



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00621

(22) Data de depozit: 29/08/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. 1/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO;
• INSTITUTUL DE CHIMIE TIMIȘOARA AL
ACADEMIEI ROMÂNE,
STR. MIHAI VITEAZUL NR.24, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE FIZICA
LASERILOR, PLĂSMEI ȘI RADIAȚIILOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• LORINCZI ADAM, ALEEA POSTĂVARUL
NR.4, BL.C 4, SC.7, ET.3, AP.86,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• FĂGĂDAR-COSMA EUGENIA,
STR.DROPIEI NR.1, AP.8, TIMIȘOARA, TM,
RO;
• SOCOL GABRIEL, STR.FIZICIENILOR
NR.19, BL.M 2, SC.1, AP.2, MĂGURELE, IF,
RO;
• MIHĂILESCU ANDREEA, STR.CUPOLEI
5, BL.2B, SC.A, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;
• ȘTEFAN MARIANA,
STR.LIVIU REBREANU 33, BL.M14, SC.3,
AP.36, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• LOGOFĂTU CONSTANTIN,
STR.MARIA TÂNASE NR.3, BL.13, SC.3,
AP.70, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL SENSIBIL LA GAZUL METAN LA TEMPERATURA
CAMEREI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material sensibil la prezența gazului metan la temperatura camerei de 25...30°C la o concentrație de 1000 ppm a metanului în aerul sintetic uscat, și la un procedeu de obținere a acestuia, materialul având aplicabilitate în domeniul medicinei, protecției mediului, industriei miniere, industriei alimentare și în alte domenii asemenea. Materialul conform invenției este un film subțire constituit dintr-un amestec în proporții egale dintre un material de bază din SnSe₂ și un material de adaos (Zn(II) - 5, 10, 15, 20 - tetrakis - (4 - aminofenil) - porfirină). Procedeul conform invenției constă în dizolvarea unor pulberi de SnSe₂ ca material de bază și a unui material de adaos (Zn(II) - 5, 10, 15, 20 - tetrakis - (4 - aminofenil) - porfirină) în solvenți specifici, pe bază de amine și metili, în concentrații de 10⁻³...10⁻² mol/l, obținându-se două soluții care se amestecă prin ultrasonare; din soluția de amestec s-a depus, prin metoda picurării drop-casting, o cantitate de 30 μl pe structură de electrozi interdigitali, depunerea astfel obținută se usucă de solvent într-o etuvă, în flux continuu de atmosferă protectoare de argon Ar, cu o presiune constantă de 1,2 atm, la temperaturi cuprinse între 70...250°C, pe o durată cuprinsă între 60...100 min, după uscarea depunerii prin picurare obținându-se un strat subțire uniform de culoare gri, care acoperă bine electrozii suportului de senzor, urmată de contactarea electrică a terminațiilor electrozilor interdigitali pentru introducerea senzorului în incinta de testare la gaze.

Revendicări: 2
Figuri: 3

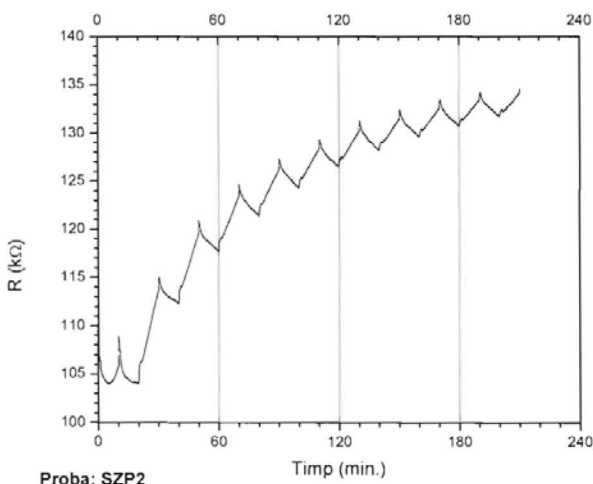


Fig. 3

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).



DESCRIEREA INVENTIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 218 00621</u>
Data depozit <u>29-08-2018</u>

MATERIAL SENSIBIL LA GAZUL METAN LA TEMPERATURA CAMEREI

Domeniul tehnic in care poate fi aplicata invenția

Invenția se referă la un procedeu de obtinere a unui strat subtire, de material sensibil la prezenta gazului metan la temperatura ambientală, de cca. 25 – 30 °C, la o concentrație de 1000 ppm a metanului in aerul sintetic uscat.

