(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 624 750**

(51) Int. Cl.:

G01N 29/02 (2006.01)
G01N 29/036 (2006.01)
G01N 33/22 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2012 PCT/EP2012/069238**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO2013045646**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 12762649 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2761285**

(54) Título: **Utilización de nanopartículas de óxidos de metales de transición como materiales sensibles en los sensores químicos para la detección o la cuantificación de vapores de moléculas objetivo**

(30) Prioridad:

29.09.2011 FR 1158755

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2017

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR

(72) Inventor/es:

PEREIRA, FRANCK y
OUDOT, NATACHA

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 624 750 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de nanopartículas de óxidos de metales de transición como materiales sensibles en los sensores químicos para la detección o la cuantificación de vapores de moléculas objetivo

Campo técnico

La presente invención se refiere a la utilización de nanopartículas inorgánicas de óxidos de metales de transición, más precisamente de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obteniéndose dichas nanopartículas por un procedimiento de sol-gel, como materiales sensibles en los sensores químicos destinados a detectar o a dosificar los vapores de compuestos o moléculas objetivo.

Estos compuestos o moléculas objetivo son particularmente contaminantes atmosféricos, explosivos o precursores de explosivos.

La invención trata igualmente de sensores químicos que comprenden dichas nanopartículas como materiales sensibles.

La invención se refiere más particularmente a la detección y la dosificación de peróxidos y, particularmente, del peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno es un compuesto a partir del que es posible preparar artesanalmente explosivos como el triperóxido de triacetona (TATP) o la diamina de triperóxido de hexametileno (HMTD), y el peróxido de hidrógeno es también un producto de descomposición de estos explosivos, por lo que la invención encuentra particularmente su aplicación en la lucha contra el terrorismo.

Los peróxidos son, además, compuestos muy inestables que se descomponen fácilmente liberando, para cierto número de ellos, vapores inflamables, por lo que la invención encuentra igualmente su aplicación en la supervisión, con fines de seguridad, de locales en los que se fabrican, almacenan y/o utilizan peróxidos o compuestos peroxidables, es decir, compuestos que, inicialmente, no son peróxidos pero que son susceptibles de transformarse, al menos parcialmente, en peróxidos después de un fenómeno de autooxidación, denominado también peroxidación, así como en la supervisión de la contaminación atmosférica.

Estado de la técnica anterior

Los peróxidos son compuestos químicos que comprenden uno o varios grupos -O-O- y que tienen, por ello, un gran potencial oxidante.

Por lo tanto, se utilizan comúnmente como agentes blanqueantes, particularmente en la industria textil, para el blanqueo de fibras naturales como las fibras de algodón, y en la industria papelera, para el blanqueo de la pasta de papel. Asimismo, se utilizan comúnmente como iniciadores, promotores o catalizadores en los procedimientos de polimerización radicalaria, además de como agentes de reticulación o vulcanización en la industria de los materiales plásticos.

A esto, hay que añadir las utilizaciones apropiadas para cada peróxido.

Así, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, con fórmula H_2O_2, conocido también por el nombre de agua oxigenada, se emplea como:

- agente de desinfección;

- agente de esterilización, particularmente en la industria alimentaria en la que, vaporizado a alta temperatura, sirve para esterilizar los envases compuestos justo antes de la incorporación de los productos alimenticios, y en la industria médica en la que sirve para esterilizar los dispositivos médicos termosensibles y, por lo tanto, que no pueden esterilizarse por calor;

- agente de tratamiento de aguas residuales domésticas o industriales; y como

- agente de tratamiento de efluentes gaseosos.

Se descubre que el peróxido de hidrógeno es susceptible también de utilizarse para fabricar de manera artesanal peróxidos orgánicos explosivos, como el TATP o la HMTD, y que estos explosivos proporcionan, cuando se descomponen, el peróxido de hidrógeno.

Los peróxidos orgánicos, tales como el TATP o la HMTD, son compuestos que se pueden sintetizar sencillamente a partir de precursores fácilmente accesibles y que son tan potentes como el TNT.

La inestabilidad de estos compuestos hace que sean inutilizables para las aplicaciones militares, en cambio, estos compuestos están implicados regularmente en actos terroristas debido a que no son detectables por los sensores colocados actualmente que son sensibles a los explosivos nitrados.

Se descubre igualmente que los peróxidos tienen la particularidad de ser compuestos muy inestables y de descomponerse liberando, para un cierto número de ellos, vapores inflamables.

Por lo tanto, es altamente deseable poder disponer de dispositivos que permitan detectar de manera fiable, pero también rápida, la presencia de explosivos artesanales o de sus precursores y, en particular, la presencia de peróxidos, particularmente cuando están en el estado vapor, sea para desbaratar una amenaza terrorista o para prevenir cualquier riesgo de accidente en los locales donde se fabrican, almacenan y/o utilizan peróxidos o compuestos peroxidables.

En particular, al ser a la vez el peróxido de hidrógeno un precursor de peróxidos orgánicos y un producto de degradación de estos compuestos, parece primordial estar en condiciones de detectarlo.

Estos compuestos explosivos y sus precursores, que comprenden H_2O_2, presentan, en general, tensiones de vapor muy reducidas; en consecuencia, los compuestos y los precursores se deben poder detectar en el estado de trazas.

Además, al ser particularmente la aplicación que se pretende el control de equipajes, las técnicas de detección utilizadas deben ser compatibles con los transportes de masas.

Los métodos utilizados actualmente para detectar vapores de compuestos, por ejemplo de peróxidos, al entrar particularmente en la composición de explosivos, utilizan dispositivos de análisis como espectrómetros de movilidad iónica, espectrómetros de masas, analizadores por infrarrojos o técnicas de cromatografía acopladas a un espectrómetro.

Estos métodos proporcionan, de manera general, resultados satisfactorios en términos de sensibilidad y fiabilidad, lo que es primordial en materia de detección de explosivos teniendo en cuenta la concentración muy reducida de vapores en la atmósfera.

Sin embargo, estos métodos presentan igualmente numerosos inconvenientes como su coste elevado, el volumen importante y el consumo de energía elevado de los dispositivos que utilizan, y su puesta en práctica compleja, lo que hace indispensable la presencia de un especialista para interpretar las señales obtenidas.

Además, estos métodos no se pueden utilizar en cualquier lugar, y particularmente en lugares y emplazamientos de difícil acceso porque los dispositivos que utilizan no se pueden hacer portátiles y autónomos.

El análisis se puede efectuar igualmente en el laboratorio gracias a los dispositivos mencionados anteriormente, después de haber efectuado las extracciones de muestras *in situ*, pero este procedimiento no permite obtener una respuesta rápida.

Recurrir a «perros olfateadores» o a otros animales amaestrados y entrenados para la detección de vapores presenta el inconveniente de requerir un largo período de formación de los perros y de sus adiestradores, y excluye las intervenciones continuas y prolongadas a causa de una duración limitada de la atención de estos animales. Además, este procedimiento requiere también la presencia de un especialista como un adiestrador de perros, por ejemplo.

Desde hace varios años, el desarrollo de sensores capaces de detectar en tiempo real especies, compuestos, moléculas químicas, particularmente especies gaseosas, está en pleno auge.

El funcionamiento de estos sensores está basado en la utilización de un material sensible, es decir, de un material en que al menos una propiedad física y/o química se modifica con el contacto de especies, compuestos, moléculas químicas buscadas que también se denominan especies, compuestos y moléculas objetivo.

Este material sensible está unido a un sistema apto para medir instantáneamente cualquier variación de esta propiedad física y/o química para poner así en evidencia la presencia de especies, compuestos y moléculas químicas buscadas.

Más precisamente, el principio de funcionamiento de estos sensores químicos se basa en la interacción heterogénea de la molécula objetivo, por ejemplo en forma de gas, con un material sensible, particularmente en forma de capa delgada sólida o en solución pulverizada, que engendra la variación de al menos una

propiedad físicoquímica de este material.

Esta variación puede ser de naturaleza eléctrica, óptica, mecánica o magnética. Se puede tratar de una evolución de la masa del material sensible, debido a la adsorción de moléculas, particularmente las moléculas gaseosas buscadas, de la superficie del material sensible.

La variación de la propiedad del material sensible se mide entonces en tiempo real y luego se transforma, mediante un sistema de transducción adaptado, en una señal eléctrica aprovechable.

Esta señal se transmite por último al dispositivo de medición donde experimenta un tratamiento algorítmico adecuado a fin de indicar la presencia o no de las moléculas buscadas, por ejemplo la presencia o no de las moléculas gaseosas buscadas en la atmósfera.

Las ventajas de los sensores químicos, particularmente con relación a los procedimientos anteriormente citados, son múltiples: instantaneidad de los resultados, detección en tiempo real, posibilidad de miniaturización y, por lo tanto, portabilidad, manejabilidad y autonomía importante, costes reducidos de fabricación y explotación, simplicidad de utilización, etc.

Sin embargo, es evidente que sus comportamientos son extremadamente variables según la naturaleza del material sensible utilizado.

Así, para la detección de peróxidos y, en particular, del peróxido de hidrógeno, se han previsto diversos materiales sensibles.

Una aproximación habitual para detectar el peróxido de hidrógeno H_2O_2 consiste en medir la corriente cuando el peróxido se oxida en un electrodo sólido.

A fin de mejorar la respuesta, varios estudios han consistido en revestir la superficie del electrodo con sustancias que presentan una actividad catalítica como los óxidos de metal de transición [1], las enzimas [2], el azul de Prusia [3] o la ftalocianina de metal [4].

Otra aproximación consiste en utilizar materiales conductores, tales como los nanotubos de carbono, dopados con diferentes elementos como el platino [5] o un complejo de EDTA/hierro [6], por ejemplo, para mejorar las propiedades electrocatalíticas.

Estas técnicas analíticas permiten medir directamente la concentración de H_2O_2 presente en una solución, o bien la concentración de H_2O_2 generada cuando se tratan el TATP o la HMTD mediante rayos ultravioleta o mediante un rayo láser. Así, es posible realizar una detección indirecta de estas especies.

Los peróxidos orgánicos pueden descomponerse asimismo en un medio ácido [7] para formar H_2O_2.

Si las técnicas descritas anteriormente son útiles en un medio líquido, parecen, en su mayor parte, poco adaptadas para la detección de vapores de peróxidos.

Solamente las ftalocianinas [4], depositadas en forma de películas de 50 nm de espesor, permiten la detección del H_2O_2 en forma de vapores en una decena de minutos.

Otros compuestos, moléculas orgánicas, que actúan como colorantes o compuestos luminiscentes, se pueden depositar en forma de películas sobre sustratos, para formar así tiras reactivas capaces de detectar los peróxidos, cuya presencia provoca una disminución de la intensidad luminosa emitida por estas moléculas.

Ejemplos de dichas moléculas son el verde de lisamina (colorante orgánico) encapsulado en alcohol polivinílico (PVA) [8], o el bronce de hidrógeno y molibdeno (MoHB; $Mo_2O_5(OH)$) [9].

