

Resumen

Actualmente, los sensores de gas conductimétricos están equipados con calefactores externos integrados en el dispositivo para poder operar a la temperatura óptima de trabajo. A menudo, estos calefactores trabajan a temperaturas entre 100°C y 500°C, convirtiéndose en el componente con la mayor demanda energética, entre 10 mW y 1 W.

En el presente proyecto se estudia la utilización el efecto de autocalentamiento del material activo en sensores de gas, como sustituto de los actuales calefactores externos, disminuyendo su consumo de potencia. El material activo utilizado en los sensores para llevar a cabo dicho estudio es el óxido de grafeno reducido (rGO).

Para ello se depositan las capas de rGO sobre plataformas cerámicas mediante la técnica de electroespray, y se verifica el efecto de autocalentamiento, alcanzándose temperaturas de hasta 120°C. La potencia consumida en modo autocalentamiento es entre uno y dos órdenes de magnitud inferior que la potencia consumida con un calefactor externo, para conseguir los mismos valores de temperatura. Los valores de consumo logrados han sido siempre inferiores a los 10mW. Además, se comprueba la estabilidad y repetitividad del efecto del autocalentamiento a lo largo del tiempo

Se testea con éxito los sensores de rGO en modo autocalentamiento como sensor de humedad y los resultados son comparables a los obtenidos mediante el uso de calefactor externo, pero con una disminución del consumo de potencia. Se comprueba satisfactoriamente la modulación de la respuesta frente a otros gases como el NO₂ y NH₃, con y sin humedad. Sin embargo, en el caso del etanol, el sensor solo responde en ausencia de humedad

Se concluye que el efecto del autocalentamiento es una alternativa a los calefactores externos en sensores de gas de rGO al disminuir considerablemente el consumo de potencia. Por otro lado, el uso de autocalentamiento en modo pulsado mejora la señal de respuesta de los sensores eliminando la deriva de la señal sin aumentar la potencia de consumo.

Sumario

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 1 |
| SUMARIO | 3 |
| 1. PREFACIO | 5 |
| 1.1. Origen del proyecto | 5 |
| 1.2. Motivación | 5 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 7 |
| 2.1. Objetivos del proyecto..... | 7 |
| 2.2. Alcance del proyecto..... | 7 |
| 3. FABRICACIÓN DE SENSORES | 9 |
| 3.1. Dispositivos sensores de gas..... | 9 |
| 3.2. Material activo: óxido de grafeno reducido (rGO)..... | 10 |
| 3.3. Depósito del material activo | 13 |
| 3.3.1. Obtención de la suspensión de rGO..... | 13 |
| 3.3.2. Depósito de las capas de rGO..... | 14 |
| 3.4. Requerimientos de potencia en sensores | 17 |
| 4. AUTOCALENTAMIENTO APLICADO A SENSORES DE GAS | 19 |
| 4.1. Caracterización de los calefactores externos del sustrato sensor | 19 |
| 4.2. Efecto de auto calentamiento en sensores: equivalencia y consumo de potencia..... | 20 |
| 4.2.1. Estabilidad del sensor con auto calentamiento..... | 24 |
| 4.3. Auto calentamiento aplicado a sensores de gas | 26 |
| 4.4. Auto calentamiento en modo pulsado. | 30 |
| 4.4.1. Modo pulsado vs. modo continuo | 30 |
| 4.4.2. Sensor de humedad en modo pulsado..... | 32 |
| 5. ESTUDIO ECONÓMICO | 37 |
| 6. IMPACTO AMBIENTAL | 40 |
| CONCLUSIONES | 41 |
| AGRADECIMIENTOS | 42 |
| BIBLIOGRAFÍA | 43 |

1. Prefacio

1.1. Origen del proyecto

El trabajo realizado en este proyecto surge de la necesidad curiosidad de continuar explorando la viabilidad como sensor de gas de los diferentes tipos de materiales basados en carbono. Concretamente, el presente proyecto se centra en el óxido de grafeno reducido, como consecuencia natural de un proyecto de tesis realizado en el grupo de investigación en sensores de gas basados en nanofibras de carbono.

1.2. Motivación

El reciente descubrimiento del grafeno, y de los materiales derivados como el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, con sus extraordinarias propiedades ha abierto un amplio abanico de aplicaciones potenciales, como por ejemplo en los sensores de gas. Numerosos trabajos han demostrado que estos materiales de base carbono son potenciales sensores de gases.

Por otro lado, en los últimos años se ha avanzado mucho en la disminución del consumo de potencia de los dispositivos sensores por diferentes vías; aunque, normalmente dicha disminución de potencia va acompañada de una fabricación más compleja y costosa. Recientemente, se ha planteado el aprovechamiento del autocalentamiento del propio material activo para calentar el sensor durante su utilización, suponiendo esto una disminución de potencia necesaria y abriendo el camino hacia dispositivos sin calefactores externos.

Gracias a la utilización de óxido de grafeno reducido junto con el uso del efecto de autocalentamiento, se plantea un tipo de sensor de gas de bajo consumo de potencia, que además trabaje en un rango de temperaturas bajas.

2. Introducción

2.1. Objetivos del proyecto

El principal objetivo del proyecto es el estudio del efecto de autocalentamiento del material activo en sensores de gas, como sustituto de los actuales calefactores externos integrados en los dispositivos, disminuyendo además su consumo de potencia. El material activo utilizado en los sensores para llevar a cabo dicho estudio es el óxido de grafeno reducido.

Por otra parte, se estudiará la modulación de la respuesta de los dispositivos a diferentes gases y se propondrá el uso de autocalentamiento en modo pulsado como una mejora en la señal de respuesta de los sensores.

2.2. Alcance del proyecto

La realización del presente trabajo se basa en trabajos previos del grupo de investigación en el efecto de autocalentamiento en sensores de gases y en el uso de la técnica de electroespray para el depósito de capas.

El alcance del presente proyecto contempla el depósito de las capas de óxido de grafeno reducido como capa de material sensor en dispositivos sensores de gas y la verificación del efecto de autocalentamiento como una alternativa viable al uso de calefactores externos en sensores de gases.

Por otra parte, se plantea la comprobación de si dichos dispositivos son adecuados como sensores de gases de humedad, NO₂, etc. Además, se propone una mejora de la señal de respuesta de los sensores al utilizar el efecto de autocalentamiento en modo pulsado.

3. Fabricación de sensores

3.1. Dispositivos sensores de gas

Hoy en día existen multitud de tipos de sensores de gas, aunque se podrían dividir en tres grandes familias: espectroscópicos, ópticos y estado sólido. El presente trabajo se centra en los sensores de gas de estado sólido, y más concretamente los denominados sensores conductimétricos [1].

En este último tipo, el efecto de la detección de un gas es normalmente un fenómeno de superficie, es decir, se producen cambios en la concentración de electrones en semiconductores (típicamente óxidos metálicos o materiales de base carbono) debido a reacciones de diferentes tipos en la superficie (quimisorción, reducción/oxidación, etc), entre el gas y el material activo.

Por ello, los sensores conductimétricos son aquellos que se basan en la variación de la resistencia o conductancia del material sensor al exponer dicho material a un gas. De forma general, la respuesta eléctrica del material sensor se modifica dependiendo del tipo y concentración del gas [2].

Los principales elementos de un sensor de gas son el material activo que es el encargado de interactuar con el gas y variar sus propiedades eléctricas, el calefactor que proporciona la temperatura adecuada para realizar la medida sensorica y la plataforma donde están integrados tanto el calefactor como el material activo y que, además, facilita la extracción de la señal durante las medidas.

El diseño de los sensores de gas es complejo debido a la variedad de parámetros implicados y probablemente los más extensamente utilizados sean los basados en plataformas cerámicas (típicamente óxido de aluminio, óxido de zirconio, etc). Por otro lado, están los basados en la tecnología del silicio denominados micromecanizados, *microhotplates*, etc. extensamente estudiados debido a su bajo consumo, entre otras ventajas, aunque su fabricación es más compleja y cara que el caso de los cerámicos [9]. Actualmente, se están haciendo grandes avances en los denominados sensores flexibles, que se basan en la integración del material activo en plataformas flexibles (polímeros, papel, etc).

El material activo escogido en la realización del trabajo es el óxido de grafeno reducido (*reduced graphene oxide*, rGO) y la plataforma donde se integraran los diferentes componentes es de tipo cerámico.

El tipo de sustrato utilizado en el presente estudio es un interdigitado de platino sobre una base de óxido de aluminio (alúmina) con un calefactor incorporado (Figura 1a). Dichos sustratos han sido suministrados por Francisco Alberio S.A.U. [3].

Las muestras han sido dispuestas de forma flotante en soportes TO8 para la posterior caracterización del calefactor ya que éste está diseñado para su operación óptima en contacto con el aire (Figura 1b). La soldadura de la plataforma ha sido efectuada con la técnica de *wire bonding* usando hilos de oro de 20 μm . Para asegurar que un elevado paso de corriente no dañará la conexión se han dispuesto de 2 a 3 hilos de oro en cada contacto del calefactor.

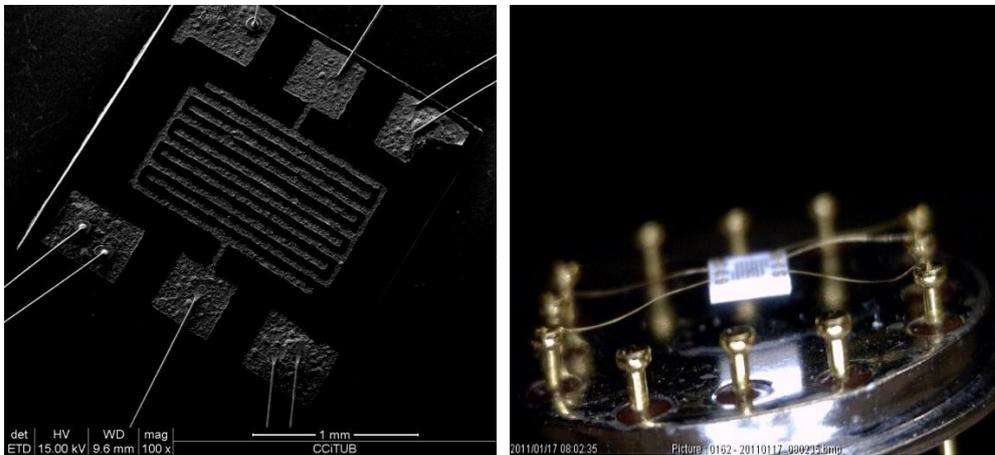


Figura 1. a) Imagen de microscopía electrónica de barrido del interdigitado de platino utilizado y b) imagen de la plataforma de alúmina sobre un soporte TO8.

3.2. Material activo: óxido de grafeno reducido (rGO)

El grafeno ha despertado un gran interés desde su descubrimiento en 2004, y más recientemente, ha suscitado una especial atención a los investigadores de sensores de gas debido a sus espectaculares propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas [x]. Sus excelentes propiedades mecánicas unidas a su conducción balística con la mejor relación superficie-volumen, ha despertado el uso en sensores de gases. El primer estudio de

grafeno como material sensor para gases fue reportado in 2007 por el grupo de Novoselov [4].