In general, materialele care prezinta sensibilitate la prezenta gazului metan manifestata prin variatia rezistentei electrice a stratului subtire, sunt de mare interes, si isi gasesc aplicabilitatea in diferite domenii de activitate, cum ar fi: medicina, protecția mediului, industria minieră, ori industria alimentară.

Prezentarea stadiului tehnicii

Materialul clasic, utilizat in acest scop si cunoscut de multi ani, este SnO₂, si a fost dezvoltat la nivel avansat de cercetatori din Japonia [Feng, CD; Shimizu, Y; Egashira, M; *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 1982; Fukui, K; Nakane, M; *Sensors and Actuators B-Chemical* 25 (1995) 486]. Institute de cercetare si firme din Germania au dezvoltat suportii din alumina pentru electrozi de platina in geometria de pieptene, cu circuit de incalzire pe spate, care asigura selectia regimului termic de lucru al senzorului.

Ceea ce se cauta pe plan mondial, sunt materiale noi, alternative la SnO₂, care sa nu necesite incalzire, ori sa necesite incalzire la temperaturi atat de joase, incat sa poata fi efectuata chiar si de la o baterie, pentru aplicatii in teren, departe de surse de tensiune la retea.

Ca materiale sensibile la diverse gaze, propuse mai recent pe plan mondial, amintim oxidul de wolfram, fire de diversi oxizi metalici, materiale pe baza de grafene, pirol, porfirine simple sau metalo-porfirine.

În România, in afara de INCDFM, cunoastem cateva grupuri care au preocupari in acest domeniu al senzorilor de gaze. Sunt grupuri in Bucuresti la IMT, ICF si INFLPR, iar la Timisoara la ICT-AR.

In INCDFM exista preocupari cu traditie [Barsan, N; Tomescu, A; *Sensors and Actuators B-Chemical*, 26 (1995) 45] in dezvoltarea de materiale sensibile la gaz metan, monoxid de carbon, oxizi si suboxizi de azot, precum si alte gaze de interes specific. Grupul nostru si-a indreptat atentia doar relativ recent spre senzori de gaze [M. Popescu, F. Sava, A. Lőrinczi, G. Socol, I.N. Mihăilescu, A. Tomescu, C. Simion; *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1865; M. Popescu, F. Sava, A. Lőrinczi, A. Tomescu, C. Simion, G. Socol, I.N. Mihăilescu, S. Micloș, D. Savastru, *Material sensibil la gazul metan și sensor de prag pentru detecția metanului, Brevet OSIM, RO 123461-B1/29.06.2012*], cu orientare spre materiale noi, altele decat cele clasice, care se bazeaza doar pe de oxidul de staniu.

In ICT-AR detectia de gaze, in special CO₂ sau O₂ [Eugenia Fagadar-Cosma, Valentin Badea, Gheorghe Fagadar-Cosma, Anca Palade, Anca Lascu, Ionela Fringu and Mihaela Birdeanu, *Molecules* 22 (2017) 1787; doi:10.3390/molecules22101787][Carmen A. Mak, Miquel A. Pericas, Eugenia Fagadar-Cosma, *Catalysis Today* 306 (2018) 268, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.014>] a implicat utilizarea de derivati porfirinici sau de materiale hibride pe baza de porfirine, cum ar fi silica-porfirine [Lascu A., Palade A., Fagadar-Cosma G., Creanga I., Ianasi C., Sebarchievici I., Birdeanu M., Fagadar-Cosma E., *Mater. Res. Bull.*, 74C (2016) 325. doi:10.1016/j.materresbull.2015.10.032], polimer-porfirine [Fagadar-Cosma E., Tarabukina E., Zakharova N., Birdeanu M., Taranu B., Palade A., Creanga I., Lascu A., Fagadar-Cosma G., *Polym. Int.*, 65 (2016) 200, doi: 10.1002/pi.5047].

