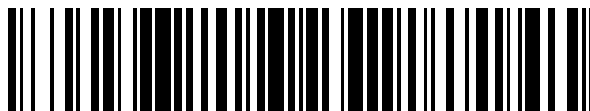


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 890 458**

21 Número de solicitud: 202030687

51 Int. Cl.:

G01N 27/04 (2006.01)

C01B 32/182 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.07.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.01.2022

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI (50.0%)

Carrer de l'Excorsador s/n

43003 Tarragona (Tarragona) ES;

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

(25.0%) y

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES

CIENTIFICAS (25.0%)

72 Inventor/es:

CASANOVA CHÁFER, Juan;

LLOBET VALERO, Eduard;

GARCÍA ABOAL, Rocío y

ATIENZAR CORVILLO, Pedrod

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

54 Título: **SENSOR DE GASES**

57 Resumen:

Sensor de gases.

La presente invención se refiere a un sensor de gases que comprende un material híbrido de perovskita y grafeno, al procedimiento de obtención de dicho sensor y al método de detección de gases utilizando dicho sensor.

ES 2 890 458 A1

DESCRIPCIÓN

Sensor de gases

5 La presente invención se refiere a un sensor de gases que comprende un material híbrido de perovskita y grafeno, al procedimiento de obtención de dicho sensor y al método de detección de gases utilizando dicho sensor.

Antecedentes de la invención

10

Durante las últimas décadas, la creciente contaminación atmosférica ha aumentado sus efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud humana. Por ello, para abordar estos problemas y ayudar a proteger tanto el medio ambiente como el bienestar de la población, se necesita una vigilancia ubicua y continua de los contaminantes del aire. Sin embargo, el desarrollo de una amplia red de sensores para monitorizar la calidad del aire sólo sería posible si se dispusiera de dispositivos de detección fiables, de bajo costo y bajo consumo de energía. Esas nuevas redes de sensores complementarían las técnicas instrumentales empleadas actualmente, como la cromatografía de gases y la espectroscopia de masas, que, a pesar de su precisión y sus bajos límites de detección, son voluminosas y caras. Entre las diferentes alternativas tecnológicas, los sensores quimio-resistivos pueden ser una opción adecuada gracias a su fácil fabricación y uso.

15

La mayoría de los sensores de gases quimio-resistivos desarrollados y comercializados hasta la fecha emplean óxidos metálicos (MOx), ya que presentan propiedades interesantes como una adecuada estabilidad y una alta sensibilidad. Sin embargo, los MOx presentan importantes limitaciones que comprometen su implementación en redes autónomas de detección de gases. Por ejemplo, su principal inconveniente es la falta de selectividad, y además, requieren altas temperaturas para su funcionamiento. En consecuencia, requieren un alto consumo de energía.

25

En los últimos años, el grafeno ha suscitado un gran interés de investigación para desarrollar una nueva generación de sensores de gas de bajo consumo. Teóricamente, el grafeno posee la mayor relación superficie/volumen, de hecho, una lámina de grafeno posee todos sus átomos expuestos al entorno químico. Además, el grafeno presenta una alta densidad de portadores y movilidad de carga, conllevando un bajo nivel de ruido. Asimismo, este material quimio-resistivo presenta la capacidad de trabajar a temperatura ambiente

30

(bajo consumo energético).

Sin embargo, su estructura básica (configuración de carbono sp^2) es prácticamente inerte, ofreciendo una baja sensibilidad y selectividad a los gases. Por ello, se ha previsto la funcionalización del grafeno. Por ejemplo, en la solicitud estadounidense con número de publicación US20160334386 se describe un sensor de gas que comprende una capa de grafeno en contacto con una metaloporfirina que presenta afinidad por el óxido nítrico.

Históricamente, la modificación más estudiada ha sido la decoración del grafeno con nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos. Este enfoque mejora la sensibilidad del material y, en cierta medida, ayuda a afinar la selectividad. Sin embargo, esta estrategia implica elevar la temperatura de funcionamiento de los sensores por encima de la del ambiente para que las nanopartículas desempeñen sus funciones de sensibilización electrónica y química. Por el contrario, otras alternativas como el tratamiento del grafeno con plasma, promueve la creación defectos y el anclaje de grupos funcionales, lo que permite aumentar la capacidad de respuesta a temperatura ambiente. No obstante, la selectividad no se ve mejorada.

En los últimos años, crecientes esfuerzos de investigación se han centrado en el desarrollo de sensores de gas que utilizan perovskitas. Como ejemplo, el sensor descrito en la patente con número de publicación US10352893 donde se describe un sensor de gases que se basa en perovskita. Sin embargo, las perovskitas presentan como principal inconveniente su inestabilidad en condiciones de humedad, lo que ha impedido su aplicación comercial hasta ahora.

Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevos sensores de perovskitas que trabajen a temperatura ambiente, en condiciones normales de humedad ambiente, que sean sensibles y que puedan detectar diferentes gases en función de los iones presentes en la perovskita.

30 **Descripción de la invención**

Se ha desarrollado un sensor de gases que comprende un material híbrido grafeno, perovskita. Este material se puede aplicar fácilmente en sensores quimio-resistivos que funcionan a temperatura ambiente. Además, su procesamiento mediante métodos en disolución conlleva un bajo costo y facilidad de síntesis, haciéndolas más atractivas que otras opciones. Asimismo, las perovskitas muestran propiedades muy interesantes desde el

punto de vista de la detección de gases, como un ancho de banda ajustable, elevado coeficiente de absorción y tiempos de vida largos de los portadores. La modulación de la separación de bandas se puede lograr modificando la estructura de la perovskita ABX_3 mediante la sustitución de sus componentes A, B y/o X.

5

El sensor de gas de la invención logra una detección altamente reproducible, reversible, sensible y ultrarrápida a temperatura ambiente. Adicionalmente, los bajos niveles de ruido en la respuesta demuestra que es posible una detección a niveles traza (ppb). Es posible la creación de una biblioteca de nanomateriales de perovskita mediante el cambio de catión y/o anión en la estructura ABX_3 , abre la posibilidad de adaptar los dispositivos a la detección de un amplio espectro de gases.

10

El grafeno ha demostrado ser muy eficaz para proteger las perovskitas contra el efecto de la humedad ambiental y, por lo tanto, para prevenir su degradación a largo plazo, gracias a la alta hidrofobicidad del grafeno.

15

En la presente invención los nanocristales de perovskita se encuentren embebidos en el grafeno y esto mejora la sensibilidad y el rendimiento del sensor. De esta manera se mejora en general la respuesta eléctrica del sensor sin afectar al rendimiento relativo de los aniones/cationes de las perovskitas.

20

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un sensor de gases que comprende:

un material híbrido que comprende nanocristales de perovskita de haluro metálico de fórmula ABX_3 y grafeno depositado sobre un sustrato con electrodos donde los nanocristales de perovskita están embebidos en el grafeno.

25

En la presente invención el término perovskita de haluro metálico se refiere a un material ABX_3 , donde A es un catión orgánico y/o inorgánico, B es un metal y X un halógeno con una estructura basada en el mineral perovskita, $CaTiO_3$.

30

En la presente invención el término nanocristal significa un cristal en el que al menos una de sus dimensiones es menor de 100 nm.

Es importante tener en cuenta que la preparación de grafeno tiene un papel esencial en el rendimiento de la detección de gases. En el método de preparación el grafeno es exfoliado

35

en fase líquida (LPE). Este es un método de preparación atractivo dado su bajo costo.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un método de obtención el sensor descrito del primer aspecto de la invención. Esto es, un método de obtención de un sensor que

5

a) preparar una dispersión grafeno;

b) exfoliar el grafeno de la dispersión anterior;

c) adicionar y mezclar unos nanocristales de perovskita de haluro metálico a la disolución de grafeno exfoliado para obtener un material híbrido de grafeno y perovskita;

10

d) depositar el material híbrido de grafeno y perovskita en un sustrato que contienen unos electrodos.

Los sensores de la invención se pueden conectar a un sistema de detección de gases y por lo tanto, el tercer aspecto de la invención se refiere a un método de detección de gases que

15

comprende las etapas de:

a) Colocar el sensor definidos en el primer aspecto de la invención en una cámara por donde pasa el flujo del gas,

b) medir la variación de la resistencia tras el paso de gas.

20

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 A-B muestra las respuestas obtenidas para la detección de benceno (1A) y tolueno (1B) usando grafeno decorado con diferentes NC de MAPbBr₃.

25

La Figura 2 A-B muestra las respuestas obtenidas para la detección de benceno (2A) y tolueno (2B) usando grafeno decorado con diferentes NC de CsPbBr₃.

30

La Figura 3 A-B muestra las respuestas obtenidas para la detección de benceno (3A) y tolueno (3B) usando grafeno decorado con diferentes NC de FAPbBr₃.

La Figura 4 A-B muestra las respuestas obtenidas para la detección de benceno (4A) y tolueno (4B) usando grafeno decorado con diferentes NC de MAPbCl₃.

35

La Figura 5 A-B muestra las respuestas obtenidas para la detección de benceno (5A) y tolueno (5B) usando grafeno decorado con diferentes NC de MAPbBr_{2,5} I_{0,5}.

La Figura 6 es un ejemplo de respuesta y curva de recuperación para un sensor de grafeno decorado con perovskita de haluro de plomo funcionando a temperatura ambiente.