Aunque muchas de las propiedades más relevantes del grafeno son debidas a la baja concentración de defectos, la nanoingeniería de los dispositivos basados en grafeno, como por ejemplo los sensores de gas, requieren la introducción de defectos estructurales o impurezas para conseguir la funcionalidad del material utilizado [5]

Por ejemplo, el óxido de grafeno presenta poca respuesta a gases como podría ser el NO_2 [6] En cambio, el óxido de grafeno reducido, que presenta mayor número de defectos generados durante el proceso de reducción, presenta una elevada respuesta a NO_2 .

Esto significa que la sensibilidad de los sensores basados en rGO depende en gran medida de los defectos en la estructura, y este parámetro puede ser modificado al controlar el proceso del tratamiento de reducción (Robinson 2008, Jung 2008) (Figura 2).

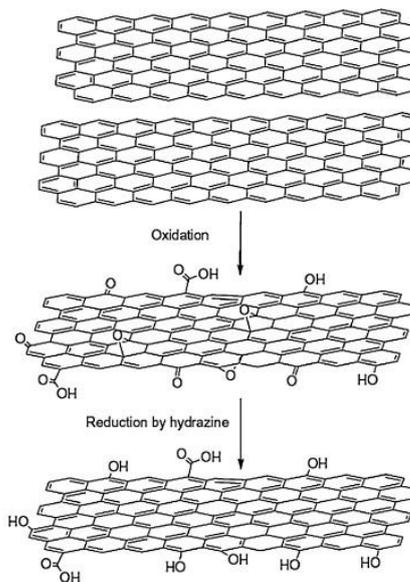


Figura 2. Esquema de la oxidación del grafito a óxido de grafeno y su reducción a óxido de grafeno reducido [7].

En otros estudios por ejemplo, se ha encontrado que la superficie del grafeno químicamente modificado con nanopartículas de Pd muestra una mejora de la sensibilidad hacia ciertos gases como el H₂, que no pueden ser directamente analizados con el material sin modificar.

La Figura 3 muestra una imagen del rGO utilizado a lo largo del presente trabajo. El rGO utilizado fue suministrado por la empresa Graphenea [8] y sus principales características són:

- Método de reducción: químico
- Conductividad eléctrica: >600S/m
- Superficie específica: 422,69-499,85 m²/g
- Densidad: 1,91 g/cm³

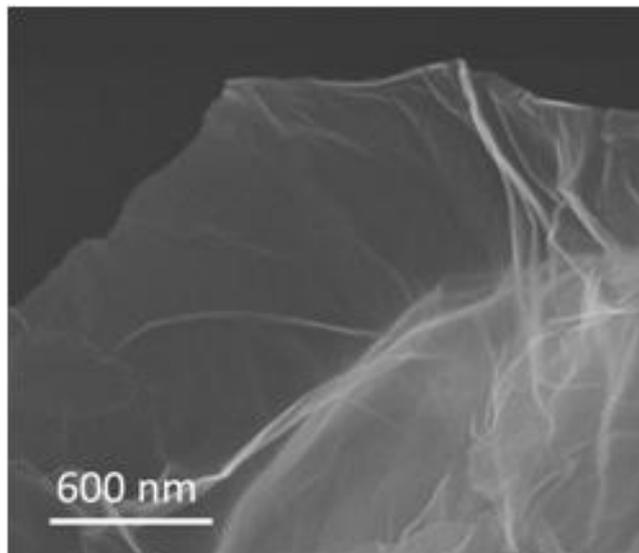


Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido del rGO utilizado en los dispositivos.

3.3. Depósito del material activo

El método que se escogido para realizar el depósito del material activo es el electroespray, ya que permite depositar en áreas concretas sin la necesidad de recurrir a técnicas más costosas, complicadas o no reproducibles.

3.3.1. Obtención de la suspensión de rGO

La suspensión utilizada para los depósitos de las capas consiste en un disolvente orgánico y los copos de rGO. Se realizaron pruebas de estabilidad para encontrar el disolvente y la concentración adecuada de rGO para que el material estuviera en suspensión en la disolución, ya que es necesario que la suspensión sea estable durante el depósito de las capas (el tiempo máximo que se estima de depósito es una hora).

Como disolvente, se estudiaron la acetona, el etanol y el isopropanol, y en concentraciones entre 0,05 y 0,005 g/L. Se concluye que el disolvente más adecuado es el isopropanol y la concentración óptima es de 0'01 g/L (Figura 4)

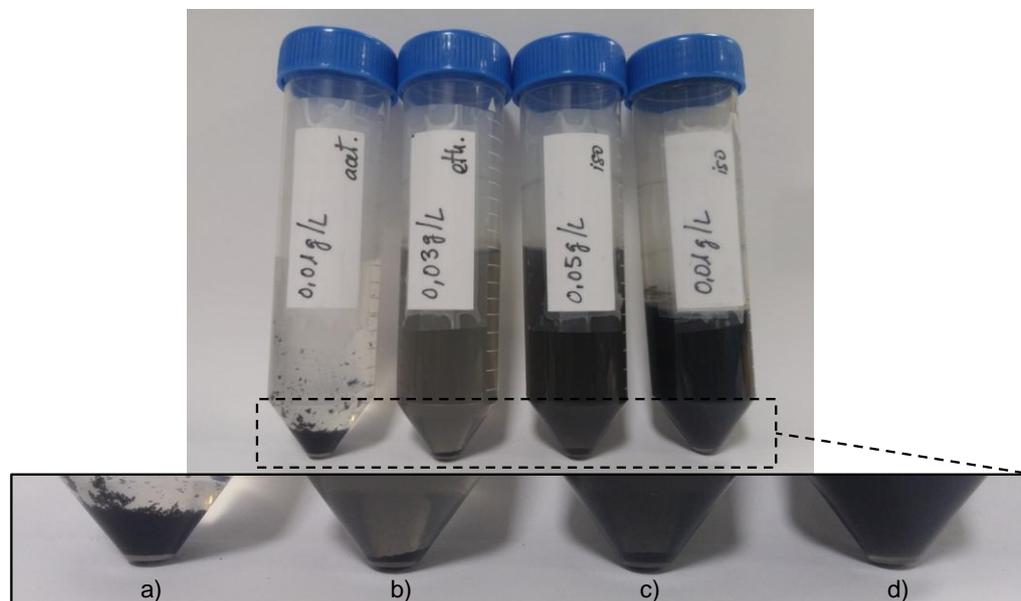


Figura 4. Suspensiones de rGO, a) 0,01 g/L en acetona, b) 0,03 g/L en etanol, c) 0,05 g/L en isopropanol y d) 0,01 g/L en isopropanol.

3.3.2. Depósito de las capas de rGO

El electroespray es una técnica sencilla e industrializable para el depósito de materiales con control de área de depósito. El electroespray consiste en la aplicación de un elevado campo eléctrico externo entre una disolución (jeringa y aguja) y un colector donde se realiza el depósito (Figura 5).

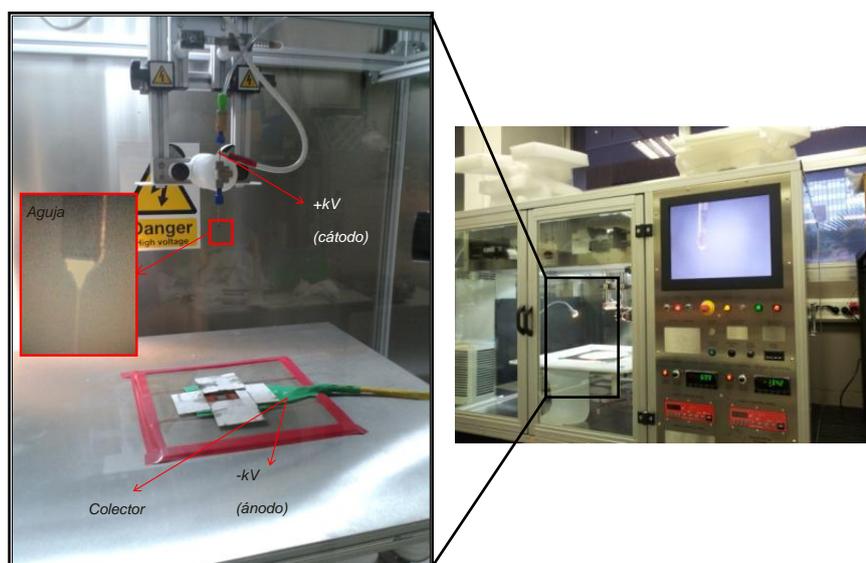


Figura 5. Equipo de electroespray utilizado. Yflow Electrospinning 3.2.D-400.

La suspensión, en este caso de isopropanol y rGO en una concentración de 0'01 g/L, se carga eléctricamente y una vez superado el potencial eléctrico necesario se forma una dispersión de gotas micro-nanométricas que son recogidas en el colector (sustrato donde se realiza el depósito de las capas de rGO). La viscosidad de la disolución-suspensión tiene que ser la adecuada para producir el espray.

Para la obtención del depósito de rGO mediante electroespray se utiliza el equipo Yflow Electrospinner 3.2.D-400 (Figura 6) con una aguja de acero inoxidable de 700 micras de diámetro interno y el sensor como colector. El resto de parámetros, como el voltaje aplicado, la distancia entre la aguja y el colector (d), la temperatura del sustrato (T) y la velocidad de flujo (r) de la suspensión, son optimizados para obtener capas continuas de rGO sobre el dispositivo.

Los parámetros óptimos para los depósitos son los siguientes:

- Distancia (d): 20 cm
- Flujo @: 1,5 mL/h
- Tensión ánodo: entre -9,5 y -10,5 kV
- Tensión cátodo: entre 2,5 y 3 kV
- Temperatura del sustrato (T): 40°C
- Tiempo aproximado de depósito: entre 3-5 minutos

La temperatura ambiente y la humedad relativa durante la obtención de las capas son de 20-25°C y 40-45%, respectivamente.

Además, para mejorar el control del área depositada en cada dispositivo se optó por la utilización de máscaras; en concreto máscaras de kapton adhesivas con área de depósito de 1x1 mm.

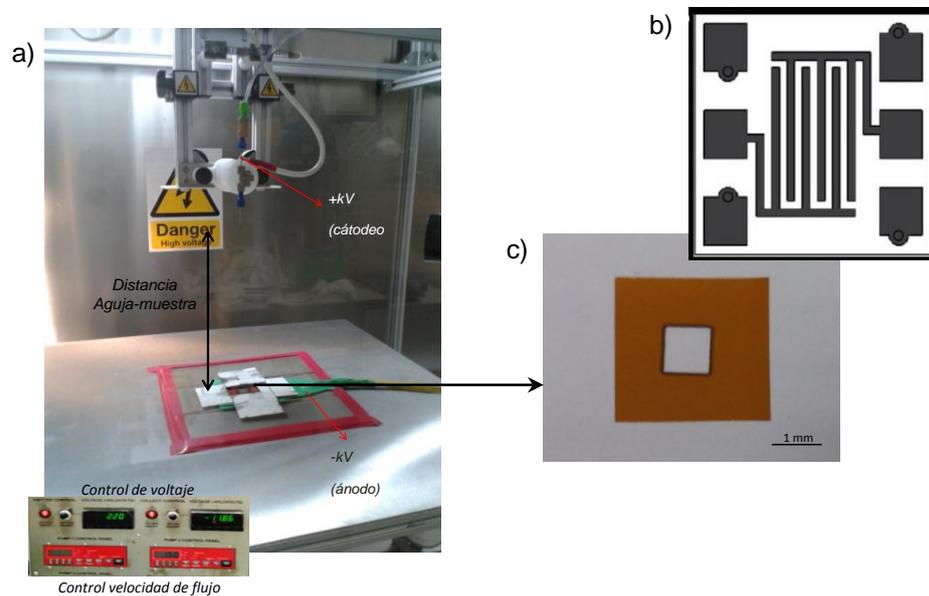


Figura 6. a) Detalle del equipo de electroespray y b) sustrato cerámico con los interdigitados de platino y c) la máscara de kapton.

