

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 842**

21 Número de solicitud: 201300598

51 Int. Cl.:

G01N 33/00 (2006.01)

G01N 27/00 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

20.06.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.07.2015

Fecha de la concesión:

15.12.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.12.2015

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)

Carretera San Vicente del Raspeig s/n

03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

72 Inventor/es:

GARCÍA AGUILAR , Jaime ;

MIGUEL GARCÍA , Izaskun ;

CAZORLA AMOROS , Diego y

BERENGUER MURCIA, Ángel

54 Título: **Procedimiento de preparación de dispositivos para la detección de hidrógeno a temperatura ambiente**

57 Resumen:

Se describe el procedimiento de preparación de dispositivos que tienen su aplicación en la detección de hidrógeno gaseoso en diferentes atmósferas de aire o nitrógeno, en un amplio intervalo de concentraciones y a temperatura ambiente. El procedimiento está basado en el depósito controlado de nanotubos de carbono y la posterior incorporación de nanopartículas mono y bi-metálicas que favorecen la interacción entre el gas y los nanotubos de carbono y que repercuten en una elevada sensibilidad del dispositivo. La optimización de los parámetros experimentales relativos a la preparación de los dispositivos, entre los que se encuentran la composición de las nanopartículas metálicas, la cantidad de metal depositada y las condiciones de preparación de las suspensiones de nanotubos de carbono, permiten la obtención de sistemas con elevada sensibilidad, bajos tiempos de respuesta y recuperación y funcionales en un amplio intervalo de concentraciones de hidrógeno.

ES 2 539 842 B2

**PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE DISPOSITIVOS
PARA LA DETECCIÓN DE HIDRÓGENO A
TEMPERATURA AMBIENTE**

5 **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de preparación de dispositivos para la detección de hidrógeno a temperatura ambiente.

CAMPO DE LA INVENCION

10 Esta invención está enfocada al procedimiento de preparación y desarrollo de dispositivos que tienen como función la detección de hidrógeno gaseoso en una corriente de gas (compuesta por aire o nitrógeno) al entrar ésta en contacto con dicho dispositivo. Estos nuevos sistemas están basados en nanotubos de carbono y nanopartículas metálicas de diversa composición para la preparación de dispositivos que actúen como sensores de hidrógeno.

15 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

En los últimos tiempos, el hidrógeno (H_2) está adquiriendo una notable importancia en diversos ámbitos tecnológicos, debido entre otros a su gran potencial como combustible alternativo. Hoy en día el hidrógeno está considerado como una de las alternativas más atractivas a los combustibles fósiles como vector energético, por las ventajas que ofrece tanto desde un punto de vista medioambiental como económico. Sin embargo, la implantación de esta tecnología lleva asociada problemas relativos a la producción, transporte, almacenamiento y utilización de este combustible. De forma paralela al avance de la tecnología relacionada con este gas, es necesario desarrollar sistemas de prevención que garanticen la seguridad de las condiciones de trabajo e instalaciones. El caso de los sensores de hidrógeno es de especial importancia teniendo en cuenta que el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, altamente inflamable en concentraciones superiores al 4% en volumen, y además explosivo en un elevado intervalo de concentraciones (15-59% en volumen). Por tanto, el

desarrollo de sistemas de detección destinados a actuar como dispositivos de seguridad resulta imprescindible para la implementación de todos los avances relacionados con el campo del hidrógeno.

5 El campo de la detección de compuestos químicos ha sufrido un desarrollo muy notable en los últimos tiempos, debido al avance de las nuevas tecnologías y al desarrollo de nuevos materiales. En la actualidad, existe un gran número de sensores capaces de detectar todo tipo de analitos, independientemente de su composición química o de su estado físico [D. Zhai y col., ACS Nano 2013, DOI: 10.1021/nn400482d; Z. Han y col., Appl. Surf. Sci 2013].

10 En fase gas, existen un gran número de trabajos destinados al desarrollo de sistemas de detección de moléculas gaseosas tan diferentes como CO, CH₄, H₂S, O₂, NO₂, NH₃ e H₂ [A. Star y col., J. Phys. Chem. B 2006 (110) 21014].

15 Debido a la relevancia del H₂, son muchos los trabajos que se pueden encontrar en publicaciones científicas que se centran en la preparación de sistemas de diversa naturaleza para la detección de este analito en concreto [R. Liu y col., Nanotechnology 2012 (23) 505301; A.Z. Sadek y col., Sensor. Actuat. B-Chem 2011 (160) 1034].

20 En la actualidad existe una variedad muy importante de sistemas de detección de hidrógeno, que se pueden clasificar en función del proceso que tiene lugar en el sensor en presencia del gas analito. Entre los principales se encuentran los sensores electroquímicos, los sensores de conductividad térmica, y los basados en variaciones de las propiedades eléctricas de la muestra.

25 En el caso de los sensores de hidrógeno electroquímicos, el sistema registra el cambio que se produce en la corriente eléctrica cuando el hidrógeno se somete a una reacción electroquímica.

Existen también sensores de hidrógeno de conductividad térmica. En estos casos, los dispositivos registran una variación en la temperatura del sistema en presencia del gas analito, que se produce debido a la combustión del analito en el sensor. Estos sistemas suelen estar formados por catalizadores basados en
30 metales nobles embebidos dentro de una matriz cerámica que requiere estar

calefactada ya que el sistema trabaja a elevadas temperaturas (400°C).

El tercer gran grupo de sensores de hidrógeno está formado por aquellos dispositivos en los que se registra un cambio en su conductividad en presencia del gas analito. Este grupo engloba a su vez diferentes sistemas en los que se observan comportamientos similares. Entre ellos se encuentran los sensores basados en óxidos mixtos, que generalmente están compuestos de un material semiconductor situado en el interior de un material poroso (como una matriz cerámica). En ellos, el hidrógeno difunde a través de la estructura porosa y reacciona con el O₂ sobre la superficie del sensor, registrándose en éste una disminución de la resistencia. Estos sistemas también operan a temperaturas elevadas. Entre los óxidos metálicos que se emplean habitualmente para esta aplicación se encuentra, por ejemplo, el SnO₂.

Dentro de este grupo también se encuentran los sensores basados en películas metálicas delgadas [J. Lee y col. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011 (50) 5301] o en el empleo de hilos metálicos [Y. Im y col., *Small* 2006 (2) 356] como fase activa del sensor, siendo en la mayoría de los casos el paladio (Pd) el metal elegido para esta aplicación [W.J. Buttner y col., *Int. J. Hyd. Energy* 2011 (36) 2462], aunque también se han probado aleaciones con metales de transición, como el níquel (Ni) [E. Lee y col., *Int. J. Hyd. Energy* 2012 (37) 14702; R.C. Hughes, W.K. Schubert, *J. Appl. Phys.* 1992 (71) 542]. En estos sistemas, el mecanismo que rige el proceso de detección del sensor está relacionado con el cambio de volumen que sufren las partículas de paladio al interaccionar con el hidrógeno. Esta interacción entre el metal y el gas analito consiste en un proceso de quimisorción que da lugar a la generación de un hidruro metálico. Este proceso va acompañado de un incremento de volumen de las partículas metálicas, lo que repercute en una disminución de la resistencia del sistema en presencia del gas. Es posible encontrar al menos una patente donde se describe la preparación de dispositivos para la detección de hidrógeno basados en este tipo de sistemas [H.-H. Wang y col., US 2007/0151850 A1]. El principal inconveniente de estos sistemas radica en que los métodos de preparación de los sensores son costosos debido a la elevada cantidad de metal empleada y generalmente requieren la utilización de técnicas complejas.

