

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 890 726**

21 Número de solicitud: 202030712

51 Int. Cl.:

G01N 27/04 (2006.01)

C01B 32/182 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

10.07.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.01.2022

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (60.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(40.0%)**

72 Inventor/es:

**HORRILLO GÜEMES, M^a Carmen;
MATATAGUI CRUZ, Daniel;
MARÍN PALACIOS, M^a Pilar;
NAVARRO PARDO, Elena;
LÓPEZ SÁNCHEZ, Jesús y
PEÑA MORENO, Álvaro**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SENSOR QUÍMICO RESISTIVO PARA LA DETECCIÓN DE NO₂**

57 Resumen:

Sensor químico resistivo para la detección de NO₂.

La presente invención se refiere a un sensor químico resistivo con un bajo límite de detección para la presencia de NO₂ a temperatura ambiente que comprende un material como capa activa del sensor que es de grafeno de pocas capas atómicas, y cuya respuesta no se modifica por la presencia de humedad relativa ambiental y que, además, muestra muy baja interferencia con el amoníaco, lo que permite descartar su interferencia en las medidas.

ES 2 890 726 A1

DESCRIPCIÓN

Sensor químico resistivo para la detección de NO₂

5 La presente invención se refiere a un sensor químico resistivo con un bajo límite de
detección para la presencia de NO₂ a temperatura ambiente que comprende un
material como capa activa del sensor que es de grafeno de pocas capas atómicas, y
cuya respuesta no se modifica por la presencia de humedad relativa ambiental y que,
además, muestra muy baja interferencia con el amoniaco, lo que permite descartar su
10 interferencia en las medidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El dióxido de nitrógeno (NO₂) es un gas tóxico y perjudicial para la salud que se forma
15 principalmente en plantas eléctricas debido a los procesos de combustión realizados a
altas temperaturas y en todo tipo de motores de combustión. Este compuesto también
se concentra en el aire de las ciudades ya que se deriva de las emisiones de
monóxido de carbono producidas por los automóviles y las calefacciones domésticas
al oxidarse. Además, el NO₂ contribuye a la formación de ozono a nivel del suelo, de
20 lluvia ácida y de smog fotoquímico. Desde el punto de vista fisiológico, respirar altas
concentraciones de NO₂ está relacionado con una serie de efectos perjudiciales tales
como espasmos, quemaduras, dilatación de los tejidos de la garganta y de las vías
respiratorias superiores (reduce la oxigenación de los tejidos del cuerpo y produce una
acumulación de líquidos en los pulmones [Bylin, G., Lindvall, T., Rehn, T., & Sundin, B.
25 (1985). Effects of short-term exposure to ambient nitrogen dioxide concentrations on
human bronchial reactivity and lung function. European Journal of Respiratory
Diseases, 66(3), 205–217]. De forma indirecta, y puesto que es uno de los causantes
del material particulado fino MP2,5 (partículas en suspensión de menos de 2,5 micras)
y está relacionado con múltiples enfermedades mentales (p. ej. el autismo),
30 cardiovasculares (p. ej. el ictus), renales, y/o cánceres. Relacionado con esta última
enfermedad, el NO₂ es el precursor de un material particulado declarado cancerígeno
humano del Grupo 1 en octubre de 2013. Atendiendo a la normativa europea, el
Comité Científico sobre Límites de Exposición Ocupacional (SCOEL) de la Comisión
Europea establece en 0,5 ppm y en 1 ppm los valores promedios ponderados de
35 exposición a NO₂ en el tiempo de 8 horas y los límites de exposición en corto tiempo

respectivamente. Por lo tanto, una gran necesidad surge en el diseño de sensores de gases de alta sensibilidad capaces de alertar o advertir la presencia de NO₂ por debajo de esos límites alcanzando el rango sub-ppm.

5 La investigación en sensores resistivos se ha llevado a cabo con intensidad desde hace décadas y en la actualidad es una de las principales tecnologías empleadas para la detección de gases domésticos, comerciales, e industriales (EP1042666). El principal reto actual es evitar la alta probabilidad de falsos positivos y negativos que conlleva la detección de especies químicas con estos dispositivos debido a su baja
10 selectividad, ya que un sensor resistivo tiene respuesta prácticamente para todos los gases con los que interacciona, teniendo en cuenta también los que no sean de interés (llamados gases interferentes, ya que producen un cambio en la señal del dispositivo que dificulta su interpretación). En consecuencia, una gran investigación se centra en la búsqueda de sensores con mayores selectividades siguiendo diversas estrategias
15 como es el dopado del material base con elementos metálicos (CN106770498A), la decoración con diferentes materiales [Matatagui, D., Sainz-Vidal, A., Gràcia, I., Figueras, E., Cané, C., & Saniger, J. M. (2018a). Chemoresistive gas sensor based on ZIF-8/ZIF-67 nanocrystals. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 274] y/o la evaluación de las temperaturas de máxima sensibilidad para cada gas en particular [Ponzoni, A., Baratto, C., Cattabiani, N., Falasconi, M., Galstyan, V., Nunez-Carmona, E., ... Zappa, D. (2017). Metal Oxide Gas Sensors, a Survey of Selectivity Issues Addressed at the
20 SENSOR Lab, Brescia (Italy). *Sensors*, 17(4), 714], en ningún caso se alcanza una selectividad total para un determinado gas en una mezcla de gases.

25 Dentro de los sensores resistivos, los materiales semiconductores basados en óxidos metálicos destacan por su diferente respuesta dependiendo si es tipo p (conducción eléctrica preferentemente por huecos) o tipo n (conducción eléctrica preferentemente por electrones), permitiendo la clasificación de los gases a detectar en dos grandes grupos: oxidantes y reductores. Por ejemplo, si se tiene un material tipo p y es
30 expuesto a un gas oxidante al que es sensible, su resistencia eléctrica disminuye al generarse un mayor número de huecos. En cambio, si se trata de un gas reductor, su resistencia eléctrica aumenta al disminuir el número de huecos [Matatagui, D., Sainz-Vidal, A., Gràcia, I., Figueras, E., Cané, C., & Saniger, J. M. (2018a). Chemoresistive gas sensor based on ZIF-8/ZIF-67 nanocrystals. *Sensors and Actuators, B: Chemical*,
35 274]. Si se tiene un material tipo n suceden respuestas opuestas a las expresadas

anteriormente [Maeng, S., Kim, S.-W., Lee, D.-H., Moon, S.-E., Kim, K.-C., & Maiti, A. (2013). SnO₂ Nanoslab as NO₂ Sensor: Identification of the NO₂ Sensing Mechanism on a SnO₂ Surface]. A priori, estas respuestas selectivas podrían suponer una ventaja, puesto que un dispositivo semiconductor podría clasificar perfectamente
5 entre gases oxidantes y gases reductores, sin embargo, exposiciones a un ambiente con mezclas de gases oxidantes y reductores podría proporcionar una respuesta del sensor errónea obteniéndose, principalmente, falsos negativos debido a que se pueden contrarrestar las señales. Este resultado se convertiría en el peor de los escenarios porque un individuo podría estar expuesto a una alta concentración de dos
10 gases perjudiciales para la salud y el sensor no daría ninguna alarma. Otra interferencia importante en la respuesta del sensor que podría comprometer su correcto funcionamiento es la producida por la humedad ambiental. Este factor es crucial ya que prácticamente cualquier aplicación tecnológica real implica medir con una humedad ambiental de base y, en muchas ocasiones, hace que el dispositivo pierda sensibilidad al gas de interés [Wozniak, L., Kalinowski, P., Jasinski, G., & Jasinski, P. (2018). FFT analysis of temperature modulated semiconductor gas sensor response for the prediction of ammonia concentration under humidity interference. *Microelectronics Reliability*, 84, 163–169].
15

20 Los semiconductores de óxidos metálicos ampliamente utilizados (por ejemplo, el SnO₂ [Zhong, Y., Li, W., Zhao, X., Jiang, X., Lin, S., Zhen, Z., ... Zhu, H. (2019). High-Response Room-Temperature NO₂ Sensor and Ultrafast Humidity Sensor Based on SnO₂ with Rich Oxygen Vacancy [Research-article]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(14), 13441–13449]) antes mencionados, poseen una baja concentración
25 de portadores de carga a temperatura ambiente y, por tanto, estos materiales requieren operar a elevadas temperaturas, mediante calentamiento externo, lo que provoca un aumento del riesgo de ignición y un aumento del gasto energético. Como posible solución a estos problemas, actualmente se está investigando en el uso de nanomateriales basados en carbono ya que pueden operar a temperatura ambiente
30 con una alta movilidad de portadores de carga. Sin embargo, de entre estos nanomateriales, el grafeno pristino es un material relativamente inerte químicamente, sin interactuar con los elementos químicos que se encuentran en el ambiente que le rodea; el óxido de grafeno tiene un carácter aislante, con una baja densidad de portadores de carga, factor adverso para obtener un dispositivo sensor que funcione
35 basado en un cambio de resistividad/conductividad; y el óxido de grafeno reducido

aunque posee parte de los grupos funcionales del óxido de grafeno (grupos epóxidos, carboxilos, y/o hidroxilos), pero con propiedades eléctricas semiconductoras, lo que ha permitido desarrollar sensores resistivos con una alta eficiencia en la detección de NO₂ [CN104181209A], estos grupos funcionales presentan también una fuerte interacción con algunos interferentes como el amoníaco y la humedad, obstaculizando su uso en ambientes reales por la dificultad de interpretar la respuesta del sensor adecuadamente.