Pe plan international, exista de multi ani un interes crescut, pentru studiul materialelor sensibile la diferitele specii de gaze. Sunt grupuri cu traditie in Japonia, Finlanda, Germania [D. Tsiuleanu, S. Marian, K. Potje-Kamloth, H.-D. Liess, *Patent No. DE 100 19010 A1*, 25. 10. 2001, Germany.], Franta, Republica Moldova [S. Marian, K. Potje-Kamloth, D. Tsyulyanu, H.-D. Liess, *Thin Solid Films* 359 (2000) 108.], Olanda, si Statele Unite ale Americii [David B. Mitzi, *US Patent No. 6875661*, Issued on 4/05/2005]. In ultimii ani se observa o crestere pronuntata a contributiilor la aceasta tema, in special din China [Liu Hui-fang; He Qi-xin; Zheng Chuan-tao; Wang Yi-ding in *Optoelectronics Letters*, Vol. 13 (2017) 100, doi: 10.1007/s11801-017-6286-4, si Ma, Hongyu; Qin, Shunli; Wang, Liying; Wang, Gang; Zhao, Xiaohu; Ding, Enjie, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 244 (2017) 17, doi: 10.1016/j.snb. 2016.12.115].

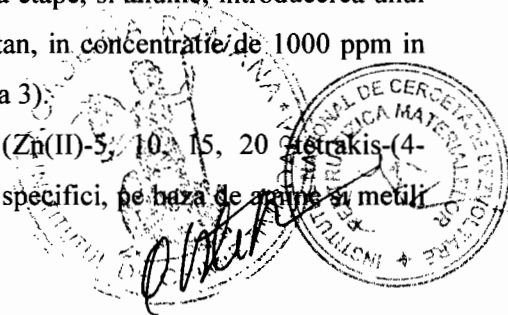
Prezentarea problemei tehnice, pe care o rezolva inventia

Inventia de fata rezolva problema incalzirii suportului de senzor la o temperatura de lucru cuprinsa de regula intre 200 – 600 °C, prin faptul ca materialul prezentat este sensibil la metan chiar la temperatura camerei. Se elimina astfel nevoia de a lucra cu suportii de senzori incalziti.

Expunerea inventiei

Materialul care face obiectul inventiei, raspunde consistent si reproductibil la prezenta metanului de la valori de concentratie chiar si mai mici de 1000 ppm CH₄ la temperatura camerei. Figura 3 arata acest raspuns prompt si sistematic: la admisia metanului in incinta de test cu aer sintetic uscat, rezistenta materialului de senzor prezinta o scadere pronuntata. Raspunsul materialului de senzor de metan, consta in scaderea imediata a rezistentei electrice la aparitia metanului in aerul uscat, si mentinerea acestei tendinte pe toata durata administrarii gazului de test CH₄. Odata cu oprirea administrarii de metan, in prezenta doar a aerului uscat, rezistenta materialului de senzor incepe sa creasca, aproximativ cu aceeasi viteza, cu care a si scazut in ciclul de test cu metanul prezent. Un ciclu de test cuprinde doua etape, si anume, introducerea unui flux constant de aer uscat timp de 10 minute, urmată de admisia de metan, in concentratie de 1000 ppm in fluxul de aer uscat, timp de inca 10 minute, la temperatura camerei (Figura 3).

Atat materialul de baza (SnSe₂) cat si materialul de adaos (Zn(II)-5, 10, 15, 20 tetrakis-(4-aminofenil)-porfirina), sub forma de pulberi, au fost dizolvate in solventi specifici, pe baza de arome si metil



[Handbook of sol-gel science and technology, 1. *Sol-gel processing*, Eds.: Sumio Sakka, Hiromitsu Kozuka, Kluwer Academic Publishers, 2005, p. 228], in concentratii de 10^{-3} - 10^{-2} mol/l. Am obtinut astfel doua solutii, notate S (pentru SnSe_2), si ZP (pentru Zn-porfirina). Pe baza acestor solutii, am creat o solutie noua, prin amestecarea celor doua solutii intr-o cuva de ultrasonare. Din solutia de amestec am depus prin metoda picurarii (drop-casting) cca. 30 microlitri pe structura de electrozi interdigitali, rezultatul depunerii fiind prezentat in Fig. 2. Depunerea a fost uscata de solvent intr-o etuva, in flux continuu de atmosfera protectoare de argon (Ar), cu o presiune constanta de cca. 1,2 atm., si la temperaturi cuprinse intre 70-250 °C, pe o durata de timp cuprinsa intre 60-100 minute. Dupa uscarea depunerii, s-a obtinut un strat subtire uniform, de culoare gri, care acopera bine electrozii suportului de senzor. Etapa urmatoare a fost contactarea electrica la terminatiile electrozilor interdigitali si introducerea senzorului in incinta de testare la gaze.

Indicarea modului in care inventia poate fi exploatată industrial

In Figura 3. observam clar cele zece cicluri de test. In perioadele de timp cand metanul este prezent se remarca scaderea rezistentei materialului (panta negativa), iar in perioadele cand metanul nu este prezent, rezistenta creste (panta pozitiva). Acest comportament sistematic poate fi exploatat industrial, pentru semnalarea prezentei metanului.

Prezentarea avantajelor inventiei in raport cu stadiul tehnicii

Se cunoaste ca un senzor rezistiv realizat cu materiale clasice necesita asigurarea unei temperaturi de operare a senzorului, cu valori cuprinse intre 200 – 600 °C. Aceasta conditie impune unele costuri si limitari de operare, complexitate constructiva mai mare, precum si un posibil risc in exploatare la detectia gazelor explozive.

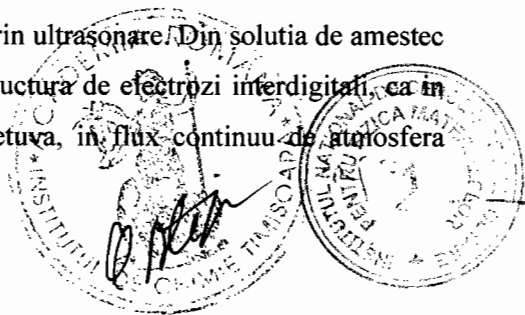
Inventia se referă la un procedeu de obtinere a unui strat subtire, care poate servi drept material sensibil la prezenta gazului metan la temperatura ambientala, de cca. 25–30 °C, la o concentratie a metanului de 1000 ppm.

Solutia propusa in aceasta inventie drept material pentru senzori rezistivi la prezenta gazului metan, prin variatia rezistentei electrice a stratului subtire la temperatura camerei, poate fi de mare interes in diferite domenii de activitate, cum ar fi medicina, protectia mediului, industria miniera, ori industria alimentara.

Prezentarea detaliata a obiectului inventiei

Pentru realizarea materialului nou, care constituie obiectul inventiei, am pornit de la SnSe_2 si Zn-porfirina, sub forma de pulberi, care au fost disolvate in solventi specifici, pe baza de amine si metili, in concentratii de cca. 10^{-3} - 10^{-2} mol/l.

Cele doua solutii au fost amestecate in proportii comparabile, prin ultrasonare. Din solutia de amestec am depus prin metoda picurarii (drop-casting) cca. 30 microlitri pe structura de electrozi interdigitali, ca in Figura 2. Depunerea realizata astfel a fost uscata de solvent intr-o etuva, in flux continuu de atmosfera



protectoare (Ar). După uscare, s-a obținut un strat subțire uniform, de culoare gri, care acopera bine electrozii suportului de senzor. Senzorul astfel pregătit s-a introdus în incintă de testare la gaze.

Gazul de referință ales a fost aerul sintetic uscat. Un ciclu de test cuprinde două etape, și anume, introducerea unui flux constant de aer uscat timp de 10 minute, urmată de admisia de metan, în concentrație de 1000 ppm în fluxul de aer uscat, timp de încă 10 minute, la temperatura camerei (Figura 3).

Exemplu de realizare a invenției

Materialul de bază (SnSe_2) cât și materialul de adaos (Zn(II) -5, 10, 15, 20 -tetrakis-(4-aminofenil)-porfirina), sub formă de pulberi, au fost dizolvate în solvenți specifici, pe baza de amine și metili [Handbook of sol-gel science and technology, 1. *Sol-gel processing*, Eds.: Sumio Sakka, Hiromitsu Kozuka, Kluwer Academic Publishers, 2005], în concentrații de 10^{-3} - 10^{-2} mol/l. Am obținut astfel două soluții, notate S (pentru SnSe_2), și ZP (pentru Zn-porfirina).

Pe baza acestor soluții, am creat o soluție nouă, prin amestecare a celor două soluții prin ultrasonare. Din soluția de amestec am depus prin metoda picurării (drop-casting) cca. 30 microlitri pe structura de electrozi interdigitali, ca în Figura 2. Depunerea obținută astfel, a fost uscată de solvent într-o etuvă, în flux continuu de atmosferă protectoare de argon (Ar), cu o presiune constantă de cca. 1,2 atm., și la temperaturi cuprinse între 70-250 °C, pe o durată de timp cuprinsă între 60-100 minute. După uscarea depunerii prin picurare, s-a obținut un strat subțire uniform, de culoare gri, care acopera bine electrozii suportului de senzor.

Etapa următoare a fost contactarea electrică la terminările electrozilor interdigitali și introducerea senzorului în incintă de testare la gaze.

Instalația destinată testării senzorilor de gaze este automatizată și controlabilă prin intermediul unui calculator (PC). Admisia gazelor în incintă de testare este asigurată prin intermediul unor controllere de flux Alicat Scientific, în timp ce măsurările electrice se efectuează cu ajutorul unei multisurse Keithley 2450 SourceMeter SMU. Achiziția datelor de măsurat se efectuează la intervale de timp de 500 ms.

Am preparat și un al doilea exemplu de probă, în aceleași condiții, iar răspunsul la metan a fost reprodus.



REVENDICĂRI

1. Material nou, sub forma de strat subtire **caracterizat prin aceea că :**
 - a) rezistența electrică a stratului subtire prezintă sensibilitate la prezența metanului la temperatura camerei (25-30 °C), într-un mod prompt și sistematic, astfel: la apariția unei concentrații de metan de 1000 ppm în aerul uscat, rezistența electrică a stratului sensibil scade imediat, în mod quasi-liniar în timp, iar la interacția doar cu aerul sintetic uscat, rezistența stratului subtire crește imediat, în mod quasi-liniar în timp. În final, curba de răspuns în timp la metan are forma de tipul *dinti de fierastrău*, conform Figurii 3;
 - b) semnul pantei în graficul rezistenței se modifică astfel: pozitiv - pentru aer sintetic uscat pur, respectiv negativ - pentru metan prezent în aerul sintetic uscat.

2. Procedul de obținere al materialului nou de strat subtire de la pct. 1, **caracterizat prin aceea că:**
 - a) este realizat prin amestecarea prin ultrasonare a unei suspensii sau a unei soluții suprasaturate de compus calcogenic de SnSe₂, cu o soluție de Zn-porfirina (Zn(II)-5, 10, 15, 20-tetrakis-(4-aminofenil)-porfirina) cu concentrație cuprinsă între valorile de 10⁻³-10⁻² mol/l;
 - b) este depus prin picurare (drop-casting) pe un suport de material de senzor cu electrozi interdigitali;
 - c) este uscat prin tratament termic, în atmosferă protectoare de argon, în flux continuu, la temperaturi cuprinse între 70 – 250 °C.



DESENE SI FIGURI

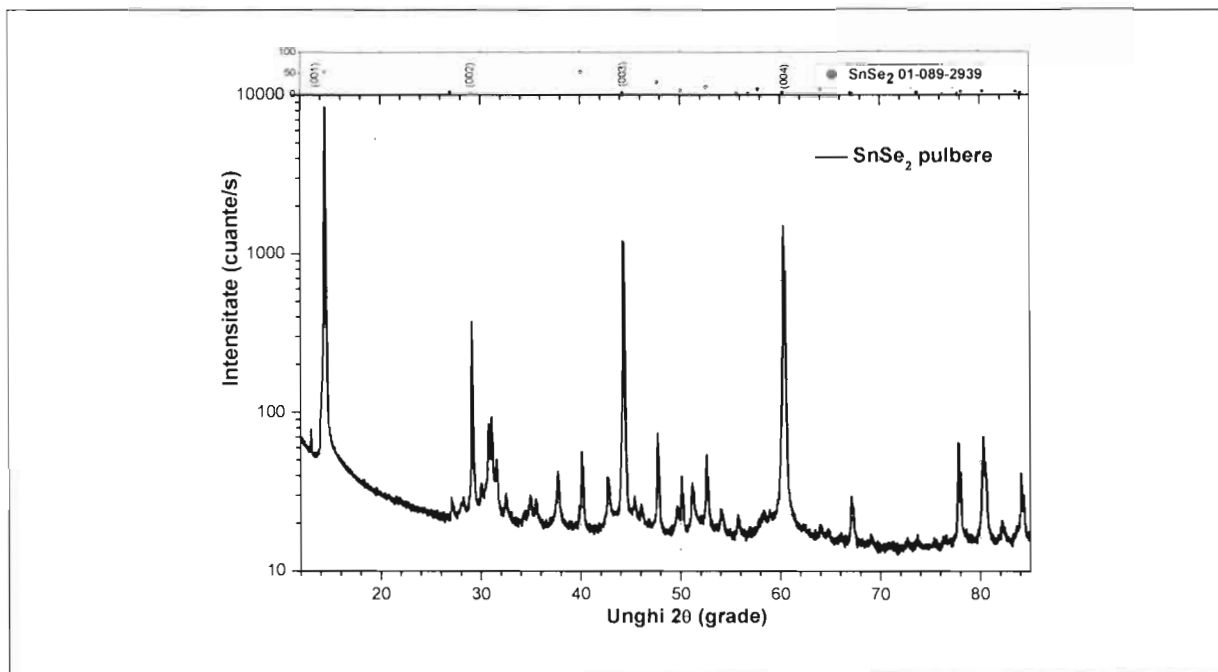


Figura 1. Diagrama XRD pentru pulberea de SnSe_2 .



Figura 2. Depunerea prin picurare (drop-casting) din solutie a materialului SZP sensibil la metan.

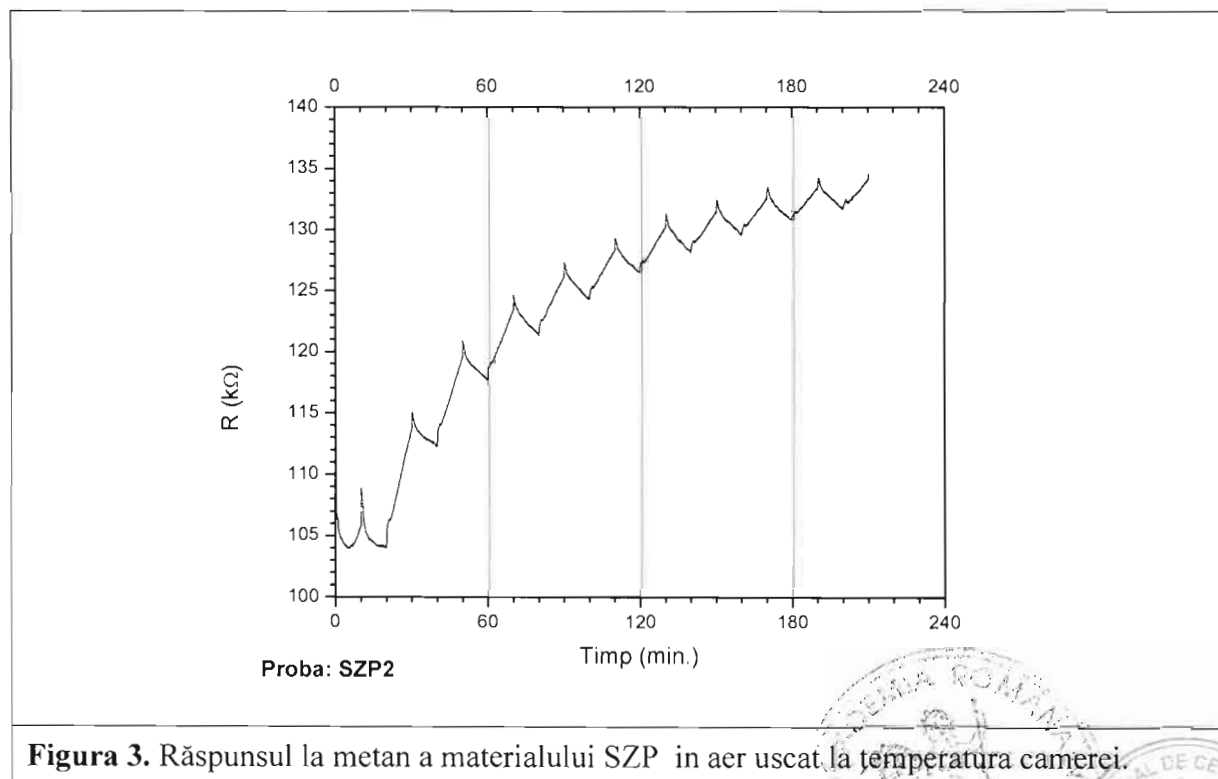


Figura 3. Răspunsul la metan a materialului SZP în aer uscat la temperatura camerei.