una certa pressió a la tinta, aquesta es veu forçada a passar per les obertures de la malla de la pantalla i dipositar-se en el substrat.

Figura 2.22. Esquema del procés de serigrafia<sup>2</sup>

Paràmetres tals com el tipus de teixit de la malla, el gruix de l'emulsió, el diàmetre del fil de la malla i l'angle en el qual s'ha teixit, són fonamentals quan es desitja optimitzar la interacció entre la pantalla i la tinta de serigrafia, sobretot en les impressions anomenades de línia fina (terme utilitzat per a les impressions línies inferiors a les  $20\mu\text{m}$  d'amplada)<sup>33</sup>. La duresa i la forma de l'escombreta de goma determinen també les característiques finals del circuit imprès. Els paràmetres de màquina com poden ser la força que s'exerceix i la velocitat de moviment de l'escombreta juguen un paper rellevant en el resultat final del procés<sup>2</sup>.

De la mateixa manera que s'ha exposat anteriorment en les suspensions ceràmiques formulades per al procés de *Tape Casting*, el control de la reologia de les pastes de serigrafia és també fonamental alhora de garantir una correcta aplicació en màquina i conseqüentment una bona impressió.

En el procés de serigrafia, les velocitats de deformació aplicades són molt més elevades i varien d'una forma molt significativa en el transcurs de la impressió. Segons es mostra a la Figura 2.23, en el moment de la impressió la velocitat de deformació aplicada pot arribar fins a valors de  $1000\text{s}^{-1}$ .

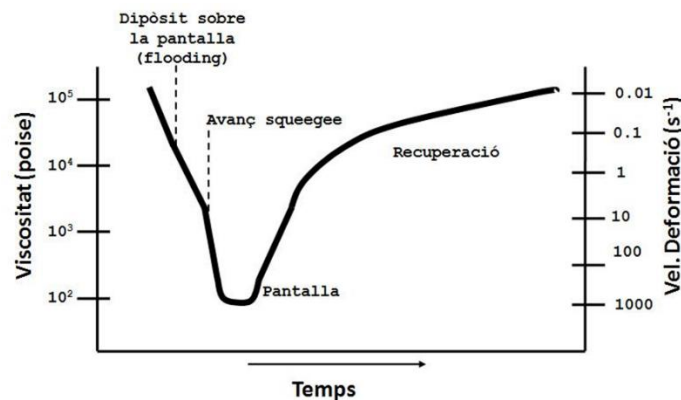


Figura 2.23. Representació de les diferents etapes en procés de serigrafia<sup>34</sup>

La tinta, un cop imprès el motiu, es queda en repòs uns segons fins la següent impressió. En aquesta tecnologia, la tinta està sotmesa a diversos cicles i el factor de recuperació de la seva estructura pren una especial rellevància. Es defineixen 3 passos diferenciats en el procés<sup>35</sup>. Els temps associat a aquests 3 cicles es troba entorn als 15s.

- Condicionament de la tinta previ a la serigrafia: En aquesta fase del procés s'estén la tinta a través de la superfície de la pantalla sense aplicar pressió, de manera que encara no es transfereix al substrat. El moviment induït a la tinta, es troba entorn a  $1s^{-1}$  i en aquest punt, la tinta comença a adaptar la seva estructura i la viscositat comença a baixar.
- Serigrafia: En el moment d'aplicar pressió a la pantalla, depenent de la geometria del motiu i la velocitat aplicada en el procés d'impressió, el gradient al qual es troba sotmesa la tinta pot arribar a esdevenir de fins a  $1000s^{-1}$ . Com a conseqüència, la viscositat disminueix dràsticament en qüestió de pocs segons<sup>35</sup>.

Durant la serigrafia i en el moment de separar la pantalla del substrat, la viscositat ha de romandre prou baixa com per permetre una fluència de la tinta suficient a través de les malles per al correcte compliment dels desnivells presents en els teixits de la pantalla.

- Recuperació de la tinta: En l'etapa posterior a la serigrafia (anomenada etapa de recuperació) la tinta es queda en repòs fins començar amb el següent cicle d'impressió.

### 2.2.2.1 Formulació de les pastes de serigrafia

Una tinta de serigrafia consisteix en la dispersió homogènia d'un material en pols en una matriu formada per una dissolució del lligand en un medi solvent. Els components bàsics d'una tinta de serigrafia són: els sòlids, el solvent, el lligand i el dispersant

#### - Sòlids

Un dels avantatges que presenta la tecnologia *thick film* és la possibilitat de treballar amb un gran ventall de materials, des de materials aïllants fins a conductors així com també permet modular la porositat de les capes. La tria de cada material depèn principalment dels requeriments de l'aplicació. El màxim contingut en sòlids en una tinta de serigrafia ve determinat per la mida de les partícules sòlides i la seva distribució així com pels solvents i lligands utilitzats en la seva formulació<sup>37</sup>.

Per a la fabricació dels sensors d'oxigen presentats en aquest treball, s'han preparat les diverses pastes de serigrafia que han de conformar tots els elements funcionals del sensor. Les formulacions inclouen: pastes de platí (per al circuit calefactor i per la interconnexió elèctrica entre les diferents capes), pastes Pt-YSZ poroses utilitzades en els elèctrodes, pastes basades en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilitzades com a aïllants elèctrics dels contactes i del circuit calefactor i capes poroses que treballen com a capes difusores i capes protectores que prevenen la contaminació de l'elèctrode exterior.

En les pastes formulades en aquesta tesi, s'han utilitzat sòlids amb mides de partícula d'entre 0.2-0.65 $\mu\text{m}$  per a les pols ceràmiques i mides d'entorn a 1 $\mu\text{m}$  per a la pols de platí.

#### - Solvent

Per tal d'evitar problemes derivats de la dissolució dels components entre la tinta i el substrat i per prevenir l'evaporació del medi solvent de les tintes de serigrafia s'ha treballat en base orgànica.

En cada cicle d'extensió del procés de serigrafia, s'exposa una gran part de la superfície de la tinta a l'aire, cosa que deriva en una evaporació no desitjada del solvent i un augment

de la seva viscositat. Per tal de garantir que la tinta manté les seves propietats reològiques properes al seu estat inicial al llarg de tot el procés d'impressió, els dissolvents utilitzats són els que tenen pressions de vapor més baixes. Els més utilitzats són el terpineol, el dietilenglicol butil èter (BC) i la butil etil cetona (BEA).

En les formulacions desenvolupades, el dissolvent utilitzat per la majoria de tintes és el BC. Per les pastes formulades amb un contingut en sòlids més elevat s'ha utilitzat la BEA, que ofereix una viscositat més baixa en les seves dissolucions amb el lligand i permet augmentar la concentració de sòlids mantenint uns paràmetres de viscositat adequats.

#### - **Lligand**

El lligand s'utilitza en les formulacions de tinta amb l'objectiu de generar una xarxa tridimensional a l'interior del qual es dispersen i s'allotgen les partícules sòlides<sup>36</sup>. A diferència de les suspensions ceràmiques formulades per a l'elaboració dels substrats mitjançant *Tape Casting*, en aquest cas és necessari que el lligand sigui soluble en el medi solvent, garantint d'aquesta manera una bona distribució de les seves cadenes en el si de la dissolució.

El contingut de lligand així com les seves característiques intrínseques (polaritat, longitud de cadena, ramificacions) tenen un impacte significatiu en la reologia d'una tinta degut precisament a l'aportació d'aquesta estructura/xarxa que formen les seves cadenes en el si del solvent. Tal i com es descriu a Phair et al<sup>37</sup>, un contingut massa elevat de lligand pot provocar una major adherència de les tintes que al seu torn afecta la imprimibilitat i la qualitat de les pel·lícules verdes resultants. D'altra banda, un contingut massa baix d'aquest component pot causar esquerdes de la pel·lícula durant l'assecat de les pel·lícules verdes resultants com a resultat de la força reduïda de la xarxa de partícules a les tintes. Per tant, en el disseny de les pastes de serigrafia és important trobar un bon equilibri entre el contingut de sòlids i el percentatge de lligand per controlar la reologia de la tinta.

El lligand utilitzat en les formulacions de tinta fabricades és una etil cel·lulosa amb un 48–49.5% en pes de grups etoxil ( $-OC_2H_5$ ) a les seves cadenes.



La presència de l'etil cel·lulosa modifica la reologia de la tinta degut a la facilitat que tenen les seves cadenes per formar ponts d'hidrogen. Les seves formulacions presenten comportaments pseudoplàstics. A Inukai et al<sup>38</sup> exposen que aquest comportament deriva de la interacció entre les cadenes polimèriques i la superfície dels sòlids en aplicar una certa velocitat de tall. En funció del grau de substitució que presenta a les seves cadenes, aquesta es podrà solubilitzar en medis orgànics com els descrits anteriorment. La viscositat que ofereixen les seves solucions es pot modular en funció de la longitud de les seves cadenes; ja que aquesta característica augmenta amb l'augment de la llargada de les cadenes.

A la Figura 2. 24 es mostra una representació esquemàtica de la distribució de les cadenes d'etil cel·lulosa en el si d'una dissolució i la seva interacció amb les partícules de sòlid.

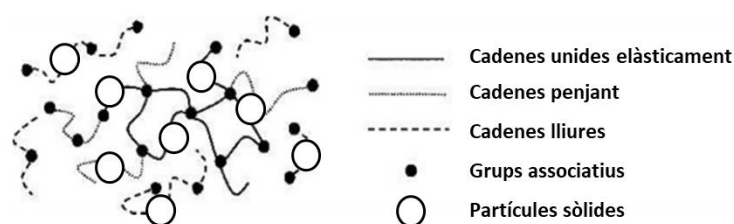


Figura 2. 24 Distribució de les cadenes d'etil cel·lulosa i adsorció del sòlid en una tinta de serigrafia. Imatge adaptada del treball reportat per Sanson et al<sup>39</sup> on s'han afegit les interaccions de les cadenes polimèriques amb les partícules sòlides

A Mücke et al<sup>40</sup>, es presenta una comparativa entre la densitat en verd obtinguda per a diverses formulacions d'YSZ i dos etil cel·luloses de diferents longituds de cadena. Els resultats mostren com independentment de les característiques de les pols ceràmiques utilitzades, les formulacions elaborades a partir de l'etil cel·lulosa de cadena curta presenten una major densificació en els motius impresos.

Apart de les característiques reològiques que determinen la qualitat de la impressió, cal valorar per a cada aplicació concreta quina és la formulació que garanteix la millor funcionalitat d'aquella serigrafia. Per exemple, en la formulació de pastes per elèctrodes es buscarà un baix grau de compactació, que afavoreixi la porositat i maximitzi l'efecte dels punts triples i en canvi, en la serigrafia de la capa d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  que aïlla el circuit calefactor es pretindrà tingui la màxima compactació.

### - **Dispersant**

La funció del dispersant és millorar la separació de les partícules sòlides i prevenir possibles efectes d'aglomeració en el temps. A diferència de les formulacions descrites a l'apartat 2.2.1, en el cas de les tintes de serigrafia, el propi lligand (l'etil cel·lulosa) ja està en certa manera separant aquestes partícules, ja que les cadenes polimèriques poden adsorbir més d'una partícula sòlida; distribuint-les a l'interior de la xarxa tridimensional formada pel polímer dissolt en el medi solvent, tal i com s'ha mostrat a la Figura 2. 24.

En les pastes de serigrafia formulades, només s'ha incorporat el dispersant en aquelles formulacions que requereixen un contingut en sòlids molt elevat, com és el cas de la tinta utilitzada per omplir les perforacions que dotaran de conductivitat elèctrica les estructures multicapa interconnectant cada substrat.

#### **2.2.2.2 Dispersió i homogeneïtzació dels components**

En general, el procés de fabricació d'una tinta de serigrafia es pot dividir en dues fases: humectació i dispersió. En la fase d'humectació, es barreja la pols funcional en el sistema lligand-dissolvent (prèviament dissolt) i, ocasionalment, el dispersant.

La desagregació, dispersió i homogeneïtzació de la tinta s'aconsegueix mitjançant un molí tricilíndric (Figura 2. 25). Aquests equips permeten treballar amb viscositats molt elevades ja que utilitzen la força de tall creada per tres corròs posicionats horitzontalment que giren en direccions oposades i a diferents velocitats els uns respecte els altres. La distància de separació dels corròs es va disminuint de manera que els aglomerats es van desagregant a mesura que passen d'un corró a l'altre.

L'equip utilitzat en aquesta fase del procés de fabricació de tintes és un molí tricilíndric amb rodets ceràmics EXAKT 80. Amb aquest equip, es pot ajustar la distància de separació dels corròs entre 5µm i 230µm. El control dels corròs tant es pot fer ajustant la distància que els separa com regulant la pressió que exerceixen l'un sobre l'altre. Si bé amb el control per distància es garanteix una mida de partícula (o agregat) màxima (que és la corresponent a

la distància definida), mitjançant el control de la pressió exercida, es pot disminuir la mida de partícula fins  $1\mu\text{m}$ . Amb aquest segon mecanisme de desagregació, el desgast de la màquina és molt superior i la mida final dels agregats pot variar molt més en funció de les característiques inicials de la tinta.

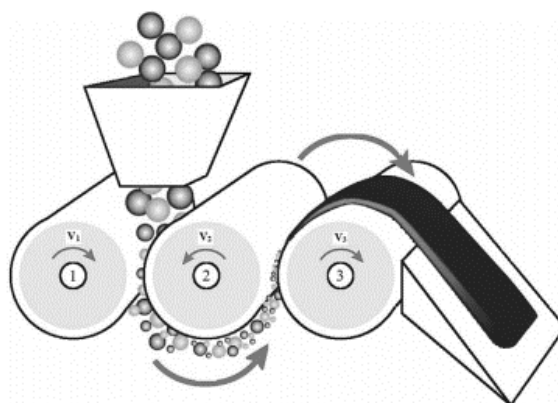


Figura 2. 25. Representació esquemàtica del procés d'homogeneïtzació d'una tinta amb un molí tricilíndric<sup>42</sup>

En totes les tintes fabricades s'ha treballat regulant la distància entre els rodets. En funció de les necessitats de cada producte, s'han aplicat diversos cicles, amb diferents distàncies que van disminuint a mesura que la tinta va avançant. El primer cicle s'ha programat amb una distància inicial de  $35\mu\text{m}$  i una final de  $20\mu\text{m}$ . En el segon cicle, la distància es redueix de  $15\mu\text{m}$  a  $5\mu\text{m}$ .

### 2.2.2.3 Estudis de reologia

Tal i com s'ha exposat anteriorment, en els sistemes no-Newtonians, la variació de la viscositat dinàmica es relaciona amb el grau d'interaccions presents entre les partícules i els diversos components de la formulació.

Altres cops, per aquesta aplicació concreta, el comportament desitjat és el dels fluids pseudoplàstics. A partir d'aquest comportament, es garanteix la mínima viscositat en aplicació per aconseguir una millor definició dels motius i la màxima viscositat en repòs altre cop per prevenir la sedimentació de les partícules.

Els diferents cicles en el procés de serigrafia i les grans variacions de velocitat de tall associades a cadascun d'ells fan que per aquesta aplicació concreta aparegui la necessitat d'avaluar la velocitat amb la que les estructures polimèriques i les seves interaccions amb les partícules sòlides s'adapten a la velocitat de deformació aplicada. En funció de les interaccions presents en cada sistema dispers, aquestes velocitats de reestructuració (ja sigui el canvi associat en augmentar la velocitat de deformació, definit com a desagregació o bé, el canvi experimentat en la disminució de la velocitat de deformació aplicada, definit com a recuperació) canvien. El paràmetre utilitzat per avaluar aquesta característica es coneix com a tixotropia.

És important diferenciar la tixotropia de la viscoelasticitat. Per diferenciar correctament els dos termes, és útil definir la tixotropia com la dependència (reversible i inelàstica) de la viscositat experimentada durant la seva fluència i posterior relaxació. L'èmfasi en el terme inelàstic o viscos és el que la diferencia de la viscoelasticitat. La tixotropia, doncs, no s'associa amb un esforç elàstic recuperable (com la viscoelasticitat) sinó que es relaciona amb un esforç inelàstic reversible<sup>41</sup>.

L'estudi de les propietats viscoelàstiques s'utilitza per avaluar qualitativament les propietats d'adhesió i adherència de les pastes. Aquestes propietats cobren importància a la part final del procés d'impressió, quan les malles flexibles de les pantalles tornen a la seva posició inicial després de la deformació i la tinta dipositada es desprèn la tinta de la pantalla<sup>39</sup>.

A partir de la caracterització de la tixotropia, es pot avaluar el grau de dispersió d'una tinta<sup>42</sup> i també l'anivellament de la superfície impresa<sup>43</sup>.

La viscositat de les tintes fabricades s'ha caracteritzat amb un reòmetre Brookfield R/S Plus, amb un sistema de mesura con-plat de 25mm de diàmetre i un truncament de 50µm.

A Inukai et al<sup>38</sup>, la simulació dels cicles d'impressió de les tintes estudiades es realitza a 100s<sup>-1</sup>. Utilitzant aquesta velocitat de tall com a referència, s'ha dissenyat un mètode de

caracterització de la viscositat amb la finalitat de poder estudiar la tinta en diferents estadis de desagregació.

Per les diferents tintes formulades, s'ha avaluat el seu comportament de trencament en sotmetre-les a velocitats de tall incrementals i posteriorment s'ha avaluat la seva velocitat de recuperació. Els gradients de velocitat estudiats s'han definit en base a les diferents fases del procés de serigrafia tal i com es mostra a la Figura 2. 26.

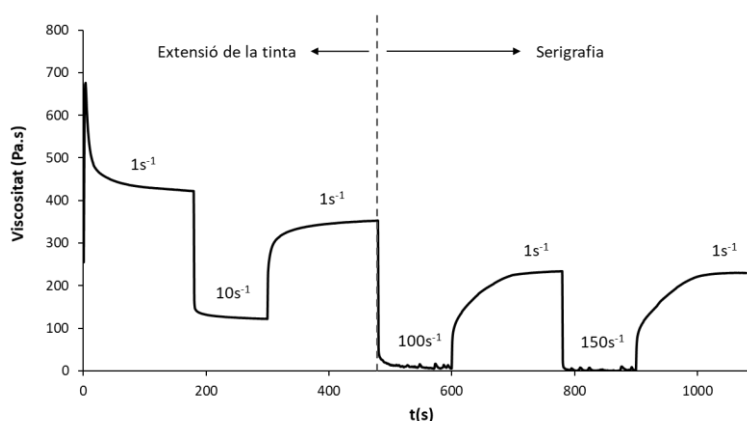


Figura 2. 26. Caracterització de la viscositat a diferents velocitats de tall per a una tinta de serigrafia de Pt-YSZ

La caracterització de la tixotropia s'ha realitzat a partir d'assajos de dinàmics de flux, avaluant la histèresi obtinguda entre les mesures de viscositat obtingudes en aplicar una velocitat de deformació creixent comparades amb les obtingudes en disminuir aquesta velocitat de deformació.

Aquest mètode de caracterització de la tixotropia fou desenvolupat l'any 1946 i es coneix com la tècnica de *loop*. Aquesta tècnica, tal i com s'exposa a Armelin et al<sup>44</sup>, proporciona una lectura de la tixotropia relativa a les condicions de mesura aplicades, ja que en ésser la tixotropia una propietat dependent del temps, el gradient de velocitats de tall i els intervals aplicats, resulten en un valor determinat característic de les condicions de mesura. A la modelització realitzada per Toorman<sup>45</sup>, després d'aplicar 3 cicles consecutius els *loops* se solapen, indicant que sistema ha arribat al seu estat estacionari.

A la Figura 2. 27 es mostra l'evolució dels *loops* obtinguts en 4 cicles consecutius. Els valors de viscositat i de tensió de tall obtinguts en el primer cicle en augmentar la velocitat de tall aplicada són substancialment més elevats que en els cicles posteriors. En canvi, la viscositat caracteritzada en disminuir la velocitat de tall en el cicle 1 ja és molt semblant a l'obtinguda en els següent dos cicles.

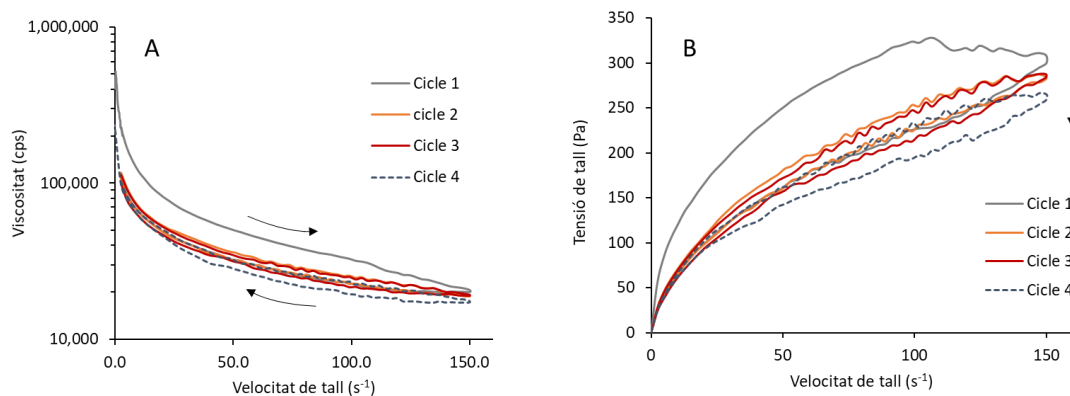


Figura 2. 27. Caracterització de la viscositat i la tixotropia a partir de la tècnica de *loop*.

La tinta en el seu estat inicial de repòs presenta una configuració on les cadenes polimèriques lliures estableixen més interaccions entre elles i on el sistema lligand-sòlid està formant clústers d'interacció dèbil. Un cop aplicada una certa velocitat de tall a la tinta, els clústers de partícules connectats a través de les cadenes polimèriques (cohesionats a través d'enllaços febles que poden trencar-se fàcilment) se separen, reduint la viscositat sense emmagatzemar energia elàstica<sup>41</sup>. A velocitats de tall més elevades aquests clústers ja s'han reordenat, adoptant una configuració molt més semblant a la de la tinta en el moment de la serigrafia. Es pot observar com el segon i el tercer cicle corresponen a l'estat estacionari de la tinta, on les corbes obtingudes se solapen. A partir del cicle 4, la tinta ja comença a perdre les seves característiques inicials. Per a les tintes estudiades, amb un contingut de sòlids sovint molt elevat, el solvent s'evapora en el transcurs de la mesura, falsejant la lectura de tensió de tall i de viscositat. Les mesures obtingudes a partir del tercer cicle ja no son representatives.

A partir d'aquests resultats s'estableix que la lectura de viscositat més adequada per a monitoritzar l'evolució de les pastes de serigrafia i la relació de les propietats reològiques

amb les serigrafies obtingudes és el valor de la viscositat dinàmica a  $90\text{s}^{-1}$  quantificat en disminuir la velocitat de tall en el primer cicle.

#### 2.2.2.4 Procés de serigrafia

Les diferents serigrafies s'han realitzat amb un equip DEK Horizon 02I. S'han utilitzat escombretes de goma del tipus diamant, utilitzant teixits d'entre 230 i 325 fils per polzada.

Per assolir el gruix objectiu sense perjudicar la definició dels motius serigrafiats, sovint és necessari aplicar més d'un cicle d'impressió. L'estudi del gruix dels motius impresos s'ha caracteritzat a partir de les mesures de perfilometria laser sense contacte realitzades amb l'equip Vantage CyberScan (Figura 2. 28C). Cal remarcar que el gruix serigrafiat es refereix a la lectura obtinguda en verd abans de compactar la matriu ceràmica en el procés de laminat i abans també de sinteritzar l'estructura multicapa. La diferència entre els valors en verd quantificats i els obtinguts a partir de les imatges SEM corresponen a la contracció derivada dels processos de sinterització (que es quantifica entre el 22-24% per als sensors estudiats).



Figura 2. 28. Imatges del procés de serigrafia A: procés d'impressió. B. Substrat serigrafiat. C. Caracterització del gruix.

La viscositat de les tintes de serigrafia utilitzades s'ha caracteritzat abans de cada impressió per garantir que la reologia es troba dins els paràmetres òptims per a la serigrafia. En el cas d'obtenir viscositats massa elevades, la reologia es reajusta afegint dissolvent fins obtenir la viscositat desitjada.

El control del procés de serigrafia es fa a partir de la caracterització dels gruixos impresos. D'aquesta manera, per a cada capa funcional s'han definit uns valors líndar entre els quals

els sensors presenten una funcionalitat adequada. A continuació es mostraran els estudis del procés de serigrafia relacionats amb les serigrafies considerades més crítiques per a l'aplicació estudiada: el circuit calefactor, els canals difusors i els elèctrodes.

La resistència de la cel·la ve fortament determinada per la temperatura de treball, ja que tant la variació de la difusivitat iònica de l'electròlit com l'activació dels processos catalítics que es produeixen als elèctrodes en depenen fortament. La geometria de la cavitat difusora determinarà el màxim volum de gas reactiu mesurable i, per tant, determinarà el valor de corrent obtingut en el règim de limitació de corrent. Finalment, la porositat i geometria dels elèctrodes anirà directament correlacionada amb el nombre de TPBs, influint directament en el comportament electroquímic dels sensors.

Com a consideració addicional cal remarcar que entre la serigrafia i els resultats funcionals, el procés de sinterització dels sensors pot determinar també de forma molt significativa els resultats obtinguts. Tal i com s'exposarà a continuació a l'apartat 2.2.3, els tractaments tèrmics aplicats permeten assumir que aquestes condicions de sinterització s'han mantingut pràcticament constants per les diferents mostres analitzades.

### **Circuits calefactors i temperatura operacional**

A la Figura 2. 29 es mostra la variabilitat obtinguda entre el gruix de la serigrafia caracteritzat i el valor final de resistència obtingut. Es pot observar com la gran majoria dels valors de resistència obtinguts es troba entre 2.5 i 3Ω i que tot l'espectre de resistències caracteritzat va des de 2.2 a 3.5 Ω.



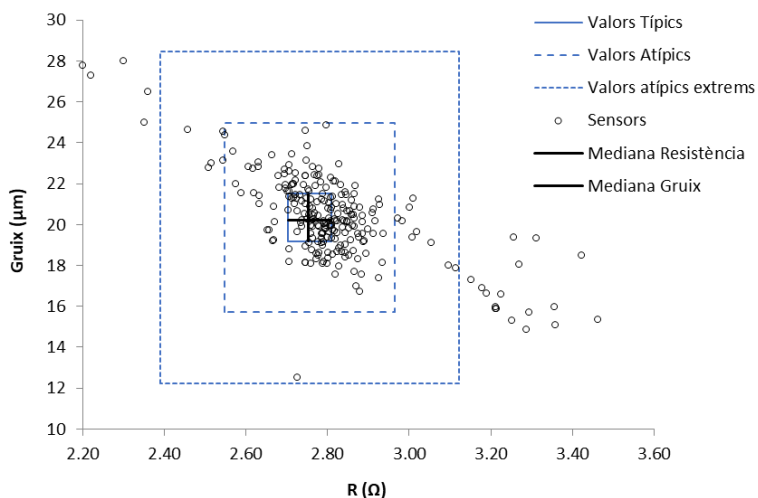


Figura 2. 29 Variabilitat de la resistència del circuit calefactor obtinguda en funció dels gruixos de la serigrafia caracteritzats

### Canals difusors

El corrent límit obtingut, depèn fortament de les característiques intrínseques de cada sensor i varia en funció de la geometria de la cavitat difusora així com del canal difusor. Per poder acotar doncs la funcionalitat dels diversos sensors fabricats, caldrà poder controlar el gruix serigrafiat. A la Figura 2.30 es mostra un exemple de les imatges obtingudes per al control del gruix dipositat en una serigrafia dels canals difusors.

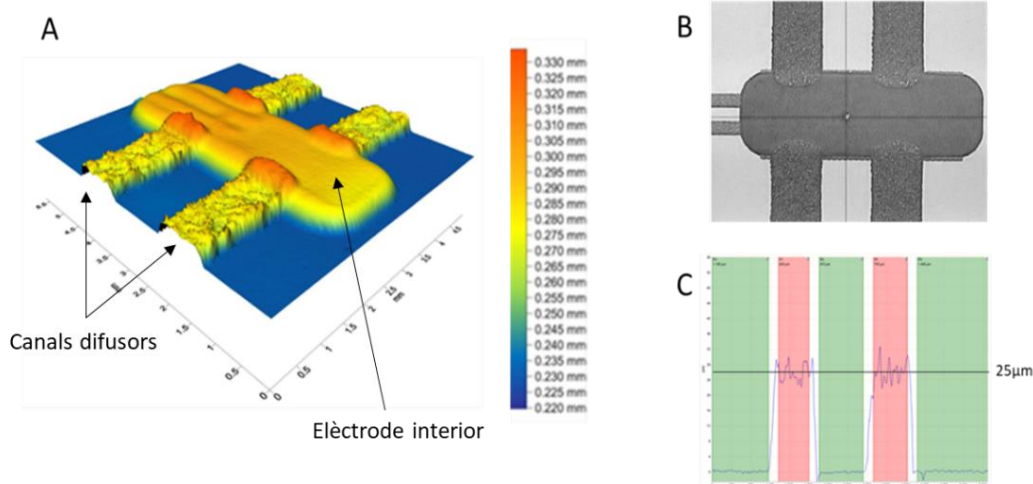


Figura 2.30. Imatges de perfilometria laser obtinguda durant l'estudi del procés de serigrafia del canal difusor. A. Imatge 3D on es pot apreciar la superposició dels canals difusors amb l'elèctrode i les rugositats de cada capa. B. Imatge de la serigrafia analitzada. C. Imatge utilitzada per a la quantificació dels gruixos de les capes difusores serigrafiades (l'exemple correspon al gruix obtingut en la 1a passada de la tinta).

S'ha avaluat la dispersió dels resultats obtinguts en una mateixa serigrafia. A la Figura 2. 31 es pot observar la variabilitat del gruix obtingut en dos substrats diferents. S'aprecia com un substrat presenta una desviació més gran en la lectura del gruix que l'altre. Aquestes diferències venen sobretot definides pels paràmetres d'impressió establerts així com per la viscositat de la tinta. En tot el procés d'impressió cal garantir que l'assecat de la tinta en el transcurs de la fabricació no afecti negativament a les impressions obtingudes.

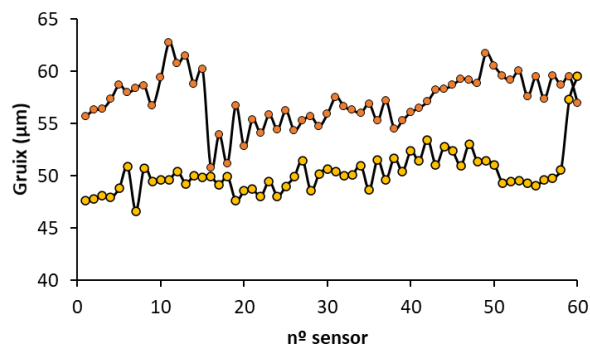


Figura 2. 31. Variació del gruix serigrafiat en una impressió. Els sensors de l'1-30 estan situats a la part superior del substrat i els sensors del 31-60 a la part inferior

La caracterització morfològica de la porositat de les capes i del gruix del canal difusors un cop serigrafiats els sensors s'ha realitzat a partir de l'anàlisi de les imatges SEM de la secció dels sensors tal i com mostra la Figura 2. 32.

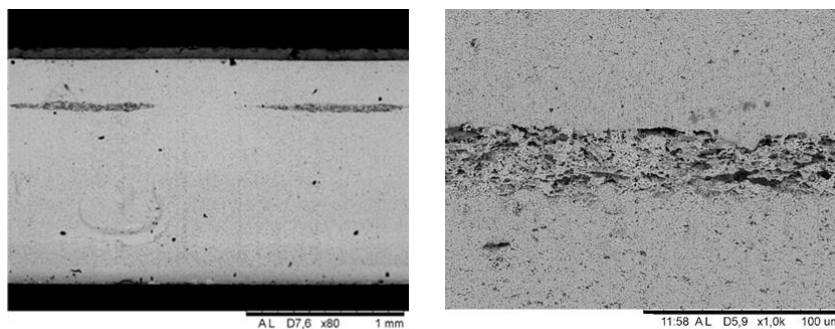


Figura 2. 32. Secció transversal d'un sensor a la zona dels canals difusors.

## Elèctrodes

Pel que fa a la resistència dels elèctrodes ( $R_{elec}$ ), l'àrea i el gruix serigrafiats s'ha mantingut constant en tots els sensors analitzats.

El gruix serigrafiat en el procés de fabricació per als tres elèctrodes s'ha caracteritzat mitjançant perfilometria laser utilitzant el mateix procediment que el descrit en la caracterització del gruix dels canals difusors. S'ha treballat amb un gruix objectiu de  $20\mu\text{m}$ ; obtenint-se un valor mitjà d'alçada de  $21.2\mu\text{m}$  en totes les mesures realitzades i on els gruixos màxim i mínim caracteritzats corresponen a  $20.1\mu\text{m}$  i  $21.7\mu\text{m}$ . La rugositat caracteritzada és de  $1.4\mu\text{m}$ . Aquest paràmetre es considerarà constant per a les diferents mostres analitzades.

La composició i la reologia de les tintes utilitzades en la fabricació dels sensors també s'ha mantingut constant i, per tant, es consideraran constants també les característiques que se'n deriven: com ara la porositat i el nombre de TPBs presents als elèctrodes.

A la Figura 2. 33 es mostren tres imatges dels elèctrodes serigrafiats. Figura 2. 33A, imatge de la secció transversal, Figura 2. 33B, imatges de la superfícies de l'elèctrode i Figura 2. 33C imatge de contrast utilitzada per a la quantificació de la porositat. A partir de la integració de l'àrea marcada en vermell s'ha quantificat la porositat dels elèctrodes resultant en un 9.95%.

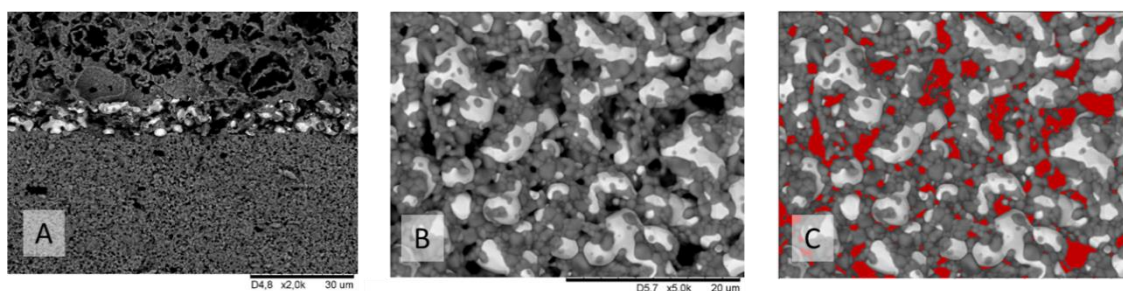


Figura 2. 33. Imatges SEM dels elèctrodes serigrafiats. A. Secció de l'elèctrode exterior. B. Imatge superficial d'una proveta serigrafiada en les mateixes condicions. C. Imatge de contrast utilitzada per a la quantificació de la porositat.

### 2.2.3 Sinterització

Dues partícules en contacte estret en una matriu ceràmica compactada formen un sistema que no es troba en equilibri termodinàmic, ja que la seva energia lliure superficial total no és la mínima del sistema. Si es deixa aquest sistema durant un període de temps determinat sotmès a una temperatura d'activació suficient, la unió de les dues partícules es produirà per tal de disminuir la superfície total, fins i tot a temperatures inferiors al punt de fusió. Aquest fenomen d'enllaç de dues o més partícules obtingut només amb l'aplicació de calor a temperatures inferiors al punt de fusió de qualsevol component del sistema s'anomena sinterització<sup>46</sup>.

Encara ara, la teoria desenvolupada per Coble al 1961 s'utilitza per descriure les fases que intervenen en el procés de sinterització<sup>47</sup> tal i com es mostra a la Figura 2.34.

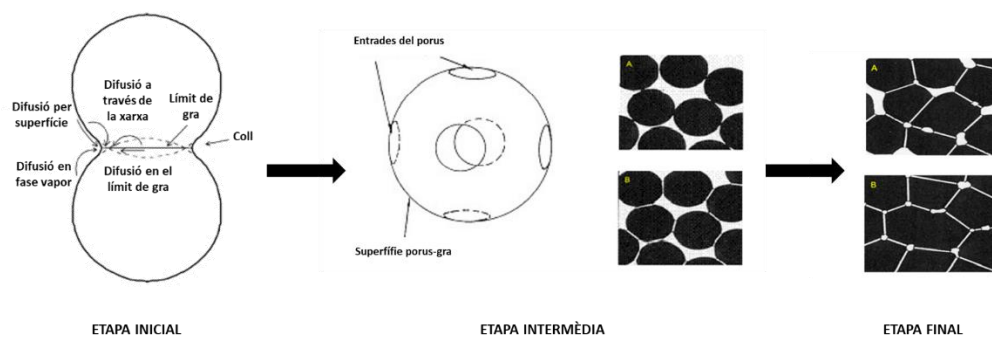


Figura 2.34. Representació esquemàtica del procés de sinterització sòlida<sup>47</sup>

- Etapa inicial: En aquesta etapa la matèria es transporta des de les regions d'alt potencial químic a les de baix potencial químic.
- Etapa intermèdia: En aquesta etapa, els grans comencen a créixer i s'estableixen canals entre els porus. És on es produeixen la major densificació i el major canvi estructural. Aquesta etapa finalitza quan comencen a aparèixer porus aïllats i els límits de gra formen una xarxa continua.
- Etapa final: Quan la densificació s'esdevé, les partícules varien la seva morfologia, els seus centres s'apropen i el volum de la mostra decreix. L'àrea superficial tendeix a convertir-se en àrea del límit de gra. L'energia d'un límit de gra és menor que l'energia

de les dues superfícies lliures que s'eliminen quan es forma el límit de gra i és per això que l'energia total del sistema disminueix.

Els mecanismes que tenen lloc en el procés de sinterització són: el d'evaporació-condensació, el transport en fase vapor, la difusió superficial, la difusió volumètrica a través de la xarxa, la difusió a través del límit de gra i el flux viscos (o deformació plàstica de les partícules dirigides des de les zones d'alt potencial químic a baix potencial químic).

D'entre els mecanismes descrits, aquells que afavoreixen només el creixement dels colls entre les partícules són la difusió superficial i l'evaporació-condensació. Els mecanismes que promouen la contracció del material i, per tant, condueixen a la densificació desitjada són els associats amb els mecanismes de transport en el límit de gra, de difusió volumètrica i el de flux<sup>48</sup>.

Típicament els materials sinteritzen a través de mecanismes on coexisteixen la densificació amb el creixement de gra. Per aconseguir altes densitats en els sòlids sinteritzats, cal suprimir el creixement de gra fins que la major part de la contracció hagi esdevingut. Sovint és doncs necessari modificar els mecanismes de difusió, afavorint la densificació i evitant el creixement de gra. Es poden seguir diverses estratègies amb aquesta finalitat<sup>47</sup>:

- Introducció de segones fases en el límit de gra o dopatge amb diversos elements que canviïn l'estat de càrregues en el límit de gra
- Sinterització en dues etapes
- Utilització de mètodes de sinterització no convencionals

Tal i com s'exposava anteriorment en l'apartat 2.2.1, per prevenir el creixement de gra i la possible segregació de l' $Y_2O_3$ , s'ha treballat amb matrius formades per la mescla de YSZ 5% molar amb un 7% en pes d' $Al_2O_3$ .

A més de la mida de les partícules, altres factors com la distribució de la mida de les partícules i el grau d'empaquetament assolit en la preparació del material juguen un paper important en la determinació de la velocitat de sinterització i el comportament de densificació de les pols YSZ<sup>49</sup>.

A la Figura 2. 35A es pot veure un apilament en verd dels substrats fabricats. A la Figura 2. 35B i C es mostren dues imatges del procés de sinterització dels sensors. A la Figura 2. 35D es mostra un sensor sinteritzat.



Figura 2. 35. Imatges del procés de sinterització. A. Substrats sense sinteritzar. B. Substrats pre-tallats. C. Disposició dels substrats a l'interior del forn. D. Sensor ceràmic sinteritzat

El procés de sinterització d'una estructura multicapa com la descrita, requereix una primera etapa de cremat d'orgànics presents a les formulacions de tintes i substrats. Aquesta etapa, es realitza a velocitats d'escalfament lentes, entre 0.5 i 2°C/min per evitar pèrdues de pes excessivament ràpides i possibles esquerdes generades a la matriu final degudes a l'evolució de grans volums de gasos resultant del cremat d'aquests components<sup>50</sup>. La temperatura d'aquesta etapa ve definida pels compostos orgànics utilitzats a la formulació i s'ha estudiat a partir de l'anàlisi termogravimètric del cremat dels substrats i dels additius orgànics i sacrificials presents a les pastes. Les mesures s'han realitzat amb un analitzador TGA/DSC 1 STAR System (Mettler Toledo). A la Figura 2.36 es mostren les corbes de cremat obtingudes, a partir de les quals s'ha dissenyat el cicle tèrmic aplicat en les primeres etapes del tractament de sinterització dels sensors.

Tal i com es pot observar en la corba de cremat del substrat ceràmic (Figura 2.36 A), a partir de 450°C pràcticament no s'observa cap disminució en el pes de la mostra, indicant així que el procés de cremat d'orgànics ja ha finalitzat. A la Figura 2.36 B es mostra la corba de cremat del lligand utilitzat en la formulació de les pastes, l'etil cel·lulosa, i es pot apreciar com a partir de 400°C comença a cremar. A la Figura 2.36C es mostra la corba obtinguda per al cremat de la pasta sacrificial de carbó serigrafiada a al cavitat difusora; per aquest

component, tot i que la mostra comença a perdre pes a partir dels 700°C, ho fa molt lentament. A partir d'aquest resultat, es defineix un interval òptim de cremat del carbó entre els 850-950°C.

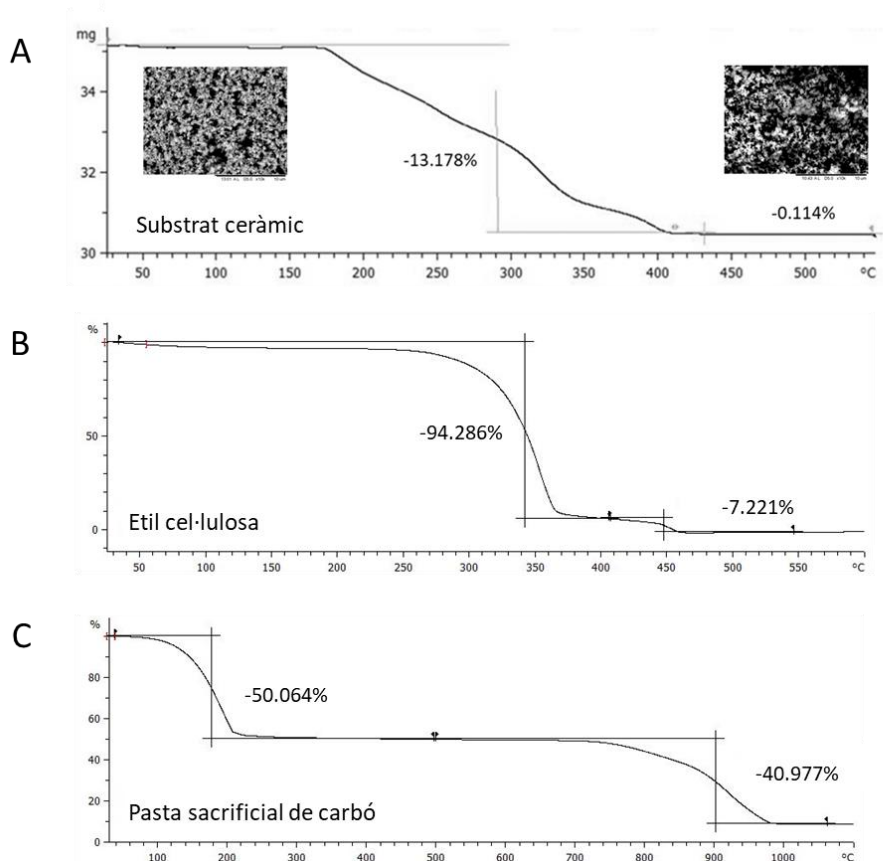


Figura 2.36. Termogravimetries obtingudes en la caracterització de l'etapa de cremat d'orgànics A. Cremat del substrat ceràmic a 2<sup>o</sup>/min. B. Etil cel·lulosa i C. Tinta de carbó sacrificial

A partir d'aquests resultats, s'ha fixat la temperatura d'aquesta primera etapa del cicle tèrmic en 450°C. S'ha fixat una segona etapa a 900°C per al cremat dels materials carbonosos i finalment s'ha definit la temperatura de sinterització dels sensors.

La temperatura de sinterització ha de proporcionar suficient calor al sistema com per obtenir una resistència mecànica adequada sense promoure el creixement de gra. Aquest fet condueix a la necessitat de determinar el cicle òptim per a cada material i procés concret. Qualsevol canvi en les formulacions o en els forns de sinterització, obliguen a estudiar les propietats dels materials obtinguts i redefinir els tractaments de sinterització per tal de garantir que els sensors fabricats tenen les mateixes característiques. El cicle

tèrmic definit es mostra a la Figura 2. 37. En línia contínua es mostra el cicle programat en el forn i en línia discontinua la temperatura llegida pels termoparells en un dels cicles tèrmics estudiats.

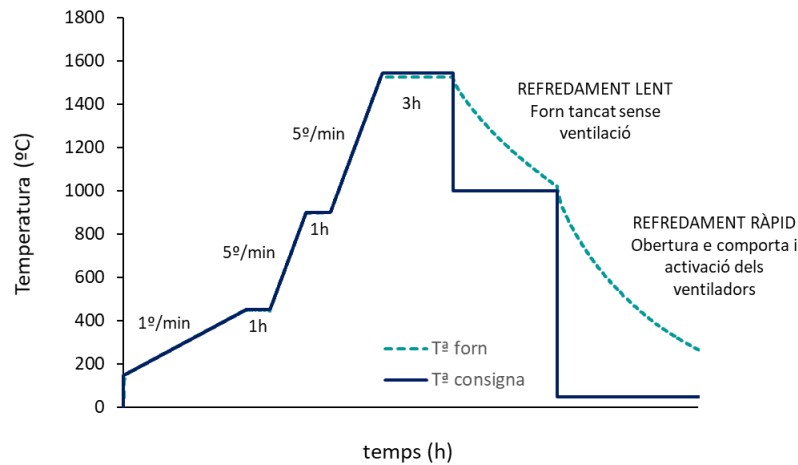


Figura 2. 37. Cicle de sinterització dels sensors

A la Figura 2.38 es mostra una imatge SEM de la superfície de l'electròlit sinteritzat segons el procés descrit. Es pot observar la presència de porositat identificada dins els quadres vermells. La identificació de la porositat en aquest cas resulta difícil de quantificar a partir del contrast de la imatge tal i com s'ha fet per a la caracterització de la porositat dels elèctrodes degut a que la matriu ceràmica està composta per YSZ i  $Al_2O_3$ . La densitat superior de l' $Al_2O_3$  respecte de l'YSZ, fa que aquesta es mostri més fosca a la imatge SEM i es confongui amb la porositat.

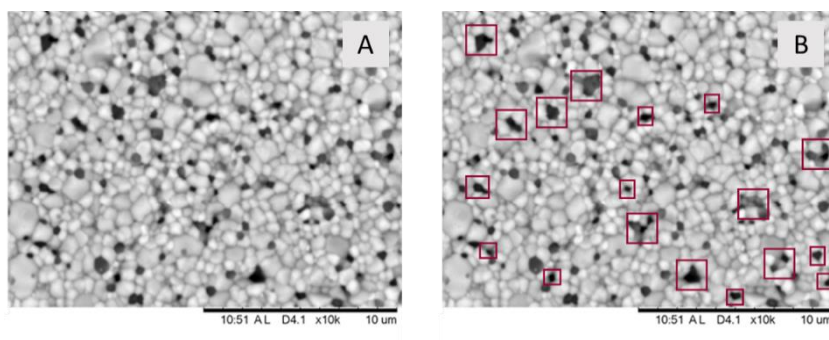


Figura 2.38. A. Imatge SEM de la superfície de l'electròlit després del procés de sinterització. B. Identificació de la porositat (requadres de color)



S'ha avaluat el tipus de porositat obtinguda per als substrats a partir de l'anàlisi d'una secció de l'electròlit. A la Figura 2. 39 es pot apreciar com aquesta porositat no està interconnectada i, per tant, no generarà problemes de creuament de gasos entre els diferents elèctrodes.

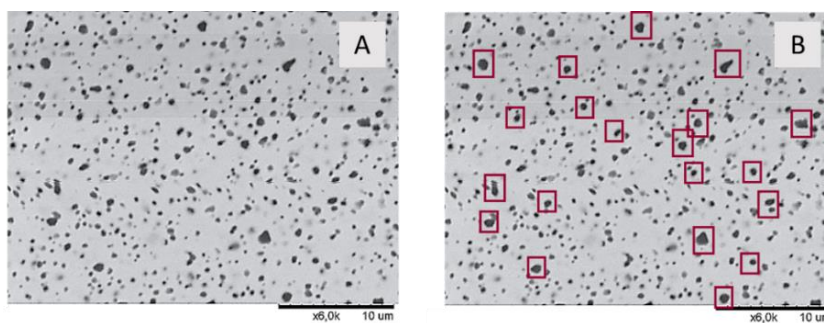


Figura 2. 39. A. Imatge SEM de la secció transversal de l'electròlit després del procés de sinterització. B. Identificació de la porositat (requadres de color)

Ahamer et al<sup>51</sup>, exposen que factors com poden ser les condicions de sinterització o refredament dels materials ceràmics poden canviar significativament la dependència de la conductivitat de l'YSZ amb la temperatura.

S'ha avaluat la variabilitat de la temperatura màxima obtinguda per a diversos cicles de sinterització basats en el mostrat a la Figura 2. 37 amb una temperatura de sinterització programada de 1490°C. A la Figura 2. 40 es mostra la distribució de temperatures màximes caracteritzada en els processos de sinterització de 30 cicles diferents.

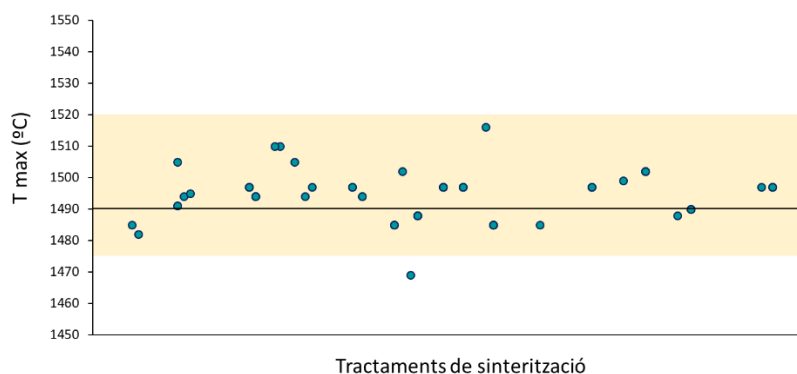


Figura 2. 40. Variabilitat de temperatures màximes en els processos de sinterització de diferents sensors ceràmics

Per determinar si aquesta variabilitat obtinguda en el procés de sinterització dels sensors influeix en les seves propietats finals, s'han contrastat les dades de resistència mecànica i de mida de partícula caracteritzades per a diferents mostres sinteritzades a temperatures entre  $1460^{\circ}\text{C} < T < 1540^{\circ}\text{C}$ .

#### - Anàlisi de la mida de partícula

Per cada mostra estudiada s'ha determinat la mida de gra utilitzant els valors quantificats a partir de 5 imatges SEM. A la Figura 2. 41 es mostra una imatge SEM com a exemple juntament amb la distribució obtinguda per a les 5 imatges analitzades per a cada temperatura estudiada.

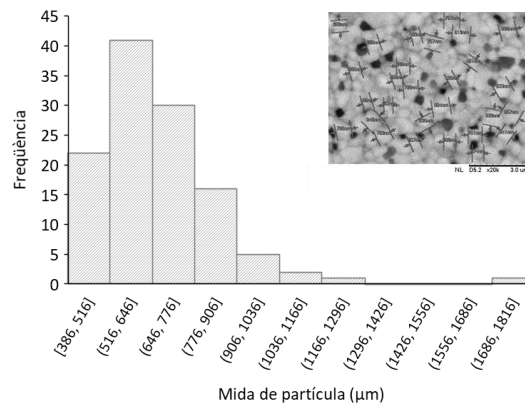


Figura 2. 41. Distribució de mida de partícula obtinguda a partir de l'anàlisi de les imatges SEM

#### - Estudi de la resistència mecànica

La caracterització de la resistència mecànica s'ha realitzat a partir d'un assaig de flexió de 3 puntes amb un equip de Zwick/Roell Z005 XForce P, amb una força màxima aplicable de 500N. La resistència a la flexió s'ha quantificat segons l'equació (Eq 2.1) amb els paràmetres detallats a Figura 2. 42A. Per a cada temperatura estudiada s'han realitzat 5 mesures independents. Els valors obtinguts es corresponen amb els esperats segons valors reportats a Xia et al<sup>52</sup> i es mostren a la Figura 2. 43A.

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (\text{Eq 2. 1})$$

On F és la força de resistència a la flexió, L correspon a la separació entre els punts de recolzament, i els paràmetres b i d corresponen a l'amplada i el gruix de les provetes.

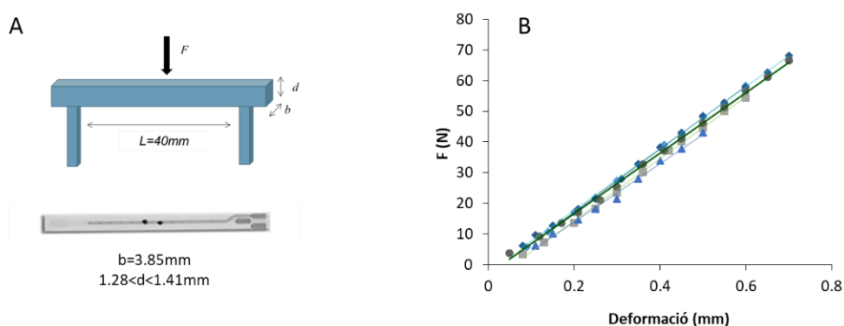


Figura 2. 42. Exemple dels valors obtinguts en els assajos de flexió a tres puntes realitzats per a la caracterització de la resistència mecànica de les mostres.

A la Figura 2. 43 es mostren les tendències obtingudes en l'evolució de la resistència mecànica i de la mida de partícula per a diferents temperatures màximes obtingudes aplicant el mateix cicle de sinterització. En base els resultats presentats, no s'observa cap variació significativa ni de la mida de gra ni de la resistència mecànica en l'interval de temperatures estudiat.