Por tanto, actualmente existe el problema de un sensor de NO₂ que aúne en un solo dispositivo reproducibilidad, ausencia de falsos positivos y negativos, alta estabilidad química, dimensiones reducidas, posibilidad de integrarlo en diferentes tecnologías como la del silicio, circuitos impresos y circuitos flexibles y alta selectividad, es decir, baja interferencia con otros compuestos como son el amoníaco (NH₃) y presencia de humedad (H₂O en forma de vapor en distintos porcentajes), en un rango de trabajo a temperatura ambiente de entre 10 °C y 30 °C.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un sensor químico resistivo para la detección de NO₂ caracterizado por que comprende

- un sustrato aislante;
- al menos dos electrodos metálicos sobre el sustrato aislante;
- al menos una capa activa situada sobre el sustrato y los electrodos, que conecta dichos electrodos metálicos, donde la capa activa tiene un espesor entre 20 nm y 100 μm y está formada de partículas de un tamaño de entre 20 nm y 1000 nm aglomeradas y nanoestructuradas en nanodominios, donde dichos nanodominios son de grafeno de pocas capas atómicas no oxidado, donde dicho grafeno contiene defectos estructurales, y donde dichos defectos son vacantes de carbono en la estructura del grafeno de pocas capas atómicas.

En la presente invención entendemos por “grafeno de pocas capas atómicas” a aquel que tiene un apilamiento ordenado de 3 a 10 capas de grafeno [ISO/TS 80004-13:2017(E)]; es un material nanoestructurado que no ha sido sometido a tratamientos químicos de oxidación y reducción, y que cuenta con un alto número de defectos

estructurales generados durante su producción, donde dichos defectos sirven como sitios activos de reacción química para lograr una alta sensibilidad y una alta selectividad a temperatura ambiente, y cuyo rendimiento no se devalúa con la humedad ambiental. Por lo tanto, presentan una alta densidad de portadores de carga.

5 Estos defectos estructurales son originados por el proceso de molienda mecánica de alta energía empleada sobre el material precursor. En la presente invención para la obtención de dicho material de la capa activa en el sensor de la presente invención está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

10 a) moler escamas de grafito mediante un método mecánico seco oscilatorio de alta energía, durante un tiempo de al menos 80 min a una velocidad de molienda de entre 1300 y 1700 rpm, y a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C;

15 b) dispersar el polvo obtenido en la etapa (a) en un disolvente orgánico seleccionado de entre 1-metil-2-pirrolidinona, dimetilformamida o dimetilsulfóxido, y donde el rango de concentraciones varía entre 0,1 mg/mL y 10 mg/mL; y

c) depositar por goteo la disolución obtenida en la etapa (b) sobre un circuito integrador que comprende un sustrato aislante con al menos dos electrodos metálicos sobre dicho sustrato y evaporar el disolvente al aire;

20 opcionalmente, durante la etapa (c) de depositar por goteo, se mide la resistencia entre los electrodos.

La medición de la resistencia en la etapa (c) permite, por un lado, determinar cuándo el disolvente de una gota coloidal se ha evaporado (valor de resistencia estabilizado) y, por otro lado, determinar la resistencia umbral establecida, la cual dependerá del diseño del dispositivo, es decir, de los materiales utilizados y los tamaños y grosores que tengan, el material de los electrodos, y la capa activa. El proceso de depósito se repite hasta obtener una señal de la resistencia/conductancia estable y con bajo ruido, asegurando el contacto eléctrico entre los electrodos por la capa.

30 El material que comprende grafeno de pocas capas atómicas, muestra un comportamiento eléctrico característico de un semiconductor tipo p donde, el número de huecos, se ve incrementado por la alta transferencia de carga que sucede al interactuar con un gas oxidante, como es por ejemplo el NO₂. Este gas interactúa principalmente con los defectos de las nanoestructuras, que dotan al dispositivo

35

sensor de una alta sensibilidad. El bajo número de grupos funcionales (radicales libres), hace que las nanoestructuras optimizadas tengan muy baja interacción con las moléculas de NH_3 (naturaleza reductora). Asimismo, debido a este bajo número de radicales reaccionantes y a la hidrofobicidad de los compuestos basados en carbono,
5 la humedad relativa del ambiente no modifica prácticamente la señal del sensor diseñado asegurando su operación en los ambientes húmedos habituales. Por último, a pesar de la excelente respuesta del sensor al NO_2 , es posible mejorar la velocidad de adsorción y desorción de las moléculas de NO_2 mediante un proceso de fotoactivación en el rango de ultravioleta, ya que el material de la capa activa absorbe
10 en el rango de esa radiación provocando que con la luz se activen de forma más rápida para la adsorción y fundamentalmente para la desorción, donde el proceso es más estable y fuerte.

Por tanto, el material que forma la capa activa de la presente invención no ha sido
15 sometido a ningún ataque químico con el fin de obtener grupos funcionales oxigenados para mejorar la interacción con los compuestos ambientales.

Por consiguiente, todas las ventajas de dicho sensor son:

- su bajo límite de detección de NO_2 , con una presencia de 25 ppb
20 a temperatura ambiente, donde el sensor ya empezaría a detectar dicho gas y cuya respuesta no se modifica drásticamente por la presencia de humedad relativa ambiental;
- muy baja interferencia con el amoníaco (agente reductor de gran impacto en salud y medio ambiente);
- mejora de la respuesta, es decir se hace más sensible a la
25 presencia del gas y la velocidad de dicha respuesta, mediante exposición a radiación UV;
- fácil escalado industrial de bajo coste.

30 En una realización preferida del sensor de la presente invención el sustrato aislante está formado de un material seleccionado de entre FR4, silicio, alúmina, polímeros, plásticos, papel, arseniuro de galio, nitruro de aluminio y vidrio. En una realización más preferida el sustrato aislante es FR4. La ventaja asociada al FR4 es debido a su fácil fabricación y es de los más usados en desarrollos electrónicos.

35

En otra realización preferida del sensor de la presente invención los electrodos son al menos dos y el material conductor que los forma es seleccionado de entre cobre, oro, platino, aluminio, cromo, titanio, plata y cualquier aleación de los anteriores o cobre recubierto de un material seleccionado de entre oro, platino, cromo, titanio cualquier
5 combinación de los anteriores. En una realización más preferida los electrodos son dos y el material conductor que los forma es cobre recubierto de oro. La ventaja asociada al cobre recubierto con oro es debida a su buena adherencia al sustrato.

En otra realización preferida del sensor los electrodos se encuentran interdigitados,
10 con un espacio entre los electrodos de entre 1 μm y 1000 μm , mejorando así el contacto eléctrico con el material activo, y por lo tanto siendo menor el ruido y más estables los valores de resistencia.

En una realización más preferida del sensor de la presente invención los electrodos
15 son 2, son de cobre recubierto de oro, ambos electrodos se encuentran interdigitados, con un espacio entre los electrodos de entre 25 μm y 250 μm , y donde el área confinada entre los electrodos es entre 0,04 mm^2 de 4 mm^2 .

En otra realización preferida del sensor de la presente invención el tamaño de las
20 partículas de la capa activa es de entre 50 nm y 450 nm.

En otra realización preferida del sensor de la presente invención la capa activa tiene una absorbancia un espectro de absorción en la región ultravioleta-visible con un máximo de absorción localizado entre 200 y 400 nm. En una realización más preferida
25 del sensor el máximo de absorción es localizado entre 250 nm y 270 nm.

En otra realización preferida del sensor de la presente invención la capa activa presenta un espectro de Raman que comprende 4 bandas características, donde dichas bandas son D, G, D' y 2D, donde la relación entre las amplitudes entre las
30 bandas D y G tiene un valor comprendido entre 0,6 y 1,5, y donde la relación entre las amplitudes entre las bandas D' y G tiene un valor comprendido entre 0,1 y 0,4.

En otra realización preferida del sensor además comprende un controlador de flujo para circular aire hacia la capa activa.

35

En otra realización preferida del sensor de la presente invención dicho sensor se ubica en una cámara. En una realización más preferida dicha cámara es estanca.