A continuación, en la Figura 7a se muestra el dispositivo donde se puede ver claramente la zona depositada. En la Figura 7b y c puede observarse en detalle la capa de rGO.

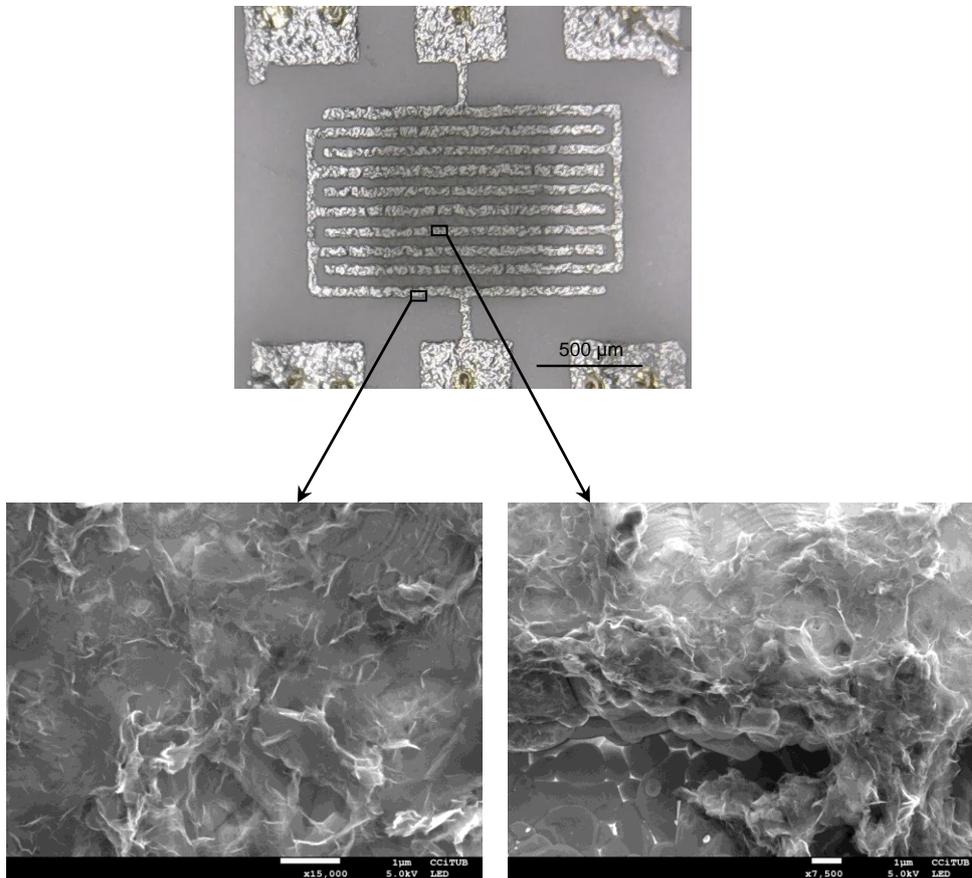


Figura 7. a) Imagen óptica de la capa depositada sobre los interdigitados de platino. Imagen de electrones secundarios (microscopía electrónica de barrido) de la capa de rGO, b) sobre un electrodo y c) límite entre electrodo y alúmina.

3.4. Requerimientos de potencia en sensores

Los sensores conductimétricos se utilizan extensamente en numerosas aplicaciones debido a su bajo coste y buena respuesta a gases. Generalmente, necesitan el uso de calefactores externos para poder trabajar en su régimen óptimo de temperatura y así poder activar los procesos químicos superficiales en el material activo.

La potencia necesaria, y que es proporcionada por los calefactores externos para alcanzar los rangos de temperatura habituales de trabajo (entre 100°C y 500°C), es fuente de la mayor demanda energética del dispositivo y resulta en uno de los factores más relevantes y limitantes de la tecnología. Típicamente, los sensores conductimétricos de óxidos metálicos requieren una potencia entre 100 mW y 1W para trabajar en su temperatura óptima [9].

En los últimos años, el uso de calefactores micromecanizados ha hecho posible una reducción del consumo de potencia, siendo una de las estrategias más efectivas. Estos microcalefactores integrados en membranas aisladas térmicamente, utilizados para calentar pequeñas cantidades de material activo, requieren unas potencias de consumo de unos pocos mW [10]. Otras estrategias utilizadas para disminuir el consumo son la integración de otras fuentes de energía. En cualquier caso, los sensores de gases más avanzados todavía requieren una potencia de entre 10 y 100 mW para mantener la temperatura óptima de trabajo.

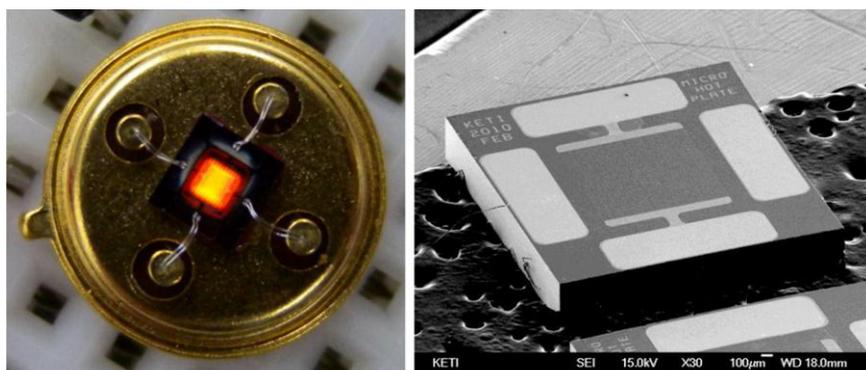


Figura 8. Microcalefactor integrado en un TO39 y b) imagen de microscopía electrónica de barrido del microcalefactor [10].

Recientemente otra estrategia, consistente en la utilización de la disipación del efecto Joule del propio material sensor, está siendo utilizada para disminuir todavía más el consumo de potencia. Dicho efecto, llamado autocalentamiento, ha sido demostrado en dispositivos sensores de gas nanométricos. En ese caso, la corriente aplicada a nanohilos individuales de óxidos metálicos en sensores conductimétricos disipa suficiente energía para autocalentar su masa y alcanzar la temperatura óptima de trabajo. En estos casos, los consumos de potencia son del orden de unas decenas de μW [11].

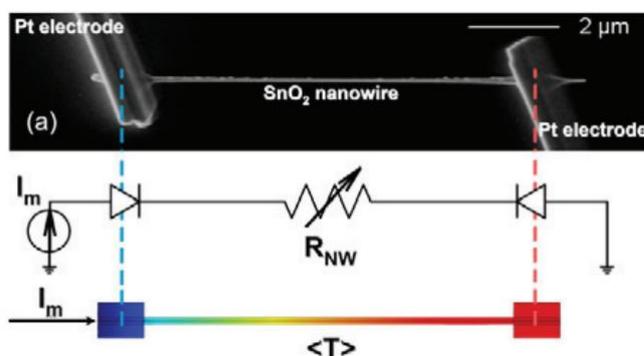


Figura 9. Esquema de un dispositivo (nanohilo) y su circuito eléctrico equivalente para trabajar en autocalentamiento [12].

Recientemente, se ha demostrado que el efecto de autocalentamiento también ocurre en capas de nanofibras de carbono, consiguiendo potencias de consumo similares a las observadas en nanoestructuras ordenadas (entre unas decenas de μW y siempre por debajo de 10mW) [13].

4. Autocalentamiento aplicado a sensores de gas

4.1. Caracterización de los calefactores externos del sustrato sensor

Previamente a las pruebas de autocalentamiento y posterior sensado, se realiza la calibración de los calefactores externos en los sustratos sobre los cuales se realizarán los test de autocalentamiento y gases para la caracterización sensorica. Dicha calibración se realiza para conocer la resistencia del material activo (rGO) a diferentes temperaturas conocidas y, posteriormente, encontrar las resistencias del rGO equivalentes en modo autocalentamiento y así conocer a la temperatura a la que calienta.

Se realizan las pruebas de caracterización de la curva de temperatura frente al voltaje aplicado al calefactor que incorporan las plataformas cerámicas. Para aplicar energía al calefactor se ha usado una fuente de alimentación de propósito general, junto con un voltímetro y un amperímetro para conocer en todo momento la potencia suministrada al dispositivo. Los datos de temperatura han sido obtenidos con una cámara termográfica.

Algunos de los resultados obtenidos con la cámara termográfica se pueden ver en la siguiente figura, las imágenes corresponden a cuatro estados diferentes del calefactor.

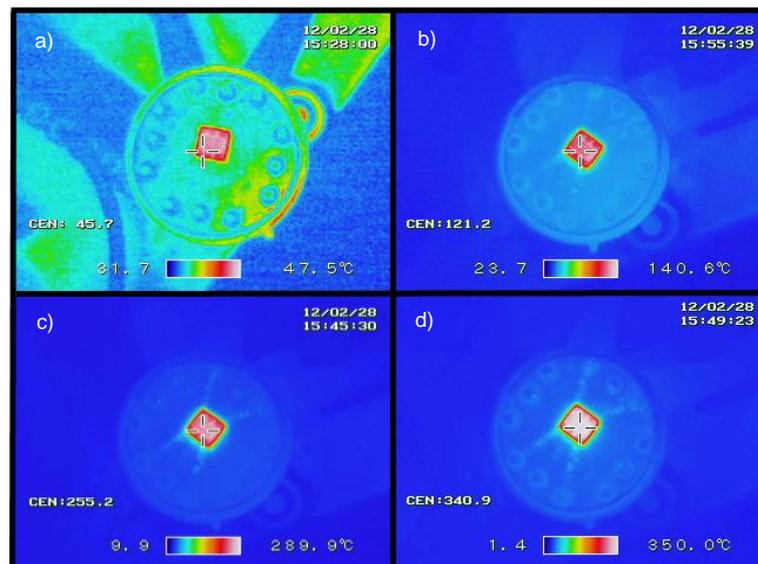


Figura 10. Imágenes de infrarrojo obtenidas con la cámara termográfica de las plataformas con temperaturas de operación de a) 45,7, b) 121,2,c) 255,2 y d) 340,9°C.

En la siguiente Figura 11 se muestra la relación entre la temperatura y la potencia aplicada en el calefactor para una de las muestras analizadas, los resultados obtenidos muestran una tendencia lineal.