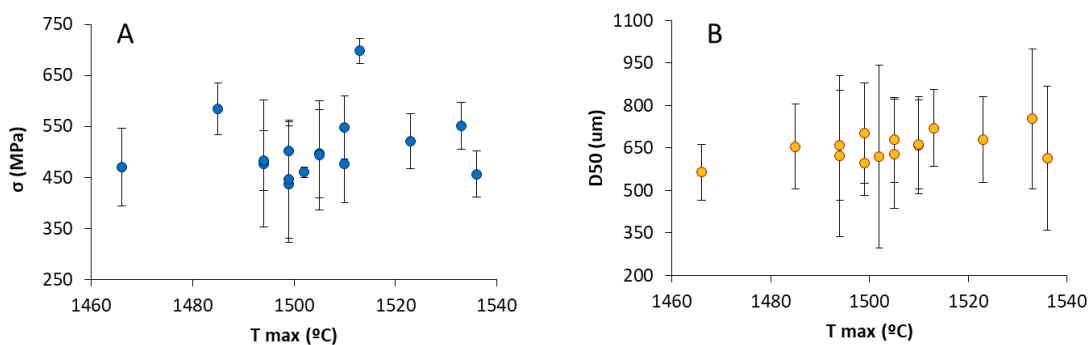


Figura 2. 43. A. Variació de la resistència mecànica caracteritzada en funció de la temperatura. B. Variació de la mida de gra

## 2.3 Tècniques electroquímiques

Les tècniques electroquímiques més utilitzades en la caracterització de reaccions elèctriques i dels diversos sistemes electroquímics així com en la caracterització de diverses propietats dels materials i la seva reactivitat són, sens dubte, la voltametria cíclica (CV) i l'espectroscòpia d'impedància (EIS)<sup>53</sup>. Concretament per la caracterització i modelització d'elèctrodes porosos basats en platí es troben referenciats nombrosos treballs que analitzen la reactivitat de les superfícies<sup>54,55,56</sup>, l'afectació de les impureses en els comportaments dels elèctrodes<sup>57,58</sup>, la caracterització de la reducció de l'oxigen amb la conseqüent formació d'òxids de platí<sup>59,60,61</sup> els mecanismes de reacció de la reacció de reducció de l'oxigen<sup>62</sup>, energies d'activació<sup>63</sup>, la difusió de l'oxigen a través de capes poroses<sup>64</sup>, o la caracterització de sensors<sup>65</sup>, entre molts d'altres que s'aniran revisant en els propers capítols. També es troben nombroses publicacions que estudien les propietats de l'electròlit<sup>66,67,30,68</sup> i dels seus efectes d'envelliment<sup>69</sup>.

Les mesures de caracterització electroquímica s'han realitzat amb un potenciostat-galvanostat PGSTAT302N (AUTOLAB).

### 2.3.1 Estudis de polarització de la cel·la

La voltametria cíclica és un dels mètodes més estesos utilitzats per a l'estudi de processos electròdics. Per aquesta aplicació concreta s'ha considerat també estudiar el comportament dels sensors a partir de la consecució de diverses cronoamperometries per assimilar al màxim la resposta a l'obtinguda a l'obtinguda amb els sensors treballant en el seu estat estacionari. A continuació es descriuran les dues tècniques de caracterització utilitzades:

### 2.3.1.1 Voltametria cíclica

La voltametria cíclica (CV) és un tipus de mesura electroquímica potenciodinàmica. En un experiment de voltametria cíclica, s'aplica un increment de tensió a l'elèctrode de treball lineal amb el temps segons es mostra a la Figura 2. 44. El conveni utilitzat per a designar la polarització aplicada a la cel·la és l'acceptada per la IUPAC: la polarització positiva, anomenada polarització anòdica l'elèctrode de treball correspon a l'elèctrode que es troba situat a l'interior de la cambra de mesura; aplicant una tensió positiva es genera una difusió dels ions  $O^{2-}$  de interior cap a l'elèctrode exterior. Una polarització i corrent negatives (polarització catòdica), per contra, es referiran a la direccionalitat en els ions oxigen difonen de l'elèctrode exterior a l'elèctrode de l'interior de la cavitat.

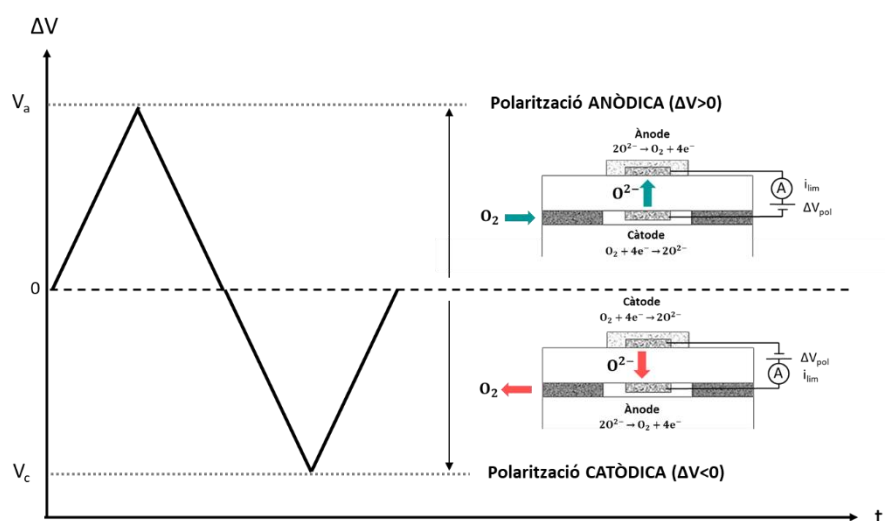


Figura 2. 44. Representació de la direccionalitat dels ions oxigen en funció de la polarització aplicada a la cel·la de mesura. A. Polarització Anòdica. B. Polarització Catòdica.

Típicament els estudis de voltametria cíclica dirigits a l'estudi i caracterització dels processos electròdics i les seves reaccions associades, es realitzen a 3 elèctrodes<sup>58, 70</sup>, ja que aquesta configuració permet poder fixar el potencial de l'elèctrode de treball. Tanmateix, depenent de la configuració de la cel·la de mesura, de la posició relativa dels elèctrodes i de la seva mida es poden generar distribucions de tensió heterogènies que afectin significativament les mesures tal i com es reporta a Nagata et al<sup>71</sup> i a Breiter et al<sup>72</sup>.

A Nagata et al<sup>71</sup> s'analitza l'afectació de l'elèctrode de referència als resultats obtinguts en es presenten geometries que garanteixin una distribució simètrica del corrent i del potencial a la cel·la de mesura en mesures voltamètriques.

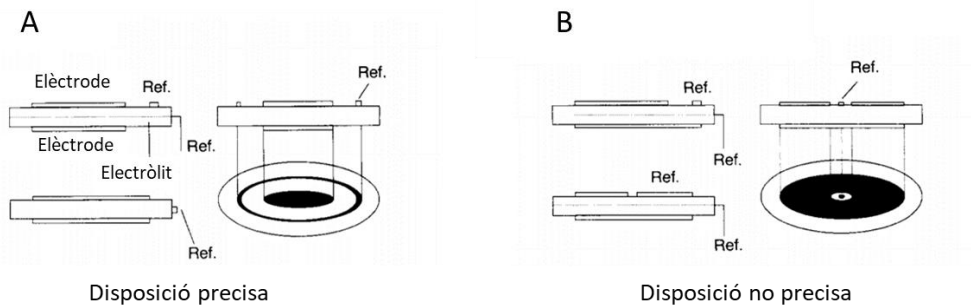


Figura 2. 45. Disposició de l'elèctrode de referència A. Per a obtenir mesures precises. B. Disposició que genera mesures no precises. Adaptat de Nagata et al<sup>71</sup>

De les geometries definides com a precises, la més utilitzada correspon a la mostrada a la Figura 2. 46B on els elèctrodes de treball i contraelèctrode es troben completament alineats i l'elèctrode de referència està situat en una de les cares al costat d'un dels dos elèctrodes. A Mutoro et al<sup>58</sup> es presenta una representació esquemàtica de les línies de conducció generades en funció de la geometria de la cel·la.

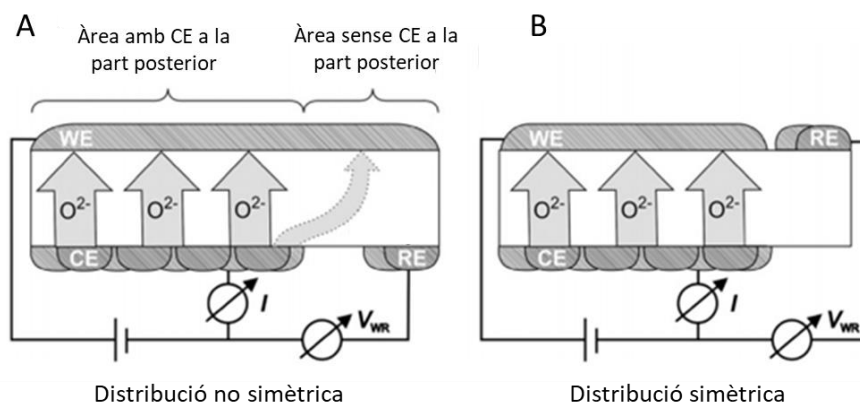


Figura 2. 46. Distribució de les línies de camp en dos sistemes de 3 elèctrodes amb diferents geometries. A. Configuració amb distribucions no homogènies del corrent. B. Configuració amb distribucions homogènies del corrent. Adaptat de Mutoro et al<sup>58</sup>

En la caracterització dels sistemes complets com en l'estudi de les piles de combustible o quan es caracteritza el comportament d'una cel·la electroquímica, és usual trobar estudis on es caracteritza el sistema a partir de mesures a 2 elèctrodes<sup>73</sup>.

Els estudis realitzats en aquest treball, coincidint amb la metodologia reportada per Zhang et al<sup>65</sup> en l'estudi de sensors de potencial mixt, es realitzaran amb dos elèctrodes i es referenciarà el potencial aplicat a l'elèctrode de treball (WE) respecte el contra elèctrode (CE)

- **Consideracions geomètriques de la cel·la de mesura:**

A la Figura 2. 47 es mostra la configuració de les cel·les i diverses consideracions geomètriques que caldrà tenir en compte alhora de dissenyar adequadament els experiments electroquímics i poder interpretar els resultats obtinguts. Els elèctrodes indicats com a S(+) i S(-) corresponen als elèctrodes de la cel·la de mesura, mentre que el tercer elèctrode dibuixat com a Ref, correspon a un elèctrode que típicament s'utilitza en els sensors d'oxigen per regular correctament la temperatura del sistema.

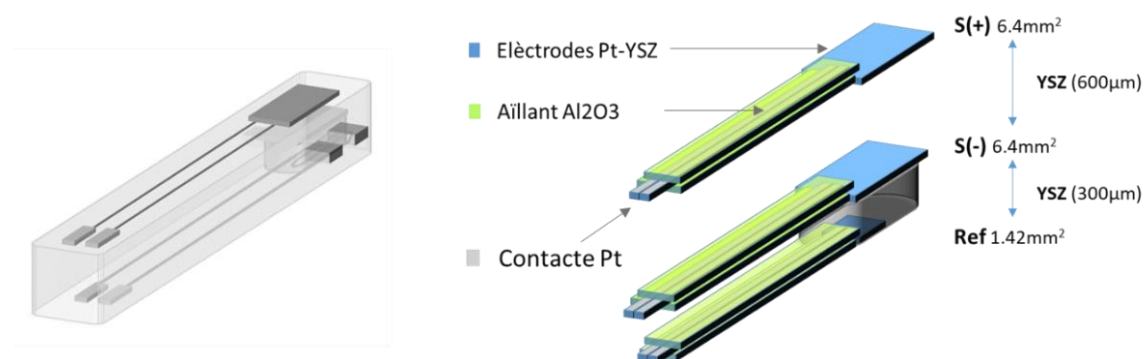


Figura 2. 47. Nomenclatura dels elèctrodes utilitzada i consideracions geomètriques (quantificació de l'àrea dels elèctrodes i el gruix d'electròlit que els separa. S(-) és l'elèctrode interior de la cavitat difusora. S(+) és l'elèctrode exterior.

Els elèctrodes de mesura caracteritzats en les mesures a 2 elèctrodes corresponen als anomenats elèctrode exterior o S(+) i l'elèctrode interior o S(-). Aquests elèctrodes estan alineats i separats entre ells unes 600µm. L'àrea d'aquests dos elèctrodes estudiats és la mateixa: 6.4mm<sup>2</sup>. El volum calculat per als dos elèctrodes de mesura és de 0.13mm<sup>3</sup>. La composició dels elèctrodes (tant respecte el percentatge relatiu Pt-YSZ, com el percentatge de material porògen utilitzat en la formulació), s'ha mantingut constant en tots els experiments.

Les pistes de contacte són de Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (composició formulada per tal de tenir una bona cosinterització dels materials en el procés de cocció de l'estructura multicapa). Aquestes pistes conductores s'han aïllat del conductor iònic amb una serigrafia d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tal i com es pot apreciar a la Figura 2. 47 la disposició de l'elèctrode de referència no és l'adequada per garantir que la distribució del corrent i del potencial aplicat sigui simètrica. Per evitar possibles desviacions del senyal degudes a una mala disposició d'aquest elèctrode de referència i juntament amb el fet que l'interès particular d'aquest treball recau en la caracterització del sistema complet, les mesures de voltamperometria cíclica s'han realitzat a 2 elèctrodes.

La velocitat d'escombrat aplicada en els experiments és de 100mV/s. Per a cada mesura s'han aplicat un mínim de 5 cicles consecutius per poder analitzar l'evolució de la resposta o l'estabilitat de la mateixa.

### 2.3.1.2 Cronoamperometria

La cronoamperometria és una tècnica electroanalítica basada en la mesura del corrent obtingut amb el temps en aplicar una tensió constant a l'elèctrode de treball (WE). Aquest tipus de caracteritzacions es troben freqüentment tant en l'anàlisi de sistemes difusius<sup>53</sup> com en estudis dels elèctrodes<sup>61</sup>.

La Figura 2. 48 mostra esquemàticament les mesures realitzades. Es poden diferenciar 3 etapes. Fins als 50 segons s'aplica una fase d'adequació del senyal. A la segona fase, fins els 150 segons, s'apliquen salts incrementals de 0.1V entre 0 i 1V deixant un temps d'estabilització de 10 segons a cada salt. L'última etapa aplica salts decreixents entre 1 i 0V amb el mateix temps d'estabilització del senyal. Amb el mètode de mesura proposat es pot avaluar si el sistema es troba en les mateixes condicions electroquímiques a l'inici i a la finalització de cada mesura realitzada i alhora quantificar el corrent límit aplicat a cada tensió de polarització. Amb aquestes mesures, es pretén poder acotar millor la resposta en funció de la tensió aplicada.



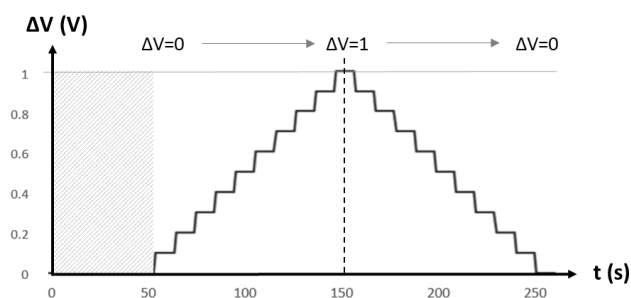


Figura 2. 48. Representació esquemàtica de les cronoamperometries realitzades

### 2.3.2 Espectroscòpia d'impedància

L'espectroscòpia d'impedància es realitza mitjançant un potenciostat que aplica una tensió de corrent altern externa als elèctrodes del sensor i detecta un corrent en un ampli ventall de freqüències. Es calcula la impedància corresponent per a cada freqüència.

Les representacions de les dades d'espectroscòpia d'impedàncies més usuals són els diagrames de Nyquist (on es representa la impedància imaginària contra la real per a cada freqüència analitzada) i els diagrames de Bode (on es representen la impedància i la fase en funció de la freqüència analitzada).

Els arcs obtinguts en les representacions de Nyquist, sovint s'assimilen a sistemes RC en paral·lel. Aquestes impedàncies usualment es poden dividir en un component resistiu i un component reactiu (capacitiu o inductiu) que alhora van relacionats amb les etapes de la reacció electroquímica d'estudi.

Els valors de resistència dels diferents elements que contribueixen al senyal, es poden obtenir de la intersecció dels valors de  $Z'(\Omega)$  amb l'eix  $-Z''(\Omega)$ . Els valors de capacitat, es poden calcular a partir de l'equació (Eq 2.2), on R correspon a resistència real caracteritzada, C és la capacitat i  $\omega_{\max}$  és la freqüència característica de la transició (definida en el punt màxim del semicercle analitzat<sup>74</sup>).

$$\omega_{\max} \cdot RC = 1 \quad (\text{Eq 2. 2})$$

En el domini de la freqüència, els elements RC són separables a partir de la relació que es mostra a l'equació (Eq 2.2). Per tant, dins de l'espectre d'impedància, sol ser possible identificar diferents elements RC i assignar-los als diversos fenòmens fisicoquímics que es donen en les diferents regions de la mostra. Aquesta discretització és possible sempre que les freqüències característiques dels processos estiguin suficientment diferenciades.

En les referències bibliogràfiques consultades; on s'estudien els diversos factors resistius que contribueixen a la senyal d'EIS, està àmpliament acceptat que, en funció de la naturalesa de les transicions observades, aquestes es presenten a diverses franges de freqüència. Els arcs d'impedància corresponen, respectivament, de freqüències altes a baixes, a la contribució massiva d'electròlits sòlids, a la contribució límit del gra de l'electròlit sòlid i a la contribució elèctrode/electròlit de les interfases. Els efectes de difusió també poden aparèixer en aquests diagrames d'impedància com a branques finites o infinites a freqüències fins i tot més baixes que contribueixen els elèctrodes<sup>74</sup>.

A mode resum es pot apuntar que a freqüències més altes es troben les contribucions de l'electròlit en la conducció iònica de l'oxigen (ja sigui conducció intragranular o intergranular). A mesura que la freqüència va disminuint, es comencen a veure fenòmens relacionats amb la pròpia reacció electroquímica que es dona a la interfície elèctrode-electròlit: adsorció i difusió del reactiu a la superfície del catalític, processos de transferència de càrrega així com processos de difusió dels ions generats.

En l'anàlisi de sistemes complexos com els que es presentaran més endavant en aquest treball, sovint es poden trobar contribucions solapades que dificulten la interpretació i quantificació dels resultats obtinguts<sup>75</sup>.

En les transicions observades a altes freqüències, està generalment acceptat que el pic d'alta freqüència és atribuïble a la conducció iònica dins el gra d'YSZ (la conducció intergranular). Aquest pic apareix entre 1-2MHz i presenta capacitats d'entre 30-100pF, en funció de les característiques del material ceràmic. A freqüències d'entre 4-45kHz, apareix

el component RC associat a la conducció en el límit de gra (conducció intragranular); amb una capacitat d'entre 5-100nF<sup>69</sup>.

Les capacitats associades la interfície elèctrode/electròlit apareixen a freqüències més baixes i poden correspondre a una àmplia gamma de valors que es troben des dècimes dins a centenars de microfarads.

Taula 3. 1. Valors de capacitat en funció del fenomen estudiat<sup>74</sup>

Capacitance [F]	Phenomenon Responsible
$10^{-12}$	bulk
$10^{-11}$	minor, second phase
$10^{-11} - 10^{-8}$	grain boundary
$10^{-10} - 10^{-9}$	bulk ferroelectric
$10^{-9} - 10^{-7}$	surface layer
$10^{-7} - 10^{-5}$	sample-electrode interface
$10^{-4}$	electrochemical reactions

Així, en un espectre d'impedància típic amb freqüències que van des de MHz fins a fraccions d'Hz, les contribucions massives apareixen a freqüències altes, les contribucions al límit de gra apareixen a freqüències mitjanes i les contribucions d'elèctrodes es poden veure a freqüències baixes.

Depenent doncs de l'interval de freqüències estudiades, no tots els arcs d'impedància poden ser visibles al diagrama de Nyquist.

Per intentar observar el màxim de transicions, les mesures s'han realitzat entre 1MHz i 0.04Hz, amb una amplitud de senyal de 0.01V. Tal i com es veurà més endavant, en l'anàlisi dels primers resultats obtinguts, aplicant aquestes condicions de mesura no s'altera l'electroquímica del sistema.

La majoria d'estudis dels sistemes electroquímics mitjançant EIS es realitzen a partir de mesures a 3 elèctrodes. Anàlogament a l'exposat per a les voltamperometries cícliques, són diversos els treballs que analitzen la fiabilitat de la resposta obtinguda a 3 elèctrodes en funció de la geometria de la cel·la i la disposició de l'elèctrode de referència<sup>76</sup>. A Hoshi et al<sup>77</sup>, s'exposa que els efectes inductius derivats del corrent generat entre els elèctrodes de treball i l'elèctrode de referència disminueixen quan la referència s'ubica fora de la zona

on es troben els elèctrodes de treball i contraelèctrode, anàlogament al que descrivia Nagata et al<sup>71</sup> mostrat a la Figura 2. 45. Altre cop, en la caracterització dels sistemes complets, es treballa a partir de l'anàlisi de la resposta obtinguda a 2 elèctrodes<sup>78</sup>.

En la caracterització de sistemes complets, cal considerar que majoritàriament, no hi ha un pas limitant de velocitat de reacció sinó que sovint es presenten processos de polarització diferents amb aportacions de resistència en un rang similar, que podrien superposar-se fortament a l'espectre d'impedància.

Degut a la complexitat de les respostes obtingudes, en els últims anys, s'ha establert l'anàlisi a partir de la distribució dels temps de relaxació (DRT, *Distribution Relaxation Times*). Aquest mètode permet separar les diferents contribucions quan es troben solapades les unes amb les altres.<sup>79,80,81</sup>

El DRT millora la resolució en el domini de la freqüència i és capaç de resoldre processos invisibles en les representacions d'impedància més comunes. Els pics obtinguts aplicant aquesta metodologia d'anàlisi, també es poden associar als diferents processos fisicoquímics que s'esdevenen als sistemes electroquímics. En aquest sentit, els resultats obtinguts proporcionen una informació essencial en la construcció dels circuit equivalents d'aquests sistemes complexos<sup>81</sup>. A partir dels resultats obtinguts mitjançant el tractament de dades per DRT, s'obtenen segregades les diferents contribucions a la resposta EIS tal i com es mostra a la Figura 2. 49.

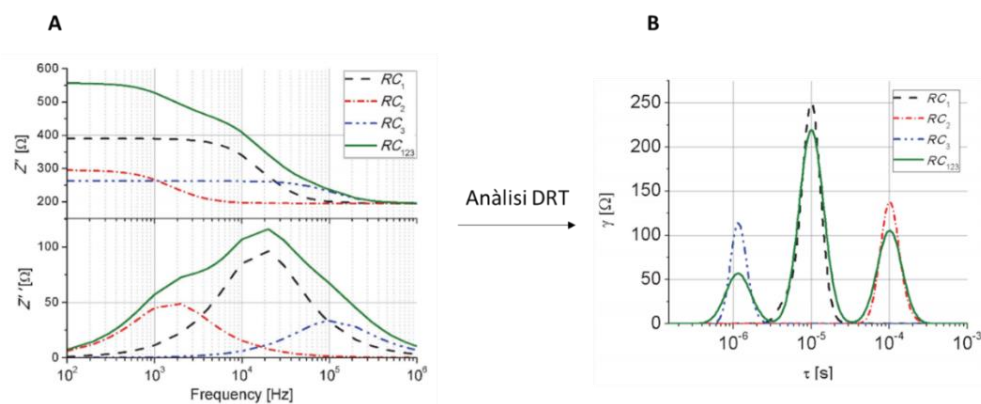


Figura 2. 49. Discretització de tres elements RC en sèrie a partir de la integració de dades amb DRT. A. diagrames de Bode. B. Separació de les contribucions a partir de l'anàlisi dels temps de relaxació. Imatge adaptada de Ramírez et al<sup>82</sup>

No obstant això tal i com es descriu a Schichlein et al<sup>81</sup> en els sistemes on els processos observats estan separats per, com a mínim, dues dècades en freqüència, la caracterització de les diverses contribucions sense aplicar el mètode de DRT també resulta adequada.

La interpretació dels resultats presentats en aquesta tesi s'ha realitzat tenint en compte aquesta consideració. Les caracteritzacions realitzades per a l'estudi dels sensors i les seves condicions operacionals s'han basat fonamentalment en les mesures a 2 elèctrodes. En alguns experiments puntuals, però, s'han realitzat algunes mesures d'espectroscòpia d'impedàncies a 3 elèctrodes per confirmar la procedència del diversos components RC estudiats. A partir de l'estudi comparatiu dels resultats obtinguts amb les variacions adequades de les condicions de funcionament i la combinació de mesures realitzades a 2 i a 3 elèctrodes, s'han pogut caracteritzar les diferents contribucions observades als espectres EIS.

L'elèctrode utilitzat com a referència en les mesures a 3 elèctrodes és l'anomenat Ref, mostrat a la Figura 2. 47). Aquest elèctrode té una àrea inferior, d' $1.4\text{mm}^2$  i no és equidistant respecte als dos elèctrodes caracteritzats en les mesures a 2 elèctrodes: es troba a una distància de  $300\mu\text{m}$  de l'elèctrode interior S(-) i a  $900\mu\text{m}$  de l'elèctrode exterior S(+).

L'estudi de la resposta obtinguda a partir d'aquesta tècnica de caracterització es basa en la correlació entre els resultats obtinguts i els processos fisicoquímics involucrats en les reaccions estudiades. Usualment aquests resultats s'analitzen a partir de la construcció de circuits equivalents o a partir de la construcció de models teòrics desenvolupats en base els principis fisicoquímics que defineixen el sistema.

Un dels majors inconvenients de treballar amb circuits equivalents és que diversos circuits poden ajustar-se a les mateixes dades experimentals. En els sistemes complexos que presenten diverses contribucions RC a la resposta, sovint és necessari determinar primerament l'origen electroquímico de cada transició observada per garantir una correcta construcció d'aquests circuits.

Per al desenvolupament dels models físics sovint és necessari aplicar diverses suposicions d'idealitat en la construcció de les equacions.

Per als elèctrodes porosos, els models utilitzats majoritàriament són coneguts com models de línies de transmissió. Desenvolupats per De Levie el 1964 es basen principalment en dues suposicions: consideren una resistència mitjana entre els porus i que la reacció de transferència de càrrega es produeix en un sol punt<sup>86</sup>.

Alguns treballs han proposat prediccions basades en la porositat, la mida de les partícules i la distribució de les partícules per determinar la fracció específica de la longitud del TPB en un elèctrode<sup>83</sup>. En altres treballs s'han modelitzat els efectes de difusió en les superfícies reactives properes als TPBs<sup>84</sup>.

Depenent dels sistemes estudiats, com en el cas dels elèctrodes porosos estudiats en aquesta tesi, la resposta obtinguda és complexa i difícil d'ajustar. En els resultats analitzats per Adler et al<sup>85</sup>, s'exposa que efectes de difusió de les espècies (processos on no hi ha una transferència de càrrega associada), tot i que no fan augmentar la impedància total de la cel·la, poden generar un senyal RC segons l'equació (Eq 2.3) i poden mostrar-se fins i tot lluny de les condicions de limitació de corrent

$$Z = \frac{R_{\text{gas}}}{1 - j\omega R_{\text{gas}} C_{\text{gas}}} \quad (\text{Eq 2. 3})$$

L'anàlisi dels resultats que es presentaran a continuació s'ha basat en l'estudi comparatiu de la resposta obtinguda amb diversos models teòrics desenvolupats . A partir d'aquests estudis s'han pogut establir relacions de dependència entre diversos paràmetres del sistema electroquímico avaluant les tendències de comportaments entre els diversos experiments realitzats.

## 2.4 Caracterització i control de la temperatura

La caracterització de la temperatura de treball s’ha realitzat mitjançant una càmera infraroja d’alta temperatura, NEK TERMO TRACER TH9100WRI (NEC Avio Infrared Technologies) i l’anàlisi de dades s’ha realitzat amb el software de l’equipament Thermo Tracer Versió 1.2.

### - Caracterització de la distribució tèrmica a la superfície dels sensors:

S’ha caracteritzat la distribució tèrmica del sensor, focalitzant l’estudi en la distribució de temperatures al voltant dels elèctrodes de mesura.

Tal i com es pot observar en les imatges mostrades a continuació (Figura 2. 50 i Figura 2. 51), hi ha una distribució de temperatura homogènia en la superfície de l’elèctrode, quantificant en uns 25°C la diferència de temperatura caracteritzada a cada extrem de l’elèctrode

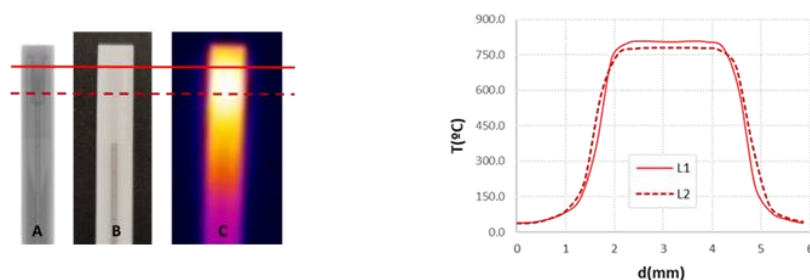


Figura 2. 50. Perfils de temperatura obtinguts als dos extrems dels elèctrodes. Les línies vermelles indiquen les zones on s’ha caracteritzat la temperatura dels sensors. Els valors obtinguts corresponen a  $T^a$  L1= 805°C;  $T^a$  L2=780°C. A. Imatge de Raigs X del sensor. B Imatge òptica del sensor. C. Imatge termogravimètrica del sensor.

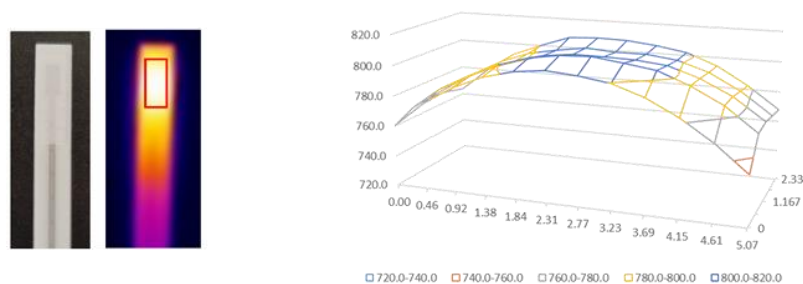


Figura 2. 51. Distribució tèrmica a la superfície de l’elèctrode. La mesura correspon a l’àrea indicada en vermell.

- **Caracterització dels sensors encapsulats:**

La caracterització dels sensors encapsulats proporciona una lectura molt més propera a la temperatura real d'operació ja que el propi protector genera un apantallament tèrmic que fa augmentar la temperatura del conjunt per al mateix potencial aplicat.

Per a caracteritzar la temperatura en les condicions reals de funcionament, s'han mecanitzat els protectors dels sensors a l'alçada de l'elèctrode de treball. Tal i com es mostra a Figura 2. 53A s'ha utilitzat la Imatge de Raigs X per alinear l'orifici amb la zona de l'elèctrode. A la Figura 2. 52B i C es mostra com a exemple la distribució de temperatures obtingudes a 8V.

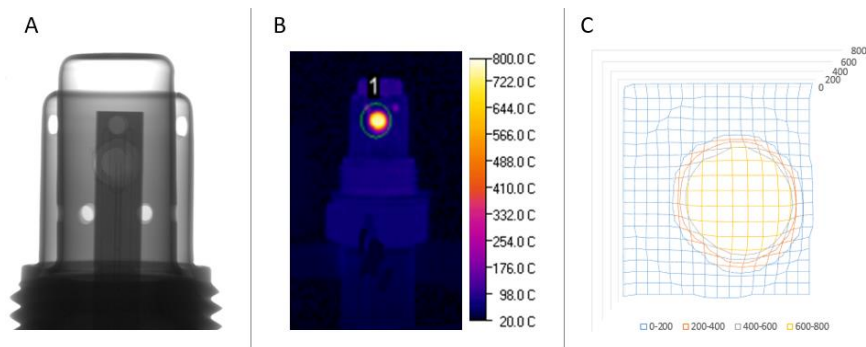


Figura 2. 52. A. Imatge Raigs X del sensor encapsulat. B. Imatge tèrmica. C. Distribució de temperatures.

S'han realitzat tres mesures independents per tal de poder analitzar la variabilitat de la resposta obtinguda. Degut a la dificultat d'acotar la zona de mesura a través de la imatge obtinguda en la zona del sensor i, un cop demostrada la homogeneïtat en la distribució tèrmica en la superfície dels elèctrodes, les dades de temperatura reportades faran referència a la temperatura màxima llegida per la càmera termogràfica.

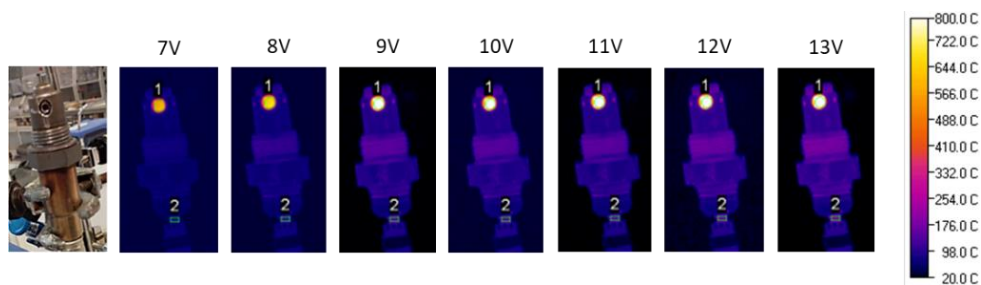


Figura 2. 53. Imatges termogràfiques obtingudes en la caracterització de la temperatura dels sensors encapsulats



Cal esmentar també que els resultats presentats fan referència a mesures realitzades en aire, on no hi intervén cap flux de gas que pugui refredar el sensor i sense cap variació en la composició de gasos mesurada.

A partir de la metodologia descrita, s'ha caracteritzat la temperatura assolida per als diferents valors de resistència de circuit calefactor obtinguts (mostrats a la Figura 2. 29). Tal i com mostren els resultats presentats a la Figura 2. 54, les diferències observades en el procés de fabricació poden arribar a representar una diferència de temperatures operacionals de més de 200°C quan la temperatura del circuit calefactor s'assoleix regulant la tensió aplicada al circuit.

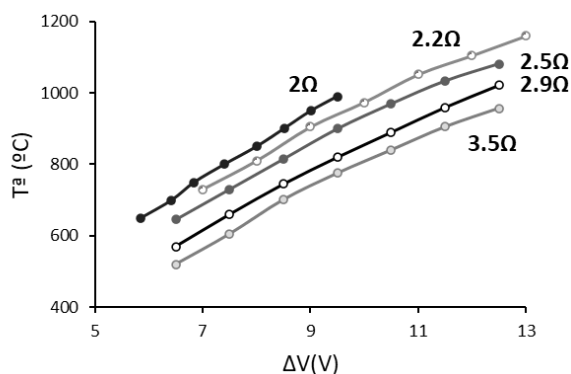


Figura 2. 54 Comparativa de la temperatura assolida per a sensors amb diferents resistències del circuit calefactor en funció de la tensió aplicada.

Aquesta diferència de temperatures, tal i com es veurà més endavant, pot afectar molt significativament a la resposta del sensor (tant a altes concentracions d'oxigen com en entorns d'humitat elevada). Caldrà doncs acotar l'interval operacional de temperatures de treball dels sensors per tal de garantir la seva correcta funcionalitat. El control de la temperatura serà doncs un factor clau a tenir en compte; tant quan es defineixen les condicions de mesura de cada experiment com en la definició final de l'estructura del sensor.

S'ha estudiat també la temperatura dels dispositius en funció de la potència dissipada. Les corbes obtingudes es mostren a la Figura 2. 55. En base els resultats obtinguts, s'ha pogut

calcular la temperatura de treball dels sensors encapsulats per als diferents experiments realitzats

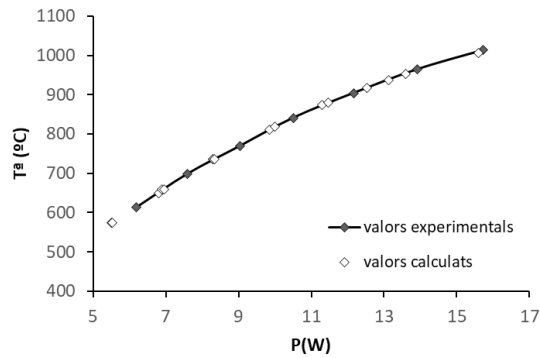


Figura 2. 55. Corba de temperatura experimental i valors calculats en funció de la potència dissipada i de la tensió aplicada al sensor

## 2.5 Mesures amb mesclades sintètiques O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

Els sensors s'han caracteritzat en un banc de test de laboratori (mostrat a la Figura 2. 56).

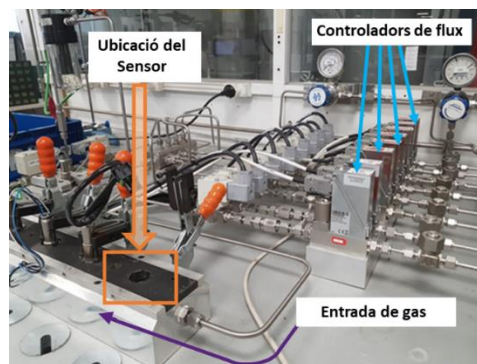


Figura 2. 56. Imatge del banc de test utilitzat i la disposició dels sensors

A López et al<sup>86</sup> es presenta un estudi exhaustiu de l'afectació a la resposta obtinguda per als sensors de diversos paràmetres experimentals imposats en el banc de test. En base als resultats reportats es demostra com la temperatura operacional del sensor disminueix amb l'augment del flux de gas. Per altra banda, amb l'augment del flux de gas no s'evidenciava cap canvi significatiu en els temps de resposta obtinguts. Per intentar alterar el mínim possible la temperatura operacional dels sensors s'ha treballat amb un flux de 500ml/min. Els controladors de flux utilitzats són de la marca Bronkhorst i presenten diferents fons

d'escala amb un fons d'escala de 700ml/min per al controlador de l'O<sub>2</sub> i un fons d'escala de 4l/min per el N<sub>2</sub>.

Les mesures de caracterització electroquímica s'han realitzat amb un potenciostat-galvanostat PGSTAT302N (AUTOLAB).

## 2.6 Assajos amb humitat a la càmera climàtica

Els assajos d'humitat s'han realitzat en una càmera climàtica Discovery DY200C (ACS) amb un interval operacional de temperatura i humitat:  $\Delta T = -40-180^{\circ}\text{C} (\pm 0.1-0.3^{\circ}\text{C})$  i  $\Delta \text{HR} = 10-95\% (\pm 1-3\%)$  respectivament.

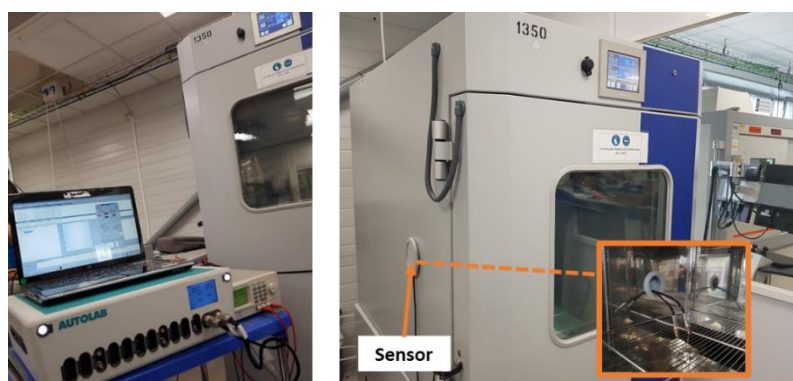


Figura 2. 57. Imatge de la caracterització realitzada a la càmera climàtica i la disposició dels sensors

Altre cop, per aquesta configuració experimental, les mesures de caracterització electroquímica s'han realitzat amb un potenciostat- galvanostat PGSTAT302N (AUTOLAB).

## 2.7 Caracterització en l'aplicació final

Les mesures en condicions de saturació i les validacions finals dels sensors s'han realitzat directament en l'entorn real de treball, amb el sensor treballant en la ubicació dins la càmera de forn darrere del ventilador, tal i com es mostra a la Figura 2. 58.

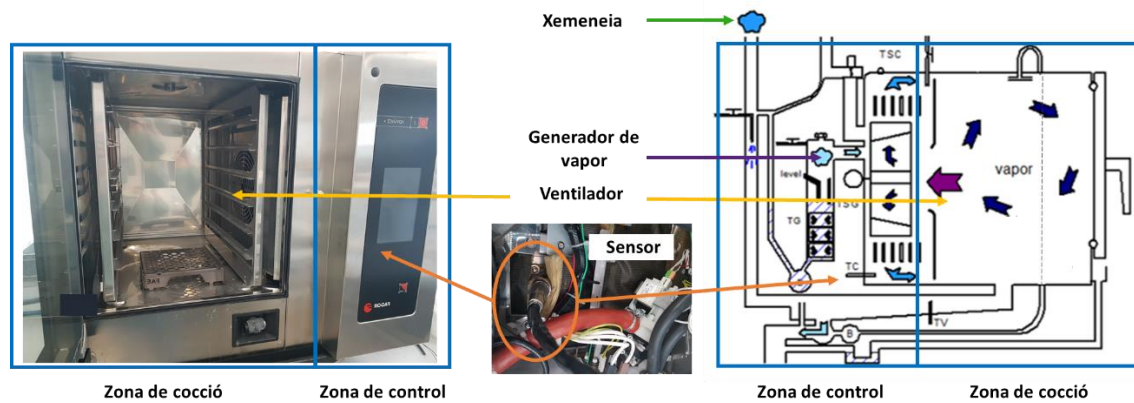


Figura 2. 58. Imatges real i esquemàtica del forn industrial utilitzat i ubicació del sensor

El control d'humitat a l'interior de la cambra de mesura s'ha realitzat a partir de la mesura d'humitat obtinguda amb un equip de portàtil Vaisala, model HM70 instal·lat a l'interior de la cambra del forn. La humitat generada al generador de vapor es distribueix a l'interior de la cambra del forn amb el ventilador. Un cop assolit el valor d'humitat relativa desitjat, es programa un mecanisme d'obertura de xemeneia i activació del generador de vapor per mantenir l'atmosfera de mesura constant.

El senyal generat pel sensor s'ha obtingut a partir de diferents paràmetres aplicats a l'electrònica de control proposada per a la gestió del sensor en el forn, descrita a continuació.

### 2.7.1 Descripció de l'electrònica de control i principi de funcionament

Utilitzant com a base teòrica la llei de Dalton de les mesclades gasoses, en un mateix volum i treballant a pressió constant, la pressió total del sistema equival a la suma de les pressions parcials dels gasos presents a la mescla. (Eq. 2.4)

$$P_{\text{total}} = P_{(O_2-N_2)} + P_{H_2O(V)} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

D'aquesta manera, considerant una mescla pura d'aire i vapor d'aigua, la pressió parcial d'oxigen disminuirà a mesura que augmenti la pressió parcial de vapor d'aigua. Aplicant aquest senzill concepte i considerant constant la pressió total del sistema, es pot obtenir

una mesura indirecta del contingut d'humitat a l'interior del forn mitjançant la lectura que proporciona el sensor d'oxigen tal i com es mostra l'equació (Eq 2.4).

El sistema proposat per a l'obtenció del senyal s'ha definit amb la finalitat de simplificar al màxim l'electrònica de gestió del sensor. Basant-nos en el principi de funcionament descrit anteriorment, es proposa el circuit mostrat a la Figura 2. 59. Amb aquest sistema de gestió electrònica del sensor, es diferencien dues zones de treball: La zona de polarització de la cel·la i la zona de regulació de la temperatura.

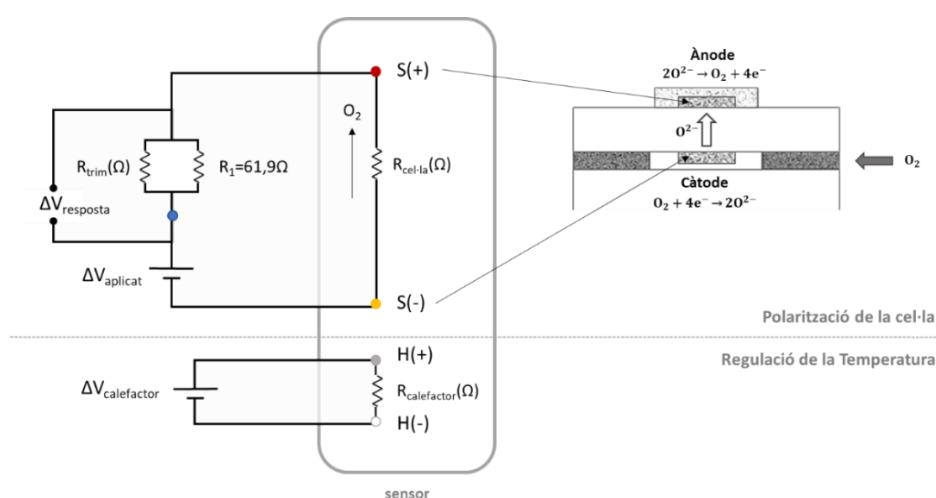


Figura 2. 59. Esquema elèctric per a l'obtenció de la resposta

#### - Regulació de la temperatura i activació de la reacció.

Per escalfar el sensor fins una temperatura operacional adequada s'aplica una tensió constant al circuit calefactor. Aquesta temperatura, per tant, dependrà directament de la dissipació tèrmica de cada element calefactor; és a dir, dels seus valors de resistència.

Els sistemes de gestió electrònica de control de les sondes implementats des del sector de l'automoció, regulen la temperatura operacional de les sondes mitjançant la lectura de la resistència d'una tercera cel·la electrolítica anomenada cel·la de Nernst ( $R_{Nernst}$ ). D'una manera simple, es pot considerar que aquesta resistència és la suma de la resistència de l'electròlit i els elèctrodes que conformen la cel·la Lee et al <sup>87</sup>.

Mantenint doncs constant el gruix de la capa d'electròlit i les àrees i gruixos dels elèctrodes de treball de la cel·la, s'ajusta la temperatura operacional independentment de les propietats de dissipació tèrmica del propi calefactor. Mitjançant aquest sistema electrònic de control, la regulació de temperatura de les sondes es referencia a la potència dissipada per l'element calefactor.

Aquesta diferència en el mecanisme d'activació tèrmic caldrà tenir-la en gran consideració en l'anàlisi dels resultats i en el disseny dels sensors fabricats; acotant molt bé les temperatures operacionals dels sensors (és a dir: els seus paràmetres de fabricació).

- **Polarització de la cel·la i obtenció del senyal provinent de la reacció oxidoreductiva de l'oxigen.**

Revisant l'esquema presentat a la Figura 2. 59, S(+) i S(-) fan referència als elèctrodes (l'ànode i el càtode respectivament en règim de polaritzacions positives). El sistema de resistències en paral·lel format per  $R_{61.9}$  i  $R_{trim}$  es troba dins el connector del sensor i està dissenyat per normalitzar el senyal de sortida a un valor de corrent determinat.

Petites variacions en el procés de fabricació dels sensors poden representar una variació significativa en la resposta de corrent obtingut; podent arribar a generar una diferència de fins a 1mA. Per normalitzar aquesta resposta, es calcula per a cada sensor la resistència en paral·lel anomenada resistència de tall; en anglès *trimming* i a partir d'ara anomenada com a  $R_{trim}$ . Per aquesta aplicació concreta on la resposta es normalitza per obtenir una caiguda de tensió de 200mV per a  $\Delta V_{mesura}$  en aire (21% d'oxigen), el càlcul de la  $R_{trim}$  es basa en l'equació (Eq 2.5).

$$R_{trimming}(\Omega) = \frac{1}{\frac{i_{lim(21\%O_2)}}{\Delta V_{mesura}} - \frac{1}{61.9}} \quad (\text{Eq 2. 5})$$

La Figura 2. 60. mostra la normalització de la resposta obtinguda en connectar la resistència en paral·lel calculada a partir del corrent obtingut per diversos sensors fabricats. Un cop normalitzada la resposta els sensors, es pot apreciar com tots ofereixen la mateixa lectura de corrent de sortida (Figura 2. 60B) però tal i com es veurà més endavant, tot i tenir el mateix senyal de resposta, el comportament intrínsec del sensor no és el mateix.

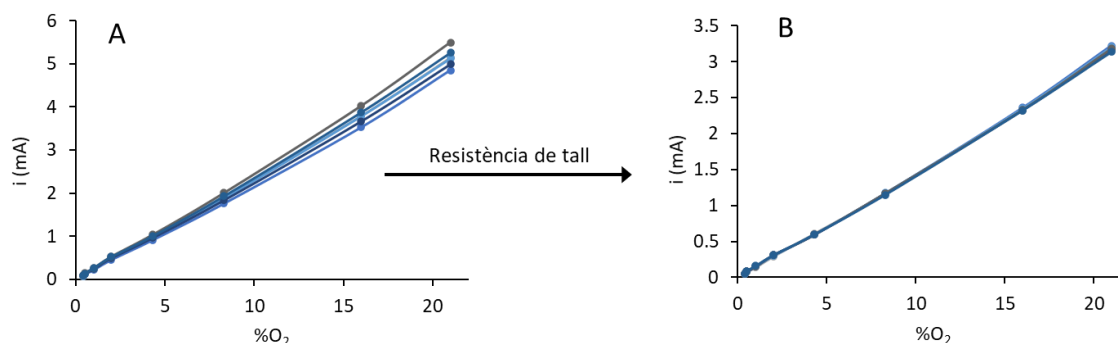


Figura 2. 60. A. Variació de la resposta dels sensors en funció del contingut d'oxigen. B. Resposta obtinguda per als sensor normalitzats mitjançant la  $R_{trim}$ .

L'obtenció del senyal proporcional al contingut d'oxigen es realitza a través un potencial aplicat al sistema  $\Delta V_{aplicat}$ .

Cal remarcar que: amb aquest sistema de mesura proposat, la polarització real aplicada a la cel·la de mesura, no serà constant en les diferents condicions de treball, ja que depèn de la tensió llegida a  $\Delta V_{resposta}$ , segons es mostra a l'equació (Eq 2.6).

$$\Delta V_{polarització\ cel\cdot la} = \Delta V_{aplicat} - \Delta V_{resposta} \quad (\text{Eq 2. 6})$$

A la Figura 2. 61 es mostra la variació de la tensió teòrica  $\Delta V_{resposta}$  per a una tensió inicial de 200mV a diferents temperatures i diferents condicions d'humitat relativa. D'acord amb els valors presentats, la tensió de polarització aplicada a la cel·la en les condicions de màximes concentracions d'oxigen serà 200mV inferior a la tensió aplicada en les condicions on es mesuren els continguts d'humitat més elevats.

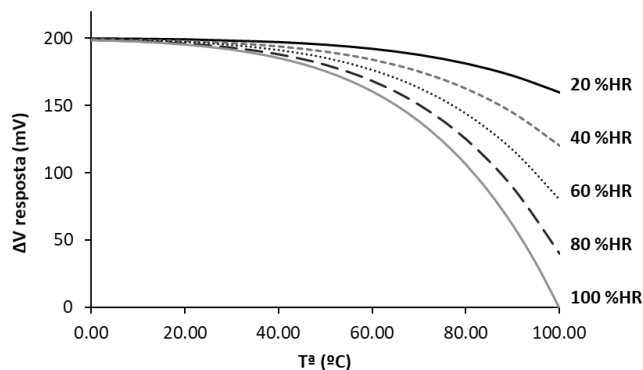


Figura 2. 61. Variació de la resposta en funció de la temperatura i del contingut d'humitat present a l'atmosfera de mesura.

## 2.8 Conclusions

En aquest capítol s'ha exposat detalladament la metodologia experimental aplicada per a la fabricació dels sensors ceràmics des de l'elaboració dels substrats fins la sinterització de les estructures multicapa. A partir dels conceptes teòrics exposats i les estratègies de caracterització utilitzades, s'han pogut optimitzar i definir diversos paràmetres de fabricació dels materials i dels sensors ceràmics.

Essent els materials la base de la funcionalitat dels sensors, els treballs de caracterització desenvolupats en aquest capítol han estat fonamentals alhora d'avaluar la repetibilitat de les mostres fabricades. A partir de l'estudi de les característiques funcionals dels sensors, s'han pogut definir els intervals en els que s'haurà d'estudiar la resposta dels sensors en les condicions de mesura plantejades en aquesta tesi.

S'han formulat suspensions amb un 67% en pes de sòlids amb una viscositat adequada per al procés de *Tape Casting*. S'han obtingut els substrats ceràmics amb gruixos d'entre 203-207 $\mu\text{m}$  adequats per al procés de serigrafia.

Els sensors fabricats mostren una distribució homogènia de la temperatura en la zona dels elèctrodes. La majoria dels circuits calefactors serigrafiats han resultat en una resistència d'entre 2.5 i 3 $\Omega$ , resultant en una desviació tèrmica d'uns 50 $^{\circ}\text{C}$ . Els valors més allunyats de resistència (entre 2.2 i 3.5 $\Omega$ ) presenten una desviació de fins a 250 $^{\circ}\text{C}$ .

Entre les temperatures de sinterització assolides en diferents fornades, no s'ha observat cap variació significativa de la mida de gra ni de la resistència mecànica caracteritzada.

Les mesures electroquímiques es realitzaran preferentment a 2 elèctrodes per evitar inhomogeneïtats en la distribució del corrent i la tensió generades per la disposició de l'elèctrode de referència. Els estudis a 3 elèctrodes només es realitzaran en les mesures d'espectroscòpia d'impedàncies per analitzar comparativament els resultats amb els obtinguts a 2 elèctrodes. En els estudis de polarització només es treballarà en la configuració a 2 elèctrodes.



En les mesures realitzades amb l'electrònica de control específica descrita anteriorment, la polarització real aplicada als sensors és variable i depèn de les condicions de la mescla de gasos de mesura. S'haurà d'estudiar amb profunditat el comportament dels sensors a la zona de limitació de corrent per poder definir quines condicions de mesura imposades a l'electrònica de control de l'aplicació final garanteixen que el sistema sempre es trobi dins les condicions de limitació de corrent.

