



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00232**

(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 CĂȚĂLIN,**
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;
• **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) **SENZOR CHEMIREZISTIV DE ETANOL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui strat senzitiv pentru un senzor de etanol. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza solului din precursori etoxid de Ti(IV) sau izopropoxid de Ti(V), solvent etanol, catalizator azotic, apă, La₂O₃ și nanohornuri carbonice oxidate, sub agitare magnetică timp de 2 h, la temperatura de 70°C, după care se depune pe un substrat dielectric prin metoda spin

coating sau drop casting, rezultând un strat senzitiv nanocompozit de tip TiO₂/La₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate care se tratează la temperatura de 450°C timp de 30 min, în aer, pentru densificare.

Revendicări: 18

Figuri: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARC
Cerere de brevet de invenție
Nr. *a 2018 0232*
Data depozitului *28-03-2018*

36

Senzor chemirezistiv de etanol

Inventatori:

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

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), 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 chemorezistivi sunt frecvent utilizați pentru detecția și monitorizarea etanolului [5]. Astfel, diferiți oxizi de metale semiconductoare sau combinații ale acestora au fost testate – cu succes – ca straturi senzitive pentru detecția chemorezistivă și măsurarea concentrației etanolului; printre aceștia se pot menționa CuO [6], ZnO [7], NiO - In₂O₃ [8], SnO₂ [9], TiO₂ [10 - 12], TiO₂ - Nb [13], TiO₂ - Pt-GaN [14], TiO₂ - Co₃O₄ [15], TiO₂ - Cu [16].

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 chemorezistiv 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 chemorezistiv 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, deșu 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 chemorezistivi utilizând oxizi metalici semiconductori îl reprezintă temperatura ridicată de operare.

Pe de altă parte, conceptul de acizi și baze dure și moi (HSAB), introdus de Ralph Pearson la începutul anilor 1960, explică, printre altele, reactivitatea chimică precum și preferințele anumitor specii chimice de a interacționa cu alte specii [17, 18]. Acest concept operează cu acizi și baze Lewis, o clasificare binecunoscută, conform căreia o moleculă capabilă să doneze o pereche de electroni este o bază, în timp ce o moleculă capabilă să accepte o pereche de electroni este un acid. Pearson a clasificat acizii Lewis și bazele Lewis ca fiind dure (hard), moi (soft) și cu caracter intermediar între aceste două ("bordeline"). Conform acestui concept, speciile chimice reacționează preferențial cu specii de duritate similară; cu alte cuvinte, acizii tari interacționează cu bazele tari, acizii slabi cu baze slabe, în vreme ce acizii bordeline preferă bazele bordeline. Recent, conceptul HSAB s-a dovedit a fi un instrument util în selecția și designul straturilor senzitive la gaze, utilizate atât în senzori rezonatori de siliciu, senzori gravimetrice de tip undă acustică de suprafață și volum SAW-BAW [19 - 22], cât și chemirezistivi [23].

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, 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 [28].

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 (25°C - 400°C).

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemorezistivi de etanol, sunt nanocompozite constituite din $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{nanohornuri carbonice}$.

oxidate. Conform teoriei HSAB, etanolul este clasificat ca o bază tare, în timp ce TiO_2 (prin ionii de Ti^{4+}) precum și La_2O_3 (prin ionii La^{3+}) sunt acizi tari, astfel încât o interacție de tip "hard acid - hard base" între analit și stratul senzitiv fiind foarte probabilă.

Sinteza nanohornurilor oxidate se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul în plasma de oxigen și respectiv oxidarea cu apă oxigenată la 100°C .

Utilizarea sincronă a La_2O_3 , nanohornurilor carbonice oxidate alături de TiO_2 , depuse prin metodele spin coating și drop casting, pe un substrat dielectric conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- 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.

Substratul dielectric este din sticla și poate avea o grosime 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).

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor senzitive la etanol, precum și pentru obținerea senzorilor chemirezistivi de etanol.

Exemplul 1

A. Obținerea sensorului chemirezistiv

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul-etoxidul de Ti(IV) , solventul – etanolul absolut, catalizatorul (acidul azotic), apa, nanohornurile carbonice oxidate precum și La_2O_3 . Raportul molar precursor - etanol este 1 : 9. Schema bloc a procesului tehnologic este reprezentată în Fig. 3.

Agitarea magnetică se realizează timp de 2 ore, la temperatura de 70°C . Depunerea solului format se realizează prin metoda spin coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de

contacte. Densificarea stratului senzitiv se realizează prin tratament termic la 450 °C, timp de 30 de minute, în aer, cu o viteză de încălzire de 5 grade/minut.

Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează prin tratare cu H₂O₂ la 100°C, cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă.

Exemplul 2

Materiile prime necesare sintezei solului sunt : precursorul-izopropoxidul de Ti(IV), solventul – etanolul absolut, catalizatorul - acidul azotic, apă, nanohornurile carbonice oxidate precum și La₂O₃. Raportul molar precursor - etanol absolut este 1 : 8. Schema bloc a procesului tehnologic este reprezentată în Fig. 4. Agitarea magnetică se realizează timp de 2 ore, la temperatura camerei. Depunerea solului format se face prin metoda drop casting. Densificarea stratului senzitiv se realizează prin tratament termic la 450°C, timp de 30 de minute, în aer, cu o viteză de încălzire de 5 grade/minut.

2) Nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasma de oxigen

Revendicări:

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare $TiO_2/La_2O_3/$ nanohornuri carbonice oxidate caracterizat prin aceea că precursorul utilizat în metoda sol gel este etoxidul de Ti(IV) și ca nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple cu apă oxigenată la $100^\circ C$.
2. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare $TiO_2/ La_2O_3/$ nanohornuri carbonice oxidate caracterizat prin aceea că precursorul utilizat în metoda sol gel este izopropoxidul de Ti(IV) și ca nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasma de oxigen.
3. Compoziția ternară obținută în condițiile revendicării 1 se caracterizează prin aceea că are un conținut procentual masic de TiO_2 ce variază între 96 și 98% și este echimasică în La_2O_3 și nanohornuri carbonice oxidate.
4. Compoziția ternară obținută în condițiile revendicării 2 se caracterizează prin aceea că are un conținut procentual masic de TiO_2 ce variază între 96 și 98% și este echimasică în La_2O_3 și nanohornuri carbonice oxidate.
5. Substratul dielectric se caracterizează prin aceea că poate fi construit din sticlă și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
6. Electrozii se caracterizează prin aceea că se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică, sau evaporare.
7. Electrozii se caracterizează prin aceea că pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
8. Electrozii utilizați se caracterizează prin aceea că pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
9. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.

10. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de sticlă cu electrozi interdigitați.

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

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

13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.

14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de sticlă cu electrozi interdigitați.

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

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

17. Utilizarea senzorilor chemorezistivi obținuți în condițiile revendicarilor 9 - 16 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.**

18. Utilizarea senzorilor chemorezistivi obținuți în condițiile revendicarilor 9 - 16 la monitorizarea concentrației de etanol **se caracterizează prin aceea că se utilizează pe un interval de temperatura cuprins între 25⁰C și 400⁰C.**



Desene:

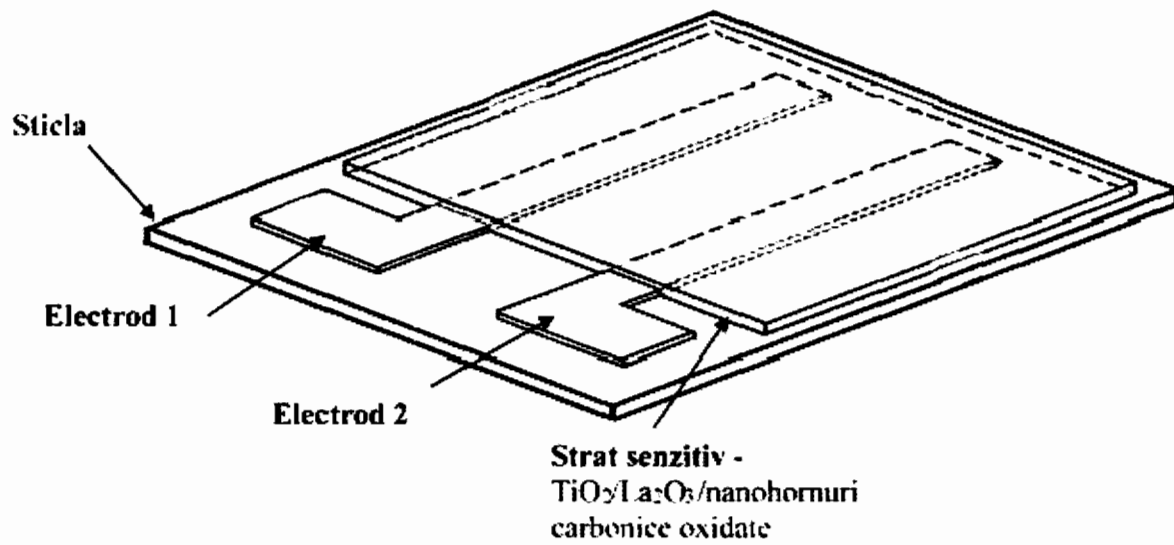


Fig. 1 - Structura senzorului cu electrozi liniari

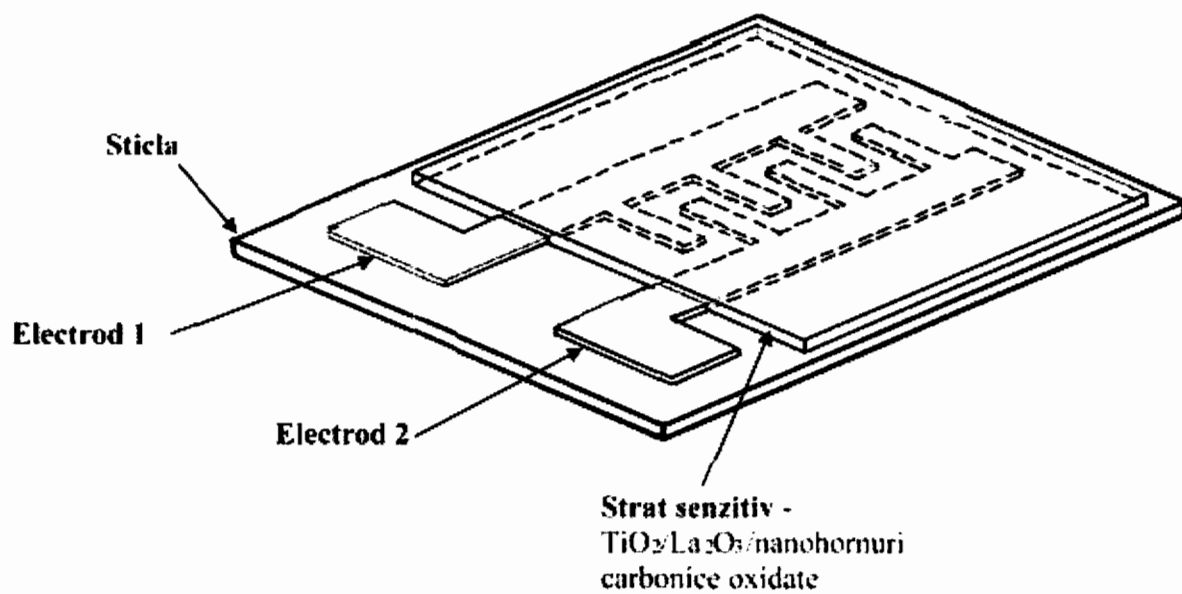


Fig. 2 - Structura senzorului cu electrozi interdigitati

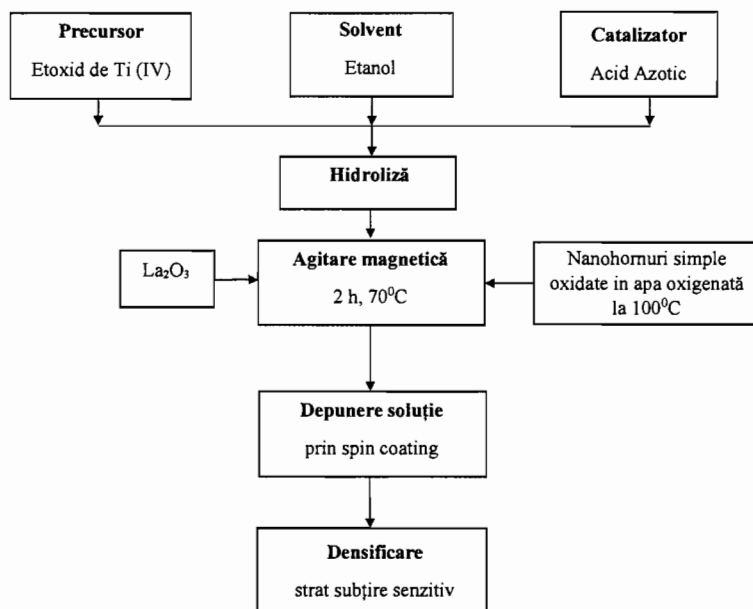


Fig. 3 - Schema bloc sinteza strat subțire senzitiv, folosind nanohornuri simple, oxidate in apă oxigenată.

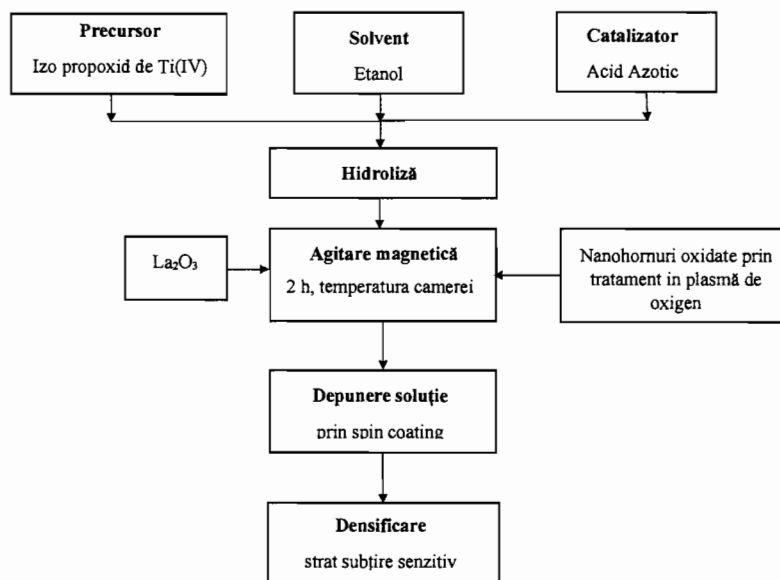


Fig. 4 - Schema bloc sinteza strat subțire senzitiv, folosind nanohornuri oxidate in plasmă de oxigen