

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00507

(22) Data de depozit: 24/07/2017

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

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,
STR. PROF. DR. DOC. DIMITRIE
MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• OLARIU MARIUS ANDREI, STR. GĂRII
NR. 18, BL. L 25, SC. A, ET. 3, AP. 6, IAȘI,
IS, RO;
• ARCIRE ALEXANDRU,
STR. OCTAV BĂNCILĂ NR.13, BL.R7, ET.3,
AP.13, BOTOȘANI, BT, RO

(54) MICROSENZOR REZISTIV DE DETECȚIE A HIDROGENULUI
ȘI METODĂ DE REALIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un microsenzor rezistiv pentru detecția hidrogenului la temperatura ambiantă și la un procedeu de obținere. Microsenzorul, conform invenției, este format dintr-un microtraductor (10) rezistiv realizat dintr-un microelectrod sub forma unei perechi de electrozi (5 și 6) interpătrunși confecționați din două straturi metalice de Au având forme geometrice de pieptene având fiecare câte 250 dinți cu o distanță între dinți de 5 μm, un suport (4) flexibil realizat din poliimidă, precum și niște punți (21) de nanoparticule carbonice de tip fulerenă C60 având o structură (3) multistrat. Procedeu, conform invenției, constă în sinterizarea suportului (4) flexibil din poliimidă cu conținut de silice derivată din metiltrietoxisilan pe care se depune în straturi subțiri setul de electrozi (5 și 6) din Au prin metoda de stereolitografiere, urmată de prinderea nanoparticulelor carbonice între dinții microelectrodului prin intermediul dielectrofotezei.

Revendicări: 5
Figuri: 8

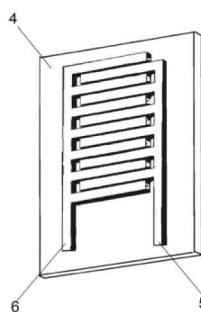


Fig. 4

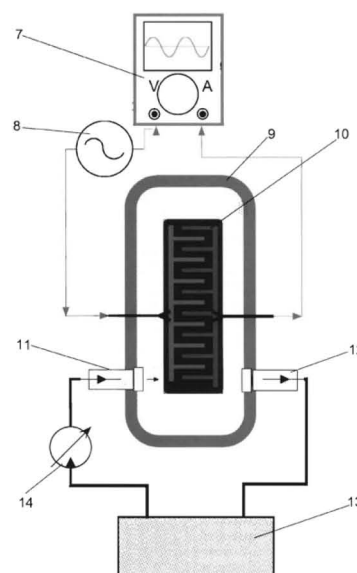
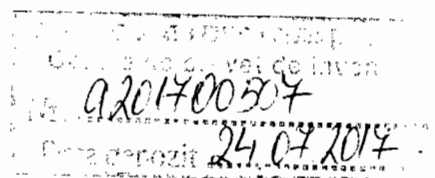


Fig. 5





Microsenzor rezistiv de detecție a hidrogenului și metodă de realizare

Descrierea invenției.

Invenția se referă la un senzor rezistiv pe suport flexibil destinat detecției hidrogenului la temperatură ambientală. Senzorul conform invenției folosește ca element sensibil nanoparticule de carbon de tip fulerenă C60 cu denumirea generică Onion-like Carbons (OLCs) ce nu necesită tratament chimic.

Prin utilizarea hidrogenului ca alternativă a combustibililor clasici la moatarele cu ardere internă se obțin multiple avantaje precum: puterea litrică a motorului ce crește cu 10-15% față de cazul utilizării benzinei, dacă hidrogenul se introduce direct în cilindri; reducerea funcționării dure a motorului datorită vitezei mai mici de creștere a presiunii, prin intermediul propagării frontului de flacără și a formei camerei de ardere; reducea calitativă a sarcinii motorului, ce conduce la obținerea unor randamente mai mari la sarcini parțiale decât la folosirea benzinei; reducerea destul de mult a emisiilor poluante prin dispariția totală a oxidului de carbon, a particulelor solide și a hidrocarburilor nearse. Proprietățile care fac hidrogenul o alternativă excelentă la combustibilii fosili, în esență, o sursă promițătoare de energie, datorită eficienței ridicate, sporesc, de asemenea, gradul său de pericol. În comparație cu benzina, nivelul de flotabilitate este de 52 de ori mai mare, iar coeficientul său de difuzie este de 12,2 ori mai mare, cifre care îi permit să se disperseze mult mai rapid decât benzina. În plus, limita inferioară a inflamabilității hidrogenului este de patru ori mai mare decât cea a benzinei, iar scurgerile sale pot duce la explozii la concentrații mai mari de 4% în aer. În aceste condiții, devine critică asigurarea detectării timpurii a scurgerilor de hidrogen pentru a asigura operabilitatea în condiții de siguranță. Senzorii de gaz de hidrogen folosiți de industria actuală sunt capabili să detecteze diferite concentrații de gaz, dar prezintă un dezavantaj notabil: temperatura de funcționare este ridicată, conducând astfel la un consum ridicat de energie și la multe probleme de siguranță.