## 2.9 Referències

- <sup>1</sup> N. M. White et al, Thick-film sensors: past, present and future, *Measurement Science and Technology* 8 (1997) 1–20
- <sup>2</sup> J.M. Fernández, Noves estructures LTCC i HTCC per a sensors de pressió capacitius i per a sensors lambda de tipus resistiu. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2013.
- <sup>3</sup> D. Hotza et al, Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Materials Science and Engineering A202* (1995) 206-217
- <sup>4</sup> L. Guesnet et al, Shaping of ceria-based single solid oxide cells combining tape-casting, screen-printing and infiltration, *Journal of the European Ceramic Society* 40, (15), (2020), 5662-5669
- <sup>5</sup> D. Amaya et al, Porous Cu/YSZ anodes processed by aqueous tape casting for IT-SOFC, *Journal of the European Ceramic Society*, 37-16 (2017) 5233-5237
- <sup>6</sup> B. Cecen et al, Biocompatibility of silicon nitride produced via partial sintering & tape casting, *Ceramics International* 47-3 (2021) 3938-3945
- <sup>7</sup> Z. Feng et al, Highly-transparent AlON ceramic fabricated by tape-casting and pressureless sintering method, *Journal of the European Ceramic Society* 40-4 (2020) 1168-1173
- <sup>8</sup> B. Silva et al, Characterization of functionalized zirconia membranes manufactured by aqueous tape casting, *Ceramics International* 46-10 (2020) 16096-16103
- <sup>9</sup> B. Bitterlich et al, Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process, *Ceramics International* 28 (2002) 675–683
- <sup>10</sup> F. M. Ramos, Integración de la Tecnología cerámica multicapa, Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2014
- <sup>11</sup> A. Mukherjee et al, Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of the tape cast yttria stabilized zirconia, *Ceramics International* 27 (2001) 731-739
- <sup>12</sup> C. Agbo et al. A Review on the Mechanism of Pigment Dispersion, *Journal of Dispersion Science* 39-6 (2018) 874-889
- <sup>13</sup> R. Moreno, Better ceramics through colloid chemistry, *Journal of the European Ceramic Society* 40-3 (2020) 559-587

- <sup>14</sup> S.K. Kawatra et al, Rheological characterization of mineral suspensions using a vibrating sphere and a rotational viscometer, *International Journal of Mineral Processing*, 44-45 (1996) 155-165
- <sup>15</sup> M. He et al, Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review, *Powder Technology*, 147-3 (2004) 94-112
- <sup>16</sup> A. E. Hassan, Influence of alumina dopant on the properties of yttria-stabilized zirconia for SOFC Applications, *Journal of Material Science* 3-7 (2002) 3467–3475
- <sup>17</sup> E.P. Butler, Microstructural Analysis of Sintered High-Conductivity Zirconia with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions, *Journal of the American Ceramic Society* 65-10, (1982) 474–478
- <sup>18</sup> E. Flegel et al, Characterization of Pt, O<sub>2</sub>|YSZ electrodes for lambda probes and their ageing in humid atmosphere, *Technisches Messen* 84-10 (2017) 635-643
- <sup>19</sup> V. A. Brodskii et al. Electro-Surface Properties of Metal Oxides and Hydroxides in Water Solutions, *Glass and Ceramics*, 72-6 (2015) 220-224
- <sup>20</sup> A. Sikora et al, A systematic comparison of different techniques to determine the zeta potential of silica nanoparticles in biological medium *Analytical Methods*, 7-23 (2015) 9835-9843
- <sup>21</sup> M. Cassidy, Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 6-5 (2017) 248
- <sup>22</sup> M. Leu et al, Dispersion of Zirconium Diboride in an Aqueous, High-Solids Paste, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4-5 (2007) 470–479
- <sup>23</sup> S. Leo et al, Aqueous and Nonaqueous Colloidal Processing of Difficult-to-Densify Ceramics: Suspension Rheology and Particle Packing, *Journal of the American Ceramic Society*, 97-12 (2014) 3807–3817
- <sup>24</sup> M. Dawes, A zeta potential and rheology study using electroacoustic spectroscopy on aqueous boron carbide suspensions, *Ceramics International* 44 (2018) 23208-23214
- <sup>25</sup> R. Greenwood, Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics, *Advances in Colloid and Interface Science* 106 (2003) 55–81
- <sup>26</sup> J. Morris et al, Rheology and Component Interactions in Tape Casting Slurries. *MRS Proceedings*, 60 (1985), 135-142
- <sup>27</sup> N. Amat et al, Suspension stability and sintering influence on yttria-stabilized zirconia fabricated by colloidal processing, *Ceramics International* 40-4 (2014) 5413-5419

- <sup>28</sup> R. Fernández-González et al, Fabrication and Electrical Characterization of Several YSZ Tapes for SOFC Applications, *Ceramics International* 40-9 (2014) 14253-14259
- <sup>29</sup> S. Biggs et al, Electrosteric Stabilisation of Colloidal Zirconia with Low-molecular-weight Polyacrylic Acid, *Faraday Transactions* 90-22 (1994) 3415-3421
- <sup>30</sup> P. Timakul *et al.* Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting, *Ceramics International* 34 (2008) 867–871
- <sup>31</sup> D. Hotza et al. Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Materials Science and Engineering A202* (1995) 206-217
- <sup>32</sup> D.E. Riemer, The Theoretical Fundamentals of the Screen Printing Process *Microelectronics International*, 6-1 (1989) 8–17
- <sup>33</sup> S. Tepner et al, A model for screen utility to predict the future of printed solar cell metallization, *Scientific Reports* 11-1 (2021) 2045-2322
- <sup>34</sup> M. Neidert et al, Screen Printing simulation study on solar cell front side Ag paste, *Photovoltaic Specialist Conference*, 2008
- <sup>35</sup> S. Thibert et al, Influence of silver paste rheology and screen parameters on the front side metallization of silicon solar cell, *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014) 790-799
- <sup>36</sup> Y. Otsubo, Dilatant Flow of Flocculated Suspensions, *Langmuir* 8 (1992) 2336-2340
- <sup>37</sup> J. W. Phair, Rheological Analysis of Concentrated Zirconia Pastes with Ethyl Cellulose for Screen Printing SOFC Electrolyte Films, *Journal of the American Ceramic Society* 91-7 (2008) 2130-2137
- <sup>38</sup> K. Inukai, Rheological analysis of ceramic pastes with ethyl cellulose for screen-printing *Ceramics International*, 41-4 (2015) 5959-5966
- <sup>39</sup> A. Sanson et al, Key role of milling in the optimization of TiO<sub>2</sub> nanoinks, *Journal of Materials Research*, 21-6 (2006) 1561-1569
- <sup>40</sup> R. Mücke et al, High-precision green densities of thick films and their correlation with powder, ink, and film properties, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 3897–3916
- <sup>41</sup> R. G. Larson et al, A review of thixotropy and its rheological modeling, *Journal of Rheology* 63 (2019) 477-501
- <sup>42</sup> M. R. Somalu et al, Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75 (2017) 426-439

- <sup>43</sup> J. Phair et al, Leveling and thixotropic characteristics of concentrated zirconia inks for screen-printing, *Rheologica acta* 48-2 (2009) 121-133
- <sup>44</sup> E. Armelin, A simple model to describe the thixotropic behavior of paints, *Progress in Organic Coatings* 57-3 (2006) 229-235
- <sup>45</sup> E. A. Toorman, Modelling the thixotropic behaviour of dense cohesive sediment suspension, *Rheological Acta* 36 (1997) 56-65
- <sup>46</sup> G. C. Kuczynski, Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles, *Transactions of the AIME*, 85 (1949) 169-178
- <sup>47</sup> M. Suárez Menéndez, Materiales cerámicos policristalinos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG con funcionalidad óptica, Memòria de Tesi Doctoral, Universidad de Oviedo, 2009.
- <sup>48</sup> T. Ikegami, Reduction in specific surface area of an alumina powder at a relatively low temperature, *Ceramics International* 25 (1999) 183-19
- <sup>49</sup> D. Panthi, Densification behavior of yttria-stabilized zirconia powders for solid oxide fuel cell electrolytes, *Journal of Advanced Ceramics* 7-4 (2018) 325–335
- <sup>50</sup> C. Freitas et al, Burnout effects on cellular ceramics obtained from gelatine gelcasted emulsified suspensions, *Journal of the European Ceramic Society* 35-3 (2015) 971-979
- <sup>51</sup> C. Ahamer et al. Revisiting the Temperature Dependent Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) 790-803
- <sup>52</sup> J. Xia et al, Synthesis, Sintering Behavior, Structure, and Electrical Properties of 5YSZ Electrolyte, *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (2015) 3291-3299
- <sup>53</sup> A.K. Opitz et al, Current-Voltage Characteristics of Platinum Model Electrodes on Yttria-Stabilized Zirconia, *Journal of The Electrochemical Society*, 159-5 (2012) B502-B513
- <sup>54</sup> E. Mutoro et al, Electrode activation and degradation: Morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarisation, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1835-1848
- <sup>55</sup> M. P. Hörlein et al, On the variability of oxygen exchange kinetics of platinum model electrodes on yttria stabilized zirconia, *Solid State Ionics* 247-248 (2013) 56-65
- <sup>56</sup> J. Van Herle et al, Impedance Characteristics of Platinum Electrodes on Yttria-Stabilized Zirconia, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97-3 (1993) 470-474
- <sup>57</sup> J. L. Hertz et al, Highly enhanced electrochemical performance of silicon-free platinum–yttria stabilized zirconia interfaces, *Journal of Electroceramics* 22 (2009) 428-435
- <sup>58</sup> E. Mutoro et al, The electrode model system Pt(O<sub>2</sub>) |YSZ: Influence of impurities and electrode morphology on cyclic voltammograms, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1019-1033

- <sup>59</sup> B. Jayasankar et al, O<sub>2</sub> electrochemistry on Pt: A unified multi-step model for oxygen reduction and oxide growth, *Electrochimica Acta* 273 (2018) 367-378
- <sup>60</sup> S. Sridhar et al, Effect of oxygen-containing species on the impedance of the Pt/ Y SZ interface, *Solid State Ionics* 100 (1997) 17-22
- <sup>61</sup> A. Jaccoud et al, Charge storage in the O<sub>2</sub>(g), Pt/YSZ System, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7927-7935
- <sup>62</sup> A. Mitterdorfer et al, Identification of the reaction mechanism of the Pt, O(g) yttria-stabilized zirconia system Part I: General framework, modelling, and structural investigation, *Solid State Ionics* 117 (1999) 187-202
- <sup>63</sup> T. P. Heins et al, Development of a new Electrochemical Impedance Spectroscopy Approach for Monitoring the Solid Electrolyte Interphase Formation, *Energy Technology* 4 (2016) 1509-1513
- <sup>64</sup> N. Nonoyama et al, Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 158-4 (2011) B416-B423
- <sup>65</sup> X. Zhang et al, Stability improvement of layered Au,Pt-YSZ mixed-potential gas sensing electrodes by cathodic polarization: Studies by steady state and dynamic electrochemical methods, *Sensors and Actuators B* 342 (2021), 130065
- <sup>66</sup> J. Xia et al, Synthesis, Sintering Behaviour, Structure, and Electrical Properties of 5YSZ Electrolyte, *Journal of Materials Engineering and performance* 24 (2015) 3291-3299
- <sup>67</sup> S.P.S. Badwal, Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities, *Solid State Ionics* 76 (1995) 67–80
- <sup>68</sup> M. Kurumada et al, Oxygen vacancies contributing to intragranular electrical conduction of yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramics, *Acta Materialia* 53 (2005) 4839-4846
- <sup>69</sup> N. Balakrishnan et al, Aging Effect of 8 mol % YSZ Ceramics with Different Microstructures, *Journal of The Electrochemical Society*, 151-8 (2004) A1286-A1291
- <sup>70</sup> B. Jayasankar et al, O<sub>2</sub> electrochemistry on Pt: A unified multi-step model for oxygen reduction and oxide growth, *Electrochimica Acta* 273 (2018) 367-378
- <sup>71</sup> M. Nagata et al, Dependence of observed overvoltages on the positioning of the reference electrode on the solid electrolyte, *Solid State Ionics*, 67-3 (1994) 215-224
- <sup>72</sup> M.W. Breiter et al, Voltammetric studies of electrochemical processes at the interface Pt|YSZ between 300 and 600°C, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 434 (1997) 129-137

- <sup>73</sup> H. Pöpke et al, Oxygen reduction and oxidation at epitaxial model-type Pt(O<sub>2</sub>)/YSZ electrodes – On the role of PtO<sub>x</sub> formation on activation, passivation, and charge transfer, *Catalysis Today* 202 (2013) 12-19
- <sup>74</sup> T. S. Irvine et al. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy, *Advanced Materials* 2-3 (1990) 132-138
- <sup>75</sup> E. Murray et al. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study, *Solid State Ionics* 110, (3–4) (1998) 235-243
- <sup>76</sup> A. Battisel et al, Analysis and mitigation of the artefacts in electrochemical impedance spectroscopy due to three-electrode geometry, *Electrochimica Acta* 135 (2014) 133-138
- <sup>77</sup> Y. Hoshi et al, Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method *Journal of Power Sources* 288 (2015) 168-175
- <sup>78</sup> H. Schichlein et al, Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 875–882
- <sup>79</sup> S. Dierickx et al, How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells, *Electrochimica Acta* 355 (2020) 136764
- <sup>80</sup> A. Weber, Impedance analysis of porous electrode structures in batteries and fuel cells, *Technisches Messen* 88-1 (2021) 1–16
- <sup>81</sup> H. Schichlein et al, Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 875-882
- <sup>82</sup> R. Ramírez-Chavarría, Analysis of Impedance Spectroscopy Measurements of Biological Tissue using the Distribution of Relaxation Times Method, 10th International Conference on Biomedical Electronics and Devices, 2017
- <sup>83</sup> V.M. Janardhanan et al, Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model, *Journal of Power Sources* 178-1 (2008) 368-372
- <sup>84</sup> A. Dhanda et al, Diffusion impedance element model for the triple phase boundary, *Journal of the Electrochemical Society* 158-8 (2011) B877-B884
- <sup>85</sup> S. B. Adler et al, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *Journal of the electrochemical society*, 143-11 (1996) 3554-3564
- <sup>86</sup> C. López-Gándara, Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2012
- <sup>87</sup> J. Lee, Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications, *Journal of Materials Science* (2003) 4247-4257

## **CAPÍTOL 3. OPTIMITZACIÓ DE SENSORS D'OXIGEN PER AL CONTROL D'HUMITAT EN ENTORNS D'ALTA TEMPERATURA**

---

### **3.1 Introducció**

El principal objectiu plantejat en aquest capítol es centra en la determinació les condicions de mesura òptimes que garanteixin el correcte funcionament dels sensors en tot l'interval de concentracions de mescles requerit (des de la màxima concentració d'oxigen, al 21% fins les mescles amb menor quantitat d'oxigen i major percentatge d'humitat relativa).

Per acomplir amb aquest objectiu s'han estudiat les propietats difusores dels sensors a diferents temperatures i amb diferents atmosferes de mesura.

A partir dels resultats obtinguts, s'ha pogut dissenyar l'estructura de la zona difusora dels sensors i s'ha determinat la finestra operacional de temperatura i polarització de cel·la necessària per garantir una correcta detecció de l'oxigen en tot l'espectre composicional del gas de mesura.

L'estructura del capítol es divideix en tres blocs descrits a continuació:



- **Estudis de difusivitat dels sensors en aire**

En aquest punt s'han determinat les característiques difusives dels sensors. S'ha caracteritzat el corrent obtingut a diferents temperatures per diferents estructures de sensors. S'ha avaluat la resposta obtinguda en funció de la tensió de polarització aplicada a la cel·la amb diferents porositats en els canals de difusió i

A partir dels resultats obtinguts, s'ha determinat la mínima temperatura operacional i s'ha definit una geometria de cel·la adequada per a la detecció del 21% dO<sub>2</sub>.

- **Determinació de la finestra operacional en humitat**

A partir dels assajos realitzats a diferents concentracions d'humitat relativa s'ha definit la màxima temperatura de treball i la tensió de polarització aplicada.

- **Implementació dels paràmetres definits a la fabricació dels dispositius**

Finalment, s'ha realitzat un anàlisi del procés de fabricació dels sensors, per garantir que en la implementació industrial, els sensors fabricats acompliran les característiques definides en el disseny definit.

### **3.1.1 Antecedents**

D'acord amb l'exposat en el capítol introductori, la zona de limitació de corrent dels sensors ve determinada principalment per dos factors: la temperatura operacional del sensor i la concentració d'oxigen mesurable<sup>1</sup>; dit d'una altra manera, depèn de la resistència de la cel·la i de la difusió del gas a la zona difusora (que alhora depèn de la difusivitat de la capa porosa i la geometria de la zona difusora) tal i com es mostra a la Figura 3. 1.

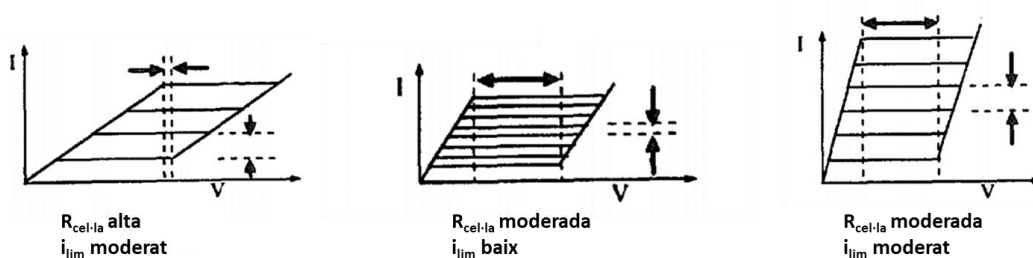


Figura 3. 1. Representació esquemàtica de les propietats dels sensors amperomètrics en funció de la resistència de cel·la i del corrent límit. Imatge adaptada de Lee et al<sup>1</sup>

La resistència de la cel·la depèn fortament de la temperatura i influeix directament a la zona no limitant del sensor. Una major resistència de cel·la fa que el sensor entri a la zona de limitació de corrent a polaritzacions més altes. La finestra de tensions aplicables que garanteixen que els sensors estiguin treballant en el règim de limitació de corrent, doncs, augmenta amb l'augment de temperatura<sup>2</sup>.

En els resultats reportats per Dietz et al<sup>3</sup> (Figura 3. 2) es pot apreciar com independentment del mecanisme difusiu, a mesura que augmenta el contingut d'oxigen present a l'atmosfera de mesura, els sensors entren en el règim de limitació de corrent a polaritzacions de cel·la més elevades. Un altre factor que es pot analitzar a partir d'aquestes corbes és el fet que la polarització necessària per entrar en el règim de limitació de corrent disminueix juntament amb el valor de corrent límit obtingut (és a dir: amb el nombre de mols d'O<sub>2</sub> presents a l'interior de la zona difusora).

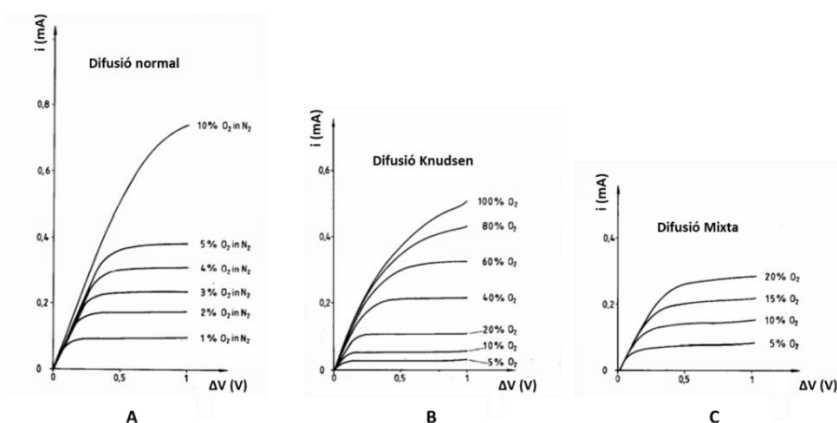


Figura 3. 2. Corbes I-V obtingudes per a diferents sensors per a diferents quantitats d'oxigen a l'atmosfera de mesura reportades per Dietz et al<sup>3</sup>

La dependència del corrent límit envers la concentració d'oxigen mesurable ve determinada per les mescles gasoses i per les propietats de la zona difusora.

El corrent límit és essencialment independent de la temperatura operacional i ve definit majoritàriament per la quantitat d'oxigen mesurable present al voltant de l'elèctrode de mesura (és a dir, en nombre de mols: una combinació del volum de gas present a l'entorn de l'elèctrode i la concentració d'oxigen del mateix). La geometria de la cavitat i del canal difusor, son els que defineixen el volum màxim del gas mesurable. El tipus de material difusor, tal i com s'exposa a López et al<sup>4</sup> pot també influenciar de forma notable a la resposta del sensor.

La variació del corrent límit amb la tensió de polarització aplicada a la cel·la, tal i com es descriu a Dietz et al<sup>3</sup> i a Garzon et al<sup>5</sup>, sovint s'associa distribucions no homogènies del gas a la superfície de l'elèctrode deguda a una asimetria de la cavitat difusora generada per la difusió de Knudsen. A Nonoyama et al<sup>6</sup> s'exposa que la resistència associada al transport de l'oxigen a l'interior del material catalític pot afectar també de forma notable a aquesta planitud de la resposta obtinguda a la zona de limitació de corrent.

Aprofundint amb la teoria exposada al capítol introductori, la difusió d'un gas a través d'un material porós es pot donar a través de dos tipus de mecanismes diferenciats pel tipus d'interacció de les molècules de gas amb les parets del porus. Es diferencia doncs el que s'anomena difusió normal i la difusió de Knudsen<sup>7,8</sup>.

La difusió normal es produeix quan les col·lisions de les molècules difusores amb les parets de porus són insignificants en comparació amb les col·lisions del gas lliure dins l'espai dels porus; és a dir, quan el diàmetre dels porus és més gran que el camí lliure mitjà de les molècules de gas. A pressió atmosfèrica, això passa a les separacions de paret superiors a 10 $\mu$ m.

En porus molt fins amb diàmetres inferiors a 0.01 $\mu$ m es produeix la difusió de Knudsen. En aquest mecanisme de difusió, la velocitat de difusió no ve determinada per les col·lisions gas-gas sinó que és la col·lisió gas-paret la que regeix la velocitat de reacció. Les molècules

s'adsorbeixen temporalment a les parets i després es desorbeixen en direccions aleatòries, generant una espècies d'efecte "resistiu".

Està generalment acceptat que el mecanisme de difusió a través d'un material porós presenta les dues contribucions descrites anteriorment. A partir de la fórmula de Bosanquet<sup>3,9</sup>, es defineix un coeficient de difusió mixt per als materials porosos amb distribucions de radis de porus d'entre 0.01-10 µm. Aquest coeficient de difusió mixt és el resultat d'ambdós contribucions i s'expressa segons l'equació (Eq 3.1)

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_N} + \frac{1}{D_K} \quad (\text{Eq 3. 1})$$

On  $D_N$  correspon al coeficient de difusió normal i  $D_K$  al coeficient de difusió Knudsen.

Aquests dos components difusius presenten diversos comportaments versus la pressió i la temperatura. A Lee et al<sup>10</sup>, es defineix un factor de proporcionalitat en funció de la temperatura per a cada tipus de difusió: la proporcionalitat entre el coeficient de difusió Knudsen ( $D_K$ ) i la temperatura presenta un factor de  $T\alpha^{-0.5}$  i el factor definit per la difusió normal ( $D_N$ ) és de  $T\alpha^{0.75}$ .

A Kato et al<sup>11</sup> es determina que la contribució Knudsen a la difusivitat total d'un sistema mixt depèn de la temperatura i de la composició dels gasos, segons mostra a la Figura 3. 3).

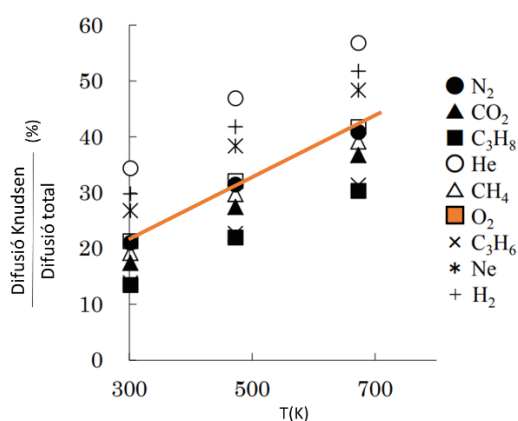


Figura 3. 3. Contribució de la difusió Knudsen a la difusivitat total en funció de la temperatura. Imatge adaptada de Kato et al<sup>11</sup>

La dependència del corrent límit amb la concentració d'oxigen presenta diferents comportaments en funció del mecanisme de difusió de l'oxigen. Les expressions de dependència reportades per diversos treballs<sup>2,3</sup> i resumides a Lee et al<sup>10,12</sup> defineixen la dependència del corrent límit obtingut amb el mecanisme de difusió Knudsen segons l'equació (Eq 3.2 )

$$I_{lim,K} = \frac{4FD_{O_2,K}^{SP}}{RTL} X_{O_2} \quad (\text{Eq 3. 2})$$

I la dependència del corrent límit obtingut amb el mecanisme de difusió normal segons l'equació (Eq 3.3 )

$$I_{lim,N} = -\frac{4FD_{O_2,N}^{SP}}{RTL} \ln (1 - X_{O_2}) \quad (\text{Eq 3. 3})$$

On F correspon a la constant de Faraday, SP és la superfície de l'elèctrode, R és la constant dels gasos universal, T és la temperatura i L és el paràmetre geomètric corresponent al gruix de la capa difusora o bé de la cavitat.

#### - Caracterització dels sensors en atmosferes amb humitat

Són diversos els mecanismes de reacció descrits per a la reacció de descomposició de l'aigua. A Helsing et al<sup>13</sup> es descriu un mecanisme d'adsorció dissociativa de l'H<sub>2</sub>O vapor a la superfície del platí per formar dos grups hidroxil tal i com s'indica a la reacció (Reac 3.1)



A Sakai et al<sup>14</sup> es descriu que aquesta mateixa reacció (Reac 3.1) podria esdevenir-se en dues fases: primer una molècula d'aigua s'uneix dèbilment com a molècula al catió de l'òxid i després es descompon formant dos grups hidroxil que resten adsorbits a la superfície de l'òxid.

A Pietrovski et al<sup>15</sup> descriuen la reacció de dissolució de l'H<sub>2</sub>O en YSZ a través d'una vacant d'oxigen i la corresponent incorporació de protons i d'oxigen a la xarxa cristal·lina.



Segons el que es descriu en aquesta referència aquesta reacció està molt desplaçada cap a l'esquerra (fins i tot a altes concentracions d' $\text{H}_2\text{O}_v$ ) i, per tant, la concentració de protons incorporats serà molt baixa en comparació amb el nombre de vacants d'oxigen. En aquest treball s'exposa que degut a aquest desplaçament de la reacció (Reac 3.2), en condicions d'humitat, l'YSZ segueix sent un excel·lent conductor iònic. Tot i aquesta apreciació, a diferència del transport d'oxigen intragranular, quan es parla del transport d'oxigen a la superfície de l'YSZ es determina que aquest segon mecanisme de transport és sensible fins i tot a petites quantitats de vapor d'aigua.

A Nanning et al <sup>16</sup>, en canvi, es descriuen diverses reaccions d'incorporació d'oxigen en conductors mixtes i es descriu la incorporació d'oxigen en atmosferes humides segons la reacció (Reac 3.3) on l' $\text{H}_2\text{O}_v$  reacciona amb una vacant iònica i un oxigen intersticial per obtenir dos grups hidroxil



Totes aquestes reaccions segueixen un comportament tipus Arrhenius, activant-se a potencials més baixos a mesura que augmenta la temperatura de treball del sensor. És d'esperar doncs que els efectes de la humitat en el gas de mesura siguin més notables a altes temperatures.

Adicionalment cal considerar que, tal i com es troba reportat a Tifeé et al<sup>17</sup>, la reacció de descomposició de l'aigua s'esdevé a tensions de polarització més baixes a mesura que disminueix la quantitat d'oxigen present a l'atmosfera de mesura tal i com es mostra a la Figura 3. 4.

En base aquests fenòmens, caldrà doncs acotar la temperatura operacional dels sensors juntament amb la zona de polaritzacions per garantir que els sensors estan treballant a la zona de limitació de corrent.

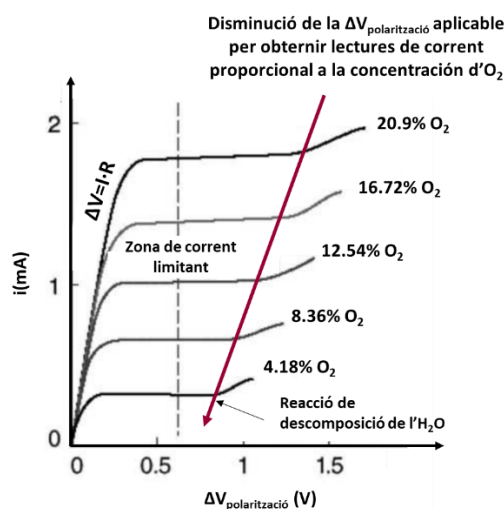


Figura 3. 4. Característiques I/V d'un sensor amperomètric d'oxigen. Identificació de l'afectació de la reacció de descomposició de l' $H_2O$  a la resposta. Imatge adaptada de Tiffée et al<sup>17</sup>

### 3.1.2 Consideracions sobre la geometria de la cel·la

A la Figura 3. 5 es pot observar la geometria de la zona difusora dels sensors estudiats, configurada per una cavitat buida i 4 canals d'entrada del gas omplerts amb un material porós. Com es pot observar, aquesta configuració presenta els diferents components difusius comentats anteriorment:

- un canal difusor porós associat amb una possible difusió mixta (composta per una combinació de difusió normal i difusió Knudsen)
- un elèctrode porós associat amb la difusió Knudsen
- una cavitat al voltant de l'elèctrode associat amb la difusió normal.

Adicionalment, cal considerar que la morfologia laminar dels materials porògens utilitzats en la fabricació dels sensors, comporta la presència de zones amb porositats molt diverses, amb un elevat gradient dimensional dins el propi porus.

Caldrà doncs determinar quin mecanisme difusiu és el que governa el comportament limitant del sensor per a poder definir una geometria de la zona difusora que garanteixi la correcta detecció de l'oxigen en tot l'interval de concentracions requerit.

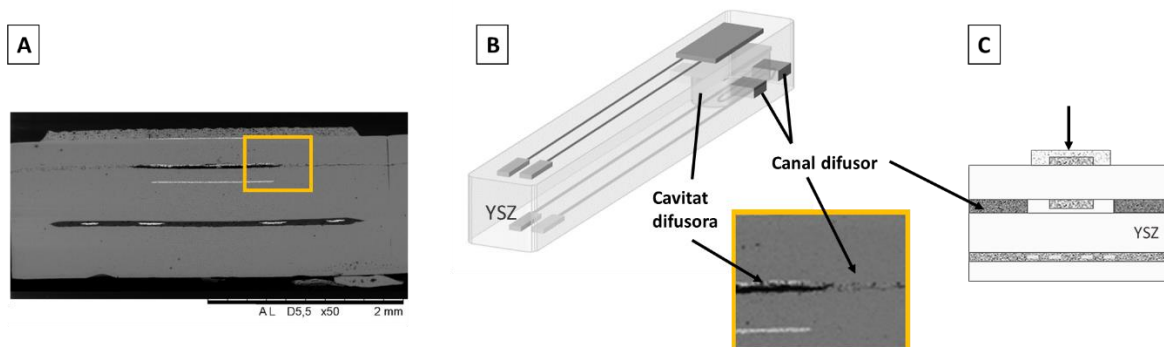


Figura 3. 5. A. Imatge SEM de la secció transversal d'un sensor mostrant la cavitat i el canal difusor. B. Ampliació de la imatge a la zona de la cavitat identificant els elements estudiats en l'estructura del sensor. C. Representació esquemàtica de la secció transversal de la cel·la

### 3.1.3 Consideracions sobre l'electrònica de control

Reprement el que s'indica en el capítol anterior quan es descriu l'electrònica de control dissenyada per a generar el senyal proporcional al contingut d'oxigen (Figura 3. 6), la tensió real aplicada a la cel·la variarà en funció de la caiguda de tensió derivada del corrent generat pel sensor a les diferents condicions de mesura d'acord amb l'equació (Eq 3.4)

$$\Delta V_{\text{polarització cel·la}} = \Delta V_{\text{aplicat}} - \Delta V_{\text{resposta}} \quad (\text{Eq 3. 4})$$

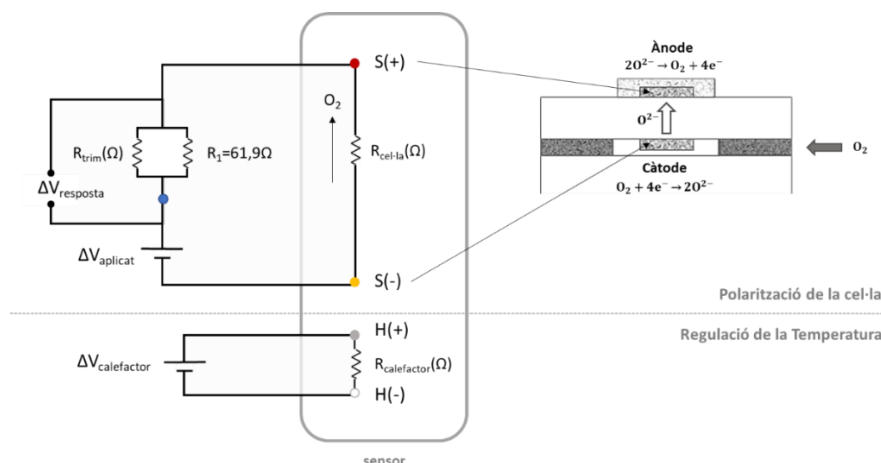


Figura 3. 6. Esquema elèctric utilitzat

A la Figura 3. 7 es mostra l'increment de la tensió aplicada a la cel·la amb l'augment de la humitat relativa present a l'atmosfera de mesura. Es pot observar com la mínima tensió



aplicada al sistema correspon a les lectures realitzades a baixes temperatures i baixes concentracions d'humiditat relativa.

Aquesta diferència entre la tensió aplicada al sistema de mesura i la tensió de polarització aplicada a la cel·la, anirà disminuint juntament amb la disminució del corrent límit (és a dir, juntament amb la disminució del contingut d'O<sub>2</sub> present a la mescla de mesura).

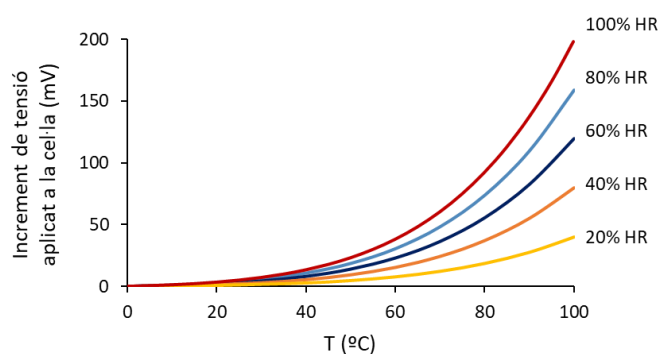


Figura 3. 7. Variació de la tensió aplicada a la cel·la en funció del contingut d'humiditat a diferents temperatures

Degut a aquesta diferència de tensions aplicades a la cel·la i juntament amb el requeriment de detecció de quantitats elevades d'oxigen, serà necessari avaluar la planitud de la zona de limitació de corrent i estudiar l'afectació de la geometria de la zona difusora a aquesta característica.

### 3.2 Anàlisi elèctrica de la difusió d'oxigen en els sensors

Per determinar les característiques de difusió dels sensors, s'ha analitzat la limitació de corrent obtingut versus la temperatura en aire. S'ha estudiat també l'afectació de la geometria de la cavitat difusora a la resposta obtinguda. Posteriorment s'ha avaluat la resposta amb mescles sintètiques O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

### 3.2.1 Influència de la geometria de la zona difusora a la resposta dels sensor

Un dels principals reptes plantejats inicialment en aquest treball és el d'assolir la màxima resolució per a un sensor que detecti alts continguts d'oxigen (corresponents al 21% d'O<sub>2</sub> en les mesures realitzades en aire) i també pugui mesurar baixos continguts d'oxigen en condicions d'altas concentracions d'humitat. El 21% d'O<sub>2</sub> mesurable es troba fora de la zona de detecció usual d'aquest tipus de sensors (que no solen treballar a concentracions superiors al 8% d'O<sub>2</sub>). Segons el que s'indicava anteriorment (Figura 3. 2) a mesura que augmenta el contingut d'oxigen present a l'atmosfera de mesura, els sensors entren en el règim de limitació de corrent a polaritzacions de cel·la més elevades i de la mateixa manera, per atmosferes amb el mateix contingut d'O<sub>2</sub>, la polarització necessària per entrar en el règim de limitació de corrent augmenta també juntament amb l'augment del corrent límit corrent (és a dir: amb el nombre de molts d'O<sub>2</sub> presents a l'interior de la zona difusora). Per aquests dos motius, caldrà definir una geometria de la zona difusora adequada per a treballar en atmosferes de fins el 21% d'O<sub>2</sub>.

Tal i com s'ha indicat en el capítol anterior, la diferència tèrmica que poden presentar els sensors quan la regulació de la temperatura operacional es fa aplicant una tensió constant al circuit calefactor (com en el cas de l'electrònica de control estudiada) pot arribar als 350°C.

En un primer estudi, s'ha avaluat la resposta obtinguda en aire a diferents temperatures operacionals (entre 590°C i 900°C) per a un sensor amb un corrent límit d'aproximadament 7.5mA (Figura 3. 8). L'estudi s'ha realitzat per a diferents tensions de polarització de cel·la a partir de les cronoamperometries descrites anteriorment al capítol 2.

Amb els valors de corrent límit obtinguts i els paràmetres geomètrics de la cel·la, s'han ajustat les corbes a partir de l'equació reportada per López et al<sup>18</sup>, presentada al capítol introductori (Eq 3. 5).

$$V = I \cdot R + \frac{k_B T}{4e} \ln \frac{n_{O_2, REF}}{n_{O_2, MEAS} - \left( I \cdot \frac{L}{4eSD} \right)} \quad (\text{Eq 3.5})$$

On R correspon a la resistència de la cel·la,  $k_B$  és la constant de Boltzmann,  $e$  és la càrrega de l'electró,  $T$  la temperatura,  $n_{O_2, REF}$  correspon a la concentració d'oxigen a l'electrode exterior,  $n_{O_2, MEAS}$  correspon a la concentració d'oxigen present a l'electrode interior,  $L$  és la longitud de la capa difusora,  $D$  correspon al coeficient de difusió i  $S$  és la superfície de l'electròlit.

L'ajust de les corbes experimentals obtingut per a cada temperatura amb les calculades teòricament es mostren a la Figura 3. 8. La desviació respecte el model teòric validat per López et al<sup>18</sup> pot venir determinada per dos factors:

- 1- Les altes concentracions d'oxigen mesurades.
- 2- La diferent geometria de la zona difusora dels sensors estudiats.

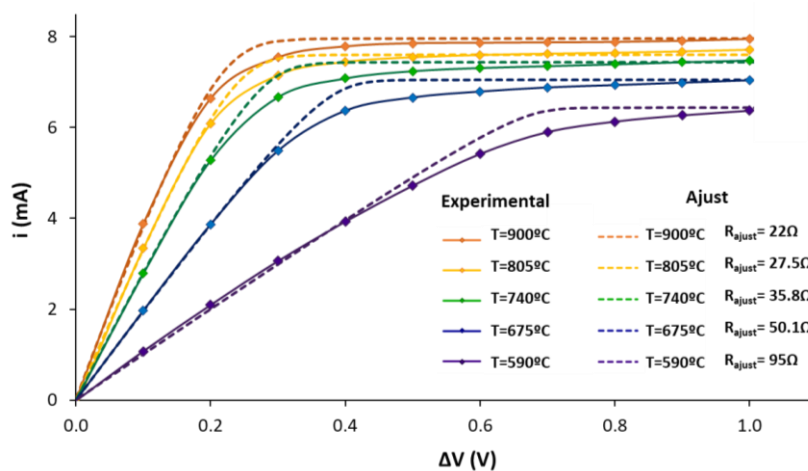


Figura 3. 8. Valors  $I/V$  a diferents tensions de cel·la aplicades en un sensor amb un gruix de difusor de  $80\mu\text{m}$  i una àrea d'electrodes d' $6.4\text{mm}^2$  entre  $590^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ . Les línies discontinues corresponen a l'ajust a partir de l'equació (Eq 3.5)<sup>18</sup>

Qualitativament, es pot observar com a  $T=590^\circ\text{C}$ , la resistència de cel·la encara és massa elevada i el sistema presenta un comportament òhmic en un interval molt ampli de tensions aplicades. A mesura que va augmentant la temperatura operacional, la resistència de la cel·la va disminuint progressivament i el sensor ja entra en règim de limitació de corrent a les polaritzacions estudiades. A  $T=675^\circ\text{C}$  es considera que el sensor encara no

està treballant en un règim prou limitant ja que, tot i que el sistema assoleix la limitació de corrent, ho fa a polaritzacions bastant elevades. Per a temperatures superiors a  $T > 740^{\circ}\text{C}$  i aproximadament a partir de  $\Delta V_{\text{polarització}} = 0.4\text{V}$ , es pot considerar que el sensor ja ofereix una lectura de corrent limitant adequada.

Aquestes consideracions però, s'han d'analitzar juntament amb el corrent límit que presenta el sensor (en aquest cas d'estudi aproximadament  $7.5\text{mA}$ ), ja que com es mencionava amb anterioritat, a mesura que augmenta la quantitat d'oxigen mesurable és necessari aplicar una tensió de polarització més elevada al sistema per garantir una correcta limitació del corrent dels sensors. Per acotar la temperatura de treball i poder definir una resistència de cel·la adequada caldrà alhora definir el corrent màxim que puguin presentar els sensors per garantir que al 21% d' $\text{O}_2$  està treballant en el règim limitant.

A la Figura 3. 8, es pot apreciar com el corrent límit observat no presenta un valor constant sinó que augmenta lleugerament juntament amb l'augment de la polarització aplicada a la cel·la per a totes les temperatures estudiades. Tal i com s'indicava anteriorment, aquest efecte es troba relacionat en diversos treballs amb la difusió Knudsen<sup>3,5,6</sup>.

Per caracteritzar el comportament de la zona difusora dels sensor estudiats, s'ha realitzat un estudi comparatiu del corrent límit obtingut per a diferents temperatures i posteriorment s'ha analitzat la resposta obtinguda per a diferents geometries de la cavitat i del canal difusor amb diferents concentracions d'oxigen. Els resultats presentats en aquest estudi han permès definir una temperatura mínima de treball i dissenyar la geometria de la zona difusora tal que garanteixi una lectura correcta dels sensors en aire.

Per estudiar les característiques difusives dels sensors s'ha estudiat la dependència dels coeficients de difusió obtinguts a diferents temperatures i per diferents geometries de cel·la. S'ha analitzat comparativament la resposta obtinguda per sensors amb diferents gruixos de canals difusors serigrafiats i utilitzant diferents materials porogens.

Els valors calculats dels coeficients de difusió a partir de l'ajust dels resultats experimentals obtinguts amb l'equació presentada per López et al<sup>18</sup> (Eq 3.5) s'han comparat amb els valors

obtinguts a partir del càlcul del coeficient de difusió segons l'equació (Eq 3.6) usualment utilitzada en diversos estudis de difusivitat de gasos a través de capes poroses<sup>17,18,19</sup>.

$$I_{lim} = \frac{4eDS}{L} n_{O_2} \quad (\text{Eq 3.6})$$

On D correspon a la difusió de l'oxigen a través de la capa porosa, S és la secció de l'electròlit, L correspon al gruix de la capa porosa i  $n_{O_2}$  és la quantitat d'oxigen mesurable (en molècules).

A la Figura 3.9 es presenten els factors de proporcionalitat obtinguts. D'acord amb el que s'ha descrit anteriorment i amb el que es troba reportat a Lee et al<sup>10</sup>, la proporcionalitat entre el coeficient de difusió Knudsen ( $D_K$ ) i la temperatura presenta un factor de  $T\alpha^{-0.5}$  i el factor definit per la difusió normal ( $D_N$ ) és de  $T\alpha^{0.75}$ . Es pot observar com el factor de proporcionalitat obtingut per als dos ajustos realitzats és molt proper al definit per la difusió tipus Knudsen. A partir d'aquests resultats, doncs es pot assumir que la difusió Knudsen és la que determina les propietats difusives del sensor.

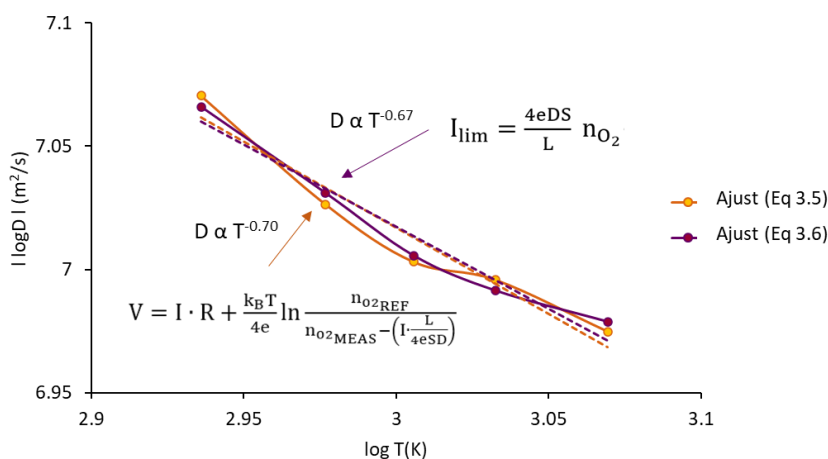


Figura 3.9. Comparativa dels coeficients de difusió calculats a partir de les equacions (Eq 3.5) i (Eq 3.6) i representació del factor de proporcionalitat obtingut envers la temperatura

Tal i com s'ha comentat, la difusió Knudsen es relaciona directament amb l'elèctrode i la contribució de la capa de difusió<sup>3,5,6</sup>. Per tal de determinar quin és el paràmetre que afecta majoritàriament al comportament difusiu del sistema s'ha analitzat el corrent obtingut a diferents gruixos de canal difusor.

A la Figura 3. 10 es pot observar la relació obtinguda entre el corrent límit dels sensors i el gruix dels canals difusors serigrafiats. A partir d'aquest resultat, es demostra que el corrent límit dels sensors ve fonamentalment determinat per les característiques dels canals difusors.

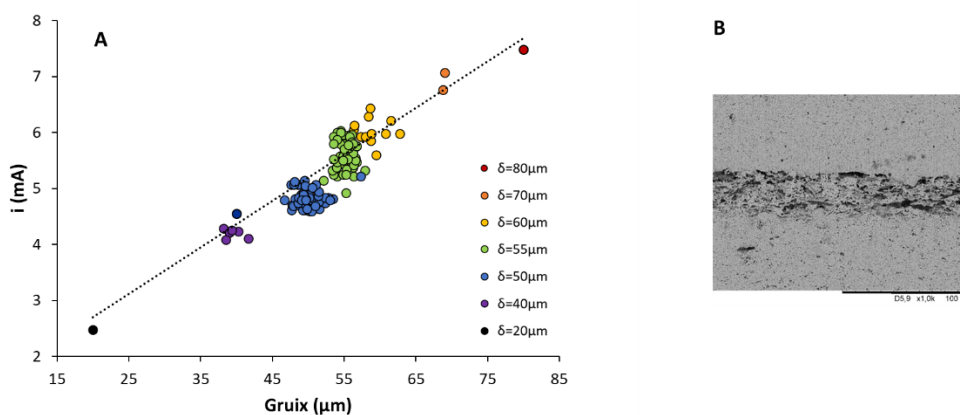


Figura 3. 10.A. Variació en el corrent límit obtingut en funció del gruix serigrafiat per als sensors treballant a una temperatura operacional de  $T=780^{\circ}\text{C}$  i amb una polarització de cel·la aplicada de 0.45V. Cada color representa els valors obtinguts en un mateix procés de serigrafia. B. Imatge SEM de la secció transversal d'un canal difusor on es pot observar la morfologia de la porositat dels sensors estudiats.

Un cop determinat que són les propietats del canal difusor les que dominen el comportament limitant del sensor, s'ha procedit a avaluar el valor del corrent límit obtingut en funció de la tensió de polarització de la cel·la per a sensors amb diferents característiques de canals difusors. Per estudiar aquest fenomen i l'afectació que té a l'estructura dels sensors fabricats, s'ha avaluat la resposta obtinguda amb tres porositats diferents. En aquest cas, per intentar controlar la morfologia de la porositat generada en comptes d'utilitzar un material porogen basat en carbó (d'estructura laminar), s'ha avaluat la resposta obtinguda per un material porogen obtingut a partir del cremat de partícules esfèriques de poliacrilat (Techpolymer MBX8 Sekisui Plastics) amb una mida de partícula de  $d_{50}=8\mu\text{m}$ . S'han preparat diverses tintes de serigrafia amb diferents proporcions YSZ-Techpolymer. Els gruixos serigrafiats s'han mantingut constants a  $40\mu\text{m}$ . A la Figura 3. 11 es mostren les imatges superficials i transversals obtingudes per la tinta més porosa i per la menys porosa de les estudiades.

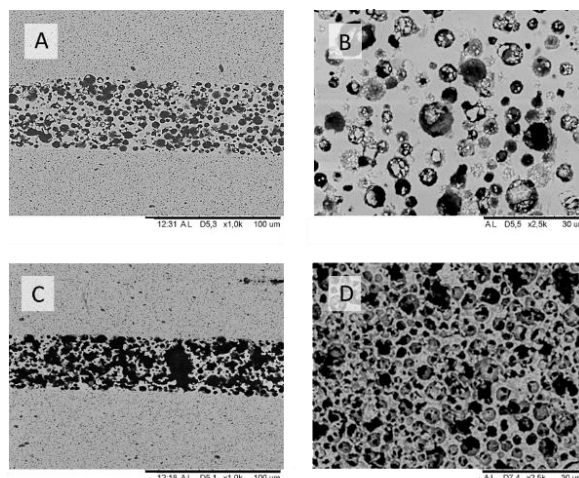


Figura 3. 11. Imatges transversals (A i C) i superficials (B i D) de dues capes fabricades amb diferents percentatges de porositat amb esferes de  $8\mu\text{m}$

S'ha caracteritzat a  $850^{\circ}\text{C}$  el corrent límit dels sensors i s'ha avaluat la desviació obtinguda respecte les corbes teòriques calculades a partir de l'equació (Eq 3.5).

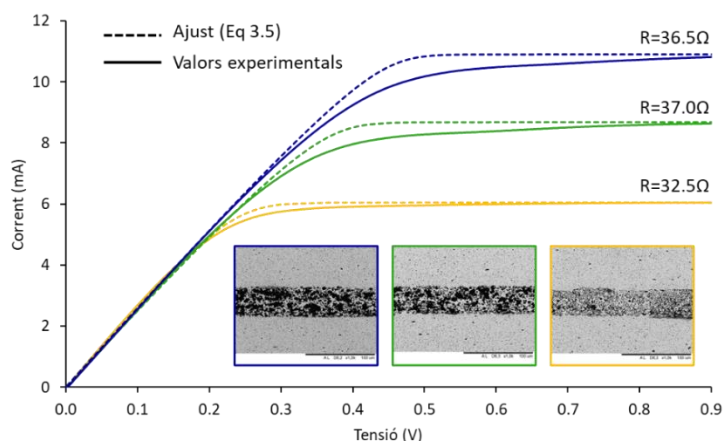


Figura 3. 12. Anàlisi I/V de la desviació de la planitud de la zona lineal en funció del grau de porositat de 3 capes diferents amb gruixos constants de  $40\mu\text{m}$  i amb els sensor treballant a una temperatura operacional de  $850^{\circ}\text{C}$ . La línia contínua correspon als valors experimentals i la línia discontinua correspon als valors obtinguts a partir de l'ajust amb l'equació (Eq 3.5)

Comparant les diferents corbes obtingudes s'evidencia que a mesura que augmenta la porositat de la capa, augmenta també la desviació del corrent amb l'augment de la tensió aplicada a la cel·la juntament amb el valor de corrent límit obtingut. A partir d'aquests resultats, es defineix un corrent màxim dels sensors de  $6\text{mA}$  i una tensió mínima de polarització de la cel·la de  $\Delta V_{\text{polarització}}=0.3\text{V}$ . Per corrents límit superiors ( $>6\text{mA}$ ) o tensions

de polarització inferiors ( $<0.3V$ ), es considera que els sensors ja no presenten una lectura del corrent limitant suficientment estable en aire.

Un cop determinat el corrent màxim que garanteix la correcta detecció del contingut d' $O_2$  en aire, posteriorment, s'ha analitzat l'afectació de la morfologia de la capa porosa a la planitud obtinguda en la zona de limitació de corrent. S'ha comparat la resposta obtinguda per a les dues morfologies de capa estudiades: una amb la capa formulada amb les esferes de  $8\mu m$  sacrificial i l'altra amb la capa porosa utilitzada fins el moment basada en un material sacrificial de grafit. Les mostres s'han fabricat per tal de tenir dos sensors amb valors de corrent límit comparables. A la Figura 3. 13 es presenten els resultats obtinguts i es pot observar com la desviació del corrent límit amb la polarització de la cel·la és pràcticament la mateixa. Essent lleugerament inferior la desviació del senyal l'obtingut per al material porogen esfèric, no es considera suficientment significativa la diferència en el comportament observat com per justificar un canvi en l'estructura dels sensors. Es defineix doncs, d'acord amb els resultats presentats a la Figura 3. 10 (on es mostra la correlació entre el gruix serigrafiat i el corrent obtingut pel material difusor tipus grafitic ), un gruix de  $50\mu m$  dels canals difusors per garantir un corrent límit d'entre 4 i 6mA.

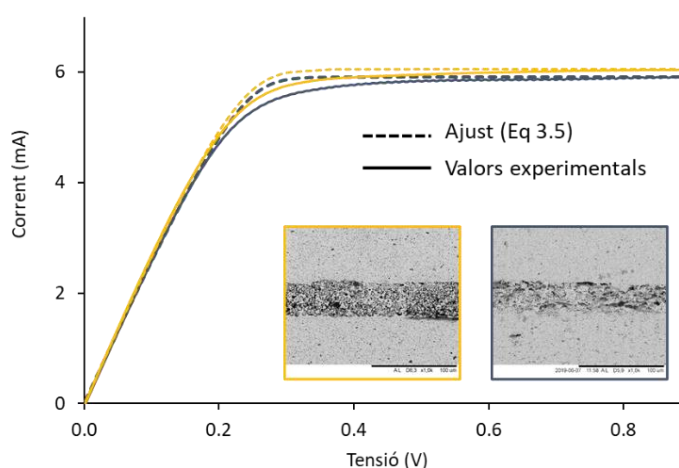


Figura 3. 13. Anàlisi I/V de la desviació de la planitud de la zona lineal en funció del tipus de porositat. En groc es mostra la resposta obtinguda pels sensors amb un canal difusor fabricat a partir de les partícules esfèriques de  $8\mu m$  i en gris la resposta obtinguda per als difusors laminars obtinguts amb un material grafitic com a porogen.



### 3.2.2 Caracterització dels sensors amb mescles sintètiques O<sub>2</sub>- N<sub>2</sub>

S'ha avaluat el corrent límit obtingut entre el 21% i el 0.5% d'O<sub>2</sub> a diferents temperatures i amb diferents gruixos serigrafiats als canals difusors aplicant una tensió de polarització a la cel·la de mesura de 0.45V. S'ha escollit aquest valor mínim de concentració d'O<sub>2</sub> en base les especificacions de resolució dels controladors de flux instal·lats en el banc de mesura per garantir que la composició de la mescla de gasosa és correcta. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3. 14.

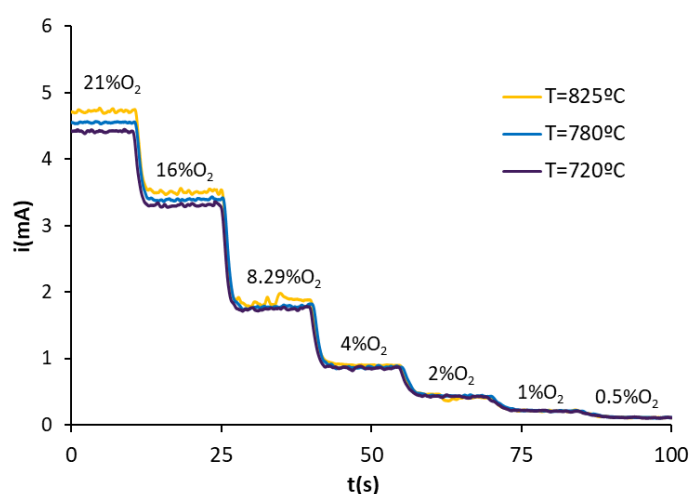


Figura 3. 14. Corrent en funció del contingut d'oxigen present a la mescla per diferents temperatures amb un potencial d'activació aplicat a la cel·la de 0.45V.