El blanqueo observado en presencia de un oxidante fuerte como los peróxidos se debe a una degradación de la molécula orgánica. Estos sensores son, por lo tanto, irreversibles y presentan una selectividad reducida responsable de numerosos falsos positivos. Además, al ser las moléculas orgánicas, de modo global, poco estables bajo iluminación, estos sensores ofrecerán una vida útil reducida y no permitirán un funcionamiento en modo continuo.

Otro procedimiento consiste en utilizar moléculas orgánicas que producen una señal de fluorescencia durante su degradación por H_2O_2. Es el caso del poli[3',6'-bis(1,3,2-dioxaborinano)fluorano] (PoliF-1) [10], de los proqueladores [11] o de los sulfóxidos de pireno [12].

La ventaja de este procedimiento es que se visualiza una aparición de la fluorescencia, que es mucho más fácil de detectar que una disminución de la fluorescencia.

Sin embargo, este procedimiento conserva todos los inconvenientes debidos a la utilización de moléculas orgánicas, es decir, particularmente una vida útil reducida de los sensores.

Los compuestos inorgánicos, por lo tanto, parecen estar mejor adaptados a la detección de peróxidos y ya se han utilizado materiales sensibles inorgánicos para detectar el H_2O_2 en solución.

El documento de Shu et *al*. [13] describe un compuesto TiO_2/SiO_2preparado por vía sol-gel. Por debajo de una longitud de onda de excitación de 403 nm, la fosforescencia del compuesto disminuye durante la adición de una solución de peróxido de hidrógeno.

También, el documento de Casanova et *al*. [14] menciona una sonda luminiscente para detectar el peróxido de hidrógeno en una fase acuosa, que utiliza un material de tipo YVO_4 dopado con europio.

La oxidación del Eu II en Eu III en presencia de H_2O_2 da lugar entonces a un aumento de la fluorescencia.

Por otro lado, se admite comúnmente que, para la detección de compuestos gaseosos, el material sensible debe presentar una gran superficie específica a fin de favorecer las interacciones heterogéneas.

Así, la utilización de películas delgadas mesoporosas constituidas por nanopartículas de sílice que incorporan moléculas sonda permite particularmente la detección de compuestos nitroaromáticos gaseosos con una gran sensibilidad debido a una superficie específica elevada [15].

El documento de GE et al., «Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating», Materials Science and Engineering B, vol. 137, 7 de febrero de 2007, páginas 53-58 [16] describe nanopartículas de ZnO dopadas con lantano sintetizadas por un procedimiento de sol-gel a partir de acetato de cinc deshidratado, sesquióxido de lantano, alcohol y ácido nítrico (sección 2.1.).

Se preparan sensores de gas que comprenden estas nanopartículas (sección 2.2.).

Para ello, se añade etanol a las nanopartículas y se las emulsiona para formar una pasta.

La pasta obtenida se aplica en forma de una película gruesa sobre tubos de cerámica provistos en cada uno de sus extremos de un electrodo de platino. Las películas gruesas son secadas y calcinadas. Las películas obtenidas tienen un espesor de 45 µm.

La película de nanopartículas preparada en este documento es, de hecho, una película gruesa y no una película delgada definida por un espesor de 2 nm a 10 µm.

Por lo tanto, resulta evidente de lo anterior que los materiales sensibles orgánicos propuestos para los sensores químicos, particularmente destinados a la detección de peróxidos, presentan como mayor inconveniente una robustez muy débil porque poseen una vida útil muy corta cuando son sometidos a irradiación, en particular, cuando se exponen a la luz del día.

Los materiales sensibles inorgánicos permiten superar este inconveniente pero, aunque ciertos materiales sensibles inorgánicos se hayan propuesto para la detección del peróxido de hidrógeno, esta detección no se refiere más que al peróxido de hidrógeno en estado líquido.

Existe, por lo tanto, con relación a lo anterior, la necesidad de un material sensible inorgánico que permita detectar los vapores de peróxidos; dicho de otra manera, que sea capaz de reaccionar en presencia de peróxidos que se encuentran en estado vapor.

Existe, también, la necesidad de un material sensible que, cuando se utilice en un sensor químico, posea todas las características requeridas para un material de ese tipo como la sensibilidad (afinidad del material sensible por el analito, permitiendo en este caso los vapores de peróxidos su detección en forma de trazas) asociada a una rapidez de respuesta, la selectividad (sensibilidad del material solamente al analito que se pretende), la reversibilidad (capacidad de volver al estado inicial después de la detección) que permitirá un funcionamiento en modo continuo, y la estabilidad en el tiempo y en las condiciones de utilización.

El objetivo de la presente invención es, entre otros, responder a las necesidades y exigencias enumeradas anteriormente.

Exposición de la invención

Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto la utilización de nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel, como

material sensible en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o varios compuestos o moléculas objetivo, en la que las nanopartículas se presentan en el sensor en forma de una película delgada sólida de nanopartículas.

De forma ventajosa, la película delgada se prepara directamente por vía húmeda mediante depósito de un sol, particularmente acuoso, que es el sol en el que se han sintetizado, formado, las nanopartículas.

Por lo tanto, no se pasa por etapas intermedias que consistan, por ejemplo, en formar un xerogel y después en triturarlo y calcinarlo para obtener un polvo. Se prepara a continuación una pasta con dicho polvo, luego se prepara una película gruesa con esta pasta.

Dicho de otra manera, se prepara, sintetiza, el óxido dopado en un disolvente, tal como agua. Por ejemplo, como se precisa a continuación, se prepara el óxido dopado por vía acuosa en presencia de sales, por catálisis básica.

Se forman entonces las nanopartículas de dicho óxido dopado y se mantienen dispersadas dentro del sol.

La preparación de la película delgada se efectúa directamente por vía húmeda mediante depósito del sol de nanopartículas, y no por depósito de una pasta. La película delgada se prepara sin pasar por todas las etapas intermedias mencionadas anteriormente, particularmente de preparación de un polvo después de una pasta.

Al efectuar el depósito directamente por vía húmeda, a partir del sol, es posible obtener la película delgada característica de la invención.

La película formada presenta, por lo tanto, un espesor reducido, por ejemplo 200 nm, y, en general, una superficie específica elevada, por ejemplo de 100 m^2/g a 200 m^2/g, debido al ensamblaje de las nanopartículas que tienen un tamaño poco elevado, tal como se define más adelante, por ejemplo un tamaño de 10 a 20 nm, y que comprenden, cada una, elementos cristalinos de algunos nanómetros, por ejemplo de 1 a 5 nm.

El espesor reducido de la película, y eventualmente su superficie específica elevada, son las características que contribuyen de manera importante, incluso decisiva, a la obtención de un sensor que posee las propiedades ventajosas enumeradas más adelante particularmente en materia de sensibilidad y selectividad.

Precisamente porque la película se prepara directamente por vía húmeda mediante depósito de un sol, particularmente acuoso, que es el sol en el que se han sintetizado, formado, las nanopartículas,presenta estas características y propiedades ventajosas.

El depósito de una pasta preparada a partir de un polvo no permite obtener una película de acuerdo con la invención, delgada y, en general, de superficie específica elevada.

Se ha constatado que la preparación del óxido dopado por vía acuosa en presencia de sales, por catálisis básica, era un procedimiento particularmente ventajoso para obtener una película de acuerdo con la invención, delgada y de superficie específica elevada.

Por metal de transición, se entiende cualquier elemento que tiene un número atómico de 21 a 30; de 39 a 48; y de 72 a 80.

Los metales de transición preferentes son el vanadio y el itrio.

El óxido puede ser un óxido sencillo, de un solo metal de transición, tal como el vanadio, o bien un óxido mixto de dos metales de transición, tales como el vanadio y el itrio, o incluso también un óxido de más de dos metales de transición.

Por tierra rara, se entiende cualquier elemento que tiene un número atómico de 57 a 71 o lantánidos.

Las tierras raras preferentes son el europio, el erbio o el iterbio.

Por «dopado con una tierra rara», se entiende, en general, que dicha tierra rara representa de un 1 % a un 30 % en masa de la masa total del óxido.

En la presente, la notación VO_4 : Eu, por ejemplo, significa que VO_4 está dopado con europio en cualquier proporción.

De la misma manera, la notación YVO_4 : Eu significa que YVO_4está dopado con europio en cualquier proporción.

La utilización de nanopartículas inorgánicas, minerales, de un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel, como material sensible en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o varios compuestos o moléculas objetivo y, más particularmente, de vapores de peróxido, particularmente de peróxido de hidrógeno, presentándose dichas nanopartículas en el sensor en forma de una película delgada sólida de nanopartículas, no se ha mencionado ni sugerido nunca en la técnica anterior.

La utilización de nanopartículas de óxido de vanadio dopado con europio, como material sólido para el almacenamiento óptico de datos, en nanoemisores de luz roja para lámparas, o como material para concentradores solares, se menciona de forma clara, respectivamente, en los documentos [16], [17] y [18]. En estos documentos, las nanopartículas no están asociadas nunca a un dispositivo de transducción a fin de constituir un sensor químico de gas capaz de detectar particularmente vapores de peróxidos.

La utilización que supone el objeto de la invención permite responder a las necesidades y exigencias enumeradas anteriormente.

De forma ventajosa, las nanopartículas son nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, en la que x tiene un valor de 0 a 0,995.

Preferentemente, las nanopartículas se eligen entre las nanopartículas de VO_4Eu, es decir, que x = 0 en la fórmula $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, y las nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4\ Eu_{0,5}$, es decir, que x = 0,5 en la fórmula $Y_xVO_4\ Eu_{1-x}$.

La técnica de sol-gel es una técnica muy conocida por el experto en la técnica y, por lo tanto, no se describirá de manera detallada en la presente.

Se puede recordar sencillamente que esta técnica consiste en una polimerización mineral en solución realizada, en general, en condiciones suaves de temperatura y presión.

Comprende una reacción de hidrólisis de uno o varios precursores de óxido en una fase disolvente para formar funciones, grupos hidróxilos reactivos.

Estas funciones, grupos hidróxilos, reaccionan a continuación por reacciones de condensación para formar puentes “oxo”, es decir, puentes «metal-oxígeno-metal» por eliminación de moléculas de agua o de alcohol.

Así, por ejemplo, en el caso de precursores orgánicos de óxido de un metal o metaloide M, estas reacciones se escriben esquemáticamente:

Hidrólisis: $M\text{-}OR + H_2O \rightarrow M\text{-}OH + R\text{-}OH$

Condensación: $M\text{-}OH + RO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + R\text{-}OH$ $M\text{-}OH + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O$.

Estas reacciones de hidrólisis-condensación dan lugar, primero, a la formación de una solución que se denomina "*sol*" pero que puede ser, según las condiciones en las que se realiza la hidrólisis de los precursores de óxido, bien un sol en el sentido estricto del término (es decir, una solución que incluye especies químicas en forma de coloides), bien una solución que incluye especies químicas en forma de oligómeros o polímeros, después a la formación de un "*gel*" (es decir, una masa viscosa, elástica y que presenta una estructura de líquido congelado) que está constituido por una red polimérica mineral y cuya viscosidad aumenta con el tiempo.