Una opción similar consiste en la utilización de nanotubos de carbono como fase activa en el proceso de detección del sensor. En este caso, existen trabajos donde se postula que la utilización de nanotubos de carbono, tanto en forma de recubrimientos de bajo espesor como utilizando nanotubos de forma individual, permite la obtención de sistemas eficientes en la detección de gas. Es de destacar que, si bien estos sistemas han demostrado funcionar adecuadamente para gases como NO₂ o NH₃ [J. Kong y col., *Science* 2000 (287) 622], su comportamiento frente al H₂ no ha proporcionado resultados positivos [I. Sayago y col., *Talanta* 2008 (77) 758]. Esto se debe a que la interacción entre el material carbonoso y la molécula en fase gas es prácticamente nula en condiciones de presión y temperatura atmosféricas. Para mejorar esta interacción y, por tanto, el comportamiento del sensor, la opción más aceptada consiste en la incorporación de pequeñas cantidades de nanopartículas de metales que presenten gran afinidad por el hidrógeno (como los metales nobles) sobre los nanotubos de carbono. La principal ventaja de incorporar el metal noble en forma de nanopartículas de pequeño tamaño consiste en la posibilidad de obtener mediante este método mayor área superficial del metal, sin suponer un aumento del contenido metálico total. En este sentido, existen muchos estudios en la bibliografía donde se ha analizado la eficiencia de diversos metales depositados sobre nanotubos de carbón como sensores de hidrógeno [A. Star y col., *J. Phys. Chem. B* 2006 (110) 21014; A.Z. Sadek y col., *Sensor. Actuat. B-Chem* 2011 (160) 1034]. De entre todos ellos, la mayoría de trabajos se centran en la utilización de platino [R. Liu y col., *Nanotechnology* 2012 (23) 505301; M. Krishna-Kumar, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. B* 2006 (110) 11291; A. Kaniyoor y col., *Nanoscale* 2009 (1) 382; A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, *Carbon* 2011 (49) 227] y de paladio [F. Rumiche y col., *Sensor. Actuat. B-Chem* 2012 (163) 97; J. Kong y col., *Adv. Mater.* 2001 (13) 1384; S. Ju y col., *Sensor. Actuat. B-Chem* 2010 (146) 122; I. Sayago y col., *Synthetic Met.* 2005 (148) 15] debido a la mayor capacidad que presentan estos metales para la adsorción y absorción de hidrógeno. Algunos de estos sistemas basados en paladio se encuentran patentados [A.G. Rinzler y col., US 2006/0213251 A1; Y. Sun, H.-H. Wang, US 2009/0084159 A1; M. Fichtner y col., EP 2 362 216 A1].

Otra opción también ampliamente estudiada consiste en la incorporación en los

sistemas anteriormente descritos de nanopartículas consistentes en una aleación del metal principal (Pd o Pt) con un metal de transición, como el Ni [A.Z. Sadek y col., J. Phys. Chem. C 2010 (114) 238; T.C. Lin, B.-R. Huang, Sensor. Actuat. B-Chem 2012 (162) 108]. En estos casos, la adición de este segundo
5 metal tiene como objetivos fundamentales disminuir los costes globales de preparación del sensor y disminuir la posibilidad de envenenamiento de estos sistemas en el caso de interacción con gases interferentes como el CO. Aunque se ha descrito el correcto comportamiento de estos sistemas en el proceso de detección de hidrógeno, la utilización de la aleación lleva generalmente asociada
10 un empeoramiento de las propiedades del sensor, fundamentalmente en términos de sensibilidad, debido a la menor capacidad de difusión del hidrógeno en el Ni (respecto a los metales nobles).

La incorporación de las nanopartículas metálicas sobre los dispositivos se ha llevado a cabo con una considerable variedad de procedimientos. Entre los más
15 habituales se encuentra la evaporación térmica a partir de una fuente metálica, como la pulverización catódica (sputtering) o electron beam evaporation [R.C. Hughes, W.K. Schubert, J. Appl. Phys. 1992 (71) 542; F. Rumiche y col., Sensor. Actuat. B-Chem 2012 (163) 97; J. Kong y col., Adv. Mater. 2001 (13) 1384; A.G. Rinzler y col., US 2006/0213251 A1; Y. Sun, H.-H. Wang, US 2009/0084159 A1],
20 que generalmente requiere de equipamientos complejos y supone un elevado coste. Algunos autores incluso han combinado el uso de la técnica de depósito químico en fase vapor para el crecimiento de nanotubos de carbono de pared sencilla (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) con la evaporación catódica para el desarrollo de sensores flexibles [Y. Sun, H.H. Wang, Adv. Mater. 2007,
25 (19), 2818], lo cual resulta aún más costoso. Sin embargo, se ha descrito también la reducción in-situ de los precursores metálicos en presencia de los nanotubos de carbono, bajo diferentes condiciones experimentales [S. Ju y col., Sensor. Actuat. B-Chem 2010 (146) 122; A.Z. Sadek y col., J. Phys. Chem. C
30 2010 (114) 238; T.C. Lin, B.-R. Huang, Sensor. Actuat. B-Chem 2012 (162) 108, I. Sayago y col., Sensor. Actuat. B-Chem 2007 (122) 75]. Si bien estos métodos son comparativamente más sencillos que las técnicas de evaporación, las cargas de metales nobles empleadas son muy elevadas, lo cual incrementaría de forma considerable el coste final del producto. Además estos métodos de

preparación no permiten un control muy preciso sobre la morfología del metal depositado.

5 A la luz de lo anteriormente expuesto, se plantea la necesidad de encontrar métodos de preparación y desarrollo de sistemas que puedan aplicarse a la detección de hidrógeno partiendo de materiales de bajo coste, que no precisen de una metodología compleja de preparación y que presenten una relación señal-respuesta adecuada con cargas metálicas bajas.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

10 Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de dispositivos para la detección de hidrógeno gaseoso (de ahora en adelante, procedimiento de la presente invención), que comprende las siguientes etapas:

- a. Preparación de al menos un soporte no conductor con cintas metálicas y pintura conductora.
- 15 b. Preparación de una suspensión de nanotubos de carbono en disolvente.
- c. Depósito controlado de los nanotubos de la etapa b) en el soporte no conductor y posterior secado.
- d. Preparación de una suspensión de nanopartículas metálicas.
- e. Depósito controlado de la suspensión de las nanopartículas de la etapa d) en el soporte no conductor y posterior secado.
- 20

En una realización en particular, el procedimiento de la presente invención comprende una etapa previa a la etapa a) de pre-tratamiento de los nanotubos. Más en particular el pre-tratamiento es un tratamiento químico.

25

En otra realización en particular, las cintas metálicas y la pintura conductora de la etapa a) son de cobre y de plata-epoxi respectivamente.

30 En otra realización en particular, los nanotubos de carbono de la etapa b) son nanotubos de pared sencilla, de pared múltiple o combinación de ambos.

En una realización en particular, la suspensión de nanotubos de carbono de la etapa b) es en disolvente orgánico.

5 En otra realización en particular, la suspensión de nanotubos de carbono es en disolvente acuoso. Más en particular, la suspensión comprende surfactantes, como polivinilpirrolidona o PVP y ácido dodecibencenosulfónico o SDBS.

10 En otra realización en particular, la suspensión de nanotubos de carbono de la etapa b) tiene una concentración comprendida entre 0.1 y 1 mg/mL, preferentemente 0.25 mg/mL.

En otra realización en particular, el depósito de nanotubos de la etapa c) se realiza en una cantidad de nanotubos igual o inferior a 50 µg.

15 En una realización en particular, los nanotubos de carbono depositados en la etapa c) se secan a 60°C en posición totalmente horizontal. Más en particular se secan durante un intervalo de tiempo comprendido entre las 3 y 50 horas, preferentemente 24 horas.

20 En una realización en particular, la suspensión de nanopartículas metálicas de la etapa d) comprende uno o varios metales. Más en particular, comprende paladio, que puede ir en compañía o no de otro metal que tenga buena interacción con el hidrógeno, preferentemente níquel.