A partir dels valors obtinguts s'ha analitzat la linealitat de la resposta. Amb el mateix procediment experimental s'ha estudiat també la resposta obtinguda en funció de la geometria del canal difusor. Es pot comprovar la linealitat de la resposta obtinguda en totes les condicions de mesura a la Figura 3. 15 per als dos experiments realitzats. Es demostra a partir dels resultats obtinguts que el corrent límit és essencialment independent de la temperatura operacional i ve definit majoritàriament per la quantitat d'oxigen mesurable present al voltant de l'elèctrode de mesura.

La relació de dependència del corrent límit obtingut amb el percentatge d'oxigen present a l'atmosfera de mesura confirma altre cop que el mecanisme difusiu del sistema correspon a la difusió de Knudsen d'acord amb l'equació (Eq 3.2).

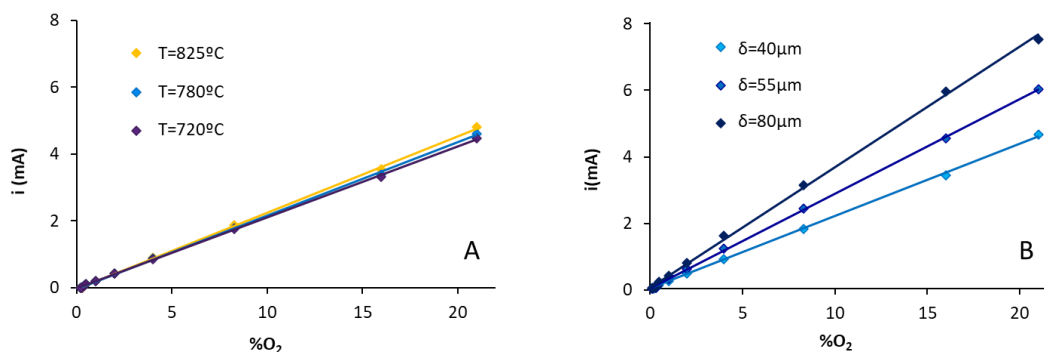


Figura 3. 15. Avaluació de la linealitat de la resposta en funció del contingut d'oxigen present a la mescla amb una tensió de polarització aplicada a la cel.la de 0.45V. A. Valors mitjans obtinguts a diferents temperatures. B. Valors mitjans obtinguts a T=780°C amb diferents gruixos de canal difusor serigrafiats.

Posteriorment s'ha avaluat la resposta obtinguda pels diferents percentatges d'oxigen estudiats aplicant diferents tensions de polarització aplicada a la cel·la. A la Figura 3. 16 es mostren els resultats obtinguts. D'acord amb el comportament esperat, la planitud de la zona limitant augmenta a mesura que disminueix el percentatge d'oxigen present a l'atmosfera de mesura (és a dir: el corrent caracteritzat).

Es pot observar també com a mesura que disminueix el contingut d'oxigen, a altes tensions de polarització (entorn a 0.9V), el sistema mostra valors de corrent superiors a l'esperat. Es pot observar com aquest comportament es va accentuant per les concentracions més baixes estudiades, essent notable per valors amb concentracions d'oxigen inferiors a l'1.5% d'O<sub>2</sub>. Tal i com s'exposa Tifféé et al<sup>17</sup>, quan s'augmenta significativament el voltatge aplicat a la zona de limitació de corrent (on la concentració d'oxigen al voltant de l'elèctrode es troba entorn a zero) i en atmosferes que no continguin ni CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O, l'oxigen necessari per mantenir l'electroneutralitat del sistema pot ser extret de la reducció de l'YSZ.

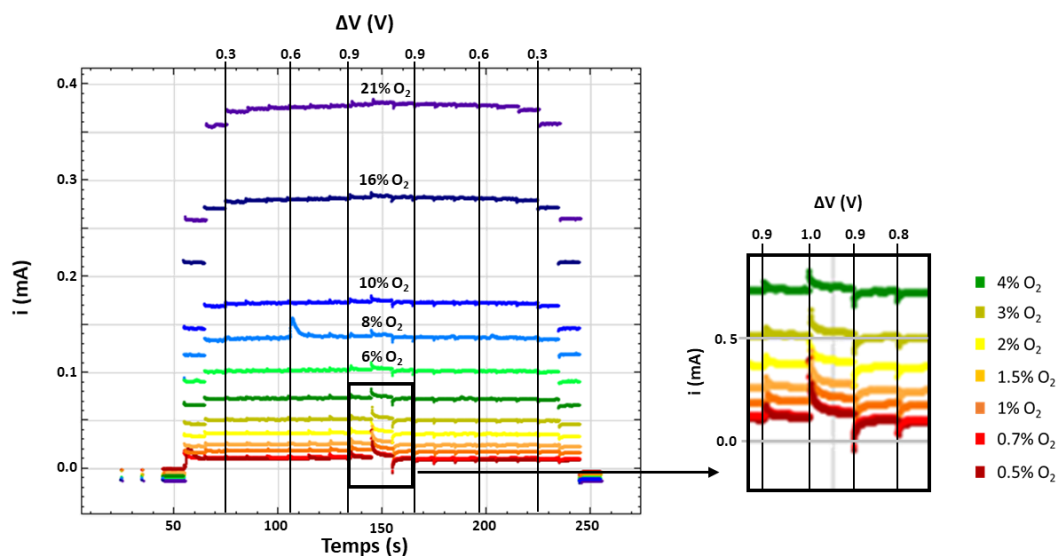


Figura 3. 16. Valors de corrent límit obtinguts a diferents tensions aplicades a la cel·la a  $T=950^{\circ}\text{C}$  en aire.

Aquest augment del corrent caracteritzat a altes tensions de polarització de la cel·la s'associa doncs a la reducció de l'YSZ.

En l'aplicació estudiada, les atmosferes de treball en les que estarà sotmès el sensor aquesta reacció no es produirà, ja que quan el contingut d'oxigen disminueix ho fa degut a l'augment d'humitat relativa i, per tant, el sistema a altes tensions aplicades entrarà en el règim reactiu de descomposició de l'aigua.

### 3.3 Determinació del rang de mesura d'humitat

El primer estudi realitzat s'ha centrat en la variació de la resposta dels sensors en entorns humits a diferents temperatures operacionals. Les temperatures estudiades van des de  $660^{\circ}\text{C}$  fins a  $975^{\circ}\text{C}$ . A aquestes temperatures, s'ha estudiat la variació del corrent límit en funció del potencial de polarització aplicat a la cel·la de mesura a una temperatura a l'interior de la cambra climàtica de  $90^{\circ}\text{C}$  i humitats relatives de 0%, 20% i 35%.

En tots els casos, el percentatge equivalent d'oxigen calculat per a cadascuna de les mesclures estudiades, s'ha obtingut a partir dels valors calculats segons l'equació (Eq 3.7) prèviament presentada al capítol introductor i considerant una pressió total de  $1013\text{mbar}^{20}$ .

$$p_s(T_{eC}) = 6.107 \cdot 10^{7.5 \left( \frac{T}{237.3+T} \right)} \quad (\text{Eq 3. 7})$$

A aquesta temperatura ambiental (90°C), els percentatges d'oxigen presents a cada atmosfera d'estudi són del 21%, 18.1% i 15.9% respectivament. A la Figura 3. 17 es mostren els resultats obtinguts. Tal i com es pot observar, a mesura que augmenta el contingut d'humitat, el senyal de limitació de corrent obtingut a altes tensions de polarització entra en un nou règim reactiu on el corrent augmenta linealment amb el potencial aplicat. L'activació d'aquesta nova reacció genera un corrent addicional provinent de la reacció del descomposició o *cracking* de l'H<sub>2</sub>O<sup>17</sup> i fa que el sensor ja no presenti una bona correlació entre la resposta i el contingut d'oxigen.

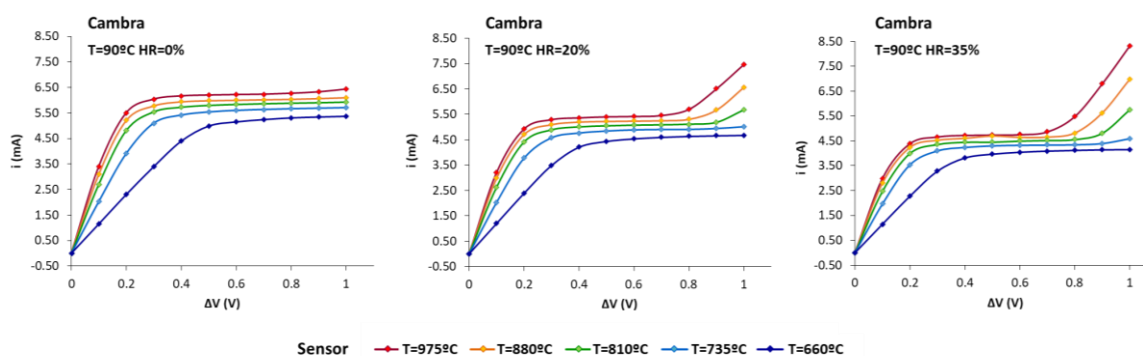


Figura 3. 17. Valors I/V obtinguts per un sensor treballant entre 660-975°C dins la càmera climàtica, amb una temperatura ambient de 90°C i diferents condicions d'humitat relativa (0-20 i 35%).

En els resultats presentats a la Figura 3. 17 s'observa com la presència d'H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> i l'augment de la temperatura operacional dels sensors afecten dramàticament a la resposta, fent entrar aquest nou règim reactiu a tensions de polarització que poden arribar a ésser de 0.7V per a les mesures realitzades a la temperatura operacional més elevada (T=975°C). Analitzant comparativament els gràfics mostrats a la Figura 3. 17, es pot observar com a mesura que augmenta la temperatura operacional dels sensors i el contingut d'humitat, l'interval de polaritzacions de cel·la en les que el sensor treballa en la zona de limitació de corrent es veu cada cop més reduïda.

En concordança amb el que es troba descrit en altres treballs analitzats, la tensió a partir de la qual comença aquesta reacció paral·lela disminueix a mesura que augmenta la

concentració del nou gas reactiu (que va acompanyat alhora d'una disminució de la concentració d'oxigen)<sup>17</sup>. En el cas particular d'aquest estudi, les tensions de polarització a partir de les quals apareix aquest efecte, són significativament més baixes a les reportades en aquests treballs mencionats. Aquest fet pot venir justificat per les altes concentracions d'humitat que s'estan mesurant, que són molt més elevades que les mesures reportades en treballs anteriors.

Caldrà doncs revisar les condicions òptimes de mesura definides en base als resultats obtinguts en aire i a partir de mescules sintètiques O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> ja que, justament les condicions de mesura òptimes definides per obtenir una major planitud de la zona de limitació de corrent (altes temperatures i altes tensions de polarització), són les més desfavorables quan la mesura es realitza en presència d'humitat.

S'ha dissenyat un segon experiment que permeti acotar a partir de quina temperatura i tensió de polarització apareix aquest nou règim operacional del sensor i poder definir millor les condicions òptimes de mesura. Aquest segon experiment s'ha realitzat també a l'interior de la cambra climàtica, treballant a les concentracions d'humitat i temperatura ambiental el més altes possible i amb un sensor amb una temperatura operacional de 810°C. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3. 18.

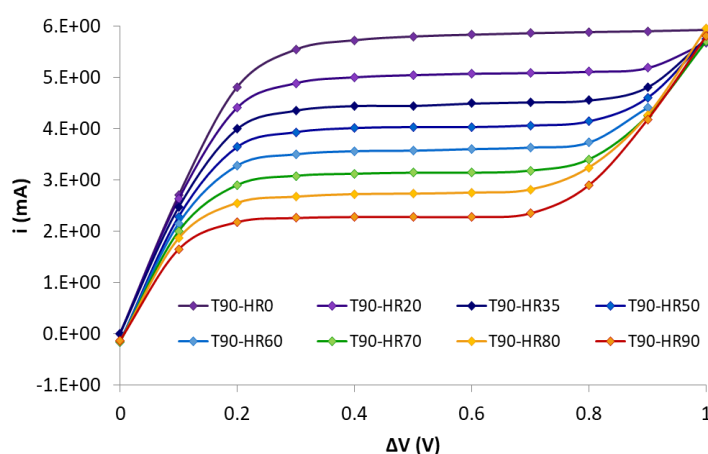


Figura 3. 18. Valors I/V obtinguts a T=90°C i diferents valors d'humitat relativa (0-20-35-40-50-60-70-80 i 90%HR) a una temperatura operacional de T=810°C en funció del potencial de polarització aplicat a la cel·la.

A partir dels valors de corrent obtinguts, s'ha calculat la caiguda de tensió corresponent a l'aplicació final. La Figura 3. 19 mostra la resposta calculada per a les diferents tensions de polarització aplicades a la cel·la. Es pot observar com la màxima tensió de polarització aplicable és 0.7V (tensió fins la qual convergeixen totes les mesures). A tensions superiors es pot observar com el sistema es desvia de la linearitat desitjada.

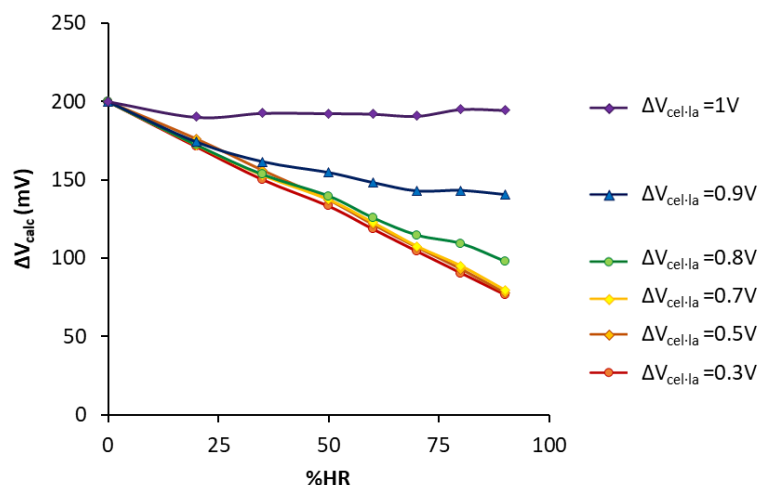


Figura 3. 19. Valors equivalents de tensió calculats a partir del senyal de corrent obtingut amb una temperatura operacional de 810°C en aire per a diferents tensions de polarització de la cel·la ( $\Delta V_{calc}$ ) i amb diferents condicions d'humitat relativa a T=90°C.

En base a tots els resultats exposats amb anterioritat, per tant, hi ha dues condicions límit de mesura que caldrà considerar per a la definició dels paràmetres de l'electrònica de control.

- 1- Lectures en aire: Les condicions més desfavorables de mesura són les lectures en aire, on la polarització de la cel·la és la mínima i cal garantir que el sensor està treballant en condicions de limitació de corrent. A partir dels resultats obtinguts en apartats anteriors d'aquest capítol, les mesures realitzades en aire han permès definir una temperatura mínima operacional de 750°C, una geometria de la cavitat difusora adequada amb un gruix de 50µm i una tensió de polarització mínima de la cel·la de 0.3V.
- 2- Lectures amb alts continguts d'humitat: A mesura que el contingut d'humitat augmenta, el màxim potencial aplicable a la cel·la disminueix, degut a que el sensor

comença a reaccionar amb la humitat de l'ambient (falsejant així la lectura de proporcionalitat corrent-concentració d'oxigen). En les mesures realitzades a l'interior de la càmera climàtica les condicions de màxima temperatura ambiental i màxim percentatge d'humitat han estat 90°C al 90% d'humitat relativa. En aquestes condicions, el màxim potencial aplicable es trobava entorn a 0.7V. Caldrà re-validar aquest valor per a les condicions de temperatura-humitat que falten: és adir, entre  $90 < T < 100^{\circ}\text{C}$  i  $90 < \% \text{HR} < 100\%$ .

Per analitzar la disminució esperada en la zona de limitació de corrent s'ha caracteritzat la resposta obtinguda a  $T=90^{\circ}\text{C}$  i  $\text{HR}=90\%$  (7.9% d' $\text{O}_2$  equivalent) a diferents temperatures operacionals ( $T=700, 750$  i  $800^{\circ}\text{C}$ ). A la Figura 3. 20, es presenten els resultats obtinguts juntament amb les tendències de comportament esperades a temperatures operacionals dels sensors més elevades. A partir d'aquesta figura, es pot veure com la polarització a 0.7V pot comprometre la resposta obtinguda a les atmosferes amb concentracions d'humitat més elevades.

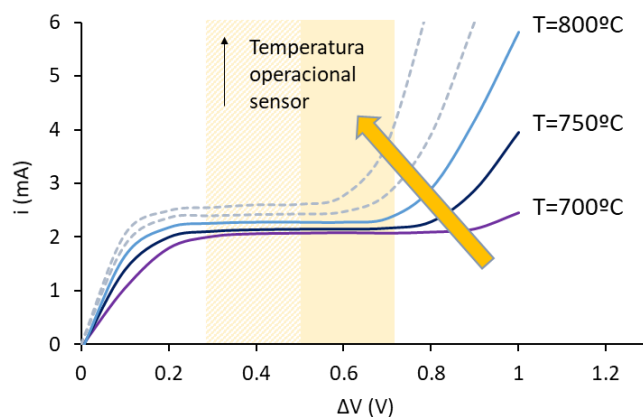


Figura 3. 20. Valors de  $i/V$  obtinguts a  $T=90^{\circ}\text{C}$  i  $\text{HR}=90\%$  a diferents temperatures operacionals. Les línies en gris discontinu indiquen la tendència esperada de l'evolució del senyal a temperatures més elevades. En groc, es troba identificat l'interval de polarització de la cel·la quan es polaritza el sistema a 0.7V (groc fosc) i 0.5V (groc clar).

Segons les especificacions de la càmera climàtica de la qual es disposa per a la realització dels experiments, aquesta només pot arribar a un 95% d'humitat relativa en tot l'interval de temperatures. Cal considerar també que els sensors a l'interior de la càmera del forn treballaran amb una petita sobrepressió. Aquests dos motius condueixen a que l'estudi de

les condicions màximes aplicables (màxima temperatura de treball i màxima polarització de cel·la) per les concentracions més altes d'humitat (temperatures superiors a 95°C i amb % d'humitat relativa també superiors al 95%), s'hagi seguit estudiant directament a través de l'aplicació final, en les condicions reals de treball.

Els resultats obtinguts es mostraran a continuació; on s'avalua la resposta obtinguda en un entorn d'aplicació real.

### **3.3.1 Mesures en condicions de treball**

En les dades reportades en aquest apartat s'utilitza l'electrònica de control definida al capítol anterior. La polarització aplicada, per tant, farà referència a l'aplicada a tot el sistema (no només a la cel·la). En aquest estudi, la polarització real aplicada a la cel·la serà variable, seguint el comportament descrit a l'apartat introductori d'aquest capítol (Figura 3. 7.)

Els primers assajos s'han realitzat aplicant una tensió de polarització de 0.7V en el sistema i a una temperatura operacional de 980°C. Aquests paràmetres s'han escollit per tal de poder acotar la màxima temperatura de treball dels sensors en les condicions de polarització més altes, que són les que oferiran una millor resposta del sensor en les mesures en aire.

Concretament i com a dades addicionals, el sensor estudiat presentava un corrent límit en aire de 5mA i una resistència de cel·la caracteritzada en 25Ω per aquesta temperatura operacional. Els valors de tensió resposta obtinguts ( $\Delta V_{\text{resposta}}$ ) tal i com s'indicava al capítol 2, corresponen a la caiguda de tensió mesurada

La Figura 3. 21 mostra els valors de tensió resposta per a un sensor a diferents temperatures ambientals (T=60, 80, 99 i 140°C) i en diferents condicions d'humitat relativa (HR=0, 25, 50, 75 i 100%).



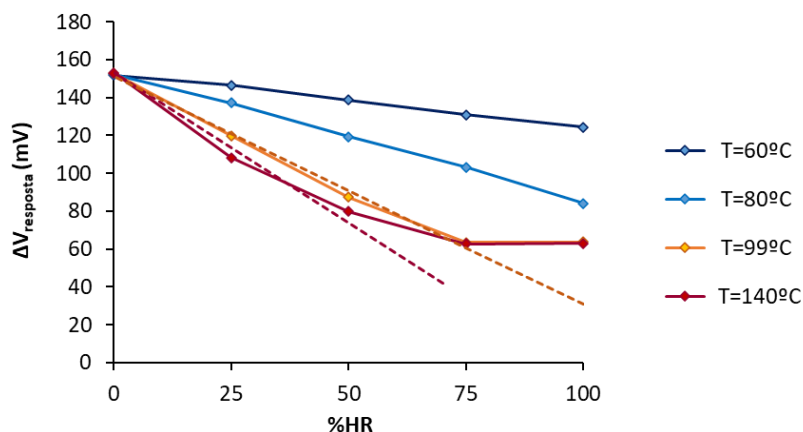


Figura 3. 21. Valors de tensió resposta obtinguts per un sensor amb una temperatura operacional de 980°C en aplicar una polarització de 0.7V al sistema

A les temperatures ambientals més baixes (a  $T=60$  i  $80^{\circ}\text{C}$ , on el percentatge d'humitat relativa és més baix), el sensor presenta una resposta lineal versus al percentatge d'humitat present a la cambra de mesura. En les mesures realitzades a temperatures superiors, es pot observar com la resposta obtinguda a altes concentracions d'humitat, es desvia de la linearitat esperada; concretament a partir de  $T=99^{\circ}\text{C}$ , es pot observar com la mesura obtinguda del sensor al 100% d'humitat relativa, presenta una valor molt més alt de l'esperat, coincident amb l'obtingut a temperatures més elevades ( $T=140^{\circ}\text{C}$ ). Amb aquestes condicions de mesura, el sensor ja no està mesurant únicament el contingut d'oxigen i no pot discretitzar els valors corresponents a les concentracions d'humitat relativa més altes. Analitzant comparativament les dades presentades a la Figura 3. 20 i la Figura 3. 21 és d'esperar que aquest canvi brusc en la resposta obtinguda, vingui determinat per la reacció de descomposició de l'aigua i aparegui per a les condicions ambientals més exigents dins els paràmetres operacionals que s'han fixat (és a dir: a 0.7V de tensió de polarització aplicada sistema i una temperatura de treball entorn a  $980^{\circ}\text{C}$ ).

S'ha confirmat aquest raonament amb un segon experiment realitzat a la mateixa temperatura operacional però aplicant una tensió de polarització de 0.5V al sistema. En aquest estudi s'ha avaluat comparativament la resposta obtinguda a dues temperatures de treball diferents del sensor ( $T=980^{\circ}\text{C}$  i  $T=780^{\circ}\text{C}$ ) amb la finalitat de caracteritzar tot l'interval operacional dels sensors. La diferència observada en la  $\Delta V_{\text{resposta}}$  és deguda als

diferents paràmetres de càlcul de la resistència de tall dels sensors (Eq 2.5), que per al sensor caracteritzat a  $T=980^{\circ}\text{C}$  es va ajustar a  $150\text{mV}$  i per al sensor caracteritzat a  $T=780^{\circ}\text{C}$  es va ajustar als  $200\text{mV}$  finals definits.

Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3. 22. Es pot observar com amb la nova polarització definida a  $0.5\text{V}$ , el sensor genera un senyal proporcional a l'oxigen en les condicions de temperatura i d'humitat relativa que abans mostrava saturació de la senyal.

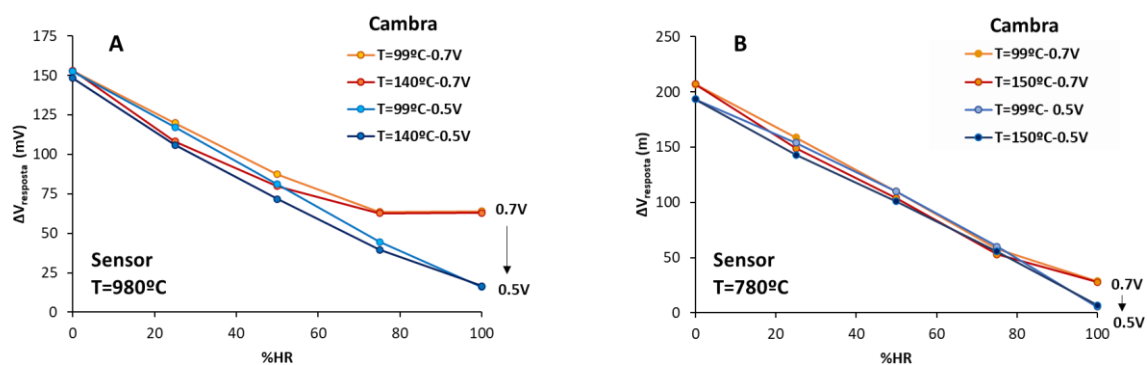


Figura 3. 22. Resposta obtinguda en condicions de saturació a dues polaritzacions diferents ( $0.5\text{V}$  i  $0.7\text{V}$ ). A. Per a un sensor amb una temperatura operacional de  $T=980$  i a  $T=99$  i  $T=140^{\circ}\text{C}$  de temperatura de la cambra de mesura. B. Per a un sensor amb una temperatura operacional de  $T=780$  i a  $T=99$  i  $T=150^{\circ}\text{C}$  de temperatura de la cambra de mesura

A partir d'aquests resultats obtinguts es demostra que aplicant els  $0.5\text{V}$  als sistema, el sensor pot generar un senyal proporcional al contingut d'oxigen en les condicions de màximes concentracions d'humitat. Aquesta polarització del sistema es correspon amb una polarització de la cel·la de  $0.3\text{V}$ , la mínima definida a partir dels resultats obtinguts en aire.

Per consolidar els resultats obtinguts, s'han realitzat mesures per aquestes dues temperatures operacionals dels sensors en tot l'espectre d'atmosferes de mesura

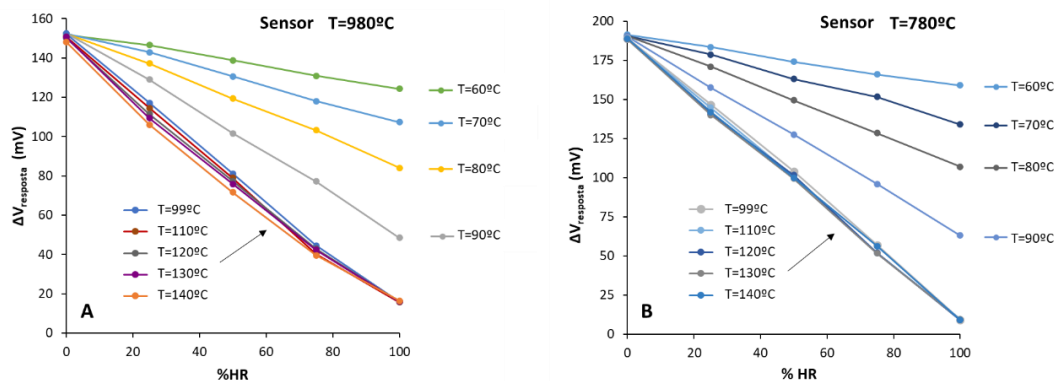


Figura 3. 23. Mesures obtingudes en diferents condicions ambientals a l’interior del forn per a dues temperatures operacionals diferents del sensor. A. T=980°C i B. T=780°C

Per a poder avaluar la resposta versus el contingut d’oxigen, s’han recalculat els % d’O<sub>2</sub> presents a cada mescla assajada i s’ha presentat la correlació ΔV-%O<sub>2</sub> a la Figura 3. 24. Es mostra la correlació entre la tensió resposta obtinguda i el contingut d’O<sub>2</sub> present a l’atmosfera de mesura per a les dues temperatures assajades. Es pot observar com per a tots dos sensors, la resposta presenta un comportament lineal en tot l’espectre de detecció exceptuant la mesura obtinguda a T=99°C realitzada amb una temperatura operacional del sensor de T=980°C. Aquest punt es pot observar com es desvia de la linealitat. Per aquesta mesura, la temperatura operacional del sensor és massa alta i a 0.5V el sensors pot estar ja entrant en el domini reactiu de la descomposició de l’aigua. Degut a la impossibilitat de disminuir més la tensió aplicada (ja que llavors la desviació de la lectura en aire seria massa elevada), s’ha realitzat un últim experiment per determinar la temperatura màxima operacional dels sensors.

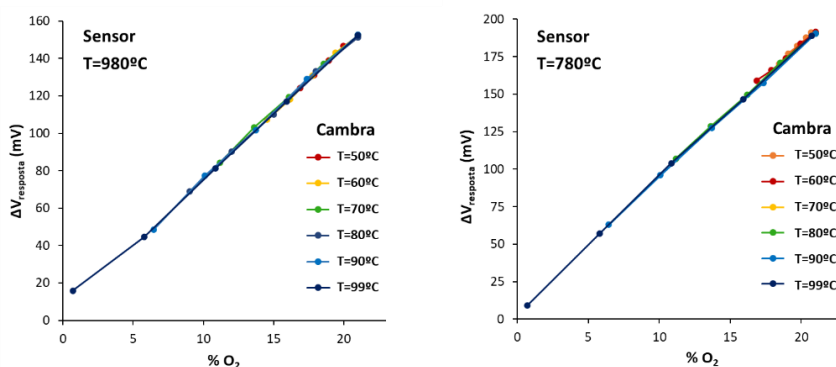


Figura 3. 24. Correlació de la resposta obtinguda en funció del percentatge d’oxigen equivalent calculat per a dues temperatures operacionals diferents del sensor. A. T=980°C i B. T=780°C

Per definir la màxima temperatura operacional s'ha avaluat la resposta d'un sensor que presentés corrents límits més elevades (de 5.95mA) a diferents condicions ambientals, diferents temperatures operacionals entre 600 i 950°C aplicant una tensió de polarització fixa al sistema de 0.5V. Els resultats es presenten a la Figura 3. 25. En base aquests resultats presentats i, centrant el focus de l'estudi en les condicions ambientals on el contingut d'humitat és més elevat, s'ha avaluat l'evolució de la resposta obtinguda. A T=90°C i en condicions de saturació, es pot observar com el sensor presenta una resposta lineal en tot l'interval de temperatures operacionals aplicades. Quan ens centrem en l'anàlisi de la resposta obtinguda a 150°C i també en condicions de saturació, es pot observar com la resposta presenta una petita deriva, augmentant lleugerament la tensió llegida a mesura que augmenta també la temperatura operacional del sensor. Es pot observar com a partir de 950°C l'increment observat en la mesura comença a augmentar significativament. A partir d'aquests resultats, es fixa doncs la temperatura màxima operacional dels sensors en T=950°C.

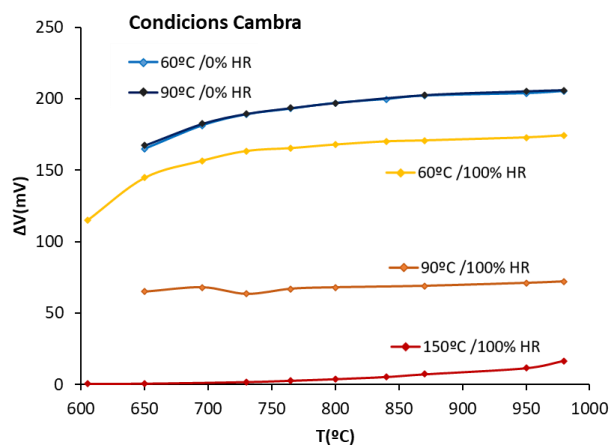


Figura 3. 25. Variació de la resposta obtinguda per a un sensor treballant a diferents temperatures i amb diferents condicions ambientals a l'interior de la càmera de mesura.

En base a tots els resultats reportats amb anterioritat, s'ha determinat una temperatura operacional òptima de  $800 < T < 850$ °C. La temperatura mínima fixada, tal i com s'ha anat esmentant al llarg del capítol, s'ha fixat en T=750°C. A partir d'aquests últims resultats experimentals obtinguts directament a l'interior de la càmera de mesura, s'ha pogut definir

la temperatura màxima de treball: fixada en 950°C. La tensió de polarització que garanteix la linealitat en tot l'interval de concentracions mesurables es defineix en 0.5V. Aquestes condicions de mesura s'han validat per a sensors amb un corrent màxim definit de 6mA (corrent màxim definit en els estudis realitzats en aire).

### 3.4 Implementació dels paràmetres definits a la fabricació dels dispositius

En base als resultats obtinguts al capítol 2 i als requeriments concrets definits en aquest mateix capítol, s'ha estudiat la variabilitat dels sensors obtinguda en diverses fabricacions.

#### - Estudi de les temperatures operacionals resultants

Per a les temperatures operacionals definides ( $750 < T < 950^{\circ}\text{C}$ ) i amb una polarització constant aplicada als sensors de 9.5V, les resistències de l'element calefactor amb les quals s'ha de treballar es troben entre  $2.5 < R < 3.5 \Omega$ .

Taula 3. 1. Correlació entre els valors de resistència del circuit calefactor i les temperatures operacionals dels sensors en aplicar una tensió constant al circuit de 9.5V

$R_{\text{circuit calefactor}} (\Omega)$	3.5	3	2.5
$T_{\text{sensor encapsulat}} (^{\circ}\text{C})$	775	800	950

S'ha analitzat la variabilitat de les resistències obtingudes en una població de 514 sensors i es pot observar com els sensors fabricats es troben dins d'aquests límits.

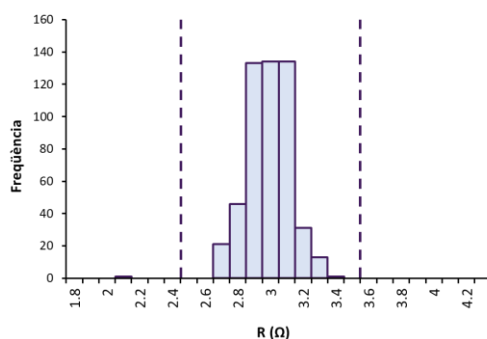


Figura 3. 26. Distribució dels valors de resistència del circuit calefactor dels sensors fabricats

### - Canal difusor

S'ha avaluat la resposta obtinguda per una població de sensors amb un gruix de serigrafia objectiu de  $50\mu\text{m}$  (valor definit per garantir un corrent límit d'entre 4-6mA). Els valors de distribució de corrent es mostren a la Figura 3. 27. Es pot observar com tots els sensors fabricats presenten valors de corrent dins l'interval de treball definit.

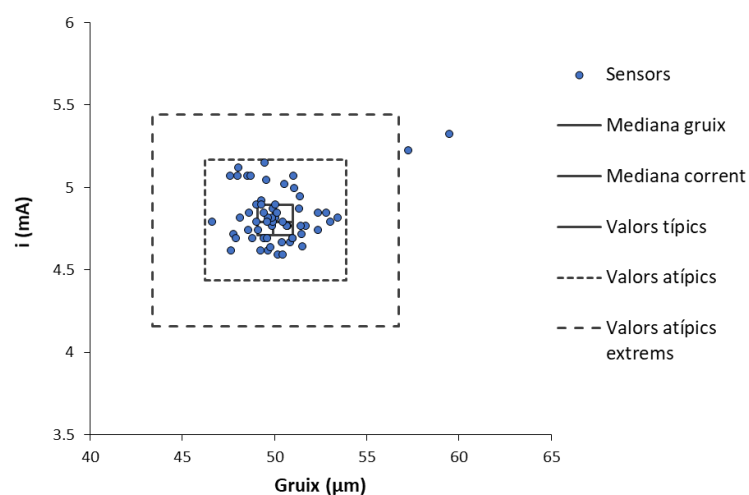


Figura 3. 27. Variabilitat del corrent caracteritzat en aire en funció del gruix caracteritzat en el procés de serigrafia pels sensors fabricats amb un gruix objectiu de  $50\mu\text{m}$

Amb aquests resultats queda doncs demostrada per una banda la viabilitat de la utilització dels sensors amperomètrics estudiats per a la detecció d'alts continguts d'humitat amb l'electrònica de control proposada i, per altra banda, la capacitat del procés de fabricació que assegura que tots els sensors estaran treballant en les condicions de temperatura definides i que presentaran valors de corrent dins els límits establerts.

### 3.5 Conclusions

A partir de la caracterització del comportament difusiu dels sensors s'ha pogut observar com a mesura que disminueix la porositat del material del canal difusor i el valor de corrent límit caracteritzat, la desviació observada en el corrent límit respecte la tensió de polarització aplicada a la cel·la disminueix. S'ha observat també com la morfologia del porus no és tant determinant en aquesta característica.

Amb els resultats obtinguts s'ha determinat un interval de temperatures operacionals d'entre  $750^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$ , definint  $T=800^{\circ}\text{C}$  la temperatura òptima de mesura.

S'ha definit la tensió de polarització del sistema a partir de l'electrònica de control proposada en 0.5V.

S'ha pogut establir una correlació entre els gruixos serigrafiats dels canals difusors i el corrent límit obtingut. S'ha definit una geometria de la zona difusora tal que els sensor ofereixin un corrent límit màxim de 6mA, definit per garantir la lectura correcta en aire ( $21\% \text{O}_2$  amb una polarització aplicada al sistema de  $\Delta V=0.5\text{V}$ ).

Amb els resultats presentats, queda doncs demostrada la viabilitat de la utilització dels sensors ceràmics d'oxigen per a la detecció de l'oxigen en atmosferes humides amb l'electrònica de control proposada.

### 3.6 Referències

- <sup>1</sup> J. Lee et al, Limiting current and wide range air/fuel ratio sensors using the same YSZ-A 1203 layers as electrolyte and diffusion barrier, *Sensors and Actuators B* 35-36 (1996) 278-284
- <sup>2</sup> T. Usui et al, Gas Polarographic Oxygen Sensor Using an Oxygen/Zirconia Electrolyte, *Journal of the electrochemical society*, 136-2 (1989) 534-542
- <sup>3</sup> H. Dietz et al, Gas-diffusion-controlled solid-electrolyte oxygen sensors, *Solid State Ionics* 6 (1982) 175-183
- <sup>4</sup> C. López-Gándara et al, Modeling and optimization of diffusive layers in potentiometric and amperometric electrochemical gas sensors, *Procedia Engineering* 47 (2012) 1295-1298
- <sup>5</sup> F. Garzon et al, Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors, *Sensors and Actuators B* 50 (1998) 125–130
- <sup>6</sup> N. Nonoyama et al, Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 158-4 (2011) B416-B423
- <sup>7</sup> W. C. Maskel et al, Inorganic solid state chemically sensitive devices: electrochemical oxygen gas sensors *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 20 (1987) 1156-1168
- <sup>8</sup> R. Ramamoorthy et al, Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 4271-4282
- <sup>9</sup> M. A. Tadbir et al, An analytical relationship for calculating the effective diffusivity of micro-porous layers, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 10242-10250
- <sup>10</sup> J. Lee, Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications, *Journal of Materials Science* (2003) 4247-4257
- <sup>11</sup> S. Kato et al, A Study of the Gas Diffusion Mechanism in a Simulated Washcoat Layer Based on Experimentally Measured Effective Gas Diffusivity, *R%D Review of Toyota CRDL*, 47 (2016) 15-21
- <sup>12</sup> J. Lee et al, Oxygen sensing characteristics of limiting current-type sensors with microstructural and structural variations in diffusion barrier, *Materials Letters* 26 (1996) 27-33



- <sup>13</sup> B. Hellsing et al, Kinetics of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum, *Journal of Catalysis* 132-10 (1991) 210-228
- <sup>14</sup> N. Sakai et al, Effect of Water on Oxygen Transport Properties on Electrolyte Surface in SOFCs I. Surface Reaction Mechanism of Oxygen Isotope Exchange on Solid Oxide Electrolytes, *Journal of the electrochemical society* 150 (2003) A689–A694
- <sup>15</sup> M. J. Pietrowski et al, Oxygen Isotope Transport Properties of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) in O<sub>2</sub>-and H<sub>2</sub>O-Containing Atmospheres, *Fuel Cells* 13 (2013) 673–681
- <sup>16</sup> A. Nenning et al, Water-Induced Decoupling of Tracer and Electrochemical Oxygen Exchange Kinetics on Mixed Conducting Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016) 2826-2831
- <sup>17</sup> E. Ivers-Tiffée et al, Principles of solid-state oxygen sensors for lean combustion gas control, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 807–814
- <sup>18</sup> C.López-Gándara et al, A model of the behavior of the limiting current oxygen sensors, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 432-438
- <sup>19</sup> G. Sakai et al, Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor, *Sensors and Actuators B* 80 (2001) 125-131
- <sup>20</sup> *Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation*, ISBN 978-92-63-100085- I.10-8

## **CAPÍTOL 4. APROXIMACIÓ ELECTROQUÍMICA A LA DEGRADACIÓ DELS SENSORS EN ENTORNS D'HUMITAT**

---

### **4.1 Introducció**

Els experiments realitzats en aquest capítol s'han dissenyat amb la finalitat de caracteritzar l'envelliment dels sensors en condicions d'humitat. Aquest estudi s'ha realitzat fonamentalment a partir de la correlació dels corrents límit caracteritzats amb les respostes obtingudes mitjançant espectroscòpia d'impedància (EIS).

Per acomplir amb aquesta finalitat, primerament s'ha estudiat la resposta obtinguda per als sensors nous en les diferents condicions de treball. S'han analitzat els resultats obtinguts en aire a diferents temperatures i s'ha avaluat comparativament la resposta obtinguda per a diferents concentracions d'oxigen en atmosferes amb i sense humitat. Les mesures han permès aïllar les contribucions dels diversos elements electroquímics a la resposta EIS.

A partir de la informació extreta en aquest primer bloc, s'ha pogut analitzar posteriorment l'origen i els efectes de degradació generats per la humitat, podent relacionar la pèrdua del senyal observat amb els fenòmens de desactivació dels sensors.

#### 4.1.1 Antecedents

El fenomen de desactivació dels elèctrodes Pt-YSZ sovint es troba vinculat a la formació de l'òxid de platí. La formació d'aquesta capa passiva d'òxid pot estendre's de la superfície del platí cap als punts triples de l'elèctrode (TPB), afectant directament al rendiment dels sensors.

Si bé el sistema Pt(O<sub>2</sub>)/YSZ és un del més estudiats en les últimes dècades, les alteracions als TPBs dels elèctrodes (degudes a processos d'envelliment o degudes a l'aplicació de diversos tractaments electroquímics) així com els processos de formació de l'òxid de platí i la possible influència de la formació d'aquest òxid en la cinètica electròdica es troben encara sota estudi<sup>1</sup>.

##### - La formació de l'òxid de platí

A Helsing et al<sup>2</sup>, es descriu que la disposició de les diferents molècules adsorbides a la superfície del platí (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>v</sub>) és aleatòria i l'adsorció és competitiva, de manera que les espècies presents a l'atmosfera de treball coexisteixen adsorbides a la superfície dels elèctrodes.

A través del mecanisme d'adsorció dissociativa de l'H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> a la superfície del platí, una molècula d'H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> pot reaccionar formant dos grups hidroxil que romanen adsorbits a la superfície del platí, restant activitat catalítica a l'elèctrode (Reac 4.1)<sup>3</sup>.



Aquests adsorbats (Pt-OH) es troben alhora descrits a Jayasankar et al<sup>4</sup> com a precursors de la formació d'òxids de platí. En el treball realitzat per Luo et al<sup>5</sup>, es diferencien dos mecanismes d'oxidació dels materials catalítics del grup del platí; es defineix la formació

via electroquímica (afavorida per la presència d'humitat entorn de l'elèctrode de mesura) i la via química que s'activa tèrmicament i en aquest cas no es veu modificada per la presència d'aigua.

Tal i com es descriu a Horlein et al<sup>6</sup>, els òxids de platí es formen a temperatures elevades a partir d'espècies d'oxigen adsorbit.

Cal doncs esperar que la desactivació amb el temps dels elèctrodes en condicions d'altres concentracions d'humitat s'acceleri degut a aquestes reaccions.

En l'estudi realitzat per Pöpke et al<sup>7,8</sup> s'identifiquen diferents regions susceptibles a patir l'oxidació del platí. Aquestes regions apareixen alhora descrites en diversos treballs realitzats per altres autors<sup>9</sup> i es descriuen a continuació:

- Interfase Pt/O<sub>2</sub>: Aquesta interfase actua com a una (pseudo)capacitat basada en el mecanisme d'adsorció/desorció de l'oxigen.
- A la TPB Pt/O<sub>2</sub>/YSZ: en aquest punt es genera un corrent faràdic corresponent a la generació d'ions O<sup>2-</sup> que s'incorporen a l'YSZ des de la fase gas. La formació i descomposició de l'òxid de platí en aquesta interfase, genera una activació o desactivació de la reacció oxidoreductiva de l'oxigen<sup>10</sup>.
- A la superfície del Platí (Pt/O<sub>2</sub>): En aquesta interfase, l'oxigen adsorbit reacciona a la superfície del platí formant l'òxid de platí (PtO<sub>x</sub>). La formació d'aquest òxid de platí impedeix la difusió superficial de l'oxigen adsorbit, impedit que aquest arribi a un TPB on podria finalitzar la reacció.

A Farkas et al<sup>11</sup>, es contrasten els resultats de simulacions teòriques amb experimentals demostrant que l'oxidació del platí es produeix en diferents plans de simetria del platí.

- **L'adsorció de les molècules d'aigua a la superfície del platí**

D'acord amb el que s'exposa a Ryll et al<sup>12</sup>, està generalment acceptat que el transport d'oxigen no es dona l'interior dels grans del platí sinó que ho fa a través de la seva superfície. La difusió de l'oxigen adsorbit, estarà doncs condicionada per l'adsorció d'altres

espècies a la superfície del platí. En diversos treballs on s'estudia l'afectació de la humitat en sistemes Pt/YSZ, es determina que l'augment de la resistència caracteritzada en elèctrodes Pt/YSZ en entorns humits és deguda l'adsorció de les molècules d'aigua a la superfície del platí, que impedeixen la difusió de l'oxigen adsorbit dificultant els processos de transport de la superfície del material catalític fins els punts triples<sup>3, 13, 14</sup>.

Els estudis presentats en aquest capítol, s'han realitzat seguint amb el mètode experimental desenvolupat en diversos treballs on s'utilitza l'espectroscòpia d'impedàncies per la caracterització dels processos electroquímics involucrats en la reacció oxidoreductiva de l'oxigen.

Als treballs realitzats per Zheng et al<sup>15,16</sup> es recopilen i es defineixen diversos factors de proporcionalitat entre la pressió parcial d'oxigen i les resistències obtingudes a partir de la integració de la resposta EIS. En aquests treballs, s'estudien els diferents camins de reacció de la reacció oxidoreductiva de l'oxigen en elèctrodes porosos de Pt-YSZ<sup>15</sup> i elèctrodes densos Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>16</sup> a partir de la comparació dels factors de proporcionalitat obtinguts a diferents pressions parcials d'oxigen segons es mostra a la Taula 4. 1.

Taula 4. 1. Valors de l'exponent  $|n|$  en valor absolut per  $p_{O_2}^n$  extrets de la literatura<sup>16 17, 18</sup>

Exponent $ n $	Procés limitant
0.25	Transferència de càrrega a la TPB
0.375	Transferència de càrrega després de la difusió a la interfase elèctrode-electròlit
0.5	Difusió de l'oxigen adsorbit en el Pt
0.75	Co-limitació de difusió i adsorció
1	Adsorció o difusió del gas

La comparació de les proporcionalitats obtingudes per als diferents components RC obtinguts amb aquests valors reportats a la bibliografia han permès relacionar les transicions observades amb els fenòmens fisicoquímics responsables de les mateixes.

Seguint amb la teoria exposada a Cruz-Manzo et al<sup>19</sup> (on s'estudien els efectes de difusió de l'oxigen a partir de mesures realitzades a 2 elèctrodes), es defineix una impedància del càtode formada per la impedància associada al material catalític  $Z_{CCL}$  (*cathode catalyst*

layer) i una impedància corresponent a la capa de difusió del gas  $Z_{GDL}$  (*gas diffusion layer*) segons l'equació (Eq 4.1)

$$Z_{Càtode} = Z_{CCL} + Z_{GDL} \quad (\text{Eq 4. 1})$$

I defineix la impedància de la cel·la sencera segons l'equació (Eq 4.2) com la suma de les contribucions del connexionat (associades a contribucions inductives molt significatives a altes freqüències:  $Lj\omega$ ), la resistència de l'electròlit ( $R_{el}$ ) i la pròpia resistència del càtode anteriorment definida a l'equació (Eq 4.2)

$$Z_{cel.la} = Lj\omega + R_{el} + Z_{Càtode} \quad (\text{Eq 4. 2})$$

Aquestes premisses seran les utilitzades com a base per a la interpretació dels resultats obtinguts en aquesta tesi. Tot i la importància quantitativa del terme inductiu caracteritzat en algunes mesures, qualitativament no té relació amb l'electroquímica del sistema estudiat i la seva representació gràfica a l'eix  $-Z''(\Omega)$  resta detall a la representació gràfica de les figures. Per aquest motiu els valors d'impedància obtinguts a les mesures a 2 elèctrodes quantificats a freqüències de  $10^6$ - $10^5$ Hz (associades a la inductància generada pel connexionat dels sensors) s'han extret de les representacions obtingudes<sup>19</sup>.

## 4.2 Espectroscòpia d'impedància de sensors no degradats

En aquest punt s'han realitzat diverses mesures d'espectroscòpia d'impedància (EIS) per tal de caracteritzar la resistència de la cel·la i poder determinar quins elements del sensor estan dominant el seu comportament a cada situació experimental plantejada. S'han realitzat mesures en les diferents condicions operacionals amb la finalitat d'aïllar les contribucions de cada component electroquímicament actiu a la resposta i poder-lo associar als elements del sensor i a les etapes reactives.

Tal i com s'indicava en el capítol 2, les condicions de mesura s'han escollit per intentar observar el màxim de transicions entre 1MHz i 0.04Hz, amb una amplitud de senyal de 0.01V de sobrepotencial aplicat.

#### 4.2.1 Interpretació fisicoquímica

En una primera anàlisi, s'ha avaluat la resposta obtinguda en aire entre  $575 < T < 920^{\circ}\text{C}$ . S'ha realitzat una anàlisi comparativa de la resposta obtinguda a 2 elèctrodes amb la resposta obtinguda en les mesures realitzades amb una configuració de 3 elèctrodes.

D'acord amb el l'exposat al capítol 2, la configuració de la cel·la de treball aparentment no té la geometria adequada per a estudiar el sistema mitjançant una configuració de 3 elèctrodes, ja que el posicionament de l'elèctrode de referència no garanteix una distribució homogènia del corrent generat en aquesta configuració de mesura. Degut a aquest fet; en aquest estudi, les mesures a 3 elèctrodes s'han realitzat com a mesures de suport, per tal de poder observar qualitativament el comportament de cada elèctrode i correlacionar les tendències observades en les diferents contribucions RC caracteritzades en les mesures a 2 elèctrodes. Per poder determinar si les mesures a 3 elèctrodes han alterat l'electroquímica del sistema, després de mesurar individualment cada elèctrode, s'ha realitzat una última mesura a 2 elèctrodes, aplicant la seqüència descrita a continuació:

- 1- Mesura a 2 elèctrodes de la cel·la amperomètrica
- 2- Mesura a 3 elèctrodes amb S(+) com a elèctrode de treball (WE)
- 3- Mesura a 3 elèctrodes amb S(-) com a elèctrode de treball (WE)
- 4- Repetició Mesura 1 (2 elèctrodes- cel·la amperomètrica)

Per cada temperatura assajada s'han comparat les mesures inicials i finals obtingudes a 2 elèctrodes per tal de poder avaluar si en el transcurs de les mesures realitzades, s'ha alterat l'electroquímica del sistema i confirmar que no hi hagi hagut una variació significativa tant de la temperatura com de les condicions de treball en el transcurs de tota la seqüència de mesures.

A la Figura 4. 1 s'identifiquen els elèctrodes de treball (A) i es mostra com a exemple una comparativa obtinguda entre les mesures realitzades en les configuracions de 2 i 3 elèctrodes a  $T=660^{\circ}\text{C}$  (B).

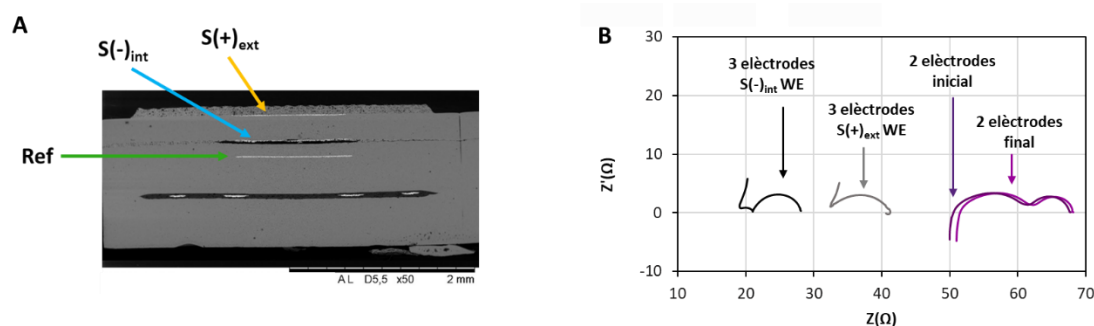


Figura 4. 1.A. Identificació dels elèctrodes de treball. B. Exemple de la seqüència de mesures obtinguda a  $T=660^{\circ}\text{C}$  en aire

Tal i com s'ha comentat anteriorment els valors d'impedància obtinguts a freqüències de  $10^6$ - $10^5$ Hz associades a la inductància generada pel connexionat dels sensors s'han extret de les representacions presentades per poder oferir una millor representació gràfica dels resultats obtinguts<sup>19</sup>.

A la Figura 4. 2 es mostren amb detall les representacions Nyquist de les respostes obtingudes. Es pot apreciar com les corbes caracteritzades a l'inici i al final de la seqüència de mesures se solapen pràcticament en totes les temperatures de treball amb les mesures obtingudes al final de la seqüència. Es pot observar també com la morfologia dels arcs és la mateixa a l'inici i al final de cada mesura. Es pot assumir doncs que no s'ha alterat l'electroquímica del sistema en el transcurs de les mesures realitzades.

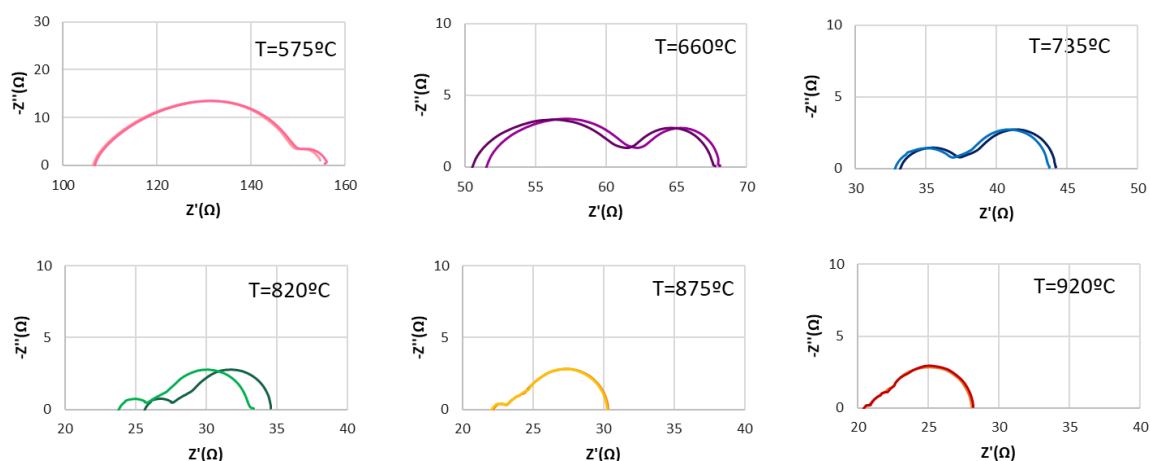


Figura 4. 2. Resposta obtinguda de la mesura de la cel·la amperomètrica a 2 elèctrodes a diferents temperatures en aire. A cada temperatura es mostra la resposta obtinguda abans i després de la seqüència de mesura definida.