Después de la eliminación de la fase disolvente encerrada en el gel, este último puede someterse a tratamientos complementarios como, por ejemplo, un tratamiento térmico que permita densificarlo.

De forma ventajosa, las nanopartículas particularmente de $Y_xVO_4 : Eu_{1-x}$ pueden tener un tamaño, definido por su dimensión más grande, por ejemplo por su diámetro, de 2 a 100 nm, preferentemente de 10 a 20 nm.

En efecto, las nanopartículas utilizadas de acuerdo con la invención tienen, en general, una forma esférica o casi esférica, esferoidal.

De acuerdo con el primer modo de realización, las nanopartículas se presentan en el sensor en forma de una película delgada sólida de nanopartículas.

De forma ventajosa, dicha película delgada sólida de nanopartículas recubre, al menos en parte, una o las dos caras de un sustrato plano.

La película delgada sólida de nanopartículas tiene un espesor de 2 nanómetros a 1 micrómetro, preferentemente de 100 a 300 nm, por ejemplo 200 nm.

De forma ventajosa, esta película delgada sólida de nanopartículas es una película mesoporosa.

En la presente, se entiende, en general, por «película mesoporosa», una película cuyo tamaño de poro está comprendido entre 2 y 50 nanómetros, conforme a las recomendaciones para la caracterización de sólidos porosos de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [20].

Una mesoporosidad de ese tipo contribuye asimismo de manera importante, incluso decisiva, a la obtención de un sensor que posee las propiedades ventajosas mencionadas particularmente en materia de sensibilidad y selectividad.

De forma ventajosa, la película delgada sólida de nanopartículas puede presentar una superficie específica de 100 m^2/g a 200 m^2/g, medida por BET.

Esta película delgada sólida se puede obtener preferentemente por depósito de una o varias capas de un sol de nanopartículas, preferentemente un sol acuoso sobre al menos una de las caras de un sustrato plano y eliminación de la fase disolvente presente en esta capa o estas capas. Esta película tiene, en general, un espesor en el intervalo mencionado anteriormente después de la eliminación del disolvente.

Esta película se clasifica como película sólida, precisamente porque el disolvente se ha eliminado de la misma total o sustancialmente. El contenido de disolvente de esta película delgada sólida es generalmente inferior a un 1 % en masa, preferentemente es de un 0 % en masa.

Este sol incluye típicamente coloides, nanopartículas, de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, por ejemplo de óxido de vanadio y de itrio dopado con europio que presenta un tamaño, definido por su dimensión más grande, por ejemplo por su diámetro, del orden de 2 nanómetros a 100 nanómetros, preferentemente de 10 a 20 nm.

Este sol, denominado sol coloidal, está preparado, preferentemente, por hidrólisis básica de precursores de óxidos en una fase acuosa.

De forma ventajosa, los precursores se eligen entre las sales metálicas, tales como los nitratos.

Ejemplos de precursores son el nitrato de europio, el ortovanadato de sodio y el nitrato de itrio.

A fin de limitar el crecimiento de las partículas y asegurar su dispersión, se puede añadir a la mezcla de reacción una solución de un dispersante, tal como el citrato de sodio.

La eliminación de los iones en exceso del sol se puede realizar mediante diálisis utilizando, por ejemplo, una membrana semipermeable.

Durante esta etapa de eliminación de los iones en exceso, por ejemplo mediante diálisis, se puede reemplazar asimismo toda o parte del agua por un disolvente orgánico

Este disolvente orgánico se puede elegir, por ejemplo, entre los alcoholes alifáticos de 1 a 6 C, tales como el metanol, el etanol y el isopropanol; el acetonitrilo; el tetrahidrofurano (THF); el tolueno; y sus mezclas.

Cualquiera que sea la vía de síntesis elegida, es decir, la hidrólisis básica de precursor de óxidos en una fase acuosa, u otra, se obtiene un sol estable, transparente e incoloro. La concentración del sol final se ajusta por último por adición o evaporación de disolvente.

El sol coloidal de óxidos obtenido comprende, por lo tanto, un disolvente elegido, en general, entre el agua; los alcoholes alifáticos de 1 a 6 C, tales como el metanol, el etanol y el isopropanol; el acetonitrilo; el tetrahidrofurano (THF); el tolueno; y sus mezclas.

Un sol final que comprende, además del agua, un disolvente orgánico, por ejemplo un sol final que contiene una mezcla de agua y acetonitrilo, preferentemente en proporciones iguales, conserva la estabilidad y todas las propiedades del sol acuoso, tales como las propiedades de fluorescencia, pero presenta la ventaja de permitir la solubilización de peróxidos orgánicos como el TATP.

El sol coloidal presenta de forma ventajosa una concentración de nanopartículas de un 0,1 % a un 10 % en masa, preferentemente de un 0,1 % a un 4 % en masa, más preferentemente de un 2 % a un 4 % en masa.

El depósito de la capa o las capas del sol de óxidos coloidales sobre el sustrato se puede realizar de forma ventajosa mediante una técnica de depósito por vía húmeda.

Esta técnica de depósito por vía húmeda se puede elegir entre una de las técnicas de depósito por vía húmeda siguientes:

- la pulverización (conocida por la terminología inglesa "*spray-coating*") *;*

- el revestimiento centrífugo (conocido por la terminología inglesa "*spin-coating*") *;*

- el revestimiento por goteo (conocida por la terminología inglesa "*drop-coating*") *;*

- el revestimiento por inmersión (conocido por la terminología inglesa "*dip-coating*") *;*

- el revestimiento laminar (conocido por la terminología inglesa "*meniscus-coating*") *;*

- el derramamiento (conocido por la terminología inglesa "*soak-coating*") *;*

- el chorro de tinta (conocido por la denominación inglesa « *inkjet printing* ») *;*

- el revestimiento al rodillo (conocido por la terminología inglesa "*roll to roll process*") *;* o, también,

- el revestimiento a la brocha (conocido por la terminología inglesa "*paint-coating*").

Entre estas técnicas, que son muy conocidas por el experto en la técnica, es preferente la pulverización, el revestimiento centrífugo, el revestimiento por inmersión y el revestimiento por goteo porque son las más convenientes para la realización de una película delgada por depósito de un sol de óxidos coloidales sobre un sustrato.

El revestimiento por inmersión y el revestimiento centrífugo son más preferentes porque estas técnicas permiten obtener películas delgadas homogéneas.

Cualquiera que sea la técnica de depósito utilizada, la fase disolvente, que comprende uno o varios disolventes presentes en la capa o las capas depositadas sobre el sustrato se elimina, preferentemente, por evaporación, pudiéndose hacer esta última naturalmente al aire libre o pudiéndose facilitar, por ejemplo mediante la aplicación de un flujo gaseoso, por calentamiento térmico o radiactivo (UV, IR o microondas) en la medida en que este calentamiento no altere el sustrato que está debajo, o también por medios mecánicos como durante el depósito del sol de óxidos coloidales sobre el sustrato por revestimiento centrífugo.

La película delgada de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, en el que x es tal como se ha definido anteriormente, se puede someter, además, a uno o varios tratamientos elegidos entre:

- una densificación por vía térmica o radiactiva (UV, IR o microondas); o, también,

- un endurecimiento por vía química.

La densificación por vía térmica, que consiste en calentar la película delgada de nanopartículas de óxido a una temperatura elevada, es decir, que puede llegar hasta 900 °C, pero inferior, sin embargo, a la temperatura de deterioro del sustrato, permite consolidar esta película delgada.

El endurecimiento por vía química, que se describe en el documento FR-A-2 703 791 [19], consiste en someter la película delgada de nanopartículas de óxido a un tratamiento alcalino en un medio líquido o gaseoso, típicamente en presencia de moléculas de amoniaco, o un tratamiento ácido.

De forma ventajosa, las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como $Y_xVO_4 : Eu_{1-x}$, se pueden recubrir, revestir, cada una, con una capa delgada de sílice obtenida por vía sol-gel.

Estas nanopartículas son nanopartículas de estructura de núcleo-elemento envolvente (« *core shell* », en inglés) cuyo núcleo está constituido por una nanopartícula de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como $Y_xVO_4 : Eu_{1-x}$, y el elemento envolvente está constituido por una capa delgada de sílice.

Esta capa delgada de sílice presenta, en general, un espesor de 1 a 10 nanómetros.

Un espesor de ese tipo es, en general, suficiente y permitirá, por un lado, aumentar la estabilidad de las partículas en un medio ácido y, por otro lado, insertar grupos orgánicos susceptibles de mejorar los comportamientos del sensor químico de gas, por ejemplo, su sensibilidad, su selectividad y su resistencia a la

humedad ambiente.

Esta capa delgada de sílice se obtiene, preferentemente, por crecimiento en solución de sílice sobre la superficie de las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo sobre la superficie de las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$.

Para ello, se puede añadir, por ejemplo, un precursor de sílice, tal como el TEOS, a un sol, por ejemplo un sol hidroalcohólico que contiene nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo un sol que contiene nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$.

En presencia de un catalizador que puede ser un ácido o una base, una capa delgada de sílice recubre las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$.

Se obtiene así un sol de nanopartículas de núcleo-elemento envolvente («core-shell», en inglés).

Este sol, que incluye típicamente coloides o nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo coloides de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$recubiertos de sílice que presentan un diámetro del orden de 2 nanómetros a 100 nanómetros, preferentemente de 10 a 20 nm, se puede preparar así, preferentemente, por hidrólisis básica de al menos un precursor de óxido de silicio en una fase disolvente que contiene un disolvente orgánico, solo o mezclado con agua, y las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, después del envejecimiento de la solución así obtenida.

En este caso, la capa delgada de sílice se prepara lo más preferentemente por un procedimiento de crecimiento en solución de sílice, que comprende las etapas siguientes:

a) se prepara un sol de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ en un disolvente constituido por un alcohol o una mezcla de alcoholes;

b) se añade al sol preparado en la etapa a) al menos un precursor de sílice y al menos una base fuerte que desempeña la función de catalizador, tal como amoniaco, de manera que el sol presenta un pH al menos igual a 8;

c) se realiza la hidrólisis de dicho al menos un precursor de sílice en el alcohol o la mezcla de alcoholes añadiendo al menos una base fuerte, tal como amoniaco, y que presenta un pH al menos igual a 8, mediante lo cual se forma una capa delgada de sílice sobre las partículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara;

d) se efectúa el envejecimiento de la solución así obtenida para formar un sol alcohólico de nanopartículas de óxido revestidas con una capa delgada de sílice; y eventualmente

e) se elimina la base fuerte del sol alcohólico así formado o se reemplaza por agua todo o parte del alcohol o de los alcoholes presentes en este sol.

Así, el sol de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo el sol de nanopartículas de Y_xVO_4 : Eu_{1-x} recubiertas de sílice. puede ser mas bien un sol alcohólico, un sol hidroalcohólico que un sol acuoso.

La eliminación de la base fuerte del sol obtenido en la etapa d) anterior se puede realizar tratando este último bajo reflujo por un disolvente orgánico, por ejemplo un alcohol o una mezcla de alcoholes.

En cuanto al reemplazo por agua de todo o parte del alcohol o de los alcoholes presentes en el sol obtenido en la etapa d) anterior, el mismo se puede realizar por dilución de este sol mediante una mezcla de agua y de uno o varias alcoholes para obtener un sol hidroalcohólico, luego por concentración del sol hidroalcohólico así obtenido en condiciones que permiten eliminar todo o parte del alcohol o de los alcoholes que incluye.

De forma ventajosa, la capa delgada de sílice se prepara en un medio alcohólico con un contenido controlado de agua y amoniaco.

Como variante, el sol de partículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo el sol de nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ se puede revestir con una capa delgada de sílice preparada por hidrólisis ácida (es decir, que se utiliza un ácido en lugar de la base fuerte, tal como amoniaco) de al menos un precursor de óxido de silicio en solución en una fase disolvente que contiene un disolvente orgánico, solo o mezclado con agua, y cuyo pH está comprendido, preferentemente, entre 0 y 1,

después la mezcla de la solución así obtenida con una solución que contiene agua, un disolvente orgánico, y el envejecimiento de la mezcla resultante.

Cualquiera que sea la vía de hidrólisis seleccionada, el precursor de óxido de silicio se elige, preferentemente, entre los alcóxidos de silicio tetrafuncionales de fórmula $Si(OR)_4$ (tetraalcoxisilanos) en la que R representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y, particularmente, entre el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraetilortosilicato (TEOS).

Sin embargo, se pueden utilizar asimismo otros tipos de precursor de óxido como, por ejemplo:

- alcóxidos tetrafuncionales de fórmula $Si(OR)_4$ en la que R es un grupo distinto de un grupo alquilo, tal como un grupo acetilo;

- alcóxidos de silicio mono-, di- o trifuncionales de fórmula $Si(OR)_{4-x}R'_x$ en la que R es un grupo alquilo de C_1-C_6, mientras que R' es un grupo orgánico o inorgánico, por ejemplo un átomo de cloro, y x es igual a 1, 2 o 3; o también

- silicatos inorgánicos, tales como $SiCl_4$, $SiBr_4$ o $Si_3O_7Na_2$.

El disolvente orgánico es, en sí, preferentemente, un alcohol o una mezcla de alcoholes, en particular, un alcohol alifático o una mezcla de alcoholes alifáticos que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, tales como el metanol, el etanol o el isopropanol.

Sin embargo, se pueden utilizar también otros tipos de disolventes orgánicos como, por ejemplo, fenoles o dioles de fórmula OH-R"-OH en la que R" es un grupo alquileno de C_2-C_{30} o un grupo fenilo.

Por otro lado, el sol de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como Y_xVO_4 : Eu_{1-x}, recubiertas de sílice presenta de forma ventajosa un contenido, concentración másica de nanopartículas de un 0,1 % a un 10 %, preferentemente, de un 0,1 % a un 4 %, y más preferentemente de un 2 % a un 4 % (el contenido es el mismo que para el sol cuyas nanopartículas no están recubiertas de sílice).

El depósito de la capa o de las capas del sol sobre las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, pero revestidas esta vez con sílice, sobre el sustrato, se puede efectuar mediante una técnica de depósito por vía húmeda y, particularmente, mediante una de las técnicas de depósito por vía húmeda ya citadas anteriormente.

Cualquiera que sea la técnica de depósito utilizada, la fase disolvente presente en la capa o las capas depositadas sobre el sustrato se elimina, preferentemente, por evaporación, pudiéndose naturalmente hacer esta última al aire libre o pudiéndose facilitar, por ejemplo mediante la aplicación de un flujo gaseoso, por calentamiento térmico o radiactivo (UV, IR o microondas) en la medida en que este calentamiento no altere el sustrato que está debajo o, también, por medios mecánicos como durante el depósito del sol de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo del sol de nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ recubiertas de sílice sobre el sustrato por revestimiento centrífugo.

De acuerdo con la invención, y como ya se ha indicado anteriormente, la sílice se puede funcionalizar mediante grupos químicos, por ejemplo, grupos químicos susceptibles de mejorar los comportamientos del sensor químico, por ejemplo reforzando su sensibilidad y/o su selectividad frente a ciertos compuestos, tales como los peróxidos, aumentando su reversibilidad y/o su durabilidad, o disminuyendo su sensibilidad a las variaciones higrométricas medioambientales o también mejorando su robustez, su resistencia a la humedad ambiente.

Así, la sensibilidad y la selectividad del sensor químico frente a los compuestos de peróxido se pueden reforzar con una inserción de grupos químicos que presenten una fuerte afinidad para este tipo de compuestos, en cuyo caso esta inserción se realiza, por ejemplo, haciendo reaccionar grupos hidróxilos libres de la sílice con un compuesto de fórmula $X_{(4-x-y-z)}$-$SiR^1_xR^2_yR^3_z$ en la que X es un grupo hidrolizable como un halogenuro, un acetonato, un acrilato o un alcoholato de fórmula OR^4 en la que R^4 es un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, R^1, R^2 y R^3, que pueden ser idénticos o diferentes, son grupos sensibles a los compuestos de peróxidos, por ejemplo del tipo de ftalocianina de metal, siendo x, y, z números enteros que van de 0 a 3, con la condición, sin embargo, de que al menos uno de x, y, z sea diferente de 0 y de que $x + y + z \leq 3$.

La sensibilidad del sensor químico a las variaciones higrométricas medioambientales se puede disminuir, en sí, mediante una inserción de grupos hidrófobos y, particularmente, de grupos alquilos, de grupos aromáticos (por ejemplo, fenilos) o de grupos fluorados como, por ejemplo, cadenas alquílicas que comprenden varios átomos de flúor del tipo $-CH_2-CH_2-(CF_2)_7-CF_3$, en cuyo caso esta inserción se realiza, por ejemplo, haciendo reaccionar grupos hidróxilos libres de la sílice con un compuesto de fórmula $X_{(4-x-y-z)}$-$SiR^1_xR^2_yR^3_z$ en la que X, x, y y z

tienen el mismo significado que anteriormente, pero en la que R^1, R^2y R^3 son grupos hidrófobos.

De forma ventajosa, la funcionalización, la inserción, de la sílice se puede realizar haciendo reaccionar los grupos hidróxilos libres de la sílice con un compuesto de tipo alcoxi (1 a 10 C) silano que presenta al menos un grupo no hidrolizable enlazado al silicio.

Cualesquiera que sean los grupos químicos que se entiende que se insertan en la sílice, la inserción de estos grupos se puede realizar sobre las nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición, tal como Y_xVO_4 : Eu_{1-x}, recubiertas de sílice, lo mismo cuando están en el estado de sol coloidal, antes de que este se deposite sobre el sustrato, que en forma de película delgada sólida (disolvente eliminado), una vez que está constituida sobre el sustrato.

En este último caso, la inserción se efectúa poniendo esta película delgada en contacto con un compuesto que comprende al menos un grupo correspondiente a los que se desea insertar, bien en forma vapor, si los compuestos que se desea insertar son volátiles, bien en forma líquida, si no lo son.

Por ejemplo, se podrá remojar la capa delgada de sílice, constituida sobre las nanopartículas, en una solución alcohólica que contiene la especie a insertar y una base fuerte, tal como amoniaco.

Por otro lado, independientemente de cualquier funcionalización de la sílice, la capa delgada de sílice sobre las nanopartículas se puede someter a uno o varios tratamientos elegidos entre:

- un lavado mediante un disolvente orgánico;

- una densificación por vía térmica o radiactiva (UV, IR o microondas); o, también,

- un endurecimiento por vía química.

La densificación por vía térmica, que consiste en calentar la capa delgada de sílice, a una temperatura elevada, es decir, que puede llegar hasta 900 °C, pero inferior, sin embargo, a la temperatura de deterioro del sustrato, permite consolidar esta capa delgada.

El endurecimiento por vía química, que se describe en el documento FR-A-2 703 791 [19], consiste en someter la capa delgada de sílice a un tratamiento alcalino en un medio líquido o gaseoso, típicamente en presencia de moléculas de amoniaco, o un tratamiento ácido. Permite mejorar, no solamente la resistencia mecánica de esta capa delgada y, en particular, su resistencia a la abrasión y su adhesión sobre el sustrato, sino también los comportamientos de detección del sensor químico.

De acuerdo con la invención, de manera general, el sustrato, lo mismo que el sistema de medición con el que está asociado, se eligen en función de la propiedad física de la película delgada sólida de nanopartículas de óxidos metálicos o de la película delgada de sol, cuyas variaciones inducidas por la presencia de uno o varios compuestos objetivo, particularmente de uno o varios compuestos de tipo peróxido, están destinadas a medición por el sensor químico.

Preferentemente, se miden las variaciones de masa y las variaciones de fluorescencia de esta película delgada.

También, el sensor químico es, preferentemente, un sensor gravimétrico o un sensor óptico de fluorescencia.

A modo de ejemplos de sensores gravimétricos, se pueden citar los sensores de microbalanza de cuarzo, los sensores de ondas superficiales (conocidos por la terminología inglesa “SAW” para "*Surface Acoustic Wave*"), tales como los sensores de ondas de Love y los sensores de ondas de Lamb, y las micropalancas.

Entre los sensores gravimétricos, son preferentes más particularmente los sensores del tipo de microbalanza de cuarzo.

Este tipo de sensor, cuyo principio de funcionamiento ha sido descrito por Sanchez-Pedrono et al. (Anal. Chem. Acta, 182, 1986, página 285, [21]), comprende, esquemáticamente, un sustrato piezoeléctrico (o resonador), en general, un cristal de cuarzo recubierto en sus dos caras por una capa metálica, por ejemplo de oro o de platino, y que está unido a dos electrodos. Al recubrir el material sensible una o las dos caras del sustrato, cualquier variación de masa de este material se traduce en una variación de la frecuencia de vibración del sustrato.

El principio de funcionamiento de los sensores ópticos de fluorescencia ha sido descrito, en sí, por Valeur en Molecular Fluorescence: Principles and Applications, 2002, Ed. WILEY VCH, Nueva York [22]. Este tipo de sensor comprende, en general, un sustrato de vidrio de calidad óptica, una de cuyas caras está recubierta por

una película delgada del material sensible. La intensidad de la fluorescencia emitida por el material sensible se puede medir sobre el conjunto del espectro de emisión de este material. Sin embargo, es preferible efectuar las mediciones de la intensidad de fluorescencia a la longitud de onda de emisión que proporciona los valores de intensidad máximos para la longitud de onda de excitación que da lugar, en sí, a la mejor relación de señal/ruido para la adquisición de las intensidades de fluorescencia.

El sensor químico puede ser asimismo un multisensor, es decir, puede comprender varios sensores elementales que están provistos de materiales sensibles, sustratos y/o sistemas de medición diferentes entre sí.

El multisensor podrá comprender, por ejemplo, varios sensores elementales elegidos entre los sensores gravimétricos y los sensores ópticos de fluorescencia, siendo lo esencial que al menos uno entre estos sensores elementales sea un sensor que comprenda nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel como material sensible; estas nanopartículas se presentan en forma de una película delgada de nanopartículas, por ejemplo de Y_xVO_4:Eu_{1-x} tal como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con la invención, el o los compuestos o moléculas objetivo destinados a su detección por el sensor químico se eligen preferentemente entre los contaminantes atmosféricos, tales como H_2O_2, los explosivos y los precursores de explosivos.

Más preferentemente, el o los compuestos o moléculas objetivo destinados a su detección por el sensor químico se eligen entre los peróxidos.

De forma ventajosa, de acuerdo con la invención, se realiza la detección o la dosificación selectiva de peróxidos frente a compuestos orgánicos volátiles.

De acuerdo con la invención, los peróxidos destinados a su detección por el sensor son, preferentemente, peróxidos en los que al menos uno de los dos átomos de oxígeno del grupo o de uno de los grupos -O-O- que comprenden está enlazado a un átomo de hidrógeno, mediante lo cual este átomo de oxígeno forma un grupo hidróxilo con este átomo de hidrógeno.

Los peróxidos que responden a este criterio son particularmente el peróxido de hidrógeno, los hidroperóxidos como, por ejemplo, el hidroperóxido de *t*-butilo, el hidroperóxido de α-cumilo y/o el hidroperóxido de 1-fenetilo, los peróxidos de cetonas como, por ejemplo, el peróxido de metiletilcetona, el peróxido de acetilacetona, el peróxido de ciclohexanona, el peróxido de acetona (diperóxido de acetona $C_6H_{12}O_4$, triperóxido de acetona -o triperóxido de triacetona- $C_9H_{18}O_6$ y tetraperóxido de acetona $C_{12}H_{24}O_8$), y la diamina de triperóxido de hexametileno, siendo particularmente preferente el peróxido de hidrógeno.

Resulta que la utilización de nanopartículas de Y_xVO_4 : Eu_{1-x}, obtenidas por un procedimiento de sol-gel como material sensible, en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o varios compuestos o moléculas objetivo, tales como peróxidos, presenta numerosas ventajas que se han puesto de manifiesto durante los ensayos realizados con este material, que se exponen particularmente en los ejemplos que siguen.

Estas ventajas son particularmente las siguientes:

- los sensores provistos de dicho material sensible son capaces de detectar específicamente vapores de peróxidos y, en particular, vapores de peróxidos de hidrógeno, con una sensibilidad muy grande puesto que pueden detectar su presencia con concentraciones en el aire del orden de la ppm (parte por millón) e incluso inferiores;

- los sensores provistos de este material sensible se caracterizan en particular por:

• rapidez de respuesta y reproducibilidad de esta respuesta,

• selectividad frente a los compuestos peróxidos,

• estabilidad de sus comportamientos en el tiempo y una vida útil muy satisfactoria,

• estabilidad de sus comportamientos en una amplia gama de higrometría ambiente,

• capacidad para funcionar en modo continuo,

• simplicidad de fabricación unida al hecho de que el procedimiento de sol-gel es un procedimiento sencillo de

poner en práctica,

• coste compatible con una producción de sensores en serie, y

• la posibilidad de miniaturizarlos y, así, de ser transportables y manipulables sencillamente en cualquier tipo de emplazamiento;

- el material está constituido por partículas de tamaño nanométrico, lo que confiere a la película delgada, generalmente mesoporosa, obtenida, una gran superficie de intercambio con la atmósfera gaseosa;

- la interacción tiene lugar directamente entre el compuesto objetivo y el material sensible a partir de la temperatura ambiente;

- la detección puede caracterizarse particularmente por una variación de la intensidad de fluorescencia del material.

- la naturaleza inorgánica del material sensible, constituido por óxidos metálicos, confiere al mismo una robustez muy superior a la de los materiales orgánicos, en particular, una gran estabilidad de comportamientos en el tiempo y bajo irradiación, particularmente a la luz del día, con, por ejemplo, una intensidad de fluorescencia que se conserva para vidas útiles superiores a tres meses, esté el material en forma de un sol o de una película delgada sólida;

- el material sensible, en particular, cuando se trata de compuestos del tipo Y_xVO_4 : Eu_{1-x} posee de forma ventajosa propiedades de fluorescencia cuando se somete a radiación ultravioleta. Esta característica permite la utilización de este material en un sensor óptico para la detección de peróxidos y, en particular, vapores de peróxido de hidrógeno, por extinción de la fluorescencia.

En efecto, estos compuestos se caracterizan por una disminución extremadamente rápida de su intensidad de fluorescencia en presencia de peróxidos en forma de vapores.

La disminución de la intensidad de fluorescencia en presencia de peróxido se debe a la interacción heterogénea entre los vapores del analito, tal como el peróxido, y el material sensible que inhibe la transferencia de energía desde el óxido de metal de transición, tal como un vanadato, hacia la tierra rara, tal como el europio, responsable de la fluorescencia.

Un sensor de ese tipo es entonces muy sensible, selectivo particularmente frente a los compuestos orgánicos volátiles (como los alcoholes, las cetonas, los compuestos aromáticos cíclicos o los hidrocarburos) y proporciona una respuesta rápida, fiable y reproducible.

Se precisa que por «selectivo frente a los compuestos orgánicos volátiles» se entiende, en general, que el sensor permite detectar selectivamente los peróxidos en un gas que comprende también compuestos orgánicos volátiles. Esta selectividad se muestra en el ejemplo 7, a continuación.

Por último, la emisión de fluorescencia del europio hacia 617 nm proporciona una respuesta visual que favorece la interpretación de la detección.

La invención se refiere, además, a un sensor químico que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel, como material sensible.

En este sensor químico, que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel, como material sensible; las nanopartículas se presentan en el sensor en forma de una película delgada sólida de nanopartículas.

Dicho sensor puede ser un sensor gravimétrico, preferentemente un sensor de microbalanza de cuarzo o un sensor de fluorescencia.

El sensor está destinado preferentemente a detectar el peróxido de hidrógeno.

Los sensores de acuerdo con la invención encuentran su aplicación para la detección de explosivos primarios o artesanales o de precursores de explosivos, sea con vistas a asegurar la seguridad de lugares públicos (aeropuertos, líneas de metro, estaciones de transporte), a controlar la legalidad de las mercancías en circulación en un territorio, a luchar contra el terrorismo o, también, a descontaminar emplazamientos industriales. Son asimismo útiles para la protección del entorno, en particular para el control y la supervisión de la contaminación atmosférica y de la calidad de ambientes más o menos confinados, así como para la supervisión con fines de seguridad de emplazamientos industriales que fabrican, almacenan o manipulan

compuestos de peróxido.

Otras características y ventajas de la invención serán más evidentes con la lectura del complemento de la descripción que sigue, que se refiere a los ejemplos que ilustran la preparación de soles de nanopartículas de $EuVO_4$ y de $Y_{0,5}VO_4$: $Eu_{0,5}$, la preparación de una película delgada de nanopartículas de $EuVO_4$, la utilización, para la detección de vapores de peróxido de hidrógeno, de sensores de fluorescencia que comprenden esta película delgada sólida, y la demostración de la selectividad, la sensibilidad y la estabilidad en el tiempo de estos sensores.

Por supuesto, los ejemplos que siguen no se proporcionan más que a título de ilustración del objeto de la invención y no constituyen, en ningún caso, una limitación de este objeto.

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es un gráfico que muestra espectros de emisión de fluorescencia, realizados en el ejemplo 5, que representan la evolución de la emisión de fluorescencia en función de la longitud de onda como se observa para soluciones coloidales de nanopartículas de $EuVO_4$ que no contienen peróxido de hidrógeno (curva A) o cantidades variables de H_2O_2 de 6, 12, 24, 36, 48, 60, 120, 241, 362, 1508 ppmv (curvas B, C, D, E, F, G, H, I, J, K).

En el eje de abscisas se traza la longitud de onda de emisión de las soluciones (en nm) y en el eje de ordenadas se traza la intensidad de fluorescencia (en unidades arbitrarias).

- La figura 2 representa los espectros de absorción (figura 2A) y de emisión (figura 2B) de una película delgada sólida constituida por nanopartículas de $EuVO_4$.

En el eje de abscisas se traza la longitud de onda de absorción (figura 2A) o de emisión (figura 2B) de la película delgada (en nm) y en el eje de ordenadas se traza la transmisión (en %) o la intensidad de fluorescencia (en unidades arbitrarias) (ejemplo 6).

- La figura 3 representa una vista esquemática, en corte vertical, del dispositivo utilizado para los ensayos de detección de vapores de H_2O_2. Este montaje permite someter el sensor óptico a una atmósfera saturada de peróxido.

- La figura 4 representa la evolución de la intensidad de fluorescencia a 617 nm, después de una excitación a 270 nm, tal como se observa para un sensor óptico que comprende una película delgada sólida constituida por nanopartículas de $EuVO_4$, cuando este sensor se expone sucesivamente al aire ambiente y luego a vapores de peróxido de hidrógeno.

En el eje de abscisas se traza el tiempo (en segundos) y en el eje de ordenadas se traza la intensidad de fluorescencia a 617 nm (en unidades arbitrarias).

- La figura 5 representa la evolución de la intensidad de fluorescencia a 617 nm, después de una excitación a 270 nm, tal como se observa para un sensor óptico que comprende una película delgada sólida constituida por nanopartículas de $EuVO_4$ cuando este sensor se expone al aire ambiente o a vapores de compuestos orgánicos volátiles, es decir, vapores de etanol, de acetona y de tolueno.

- La figura 6 representa la evolución de la intensidad de fluorescencia a 617 nm, después de una excitación a 270 nm, tal como se observa para un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de $EuVO_4$ cuando este sensor se expone sucesivamente al aire ambiente, a vapores de etanol y luego a vapores de peróxido de hidrógeno.

En el eje de abscisas se traza el tiempo (en segundos) y en el eje de ordenadas se traza la intensidad de fluorescencia a 617 nm (en unidades arbitrarias).

Exposición detallada de modos de realización particulares

EJEMPLOS

Ejemplo 1.

En este ejemplo, se prepara un sol acuoso de nanopartículas de $EuVO_4$ (x = 0 en la fórmula indicada anteriormente).

Se preparan en primer lugar las soluciones acuosas que contienen los precursores de óxidos, es decir, por un lado, una solución de nitrato de europio y, por otro lado, una solución de ortovanadato de sodio; luego, estas

soluciones se mezclan a 60 °C.

La solución de nitrato de europio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara por disolución de 1,71 g de $Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O en 40 ml de agua.

La solución de ortovanadato de sodio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara a partir de 0,55 g de Na_3VO_4 que se vierten en 30 ml de agua. El pH de la solución de Na_3VO_4 se controla y ajusta, si es necesario, a un valor comprendido entre 12,3 y 12,8 por adición de hidróxido de sodio.

La solución de nitrato de europio se introduce en un matraz de Bicol cubierto por un refrigerante y una redoma de adición.

La solución de ortovanadato de sodio se coloca en esta redoma de adición y se añade gota a gota al contenido del matraz de Bicol, en agitación magnética. Después de la adición de toda la solución de ortovanadato, el sol obtenido se deja en agitación durante 30 minutos a 60 °C, en los que se desarrolla la reacción entre el nitrato de europio y el ortovanadato de sodio.

Después de este tiempo de reacción, el sol obtenido se vuelve a llevar a temperatura ambiente y luego se diluye 20 veces.

Entonces, este sol diluido se deja 30 minutos en un baño por ultrasonidos a fin de asegurar una buena dispersión de las partículas en una fase acuosa.

Luego, el sol diluido se somete a una operación de diálisis con el agua desionizada a fin de eliminar las sales.

El agua se renueva dos veces al día durante tres días.

Se obtiene finalmente un sol acuoso de nanopartículas de $EuVO_4$a pH 6 aproximadamente, con un contenido másico inorgánico (es decir, de $EuVO_4$) de un 0,4 % aproximadamente, que se puede filtrar eventualmente antes de su utilización.

<u>Ejemplo 2.</u>

En este ejemplo, se prepara un sol acuoso de nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$ en presencia de citrato de sodio.

Se preparan en primer lugar las soluciones acuosas que contienen los precursores de óxidos, es decir, una solución de nitrato de europio, una solución de ortovanadato de sodio y una solución de nitrato de itrio, luego estas soluciones de precursores se mezclan con una solución de citrato de sodio a 60 °C.

La solución de nitrato de europio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara por disolución de 0,86 g de $Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O en 20 ml de agua.

La solución de ortovanadato de sodio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara a partir de 0,55 g de Na_3VO_4 que se vierten en 30 ml de agua. El pH de la solución de Na_3VO_4 se controla y ajusta, si es necesario, a un valor comprendido entre 12,3 y 12,8 por adición de hidróxido de sodio.

La solución de nitrato de itrio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara a partir de 0,77 g de $Y(NO_3)_3$, 6 H_2O y de 20 ml de agua.

La solución de citrato de sodio, cuya concentración es 0,1 M, se obtiene por disolución de 0,88 g de $C_6H_5Na_3O_7$, 2 H_2O en 30 ml de agua.

Las soluciones de nitrato de europio y de nitrato de itrio se mezclan y se introducen en un matraz de Bicol cubierto por un refrigerante y una redoma de adición.

La solución de citrato de sodio se coloca en esta redoma de adición y se añade a continuación gota a gota al contenido del matraz de Bicol, en agitación magnética.

Se forma entonces un precipitado blanco de citrato de lantánido.

La solución de ortovanadato de sodio se coloca en la redoma de adición.

El precipitado blanco de citrato de lantánido se disuelve completamente a continuación por adición gota a gota de la solución de ortovanadato de sodio al contenido del Bicol, en agitación magnética.

Después de la adición completa de los diferentes reactivos, el sol se deja en agitación a 60 °C durante 30

minutos, en los que se desarrolla la reacción entre el nitrato de europio, el ortovanadato de sodio y el nitrato de itrio.

Después de este tiempo de reacción, el sol obtenido se vuelve a llevar a temperatura ambiente y luego se somete a una operación de diálisis con el agua desionizada durante tres días, renovándose el agua dos veces al día a fin de eliminar las sales y el exceso de citrato de sodio.

Se obtiene entonces un sol acuoso estable, transparente e incoloro de nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4$: $Eu_{0,5}$ a pH 7,5 aproximadamente, con un contenido másico inorgánico ($Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$) de un 0,5 % aproximadamente.

Ejemplo 3.

En este ejemplo, se prepara un sol hidroorgánico de nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$.

El sol acuoso de nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$ del ejemplo 2 se coloca en una membrana semipermeable y luego se somete a una operación de diálisis con una solución que contiene una mezcla de agua y acetonitrilo en proporciones iguales.

El sol final conserva la estabilidad, lo mismo que las propiedades de fluorescencia del sol acuoso, pero permite la solubilización de peróxidos orgánicos como el TATP, por ejemplo.

Ejemplo 4.

En este ejemplo, se prepara una película delgada constituida por nanopartículas de $EuVO_4$.

A fin de realizar una película delgada de $EuVO_4$ a partir del sol del ejemplo 1, es necesario efectuar una transferencia de partículas en un disolvente orgánico.

El disolvente utilizado usualmente para la disposición de capas delgadas es el etanol, o una mezcla de etanol y agua.

El sol del ejemplo 1 se somete, por lo tanto, a una operación de diálisis con una mezcla compuesta por un 90 % de etanol absoluto y por un 10 % de agua desionizada durante 24 horas, mediante lo cual se obtiene un sol hidroalcohólico.

Las dos caras de un sustrato constituido por una lámina de vidrio, del tipo de lámina de microscopio, se revisten por inmersión del sustrato en el sol hidroalcohólico obtenido anteriormente a una velocidad de 15 $cm.min^{-1}$ o por revestimiento centrífugo a una velocidad de 800 $tr.min^{-1}$.

Se realiza un secado durante 5 minutos al aire libre a fin de eliminar los disolventes de la capa formada.

Ejemplo 5.

En este ejemplo, se estudia el efecto que tienen las soluciones de H_2O_2que presentan diversas concentraciones sobre el espectro de emisión de una solución coloidal de $EuVO_4$.

Para observar el efecto de una solución de H_2O_2 sobre el espectro de emisión de una solución coloidal de $EuVO_4$, se preparan cubetas de cuarzo que contienen un volumen de líquido constante de 2,9 ml.

Contienen 1,5 ml de solución coloidal, una cantidad variable de peróxido de hidrógeno, es decir, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 120, 241, 362 y 1508 ppmv de H_2O_2, y se completan con agua.

Una cubeta contiene solamente 1,5 ml de solución coloidal sin peróxido de hidrógeno.

Los espectros de emisión de las soluciones: se adquieren mediante un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P®.

La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm. La abertura de las ranuras de entrada de los monocromadores es ajustable (de 1 a 5 nm). Se elige en función de la intensidad de emisión de las soluciones a fin de obtener una señal suficiente, sin saturar el sensor. Las cubetas de cuarzo están situadas en el portamuestras del espectrofluorímetro.

Los espectros de emisión obtenidos se presentan en la figura 1.

La figura 1 pone claramente de manifiesto la afinidad entre el material sensible y el agua oxigenada en solución.

Ejemplo 6.

En este ejemplo, se realizan los espectros de absorción (figura 2A) y de emisión (figura 2B) de una película delgada sólida constituida por nanopartículas de $EuVO_4$, tal como la preparada en el ejemplo 4.

Los protocolos de adquisición de los espectros de absorción y de emisión se presentan a continuación.

Espectros de absorción de las películas: se adquieren mediante un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 900®.

Se utiliza un barrido estándar con una trasmisión de entre 800 y 200 nm, con un intervalo entre los datos de 1 nm. El blanco se realiza al aire.

Espectros de emisión de las películas: se adquieren mediante un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P®.

La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm. La abertura de las ranuras de entrada de los monocromadores es ajustable (de 1 a 5 nm). Se elige en función de la intensidad de emisión de las películas a fin de obtener una señal suficiente, sin saturar el sensor. El sustrato de cuarzo sobre el que se dispone la película está situado en la cámara de medición con un ángulo de inclinación de 45° con respecto al haz incidente de excitación.

Los espectros de absorción y de emisión se presentan, respectivamente, en las figuras 2A y 2B.

Cabe destacar que estos espectros se refieren al $EuVO_4$ pero que los espectros son similares cualquiera que sea el contenido de Eu.

Ejemplo 7.

En este ejemplo, se efectúa la detección de vapores de peróxido de hidrógeno con la ayuda de un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de $EuVO_4$.

Se utiliza un espectrofluorímetro en modo «cinético», que permite medir la intensidad de fluorescencia a una longitud de onda dada, denominada longitud de onda de medición, con una longitud de onda de excitación dada, en función del tiempo.

La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm, mientras que la longitud de onda de medición es de 617 nm.

Como se representa en la figura 3, un sustrato de vidrio (31), sobre el que se ha depositado previamente una película de $EuVO_4$ (32) como se ha descrito en el ejemplo 4, se introduce en una cubeta de cuarzo (33), que está situada, a su vez, en el portamuestras del espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon FluoroMax®).

Todas las mediciones se efectúan a temperatura ambiente y siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

Se empieza con la medición de la cinética a fin de verificar la estabilidad de la intensidad de fluorescencia de la película en ausencia de vapores de agua oxigenada.

Después de 30 minutos de exposición a los UV, la cubeta de cuarzo está saturada de vapores de H_2O_2 vertiendo 0,5 ml de una solución acuosa de H_2O_2 a un 17,5 % de volumen en el fondo de la misma, sin que la solución de H_2O_2 (34) entre en contacto con la película, como se ilustra en la figura 3.

La cubeta se cierra rápidamente a continuación con la ayuda de Parafilm® (35) a fin de continuar con la medición de la cinética.

Se mide entonces la disminución de la fluorescencia a 617 nm debido a la interacción entre la película de $EuVO_4$ y los vapores de H_2O_2 .

La figura 4 representa la intensidad de fluorescencia en ausencia, y luego en presencia, de vapores de agua oxigenada. Durante los 1800 primeros segundos, la película de $EuVO_4$ no está expuesta a H_2O_2 a fin de verificar la estabilidad de la intensidad de fluorescencia de la película.

Después de 1800 segundos (tiempo t1 en la figura 4), la solución de agua oxigenada se introduce en la cubeta (flecha F1 en la figura 4), que se vuelve a cerrar inmediatamente. La intensidad de fluorescencia disminuye entonces considerablemente.

Ejemplo 8.

En este ejemplo, se pone de manifiesto la selectividad de un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de $EuVO_4$frente a los peróxidos.

Se utiliza un espectrofluorímetro en modo «cinético», que permite medir la intensidad de fluorescencia a una longitud de onda dada, denominada longitud de onda de medición, con una longitud de onda de excitación dada, en función del tiempo.

La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm, mientras que la longitud de onda de medición es de 617 nm.

Un sustrato de vidrio, sobre el que se ha depositado previamente una película de $EuVO_4$ como se ha descrito en el ejemplo 4, se introduce en una cubeta de cuarzo, que está situada, a su vez, en el portamuestras del espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon FluoroMax®).

Todas las mediciones se efectúan a temperatura ambiente y siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

Se empieza con la medición de la cinética a fin de verificar la estabilidad de la intensidad de fluorescencia de la película.