25 En otra realización en particular, la suspensión de nanopartículas metálicas de la etapa d) tiene una concentración comprendida entre 0.1 y 5 mg/mL, preferentemente 0.6 mg/mL y el porcentaje de nanopartículas metálicas depositadas está comprendido entre 1% y 50% en peso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

30 **Figura 1.** Esquema de un dispositivo preparado para la detección de hidrógeno en el que se señalan cada una de las partes que lo componen: (1) Placa de vidrio; (2) Cinta de cobre autoadhesiva; (3) Pintura de Plata-epoxi; (4) Depósito

de nanotubos de carbono; (5) Nanopartículas metálicas.

Figura 2. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (Scanning and Transmission Electron Microscopy, SEM y TEM) correspondientes a la muestra descrita en el Ejemplo 1.

5 **Figura 3.** Resultados de la caracterización de la muestra descrita en el Ejemplo 1 en ensayos de detección de hidrógeno.

Figura 4. Resultado de los ensayos de detección de hidrógeno para la muestra preparada en el Ejemplo 2. (A) Condiciones estándar de 3.3 % en volumen de hidrógeno en aire sintético como gas portador y (B) sustituyendo el aire sintético por nitrógeno.

10

Figura 5. Imágenes de SEM de la muestra preparada en el Ejemplo 3.

Figura 6. Resultado de ensayo estándar de detección de hidrógeno para la muestra preparada en el Ejemplo 3. Condiciones estándar de 3.3% en volumen de hidrógeno en aire sintético como gas portador.

15 **Figura 7.** Resultado de ensayo estándar de detección de hidrógeno para la muestra preparada en el Ejemplo 4. Condiciones estándar de 3.3% en volumen de hidrógeno en aire sintético como gas portador.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

20 En este apartado se presentan las características comunes en el procedimiento de preparación de los sensores que se describen en los posteriores ejemplos. El procedimiento de preparación de dispositivos de detección de hidrógeno gaseoso consta de las siguientes etapas:

- 25 a. Preparación de los soportes no conductores. Como soporte no conductor 1 de los sensores preparados se han empleado placas de vidrio de 24 x 24 mm lavadas con etanol. A cada lado de la placa de vidrio se ha colocado una cinta metálica autoadhesiva 2, preferentemente de cobre, de aproximadamente 3 cm de longitud, que hará los efectos de contacto eléctrico del sensor. El contacto entre las láminas de cobre y el soporte

de vidrio se ha reforzado mediante el recubrimiento con una capa fina de pintura conductora 3, en este caso pintura de plata-epoxi, según se muestra en la Figura 1.

- 5
- b. Preparación de la suspensión de nanotubos de carbono 4. Los nanotubos de carbono a emplear para la suspensión pueden ser de pared sencilla (SWCNT), de pared múltiple (MWCNT) o combinaciones de ambos. La suspensión de nanotubos de carbono 4 se prepara utilizando un baño de ultrasonidos y surfactantes o no, en función del medio dispersante empleado. Si el disolvente es orgánico no es necesario, pero en caso de
- 10
- emplear disolventes acuosos, se pueden utilizar surfactantes como polivinilpirrolidona o PVP y ácido dodecibencenosulfónico o SDBS, para generar suspensiones de nanotubos de carbono estables. La concentración de esta suspensión de nanotubos de carbono 4 puede oscilar entre los 0.1 y 1 mg/mL. En una realización preferente de la
- 15
- invención, la suspensión tiene una concentración de 0.25 mg/mL.
- c. Depósito controlado de nanotubos y posterior secado. Entre los contactos eléctricos preparados se adiciona con una micropipeta el volumen apropiado de la suspensión de nanotubos de carbono 4. El volumen depositado de suspensión de nanotubos debe ser tal que la cantidad total depositada no sea superior a 50 μ g de nanotubos de carbono. La suspensión de nanotubos de carbono 4 se deja secar a 60°C durante un
- 20
- intervalo de tiempo no inferior a 3 horas y no superior a 50 horas, en posición totalmente horizontal. En una realización preferente las placas de vidrio con la suspensión depositada se secan durante 24 horas.
- 25
- d. Preparación de la suspensión de nanopartículas metálicas 5. La suspensión de nanopartículas metálicas 5 se prepara mediante el método de reducción por disolvente, consistente en llevar a cabo la reducción del precursor metálico en medio básico y bajo atmósfera inerte, todo ello en presencia de un agente surfactante que evita la sinterización de las
- 30
- nanopartículas metálicas una vez sintetizadas. La concentración metálica aproximada de esta suspensión se encuentra entre los 0.1 y 5 mg/mL. En una realización preferente de la invención, la concentración de la

suspensión de nanopartículas metálicas es 0.6 mg/ml.

- 5 e. Depósito controlado de nanopartículas y posterior secado. Una vez transcurrido el tiempo de secado requerido para la suspensión de nanotubos de carbono 4, se añade la suspensión de nanopartículas metálicas 5 con una micropipeta de precisión y se deja secar a temperatura ambiente. Se deposita la cantidad de suspensión necesaria para que la carga de metal esté comprendida entre el 1% y el 50% en peso. En una realización preferente, la carga de metal depositada corresponde al 20% en peso.
- 10 La caracterización de todos los ejemplos como sensores de hidrógeno se ha realizado en un equipo experimental hecho con conducciones de acero inoxidable y empleando un caudal constante de 90 ml/min. Los sensores se introducen en una celda de teflón estanca con una tapa de policarbonato asegurada mediante una junta tórica y atornillada para evitar posibles fugas.
- 15 También se introduce una pieza de teflón para reducir el volumen muerto de la celda. Las cintas metálicas autoadhesivas 2 de los sensores sirven como conexiones para dos bornes metálicos. Con el objetivo de conectar los bornes con el equipo de medida (6 ½ Digit Multimeter, Agilent) se ha perforado la celda de teflón por los dos extremos y se ha asegurado la salida de los cables con dos
- 20 septums para evitar posibles fugas de gas.
- Todos los ejemplos posteriormente descritos han sido sometidos a ensayos estándar de detección de hidrógeno (3.3% vol. hidrógeno) en presencia de aire sintético para comprobar su funcionamiento como sensor. Las muestras se han sometido a pulsos sucesivos de hidrógeno de 4 minutos seguidos de etapas de
- 25 recuperación en aire sintético durante 25 minutos hasta obtener una señal estable y reproducible durante al menos 6 pulsos consecutivos. Los resultados obtenidos para los diferentes sensores se han evaluado en términos de sensibilidad (definida como la variación de la señal del sensor en presencia del gas analito frente a su respuesta en ausencia de analito, Ecuación 1), tiempo de
- 30 respuesta (definido como el tiempo requerido para alcanzar una variación de la señal correspondiente a 36.8%) y tiempo de recuperación (definido como el tiempo transcurrido para que el sensor alcance la señal inicial una vez eliminado

el gas analito de la corriente de aire).

$$|\Delta R_H| = \frac{|R_H - R_O|}{R_O} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

5 EJEMPLO 1: PREPARACIÓN DE SENSORES DE HIDRÓGENO A PARTIR DE UNA SUSPENSIÓN ACUOSA CON SURFACTANTES DE SWCNT Y NANOPARTÍCULAS DE PALADIO (CARGA 20%)

La suspensión de nanotubos de carbono 4 empleada en este ejemplo se ha preparado a partir de SWCNT comerciales. Los SWCNT utilizados tienen un diámetro externo de 1-2 nm y una longitud entre 5-30 μm . No han sido sometidos a ningún proceso de purificación de forma previa a su utilización. En un vial de centelleo de 20 ml de capacidad se han introducido 5 mg de SWCNT y 75 mg de SDBS (dodecilbencensulfonato de sodio, Sigma-Aldrich) en 20 ml de agua desionizada. La mezcla se ha sumergido en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Posteriormente se adicionaron 150 mg de PVP (Polivinilpirrolidona 40T, Sigma-Aldrich) repitiendo el tratamiento baño de ultrasonidos durante 5 minutos.

