



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00228**

(22) Data de depozit: **28/03/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

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

(72) Inventatori:  
• **SERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,**  
STR.LIVIU REBREANU NR.32A, BL.PM70,  
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.72A,  
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;  
• **AVRAMESCU VIOREL MARIAN,**  
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,  
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• **MARINESCU MARIA ROXANA,**  
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **DUMBRAVESCU NICULAE,**  
STR.AGATA BÎRSESCU NR.18, V30B, SC.2,  
AP.39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **STRAT SENZITIV PENTRU SENZOR DE ETANOL  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui strat senzitiv pentru un senzor de etanol. Procedeu, conform invenției, constă în prepararea unei compoziții binare CuO/nanohornuri carboniceoxidate prin metoda sol-gel din precursor  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , solvent de tip izopropanol sau etanol și stabilizator de tip poli(2-etil-2-oxazolina) sau polietilenglicol, prin agitare mecanică la temperatura de 50°C timp de 1...2 h, la care se adaugă nanohornuri carbonice oxidate, sub agitare magnetică la temperatura de 60°C timp de 30 min...1 h,

soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 12...24 h, după care se depune pe un substrat de cuarț prin metoda spin coating, rezultând un strat senzitiv care se tratează termic secvențial în aer la temperatura de 300...350°C timp de 10...20 min și la 400°C timp de 1 h pentru densificare.

Revendicări: 22  
Figuri: 6



## Strat senzitiv pentru senzor de etanol și procedeu de obținere a acestuia

### Inventatori:

Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Octavian Ionescu, Cornel Cobianu, Dragoș Vârșescu, Viorel Avramescu, Roxana Marinescu, Nicolae Dumbravescu

### 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 - 9], CuO - Cu<sub>2</sub>O [10 - 11], CuO - CNT [12], CuO - ZnO [13 - 14], CuO - SnO<sub>2</sub> [15].

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 rezistiv de alcool etilic în care molibdatul de bismut operează ca strat senzitiv. Acesta se sintetizează prin descompunerea unor compuși metalorganici (abreviați "MOD"), substratul folosit fiind ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, sticlă, etc. Senzorul chemirezistiv descris în acest brevet de invenție poate detecta concentrații de cel puțin 10 ppm etanol în respirația umană.

Cererea de brevet de invenție CN 104897726 A cu titlul "High-sensitivity gas sensor prepared by utilizing sol-gel method" (李海蓉, 邓恒, 王芳, 谢龙珍, 员朝鑫, 向东旭, 张勇, 孙永哲, 常芳芝, 刘智多, 杨佳明) se refera la designul unui senzor de etanol cu sensibilitate ridicată care utilizează ca strat senzitiv CuO. Stratul senzitiv se prepara prin metoda sol-gel. 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 chemirezistiv de etanol în care stratul senzitiv este SnO<sub>2</sub>, depus pe porțiuni distincte ale aceluiași substrat de siliciu utilizând o tehnologie VLSI, împreună cu filme subțiri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și SnO<sub>2</sub>.

Nanohornurile carbonice, sintetizate 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 substanțială 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 [16]. Nanohornurile carbonice pot fi oxidate în aer [17], prin tratare cu acizi [18] sau apă oxigenată

[19], obținându-se nanohornuri carbonice cu grupări carboxilice, Aceste materiale au un caracter hidrofil și sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, etc. Printre aplicațiile nanohornurilor oxidate putem menționa: adsorbție de gaze, aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților electrice, obținere de capacitatoare și pile de combustie, transportori („carriers”) de medicamente anticanceroase [20].

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

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

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă 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 cuarț 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, platină) sau din materiale diferite. Ei pot fi liniari (Fig. 1) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 2).

## Obținerea sensorului chemirezistiv

### Exemplul 1

Substratul din cuarț a fost curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul -  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , solventul – amestec de izopropanol, stabilizatorul - poli(2-etil-2-oxazolina, Fig. 3) cu mase moleculare cuprinse între 5.000 și 200.000, nanohornurile carbonice oxidate.

Raportul molar  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - izopropanol este 1: 3. Schema bloc a procesului tehnologic este reprezentată în Fig. 4.

Agitarea magnetică se realizează secvențial, în două etape:

- 1) la temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , timp de 1h;
- 2) la temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , timp de 1h.

În cea de-a doua etapă a agitării magnetice, se adaugă nanohornurile carbonice oxidate. Soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 12h. 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 10 de minute, la temperatura de  $300^\circ\text{C}$ ;



2) în aer, timp de 1h, la temperatura de 400<sup>0</sup>C.

Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează prin tratare cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la 100<sup>0</sup>C, cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă.

### Exemplul 2

Substratul din cuarț a fost curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată. Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul- Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, solventul – etanolul, stabilizatorul (polietilenglicolul cu mase moleculare cuprinse între 6.000 și 8.000, Fig. 5), nanohornurile carbonice oxidate.

Raportul molar Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O - etanol este 1: 4. Schema bloc a procesului tehnologic este reprezentată în Fig. 6.

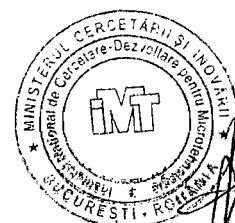
Agitarea magnetică se realizează secvențial, în două etape:

- 1) la temperatura de 50<sup>0</sup>C, timp de 2h;
- 2) la temperatura de 60<sup>0</sup>C, timp de 30 min.

În prima 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 sensibil se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:

- 1) în aer, timp de 20 de minute, la temperatura de 350<sup>0</sup>C;
- 2) în aer, timp de 1 h, la temperatura de 400<sup>0</sup>C.

Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează prin tratarea nanohornurilor simple în plasma de oxigen.



## Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *CuO/nanohornuri carbonice oxidate caracterizat prin aceea că* precursorul utilizat în metoda sol- gel este  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , solventul este izopropanolul și stabilizatorul este poli(2-etil-2-oxazolina).
2. Poli(2-etil-2-oxazolina) utilizată în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are mase moleculare cuprinse între 5.000 și 200.000.
3. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratare cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  la  $100^\circ\text{C}$  a nanohornurilor carbonice simple.
4. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *CuO/nanohornuri carbonice oxidate caracterizat prin aceea că* precursorul utilizat în metoda sol - gel este  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , solventul este etanol și stabilizatorul este polietilenglicolul.
5. Polietilenglicolul utilizat în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că** are mase moleculare cuprinse între 6.000 și 8.000.
6. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 4, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasmă de oxigen.
7. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,3 și 1%.
8. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,3 și 1%.
9. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din cuarț și poate avea o grosime cuprinsă între 50 microni și 5 milimetri.
10. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
11. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, platina) sau din materiale diferite.
12. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție izopropanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție izopropanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de cuarț cu electrozi interdigați.



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

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

17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"**, pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.

18. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"**, pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.

19. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.

20. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.

21. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 13 - 20 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.**

22. 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 25<sup>0</sup>C și 400<sup>0</sup>C.**



