

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 837**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/00** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2007 PCT/US2007/021928**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2008 WO08045568**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2007 E 07852744 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2080007**

54 Título: **Material compuesto sensible a hidrógeno, sensor de gas hidrógeno, y sensor para detector hidrógeno u otros gases con resistencia inicial mejorada**

30 Prioridad:

**12.10.2006 US 851220 P**

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

**22.01.2018**

73 Titular/es:

**NEXTECH MATERIALS, LTD (100.0%)  
404 ENTERPRISE DRIVE  
LEWIS CENTER, OH 43035, US**

72 Inventor/es:

**HOLT, CHRISTOPHER T.;  
CUMMINGS, STEPHEN R.;  
SWARTZ, SCOTT L. y  
THURN, LORA B.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 650 837 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

Material compuesto sensible a hidrógeno, sensor de gas hidrógeno, y sensor para detector hidrógeno u otros gases con resistencia inicial mejorada.

5

## REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

No aplicable

## 10 DECLARACIÓN SOBRE LA INVESTIGACIÓN PATROCINADA FEDERALMENTE

No aplicable

## REFERENCIA A APÉNDICE DE MICROFICHAS

15

No aplicable

El documento EP 1111703 describe una celda de combustible que tiene un sensor de gas que emplea electrodos y un electrolito que es de óxido de circonio, óxido de cerio u óxido de hafnio, siendo preferido circonio dopado con itrio o calcio (resumen y párrafo [0009]). El documento EP 1111703 [D2] no dice nada con respecto a las composiciones a base de óxido de cerio reivindicadas.

20

Trinchi, et al., "Investigation of sol-gel prepared CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films for oxygen gas sensing" *Sensors and Actuators B* **2003**, 95, 145-150 indican el rendimiento de gas de detección de oxígeno por películas semiconductoras. Trinchi, et al., requieren TiO<sub>2</sub> en las películas semiconductoras descritas, y no indican nada con respecto a las composiciones a base de óxido de cerio reivindicadas, que funcionan sin TiO<sub>2</sub>.

25

Zhang, et al., "Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> ceramics" *Solid State Ionics* **2004**, 168, 187-195 indican mejoras en la densificación y propiedades eléctricas de cerámica de Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> fabricada en un proceso que requiere uno de MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y particularmente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando está en presencia de impurezas de SiO<sub>2</sub>. Zhang, et al. no indican nada acerca de la composición a base de óxido de cerio reivindicada, que funciona sin MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, por no mencionar las impurezas de SiO<sub>2</sub>.

30

A medida que evoluciona la infraestructura de combustible de hidrógeno, las celdas de combustible se usarán para proporcionar energía a automóviles y hogares y los sistemas de producción de hidrógeno distribuido (es decir, estaciones de servicio de hidrógeno) serán comunes. La implementación segura del hidrógeno como nuestro combustible del futuro será fundamental para la aceptación comercial de la tecnología de celda de combustible. Los sensores de seguridad de hidrógeno son componentes críticos de los sistemas prototipo de celdas de combustible que se fabrican hoy en día y seguirán siendo componentes importantes de los sistemas de celdas de combustible en el futuro. Los sensores de hidrógeno convencionales utilizados en industrias que incluyen fabricación de semiconductores, fabricación de productos químicos, y refinación de petróleo, no satisfacen los requisitos de coste y funcionalidad de las aplicaciones de celdas de combustible, ya que los sensores convencionales suelen tener poca sensibilidad, baja sensibilidad cruzada a otros contaminantes, tales como monóxido de carbono, hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles, malos tiempos de respuesta y recuperación, poca estabilidad a largo plazo o una combinación de estos.

35

40

45

Los sensores de hidrógeno para aplicaciones de celdas de combustible deben cumplir todos los requisitos críticos de rendimiento a un coste que pueda ser tolerado por la aplicación específica. Para los sensores de hidrógeno de tipo de resistencia química, los requisitos críticos de rendimiento generalmente incluyen lo siguiente:

50

- Intervalo de detección de H<sub>2</sub>: 1000 ppm al 1 % (1 % de H<sub>2</sub> es el 25 % del límite de infirabilidad inferior del hidrógeno)
- Sensibilidad de H<sub>2</sub>: > 50 % de cambio de resistencia al 1 % de H<sub>2</sub> (en aire)
- Amplio rango de temperatura ambiente: -40 a 200 °C
- Tiempo de respuesta (t<sub>90</sub>): <30 segundos (t<sub>90</sub> es el tiempo hasta alcanzar un cambio del 90 % en la resistencia en la respuesta a un cambio de la concentración de H<sub>2</sub>).
- Intervalo de humedad ambiental: HR del 0 al 100 %
- Sensibilidad cruzada: Ninguna a CO, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, humedad, VOC, o cualquier otro gas que pueda estar presente en el aire
- No es necesaria una recalibración (requiere una resistencia y sensibilidad iniciales estables)
- Requisitos de energía: menos de 1 vatio y preferiblemente menor
- Empaquetado y electrónica interconectados con circuitos electrónicos de bajo coste (por ejemplo, señales de 0-5 voltios)

55

60

Un objeto de esta invención es proporcionar materiales que son extremadamente sensibles al hidrógeno. Otro objeto de la invención es proporcionar un dispositivo de sensor de hidrógeno que incluya el material sensible al hidrógeno descrito

65

anteriormente, y particularmente un dispositivo sensor de hidrógeno que sea sensible a H<sub>2</sub> en aire, proporcione respuestas resistivas cuantificables dentro del intervalo deseado de 1000 ppm al 1 por ciento de H<sub>2</sub>, no presente sensibilidad cruzada a los gases de interferencia tales como CO y CH<sub>4</sub>, muestre tiempos de respuesta y recuperación rápidos, sea capaz de operar en un amplio intervalo de temperaturas, muestre un rendimiento estable durante largos períodos de tiempo, tenga bajos requisitos de energía, y sea fácil de fabricar a bajo coste. Otro objeto de la invención es proporcionar un dispositivo de sensor tubular útil para materiales de sensor de gas de tipo de resistencia química. El dispositivo de sensor puede incluir una configuración de calentador para minimizar la sensibilidad del sensor a la variación en la humedad relativa. El dispositivo de sensor también puede incluir un nuevo sensor doble para cancelar efectos no deseados en la resistencia inicial, tal como los resultantes de los cambios de temperatura atmosféricos.

Una realización de la invención es un material compuesto sensible al hidrógeno que comprende una composición de óxido de cerio. La composición de óxido de cerio se selecciona de óxido de cerio, cerio dopado con circonio, cerio dopado con gadolinio, cerio dopado con samario, cerio dopado con lantano, cerio dopado con itrio, cerio dopado con calcio, cerio dopado con estroncio y mezclas de los mismos.

El material compuesto sensible al hidrógeno también puede comprender un modificador seleccionado de óxido de estaño, óxido de indio, óxido de titanio, óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, óxido de níquel, óxido de hierro, óxido de niobio, óxido de vanadio, un óxido de metal de transición, una mezcla de óxidos de metales de transición, una solución sólida que contiene al menos un óxido de metal de transición, un compuesto que contiene al menos un óxido de metal de transición, y una mezcla de al menos dos compuestos que contienen cada uno al menos un óxido de metal de transición. Además, el material compuesto sensible al hidrógeno puede comprender un promotor de un metal noble que se puede seleccionar de paladio, rutenio, platino, oro, rodio, iridio y una combinación de los mismos. El material compuesto sensible al hidrógeno también puede comprender tanto un modificador como un promotor. El material compuesto sensible al hidrógeno de la reivindicación 5 puede comprender el 1-100 % en peso de una composición de óxido de cerio, el 0-99 % en peso de un modificador y el 0-99 % en peso de un promotor de metal noble.

Otra realización de la invención es un dispositivo de sensor de gas de hidrógeno, que comprende un soporte, electrodos aplicados a una superficie del soporte, y un recubrimiento de sensor aplicado a la superficie de electrodo del soporte, comprendiendo el recubrimiento de sensor el material compuesto sensible al hidrógeno descrito anteriormente. El soporte puede estar formado a partir de un material seleccionado de óxido de aluminio, zirconia estabilizada con itria, óxido de cerio, cerio dopado con gadolinio, aluminato de magnesio y óxido de magnesio.

El dispositivo de sensor de gas de hidrógeno también puede comprender un calentador resistivo integral. La temperatura operativa puede seleccionarse para controlar la sensibilidad cruzada del dispositivo de sensor a gases que no sean hidrógeno. La resistencia del calentador se puede seleccionar para controlar la sensibilidad del dispositivo de sensor a la humedad relativa. El soporte puede ser un soporte microtubular y el calentador resistivo puede insertarse en el interior del soporte y unirse en los extremos del tubo. Como alternativa, el soporte puede ser plano y el calentador resistivo se puede aplicar a la superficie de soporte opuesta a la superficie de electrodo.

Aún otra realización de la invención es un dispositivo de sensor de gas que comprende un soporte, electrodos aplicados a una superficie del soporte, y un elemento de sensor doble en comunicación eléctrica con los electrodos. El elemento de sensor doble comprende un primer sensor que incluye un material compuesto no promovido relativamente insensible al gas objetivo, un segundo sensor que incluye un material compuesto promovido sensible al gas objetivo, y un aparato para comparar una medición obtenida del primer elemento de sensor y una medición obtenida del segundo elemento de sensor y usar esta comparación para compensar el efecto adverso de una condición ambiental en la resistencia inicial del dispositivo de sensor de gas. El primer y el segundo elementos de sensor pueden ubicarse en el mismo soporte. El soporte puede ser un soporte microtubular y puede insertarse un calentador resistivo dentro del soporte y unirse en los extremos del tubo. La temperatura de funcionamiento del dispositivo de sensor de gas que incluye un calentador resistivo se puede seleccionar para controlar la sensibilidad cruzada del dispositivo de sensor a gases distintos del gas objetivo. La resistencia del calentador se puede seleccionar para controlar la sensibilidad del dispositivo de sensor a la humedad relativa. El elemento de doble sensor puede seleccionarse para compensar el efecto adverso de una condición ambiental diferente a la humedad relativa en la resistencia inicial del dispositivo de sensor de gas. El material compuesto sensible al gas es un material compuesto sensible al hidrógeno, más específicamente, una composición de óxido de cerio.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Estos y otros objetos de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

La figura 1 es un diagrama esquemático de un sustrato de electrodo interdigital (IDE) utilizado para la fabricación y prueba de sensores planos.

La figura 2 es un gráfico de la sensibilidad al hidrógeno del sensor a base de CeO<sub>2</sub> del Ejemplo 1, que muestra respuestas repetibles al H<sub>2</sub> al 1 % a 400 °C.

- La figura 3 es un gráfico de la respuesta del sensor a base de  $\text{CeO}_2$  del Ejemplo 1 a  $\text{H}_2$  al 1 % en aire a 400 °C.
- La figura 4 es un gráfico de la sensibilidad al hidrógeno frente a la temperatura para los sensores de  $\text{CeO}_2$  y GDC de los Ejemplos 1 y 2, respectivamente.
- 5 La figura 5 es un gráfico de las respuestas resistivas del sensor de GDC ( $\text{SnO}_2$  al 2,5 %) del Ejemplo 7 a hidrógeno, monóxido de carbono y metano a diversas temperaturas, que muestra sensibilidad cruzada nula a 350 °C. La figura 6 es un gráfico del efecto de la adición de paladio al 1 % sobre la sensibilidad al hidrógeno de los sensores de GDC ( $\text{SnO}_2$  al 5 %) de los Ejemplos 8 y 15 a 250 °C.
- 10 La figura 7 es un gráfico del efecto del 1 % en peso de la adición de paladio sobre la sensibilidad al hidrógeno de los sensores de GDC ( $\text{SnO}_2$  al 5 %) de los Ejemplos 8 y 15 a temperaturas entre 250 y 500 °C.
- 15 La figura 8 es una imagen de un sensor de hidrógeno plano prototipo ensamblado ejemplar como se describe en el Ejemplo 19.
- La figura 9 es un gráfico del rendimiento de detección de hidrógeno del sensor de hidrógeno de plano prototipo del Ejemplo 19.
- 20 La figura 10 es un gráfico de la deriva de resistencia del valor inicial a largo plazo del sensor plano del Ejemplo 19.
- La figura 11 es un gráfico de la deriva a largo plazo de la sensibilidad al hidrógeno del sensor plano del Ejemplo 19.
- La figura 12 es un diagrama esquemático que muestra las etapas de fabricación usadas para producir los sensores microtubulares del Ejemplo 20.
- 25 La figura 13 es una imagen de microtubos de cerámica porosa sinterizados ejemplares de la composición de GDC ( $\text{SnO}_2$  al 5 %) del Ejemplo 20.
- 30 La figura 14 es un gráfico de la sensibilidad al hidrógeno del elemento de sensor tubular del Ejemplo 20 a 175 °C.
- La figura 15 es una imagen de un prototipo de sensor de hidrógeno microtubular ensamblado ejemplar con calentador interno como se describe en el Ejemplo 20.
- 35 La figura 16 es un gráfico del rendimiento de detección de hidrógeno del sensor microtubular del Ejemplo 20.
- La figura 17 es un gráfico de la respuesta cuantitativa del sensor tubular prototipo del Ejemplo 20.
- La figura 18 es un gráfico del efecto de la potencia del calentador (temperatura de funcionamiento) en el tiempo de respuesta del sensor microtubular del Ejemplo 20. La figura 19 es un gráfico de la resistencia de interferencia del sensor de hidrógeno microtubular del Ejemplo 20.
- 40 La figura 20 es un gráfico de la resistencia inicial frente al tiempo para el sensor de hidrógeno microtubular del Ejemplo 20.
- 45 La figura 21 es un gráfico de sensibilidad al  $\text{H}_2$  al 1 % frente al tiempo para el sensor de hidrógeno microtubular del Ejemplo 20.
- La figura 22 es un gráfico del cambio en el rendimiento del sensor tras un cambio en la humedad relativa del 0 % al 100 % en función de la resistencia del calentador tanto para los sensores de sustrato microtubulares de óxido de aluminio como para los circonia estabilizada con itria.
- 50 La figura 23 es un gráfico del cambio en la resistencia inicial del sensor y la sensibilidad a  $\text{H}_2$  al 1 % tras un cambio en la humedad relativa del 0 % al 100 % para los sensores de sustrato micro-tubulares de óxido de aluminio.
- 55 La figura 24 es un gráfico de las características de respuesta de un sensor de sustrato microtubular de óxido de aluminio con un calentador de 39,7  $\Omega$  y 49,1  $\Omega$  tras un cambio en la humedad relativa del 0 % al 100 %.
- La figura 25 es un gráfico de la detección cuantitativa de oxígeno en hidrógeno utilizando el sensor microtubular del Ejemplo 20.
- 60 La figura 26 es un gráfico de las respuestas normalizadas del sensor del Ejemplo Comparativo al  $\text{H}_2$  al 1 %, 200 ppm de CO y el 0,5 %.
- 65 La figura 27 es un gráfico de los tiempos de recuperación para el sensor de hidrógeno microtubular del Ejemplo 20 y el

sensor disponible comercialmente del Ejemplo Comparativo.

La figura 28 es un gráfico del efecto de la temperatura ambiente en la resistencia inicial del sensor de hidrógeno.

5 La figura 29 es un gráfico del efecto del promotor en la resistencia inicial del sensor de hidrógeno.

La figura 30 es un gráfico de la deriva de cero y del margen del sensor de hidrógeno del Ejemplo 20 a 175 °C.