5 En otra realización del sensor de la presente invención, además comprende los medios adecuados para cerrar el circuito con los electrodos y la capa activa. En otra realización más preferida del sensor además comprende los medios adecuados para medir y/o visualizar la resistencia del mismo.

10 Un segundo aspecto de la presente invención es el procedimiento de obtención del sensor resistivo de gas NO₂ descrito anteriormente caracterizado por que comprende las siguientes etapas

- 15 a) moler escamas de grafito mediante un método mecánico seco oscilatorio de alta energía, durante un tiempo de al menos 80 min a una velocidad de molienda de entre 1300 y 1700 rpm, y a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C;
- b) dispersar el polvo obtenido en la etapa (a) en un disolvente orgánico seleccionado de entre 1-metil-2-pirrolidinona, dimetilformamida o dimetilsulfóxido, y donde el rango de concentraciones varía entre 0,1 mg/mL y 10 mg/mL; y
- 20 c) depositar por goteo la disolución obtenida en la etapa (b) sobre un circuito integrador que comprende un sustrato aislante con al menos dos electrodos metálicos sobre dicho sustrato y evaporar el disolvente al aire; opcionalmente, durante la etapa (c) de depositar por goteo, se mide la resistencia entre los electrodos.

25 En una realización preferida del procedimiento, durante la molienda mecánica de la etapa (a) se realizan pausas en dicha molienda cada 15 min y 30 minutos hasta alcanzar la termalización del material y del equipo de molienda a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C. De esta manera se consiguen muestras homogéneas con gran

30 cantidad de grafeno de pocas capas atómicas, y evitar así aumentos indeseados de la temperatura dentro del recipiente generados por la fricción durante la molienda seca oscilante y así evitar problemas al proceso de exfoliación efectiva para la obtención de la capa activa de grafeno de pocas capas atómicas y/o la generación de fases secundarias no deseadas.

35

En la presente invención se entiende por “escamas de grafito” a grafito monocristalino en forma de escamas, y donde cada escama de grafito posee entre 2 μm y 50 μm de longitud y con un espesor menor de 100 nm.

5 En una realización preferida la molienda mecánica de la etapa (a) se realiza mediante en un molino de bolas en un recipiente metálico cuyo interior está recubierto de un material seleccionado de entre los que poseen una dureza de *Knoop* superior a 1.000 kg/mm², preferiblemente carburo de tungsteno, y añadiendo al menos una bola del mismo material que recubre el interior del recipiente metálico, y que cumple una
10 relación de masas entre la bola o bolas y el grafito empleado es de entre 1:20 y 1:30, la relación de volumen entre la bola o bolas con el polvo de grafito precursor es de entre 0,8:1 y 1,2:1, preferiblemente 1:1, y la relación de volumen entre la bola o bolas y el recipiente contenedor es de entre 1:48 y 1:52, preferiblemente 1:50. Se utiliza como revestimiento del recipiente y como material de las bolas del molino un material de
15 dicha dureza o superior para evitar contaminación y/o formación de fases no deseadas.

En una realización preferida del procedimiento el tiempo de molienda de la etapa (a) es de entre 80 min y 500 min. En otra realización más preferida el tiempo es de entre
20 80 min y 300 min. En otra realización aún más preferida el tiempo es de entre 80 min y 200 min. En una realización todavía aún más preferida el tiempo es de entre 80 min y 120 min.

En otra realización preferida del procedimiento el disolvente orgánico es 1-metil-2-
25 pirrolidinona.

En otra realización preferida del procedimiento cuando se mide la resistencia entre los electrodos durante la etapa (c) de depositar por goteo, la resistencia medida entre cada gota depositada es estable, manteniéndose sin un cambio mayor al 10% de la
30 resistencia durante un tiempo de 1 min, antes de depositar la siguiente gota del procedimiento de la etapa (c). De esta manera se confirma que todo el disolvente de cada gota depositada se está evaporando y por otro lado se establece el valor de resistencia umbral del sensor una vez que no haya diferencias entre las medidas de la resistencia tras cada gota depositada.

35

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del sensor descrito anteriormente, para detectar la presencia de NO_2 en una concentración de al menos 25 ppb en aire a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C.

- 5 En otra realización preferida del uso, el sensor está expuesto a radiación ultravioleta de entre 200 nm y 400 nm, lo que disminuiría entre un 1% y un 4% la concentración del límite de detección y el tiempo de respuesta, pero fundamentalmente el tiempo de recuperación.
- 10 En otra realización preferida del uso, si en el aire hay alguno de los elementos seleccionados de la siguiente lista NH_3 , humedad relativa de entre 0,5% y 40% y cualquier combinación de los anteriores, se detecta la presencia de NO_2 en una concentración de al menos 25 ppb en aire a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C.
- 15 Un último aspecto de la presente invención es un método de uso del sensor de la presente invención caracterizado por que comprende las siguientes etapas
- a) circular aire de referencia, sin NO_2 , con un flujo de 25 mL/min a 1000 mL/min, establecido mediante un controlador de flujo, por una cámara donde se sitúa el sensor descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1
 - 20 a 7, durante un tiempo de entre 10 min y 30 min para que la resistencia del sensor tenga un valor inicial estable;
 - b) exponer el sensor de la etapa (a) al aire para detectar la presencia de NO_2 hasta que al menos el valor de la respuesta del sensor sea tres veces el ruido del mismo, durante un tiempo máximo de 30 min; y
 - 25 c) purgar de la cámara el aire que se encuentra en su interior durante un tiempo de entre 10 min y 30 min;
- opcionalmente durante la etapa (a) y (b) el sensor es expuesto a una radiación ultravioleta de entre 200 nm y 400 nm, más preferiblemente de entre 260 nm y 280 nm.

30

En una realización preferida del método la cámara de la etapa (a) es estanca y el flujo de aire que se circula es de entre $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ y $120 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

En otra realización preferida del método la purga de la etapa (c) se realiza mediante

35 circulación de aire, aire sintético, nitrógeno, argón y cualquier combinación de los

anteriores por la cámara.

En otra realización del método, dicho método se realizan todas sus etapas a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C.

5

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 **Fig. 1.** Diagrama de difracción de rayos X del material que comprende la capa activa y comparación con el material escamas de grafito.

Fig. 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del material que comprende la capa activa.

20

Fig. 3. Distribución del tamaño de partícula del material que comprende la capa activa.

Fig. 4. Morfología de las nanoestructuras de grafeno de pocas capas atómicas mediante microscopía electrónica de transmisión a alta resolución (HRTEM) que conforman la capa activa.

25

Fig. 5. Espectro de absorción electromagnética en el rango del visible-ultravioleta del material que comprende la capa activa y comparación con el material escamas de grafito.

30

Fig. 6. Espectro Raman confocal del material que comprende la capa activa y comparación con el material escamas de grafito.

Fig. 7. Esquema del sensor del ejemplo 1. Este sensor está constituido por un sustrato aislante (1), al menos dos electrodos (2) y una capa activa (3).

35

Fig. 8. Micropipeta (4) que genera gotas de la dispersión de partículas nanoestructuradas (5) en dominios de grafeno de pocas capas atómicas. Estas gotas son depositadas sobre el sustrato (1) con los electrodos interdigitados (2) para obtener la capa sensible del sensor de NO₂.

5

Fig. 9. Respuesta en tiempo real del sensor a temperatura ambiente para 0,5 ppm de NO₂ con y sin radiación UV del sensor del ejemplo 1.

Fig. 10. Respuesta en tiempo real del sensor a temperatura ambiente para 50 ppm de NH₃ con radiación UV. Se añade por comparación el obtenido para 0,5 ppm de NO₂ con radiación UV del sensor del ejemplo 1.

10

Fig. 11. Respuesta en tiempo real del sensor a temperatura ambiente para 0,5 ppm de NO₂ y humedad relativa del 0%, 10% y 33%, a temperatura ambiente (25 °C) y con radiación UV del sensor del ejemplo 1.

15

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

20

Ejemplo 1

Sensor diseñado operando a temperatura ambiente para 0,5 ppm de NO₂.

Primeramente, relacionado con las propiedades estructurales y morfológicas, el material que forma la capa activa se obtiene mediante 100 minutos de molienda mecánica a 1500 rpm, y el producto obtenido posee un patrón de difracción de rayos X característico de grafito confinado en la nanoescala debido a la gran anchura de los máximos de difracción presentes (Figura 1). Además, el material de la capa activa tal y como se comprueba en la imagen de microscopía electrónica de barrido (Figura 2) posee un tamaño de partícula promedio de 185(7) nm y una moda de 133(4) nm, siguiendo una distribución log-normal (Figura 3). Estas partículas son ricas en grafeno de pocas capas atómicas como se observa en la imagen de microscopía electrónica de transmisión del esquema de la Figura 4 (imagen central). Por último, atendiendo a las propiedades ópticas, los espectros electromagnéticos de compuestos basados en carbono no oxidados poseen una fuerte absorción con máximo en torno a ~260 nm

35

con una anchura espectral entre 220-350 nm (Figura 5). En relación al número de defectos generados durante la molienda de alta energía, se observa en el espectro de microscopía Raman confocal correspondiente a la muestra del material que forma la capa activa del sensor tras la molienda de 100 minutos, donde se aprecia un aumento considerable de las bandas asociadas a defectos (D y D' en Figura 6).