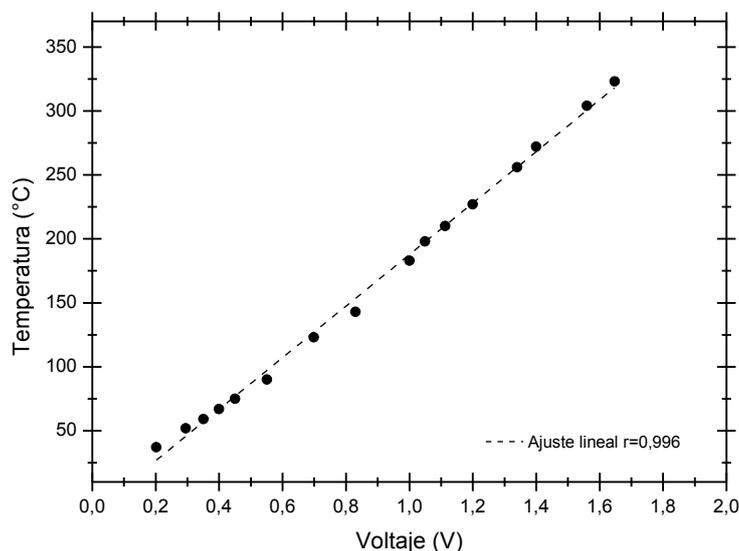


Figura 11. Dependencia de la temperatura de la plataforma cerámica con el voltaje aplicado al calefactor integrado.

Los datos obtenidos fueron similares tanto aumentando como disminuyendo el voltaje, manteniendo siempre un comportamiento dentro de la tendencia lineal. El calefactor muestra pues repetitividad en su operación

4.2. Efecto de autocalentamiento en sensores: equivalencia y consumo de potencia

El propósito de la utilización de una plataforma cerámica con calefactor integrado, donde se pueden alcanzar temperaturas conocidas (previa calibración del propio calefactor), es su uso para encontrar la equivalencia con las temperaturas alcanzadas en modo de autocalentamiento, y comparar las características sensoras de gas entre autocalentamiento y el uso de un calefactor externo.

Los experimentos realizados en el presente trabajo, tanto en la calibración del modo autocalentamiento como en las pruebas de sensado de gas, se llevaron a cabo en una cámara de 15 ml de volumen y el caudal de los gases fue de 200 mL/min durante todos los

experimentos. En el caso de la calibración del modo autocalentamiento se ha utilizado aire sintético (21% O₂ y 79% N₂) para realizar las medidas en un entorno estable.

Para poder trabajar en modo autocalentamiento, primero se debe realizar la calibración del sensor. Inicialmente, mediante el calefactor externo, se obtiene la curva de la resistencia del sensor vs. temperatura y, a continuación, la curva de la resistencia del sensor vs. el voltaje aplicado a la capa de rGO en régimen de autocalentamiento (Figura 12).

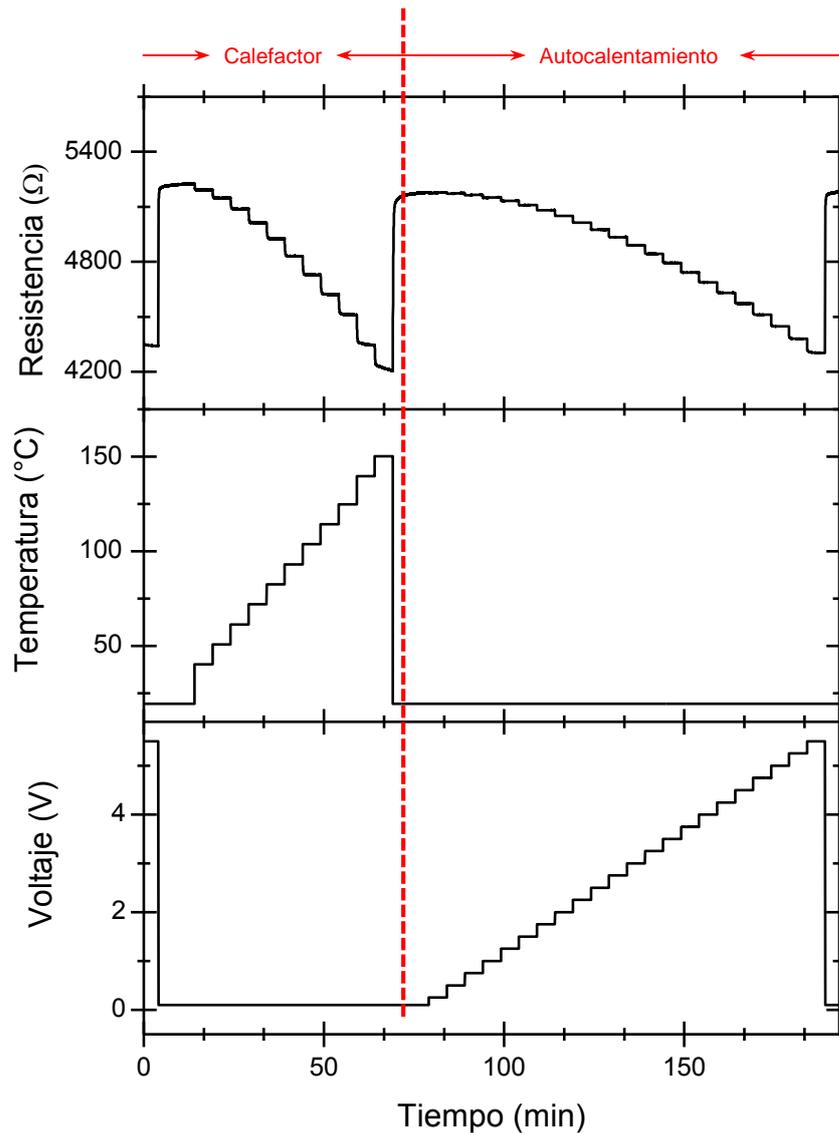


Figura 12. Transitorio de la resistencia del sensor de rGO causada por variaciones de temperatura, primero producida por el calefactor externo y después por el efecto de autocalentamiento.

En primer lugar, los sensores se ensayaron aumentando la temperatura del calefactor de 25°C a 150°C. Este incremento de temperatura produce un descenso en la resistencia del rGO poniendo de manifiesto su carácter semiconductor (Figura 13).

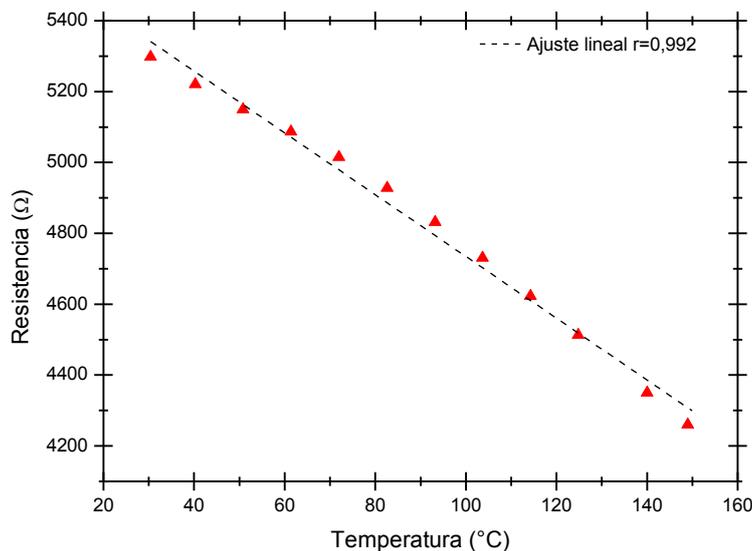


Figura 13. Curva de resistencia del sensor vs. temperatura obtenida con calefactor externo.

A continuación, se aplicó una secuencia de voltaje a la capa de rGO desde 0,1 V a 5,5 V con un incremento de 0,25V. En este caso también se puede apreciar el mismo tipo de evolución en la resistencia del rGO medida (Figura 12).

De esta manera se pone de manifiesto la evidencia del efecto de autocalentamiento en la capa de rGO, es decir, se disipa suficiente energía eléctrica para autocalentar la masa de la capa de material activo de rGO y alcanzar la temperatura deseada.

En definitiva, al comparar los valores de resistencias obtenidos a diferentes voltajes aplicados al rGO con sus valores equivalentes obtenidos con el calefactor, se extrae la curva de calibración de temperatura vs. voltaje aplicado en el modo de autocalentamiento (Figura 14).

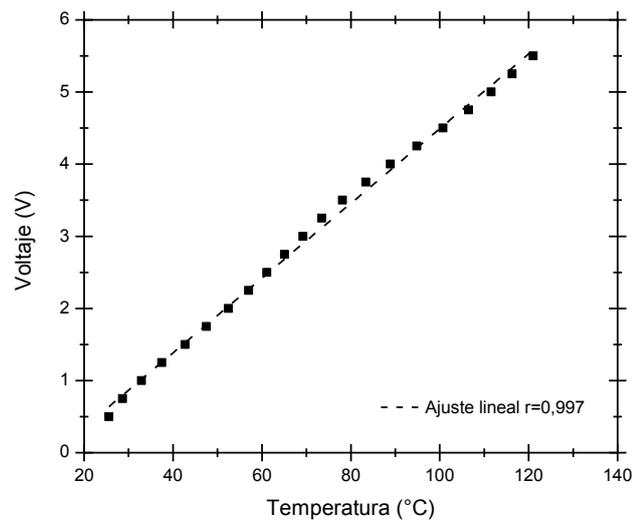


Figura 14. Curva de calibración de voltaje vs. temperatura, donde el voltaje es el voltaje aplicado en el modo de autocalentamiento y la temperatura se ha extraído de correlacionando los valores de la resistencia de rGO.

De esta manera, se obtiene la metodología para poder realizar las medidas sensóricas de humedad en autocalentamiento. La tendencia lineal de los resultados obtenidos facilita enormemente la operación y calibración del efecto de autocalentamiento.

Por otra parte, en la Figura 15 se destaca la principal ventaja de trabajar en autocalentamiento, ya que la potencia consumida en modo autocalentamiento (entre $50\mu\text{W}$ y 7mW) es entre uno y dos órdenes de magnitud inferior que la potencia consumida con el calefactor externo, para conseguir los mismos valores de temperatura.

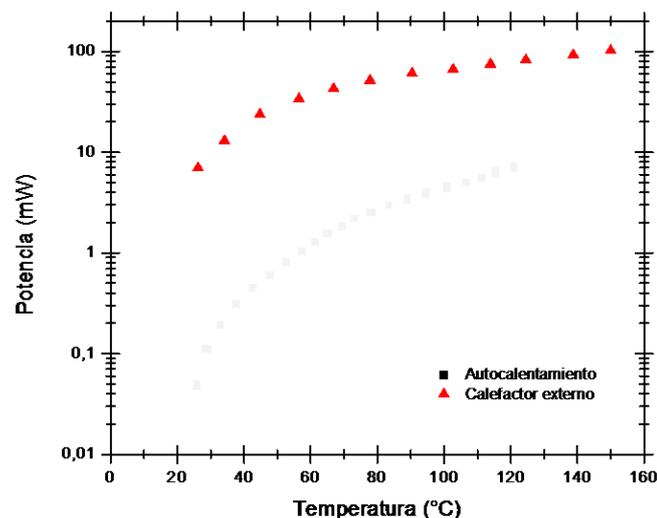


Figura 15. Comparativa de la potencia consumida debido al efecto de autocalentamiento y al uso del calefactor externo

4.2.1. Estabilidad del sensor con autocalentamiento

Una de las características del método utilizado para el depósito del rGO es la utilización de un disolvente para poder tener una suspensión del material. Aunque la técnica de electroespray permite la evaporación del disolvente durante la eyección de las micro-nanogotas, ayudado por el calentamiento del sustrato, normalmente, quedan residuos de dicho disolvente en las capas de material depositado. Esto puede aumentar la deriva de la señal durante las medidas sensóricas hasta su total eliminación.

Una manera eficiente de solventarlo es la utilización del efecto de autocalentamiento para calentar la capa de rGO para el acondicionamiento del sensor antes de su utilización y garantizar así la total eliminación del disolvente y estabilizar la señal adecuadamente.

Para la estabilización del sensor se realizaron varios calentamientos y enfriamientos sucesivos en modo autocalentamiento. Como se puede apreciar en la Figura 16, después del primer ciclo de calentamiento-enfriamiento, el sensor muestra una respuesta estable, reversible y repetitiva.

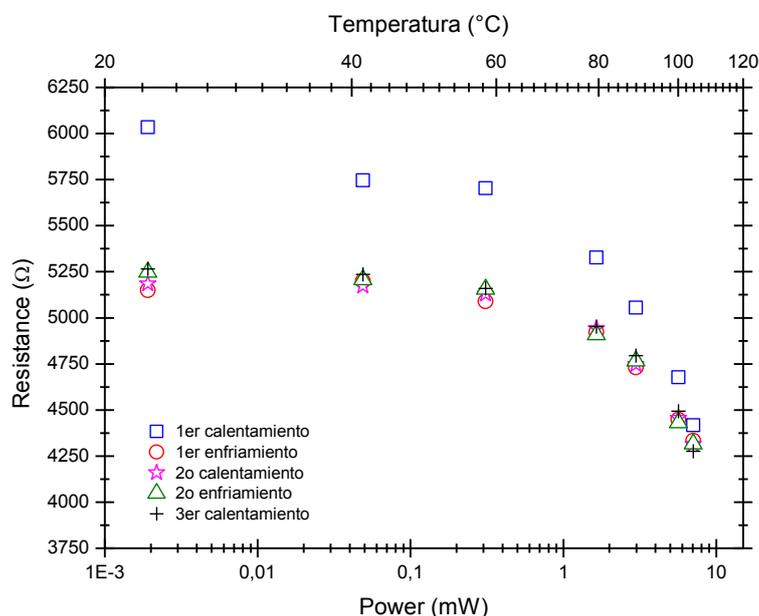


Figura 16. Secuencia de estabilidad térmica del sensor de rGO.

La estabilidad se estudia también para largos tiempo de trabajo del sensor, alternando dos valores de temperatura durante varias horas.

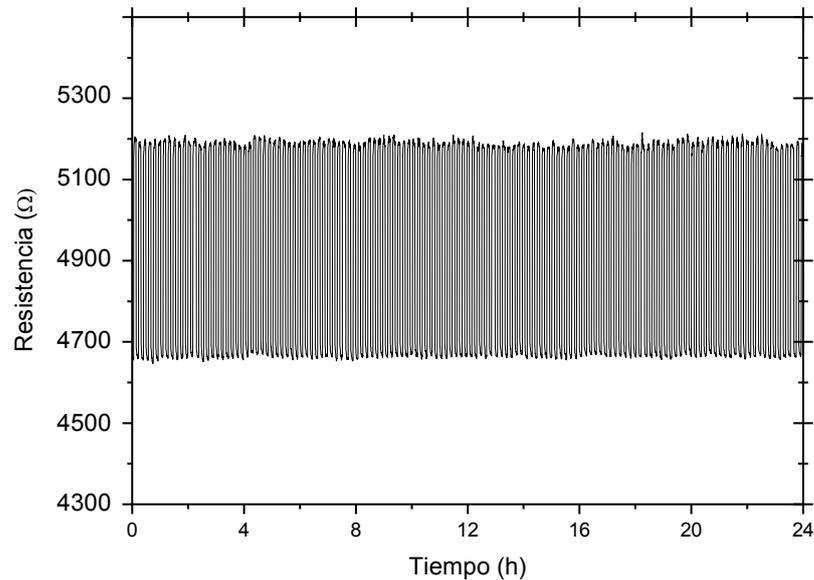


Figura 17. Evolución de la resistencia del sensor de rGO al aplicar pulsos de temperatura entre 25°C y 100°C

La oscilación continuada, en modo autocalentamiento, entre 25°C y 100°C durante 24 horas no muestra ningún cambio significativo en la resistencia del sensor y su respuesta continua siendo reversible y estable, demostrando una elevada repetitividad.

Se demuestra así que el uso en modo de autocalentamiento del sensor de rGO es una firme alternativa para poder disminuir considerablemente el consumo de potencia en dispositivos comerciales. Por otro lado, el estudio, mejora y optimización del método de depósito para fabricar capas de rGO más eficientes, puede disminuir todavía más el consumo y continuar el camino hacia dispositivos comerciales que pudieran funcionar sin la presencia de calefactores externos.

4.3. Autocalentamiento aplicado a sensores de gas

Una vez establecida la metodología del efecto del autocalentamiento en dispositivos con capas de rGO, se estudian sus propiedades como sensor de gas utilizado en modo autocalentamiento y se comprueba si es comparable con el uso de calefactor externo. Para ello el gas utilizado ha sido principalmente la humedad por la conocida sensibilidad del carbono a dicho gas. También se testean los sensores frente a NH_3 , NO_2 y etanol por su gran interés medioambiental y médico.

De la misma manera que en la calibración del modo autocalentamiento, en las medidas de las pruebas de sensado de gas se utilizó una cámara personalizada de 15 ml de volumen y el caudal de los gases fue de 200 mL/min durante todos los experimentos. En el caso de las medidas como sensor de humedad, es decir aire húmedo, se ha utilizado aire sintético (21% O_2 y 79% N_2) seco y se ha humedecido haciéndolo pasar a través de un burbujeador de gases con agua desionizada. Los diferentes gases utilizados para las diferentes mezclas son suministrados por varios medidores de caudal másico independientes de las mezclas de NH_3 y etanol (100ppm en aire sintético) y NO_2 (10 ppm en aire sintético).

Para comparar ambos modos de trabajo, se mide la respuesta del sensor de rGO frente a un pulso de humedad relativa del 75% a distintas de temperaturas, entre 25°C y 120°C, tanto en autocalentamiento como con calefactor externo. La Figura 18 muestra tres ejemplos a diferentes temperaturas de los resultados obtenidos.

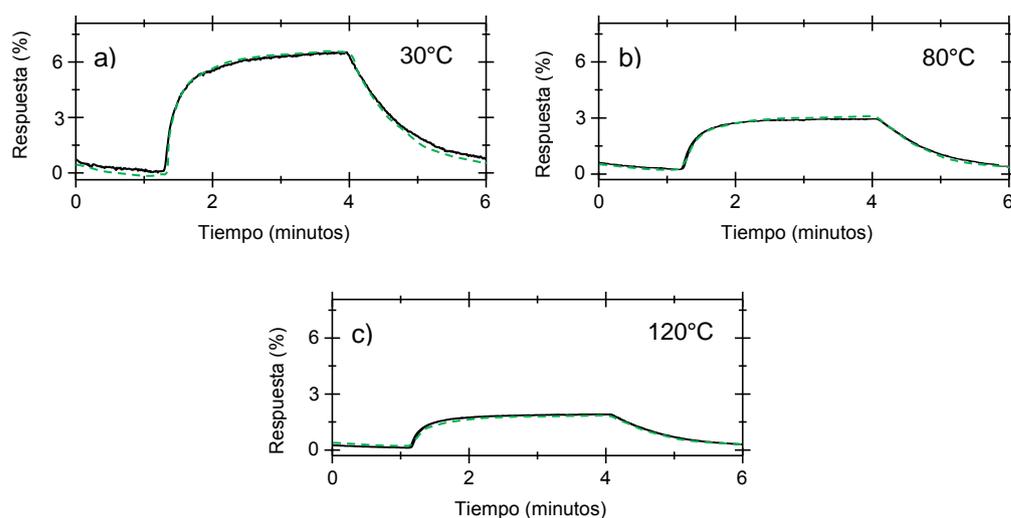


Figura 18. Transitorio de la respuesta del sensor de rGO a 30°C, 80°C y 120°C de un pulso de humedad relativa del 75%. La línea sólida es la respuesta en autocalentamiento y la línea de guiones es la respuesta con calefactor.

La respuesta del sensor obtenida es muy similar en los dos modos de trabajo, de manera que si ambos modos son equivalentes, y por tanto se puede trabajar en modo autocalentamiento y así reducir el consumo entre uno o dos órdenes de magnitud. La potencia de consumo para las tres temperaturas mostradas en la Figura 18 es de 11 mW , 55 mW y 80 mW con calefactor y de 150 μ W, 3 mW y 7 mW en autocalentamiento.

Se realiza una segunda batería de pruebas donde se mide la modulación de la resistencia del sensor de rGO frente a diferentes concentraciones de humedad relativa en modo autocalentamiento. Para ello, se realizan pulsos consecutivos de 95, 50, 25 y 50% de humedad relativa para comprobar la repetitividad, desde temperatura ambiente hasta 120°C (Figura 19). Para poder apreciar mejor la modulación de la respuesta, se muestra una ampliación de la respuesta a 80°C producidos por autocalentamiento, para los diferentes pulsos de humedad relativa

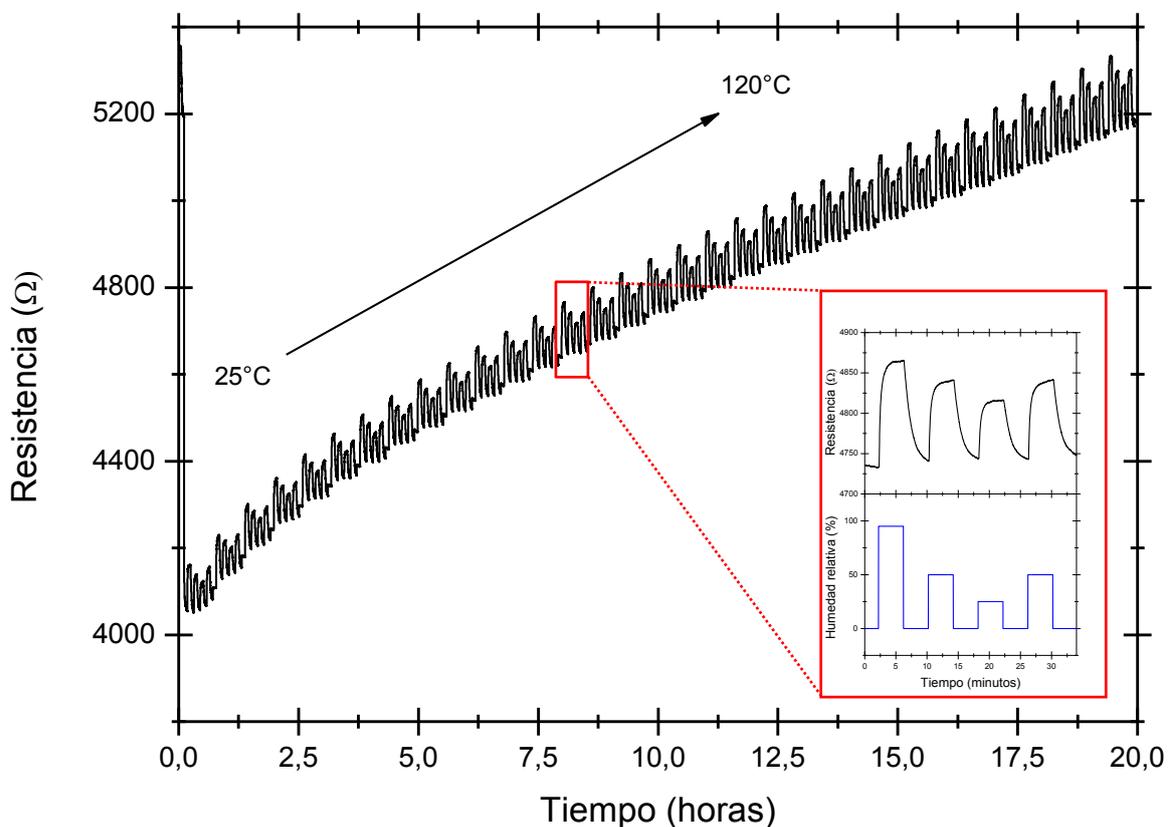


Figura 19. Transitorio de la respuesta del sensor de rGO desde 25°C a 120°C frente 95, 50, 25 y 50% de humedad relativa. En el panel interior: detalle del transitorio de la señal a 80°C.

Se puede apreciar que la señal de la respuesta es casi reversible y linealmente proporcional al contenido de humedad relativa.

También se ha testado el efecto de autocalentamiento para modular la detección de otros gases de interés, como el NO_2 , el NH_3 y el etanol. En todos los casos los experimentos se han realizado a 30°C y con dos secuencias consecutivas de pulsos de los gases estudiados, en la primera se ha utilizado el gas sin humedad y la segunda secuencia se ha mezclado con un 50% de humedad relativa para poder estudiar posibles interferencias.

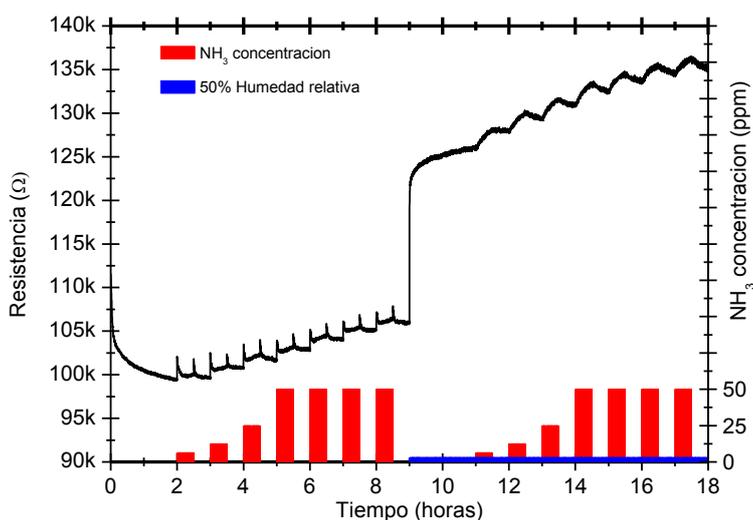


Figura 20. Transitorio de la respuesta del sensor de rGO para diferentes concentraciones de NH_3

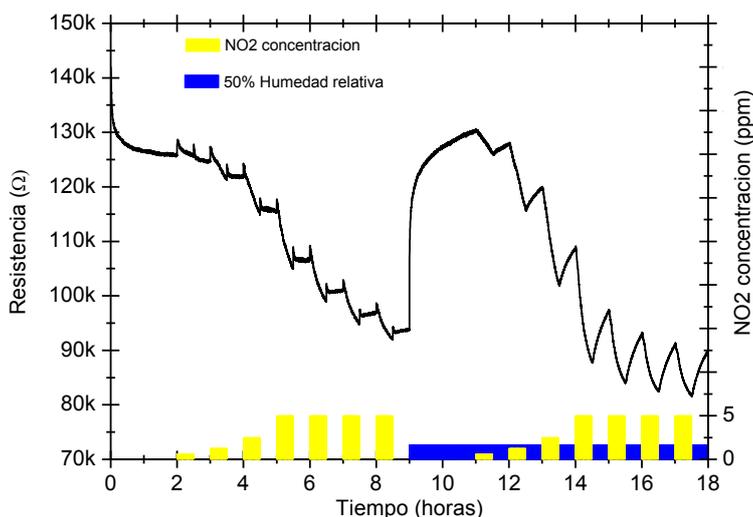


Figura 21. Transitorio de la respuesta del sensor de rGO para diferentes concentraciones de NO_2

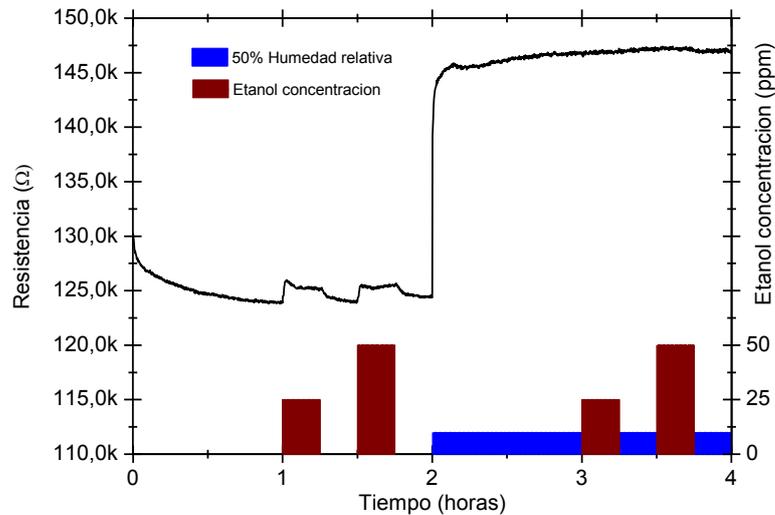


Figura 22. Transitorio de la respuesta del sensor de rGO para diferentes concentraciones de etanol.

En el caso del NH_3 y del NO_2 , el sensor de rGO es capaz de detectar el gas correspondiente, tanto en ausencia como en presencia de humedad. Pero la presencia de humedad, en ambos casos, modifica la señal de la respuesta poniendo de manifiesto algún tipo de interferencia. En el caso del NH_3 , además, se produce un aumento de la resistencia, que en cambio, no se aprecia en el caso de NO_2 . La deriva de la señal se hace evidente en todos los casos.

Por el contrario, en el caso del etanol, el sensor de rGO detecta el etanol en ausencia de humedad y, pero no en presencia de humedad.

Desde el punto de vista de la aplicación, el sensor de rGO responde a la detección de gases como el NH_3 y el NO_2 , y parcialmente, de etanol. Aunque, se debe estudiar en más profundidad como mejorar la señal en presencia de humedad, mejorar la deriva de la señal, estudiar los sensores a otras temperaturas para ver como afecta a la respuesta, estudiar las interferencias entre los gases, etc.

4.4. Autocalentamiento en modo pulsado.

La inestabilidad y la deriva de la señal en los sensores de gases son características indeseables, propias de los sensores conductimétricos y que todavía no se ha resuelto de manera efectiva. Las causas pueden ser variadas, como envenenamiento de la superficie del material activo [14], degradación de los contactos [15], etc.

Algunas de las estrategias para solventar estos inconvenientes pasan por modificar las condiciones de trabajo, como modular la temperatura para regenerar la superficie del sensor [16] o la utilización de otras fuentes de energía como luz ultravioleta [17]. Sin embargo, estas soluciones generalmente implican aumentar en el consumo de potencia del dispositivo y elevar su coste y complejidad.

Como se ha comentado anteriormente, el efecto de autocalentamiento ya se ha utilizado en dispositivos con nanohilos o nanoestructuras ordenadas alcanzando consumos de unos pocos μW [18]. Asimismo, en este tipo de dispositivos se han confirmado las ventajas de trabajar en modo pulsado y autocalentamiento conjuntamente, mejorando la estabilidad y la deriva de la señal, y aumentando la selectividad y eficiencia de los sensores [19].

Por estas razones, se estudia el uso del efecto de autocalentamiento combinado con una modulación de la temperatura como una alternativa, sin suponer un aumento en el consumo de potencia del dispositivo.

4.4.1. Modo pulsado vs. modo continuo

A continuación, la metodología de autocalentamiento en modo continuo es comparada con la de modo pulsado para destacar sus diferencias. En el modo pulsado, la temperatura del sensor es pulsada constantemente entre dos estados al aplicar dos niveles de voltaje con un periodo constante. En el modo continuo (clásico), la temperatura se mantiene constante a lo largo del experimento. En la Figura 23 se muestra la comparativa de los modos de trabajo, en continuo y en pulsado.

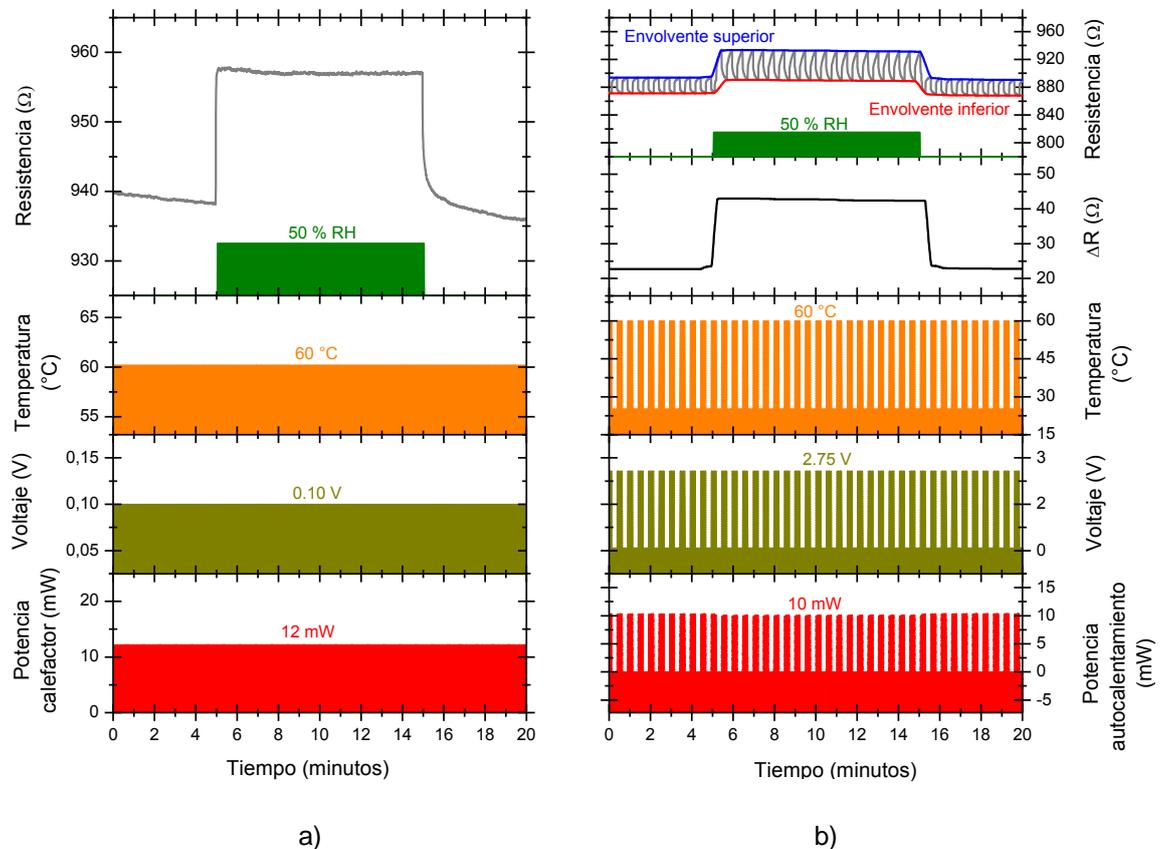


Figura 23. Comparativa entre el modo de trabajo en continuo y en modo pulsado.

En el modo continuo, el voltaje aplicado y, por tanto, la temperatura alcanzada y la potencia consumida se mantienen constantes a lo largo del tiempo. Y la respuesta sensora frente a un gas (por ejemplo, la humedad) se mide directamente con la modulación de la resistencia del sensor.

En cambio, en el modo pulsado, el voltaje es pulsado constantemente entre dos estados y, por tanto, la temperatura alcanzada y la potencia consumida también. Además, en modo pulsado ya no se define la respuesta sensora como la resistencia del sensor, sino como la diferencia entre los niveles de resistencia en los dos estados (ΔR). Dicha diferencia de resistencia se extrae de la envolvente superior e inferior, que corresponden al nivel de temperatura inferior y superior respectivamente.

4.4.2. Sensor de humedad en modo pulsado

Normalmente, los sensores conductimétricos presentan inestabilidades en la señal debido a los diferentes fenómenos mencionados anteriormente. Los dispositivos con rGO estudiados en el presente estudio, también presentan dichas inestabilidades.

La Figura 24 muestra la evolución de la señal del sensor de rGO a 25°C como sensor de humedad (50%). Se realizó el experimento a lo largo de 14 horas y con pulsos de humedad del 50%.

Se puede apreciar claramente, como el sensor muestra una deriva significativa a lo largo del tiempo y, además, poca reversibilidad.

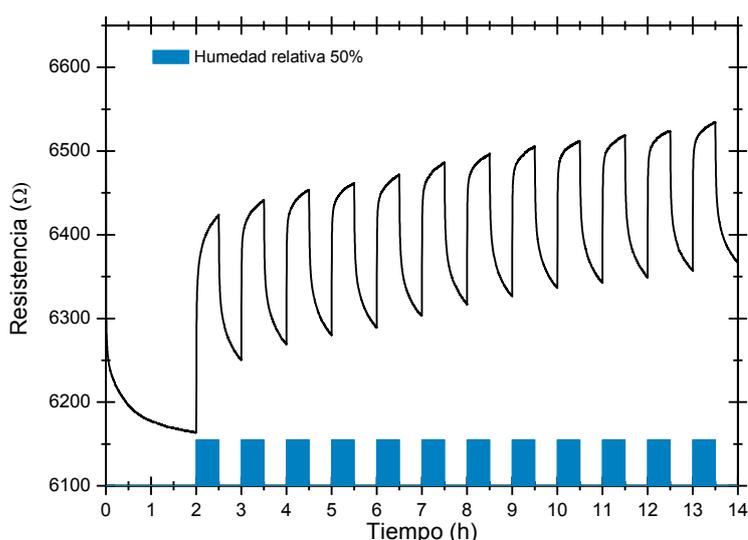


Figura 24. Resistencia del sensor de rGO frente a pulsos de humedad relativa del 50% a lo largo de 14 horas a 25°C.

Dicha inestabilidad se puede mejorar aumentando la temperatura, como se puede apreciar en la Figura 25. En este caso, se realizaron pulsos de humedad de 25, 50, 75 y 100 %, con repetición de dos pulsos de 50%. Y se midió la resistencia del sensor a tres temperaturas diferentes, 30°C, 45°C y 65°C.

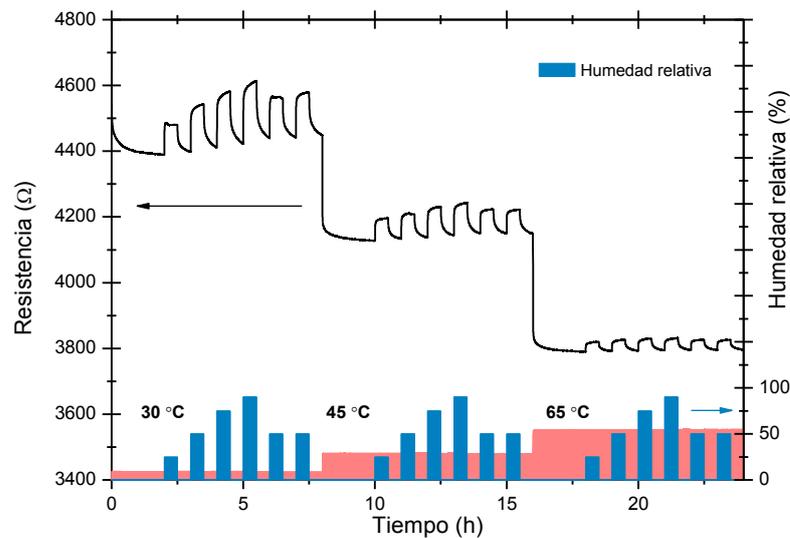


Figura 25. Resistencia del sensor de rGO a diferentes concentraciones de humedad relativa y a diferentes temperaturas.

El aumento de temperatura mejora ligeramente la deriva de la respuesta del sensor. Al mismo tiempo, al aumentar la temperatura, la señal del sensor trabajando en modo continuo se ve afectada por una disminución considerable en la respuesta, e inevitablemente, por un aumento del consumo de potencia al aumentar la temperatura.

Para corregir dichas inestabilidades sin aumentar en el consumo de potencia de los dispositivos, se estudia la viabilidad de la combinación del autocalentamiento y el modo de trabajo pulsado.

Para ello, como se ha descrito previamente, la temperatura del sensor es pulsada periódicamente entre dos temperaturas por el efecto de autocalentamiento a diferentes concentraciones de humedad relativa. Los pulsos se aplican a 25 °C y 110 °C. A continuación, se muestra un esquema de los ciclos de trabajo utilizados.

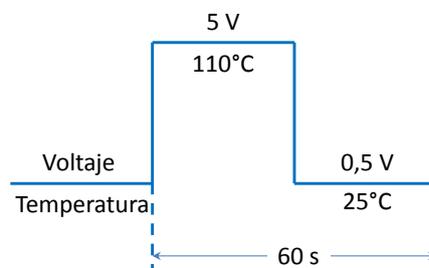


Figura 26. Esquema del ciclo de trabajo de los pulsos aplicados a 25 °C y 110 °C a las muestras de rGO

La Figura 27 muestra, a modo de ejemplo, un transitorio de la resistencia del sensor de rGO durante un pulso de humedad relativa del 50%. Se puede observar claramente la respuesta pulsada del sensor en todo momento, tanto en ausencia de humedad como durante el pulso de humedad.

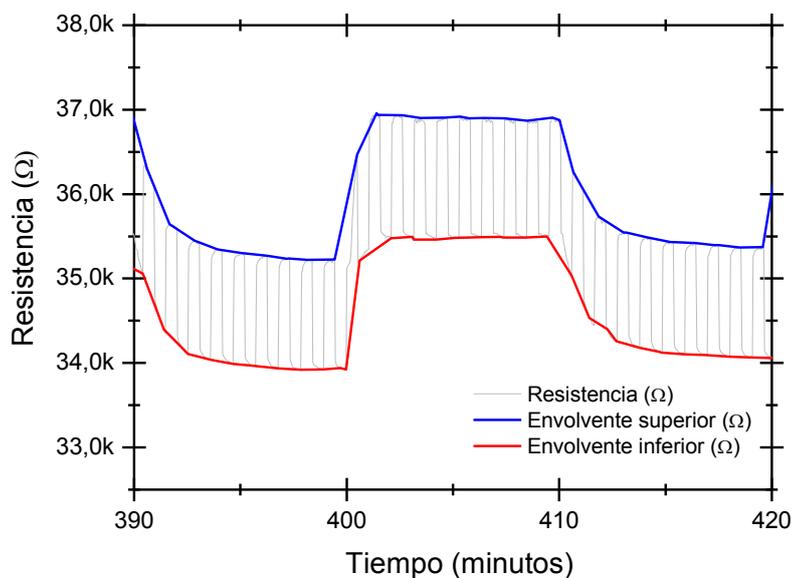


Figura 27. Detalle de un transitorio de la resistencia del sensor durante un pulso de humedad relativa del 50%.

Se muestran además las envolventes de los dos estados: la envolvente superior que corresponde a la temperatura de 25°C y la envolvente inferior a la temperatura de 110°C. Una vez más, se pone de manifiesto el carácter semiconductor del rGO, ya que la resistencia más baja del sensor corresponde a temperaturas más altas y la resistencia más alta a temperaturas más bajas.

Durante el experimento completo se realizaron cinco ciclos, donde en cada ciclo se aplicaba una secuencia de humedades relativas no consecutivas. En la Figura 28 se muestran dos de los ciclos. De la medida de la resistencia del sensor durante los pulsos de humedad de relativa se extraen las dos envolventes, de cuya diferencia se obtiene ΔR .

Se puede observar la modulación de ΔR del sensor de rGO frente a las diferentes concentraciones de humedad, donde su amplitud es proporcional a las correspondientes concentraciones de humedad

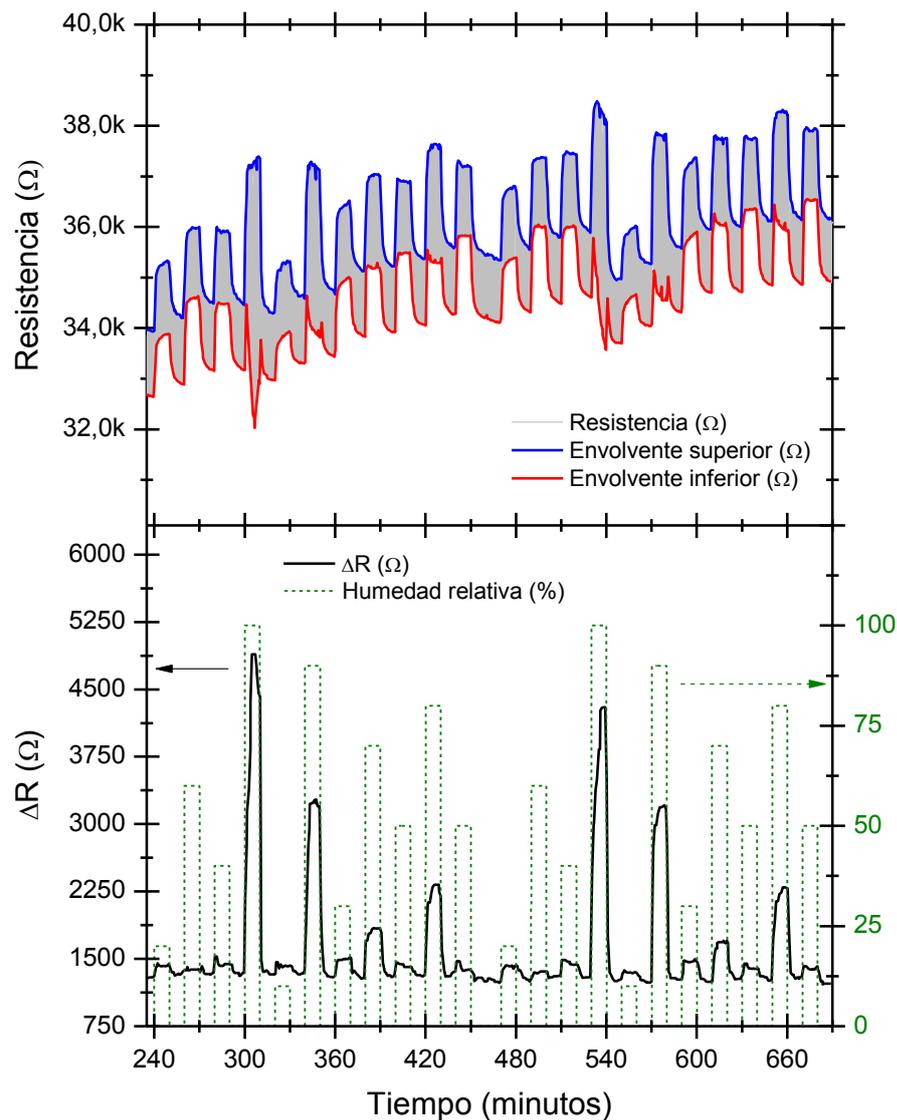


Figura 28. Resistencia del sensor de rGO obtenida con autocalentamiento en modo pulsado a 25°C y 110°C, frente a diferentes concentraciones de humedad.

La diferencia entre la envolvente superior e inferior corresponde al ΔR .

Nuevamente, se hacen evidentes las inestabilidades (línea base) de las resistencias medidas, tanto a bajas como a altas temperaturas de los pulsos aplicados (envolvente superior e inferior). Sin embargo, al procesar ΔR se constata como se han eliminado las inestabilidades de la señal debido a degradación, etc. de la capa de rGO. Esto es debido a que ΔR es la diferencia de dos niveles de medidas de respuesta diferentes originados en el mismo sensor, con lo cual, ambos están sometidos a los mismos efectos simultáneamente. Es decir, todas las medidas sufren las mismas inestabilidades de manera correlacionada.

En resumen, si se trabaja con autocalentamiento en modo pulsado, se pueden obtener dos respuestas del sensor “simultáneamente” y su diferencia mejora las características sensoras del dispositivo sin aumentar la potencia de consumo ni el número de componentes del sistema.

5. Estudio económico

A continuación se presenta el estudio económico asociado a la realización del presente proyecto, en función de las inversiones en materiales, equipos y personal necesarias para llevarlo a cabo.

A. Materiales

Para la obtención de las diferentes muestras estudiadas ha sido necesario el empleo de los siguientes materiales:

| | <i>Unidades</i> | <i>Coste/Ud</i> | <i>Coste</i> |
|--|------------------------|-----------------|----------------|
| <i>Óxido de grafeno reducido (rGO)</i> | <i>0,2 g</i> | <i>169 €</i> | <i>33,8 €</i> |
| <i>Isopropanol</i> | <i>1 L</i> | <i>25,6 €</i> | <i>25,6 €</i> |
| <i>Aire sintético</i> | <i>1 botella (40L)</i> | <i>69,7 €</i> | <i>69,7 €</i> |
| <i>Otros gases</i> | <i>1 botella (40L)</i> | <i>517 €</i> | <i>517 €</i> |
| TOTAL | | | 646,1 € |

B. Equipos

La amortización de los diferentes equipos utilizados durante el proyecto asciende a **620 €**.

C. Técnicas experimentales

Para la caracterización de las diferentes muestras obtenidas ha sido necesario el empleo de las técnicas detalladas en la memoria del proyecto, cuyo coste asciende a **275 €**.

D. Personal

Para la realización del presente proyecto se ha incurrido en los siguientes gastos de personal:

| | <i>Horas</i> | <i>Coste/hora</i> | <i>Coste</i> |
|------------------------------|--------------|-------------------|---------------|
| <i>Técnico</i> | 340 | 12 € | 4080 € |
| <i>Dirección de proyecto</i> | 60 | 35 € | 2100 € |
| TOTAL | | | 6180 € |

F. Coste total del proyecto

En función de los gastos detallados en los puntos anteriores, el coste total del presente proyecto asciende a **7721,1 €**.

6. Impacto ambiental

El impacto ambiental ocasionado durante la realización del proyecto ha sido mínimo, ya que los residuos generados han sido mínimos o casi nulos y la concentración de los gases nocivos una vez utilizados, ha estado siempre muy por debajo de los límites perjudiciales.

Desde el punto de vista del impacto ambiental, las consecuencias del presente proyecto, son en muchos sentidos una mejora sustancial de los actuales dispositivos sensóricos utilizados: se bajan consumos de potencia de los dispositivos y, además, como consecuencia del aprovechamiento del efecto de autocalentamiento, sería posible que no fuera necesaria la integración de calefactores en los sensores con todo lo que conlleva; pudiendo además mejorar las características sensoras de los actuales dispositivos. En el caso de los sensores portátiles, el principal impacto ambiental radicaría en una disminución del uso de baterías para alimentar los dispositivos ya que la demanda energética sería muy inferior.

Conclusiones

Se han obtenido con éxito el depósito de capas de rGO sobre plataformas cerámicas mediante la técnica de electroespray, siendo una técnica fácilmente escalable y pudiéndose utilizar en una gran variedad de sustratos.

Se ha demostrado el efecto de autocalentamiento en las capas de rGO de los dispositivos utilizados alcanzando valores de hasta 120°C. Además, también se ha demostrado que la potencia consumida en modo autocalentamiento es entre uno y dos órdenes de magnitud inferior a la potencia consumida con un calefactor externo, para conseguir los mismos valores de temperatura. Los valores de consumo han sido siempre inferiores a los 10mW.

Los consumos de potencia conseguidos son algo superiores a los alcanzados por los microcalefactores, pero con una aproximación mucho más sencilla.

Se ha comprobado la estabilidad y repetitividad del efecto del autocalentamiento a lo largo del tiempo. Así, el uso en modo de autocalentamiento del sensor de rGO es una firme alternativa para poder disminuir considerablemente el consumo de potencia en dispositivos comerciales. Por otro lado, el estudio, mejora y optimización del método de depósito para fabricar capas de rGO más eficientes, puede disminuir todavía más el consumo y continuar el camino hacia dispositivos comerciales que pudieran funcionar sin la presencia de calefactores externos.

Como sensor de humedad, se comprueba que la respuesta del sensor obtenida es muy similar tanto en autocalentamiento como con el uso de calefactor externo, de manera que si los dos modos son equivalentes, es preferible trabajar en modo autocalentamiento y así reducir el consumo. En modo autocalentamiento, la señal de la respuesta del sensor de rGO es casi reversible y linealmente proporcional al contenido de humedad relativa.

Para otros gases como el NO₂ y el NH₃, se demuestra que el uso del autocalentamiento es capaz de activar la respuesta sensora a dichos gases, tanto en presencia de humedad como en ausencia. Sin embargo, en el caso del etanol, la modulación de la respuesta solo se aprecia en ausencia de humedad.

Finalmente, el uso del autocalentamiento en modo pulsado elimina la deriva debido a las inestabilidades del sensor, mejorando las características sensoras del dispositivo sin aumentar la potencia de consumo ni el número de componentes del sistema.

Agradecimientos

;Vull agrair sobretot al meu director el Daniel Prades tot el seu recolzament durant el projecte, i a l'Albert Cirera i tota la gent del grup d'investigació, especialment al Oriol Monereo per la seva gran ajuda en les mesures.

També als meus companys de Diopma i, sobretot al Padi. Una abraçada enorme a la meva família i al meu company de viatge Sergio.

Bibliografía

- [1] G. Korotcenkov, B.K. Cho, Engineering approaches to improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 2: Decrease of dissipated (consumable) power and improvement stability and reliability, *Sensors Actuators B Chem.* 198 (2014) 316–341
- [2] W. Göpel, K. D. Schierbanaum, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, Ed. W. Knözinger, Weinheim (FRG), 1997.
- [3] <http://www.fae.es/es/>, 2 de novembre de 2015
- [4] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Materials* 6 (2007) 652–655.
- [5] Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov AV (2011) Structural defects in graphene. *ACS Nano* 5(1):26–41
- [6] Fowler JD, Allen MJ, Tung VC, Yang Y, Kaner RB, Weiller BH (2009) Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS Nano* 3:301–306
- [7] N.M.R. Peres, The transport properties of graphene *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009), pp. 323201–323211
- [8] <http://www.graphenea.com/>, 5 de noviembre de 2015
- [9]] L. Simon, N. Bârsan, M. Bauer, U. Weimar, Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance, *Sens. Actuators B: Chem.* 73 (2001) 1–26.

- [10]] W.-J. Hwang, K.-S. Shin, J.-H. Roh, D.-S. Lee, S.-H. Choa, Development of microheaters with optimized temperature compensation design for gas sensors, *Sensors* 11 (2011) 2580–2591.
- [11]] J.D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, A. Cirera, A. RomanoRodriguez, J.R. Morante, Harnessing self-heating in nanowires for energy efficient, fully autonomous and ultra-fast gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 144 (2010) 1–5.
- [12] J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, S. Mathur, and J. R. Morante, Ultralow poower consumption gas sensors base don self-hested individual nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 93, 123110 (2008)
- [13] O. Monereo, J. D. Prades, A. Cirera, Self-heating effects in large arrangements of randomly oriented carbón nanofibers: applications to gas sensors, *Sensors ActuatorsB Chem.* 211 (2015) 489-497.
- [14] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A survey on gas sensing technology, *Sensors.* 12 (2012) 9635–9665.
- [15] H. Meixner, U. Lampe, Metal oxide sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 33 (1996) 198–202.
- [16] J.D. Fowler, M.J. Allen, V.C. Tung, Y. Yang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Practical chemical sensors from chemically derived graphene., *ACS Nano.* 3 (2009) 301– 306
- [17] O. Monereo, S. Claramunt, G. Vescio, H. Lahlou, R. Leghrib, J.D. Prades, et al., Carbon nanofiber flexible gas sensor modulated by UV light, in: *Solid-State Sensors, Actuator*, 2013: pp. 1154–1157

[18] J.D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, a. Cirera, A. Romano-Rodriguez, et al., Ultralow power consumption gas sensors based on selfheated individual nanowires, Appl. Phys. Lett. 93 (2008)

[19] J.D. Prades, F. Hernández-Ramírez, T. Fischer, M. Hoffmann, R. Müller, N. López, et al., Quantitative analysis of CO-humidity gas mixtures with self-heated nanowires operated in pulsed mode, Appl. Phys. Lett. 97 (2010)