## Desene

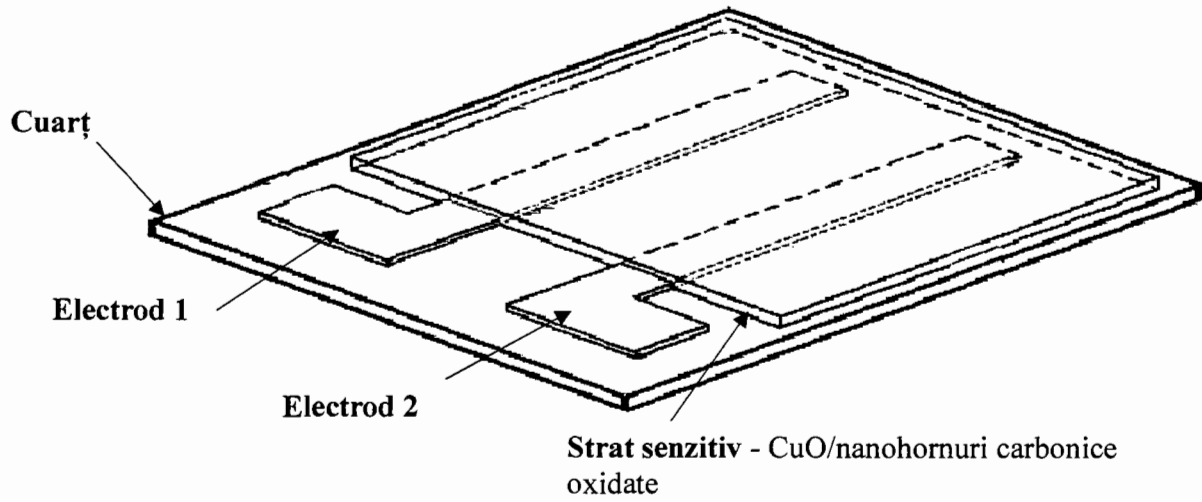


Fig. 1 - Structura senzorului cu electrozi liniari

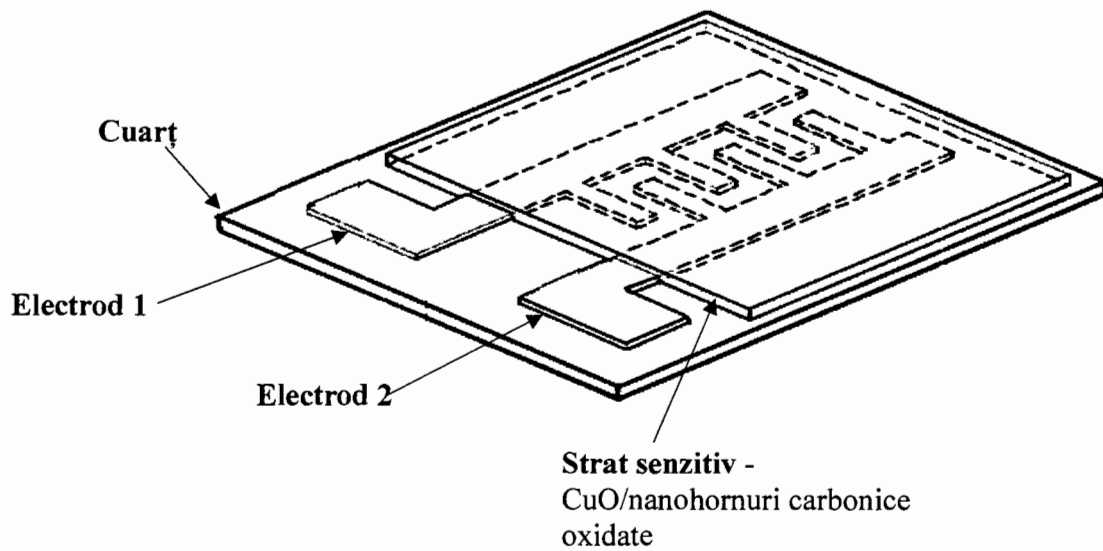


Fig. 2 - Structura senzorului cu electrozi in configurație interdigitață



Fig. 3 - Formula structurală a poli(2-etil-2-oxazolinei)

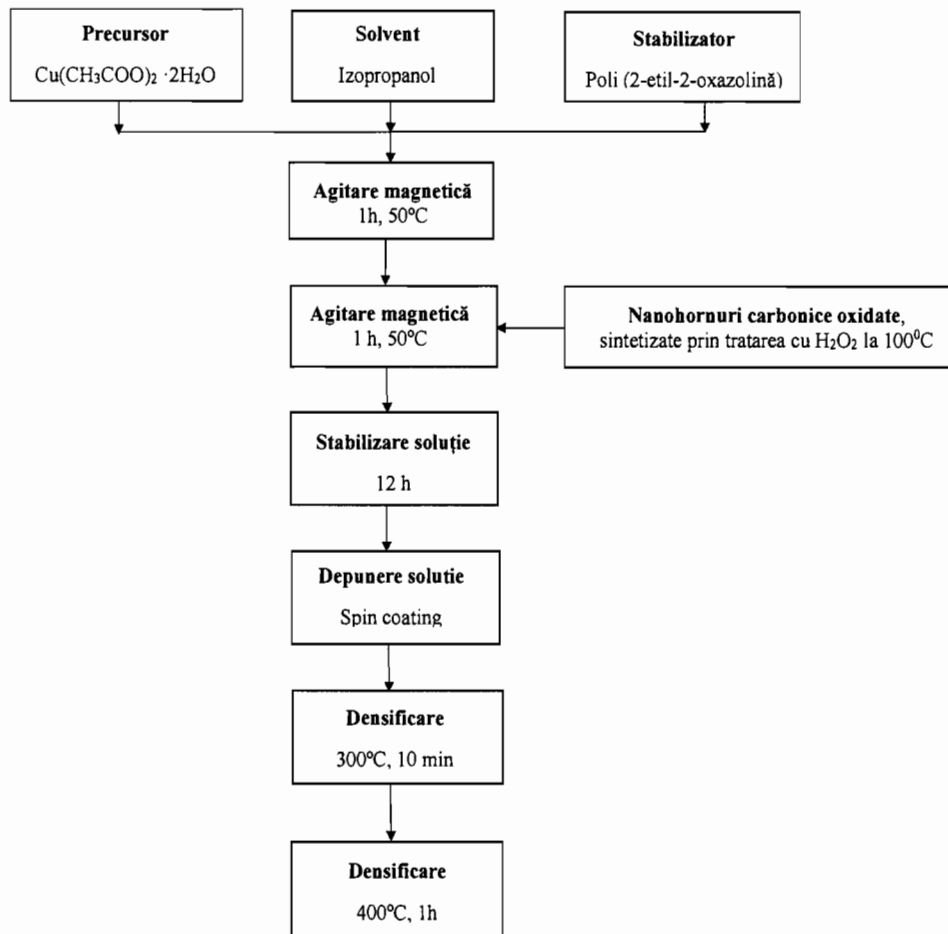


Fig. 4 - Proces tehnologic pentru obtinerea stratului sensibil CuO/ nanohornuri carbonice oxidate



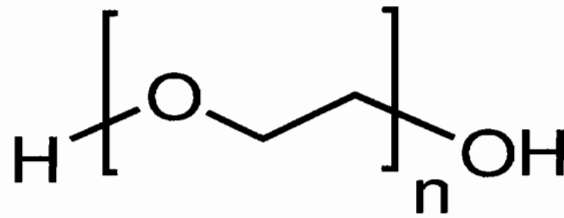


Fig. 5 - Formula structurală a polietilenglicolului

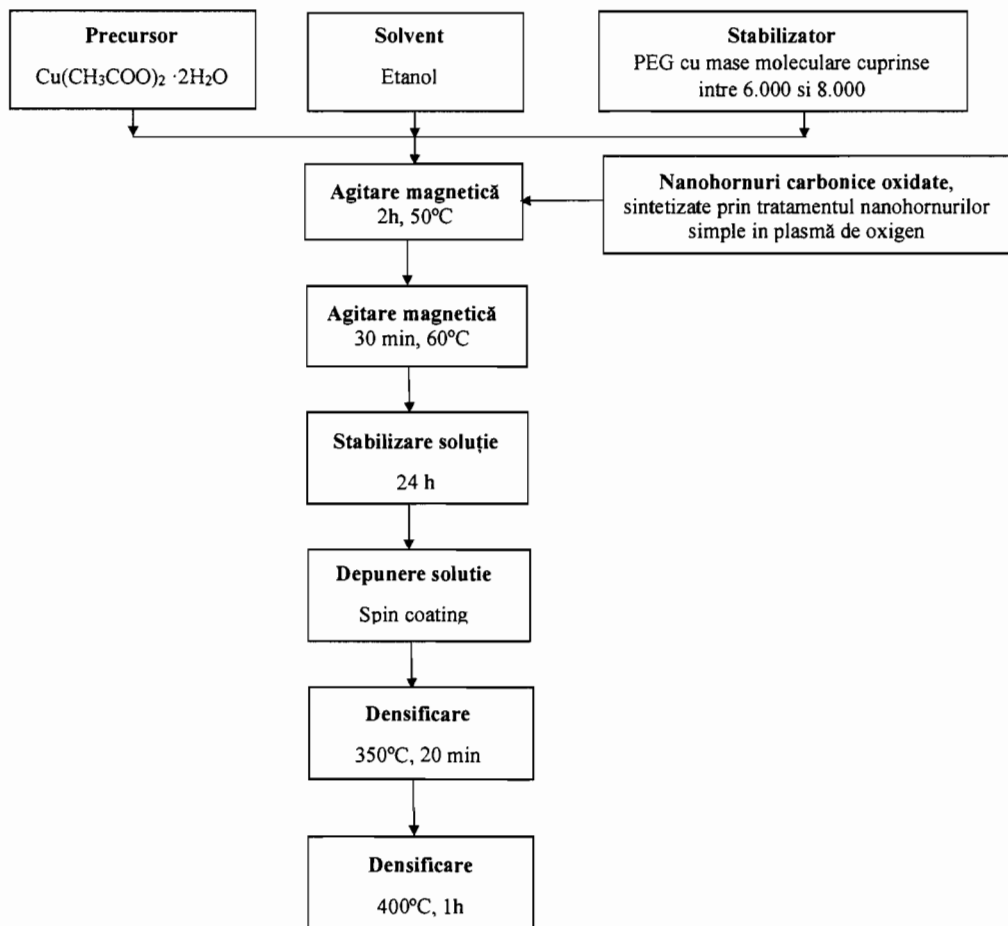


Fig. 6 - Proces tehnologic pentru obținerea stratului sensibil CuO/nanohornuri carbonice oxidate