La Figura 7 muestra un análisis de reproducibilidad utilizando la perovskita MAPbBr₃.

5

La Figura 8 muestra un ejemplo de respuesta eléctrica al NO₂ utilizando FAPbBr₃.

La Figura 9 muestra una exposición a diferentes concentraciones de NH₃ mediante el uso de grafeno decorado con NC de FAPbBr₃.

10

La Figura 10 muestra una comparación de las respuestas eléctricas a NH₃ usando NC de MAPbCl₃ (línea negra) y MAPbBr₃ (línea gris).

Las Figura 11A y la 11B muestra curvas de calibración obtenidas para la detección de benceno usando diferente catión (11A) y anión (11B) en perovskitas de haluro de plomo.

15

Descripción de una realización preferida

Como se ha dicho más arriba el primer aspecto de la invención se refiere a un sensor de gases que comprende: un material híbrido que comprende nanocristales de perovskita de haluro metálico de fórmula ABX₃ y grafeno depositado sobre un sustrato con electrodos donde los nanocristales de perovskita están embebidos en el grafeno.

20

Preferentemente el sensor presenta menos del 10% de grupos funcionales de oxígeno. Esta característica le confiere un mejor transporte de portadores (huecos). Esto es debido al desplazar el nivel de Fermi hacia la banda de valencia y aumentar la función de trabajo. Además, el limitado contenido de oxígeno mantiene la alta hidrofobicidad del grafeno, por lo que sigue confiriendo una alta estabilidad a los sensores de gases compuestos por nanocristales de perovskita y grafeno.

25

30

Preferentemente en la configuración ABX₃ B se selecciona entre metales divalentes, más preferentemente entre: Pb⁺², Sn⁺², Cu⁺², Mn⁺², Fe⁺², Ge⁺², Bi⁺², Sb⁺² o mezcla de ellos.

Preferentemente A en la fórmula ABX₃ es un catión monovalente orgánico y/o inorgánico. Más preferentemente se selecciona entre: metilamonio, MA (CH₃NH₃⁺), formamidinio, FA ((NH₂)₂CH⁺) y cesio (Cs⁺), guanidinio, feniletilamonio, K⁺ y Rb⁺ o combinaciones de ellos.

35

Preferentemente X_3 representa el anión, seleccionado entre Cl^- , Br^- y I^- .

Preferentemente los nanocristales de perovskita están comprendidos entre 6 a 8 nanómetros de tamaño.

5

Preferentemente el sustrato es de alúmina.

La monitorización del benceno y el tolueno es de gran interés debido a su peligrosidad, por ejemplo, el benceno es considerado un cancerígeno. Por todo ello, la detección de niveles
10 traza en el medio ambiente es muy relevante.

Preferentemente el gas a detectar en el sensor es benceno y tolueno, y el catión de la perovskita es metilamonio.

15 Preferentemente el catión de la perovskita es metilamonio y el anión bromo.

Preferentemente el gas a detectar es NO_2 , y el catión de la perovskita es formamidina.

Preferentemente el gas a detectar es NH_3 , el catión de la perovskita es metilamonio y el
20 anión de la perovskita un anión de cloro

Preferentemente halógeno de la perovskita se selecciona entre un anión de cloro y/o bromo y/o yodo.

25 Como se ha dicho antes el segundo aspecto de la invención se refiere a un método de obtención de un sensor definido arriba que comprende las siguientes etapas:

a) preparar una dispersión de grafeno;

b) exfoliar el grafeno de la dispersión anterior;

c) adicionar y mezclar los nanocristales de perovskita a la disolución de grafeno exfoliado
30 para obtener un material híbrido de grafeno y perovskita;

d) depositar el material híbrido de grafeno y perovskita en un sustrato que contienen unos
electrodos

Preferentemente el disolvente de la disolución de la etapa a) es tolueno o hexano y el
35 grafeno consiste en láminas de grafeno.

Preferentemente el grafeno se exfolia en la etapa b) por sonicación pulsada.

Preferentemente la etapa d) el substrato es alúmina que contienen unos electrodos interdigitados de platino serigrafados.

5

Preferentemente el método de detección de gases descrito anteriormente como tercer aspecto de la invención se realiza temperatura ambiente. A pesar de que el funcionamiento a temperatura ambiente suele implicar una débil recuperación de la línea de base del sensor, debido a la baja tasa de desorción de moléculas adsorbidas, se trabaja la temperatura ambiente por varias razones: bajo consumo de energía, para preservar los NC de perovskita de su degradación, mejorando así la vida útil del sensor.

10

EJEMPLOS

15 Los siguientes ejemplos tienen únicamente carácter ilustrativo de esta invención, y no deben ser interpretados en sentido limitativo de la misma.

En todos los ejemplos los métodos para cuantificar la capacidad de transmisión de color en las muestras preparadas son los siguientes.

20

Ejemplo 1

Síntesis de nanocristales (NC) de perovskita.

25 La síntesis de NC de perovskita con catión MA se adaptó del método propuesto por L. Schmidt *et al.* Primero, se preparó una disolución base añadiendo 85 mg de ácido oleico (OA) a 2 ml de 1-octadeno (ODE). La disolución se agitó y calentó a 80°C. Posteriormente, se añadieron 33,5 mg de bromuro de octilamonio (OABr).

30 A continuación, se prepararon otras disoluciones específicas para cada anión de perovskita utilizando diferentes precursores. En el caso de los NC de MAPbBr₃, 26,4 mg y 18,3 mg de bromuro de metilamonio (MABr) y bromuro de plomo (II) (PbBr₂) respectivamente, se disolvieron en 200 µL de dimetilformamida (DMF). Mientras tanto, 3.37 mg y 13.9 mg de cloruro de metilamonio (MACl) y cloruro de plomo (II) (PbCl₂) respectivamente, se disolvieron en 200 µL de dimetilsulfóxido (DMSO) para formar MAPbCl₃. Finalmente, para
35 preparar los NC de MAPbBr_{2.5}I_{0.5}, se agregó 2.7 mg, 3 mg y 18.5 mg de yoduro de

metilamonio (MAI), bromuro de metilamonio (MABr) y bromuro de plomo (II) (PbBr₂) respectivamente, a 300 µL de DMF. Las disoluciones se agitaron hasta su completa disolución.

5 Finalmente, cada una de las disoluciones con los precursores específicos se añadió a la disolución base. Posteriormente, las disoluciones se enfriaron a 60°C y se añadió 5 ml de acetona, provocando la inmediata precipitación de los diferentes nanocristales. Se obtuvieron precipitados de color amarillo, blanco y amarillo-naranja para MAPbBr₃, MAPbCl₃ y MAPbBr_{2.5}I_{0.5} respectivamente. Con posterioridad, las disoluciones se centrifugaron a 6000
10 rpm durante 10 minutos para extraer los precipitados, y finalmente se dispersaron en tolueno.

CsPbBr₃: para la síntesis de este tipo de nanocristales se siguió el método propuesto por L. Protesescu *et al.* Para preparar el oleato de Cs, se añadió en un matraz de 3 bocas Cs₂CO₃
15 (814 mg), ODE (40 ml) y OA (2,5 ml). Posteriormente, la disolución se mezcló bajo agitación y se calentó a 120°C durante 1 hora. Finalmente, se aumentó la temperatura hasta 150°C bajo una atmósfera de nitrógeno para asegurar la completa reacción del Cs₂CO₃ con el ácido oleico. La disolución se enfrió a temperatura ambiente obteniendo un precipitado de oleato de Cs.

20 Posteriormente, se preparó otra disolución mezclando 69 mg de PbBr₂ y 5 ml de ODE en un matraz de 3 bocas. Seguidamente, la solución se secó al vacío a 120°C durante 1 hora. A continuación, se inyectó 0,5 ml de oleilamina seca (OLA) y OA mientras se creó una atmósfera de nitrógeno. Después de la completa solubilización, la temperatura se elevó a
25 140°C y se inyectó rápidamente la disolución de oleato de Cs (0,4 ml, precalentada a 100°C antes de la inyección). Cinco segundos después, la disolución final se enfrió usando un baño de agua con hielo. Finalmente, se añadieron 5 ml de alcohol terc-butílico (tBuOH) para favorecer la completa precipitación de los NC. Después de la etapa de centrifugación explicada en el punto anterior, los NC de CsPbBr₃ se dispersaron en hexano.

30 **FAPbBr₃:** los NC que contienen catión FA se llevaron a cabo siguiendo el método propuesto por L. Protesescu *et al.* Primero, se preparó el precursor de oleato de FA, donde se añadió a un matraz de 3 bocas 521 mg de acetato de formamidinio (FA(CH₃COO)) y 20 ml de OA. A continuación, de forma similar a la síntesis anterior, la disolución se calentó a 120°C durante
35 1 hora. Posteriormente, la temperatura se incrementó hasta 130°C hasta su completa reacción. Finalmente, el oleato de FA se secó durante 30 minutos a 50°C al vacío y se enfrió

a temperatura ambiente.

- Posteriormente, se preparó otra disolución mezclando ODE (5 ml) y PbBr_2 (69 mg) en un matraz de 3 bocas. La disolución se secó al vacío durante 1 hora a 120°C . A continuación, se inyectaron 0,5 ml de OLA y 1 ml de OA a 120°C bajo flujo de nitrógeno. Después de la completa solubilización de la sal PbBr_2 , la temperatura se redujo a 100°C . Seguidamente, se inyectaron rápidamente 2,5 ml de solución de oleato de FA y, 5 segundos después, la mezcla de reacción se enfrió usando un baño de agua con hielo. Finalmente, se añadieron 10 ml de tolueno y 5 ml de acetonitrilo para favorecer la completa precipitación de los NC. Finalmente, la disolución se centrifugó y los NC de FAPbBr_3 se dispersan en hexano.

Tabla 1: Resumen de síntesis

Perovskita	Precursores	Reactivos	Disolventes	Disolvente estabilizador
MAPbBr_3	26.4 mg MABr 18.3 mg PbBr_2	85 mg OA 2 mL ODE 33.5 mg OABr	5 mL Acetona 200 μL DMF	Tolueno
MAPbCl_3	3.37 mg MAI 13.9 mg PbCl_2	85 mg OA 2 mL ODE 33.5 mg OABr	5 mL Acetona 200 μL DMSO	Tolueno
$\text{MAPbBr}_{2.5}\text{I}_{0.5}$	2.7 mg MAI 3 mg MABr 18.5 mg PbBr_2	85 mg OA 2 mL ODE 33.5 mg OABr	5 mL Acetona 300 μL DMF	Tolueno
CsPbBr_3	814 mg Cs_2CO_3 69 mg PbBr_2	45 ml ODE 2.5 mL OA 0.5 mL OLA	5 mL tBuOH	Hexano
FAPbBr_3	521 mg FA(CH_3COO)	21 mL OA 5 mL ODE 0.5 mL OLA	10 mL Tolueno 5 mL Acetonitrilo	Hexano

Tabla 2 Tamaño medio de los cristales. Datos extraídos las imágenes HRTEM

Perovskita	Tamaño medio (nm)	Distancia interplanar (\AA)

MAPbBr ₃	7.2 ± 2.2	2.8
CsPbBr ₃	8.7 ± 1.1	5.8
FAPbBr ₃	6.9 ± 1.2	2.3
MAPbCl ₃	5.6 ± 1.5	2.6
MAPbBr _{2.5} I _{0.5}	6.3 ± 0.6	3.0

Decoración de grafeno con NC de perovskita y configuración de las medidas de gases.

Una vez que se sintetizaron los diferentes NC de perovskita, se preparó una disolución de grafeno en tolueno o hexano (0,5 mg/ml) usando nanoláminas de grafeno comerciales
 5 provenientes de Strem Chemicals, Inc. (EE.UU.). Posteriormente, la disolución se colocó en una punta ultrasónica para aplicar una sonicación pulsada (1s encendido /2s apagado) a 280 W durante 90 minutos. Una vez que el grafeno está correctamente exfoliado, se agregaron los NC de perovskita (5% en peso) a la disolución. Los nanomateriales se mezclaron en un baño ultrasónico durante 1 hora. Finalmente, el grafeno decorado con NC
 10 de perovskita se depositaron mediante una técnica de recubrimiento por pulverización sobre sustratos de alúmina que contienen unos electrodos interdigitados de platino serigrafados.

Los sensores desarrollados se colocaron en una cámara de teflón con un volumen de 35 cm³, que se conectó a cilindros de gas calibrados con aire sintético.

15 Para estudiar la detección de distintos gases, se realizaron diferentes diluciones con el objeto de exponer los sensores a concentraciones variables. Los sensores se estabilizan bajo aire sintético durante 5 minutos antes de la aplicación de la concentración de gas objetivo durante 1 minuto de exposición. El flujo total se ajustó a 100 ml/min utilizando un
 20 conjunto de controladores de flujo Bronkhorst High-Tech B.V. (Ruurlo, Países Bajos). Mientras que los cambios de resistencia se registraron utilizando un multímetro Agilent HP 34972A conectado a la cámara de medida. Las respuestas se definen como ($\Delta R/R_0$) expresadas en porcentaje. Donde ΔR es el cambio de resistencia durante un minuto de exposición al gas, mientras que R_0 corresponde a la resistencia de referencia.

25 En las Figuras 1 a 5 se muestran las respuestas obtenidas para la detección de benceno (A) y tolueno usando grafeno decorado con diferentes NC de perovskita. Para ambos gases, se aplicaron 2, 4, 6 y 8 ppm en tres ciclos consecutivos.

30 Tabla 3. Ejemplo de las respuestas promedio y error relativo para la detección de benceno con grafeno decorado con los diferentes NC de perovskita.

C ₆ H ₆ (ppm)	MAPbBr ₃	FAPbBr ₃	MAPbBr _{2.5} I _{0.5}	MAPbCl ₃	CsPbBr ₃
2	0.202 ± 0.007	0.079 ± 0.004	0.096 ± 0.004	0.080 ± 0.005	0.0472 ± 0.0001
4	0.283 ± 0.008	0.117 ± 0.004	0.139 ± 0.006	0.119 ± 0.006	0.070 ± 0.001
6	0.345 ± 0.012	0.147 ± 0.006	0.172 ± 0.006	0.149 ± 0.004	0.0904 ± 0.0005
8	0.402 ± 0.014	0.167 ± 0.007	0.197 ± 0.007	0.169 ± 0.005	0.104 ± 0.001

La metodología de medida utilizada en este trabajo da como resultado respuestas altamente reproducibles (menos del 5% de error), reversibles (ausencia de deriva significativa de la línea base) y rápidas (exposición de 1 minuto) a temperatura ambiente.

5

Dado que el comportamiento del sensor durante la exposición al gas hasta la estabilización de la respuesta es importante, la Figura 6 muestra la saturación del sensor y su recuperación inicial. Los tiempos de respuesta y recuperación (t_{90}) son de aproximadamente 30 minutos para una velocidad de flujo de 400 ml/min. Una vez que la línea base de resistencia era estable en aire sintético, se aplicaron 10 ppm de tolueno hasta alcanzar la saturación de la respuesta del sensor. La recuperación basal se logró en aire puro.

La Figura 7 muestra un análisis de reproducibilidad utilizando la perovskita MAPbBr₃. Se registraron cambios de resistencia (línea continua) bajo exposición a 10 ppm de benceno (línea discontinua) durante largos períodos (30 minutos).

La Figura 8 muestra ejemplos de respuesta eléctrica al NO₂ utilizando FAPbBr₃. Se aplicaron tres ciclos consecutivos con cuatro concentraciones (250, 500, 750 y 1000 ppb) para una exposición de 1 minuto. Se usó aire sintético para una limpieza de cinco minutos entre las diferentes concentraciones medidas. La Figura 9 muestra una exposición a diferentes concentraciones de NH₃ mediante el uso de grafeno decorado con NC de FAPbBr₃. No se obtuvo sensibilidad al amoníaco porque los cambios de resistencia registrados son prácticamente idénticos para las diferentes concentraciones de analito. La Figura 10 muestra una comparación de las respuestas eléctricas a NH₃ usando NC de MAPbCl₃ (línea negra) y MAPbBr₃ (línea roja). Se aplicaron tres ciclos consecutivos con

cuatro concentraciones (25, 50, 75 y 100 ppm) durante un minuto. Nuevamente, se aplicaron limpiezas de cinco minutos en períodos de aire sintético.

La Figura 11 A y 11B muestra las curvas de calibración para la detección benceno
5 empleando los diferentes cationes (a) y aniones de haluro (b). Respecto al efecto del catión,
el MA muestra una clara mejora en las respuestas (hasta 3 veces mayor) y en sensibilidad
(pendiente de la curva) en comparación con el FA y Cs. Mientras tanto, las respuestas
obtenidas mediante el uso de diferentes aniones de haluro revelan que los aniones Br
10 ofrecen una mayor respuesta y sensibilidad que los aniones Cl⁻ y I⁻. Se observó un
comportamiento equivalente para los vapores de tolueno. Las moléculas aromáticas como el
benceno y el tolueno pueden actuar como grupos dadores de electrones debido a sus
electrones deslocalizados. Se observa claramente un efecto significativo de los cationes Cs,
MA o FA en el grafeno decorado con NC de perovskita cuando se exponen a estos gases.
De hecho, se registran mayores respuestas eléctricas a ambos gases cuando el MA está
15 presente en la estructura de perovskita. Estas mejores propiedades eléctricas se deben a
las posiciones de los niveles de energía (estructura de bandas) y a la concentración de
defectos (trampas).

20

REIVINDICACIONES

1. Sensor de gases que comprende:
un material híbrido que comprende nanocristales de perovskita de haluro metálico, de
5 fórmula ABX_3 y grafeno depositado sobre un sustrato con electrodos donde los nanocristales
de perovskita están embebidos en el grafeno.
2. Sensor de gases según la reivindicación 1 donde el grafeno presenta menos del 10% de
10 grupos funcionales de oxígeno.
3. Sensor de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 donde A en la
fórmula ABX_3 , es un catión que se selecciona entre: metilamonio, formamidinio y cesio.
4. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde los nanocristales de
15 perovskita están comprendidos entre 6 a 8 nanómetros de tamaño.
5. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 cuyo sustrato es de alúmina.
6. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el A en la fórmula ABX_3
20 es metilamonio y X es bromo.
7. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el gas a detectar es
benceno y tolueno, y A en la fórmula ABX_3 es metilamonio.
- 25 8. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el gas a detectar es
 NO_2 , y A en la fórmula ABX_3 es formamidinio.
9. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el gas a detectar es
 NH_3 , A en la fórmula ABX_3 de la perovskita es metilamonio y la X es un anión de cloro
30
10. Sensor de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o 7 a 9 donde el
haluro de la perovskita se selecciona entre cloro y/o bromo y/o yodo.
11. Método de obtención de un sensor definido según alguna de las reivindicaciones 1 a 10
35 que comprende las siguientes etapas:
a) preparar una dispersión de grafeno;

- b) exfoliar el grafeno de la dispersión anterior;
 - c) adicionar y mezclar los nanocristales de perovskita a la disolución de grafeno exfoliado para obtener un material híbrido de grafeno y perovskita;
 - d) depositar el material híbrido de grafeno y perovskita en un sustrato que contienen unos
- 5 electrodos

12. Método según la reivindicación 11 donde el disolvente de la disolución de la etapa a) es tolueno o hexano y el grafeno consiste en láminas de grafeno.

10 13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, el grafeno se exfolia en la etapa b) por sonicación pulsada.

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 donde en la etapa d) el sustrato es alúmina que contienen unos electrodos interdigitados de platino serigrafiados.

15

15. Método de detección de gases que comprende las etapas de:

a) Colocar uno cualquiera de los sensores definidos en las reivindicaciones 1 a 10 en una cámara por donde pasa el flujo del gas,

20

b) medir la variación de la resistencia tras el paso de gas.

16. Método según la reivindicación 15 caracterizado porque la etapa b) se realiza a temperatura ambiente.

25

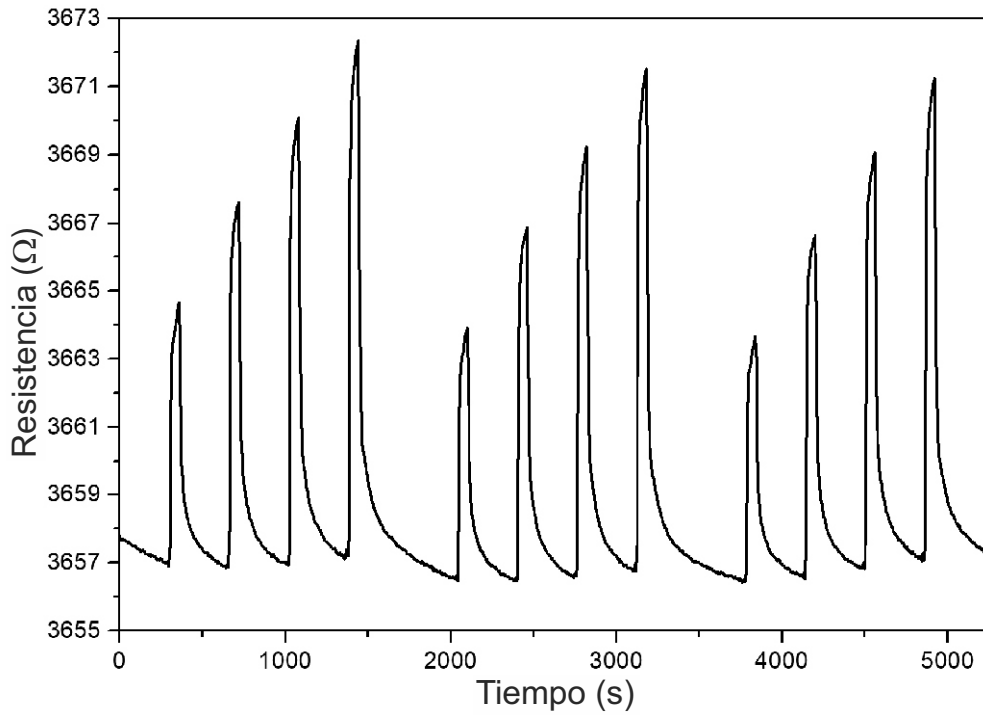


FIG. 1A

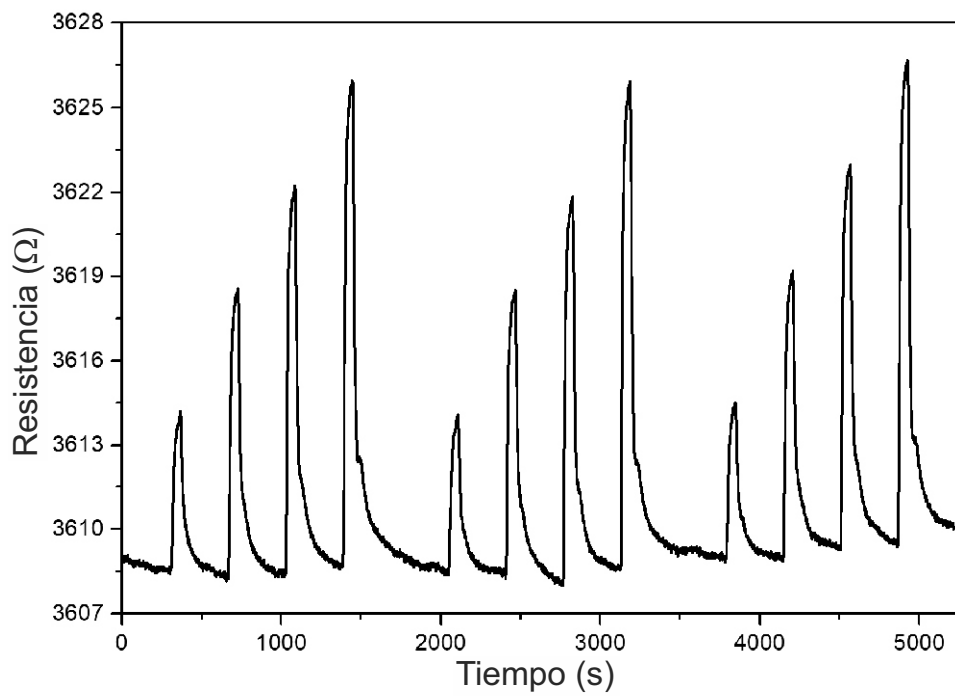


FIG. 1B

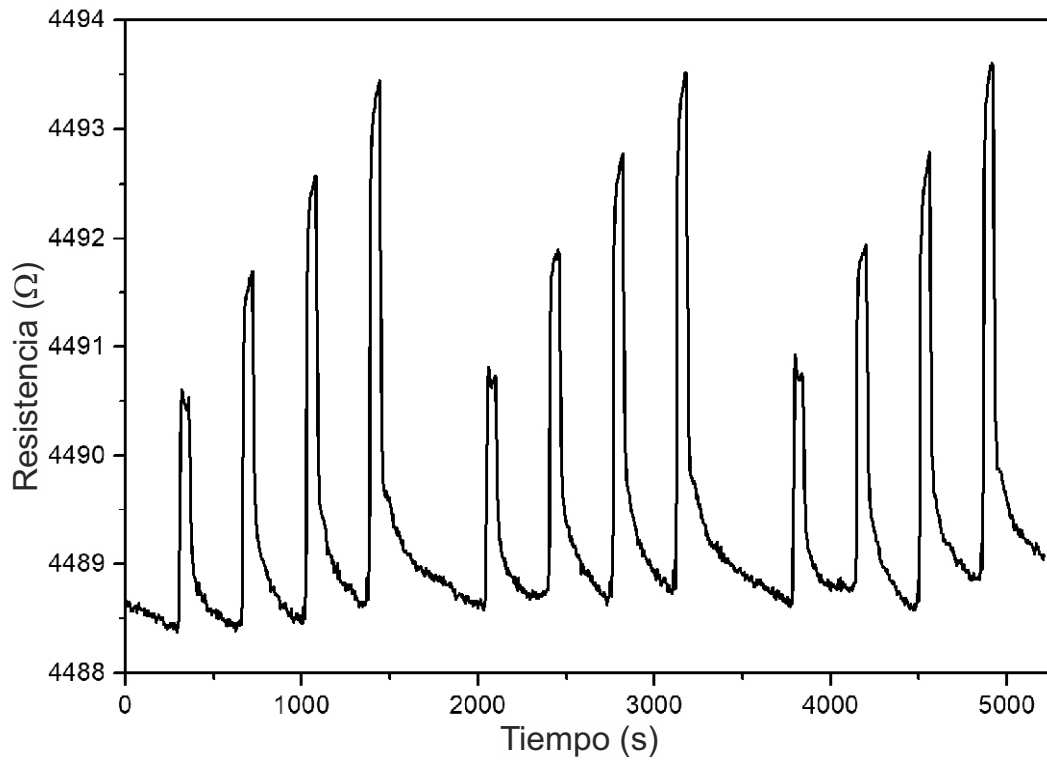


FIG. 2A

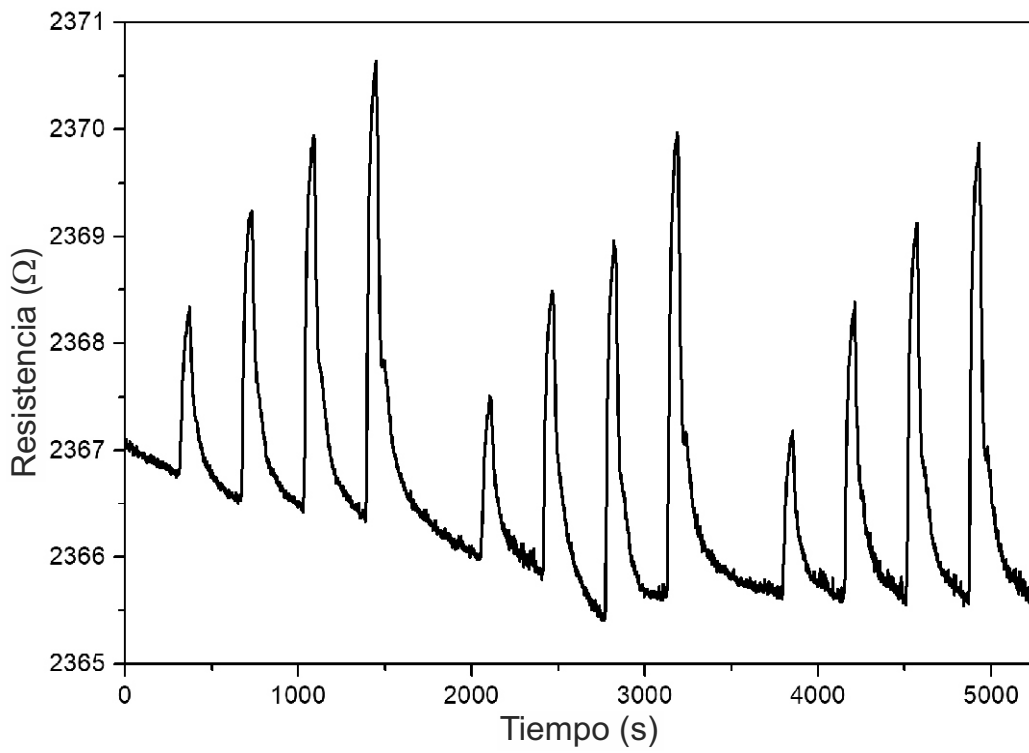


FIG. 2B

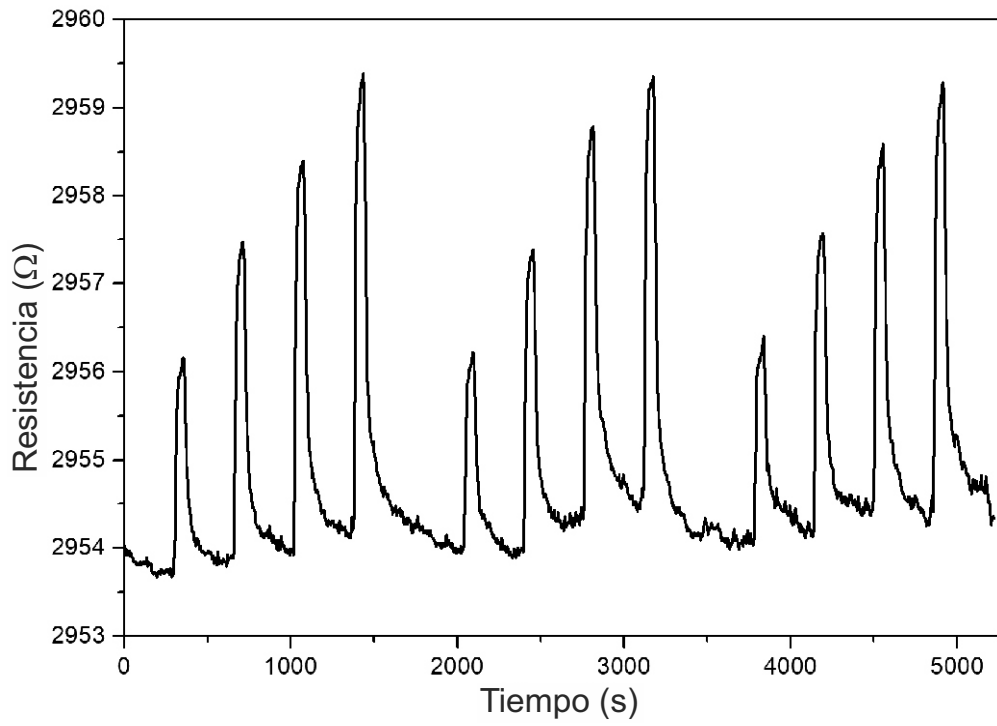


FIG. 3A

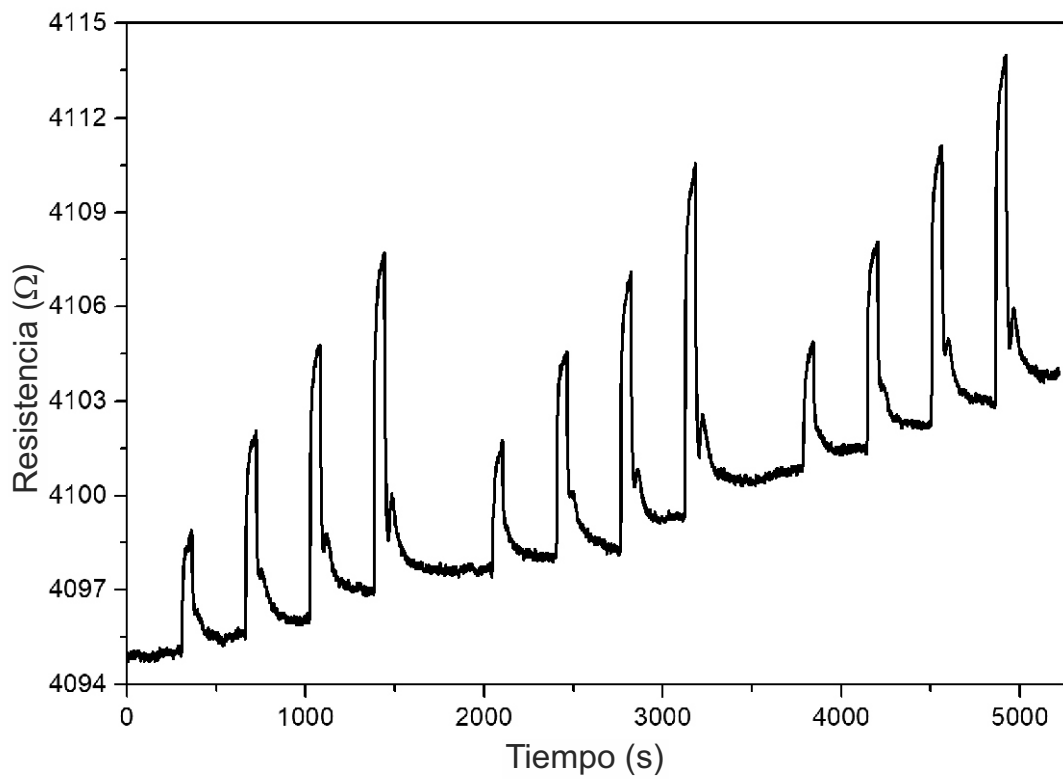


FIG. 3B

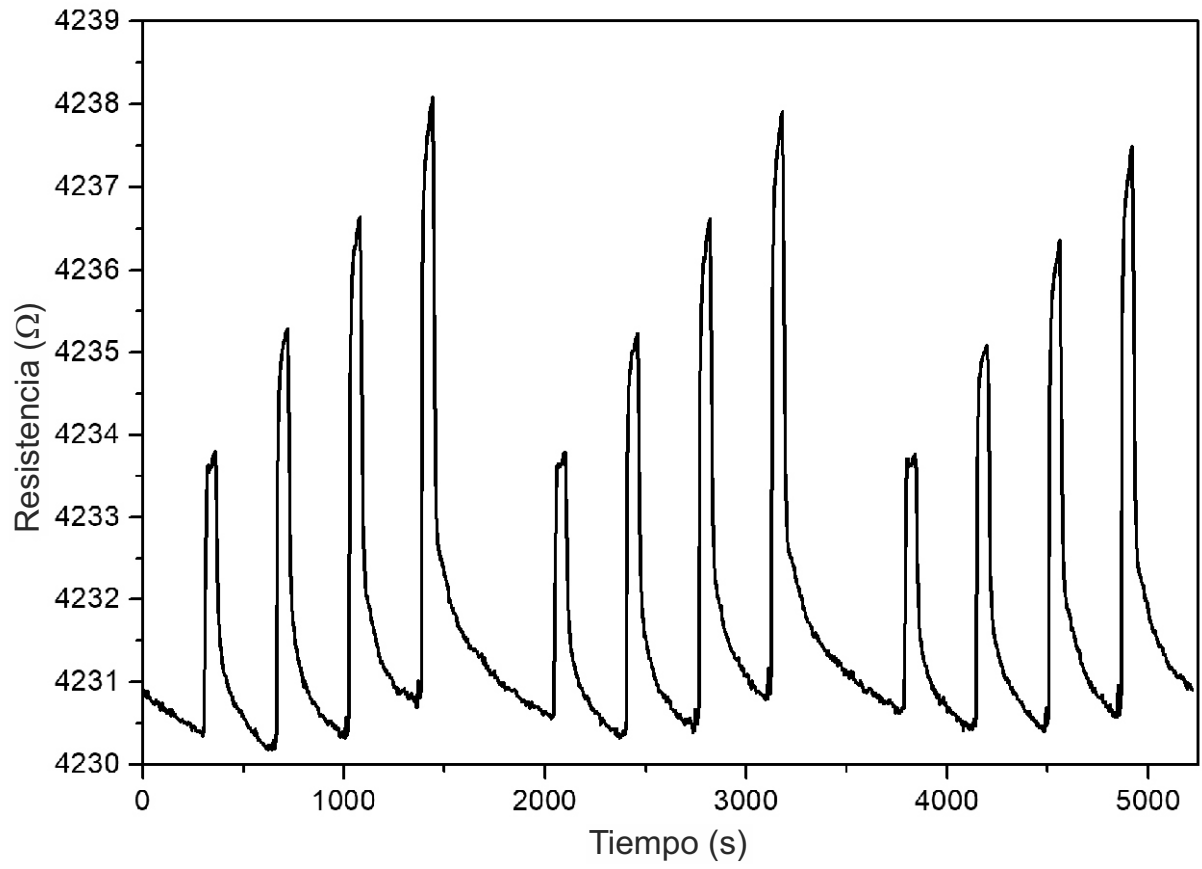


FIG. 4A

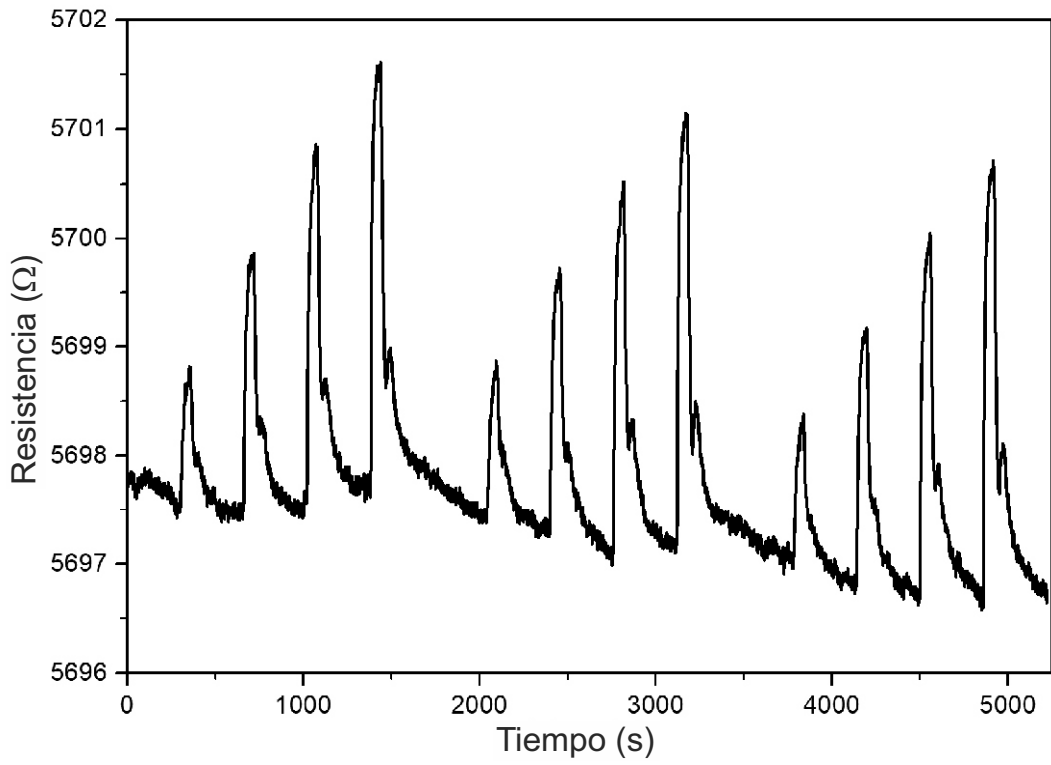


FIG. 4B

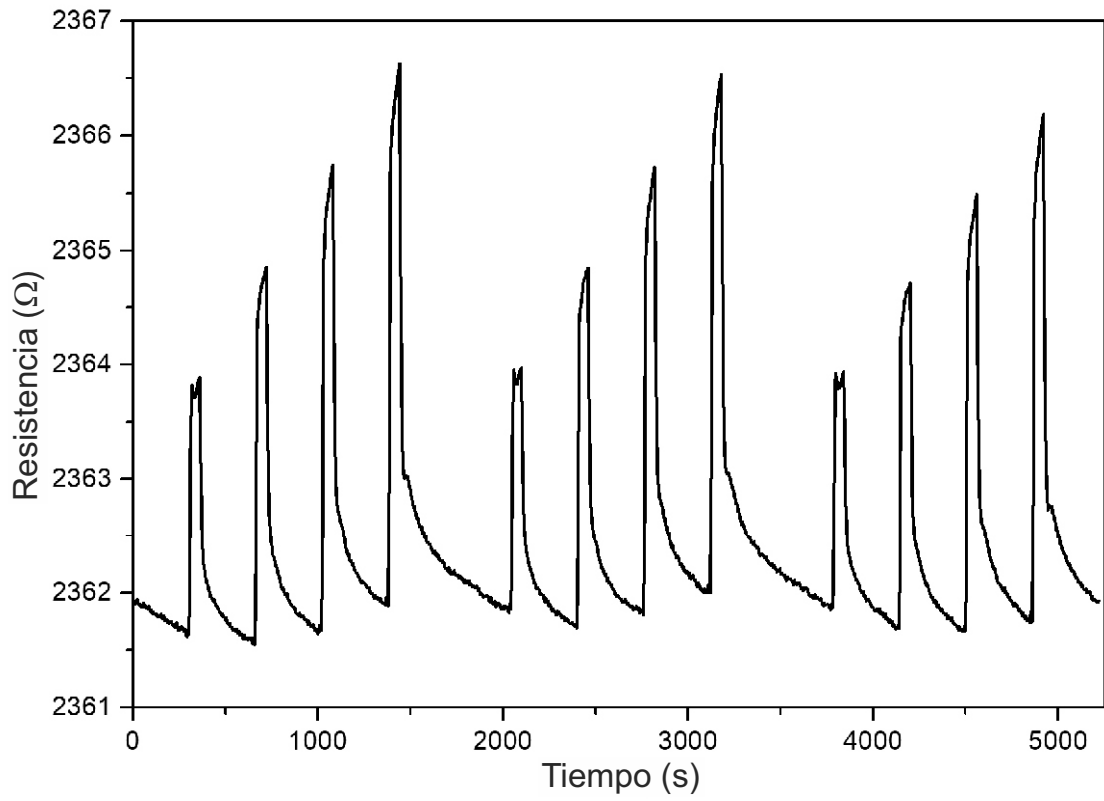


FIG. 5A

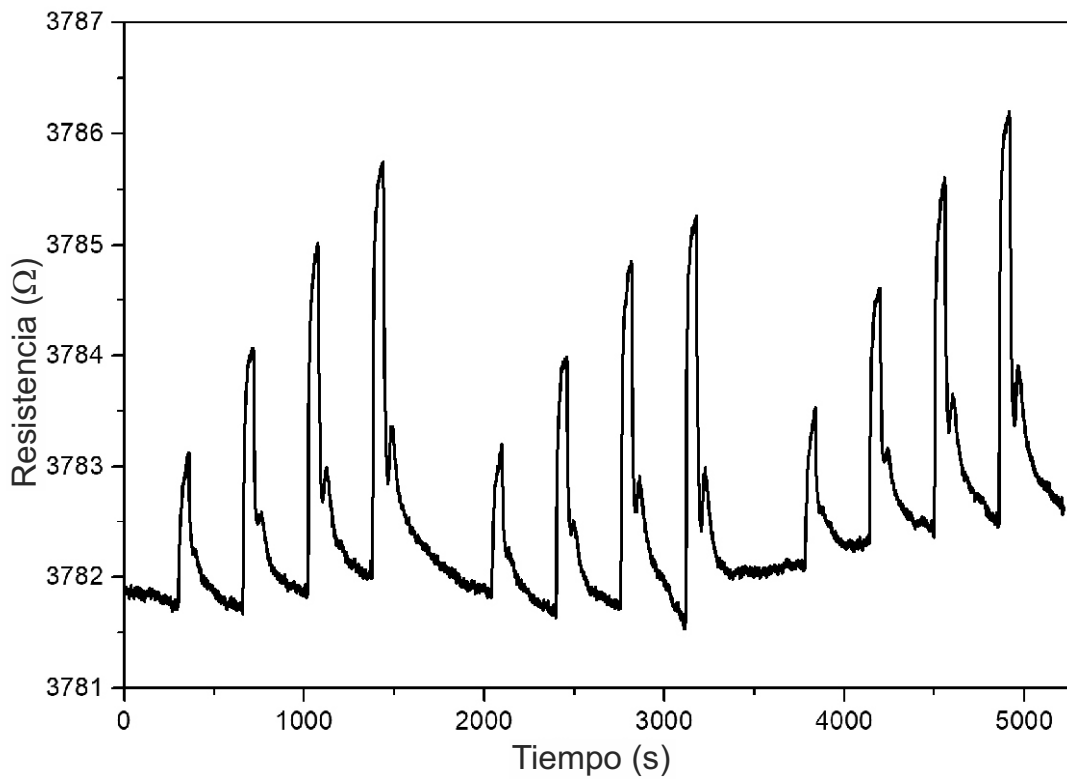


FIG. 5B

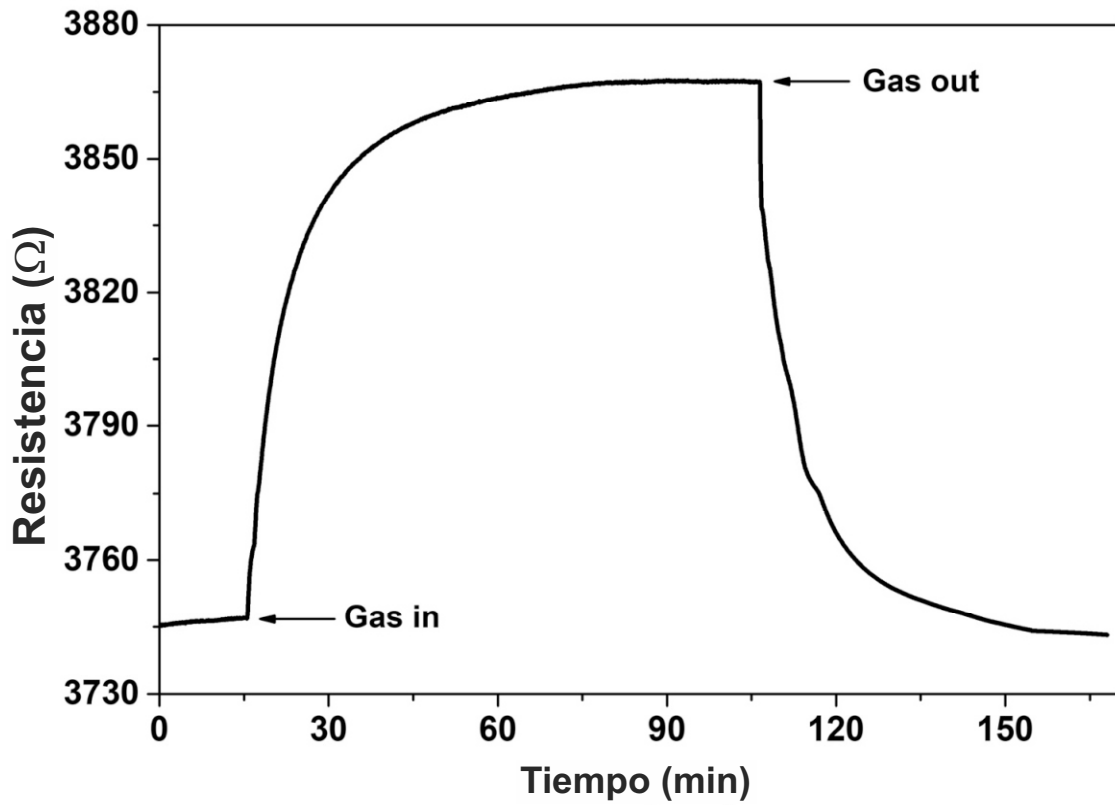


FIG. 6

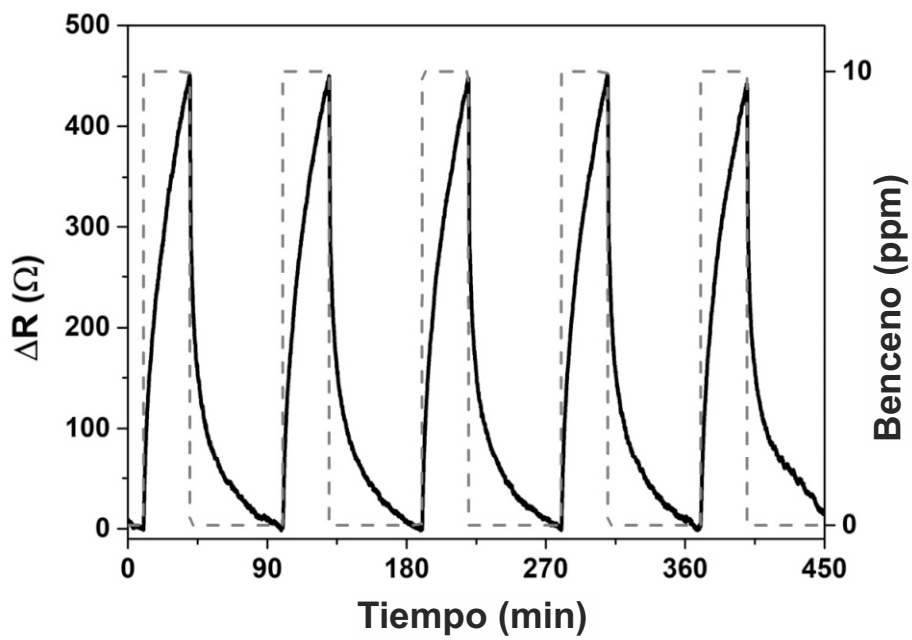


FIG. 7

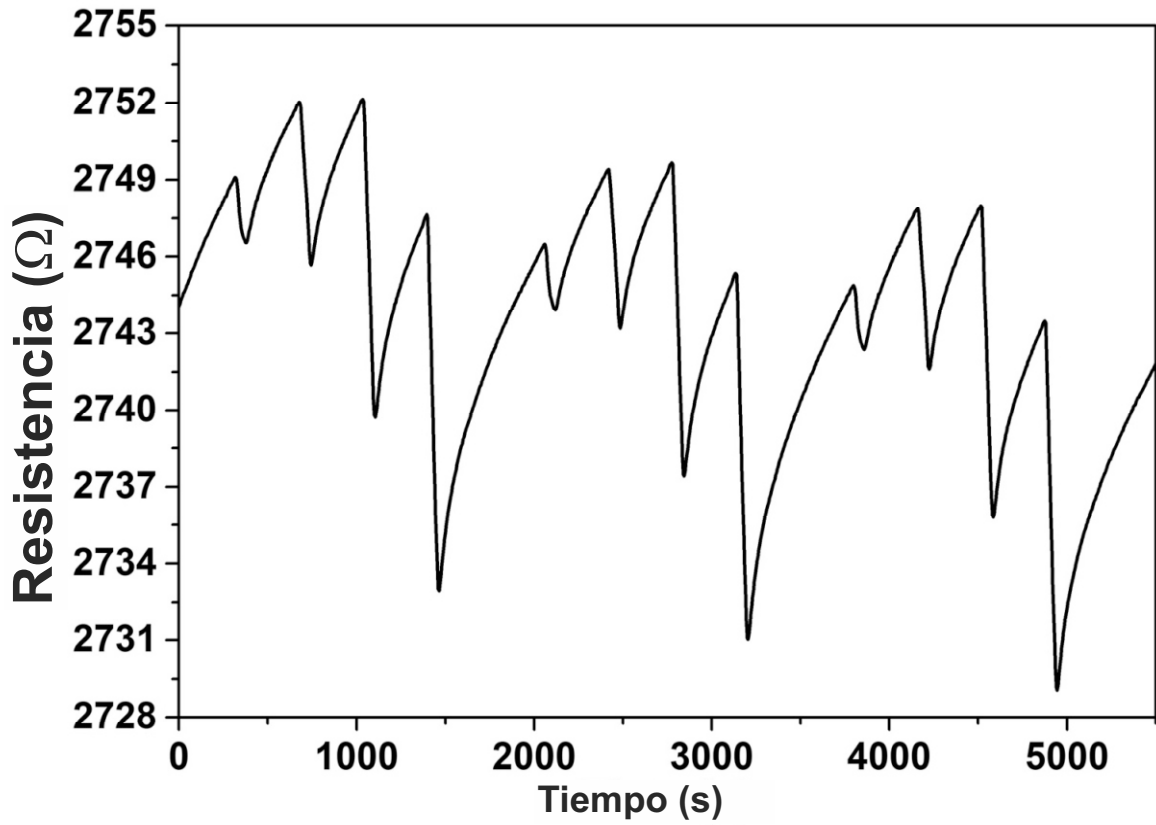


FIG. 8

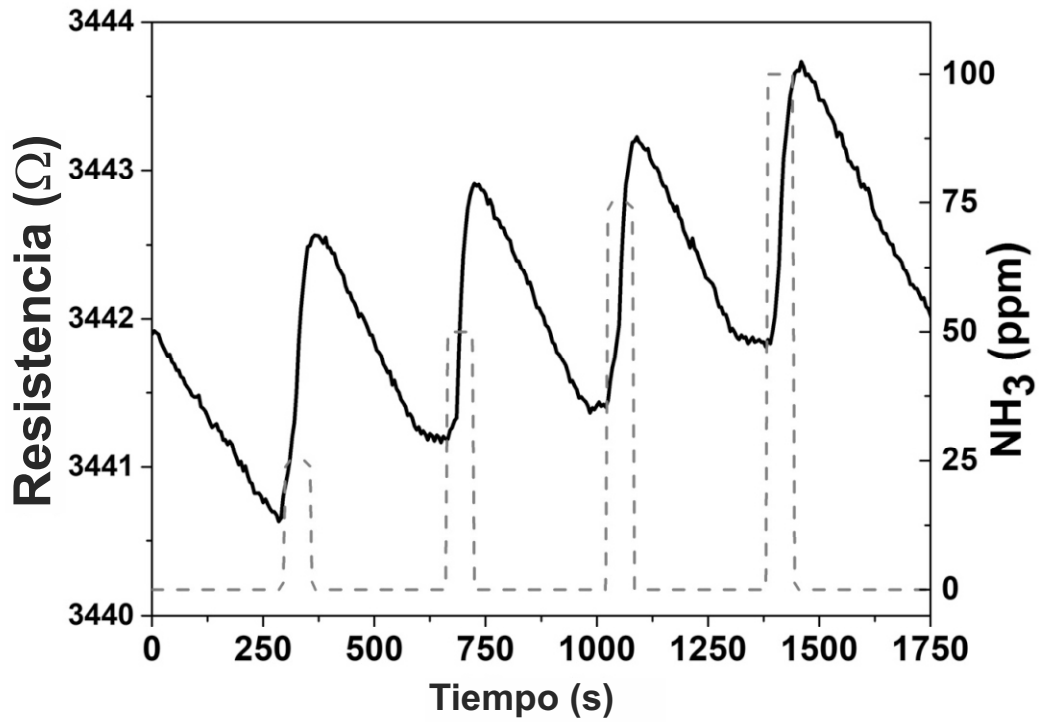


FIG. 9

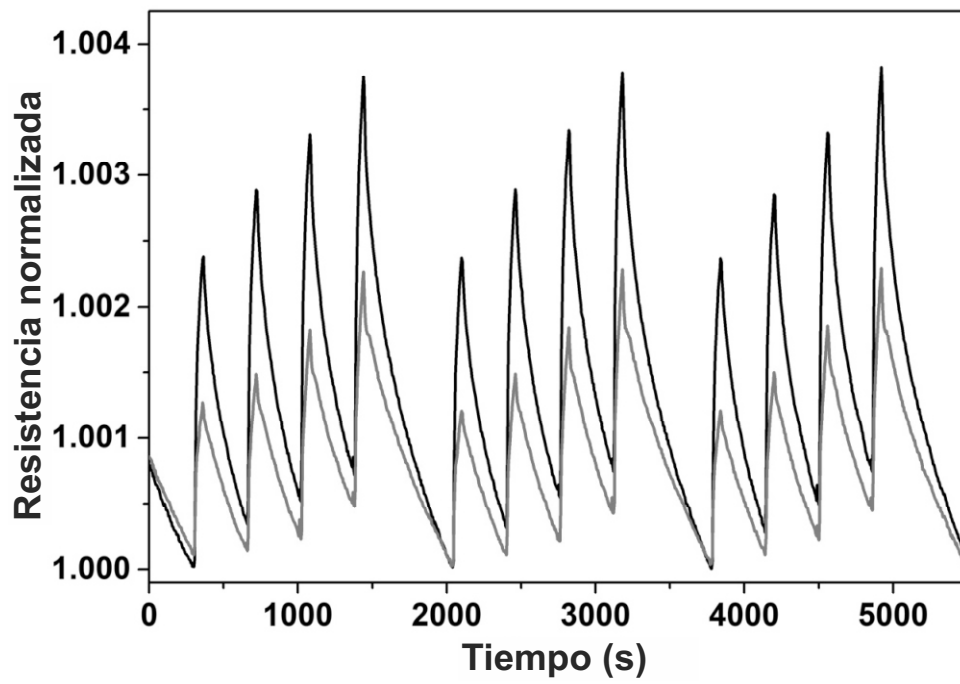


FIG. 10

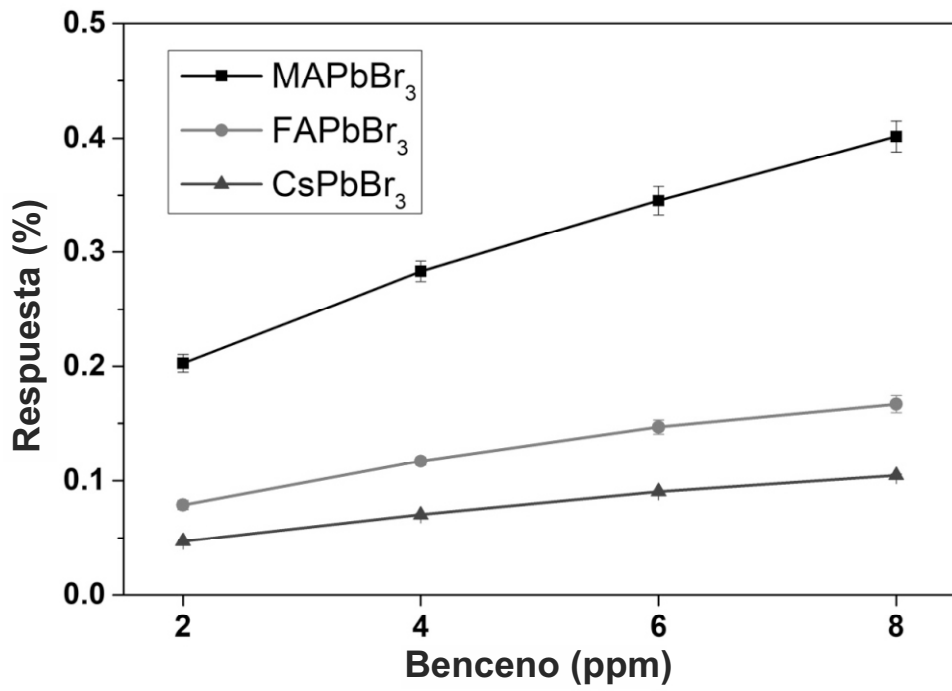


FIG. 11 A

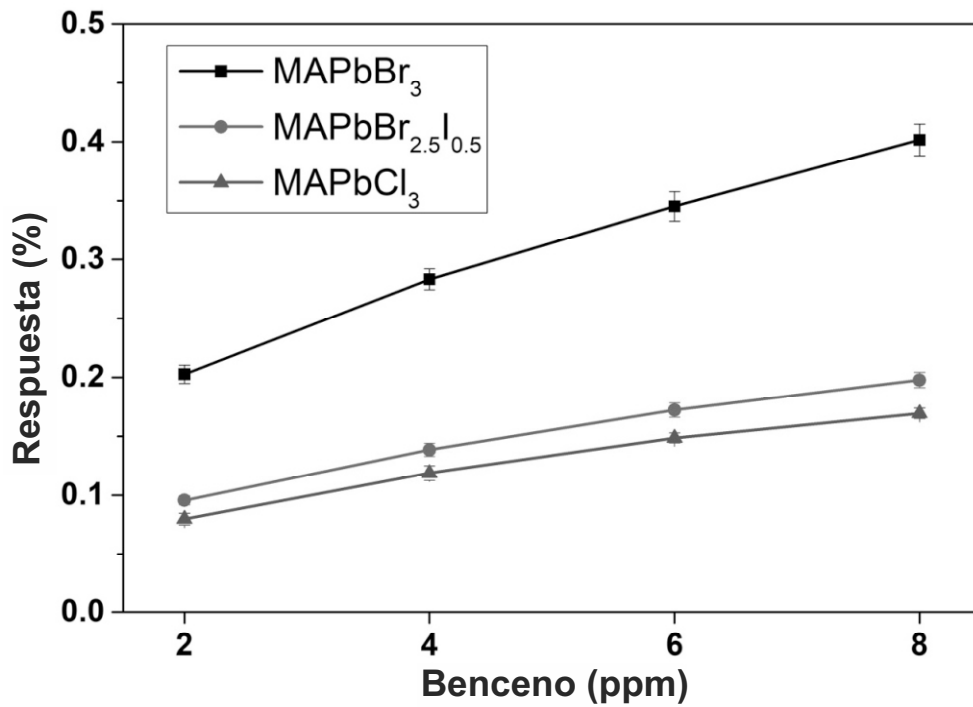


FIG. 11 B



②① N.º solicitud: 202030687

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.07.2020

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CASANOVA-CHÁFER, J., et al., Gas Sensing Properties of Perovskite Decorated Graphene at Room Temperature, Sensors, 20/10/2019, Vol.19, pág.4563; doi:10.3390/s19204563. Resumen; apartados: "Introduction", "Perovskite Synthesis and Graphene Preparation", "Material Characterization" y "Gas sensing Measurements"; Fig. S3 en "Supplementary Materials".	1-6, 10-16
X	CASANOVA-CHÁFER, J., et al., VOCs Detection Employing Graphene Loaded with Perovskite Nanocrystals, ECS Meeting Abstracts, Vol. MA2020-01, IMCS 11: Chemical and Biosensing Materials and Sensing Interface Design. 01/05/2020, Recuperado de Internet: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2020-01352454mtgabs . Apartados: "Methods", "Results and Conclusions" y Fig.1.	1, 3-16
A	SURENDRAN, A. et al., All Inorganic Mixed Halide Perovskite Nanocrystal-Graphene Hybrid Photodetector: From Ultrahigh Gain to Photostability, ACS Applied Materials and Interfaces, 31/07/2019, Vol. 11, páginas 27064 - 27072, ISSN 1944-8244 (print) ISSN 1944-8252 (electronic), <DOI: doi:10.1021/acsami.9b06416>. Resumen.	1-16
A	XIA, K., et al., CVD growth of perovskite/graphene films for high-performance flexible image senso., Science Bulletin, 15/03/2020, Vol. 65, páginas 343 - 349, ISSN 2095-9273 (print) ISSN 2095-9281 (electronic), <DOI: doi: 10.1016/j.scib.2019.12.015>. Resumen.	1-16
A	MENG-YA, ZHU, et al., Ppt-level benzene detection and gas sensing mechanism using (C4H9NH3)2PbI2Br2 organic- inorganic layered perovskite, Inorganic Chemistry Frontiers, 01/12/2018, Vol. 5, páginas 3046 - 3052, ISSN 2052-1553 (print), <DOI: doi:10.1039/c8qi00803e>. Resumen.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
12.02.2021

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N27/04 (2006.01)
C01B32/182 (2017.01)
B82Y30/00 (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, C01B, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL