

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 586**

21 Número de solicitud: 201100662

51 Int. Cl.:

G01N 27/407 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

10.06.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.12.2012

Fecha de la concesión:

16.07.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.07.2013

73 Titular/es:

**CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES
TECNICAS (CEIT) (100.0%)
P. DE MANUEL LARDIZABAL 15
20018 SAN SEBASTIAN (Gipuzkoa) ES**

72 Inventor/es:

**CASTAÑO CARMONA , Enrique ;
HERRÁN PLANCHUELO , Jaime ;
GARCÍA MANDAYO , Gemma y
ROJO ESTEBAN , Lander**

74 Agente/Representante:

BUCETA FACORRO, Luis

54 Título: **SENSOR ELECTROQUÍMICO PARA LA MEDICIÓN DE CONCENTRACIÓN DE GASES Y
PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN**

57 Resumen:

Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases y procedimiento para su fabricación, en donde el sensor electroquímico presenta un electrolito sólido (3) de zirconia estabilizada que está depositado en forma de película delgada sobre un sustrato (1) cerámico, y sobre el mismo plano horizontal que define la superficie del electrolito sólido (3) están depositados dos electrodos en forma de película delgada, un primer electrodo (4) sensible al gas a medir y un segundo electrodo (5) de referencia de platino, presentando ambos electrodos (4 y 5) una respuesta idéntica ante variaciones de oxígeno, de manera que se induce una fuerza electromotriz entre los dos electrodos (4 y 5) a través del electrolito sólido (3), la cual es directamente proporcional a la concentración de gas a medir.

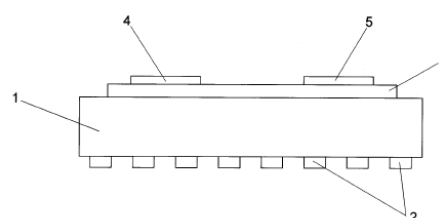


Fig. 1

ES 2 393 586 B1

DESCRIPCION

**SENSOR ELECTROQUÍMICO PARA LA MEDICIÓN DE CONCENTRACIÓN
DE GASES Y PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN**

Sector de la técnica

5

La presente invención está relacionada con los dispositivos empleados para detectar concentraciones de gases, proponiendo un sensor electroquímico fabricado mediante tecnología de película delgada (thin film) que se emplea para detectar concentraciones de óxidos de nitrógeno (NOx) en el escape de motores de combustión. Adicionalmente el sensor también puede ser empleado para la detección de otros tipos de concentraciones de gases como pueden ser óxidos de carbono (COx) u óxidos de azufre (SOx).

15

Estado de la técnica

El control de las emisiones de gases de escape de un motor de combustión, como pueden ser los óxidos de nitrógeno, o los óxidos de carbono (monóxido de carbono, dióxido de carbono), es uno de los aspectos más demandados por la industria automovilística, ya sea para diagnosticar el funcionamiento del motor y conseguir un mayor rendimiento, o para evitar una mala combustión del carburante que pueda provocar emisiones nocivas a la atmosfera.

20

25

A este respecto los fabricantes de automóviles demandan sensores de detección de gases con altas especificaciones técnicas, como son, una buena sensibilidad, una buena selectividad (es decir que únicamente respondan de manera eficiente ante el gas específico que se desea medir y no ante otros gases interferentes), una rápida velocidad de respuesta en la

30

35

medición, y un bajo coste tanto en materiales como en procedimiento de fabricación.

Los sensores electroquímicos convencionales para
5 la detección de óxidos de nitrógeno están constituidos
por un sustrato sobre el que se asienta un electrolito
sólido (generalmente zirconia estabilizada (ZrO_2)) y al
menos dos electrodos que están en contacto con el
electrolito, de los cuales uno es un electrodo de
10 referencia (generalmente de platino) y el otro un
electrodo sensible a la magnitud a medir. El sustrato
dispone de un calentador que eleva la temperatura del
sensor para que se pueda producir la reacción necesaria
para llevar a cabo la detección de la concentración de
15 gas. El principio de funcionamiento de estos
dispositivos se basa en una fuerza electromotriz
inducida entre los dos electrodos a través del
electrolito sólido, esta fuerza inducida es
directamente proporcional a la cantidad de gas a medir
20 a la que está expuesto el electrodo sensible.

Los electrodos y el electrolito de estos
dispositivos se obtienen mediante procesos de
fabricación de pulvimetalurgia y procesos de
25 fabricación de película gruesa (thick film), como puede
ser la impresión por serigrafía, con lo cual se
consiguen sensores electroquímicos con unas buenas
especificaciones técnicas; pero sin embargo resulta un
dispositivo de tamaño grande, así como en un importante
30 consumo de material, siendo este último hecho
particularmente relevante en el caso de la zirconia
(ZrO_2), la cual es un material relativamente caro en la
industria de los semiconductores.

35 Por otro lado, los sensores electroquímicos

convencionales suelen presentar una configuración de doble cámara, lo cual provoca un aumento considerable del tamaño del sensor y un encarecimiento del proceso de fabricación. A este respecto la patente de Estados Unidos US 6.126.902 da a conocer un sensor con una estructura de doble cámara, una primera cámara en donde se controla la concentración de oxígeno mediante unos electrodos de bombeo y en donde se reduce el dióxido de nitrógeno (NO_2) a óxido de nitrógeno (NO), y una segunda cámara por la que pasa el óxido de nitrógeno, el cual se mide mediante la diferencia de potencial establecida entre el electrodo sensible y el electrodo de referencia.

La patente de Estados Unidos US 6.551.497 da a conocer otro sensor electroquímico para la detección de óxidos de nitrógeno, basado en una estructura de doble cámara. En este caso el electrodo sensible se dispone en una primera cámara que está en contacto directo con los gases de la combustión, y el electrodo de referencia se dispone en una segunda cámara aislada de la primera, que presenta una cantidad de oxígeno estable al encontrarse en contacto directo con la atmósfera. Ambos electrodos están en contacto directo con el mismo electrolito sólido.

Actualmente existen desarrollos que buscan la eliminación de la doble cámara, estando basados este tipo de sensores en una tecnología planar, en donde los electrodos sensible y de referencia se forman sobre la superficie del electrolito (véase la patente de Estados Unidos US 6.533.911). No obstante este tipo de sensores siguen teniendo el problema de presentar un tamaño alto, así como de emplear una alta cantidad de material que provoca un aumento del coste del sensor.

Se hace por tanto necesario disponer de un sensor electroquímico para la detección de concentraciones de gases que sea sensible, selectivo, con una respuesta rápida en la medición y de bajo coste, resolviendo los
 5 problemas de presentar un tamaño alto, así como de emplear una alta cantidad de material.

Objeto de la invención

10 De acuerdo con la presente invención se propone un sensor electroquímico para la detección de concentraciones de gases, como óxidos de nitrógeno (NOx), óxidos de carbono (COx) u óxidos de azufre (SOx), en donde sus electrodos están depositados en el
 15 mismo plano sobre un electrolito sólido, y en donde tanto los electrodos como el electrolito sólido están depositados sobre un sustrato mediante tecnología de película delgada (thin film).

20 El sensor electroquímico para la medición de concentración de gases objeto de la invención consiste en un electrolito sólido de zirconia estabilizada (ZrO_2) que está depositado en forma de película delgada sobre un sustrato cerámico, estando depositados sobre el
 25 mismo plano horizontal que define la superficie del electrolito sólido dos electrodos en forma de película delgada, de los cuales uno es un electrodo sensible al gas a medir y el otro es un electrodo de referencia de platino, presentando ambos electrodos una respuesta
 30 idéntica ante variaciones del oxígeno.

El electrodo sensible al gas a medir presenta un espesor comprendido entre 50 y 1000 nanómetros, en tanto que el electrodo de referencia presenta un
 35 espesor comprendido entre 100 y 2000 nanómetros,

mientras que el electrolito sólido presenta un espesor comprendido entre 50 y 2000 nanómetros. El empleo de estos espesores obtenidos mediante deposición de películas delgadas, generalmente mediante una técnica
5 de pulverización catódica, permite reducir la cantidad de material empleado para la fabricación del sensor, disminuyendo el tamaño del mismo y reduciendo su coste de fabricación. Asimismo se consiguen unos electrodos y un electrolito microestructurados, lo cual permite una
10 mejor difusión del gas a través de su estructura, que a su vez permite al sensor obtener una respuesta más rápida en la medición.

En función del tipo de gas a medir se elige un
15 material específico para el electrodo sensible; así para la detección de concentraciones de óxidos de nitrógeno (NO_x) el electrodo sensible está constituido de óxido de níquel (NiO) o dióxido de estaño (SnO_2); para detectar concentraciones de monóxido de carbono
20 (CO) el electrodo sensible está constituido de óxido de galio (Ga_2O_3) o micro partículas de rodio (Rh); para detectar concentraciones de dióxido de carbono (CO_2) el electrodo sensible está constituido de carbonatos de metales alcalinos (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) o de un
25 compuesto de carbonatos de materiales alcalino térreos ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$); estando en todos estos casos el electrolito sólido compuesto de zirconia estabilizada con ytria (YSZ). Para detectar
30 concentraciones de óxidos de azufre (SO_x), el electrodo sensible está constituido de sulfato de sodio (Na_2SO_4), y el electrolito sólido está compuesto de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y un conductor súper iónico de sodio ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$).

35 Adicionalmente para provocar la combustión de

alcoholes y evitar que estos puedan interferir en la medición del gas, se ha previsto que el electrodo sensible presente sobre su superficie unas nano partículas de oro, preferentemente de un tamaño inferior a los 100 nanómetros.

Para llevar a cabo la fabricación del sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, se emplea un procedimiento que comprende las etapas de:

- Depositar sobre un sustrato cerámico una capa delgada de zirconia estabilizada con un espesor de entre 50 y 2000 nanómetros, definiendo un electrolito sólido.
- Depositar sobre el propio plano horizontal que define el electrolito sólido dos películas delgadas, una primera película delgada de un material sensible al gas a medir con un espesor de entre 50 y 1000 nanómetros y una segunda película delgada de platino con un espesor de entre 100 y 2000 nanómetros, definiendo la primera película delgada un electrodo sensible al gas a medir y la segunda película un electrodo de referencia.

Las nano partículas de oro depositadas sobre el electrodo sensible se obtienen depositando una película delgada de oro sobre la superficie del electrodo sensible, siendo esta película de oro posteriormente sometida a un tratamiento térmico para obtener una aglomeración de las nano partículas de oro sobre la superficie del electrodo sensible.

Se obtiene así un sensor electroquímico que por sus características constructivas y funcionales resulta de aplicación preferente para la función a la que se

destine en relación a la medición de concentración de gases, permitiendo obtener un sensor con unas buenas prestaciones técnicas, de bajo coste y reducido tamaño, en donde los dos electrodos se disponen directamente
5 sobre el mismo plano encima del electrolito sólido.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra una vista en sección del
10 sensor electroquímico de concentración de gases objeto de la presente invención.

La figura 2 muestra una vista en sección ampliada de la zona de unión entre el electrodo sensible y el
15 electrolito sólido en donde se produce la reacción química para la detección del gas.

La figura 3 muestra una vista de nano partículas catalizadoras de oro sobre la superficie del electrodo
20 sensible para evitar la influencia de gases interferentes.

La figura 4 muestra una gráfica con la respuesta dinámica del sensor para diferentes concentraciones de
25 dióxido de nitrógeno, una temperatura de 700 °C y una humedad relativa del 10%.

Descripción detallada de la invención

La figura 1 muestra una vista en sección de los
30 elementos que componen el sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, objeto de la invención. El sensor está compuesto por un sustrato (1) cerámico, generalmente alúmina, que en una de sus caras
35 presenta un calentador (2) de platino de un espesor

comprendido entre 1 y 30 micras, y en donde el calentador (2) está impreso mediante serigrafía sobre el sustrato (1).

5 En la cara opuesta al calentador (2) se dispone un electrolito sólido (3), el cual está depositado sobre el sustrato (1) cerámico en forma de película delgada mediante pulverización catódica (sputtering), deposición química en fase vapor (CVD), deposición
10 física en fase vapor (PVD), deposición mediante arco catódico (Arc-PVD), o cualquier otro tipo de deposición basado en tecnología de película delgada.

 Sobre el mismo plano horizontal que define el
15 electrolito sólido (3) se disponen en forma de película delgada al menos dos electrodos, un primer electrodo (4) sensible al gas a medir y un segundo electrodo (5) de referencia de platino. El electrodo (4) sensible y el electrodo (5) de referencia están depositados según
20 un proceso de tecnología de película delgada al igual que el electrolito sólido (3). Entre el electrodo (4) sensible al gas a medir y el electrodo (5) de platino se induce una fuerza electromotriz proporcional a la concentración de gas a medir, estableciéndose a través
25 del electrolito sólido (3) una circulación de iones oxígeno. Para que se pueda producir la reacción química para llevar a cabo la detección de la concentración de gas, es necesario que el calentador (2) eleve la temperatura del sensor hasta una temperatura final,
30 comprendida entre unos 400-700°C aproximadamente, esta elevación de la temperatura se debe producir básicamente para que el electrolito sólido (3) se vuelva conductor.

35 Puesto que el espesor de las películas delgadas

depositadas es muy pequeño, en muchos casos inferior a una micra, la superficie del sustrato (1) sobre el que se deposita la película delgada del electrolito sólido (3) debe ser muy poco rugosa, llegando incluso a
5 presentar una superficie especular, de esta manera se evita que aparezcan discontinuidades en la película delgada que impidan la libre circulación de iones oxígeno y por tanto la medición de la concentración de gas.

10

Puesto que la salida de los gases del escape presenta una gran variabilidad en cuanto al contenido de oxígeno, la elección de los materiales que constituyen el electrodo (4) sensible se hace en
15 función del gas cuya concentración se desee medir, de tal manera que la respuesta de dicho electrodo (4) sensible ante el oxígeno sea prácticamente idéntica a la respuesta ante el oxígeno que da el electrodo (5) de referencia, seleccionándose de una manera particular
20 para cada caso la constitución del electrodo (4) sensible, de entre los materiales siguientes: óxido de níquel (NiO), dióxido de estaño (SnO_2), óxido de galio (Ga_2O_3), micro partículas de rodio (Rh), carbonatos de materiales alcalinos (carbonato de litio (Li_2CO_3),
25 carbonato sódico (Na_2CO_3), carbonato potásico (K_2CO_3), carbonato de bario (BaCO_3), carbonato cálcico (CaCO_3)) o combinaciones de los mismos. Así la medición del electrodo (4) sensible no se ve perturbada por variaciones en la señal de oxígeno, ya que las señales
30 de respuesta al oxígeno de ambos electrodos se cancelan entre sí. Así se evita la necesidad de emplear una doble cámara para aislar al electrodo (5) de referencia o reducir la cantidad de oxígeno de los gases de combustión como en las soluciones convencionales, y de
35 este modo ambos electrodos (4 y 5) pueden estar

dispuestos sobre el mismo plano encima del electrolito sólido (3), reduciéndose así el tamaño del sensor. Por otro lado, el empleo de películas delgadas para la deposición del electrolito sólido (3) y los electrodos (4 y 5) permite reducir considerablemente la cantidad de material empleado, y por tanto el coste del sensor.

Aunque la deposición de las películas delgadas permite obtener sensores de tamaño reducido, para garantizar unas buenas especificaciones técnicas del mismo es necesario que las películas delgadas tengan un espesor específico. A este respecto el electrolito sólido (3) presenta un espesor comprendido entre 50 y 2000 nanómetros, el electrodo (4) sensible al gas a medir presenta un espesor comprendido entre 50 y 1000 nanómetros, y el electrodo (5) de referencia presenta un espesor comprendido entre 100 y 2000 nanómetros.

La deposición de películas delgadas con estos espesores específicos para los electrodos (4 y 5) y el electrolito sólido (3), permite obtener microestructuras con múltiples intersticios por donde el gas puede difundirse, esto permite que la velocidad de respuesta del sensor en la medición sea del orden de milisegundos, una respuesta más rápida que en los sensores convencionales fabricados por técnicas de deposición de película gruesa o materiales masivos, en donde se crean películas con unas partículas del orden de centenares de micras que no crean los suficientes intersticios para la correcta difusión del gas.

En la figura 4 se muestra una gráfica a modo de ejemplo con la respuesta dinámica del sensor a lo largo del tiempo para diferentes concentraciones de dióxido de nitrógeno (NO_2), 100, 200, 500, 1000 y 2000

partículas por millón, una temperatura de 700 °C y una humedad relativa del 10%, en el eje de ordenadas está representada la fuerza electromotriz inducida (emf) entre los dos electrodos (4 y 5) medida en mili voltios y en el eje de abscisas el tiempo medido en minutos.

La invención está centrada en el control de las emisiones de gases de escape de un motor a combustión como los óxidos de nitrógeno (NOx), o los óxidos de carbono (COx), aunque también es aplicable a otro tipo de sectores como son las calderas de combustión u otro tipo de gases, como pueden ser los óxidos de sulfuro (SOx).

Para llevar a cabo la medición de la concentración de óxidos de nitrógeno (NOx), es decir óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), se ha previsto que el electrodo (4) sensible al gas a medir esté constituido de óxido de níquel (NiO) o dióxido de estaño (SnO₂), mientras que el electrolito sólido (3) está constituido de zirconia estabilizada con ytria (YSZ).

Para llevar a cabo la medición de la concentración de monóxido de carbono (CO) se ha previsto que el electrodo (4) sensible esté constituido de óxido de galio (Ga₂O₃) o micro partículas de rodio (Rh) y el electrolito sólido (3) esté compuesto de zirconia estabilizada con ytria (YSZ).

Para llevar a cabo la medición de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) se ha previsto que el electrodo (4) sensible esté constituido de carbonatos de metales alcalinos o de un compuesto de carbonatos de materiales alcalino térreos, y el electrolito sólido (3) esté compuesto de zirconia estabilizada con ytria

(YSZ).

Los compuestos de carbonatos de metales alcalinos se eligen del grupo comprendido entre el carbonato de litio (Li_2CO_3), el carbonato sódico (Na_2CO_3), o el carbonato potásico (K_2CO_3), mientras que el compuesto de carbonatos de materiales alcalinos térreos es una mezcla de carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de bario (BaCO_3), carbonato sódico (Na_2CO_3) y carbonato cálcico (CaCO_3).

Para llevar a cabo la medición de la concentración de óxidos de azufre (SO_x) se ha previsto que el electrodo (4) sensible esté constituido de sulfato de sodio (Na_2SO_4), y el electrolito sólido (3) esté compuesto de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y un conductor súper iónico de sodio denominado NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$).

Los respectivos materiales del que está constituido el electrodo (4) sensible son muy selectivos respecto a su gas a medir, es decir, responden muy bien frente al respectivo gas a medir y mal frente a otros gases interferentes, sin embargo los alcoholes, concretamente el isopropanol, interfieren en la medición del sensor. Para evitar la detección de estos gases interferentes se ha previsto la síntesis de nano partículas de oro (6), con un tamaño inferior a los 100 nanómetros, sobre la superficie del electrodo (4) sensible al gas a medir, tal y como se puede observar en las figuras 2 y 3.

La misión de las nano partículas de oro (6) es la de provocar la combustión del principal gas interferente, el isopropanol, sobre la superficie del

electrodo (4) sensible, y evitar que éste llegue a la zona (7) de unión entre el electrodo (4) sensible y el electrolito sólido (3), en donde se produce la detección del gas a medir, esta zona se conoce con el nombre de TPB ("triple phase boundary").

Para obtener las nano partículas de oro (6), sobre la película delgada del electrodo (4) sensible, se deposita una película delgada de oro, mediante una tecnología de deposición de película delgada, generalmente pulverización catódica (sputtering), sobre esta película delgada de oro se lleva a cabo un tratamiento térmico que provoca la aglomeración de partículas de oro con el tamaño deseado.

También existe la posibilidad de colocar un electrodo de combustión convencional a alta temperatura corriente arriba del electrodo (4) sensible, de manera que los alcoholes de los gases de la combustión se eliminen antes de llegar al electrodo (4) sensible y por tanto que puedan interferir en la medida, sin embargo esta solución aumenta considerablemente el tamaño del sensor

REIVINDICACIONES

1.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, que comprende un sustrato (1) cerámico que en una de sus caras presenta un calentador (2) y en la cara opuesta presenta un electrolito sólido (3) de zirconia estabilizada que está depositado en forma de película delgada sobre el sustrato (1) cerámico, y en donde en contacto directo con el electrolito sólido (3) y sobre el mismo plano horizontal que define la superficie del electrolito sólido (3) están depositados en forma de película delgada al menos un primer electrodo (4) sensible al gas a medir y un segundo electrodo (5) de referencia de platino, de manera que se induce una fuerza electromotriz entre los dos electrodos (4, 5) a través del electrolito sólido (3), la cual es directamente proporcional a la concentración de gas a medir, caracterizado porque el primer electrodo (4) sensible al gas a medir incorpora sobre su superficie unas nano partículas de oro (6), que provocan la combustión de alcoholes en el gas a medir.

2.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque el primer electrodo (4) sensible al gas a medir, depositado en forma de película delgada, presenta un espesor comprendido entre 50 y 1000 nanómetros.

3.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque el segundo electrodo (5) de referencia, depositado en forma de película delgada, presenta un espesor comprendido entre 100 y 2000 nanómetros.

4.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque el electrolito sólido (3), depositado en forma de película delgada, presenta un espesor comprendido entre 50 y 2000 nanómetros.

5.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque el primer electrodo (4) sensible está constituido de óxido de níquel (NiO) o dióxido de estaño (SnO₂), para detectar concentraciones de óxidos de nitrógeno (NO_x), y el electrolito sólido (3) está compuesto de zirconia estabilizada con ytria (YSZ).

6.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la

primera reivindicación, caracterizado porque el primer electrodo (4) sensible está constituido de óxido de galio (Ga_2O_3) o micro partículas de rodio (Rh), para detectar concentraciones de monóxido de carbono (CO), y el electrolito sólido (3) está compuesto de zirconia estabilizada con ytria (YSZ).

5

7.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque el primer electrodo (4) sensible está constituido de carbonatos de metales alcalinos o de un compuesto de carbonatos de materiales alcalino térreos, para detectar concentraciones de dióxido de carbono (CO_2), y el electrolito sólido (3)

10

8.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la séptima reivindicación, caracterizado porque los compuestos de carbonatos de metales alcalinos son carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato sódico (Na_2CO_3), o carbonato potásico (K_2CO_3) y el compuesto de carbonatos de materiales alcalino térreos es una mezcla de carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de bario (BaCO_3), carbonato sódico (Na_2CO_3) y carbonato cálcico (CaCO_3).

15

9.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque el primer electrodo (4) sensible está constituido de sulfato de sodio (Na_2SO_4), para detectar concentraciones de óxidos de azufre (SO_x), y el electrolito sólido (3) está compuesto de zirconia estabilizada con ytria (YSZ) y un conductor súper iónico de sodio ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$).

20

10.-. Sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque las nano partículas de oro presentan un tamaño inferior a los 100 nanómetros.

25

11.-. Procedimiento para la fabricación del sensor electroquímico para la medición de concentración de gases de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:

30

- Depositar sobre un sustrato cerámico (1) una capa delgada de zirconia estabilizada con un espesor de entre 50 y 2000 nanómetros, definiendo un electrolito sólido (3).
- Depositar sobre el propio plano horizontal que define el electrolito sólido (3) dos películas delgadas, una primera película delgada de un material sensible al gas a

35

medir con un espesor de entre 50 y 1000 nanómetros y una segunda película delgada de platino con un espesor de entre 100 y 2000 nanómetros, definiendo la primera película delgada un electrodo (4) sensible al gas a medir y la segunda película un electrodo (5) de referencia.

5

caracterizado porque sobre la película delgada del electrodo (4) sensible se deposita una película delgada de oro, sobre la cual se realiza un tratamiento térmico para la obtención de unas partículas de oro (6).

10

12.-. Procedimiento para la fabricación de un sensor electroquímico para la medición de concentración de gases, de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el material sensible al gas a medir se elige del grupo comprendido entre, óxido de níquel (NiO), dióxido de estaño (SnO₂), óxido de galio (Ga₂O₃), micro partículas de rodio (Rh), carbonato de litio (Li₂CO₃), carbonato sódico (Na₂CO₃), carbonato potásico (K₂CO₃), sulfato de sodio (Na₂SO₄) o una mezcla de carbonato de litio (Li₂CO₃), carbonato de bario (BaCO₃), carbonato sódico (Na₂CO₃) y carbonato cálcico (CaCO₃).

15

20

25

30

35

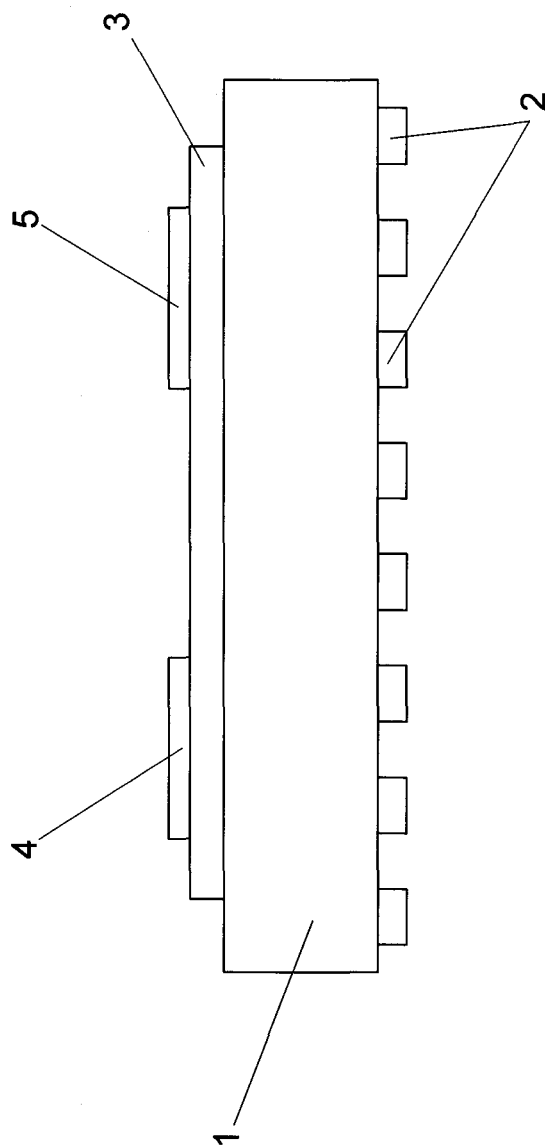


Fig. 1

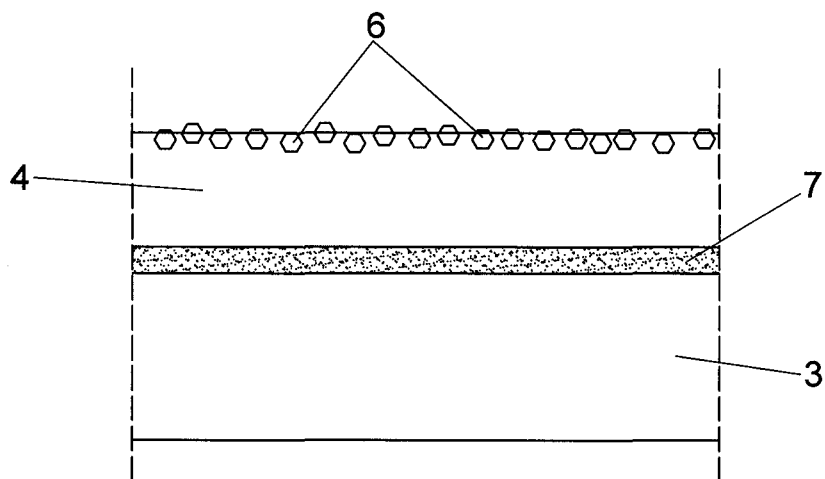


Fig. 2

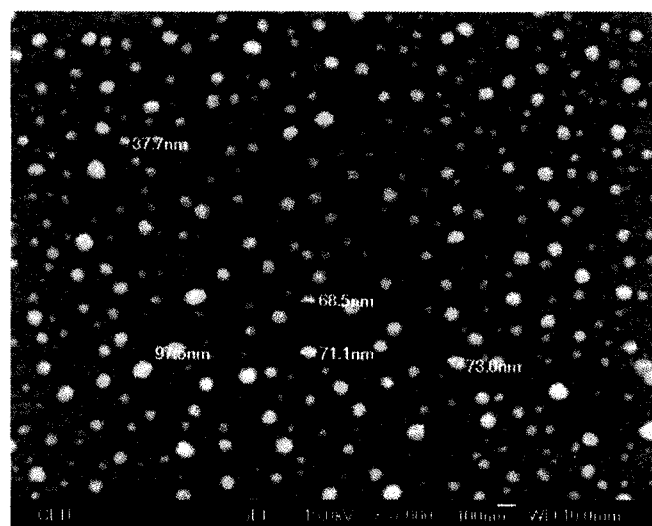


Fig. 3

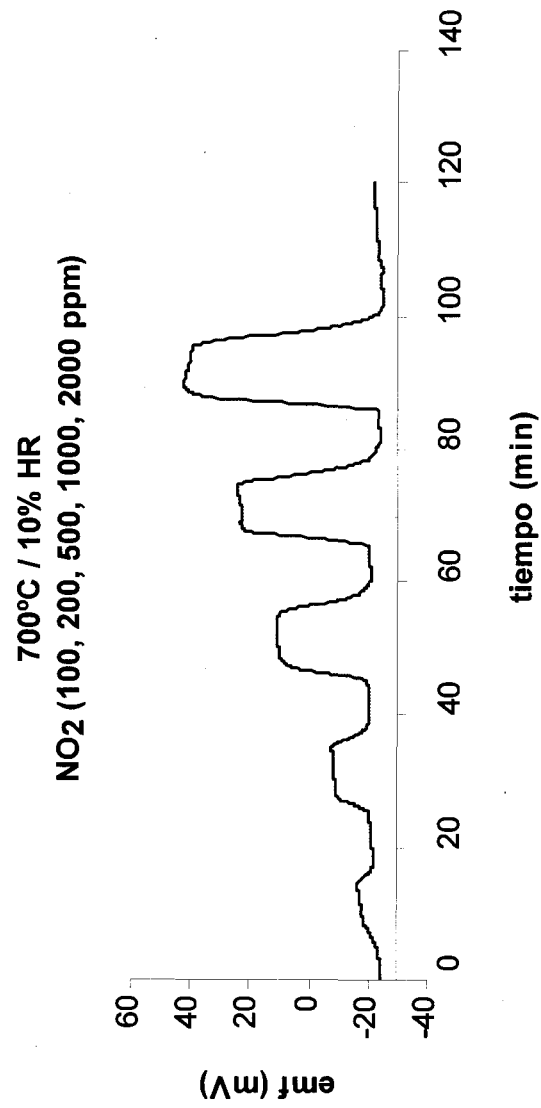


Fig. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201100662

②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.06.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N27/407** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GB 2087569 A (NISSAN MOTOR) 26/05/1982, página 1, líneas 1 - 63; página 2, línea 40 - página 3, línea 45; figuras 1 - 3.	1-4, 12
Y		5, 7-9, 13
A	US 2006009344 A1 (SONE ET AL.) 12/01/2006, párrafos [40 - 44]; figura 1A.	1, 4
Y	US 5755940 A (SHINDO KIYOTAKA) 26/05/1998, columna 7, línea 1 - columna 8, línea 15; figura 4.	7, 8, 13
A		2-4, 12
Y	US 6019881 A (KUROSAWA HIDEYUKI ET AL.) 01/02/2000, resumen; columna 4, línea 64 - columna 5, línea 35; tabla 1 y figura 1.	5, 13
Y	GB 2306656 A (UNIVERSITY OF LEEDS) 07/05/1997, página 6, ejemplo 5.	9, 13
Y	US 4272350 A (CROSET ET AL.) 09/06/1981, resumen; columna 6, línea 43 - columna 7, línea 2; columna 7, línea 20 - columna 8, línea 24; columna 10, línea 28 - columna 11, línea 9; figuras 7, 10.	1-4, 12
Y	US 2053488 A (WALTER MUNCH) 08/09/1936, página 3, líneas 11 - 111; página 7, línea 60 - página 8, línea 11; figuras 8, 9(A) - 9(F)	1-4, 12

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 nº:

Fecha de realización del informe
03.09.2012

Examinador
A. Figuera González

Página
1/6

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, TXTEN

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.09.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6,10,11,14	SI
	Reivindicaciones 1-5, 7-9, 12-13	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	GB 2087569 A (NISSAN MOTOR)	26.05.1982
D02	US 2006009344 A1 (SONE et al.)	12.01.2006
D03	US 5755940 A (SHINDO KIYOTAKA)	26.05.1998
D04	US 6019881 A (KUROSAWA HIDEYUKI et al.)	01.02.2000
D05	GB 2306656 A (UNIVERSITY OF LEEDS)	07.05.1997
D06	US 4272350 A (CROSET et al.)	09.06.1981
D07	US 2053488 A (WALTER MUNCH)	08.09.1936

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**REIVINDICACIÓN 1**

Se considera que D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 se describe un elemento sensor de oxígeno gaseoso con una capa delgada de zirconia estabilizada sobre un sustrato. El sensor es del tipo celda de concentración, es decir electroquímico. Véase D01, título, página 1, líneas 6 a 63.

En un modo de realización, se forma una capa de electrolito sólido 24 (consistente en zirconia estabilizada) directamente sobre la superficie principal del sustrato 20. Sobre la superficie exterior de dicha capa de zirconia estabilizada 24, se forman dos capas separadas por un espacio: una capa de electrodo de referencia 22 y una capa de electrodo de medida 26. Véase D01, página 3, líneas 39 a 45 y figura 3.

En el primer modo de realización se describen los elementos 10, 12, 14 y 16 correspondientes a los elementos 20, 22, 24 y 26 del modo de realización de la figura 3 anteriormente expuesto. Dichos elementos tienen una disposición espacial diferente, pero la misma composición. Así pues el sustrato 20 del modo de realización de la figura 3 podrá ser como el sustrato 10 del primer modo de realización, un sustrato cerámico. Las tres capas 12, 14 y 16 del primer modo de realización, correspondientes a las capas 22, 24 y 26 ya mencionadas, forman una celda de concentración de oxígeno. Para hacer funcionar este elemento sensor, es necesario establecer una presión parcial de oxígeno de referencia en la interfaz entre la capa de electrodo 12 y la capa de electrolito sólido 14. Esta presión parcial de oxígeno de referencia se puede establecer suministrando una corriente continua a la celda. En caso de usarse este método, un material preferido para el electrodo de referencia 12 es un metal del grupo del platino o sus aleaciones. Véase D01, página 2, línea 53 a página 3, línea 4.

La capa de de electrolito sólido 14 es una capa delgada como una película con un espesor de 10 a 30 μm las capas de los dos electrodos 12, 16 son aún más delgadas y tienen aproximadamente 5 μm . Véase D01, página 2, líneas 50 a 52.

Así pues la única diferencia existente entre el elemento sensor divulgado en el documento D01 y el objeto de la reivindicación 1 es que en el elemento sensor del documento D01 no se menciona la existencia de un calentador en la cara opuesta del sustrato.

No obstante el uso de calentadores en este tipo de sensores es una opción de diseño habitual en el estado de la técnica tal y como se ilustra por ejemplo en el documento D02.

En efecto, en el documento D02 se describe un sensor muy similar al que es objeto de la reivindicación 1 con un sustrato cerámico 1 en una cara del cual se depositan un primer electrodo 2, una capa de zirconia 3 y un segundo electrodo 4 (aunque no tienen la misma distribución espacial objeto de la reivindicación 1). En la cara opuesta del sustrato 1 está previsto un calentador 5. Véase D02, párrafos 40 a 44 y figura 1A.

Así pues se considera que las diferencias existentes entre el objeto de la reivindicación 1 y el sensor divulgado en el documento D01 son meras opciones de diseño obvias para el experto en la materia.

En conclusión se considera que la reivindicación carece de actividad inventiva de acuerdo con el artículo 8 de la Ley de Patentes 11/1986.

REIVINDICACIONES 2 a 4

En el documento D01, los electrodos tienen un espesor aproximado de 5 μm es decir de 5.000 nm que es mayor que el espesor previsto en las reivindicaciones 2 y 3. En cuanto la capa de electrolito del documento D01, esta tiene un espesor comprendido entre 10 μm y 30 μm , es decir entre 10.000 nm y 30.000 nm y por lo tanto también es mayor que el intervalo de espesores objeto de la reivindicación 4. Véase D01, página 2, líneas 50 a 52 y página 3, líneas 8 a 14.

No obstante en el documento D01 se menciona que las capas de los electrodos pueden fabricarse utilizando la técnica de pulverización catódica ("sputtering") que es la misma técnica, no reivindicada, que se menciona en la descripción de la solicitud página 5, líneas 2 a 12. También se indica en el mismo lugar del documento D01 en que se describen los espesores de las diversas capas que en el estado de la técnica de aquel momento ya era posible conseguir espesores más pequeños.

Este hecho se puede ilustrar por ejemplo con el documento D03, en el que se indica que un espesor preferible de la capa delgada 26 de zirconia estabilizada y el espesor de la película delgada de carbonato de litio 29 que forma el electrodo de detección están comprendidos entre 0,1 μm y 20 μm , es decir entre 100 nm y 20.000 nm mientras que el espesor preferible de la película delgada del electrodo de metal noble 28 que forma el electrodo de referencia es de entre 0,1 μm y 10 μm , es decir entre 100 nm y 10.000 nm. Para todas las películas delgadas se menciona la posibilidad de utilizar diversas técnicas de fabricación entre las que cabe destacar la pulverización catódica ("sputtering"). Véase D03, columna 7, línea 1 a columna 8, línea 15 y figura 4.

Así pues en el documento D03, aunque los rangos de espesores finalmente seleccionados no se corresponden exactamente con los rangos de espesores reivindicados sí que existe un solapamiento de los mismos y también se emplea la misma técnica de fabricación, no reivindicada, que se menciona en la descripción de la solicitud.

Se considera por lo tanto que la selección de unos u otros rangos para los espesores de las diversas películas delgadas se corresponde a una mera selección de alternativas de diseño siendo el resultado del empleo de una técnica de fabricación conocida, la pulverización catódica, sin que se produzca un efecto técnico sorprendente y sin que haya que resolver ningún problema técnico concreto. En efecto, se trata al parecer de llegar a un equilibrio aceptable determinado por una rutina de laboratorio entre el deseo de conseguir disminuir el tamaño del sensor y el gasto de materia prima frente a la necesidad de que las películas no sean tan delgadas que ya no puedan realizar su cometido sin problemas estructurales tal y como se explica en la descripción de la solicitud en la página 5, líneas 2 a 12 y en la página 9, línea 32 a la página 10, línea 6.

En conclusión se considera que las reivindicaciones 2 a 4, dependientes de la reivindicación 1 que carece de actividad inventiva carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIONES 5 y 7 a 9

Estas reivindicaciones se refieren a diversas combinaciones de gas medido, material del primer electrodo (2) y del electrolito sólido (3) que son conocidos en el estado de la técnica:

- Reiv. 5: en el documento D04 se describe un sensor de NOx con una configuración similar al que es objeto de la reivindicación 1 siendo la principal diferencia que el sustrato cerámico no existe y el electrolito sólido hace las veces de sustrato. En este sensor el electrolito sólido es zirconia estabilizada con ytria y el primer electrodo puede estar compuesto por óxido de níquel NiO. Véase D04, resumen, columna 4, línea 64 a columna 5, línea 35, tabla 1 y figura 1.
- Reiv. 7 y 8: En el documento D03, se describe un sensor de dióxido de carbono similar al que es objeto de la reivindicación 1 en el que el electrodo de detección comprende una película delgada de carbonato metálico 29 que puede ser carbonato de litio. Véase D03, columna 7, línea 1 a columna 8, línea 15 y figura 4.
- Reiv. 9: En el documento D05 se describe un sensor de SOx en el que el electrolito está compuesto por Na3Zr2Si2PO12 y por zirconia estabilizada con ytria sobre la cual se funde sulfato de sodio. Véase D05, página 6, ejemplo 5)

Por lo tanto las reivindicaciones 5 y 7 a 9, que dependen de la reivindicación independiente 1 o de una reivindicación anterior que no tiene actividad inventiva, no aportan ninguna característica técnica nueva que pueda conferirles actividad inventiva y carecen a su vez de actividad inventiva.

REIVINDICACIONES 12 y 13

Las reivindicaciones 12 y 13, se refieren a un procedimiento para la fabricación del sensor objeto de las reivindicaciones 1 a 5 y 7 a 9 del que se reivindican unas etapas que consisten en fabricar los elementos del sensor sin añadir ninguna característica técnica adicional del propio procedimiento de fabricación.

Así pues, en la medida en que las reivindicaciones 1 a 5 y 7 a 9 no tienen actividad inventiva, tampoco pueden tenerla las reivindicaciones 12 y 13.

Comentario: De forma alternativa podría analizarse la actividad inventiva de las reivindicaciones 1-4 y 12 basándose en los documentos D06 y D07, llegándose también a la conclusión de que dichas reivindicaciones carecen de actividad inventiva.