15 La concentración final de SWCNT en la suspensión es de 0.25 mg/ml.

Dicha suspensión de nanotubos de carbono 4 se deposita entre dos cintas de cobre autoadhesivas 2 y pintura de plata-epoxi 3 del dispositivo diseñado y se deja secar en las condiciones descritas en el apartado anterior. Posteriormente, se lleva a cabo el depósito de la suspensión de nanopartículas metálicas 5 de paladio, de forma que el porcentaje metálico de la muestra se corresponda con un 20% en peso.

20

El análisis mediante SEM, Figura 2.A, de este sensor muestra una película homogénea y lisa donde no se llegan a distinguir los SWCNT. Este recubrimiento es debido a los polímeros presentes en la suspensión. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas produce la degradación parcial del material polimérico, revelando la presencia de los SWCNT en el interior de la matriz polimérica (Figura 2.B).

25

En la misma Figura se presentan las micrografías TEM del sensor de hidrógeno descrito en este ejemplo (Figuras 2.C y 2.D). En las imágenes se aprecia los

SWCNT y las nanopartículas metálicas, así como la matriz polimérica depositada alrededor de los nanotubos de carbono.

El resultado de este sensor de hidrógeno en un ensayo de detección de hidrógeno estándar (3.3% vol.) se muestra en la Figura 3.A. La muestra se ha
5 sometido a pulsos sucesivos de hidrógeno de 4 minutos seguidos de etapas de recuperación en aires sintético de 25 minutos. La sensibilidad del sensor que se ha obtenido para los pulsos de hidrógeno es de un 37% de media durante los 6 pulsos consecutivos realizados.

Para este ejemplo, además de realizar el ensayo de hidrógeno estándar, se ha
10 llevado a cabo un experimento aumentando progresivamente la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa de aire sintético. El resultado se muestra en la Figura 3.B, donde se representa la sensibilidad del sensor para diferentes concentraciones de hidrógeno. Los pulsos se corresponden con concentraciones volumétricas de hidrógeno de 0.18%, 0.25%, 0.39%, 0.54%, 0.67%, 0.82%,
15 0.96%, 1.09%, 1.21%, 1.66%, 2.35%, 3.23%, 4.08% y 4.92%, respectivamente. A partir de esta representación se ha extraído la Figura 3.C donde se representa la recta de calibrado del sensor (respuesta del sensor frente a concentración de hidrógeno). Se ha observado un comportamiento lineal entre la sensibilidad del sensor y la concentración de hidrógeno en el pulso, en el intervalo de
20 concentraciones estudiado (0.2 a 5 % vol. hidrógeno en aire).

A partir de este experimento (Figura 3.B) se puede llevar a cabo un estudio del tiempo de respuesta y de recuperación de este sensor (Figuras 3.D y 3.E), respectivamente. En la Figura 3.D se muestran los tiempos de respuesta obtenidos para la experiencia descrita en la Figura 3B, en función de la cantidad
25 de hidrógeno en el pulso. Mientras que en la Figura 3.E se muestra el tiempo de recuperación del sensor frente al porcentaje volumétrico de hidrógeno. Para el tiempo de respuesta se ha observado una variación muy pronunciada para las concentraciones de hidrógeno más bajas, hasta alcanzar un valor aproximado de 20 segundos a partir de un 1% vol. hidrógeno. Para concentraciones superiores
30 el tiempo de respuesta permanece constante. En lo que al tiempo de recuperación se refiere, se ha observado un comportamiento similar. Al igual que en caso anterior, para concentraciones superiores al 1% vol. hidrógeno el tiempo

de recuperación se mantiene constante (120 segundos).

Por último, se muestra la derivada respecto al tiempo de la respuesta obtenida del sensor para la experiencia de diferentes concentraciones de hidrógeno. La Figura 3.F es la representación gráfica de la derivada de la señal de resistencia respecto al tiempo, es decir la velocidad de respuesta del sensor a diferentes concentraciones volumétricas de hidrógeno: 0.18%, 0.25%, 0.39%, 0.54%, 0.67%, 0.82%, 0.96%, 1.09%, 1.21%, 1.66%, 2.35%, 3.23%, 4.08% y 4.92%, respectivamente.

Esta representación está relacionada con la pendiente de la variación de la señal del sensor cuando se introduce hidrógeno en la atmósfera gaseosa. En este caso, un valor más alto de estas señales (derivadas) se corresponde con una pendiente de respuesta mayor y como consecuencia con una respuesta del sensor más rápida. Estos resultados concuerdan con lo observado para el tiempo de respuesta (Figura 3.D), que se ve disminuido cuanto mayor es la concentración de hidrógeno. Por otra parte, este método de análisis de la señal del sensor, supone una ventaja de cara a la cuantificación de hidrógeno en la corriente gaseosa frente al uso de las rectas de calibrado (Figura 3.C), debido a que los cambios en la señal son más pronunciados.

EJEMPLO 2: PREPARACIÓN DE SENSORES DE HIDRÓGENO A PARTIR DE UNA SUSPENSIÓN ACUOSA CON SURFACTANTES DE SWCNT Y NANOPARTÍCULAS DE PALADIO (CARGA 11%)

La cantidad de componente metálico de los sensores es una parte primordial dentro del funcionamiento del mismo. Por este motivo, se ha preparado otro ejemplo donde se modifica la cantidad de metal incorporada sobre los SWCNT.

El nuevo sensor se ha preparado empleando el mismo procedimiento y las mismas suspensiones que las empleadas en el Ejemplo 1, pero empleando una menor cantidad de suspensión de nanopartículas de paladio. En este ejemplo se ha adicionado 10 μ l de suspensión, lo que equivale a una cantidad de paladio de 5 μ g y, correspondiente a una carga metálica de un 11% en peso.

El resultado de la caracterización de la muestra como sensor de hidrógeno en un

ensayo estándar se puede ver en la Figura 4.A. En ella se puede ver como el cambio de resistencia máximo que alcanza el sensor es de un 24% respecto a la resistencia inicial. Esta sensibilidad corresponde aproximadamente a la mitad de la obtenida en el Ejemplo 1 con el doble de cantidad metálica.

- 5 A través de este ejemplo se revela como la cantidad de metal depositada sobre los nanotubos es un factor crucial en la respuesta del mismo.

Esta misma muestra se ha sometido a otro tipo de experiencia. Con el fin de conocer el funcionamiento del sensor en una atmósfera inerte, se ha sustituido el aire sintético por nitrógeno como gas portador. La concentración de hidrógeno en los pulsos se ha mantenido constante respecto a los ensayos estándar (3.3 % vol.). El resultado del test se presenta en la Figura 4.B.

Sorprendentemente, los resultados obtenidos revelan que el primer pulso obtiene una señal similar al ensayo en aire sintético (27 %) pero los posteriores pulsos no tienen ese incremento tan elevado de la señal (5 y 2 %). Este hecho indica que el sensor no ha podido recuperarse entre los pulsos de hidrógeno debido a la ausencia de oxígeno en la atmósfera gaseosa. Por lo que si se utiliza este sensor en una atmósfera inerte (sin oxígeno) es necesaria una etapa de recuperación tras el primer pulso.

20 EJEMPLO 3: PREPARACIÓN DE SENSORES DE HIDRÓGENO A PARTIR DE UNA SUSPENSIÓN EN DISOLVENTE ORGÁNICO DE SWCNT Y NANOPARTÍCULAS DE PALADIO (CARGA 20%)

Otro de los componentes claves dentro del funcionamiento del sensor es el depósito de SWCNT sobre la placa de vidrio, por lo que se ha analizado la influencia de la naturaleza de la suspensión de partida sobre el comportamiento del sensor.

En este caso se ha empleado una suspensión de la misma concentración de SWCNT en dimetilformamida (DMF). En un vial de centelleo de 20 ml se introducen 5 mg de SWCNT y 20 ml de DMF (99.9%, Sigma-Aldrich). Tras aplicar un baño de ultrasonidos de 30 minutos se adiciona la cantidad requerida de suspensión sobre un dispositivo listo para usarlo. La suspensión preparada

presenta una concentración de SWCNT de 0.25 mg/ml.