10 La figura 31 es un diagrama esquemático que muestra las etapas de fabricación usadas para producir otra realización de sensores microtubulares de acuerdo con la presente invención. La figura 32 es un gráfico que muestra la sensibilidad de un sensor de hidrógeno microtubular preparado usando las etapas de fabricación que se muestran en la FIG. 31, de acuerdo con la presente invención.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA

15 La presente invención proporciona material compuesto sensible al hidrógeno basado en óxido de cerio. La sensibilidad al hidrógeno se basa en un cambio grande y reversible en la resistencia eléctrica de una película gruesa de óxido de cerio sobre un sustrato calentado o en condiciones operativas que evitan la necesidad de un sustrato calentado. La composición de óxido de cerio puede incluir aditivos para aumentar la sensibilidad al hidrógeno, reducir las sensibilidades cruzadas a los gases de interferencia, y reducir la temperatura de funcionamiento. El material compuesto sensible al hidrógeno es capaz de detectar niveles de hidrógeno que varían de aproximadamente 500 ppm hasta y más del 1 % de hidrógeno en el aire. Muestra tiempos rápidos de respuesta y recuperación al hidrógeno y una sensibilidad cruzada mínima a los gases de interferencia, tales como el monóxido de carbono y el metano.

20 El material compuesto sensible a hidrógeno puede comprender una composición a base de óxido de cerio que incluye, pero sin limitación, óxido de cerio, cerio dopado con circonio, cerio dopado con gadolinio, cerio dopado con samario, cerio dopado con lantano, cerio dopado con itrio, cerio dopado con calcio, cerio dopado con estroncio y mezclas de los mismos. El precursor de la composición a base de óxido de cerio puede contener materiales fugitivos para aumentar la porosidad del material compuesto si se desea. Como se usa en el presente documento, la expresión "composición a base de óxido de cerio" incluye mezclas de una composición a base de óxido de cerio con materiales inertes (por ejemplo, óxido de aluminio) con la condición de que la cantidad de cerio sea suficiente para lograr la respuesta deseada a la presencia de hidrógeno.

25 El material compuesto sensible al hidrógeno también puede comprender un modificador de segunda fase, un promotor de metal noble, o una combinación de estos. El modificador puede comprender óxido de estaño, óxido de indio, óxido de titanio, óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, óxido de níquel, óxido de hierro, óxido de niobio, óxido de vanadio, un óxido de metal de transición, una mezcla de óxidos de metales de transición, soluciones sólidas que contienen uno o más óxidos de metales de transición, o uno o más compuestos que contienen cada uno al menos un óxido de metal de transición. El promotor puede comprender paladio, rutenio, platino, oro, rodio, iridio o combinaciones de dos o más metales nobles. Las composiciones útiles para detectar hidrógeno se extienden sobre una amplia gama de formulaciones, de manera que la cantidad de la fase que contiene cerio puede ser del 1 al 100 por ciento en peso, la cantidad de la fase de modificador puede ser del 0 al 99 por ciento, y la cantidad del promotor de metales preciosos puede ser del 0 al 99 por ciento en peso.

30 El material compuesto sensible al hidrógeno de la presente invención puede incorporarse en un dispositivo de sensor de hidrógeno para su uso en cualquier aplicación residencial o industrial en la que pueda estar presente hidrógeno. Estos dispositivos de sensor son adecuados para su uso en diversas aplicaciones, incluida la monitorización continua del área de niveles peligrosos de hidrógeno en el aire. Dicha supervisión puede tener lugar dentro del alojamiento para una pila de celdas de combustible, un reformador o un banco de pruebas de desarrollo, o en lugares más abiertos, tales como laboratorios, estaciones de servicio o garajes. Las aplicaciones como estas en las que el dispositivo sensor se utiliza para la monitorización a largo plazo, requieren que el dispositivo de sensor funcione en una amplia gama de condiciones ambientales sin producir falsas alarmas, ya que incluso los sensores utilizados en interiores en entornos controlados es probable que experimenten grandes oscilaciones de temperatura y humedad.

35 En general, hay dos enfoques disponibles para hacer que un sensor sea inmune a los cambios en las condiciones ambientales, tales como la temperatura y la humedad. Primero, se puede proporcionar una compensación para ajustar una señal de un elemento sensor afectado por la temperatura o la humedad en función de la retroalimentación externa. Esto se puede lograr, por ejemplo, a través de la lógica programada en la electrónica en la que está integrado el sensor. Sin embargo, este enfoque es engorroso, requiere la calibración del impacto ambiental en la señal del sensor, y puede estar sujeto a deriva durante la vida del sensor. El segundo enfoque preferido es proporcionar un elemento de sensor que tenga una señal que no se vea afectada por los cambios en las condiciones ambientales y, por lo tanto, no requiera ninguna compensación.

40 Un dispositivo de sensor de hidrógeno de acuerdo con la presente invención comprende un soporte, electrodos aplicados a una superficie del soporte, y un recubrimiento de sensor de material sensible al hidrógeno aplicado sobre el

soporte con electrodos. El dispositivo de sensor puede tener una geometría tubular o plana.

El dispositivo de sensor puede tener un calentador resistivo integral o puede usarse en condiciones que evitan la necesidad de un calentador integral, por ejemplo, si el material del sensor funciona a temperatura ambiente o el gas que se va a detectar está a una temperatura elevada. Si se utiliza dicho calentador, se selecciona la resistencia del calentador para minimizar la sensibilidad del material sensible al hidrógeno a la variación en la humedad relativa. La temperatura operativa puede seleccionarse para controlar la sensibilidad cruzada del dispositivo de sensor a gases que no sean hidrógeno. Además, la resistencia y la corriente resultante de este calentador pueden seleccionarse para minimizar la sensibilidad no deseada del sensor a la variación en la humedad relativa. El dispositivo de sensor también puede detectar de manera efectiva otros gases, incluso cuando no hay un calentador presente si los materiales del sensor para ese gas funcionan apropiadamente a la temperatura ambiente, la corriente de gas a analizar se encuentra a una temperatura elevada, o el dispositivo sensor se usará en un horno de tubo o en un entorno similar.

El soporte puede estar hecho de óxido de aluminio, zirconia estabilizada con itria, óxido de cerio, cerio dopado con gadolinio, aluminato de magnesio, óxido de magnesio, o cualquier otro material cerámico con conductividad eléctrica suficientemente baja para aplicaciones de sensor. Otras composiciones de material de soporte también son posibles, dependiendo de la aplicación de detección de gas, el material de recubrimiento del sensor, y la temperatura de funcionamiento. El soporte y el recubrimiento del sensor pueden formarse esencialmente con el mismo material para eliminar los desajustes de expansión térmica, pero esto no es necesario en todas las aplicaciones. Por ejemplo, el soporte para el sensor de hidrógeno de la presente invención puede estar hecho de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), lo que tendría ventajas con respecto a la resistencia mecánica y la conductividad térmica más altas.

Los electrodos aplicados al soporte pueden ser de oro, plata, platino o cualquier metal adecuado. A continuación se describe un patrón de electrodo interdigital, pero tal patrón no es esencial para el funcionamiento exitoso del sensor microtubular de la presente invención. Cualquier geometría del electrodo funcionará siempre que la resistencia del revestimiento del material del sensor esté en el intervalo deseado dentro de su intervalo de temperatura de funcionamiento.

Una realización del dispositivo de sensor de hidrógeno puede comprender un soporte cerámico plano, electrodos aplicados a una superficie del soporte, y un revestimiento del material compuesto sensible al hidrógeno descrito anteriormente aplicado a la superficie de electrodos. Un calentador resistivo puede estar impreso o unido al lado opuesto del soporte, o puede estar contenido dentro del propio soporte.

Otra realización del dispositivo de sensor de hidrógeno puede comprender un soporte microtubular cerámico, electrodos aplicados a la superficie externa del soporte, y un revestimiento del material compuesto sensible al hidrógeno descrito anteriormente aplicado sobre la superficie exterior de electrodos del soporte. El soporte tubular proporciona una mayor relación de superficie con respecto a volumen. El tubo de soporte puede tener un diámetro exterior de 0,5 a 5 mm y un espesor de pared de 100-1000 micrómetros. Cuando se usa un calentador resistivo, el cable del calentador (que se describe más adelante) se puede insertar en el interior del microtubo cerámico y adherirse en los extremos del tubo de forma que se aplique esencialmente todo el calor al sensor tubular cuando se aplica corriente al cable del calentador en lugar de perderlo en el entorno, reduciendo en gran medida los requisitos de potencia de calentamiento en comparación con un soporte plano.

La presente invención también incluye un dispositivo de sensor de gas con resistencia de línea de base mejorada a los efectos adversos de una condición ambiental. El dispositivo de sensor de gas puede comprender un soporte, electrodos aplicados al soporte y un elemento de sensor doble. El sensor doble incluye dos materiales de revestimiento de sensor diferentes que se seleccionan para cancelar efectos ambientales no deseados, tal como la variación de la temperatura ambiente. Cada uno de los sensores puede ubicarse en su propio soporte (con calentadores por separado si es necesario) o ambos sensores pueden ubicarse en un solo soporte. Se puede incluir un elemento de sensor doble en el dispositivo de sensor de hidrógeno descrito anteriormente.

Los materiales de sensor compuestos sensibles al hidrógeno útiles en la presente invención se desarrollaron y se demostraron utilizando una plataforma de dispositivo plano de la técnica anterior que se muestra en la figura 1. El dispositivo plano tiene recubrimientos de materiales de sensor depositados sobre un sustrato cerámico (óxido de aluminio) con electrodos interdigitales (IDE). Los cables de conexión están unidos para permitir la medición de una resistencia proporcional a la resistividad eléctrica del material del sensor. El dispositivo plano puede colocarse en un horno tubular para determinar las respuestas resistivas del revestimiento del material del sensor a hidrógeno u otros gases de interés a diferentes temperaturas. Como alternativa, un calentador puede imprimirse o unirse a la cara opuesta del dispositivo plano para calentar el sustrato a la temperatura de funcionamiento deseada sin un horno.

Se aplicaron electrodos a la superficie exterior del soporte tubular y se aplicó un revestimiento de un material de sensor sobre la superficie de electrodos. El dispositivo de sensor puede prepararse como se muestra en la FIG. 12 aplicando electrodos en un patrón a la superficie exterior del soporte tubular y luego aplicando un recubrimiento de un material de sensor sobre la superficie de electrodos. Como alternativa, el sensor se puede producir como se muestra en la figura 31 aplicando un material de electrodo a una porción del soporte tubular adyacente a un primer extremo del soporte pero sin

5 cubrir la parte adyacente al segundo extremo del soporte; aplicando un recubrimiento de un material de sensor desplazado de la capa de electrodo de tal forma que una porción de la capa de electrodo más cercana al primer extremo permanezca expuesta y el resto de la capa de electrodos y una porción del soporte tubular no recubierto adyacente al segundo extremo estén cubiertos por el revestimiento del material de sensor; y aplicando una segunda capa de un material de electrodo desplazado del revestimiento del material de sensor de manera que una porción del revestimiento del material de sensor más cercano al primer extremo permanezca expuesta y el resto del revestimiento del material de sensor y la parte no revestida del soporte tubular estén cubiertas por la segunda capa de electrodo. Los datos obtenidos en un dispositivo fabricado de esta manera se muestran en la figura 32. Los dispositivos de sensor se probaron utilizando un multímetro digital conectado a través de un puerto serie a un ordenador para la adquisición de datos controlados. Los puestos de prueba del sensor tenían una recopilación de datos totalmente automatizada y un control del proceso a través de la integración con el software Lab VIEW™. Se usó un horno de tubo programable, alojado en un tubo de cuarzo hermético con pasos de alimentación de alambre para mediciones eléctricas, para controlar la temperatura del sensor.

15 Las mezclas de gases simuladas se produjeron a partir de tres cilindros de gas comprimido estándar: uno que contenía H<sub>2</sub> al 2 % en nitrógeno, un segundo que contenía nitrógeno puro y un tercero que contenía una mezcla de oxígeno y nitrógeno. Los controladores de flujo másico digital se usaron para controlar la composición del gas dentro de la cámara del sensor.

20 Los siguientes ejemplos describen el desarrollo de formulaciones de materiales sensibles al hidrógeno basadas en óxido de cerio. Ejemplo 1: Sensores de H<sub>2</sub> basados únicamente en óxido de cerio

25 Se preparó una tinta mezclando polvo de CeO<sub>2</sub> de superficie específica de 14 m<sup>2</sup> g con el vehículo de medio Johnson Matthey 63/2 en una relación 2:1 de polvo con respecto al vehículo usando un mortero. La tinta se pintó sobre la superficie de sustrato de óxido de aluminio de 5 mm x 5 mm con electrodos interdigitales y luego se hibridó a 800 °C durante una hora. El sensor se probó como se ha descrito anteriormente a diversas temperaturas. Se obtuvo la máxima sensibilidad al hidrógeno a una temperatura de 400 °C. Como se muestra en la figura 2, el dispositivo plano con un material de revestimiento de sensor basado únicamente en CeO<sub>2</sub> proporciona una gran respuesta y repetible al 1 % de hidrógeno. Cuando se introduce el 1 % de H<sub>2</sub>, la resistencia del dispositivo se reduce de aproximadamente 75 MΩ a aproximadamente 18 MΩ, lo que corresponde a una sensibilidad de aproximadamente el 75 por ciento. Cuando se elimina H<sub>2</sub>, la resistencia del dispositivo vuelve a su nivel original. Como se muestra en la figura 3, la respuesta de este sensor al hidrógeno es extremadamente rápida, tardando menos de unos diez segundos en alcanzar el 90 % de su cambio de resistencia después de que se introduce el 1 % de H<sub>2</sub>. Aunque un material de sensor basado solamente en CeO<sub>2</sub> mostraba una sensibilidad muy alta al hidrógeno, se necesitó una temperatura de operación alta para lograr la máxima sensibilidad, probablemente debido a que la resistencia era extremadamente alta a temperaturas más bajas. El funcionamiento del sensor a temperaturas tan altas requerirá una potencia de calentador relativamente alta para el sensor. Ejemplo 2: Sensores de H<sub>2</sub> basados en cerio dopado con gadolinio

40 Para reducir la temperatura de funcionamiento, se sustituyó el 20 % en moles de gadolinio en la estructura cristalina de CeO<sub>2</sub>, creando vacantes de oxígeno en la estructura y aumentando la conductividad iónica a temperaturas más bajas. Esta composición de electrolito basado en cerio (GDC) se conoce bien en el campo de los iones en estado sólido, aunque no se conocía la sensibilidad de la composición a los niveles de hidrógeno presentes en las aplicaciones de celdas de combustible. El sensor de GDC se preparó como se describe en el Ejemplo 1. Se preparó una tinta mezclando polvo de GDC de área superficial de 12 m<sup>2</sup>/g con el vehículo de medio Johnson Matthey 63/2 en una relación 2:1 de polvo con respecto al vehículo usando un mortero. La tinta se pintó sobre la superficie de sustrato de óxido de aluminio de 5 mm x 5 mm con electrodos interdigitales y luego se hibridó a 800 °C durante una hora. El sensor se probó como se ha descrito anteriormente a diversas temperaturas. Se obtuvo la sensibilidad al hidrógeno en un amplio intervalo de temperaturas. Los datos en la figura 4, que comparan las sensibilidades de hidrógeno (porcentaje de cambio de resistencia después de la exposición al H<sub>2</sub> al 1 %) del sensor de CeO<sub>2</sub> del Ejemplo 1 con el sensor GDC del Ejemplo 2, demuestran que el sensor GDC retiene la sensibilidad al hidrógeno a temperaturas tan bajas como 275 °C. Sin embargo, la magnitud de la sensibilidad al hidrógeno fue mucho menor para el sensor de GDC que para el sensor de CeO<sub>2</sub>.

Ejemplos 3, 4, 5 y 6: Sensores a base de CeO<sub>2</sub> con adiciones de segunda fase de SnO<sub>2</sub> o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

55 Se evaluaron los efectos de las adiciones de segunda fase de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SnO<sub>2</sub> en la sensibilidad al hidrógeno de sensores a base de CeO<sub>2</sub>. Se prepararon múltiples tintas compuestas usando los métodos descritos anteriormente para los Ejemplos 1 y 2. Se añadieron polvos de SnO<sub>2</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta área superficial a polvo de CeO<sub>2</sub> a niveles del 2,5 y el 5 % en peso. Los sensores planares se fabricaron y se probaron, también utilizando los métodos descritos anteriormente. Las sensibilidades al hidrógeno se midieron a diferentes temperaturas, con los datos presentados en la Tabla 1.

60

Tabla 1. Sensibilidades de los sensores a base de CeO<sub>2</sub> al 1 % de H<sub>2</sub> en el aire seco simulado a diferentes temperaturas.

Ej.	Formulación	400 °C	415 °C	425 °C	430 °C	450 °C	500 °C	550 °C	575 °C	600 °C
1	CeO <sub>2</sub>	80,0 %				75,3 %				
3	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 2,5 % en peso)				72,5 %	72,9 %	61,1%	49,0 %		41,8 %
4	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)		76,1 %			67,6 %	58,1 %	32,3 %		22,0 %
5	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 2,5 % en peso)			51,2%		48,5 %	32,2%	24,2%		28,0 %
6	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)			46,3 %		51,4 %	38,9 %	36,4 %		28,7 %

La resistencia a la interferencia, o sensibilidad cruzada, para cada sensor también se evaluó mediante la prueba de la respuesta de los sensores a 200 ppm de CO y al 0,5 % en volumen de CH<sub>4</sub>. Se seleccionó el nivel de CO de 200 ppm porque se considera el nivel de evacuación para instalaciones industriales. Se seleccionó el nivel del 0,5 % en volumen de CH<sub>4</sub> porque corresponde al 10 % del límite explosivo inferior del metano. Las comparaciones se realizaron mediante la determinación de la "sensibilidad relativa" al hidrógeno usando la siguiente ecuación:

$$\text{Sensibilidad relativa} = (\text{Sensibilidad al 1 \% de H}_2) - (\text{Sensibilidad cruzada})$$

10

Si un sensor no tiene sensibilidad cruzada a CO, la sensibilidad relativa equivale a la sensibilidad para ese sensor. Una sensibilidad relativa negativa significa que el sensor es más sensible al gas de interferencia que al hidrógeno. Las sensibilidades relativas para sensores a base de CeO<sub>2</sub> se proporcionan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Sensibilidades relativas de sensores a base de CeO<sub>2</sub> al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas en presencia de 200 ppm de monóxido de carbono.

Ej.	Formulación	400 °C	415 °C	425 °C	430 °C	450 °C	500 °C	550 °C	575 °C	600 °C
1	CeO <sub>2</sub>	59,6 %								
3	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 2,5 % en peso)				36,0 %	49,1 %	51,4 %	43,2%	39,7 %	
4	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)		36,2%			47,3 %	46,9 %	25,0 %		17,8 %
5	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 2,5 % en peso)			25,8 %		31,4 %	23,6 %	15,3 %		27,5 %
6	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)			22,3 %		36,8 %	32,4 %	34,5 %		27,5 %

15

Tabla 3. Sensibilidades relativas de sensores a base de CeO<sub>2</sub> al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas en presencia del 0,5 % en vol de metano.

Ej.	Formulación	400 °C	415 °C	425 °C	430 °C	450 °C	500 °C	550 °C	575 °C	600 °C
1	CeO <sub>2</sub>									
3	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 2,5 % en peso)				51,1 %	53,9 %	51,5 %	39,2%	35,7 %	
4	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)		62,8 %			49,9 %	12,3 %	-6,9 %		-6,5 %
5	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 2,5 % en peso)			15,6 %		21,0 %	20,0 %	15,9 %		20,7 %
6	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)			24,0 %		30,9 %	20,6 %	2,00 %		1,80 %

Ejemplos 7, 8, 9 y 10: Sensores a base de GDC con adiciones de segunda fase de SnO<sub>2</sub> o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

20

También se evaluaron los efectos de las adiciones de segunda fase de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SnO<sub>2</sub> sobre la sensibilidad al hidrógeno de sensores a base de GDC. Se prepararon múltiples tintas compuestas usando los métodos descritos anteriormente. Se añadieron polvos de SnO<sub>2</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta área superficial a polvo de GDC a niveles del 2,5 y el 5 % en peso. Los sensores planares se fabricaron y se probaron, también utilizando los métodos descritos anteriormente. Las sensibilidades al hidrógeno y las sensibilidades relativas se midieron a diferentes temperaturas, con los datos

presentados en las Tablas 4 y 5, respectivamente.

Tabla 4. Sensibilidades de sensores a base de GDC al 1 % de H<sub>2</sub> en aire seco simulado a diferentes temperaturas.

Ej.	Formulación	225 °C	230 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	400 °C	450 °C
1	GDC		21,1 %		15,2%	14,8 %	17,0 %	8,70 %	16,2%	14,4 %
7	GDC (SnO <sub>2</sub> al 2,5 % en peso)	20,8 %		7,92%		12,5 %		8,80 %		27,9 %
8	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)			14,0 %		7,20 %		23,5 %	8,35 %	
9	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 2,5 % en peso)	16,8 %		7,49 %		19,4 %		6,23 %		
10	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)			4,86 %		7,63 %		21,4 %	6,30 %	7,32%

Tabla 5. Sensibilidades relativas de sensores a base de GDC al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas en presencia de monóxido de carbono y metano.

Ej.	Formulación	200 ppm CO				0,5 % en vol de CH <sub>4</sub>			
		250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
1	GDC								
7	GDC (SnO <sub>2</sub> al 2,5 % en peso)	7,00 %	11,3 %		30,5 %	7,30 %	12,0 %		31,0 %
8	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	7,10 %	4,40 %	15,3 %	7,60 %	10,6 %	4,60 %	22,0 %	7,93 %
9	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 2,5 % en peso)	10,6 %	16,9 %	6,6 %		11,8 %	21,2%	9,20 %	
10	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)		5,43 %	14,8 %	6,80 %	11,2%	12,7 %	23,2%	8,70 %

5

Durante la prueba descrita anteriormente, se descubrió que la temperatura de funcionamiento del sensor podría utilizarse para desconectar las sensibilidades cruzadas a CO y CH<sub>4</sub>. Para varias muestras, se observó que la sensibilidad cruzada tanto a CO como a CH<sub>4</sub> cambió desde una respuesta de tipo n (resistencia reducida) a una respuesta de tipo p (resistencia aumentada) a una determinada temperatura. Este fenómeno hace posible diseñar sensores que sean inmunes a los gases de interferencia. El sensor de GDC (SnO<sub>2</sub> al 2,5 %) del Ejemplo 7 no mostró respuesta a CO ni a CH<sub>4</sub> a 35 °C, como se muestra en la figura 5.

10

Ejemplos 11, 12, 13 y 14: Sensores de CeO<sub>2</sub> compuestos con promotores de Pd y Ru

15

Las formulaciones de sensor compuesto a base de CeO<sub>2</sub> con adiciones de segunda fase al 5 % en peso de SnO<sub>2</sub> o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron sometidas a estudios dirigidos a optimizar la sensibilidad mediante adiciones de un promotor de metal noble. El rutenio y el paladio fueron evaluados cada uno al niveles del 1 % en peso. Se disolvieron 2,4-pentanedionato de paladio (II) y 2,4-pentanedionato de rutenio (III) en el vehículo Johnson Matthey y las tintas de sensor se prepararon usando el mismo procedimiento que se ha descrito previamente. Los sensores planares se fabricaron y se probaron a diferentes temperaturas, usando también los métodos descritos previamente. Los datos de sensibilidad al hidrógeno para estos sensores a base de CeO<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 6 y los datos de sensibilidad relativa se presentan en las Tablas 7 y 8. Las adiciones de paladio aumentaron la sensibilidad al hidrógeno para los sensores a base de CeO<sub>2</sub>. Sin embargo, las adiciones de paladio aumentaron las sensibilidades cruzadas a CO y CH<sub>4</sub> para sensores de CeO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub> al 5 %), lo que condujo a menores sensibilidades relativas. El paladio tuvo un efecto ligeramente positivo sobre las sensibilidades relativas de los sensores de CeO<sub>2</sub> (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5 %). Las adiciones de rutenio tenían poco efecto sobre la sensibilidad al hidrógeno y las sensibilidades relativas de los sensores a base de CeO<sub>2</sub>.

20

25

Tabla 6. Sensibilidades de sensores a base de CeO<sub>2</sub> promovidos por paladio y rutenio al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas.

Ej.	Formulación	Promotor	450 °C	475 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
4	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	67,6 %		58,1 %	32,3 %	22,0 %	
11	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso	95,0 %		92,3 %	88,1 %	67,4 %	
12	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	80,3 %		72,8 %	51,7 %	31,9 %	
6	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	51,4 %		38,9 %	36,4 %	28,7 %	

13	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso		93,8 %	94,7 %	91,7 %	70,8 %	26,8 %
14	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	65,2%		59,6 %	45,7 %	25,2%	17,2%

Tabla 7. Sensibilidades relativas de sensores a base de CeO<sub>2</sub> promovidos por Pd y Ru al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas en presencia de 200 ppm de monóxido de carbono.

Ej.	Formulación	Promotor	450 °C	475 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
4	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	47,3 %		46,9 %	25,0 %	17,8 %	
11	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso	30,5 %		26,9 %	42,2%	45,6 %	
12	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	48,3 %		54,3 %	43,8 %	28,6 %	
6	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	36,8 %		32,4 %	34,5 %	27,5 %	
13	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso		41,8 %	44,5 %	40,0 %	41,3 %	17,6 %
14	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	47,4 %		46,7 %	42,3 %	23,3 %	16,8 %

Tabla 8. Sensibilidades relativas de sensores a base de CeO<sub>2</sub> promovidos por Pd y Ru al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas en presencia del 0,5 % en vol. de metano.

Ej.	Formulación	Promotor	450 °C	475 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
4	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	49,9 %		12,3 %	-6,90 %	-6,50 %	
11	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso	42,7 %		42,3 %	39,5 %	5,10 %	
12	CeO <sub>2</sub> (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	47,8 %		49,8 %	16,3 %	-9,30 %	
6	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	30,9 %		20,6 %	2,00 %	1,80 %	
13	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso		32,7 %	19,8 %	23,6 %	1,80 %	30,1 %
14	CeO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	25,1 %		32,3 %	8,80 %	-8,30 %	-5,00 %

5 Ejemplos 15, 16, 17 y 18: Sensores de GDC compuestos con promotores de Pd y Ru

10 Se estudiaron formulaciones de sensores compuestos a base de GDC con adiciones de segunda fase al 5 % en peso de SnO<sub>2</sub> o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para optimizar la sensibilidad mediante adiciones de un promotor de metal noble. El rutenio y el paladio se evaluaron cada uno a niveles del 1 % en peso. Se disolvieron .2,4-pentanodionato de paladio (II) y .2,4-pentanodionato de rutenio (III) .en el vehículo Johnson Matthey y las tintas de sensor se prepararon usando los mismos procedimientos que se han descrito previamente. Los sensores planares se fabricaron y se probaron a diferentes temperaturas, también utilizando los métodos descritos anteriormente. Los datos de sensibilidad al hidrógeno para estos sensores a base de GDC se presentan en la Tabla 9 y los datos de sensibilidad relativa se presentan en las Tablas 10 y 11.

15

Tabla 9. Sensibilidades de sensores a base de GDC promovidos por paladio y rutenio al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas.

Ej.	Formulación	Promotor	250 °C	275 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
8	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ninguno	14,0 %		7,20 %	23,5 %	8,40 %	
15	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso	45,6 %		50,7 %	44,6 %	24,3 %	24,2%
16	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	19,8 %		19,1 %	11,8 %	20,1 %	
10	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ninguno	4,86 %		7,63 %	21,4 %	6,30 %	7,32%
17	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso		40,3 %	42,3 %	32,8 %	28,0 %	26,5 %
18	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso		19,3 %	17,0 %	12,0 %	20,8 %	

Tabla 10. Sensibilidades relativas de sensores a base de DGC promovidos por Pd y Ru al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas en presencia de 200 ppm de monóxido de carbono.

Ej.	Formulación	Promotor	250 °C	275 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
8	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ninguno	7,10 %		4,40 %	15,3 %	7,60 %	
15	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso	43,3 %		46,2%	42,0 %	25,8 %	26,2%
16	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	13,8 %		16,8 %	11,5 %	18,7 %	
10	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ninguno			5,43 %	14,8 %	6,80 %	6,69 %
17	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso		42,8 %	44,2%	34,6 %	30,1 %	29,6 %
18	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso		22,1 %	18,3 %	13,6 %	20,4 %	

Tabla 11. Sensibilidades relativas de sensores a base de DGC promovidos por Pd y Ru al 1 % de H<sub>2</sub> en aire simulado a diferentes temperaturas en presencia del 0,5 % en vol. de metano.

Ej.	Formulación	Promotor	250 °C	275 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
8	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	10,6 %		4,60 %	22,0 %	7,93 %	
15	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso	43,4 %		46,3 %	41,4 %	25,2%	26,7 %
16	GDC (SnO <sub>2</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso	15,7 %		11,3 %	12,9 %	20,5 %	
10	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	ninguno	11,2%		12,7 %	23,2%	8,70 %	8,70 %
17	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Pd al 1 % en peso		42,5 %	44,4 %	32,8 %	30,1 %	28,8 %
18	GDC (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 5,0 % en peso)	Ru al 1 % en peso		21,2%	17,8 %	12,8 %	22,0 %	

- 5 Para los sensores a base de GDC, la presencia de un promotor de paladio o rutenio aumentó la sensibilidad al hidrógeno. La mayor mejora se observó para las adiciones de paladio, como se muestra en la figura 6 para el sensor de GDC dopado con Pd (SnO<sub>2</sub> al 5 %) del Ejemplo 15. La adición de Pd a sensores de GDC (SnO<sub>2</sub> al 5 %) aumentaron la sensibilidad a H<sub>2</sub> al 1 % en aproximadamente un factor de cuatro; esta mejora se observó en un amplio rango de temperaturas de funcionamiento (véase la figura 7). En base a los resultados descritos anteriormente, se seleccionó la formulación del sensor de GDC al 94 %/SnO<sub>2</sub> al 5 %/Pd al 1 % del Ejemplo 15 para el trabajo destinado a demostrar los elementos de sensor prototipo.

15 El trabajo para demostrar elementos de sensor prototipo se centraron en dos tipos de elementos de sensor. El primer tipo utilizó el sustrato de alúmina plano (descrito anteriormente) con el material de recubrimiento depositado en los electrodos interdigitales y un calentador resistivo aplicado al lado posterior del sustrato. El segundo tipo utilizó un nuevo sustrato tubular en el que los electrodos y los recubrimientos de los sensores se aplicaron a la superficie exterior de un microtubo de cerámica y se insertó un calentador de alambre resistivo en el interior del tubo.

20 Como se describe a continuación en el Ejemplo 19, el rendimiento del dispositivo planar estaba limitado por la ineficiencia del calentador interno; el calentador proporcionó eficazmente una temperatura controlada para el dispositivo planar, pero también perdió calor en su entorno. La unión estructural del calentador al elemento plano, que se logra en la "zona caliente", también puede dar como resultado limitaciones de rendimiento relacionadas con la degradación a largo plazo del enlace. El dispositivo plano también tiene una limitación potencial relacionada con las diferencias en los coeficientes de expansión térmica del sustrato de óxido de aluminio (~8 ppm/°C) y el recubrimiento del sensor a base de cerio (~13 ppm/°C) que podría provocar fallos durante puesta en marcha y el apagado.

