

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 054**

21 Número de solicitud: 201300896

51 Int. Cl.:

G01N 33/00 (2006.01)

G01N 27/12 (2006.01)

G01N 21/23 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.09.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.05.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/000157

71 Solicitantes:

ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES S.A.
(100.0%)

Campus Palmas Altas C/ Energía Solar 1
41014 Sevilla ES

72 Inventor/es:

ESPINOSA RUEDA, Guillermo;
MARTÍNEZ SANZ, Noelia;
RODRÍGUEZ GONZÁLEZ-ELIPE, Agustín;
CASTILLERO DURÁN, Pedro;
BARRANCO QUERO, Ángel;
YUBERO VALENCIA, Francisco;
ESPINÓS MANZORRO, Juan Pedro;
COTRINO BAUTISTA, José y
GARCÍA GARCÍA, Francisco

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno y sensor así fabricado**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de un sensor visual de hidrógeno y sensor así fabricado que permite detectar a simple vista la presencia de gas hidrógeno en el medio debido a un cambio de color en dicho sensor. El procedimiento comprende la deposición de capas finas y porosas de óxidos que no absorben la luz visible en su estado totalmente oxidado que se colorean cuando se reducen parcialmente. Esta deposición se realiza mediante deposición en fase vapor (PVD) en una configuración de ángulo rasante (GLAD). El procedimiento incluye también la preparación de una disolución de un precursor de metal activo capaz de disociar la molécula de hidrógeno y un vector de arrastre y la deposición de esta disolución sobre la capa de óxido con objeto de incorporar dentro de los poros de la capa de óxido una cantidad mínima de metal activo en forma de nanopartículas.

ES 2 535 054 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno y sensor así fabricado.

5

Sector técnico de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, así como al sensor fabricado por este procedimiento.

10

La principal aplicación de la invención se encuentra en el campo de la energía solar termoeléctrica para la detección del posible hidrógeno producido como resultado de la descomposición de los fluidos caloportadores utilizados en esta industria. El sensor desarrollado está también recomendado en aplicaciones que requieran la detección de pequeñas trazas de hidrógeno en una gran variedad de ambientes industriales.

15

Antecedentes de la invención

Aunque en la bibliografía, tanto científica como de patentes, se han reportado una gran variedad de métodos de detección de hidrógeno basados en procesos que miden los cambios de conductividad en semiconductores óxidos como ZnO, SnO₂, TiO₂, etc., generalmente activados mediante la presencia de partículas de metales capaces de disociar el hidrógeno molecular (por ejemplo Pt, Pd, etc.), un inconveniente esencial de los mismos es su necesidad de tener que operar a temperaturas elevadas (por encima de la ambiente), lo que, además de requerir sistemas de calentamiento localizados, plantea el peligro de inducir explosiones si el hidrógeno a detectar se encuentra en el aire o mezclado con oxígeno.

20

25

Debido a estos inconvenientes, se encuentran en el estado del arte sensores de detección de hidrógeno que trabajan a temperatura ambiente y se basan en principios de cambio de color (sensores cromóforos) que prescindan de circuitos eléctricos proclives a la generación de chispas capaces de producir la ignición del gas. Una manera habitual de conseguir tales cambios de color consiste en mezclar un óxido fácilmente reducible como el WO₃, el MO₃, el ZnO, etc. y partículas de metales tales como Pt, Pd, etc., capaces de disociar la molécula de hidrógeno a temperaturas bajas. Esta aproximación conceptual ha sido objeto de diversos trabajos y se ha reivindicado en patentes como JP2007155650-A, JP2011021911-A. Una condición muy importante para la operatividad de este tipo de sistemas es que el óxido presente una alta porosidad para propiciar un contacto extenso entre el gas (el hidrógeno en este caso) y el óxido en cuestión. Esta alta porosidad posibilita además que el elemento más caro del sistema, el metal (Pt, Pd, etc), se pueda dispersar en forma de pequeñas partículas disminuyendo así la cantidad global a utilizar. Estas condiciones han obligado a los dispositivos del estado del arte a utilizar el óxido en forma de polvo, lo que implica diversas dificultades en su procesado y fijación sobre sustratos, imposibilitando además el uso de métodos ópticos de detección que requieran materiales que no dispersen la luz.

30

35

40

45

Atendiendo a estas dificultades, en la patente WO 2009133997 se reivindica el desarrollo de un sensor en forma de capas delgadas mediante técnicas de pulverización catódica (magnetron *sputtering*) donde un óxido como WO₃ preparado en forma compacta se intercala entre un sustrato y una capa continua y compacta de Pt-Pd preparada también mediante magnetron *sputtering*. Esta arquitectura posibilita que el óxido WO₃ cambie de

50

color cuando la capa externa de Pt-Pd se expone a hidrógeno, aunque puede resultar problemática a la hora de regular la magnitud del cambio de color que, dadas la dificultad de difusión a través de una capa compacta, se produciría sólo en las capas atómicas del WO_3 en contacto próximo a la capa metálica.

5

En vista de lo anterior, la presente invención propone un nuevo procedimiento para la fabricación de un sensor de H_2 con objeto de solventar los inconvenientes que presentan los sensores de H_2 existentes en el estado de la técnica.

10 El procedimiento descrito en la presente invención se trata de un proceso sencillo que permite minimizar los costes, ya que permite optimizar la cantidad de metal activo necesario para la fabricación del sensor, además proporciona un sensor de H_2 que presenta las siguientes ventajas:

15 - Es capaz de trabajar a temperatura ambiente y hasta unos $550^\circ C$

- Permite la detección óptica de H_2 a simple vista.

20 - Se trata de un sensor reversible que cambia de color en presencia de H_2 y vuelve a su estado normal en ausencia de dicho gas

- Se trata de un sensor acumulativo, cuya coloración se incrementa con el tiempo de exposición al gas H_2 , así como con la concentración de dicho gas.

25 **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un sensor visual de hidrógeno, es decir, que permite la detección óptica, a simple vista, de hidrógeno en el medio debido a un cambio de color en el sensor en presencia de dicho gas.

30

El procedimiento de fabricación del sensor de hidrógeno de la presente invención comprende las siguientes fases o etapas:

35 **Etapla 1:** Deposición de un óxido activo sobre un sustrato mediante deposición física en fase de vapor (PVD, del inglés "*Physical vapor deposition*"). La geometría de deposición es a ángulo rasante, preferiblemente de entre $60-90^\circ$ (GLAD, del inglés "*Glanicing angle deposition*"). De esta forma se genera una capa porosa del óxido.

40 El óxido activo es un compuesto que no absorbe la luz visible en su estado totalmente oxidado, pero que se colorea cuando se reduce parcialmente por exposición a átomos de hidrógeno. Esto es debido a que los cationes metálicos presentes en la estructura del óxido pueden experimentar una reducción de su estado de oxidación formal desde un valor alto a uno menor mediante su interacción con hidrógeno y con el cambio en su estado de oxidación, los cationes presentan absorción de luz dentro del rango del espectro del visible.

45

Dicho óxido activo puede ser simple o mixto.

El óxido activo simple es un óxido que comprende un único elemento metálico y que adquiere una coloración determinada cuando algunos cationes de su estructura se reducen tras su exposición a átomos de hidrógeno.

- 5 Preferiblemente, entre los óxidos activos simples se encuentran los óxidos metálicos que comprenden un metal seleccionado de entre los grupos IVB, VB, VIB, IIB, IIIA, IVA.

Más preferiblemente, entre los óxidos activos simples depositados se encuentran los siguientes: WO_3 , MoO_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZnO , V_2O_5 , SnO_2 y In_2O_3 .

10

Los óxidos activos mixtos son mezclas o disoluciones sólidas de un óxido activo simple del tipo anteriormente mencionado, con un óxido ópticamente neutro en el visible. El óxido neutro no presenta coloración tras su exposición al hidrógeno (actúa a modo de matriz neutra y transparente), como, Al_2O_3 o SiO_2 de los grupos IIIA, IVA de la tabla

15

Los óxidos mixtos activos comprenden, por tanto, al menos dos elementos metálicos diferentes.

20

Estos óxidos mixtos son preparados, por ejemplo, por evaporación y deposición simultánea de ambos óxidos, los cationes de ambos compuestos se integran al azar en una red única de aniones oxígeno con estequiometrías variables del tipo, por ejemplo, SixWyOx .

25

La incorporación de un óxido ópticamente neutro como SiO_2 , Al_2O_3 , etc. permite variar las propiedades ópticas de la capa de óxido simple activo (índice de refracción) y el tipo de respuesta (magnitud del cambio de transmitancia) frente a la exposición de hidrógeno, así como estabilizar su funcionamiento a alta temperatura. En concreto, la distinta proporción

30

En estas capas de óxidos mixtos, uno de los cationes es el que cambia de color al reducirse (por ejemplo W^{6+} a W^{5+} , W^{6+} a W^{4+} , Mo^{6+} a Mo^{5+} , etc.) y el otro, es un catión que no cambia su estado de oxidación y que por lo tanto es neutro desde el punto de vista de los cambios de color (por ejemplo Al^{3+} o Si^{4+}).

35

Una característica esencial del procedimiento de la presente invención es la aplicación de métodos de PVD (del inglés *Physical Vapor Deposition*) a ángulos rasantes para la preparación de la capa de óxido, ya que esta técnica permite obtener una alta porosidad. En concreto, como se ha comentado anteriormente, se plantea el uso de métodos de PVD en configuración rasante (GLAD) que, si bien se han empleado ampliamente para la síntesis de capas con funcionalidad óptica y otras aplicaciones funcionales, no se han empleado hasta la fecha para la preparación de sensores gasocrómicos.

45

Usando la configuración geométrica antedicha durante el proceso de deposición, la microestructura de la capa resulta porosa y está formada por una serie de columnas, más o menos conectadas entre sí e inclinadas hacia la dirección de llegada del flujo. Esta estructura porosa, donde grandes poros se extienden desde la superficie hasta el sustrato, permite una difusión rápida y eficaz de cualquier gas del medio ambiente desde el exterior a todo el interior de la capa. Un efecto análogo, tanto en microestructura de la

50

capa como en porosidad, se consigue si la evaporación se realiza desde dos blancos diferentes de los dos óxidos que se mezclan en la capa o de un blanco mixto de ambos óxidos.

- 5 Mediante este procedimiento de deposición, las capas obtenidas son muy adherentes sobre los sustratos sobre los que se depositan, su espesor es fácilmente controlable y presentan propiedades y respuestas gasocrómicas singulares que, en el caso de utilizar óxidos mixtos, son modulables.
- 10 El espesor de la capa de óxido puede ser variable desde algunas decenas de nanómetros hasta micras, encontrándose ya una sensibilidad óptica suficiente al ojo humano para espesores de algunos cientos de nanómetros. Esta sensibilidad aumenta con el espesor de la capa, un parámetro que, sin embargo también encarece el costo del dispositivo por lo que conviene definir las mejores condiciones que optimicen la relación capacidad de percepción/costo del sensor.
- 15

Preferiblemente, el espesor de la capa de óxido depositada es inferior a una micra, y más preferiblemente entre 200 y 600 nm.

- 20 Entre las técnicas PVD utilizadas se encuentran la evaporación térmica, el bombardeo electrónico y el "magnetron *sputtering*" (pulverización catódica).

Como sustrato puede utilizarse, por ejemplo, cerámicas, metales, plástico y papel.

- 25 **Etapas 2:** Preparación de una disolución de un compuesto precursor de un metal activo (capaz de disociar la molécula de hidrógeno en sus dos átomos constituyentes a temperatura ambiente). La disolución puede incluir también un vector de arrastre, preferiblemente que se calcine por debajo de 400°C. El vector de arrastre lo integra un compuesto, generalmente polimérico cuya finalidad consiste en arrastrar, en etapas
- 30 posteriores, al precursor metálico hacia el interior de los poros de la capa de óxido.

Entre los precursores del metal activo, se encuentran los compuestos metal-orgánico como las porfirinas que incluyen en su núcleo el metal activo, así como sales (cloruros, nitratos, etc).

35

La capacidad de disociar la molécula de hidrógeno la presentan metales activos tales como Platino (Pt) y Paladio (Pd), que son capaces de generar procesos de disociación del H₂ incluso a temperatura ambiente. Por ello, preferiblemente los metales activos para esta aplicación son Pd y Pt.

40

Tanto el precursor o precursores de metal activo utilizados como el vector de arrastre tienen que ser solubles en el disolvente utilizado para preparar la disolución.

- 45 Preferiblemente se utiliza diclorometano o acetona como disolvente para preparar la disolución.

Como vector de arrastre se utiliza preferiblemente el polímero polimetacrilato de metilo (PMMA).

Preferiblemente, el vector de arrastre se utiliza en concentración controlada que puede variar entre el 0.5 y el 5% en peso. Más preferiblemente se usa una concentración del 1% en peso.

- 5 Se persigue que la cantidad de metal activo a utilizar sea la mínima capaz de disociar la molécula de hidrógeno en sus dos átomos constituyentes a temperatura ambiente, consiguiendo así reducir los costes. Para ello es condición necesaria que la mínima cantidad posible de metal incorporado se presente en forma de nanopartículas del menor tamaño posible.

10

Etapa 3: Deposición de la disolución preparada en la etapa 2 sobre la superficie de la capa porosa de óxido preparada en la etapa 1.

- 15 Preferiblemente se utiliza el método de "spin coating" (recubrimiento por giro) o bien el método de "dip coating" (recubrimiento por inmersión) para depositar la disolución sobre la capa de óxido. El método de "spin coating" consiste en depositar gotas de la disolución sobre la muestra plana que gira a altas velocidades. Mediante el método de "dip coating" la capa del óxido depositada sobre el sustrato correspondiente se sumerge en la disolución y se extrae a velocidad controlada de la misma. En ambos casos, tras la evaporación del disolvente, se propicia la formación de una capa del compuesto o polímero que actuará como vector de arrastre en la siguiente etapa del proceso que, sustentada sobre la capa del óxido, contiene la concentración requerida de moléculas de precursor metálico.

- 25 **Etapa 4:** Inclusión o incorporación del precursor del metal activo en los poros de la capa de óxido preparada en la etapa 1, así como descomposición del precursor metálico y del vector de arrastre. Esta inclusión y descomposición se realiza por activación térmica o fotoquímica del conjunto resultante de la etapa 3. De esta forma se consigue la incorporación de moléculas del precursor o precursores metálicos de los metales activos, (preferiblemente Pt y/o Pd) en el interior de los poros de la capa de óxido. La activación térmica se lleva a cabo a temperaturas entre los 250 y 500°C, preferiblemente 350°C. Este tratamiento térmico propicia que el vector de arrastre, en este caso un compuesto polimérico, se introduzca en los poros de la capa de óxido arrastrando consigo las moléculas precursoras de los metales activos. Además de lograr el efecto de arrastre, el calentamiento a la temperatura señalada produce la descomposición y eliminación del compuesto que actúa como vector de arrastre (preferiblemente PMMA), la descomposición de la molécula precursora y la formación de pequeñas partículas metálicas del metal activo distribuidas homogéneamente a lo largo de todo el espesor de la capa.

40

- En el caso de utilizar sustratos de papel u otro material que no aguante altas temperaturas, se lleva a cabo una activación fotoquímica. En este caso no se utiliza un polímero como vector de arrastre, sino que la molécula precursora se incorpora directamente en los poros al hacerlo el disolvente donde se encuentra disuelta. A continuación se realiza la activación del material precursor mediante luz. Mediante procesos inducidos fotoquímicamente se produce la descomposición de las moléculas de precursor incorporadas en los poros de la capa activa y se forman nanopartículas de los metales correspondientes.

- 50 La utilización de precursores tipo porfirina y relacionados permite conseguir capas de gran actividad donde la cantidad de metal activo, generalmente el componente más caro

del conjunto, sea mínima y esté en forma de pequeñas partículas. Esto se consigue gracias a que la porfirina presenta una descomposición muy controlable, lo cual permite evaporar/descomponer los fragmentos de porfirina unidos al núcleo metálico una vez que se ha arrastrado dentro de la estructura columnar (porosa) de la capa de óxido. Dado el gran tamaño que presenta la molécula de porfirina, su uso permite definir una separación natural entre los átomos de metal activo incorporado, minimizando así la cantidad usada para generar nanopartículas.

El proceso de deposición de la etapa 3 y el de activación de la etapa 4, se puede repetir cuantas veces se quiera si se quiere aumentar la cantidad de metal activo incorporado en los poros.

Otro efecto adicional de la etapa de activación térmica es lograr que la capa sensora final sea incolora. Según las condiciones experimentales de deposición de la capa de óxido, ésta puede tener ya un cierto color, restaurándose su aspecto incoloro mediante el proceso de activación térmica o fotoquímica al que se ve sometida en la etapa 4.

El sensor obtenido mediante el procedimiento anteriormente descrito puede utilizarse de forma inmediata como sensor de hidrógeno, bien como capa simple o bien incorporada en una estructura más compleja donde una capa activa se ponga junto a una capa neutra, blanca o de otro color o aspecto para que, sirviendo de contraste, realce la capacidad de percepción del color del ojo humano. Así mismo, este sensor se podría utilizar con técnicas de detección ópticas basadas en el uso de fibras ópticas o dispositivos ópticos similares.

Es objeto de la presente invención, el sensor de hidrógeno fabricado mediante el procedimiento descrito anteriormente.

El sensor visual de hidrógeno preparado mediante el proceso de la presente invención se basa en la observación de cambios de color, típicamente del blanco o incoloro a colores azules o, en general oscuros, cuya intensidad depende de la dosis de exposición. El grado de oscurecimiento se puede variar cambiando el espesor de la capa, un parámetro que se puede ajustar para lograr la máxima sensibilización visual frente al ojo humano.

Se trata de un sensor acumulativo de gran sensibilidad que funciona de forma reproducible a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas de hasta 550°C. Su carácter acumulativo responde al hecho de que la intensidad de color se incrementa con la dosis de hidrógeno a la que ha sido expuesto. En concreto, el grado de color aumenta con la concentración de hidrógeno en el medio y con el tiempo de exposición. Mediante el procedimiento descrito es posible controlar el rango de sensibilidad del sensor, mezclando diversas proporciones del óxido activo con el óxido neutro, pudiendo así conseguirse capas que respondan a diversos rangos de dosis de hidrógeno.

Cuando el sensor coloreado tras su exposición a hidrógeno se expone al aire sin hidrógeno se reproduce una reversión lenta de la situación coloreada a incolora, proceso que resulta reversible siempre que se reproduzca el proceso. La reversibilidad es también total en el caso de operar a temperaturas elevadas de hasta 550°C cuando se utiliza un óxido mixto como capa base y limitada a algunos ciclos en el caso de utilizar los óxidos simples a esa temperatura. Para temperaturas de operación de hasta 200°C, todos los sensores desarrollados, independientemente de si se basan en capas de óxidos simples o mixtos, resultan reversibles.

El sensor fabricado mediante el procedimiento de la presente invención no se ve afectado por la exposición a la luz solar, siendo, por lo tanto, especialmente adecuado para aplicaciones en tecnología solar.

5 El procedimiento descrito en la presente invención presenta importantes ventajas respecto a los procedimientos y sensores descritos en el estado del arte. En la presente invención, la magnitud del cambio de color (cambio de transmitancia) es graduable en función de la composición del óxido mixto que se utilice y directamente relacionable con el espesor de la capa utilizada. La presente invención cuenta con las ventajas de los
10 métodos basados en polvo y las de los métodos basados en deposiciones físicas de vapor (PVD, del inglés "*physical vapor deposition*"), entre ellos el "magnetron sputtering". El procedimiento de la invención permite preparar capas con una alta superficie específica, lo que proporciona un gran aumento de la sensibilidad y posibilita disminuir la cantidad de metal activo a incorporar en el sistema gasocrómico, resultando capas de
15 óxidos no dispersivas de la luz, con la posibilidad de usar métodos ópticos de detección basados en fibras ópticas o similares y preservando además la detección meramente visual.

El nuevo método, adaptado a la topología de capa delgada, permite la incorporación regulada de partículas de metales puros (Pt, Pd, etc.) o aleaciones de los mismos, donde
20 el tamaño de las partículas, su distribución homogénea en todo el espesor de la capa y la cantidad global de metal se pueden controlar con gran precisión. Otra de las ventajas del procedimiento desarrollado es que no se pierde prácticamente nada del precursor o precursores metálicos empleados, dando lugar a partículas de muy pequeño tamaño que maximizan el efecto catalítico de ruptura de la molécula de hidrógeno cuando se adsorbe
25 en la superficie metálica.

Breve descripción de los dibujos

30 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de la invención, se acompaña un juego de dibujos donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Esquema de un proceso de deposición en fase de vapor (PVD) evaporación a
35 ángulo rasante donde el sustrato está representado por la referencia (1) y el cátodo por la referencia (2).

Figura 2.- Esquema de una capa columnar de un óxido preparado mediante evaporación a ángulo rasante, la cual incluye nanopartículas metálicas en los poros de la capa.
40

Figura 3.- Vista de una sección transversal de una película de WO_3 preparada mediante "magnetron sputtering" a ángulo rasante.

Figura 4.- Respuesta óptica (espectros de transmitancia) de un sensor de Pt/WO_3 antes
45 (línea continua) y después (línea discontinua) de ser expuestos a hidrógeno.

Descripción de una realización preferida

50 Para lograr una mayor comprensión de la invención, a continuación se va a describir una realización preferida del procedimiento descrito para la preparación de un sensor gasocrómico de H_2 .

Etapa 1: En primer lugar, se lleva a cabo la deposición de una capa de WO_3 sobre un sustrato (1) de cuarzo. Esta deposición se realiza mediante la técnica de "magnetron sputtering" para un ángulo (θ) de deposición de 80° , medido éste desde la perpendicular al sustrato a la dirección perpendicular al blanco de magnetron (véase figura 1). Las condiciones del proceso de "magnetron sputtering" utilizadas son:

Presión residual de 10^{-6} m bar

Presión de trabajo de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar

Una mezcla de gases de 20 sccm de Ar (gas inerte) + 5 sccm de O_2 (gas reactivo)

Potencia de la fuente: 125w

Blanco ó cátodo (2) de wolframio.

Alternativamente, se podría depositar un óxido mixto: SixWyOx , consistente en una mezcla de los óxidos WO_3 y SiO_2 . También se realizaría mediante la técnica de "magnetron sputtering" para un ángulo de deposición de 80° , con las siguientes condiciones:

Presión residual de 10^{-6} m bar

Presión de trabajo de $5 \cdot 10^{-3}$ m bar

Una mezcla de gases de 40 sccm de Ar (gas inerte)+ 5 sccm de O_2 (gas reactivo)

Potencia de la fuente: 100w

Blanco ó cátodo (2) mixto de wolframio y silicio, o bien dos blancos separados uno de wolframio y otro de silicio.

En una realización preferente de la invención el espesor de la capa de óxido depositada es de 400 nm.

Una imagen de la sección transversal de una película de WO_3 mostrando su microestructura columnar se puede observar en la Figura 3.

Etapa 2: Preparación de una disolución 10^{-3} M de porfirina con núcleo de platino (Pt) y PMMA (1% en peso) en diclorometano (CH_2Cl_2).

Etapa 3: Deposición de la disolución preparada en la etapa 2 sobre la superficie de la capa porosa de óxido preparada en la etapa 1 mediante un procedimiento de "spin coating". De esta forma se consigue la evaporación del disolvente y la deposición de una capa de PMMA sobre la capa activa del óxido poroso con una concentración controlada, típicamente de unos 10^{16} - 10^{17} átomos por cm^2 de átomos metálicos.

Etapa 4: Inclusión o incorporación en los poros del precursor del metal activo, así como, descomposición de las porfirinas con núcleo de Pt y del polímero PMMA mediante tratamiento térmico a unos 350°C . También se consigue la eliminación del PMMA y la formación de nanopartículas metálicas del metal activo.

La distribución de Pt resultante a lo largo del espesor de la capa de óxido resulta homogénea según medidas de RBS (del inglés, *Rutherford Back Scattering*: Espectrometría de retrodispersión Rutherford).

- 5 Tras aplicar los procesos anteriores de secado y descomposición del precursor de Pt, el sensor está listo para su uso, originándose en los poros de la capa nanopartículas de 10 nm de tamaño o inferiores (véase figura 2), según medidas mediante TEM (del inglés *Transmission electron Microscopy*: Microscopía electrónica de transmisión).
- 10 Cuando el sensor se pone en contacto con un gas conteniendo hidrógeno, dicho sensor comienza a adquirir un color azulado cada vez más intenso a medida que aumenta la dosis de exposición (tiempo de exposición y concentración de hidrógeno en la fase gas). En la figura 4 se muestra el cambio experimentado en su transmitancia antes y después de la exposición al hidrógeno.
- 15 En estas condiciones de trabajo se obtiene directamente un sensor que no presenta coloración alguna una vez preparado, por lo que ya puede ser usado directamente para la detección visual u óptica de hidrógeno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- 5
- Etapa 1: deposición de un óxido activo sobre un sustrato mediante deposición física en fase vapor (PVD) en configuración de ángulo rasante (GLAD) para formar una capa porosa de dicho óxido;
- 10
- Etapa 2: preparación de una disolución de un compuesto precursor de un metal activo ;
- Etapa 3: deposición de la disolución preparada en la etapa 2 sobre la superficie de la capa porosa de óxido preparada en la etapa 1;
- 15
- Etapa 4: inclusión del precursor del metal activo en los poros de la capa de óxido preparada en la etapa 1, así como descomposición del precursor metálico mediante tratamiento térmico, o bien, mediante tratamiento fotoquímico.
2. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno según reivindicación 1, **caracterizado** porque en la disolución preparada en la etapa 2 comprende además un vector de arrastre polimérico cuando la etapa 4 se realiza mediante tratamiento térmico.
- 20
3. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 2 **caracterizado** porque el vector de arrastre se utiliza en concentración entre el 0.5 y el 5% en peso.
- 25
4. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 3 **caracterizado** porque el vector de arrastre se utiliza en una concentración del 1% en peso.
- 30
5. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 2 **caracterizado** porque el vector de arrastre es el polímero polimetacrilato de metilo (PMMA).
- 35
6. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el óxido activo depositado es seleccionado entre un óxido simple y un óxido mixto.
- 40
7. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 6, **caracterizado** porque el óxido activo simple es un óxido metálico que comprende un metal seleccionado de entre los grupos IVB, VB, VIB, IIB, IIIA, IVA.
- 45
8. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 7, **caracterizado** porque el óxido activo simple está seleccionado del grupo que comprende: WO_3 , MoO_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZnO , V_2O_5 , SnO_2 y In_2O_3 .
- 50
9. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 6, **caracterizado** porque el óxido activo mixto está formado por mezcla de un óxido activo simple y un óxido neutro.

10. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 9, **caracterizado** porque el óxido neutro es seleccionado del grupo que comprende SiO_2 y Al_2O_3 .
- 5 11. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1, **caracterizado** porque en la deposición del óxido, el ángulo rasante es de entre 60° y 90° .
- 10 12. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque el espesor de la capa de óxido activo depositada en la etapa 1 es inferior a una micra.
- 15 13. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 12 **caracterizado** porque el espesor de la capa de óxido activo depositada en la etapa 1 se encuentra entre 200 nm y 600 nm.
- 20 14. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 13 **caracterizado** porque el espesor de la capa de óxido activo depositada en la etapa 1 es de 400nm.
- 25 15. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque el precursor del metal activo es seleccionado entre porfirinas con un núcleo del metal activo y sales del metal activo.
- 30 16. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque el metal activo es seleccionado del grupo que comprende paladio (Pd) y platino (Pt).
- 35 17. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque el disolvente utilizado para preparar la disolución de la etapa 2 es seleccionado entre diclorometano y acetona.
- 40 18. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de entre 250°C y 500°C .
- 45 19. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 18 **caracterizado** porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de 350°C .
- 50 20. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque la deposición de la disolución preparada en la etapa 2 sobre la superficie de la capa porosa de óxido preparada en la etapa 1 se realiza mediante una técnica seleccionada entre "spin coating" y "dip coating".
21. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque:
- en la etapa 1 se lleva a cabo la deposición de una capa de WO_3 como óxido activo sobre un sustrato de cuarzo mediante la técnica de "magnetron sputtering" para un

ángulo de deposición de 80° medido éste desde la perpendicular al sustrato a la dirección perpendicular al blanco de magnetrón;

5 - en la etapa 2 se lleva a cabo la preparación de una disolución 10^{-3} M de porfirina con núcleo de platino (Pt) como metal activo y PMMA en concentración 1% en peso en diclorometano;

10 - en la etapa 3 se efectúa la deposición de la disolución preparada en la etapa 2 sobre la superficie de la capa porosa de óxido preparada en la etapa 1 mediante un procedimiento de "spin coating";

15 - en la etapa 4 se lleva a cabo la inclusión del metal activo (Pt) en los poros de la capa de óxido activo mediante tratamiento térmico a 350°C de la disolución depositada sobre la capa porosa de óxido activo.

22. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 21 **caracterizado** porque las condiciones del proceso de "magnetron sputtering" utilizadas en la etapa 1 son las siguientes:

20 - presión residual de 10^{-6} mbar

- presión de trabajo de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar

25 - mezcla de gases de 20 sccm de Ar (gas inerte)+ 5 sccm de O₂ (gas reactivo)

- potencia de la fuente: 125w

- blanco ó cátodo de wolframio.

30 23. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 1 **caracterizado** porque:

35 - en la etapa 1 se lleva a cabo la deposición de un óxido activo mixto consistente en una mezcla de los óxidos WO₃ y SiO₂ mediante la técnica de "magnetron sputtering" para un ángulo de deposición de 80° medido éste desde la perpendicular al sustrato a la dirección perpendicular al blanco de magnetrón;

40 - en la etapa 2 se lleva a cabo la preparación de una disolución 10^{-3} M de porfirina con núcleo de platino (Pt) como metal activo y PMMA en concentración 1% en peso en diclorometano;

45 -en la etapa 3 se efectúa la deposición de la disolución preparada en la etapa 2 sobre la superficie de la capa porosa de óxido preparada en la etapa 1 mediante un procedimiento de "spin coating";

- en la etapa 4 se lleva a cabo la inclusión del metal activo (Pt) en los poros de la capa de óxido activo mediante tratamiento térmico a 350°C de la disolución depositada sobre la capa porosa de óxido activo mixto.

24. Procedimiento de fabricación de un sensor de detección de hidrógeno, según reivindicación 23 **caracterizado** porque las condiciones del proceso de "magnetron sputtering" utilizadas en la etapa 1 son las siguientes:

- 5 - presión residual de 10^{-6} mbar
- presión de trabajo de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar
- mezcla de gases de 40 sccm de Ar (gas inerte)+ 5 sccm de O₂ (gas reactivo)
- 10 - potencia de la fuente: 100w
- blanco ó cátodo: blanco mixto de wolframio y silicio, o bien, dos blancos separados uno de wolframio y otro de silicio.

15

25. Sensor visual de hidrógeno preparado mediante el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20

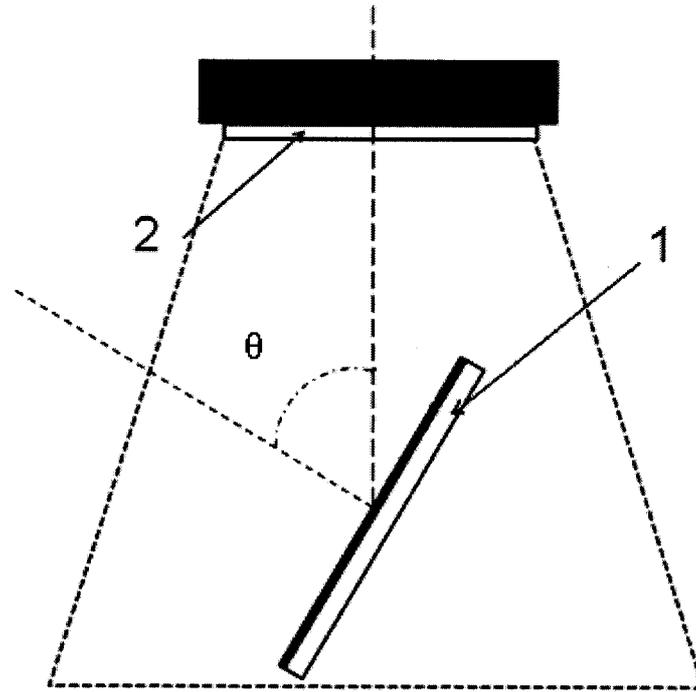
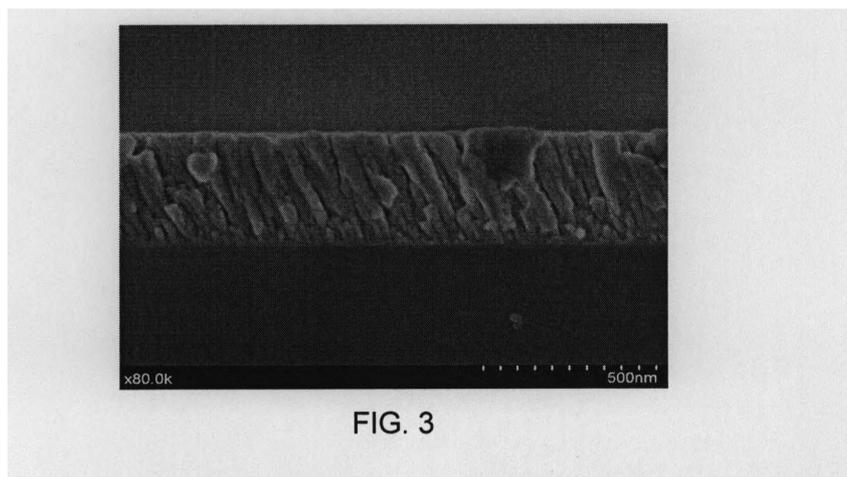
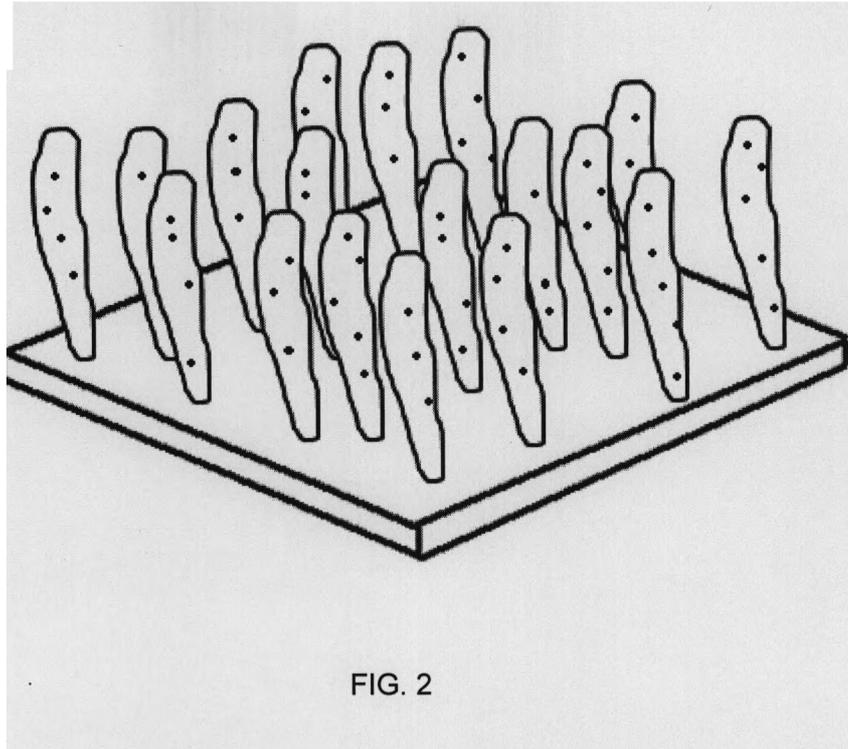


FIG. 1



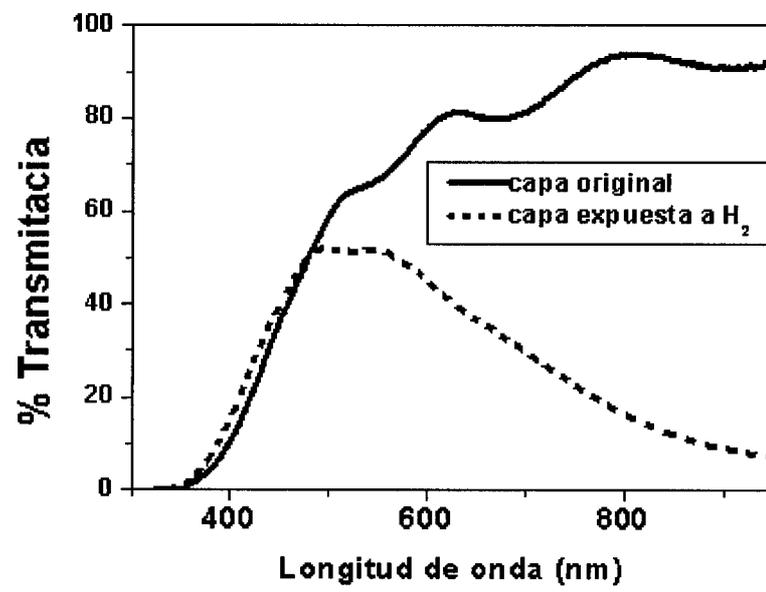


FIG. 4