



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00653**

(22) Data de depozit: **05/09/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,**
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• **ȘERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,**
STR.LIVIU REBREANU, NR.32 A, BL.PM70,
AP.80, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• **BIUI OCTAVIAN,**
STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 26, BL. P10,
SC. E, ET. 1, AP. 72, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **COBIANU CORNEL,**
ȘOSEAUA BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72
D, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• **AVRAMESCU VIOREL MARIAN,**
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **VARACHIU NICOLAE,**
STR.DR.JOSEPH LISTER NR.10, ET.2,
AP.3, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• **IONESCU OCTAVIAN NARCIS,**
STR.GOLEȘTI, NR.15, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **VARSESCU DRAGOȘ ALEXANDRU
CRISTIAN,** STR.AMETISTULUI, NR.19,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **MARINESCU MARIA ROXANA,**
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **SENZOR CHEMIREZISTIV DE ETANOL FOLOSIND
STRATURI SENZITIVE NANOCOMPOZITE
ZnO/NANOHORNURI CARBONICE OXIDATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor chemirezistiv de etanol. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza în două etape a nanohornurilor carbonice oxidate prin tratarea nanohornurilor carbonice în aer, la temperatura de 500°C, cu gradient termic de 5°/min, urmată de oxidarea cu H₂O₂ timp de 72 h, la temperatura camerei, sinteza solului din precursor Zn(CH₃COO)₂ x2H₂O, în solvent etanol absolut, stabilizator monoetanolamină sau acid lactic și nanohornuri carbonice oxidate, în două etape, sub

agitare magnetică, rezultând o soluție de nanocompozit ZnO/nanohornuri carbonice oxidate care se depune prin metoda spin coating pe un substrat dielectric din sticlă cu electrozi liniari sau interdigitați, urmată de densificare, rezultând un senzor chemirezistiv cu răspuns rapid la variații ale concentrației de etanol pe un domeniu larg de temperatură.

Revendicări: 20
Figuri: 4



Senzor de etanol

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2018 00653
Data depozit 05-09-2018	

Descrierea invenției:

Monitorizarea nivelului de etanol reprezintă un proces important în diverse domenii de activitate casnică și industrială precum: industria vinului (de exemplu, monitorizarea proceselor de fermentare), managementul și siguranța traficului auto (senzori pentru măsurarea alcoolemiei, portabili sau chiar incluși în tabloul de bord al mașinilor), industria alimentară, industria chimică, domeniul medical (de exemplu, monitorizarea respirației) [1 - 3].

Alături de metode de detecție precum gaz cromatografia, calorimetria, spectroscopia FTIR [4], senzorii chemirezistivi sunt frecvent utilizați pentru detecția și monitorizarea etanolului [5]. Astfel, diferiți oxizi de metale semiconductoare sau combinații ale acestora au fost testate ca straturi senzitive pentru detecția chemirezistivă și măsurarea concentrației etanolului. Printre aceștia se pot menționa CuO [6 - 7], NiO - In₂O₃ [8], SnO₂ [9], TiO₂ [10 - 12], TiO₂ - Nb [13], TiO₂ - Pt - GaN [14], TiO₂ - Co₃O₄ [15], TiO₂ - Cu [16], ZnO [17 - 20], ZnO - Au [21 - 22], ZnO - Fe₂O₃ [23].

Brevetul de invenție **US 6,881,582 B2** cu titlul "Thin film ethanol sensor and a process for the preparation" (Alok Chandra Ratogi, Kiran Jain, Heremba Prasad Gupta, Vipin Kumar) se referă la designul unui senzor chemirezistiv de etanol care utilizează ca strat senzitiv molibdatul de bismut. Stratul senzitiv utilizat se sintetizează prin descompunerea unor compuși metalorganici (abreviați "MOD"), substratul folosit fiind Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, sticlă, etc. Senzorul descris în acest patent poate detecta concentrații de cel puțin 10 ppm etanol în respirația umană.

Cererea de brevet de invenție **US 4,592,967 A** cu titlul "Gas sensor of mixed oxides" (Koji Komatsu, Sai Sakai) se referă la designul unui senzor chemirezistiv de etanol care utilizează ca strat senzitiv SnO₂, La₂O₃ precum și oxizi de titan (Ti), zirconiu (Zr), hafniu (Hf) sau thoriu (Th). Temperatura de operare este de 350⁰-400⁰C.

Cererea de brevet de invenție **US 6,161,421 A** cu titlul "Integrated ethanol gas sensor and fabrication method thereof" (Yean-Kuen Fang, Jyhyi Ho, C. H. Chen) se referă la designul unui senzor de etanol în care stratul senzitiv este SnO₂, depus pe porțiuni distincte ale aceluiași substrat de siliciu utilizând o tehnologie VLSI, împreună cu filme subțiri Al₂O₃ și SnO₂.

Un inconvenient important al detecției cu senzori chemirezistivi utilizând oxizi metalici semiconductori îl reprezintă temperatura ridicată de operare.

Nanohornurile carbonice, sintetizate uzual prin ablația laser a grafitului, sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon. În pofida unor similitudini structurale cu nanotuburile carbonice, există, totuși, o diferență semnificativă între nanotuburi și nanohornurile carbonice datorită faptului că acestea din urmă au vârfuri în formă de conuri lungi, cu unghiurile conului de aproximativ 20° și diametre mari ale tubului de 2 - 5 nm. Mii de astfel de nanohornuri carbonice formează agregate sferice cu diametre de 80 - 100 nm [24]. Nanohornurile carbonice pot fi oxidate în aer [25], prin tratare cu acizi [26] sau apă oxigenată [27], obținându-se nanohornuri carbonice cu grupări carboxilice. Aceste structuri au un caracter hidrofil și sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, etc. Printre aplicațiile



[Handwritten signature]

nanohornurilor oxidate putem menționa: adsorbție de gaze, aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților electrice, obținere de capacitatoare și pile de combustie, transportori („carriers”) de medicamente anticanceroase [28].

Cererea de brevet **EP2392546 A1** cu titlul "Solutions of carbon nanohorns, method for making same and uses thereof" (Alain Penicaud, Damien Voiry, Nikos Tagmatarchis, Georgia Pagona) se referă la o nouă metodă de solubilizare a nanohornurilor carbonice simple precum și utilizarea acestei metode în aplicații precum sinteza de nanocompozite, suporturi de catalizatori, etc.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi sensibile la variația valorii concentrației de etanol, pe un domeniu larg de temperatură, respectiv (25°C – 400°C).

Straturile sensibile descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de etanol, sunt nanocompozite constituite din *ZnO/nanohornuri carbonice oxidate*.

Utilizarea nanocompozitului *ZnO/nanohornuri carbonice oxidate*, depus ca strat sensibil prin metodele spin coating și drop casting pe un substrat dielectric de sticlă, conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului sensibil;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă și un raport mare suprafață specifică / volum;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- răspunsul rapid al sensorului la variații ale concentrației de etanol;
- selectivitate ridicată.

Substratul dielectric este din sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri. Electrozii se pot depune pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică, sau evaporare. Electrozii pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite. Ei pot fi liniari (Fig. 1) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 2).

Obținerea sensorului chemirezistiv

Exemplul 1

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, solventul – etanolul absolut, stabilizatorul (monoetanolamina), nanohornurile carbonice oxidate.

Raportul molar precursor - etanol este 1: 3.

Schema bloc a procesului tehnologic este reprezentată în Fig. 3.

Agitarea magnetică se realizează secvențial, în două etape:

- 1) la temperatura de 60°C, timp de 2 h;
- 2) la temperatura de 70°C, timp de 1 h.

În cea de-a doua etapă a agitării magnetice, se adaugă nanohornurile carbonice oxidate. Soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 24h. Depunerea soluției formate se realizează prin metoda spin coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte. Densificarea

stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:

- 1) în aer, timp de 20 de minute, la temperatura de 300°C;
- 2) în aer, timp de 1 h, la temperatura de 400°C.

Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate se realizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple în aer, la 500°C, gradientul termic la încălzire fiind de 5 grade/min, urmată de oxidarea nanohornurilor obținute în H₂O₂, la temperatura camerei, timp de 72h.

Exemplul 2

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul- Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, solventul – etanolul absolut, stabilizatorul (acidul lactic), nanohornurile carbonice oxidate.

Raportul molar precursor - etanol este 1:4. Schema bloc a procesului tehnologic este reprezentată în Fig. 4. Agitarea magnetică se realizează secvențial, în două etape:

- 1) 2 h, la temperatura de 50°C;
- 2) 1 h, la temperatura de 60°C.

În cea de-a doua etapă a agitării magnetice se adaugă nanohornurile carbonice oxidate. Soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 48h. Depunerea soluției formate se realizează prin metoda spin coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte. Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic:

- 1) la temperatura de 300°C, timp de 30 de minute;
- 2) la temperatura de 400°C, timp de 30 de minute.

Nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează conform unei proceduri “double step”: tratament UV/oxidare cu H₂O₂ la, timp de 72h, la temperatura camerei.

Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *ZnO/ nanohornuri carbonice oxidate* **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol gel este $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, solventul este etanol și stabilizatorul este monoetanolamina.
2. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează conform unei proceduri “double step”: tratarea nanohornurilor carbonice simple în aer, la 500°C , gradientul termic la încălzire fiind de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, urmată de oxidarea nanohornurilor obținute în H_2O_2 , la temperatura camerei, timp de 72h.
3. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *ZnO/ nanohornuri carbonice oxidate* **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol gel este $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, solventul este etanol și stabilizatorul este acidul lactic.
4. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează conform unei proceduri “double step”: tratament UV/oxidare cu H_2O_2 timp de 72h, la temperatura camerei.
5. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,1 și 1%.
6. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,1 și 1%.
7. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din sticlă și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
8. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
9. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
10. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
11. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.
12. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de sticlă cu electrozi interdigați.

13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop- casting", pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.

14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop- casting" pe substratul de sticlă cu electrozi interdigitați.

15. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.

16. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de sticlă cu electrozi interdigitați.

17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop- casting" pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.

18. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop- casting" pe substratul de sticlă cu electrozi interdigitați.

19. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 11 - 18 la monitorizarea concentrației de etanol **se caracterizează prin aceea că** se aplică o tensiune între doi electrozi și se măsoară curentul electric care traversează stratul senzitiv la diverse valori ale concentrației de etanol.

20. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 11 - 18 la monitorizarea concentrației de etanol **se caracterizează prin aceea că** se utilizează pe un interval de temperatură cuprins între 25⁰C și 400⁰C.

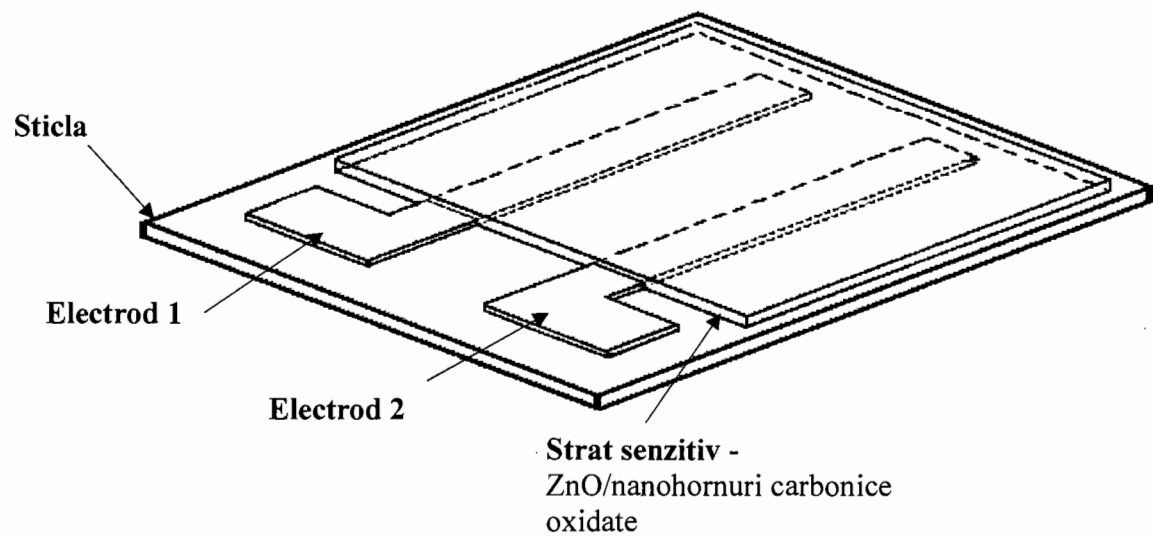


Fig. 1 - Structura senzorului cu electrozi liniari

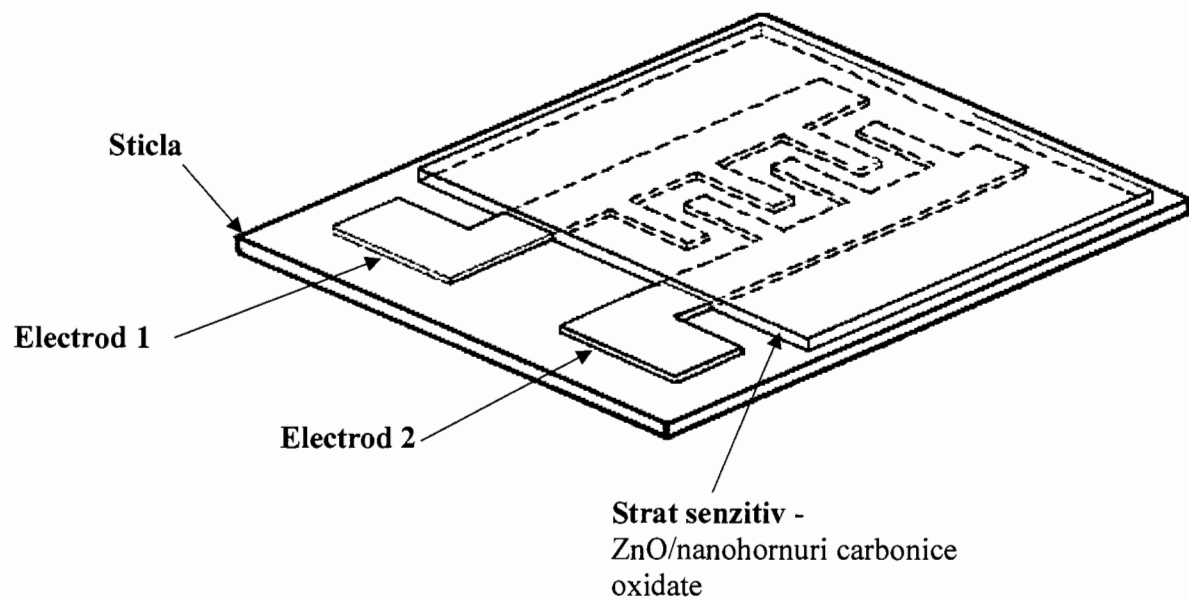


Fig. 2 - Structura senzorului cu electrozi in configurație interdigitată

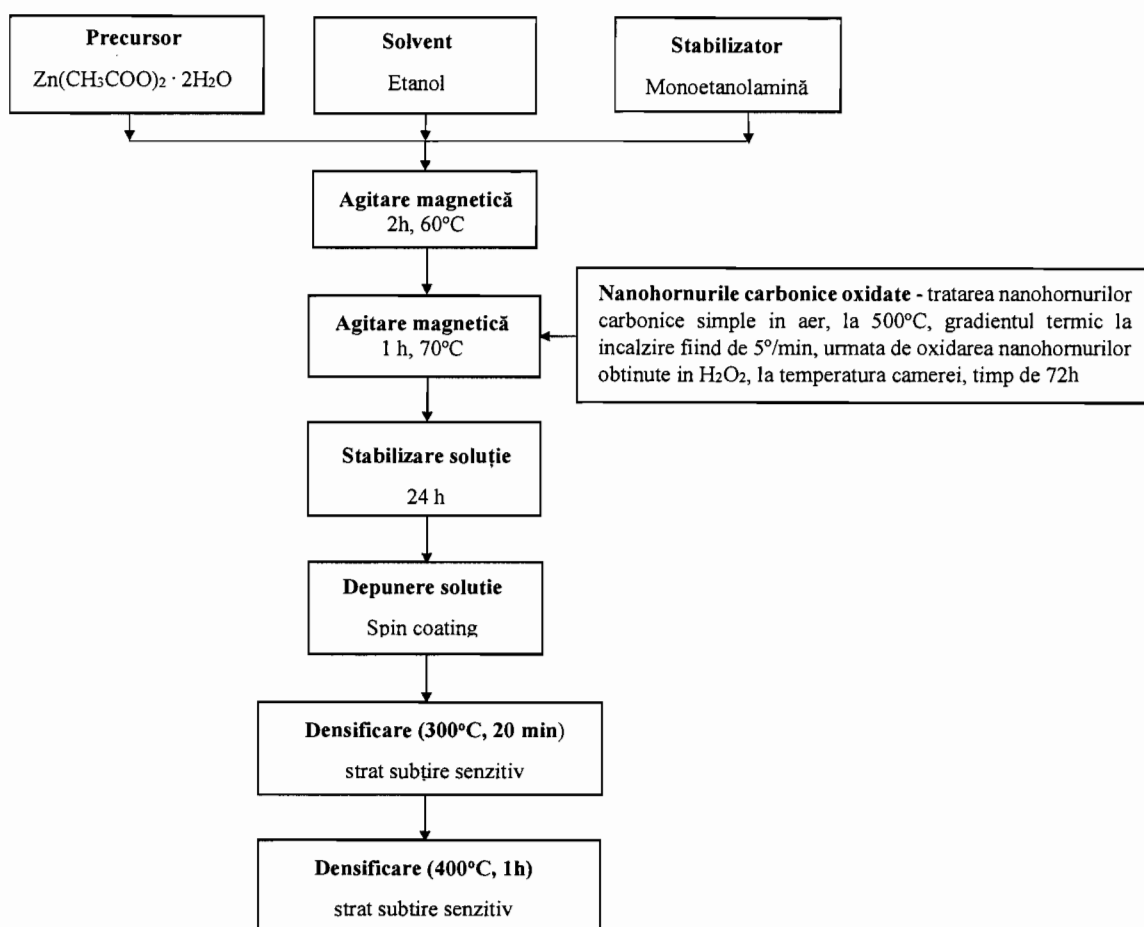


Fig. 3 - Proces tehnologic pentru obtinerea stratului senzitiv ZnO/ nanohornuri carbonice oxidate

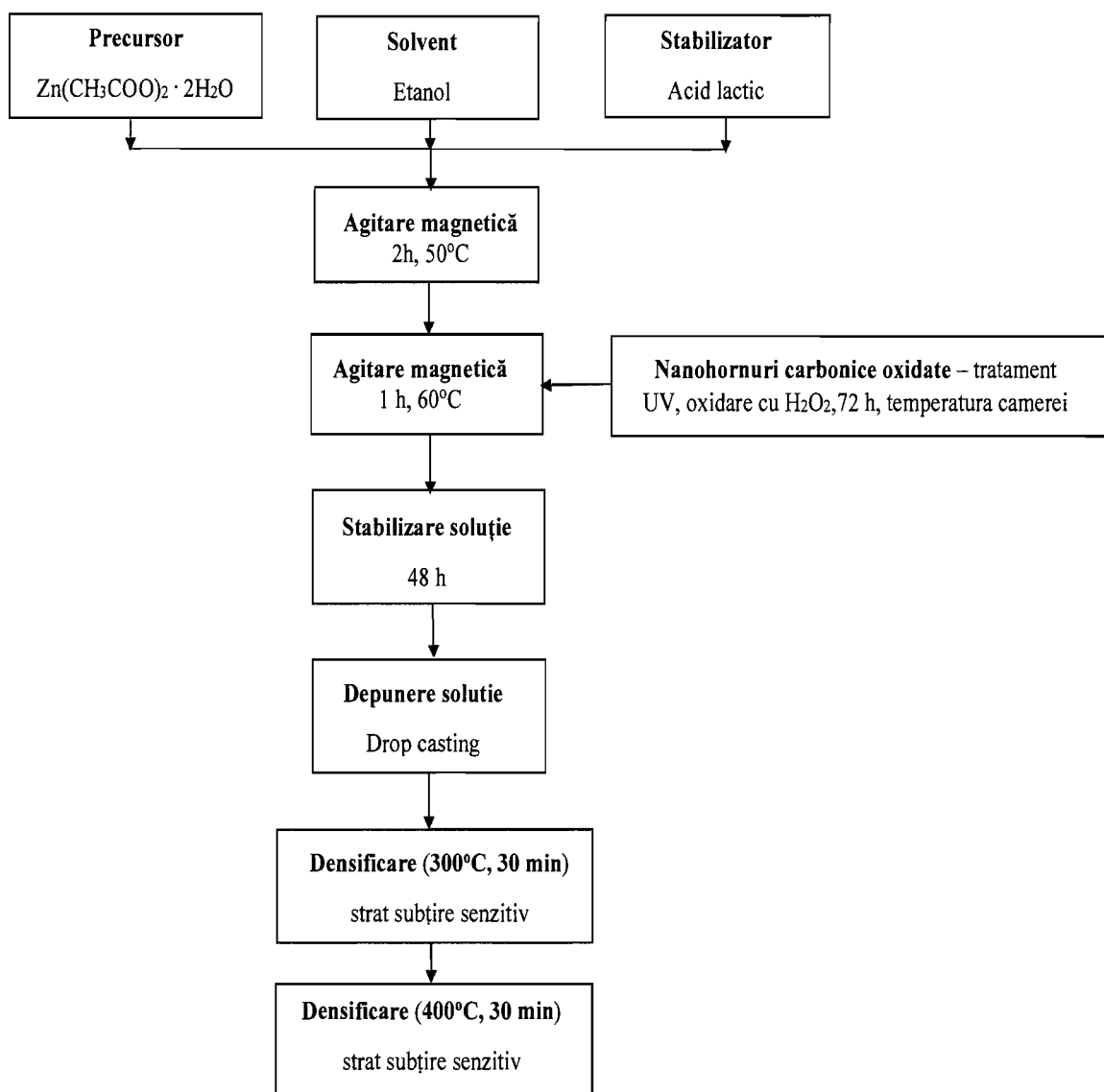


Fig.4 - Proces tehnologic pentru obținerea stratului senzitiv ZnO/ nanohornuri carbonice oxidate