41

Senzorul de gaz lucrează ca un convertor ce detectează molecule de un anumit gaz și produce un semnal electric a carui valoare este proporțională cu concentrația de gaz. Sistemele de senzori în stare solidă se bazează pe modificarea proprietăților fizice și chimice ale materialelor sensibile când sunt expuse la diverse medii gazoase. Mecanismul de detecție în aceste materiale este bazat în mare parte pe reacțiile ce apar la suprafața sensorului ca rezultat al modificării în concentrația oxigenului adsorbit. Ionii de oxigen adsorbiți la suprafața materialului (considerând un material semiconductor de tip n) extrag electroni din material și creează o bariera de potențial ce limitează mișcarea electronilor și conductivitatea. Când gazele se combină cu acest oxigen, înălțimea barierei de potențial este redusă și astfel crește conductivitatea. Această schimbare a conductivității este direct legată de cantitatea de gaz specific prezent în mediu, de aici rezultând posibilitatea determinării prezenței și concentrației gazului. Nanomaterialele pe bază de carbon prezintă avantajul asociat cu raportul deosebit între volum și suprafața de contact și deasemenea structura neporoasă ce permite absorbția ionilor.

Sunt cunoscute brevetele de invenție U.S. Pat. No. 4535315, U.S. Pat. No. 5185130, U.S. Pat. No. 5273779, U.S. Pat. No. 5427740, U.S. Pat. No. 4535315, U.S. Pat. No. 5624640 ce descriu diferite metode de obținere a senzorilor de hidrogen și a altor gaze, dar arhitectura acestor senzori conduce la o serie de dezavantaje cum ar fi o slabă sensibilitate, selectivitate și stabilitate raportată la gazul analizat. Pentru a accelera desorbția gazului adsorbit pe stratul de detecție a oxidului de metal, senzorii de gaz de tip metal-oxid-semiconductor (MOS) sunt utilizați de regulă la temperaturi mai ridicate, cum ar fi 300 până la 450 ° C, pentru a îmbunătăți timpul de recuperare. Funcționarea îndelungată la temperaturi înalte poate, totuși, să determine schimbări ireversibile ale proprietăților electrice ale oxizilor metalici, ceea ce conduce la deriva semnalului de la curba caracteristică. Cerința de încălzire a acestor senzori de gaz conduce, de asemenea, la mai multe probleme, cum ar fi mărirea dimensiunii sensorului de gaz, creșterea consumului de energie și controlul dificil al temperaturii. Prin urmare, costul sensorului de gaz nu poate fi redus.

De asemenea sunt cunoscute brevetele de invenție U.S. Pat. No. 6059937 (2000), U.S. Pat. No. 6134946 (2000) ce folosesc ca element sensibil nanostructuri cristaline cu o bună stabilitate raportată la gazul analizat dar nici acestea nu pot fi folosite la temperatura ambientală, temperatura la care acestea funcționează fiind de 150 de °C. Senzorii menționați mai sus au o problemă comună și anume că nu pot fi utilizați la temperatura camerei. Prin urmare, cercetătorii se concentrează pe studiul unui senzor cu temperatură scăzută de lucru, chiar la temperatura ambientală. Un exemplu este brevetul U.S. Pat. No. 5448906, care dezvăluie un senzor de gaz ce lucrează la temperatura ambientală. O sursă de lumină, cum ar fi cea ultravioletă (UV) sau diode emițătoare de lumină (LED), poate fi atașată pe senzorul de gaz pentru a stimula desorbția. Când se detectează gazele, lumina induce desorbția gazului din pelicula de detecție. Dezavantajul sensorului este dificultatea de a controla temperatura sensorului, deoarece temperatura sensorului este mărită de timpul de iluminare. În plus, design-ul pentru inducerea luminii este complicat și costul nu poate fi redus. Există, prin urmare, încă o necesitate pentru un senzor de gaz cu un cost redus și care să poată funcționa la temperatura camerei. În brevetul de invenție US 8683672

B2 este descrisă o metodă de realizare a unor senzori de gaz pe bază de nanoparticule ce funcționează la temperatura ambientală, dar necesită o procedură inițială de funcționalizare a nanoparticulelor cu alte tipuri de nanoparticule ce conduce la o creștere a complexității procesului de producție și implicit a costurilor aferente.

Microsenzorul de detecție a hidrogenului **conform invenției** înlătură dezavantajele senzorilor prezentați prin aceea că poate opera la temperatura ambientală fără a necesita o preîncălzire exterioară ce ar putea determina schimbări ireversibile ale proprietăților electrice ale oxizilor metalici și deriva semnalului de la curba caracteristică și nici nu necesită pregătirea inițială a elementului sensibil prin tratamente chimice de funcționalizare a nanoparticulelor de carbon cu alte nanomateriale, ceea ce ar putea afecta morfologia nanoparticulelor și astfel influența sensibilitatea acestora față de hidrogen.