El dispositivo sensor (Figura 7) está fabricado en un sustrato (1) FR4 con un espesor de 0,6 mm en este ejemplo, sobre el cual se encuentran los electrodos interdigitados (2) de cobre recubiertos con oro. La anchura de cada electrodo como el espacio entre ellos es igual a 0,15 mm y el área confinada entre los electrodos es de 1,2 mmx 1,2 mm en este ejemplo. Sobre el sustrato y los electrodos, conectando a dichos electrodos se sitúa la capa activa (3).

Durante el proceso de depósito (Figura 8) de las partículas, gota a gota utilizando una micropipeta (4), que genera gotas de la dispersión de partículas nanoestructuradas (5), se monitoriza la resistencia entre los electrodos y permite, por un lado, determinar cuándo el disolvente de una gota coloidal se ha evaporado (valor resistencia estabilizado) y, por otro lado, determinar la resistencia umbral establecida a $10 \text{ k}\Omega \pm 1 \text{ k}\Omega$ para este ejemplo. Este valor asegura el contacto eléctrico entre la capa sensible y los electrodos, permitiendo un nivel de ruido reducido.

Una vez la capa sensible se deposita en el circuito integrador y se estabiliza con el proceso de secado, el dispositivo sensor se ubica en una cámara estanca, para controlar las cantidades de los gases y sus flujos exactamente. Esta celda estanca permite circular un flujo de aire sintético constante de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Para determinar el rendimiento real de este ejemplo de sensor de NO_2 se realizan medidas de exposición y purga consecutivas y se evalúa la sensibilidad, los tiempos de respuesta y recuperación, la selectividad frente al amoníaco (posterior ejemplo 2) y la influencia de la humedad (posterior ejemplo 3). En una primera medida, el sensor se expone a ~ 500 ppb de NO_2 durante 30 min y seguidamente se purga durante un largo periodo de tiempo. Este paso se realiza con y sin fotoactivación mediante un LED de ~ 275 nm con una potencia lumínica de $\sim 11,5$ mW.

La respuesta del sensor se calcula mediante la ecuación:

$$\text{Respuesta} = (R - R_0)/R_0$$

donde R , es la resistencia eléctrica del sensor modificada por el gas al que se expone y R_0 , es la resistencia del sensor en aire.

En la Figura 9 se puede observar como el sensor tiene una alta respuesta (según la fórmula anterior) al NO_2 , aproximadamente del 14% sin radiación ultravioleta. Sin embargo, esta respuesta se mejora con el proceso de foto-activación con radiación ultravioleta, llegando a obtenerse una respuesta aproximadamente del 16%. Además, el proceso de fotoactivación permitió obtener una recuperación más rápida de la resistencia inicial del sensor durante el proceso de purga en comparación con el caso de ausencia de radiación ultravioleta.

Se calculó en base a 100 medidas que el nivel del ruido del sensor está por debajo del ~0,25% (calculado como la mayor diferencia de los valores de resistencia de 100 medidas de la resistencia del sensor en aire). Por lo tanto, si se asume que el límite de detección se obtiene para una señal que debe superar 3 veces el nivel de ruido del sensor ($0,25\% \times 3 = 0,75\%$), se puede llegar a detectar hasta concentraciones de ~25 ppb de NO_2 . Específicamente, se calcula también el gradiente máximo de la evolución de la respuesta en tiempo real del sensor con fotoactivación y se obtiene un valor de 1,4% por minuto. Este resultado conlleva a que se puede detectar NO_2 relativamente rápido en ambientes con una concentración de ~500 ppb.

Ejemplo 2

Sensor operando a temperatura ambiente para 50 ppm de NH_3 con radiación UV.

El sensor utilizado en este ejemplo es el mismo que se ha empleado en el Ejemplo 1. Por tanto, toda la caracterización estructural y óptica, diseño del circuito de integración y condiciones de medida del set-up son idénticas.

Específicamente para este experimento donde se evalúa la selectividad del sensor diseñado, una de las ventajas principales es su muy baja respuesta frente al NH_3 . En la Figura 10 se observa que la respuesta del sensor aumenta un ~1% introduciendo 50 ppm. Esta baja respuesta del sensor comparada con el ~16% obtenido para 0,5 ppm de NO_2 le confiere al sensor una alta selectividad. En caso contrario, la presencia de NH_3 podría atenuar o anular la respuesta al NO_2 , dando lugar a falsos negativos y por tanto sería un interferente que restringe la aplicabilidad del dispositivo sensor. Esta baja interacción con el NH_3 se ajusta a un modelo de interacción en el que las

partículas nanoestructuradas contienen pocos radicales libres adheridos en su superficie con los que puede interaccionar (como pueden ser los grupos epóxidos, aminos, carboxilos y/o hidroxilos).

5 Ejemplo 3

Sensor operando a temperatura ambiente para 0,5 ppm de NO₂ y humedad relativa del 0%, 10% y 33%, a temperatura ambiente y con radiación UV.

El sensor utilizado en este ejemplo es el mismo que se ha empleado en el Ejemplo 1. Por tanto, toda la caracterización estructural y óptica, diseño del circuito de integración y condiciones de medida del set-up idénticas.

El sensor está diseñado para detectar muy bajas concentraciones de NO₂ incluso trabajando en escenarios con humedad relativa ambiental. En este experimento se trabaja con valores de 0%, 10% y 33% y se recoge una señal mejorada gradual según aumenta la humedad relativa (Figura 11). Concretamente, la respuesta más alta se obtiene para el caso de 33% de humedad relativa con un valor de 17%. Además, la recuperación de la señal tendiendo a la resistencia umbral posee un gradiente superior también según aumenta la humedad relativa. Esto es debido a que como las moléculas de agua reaccionan con las de NO₂ es más fácil su desorción. Por otra parte, al igual que en el caso del NH₃, se demuestra que el sensor tiene una baja interacción con las moléculas de agua del ambiente debido, en esta ocasión, a un cierto carácter hidrófobo de los compuestos basados en carbono y a que las partículas nanoestructuradas poseen un número reducido de radicales libres, principalmente hidroxilos, claves para la interacción con estas moléculas. Estos resultados convierten al sensor diseñado en la presente invención, en una potencial herramienta para prevenir de manera efectiva problemas de salud y medioambientales operando a temperatura ambiente y en ambientes tanto reductores (NH₃) como húmedos.

REIVINDICACIONES

1. Un sensor químico resistivo para la detección de NO₂ caracterizado por que comprende
- 5
- un sustrato aislante;
 - al menos dos electrodos metálicos sobre el sustrato aislante;
 - al menos una capa activa situada sobre el sustrato y los electrodos, que conecta dichos electrodos metálicos, donde la capa activa tiene un espesor entre 20 nm y 100 μm y está formada de partículas de un tamaño de entre

10

20 nm y 1000 nm aglomeradas y nanoestructuradas en nanodominios, donde dichos nanodominios son de grafeno de pocas capas atómicas no oxidado, donde dicho grafeno contiene defectos estructurales, y donde dichos defectos son vacantes de carbono en la estructura del grafeno de pocas capas atómicas.

15

2. Sensor químico según la reivindicación 1, donde el sustrato aislante está formado de un material seleccionado de entre FR4, silicio, alúmina, polímeros, plásticos, papel, arseniuro de galio, nitruro de aluminio y vidrio.

20

3. Sensor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde los electrodos son al menos dos y el material conductor que los forma es seleccionado de entre cobre, oro, platino, aluminio, cromo, titanio, plata y cualquier aleación de los anteriores, o cobre recubierto de un material seleccionado de entre oro, platino, cromo, titanio y cualquier combinación de los anteriores.

25

4. Sensor químico según la reivindicación 3, donde los electrodos son de cobre recubierto de oro y ambos electrodos se encuentran interdigitados, con un espacio entre los electrodos de entre 25 μm y 250 μm, y donde el área confinada entre los electrodos es entre 0,04 mm² de 4 mm².

30

5. Sensor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el tamaño de las partículas de la capa activa es de entre 50 nm y 450 nm.

35

6. Sensor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la capa activa tiene una absorbancia en la región ultravioleta-visible con un máximo de

absorción localizado entre 200 y 400 nm.

7. Sensor químico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la capa activa presenta un espectro de Raman que comprende 4 bandas características, donde dichas bandas son D, G, D' y 2D, donde la relación entre las amplitudes entre las bandas D y G tiene un valor comprendido entre 0,6 y 1,5, y donde la relación entre las amplitudes entre las bandas D' y G tiene un valor comprendido entre 0,1 y 0,4.
8. Procedimiento de obtención del sensor químico resistivo según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado por que comprende las siguientes etapas
- a) moler escamas de grafito mediante un método mecánico seco oscilatorio de alta energía, durante un tiempo de al menos 80 min a una velocidad de molienda de entre 1300 y 1700 rpm, y a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C;
 - b) dispersar el polvo obtenido en la etapa (a) en un disolvente orgánico seleccionado de entre 1-metil-2-pirrolidinona, dimetilformamida o dimetilsulfóxido, y donde el rango de concentraciones varía entre 0,1 mg/mL y 10 mg/mL; y
 - c) depositar por goteo la disolución obtenida en la etapa (b) sobre un circuito integrador que comprende un sustrato aislante con al menos dos electrodos metálicos sobre dicho sustrato y evaporar el disolvente al aire; opcionalmente, durante la etapa (c) de depositar por goteo, se mide la resistencia entre los electrodos.
9. Procedimiento de obtención del sensor químico según la reivindicación 8, donde el tiempo de molienda de la etapa (a) es de entre 80 min y 120 min.
10. Procedimiento de obtención del sensor químico según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde el disolvente orgánico es 1-metil-2-pirrolidinona.
11. Procedimiento de obtención del sensor químico según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde se mide la resistencia entre los electrodos durante la etapa (c) de depositar por goteo, hasta que la resistencia medida entre cada gota depositada es estable, manteniéndose sin un cambio mayor al 10% de la

resistencia durante un tiempo de 1 min antes de depositar la siguiente gota.

- 5 12. Uso del sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para detectar la presencia de NO₂ en una concentración de al menos 25 ppb en aire a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C.
13. Uso según la reivindicación 12, donde el sensor está expuesto a radiación ultravioleta de entre 200 nm y 400 nm, preferiblemente de entre 250 nm y 270 nm.
- 10 14. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, donde si en el aire hay alguno de los elementos seleccionados de la siguiente lista NH₃, humedad relativa de entre 0,5% y 40% y cualquier combinación de los anteriores, se detecta la presencia de NO₂ en una concentración de al menos 25 ppb en aire a una temperatura de entre 15 °C y 35 °C.
- 15 15. Método para detectar la presencia de NO₂ en aire, caracterizado por que comprende las siguientes etapas
- 20 a) circular aire de referencia, sin NO₂, con un flujo de 25 mL/min a 1000 mL/min, establecido mediante un controlador de flujo, por una cámara donde se sitúa el sensor descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, durante un tiempo de entre 10 min y 30 min para que la resistencia del sensor tenga un valor inicial estable;
- 25 b) exponer el sensor de la etapa (a) al aire para detectar la presencia de NO₂ hasta que al menos el valor de la respuesta del sensor sea tres veces el ruido del mismo, durante un tiempo máximo de 30 min; y
- c) purgar de la cámara el aire que se encuentra en su interior durante un tiempo de entre 10 min y 30 min;
- opcionalmente durante la etapa (a) y (b) el sensor es expuesto a una radiación ultravioleta de entre 200 nm y 400 nm, preferiblemente de entre 250 nm y 270 nm.
- 30

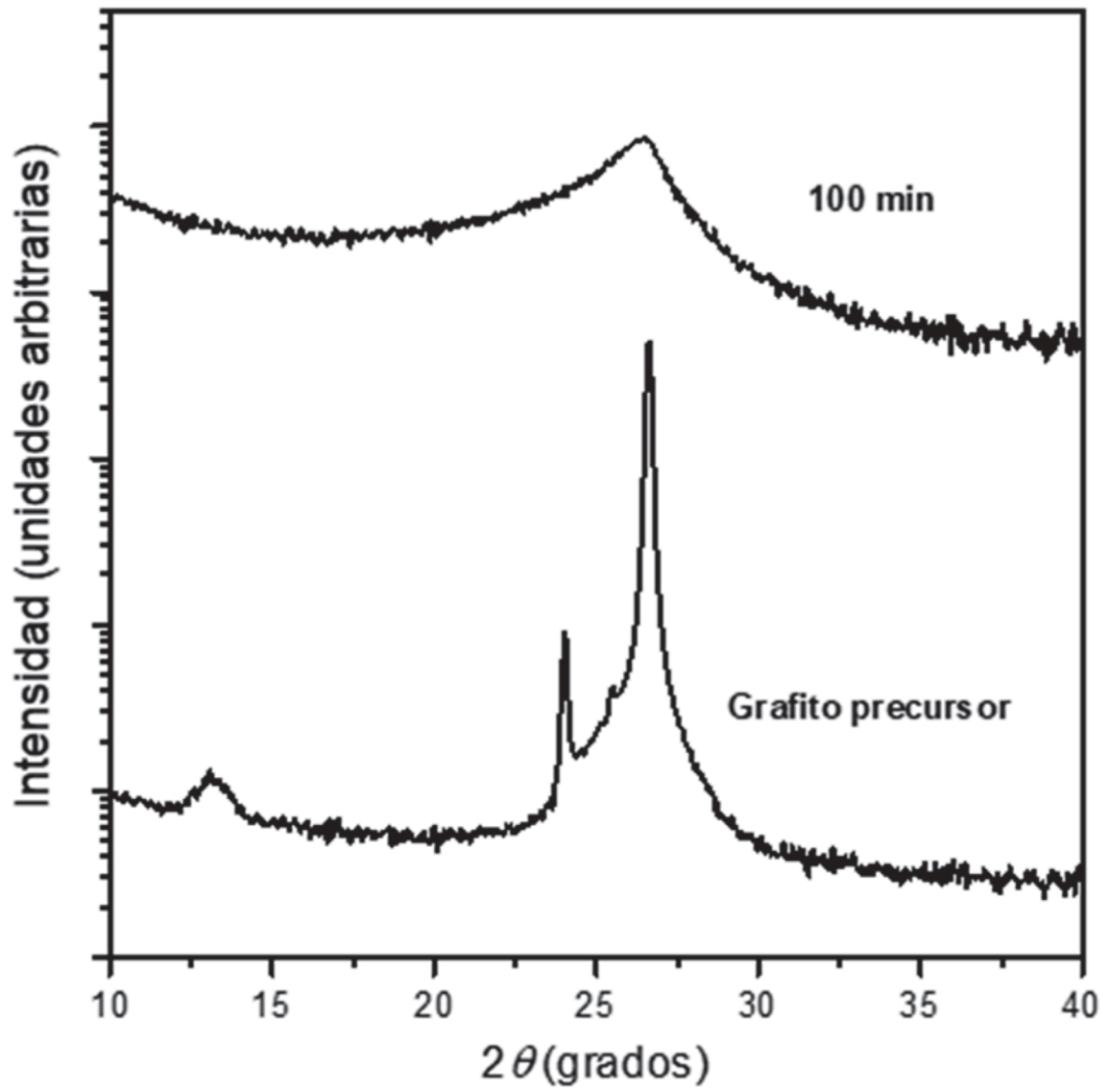


Fig. 1

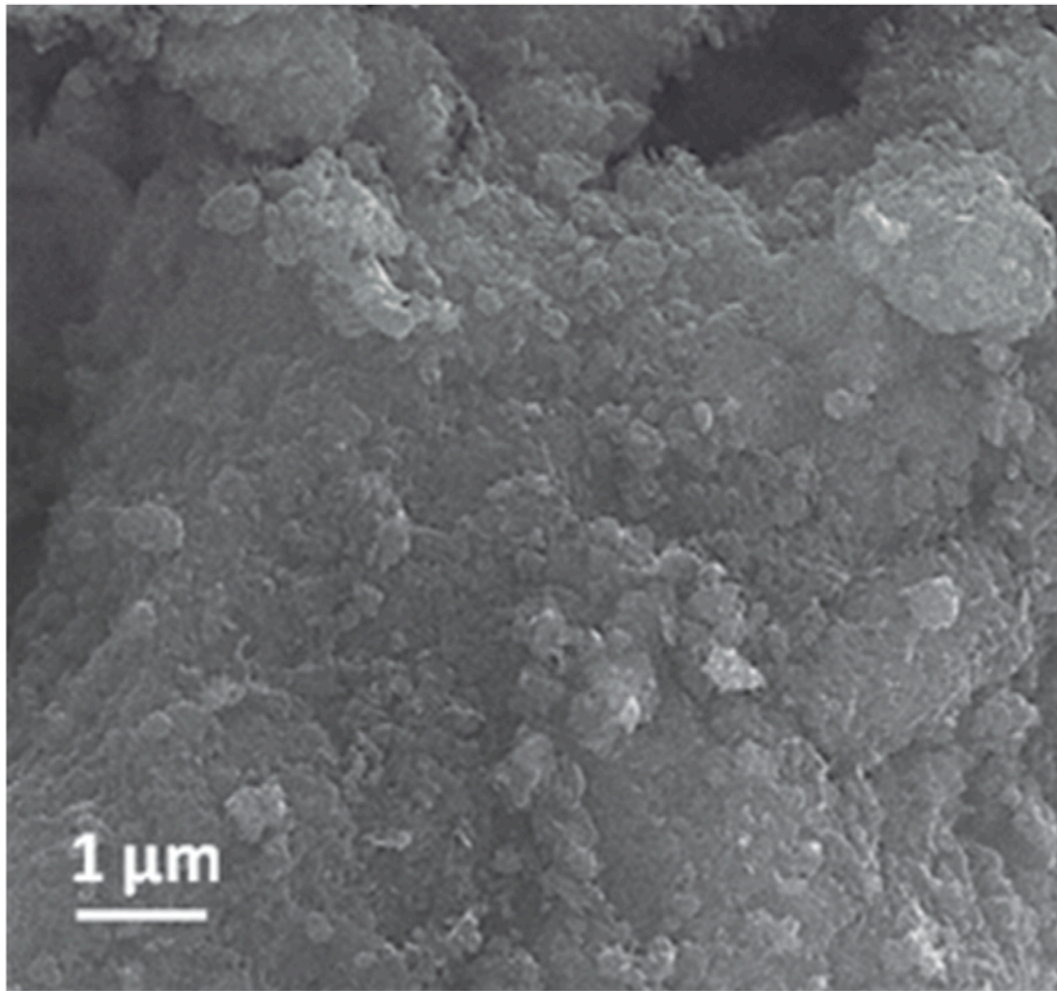


Fig. 2

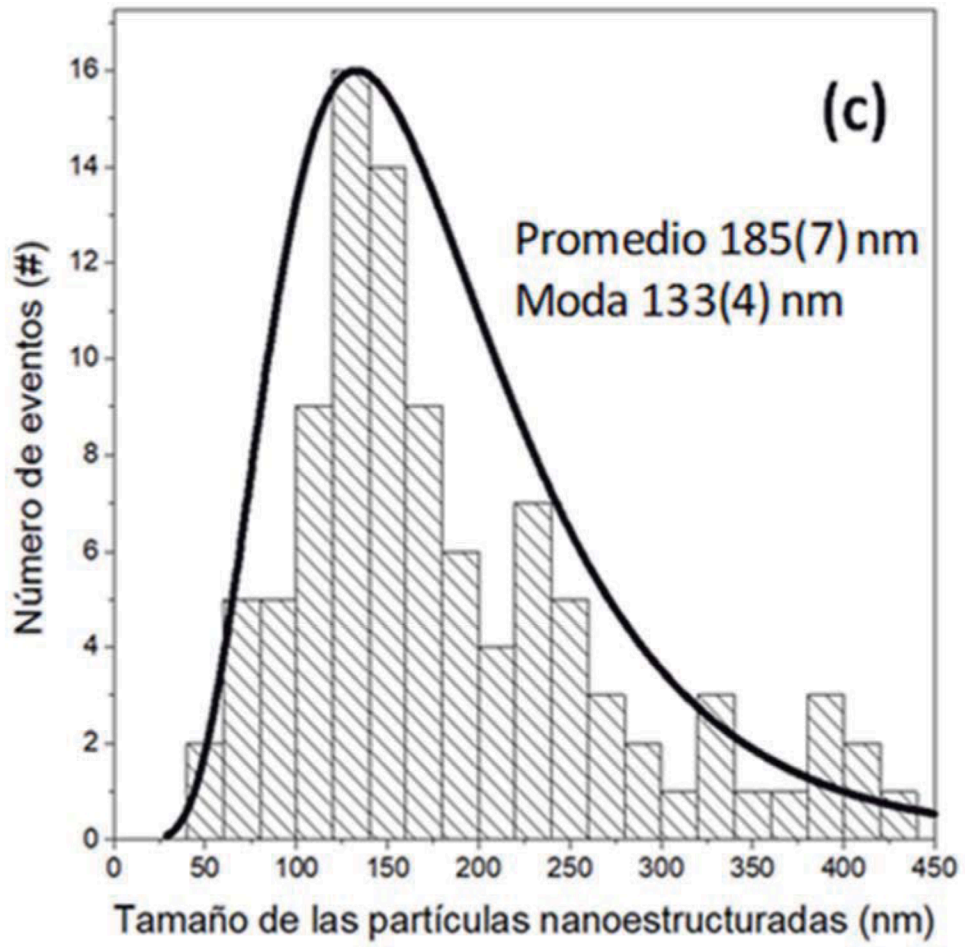


Fig. 3



Fig. 4

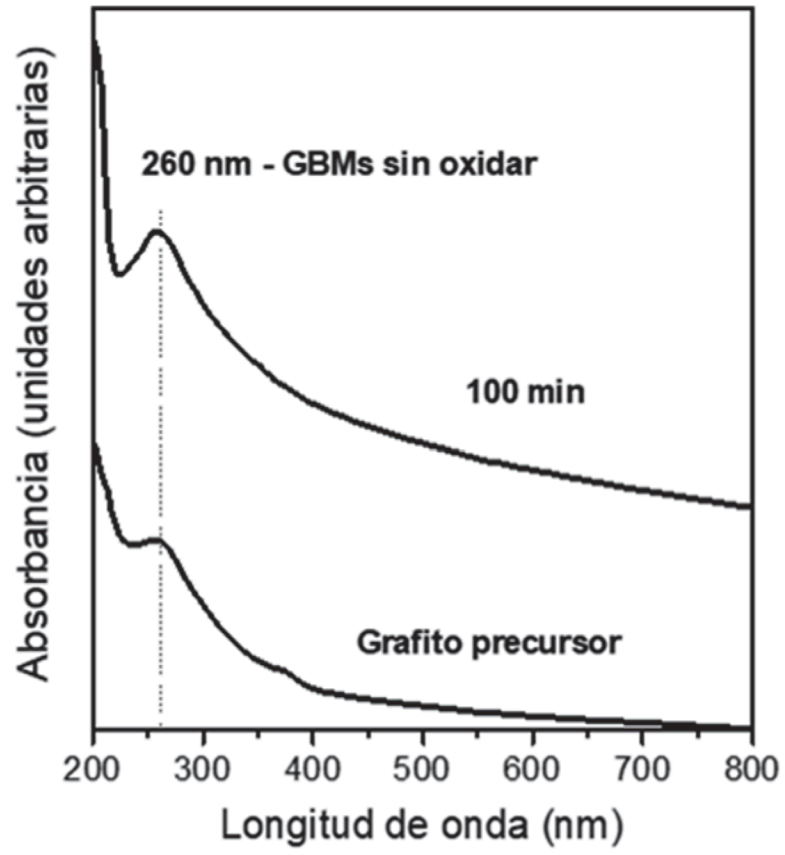


Fig. 5

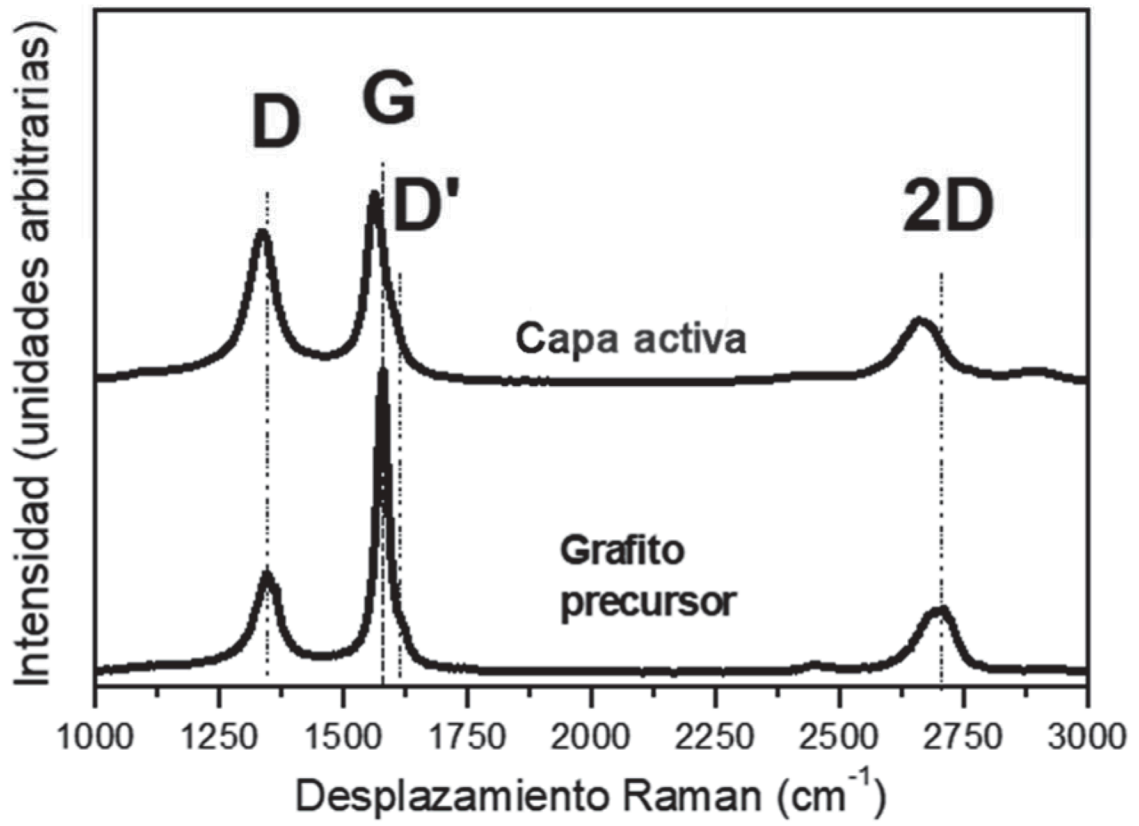


Fig. 6

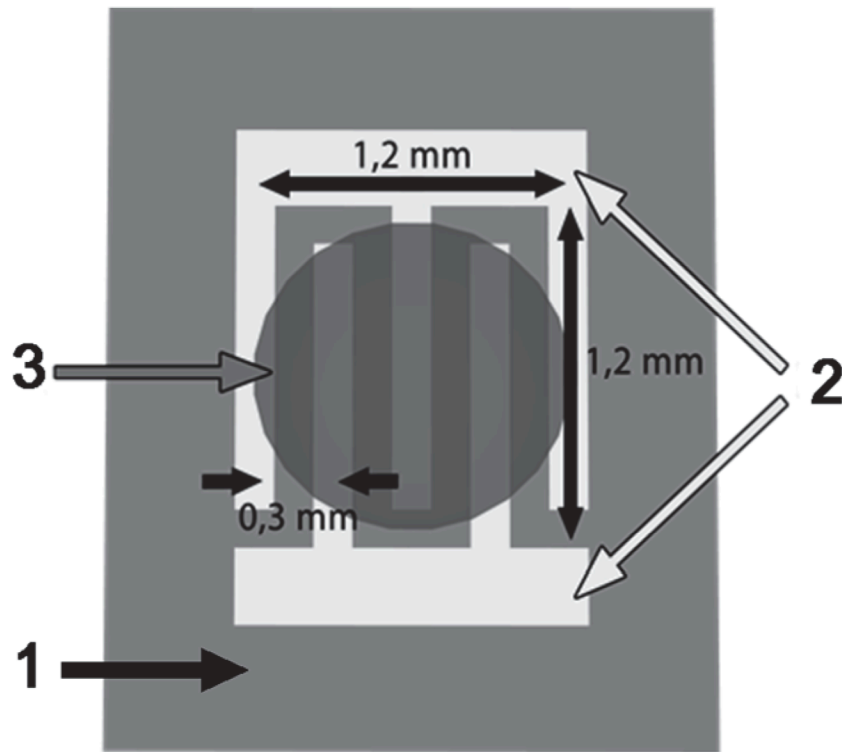


Fig. 7

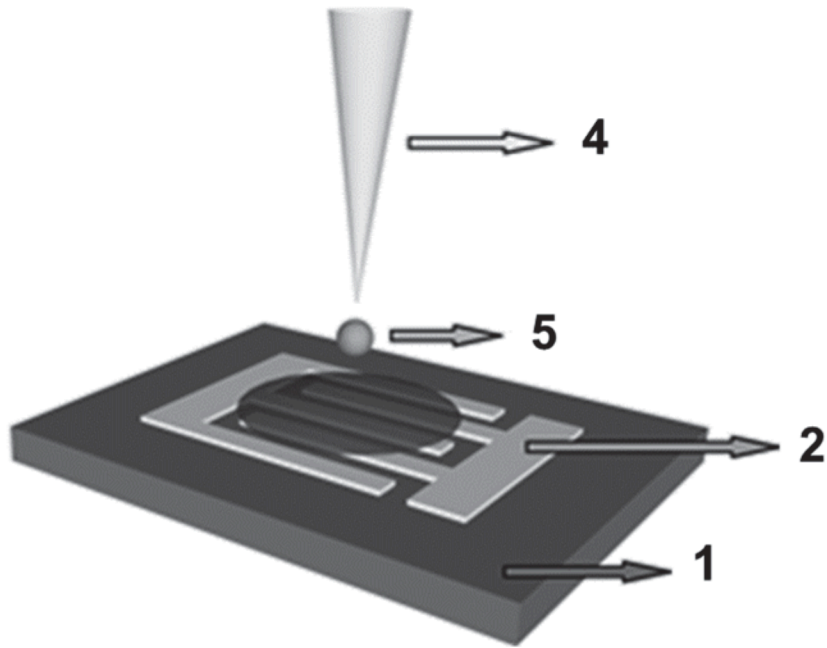


Fig. 8

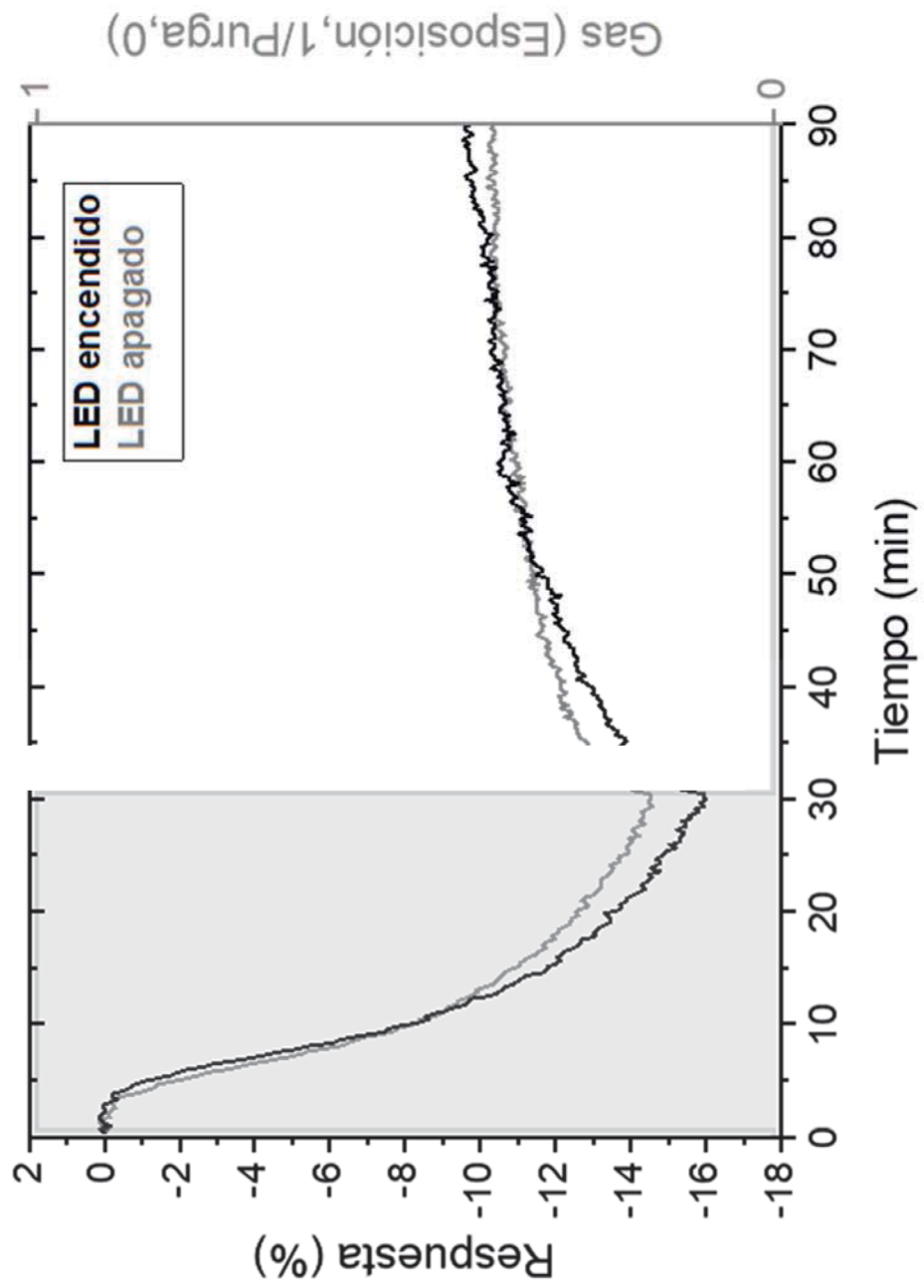


Fig. 9

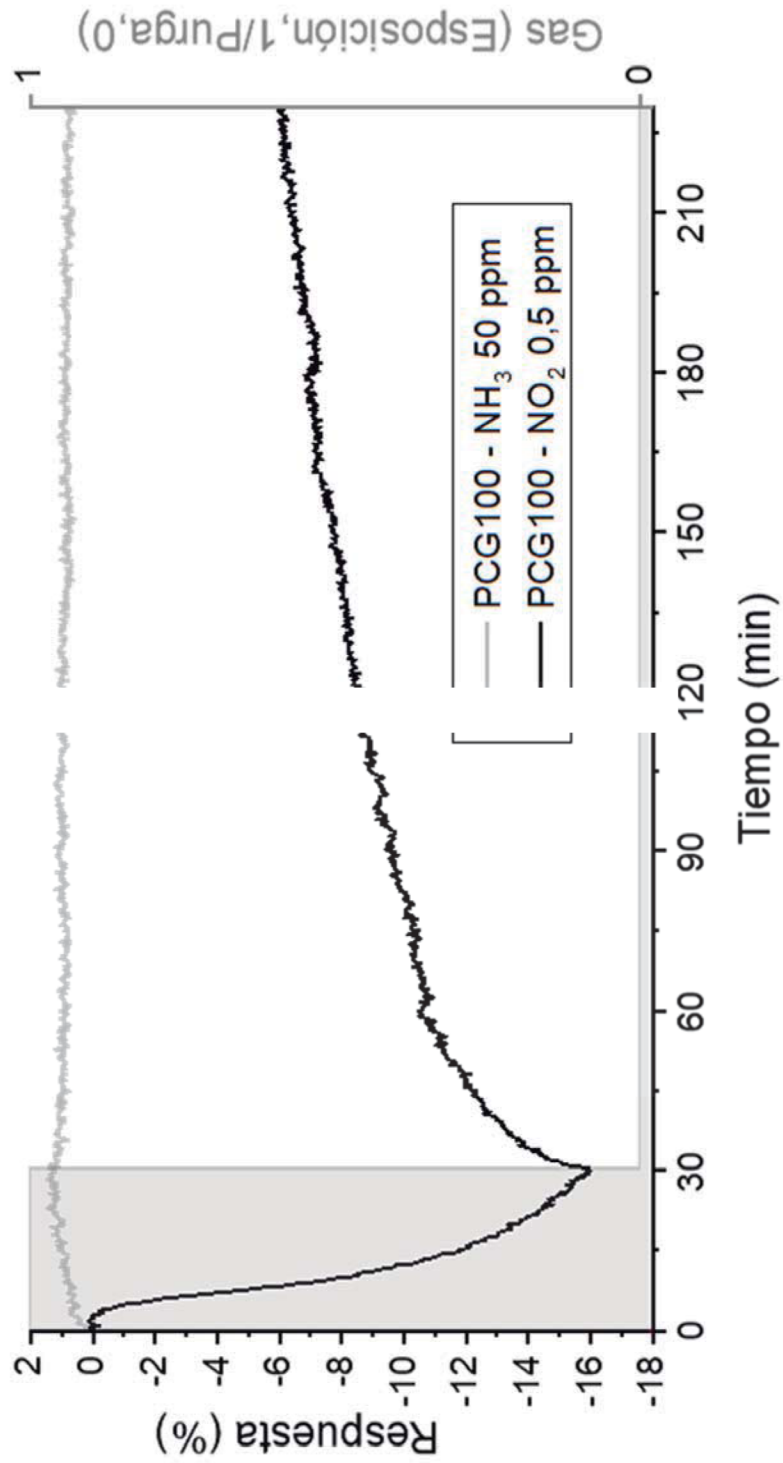


Fig. 10

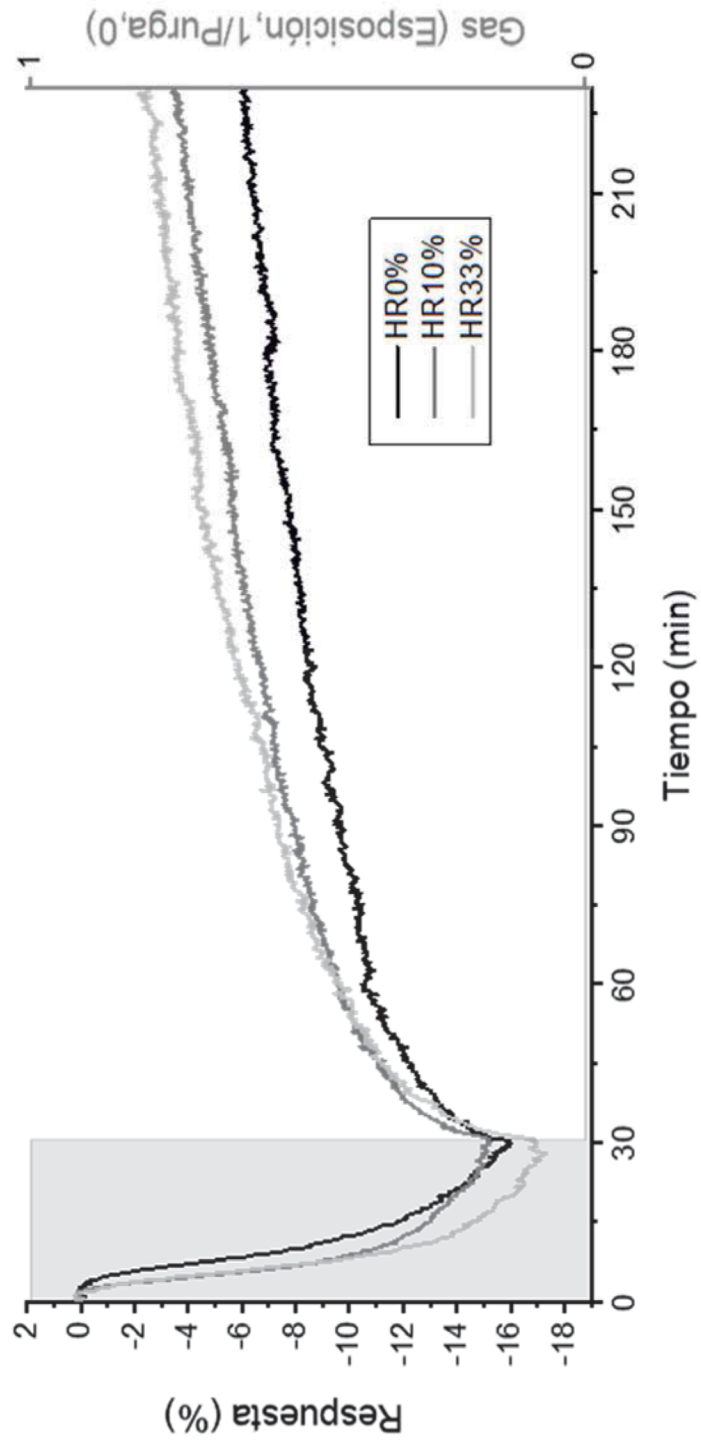


Fig. 11



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 202030712

22 Fecha de presentación de la solicitud: 10.07.2020

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: **G01N27/04** (2006.01)
C01B32/182 (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MA, J., et al., Gas sensor based on defective graphene/pristine graphene hybrid towards high sensitivity detection of NO ₂ , AIP Advances, 10/07/2019, Vol. 9, N° 7, páginas 075207 (6 pp.); apartado: "Sensor fabrication".	1-15
A	KANGHYUN, K., et al., Enhanced response to molecular adsorption of structurally defective graphene, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 01/05/2013, Vol. 31, N° 3, páginas 30602 - 30602-5, ISSN 2166-2746, <DOI: doi:10.1116/1.4798649>; apartado: "Experiment".	1-15
A	WU, J., et al., Superior gas detection by nanoporous graphene structures, 18/06/2017, páginas 242 - 245, <DOI: doi:10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994033>; apartado: "Experimental Methods".	1-15
A	NOVIKOV, S., et al., Graphene based sensor for environmental monitoring of NO ₂ . Sensors and Actuators B: Chemical, 24/05/2016, Vol. 236, páginas 1054 - 1060, ISSN 0925-4005, <DOI: doi:10.1016/j.snb.2016.05.114>; apartado: "Experimental setup and fabrication".	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
28.04.2021

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL