



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00472

(22) Data de depozit: 31/07/2020

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. 1/2022

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

(72) Inventatori:
• SERBAN BOGDAN CĂȚĂLIN,
STR.LIVIU REBREANU, NR.32A, BL.PM 70,
AP.80, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• BUIU OCTAVIAN,
STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 26, BL. P10,
SC. E, ET. 1, AP. 72, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• COBIANU CORNEL,
ȘOS.BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72 D,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR REZISTIV DE HIDROGEN SULFURAT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru monitorizarea concentrației de hidrogen sulfurat din industria petrolieră respectiv de la rafinarea petrolului brut, din gazele naturale, izvoarele termale sulfuroase, depozite de sulf și alte zone asemenea. Senzorul conform invenției este alcătuit din următoarele componente:

a) un substrat dielectric care poate fi construit din Kapton, PET, sau sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 μ m și 5 mm,

b) pe suprafața substratului dielectric se depun electrozii prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare în vid, care pot avea formă liniară sau interdigitată și care pot fi construiți din același material, respectiv din Au sau Cr, sau din materiale diferite, și

c) peste electrozi se depune un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de materiale nanocarbone de tip ceapă funcționalizate cu grupări mercapto CNO_s - SH, care este depus prin metoda spin coating și care este supus ulterior unui tratament termic final la 150°C timp de 10 minute.

Revendicări: 8
Figuri: 4

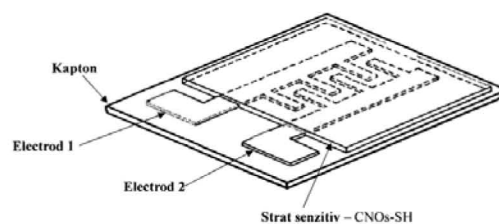
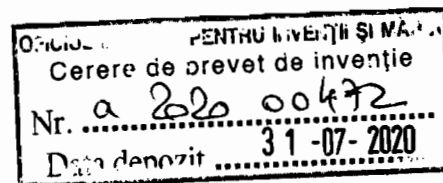


Fig. 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Descriere



Hidrogenul sulfurat (H_2S) este un gaz toxic, inflamabil și coroziv, cu miros caracteristic de ouă stricate. Acțiunea sa toxică este una complexă, fiind comparabilă cu cea a monoxidului de carbon. Hidrogenul sulfurat poate afecta diferite părți și sisteme ale corpului uman, cum ar fi plămânii, pielea, ochii și gâtul și poate provoca convulsii, coma și, în final, moarte [1]. H_2S este recunoscutibil după miros („*olfactory threshold*”) la concentrații în aerul respirat de 0.02-0.032 ppm. La o concentrație de 100 -1.000 ppm apar problemele respiratorii, cardiovasculare, fiind afectat și sistemul nervos central [2]. Printre sursele naturale de H_2S se pot menționa petrolul brut, gazele naturale, izvoarele termale, depozitele de sulf, în vreme ce sursele antropice notabile sunt reprezentate de industria petrolieră (rafinării) chimică, agricultura, industria hârtiei, stațiile pentru tratarea apelor uzate [3]. Detecția unor concentrații infime de H_2S (sub - ppm), selectivitatea mare în prezenta unor gaze precum dioxid de sulf, hidrocarburi, dioxid de azot, timp de răspuns mic (< 15 s), driftul mic de temperatură sunt elemente de o importanță cardinală în evaluarea performanței unui senzor de hidrogen sulfurat [4].

Alături de senzorii electrochimici [5 - 10], gravimetrici [11-15], optici [16-20], senzorii rezistivi [21-25] sunt utilizați pe scară largă în detecția și monitorizarea hidrogenului sulfurat.

Brevetul de invenție **US10067107B2** cu titlul “Metal oxide nanocomposite heterostructure methods and hydrogen sulfide sensors including the same” (Cornel P. Cobianu Viorel Georgel Dumitru, Bogdan-Catalin Serban, Alisa Stratulat, Mihai Brezeanu, Octavian Buiu) se referă la senzori rezistivi pentru detecția hidrogenului sulfurat, utilizând drept straturi senzitive heterostructuri de oxizi metalici de tipul MoO_3-CuO , SnO_2-CuO , and $ZnO-CuO$, SnO_2-NiO , $SnO_2-Cr_2O_3$, $ZnO-NiO$, $ZnO-Cr_2O_3$, MoO_3-NiO , Substratul senzorului este constituit din cuarț, sticlă, electrozii fiind realizați din platină/titan, aur/crom, aur/nichel. Detecția hidrogenului sulfurat se realizează între 150 și 250 $^{\circ}C$.

Brevetul de invenție **US9932449B2** cu titlul “Hydrogen sulfide sensor and method” (Bogdan-Catalin Serban, Octavian Buiu, Cornel P. Cobianu, Mihai Brezeanu se referă la senzori rezistivi pentru detecția hidrogenului sulfurat, utilizând drept straturi senzitive nanocompozite de tipul polimer (polianilină)- - săruri metalice (argint sau cupru) - dielectric. Printre dielectrice se pot menționa polimeri precum polistiren, poliacetatul de vinil sau argile de tip muscovit, montmorilonit, kaolinit.

Mecanismul de detectare a hidrogenului sulfurat se bazează pe creșterea conductivității filmului senzitiv datorită reacției dintre sarea metalică și hidrogenul sulfurat. Creșterea conductivității filmului (prin protonarea emeraldinei) poate fi corelată cu concentrația de hidrogen sulfurat.

Brevetul de invenție **CN101493430B** cu titlul “Hydrogen sulfide gas sensitive, preparation, and method for making hydrogen sulfide gas sensitive device” (周寻宋



6

谢清张宏徐杰杜楠轩林志东 陈高峰) se referă la un senzor rezistiv de hidrogen sulfurat utilizând ca straturi senzitive nanocompozite de tipul $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ cu adaosuri de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sau AgNO_3 . Raportul molar $\text{Sn}:\text{Ti}$ este 6-10:1, procentul masic de azotat de plumb sau argint în nanocompozitul final fiind de 5 %. Senzorul prezintă sensibilitate mare precum și un timp de răspuns mic.

Nu în ultimul rând, materialele nanocarbonice [26-30] au suscitât interesul ca materiale sensibile în detecția de H_2S .

Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onions"- CNOs) (Fig. 1) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte în 1992 prin iradierea cu electroni a funinginei [31]. Din punct de vedere structural, CNOs fac parte din familia fullerinelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [32].

Nanodiamantul constituie materia primă cea mai utilizată pentru sinteza CNOs de mici dimensiuni. Structurile nanocarbonice de tip ceapă se pot sintetiza din nanodiamant atât prin tratamente termice [33 - 34], cât și prin iradiere cu electroni [35]. Nanocepele obținute prezintă un diametru de circa 5 - 10 nm, randamentul sintezei fiind mare.

Datorită proprietăților fizico-chimice remarcabile (excelentă conductivitate electrică, suprafață specifică ridicată mezoporozitate mare), CNOs se utilizează în designul senzorilor chimici [36-37].

Brevetul de invenție **EP2154520B1** cu titlul "Gas sensor, gas measuring system using the gas sensor, and gas detection method" (Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi, Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa, Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa) se referă la un senzor rezistiv de gaze în care stratul senzitiv poate fi constituit dintr-un material nanocarbonic precum nanotuburi de carbon, fulerene, nanocepe, Conductivitatea stratului senzitiv variază proporțional cu concentrația gazului ce urmează a fi analizat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația concentrației de H_2S utilizând designul unor senzori de tip rezistiv.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori de hidrogen sulfurat, sunt materiale carbonice de tip ceapă supuse tratamentului în plasmă de $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$.

Acest tip de funcționalizare covalentă conferă selectivitate materialului nanocarbonic de tip ceapă prin grefarea de grupări de tip mercapto($-\text{SH}$), $\text{C}=\text{S}$ (**Fig.2**) În plus, gradul optim de derivatizare al materialelor nanocarbonice, în vederea obținerii unor sensibilități mari, poate fi modulat prin variația puterii plasmei precum și a timpului de expunere.

Straturile senzitive de tipul nanoceapă funcționalizate în plasmă de $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$ (notat generic CNOs-SH) interacționează cu moleculele de hidrogen sulfurat. Adsorbția și absorbția moleculelor H_2S modifică rezistența stratului senzitiv de CNOs-SH. Variația rezistenței stratului senzitiv se corelează cu cantitatea de H_2S ad/absorbită în filmul de CNOs-SH.

Substratul dielectric este din Kapton 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 (aur,



crom) sau din materiale diferite. Ei pot fi liniari (Fig. 3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 4).

Utilizarea filmelor de tip nanoceapă funcționalizată conferă senzoului câteva avantaje semnificative:

- proprietăți mecanice superioare;
- prezența CNOs-SH conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de H_2S prin interacții de tip van der Waals precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea;
- răspunsul rapid al senzoului la variații ale valorii concentrației de H_2S ;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- reversibilitate.

Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

- 1) Substratul din Kapton este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la $1650^{\circ}C$, în atmosferă de heliu.
- 3) Materiale nanocarbonice de tip ceapă, sintetizate în etapa anterioară se funcționalizează în plasmă de H_2S/He (raport volumetric 70-30), cu o putere a plasmei de 40 W, la un timp de expunere de 4-6 minute.
- 4) CNOs-SH obținut se spală cu etanol, acetonă și apă deionizată.
- 5) Se prepară o soluție de CNOs-SH (10 mg) în 100 mL dimetilformamidă și se supune ultrasonării la temperatura camerei, timp de 24 ore.
- 6) Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (3000 rpm, timp de 60 s).
- 7) Filmul obținut se supune încălzirii la $100^{\circ}C$, timp de 30 minute.
- 8) Se repetă etapele 4 și 5.
- 9) Filmul obținut se supune unui tratament termic final, la $150^{\circ}C$, timp de 10 minute.



Revendicări

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de hidrogen sulfurat **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de materiale nanocarbonice de tip ceapă funcționalizate cu grupări mercapto (CNOs-SH).
2. Materialele nanocarbonice de tip ceapă funcționalizate cu grupări mercapto (CNOs-SH), utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul materialele nanocarbonice de tip ceapă în plasmă de H_2S/He .
3. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Kapton, PET, sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 microni și 5 milimetri.
4. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
5. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, crom) sau din materiale diferite.
6. Electrozii utilizați utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
7. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se obțin prin metoda spin coating pe un substrat de Kapton.
8. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori de tip rezistiv pentru măsurarea și monitorizarea concentrației de H_2S .



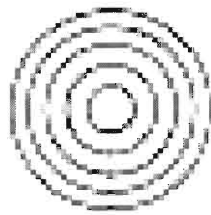


Fig. 1

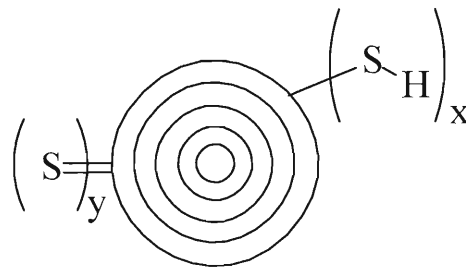


Fig. 2

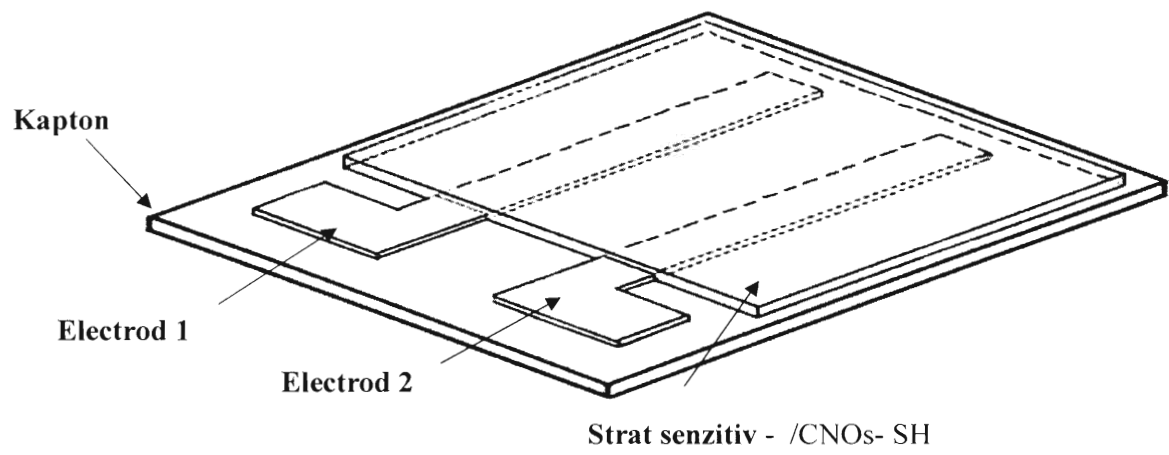


Fig. 3

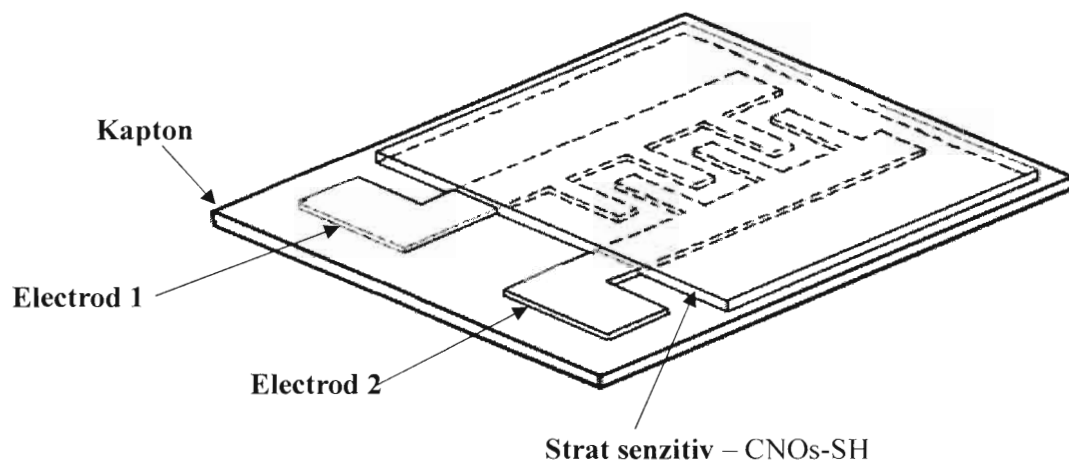


Fig. 4