Esta suspensión de SWCNT ha sido empleada para la preparación de los sensores sustituyendo a la suspensión acuosa con surfactantes, manteniendo el resto de las condiciones experimentales inalteradas.

- 5 Las imágenes SEM a 5.000 y 20.000 aumentos (Figura 5) del depósito de SWCNT sobre la placa de vidrio indican que no existe la presencia de la capa de polímero envolviendo los SWCNT, que se encuentran sin ningún tipo de orden, formando aglomerados en el depósito.

- 10 El resultado del ensayo estándar de detección de hidrógeno (Figura 6) que presenta este ejemplo proporciona como valor medio de sensibilidad máxima un 4%. Este valor es un orden de magnitud inferior al mismo sensor preparado con la suspensión de SWCNT utilizando agua como disolvente y surfactantes, Ejemplo 1.

- 15 EJEMPLO 4: PREPARACIÓN DE SENSORES DE HIDRÓGENO A PARTIR DE UNA SUSPENSIÓN ACUOSA CON SURFACTANTES DE SWCNT Y NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL/PALADIO (CARGA 20%)

- 20 Con el objetivo de disminuir la cantidad de paladio sin reducir la carga metálica del sensor se ha modificado la composición química de las nanopartículas. La alternativa planteada en este ejemplo ha sido alear dos metales que presentan una buena interacción con el hidrógeno gaseoso, como son el níquel y el paladio. La síntesis de las nanopartículas ha sido diseñada para que la composición de las mismas sea equimolar para los dos metales (relación molar 50/50).

- 25 Con la nueva suspensión de las nanopartículas se han preparado sensores de hidrógeno siguiendo los pasos descritos en la sección de Ejemplos.

Los resultados obtenidos tras la caracterización del sensor (Figura 7) permiten ver que la muestra sigue presentando una respuesta positiva a la presencia de hidrógeno en la corriente gaseosa. En este caso los valores de incremento de resistencia obtenidos no son muy estables a lo largo de los pulsos y las señales

de resistencia medidas presentan mucho ruido. La media de sensibilidad del sensor a la presencia de 3.3% vol. hidrógeno es de un 17%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de dispositivos para la detección de hidrógeno gaseoso, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a. Preparación de al menos un soporte no conductor con cintas metálicas y pintura conductora.
 - b. Preparación de una suspensión de nanotubos de carbono en disolvente.
 - c. Depósito controlado de los nanotubos de la etapa b) en el soporte no conductor y posterior secado.
 - 10 d. Preparación de una suspensión de nanopartículas metálicas.
 - e. Depósito controlado de la suspensión de las nanopartículas de la etapa d) en el soporte no conductor y posterior secado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que previamente a
15 la etapa a) hay un pre-tratamiento de los nanotubos.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde las cintas metálicas y la pintura conductora de la etapa a) son de cobre y de plata-epoxi respectivamente.
20

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los nanotubos de carbono de la etapa b) son nanotubos de pared sencilla, de pared múltiple o combinación de ambos.

- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión de nanotubos de carbono de la etapa b) es en disolvente orgánico.

- 6 Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde la suspensión de nanotubos de carbono es en disolvente acuoso.
30

7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde la suspensión comprende surfactantes.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión de nanotubos de carbono de la etapa b) tiene una concentración comprendida entre 0.1 y 1 mg/mL.
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el depósito de nanotubos de la etapa c) se realiza en una cantidad de nanotubos igual o inferior a 50 µg.
- 10 10. Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión de nanopartículas metálicas de la etapa d) comprende uno o varios metales.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el metal es Paladio.
- 15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión de nanopartículas metálicas de la etapa d) tiene una concentración comprendida entre 0.1 y 5 mg/mL.
- 20 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el porcentaje de nanopartículas metálicas depositadas está comprendido entre 1% y 50% en peso.

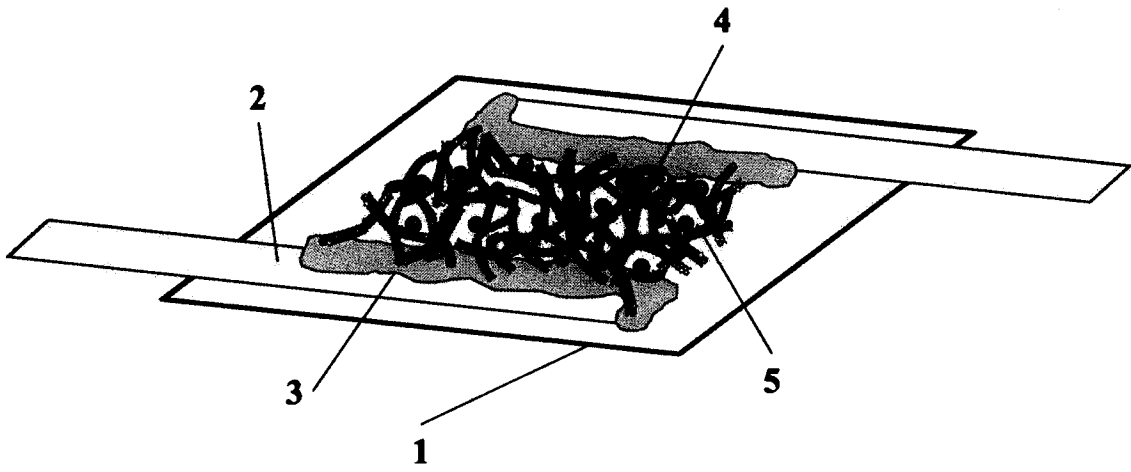
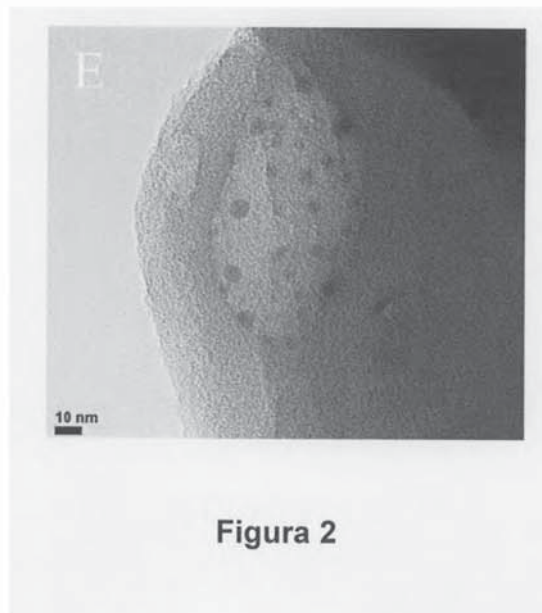
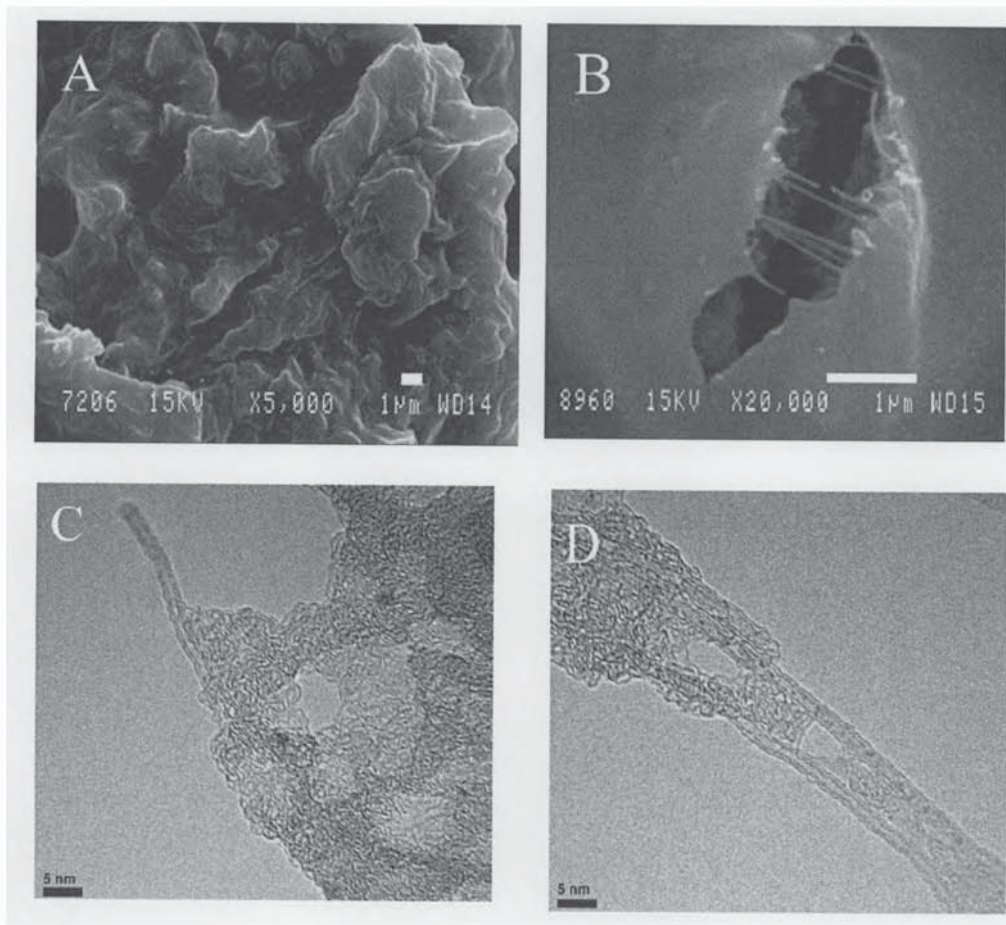


Figura 1



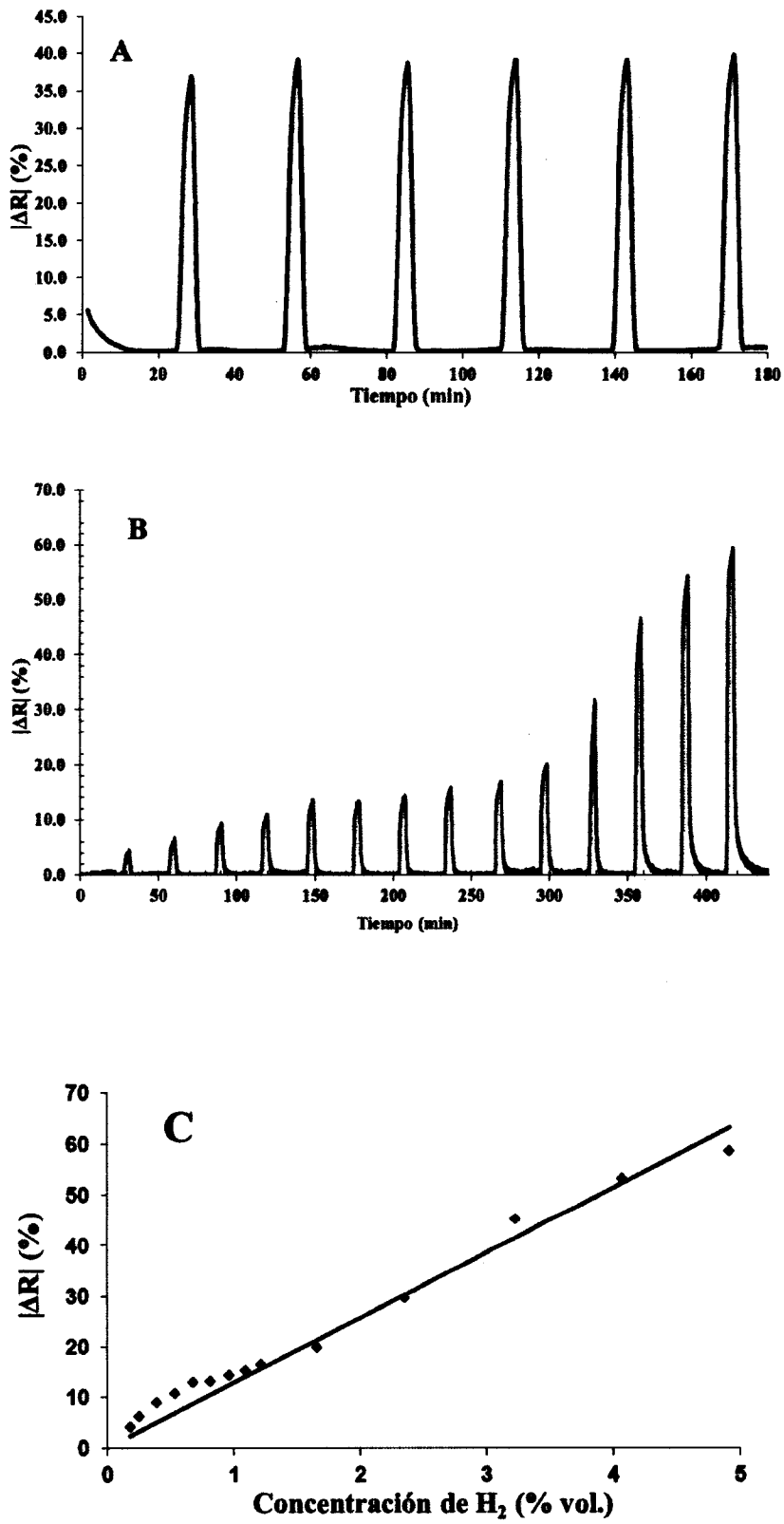


Figura 3

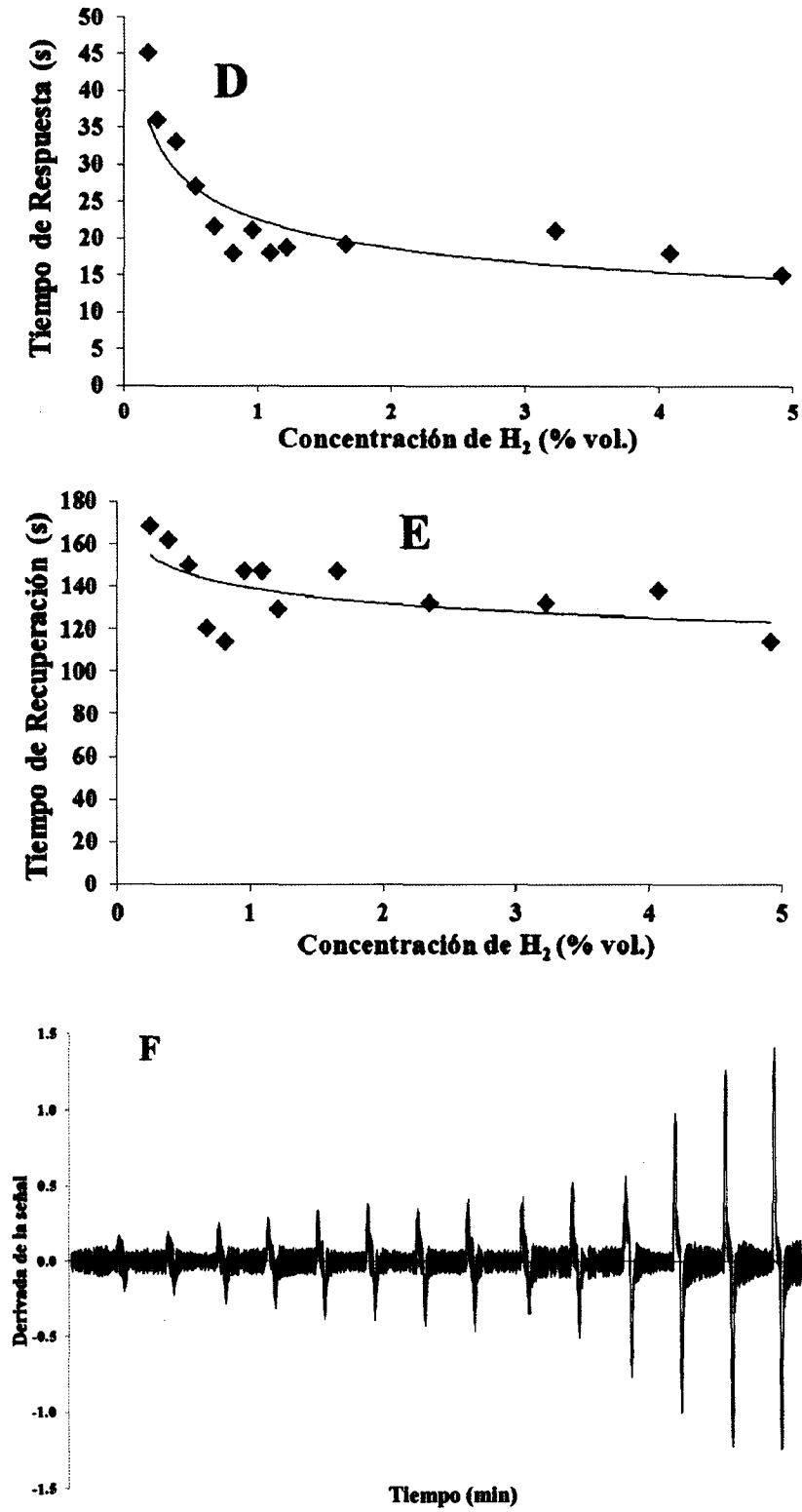