25 El nuevo dispositivo de sensor tubular, descrito más completamente en el Ejemplo 20, supera estas limitaciones, como se indica a continuación:

- 30
- El componente de soporte para el sensor es un tubo cerámico poroso con esencialmente la misma composición (GDC al 95 %/SnO<sub>2</sub> al 5 %) que el material de recubrimiento del sensor (GDC al 94 %/SnO<sub>2</sub> al 5 %/Pd al 1 %). Se omitió el Pd del material de soporte para minimizar el coste.
  - El calor para el sensor tubular se proporciona mediante un calentador de alambre ubicado en el interior del tubo. Esencialmente, todo el calor proporcionado por el calentador se utiliza para calentar el elemento y se

pierde muy poco calor en el entorno.

- La unión del alambre del calentador al elemento de sensor tubular se produce en los extremos del tubo, que son a una temperatura inferior que el elemento del sensor. Este es un enlace no estructural y debería ser menos propenso a los fallos causados por el desajuste de expansión térmica.

- El elemento microtubular ofrece una alta relación superficie con respecto a volumen, lo que conduce a una mejor sensibilidad en comparación con los dispositivos planos. Como se mostrará, esta sensibilidad mejorada da como resultado una temperatura de funcionamiento inferior (y, por lo tanto, una mejor estabilidad a largo plazo de la resistencia inicial y la sensibilidad a  $H_2$ ).

- Como se mostrará, la resistencia del calentador en el elemento microtubular se puede seleccionar para minimizar la sensibilidad del dispositivo de sensor a la variación en la humedad relativa. Aunque la coincidencia de expansión térmica es más alta, se pueden usar otros materiales de tubos de soporte tales como óxido de aluminio y YSZ, que ofrecen ventajas tales como el coste, la resistencia y las propiedades aislantes.

Los siguientes ejemplos ilustran las ventajas de la estructura de sensor tubular:

#### Ejemplo 19: Elemento de sensor de hidrógeno planar

Se depositó un revestimiento del material de sensor seleccionado (GDC al 94 %/ $SnO_2$  al 5 %/ $Pd$  al 1 %) sobre un sustrato de IDE (cuadrado de 5 mm) y se hibridó a 800 °C durante una hora. Se fabricó un calentador resistivo de 8,1  $\Omega$  a partir de un alambre calefactor resistivo de níquel-cromo 60 de 34 AWG. Este calentador se unió al lado posterior del sustrato de IDE usando cemento cerámico (adhesivo cerámico de alta temperatura Ceramabond 552-VFG). El elemento de sensor plano se muestra en la figura 8. El rendimiento del elemento de sensor (resistencia inicial y sensibilidad al  $H_2$ ) se probó primero en un horno de tubo a 300 °C (la temperatura operativa óptima basada en los resultados descritos anteriormente) con calor suministrado externamente (con el calentador conectado no alimentado). Después, la muestra se retiró del horno de tubo y se montó en un calentador TO8 para proporcionar las conexiones eléctricas a los cables de electrodo del calentador y del sensor. Este prototipo independiente se probó en otro recinto con pasos de alimentación tanto para los cables del sensor como para los contactos del calentador. Se aplicó potencia al calentador resistivo en la parte trasera del sustrato de IDE y se aumentó hasta que la resistencia inicial del sensor fue la misma que cuando se midió con el calor suministrado externamente por el horno de tubo. Se requirieron aproximadamente 2,8 vatios de potencia para calentar el elemento de sensor a su resistencia inicial objetivo (19  $M\Omega$ ). El rendimiento del sensor que funciona con un calentador interno se comparó con el obtenido con calentamiento externo. Estos datos se presentan en la figura 9.

El rendimiento del sensor con calentamiento interno fue similar al rendimiento con calentamiento externo, aunque la respuesta al 1 % de hidrógeno fue ligeramente mayor y la respuesta fue ligeramente más lenta cuando el sensor se probó con calentamiento externo. La respuesta más lenta observada al probar con calentamiento externo se debió a un espacio muerto mucho mayor en el tubo de cuarzo en comparación con el accesorio de prueba usado una vez que el sensor se montó en el cabezal y se probó con el calentador incorporado. La pérdida de sensibilidad puede explicarse por la diferencia cinética de detección de gas caliente frente a la detección de un gas a temperatura ambiente. El horno de tubo proporcionó calor tanto al sensor como a los gases que rodean al sensor, mientras que el calentador resistivo suministró calor solamente al sensor y no al gas circundante.

Se realizaron pruebas a largo plazo en sensores planos para evaluar la estabilidad de la resistencia inicial y la sensibilidad durante el ciclo en aire entre el 0 y el 1 % de  $H_2$  (tiempos de ciclo de 12 horas). Estas pruebas se realizaron en un elemento plano, hecho a través de los métodos descritos previamente, con el calor externo suministrado por un horno de tubo. Los datos de estabilidad a largo plazo se presentan en las figuras 10 y 11. Durante el transcurso de esta prueba de 500 horas, la resistencia inicial había aumentado en aproximadamente un 25 por ciento y la sensibilidad había disminuido del 60 al 48 por ciento para este sensor plano.

#### Ejemplo 20: Elemento de sensor de hidrógeno tubular

Los sensores microtubulares prototipo se fabricaron, se integraron con los calentadores de NiCr y se probaron para determinar la sensibilidad al hidrógeno. Se muestra un esquema general que muestra las etapas de fabricación para los elementos de sensor microtubulares en la figura 12. Se preparó un lote de 50 gramos del polvo de GDC ( $SnO_2$  al 5 %) con un área superficial de 14  $m^2$ /gramo para la extrusión de tubos de soporte. Se mezcló una masa de plástico térmico utilizando este material compuesto mediante la adición de aglutinantes y plastificantes convencionales y se extruyó utilizando un reómetro capilar Bohlin Instruments RH2000. Los tubos se secaron y luego se sinterizaron a 1100 °C. Los microtubos sinterizados tenían una densidad aproximada del 65 % teórica. Esta densidad se consideró en el intervalo ideal para el sensor, lo suficientemente densa para proporcionar resistencia mecánica, pero suficientemente porosa para proporcionar una superficie rugosa para una adhesión óptima de los recubrimientos depositados posteriormente. Después de la sinterización, los microtubos tenían un diámetro exterior de 1,5 mm y un espesor de pared de 0,5 mm. Los tubos sinterizados se muestran en la figura 13.

Los sensores tubulares se fabricaron a partir de tubos de  $SnO_2$  al 5 %-GDC sinterizados de la siguiente manera: (1) los

5 cables de plomo de plata se unieron al exterior del tubo usando tinta plateada; (2) se pintaron electrodos de oro en el tubo, se conectaron a los conductores de plata, y se curaron a 450 °C durante 30 minutos; y (3) el material del sensor se pintó en el exterior del tubo y se hibridó a 800 °C durante una hora. El rendimiento de los elementos de sensor tubulares (sin calentadores internos) se evaluó en un horno de tubo usando las mismas condiciones de prueba que se han descrito anteriormente. La temperatura operativa óptima para el sensor se redujo de 300 a 200 °C (en base a la sensibilidad máxima al 1 % de H<sub>2</sub>). La prueba del sensor a temperaturas tan bajas como 175 °C todavía mostró respuestas fuertes al 1 % de hidrógeno, como se muestra en la figura 14.

10 Se fabricaron y se probaron múltiples sensores tubulares prototípicos. Los calentadores internos se hicieron a partir de longitudes de 5 Ω del alambre del calentador (34 AWG nichrome-60) enrollando firmemente los alambres. Los calentadores de bobina se diseñaron de manera que el diámetro exterior de la bobina permitiera que el calentador encajara dentro del microtubo extruido. Se muestra un elemento de sensor tubular en la figura 15. El rendimiento de los sensores tubulares prototipo se evaluó aplicando diversas cantidades de potencia al calentador interno y evaluando la resistencia inicial, la sensibilidad al H<sub>2</sub> y la sensibilidad cruzada usando los métodos descritos anteriormente. Se requirió una potencia del calentador de solo 750 mW para lograr una resistencia inicial de 20 MΩ (que corresponde a una temperatura operativa estimada de 200 °C), y solo se requirieron 615 mW de potencia del calentador para alcanzar una resistencia inicial 80 MΩ (correspondiente a un funcionamiento estimado temperatura de 175 °C). El rendimiento del sensor dentro de este intervalo de potencia del calentador excedió el del sensor plano del Ejemplo 19. Por lo tanto, la estructura tubular redujo el consumo de energía en más del 70 por ciento. Ejemplo 21: Elementos de sensor de hidrógeno tubular con sustratos de alúmina y YSZ.

25 Los tubos de óxido de circonio estabilizado con óxido de aluminio e itrio (8 % en moles) adquiridos se cortaron a 8 mm de longitud. Los tubos de alúmina tenían un diámetro exterior de 1 mm y un espesor de pared de 0,5 mm. Los tubos de YSZ tenían un diámetro exterior de 4,4 mm y un espesor de pared de 0,4 mm. Los sensores se fabricaron a partir de estos sustratos usando los métodos descritos en el Ejemplo 20. Se usaron aproximadamente longitudes de calentador de 40 Ω para los sensores de sustrato de alúmina y se usaron longitudes de aproximadamente 10 Ω para los sensores de sustrato de YSZ. El rendimiento del sensor tubular mostró mejoras significativas sobre el prototipo del sensor plano del Ejemplo 19. Se demostró una respuesta promedio de más del 60 % cuando el sensor se expuso al uno por ciento de hidrógeno en un fondo de aire seco simulado. Esta fue una mejora del 50 % sobre el prototipo planar. Los datos recogidos de tres ciclos de hidrógeno se muestran en la figura 16. El sensor mostró respuestas cuantitativas en un intervalo de concentraciones de hidrógeno de 250 a 10.000 ppm, como se muestra en la figura 17.

35 El tiempo de respuesta aparente del sensor tubular también se mejoró con respecto al del sensor prototipo plano del Ejemplo 19. El tiempo de respuesta ( $t_{90}$ ) se define como el tiempo que tarda la señal del sensor en alcanzar el 90 % de la respuesta completa. El tiempo de respuesta al 1 % de hidrógeno del sensor prototipo plano del Ejemplo 19 fue de 2,3 minutos, mientras que el tiempo de respuesta para el sensor prototipo tubular fue de solamente 20-30 segundos. Otra característica clave del sensor tubular es su rápido tiempo de recuperación. El  $t_{90}$  para la recuperación del sensor fue inferior a 50 segundos.

40 La figura 18 muestra los tiempos de respuesta del sensor tubular que funciona a diferentes potencias del calentador. La cinética de las reacciones superficiales aumenta a medida que se aplica más potencia o calor al sensor, lo que se anticipó que disminuiría el tiempo de respuesta del sensor. Hubo una disminución medible en el tiempo de respuesta del sensor cuando se opera el sensor a potencias superiores del calentador. Después de restar el tiempo muerto de siete segundos, el  $t_{90}$  para el sensor operado a 1200 mW fue de 20 segundos, en comparación con 23 segundos a 870 mW.

45 El sensor prototipo tubular también mostró la misma resistencia a la interferencia tanto con CO como con CH<sub>4</sub> como se describió anteriormente. El sensor no mostró respuesta a CH<sub>4</sub> y solamente movimientos mínimos en el valor inicial al exponerse a 200 ppm de CO. Aparece un gráfico de los datos brutos de la señal de sensor en la figura 19. La interferencia causada por la sensibilidad cruzada al CO no es mucho mayor que el ruido en el valor inicial y podría desconectarse fácilmente por el diseño del circuito del sensor.

50 Se completó una prueba a largo plazo para un sensor tubular, con los resultados presentados en las figuras 20 y 21. Estas pruebas se realizaron en un horno de tubo a una temperatura controlada de 200 °C. La resistencia y la sensibilidad iniciales del sensor tubular fueron notablemente estables a lo largo de 600 horas de prueba, esencialmente sin aumento de la resistencia inicial o pérdida de sensibilidad. El aumento de la estabilidad en comparación con los sensores planares se debe a la menor temperatura operativa del sensor tubular (aproximadamente 200 °C para el sensor tubular en comparación con aproximadamente 300 °C para los sensores planares). Esto reducirá los efectos del envejecimiento, que típicamente ocurren a través de un mecanismo de sinterización activado térmicamente. La sinterización da como resultado un acceso de gas reducido a los límites de grano, que son los principales sitios activos para el sensor.

65 Los sensores tubulares prototipo se fabricaron con resistencia al calentador variable y se probaron para determinar los efectos de la variación de la humedad relativa en la resistencia inicial del sensor y la sensibilidad al hidrógeno. Los sensores se probaron para determinar la sensibilidad al 1 % de hidrógeno en ambientes tanto secos (0 % de humedad relativa) como húmedos (100 % de humedad relativa). Los calentadores internos se hicieron a partir de longitudes del

alambre del calentador (40 AWG nichrome-60) enrollando firmemente los alambres. Se insertaron calentadores que variaban de 30 a 50  $\Omega$  en sensores con sustratos tubulares de óxido de aluminio. Se insertaron calentadores que variaban de 9 a 35  $\Omega$  en sensores con sustratos tubulares de circonia estabilizada con itria (YSZ). Los calentadores de bobina se diseñaron de manera que el diámetro exterior de la bobina permitiera que el calentador encajara dentro del microtubo extruido. La figura 22 muestra los efectos de la resistencia del calentador tanto sobre la resistencia inicial como sobre la sensibilidad al 1 % de hidrógeno para sustratos tanto de óxido de aluminio como de YSZ. En los sensores de sustrato de óxido de alumina, la resistencia del calentador cerca de 30  $\Omega$  minimizó los efectos de la variación de humedad, mientras que en los sensores de sustrato YSZ, se requirieron calentadores de resistencia mucho más bajas para la misma insensibilidad a la humedad. Esta relación entre la resistencia del calentador y la sensibilidad a la humedad se exploró más a fondo probando los sensores de sustrato de alumina con calentadores tan bajos como de 15  $\Omega$  (figura 23). Se observó una relación no lineal, con sensores que tenían una sensibilidad insignificante con respecto a la variación de la humedad con una resistencia del calentador de aproximadamente menos de 40  $\Omega$ . Con calentadores de mayor resistencia, la humedad impactó en gran medida el rendimiento del sensor. Este efecto se ilustra adicionalmente en la figura 24, que muestra los efectos insignificantes de la humedad en un sensor del calentador de resistencia de 39,7  $\Omega$  en comparación con la gran sensibilidad a la humedad de un sensor de 49,1  $\Omega$ .

También se encontró que el sensor microtubular de este Ejemplo era útil para detectar cuantitativamente la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en un ambiente de hidrógeno (véase la figura 25). Estos datos muestran que la respuesta del sensor con un alto grado de sensibilidad a las concentraciones de oxígeno variables en un entorno de gas de fondo rico en hidrógeno. Ejemplo comparativo: Sensor de hidrógeno de tipo resistencia química comercial

El rendimiento del sensor de hidrógeno microtubular se comparó con el de un sensor de hidrógeno de tipo resistencia química disponible comercialmente. Se seleccionó el Figaro TGS 821 para la comparación. El TGS 821 tiene un elemento sensor de cerámica a base de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y se calienta con un pequeño calentador resistivo. El sensor a base de óxido de estaño tiene una resistencia relativamente alta en aire limpio, pero su resistencia disminuye en presencia de un gas detectable. El TGS 821 se obtuvo y se probó de acuerdo con la documentación recibida con el sensor. El calentador en el sensor funciona a aproximadamente 650 mW, que es similar al sensor microtubular del Ejemplo 21.

La sensibilidad del sensor TGS 821 al 1 % de hidrógeno coincidió con el valor informado en la documentación del producto. Si bien el sensor fue muy sensible al 1 % de hidrógeno (más del 99 % de respuesta), también mostró respuestas muy grandes a CO y  $\text{CH}_4$  (véase la figura 26). Las respuestas del 69 % y 76 % a 200 ppm de CO y 0,5 % de  $\text{CH}_4$ , respectivamente, fueron consistentes con los valores indicados en la documentación del producto. En comparación, el sensor del Ejemplo 21 mostró una sensibilidad cruzada insignificante a estas concentraciones de CO y  $\text{CH}_4$  (figura 19).

Los tiempos de respuesta tanto para el sensor TGS 821 como para el sensor microtubular del Ejemplo 21 fueron menores que la diana específica de la aplicación de treinta segundos (10 segundos para el sensor TGS 821 y 20 segundos para el sensor microtubular). Sin embargo, el tiempo de recuperación del sensor microtubular fue mucho más rápido, como se muestra en la figura 27. El sensor microtubular recuperó su valor inicial en 48 segundos después de la eliminación del hidrógeno, mientras que el sensor TGS 821 no había recuperado el 70 por ciento de su resistencia inicial original después de tres horas. Otra ventaja del sensor microtubular es el rápido tiempo de puesta en marcha (menos de 5 minutos). La puesta en marcha del sensor TGS 821 es lenta - la documentación del producto establece que las condiciones de prueba estándar incluyen un período de precalentamiento de siete días antes de probar el sensor.

El uso del diseño de sensor microtubular descrito para detección de hidrógeno no está limitado por el uso de los materiales de recubrimiento de sensor a base ceria descritos. El diseño del elemento de sensor microtubular descrito se puede usar para un sensor de hidrógeno de tipo de resistencia química utilizando cualquier óxido conocido sensible al hidrógeno (tal como óxido de estaño), metal sensible al hidrógeno (tal como el paladio), combinación sensible al hidrógeno de óxido y metal, o cualquier material que muestra una respuesta medible (resistiva y/o capacitiva) al hidrógeno. La geometría del soporte tubular para el sensor puede variarse en un amplio rango siempre que se pueda fabricar el componente tubular requerido.

Aunque el sensor de cerámica de estado en sólido descrito anteriormente muestra una respuesta rápida al hidrógeno y una sensibilidad cruzada mínima a los gases de interferencia, pueden ser necesarias mejoras antes de la comercialización del sensor para que el sensor pueda operar en una amplia gama de condiciones atmosféricas sin la posibilidad de una falsa alarma. Mientras se probaban los prototipos de sensores, se encontró que la temperatura ambiente tenía un efecto significativo en la resistencia inicial del sensor, como se muestra en la figura 28, a pesar del calentamiento del sensor a una temperatura entre 175  $^{\circ}\text{C}$  y 225  $^{\circ}\text{C}$  utilizando un calentador de NiCr. Las fluctuaciones en la temperatura ambiente debido al encendido y apagado del acondicionador de aire pueden correlacionarse directamente con los movimientos en la resistencia inicial. La gran caída de la resistencia durante la hora 43 es una respuesta del sensor al 1,0 % de hidrógeno. Esta observación es problemática porque significa que se puede detectar un cambio en la temperatura como la presencia de hidrógeno. Peor aún, una caída en la temperatura atmosférica podría aumentar la resistencia inicial del sensor y hacer que la presencia de hidrógeno no se detecte.

Este problema de sensibilidad a la temperatura podría resolverse mediante la inclusión de un sensor de temperatura en un control de sensor y un circuito de alarma. En este caso, se necesitaría una tabla de calibración o búsqueda para corregir el efecto de temperatura en la resistencia del sensor inicial.

5 Como alternativa, la diferencia de sensibilidad entre el material del sensor con y sin una adición de promotor podría usarse para compensar la variación de temperatura, eliminando de este modo la necesidad de un sensor de temperatura separado en el circuito de control del sensor. En este caso, se emplea un elemento de doble sensor que tiene dos sensores: un sensor de hidrógeno activo (promovido) y un sensor de hidrógeno inactivo (no evaluado). Como se muestra en la figura 29, los sensores promovidos y no promovidos tienen la misma resistencia inicial en un intervalo de temperaturas y, por lo tanto, se ven afectados de la misma manera por cambios en la temperatura atmosférica. El sensor no promovido, sin embargo, tiene una sensibilidad significativamente menor al hidrógeno que el sensor promovido (figura 6), por lo que su respuesta puede usarse para la compensación de temperatura de la señal del sensor promovida. Esta compensación podría implementarse en un circuito de control de sensores a través de métodos analógicos o digitales incluyendo, por ejemplo, un circuito puente Wheatstone, un puente Wheatstone de semi-puente, un circuito comparador o un microprocesador.

Además de proporcionar una compensación incorporada para los efectos de la temperatura atmosférica en el valor inicial, el elemento de doble sensor puede contribuir a la estabilidad general del sensor al cancelar la sensibilidad cruzada. Como se describió anteriormente, la adición de paladio al sensor aumentó selectivamente la sensibilidad al hidrógeno en relación con diversas sensibilidades cruzadas. Si bien casi toda la sensibilidad cruzada a CO y CH<sub>4</sub> se puede inactivar ajustando la temperatura operativa, el sensor todavía muestra pequeños cambios en la resistencia en presencia de estos gases. Debido a que el paladio no tiene mucho impacto en esas respuestas, se espera que tanto el sensor promovido como el sensor no promovido experimenten cambios similares en la resistencia en presencia de gases interferentes, de tal forma que estos cambios se anularán en un circuito de control electrónico.

El elemento sensor doble también puede contribuir a la estabilidad general del sensor al cancelar la deriva cero. Por ejemplo, cuando el sensor se operó a niveles de potencia más bajos (temperaturas más bajas), se observó una cantidad finita de deriva de resistencia de referencia. La figura 30 muestra las últimas 700 horas de una prueba a largo plazo. Después de tres meses de pruebas, la deriva en el valor inicial fue inferior a  $5 \times 10^3$  MΩ/h. Se supone que la deriva cero observada es un artefacto del sensor de cerámica y no se debe al promotor de paladio. Si este es el caso, un sensor no promovido coincidiría con la deriva de cero del sensor promovido y serviría para estabilizar aún más la señal del sensor.

Una desventaja potencial de este enfoque es el aumento del volumen y el coste del montaje general como resultado de la adición del segundo sensor no promovido. Tanto los sensores promovidos como los no promovidos tendrían que estar alojados dentro del supresor de llama debido a la temperatura elevada del calentador de NiCr. Las posibles soluciones a este problema incluyen la reducción del tamaño de los elementos de sensor a través de capacidades de fabricación mejoradas o la ubicación tanto de los sensores promovidos como no promovidos en el mismo soporte de tubo compartiendo un electrodo común en el medio.

Otra desventaja potencial del concepto de doble sensor es la potencia adicional requerida para dos calentadores de NiCr. Ambos sensores tendrían que calentarse, duplicando los requisitos de potencia. Sin embargo, la reducción del tamaño de los elementos del sensor y/o la ubicación de los sensores promovidos y no promovidos en el mismo tubo reducirá la potencia requerida.

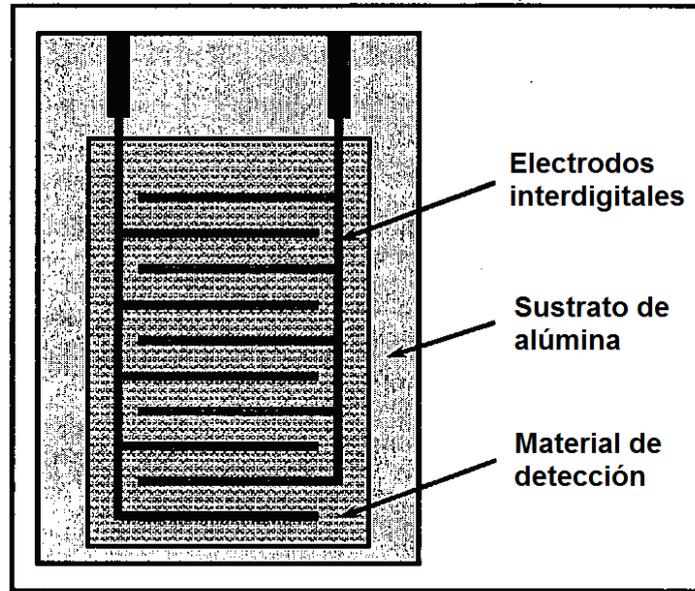
Otra desventaja potencial del concepto de doble sensor es la necesidad de consistencia de la resistencia inicial del sensor al sensor. Si no se puede lograr la consistencia de parte a parte a través de la optimización de los procesos de fabricación, puede ser necesaria una calibración inicial de la resistencia inicial de los sensores promovidos y no promovidos.

El dispositivo de sensor tubular con elementos sensores dobles produce resultados altamente satisfactorios junto con el material compuesto sensible al hidrógeno de la presente invención. Sin embargo, se espera que cada elemento produzca resultados satisfactorios al usarse de forma independiente o en subcombinaciones de menos de todos estos elementos. Por ejemplo, el compuesto sensible al hidrógeno puede ser útil en dispositivos que tienen configuraciones distintas de tubulares.

Además, el dispositivo sensor tubular con elemento de sensor doble puede ser útil con recubrimientos de sensor para detectar otros gases, incluyendo, pero sin limitación, monóxido de carbono, metano, sulfuro de hidrógeno, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, humedad y amoníaco. Se espera que dichos dispositivos tengan una resistencia inicial mejorada si los materiales del sensor de gas son susceptibles a los efectos ambientales.

**REIVINDICACIONES**

- 1.Una composición a base de óxido de cerio sensible al hidrógeno, que comprende:
- 5 uno o más de óxido de cerio y un óxido de cerio dopado, estando el óxido de cerio dopado seleccionado del grupo que consiste en ceria dopada con circonio, ceria dopada con gadolinio, ceria dopada con samario, ceria dopada con lantano, ceria dopada con itrio, y una mezcla de los mismos; y un modificador que comprende uno o más de óxido de estaño y óxido de indio, comprendiendo la composición el modificador hasta el 99 % en peso
- 10 en la que la composición a base de óxido de cerio comprende opcionalmente un promotor de metal noble.
- 2.La composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de la reivindicación 1, que comprende el óxido de cerio dopado.
- 15 3.La composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de la reivindicación 1 o 2, que comprende el modificador del 2,5 % en peso al 5 % en peso.
- 4.La composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de la reivindicación 1 o 2, que comprende la ceria dopada con gadolinio.
- 20 5.La composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende el promotor de metal noble hasta el 99 % en peso.
- 6.La composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el promotor de metal noble se selecciona de paladio, rutenio, platino, oro, rodio, iridio, o una mezcla de los mismos.
- 25 7.La composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el promotor de metal noble se selecciona de paladio y rutenio.
- 30 8.La composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende el promotor de metal noble en una cantidad del 1 % en peso.
- 9.Un dispositivo de sensor de gas de hidrógeno, que comprende:
- 35 un soporte;  
electrodos en una superficie del soporte; y  
un recubrimiento de sensor en la superficie de electrodos del soporte, comprendiendo el recubrimiento de sensor la composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 40 10.Un dispositivo de sensor de gas de hidrógeno, que comprende:
- un soporte;  
un primer electrodo en una primera superficie del soporte;  
45 un recubrimiento de sensor en la superficie con electrodos del soporte; y  
un segundo electrodo en el recubrimiento del sensor,  
en el que el recubrimiento de sensor comprende la composición a base de óxido de cerio sensible a hidrógeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 50 11.El dispositivo de sensor de gas de la reivindicación 9 o 10, que comprende además un calentador resistivo integral.
- 12.El dispositivo de sensor de gas de una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en el que el soporte es un soporte microtubular.
- 55 13.El dispositivo de sensor de gas según la reivindicación 11, en el que el soporte es un soporte microtubular y el calentador resistivo se inserta en el interior del soporte microtubular y se une en los extremos del tubo.
- 14.El dispositivo de sensor de gas según la reivindicación 11, en el que el soporte es plano y el calentador resistivo se aplica a la superficie de soporte opuesta a la superficie de electrodos.
- 60 15.Un método para detectar H<sup>2</sup> en un entorno, comprendiendo el método colocar un sensor de H<sub>2</sub> que responde reversiblemente a gas hidrógeno en un entorno que comprende gas hidrógeno, en el que el sensor H<sub>2</sub> comprende el dispositivo de sensor de gas de una cualquiera de las reivindicaciones 9-14.



TÉCNICA ANTERIOR

FIG. 1

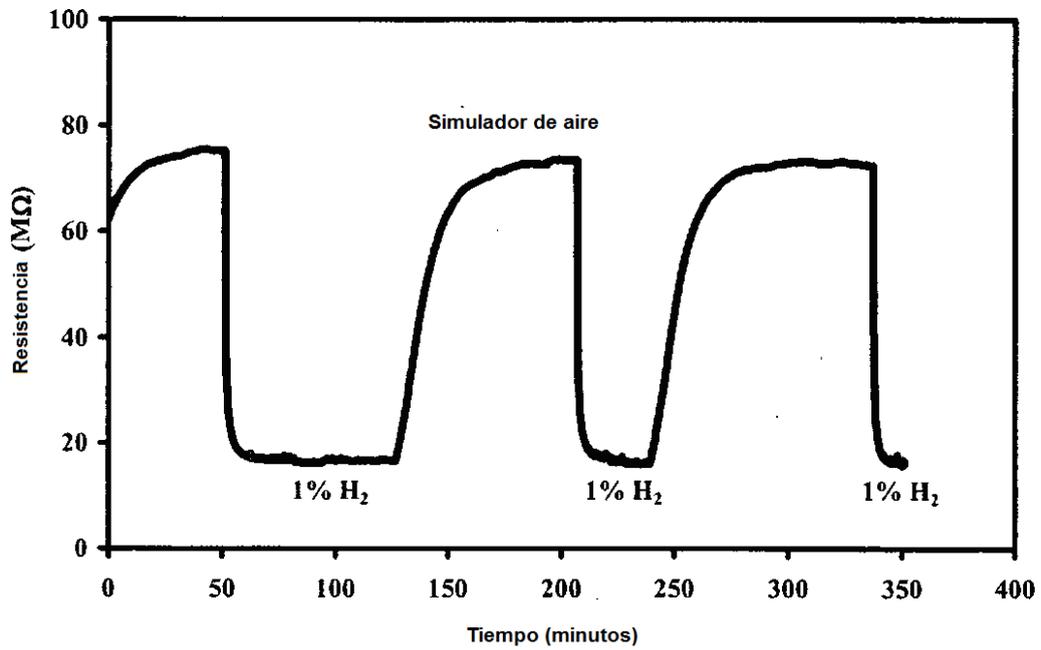


FIG. 2

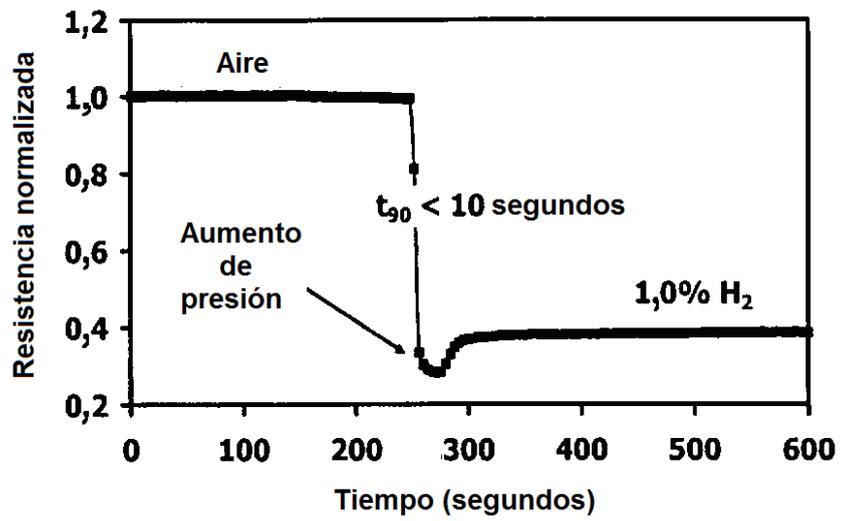


FIG. 3

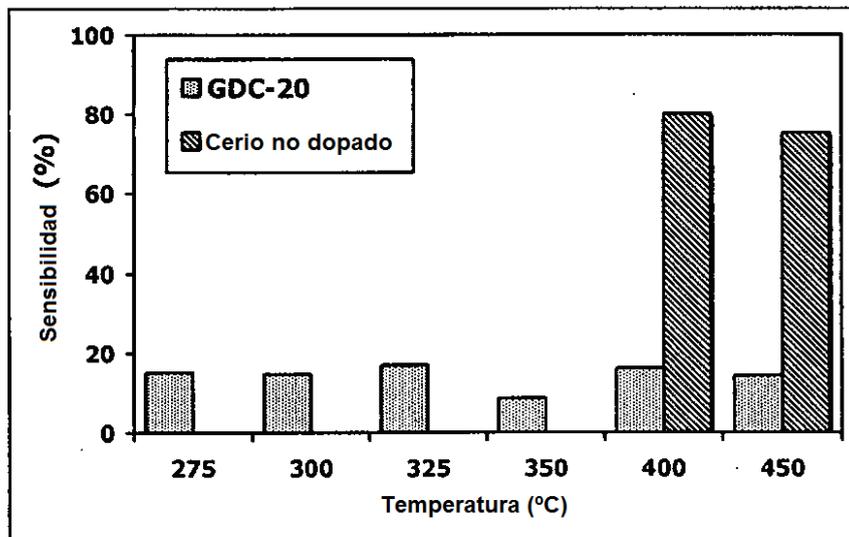


FIG. 4

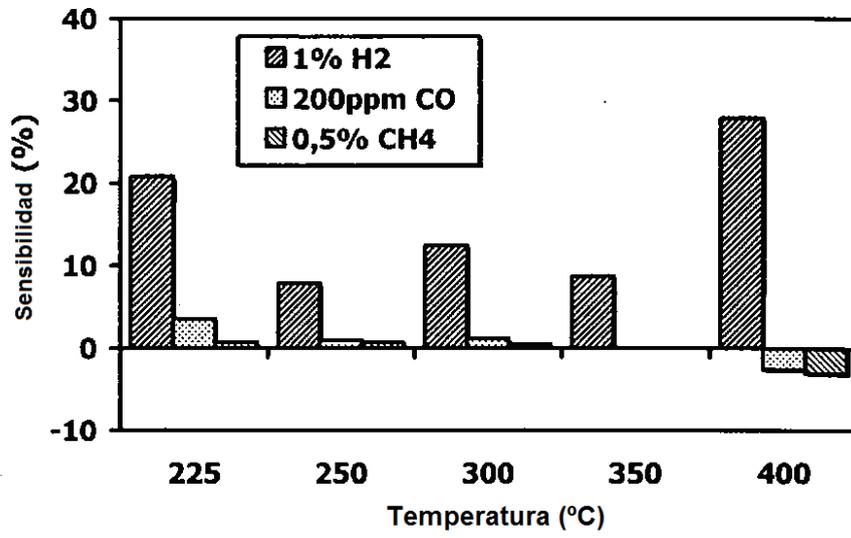


FIG. 5

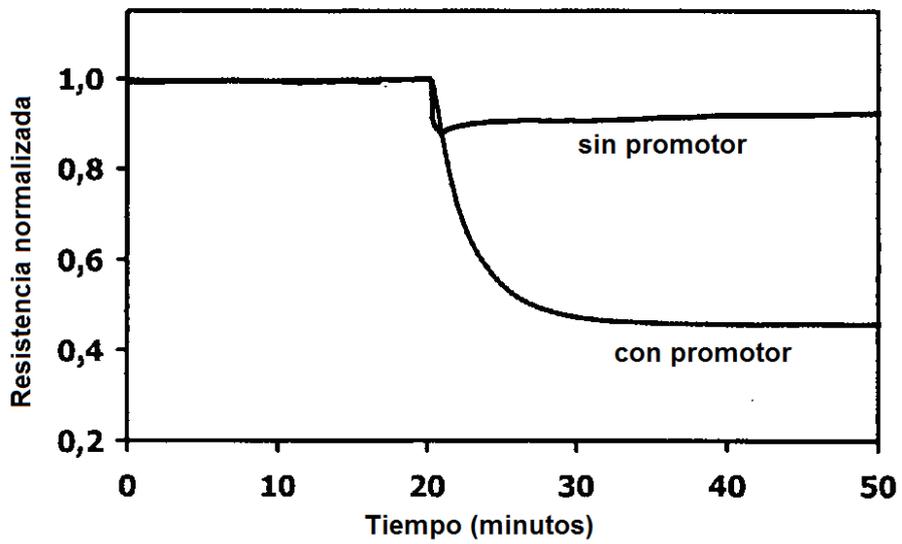


FIG. 6

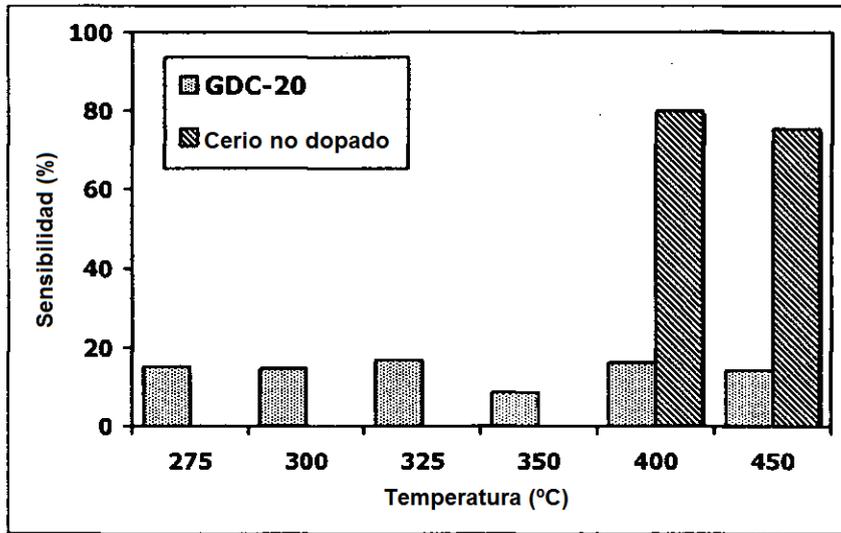


FIG. 7

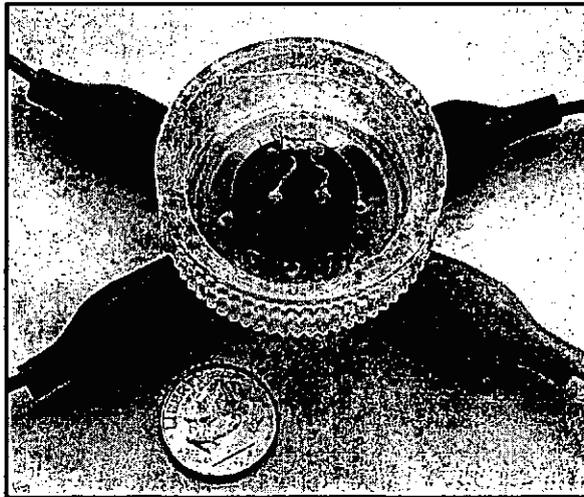


FIG. 8

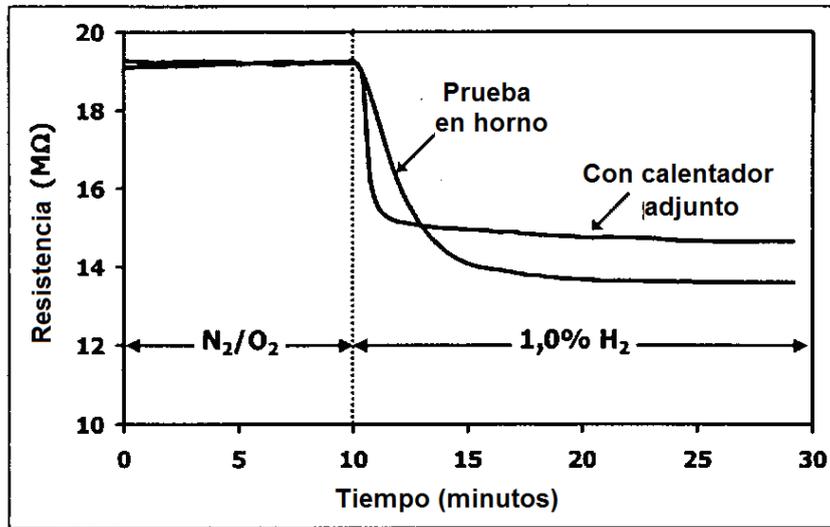


FIG. 9

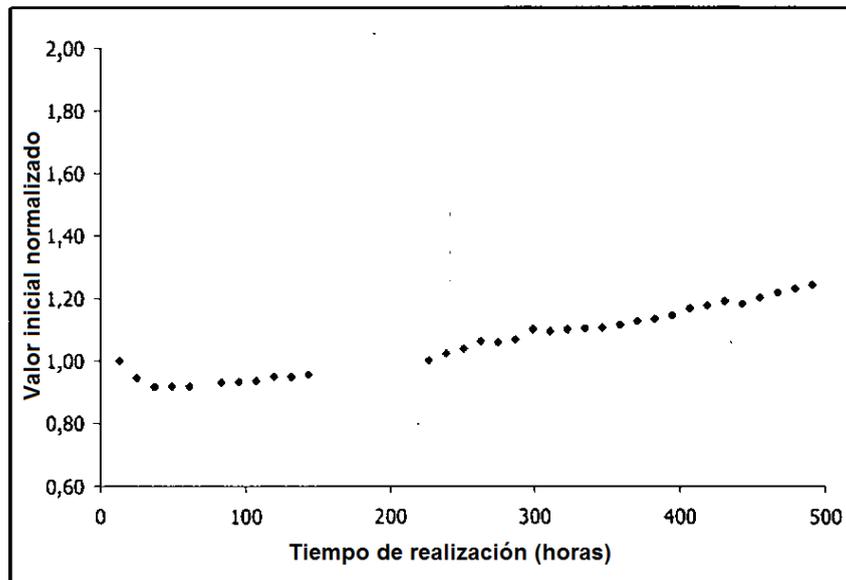


FIG. 10

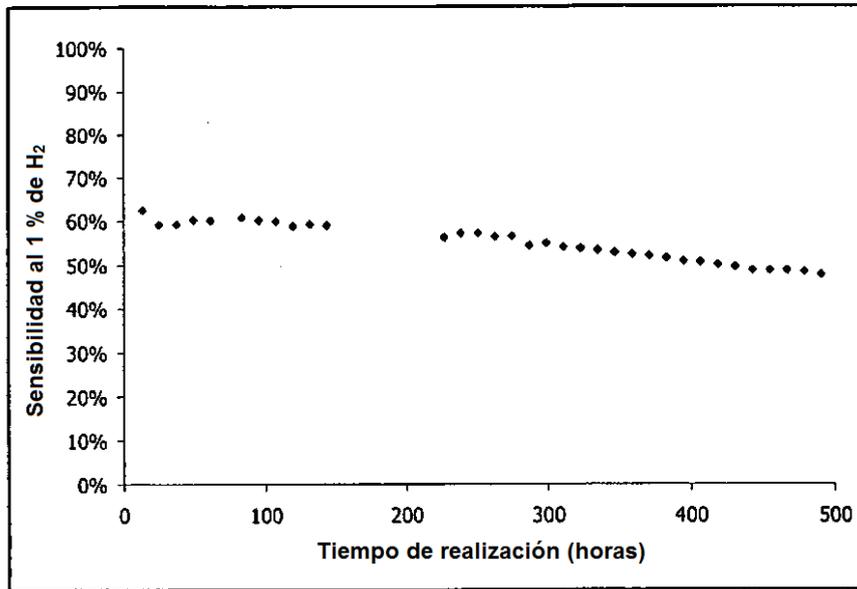


FIG. 11

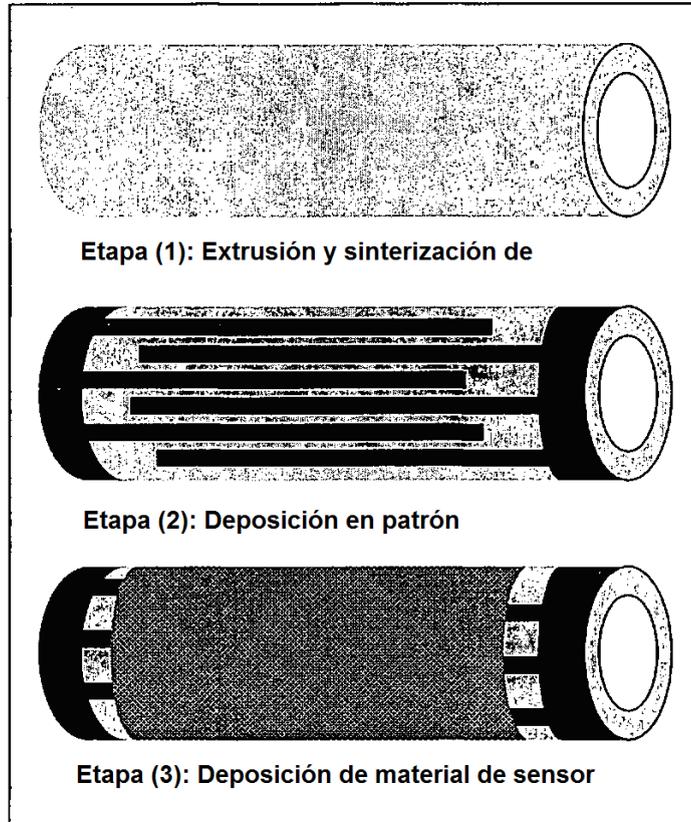


FIG. 12

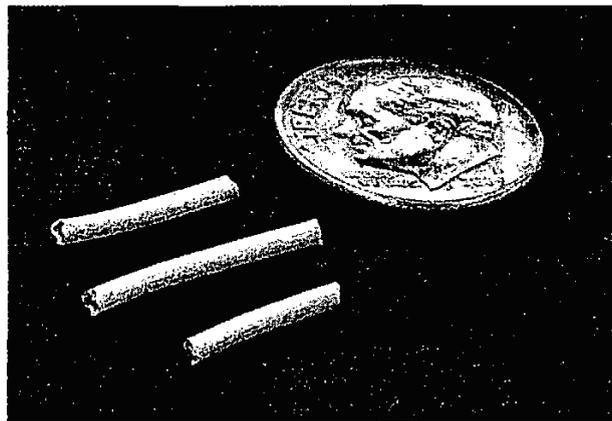


FIG. 13

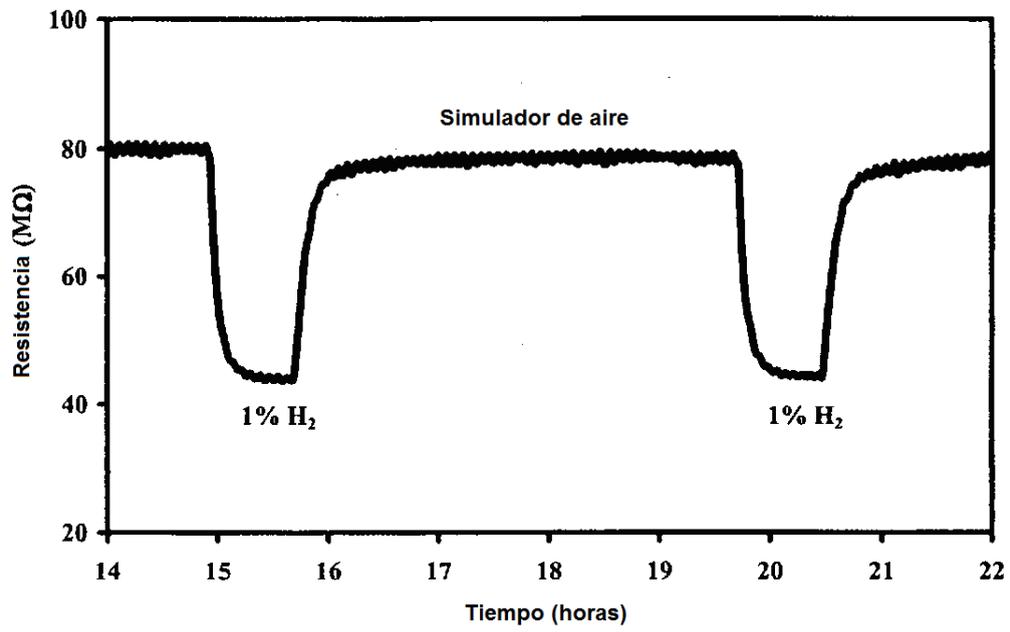


FIG 14

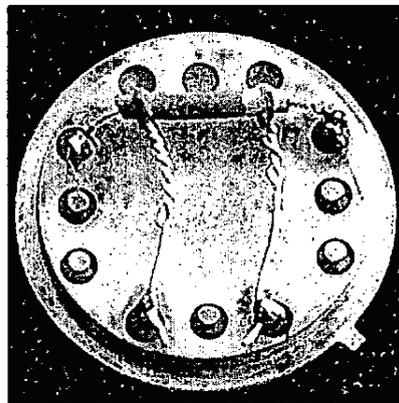


FIG. 15

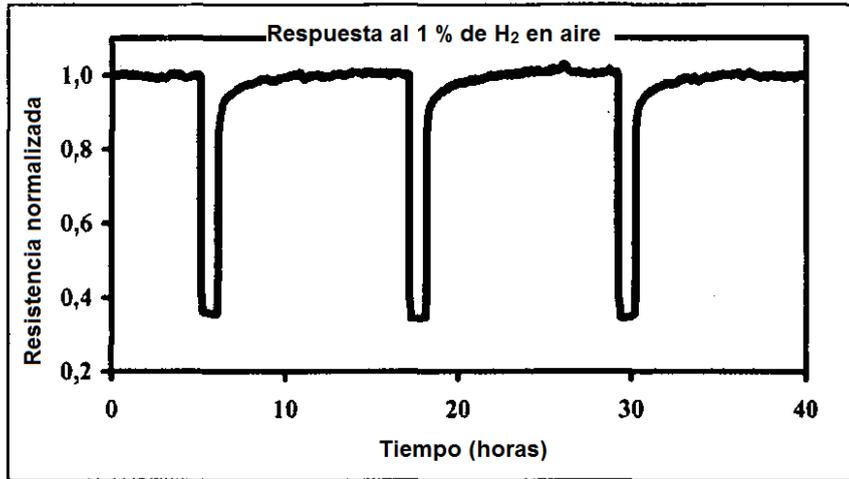


FIG. 16

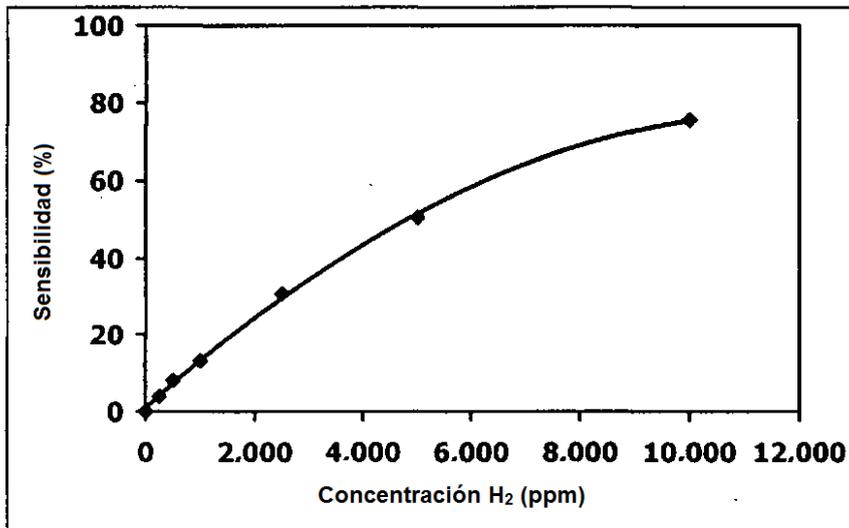


FIG. 17

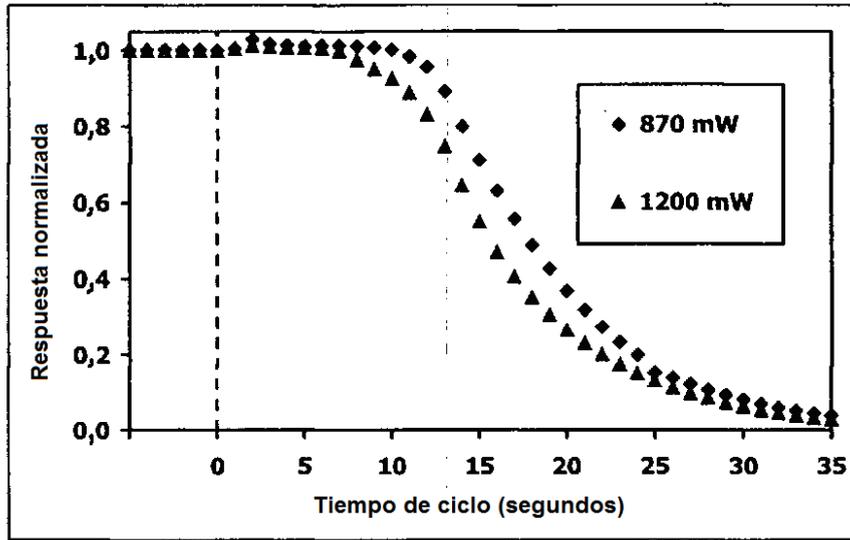


FIG. 18

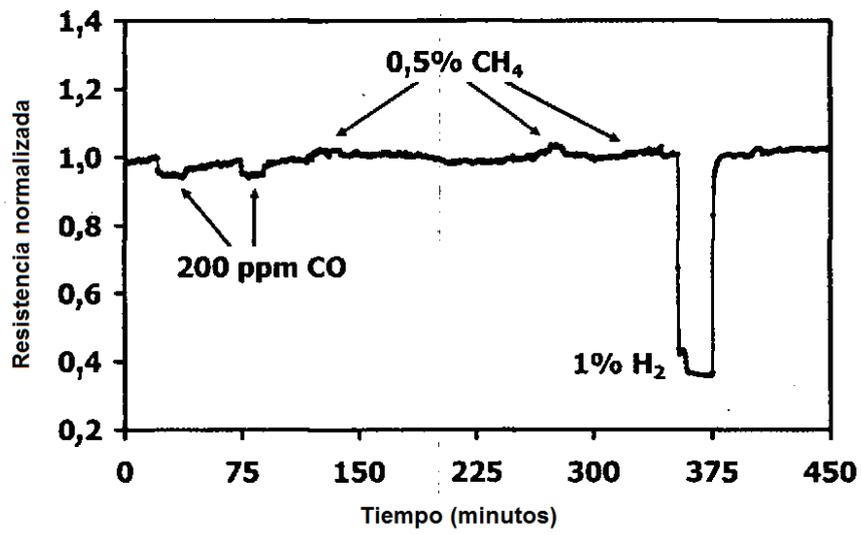


FIG. 19

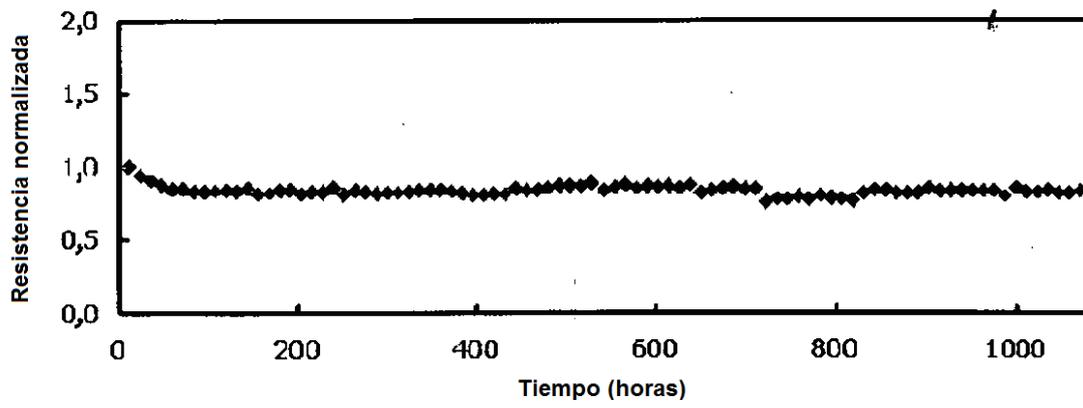


FIG. 20

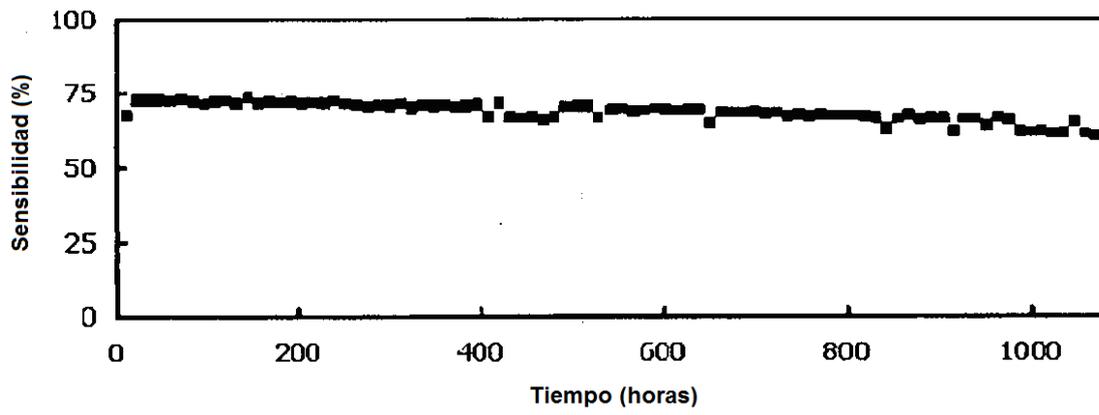


FIG. 21

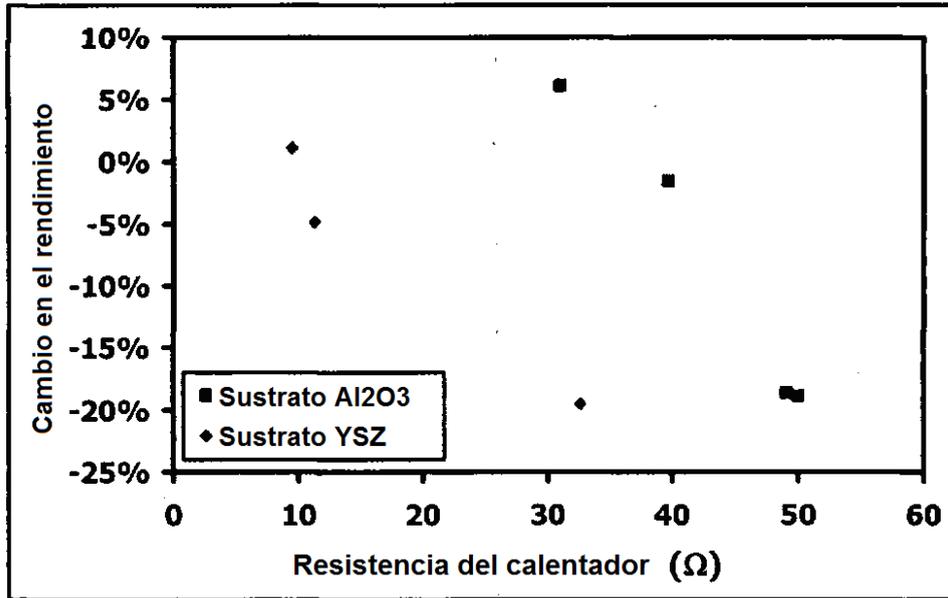


FIG. 22

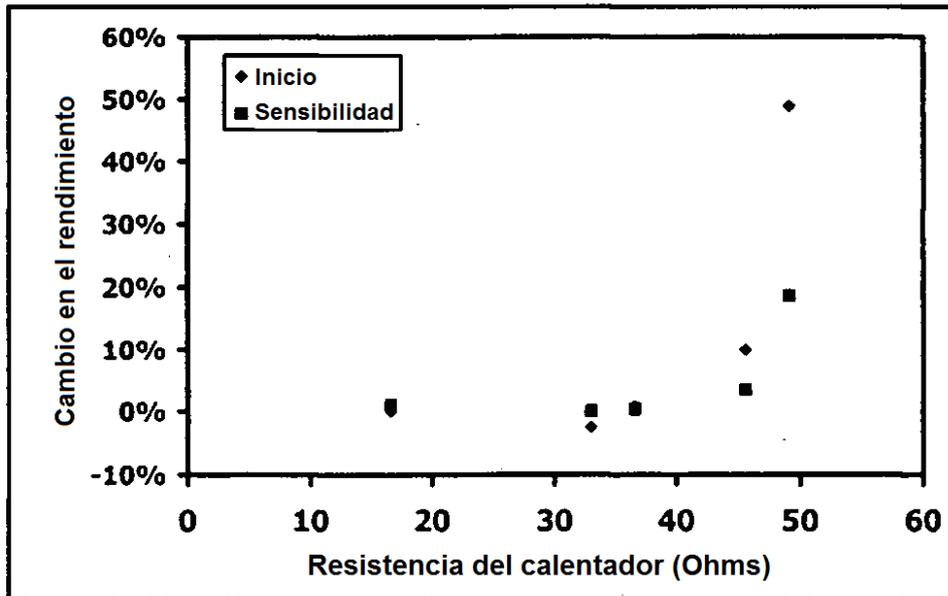


FIG. 23

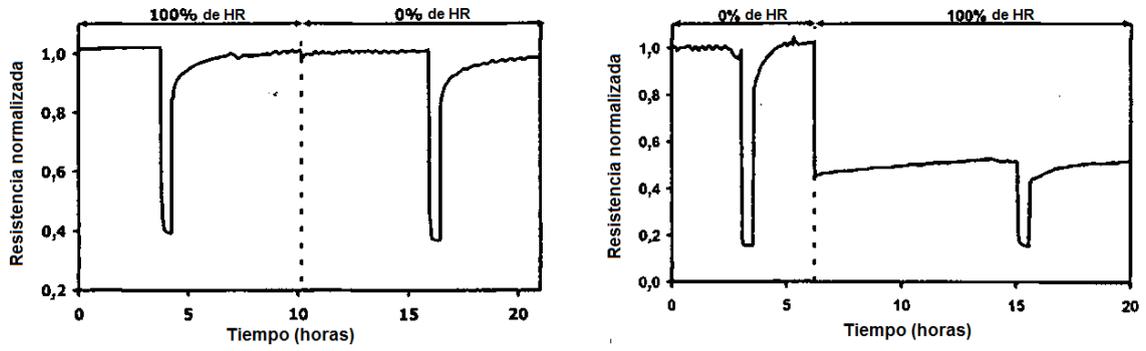


FIG. 24

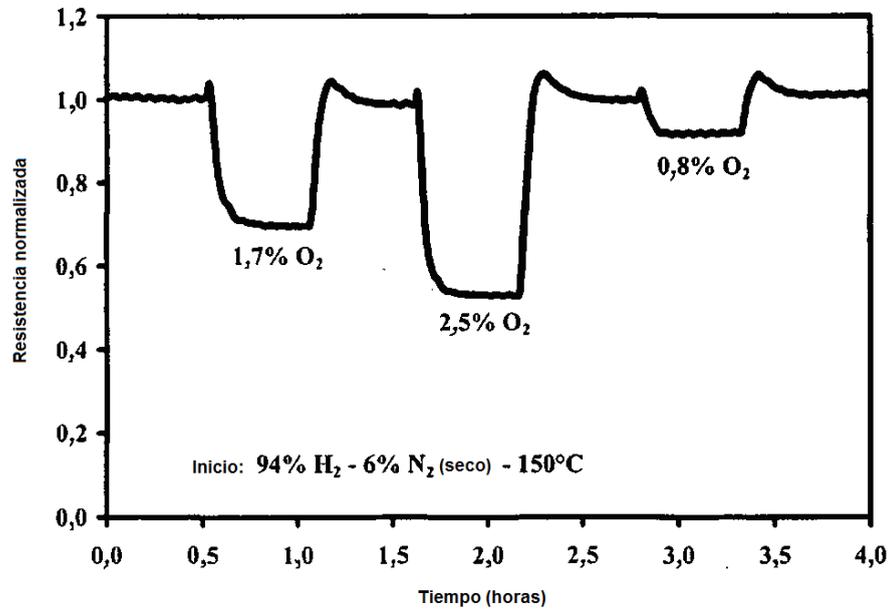


FIG. 25

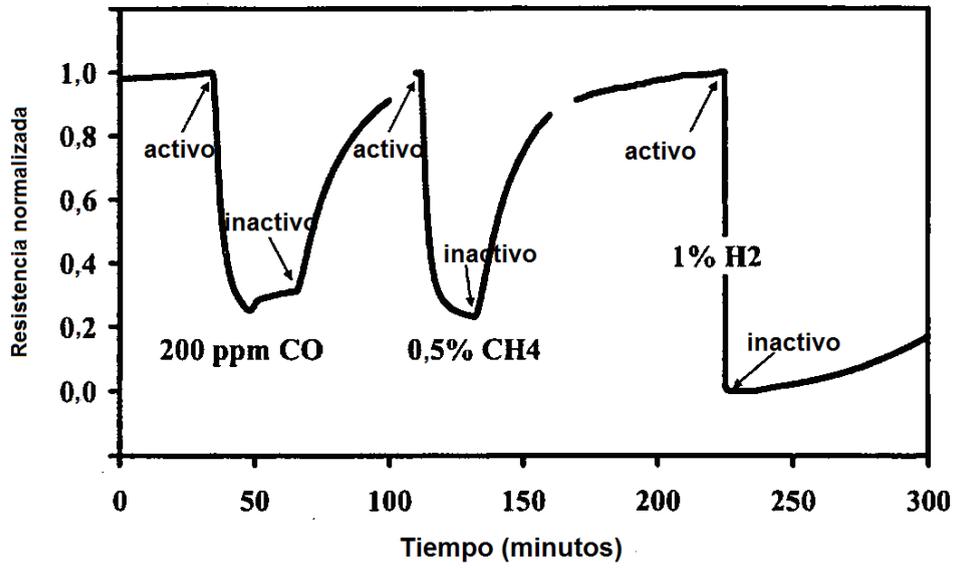


FIG. 26

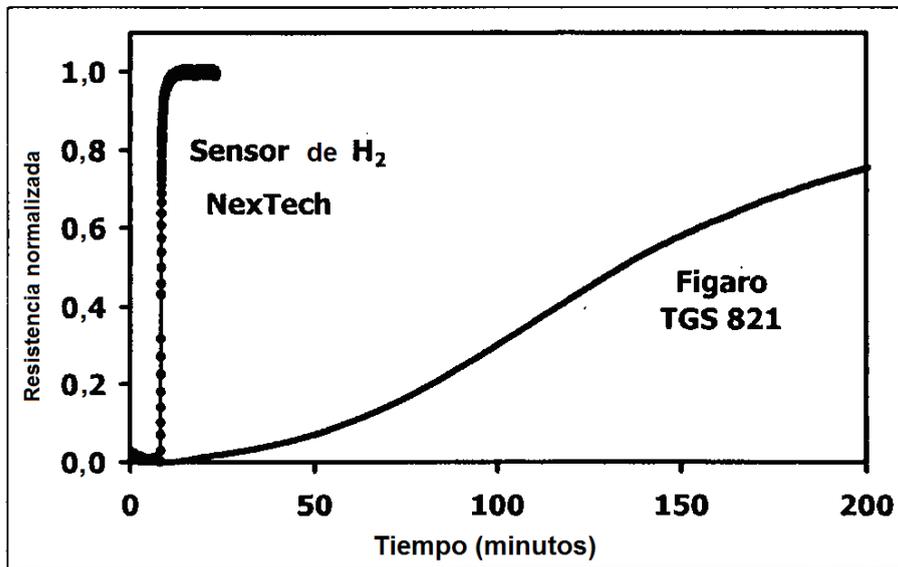


FIG. 27

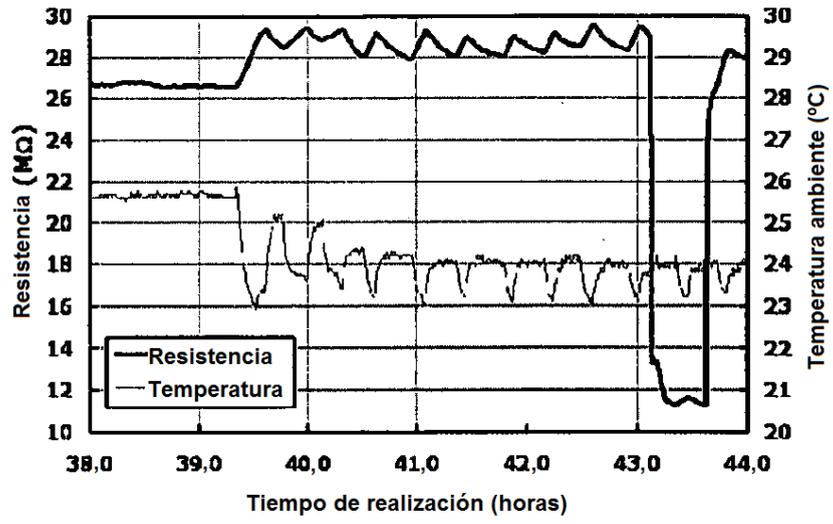


FIG. 28

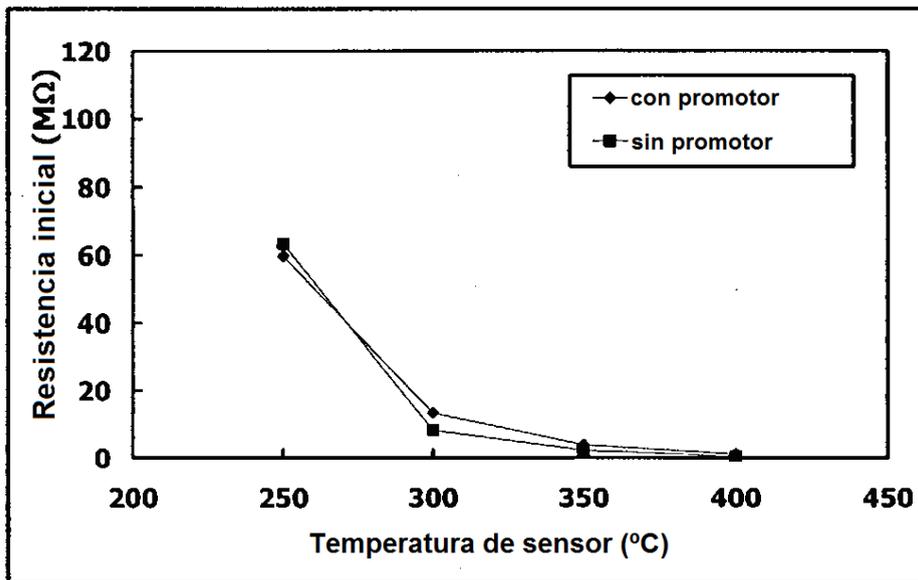


FIG. 29

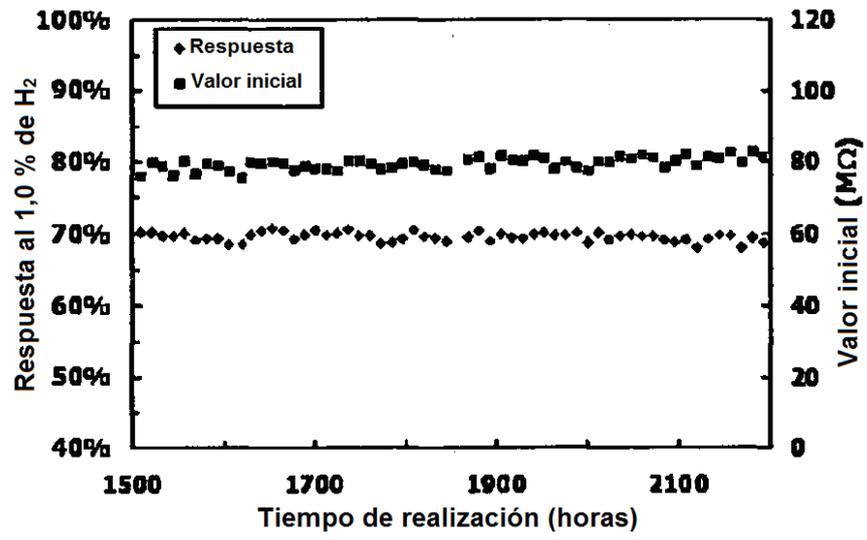


FIG. 30

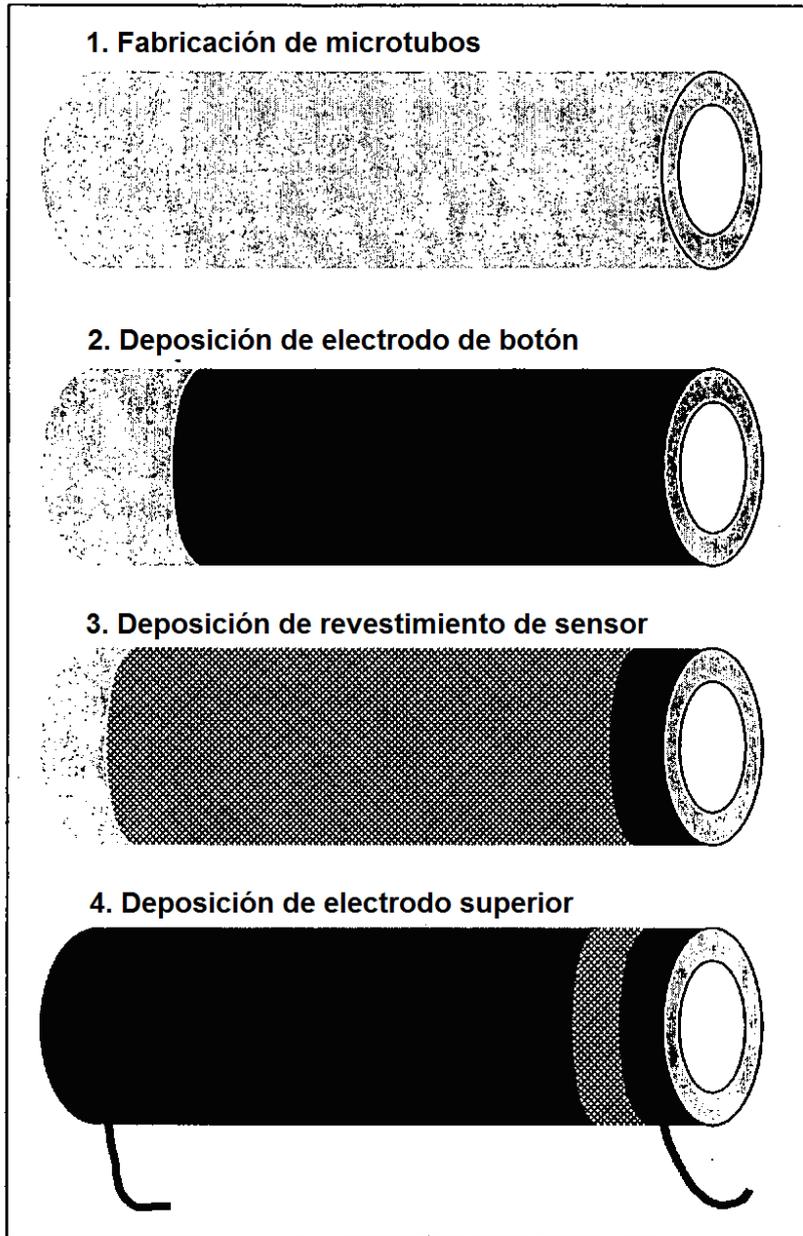


FIG. 31

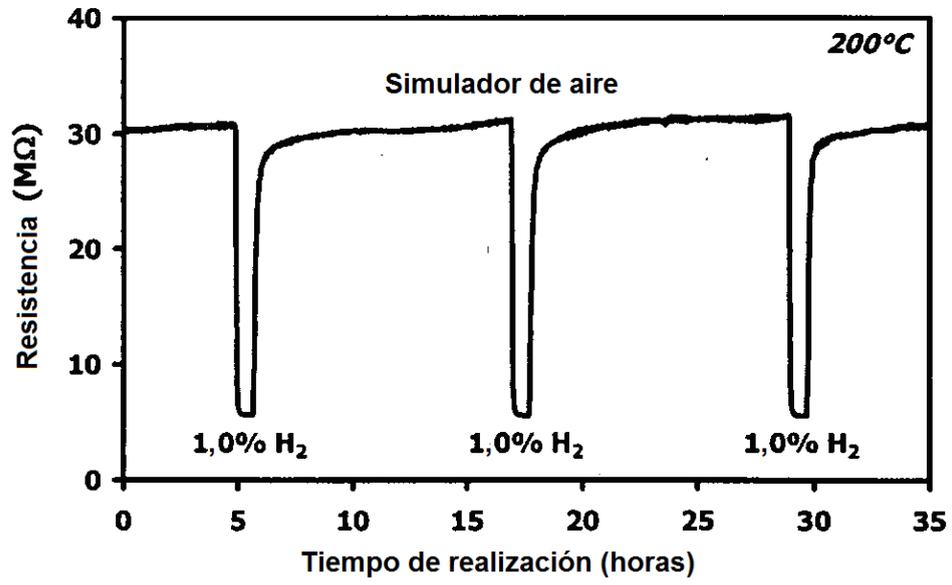


FIG. 32