Microsenzorul **conform invenției** prezintă următoarele avantaje:

-este sensor de tip rezistiv ce operează la temperatură ambientală fără a avea nevoie de o preîncălzire;

-necesită o metodă simplă de fabricare;

-necesită un consum redus energetic;

-este construit pe suport flexibil;

-permite implementarea într-o configurație de senzori fără contact;

-prezintă sensibilitate ridicată la prezența moleculelor de hidrogen.

-prezintă avantajul asociat cu raportul deosebit între volum și suprafața de contact și deasemenea o structură neporoasă ce permite absorbția ionilor.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile 1-8, care se referă la:

- fig.1. Reprezentare idealizată a nanoparticulelor de carbon tip Onion-like Carbons (OLC);
- fig.2. Metodă de sintetizare a nanoparticulelor de carbon de tip OLCs;
- fig.3A. Spectroscopie de tip Raman;
- fig 3B Spectroscopie dispersivă de raze X (SEM-EDX);
- fig.4. Vedere schematică spațială a microelectrodului de aur;
- fig. 5. Reprezentare schematică a metodei de electromanipulare și depunere a nanoparticulelor prin dielectroforeză;
- fig.6. Imagini obținute prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) ale senzorilor de hidrogen;
- fig.7. Caracterizare electrică a senzorului de hidrogen prin caracteristica de curent-tensiune;
- fig.8. Schema de principiu privind modul de funcționare al senzorului prin stimularea desorpției.

În **figura 1** sunt reprezentate idealizat nanoparticulele de carbon de tip Onion-like Carbons (OLCs). Acest tip de nanoparticulă reprezintă o alternativă la structurile clasice de tip nanotuburi de

carbon utilizate pentru dezvoltarea elementului sensibil al senzorului datorită dimensiunilor reduse în comparație cu nanotuburile de carbon, reactivitate mai mare, solubilitate superioară, distanța interstraturi de 0.34 nm. Aceasta clasă nouă de fulerenă de carbon-onion cunoscută de asemeni și sub denumirea onion-like carbon (OLC) sau carbon nano-onion (CNO), sunt mici structuri unidimensionale, sferice, cu diametrul de 5-10 nm, compuse din straturi concentrice de carbon grafitic, care pot fi considerate ca fiind fulerene multi-strat.

În **figura 2** este prezentată metoda de sintetizare a nanoparticulelor carbonice OLCs. Structurile de tip onion-like carbon (**3**) au fost obținute prin detonarea nanodiamantului de carbon (**1**) în vid sau atmosferă controlată la presiune ușor pozitivă în prezența heliului (He). Acest proces a dus la obținerea unei productivități de peste 90% și o puritate crescută a nanodiamantului. Nanodiamantul utilizat a avut dimensiunea de 5-7nm, iar OLC-urile produse șase până la opt straturi. OLC-urile sferice au fost obținute prin detonarea nanodiamantului la temperatura de 1650°C (**2**). Dimensiunile nanoparticulelor au fost confirmate cu pe baza imaginilor transmise de un microscop electronic cu transmisie de înalta rezoluție LIBRA® 200FE (Carl Zeiss AG).

În **figura 3A** este prezentată o analiză de spectrometrie moleculară a nanoparticulelor de OLCs bazată pe spectre de împrăștiere combinată de tip Raman (microscop Raman InVia, Renishaw), ce confirmă structura grafitică a acestor particule dar și prezența unor defecte structurale în plan pe stratul superior.

În **figura 3B** este realizată o analiză pe bază de spectroscopie dispersivă de raze X de tip SEM-EDX (Quanta 200, FEI) ce a confirmat absorbția oxigenului din atmosferă în defectele de structură din planul superior al nanoparticulei de OLC.

În **figura 4** se prezintă o vedere spațială simbolică a microelectrodului interdigital cu forma geometrică de pieptane format din doi electrozi interpatrunși (**5**),(**6**) realizat pe baza procedurii de fotolitografie pe suport polimeric flexibil (**4**). Fotolitografierea presupune următorii pași: curățare, depunerea stratului metalic, depunere prin centrifugare a fotorezistului, expunerea la ultraviolete prin mască fotografică, și decaparea. Microelectrozii interdigitați au fost realizați cu ajutorul fotolitografiei, iar pentru depunerea stratului de aur din care au fost confecționați microelectrozii s-a folosit un echipament de depunere de straturi subțiri prevăzută cu sistem de vid înalt (Intercovamex TE14) cu cameră cilindrică din oțel inox 36x50 cm, pompă Pfeiffer Hipace Turbo, sistem automat de introducere gaz de proces (Argon) și sistem de magnetron dublu. Microelectrozii au dimensiuni de lungime 22.8 mm × lățime 7.6 mm iar grosimea stratului flexibil cu rol de suport de 0.7 mm, pe care au fost realizați doi microelectrozi interpatrunși cu câte 250 de “dinti” de 6760 μm lungime, ce au 5-μm distanță între “dinți” și o grosime de 5 μm, ceea ce asigură a distribuție satisfăcătoare a câmpului magnetic. Procedeeul de sintetizare a stratului flexibil cu rol de suport al microelectrodului, mai întâi, un acid poliamidic **PAM-1** a fost preparat prin reacția diaminei 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propan (**6HDM**) cu dianhidridă 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propan (**6HDA**) (raport molar: 11/12), folosind *N*-metil-2-pirolidona (NMP) ca solvent. La soluția de acid poliamidic **PAM-1** s-a adăugat 3-

aminopropiltriethoxisilan (APTS) rezultând acidul poliamidic PAM-2. Diferite cantități de metiltrietoxisilan (MTEOS) și H₂O în NMP au fost introduse în soluția de acid poliamidic PAM-2. Amestecurile rezultate au fost menținute sub agitare timp de 12 ore, iar apoi au fost turnate pe plăci de sticlă, care au fost supuse unui tratament termic controlat până la 270°C.

În **figura 5** este prezentată organigrama de funcționare a metodei de electromanipulare și prindere pe stratul suport flexibil a nanoparticulelor prin intermediul dielectroforezei, metodă ce și-a demonstrat eficiența, fiabilitatea și simplitatea în obținerea unei distribuții uniforme a nanoparticulelor pe suprafața microelectrodului. Depunerea particulelor pe microelectrod (10) este realizată prin imersarea acestuia într-o cameră de dielectroforeză (9) realizată dintr-un material acrilic transparent prevăzută cu un orificiu de admisie (11) și unul de evacuare (12) ce permite conectarea unei pompe peristaltice unidirectionale (14) pentru a pompa dispersia de nanoparticule în etanol aflată într-un recipient (13), iar microelectrodul este alimentat cu un semnal sinusoidal de la un generator de semnal (8) cu frecvența de 100 kHz și amplitudine de 30 Volți varf-la-varf, ce este achiziționat prin intermediul unui analizor de impedanță (7). Solubilizarea nanoparticulelor de OLC se obține printr-un tratament inițial al dispersiei obținută prin ultrasonizarea a 0,1 mg de nanoparticule carbonice OLC în 100 ml de etanol a aglomerarilor de nanoparticule în fracțiuni cu dimensiuni mai mici de până la 1mm în diametru cu ajutorul unui agitator magnetic timp de 10 minute, iar apoi prin adăugarea unui solvent pe baza de etilen glicol în părți egale cu volumul de nanoparticule, se imersează într-o baie cu ultrasunete unde timp de 60 de minute dispersia este solubilizată la o putere de 750W și o frecvență de 20kHz ce asigură, pe de o parte, obținerea unor fracțiuni de aglomerări de particule cu diametrul de doar 40 până la 70 nm fără modificări morfologice ale nanoparticulelor și, de asemenea, o distribuție uniformă pe suprafața microelectrodului.

În **figura 6** afișată o imagine obținută prin microscopie electronică cu baleiaj (Quanta 200, FEI) ale senzorilor de hidrogen ce confirmă prinderea nanoparticulelor pe microelectrod, prin formarea unei punți (17) de nanoparticule în spațiul dintre dinții electrodului (15) și (16).

În **figura 7** este prezentată caracteristica de curent-tensiune obținută cu ajutorul unui electrometru (Keithley 2650) între -6 și 6 V, cu pasul de 1V, ce confirmă de asemenea formarea contactelor ohmice între dinții microelectrodului.

În **figura 8** este prezentată organigrama privind mecanismul de absorbție și de stimulare a desorbției moleculelor de hidrogen (18) de pe suprafața punților de nanoparticule carbonice (21) format între un dinte al microelectrodului (20) și doi dinți adiacenți acestuia (19),(22), prin inserierea unui ampermetru (23) între bornele unui voltmetru (24) conectat la bornele microsenzorului. Mecanismul de detecție este bazat în mare parte pe reacțiile ce apar la suprafața senzorului ca rezultat al modificării în concentrația oxigenului adsorbit. Ioni de oxigen adsorbiți la suprafața materialului (considerând un material semiconductor de tip n) extrag electroni din material și creează o barieră de potențial ce limitează mișcarea electronilor și conductivitatea. Când hidrogenul se combină cu acest oxigen, înălțimea barierei de potențial este redusă și astfel crește conductivitatea. Această schimbare a

conductivității este direct legată de cantitatea de hidrogen prezent în mediu, de aici rezultând posibilitatea determinării prezenței și concentrației acestuia.

Revendicări.

1. Microsenzor rezistiv de detecție și monitorizare a hidrogenului ce operează la temperatură ambientală bazat pe reacția hidrogenului cu oxigenul absorbit în golurile din stratul superior al nanoparticulelor carbonice de tip OLC, **caracterizat prin aceea că** este constituit din:

-un microtraductor rezistiv (10), realizat dintr-un microelectrod sub formă unei perechi de electrozi interpatrunși având forma de pieptene confecționați din 2 straturi metalice de Au (5) și (6), fiecare având câte 250 de "dinți" de 6760 μm lungime cu grosime de 5 μm și o distanță de 5- μm între "dinți";

-un suport flexibil cu constantă dielectrică joasă realizat din poliimida (4) cu conținut de silice derivată de la metiltrietoxisilan cu grosimea de 0,7 mm, având dimensiunile 22.8 mm lungime \times 7.6 mm lățime;

-punți de nanoparticule carbonice (21) cu dimensiuni între 5 și 7 nm de tip OLC prinse între dinții microelectrodului pe stratul suport, având structura multistrat (3) cu distanța între straturi de 0,33 nm, prin detonarea nanodiamantului de carbon (1) în vid sau atmosferă controlată la presiune ușor pozitivă în prezența heliului (He) și o temperatură de 1650°C (2).

2. Microsenzor rezistiv de detecție și monitorizare a hidrogenului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** funcționează la temperatura ambientală, fără o sursă de caldură exterioară, datorită structurii stratului superior al OLC-urilor ce prezintă niște defecte datorate metodei de fabricație, ce absorb atomi de oxigen din mediul ambiental și interacționează cu moleculele de H₂.

3. Microsenzor rezistiv de detecție și monitorizare a hidrogenului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** utilizează ca element sensibil de detecție a hidrogenului nanoparticule carbonice de tip OLC în stare pură fără tratamente chimice sau termice ce prezintă avantajul asociat cu raportul deosebit între volum și suprafața de contact și deasemenea structura neporoasă ce permite absorbția ionilor.

4. Procedeu de realizare a unui microsenzor rezistiv de detecție și monitorizare a hidrogenului ce operează la temperatură ambientală bazat pe reacția hidrogenului cu nanoparticulele de carbon, **caracterizat prin aceea că:**

-se sintetizează stratul flexibil cu rol de suport al microelectrodului (4), preparând mai întâi un acid poliamidic PAM-1 prin reacția diaminei 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propan (6HDM) cu dianhidridă 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propan (6HDA) (raport molar: 11/12), folosind *N*-metil-2-pirolidonă (NMP) ca solvent la care se adaugă 3-aminopropiltriethoxisilan (APTS) rezultând acidul poliamidic PAM-2 iar în acest acid sunt introduse diferite cantități de metiltrietoxisilan (MTEOS) și H₂O în NMP, amestecurile rezultate fiind menținute sub agitare timp de 12 ore, iar apoi sunt turnate pe plăci de sticlă, care sunt supuse unui tratament termic controlat până la 270°C;

-se realizează microelectrodul interdigital cu formă geometrică de pieptene, format din doi electrozi interpatrunși (5) și (6), prin depuneri de straturi subțiri pe baza procedurii de fotolitografie pe

stratul suport polimeric flexibil (4) ce necesită curățarea, depunerea stratului metalic, depunerea prin centrifugare a fotorezistului, expunerea la ultraviolete prin mască fotografică, și decaparea, depunerea stratului de aur făcându-se într-un echipament de depunere de straturi subțiri prevăzută cu sistem de vid înalt cu camera cilindrică din oțel inox 36x50 cm, sistem automat de introducere gaz de proces (Argon) și un sistem de magnetron dublu;

-folosește procedeul de manipulare electrokinetică a nanoparticulelor prin intermediul dielectroforezei pentru a forma punți ohmice de nanoparticule carbonice între dinții microelectrodului (10) realizată prin imersarea acestuia într-o camera de dielectroforeza (9) realizată dintr-un material acrilic transparent prevăzută cu un orificiu de admisie (11) și unul de evacuare (12) ce permite conectarea unei pompe peristaltice unidirecționale (14) pentru a pompa o dispersie de nanoparticule în etanol aflată într-un recipient (13) obținută prin dispersare în etanol cu un raport de 0,1 mg/100ml solubilizată prin procedeul de ultrasonicare timp de 60 de minute la o frecvență de 20kHz și o putere de 750W, iar microelectrodul este alimentat cu un semnal sinusoidal de la un generator de semnal (8) cu frecvență de 100 kHz și amplitudine de 30Volți vârf-la-vârf, ce este achiziționat prin intermediul unui analizor de impedanță (7).

5. Procedeul de realizare a unui microsenzor rezistiv de detecție și monitorizare a hidrogenului conform revendicării 2 **caracterizat prin aceea că** desorpția moleculelor de hidrogen de pe suprafața senzorului este obținută prin metoda de stimulare electrică datorită mecanismului de conducție Poole-Frenkel prin reducerea înălțimii barierelor de energie corespunzătoare defectelor pe care sunt fixați electronii, ca urmare a acțiunii câmpului electric.

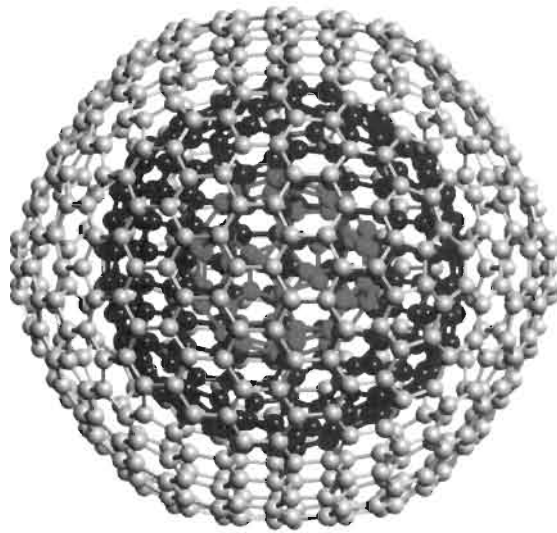


Fig.1.

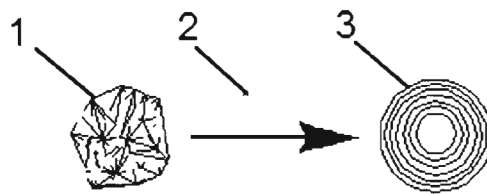


Fig. 2.

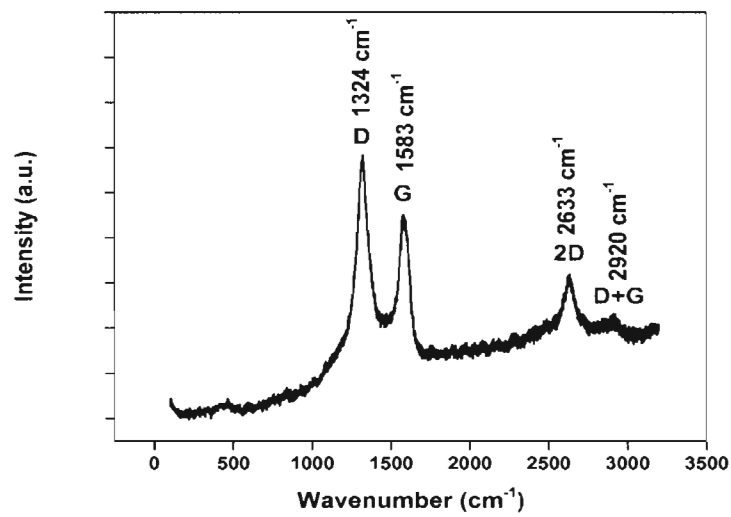


Fig. 3A

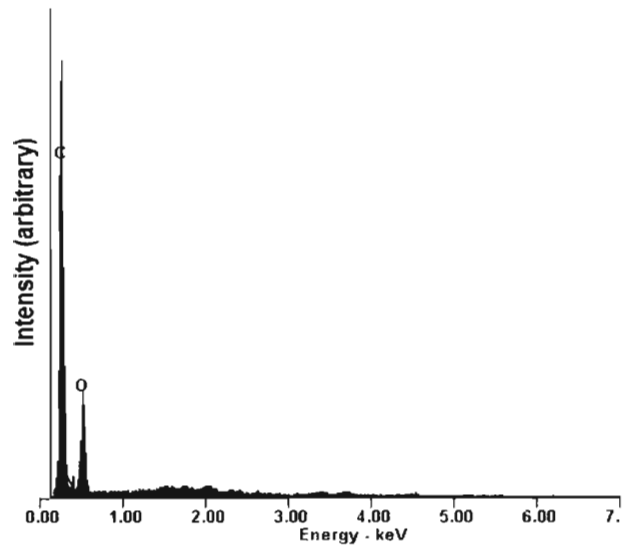


Fig. 3B

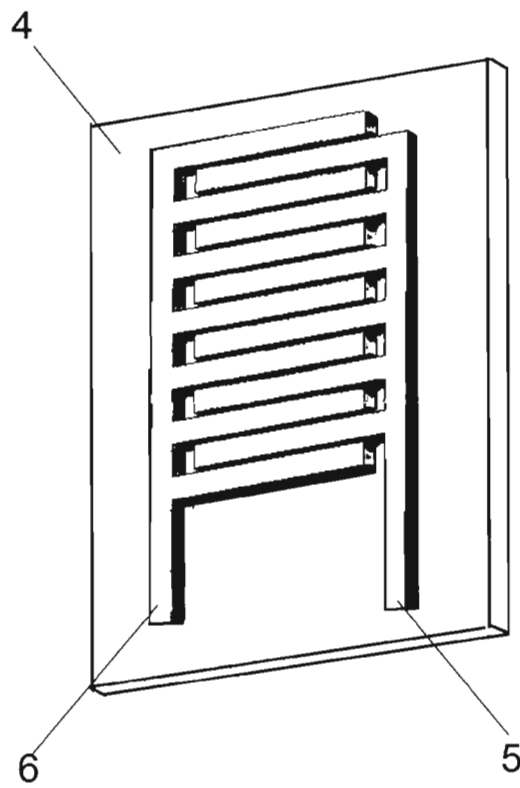


Fig. 4.