Per avaluar l'estabilitat tèrmica en el transcurs de totes les mesures, s'ha analitzat la diferència de resistència llegida a altes freqüències (associada directament a la resistència de l'electròlit).

La diferència més gran quantificada a altes freqüències entre les mesures inicial i final correspon a un 8% de desviació per a la lectura a  $T=820^{\circ}\text{C}$ . En base als estudis de temperatura exposats al capítol 2, aquesta desviació en la resistència de l'electròlit ( $R_{el}$ ) quantificada, equivaldria a una desviació tèrmica d'entre 20 i  $30^{\circ}\text{C}$ .

S'assumeix doncs en base a aquests resultats obtinguts, que la temperatura s'ha mantingut pràcticament constant en el transcurs de l'experiment i que les diverses mesures realitzades a cada temperatura són perfectament comparables.

Qualitativament, es poden observar tres tipus d'espectre ben diferenciats en funció de la temperatura dels sensors:

- $T=575^{\circ}\text{C}$ . El diagrama de Nyquist presenta només 2 arcs RC ja que, a la zona d'altres freqüències, el senyal és tan resistiu que eclipsa les altres contribucions.  
En consonància amb els resultats analitzats al capítol 3 a aquesta temperatura operacional no s'observa limitació de corrent degut precisament a l'alta resistència de la cel·la. Les diferències en la resposta EIS obtinguda a aquesta temperatura evidencien aquest canvi de comportament del sensor. Considerant doncs que a  $T=575^{\circ}\text{C}$  en sensor encara no detecta correctament l'oxigen, aquesta temperatura no s'inclourà a l'estudi comparatiu de les respostes obtingudes.
- Temperatures intermèdies ( $660^{\circ}\text{C} < T < 735^{\circ}\text{C}$ ). Es pot observar com a mesura que augmenta la temperatura apareix un nou "domini electroquímic" entre els dos arcs principals detectats a baixes temperatures. A la mesura realitzada a  $T=735^{\circ}\text{C}$ , ja es comença a intuir el tercer arc RC. Entre aquestes dues temperatures es produeix un canvi de comportament/morfologia dels diagrames (on la disminució de la resistència caracteritzada a altes freqüències disminueix fent visibles altres contribucions electroquímiques).

- Temperatures superiors  $T > 735^{\circ}\text{C}$ . Els espectres obtinguts ja mostren clarament la contribució de 3 components RC. L'arc d'alta freqüència és clarament menys resistent i els 2 arcs RC que apareixen a freqüències més baixes poden ja diferenciar-se clarament. Segons el que es troba reportat a Bebelis et al<sup>20</sup>, aquests dos arcs RC podrien associar-se a tres processos diferents que són: la difusió massiva o superficial de l'oxigen a través de la superfície del material catalític, a l'intercanvi superficial d'oxigen o la transferència de càrrega. La magnitud relativa i el grau de superposició d'aquests arcs depenen tant de les característiques de l'elèctrode com de la temperatura.

La conducció intragranular de l'YSZ que teòricament es produiria entre 1-2MHz<sup>21</sup> no és visible mitjançant aquest experiment ja a aquestes freqüències (amb la configuració experimental assajada) el senyal es veu fortament afectat per components inductius generats pel connexió<sup>19</sup> que se solapen fent invisible aquesta transició.

Resultant de l'estudi dels diagrames de fase de Bode (Figura 4. 3), s'ha pogut determinar que els 3 arcs observats en el diagrama de Nyquist, es corresponen amb 3 freqüències de transició clarament diferenciades. L'arc que apareix a freqüències més elevades (Arc<sub>AF</sub>) ho fa entre  $10^3$  i  $10^4$ Hz. L'arc de freqüència intermèdia (Arc<sub>FM</sub>) apareix entorn a 100Hz i l'arc de baixa freqüència (Arc<sub>BF</sub>) presenta una freqüència de transició entorn dels 5Hz.

Es pot apreciar com la transició que apareix a altes freqüències es veu fortament afectada per la temperatura i que en canvi la transició observada a baixes freqüències es manté força invariable.

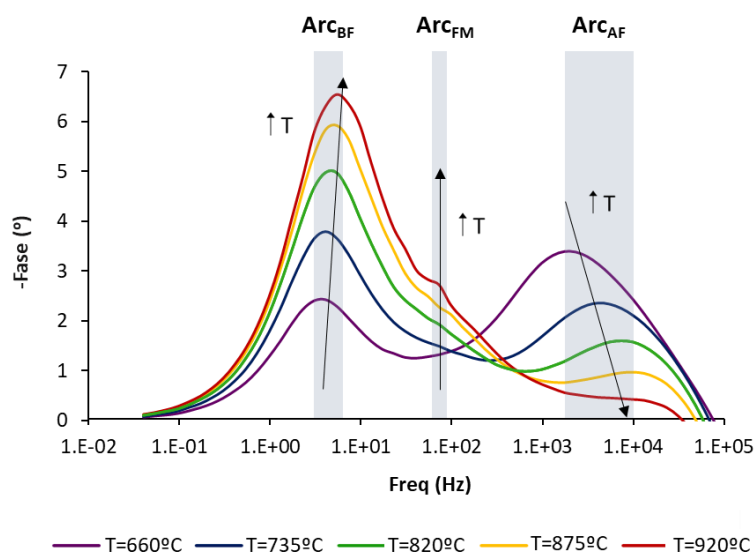


Figura 4. 3. Diagrames de Bode obtinguts en aire per a diferents temperatures operacionals dels sensors  $660 < T < 920^{\circ}\text{C}$ . Identificació i nomenclatura dels tres components RC observats.

A partir de les mesures realitzades a 3 elèctrodes s'han pogut aïllar algunes contribucions pròpies de cada elèctrode segons es mostra a la Figura 4. 4 i a la Figura 4. 5; on es presenten els resultats per a cada elèctrode de treball. A partir d'aquests resultats, s'evidencia que la transició observada entorn a 100Hz en les mesures de 2 elèctrodes, correspon a una transició que es repeteix quan es mesura separatament l'elèctrode exterior de la cel·la (S(+)). Anàlogament, la transició observada entorn a 5Hz apareix clarament en l'estudi de l'elèctrode interior (S(-)). El que pot estar succeint és que la falta de simetria de la cel·la d'estudi estigui separant els components RC associats típicament a la reacció oxidoreductiva de l'oxigen.

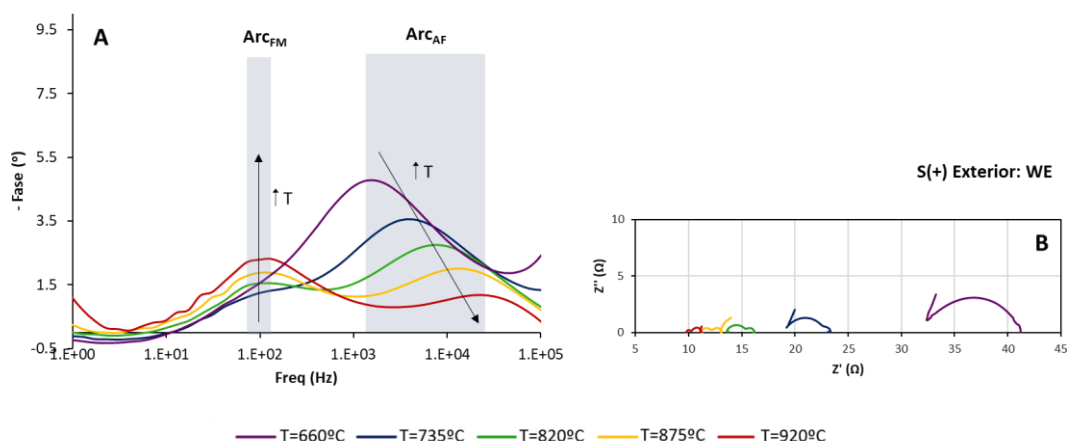


Figura 4. 4. Resposta obtinguda a diferents temperatures per a una mesura realitzada a 3 elèctrodes amb l'elèctrode exterior S(+) com a elèctrode de treball.

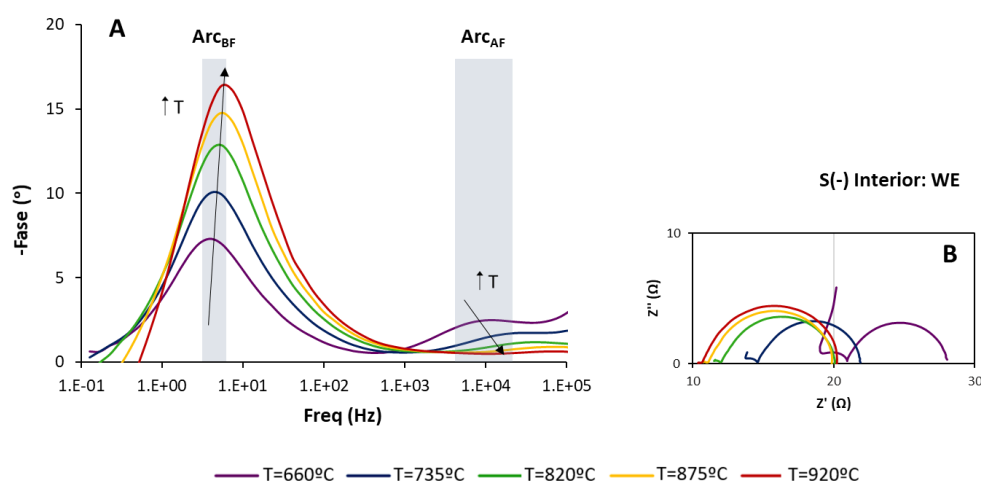


Figura 4. 5. Resposta obtinguda a diferents temperatures per a una mesura realitzada a 3 elèctrodes amb l'elèctrode interior S(-) com a elèctrode de treball.

Qualitativament en una primera anàlisi dels resultats obtinguts, es pot observar com l'afectació de la temperatura a l' $R_{el}$  de l'elèctrode exterior S(+) és molt superior a la que presenta l'elèctrode interior S(-). Aquest fet es justifica per la geometria de la cel·la, ja que va directament relacionat amb la distància a la que es troba l'elèctrode de treball de l'elèctrode de referència; aquesta distància és 3 vegades superior per a l'elèctrode S(+) que S(-); cal considerar també que el camí que han de recórrer els ions per arribar a l'elèctrode de referència està més impedit que en el cas de l'elèctrode superior (Figura 4. 1).

Es pot observar també com la contribució de l'Arc<sub>AF</sub> a la mesura de l'elèctrode exterior és superior a la contribució observada en el senyal obtingut per l'elèctrode interior i que la resistència associada a l'elèctrode exterior és superior a la de l'elèctrode interior.

Aquests 3 arcs observats s'han integrat manualment mitjançant el programa NOVA 1.11 (el programari particular de l'equip de caracterització utilitzat) i s'han extret els valors de resistència i capacitat associats a cadascuna de les contribucions RC observables tal i com es mostra a la Figura 4. 6. Les freqüències associades cada procés electroquímic corresponen al pic diferencial extret del diagrama de fase de cada mesura.

La nomenclatura utilitzada per a la identificació dels arcs correspon a la freqüència qualitativa a la que s'observa cada transició; essent l'Arc<sub>AF</sub> el que apareix a una freqüència més alta, l'Arc<sub>FM</sub> el que apareix a freqüències mitjanes i l'Arc<sub>BF</sub> el que es presenta a la freqüència més baixa.

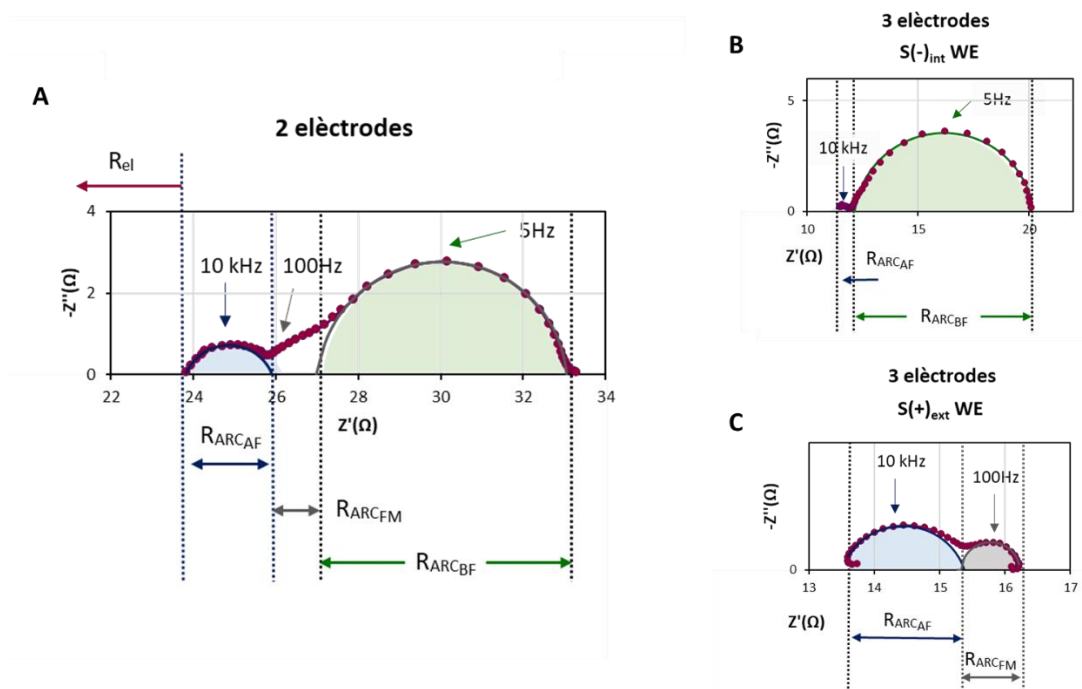


Figura 4. 6. Exemple de la quantificació dels arcs realitzada per a les diferents contribucions RC observades en la resposta EIS a una temperatura operacional de  $T=820^{\circ}\text{C}$ . A. Mesura a 2 elèctrodes. B. Mesura a 3 elèctrodes amb l'elèctrode interior funcionant com elèctrode de treball. C. Mesura a 3 elèctrodes amb l'elèctrode exterior funcionant com elèctrode de treball

Amb el programa utilitzat no s'ha pogut quantificar l' $R_{ArcFM}$  degut a l'elevat grau de solapament que presenta amb les altres dues contribucions RC.

Per diferenciar clarament aquest component, en futurs treballs, es podria estendre l'estudi dels resultats obtinguts a l'anàlisi dels temps de relaxació. Tal i com s'ha comentat en el capítol 2, aquest mètode d'anàlisi permetria diferenciar clarament els components solapats i permetria, en definitiva, estudiar millor el sistema<sup>22,23,24</sup>.

Tal i com s'indicava anteriorment en el capítol 2 la interpretació dels resultats presentats en aquesta tesi s'ha realitzat tenint en compte que, d'acord amb el que es descriu a Schichlein et al<sup>24</sup> per als sistemes on els processos observats estan separats per, com a mínim, dues dècades en freqüència, la caracterització de les diverses contribucions sense aplicar el mètode de DRT també resulta adequada. A partir de l'estudi comparatiu dels resultats obtinguts amb les variacions adequades de les condicions de funcionament i la combinació de mesures realitzades a 2 i a 3 elèctrodes, s'han pogut caracteritzar les diferents contribucions.

La dependència amb la temperatura caracteritzada per a cada transició es mostra a la Figura 4. 7. Es mostra per a cadascun dels elements diferenciats ( $R_{el}$ ,  $R_{ArcAF}$ ,  $R_{ArcFM}$  i  $R_{ArcBF}$ ) l'anàlisi comparativa dels resultats obtinguts en la configuració de 2 elèctrodes i 3 elèctrodes. Tal i com es pot observar, cada element estudiat presenta una dependència característica amb la temperatura, fet que indica que s'està estudiant el mateix fenomen. La transició de freqüències intermèdies, tal i com s'ha indicat anteriorment, no es pot quantificar amb el tractament de dades realitzat i només es presenta la tendència obtinguda per la configuració a 3 elèctrodes (on la separació dels arcs obtinguts a la resposta RC sí que en permet la quantificació).

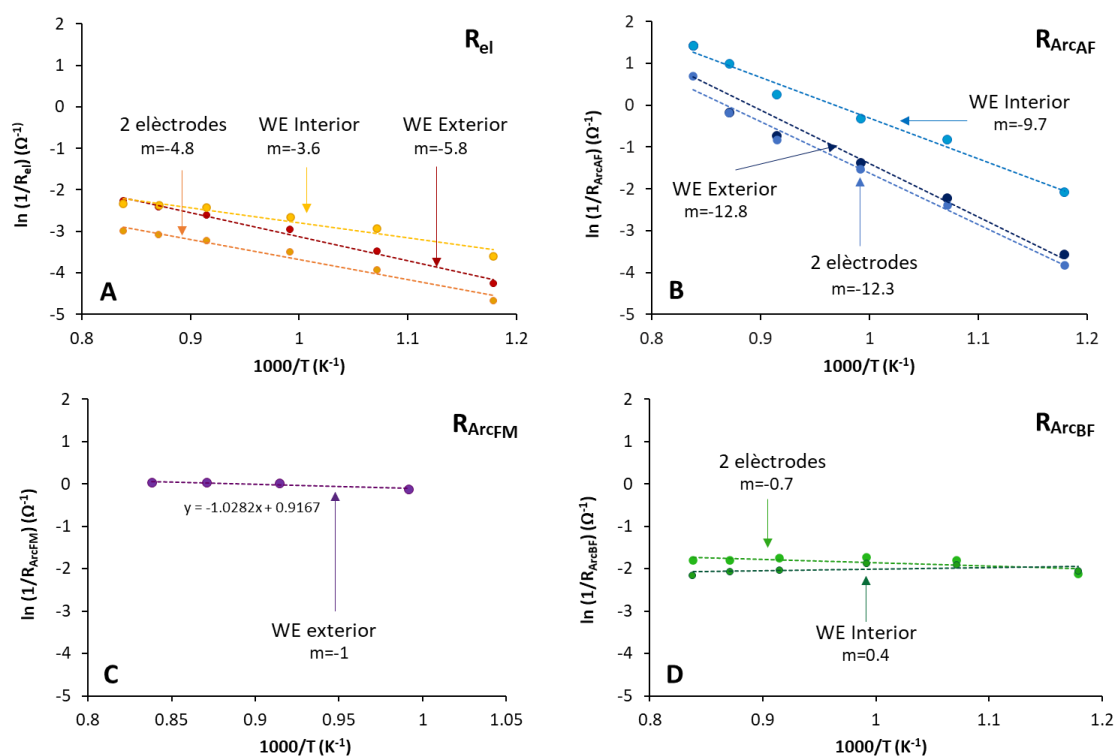


Figura 4. 7. Representacions d'Arrhenius per als diferents elements analitzats en les mesures obtingudes a 2 i a 3 elèctrodes. En les mesures realitzades a 3 elèctrodes s'identifica l'elèctrode de treball com a WE. A.  $R_{\text{el}}$ , B.  $R_{\text{Arc1}}$ , C.  $R_{\text{Arc2}}$  i D.  $R_{\text{Arc3}}$

Es pot observar com les dependències quantificades per  $R_{\text{el}}$  i per  $R_{\text{ArcAF}}$  presenten un comportament típic Arrhenius, amb energies d'activació semblants per a cadascun dels processos i clarament diferenciades entre ells. Aquesta diferència del pendent caracteritzat (és a dir, de les energies d'activació associades), indica que s'estan observant dos processos diferents. Analitzant la dependència de les resistències quantificades en els arcs de freqüència intermèdia i de baixa freqüència ( $R_{\text{ArcFM}}$  i  $R_{\text{ArcBF}}$ ), es confirma que aquests arcs (corresponents a les transicions de 100Hz i 10Hz) no presenten cap tendència clara amb la temperatura, indicant una possible relació amb processos difusius d'acord amb el que es troba descrit a diversos treballs<sup>25,26</sup>. Addicionalment cal considerar que els valors de capacitat quantificats són de l'ordre de  $10^{-3}\text{F}$ , assignats típicament a les pròpies reaccions electroquímiques als processos electròdics de transferència de càrrega<sup>27</sup>.

De les diverses etapes de reacció identificades a Mitterdorfer et al<sup>28</sup> (Figura 4. 8) a les temperatures de treball estudiades, aparentment s'estarien observant les reaccions corresponents a la resistència de difusió dels ions  $O_{ads}$  a través de la superfície del material catalític i a la transferències de càrrega.

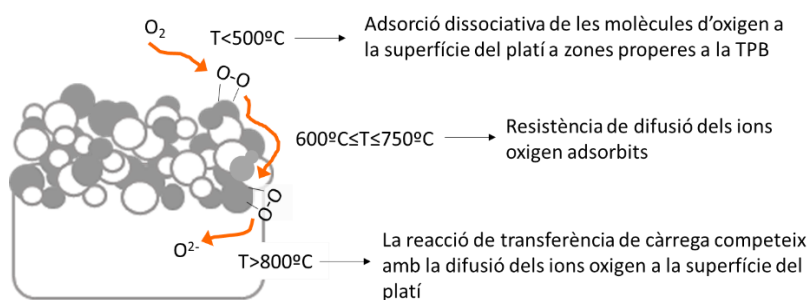


Figura 4. 8. Etapes determinants de la velocitat de reacció en funció de la temperatura per a la reducció de l'oxigen en elèctrodes compostos Pt-YSZ segons Mitterdorfer et al<sup>28</sup>

### Resistència de l'electròlit ( $R_{el}$ )

La dependència de la resistivitat de l'YSZ en funció de la temperatura s'ha exposat amb anterioritat<sup>29</sup>. D'acord amb el que s'ha indicat també en el capítol 2, les corbes resistivitat-temperatura definides en els diversos experiments, varien en funció de diversos factors: com poden ser el % de  $Y_2O_3$  present a l'YSZ i la mida de gra de la matriu ceràmica (característiques pròpies de cada pols ceràmica)<sup>30, 31</sup>. Aquest fet fa impossible correlacionar directament i quantitativament aquest comportament amb els valors referenciats en altres treballs però en canvi, sí que és un clar indicador del tipus de fenomen que s'està observant.

### Arc d'alta Freqüència ( $Arc_{AF}$ )

Tal i com s'indicava anteriorment, l'arc que apareix a freqüències més altes ( $Arc_{AF}$ ) presenta una forta dependència versus la temperatura.

Segons el descrit amb anterioritat, l'arc associat amb processos de conducció iònica intergranulars es donarien a freqüències d'entre 4-45kHz<sup>21</sup> i podria correspondre a l' $Arc_{AF}$  caracteritzat. Analitzant però els valors de capacitat obtinguts, l' $Arc_{AF}$  es troba entre  $10^{-6}$  i



$10^{-5}$  F en totes les temperatures estudiades. Aquest valor és força superior al reportat per Irvine et al<sup>27</sup> (on es definia una capacitat de l'ordre de 100nF per als processos associats amb la conducció iònica intergranular).

Per a l'assignació del fenomen fisicoquímic associat a aquesta transició, en consonància amb resultats anteriors reportats a la bibliografia, es podrien considerar dues opcions:

- 1- la contribució de l'YSZ intergranular es pot estar solapant amb algun efecte que es doni a la interfase elèctrode-electròlit (processos típicament quantificats en  $10^{-7}$  i  $10^{-5}$ F)<sup>32</sup>.
- 2- Les contribucions de l'YSZ intragranular i intergranular es visualitzen com una resistència òhmica a les temperatures assajades i l'arc anomenat Arc<sub>AF</sub> correspon directament a algun procés que es doni a la superfície de l'elèctrode (relacionat amb l'activitat catalítica del platí) o algun procés que tingui lloc a la interfase elèctrode-electròlit relacionat amb la conducció iònica de l'YSZ, com per exemple la incorporació dels ions  $O^{2-}$  generats als punts triples dins el gra d'YSZ.

En diversos estudis consultats, aquest Arc d'altres freqüències es demostra independent de la pressió parcial d'oxigen i s'atribueix a la transferència de l'ió  $O^{2-}$  de la TPB a l'electròlit<sup>20, 33</sup>. En aquests treballs s'exposa que la independència del senyal vers el contingut d'oxigen suggereix que ni l'oxigen atòmic ni l'oxigen molecular estan involucrats en aquesta etapa i atribueixen aquest component RC a la transferència iònica de l'oxigen des de la interfase de la TPB cap a l'electròlit.

Per tal de determinar l'origen fisicoquímic d'aquest arc, s'ha avaluat la resposta obtinguda a diferents percentatges d'oxigen entre el 0.63% $<O_2<$ 21% per un sensor amb una temperatura operacional de  $T=885^{\circ}C$ .

A la Figura 4. 9 es mostren els digrames de Nyquist per les diferents mesclures de gas sintètiques analitzades. En una primera anàlisi qualitativa dels resultats obtinguts, es confirmen les tres contribucions RC obtingudes en aire. Les transicions característiques definides se segueixen presentant entorn a les mateixes freqüències en aquest nou

experiment (entorn a 10kHz, 100Hz i 10Hz pels arcs anomenats  $Arc_{AF}$ ,  $Arc_{CFM}$  i  $Arc_{CBF}$ , respectivament).

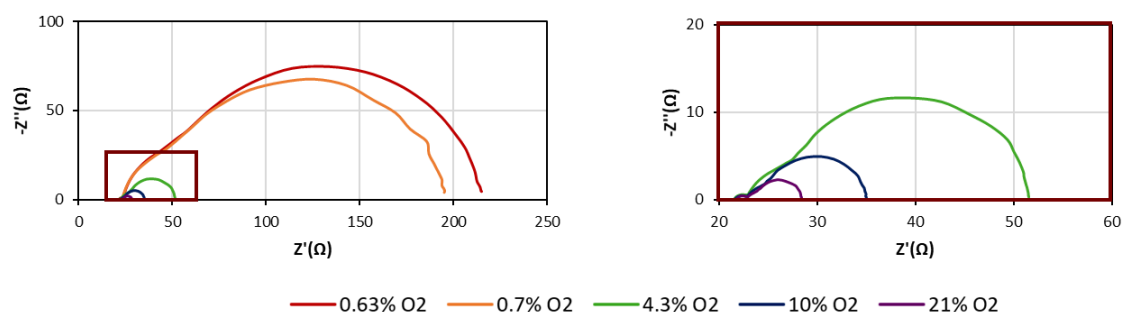


Figura 4. 9. A. Nyquist a  $T=885^{\circ}C$  per a mesclades sintètiques  $O_2-N_2$  en mesures realitzades a 2 elèctrodes.

A mesura que es disminueix el contingut d'oxigen, són els arcs de més baixes freqüències ( $Arc_{AF}$  i  $Arc_{CFM}$ ) els que augmenten significativament la seva resistència.

La quantificació de la resistència obtinguda a altes freqüències ( $R_{el}$ ), s'ha utilitzat per garantir que la temperatura operacional dels sensors s'ha mantingut constant en el transcurs de tot l'experiment. La Taula 4. 2 mostra els resultats quantificats i es pot apreciar com per totes les concentracions d'oxigen, la  $R_{el}$  es troba sempre entorn a  $21.5\Omega$  (Figura 4. 10). S'assumirà en base a aquests valors que la temperatura operacional del sensor s'ha mantingut constant en el transcurs de tot l'experiment i que, per tant, les mesures són perfectament comparables.

L'evolució de la resposta obtinguda per l'arc d'alta freqüència en funció del percentatge d'oxigen present a la mescla de gasos i la integració manual de l'arc RC realitzada es mostra a la Figura 4. 10.

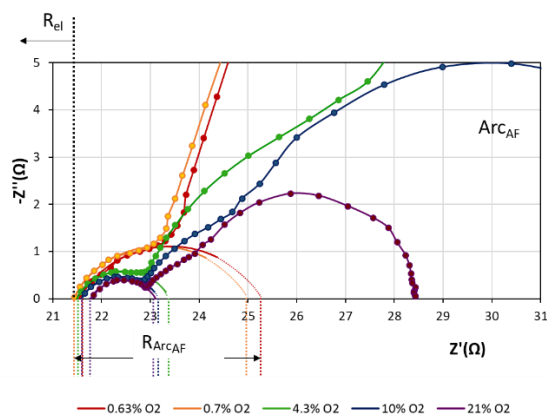


Figura 4. 10. Ajust de l'arc RC de l'arc de més alta freqüència present al diagrama de Nyquist. Comparativa de totes les concentracions d'oxigen analitzades

Taula 4. 2. Quantificació de la resistència Òhmica i dels valors RC obtinguts per a l'arc que apareix a més alta freqüència

%O <sub>2</sub>	R <sub>el</sub> (Ω)	R <sub>ArcAF</sub> (Ω)	C <sub>ArcAF</sub> (F)	f <sub>ArcAF</sub> (Hz)
21	21.77	1.34	8.52E-06	17561
10	21.58	1.61	8.05E-06	17561
4.3	21.47	1.94	7.77E-06	13157
0.7	21.42	3.53	1.40E-05	9857
0.63	21.55	3.73	1.30E-05	9857

A la Figura 4. 11 es mostra l'anàlisi de la dependència de les resistències obtingudes versus les pressions parcials d'oxigen. Seguint amb el mateix tractament de dades que el realitzat a Zheng et al<sup>15</sup>, s'ha analitzat la recta obtinguda de la representació del logaritme de la resistència de l'Arc<sub>AF</sub> amb el logaritme de la pressió parcial d'oxigen. El factor de proporcionalitat obtingut és de  $p_{O_2}\alpha -0.3$ . Tal i com es descriu a diversos treballs on s'estudia la reacció de reducció de l'oxigen<sup>34,35</sup>, quan els factors de proporcionalitat presenten valors intermedis als descrits per a cada fase (com els associats als processos identificats a la Taula 4.1), es pot considerar que el sistema d'estudi presenta un comportament mixt i es considera que les transicions observades corresponen a la suma dels diversos mecanismes reactius entre els quals es trobi el factor de proporcionalitat estudiat. Seguint amb l'anàlisi proposada en aquestes referències, a partir del factor de proporcionalitat obtingut ( $p_{O_2}\alpha -0.3$ ) es pot determinar que l'Arc<sub>AF</sub> presenta un comportament mixt, determinat per la reacció de transferència de càrrega que es dona a

la interfase elèctrode- electròlit (definida amb un factor de proporcionalitat de  $p_{O_2}\alpha^{-0.375}$ ) i per al procés de transferència de càrrega definit entorn dels punts triples (amb un factor de proporcionalitat quantificat en  $p_{O_2}\alpha^{-0.25}$ ).

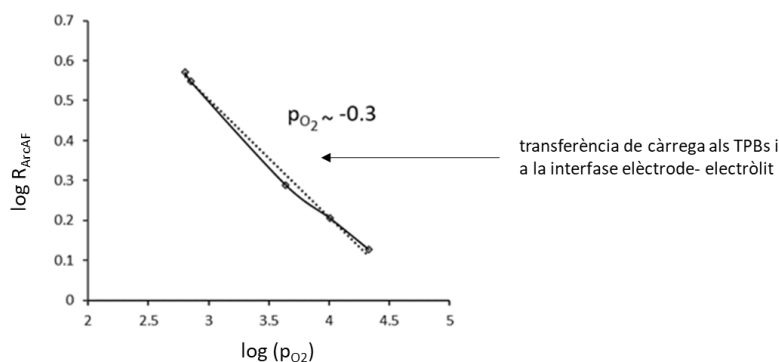


Figura 4. 11. Correlació logàrítica de  $R_{ArcAF}$  amb  $p_{O_2}$

Cal considerar addicionalment, però, que aquest augment de resistència quantificat, podria també estar relacionat amb l'augment de la resistència que s'esdevé a freqüències intermèdies i que els valors de resistència obtinguts de l'ajust dels resultats podrien estar distorsionats pel solapament de l' $Arc_{AF}$  i l' $Arc_{FM}$  tal i com es mostra a la Figura 4. 12.

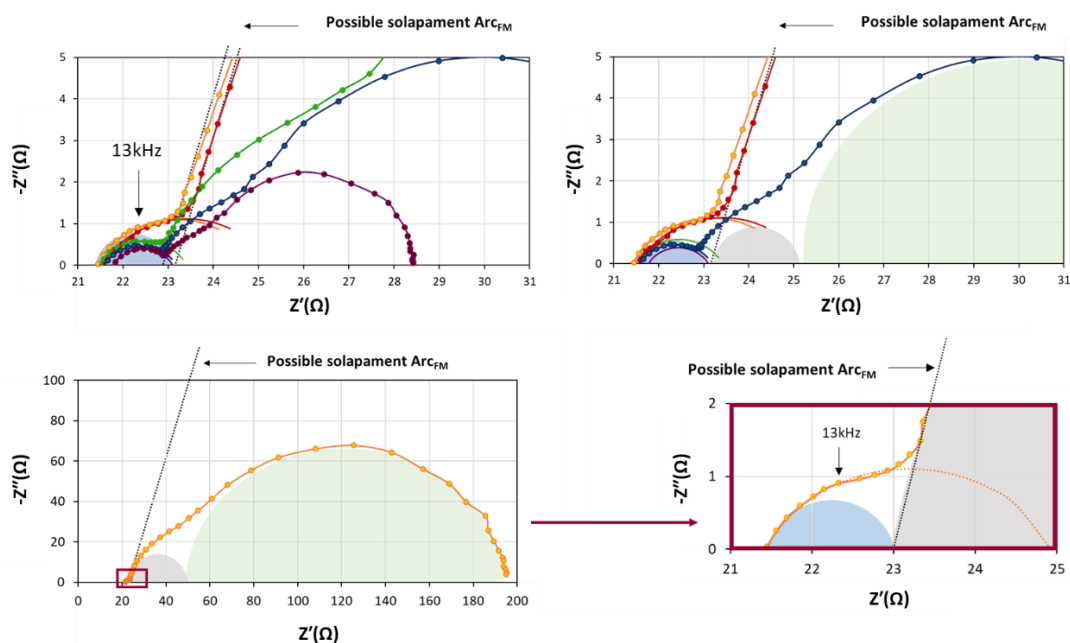


Figura 4. 12. Incertesa en la quantificació de l' $Arc_{AF}$  (EIS) degut al possible solapament amb el senyal provinent de l' $Arc_{FM}$

Avaluant les representacions gràfiques presentades, no es pot determinar si l' $R_{ArcAF}$  augmenta la seva resistència (tal i com apuntaven els primers resultats integrats) o si per contra es manté constant per a les diferents composicions d' $O_2$  estudiades.

Revisant tots els treballs analitzats, tots coincideixen en assignar aquest  $R_{ArcAF}$  a processos relacionats la incorporació de l'ió  $O^{2-}$  a l'YSZ a les interfases i en els TPB.

- En els estudis on s'associa aquesta transició a la transferència de l'ió  $O^{2-}$  dels TPB a l'electròlit<sup>20,33</sup> l'arc es mostra independent de la pressió parcial d'oxigen present a l'atmosfera de mesura.
- En els estudis on es reporta una lleugera dependència d'aquest  $R_{ArcAF}$  amb la concentració d'oxigen<sup>15</sup>, s'assigna a la transferència de càrrega en el procés d'incorporació de l' $O^{2-}$  a l'YSZ.

Cal considerar addicionalment que aquestes dues etapes de reacció en determinades referències es troben alhora descrites en una mateixa etapa<sup>13,36</sup>. En base als resultats analitzats, l' $R_{ArcAF}$  s'associa al procés de d'incorporació de l'ió  $O^{2-}$  a l'YSZ que es dona als TPBs. No es pot determinar, però, degut a la incertesa esmentada si en aquesta contribució s'esdevé algun procés de transferència de càrrega.

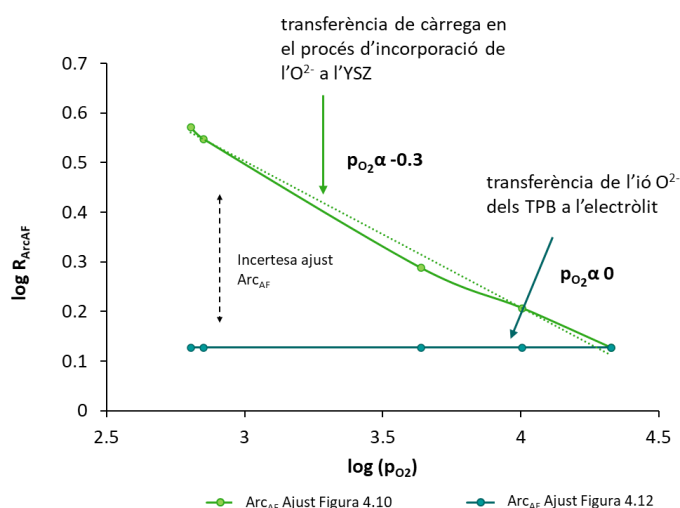


Figura 4. 13. Diferència en les correlacions logarítmiques de  $R_{ArcAF}$  amb  $p_{O_2}$  en funció de l'ajust de l' $R_{ArcAF}$ . En verd clar, ajust segons Figura 4. 10 i en verd fosc ajust segons Figura 4. 12

Aquesta suposició es confirma també a partir dels resultats obtinguts en funció de la temperatura, on s'ha determinat una notable dependència de l' $\text{Arc}_{\text{CAF}}$  versus la temperatura. A mesura que augmenta aquesta temperatura, la mobilitat iònica a l'interior de l'YSZ augmenta, facilitant la incorporació dels ions  $\text{O}^{2-}$  generats a l'interior de la xarxa cristal·lina, tant els situats a la interfase com els que se'n troben més allunyats. A mesura que augmenta la temperatura operacional, augmenta també la difusivitat iònica a través de l'YSZ, fent alhora disminuir la resistència associada als TPBs situats a l'interior de l'elèctrode porós.

### **Arc de freqüència intermèdia**

L' $\text{Arc}_{\text{CFM}}$  s'ha associat a l'elèctrode exterior a partir de l'anàlisi de freqüències i a partir de la dependència quantificada en les mesures a 3 elèctrodes vers la temperatura.

Aquest component és el que més incertesa genera a l'hora de la seva interpretació ja que a baixes temperatures és pràcticament imperceptible i a partir de  $735^{\circ}\text{C}$  comença a diferenciar-se clarament.

En aquest cas a baixes temperatures s'està observant una sola contribució RC deguda al solapament dels arcs d'alta freqüència i de freqüències intermèdies tal i com es mostra a la Figura 4. 14. Aquesta única transició observada a baixes temperatures correspon a la suma de dues etapes reactives: l'etapa descrita anteriorment relacionada amb l' $\text{Arc}_{\text{CAF}}$  caracteritzat a altes freqüències (relacionada amb els TPBs i la incorporació de l'oxigen a la matriu ceràmica) i el senyal corresponent a la transferència de càrrega de la reacció oxidoreductiva de l'oxigen<sup>27</sup> que té lloc a l'elèctrode exterior.

Tal i com s'ha mostrat anteriorment, a mesura que augmenta la temperatura operacional, la transició observada a altes freqüències disminueix molt considerablement la seva resistència, estabilitzant aquesta transició a una freqüència característica d'entorn a 10.000Hz. És precisament a aquestes temperatures més elevades on apareix la transició de 100Hz i és quan es pot diferenciar la contribució del senyal provinent dels processos electròdics que succeeixen a l'elèctrode exterior.

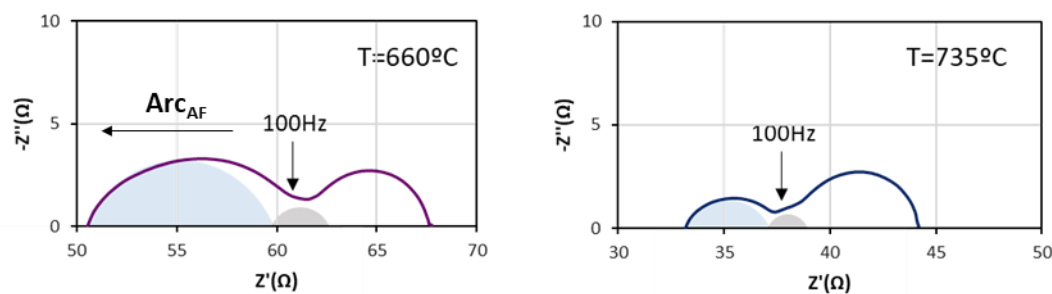


Figura 4. 14. Representació esquemàtica del solapament entre l'arc d'alta freqüència i de freqüències intermèdies (EIS) en funció de la temperatura operacional (a  $T=660^{\circ}\text{C}$  i  $T=735^{\circ}\text{C}$ )

Aquests mateixos resultats són els que es presenten en les mesures a 3 elèctrodes, on partir de  $T=735^{\circ}\text{C}$  en la mesura de l'elèctrode exterior  $S(+)$  apareix un nou arc o "domini electroquímic" i es passa d'observar un sol arc RC a observar-ne dos.

### Arc de baixa freqüència

L'arc que apareix a baixes freqüències (entorn a 5Hz), també es manté força invariable, presentant una dependència molt menor amb la temperatura. Tal i com s'ha indicat anteriorment els arcs que presenten aquestes característiques usualment es troben relacionats amb processos de difusió<sup>25</sup>. Aquest arc, presenta unes capacitats i freqüències de transició directament relacionades amb processos electrònics (com seria la transferència de càrrega o processos de difusió o adsorció a la superfície de l'elèctrode)<sup>22</sup>.

Tal i com es descriu a Sun et al<sup>25</sup>, està generalment acceptat que els arcs observats a baixes freqüències podrien estar relacionats amb alguns processos de transferència de massa, com la difusió de gasos en els canals de porus d'elèctrodes o defectes iònics / electrònics que es transfereixen en un elèctrode porós d'estat sòlid. Els arcs observats a altes freqüències es relacionen amb un o més processos de transferència de càrrega entre interfícies.

Són diversos els treballs que analitzen el comportament difusiu de sistemes electroquímics a partir de mesures d'espectroscòpia d'impedàncies.

A Nonoyama et al<sup>37</sup> tal i com s'ha descrit anteriorment s'avalua l'afectació a la resposta de les resistències de transport associades a la difusió molecular (entre d'altres) a partir dels valors de corrent límit obtinguts experimentalment.

A Adler et al<sup>17</sup> s'analitza l'afectació de la difusió del gas a l'interior dels elèctrodes al senyal EIS, que es defineix com un semicercle RC amb un factor de correlació de la resistència obtinguda en front la pressió  $P_{O_2}\alpha^{-1}$ .

S'ha avaluat la resposta obtinguda entre el 21% i el 0.63% d'O<sub>2</sub> a una temperatura constant de 885°C per acabar de confirmar l'origen d'aquesta transició.

La Figura 4. 15 l'ajust realitzat per al càlcul de la resistència i capacitat corresponents a l'Arc<sub>BF</sub>. La freqüència quantificada per aquest Arc en totes les composicions de l'atmosfera de mesura és la mateixa i es quantifica en 7.22Hz.

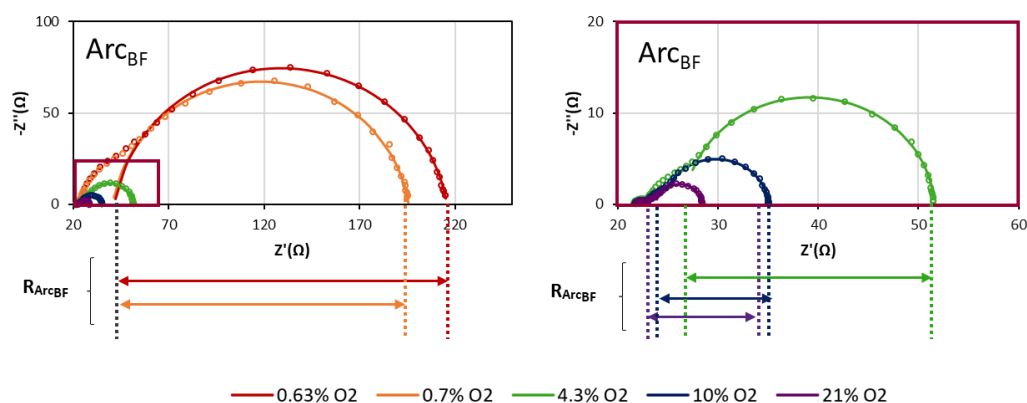


Figura 4. 15. Ajust de l'arc de baixa freqüència present al diagrama de Nyquist. Comparativa de totes les concentracions d'oxigen analitzades

A la Figura 4. 16.A es mostren les correlacions logarítmiques obtingudes en la representació de la pressió parcial d'oxigen i la resistència de l'Arc<sub>BF</sub>. Es pot observar com en aquest cas, el factor de proporcionalitat és 1, d'acord amb els processos descrits anteriorment on l'etapa determinant de la velocitat de reacció és la corresponent a l'adsorció o difusió<sup>16,17</sup>.



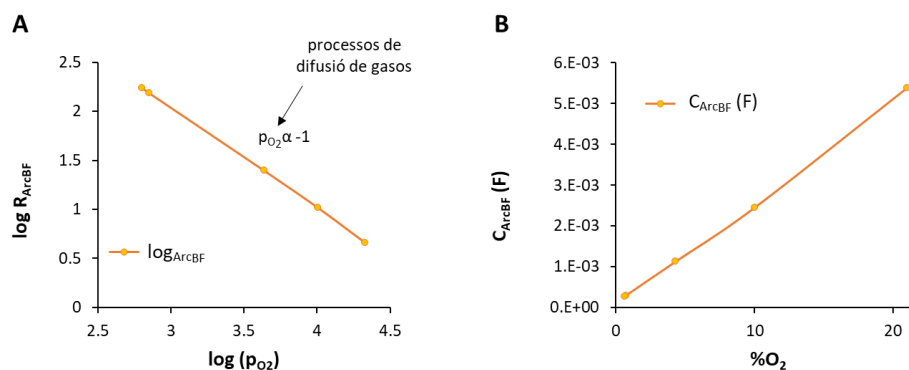


Figura 4. 16. A. Correlació logarítmica de  $R_{\text{ArcBF}}$  (EIS) amb  $p_{\text{O}_2}$  B. Correlació capacitat calculada vs  $\% \text{O}_2$  per a l'ArcBF

En base aquests resultats presentats es pot suposar que l'elèctrode que queda dins de la cavitat difusora presenta un "sobrepotencial difusiu" més elevat que justificaria que la transició corresponent a aquest elèctrode interior aparegui a freqüències més baixes<sup>25</sup>.

Analitzant les mesures realitzades a 3 elèctrodes es pot observar que a les temperatures operacionals més baixes el sistema ja presenta dues contribucions RC: la definida com la d'altres freqüències (Arc<sub>AF</sub>) i l'associada a l'elèctrode interior (Arc<sub>BF</sub>). En aquest cas, doncs, degut a aquesta resistència addicional que confereix el canal difusor al sistema, els dos components RC ja es visualitzen separadament a temperatures més baixes.

A partir d'aquests primers resultats es podria resumir que:

- Per temperatures superiors a  $T > 735^\circ\text{C}$  es poden separar les contribucions dels dos elèctrodes; és a dir, la cavitat difusora es pot assumir que participa activament en el senyal generant un sobrepotencial que afecta únicament a l'elèctrode interior.
- A temperatures inferiors a  $T < 735^\circ\text{C}$  l'elèctrode exterior no es pot diferenciar del component RC associat l'Arc<sub>AF</sub>

Amb aquesta hipòtesi es podria confirmar que a partir de les mesures realitzades a 2 elèctrodes, ja es podria estar diferenciant el senyal provinent de l'elèctrode exterior del de l'elèctrode interior. Aquesta diferenciació serà possible sempre i quan el sensor estigui treballant a una temperatura suficientment elevada, definida en aquest experiment a partir de  $T > 735^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2 Influència de la geometria de la cel·la

##### - Solapament degut a l'augment del corrent límit

S'ha aprofundit en l'anàlisi dels espectres EIS estudiant la variabilitat de la resposta obtinguda per a diversos sensors amb corrents límit diferents a una temperatura operacional de 810°C.

A la Figura 4. 17 es mostren separatament algunes de les corbes obtingudes per poder avaluar el grau de solapament d'aquests dos arcs en funció del corrent límit caracteritzat en els sensors. Qualitativament es pot observar com a mesura que disminueix el corrent límit dels sensors ( $i$ , conseqüentment disminueix el nombre de molècules d'oxigen que reacciona als elèctrodes), l'arc de freqüències intermèdies (Arc<sub>FM</sub>) es defineix amb més claredat.

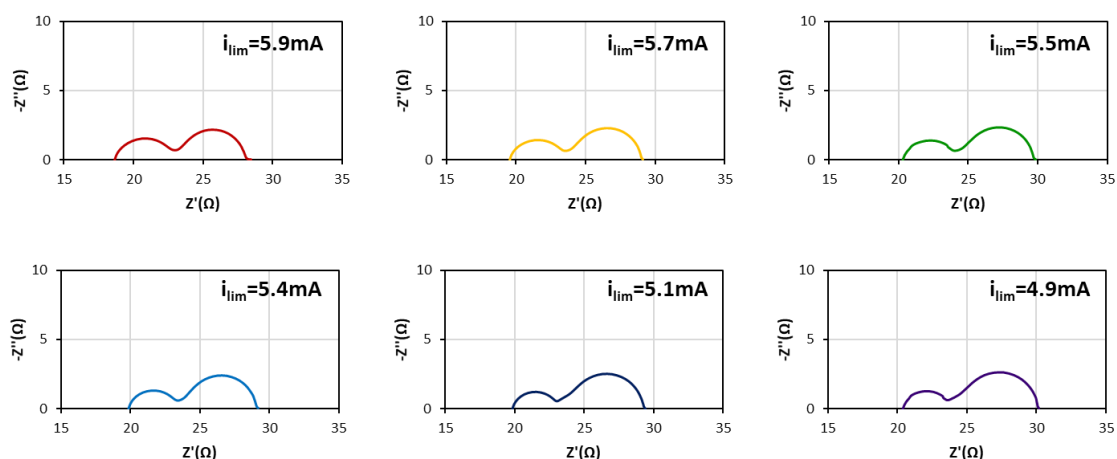


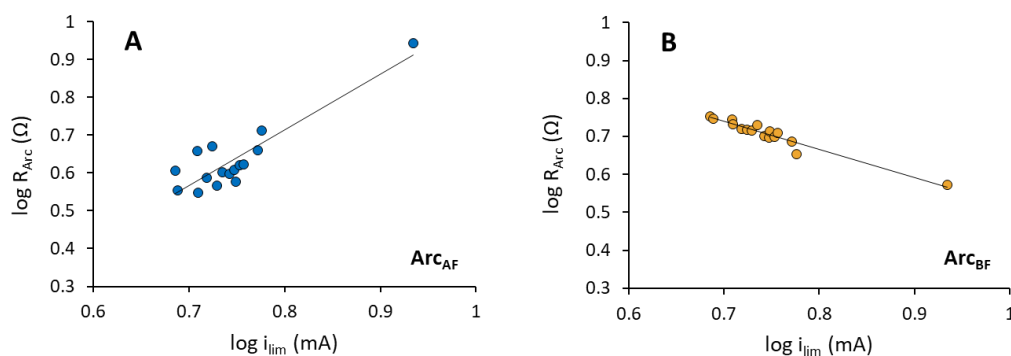
Figura 4. 17. Evolució del senyal d'EIS obtingut a 2 elèctrodes per a diversos sensors amb una temperatura operacional de 810°C en aire amb la disminució de la corrent límit caracteritzada

A partir de les resistències quantificades per a l'Arc<sub>AF</sub> i l'Arc<sub>BF</sub> i tal i com es mostra a la Figura 4. 18. es pot observar:

- 1- La resistència de l'Arc<sub>BF</sub> disminueix amb l'augment del corrent límit quantificat.
- 2- La resistència de l'Arc<sub>AF</sub>, en canvi, augmenta juntament amb l'augment del corrent límit.

La disminució de la resistència observada en l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$  es pot explicar a través del sobrepotencial difusiu definit anteriorment, relacionat amb la geometria de la zona difusora i el corrent límit dels sensors.

D'aquesta manera, els sensors que permeten una entrada major de gas reactiu a la seva cavitat interior i, per tant, responen amb un corrent límit més elevat, tenen un menor sobrepotencial difusiu (és a dir, les molècules de gas arriben abans a la superfície de l'elèctrode). Per aquesta configuració més oberta, doncs, la contribució RC corresponent a l'elèctrode interior presenta una resistència inferior i conseqüentment faria augmentar la freqüència característica associada a la transició de baixes freqüències.



L'augment de la resistència de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  es pot justificar a partir de l'anàlisi respecte el nombre de molècules d' $\text{O}_2$  presents al voltant dels elèctrodes i les característiques dels punts triples del seu interior.

En aquest cas, a mesura que augmenta la quantitat de gas que pot allotjar la càmera de difusió, augmenta la quantitat d'oxigen mesurable, ocupant els TPBs més allunyats de la interfase elèctrode-electròlit "activant" punts reactius més resistius.

Aquest augment de resistència es podria explicar a partir de la distribució de resistències a l'interior dels elèctrodes. Aquesta resistència és més baixa en els punts reactius situats a la interfase i va augmentant per als punts triples més allunyats, tal i com es mostra a la (Figura 4. 19). A l'estudi realitzat per Barbucci et al<sup>38</sup>, es defineix un gruix òptim d'elèctrodes

compostos per un conductor iònic i un conductor electrònic. S'observa com la resistència dels elèctrodes disminueix juntament amb l'augment del gruix (degut a l'increment del nombre de punts triples) fins arribar a un valor òptim, a partir del qual la resistència caracteritzada torna a augmentar (degut precisament a aquesta major resistència que presenten els punts triples més allunyats de la interfase elèctrode- electròlit).

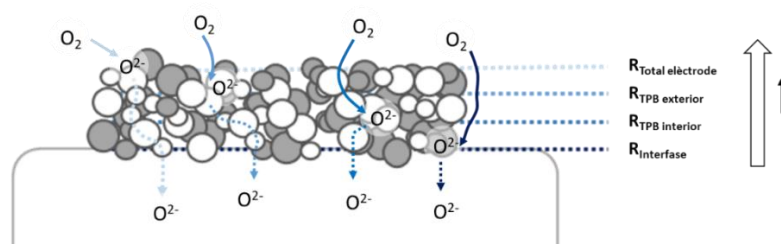


Figura 4. 19. Representació esquemàtica de la distribució de resistències a l'interior dels elèctrodes en funció de la distància relativa entre el punt triple i la interfase elèctrode electròlit.

Aquest augment de la resistència observada a altes freqüències, es troba també descrit a Lee et al<sup>39</sup> en l'estudi de la resistència obtinguda en una semicel·la en funció de la composició dels elèctrodes (on a mesura que augmenta el nombre de TPBs la resistència d'aquest arc disminueix) tal i com es mostra a la Figura 4. 20, el solapament en dels arcs obtinguts presenta un espectre molt semblant al mostrat a la Figura 4. 21.

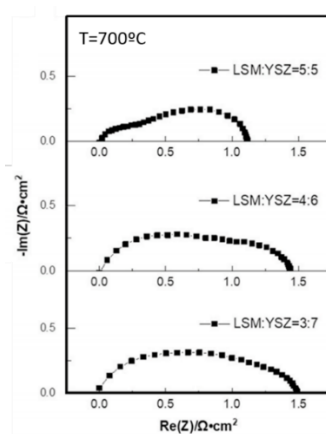


Figura 4. 20. Evolució de la resposta EIS en funció del nombre de TPBs per a diferents semicel·les. Imatge adaptada de Lee et al<sup>39</sup>

Per aquests sensors amb geometries de la zona difusora més obertes, el grau de solapament entre l'Arc<sub>AF</sub> i l'Arc<sub>FM</sub> augmentarà degut a dues contribucions diferents: per una

banda degut a l'augment de la resistència de l' $\text{Arc}_{AF}$  i per l'altra, degut al desplaçament de l' $\text{Arc}_{BF}$  a freqüències més altes (degut al menor sobrepotencial difusiu que presenta), augmentarà el grau de solapament amb l' $\text{Arc}_{FM}$  tal i com es mostra a la Figura 4.12.

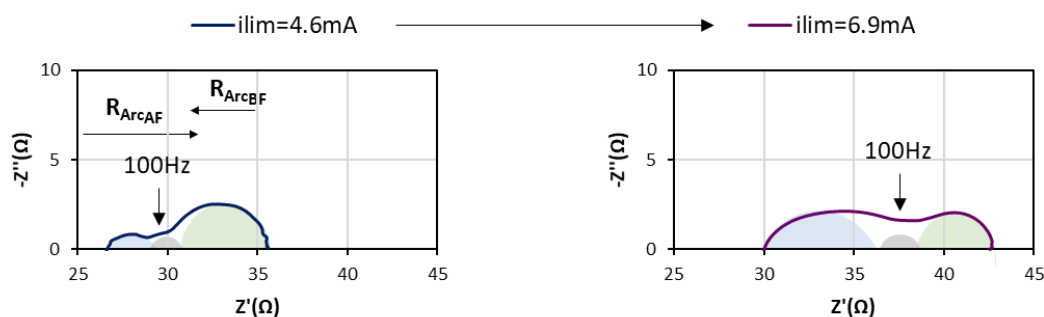


Figura 4. 21. Grau de solapament dels arcs caracteritzats en funció del corrent límit de dos sensors treballant en aire a una temperatura operacional de  $T=850^{\circ}\text{C}$

#### - Solapament degut a la capa protectora

Finalment s'ha estudiat la contribució de la capa protectora a la resposta EIS dels sensors. Aquesta capa porosa (situada a la superfície de l'elèctrode exterior tal i com es mostra a la Figura 4. 22), en funció de les seves propietats podria funcionar alhora com una capa difusora. Tot i l'elevat grau de porositat de la capa, a partir de l'anàlisi de la freqüència de la transició de l'elèctrode exterior s'han pogut determinar millor les seves propietats difusives.

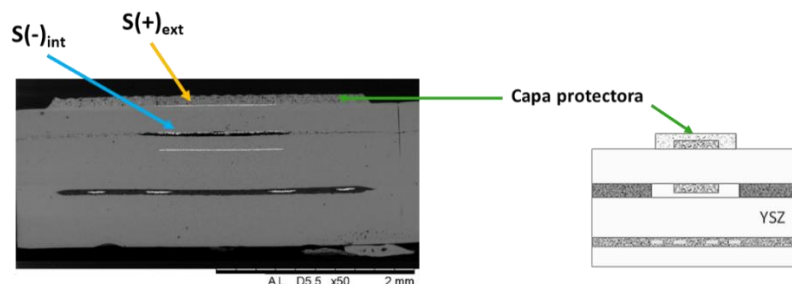


Figura 4. 22. Secció transversal d'un sensor i representació esquemàtica de la seva estructura de capes. Identificació de la capa protectora com una potencial capa de limitació de corrent de l'elèctrode exterior.

Utilitzant el mateix raonament que el descrit anteriorment, la difusió de l' $\text{O}_2$  a través d'aquesta capa protectora també pot estar desplaçant el senyal corresponent a l'elèctrode

exterior a diferents freqüències en funció del “sobrepotencial difusiu” que ofereixi degut a la difusió de l’oxigen a través d’aquesta capa fins arribar a l’elèctrode exterior.

Per estudiar aquest fenomen s’ha comparat la resposta obtinguda per a dos sensors amb capes protectores preparades amb la mateixa composició amb gruixos diferents ( $45\mu\text{m}$  i  $125\mu\text{m}$ ). Tal i com mostra la Figura 4. 23, la resposta obtinguda per al sensor amb la capa més prima de  $45\mu\text{m}$  (és a dir: menor sobrepotencial generat degut a la capa protectora) mostra els 3 arcs caracteritzats anteriorment. D'altra manera, la resposta obtinguda per al sensor amb la capa protectora més gruixuda (amb  $125\mu\text{m}$  de gruix) només presenta aparentment 2 components RC. Aquest comportament, s’observa fins i tot a les temperatures més altes analitzades (entorn a  $T=920^\circ\text{C}$ ).

A partir dels resultats mostrats, s’evidencia que l’arc corresponent a l’elèctrode exterior ( $\text{Arc}_{\text{FM}}$ ) presenta un sobrepotencial difusiu més gran a mesura que augmenta el gruix de la capa protectora i conseqüentment apareix a freqüències més baixes, quedant solapat dins la contribució de l’elèctrode de l’interior de la cavitat ( $\text{Arc}_{\text{BF}}$ ), tal i com es mostra a la Figura 4. 23B.

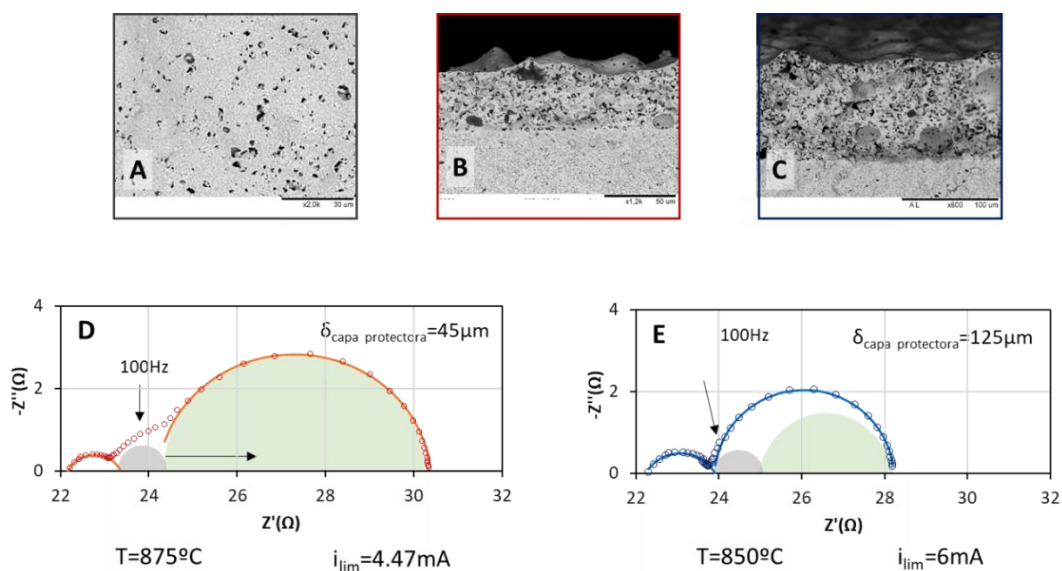


Figura 4. 23. A-C: Imatges SEM de la morfologia de la capa protectora i imatges de la secció dels sensors caracteritzats. A: Imatge superficial. B i C: Imatges de la secció transversal utilitzades en la caracterització dels gruixos de les capes protectores. D-E: Espectres EIS obtinguts per a dos sensors amb diferents gruixos de capa protectora i representació del grau de solapament de l’ $\text{Arc}_{\text{FM}}$  i l’ $\text{Arc}_{\text{BF}}$

### 4.2.3 Resposta en atmosferes amb humitat

S'ha avaluat la resposta obtinguda mitjançant EIS per a un sensor amb una temperatura operacional de  $T=810^{\circ}\text{C}$ . S'ha estudiat la resposta obtinguda en la caracterització dels sensors a  $\text{HR}=90\%$  per a diferents temperatures de la cambra climàtica. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 4. 24.

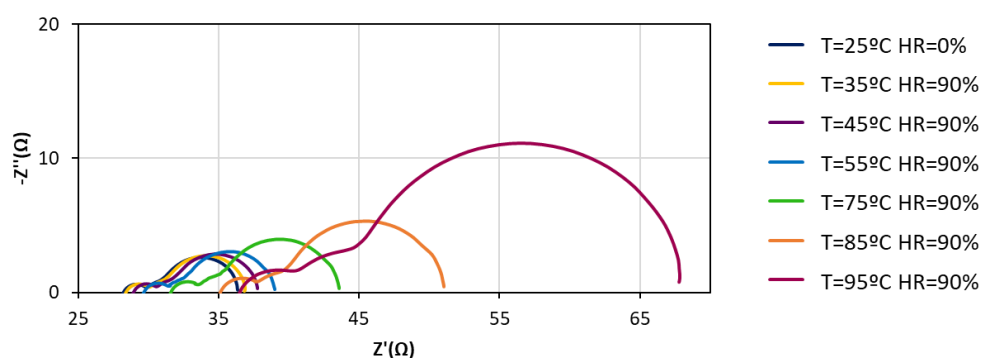


Figura 4. 24. Espectres EIS obtinguts a 90%HR a diferents temperatures

S'ha calculat el  $\%d'O_2$  equivalent a les mesures realitzades per tal de poder comparar els resultats obtinguts amb mesclures sintètiques de gas segons la Taula 4. 3.

Taula 4. 3.  $\%d'O_2$  calculats a  $\text{HR}=90\%$  per a diferents temperatures, considerant una pressió atmosfèrica constant d' $1.013\text{mbar}^{40}$

T( $^{\circ}\text{C}$ )	%HR	$p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}}$	$p_{\text{Aire}}$	$p_{\text{Aire}}/p_{\text{total}}$	% d' $O_2$	% $\text{H}_2\text{O}_v$
35	90	50.65	962.35	0.95	20.0	5.0
45	90	86.34	926.66	0.91	19.2	8.5
55	90	141.84	871.16	0.86	18.1	14.0
65	90	225.35	787.65	0.78	16.3	22.3
75	90	347.33	665.67	0.66	13.8	34.3
85	90	520.78	492.22	0.49	10.2	51.4
95	90	761.47	251.53	0.25	5.21	75.2

### Augment de la $R_{el}$

A diferència dels resultats obtinguts amb mescules sintètiques, es pot observar que la  $R_{el}$ , va augmentant de resistència a mesura que augmenta també el contingut d'humitat.

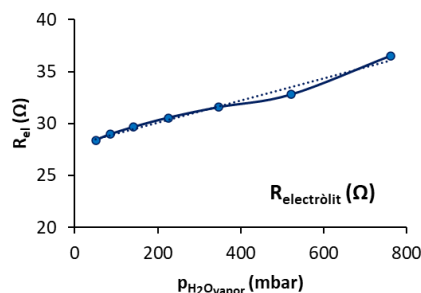


Figura 4. 25. Augment de la resistència associat a l'augment de la pressió parcial d' $H_2O_v$  present a l'atmosfera de mesura.

En aquest cas d'estudi, l'evolució del senyal és reversible tal i com es mostra a la Figura 4. 26, on es presenten els espectres EIS obtinguts en realitzar dues mesures consecutives aire- $T=85^\circ C$ - $HR90\%$ . Es pot observar com les corbes obtingudes abans i després del cicle d'humitat se solapen perfectament amb la mesura obtinguda inicialment, fet que demostra la reversibilitat del procés que genera aquest augment de la resistència  $R_{el}$  en entorns d'humitat.

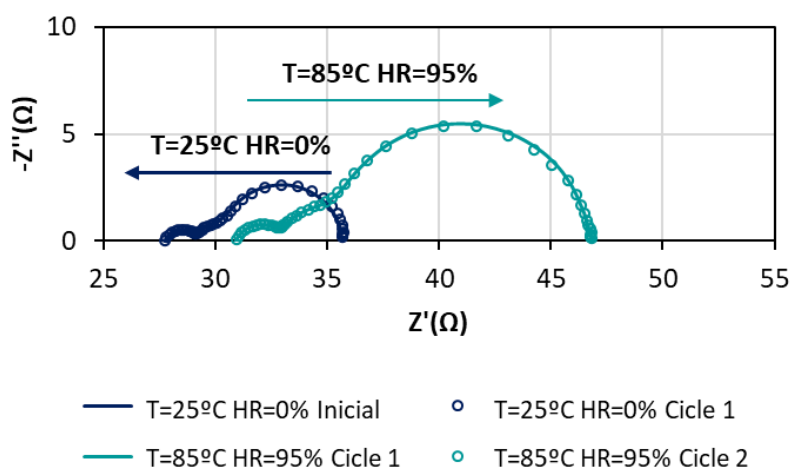


Figura 4. 26. Espectres EIS obtinguts per un sensor treballant a una temperatura operacional de  $810^\circ C$  en aire. Els punts indiquen les mesures corresponents al cicle 1 en aire i a  $T=85$  i  $HR=90\%$ . En línia contínua s'indiquen les mesures realitzades en el cicle 2 per a les mateixes condicions operacionals.



A Pietrowski et al<sup>41</sup> s'analitza l'adsorció d'H<sub>2</sub>O a la superfície de l'YSZ i es defineixen dos comportaments diferenciats en funció de la temperatura: a temperatures inferiors a 700°C, els processos d'adsorció de l'H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> i de l'O<sub>2</sub> a la superfície de l'YSZ, presenten energies d'activació semblants, mentre que a temperatures superiors a aquests 700°C, l'energia d'activació associada a l'adsorció de l'H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> és molt més baixa. Aquesta diferència es justifica a través de la hipòtesi que els mecanismes d'adsorció de les dues molècules són diferents. Es confirma en aquesta mateixa referència que a diferència del transport d'oxigen intragranular, el transport d'oxigen a la superfície de l'YSZ és sensible fins i tot a petites quantitats de vapor d'aigua.

És a dir, per a les temperatures operacionals estudiades, la velocitat d'adsorció de les molècules d'H<sub>2</sub>O a la superfície de l'YSZ és més ràpida que la de les molècules d'O<sub>2</sub>, i aquest fet és el que podria explicar aquest augment de resistència caracteritzat a R<sub>el</sub>.

### **Arc d'alta freqüència**

A la Figura 4. 27 es mostra el detall de les corbes obtingudes a concentracions d'humitat més elevades. A diferència de la resposta obtinguda en aire (on el grau de solapament entre l'Arc<sub>CAF</sub> i l'Arc<sub>FM</sub> no permetia diferenciar amb claredat el comportament d'aquest component d'altres freqüències amb la concentració d'oxigen), en aquest cas, sí que s'evidencia un augment de la resistència amb l'augment del contingut d'humitat present a l'atmosfera de mesura. La resistència de l'Arc<sub>CAF</sub> augmenta alhora que augmenta el contingut d'humitat present a l'atmosfera de mesura (és a dir, alhora que disminueix el contingut d'oxigen). D'acord amb els resultats obtinguts fins el moment, l'Arc<sub>CAF</sub> s'ha relacionat amb la incorporació de l'O<sup>2-</sup> de la superfície del platí a l'YSZ. En aquesta etapa reactiva, tant el platí com l'YSZ defineixen la cinètica de la reacció, determinant la resistència de l'Arc<sub>CAF</sub> caracteritzat:

- Tal i com s'ha comentat anteriorment, el transport d'oxigen a la superfície de l'YSZ és més lent en presència d'humitat<sup>41</sup>, podent derivar en un augment de la resistència observada a l'Arc<sub>CAF</sub>.

- Addicionalment, cal considerar que l'augment de la resistència d'aquest  $\text{Arc}_{\text{AF}}$  podria donar-se si la superfície del platí es trobés parcialment recoberta d'altres molècules d' $\text{H}_2\text{O}_v$  tal i com es reporta a Ruchets et al<sup>14</sup> i a Flegel et al<sup>13</sup>.

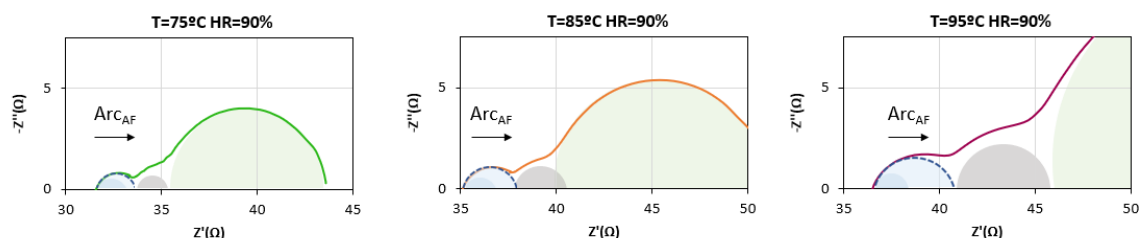


Figura 4. 27. Representació de l'evolució de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  (EIS) i el grau de solapament proposat amb l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$

A Helsing et al<sup>2</sup> en els estudis cinètics de la reacció amb l'hidrogen i l'oxigen a la superfície del platí s'assumeix que la reacció d'adsorció de molècules  $\text{H}_2\text{O}_v$  a la superfície del platí, tot i ésser negligible a baixes pressions parcials de vapor d'aigua, cal considerar-la a mesura que aquesta pressió va augmentant.

A partir d'aquestes teories exposades, es justifica aquest augment de la resistència de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  respecte la caracteritzada en les mesclures sintètiques  $\text{O}_2\text{-N}_2$ .

Addicionalment, a la Figura 4. 28 es pot observar com el factor de proporcionalitat entre la resistència quantificada de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  i la pressió parcial d'oxigen en atmosferes amb presència d'humitat és  $p_{\text{O}_2}\alpha\text{-}0.7$ ; valor molt superior al caracteritzat en els estudis de mesclures sintètiques  $\text{O}_2\text{-N}_2$  (on aquest factor de proporcionalitat es defineix entre  $0 < p_{\text{O}_2}\alpha < 0.3$ ).

Dit d'una altra manera, en base a la definició de factors de proporcionalitat presentada a l'apartat introductori, es passa de tenir a una transició associada a la incorporació de l' $\text{O}^{2-}$  a l'YSZ dels TPBs i de la interfase elèctrode-electròlit en entorns sense humitat a una transició associada a la co-limitació de difusió i adsorció de l'oxigen a la superfície del platí en entorns humits.

A partir d'aquests resultats es confirma doncs que l'adsorció de les molècules d'aigua afecta molt significativament al comportament dels elèctrodes.

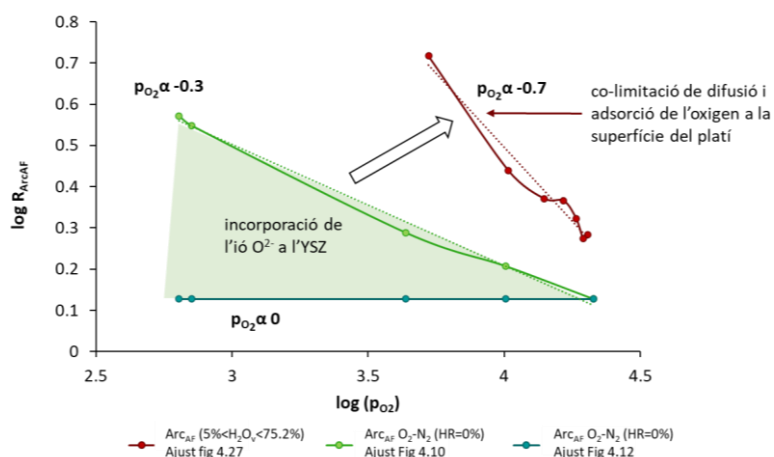


Figura 4. 28. Factors de proporcionalitat de l’Arc<sub>AF</sub> obtinguts respecte el contingut d’oxigen amb atmosferes amb HR=0% (verd) i en atmosferes amb diferents valors d’humitat absoluta entre 35°C<T<95°C (vermell)

### Arc de baixa freqüència

Analitzant la variació de la resistència de l’Arc<sub>BF</sub> s’observa un comportament anàleg a l’obtingut en l’estudi realitzat amb mesclres sintètiques O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. D’acord amb l’esperat, l’Arc<sub>BF</sub> és el que presenta un factor de proporcionalitat d’1; indicant la seva dependència amb la difusió de l’oxigen fins l’elèctrode situat l’interior de la cavitat difusora.

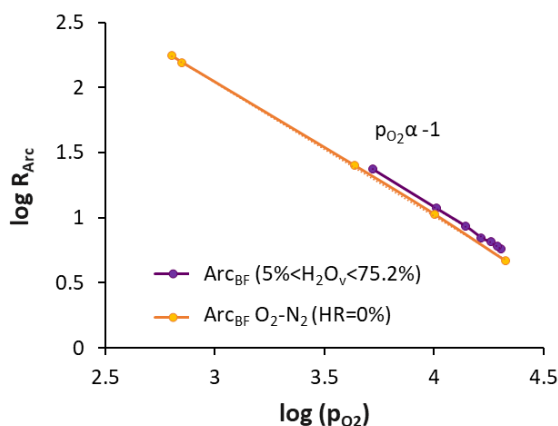


Figura 4. 29. Factors de proporcionalitat de l’Arc<sub>BF</sub> obtinguts respecte el contingut d’oxigen amb atmosferes amb HR=0% (taronja) i en atmosferes amb diferents continguts d’humitat absoluta HR=90%, 35°C<T<95°C (lila)

### 4.3 Espectroscòpia d'impedància de sensors envellits en condicions de treball

#### 4.3.1 Degradació en aire

En un primer assaig, s'ha avaluat la resposta del sensor obtinguda després d'aplicar 9500 cicles d'apagada i encesa a 9.5V de tensió del circuit calefactor. En aquest assaig, s'aplica directament la tensió d'escalfament i es manté durant 30s; posteriorment es desconnecta durant 30s fins tornar a començar amb el nou cicle. La temperatura equivalent dels sensors a aquesta tensió d'escalfament correspon a  $T=810^{\circ}\text{C}$ . Posteriorment, per intentar accelerar els fenòmens d'envelliment observats, s'han deixat els sensors treballant a 11V de tensió d'escalfament del circuit calefactor durant 3600h en continu (amb una temperatura equivalent calculada de  $T=900^{\circ}\text{C}$ ). A la Figura 4. 30 es mostren els resultats obtinguts.

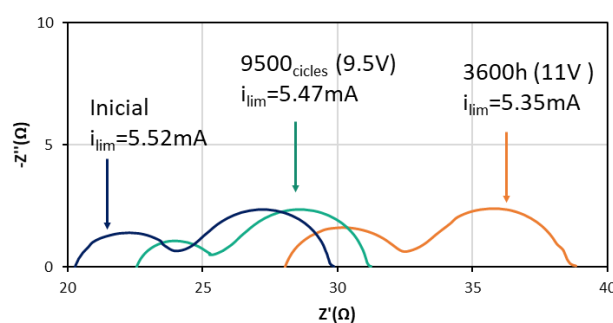


Figura 4. 30. Envelliment dels sensors en aire després d'aplicar diversos cicles de degradació observada en la resposta EIS. En blau, la mesura inicial. En verd la resposta obtinguda després d'aplicar 9500cicles d'apagada i encesa a 9.5V (amb una temperatura operacional de  $810^{\circ}\text{C}$  i després de 3600h treballant a 11V en continu (amb una temperatura equivalent calculada de  $900^{\circ}\text{C}$ ).

Es pot observar com l'efecte de l'envelliment recau sobretot en l'augment de la  $R_{el}$  caracteritzada i que en canvi els arcs caracteritzats no presenten cap tendència clara de degradació.

Taula 4. 4. Valors de la modelització EIS (Figura 4. 30).

	$R_{el} (\Omega)$	$R_{ArcAF} (\Omega)$	$C_{ArcAF} (F)$	$R_{ArcBF} (\Omega)$	$C_{ArcBF} (F)$
inicial	20.22	3.91	7.15E-06	5.46	4.02E-03
9500 cicles (9.5V)	22.46	3.17	6.15E-06	5.17	4.41E-03
3600h (11V)	24.11	3.47	6.05E-06	5.4	4.23E-03

Tal i com es descriu a Duong et al<sup>42</sup> d'entre totes les explicacions qualitatives associades a la difusió interna d'espècies d'humitat en l'YSZ, la majoria suporta la idea que els ions OH<sup>-</sup> difonen a la xarxa de zirconi, omplint vacants d'oxigen i reduint l'estabilització de la fase tetragonal. A Chen et al<sup>43</sup> es vincula aquest fenomen a la formació d'una fase resistiva al voltant dels límits de gra dels TPBs; desactivant els punts reactius de l'elèctrode de forma irreversible.

Els canvis en l'estabilitat de la fase tetragonal i en la microestructura de l'YSZ deguts a la seva exposició a altes temperatures; tal i com es reporta en diversos treballs, poden dependre tant del contingut d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la xarxa cristal·lina com dels processos de preparació dels materials<sup>44, 45, 46</sup>. Treballs anteriors realitzats per López<sup>47</sup> i Nazarpour et al<sup>48,49</sup> han analitzat profundament els mecanismes i efectes de la degradació de matrius YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A López<sup>47</sup> es determina, a partir de la caracterització XRD de mostres envellides, l'aparició d'una fase monoclínic a l'YSZ entorn de les 800h de funcionament, probablement responsable dels efectes de degradació dels sensors.

S'assumeix que l'augment de la resistència observat en els sensors estudiats, es deu al mateix efecte que el reportat per López<sup>47</sup> degut a que els materials utilitzats en aquest treball presenten la mateixa composició i s'han preparat a partir de la mateixa metodologia que la descrita aquesta referència.

#### **4.3.2 Degradació en humitat**

La caracterització de l'envelliment dels sensors, s'ha realitzat mitjançant les mateixes tècniques electroquímiques utilitzades anteriorment en la caracterització del seu funcionament. S'ha treballat amb diversos cicles humitat-temperatura per tal d'accelerar la degradació dels sensors.

En un primer estudi, s'ha analitzat l'evolució de la resposta obtinguda per un sensor en atmosferes amb un 80% d'humitat relativa a una temperatura ambient de 85°C. La

temperatura operacional calculada dels sensor és de 770°C amb un corrent límit caracteritzat de 4.9mA.

La Figura 4. 31 mostra l'evolució del senyal en funció del temps obtingut en aquest primer experiment. Es pot observar com per aquest sensor només es diferencien dues contribucions RC a la resposta EIS obtinguda. Aquest fenomen s'ha avaluat anteriorment i, segons els resultats mostrats, s'ha associat a una combinació de la temperatura operacional, el corrent límit de resposta del sensor i les propietats de la capa protectora. En el cas concret del sensor estudiat, l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  es troba solapat dins la contribució de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  (tal i com era d'esperar a partir del corrent límit i la temperatura operacional caracteritzats). L'anàlisi d'aquest sensor es realitzarà considerant només una contribució d'altres freqüències ( $\text{RC}_{\text{AF}}$ ) definida per la suma de les contribucions de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  i l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  anteriorment caracteritzats ( $\text{RC}_{\text{AF}} = \text{Arc}_{\text{AF}} + \text{Arc}_{\text{FM}}$ ) i l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$ .

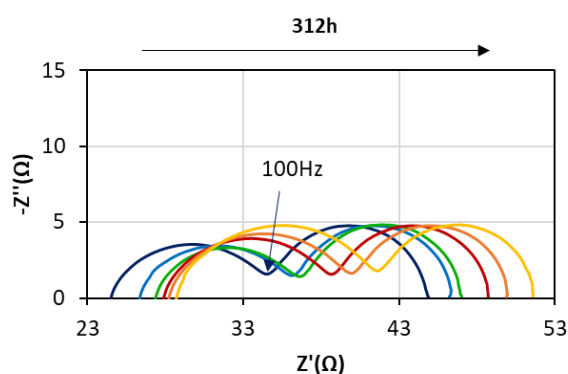


Figura 4. 31. Evolució EIS del senyal en funció del temps per una sonda treballant a  $T=85^{\circ}\text{C}$  i un 80% d'HR en continu. Amb una temperatura operacional de  $790^{\circ}\text{C}$ .

Els resultats EIS obtinguts a partir de l'ajust del senyal es representen a la Figura 4. 32A i B. A la Figura 4. 32C es pot observar com el valor de corrent límit caracteritzat es manté bastant constant. Tot i que en el transcurs de l'experiment, a nivell funcional, el sensor no presenta cap evidència de degradació, quan s'analitzen els resultats EIS sí que s'evidencien tendències d'envelliment.

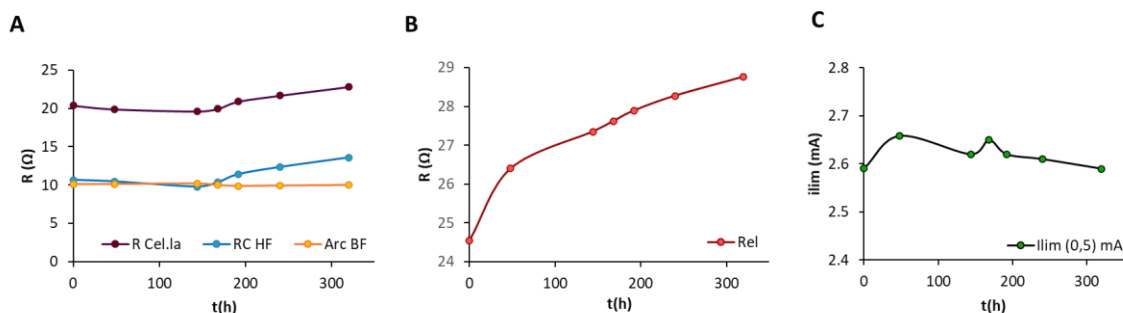


Figura 4. 32. Evolució EIS a  $T=85^{\circ}\text{C}$  i un 80% d'humitat relativa en funció de les hores de funcionament per a un sensor amb una temperatura operacional de  $790^{\circ}\text{C}$ . A. Valors de resistència de les dues contribucions EIS ( $R_{\text{HF}}=R_{\text{CAF}}+R_{\text{CFM}}$  i  $R_{\text{CBF}}$ ). B. Evolució de la  $R_{\text{el}}$  caracteritzada a altes freqüències. C. Corrent límit caracteritzat aplicant una tensió de polarització a la cel.la de 0.5V

A la Figura 4. 32.A es pot observar com passades les 150h de funcionament la resistència de la contribució d'altres freqüències (associada en aquest sensor a la suma dels  $R_{\text{CAF}}$  i  $R_{\text{CFM}}$ ) va augmentant progressivament i que, en canvi, la resistència de l' $R_{\text{CBF}}$  es manté pràcticament invariable. La  $R_{\text{el}}$  caracteritzada, augmenta progressivament des de l'inici en el transcurs de tot l'experiment tal i com es mostra a la Figura 4. 32B.

L'  $R_{\text{CBF}}$  (que apareix a 5.4Hz i s'associa directament a l'elèctrode de l'interior de la cavitat difusora), presenta pràcticament els mateixos valors de resistència i capacitat en el transcurs de tot l'experiment. Anàlogament als valors caracteritzats de corrent límit en polaritzar la cel.la 0.5V, que es mantenen també força invariables segons es mostra a la Figura 4. 32 A.

S'ha seguit monitoritzant el corrent límit obtingut a diferents condicions de temperatura i humitat. A la Figura 4. 33 es mostra l'evolució del corrent límit obtingut a 0.5V en les diferents condicions de mesura. Es pot apreciar com els valors de corrent es mantenen estables fins la mesura realitzada 1425h després de l'inici de l'assaig on el corrent límit del sensor pateix una forta disminució alhora que augmenta dràsticament la resistència total caracteritzada de la cel.la (Figura 4. 34). En aquest punt el sensor ja no està detectant correctament la quantitat d'oxigen present a l'atmosfera de mesura.

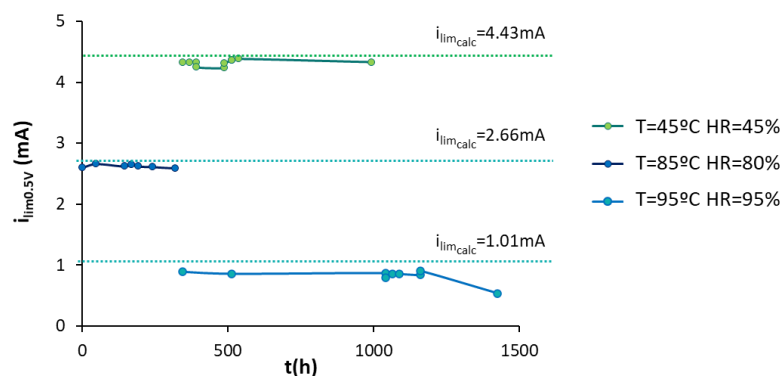


Figura 4. 33. Valors de corrent obtinguts en el transcurs de l'assaig de degradació a diferents condicions ambientals

A la Figura 4. 34 i la Figura 4. 35 es pot observar l'evolució de la resposta EIS en els transcurso de tot l'experiment per a les caracteritzacions de control realitzades en aire. Es pot observar com fins les 1200h de funcionament l'augment de resistència observat presenta una cinètica molt més lenta i que a partir d'algun moment entre les 1200h i les 1425h aquesta degradació s'accelera substancialment. En realitzar la següent mesura de control a 1425h el sensor ja ha perdut les seves propietats de detecció de l'oxigen i presenta un comportament resistiu. Fins les 1200h, es confirma que la contribució  $RC_{AF}$  ( $Ar_{CAF} + Ar_{CFM}$ ) és la que pateix una degradació més notable.

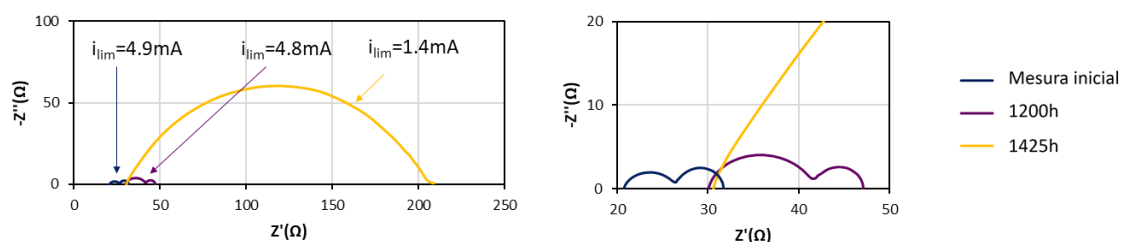


Figura 4. 34. Evolució de la resposta EIS obtinguda. Mesura inicial i després de 1200h i 1425h de funcionament. Caracterització realitzada en aire a una temperatura operacional calculada de  $T=770^{\circ}C$

A la Figura 4. 35 es presenta l'evolució de l' $R_{el}$  i la resistència total de la cel·la en el transcurs de tot l'experiment (fins les 310h a  $T=85^{\circ}C$  i  $HR=80\%$  i fins les 1425h a  $T=95^{\circ}C$  i  $HR=95\%$ ). La resistència de l'electròlit, es pot confirmar com va augmentant progressivament en el



transcurs de l'experiment però no mostra aquest augment de resistència sobtat a les 1425h de funcionament, sinó que aparentment segueix la mateixa cinètica.

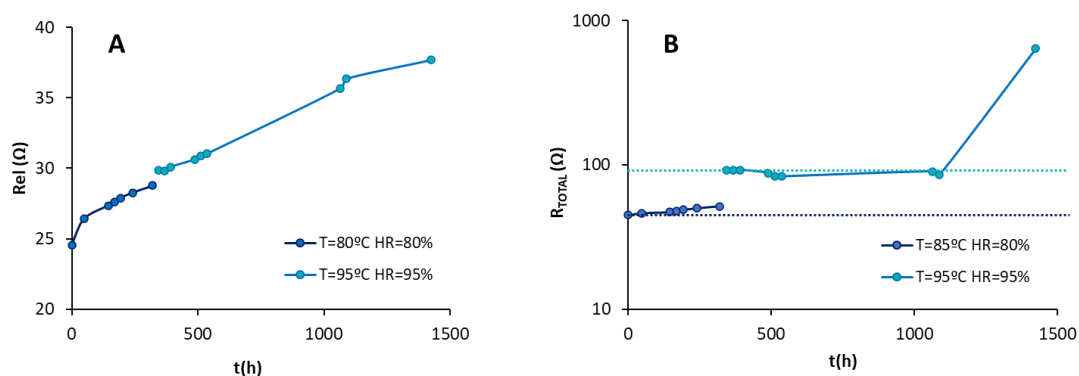


Figura 4. 35. Evolució del senyal EIS en el transcurs de tot l'experiment per a les dues atmosferes seleccionades (T=80°C-HR=80% i T=95°C-HR95%). A. Augment de la resistència Rel. B. Augment de la resistència total de la cel·la.

Per determinar l'origen de la degradació observada a altes freqüències s'ha estudiat un segon sensor, amb una temperatura operacional de T=810°C i un corrent límit caracteritzat en aire a 0.5V de polarització de la cel·la de 4.4mA. En aquest cas, i en consonància amb els resultats obtinguts anteriorment en l'estudi de solapament de les diferents contribucions RC, sí que es poden diferenciar les tres contribucions RC.

L'evolució obtinguda en la resposta es mostra a la Figura 4. 36.

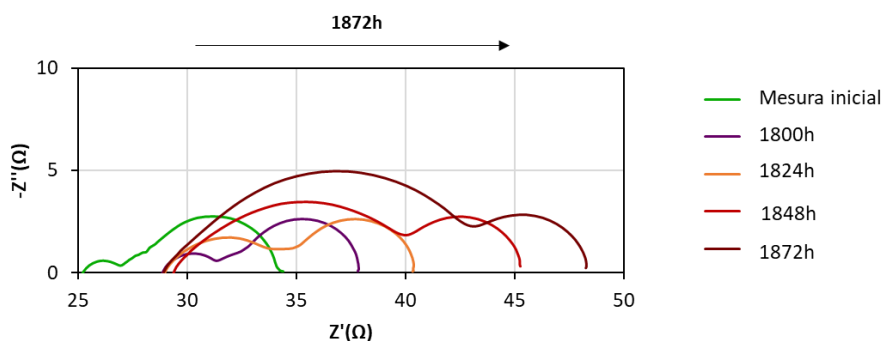


Figura 4. 36. Evolució de la resposta EIS amb l'envelliment en condicions d'humitat per un sensor amb una temperatura operacional de T=810°C

Centrant l'estudi en la degradació observada a partir de les 1800h es pot observar clarament com és la transició observada a alta freqüència que presenta un clar augment de

la seva resistència. Per altra banda, es pot observar com l'Arc<sub>BF</sub> associat a l'elèctrode interior es manté pràcticament invariable. Es podria assumir que els l'Arc<sub>FM</sub> i l'Arc<sub>BF</sub> (associats als elèctrodes exterior i interior respectivament) pateixen la mateixa evolució ja que comparteixen atmosferes de treball i es podria determinar a partir d'aquesta premissa que l'efecte més important de la degradació dels sensors en atmosferes amb alts continguts d'humitat recau en l'augment de la resistència de l'arc d'altres freqüències (Arc<sub>AF</sub>), associat als processos de co-limitació de la difusió i l'adsorció de l'oxigen a la superfície del platí i al procés d'incorporació de l'ió O<sup>2-</sup> a l'YSZ en el procés de transferència de càrrega en atmosferes sense humitat tal i com es mostra a la Figura 4. 37.

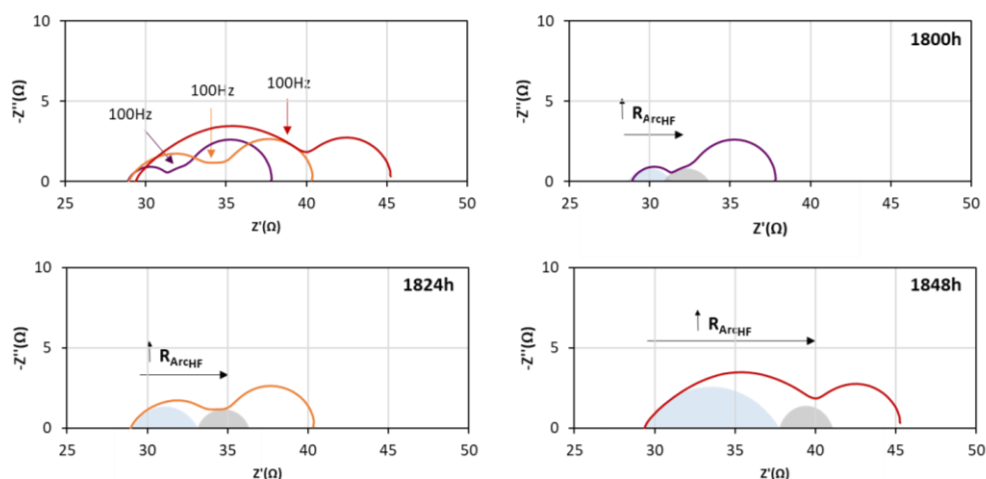


Figura 4. 37. Efecte de la degradació en condicions d'humitat. Augment de la resistència de l'Arc<sub>AF</sub> (EIS) i representació del solapament entre l'Arc<sub>AF</sub> i l'Arc<sub>FM</sub> en diferents condicions de degradació

Aquests resultats són coincidents amb les conclusions presentades a altres treballs, on la degradació a llarg termini de la conductivitat s'associa a la formació d'òxids de platí a la superfície del material catalític i a l'impediment generat per part de molècules d'aigua adsorbides a la difusió de l'oxigen adsorbit a la TPB <sup>13,50</sup>.

Aquests dos fenòmens estan clarament relacionats amb el processos descrits a partir del comportament de l'Arc<sub>AF</sub>.

Comparant els resultats obtinguts de la degradació d'un sensor en aire i la degradació en entorns humits, es pot resumir que el sensor que operava sense humitat a l'ambient,

després de més de 3600h encara oferia valors de resistència i capacitat de les transicions semblants als inicials. En canvi, els sensors exposats a atmosferes humides evidencien signes d'envelliment entre les 1500h i les 1800h de funcionament. Es pot determinar a partir d'aquests resultats que la cinètica de desactivació dels sensors és molt més ràpida quan aquests estan sotmesos a entorns humits. Podria ser que la desactivació en condicions d'humitat s'accelerés a temperatures operacionals més baixes. Per confirmar aquesta premissa, però, caldria seguir estudiant aquest efecte en treballs futurs.

Tal i com s'ha descrit a l'inici d'aquest apartat, aquesta variació observada en la resposta pot ser deguda la formació d'òxids de platí una reactivació dels elèctrodes; significat que la desactivació del sensor és reversible i que es podria recuperar el senyal inicial mitjançant algun tipus de tractament elèctric dels sensors. Aparentment en les condicions de mesures, amb alts continguts d'humitat, la formació d'òxids de platí està molt més afavorida degut a l'adsorció de l' $\text{H}_2\text{O}_v$  a la superfície del material catalític, que pot actuar en dos sentits (ambdós relacionats amb un augment de la resistència dels elèctrodes): actuant com a precursor de la formació d'òxids de platí<sup>4</sup> i alhora ocupant punts reactius de les interfases<sup>13,1</sup> restant així activitat catalítica a l'elèctrode.

#### 4.4 Conclusions

En base als resultats obtinguts a partir de l'anàlisi de la resposta EIS, s'han pogut aïllar les transicions RC observades en tot l'espectre de freqüències analitzat i associar-les als diferents elements electroquímicament actius del sensor

Es confirma doncs, tal i com es mencionava a l'apartat anterior, que la reactivitat dels elèctrodes en funció de la presència d'humitat és diferent de la que presenten els elèctrodes en absència d'aquesta.

- L' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  en funció de l'atmosfera de mesura presenta una dependència diferent. En atmosferes sense humitat s'associa a la incorporació de l'ió  $\text{O}^{2-}$  a l'YSZ. Per

atmosferes amb humitat, en canvi, aquesta transició s'associa a la co-limitació de la difusió i l'adsorció de l'oxigen a la superfície del platí en entorns humits.

- Els  $\text{Arc}_{\text{SFM}}$  i  $\text{Arc}_{\text{BF}}$  s'associen als processos electròdics que s'esdevenen a l'elèctrode exterior i interior respectivament.

Es presenta de forma novedosa un estudi del grau de solapament de les diferents contribucions a la resposta EIS derivades de diferències morfològiques dels sensors.

- El grau de solapament de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  i l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  en les mesures de 2 elèctrodes depèn de la temperatura operacional i de les característiques de la zona difusora.
- El grau de solapament de l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  i l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$  depèn de les característiques de difusió de la capa protectora. L' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  es presenta a freqüències més baixes en augmentar el gruix de la capa protectora, mentre que l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$  augmenta la seva resistència juntament amb l'augment de la quantitat de gas mesurable que pot allotjar la zona difusora.

L' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  i la  $R_{\text{el}}$  augmenten en les mesures en atmosferes humides aparentment degut a l'adsorció reversible de les molècules d'aigua a l'YSZ, recuperant els seus valors originals en tornar a mesurar els sensors en aire sec.

La degradació observada en la resistència de l'electròlit no es veu alterada per la presència d'humitat. L'augment de l' $R_{\text{el}}$  és progressiu en els transcurso dels assajos d'envelliment realitzats i no afecta a la resposta de corrent límit dels sensors.

L'envelliment dels sensors en condicions d'humitat es localitza fonamentalment en la degradació de la resposta obtinguda de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$ , associat directament a les característiques dels punts triples. Aquesta degradació s'associa a dos fenòmens:

- L'adsorció de l' $\text{H}_2\text{O}_v$  a la superfície del platí que impedeix la difusió de l' $\text{O}_{\text{ad}}$  fins al punt triple
- La formació d'òxids de platí que desactiven les interfases reactives

## 4.5 Referències

- <sup>1</sup> X. Zhang et al, Stability improvement of layered Au,Pt-YSZ mixed-potential gas sensing electrodes by cathodic polarization: Studies by steady state and dynamic electrochemical methods, *Sensors and Actuators B* 342 (2021), 130065
- <sup>2</sup> B. Hellsing et al, Kinetics of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum, *Journal of Catalysis* 132-10 (1991) 210-228
- <sup>3</sup> N. Sakai et al, Effect of Water on Oxygen Transport Properties on Electrolyte Surface in SOFCs I. Surface Reaction Mechanism of Oxygen Isotope Exchange on Solid Oxide Electrolytes, *Journal of the electrochemical society* 150 (2003) A689–A694
- <sup>4</sup> B. Jayasankar et al, O<sub>2</sub> electrochemistry on Pt: A unified multi-step model for oxygen reduction and oxide growth, *Electrochimica Acta* 273 (2018) 367-378
- <sup>5</sup> H. Luo et al, Surface Oxidation of Platinum-Group Transition Metals in Ambient Gaseous Environments: Role of Electrochemical versus Chemical Pathways, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 8250-8258
- <sup>6</sup> M. P. Hörlein et al, On the variability of oxygen exchange kinetics of platinum model electrodes on yttria stabilized zirconia, *Solid State Ionics* 247-248 (2013) 56-65
- <sup>7</sup> H. Pöpke et al. Oxidation of Platinum in the Epitaxial Model System Pt(111)/YSZ(111): Quantitative Analysis of an electrochemically Driven PtOx Formation, *J. Phys. Chem C*, 116 (2012) 1912-1920
- <sup>8</sup> H. Pöpke et al. The role of platinum oxide in the electrode system Pt(O<sub>2</sub>)/yttria-stabilized zirconia, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10668-10675
- <sup>9</sup> G. Fóti et al, Charge storage at the Pt/YSZ interface, *Journal of Electroceramics* 23 (2009) 175-178
- <sup>10</sup> S. Fischer et al. Pulsed polarization of platinum electrodes on YSZ, *Solid State Ionics* 225 (2012) 371–375
- <sup>11</sup> A. Farkas et al. On the platinum-oxide formation under gas-phase and electrochemical conditions; *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* 221 (2017) 44-57
- <sup>12</sup> T. Ryll et al, Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte, *Advanced Functional Materials* 21-3 (2011) 565-572
- <sup>13</sup> E. Flegel et al, Characterization of Pt, O<sub>2</sub>|YSZ electrodes for lambda probes and their ageing in humid atmosphere, *Technisches Messen* 84-10 (2017) 635-643

- <sup>14</sup> A. Ruchets et al, Selectivity improvement towards hydrogen and oxygen of solid electrolyte sensors by dynamic electrochemical methods, *Sensors and Actuators B* 290 (2019) 53-58
- <sup>15</sup> Y. Zheng et al, Investigation of Oxygen Transport Paths in Geometrically Defined Thick Film Composite Pt Electrodes on YSZ, *Journal of The Electrochemical Society*, 163-8 (2016) F877-F884
- <sup>16</sup> Y. Zheng *et al.* Oxygen transport paths in screen-printed Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite model electrodes on YSZ, *Solid State Ionics* 316 (2018) 53-58
- <sup>17</sup> S. B. Adler et al, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *Journal of the electrochemical society*, 143-11 (1996) 3554-3564
- <sup>18</sup> D. Y. Wang et al, Diffusion-Controlled Polarization of Pt, Ag, and Au Electrodes with Doped Ceria Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 128-1 (1981) 55-63
- <sup>19</sup> S. Cruz-Manzo et al, Study of oxygen diffusion in the cathode catalyst layer and gas diffusion layer for polymer electrolyte fuel cells with EIS, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 892 (2021) 115270
- <sup>20</sup> S. Bebelis et al. Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1843–1848
- <sup>21</sup> N. Balakrishnan et al, Aging Effect of 8 mol % YSZ Ceramics with Different Microstructures, *Journal of The Electrochemical Society*, 151-8 (2004) A1286-A1291
- <sup>22</sup> S. Dierickx et al, How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells, *Electrochimica Acta* 355 (2020) 136764
- <sup>23</sup> A. Weber, Impedance analysis of porous electrode structures in batteries and fuel cells, *Technisches Messen* 88-1 (2021) 1–16
- <sup>24</sup> H. Schichlein et al, Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 875-882
- <sup>25</sup> C. Sun, Probing oxygen vacancy effect on oxygen reduction reaction of the NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> cathode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 459 (2020) 228017
- <sup>26</sup> E. Tiffeé et al, Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 125-4 (2017) 193-201
- <sup>27</sup> T. S. Irvine et al, Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy, *Advanced Materials* 2-3 (1990) 132-138
- <sup>28</sup> A. Mitterdorfer et al, Reaction kinetics of the Pt, O<sub>2</sub>(g)|c-ZrO<sub>2</sub> system: precursor-mediated adsorption, *Solid State Ionics* 120 (1999) 211–225

- <sup>29</sup> J. Xia et al, Synthesis, Sintering Behavior, Structure, and Electrical Properties of 5YSZ Electrolyte, *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (2015) 3291-3299
- <sup>30</sup> M. Weller et al, Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments, *Solid State Ionics* 175 (2004) 409-413
- <sup>31</sup> C. Ahamer et al. Revisiting the Temperature Dependent Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) 790-803
- <sup>32</sup> E. Murray et al, Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study, *Solid State Ionics* 110, (3–4) (1998) 235-243
- <sup>33</sup> S. Wang et al, Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+LSM composite electrodes, *Solid State Ionics* 113–115 (1998) 291-303
- <sup>34</sup> L. Sun et al, Electrochemical performance of Nd<sub>1.93</sub>Sr<sub>0.07</sub>CuO<sub>4</sub> nanofiber as cathode material for SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 37-16 (2012) 11955-11962
- <sup>35</sup> Y. Niu et al, Adjusting surface oxygen vacancies prompted perovskite as high performance cathode for solid oxide fuel cell, *Journal of Alloys and Compounds* 865 (2021) 158746
- <sup>36</sup> Murray et al. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study, *Solid State Ionics* 110 (1998) 235-243
- <sup>37</sup> N. Nonoyama et al, Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 158-4 (2011) B416-B423
- <sup>38</sup> A Barbucci et al, Influence of electrode thickness on the performance of composite electrodes for SOFC, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 939-945
- <sup>39</sup> E. Lee et al, Determination of the rate-determining step of the oxygen reduction reaction of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM)- 8mol% yttria-stabilized zirconia (YSZ): Composition and microstructure, *Ceramics International* 47- 2 (2021) 1792-1797
- <sup>40</sup> Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation, ISBN 978-92-63-100085- I.10-8
- <sup>41</sup> M. J. Pietrowski et al, Oxygen Isotope Transport Properties of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) in O<sub>2</sub>-and H<sub>2</sub>O-Containing Atmospheres, *Fuel Cells* 13 (2013) 673–681
- <sup>42</sup> T. Duong, Diffusion of Water Species in Yttria-Stabilized Zirconia, *Journal of the American Society* 92-11 (2009) 2731–2737
- <sup>43</sup> Y. Chen et al, Interface and grain boundary degradation in LSM-YSZ composite Solid Oxide Fuel Cell cathodes operated in humidified air, *Journal of Power Sources* 438 (2009) 227043

- <sup>44</sup> I.R. Gibson et al, Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilized zirconia, *Journal of the European Ceramic Society* 18-6 (1998) 661-667
- <sup>45</sup> V.Lughi et al, High temperature aging of YSZ coatings and subsequent transformation at low temperature, *Surface and Coatings Technology* 200, 5-6 (2005) 1287-1291
- <sup>46</sup> R.W. Trice et al, Effect of heat treatment on phase stability, microstructure, and thermal conductivity of plasma-sprayed YSZ, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 2359-2365
- <sup>47</sup> C. López-Gándara, Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2012
- <sup>48</sup> S. Nazarpour et al, Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 1: Metastable phases, *Journal of Alloys and Compounds* 505-2 (2010) 527-533
- <sup>49</sup> S. Nazarpour et al, Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 1: Metastable phases, *Journal of Alloys and Compounds* 505-2 (2010) 534-541
- <sup>50</sup> N. Sakai et al, Significant effect of water on surface reaction and related electrochemical properties of mixed conducting oxides, *Solid State Ionics* 175 (1-4) (2004) 387-391





## **CAPÍTOL 5. REGENERACIÓ DE SENSORS D'OXIGEN ENVELLITS EN CONDICIONS D'ALTA TEMPERATURA I HUMITAT.**

---

### **5.1 Introducció**

A partir dels resultats presentats al capítol anterior, s'ha determinat que la degradació observada en els sensors exposats a entorns humits per períodes llargs de temps és causada majoritàriament per l'augment de la resistència de l'arc d'altres freqüències (associat als processos de co-limitació de la difusió i l'adsorció de l'oxigen a la superfície del platí en entorns humits i al procés d'incorporació de l'ió  $O^{2-}$  a l'YSZ en atmosferes sense humitat). Aquest efecte de degradació pot ser causat o bé per la presència d' $H_2O_v$  a la superfície del material catalític o bé per la formació d'òxids de platí.

En aquest capítol es pretén determinar l'origen i el grau de reversibilitat d'aquesta degradació i definir un cicle regeneratiu que permeti augmentar la durabilitat dels sensors en les atmosferes de treball.

Per acomplir amb aquest objectiu, s'ha estudiat la re-activació electroquímica dels sensors mitjançant l'aplicació d'una tensió de polarització externa.

Els resultats obtinguts han permès definir un cicle de regeneració que s'ha validat en les condicions de treball i es presenta a la part final del capítol.

### 5.1.1 Antecedents

A partir dels experiments realitzats a Pöpke et al<sup>1</sup> es conclou que la formació d'òxids de platí és el fenomen limitant en el rendiment dels elèctrodes. Aquests compostos alenteixen o inhibeixen la reacció oxidoreductiva de l'oxigen. Segons aquets treball, l'activació i desactivació dels elèctrodes va relacionada directament amb la formació i la descomposició de la capa d'òxid de platí.

A Horlein et al<sup>2</sup> la pèrdua de senyal en els elèctrodes s'associa a la presència d'impureses als TPBs i/o a la presència d'òxids de platí.

Tal i com es reporta a Zhang et al<sup>3</sup> la formació dels òxids de platí ( $PtO_x$ ) i el seu creixement estan fortament relacionats amb la temperatura, la pressió parcial d'oxigen i el flux d'oxigen present a l'elèctrode durant la polarització. Es diferencien els mecanismes de degradació dels sensor i del material catalític en funció de la reversibilitat dels processos tal i com es descriu a continuació:

- Els processos relacionats amb l'acumulació/aglomeració d'impureses als TPBs, identificades com a irreversibles
- Els processos de formació/descomposició dels òxids de platí ( $PtO_x$ ) en les TPBs ( $O_2$ , Pt/YSZ), identificats com a reversibles.

En aquesta mateixa referència es reporta que la descomposició del  $PtO_x$  prèviament format s'afavoreix en condicions de polarització catòdica. Aquests canvis de l'elèctrode  $O_{2(g)}$ , Pt/YSZ (és a dir, la formació/descomposició de  $PtO_x$  per polarització anòdica/catòdica), poden canviar clarament les propietats del catalitzador i la cinètica dels elèctrodes; influint en les reaccions electroquímiques que s'hi esdevenen.

A Falgairrette et al<sup>4,5</sup> es descriu que l'aplicació d'una polarització anòdica perllongada en atmosferes amb continguts d' $O_2$  provoca (paral·lelament a la reacció de reducció de

l'oxigen), l'emmagatzematge d'espècies de Pt-O en diversos punts de l'elèctrode, no només a la superfície de platí exposada al gas. S'identifiquen aquestes fases adsorbides com les responsables de comportaments pseudocapacitius dels elèctrodes.

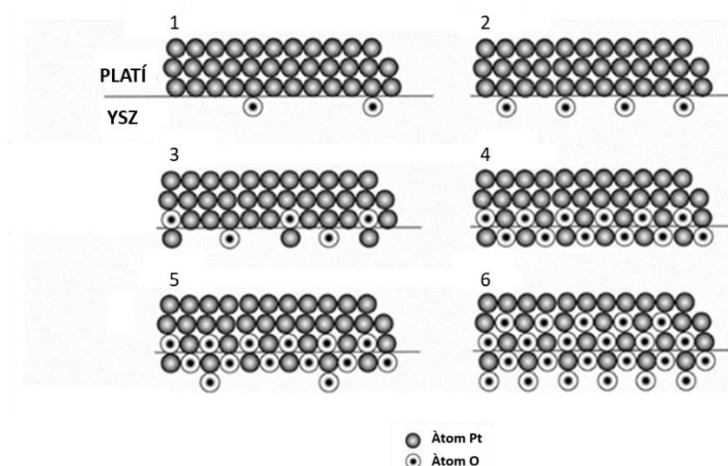


Figura 5. 1. Representació esquemàtica del mecanisme de creixement de l'òxid de platí en una cel·la  $O_2$  (g) Pt / YSZ: Imatge adaptada de Falgairrette et al<sup>5</sup>

Posteriorment, Jaccoud et al<sup>6</sup>, a partir de l'assignació dels diversos pics observats en voltametries cíclics descriu que l'emmagatzematge de càrrega només es produeix en condicions anòdiques i s'atribueix a la producció de tres espècies de Pt-O emmagatzemades en tres ubicacions diferents del sistema  $O_{2(g)}$ , Pt / YSZ.

1. Espècies formades a la interfase Pt/YSZ: En aquest cas es descriu la formació d'una monocapa d'òxid de platí a la interfase Pt/YSZ. Aquest procés arriba ràpidament a la saturació i provoca un bloqueig parcial de la interfase Pt/YSZ.
2. Difusió de les espècies dels TPBs a les interfases Pt/gas: Aquesta reacció correspon a la producció d'espècies Pt-O al límit del punt triple i la seva propagació al llarg de la interfase Pt / gas (a través d'un mecanisme de difusió superficial). Aquest procés és paral·lel al procés 1 i arriba lentament a un aparent estat estacionari.
3. Difusió de les espècies de la interfase Pt/YSZ cap a l'electròlit: En aquesta etapa les espècies Pt-O formades a la interfase Pt / YSZ difonen lentament cap l'interior de l'YSZ. Aquest procés és consecutiu al procés 1; és molt lent i segueix una cinètica proporcional al temps<sup>1/2</sup> sense mostrar cap tendència a la saturació.

Altres pics, tal i com es troba reportat a Mutoro et al<sup>7</sup>, es relacionen amb impureses presents en els elèctrodes (com ara el Silici, freqüentment utilitzat en les formulacions de tintes de serigrafia).

A Pöpke et al<sup>8</sup>, es correlacionen diferents canvis morfològics a l'elèctrode degut a la formació i reducció d'òxids de platí en el transcurs d'una mesura de voltametria cíclica tal i com es mostra a la Figura 5. 2

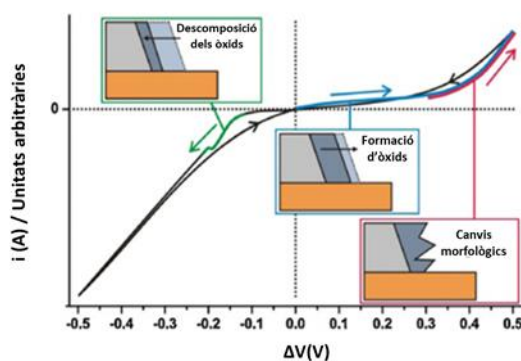


Figura 5. 2. Representació esquemàtica dels canvis proposats per Pöpke et al<sup>19</sup> en els elèctrodes en el transcurs d'una voltametria cíclica

A López et al<sup>9</sup> es caracteritzen els canvis induïts en elèctrodes porosos de Pt-YSZ en aplicar diferents condicions de polarització en atmosferes reductores i es correlaciona la millora de la resposta obtinguda amb la densitat de punts TPBs presents a la interfase elèctrode-electròlit.

A Sum et al<sup>10</sup> es demostra que es poden eliminar les possibles traces d'oxigen atòmic quimisorbit a la interfase Pt-YSZ polaritzant les cel·les Pt/YSZ/Pt en atmosferes sense oxigen, de la mateixa manera que l'oxigen quimisorbit pot promoure's polaritzant la cel·la en atmosferes que continguin oxigen.

A l'estudi realitzat per Opitz et al<sup>11</sup>, s'estudia la incorporació de l'oxigen en sistemes Pt-YSZ amb microelèctrodes densos de capa fina i es confirma aquesta incorporació de l'oxigen a l'YSZ degut a l'aplicació d'altres polaritzacions anòdiques. Es determina que en funció de la polarització aplicada, les zones d'incorporació de l'oxigen varien (Figura 5. 3). En el cas de la polarització més baixa d'estudi, la incorporació d'oxigen es produeix exclusivament sota

l'elèctrode de platí en una zona propera al TPB. Amb l'augment de la polarització, la zona activa s'estén a zones més allunyades d'aquest punt triple, arribant a la superfície lliure de l'YSZ. En el cas de màxima polarització, s'observa un canvi clar en el mecanisme de reducció d'oxigen, que es podria explicar per un augment de la concentració d'electrons en l'electròlit que conduirien a un canvi de propietats de l'YSZ, passant d'un electròlit pur a un conductor mixt que actua com a "càtode".

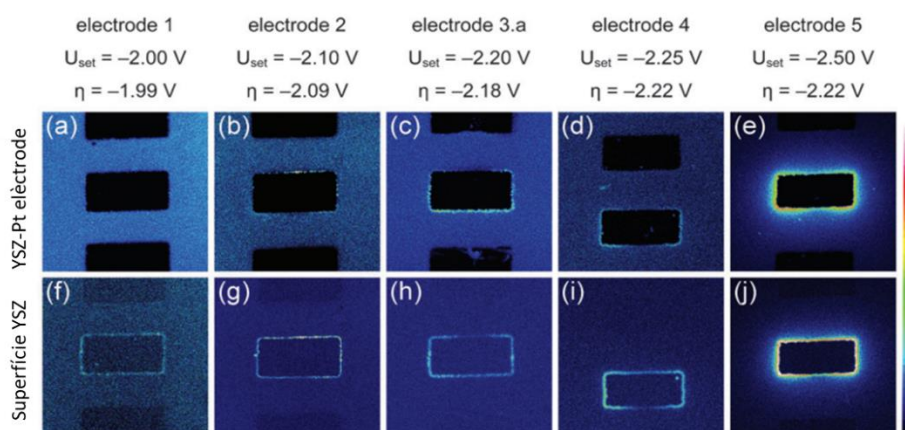


Figura 5. 3 Anàlisi ToF-SIMS de la distribució del  $^{18}\text{O}$  obtinguda a diferents polaritzacions d'elèctrodes. La màxima intensitat de  $^{18}\text{O}$  correspon al color blanc. A la fila superior es mostren les imatges de l'YSZ amb l'elèctrode de platí (a-e). A la fila inferior (f-j) es mostren les imatges obtingudes directament a la superfície de l'YSZ un cop retirat l'elèctrode. Imatge adaptada de Opitz et al<sup>11</sup>

En l'estudi realitzat per Ryll et al<sup>12</sup> es determina que és precisament entorn dels defectes de les capes denses de platí on aquesta reacció d'incorporació d'oxigen a l'YSZ és molt més ràpida i es diferencia entre els TPBs microscòpics i els TPBs nanoscòpics, localitzats entorn els límits de gra.

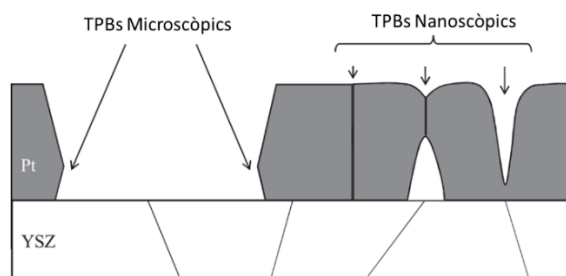


Figura 5. 4. Representació esquemàtica dels diferents TPBs microscòpics i nanoscòpics. Imatge adaptada de Ryll et al<sup>12</sup>

Precisament a Scherrer et al<sup>13</sup> es demostra la formació preferent dels òxids de platí en els límits de gra dels TPBs i s'introdueix el concepte de la segregació d'oxigen en aquestes interfases (relacionats amb els TPBs nanoscòpics descrita anteriorment per Ryll et al<sup>12</sup>), determinant que aquests defectes actuen com a camins amb altes difusivitats de l'oxigen. La química d'aquests defectes és molt similar a la de la dels propis punts triples, ja que presenten una activitat catalítica similar, podent actuar com a pseudo-TPBs.

Per altra banda, està generalment acceptat que polaritzacions molt elevades poden modificar la morfologia dels elèctrodes o fins i tot poden bloquejar algunes interfases Pt/YSZ amb ions o molècules d'oxigen<sup>14</sup>. Una polarització anòdica excessiva en capes denses de platí provoca una acumulació de pressió d'oxigen a la interfase, que genera defectes irreversibles: formació de bombolles, esquerdes i delaminació de la pel·lícula<sup>15, 16</sup>. La formació de bombolles i la posterior generació d'esquerdes deriva en un augment dels punts triples (ja que el gas pot entrar a través d'aquests nous canals generats, augmentant l'àrea on coexisteixen les tres fases). Aquest augment dels punts triples es correlacionen alhora amb la disminució de la resistència dels elèctrodes<sup>1,15</sup>.

En diverses referències s'exposa el fenomen de migració d'ions des del material ceràmic cap a la superfície de l'elèctrode (Figura 5. 5)<sup>17</sup>. Aquest fenomen ve induït per l'aplicació d'un potencial extern entre el material catalític i el contraelèctrode (típicament quantificat entorn dels  $\pm 2V$ <sup>18</sup>) i es defineix com EPOC (*Electrochemical Promotion Of Catalysis*). Aquest concepte també es pot trobar definit com a NEMCA (*Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity*). Segons el model presentat per Falgairrette et al<sup>4</sup>, la majoria de les espècies Pt-O formades en les polaritzacions anòdiques s'alliberen al TPB i migren fins la superfície del material catalític on es promou la reactivitat amb el gas de mesura. Segons aquest treball, l'activació catalítica pot durar hores degut a la gran quantitat de càrrega acumulada i la lenta mobilitat de l'oxigen generat fins la superfície del material catalític. Aquests processos no mostren cap pic en les CV segons el descrit a Mutoro et al<sup>7</sup>.

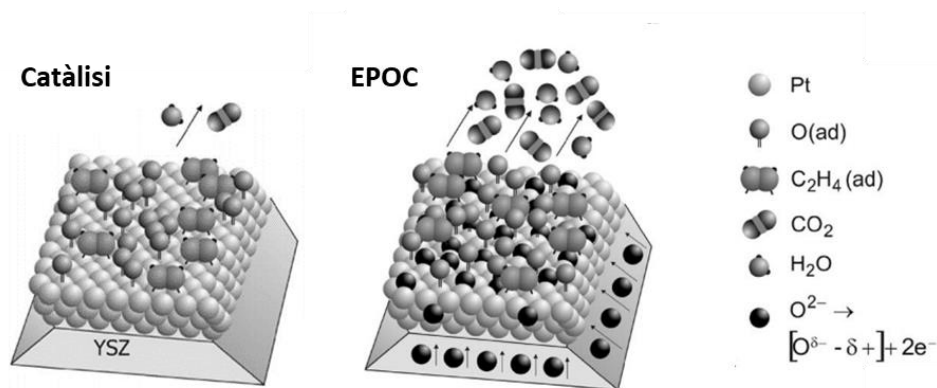


Figura 5. 5. Representació esquemàtica de la promoció electroquímica de l'oxigen en l'YSZ<sup>17</sup>

Es diferencien doncs dos mecanismes diferents d'interacció de l'oxigen amb el sistema:

- 1- En un primer estadi es descriuen fenòmens d'acumulació de càrrega que afavoreixen la reactivitat dels elèctrodes (descrites com espècies Pt-O).
- 2- L'oxidació d'aquestes espècies i la formació dels òxids de platí (PtO<sub>x</sub>) és la que es determina com a responsable de la seva desactivació.

A Pöpke et al<sup>19</sup> es diferencien dues regions en la capa d'òxid de platí formada: una primera capa superficial prima amb una adsorció dèbil (anomenada O<sub>ad</sub>) i una capa d'òxid més interna amb un major grau de recobriment (anomenada O<sub>oxide</sub>) amb reactivitats diferents detectables a partir de voltametries cícliques tal i com mostra la Figura 5. 6

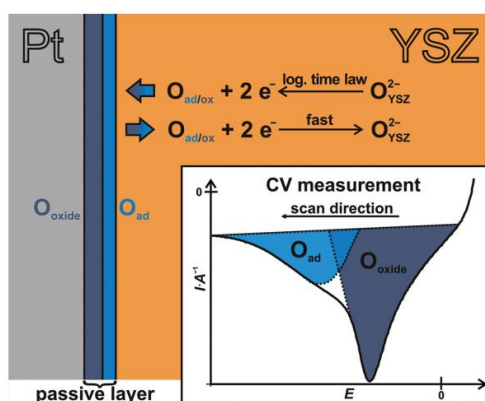


Figura 5. 6. Identificació de les contribucions al senyal de les dues espècies PtO<sub>x</sub> (O<sub>ad</sub> i O<sub>oxide</sub>) definides per Pöpke et al<sup>19</sup>



### 5.1.2 Consideracions sobre voltametria cíclica

Tal i com es descriu a Mutoro et al<sup>7</sup> no totes les reaccions mostraran pics en la voltametria cíclica i els pics mostrats dependran de la velocitat d'escombrat a la qual s'hagi realitzat la mesura. Addicionalment, tal i com es reporta a Jaccoud et al<sup>6</sup> cal considerar que la forma dels voltamogrames obtinguts canvia en funció també de la morfologia dels elèctrodes estudiats.

Tal i com s'indica en el Capítol 2, degut a les limitacions geomètriques de la disposició dels elèctrodes i per evitar distribucions de corrent no homogènies, les mesures s'han realitzat amb una configuració de 2 elèctrodes. En aquestes condicions de mesura, el corrent límit obtingut correspondrà al generat per tota la cel·la electroquímica i correspondrà a la suma dels corrents generats a cada elèctrode. Amb aquesta configuració experimental, els potencials d'activació no es podran relacionar amb els obtinguts per configuracions a 3 elèctrodes. No obstant, tal i com es mostra més endavant en aquest mateix capítol, la resposta obtinguda sí que ofereix informació de l'estat de la cel·la. A partir de l'estudi comparatiu de sensors sense degradar i sensors envellits es pot extreure informació de l'estat de degradació i regeneració dels elèctrodes.

D'acord amb el que s'ha exposat amb anterioritat, la nomenclatura utilitzada correspon a la definida per la IUPAC, on els potencials anòdics corresponen a una polarització positiva i els catòdics a una polarització negativa dels elèctrodes. Cal considerar, però, que en les mesures realitzades a 2 elèctrodes això implica que en el moment en què s'aplica un potencial anòdic a l'elèctrode de treball, al contraelèctrode s'està treballant en condicions de polarització catòdica i viceversa. En totes les mesures realitzades l'elèctrode exterior correspondrà a l'elèctrode de treball i l'elèctrode interior al contraelèctrode.

Cal addicionalment considerar dues característiques pròpies de l'experiment proposat amb activacions i caracteritzacions a 2 elèctrodes:

- En les mesures realitzades amb elèctrodes envellits, poden co-existir diverses espècies adsorbides amb fases d'òxids de platí. En aquestes condicions, en els

elèctrodes s'esdevé més d'una reacció en paral·lel i el corrent resultant correspon a la suma del corrent generat per tots aquests processos.

- Tal i com es descriu a Fischer et al<sup>20</sup>, a altes tensions de polarització de la cel·la presumiblement s'està treballant en els règims de polarització que indueixen la formació i descomposició dels PtO<sub>x</sub>. En els experiments realitzats amb configuració a 2 elèctrodes, cal considerar que aquests processos de formació i descomposició dels òxids s'esdevenen alhora. És a dir: en condicions de polarització anòdica de la cel·la s'espera que a l'elèctrode exterior s'estiguin formant òxids de platí alhora que s'oxiden els òxids presents a l'elèctrode interior i que aquests fenòmens s'esdevinguin a l'inrevés en polaritzar la cel·la en tensions catòdiques tal i com es mostra a la Figura 5. 7.

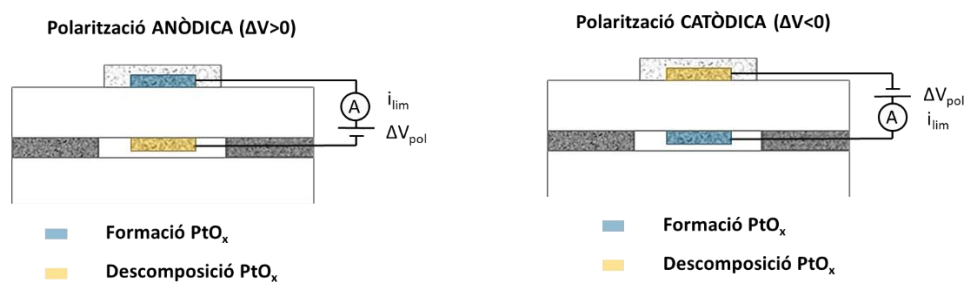


Figura 5. 7. Representació esquemàtica de la formació i descomposició dels òxids de platí en les polaritzacions realitzades a 2 elèctrodes.

Finalment, s'han de prendre en consideració les característiques difusives del sensor. La Figura 5. 9 mostra un exemple dels voltamogrames obtinguts, diferenciant les regions de polarització anòdica i catòdica i identificant la direccionalitat de la resposta obtinguda. Les polaritzacions anòdiques són les que fan treballar la cel·la en mode estàndard, és a dir: en règims de limitació de corrent. En condicions de polarització catòdica, per contra, la cel·la està treballant en mode invertit, de manera que l'única possible limitació de la corrent vindria determinada per la capa protectora.

En els sensors estudiats, la forma del voltamograma obtingut (Figura 5. 9) és l'esperada segons els diagrames de zones<sup>21</sup> i segons les consideracions addicionals referents a la

presència de pics reportada per Mutoro et al<sup>7</sup> (on la reacció oxidoreductiva de l'oxigen no presenta cap pic CV associat).

Els diagrames de zones correlacionen paràmetres cinètics amb fenòmens de transport. Les diferents formes dels voltamogrames obtinguts poden utilitzar-se per la descripció de les cinètiques reactives i dels fenòmens de transport tal i com es mostra a la Figura 5. 8.

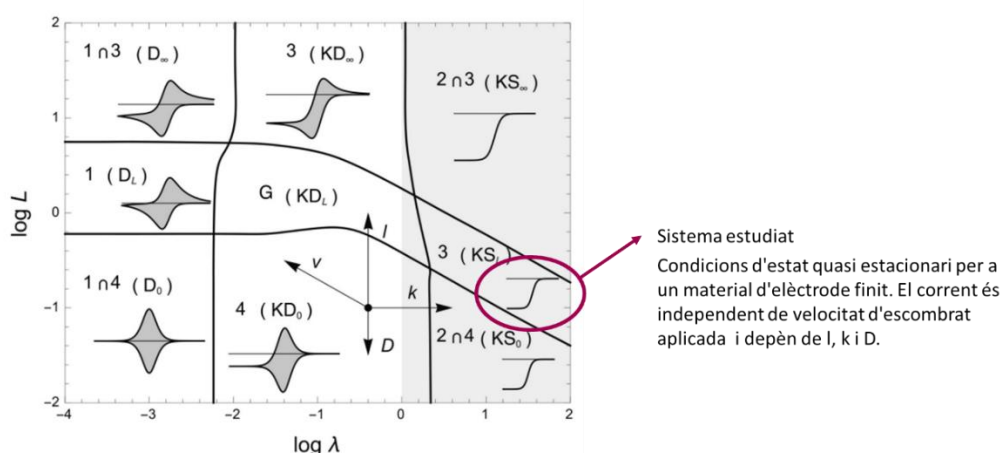


Figura 5. 8. Diagrama de zones obtingut en les mesures de voltamètria d'escombrat lineal a partir de la correlació de paràmetres cinètics amb els fenòmens de transport. La zona indicada en gris correspon a els sistemes que no presenten pics voltamètrics. On  $k$  és la constant de velocitat de la reacció,  $l$  correspon al gruix dels elèctrodes,  $D$  és el coeficient de difusió i  $v$  la velocitat d'escombrat aplicada. Imatge adaptada de Montella et al<sup>21</sup>

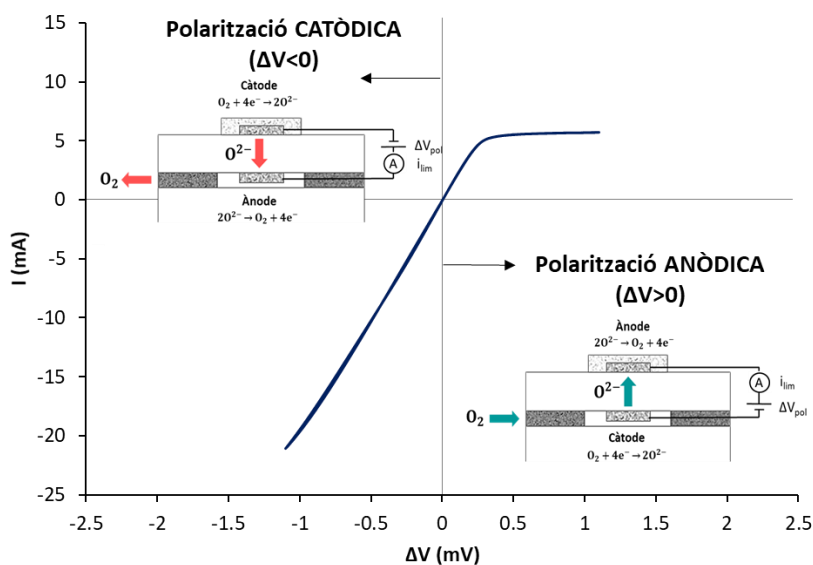


Figura 5. 9. Voltamograma obtingut per un sensor amb una temperatura operacional de  $T=810^{\circ}\text{C}$  en aire. Diferenciació de la reactivitat dels elèctrodes i la direccionalitat de l'oxigen en funció de la polarització de la cel·la

## 5.2 Regeneració de sensors mitjançant l'aplicació d'un potencial extern

Després de mesurar el corrent límit dels sensors degradats es pot observar una disminució de la resistència de cel·la caracteritzada juntament amb un augment del corrent obtingut. Aquests resultats (mostrats a la Figura 5. 10) indiquen que en aplicar un potencial en els elèctrodes de treball i promoure la reactivitat a la superfície dels elèctrodes es regenera el senyal. S'observa doncs que el fenomen de degradació és reversible (si no en la seva totalitat, com a mínim en una part).

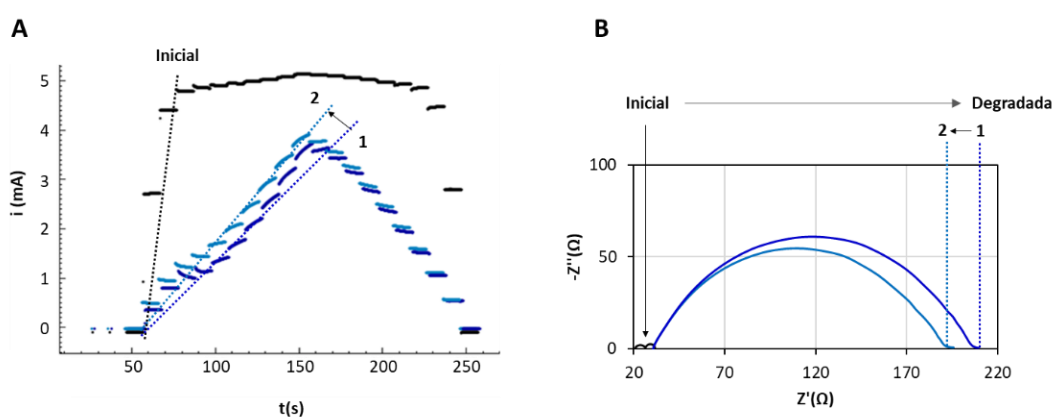


Figura 5. 10. Evolució de la resposta obtinguda en aire del sensor degradat després de polaritzar la cel·la per a caracteritzar el corrent límit. En blau fosc es presenta la mesura inicial del sensor degradat i en blau clar, les mesures obtingudes després d'aplicar la cronoamperometria de caracterització del corrent. En negre s'identifica la mesura inicial del sensor abans de la degradació.

### 5.2.1 Regeneració per potencial anòdic

En un primer experiment s'ha caracteritzat la regeneració dels elèctrodes mitjançant un estudi comparatiu entre l'anàlisi de la variació del corrent límit obtingut i la resposta EIS per diferents potencials de polarització aplicats entre  $0.5V < \Delta V < 1.7V$ . Aquest estudi s'ha realitzat aplicant 3 cronoamperometries consecutives de 300s de durada a diferents tensions de polarització, estudiant l'evolució del senyal amb valors incrementals de 0.2V fins obtenir una lectura de corrent límit equivalent a la del sensor no degradat. Després de cada cicle aplicat, s'ha caracteritzat la resistència de la cel·la mitjançant EIS.

A la Figura 5. 11 es mostra l'evolució del corrent per a cada tensió en els 3 cicles consecutius aplicats. Les corbes I-t característiques obtingudes estan en consonància amb les reportades en estudis bibliogràfics anteriors<sup>1</sup>. Es pot apreciar com a partir de 1.1V, l'evolució de corrent obtingut amb el temps canvia el seu comportament, mostrant una disminució exponencial associada típicament a la capacitat associada a un elèctrode polaritzat tal i com es reporta a Mutoro et al<sup>15</sup> i a Opitz et al<sup>22</sup>. A tensions inferiors a 1.1V, es pot observar com en el transcurs de la mesura el corrent augmenta progressivament, probablement degut a l'activació de punts triples. En aplicar 1.7V, el sensor ja ha recuperat la seva funcionalitat inicial, amb un corrent límit quantificat en 5.1mA, superant fins i tot els 4.9mA caracteritzats inicialment en aquest mateix sensor abans del procés de degradació. Arribats a aquest moment, es considera que el sensor ha recuperat la seva funcionalitat i es decideix no seguir aplicant més tensions per intentar preservar al màxim les propietats del sensor.

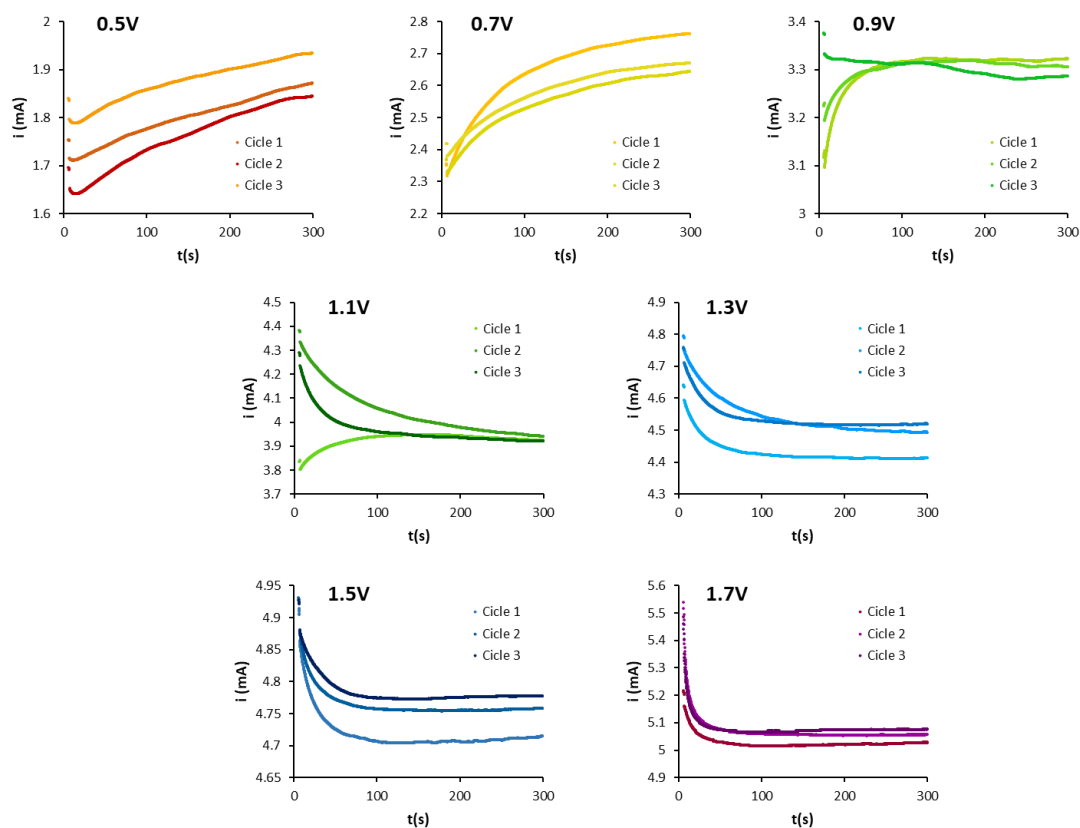


Figura 5. 11. Valors de corrent obtinguts a cada cicle de regeneració de 300s per a les diferents tensions aplicades a la cel·la.

A la Figura 5. 12A es mostren els diagrames de Nyquist obtinguts després de cada cicle de tensió aplicada. Es pot observar una disminució progressiva de la resistència de la cel·la a mesura que s'augmenta la tensió de regeneració aplicada en les cronoamperometries mostrades anteriorment.

A la Figura 5. 12B es mostra l'evolució del corrent caracteritzat per al sensor a la finalització de cada tractament d'activació aplicat d'acord amb els valors límit quantificats en el tercer cicle de regeneració aplicat d'acord amb el que es mostra a la Figura 5. 11.

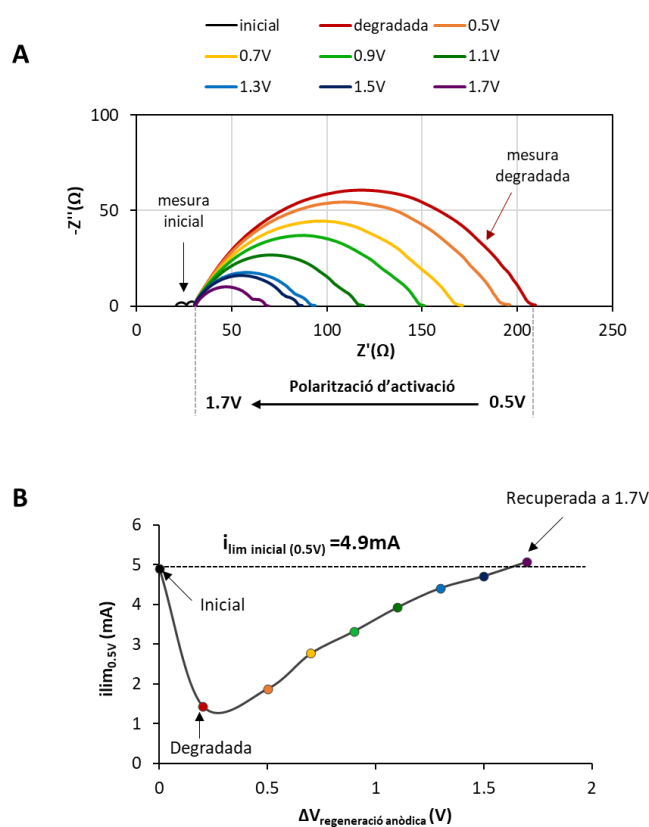


Figura 5. 12. Evolució de la resposta després de cada cicle de regeneració aplicat. A. Disminució de la resistència total del sensor caracteritzada en les mesures EIS. B. Augment del corrent límit caracteritzat en polaritzar el sensor a  $\Delta V=0.5V$

A partir d'aquests resultats, es pot concloure que mitjançant l'aplicació d'un potencial anòdic a la cel·la de mesura, la resistència de la cel·la disminueix progressivament fins que el sensor pot tornar a respondre proporcionalment al contingut d'oxigen present a la mescla de gasos de mesura.

Analitzant qualitativament els espectres d'impedància obtinguts, es pot observar com a mesura que s'apliquen els tractaments de regeneració en el sensor, l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$  es va fent cada cop més visible. Aquest fenomen observat s'ha representat esquemàticament a la Figura 5. 13 és precisament a partir de l'aplicació d'1.1V on ja es comença a diferenciar l'arc de baixes freqüències. La resposta obtinguda a una polarització d'1.7V ja mostra una diferenciació molt notable entre la contribució RC d'altres freqüències i l'arc de baixes freqüències (associat a l'elèctrode interior i conseqüentment a la detecció de l'oxigen). El grau de solapament entre aquestes contribucions RC sembla un indicador de la funcionalitat de la cel·la: a partir d'aquests resultats, es podria apuntar que un sensor estarà mesurant correctament les concentracions d' $\text{O}_2$  presents a les atmosferes de mesura quan aquest arc de baixes freqüències es diferencia clarament dels altres components RC que apareixen a la resposta. Dit d'una altra manera, quan la freqüència associada a l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$  queda fora de la zona resistiva definida per la transició d'altres freqüències.

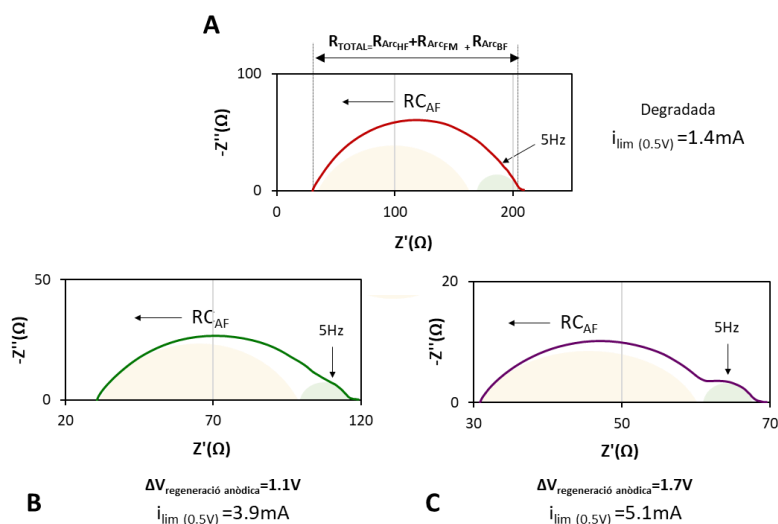


Figura 5. 13. Representació de l'evolució de  $\text{RC}_{\text{AF}}$  (EIS) i el grau de solapament proposat amb l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$

Cal mencionar, però, que tot i que funcionalment el sensor ha recuperat la lectura de corrent inicial, la resistència de la cel·la segueix oferint un valor superior a l'inicial, indicant que probablement no s'ha arribat a la màxima regeneració dels sensors.

D'acord amb l'exposat amb anterioritat, els efectes de degradació i recuperació de la resposta dels sensors es preveu que estiguin afectats tant per la formació i descomposició d'una capa d'òxid de platí als punts triples (que impedeix la incorporació de l'ió  $O^{2-}$  a l'YSZ) com per l'ocupació i l'alliberament de la superfície del platí per espècies adsorbides (que impedeixen la difusió de l'oxigen a través de la superfície del material catalític). D'aquesta manera, la funcionalitat del sensor pot recuperar-se amb només una reactivació parcial dels punts triples. Quan el nombre TPBs reactivats superen els necessaris per fer reaccionar tot l'oxigen de la cavitat el sensor ja respon amb el mateix corrent límit però encara resten TPBs resistives, que sí que s'observen a la resposta EIS.

La quantificació de les diverses contribucions RC observades s'ha realitzat tal i com es mostra a la Figura 5. 14. En aquest cas, el grau de solapament present entre l' $R_{Arc_{AF}}$  i l' $R_{Arc_{FM}}$  impossibilita la seva caracterització. L'estudi es realitzarà considerant només una contribució d'altres freqüències ( $R_{Arc_{AF}}$ ) definida per la suma de les contribucions de l' $R_{Arc_{AF}}$  i l' $R_{Arc_{FM}}$  anteriorment caracteritzats ( $R_{Arc_{AF}} = R_{Arc_{AF}} + R_{Arc_{FM}}$ ). La resistència associada a  $R_{Arc_{AF}}$  s'ha calculat a partir de la resistència total de la cel.la i la resistència de l' $R_{Arc_{BF}}$  segons es mostra a la Figura 5. 14.

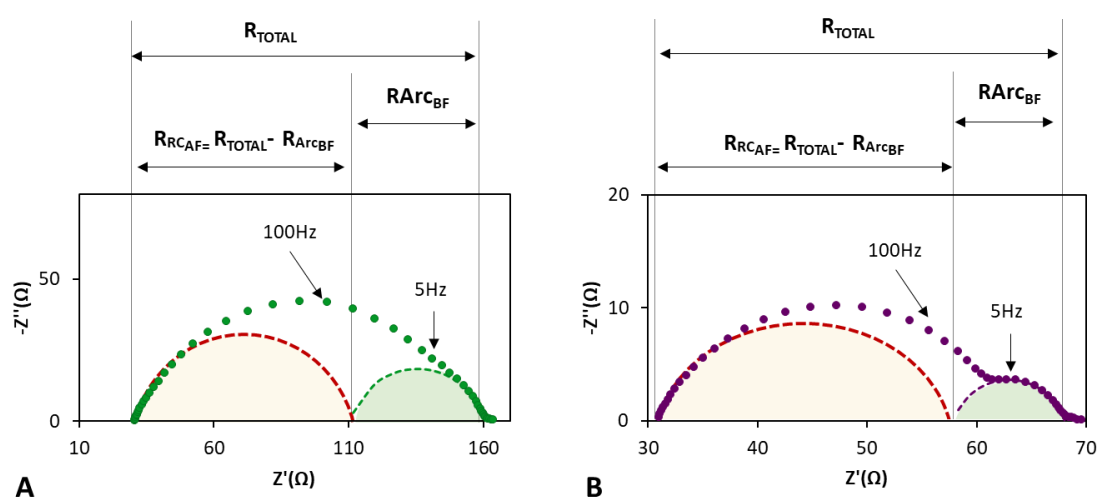


Figura 5. 14. Exemple de la quantificació dels arcs realitzada per a la caracterització EIS de la reactivació mostrada a la Figura 5. 15 segons l'experiment presentat a la Figura 5. 12.



A la Figura 5. 15 es resumeixen els valors obtinguts de corrent límit juntament amb els valors integrats a partir de la resposta EIS obtinguda en el transcurs de l'experiment.

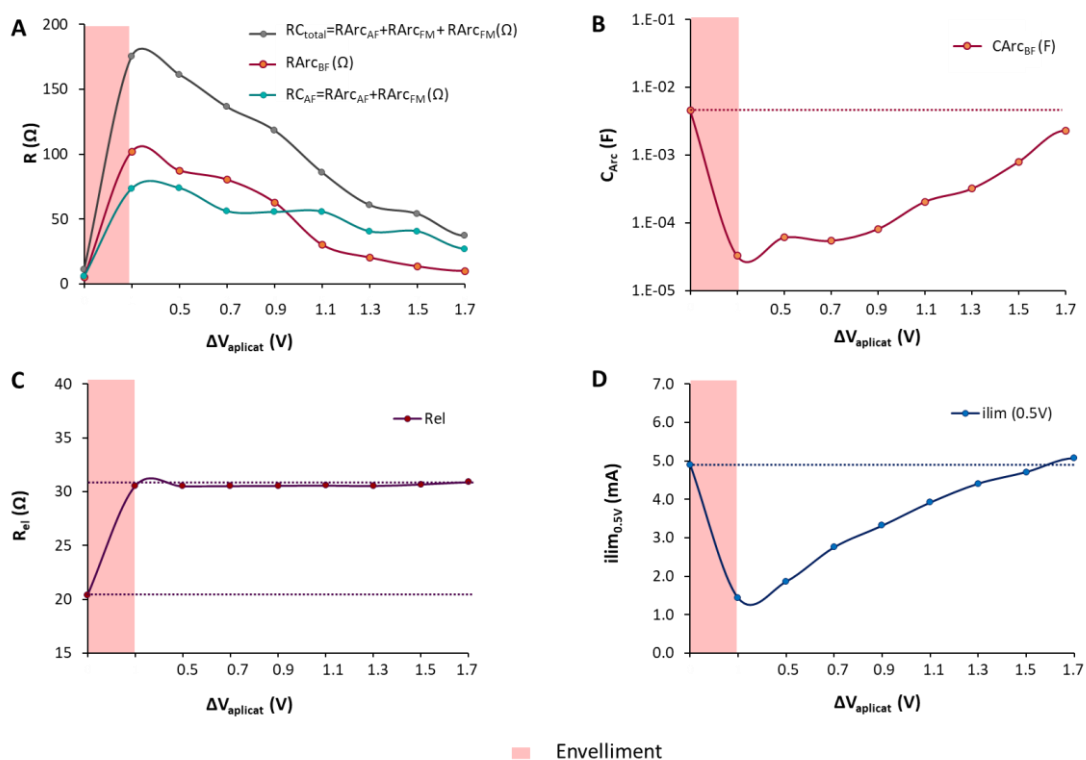


Figura 5. 15. A: Evolució de la resistència dels valors integrats per a la contribució  $RC_{\text{AF}}$  d'alta freqüència  $RC_{\text{AF}} = R_{\text{Arc}_{\text{AF}}} + R_{\text{Arc}_{\text{FM}}}$  i l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$  de baixa freqüència després de cada cicle de regeneració aplicat juntament amb la resistència total quantificada. B: Valors de capacitat quantificats per a l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$ . C: evolució de la  $R_{\text{el}}$  caracteritzada. D: Recuperació del corrent límit del sensor després de tots els tractaments aplicats.

Analizant els resultats quantificats presentats a la Figura 5. 15, es poden remarcar algunes consideracions addicionals:

- En primer lloc, es pot observar com la  $R_{\text{el}}$  del sensor no es recupera, indicant que aquest procés de degradació és irreversible, d'acord amb la teoria de formació de la fase monoclinica exposada al capítol anterior<sup>23</sup>. Per altra banda, es pot observar que després d'aquest tractament de regeneració tampoc s'ha vist incrementada, indicant que en aquestes condicions, fins i tot polaritzant el sensor a 1.7V, l'YSZ no ha patit cap fenomen de reducció com es troben reportats a la bibliografia per tensions elevades de treball<sup>24</sup>.

- En segon lloc es pot observar com a partir de l'aplicació d'aquest potencial anòdic, la resistència de la transició d'altres freqüències  $RC_{AF}$  disminueix (provablement degut a la desorció de les molècules d'aigua adsorbides als elèctrodes relacionades amb la  $R_{Arc_{AF}}$ ). Un cop recuperat el valor de corrent límit del sensor, però, aquesta resistència segueix essent molt superior a la inicial.
- En tercer lloc, tot i la difícil quantificació de l' $Arc_{BF}$  deguda a l'elevat grau de solapament que presenta amb la transició observada a altes freqüències ( $RC_{AF}$ ), sembla que aquest també disminueixi la seva resistència. Aquest resultat no coincideix amb l'efecte esperat ja que per aquestes tensions de polarització aplicades, no s'espera que hi hagi cap canvi en les interfases degut als processos d'oxidació-reducció dels òxids de platí. I, per tant, no hauria de canviar el valor de la resistència quantificada. Aquest mateix efecte s'observa a Pöpke et al<sup>8</sup>, on associen aquesta disminució inesperada de la resistència de l'elèctrode exposat a potencials anòdics als canvis morfològics induïts per aquests tractaments que resulten en un augment dels TPBs.
- Finament es pot apreciar com la recuperació del corrent límit presenta la mateixa tendència que l'increment de capacitat quantificada a l' $Arc_{BF}$ .
- **Reversibilitat de la reactivació. Descàrrega dels elèctrodes.**

S'ha analitzat l'evolució temporal de la resposta del sensor "reactivat" per valorar l'estabilitat d'aquesta reactivació. S'ha deixat el sensor sense polaritzar, a la seva temperatura de treball i en aire durant 24h i s'ha observat un augment de la resistència dels elèctrodes, tal i com es mostra a la Figura 5. 16, d'uns  $15\Omega$ . El corrent límit obtingut en polaritzar a 0.5V la cel·la de mesura ha disminuït de 4.82mA a 4.72mA.

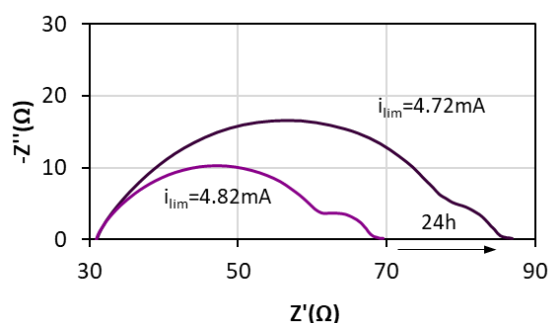


Figura 5. 16. Evolució de la resposta d'un sensor reactivat del senyal amb el temps

Aquest fenomen de descàrrega s'exposa en els treballs de Donker et al<sup>25</sup> i a Poulidi et al<sup>26</sup>, on es descriu que després de la polarització el sensor es descarrega i el seu comportament tendeix a l'equilibri termodinàmic, generant una adsorció d'oxigen al càtode i una desorció a l'ànode.

Els efectes de temporalitat d'aquesta activació, també es troben reportats a Pöpke et al<sup>1</sup>, on es descriu com el sensor evoluciona cap a un nou estat estacionari. La hipòtesi proposada per als fenòmens de degradació, regeneració i relaxació exposats es mostra esquemàticament a la Figura 5. 17.

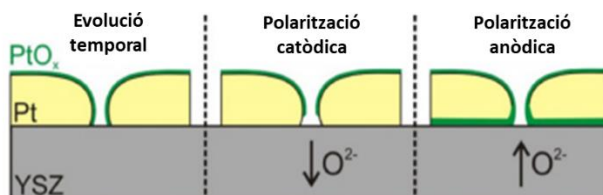


Figura 5. 17. Representació esquemàtica d'un cicle de degradació (polarització anòdica) i recuperació (polarització catòdica) i l'evolució del sistema després d'un temps de relaxació. Imatge adaptada de Pöpke et al<sup>1</sup>

Per estudiar aquest fenomen, s'ha aplicat al mateix sensor un cicle de re-activació de 15min a 1.7V. A la Figura 5. 18 es mostra com després de 15min, els valors de resistència segueixen essent més alts que els aconseguits amb anterioritat. S'aplica un cicle addicional a 2V també durant 15min i després d'aquest nou tractament sí que s'arriba a tenir els mateixos valors de resistència que els obtinguts abans de la relaxació/descàrrega del sensor. Els valors de corrent límit obtinguts en finalitzar els dos experiments es quantifiquen en 4.93mA (per una tensió de polarització de la cel·la de 0.5V). Es confirma que el sensor manté les seves

característiques de detecció inicials tot i l'efecte de descàrrega observat a partir de les mesures EIS.

En aquestes noves condicions de polarització a tensions elevades, es preveu activar el sensor a través de dos mecanismes diferents:

- En primer lloc, les polaritzacions aplicades estan dins el règim reactiu corresponent a la descomposició de l'aigua (possiblement adsorbida a la superfície de l'elèctrode), segons el que s'indica en treballs reportats anteriorment a la bibliografia de sensors d'YSZ utilitzats per a la detecció de la humitat<sup>27,28</sup>. La desorció d'aquestes espècies es preveu més activa a tensions de polarització més elevades. Aquest mecanisme regeneratiu de desorció aparentment derivaria una recuperació del senyal estable en el temps.
- En segon lloc, i segons el que es descriu a Fischer et al<sup>20</sup>, es podrien estar generant òxids de platí a l'elèctrode de treball (l'elèctrode exterior) i degut a la configuració experimental utilitzada alhora reduir-se al contraelèctrode (l'elèctrode interior).

A la Figura 5. 18A es mostren els diagrames de Nyquist obtinguts en els diferents estadis de recuperació del sensor analitzats i a la Figura 5. 18B, les corbes i-t obtingudes en els diferents processos de recuperació aplicats al sensor en aquest segon experiment.

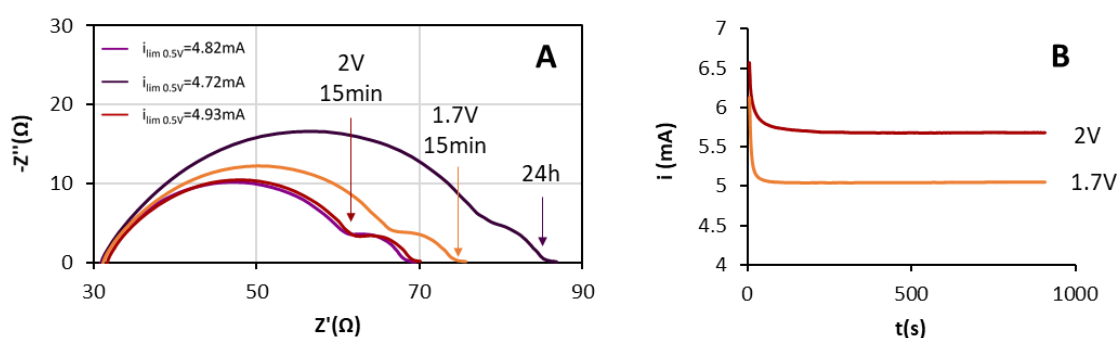


Figura 5. 18. Valors de corrent i espectres EIS obtinguts després de la reactivació a 1,7 i 2V durant 15min per al sensor descarregat passades 24h (prèviament recuperat a partir dels tractaments de polarització anòdica).

Amb aquests últims resultats, sembla que aplicant temps més llargs d'exposició a 1.7V i 2.0V ja no s'aconsegueix disminuir més la resistència dels elèctrodes; cosa que podria

indicar que ja s'ha arribat a la màxima "regeneració" electròdica per aquesta tensió de recuperació aplicada. A la Figura 5. 19 Es presenten els valors quantificats per a les dues transicions estudiades.

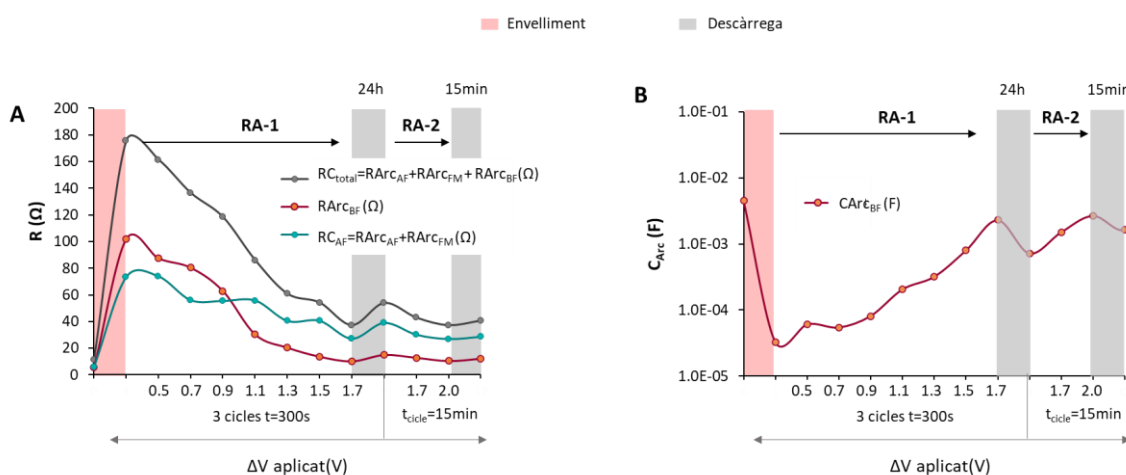


Figura 5. 19. Evolució de la resposta després dels cicles d'activació. Valors de resistència i capacitat quantificats en un sensor amb la mateixa temperatura operacional després d'aplicar els diferents cicles de recuperació i relaxació: RA-1: Estudi entre  $0.5V < \Delta V < 1.7V$  (en intervals de 0.2V i aplicant 3 cicles de 300s a cada tensió estudiada) i RA-2: 1.7V i 2V 15min

Quan s'analitzen els valors de capacitat integrats (presentats a la Figura 5. 19), es pot observar com el valor de capacitat associat a l' $Arc_{BF}$  (de baixes freqüències) després del tractament regeneratiu assoleix valors propers als quantificats per al sensor abans de degradar. Posteriorment aquesta capacitat torna a disminuir en el procés de descàrrega per augmentar de nou després d'aplicar els nous cicles regeneratius de 15 minuts. A partir d'aquests resultats sembla evident que aquest elèctrode es descarrega amb el pas del temps. En les caracteritzacions realitzades dels sensors sense degradar presentades en el capítol anterior, el valor de capacitat d'aquest arc presentava una correlació directa amb el contingut d'oxigen present a l'atmosfera de mesura. Per als sensors regenerats, aquesta correlació entre la capacitat quantificada i el corrent límit caracteritzat es perd (o entra en un altre factor d'escala) i el valor de capacitat quantificat és la meitat que el que mostrava el mateix sensor inicialment. Aquest fet podria indicar que el nombre de TPBs actius és inferior a l'inicial (provablement degut als dos fenòmens descrits anteriorment: la formació d'aquesta capa passiva d'òxid i l'ocupació d'aquests punts triples per altres espècies adsorbides).

Es demostra doncs a partir d'aquests primers resultats que és possible reactivar els sensors envellits a partir de l'aplicació d'un potencial anòdic. Els efectes de la recuperació, però no són permanents sinó que el sistema evoluciona altre cop cap a un nou estat estacionari amb una resistència superior a la de la cel·la després d'aplicar el tractament regeneratiu.

Per altra banda, es pot observar com el factor més determinant en la regeneració dels elèctrodes és la tensió aplicada i no el temps de permanència aplicat al cicle regeneratiu.

És d'esperar que l'activació dels elèctrodes comenci en els punts més reactius dels mateixos. En l'estudi presentat per Kumar et al<sup>29</sup> es demostra que l'activitat catalítica en la reacció de reducció de l'oxigen es concentra al voltant del límit d'una sola nanopartícula catalítica; és a dir: dels punts triples tal i com es mostra a la Figura 5. 20. Els punts menys actius dels elèctrodes aparentment requeriran condicions de polarització més elevades per assolir el mateix grau de regeneració. Aquest fet justifica que la regeneració depengui més del valor de tensió que s'ha aplicat en la recuperació que no pas del temps en el que s'ha aplicat cada tractament.

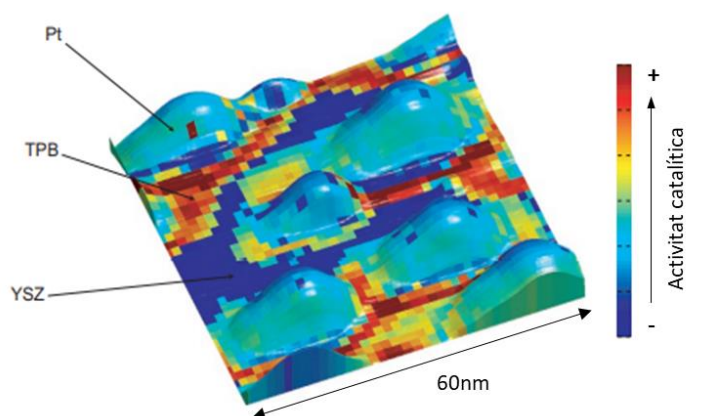


Figura 5. 20 Mapa de l'activitat electroquímica caracteritzada al voltant dels punts triples en un elèctrode Pt-YSZ estreta de Kumar et al<sup>29</sup>

En base aquests resultats, s'assumeix que el sensor encara no ha recuperat completament les seves característiques inicials i se'n seguiran estudiant les seves característiques electroquímiques per tal de poder assegurar quines contribucions al senyal corresponen a degradacions irreversibles com les reportades amb anterioritat i poder també determinar

si mitjançant tractament electroquímics es pot desorbir la totalitat de l'aigua adsorbida en la degradació dels sensors o bé determinar si alguna part d'aquesta ha quedat quimisorbida de forma irreversible.

### 5.2.2 Regeneració per potencial ambivalent

S'han seguit estudiant els sensors regenerats aplicant diversos tractaments de voltametria cíclica. En un primer experiment, s'ha treballat entre  $-1.1V < \Delta V < 1.1V$ .

Els cicles aplicats sempre han començat a potencial 0 i s'ha aplicat una velocitat d'escombrat de 100mV/s incrementant la tensió aplicada a la cel·la fins 1.1V i després disminuint-la fins -1.1V per acabar el cicle altre cop a potencial 0.

La Figura 5. 21A mostra la resposta obtinguda per al sensor regenerat a partir dels tractaments de regeneració anòdics descrits amb anterioritat.

A la Figura 5. 21B es pot observar com apareix una certa histèresi a la zona de limitació de corrent (a diferència de la mesura inicial realitzada en sensors no degradats) associada a l'aparició d'efectes capacitius en els elèctrodes.

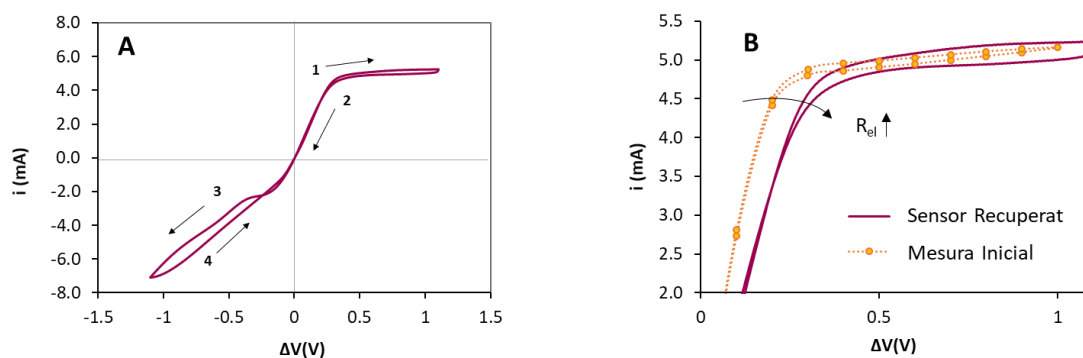


Figura 5. 21. A. Voltametria cíclica del sensor recuperat en aire a una temperatura operacional calculada de 810°C entre -1.1V i 1.1V. B. Comparativa dels valors obtinguts amb els inicials

Aquest efecte capacitiu sovint es troba relacionat amb acumulacions de càrrega en forma de compostos Pt-O o per una acumulació d'oxigen entre el platí i l'YSZ. En els treballs presentats per Opitz et al<sup>30</sup> i Donker et al<sup>25</sup> es suggereix que aquesta capacitat és causada

per una acumulació d'oxigen entre el platí i l'YSZ. Segons aquestes referències, l'oxigen interfacial es podria emmagatzemar com a oxigen quimisorbit a la interfase Pt / YSZ o com a  $O_2$  a l'interior dels porus presents a l'elèctrode; en aquest segon cas, es determina que la quantitat emmagatzemada és limitada, degut a que el volum de porus tancats és constant. Aquest oxigen generat a l'interior dels porus, es podria intercanviar electroquímicament a les zones interiors dels TPBs.

Analitzant la zona de polaritzacions catòdiques (Figura 5. 21A) és on s'observa la major diferència en la resposta entre un sensor no degradat i un sensor regenerat. Es pot observar a la Figura 5. 22 com el corrent corresponent que mostra l'elèctrode exterior del sensor regenerat té un comportament limitant. La resposta obtinguda per un sensor no degradat (amb tota la superfície catalítica disponible) es presenta a la mateixa Figura 5. 22 i s'evidencia que en aquest cas el sensor no presenta cap comportament limitant.

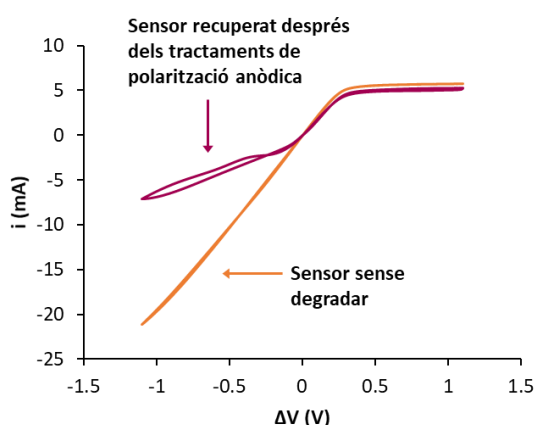


Figura 5. 22. Comparativa de les voltametries caracteritzades en aire per a un sensor no degradat i el sensor recuperat amb polaritzacions anòdiques

S'ha estudiat la resposta obtinguda a diferents continguts d'humitat en un sensor sense degradar per tal de localitzar l'origen d'aquest efecte. A la Figura 5. 23 es mostra el voltamograma obtingut en una atmosfera amb el 34% d' $H_2O_v$ . Es pot observar com el senyal de l'elèctrode exterior (que en les mesures realitzades en aire no presenta cap comportament limitant, Figura 5. 22) presenta un comportament limitant associat al recobriment parcial de la superfície del patí per molècules d' $H_2O_v$  adsorbides<sup>31</sup>. Aquest



efecte, tal i com s'ha descrit en el capítol anterior, és reversible per als sensors no envellits ja que s'associa a una adsorció dèbil de l' $\text{H}_2\text{O}_v$ .

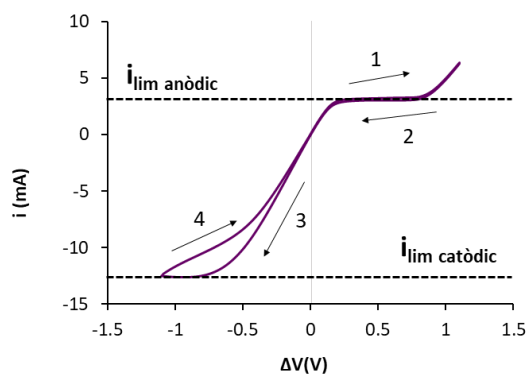


Figura 5. 23. Voltametria cíclica obtinguda al 34% d' $\text{H}_2\text{O}_v$  amb un sensor no degradat

A la Figura 5. 24A es mostren els resultats comparatius obtinguts per a atmosferes amb diferents continguts d'humitat. Es pot observar com el corrent límit caracteritzat a la zona catòdica augmenta juntament amb el contingut d'humitat present a l'atmosfera de mesura. A la Figura 5. 24B es presenta el valor de corrent límit caracteritzat a la zona catòdica en funció del percentatge d' $\text{H}_2\text{O}_v$  present a l'atmosfera de mesura i es pot comprovar com presenta una relació lineal, confirmant que a mesura que augmenta el contingut d' $\text{H}_2\text{O}_v$  el grau de recobriment dels elèctrodes (o l'adsorció i desorció de l' $\text{H}_2\text{O}_v$  que es dona als elèctrodes) és superior, ocupant més superfície de platí i, per tant, limitant la pròpia reacció de l' $\text{O}_2$ .

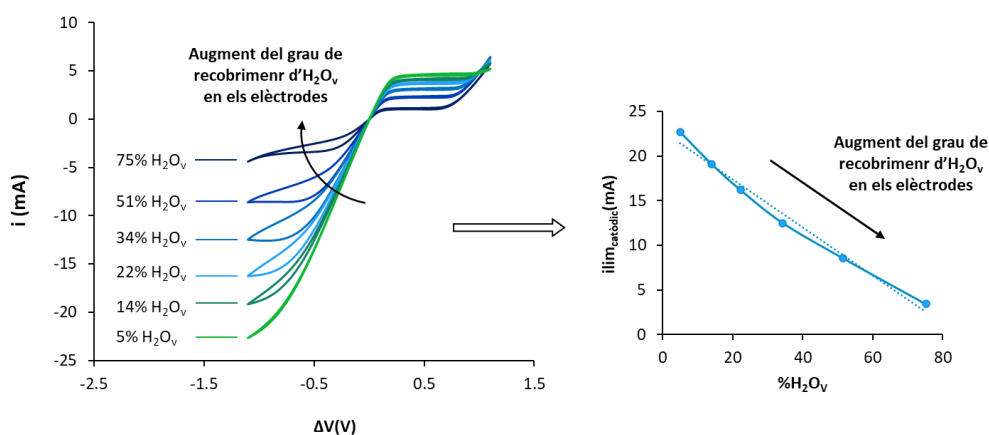


Figura 5. 24. Evolució de la resposta obtinguda per un sensor no degradat en diferents condicions d'humitat ambientals. Efecte de limitació de corrent observat a l'elèctrode exterior.

Per intentar aprofundir en el coneixement d'aquest procés, s'ha ampliat la finestra de mesura, aplicant consecutivament diferents voltamperometries cícliques entre tensions de  $-2.1 < \Delta V < 2.1$ . Les condicions de mesura han estat les mateixes que per als cicles anteriors: començant a  $\Delta V=0$  i avançant cap a la zona anòdica per després polaritzar la cel·la en condicions catòdiques fins tornar a  $\Delta V=0$ .

A la Figura 5. 25 es mostren els voltamogrames obtinguts en els primers 5 cicles aplicats. Es pot observar que la zona anòdica ja ha assolit un cert estat estacionari mentre que la regió catòdica encara presenta una gran evolució. Aquest fet es pot explicar degut a la consecució de les mesures realitzades. La zona anòdica s'ha explorat anteriorment, fins i tot amb tractaments a altes tensions de reactivació per períodes llargs de temps. És raonable pensar, doncs, que la regió de treball corresponent a l'activació anòdica de la voltametria cíclica es troba en un estat molt proper a l'estat estacionari. Observant la part corresponent a la polarització catòdica, en canvi, presenta una gran evolució en la resposta associada a la descomposició/desorció de l'aigua present a les interfases (de la mateixa manera que es descriu en diversos estudis d'elèctrodes Ni-YSZ o Pt-YSZ d'estat sòlid<sup>32,33</sup>). Cal considerar addicionalment que tal i com s'ha exposat amb anterioritat en condicions de polarització anòdica de la cel·la s'espera que a l'elèctrode exterior s'estiguin formant òxids de platí alhora que s'oxiden a l'elèctrode interior i que aquests fenòmens s'esdevinguin a l'inrevés en polaritzar la cel·la en aplicar tensions catòdiques. A la zona de polaritzacions catòdiques, doncs també es podrien estar solapant efectes de descomposició dels òxids formats prèviament en els tractaments de regeneració anòdica aplicats.

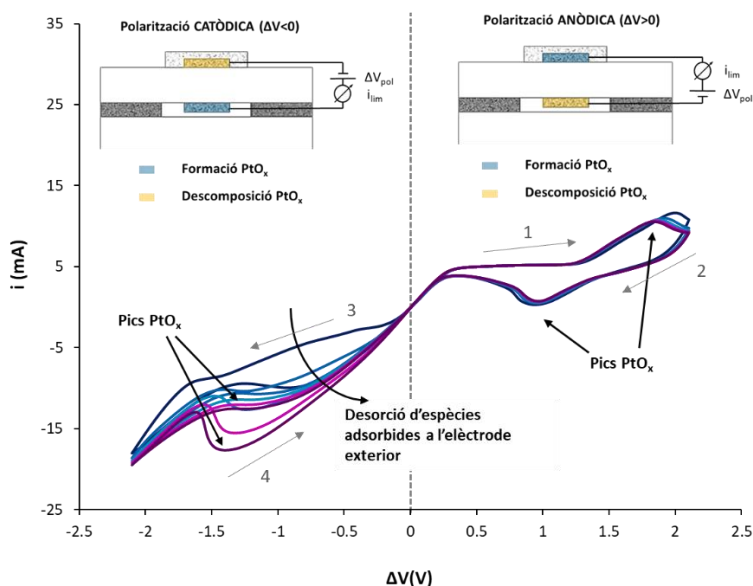


Figura 5. 25. Voltametria cíclica realitzada entre  $-2.1 < \Delta V < 2.1$ V per al sensor recuperat a partir del tractament de polarització anòdica.

És després d'aplicar aquests cicles amb tensions més elevades on s'evidencia una disminució de la resistència dels elèctrodes més gran (Figura 5. 26). Aquest mateix efecte d'activació dels elèctrodes a partir de l'aplicació d'un potencial catòdic es troba reportat a Zhang et al<sup>3</sup> per activacions realitzades a diferents temperatures i es relaciona directament amb la descomposició de l'òxid de platí format. En el cas d'estudi, analitzant la resposta obtinguda en les voltametries cícliques es visualitzen els dos processos esperats: les reaccions associades a la desorció de l'aigua i els pics atribuïbles a la formació i descomposició dels òxids  $PtO_x$ .

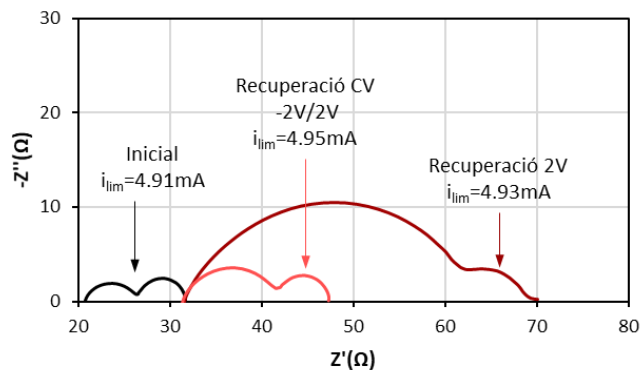


Figura 5. 26 Comparativa de la resposta EIS obtinguda després del procés de re-activació per aplicació d'un potencial catòdic (vermell) i després d'aplicar els cicles de voltametria cíclica entre  $-2.1 < \Delta V < 2.1$ V

Analitzant comparativament la resposta després dels cicles regeneratius amb la mesura inicial, es pot observar (Figura 5. 26) com l'elèctrode segueix presentant una resistència força superior a la inicial tot i oferir la mateixa lectura de corrent que la caracteritzada per al mateix sensor sense degradar.

Els resultats obtinguts semblen indicar que la màxima regeneració dels elèctrodes s'aconsegueix aplicant les voltametries cícliques, ja que a partir d'aquest tractament aplicant un sol cicle es treballa en les dues zones de regeneració de cada elèctrode.

Cal considerar que els resultats presentats estan condicionats pels tractaments de polarització anòdica realitzats prèviament. Per determinar la regeneració obtinguda aplicant les voltametries cícliques, s'ha avaluat l'evolució d'un sensor degradat aplicant només les voltametries d'activació.

A la Figura 5. 27A es mostra la disminució de resistència EIS obtinguda juntament amb el voltamograma obtingut. A la Figura 5. 27B, es mostra la forma del voltamograma obtingut a tensions catòdiques; es pot observar en els tres primers cicles de regeneració aplicats no s'aprecien els pics associats a les reaccions de formació i descomposició dels òxids de platí. En aquests primers cicles aplicats (en els quals les superfícies dels elèctrodes encara presenta un elevat nombre de molècules d'aigua adsorbides), el corrent generat prové majoritàriament de l'oxidació de les espècies adsorbides. S'assumeix en base a aquests resultats que en aplicar cicles de regeneració curts la formació d'òxids de platí serà molt minoritària.

Altre cop, s'observa més evolució en la resposta de la zona catòdica que no en la zona anòdica.

Per explicar aquest fet, cal considerar que les condicions operacionals del sensor afavoreixen que a l'elèctrode interior descomposin els possibles òxids de platí formats i, en canvi, a l'elèctrode exterior s'hi vagin acumulant. D'aquesta manera, en condicions de funcionament, l'elèctrode interior ja va regenerant el seu senyal, tal i com s'ha mostrat a l'inici del capítol. En aplicar el potencial catòdic, s'està activant l'elèctrode exterior tant a

partir de la desorció forçada de les espècies que s'han anat acumulant a l'elèctrode com de la descomposició dels possibles òxids de platí formats.

Tot sembla indicar doncs que les polaritzacions catòdiques són les que realment activen el sensor d'una forma més notable. Per confirmar aquestes teories, s'ha activat un sensor degradat únicament a partir de l'aplicació d'una tensió de recuperació catòdica.

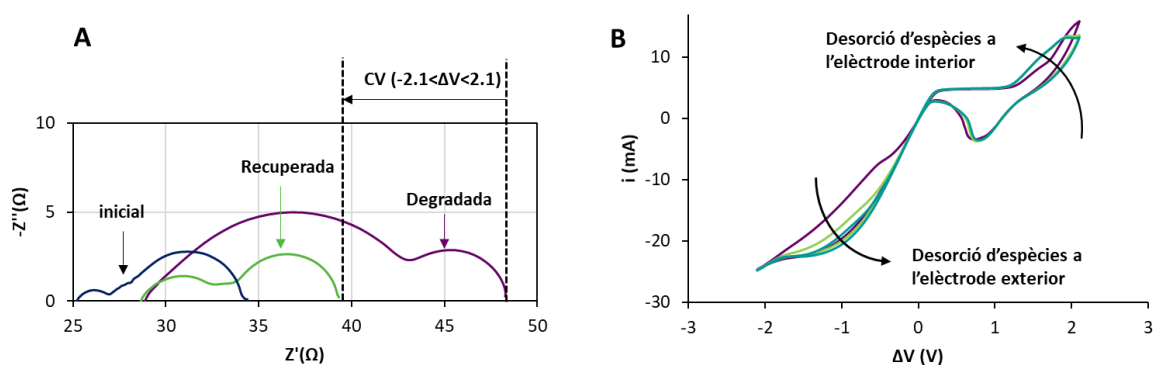


Figura 5. 27. Efecte regeneratiu del tractament a partir de la voltametria cíclica d'un sensor en els primers estadis de degradació. A. Evolució EIS de la resistència de cel·la. B. Voltamogrames obtinguts en els tres cicles d'activació aplicats.

### 5.2.3 Regeneració per potencial catòdic

En base a tots els resultats obtinguts anteriorment, s'ha aplicat un primer cicle regeneratiu de  $\Delta V = -2V$  durant 30s. A aquesta tensió de treball, s'assumeix que totes les espècies adsorbides a la superfície de l'elèctrode exterior ja s'hauran oxidat i que la formació de l'òxid de platí associada a aquest temps de polarització serà suficientment baix.

Tal i com es pot apreciar a la Figura 5. 28A, la resistència caracteritzada ha disminuït dràsticament en el primer cicle regeneratiu aplicat amb un valor final de  $R_{\text{cel·la}(\text{recuperada})} = 10\Omega$ , aproximant-se a la resistència caracteritzada inicialment ( $R_{\text{cel·la}(\text{inicial})} = 9\Omega$ ).

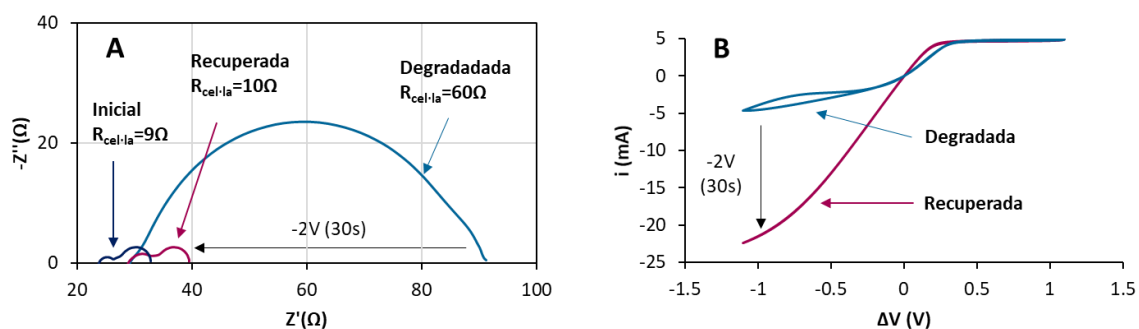


Figura 5. 28. Evolució de la resposta EIS d'un sensor degradat amb l'aplicació d'un tractament de regeneració catòdic ( $\Delta V = -2V$  durant 30s)

S'ha estudiat l'evolució de la resistència obtinguda aplicant diversos cicles consecutius tal i com es mostra a la Figura 5. 29 i es pot apreciar com després d'aquesta forta recuperació inicial la resistència de la cel·la ja disminueix molt lentament.

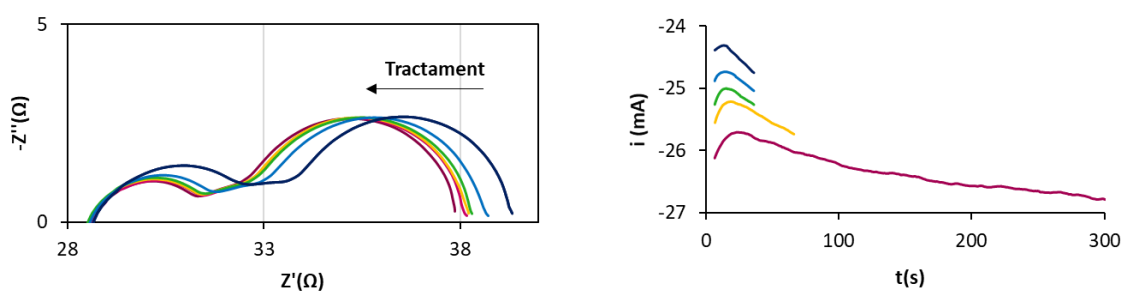


Figura 5. 29 B. Evolució de la resposta EIS obtinguda després de cada tractament temporal. B. Corrent obtingut en el transcurs de les diverses etapes de reactivació catòdica aplicant una tensió  $\Delta V = -2V$

#### 5.2.4 Comparativa de tractaments

A la Figura 5. 30 es mostra una comparativa entre els tractaments de polarització anòdica i catòdica realitzats consecutivament en un sensor degradat. En tots dos tractament s'ha aplicat un cicle regeneratiu de 300s.

Es demostra doncs que aplicant al sistema una regeneració catòdica d'alta tensió ( $-2V$ ) la reactivació és molt més ràpida i el grau de recuperació dels elèctrodes és molt més elevat que aplicant una polarització anòdica.

Aquest fet pot ser degut a dos factors:

- 1- El corrent que circula a través de la cel·la en els tractaments de recuperació catòdica és molt més alt, ja que no està limitat per la zona difusora del sensor. En aquestes condicions, doncs, molts més punts triples estaran treballant i, per tant, fent reaccionar les espècies que estan adsorbides a la seva superfície.
- 2- En segon lloc, tal i com s'ha descrit amb anterioritat, les condicions operacionals del sensor afavoreixen la reactivitat a l'elèctrode interior, i és l'elèctrode exterior el que pateix més els efectes de degradació.

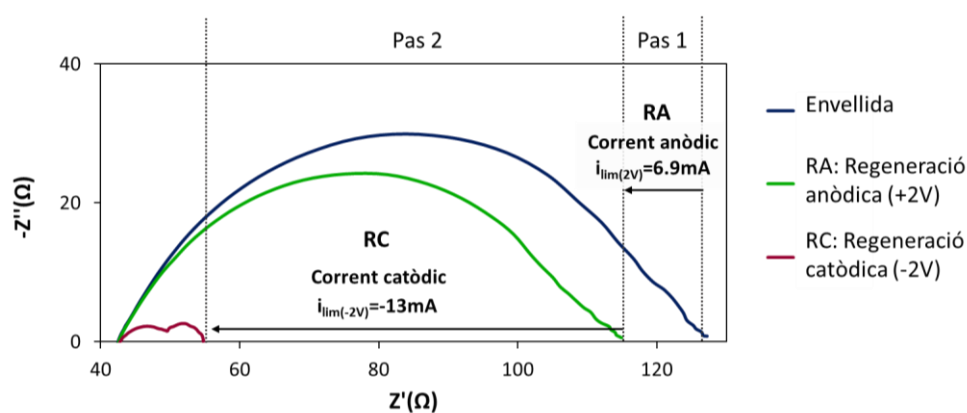


Figura 5. 30. Nyquist comparatiu de la regeneració obtinguda en funció de la polarització aplicada a la cel·la

### 5.2.5 Descàrrega de sensors

A la Figura 5. 31 es mostra l'evolució de la resposta per als diferents tractaments estudiats. Analitzant l'evolució temporal que presenten sensors regenerats es pot observar com el comportament és clarament diferent. El sensor regenerat a partir d'aplicar el potencial anòdic ( $\Delta V=2V$ , 3h) segueix presentant el mateix comportament que el descrit amb anterioritat per a tractaments de menor durada i se segueix descarregant (Figura 5. 31 A-B).

De forma diferent, tal i com es mostra a la Figura 5. 31 C-D el sensor recuperat a partir del tractament de polarització catòdic presenta un augment de la resistència de cel·la molt menor i addicionalment el valor de capacitat quantificat per a l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$ , (utilitzat com a indicador de la descàrrega dels sensors) pràcticament no es veu modificat i presenta uns

valors molt més propers als inicials quantificats per al sensor sense degradar (que presentava una  $C_{ArcBF}=7.6 \cdot 10^{-3}F$ ).

La resistència del sensor recuperat segueix essent però superior a la que presentava inicialment i s'associa a efectes irreversibles de la degradació dels sensors.

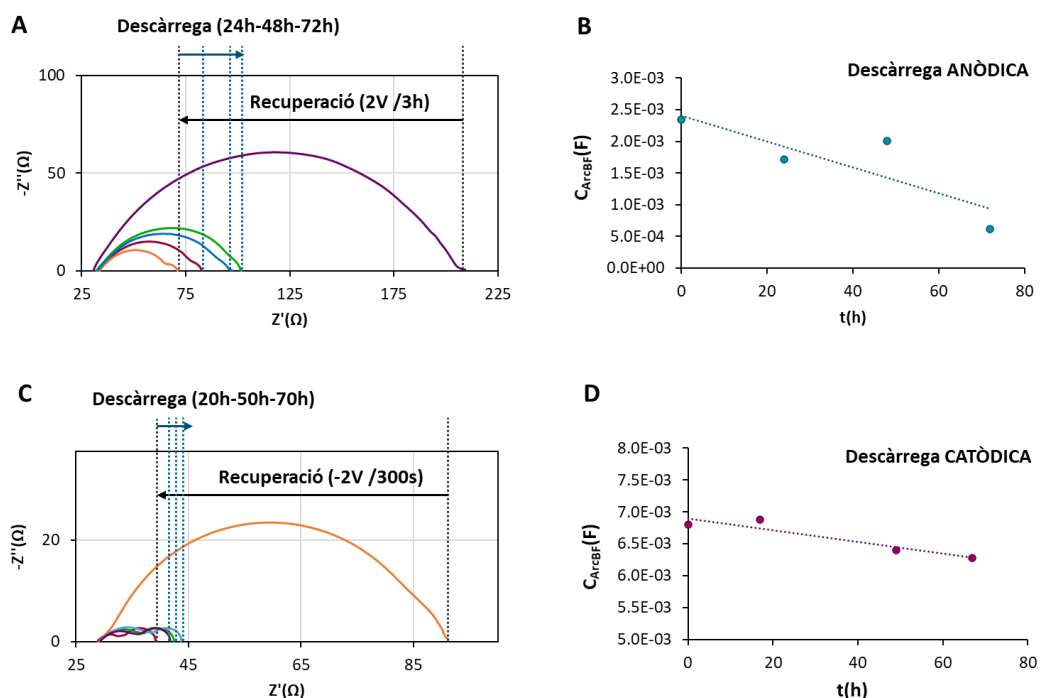


Figura 5. 31. A-B. Evolució després de l'activació del sensor aplicant una tensió de recuperació anòdica  $\Delta V=2V$  ( $t=3h$ ). A. Evolució dels diagrames de Nyquist B. Evolució de la capacitat ajustada per baixes freqüències (EIS). C-D. Evolució després de l'activació del sensor aplicant una tensió de recuperació anòdica  $\Delta V=-2V$  ( $t=300s$ ). C. Evolució dels diagrames de Nyquist D. Evolució de la capacitat ajustada per baixes freqüències (EIS)

Tal i com s'ha descrit anteriorment els efectes de degradació observats en els sensors estan formats per una part reversible i una part irreversible:

- Degradació irreversible: Ja s'ha exposat amb anterioritat els efectes de degradació localitzats a l'YSZ on algunes referències en localitzen els majors efectes en els límits de gra<sup>23</sup> (precisament els punts més actius relacionats amb l' $Ar_{CAF}$  de les respostes EIS analitzades). Addicionalment cal considerar també, tal i com es descriu a Pöpke et al<sup>8</sup> que la degradació irreversible observada pot ser deguda a la descomposició



incompleta d'alguns òxids de platí i a l'acumulació d'impureses en les superfícies dels TPBs que bloquegen els punts actius.

- Degradació reversible: Es considera que en el mecanisme d'activació dels elèctrodes coexisteixen dues etapes:
  - 1- Desorció d'espècies adsorbides a la superfície dels elèctrodes
  - 2- Reducció dels òxids de platí formats

Amb els resultats obtinguts només es pot determinar que, a partir dels tractaments de regeneració aplicats, s'ha promogut la desorció de les espècies als elèctrodes que limitaven la difusió dels ions  $O^{2-}$ .

Els efectes de la formació i descomposició dels òxids de platí tot i que no s'han pogut caracteritzar independentment degut a les limitacions de la configuració experimental sí que s'han visualitzat en les voltametries cícliques estudiades i s'han pogut considerar en el disseny del cicle regeneratiu proposat.

Els possibles efectes d'acumulació de càrrega o d'oxigen als elèctrodes i/o a les interfases s'ha estudiat a partir de la caracterització de la descàrrega dels sensors i els valors de capacitat quantificats per l' $Arc_{BF}$ . En els estudis EPOC descrits per Falgairrette et al<sup>4</sup>, s'exposa que la reversibilitat de les activacions depèn fortament del temps de cicle aplicat i que l'efecte d'aplicar polaritzacions prolongades genera una activació dels elèctrodes que pot arribar a durar hores. Sembla que aquest fenomen es podria associar als tractaments de regeneració catòdics degut al major pas de corrent induït per aquests tractaments en comparació amb els tractaments anòdics aplicats.

### **5.3 Validació en condicions de treball**

Per tal de mantenir el sensor en el seu funcionament òptim, la caiguda de potencial en aire definida per a l'activació d'un tractament regeneratiu és de 180mV. És a dir, en el moment en què els sensors presentin desviacions superiors als 20mV respecte el valor inicial

consignat en aire (definit en 200mV), l'electrònica del forn aplicarà un tractament de regeneració dels elèctrodes segons la seqüència descrita a continuació.

En base als resultats presentats amb anterioritat en aquest capítol, per allargar la vida útil dels sensor, s'ha definit la següent seqüència de regeneració:

- 1- El potencial de regeneració definit és de -2V a la cel·la de treball.
- 2- El temps de regeneració definit és de 30 segons.

Un cop definit el tractament regeneratiu s'han aplicat cicles de degradació fent treballar els sensors en atmosferes amb un 100% d'humitat relativa a diferents temperatures.

La Figura 5. 32 mostra la resposta obtinguda per un sensor abans i després d'aplicar un cicle regeneratiu comparativament amb el senyal que inicial del sensor sense degradar.

La corba teòrica presentada s'ha calculat a partir de l'equació (Eq 5.1)

$$\Delta V_{\text{calc}}(\text{mV}) = \frac{200 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{total}}} \quad (\text{Eq 5. 1})$$

On la pressió parcial d'oxigen s'ha calculat, tal i com s'ha descrit en el capítol 2 segons les equacions (Eq 5.2) i Eq (5.3)

$$P_{\text{total}} = p_{(\text{O}_2-\text{N}_2)} + p_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})} \quad (\text{Eq 5. 2})$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})}(T_{\text{°C}}) = 6.107 \cdot 10^{7.5} \left( \frac{T}{237.3+T} \right) \quad (\text{Eq 5. 3})$$

Es pot observar com la corba obtinguda per al sensor en el seu estat inicial i l'obtinguda un cop recuperat se superposen clarament.

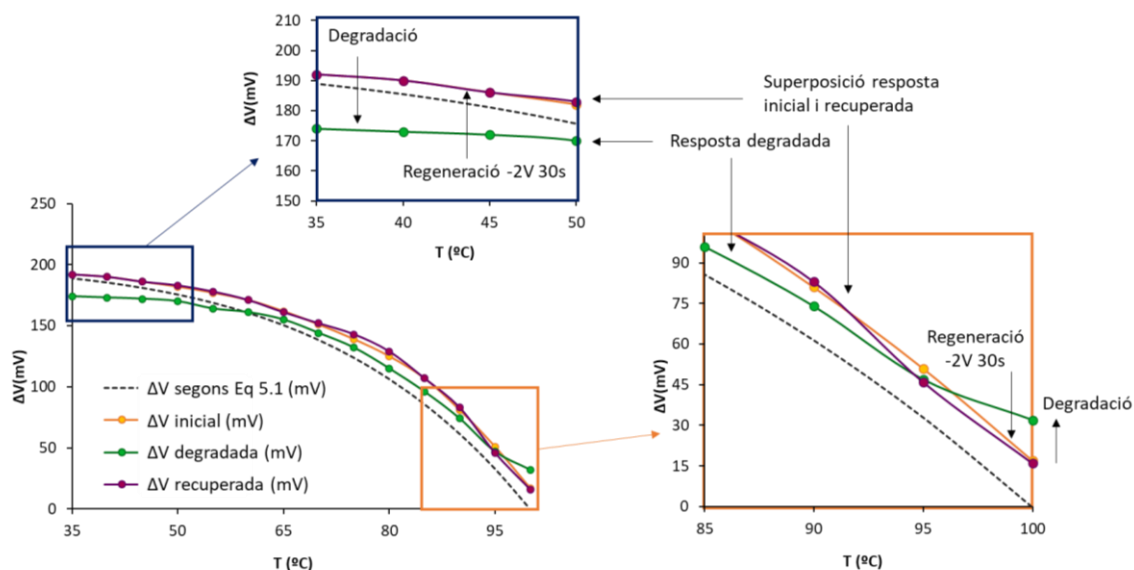


Figura 5. 32. Afectació de la desactivació a la resposta del sensor i recuperació del senyal un cop reactivat el sensor

En l'estudi del procés de degradació en condicions reals s'ha monitoritzat la resposta obtinguda a  $T=90^{\circ}\text{C}$  per diverses concentracions d'humitat relativa  $75\% < \text{HR} < 95\%$ . En diversos moments de l'experiment, s'ha caracteritzat la resposta en aire per avaluar la degradació dels sensors i aplicar el tractament regeneratiu en cas d'obtenir lectures de tensió inferiors als 180mV definits.

A la Figura 5. 33 es poden observar 3 punts característics on la lectura resposta del sensor és inferior a 180mV. Després d'aquestes tres lectures, s'ha aplicat el cicle regeneratiu definit anteriorment. Es pot observar com després del cicle regeneratiu, la resposta del sensor retorna als valors inicials, propers als 200mV definits inicialment.

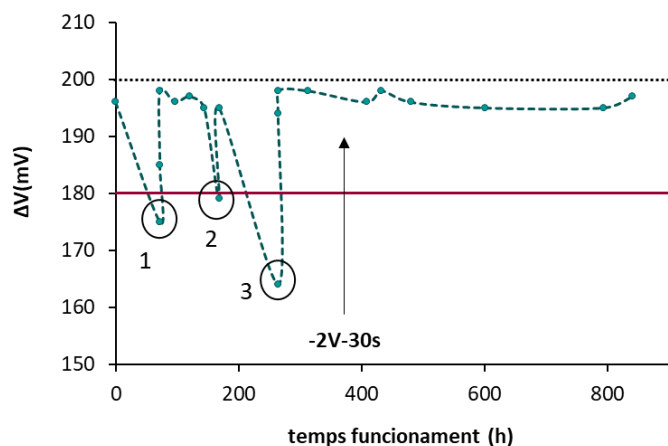


Figura 5. 33. Monitorització de la resposta i recuperació del senyal en aire aplicant  $\Delta V=-2V$  durant 3s en cada lectura inferior als 180mV definits.

A la Figura 5. 34. Es mostren els valors de tensió caracteritzats en el transcurs de l'experiment a  $T=90^{\circ}C$  i altes concentracions d'humitat. Es pot observar com es manté la linealitat de la resposta independentment dels tractaments regeneratius aplicats.

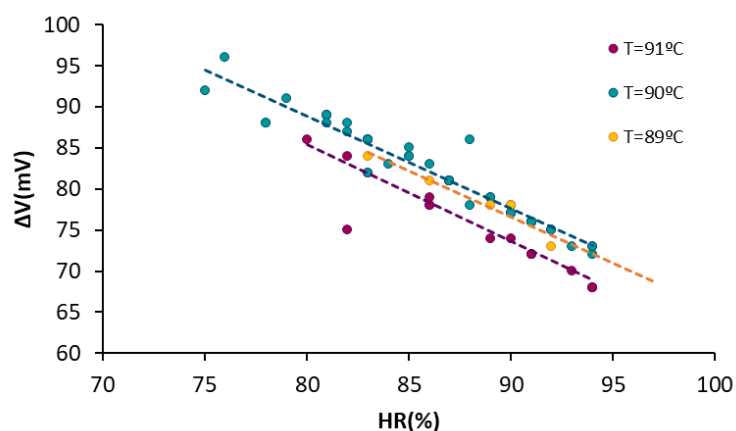


Figura 5. 34. Tensió en funció de la humitat obtinguda en el transcurs de tot l'experiment; aplicant als sensors els diferents tractaments de regeneració descrits anteriorment.

A partir d'aquests resultats es pot concloure que mitjançant el tractament de regeneració aplicat s'aconsegueix allargar la vida útil dels sensors, garantint la seva correcta funcionalitat en les condicions de mesura requerides.

## 5.4 Conclusions

Els resultats més rellevants resultants de l'estudi dels processos de desactivació i reactivació dels elèctrodes han permès demostrar la reversibilitat dels processos de desactivació d'elèctrodes i proposar i validar cicles de reactivació dels elèctrodes mitjançant es quals s'ha aconseguit allargar la vida útil dels sensors

A partir dels coneixement adquirits a la finalització d'aquest capítol, s'ha demostrat que:

La funcionalitat del sensor pot recuperar-se amb només una reactivació parcial dels punts triples. Quan el nombre TPBs reactivats superen els necessaris per fer reaccionar tot l'oxigen de la cavitat, el sensor ja respon amb el mateix corrent límit tot i que encara restin TPBs "resistius".

El factor més determinant en la regeneració dels elèctrodes és la tensió aplicada i no el temps de permanència aplicat al cicle regeneratiu associat a la distribució de potencials a l'interior de l'elèctrode.

S'ha demostrat que els tractaments regeneratius aplicats reactiven els elèctrodes (com a mínim) a través de la desorció de les diferents espècies presents a la superfície del platí.

S'ha demostrat que aplicant al sistema una regeneració catòdica d'alta tensió (-2V) la reactivació és molt més ràpida i el grau de recuperació dels elèctrodes és molt més elevat que aplicant una polarització anòdica.

La cinètica de descàrrega caracteritzada per als sensors activats a partir d'un potencial catòdic és molt més lenta que pels sensors regenerats a partir de l'aplicació d'un potencial anòdic.

A partir dels estudis de degradació i regeneració desenvolupats en condicions reals, s'ha demostrat que aplicant el tractament regeneratiu definit s'aconsegueix allargar la vida útil dels sensors sense afectar la linealitat de la resposta obtinguda en les diferents atmosferes de treball, garantint la viabilitat de la utilització dels sensors d'oxigen ceràmics per a la quantificació de la humitat en entorns d'alta temperatura.

## 5.5 Referències

- <sup>1</sup> H. Pöpke et al. The role of platinum oxide in the electrode system Pt(O<sub>2</sub>)/yttria-stabilized zirconia, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10668-10675
- <sup>2</sup> M. P. Hörlein et al, On the variability of oxygen exchange kinetics of platinum model electrodes on yttria stabilized zirconia, *Solid State Ionics* 247-248 (2013) 56-65
- <sup>3</sup> X. Zhang et al, Stability improvement of layered Au,Pt-YSZ mixed-potential gas sensing electrodes by cathodic polarization: Studies by steady state and dynamic electrochemical methods, *Sensors and Actuators B* 342 (2021), 130065
- <sup>4</sup> C. Falgairrette et al, The phenomenon of “permanent” electrochemical promotion of catalysis (P-EPOC), *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 1075–1082
- <sup>5</sup> C. Falgairrette et al. Oxygen storage in O<sub>2</sub>/Pt/YSZ cell, *Catalysis Today* 146 (2009) 274-278
- <sup>6</sup> A. Jaccoud et al, Charge storage in the O<sub>2</sub>(g), Pt/YSZ System, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7927-7935
- <sup>7</sup> E. Mutoro et al. The electrode model system Pt(O<sub>2</sub>)/YSZ: Influence of impurities and electrode morphology on cyclic voltammograms, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1019-1033
- <sup>8</sup> H. Pöpke et al, Oxygen reduction and oxidation at epitaxial model-type Pt(O<sub>2</sub>)/YSZ electrodes- On the role of PtOx formation on activation, passivation, and charge transfer, *Catalysis Today* 202-15 (2013) 12-19
- <sup>9</sup> C. López et al, Estimation of the electrodes' three phase boundary sites in electrochemical exhaust gas sensors before and after electric polarization, *Sensors and Actuators B* 175 (2012) 225-233
- <sup>10</sup> O. Sum et al, Raman investigation of the O<sub>2</sub>, Pt/YSZ electrode under polarization, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2599-2607
- <sup>11</sup> A. Opitz et al, Visualization of oxygen reduction sites at Pt electrodes on YSZ by means of <sup>18</sup>O tracer incorporation: the width of the electrochemically active zone, *Physical chemistry chemical physics* 12 (2010) 12734-12745
- <sup>12</sup> T. Ryll et al, Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte, *Advanced Functional. Materials* 21.(2011) 565-572
- <sup>13</sup> B: Scherrer et al, The Hidden Pathways in Dense Energy Materials-Oxygen at Defects in Nanocrystalline Metals, *Advanced Materials* 27 (2015) 6220-6224

- <sup>14</sup> H. Pöpke et al, The potential of in situ-scanning electron microscopy- Morphology changes of electrically polarized thin film Pt(O<sub>2</sub>)/YSZ model electrodes, *Solid State Ionics* 189 (2011) 56-62
- <sup>15</sup> E. Mutoro et al, Electrode activation and degradation: Morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarisation, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1835–1848
- <sup>16</sup> T. F. Keller et al, Nano-scale oxide formation inside electrochemically-formed Pt blisters at a solid electrolyte interface *Solid State Ionics* 330 (2019) 17-23
- <sup>17</sup> C.G. Vayenas et al, The double-layer approach to promotion, electrocatalysis, electrochemical promotion, and metal–support interactions, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 487–504
- <sup>18</sup> A. Katsaounis, Recent developments and trends in the electrochemical promotion of catalysis (EPOC), *Journal of Applied electrochemistry* 40 (2010) 885-902
- <sup>19</sup> H. Pöpke et al, Oxidation of Platinum in the Epitaxial Model System Pt(111)/YSZ(111): Quantitative Analysis of an Electrochemically Driven PtO<sub>x</sub> Formation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 1912–1920
- <sup>20</sup> S. Fischer et al, Pulsed polarization of platinum electrodes on YSZ, *Solid State Ionics* 225 (2012) 371–375
- <sup>21</sup> C. Montella et al, Linear sweep and cyclic voltammetry of porous mixed conducting oxygen electrode: Formal study of insertion, diffusion and chemical reaction model, *Solid State Ionics* 359 (2021) 115485
- <sup>22</sup> A.K. Opitz et al, Current-Voltage Characteristics of Platinum Model Electrodes on Yttria-Stabilized Zirconia, *Journal of The Electrochemical Society*, 159-5 (2012) B502-B513
- <sup>23</sup> C. López-Gándara, Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2012
- <sup>24</sup> J. Lee, Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications, *Journal of Materials Science* (2003) 4247-4257
- <sup>25</sup> N. Donker et al, Influence of Pt paste and the firing temperature of screen-printed electrodes on the NO detection by pulsed polarization, *Journal of Sensors and Sensor Systems.*, 9 (2020) 293-300
- <sup>26</sup> D. Poulidi et al, Controlled spillover in a single catalyst pellet: Rate modification, mechanism and relationship with electrochemical promotion, *Journal of Catalysis* 281 (2011) 188-197
- <sup>27</sup> H. Yagi et al, High-temperature humidity sensor using a limiting-current-type plane multi-oxygen sensor for direct firing System, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 701-704

- <sup>28</sup> W.C Maskel et al, Detection of water vapour or carbon dioxide using a zirconia pump-gauge sensor, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 99-107
- <sup>29</sup> A. Kumar et al, Measuring oxygen reduction/evolution reactions on the nanoscale, *Nature Chemistry* 3-9 (2011) 707-713
- <sup>30</sup> A. K. Opitz et al; Investigation of O<sub>2</sub> reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance, *Solid State Ionics* 181 (2010) 684–693
- <sup>31</sup> M. J. Pietrowski et al, Oxygen Isotope Transport Properties of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) in O<sub>2</sub>-and H<sub>2</sub>O-Containing Atmospheres, *Fuel Cells* 13 (2013) 673–681
- <sup>32</sup> K. Kreka et al, The Impact of Strong Cathodic Polarization on Ni|YSZ Microelectrodes, *Journal of The Electrochemical Society* 165-5 (2018) 253-263
- <sup>33</sup> K. V. Hansen et al, Short-Term Strong Cathodic Polarization of Ni/YSZ and Pt/YSZ, *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021) 044528





## **CAPÍTOL 6. CONCLUSIONS, PRINCIPALS TROBALLES I TREBALLS FUTURS**

---

L'objectiu principal plantejat a l'inici del treball s'ha acomplert satisfactòriament. A partir dels resultats obtinguts en aquesta tesi, s'ha demostrat la viabilitat de la utilització dels sensors d'oxigen ceràmics per a la detecció de la humitat en un forn industrial.

Aquesta tesi no només ha representat un avenç tecnològic dins l'àmbit d'aplicació, optimització i regeneració dels sensors de gas per a la detecció d'oxigen en entorns humits sinó que també ha aportat, des d'una vessant més científica, una gran font de coneixement en la caracterització dels sensors i els efectes generats per l'envelliment en condicions d'humitat.

La metodologia d'estudi aplicada ha permès obtenir diversos resultats rellevants tant des d'una perspectiva científica com tecnològica.

### - **Conclusions i principals troballes**

A nivell tecnològic, a partir de l'optimització electroquímica dels sensors en les atmosferes de treball, s'han definit les condicions operacionals i la geometria dels sensor per oferir una resposta lineal en totes les atmosferes de treball requerides. S'ha aprofundit també en el coneixement dels mecanismes difusius dels sensors.

Analitzant els resultats des d'una perspectiva global, resulta important mencionar que la desviació observada del corrent límit obtingut a diferents polaritzacions de cel·la podria tenir relació amb l'augment de  $L'Arc_{AF}$  caracteritzat al capítol 4; ja que presenta les mateixes dependències. La resistència de  $L'Arc_{AF}$  augmenta amb la temperatura i el valor de corrent límit mesurat (relacionat directament amb la quantitat de molècules d' $O_2$ ). Precisament aquests dos factors, tal i com s'ha exposat al capítol 3, són els que tenen una major influència en la desviació observada respecte el comportament teòric.

L'aportació tecnològica més rellevant exposada en aquesta tesi recau en l'estudi realitzat de la regeneració del senyal i la recuperació dels elèctrodes. A partir de les estratègies de regeneració estudiades, s'ha definit un cicle òptim d'activació a partir de l'aplicació d'un fort potencial catòdic en aire. Amb aquest tractament regeneratiu, s'ha allargat la vida útil dels sensors fent viable la seva utilització en atmosferes humides.

En el capítol 5 s'ha demostrat que la funcionalitat del sensor pot recuperar-se amb només una reactivació parcial dels punts triples. Segons els resultats mostrats, quan el nombre TPBs reactivats superen els necessaris per fer reaccionar tot l'oxigen de la cavitat, el sensor ja respon amb el mateix corrent límit tot i que encara restin TPBs "resistius" tot i seguir presentant una resistència EIS més elevada.

Analitzant conjuntament aquests resultats amb els obtinguts al capítol 4 en l'estudi de resistència de  $L'Arc_{AF}$  amb l'augment del corrent límit, es pot determinar que en condicions operacionals estàndards (és a dir: amb lectures de corrent dins dels intervals definits i amb sensors no degradats), el nombre de punts triples presents als elèctrodes és superior als requerits pel nombre de molècules que es poden allotjar a la cavitat difusora.

La caracterització de tot el conjunt de l'estructura del sensor ha estat un gran repte degut a totes les interaccions creuades que generen solapaments en la resposta EIS esmentades al llarg de la tesi. Aquest punt d'estudi és el que presenta una major rellevància científica.

De forma novedosa i aplicat per primera vegada als sensors de gas, s'ha caracteritzat l'afectació i la contribució a la resposta de tots els elements funcionals presents a l'estructura d'un sensor complet.

A partir dels resultats obtinguts s'han pogut correlacionar els diferents components funcionals dels sensors amb la resposta EIS. S'han pogut aïllar les contribucions al senyal provinents dels diferents components electroquímics que conformen el sensor i s'ha presentat un estudi on s'avalua el grau de solapament present entre les diferents contribucions RC caracteritzades per a diferents geometries de sensors.

Des d'un punt de vista crític, però, queden oberts diversos aspectes relacionats amb la quantificació dels arcs i, conseqüentment, en la definició exhaustiva del sistema i els seus comportaments.

L'elevat grau de solapament que presenten l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  i l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  impossibilita la quantificació unívoca d'aquestes dues contribucions. Aquest fet s'ha visualitzat primerament en l'estudi del comportament dels sensors vers la concentració d'oxigen, on el solapament d'aquests dos arcs no ha permès determinar clarament la dependència de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  amb la concentració d'oxigen. Posteriorment, en l'estudi dels sensors degradats, aquest solapament s'ha evidenciat d'una forma molt més notable. En aquest cas no ha estat possible separar adequadament les contribucions de l' $\text{Arc}_{\text{AF}}$  i l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$ .

El fet de no poder determinar l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  genera alhora una certa incertesa en la quantificació de l' $\text{Arc}_{\text{BF}}$ . Tot i que generalment es presenta a freqüències notablement més separades (que en permeten una correcta quantificació), en les primeres mesures presentades en els estudis de regeneració la seva integració pot tenir interferències provinents del solapament amb l' $\text{Arc}_{\text{FM}}$  tal i com s'ha mencionat anteriorment.

Per tots aquests motius, la consecució directa dels treballs realitzats s'ha de dirigir cap a la separació de les diferents contribucions, aplicant les tècniques de tractament de dades basades en la diferenciació dels temps de relaxació (DRT). Aquesta segregació dels resultats juntament amb els coneixements adquirits en aquesta tesi permetran construir els circuits equivalents que representin de forma fidedigna el comportament del sensor complet i, conseqüentment determinar de forma unívoca l'evolució dels diferents elements funcionals que conformen els sensors en les condicions de treball.

- **Treballs futurs**

Els estudis EIS realitzats en aquest treball han assentat les bases per a poder integrar i modelitzar la resposta dels sensors a partir de circuits equivalents. A partir d'aquest estudi iniciat, seria molt interessant seguir els treballs en tres direccions que permetrien aprofundir en els estudis realitzats i ampliar l'àmbit de la seva aplicació:

- En primer lloc, i en consecució directa dels treballs realitzats, per diferenciar clarament els diversos components en futurs treballs es podria estendre l'estudi dels resultats obtinguts a l'anàlisi dels temps de relaxació. Tal i com s'ha descrit anteriorment aquest mètode d'anàlisi permetria diferenciar aquests components que es troben tan solapats i permetria, en definitiva, estudiar millor el sistema i l'afectació de tots els paràmetres identificats anteriorment.
- En segon lloc, els coneixements desenvolupats al llarg d'aquesta tesi es poden estendre a l'estudi d'altres atmosferes de treball, aplicant la metodologia que ha permès discernir entre el comportament dels sensors en atmosferes amb humitat i sense a d'altres gasos presents als gasos d'escapament dels vehicles; identificant els nous mecanismes d'adsorció competitiva que puguin tenir aquests altres gasos.
- En tercer lloc, la caracterització dels efectes d'envelliment observats i les estratègies de recuperació proposades es podran aplicar als sensor fabricats per a la detecció dels gasos.

Es pot concloure que els treballs realitzats per l'assoliment de l'objectiu concret de desenvolupament presentat en aquesta tesi han assentat una metodologia i unes bases d'estudi extensibles a anàlisis més generalistes relacionades amb els sensors de gas i el seu comportament en condicions de treball. La recerca constant dirigida cap als treballs indicats anteriorment, generarà una font de coneixement transcendental en l'entorn industrial en el qual s'ha desenvolupat aquesta tesi.

És precisament el coneixement fonamental dels processos que tenen lloc en els sensors, el pilar fonamental a partir del qual es conceptualitzen les bases del disseny i la millora dels sensors així com també ho és per al desenvolupament i la caracterització de nous materials i la conceptualització de noves estructures aplicades als sensors de gas.