Figura 3 (cont.)

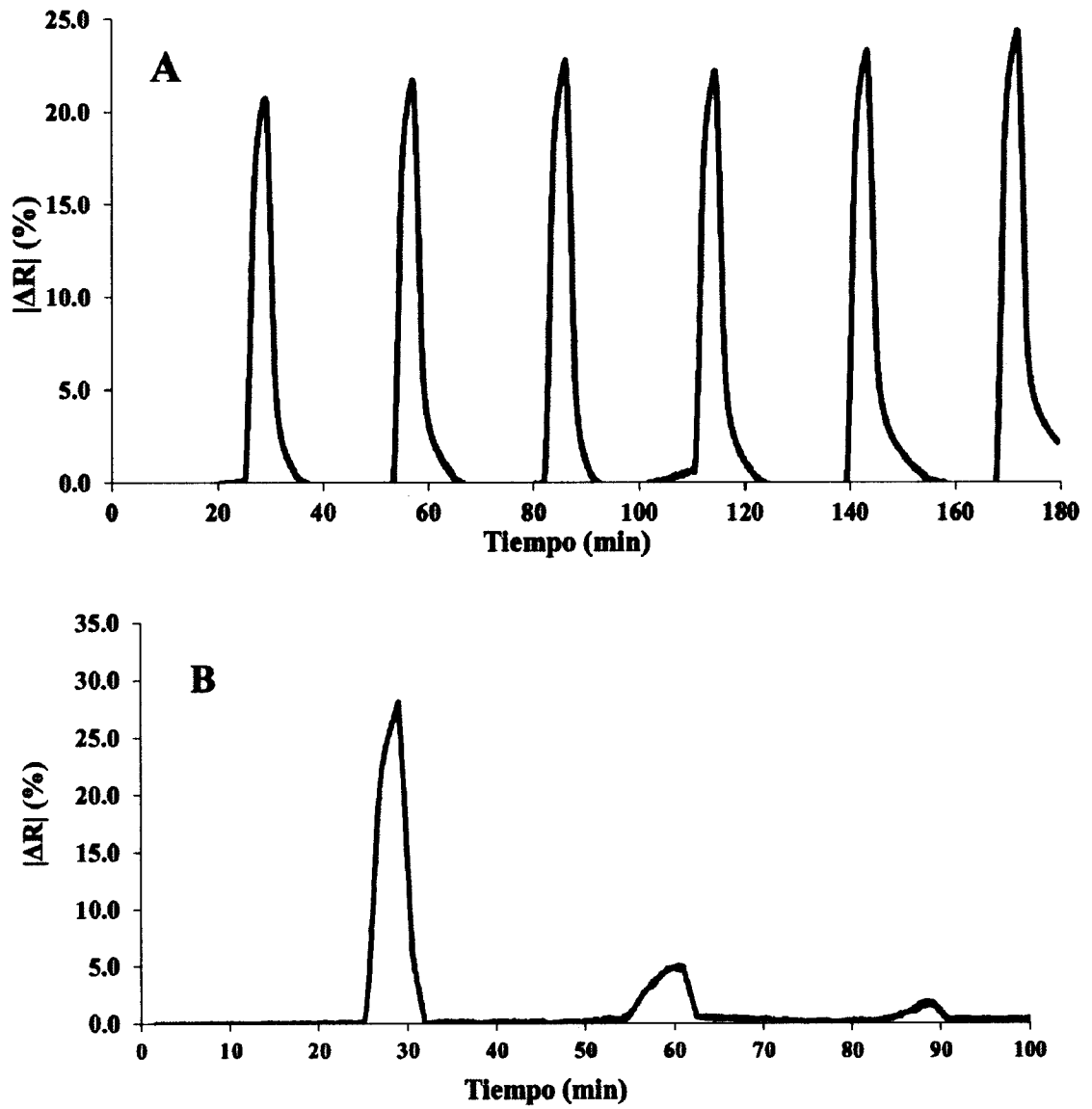
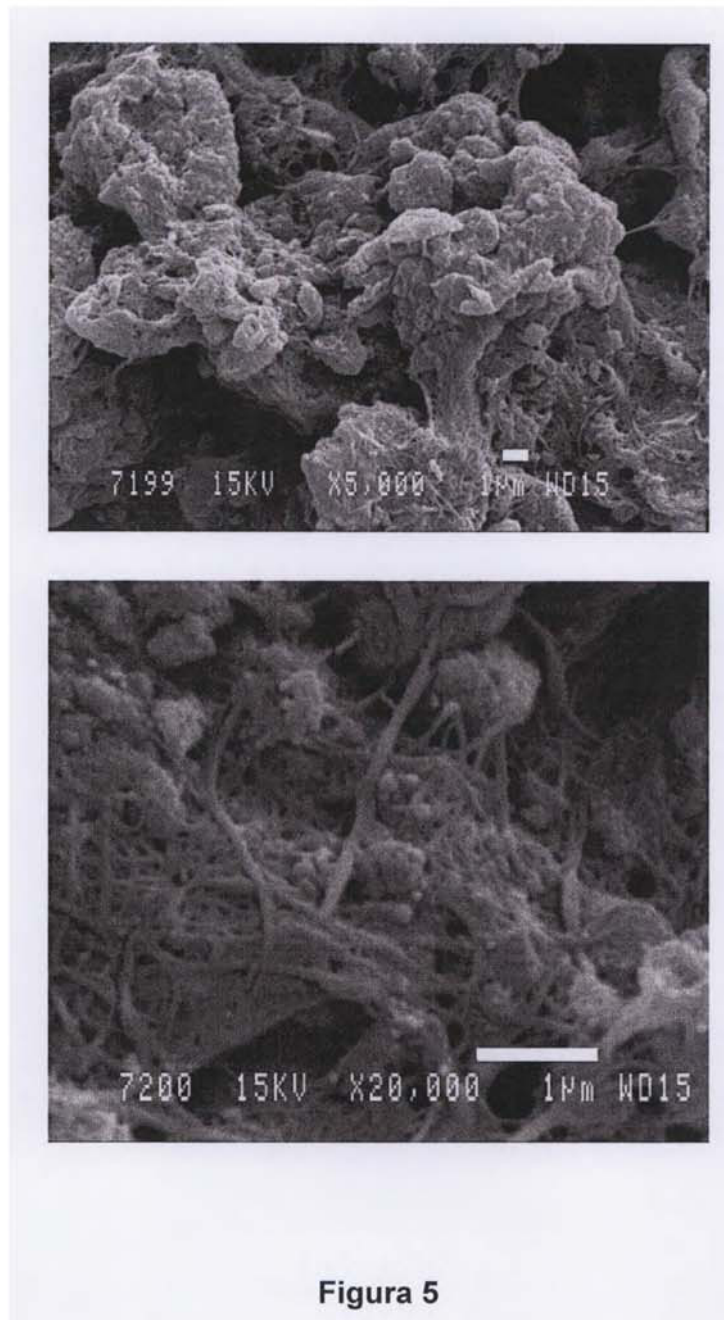