32

11

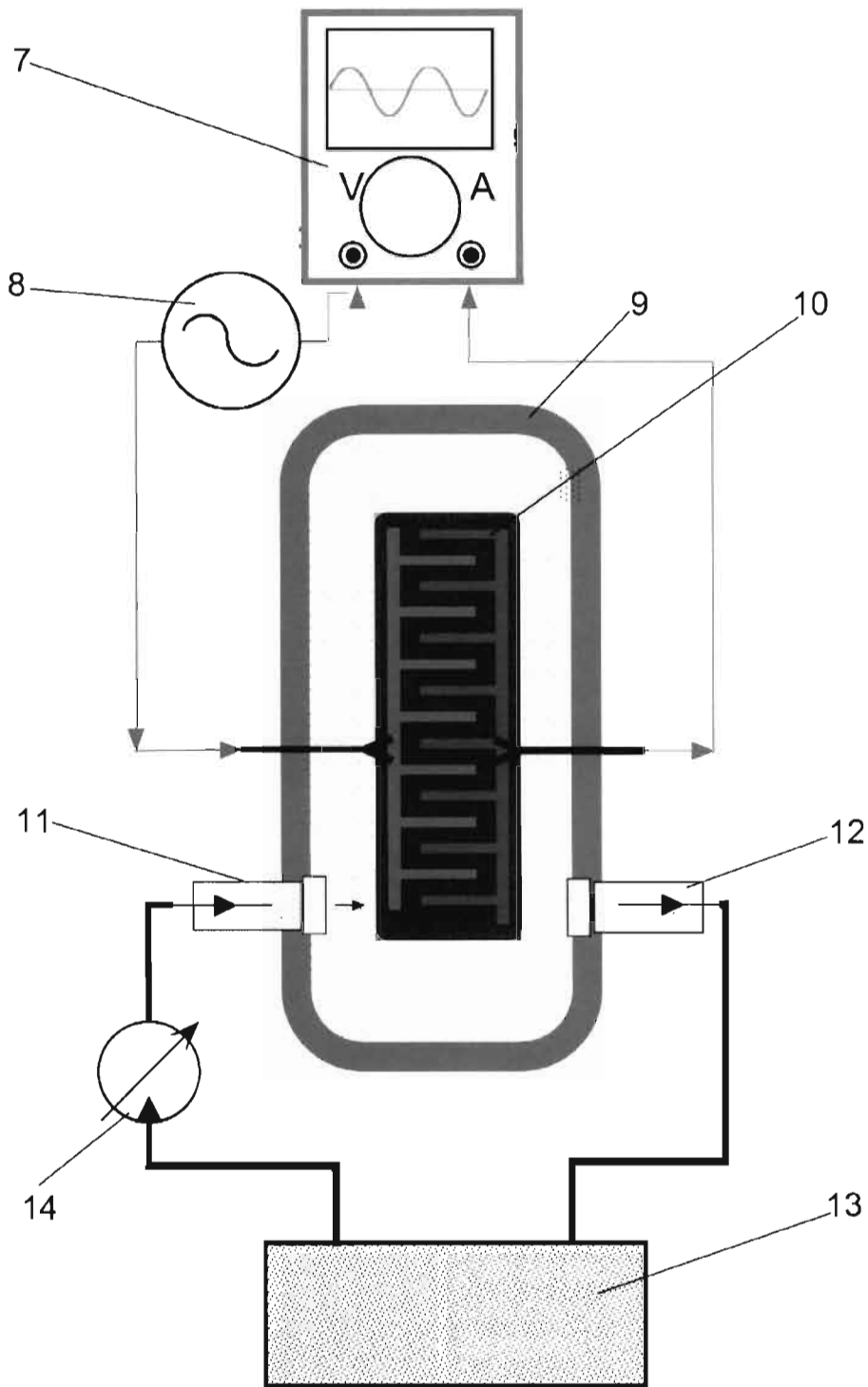


Fig. 5.

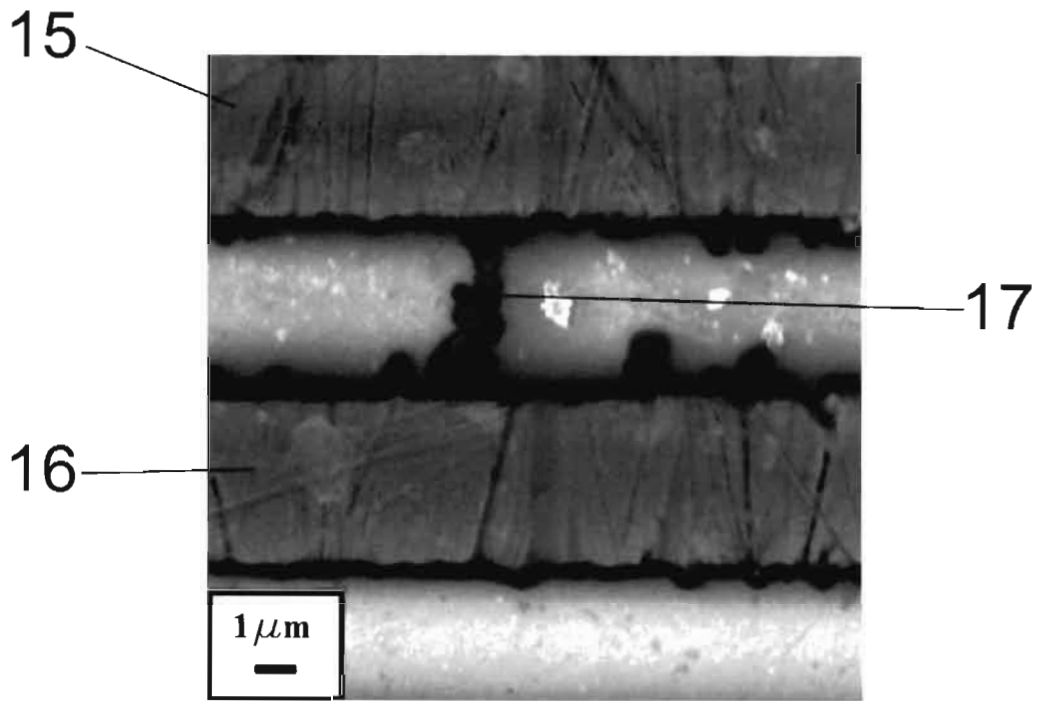


Fig.6.

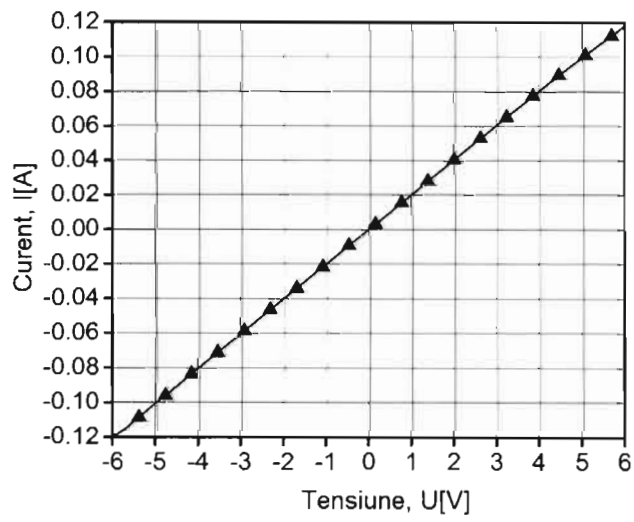


Fig. 7.

13

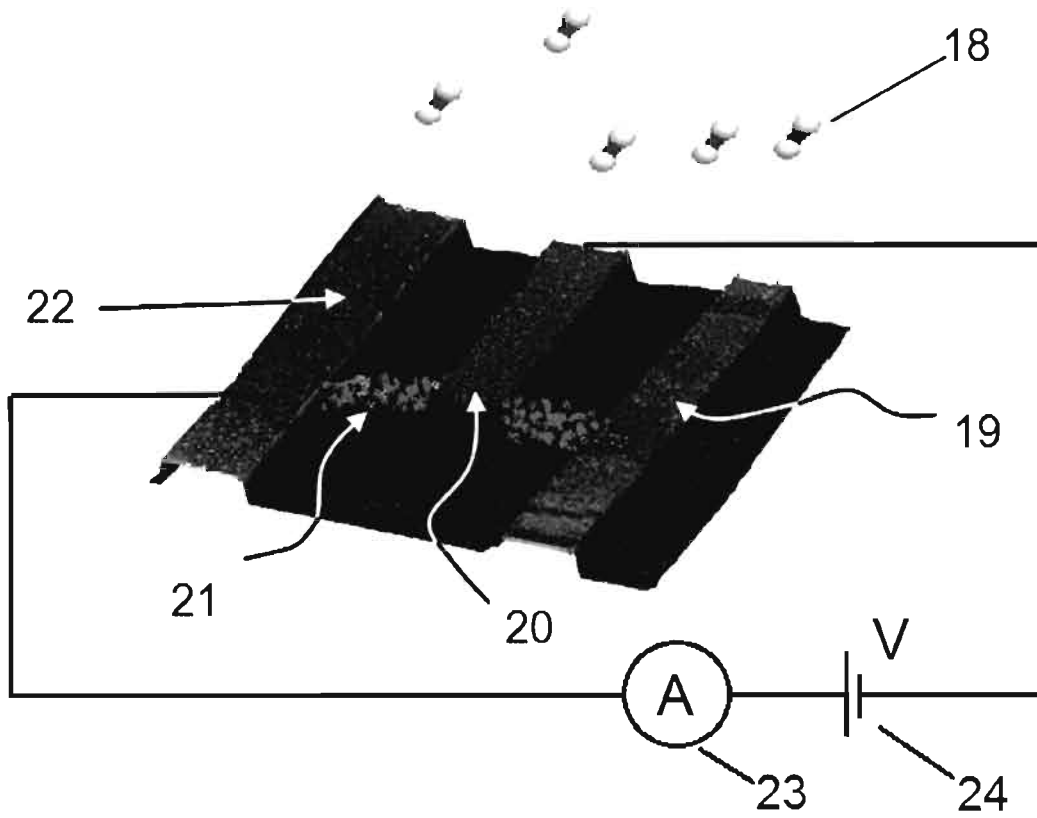


Fig. 8.