Después de 10 minutos, la cubeta de cuarzo está saturada de vapores de un disolvente orgánico, vertiendo 0,5 ml del disolvente en el fondo de la cubeta de cuarzo sin que el disolvente entre en contacto con la película, como en el ejemplo 7.

La cubeta se cierra rápidamente a continuación con la ayuda de Parafilm® y se continúa con la medición de la cinética. La evolución de la fluorescencia a 617 nm de la película de $EuVO_4$ se mide, por lo tanto, en presencia de una atmósfera saturada por los vapores del disolvente.

Se efectúan tres ensayos, cada vez con un disolvente diferente, es decir, etanol, acetona y, luego, tolueno.

Sea I_0 la intensidad de fluorescencia a 617 nm de la película de $EuVO_4$en el tiempo t_0 e I la intensidad de fluorescencia de la misma película a 617 nm en el tiempo t.

La figura 5 representa la evolución de I/I_0 en función del tiempo en segundos, en presencia de un disolvente (etanol, acetona o tolueno) en el fondo de la cubeta o cuando el sensor está expuesto sencillamente al aire ambiente antes de la adición de cualquier compuesto interferente.

Las mediciones en presencia de diferentes disolventes y al aire ambiente se han efectuado separadamente, pero se dan a conocer en el mismo gráfico para facilitar la comparación.

La relación I/I_0 se mantiene, de modo global, constante. El sensor es, por lo tanto, selectivo frente a los peróxidos y los disolventes no crean ninguna interferencia.

Ejemplo 9.

En este ejemplo, un sustrato de vidrio, sobre el que se ha depositado previamente una película de $EuVO_4$ como se ha descrito en el ejemplo 4, se introduce en una cubeta de cuarzo, que está situada, a su vez, en el portamuestras del espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon FluoroMax®).

Todas las mediciones se efectúan a temperatura ambiente y siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

La película se expone en primer lugar al aire ambiente, hasta un tiempo t2 (300 s) en el que el etanol se introduce en la cubeta (flecha F2 de la figura 6).

Después de la exposición del sensor a los vapores de etanol durante 1800 segundos, algunas gotas de peróxido de hidrógeno se introducen (flecha F3 de la figura 6) en la cubeta en el tiempo t3 (2100 s), siempre sin que la película entre en contacto con el líquido.

Se continúa con la medición de la intensidad de fluorescencia de la película de $EuVO_4$ y sus variaciones se dan a conocer en la figura 6.

Esta figura representa, por lo tanto, la evolución de la relación I/I_0 en función del tiempo cuando la película está colocada en la cubeta vacía durante 300 segundos, en presencia de etanol durante 1800 segundos, luego en presencia de peróxido de hidrógeno durante 2100 segundos.

La figura 6 muestra que la intensidad de fluorescencia disminuye después de la exposición al peróxido de hidrógeno. Esto indica que el sensor ofrece una sensibilidad buena y una especificidad muy grande con respecto a los peróxidos, a pesar de la presencia de disolventes orgánicos.

Ejemplo 10.

En este ejemplo, se pone de manifiesto la estabilidad en el tiempo de los comportamientos de un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de $EuVO_4$.

En este ejemplo, se utiliza un sensor idéntico al de los ejemplos 4 y 7 a 9.

El día de su realización, el sensor se expone a vapores de peróxido de hidrógeno, en atmósfera saturada en la cubeta de medición, durante 10 minutos.

Se anota entonces I_0, el valor de la intensidad de fluorescencia. Este sensor se almacena a continuación durante 100 días al aire ambiente y a la luz del día. Se efectúa entonces una nueva medición bajo la exposición de vapores saturados de peróxido de hidrógeno durante 5 minutos. Se mide entonces la intensidad de fluorescencia.

Al ser idénticos los valores I_0 e I_{100} , del orden de $(1,3 \pm 0,1).10^7$, se puede concluir que los comportamientos de fluorescencia del sensor son estables durante largos períodos de tiempo, superiores a 3 meses en este caso, y sin tomar precauciones particulares en cuanto a las condiciones de conservación de este sensor, contrariamente a los materiales orgánicos usuales. La intensidad de fluorescencia a 617 nm de una película de $EuVO_4$ excitada a 270 nm se conserva, por lo tanto, a pesar de un almacenamiento al aire y a la luz del día. El material tiene, por lo tanto, una vida útil superior a tres meses bajo la exposición a la luz del día.

Referencias

[1] S. Yao, S. Yuang, J, Xu, Y. Wang, J. Luo, S. Hu, Applied Clay Science, 33, 35, 2006

[2]

(a) J.G. Hong, J. Maguhn, D. Freitag, A. Kettrup, Fresenius J. Anal. Chem., 361, 124, 1998

(b) R. Schulte-Ladbeck, P. Kolla, U. Karst, Analyst, 127, 1352, 2002

[3] D. Lu, A. Cagan, R Minoz, T. Tangkuaram, J. Wang, Analyst, 131, 1279, 2006

[4] F. Bohrer, C. Colesniuc, J. Park, I. Schuller, A. Kummel, W. Trogler, Journal of American Chemical Society, 130, 3712, 2008

[5] C. Guzman, G. Orozco, Y. Verde, S. Jimenez, L.A. Godinez, E. Juaristi, E. Bustos, Electrochimica Acta, 54, 1728, 2009

[6] D. Laine, C. Roske, F. Cheng, Anal. Chim. Acta, 608, 56, 2008

[7] R. Munoz, D. Lu, A. Cagan, J. Wang, Analyst, 132, 560, 2007

[8] A. Mills, P. Grosshans, E. Snadden, Sensors and Actuators B, 136, 458, 2009

[9] A. Apblett, B. Kiran., S. Malka, N. Materer, A. Piquette, Ceram Trans, 172, 29, 2005

[10] J. Sanchez, W. Trogler, Journal of Material Chemistry, 18, 5134, 2008

[11] M. Germain, M. Knapp, Inorganic Chemistry, 47, 9748, 2008

[12] S. Malashikhin, N. Finney, Journal of the American Society, 130, 12846, 2008

[13] X. Shu, Y. Chen, H. Yuang, S. Gao, D. Xiao, Anal. Chem., 79(10), 3695, 2007

[14] D. Casanova, C. Bouzigues, T.L. Nguyên, R.O. Ramodiharilafy, L. Bouzhir-Sima, T. Gacoin., J.P. Boilot, P.L. Tharaux, A. Alexandrou, Nature Nanotechnology, 4, 581, 2009

[15] P. Belleville, C R. Chimie, 13, 97, 2010

[16] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, Journal of Material Chemistry, 17, 758, 2007

[17] M. Yu, J. Lin, F. Fang, Chemistry of Materials, 17, 1783, 2005

[18] Q. Zhou, L. Zhang, H. Fan, L. Wu, Y. Lv, Sensors and Actuators B, 144, 192, 2010

[19] FR-A-2 703 791

[20] Rouquérol et al., Pure & Applied Chemistry, 66(8), 1994, páginas 1739-1758

[21] Sanchez-Pedrono, Anal. Chem. Acta, 182, 285, 1986

[22] B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Ed. WILEY VCH, Nueva York, 2002.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel, como material sensible en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o varios compuestos o moléculas objetivo; en la que las nanopartículas se presentan en el sensor en forma de una película delgada sólida de nanopartículas, preferentemente mesoporosa, estando dicha película delgada caracterizada por un espesor de 2 nanómetros a 1 micrómetro; preferentemente de 100 nm a 300 nm, por ejemplo 200 nm.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la película delgada se prepara directamente por vía húmeda mediante depósito de un sol, particularmente acuoso, que es el sol en el que se han sintetizado las nanopartículas.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la película delgada sólida de nanopartículas recubre, al menos en parte, una o las dos caras de un sustrato plano.

4. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película delgada sólida de nanopartículas presenta una superficie específica de 100 m^2/g a 200 m^2/g, medida por BET.

5. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las nanopartículas son nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, en la que x tiene un valor de 0 a 0,995; preferentemente, las nanopartículas se eligen entre las nanopartículas de $EuVO_4$ y las nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$.

6. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las nanopartículas tienen un tamaño, por ejemplo un diámetro, de 2 a 100 nm, preferentemente de 10 a 20 nm.

7. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara están recubiertas, cada una, por una capa delgada de sílice obtenida por vía sol-gel; preferentemente, la capa delgada de sílice presenta un espesor de 1 a 10 nanómetros.

8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la sílice está funcionalizada por grupos químicos.

9. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sensor es un sensor gravimétrico, preferentemente un sensor de microbalanza de cuarzo; o un sensor óptico de fluorescencia.

10. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sensor es un multisensor que comprende varios sensores elementales elegidos entre los sensores ópticos de fluorescencia y los sensores gravimétricos, siendo al menos uno de entre dichos sensores elementales un sensor que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel como material sensible.

11. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el o los compuestos o moléculas objetivo se eligen entre los contaminantes atmosféricos, los explosivos y los precursores de explosivos; preferentemente, el o los compuestos o moléculas objetivo se eligen entre los peróxidos; más preferentemente, el o los compuestos o moléculas objetivo se eligen entre el peróxido de hidrógeno, los hidroperóxidos y los peróxidos de cetonas como el triperóxido de triacetona y la diamina de triperóxido de hexametileno.

12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 11, en la que se realiza la detección o la dosificación selectiva de peróxidos frente a compuestos orgánicos volátiles.

13. Sensor químico que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento de sol-gel, como material sensible; en el que las nanopartículas se presentan en el sensor en forma de una película delgada sólida de nanopartículas, estando dicha película delgada caracterizada por un espesor de 2 nanómetros a 1 micrómetro.

14. Sensor de acuerdo con la reivindicación 13, que es un sensor gravimétrico, preferentemente un sensor de microbalanza de cuarzo; o un sensor de fluorescencia.

15. Sensor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, que está destinado a detectar peróxido de hidrógeno.

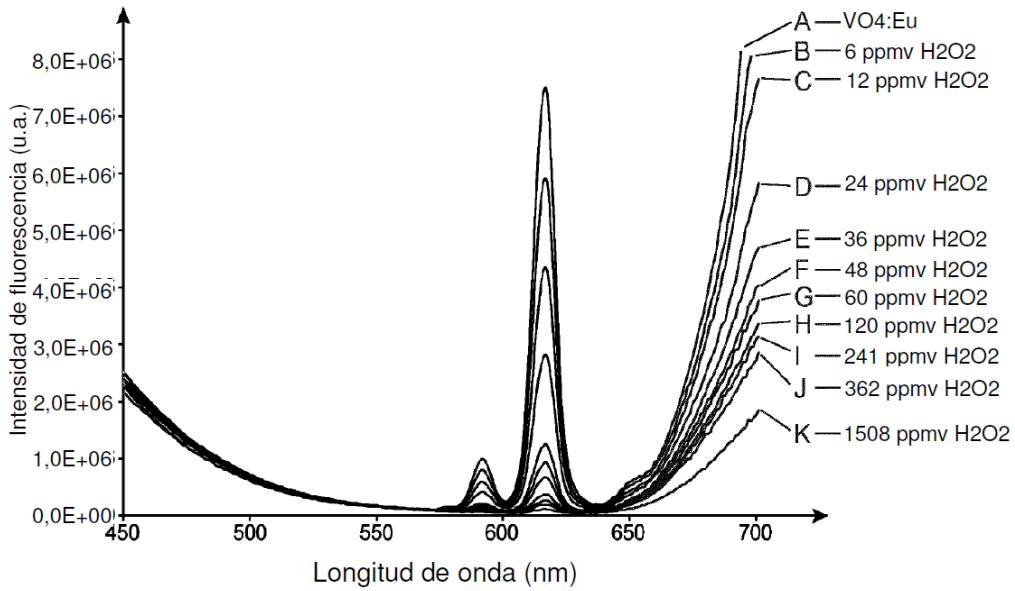
Intensidad de fluorescencia (u.a.)
8,0E+06
7,0E+06
6,0E+06
5,0E+06
4,0E+06
3,0E+06
2,0E+06
1,0E+06
0,0E+00
450
500
550
600
650
700
Longitud de onda (nm)
A — VO4:Eu
B — 6 ppmv H2O2
C — 12 ppmv H2O2
D — 24 ppmv H2O2
E — 36 ppmv H2O2
F — 48 ppmv H2O2
G — 60 ppmv H2O2
H — 120 ppmv H2O2
I — 241 ppmv H2O2
J — 362 ppmv H2O2
K — 1508 ppmv H2O2

FIG.1

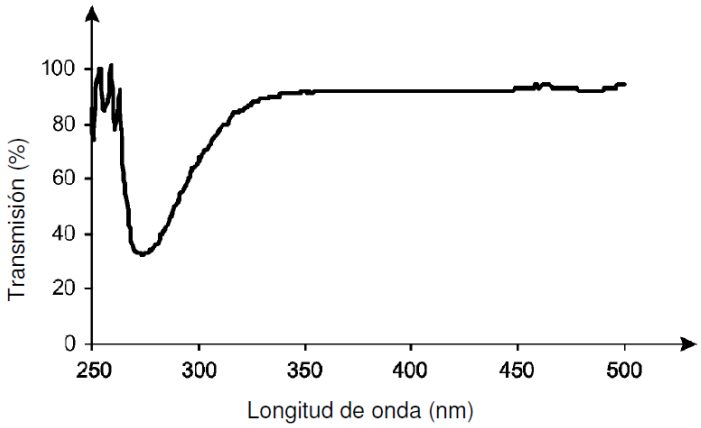
Transmisión (%)
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
Longitud de onda (nm)

FIG.2A

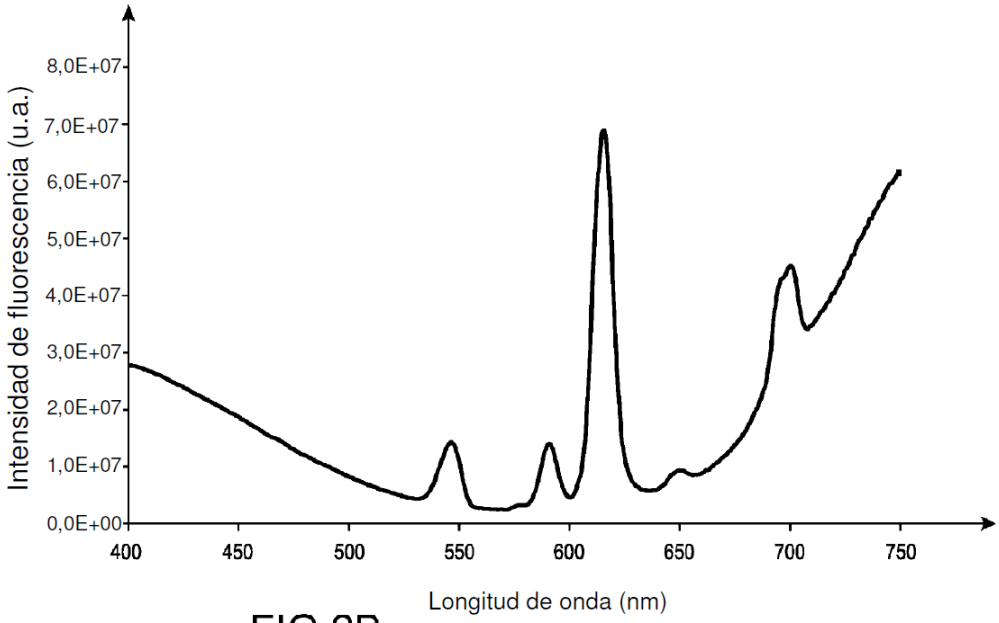

FIG.2B

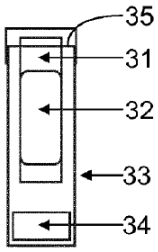

FIG.3

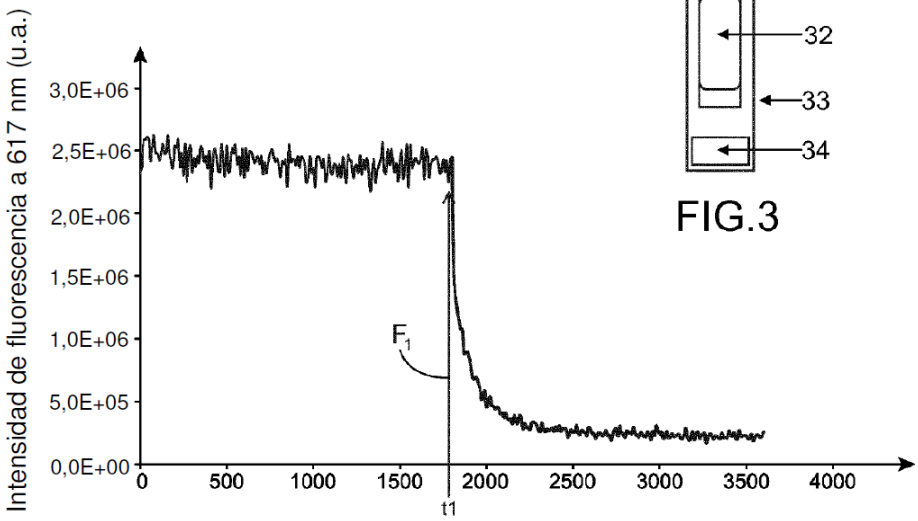

FIG.4

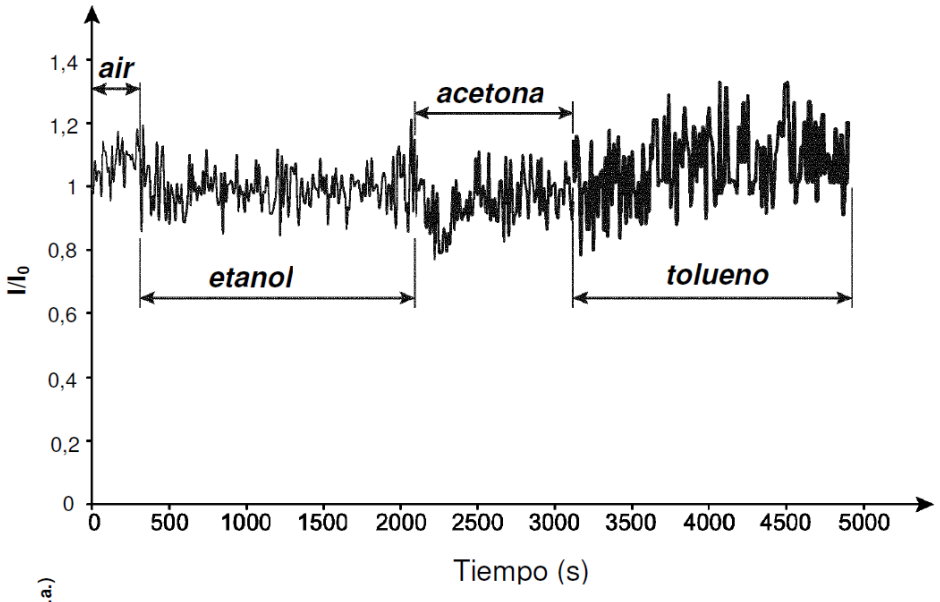
air
acetona
etanol
tolueno
I/I0
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
Tiempo (s)

FIG.5

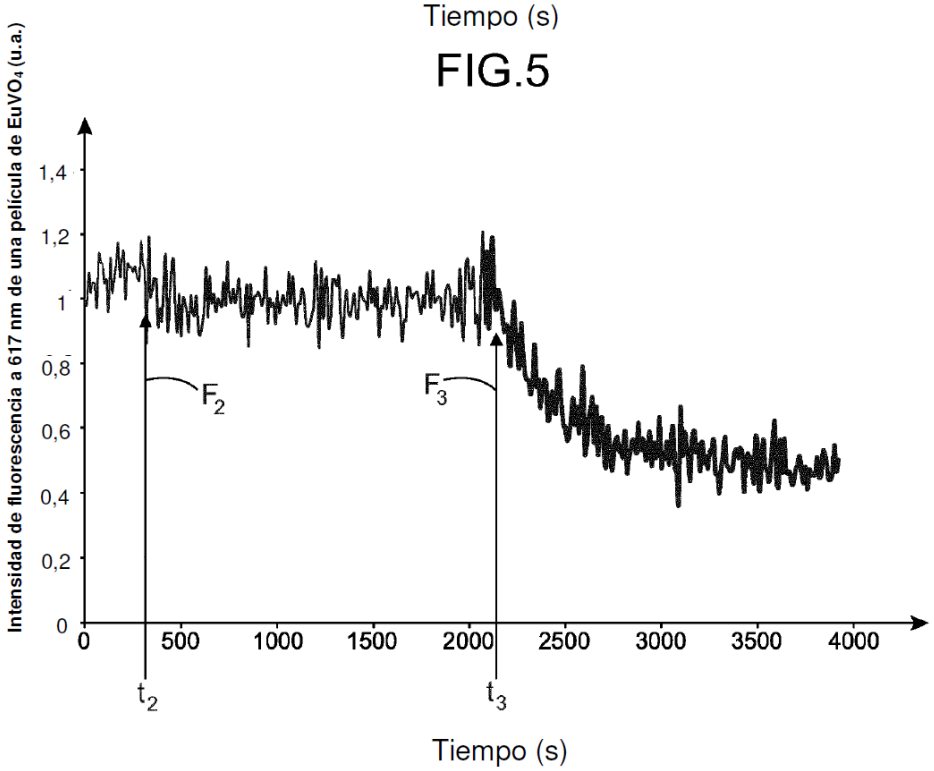
Intensidad de fluorescencia a 617 nm de una película de EuVO4 (u.a.)
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
F2
F3
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
t2
t3
Tiempo (s)

FIG.6