Figura 4



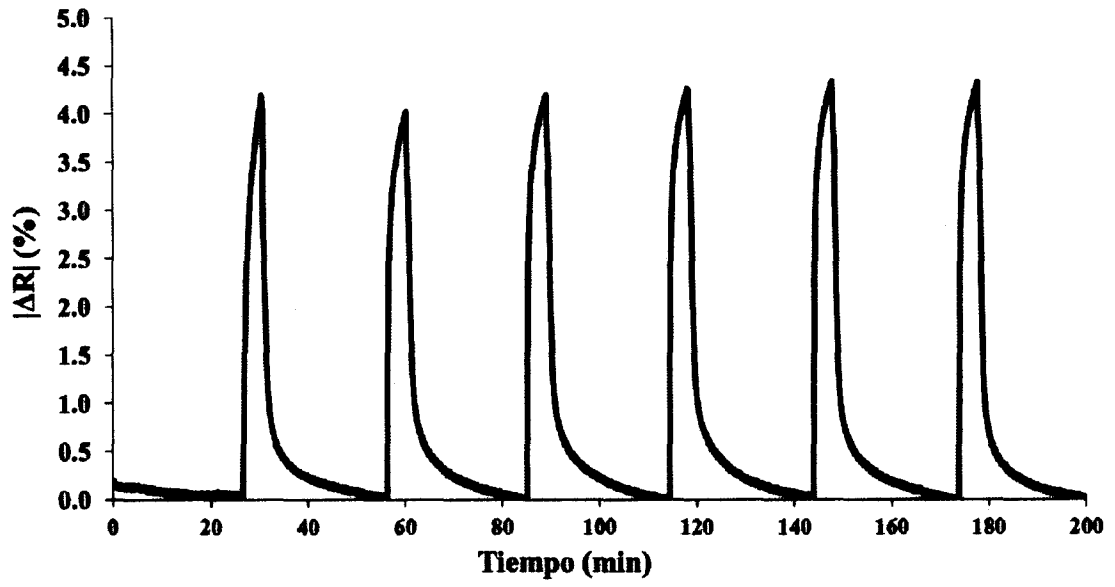


Figura 6

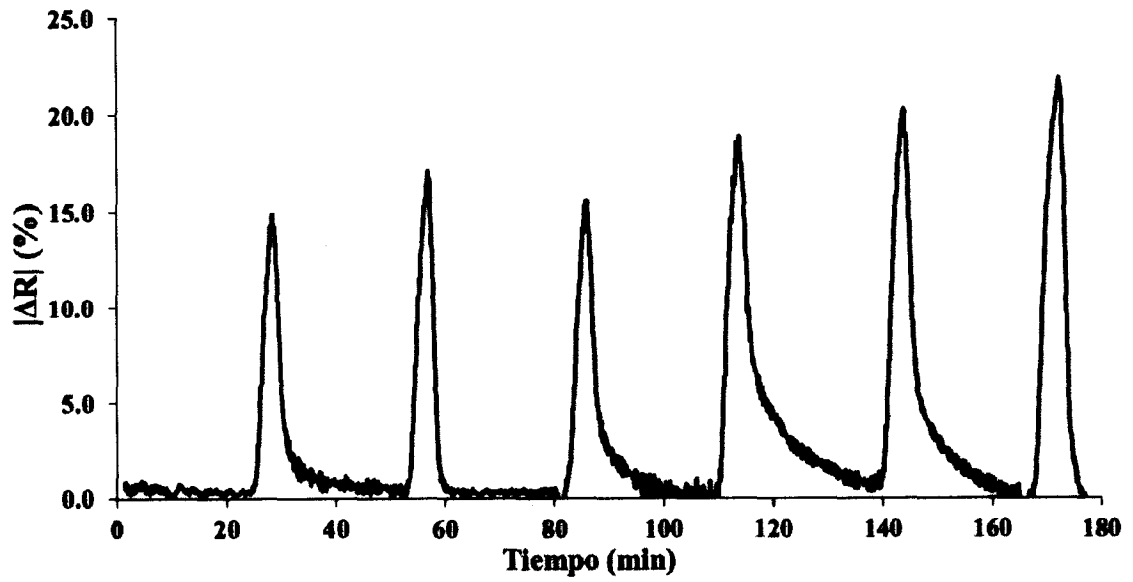


Figura 7



②① N.º solicitud: 201300598

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.06.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RUMICHE, F. et al. Development of a fast-response/high-sensitivity double wall carbon nanotube nanostructured hydrogen sensor. Sensors and Actuators B, 2012, Vol. 163, pp. 97-106. Ver apartados 2.1. y 2.2.	1-13
A	SAYAGO, I. et al. Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films. Synthetic Metals 2005, Vol. 148, pp. 15-19. Ver apartado 2.2.	1-13
A	KAMALAKANNAN R et al. Pd decorated few walled carbon nanotube networks for room temperature hydrogen sensor applications. Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET), 2011 International Conference on, IEEE, pp. 559-561. Ver experimental.	1-13
A	ZILLI D et al. Room temperature hydrogen gas sensor nanocomposite based on Pd-decorated multi-walled carbon nanotubes thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 21/03/2011 Vol. 157, N°1, pp.169-176. Ver apartado 2.2.	1-13
A	KANIYOOR A et al. Hybrid carbon nanostructured ensembles as chemiresistive hydrogen gas sensors. CARBON, 01.01.2011 Vol. 49, N° 1, pp. 227-236. Ver apartado 2.3.	1-13

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°:

Fecha de realización del informe

22.08.2014

Examinador

M. C. Bautista Sanz

Página

1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N33/00 (2006.01)

G01N27/00 (2006.01)

G01N1/28 (2006.01)

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

G01N

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, BD TXT (WO, EP, US, CA, GB), NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.08.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-13	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-13	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	RUMICHE, F. et al. Development of a fast-response/high-sensitivity double wall carbon nanotube nanostructured hydrogen sensor. Sensors and Actuators B, 2012, Vol. 163, pp. 97-106.	05.01.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de dispositivos de detección de hidrógeno gaseoso caracterizado por el depósito controlado de suspensiones de nanotubos de carbono y nanopartículas metálicas sobre un sustrato no conductor.

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento de preparación de un sensor de hidrógeno mediante recubrimiento de un soporte no conductor con una suspensión de nanotubos de carbono de doble pared y secado a 140°C. Posteriormente se incorporan nanopartículas metálicas mediante un proceso de deposición física en fase vapor ("electro beam evaporation") utilizando paladio puro como fuente metálica. El recubrimiento de los nanotubos de carbono se efectúa con una micro-jeringa. Ver apartados 2.1. y 2.2.

La diferencia entre el objeto de la reivindicación 1 y el documento D01 reside en que la incorporación de las nanopartículas metálicas se realiza a partir de una suspensión de las mismas en un disolvente y posterior depósito controlado sobre la capa de nanotubos de carbono depositada con anterioridad.

No existe ningún indicio en el estado de la técnica que oriente a llevar a cabo la adición de las nanopartículas sobre los nanotubos de carbono a partir de una suspensión. Por lo tanto, no se considera evidente para un experto en la materia llevar a cabo esta segunda etapa de modificación de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas a partir de dicho método de suspensión dando lugar a las ventajas técnicas descritas en la invención.

En consecuencia, se considera que las reivindicaciones 1 a 13 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva (Arts .6.1. y 8.1. Ley 11/1986 de Patentes).