



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00233**

(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;**  
• **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 DE ETANOL ȘI PROCEDEU DE OBTINERE  
A ACESTUIA**

(57) **Rezumat:**

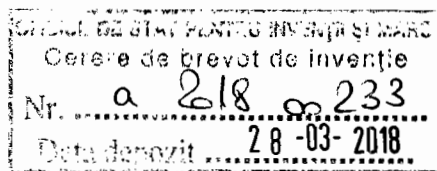
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui strat senzitiv pentru un senzor de etanol. Procedeu, conform invenției, constă în prepararea solului prin metoda sol-gel din precursori: acetat de gadolinu sau acetat de samariu hidrat, solvent: amestec de metoxi-etanol și izopropanol în raport volumetric 1:4 sau apă deionizată, stabilizator: dietilentiamină sau hidroxipropilceluloză, precum și nanohornuri carbonice oxidate, sub agitare magnetică; soluția stabilizată se

depune pe un substrat de cuarț prin metoda spin coating sau drop casting, rezultând un strat senzitiv care se tratează secvențial în două etape la temperatura de 200...400°C timp de 1 h pentru densificare.

Revendicări: 27

Figuri: 4





## Senzor de etanol și procedeu de obținere a acestuia

### Inventatori:

Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Octavian Ionescu, Cornel Cobianu, 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), 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  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [6 - 9],  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [10 - 13],  $\text{La}_2\text{O}_3$  [14 - 15],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [16 - 18].

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  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , 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 referă la designul unui senzor de etanol cu sensibilitate ridicată care utilizează ca strat senzitiv  $\text{CuO}$ . 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  $\text{SnO}_2$ , depus pe porțiuni distincte ale aceluiași substrat de siliciu utilizând o tehnologie VLSI, împreună cu filme subțiri  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$ . Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de etanol, sunt nanocompozite constituite din  $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{nanohornuri carbonice oxidate}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{nanohornuri carbonice oxidate}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{nanohornuri carbonice oxidate}$ .

Utilizarea nanocompozitelor  $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{nanohornuri carbonice oxidate}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{nanohornuri carbonice oxidate}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{nanohornuri carbonice oxidate}$  depuse ca straturi senzitive prin metodele spin coating și drop casting pe un substrat dielectric de cuarț conferă senzorului 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 senzorului 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 senzorului chemirezistiv

#### Exemplul 1

Substratul din cuarț a fost curățat timp de 20 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, dietileter și, în final, apă deionizată.

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul- acetatul de gadolinu,  $Gd(OAc)_3$  solventul – amestec de metoxietanol și izopropanol (raport volumetric 1:4), stabilizatorul – dietilentriamina, Fig. 3), nanohornurile carbonice oxidate.

Raportul molar  $Gd(OAc)_3$  - izopropanol este 1: 5.

Etapele obtinerii stratului senzitiv sunt:

1. Agitarea magnetică a acetatului de gadolinu, metoxietanolului, izopropanolului și dietilentriaminei la temperatura de  $50^{\circ}C$ , timp de 1h;
2. Agitarea magnetică a soluției anterioare la temperatura de  $60^{\circ}C$ , timp de 1h.

În cea de-a doua etapă a agitării magnetice, se adaugă soluția apoasă 1% de nanohornuri carbonice oxidate.

3. Soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 6h.

4. Depunerea soluției formate se realizează prin metoda spin coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte.

5. Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:

- 1) în aer, timp de 1h, la temperatura de  $300^{\circ}C$ ;
- 2) în aer, timp de 1h, la temperatura de  $400^{\circ}C$ .

Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează prin tratare cu  $H_2O_2$  la  $100^{\circ}C$ , cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă [19].

#### Exemplul 2

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

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul- acetatul de samariu hidrat,  $Sm(OAc)_3 \cdot x H_2O$ , solventul – apa deionizată, stabilizatorul -hidroxipropilceluloza, nanohornurile carbonice oxidate.



Raportul molar  $\text{Sm}(\text{OAc})_3$  - apă deionizată este 1: 6.

Etapele obtinerii stratului senzitiv sunt:

1. Agitarea magnetică a acetatului de samariu hidrat, apei deionizate și hidroxipropilcelulozei la temperatura camerei, timp de 30 de minute;

2. Agitarea magnetică a soluției anterioare la temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , timp de 1h.

În cea de-a doua etapă a agitării magnetice, se adaugă soluția apoasă 1% de nanohornuri carbonice oxidate.

3. Soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 12h.

4. Depunerea solului formate se realizează prin metoda dip coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte.

5. Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:

1) în aer, timp de 1h, la temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ ;

2) în aer, timp de 1h, la temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ .

Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează prin tratare cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  la  $100^{\circ}\text{C}$ , cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă.

### Exemplul 3

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

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul- clorura de indiu  $\text{InCl}_3$ , solventul – metoxietanol:etanol ( raport volumetric 1:5), stabilizatorul -etanolamina, precum și nanohornurile carbonice oxidate.

Raportul molar  $\text{InCl}_3$  : etanolamină este 1: 10.

Etapele obtinerii stratului senzitiv sunt:

1. Agitarea magnetică a clorurii de indiu  $\text{InCl}_3$ , solventului și stabilizatorului la temperatura camerei, timp de 30 de minute;

2. Agitarea magnetică a soluției anterioare la temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , timp de 2h.

În cea de-a doua etapă a agitării magnetice, se adaugă soluția apoasă 1% de nanohornuri carbonice oxidate.

3. Soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 24h.

4. Depunerea solului formate se realizează prin metoda spin coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte.

5. Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:

1) în aer, timp de 2h, la temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ ;

2) în aer, timp de 30 minute, la temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ .

Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează prin tratare cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  la  $100^{\circ}\text{C}$ , cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile, ușor dispersabile în apă.



**Revendicări:**

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare  $Gd_2O_3$ /nanohornuri carbonice oxidate **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol- gel consta din acetatul de gadoliniu,  $Gd(OAc)_3$  solventul – amestec de metoxietanol și izopropanol (raport volumetric 1:4), stabilizatorul -dietilentriamina precum și nanohornuri carbonice oxidate.
2. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratare cu  $H_2O_2$  la  $100^\circ C$  a nanohornurilor carbonice simple.
3. 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%.
4. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare  $Sm_2O_3$ /nanohornuri carbonice oxidate **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol- gel consta din acetatul de samariu hidrat,  $Sm(OAc)_3 \cdot x H_2O$ , solventul – apa deionizată, stabilizatorul -hidroxipropilceluloza), precum și nanohornurile carbonice oxidate.
5. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratare cu  $H_2O_2$  la  $100^\circ C$  a nanohornurilor carbonice simple.
6. 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%.
7. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare  $In_2O_3$ /nanohornuri carbonice oxidate **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol- gel consta din clorura de indiu  $InCl_3$ , solventul – metoxietanol : etanol ( raport volumetric 1:5), stabilizatorul -etanolamina precum și nanohornurile carbonice oxidate.
8. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 7 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratare cu  $H_2O_2$  la  $100^\circ C$  a nanohornurilor carbonice simple.
9. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 7 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,3 și 1%.
10. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din cuarț și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri.
11. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
12. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, platina) sau din materiale diferite.
13. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.



14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
15. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.
16. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.
18. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
19. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.
20. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
21. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.
22. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 7 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
23. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 7 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "spin coating"** pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.
24. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 7 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
25. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 7 **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda "drop- casting"**, pe substratul de cuarț cu electrozi interdigitați.
26. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 14 - 25 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 sensibil la diverse valori ale concentrației de etanol.**
27. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 14 - 25 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:

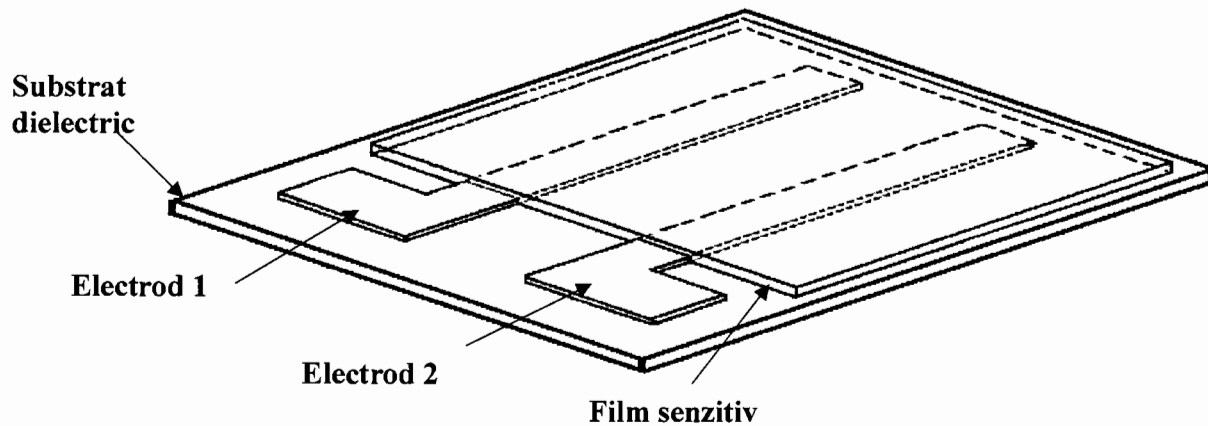


Fig. 1 - Structura senzorului cu electrozi liniari

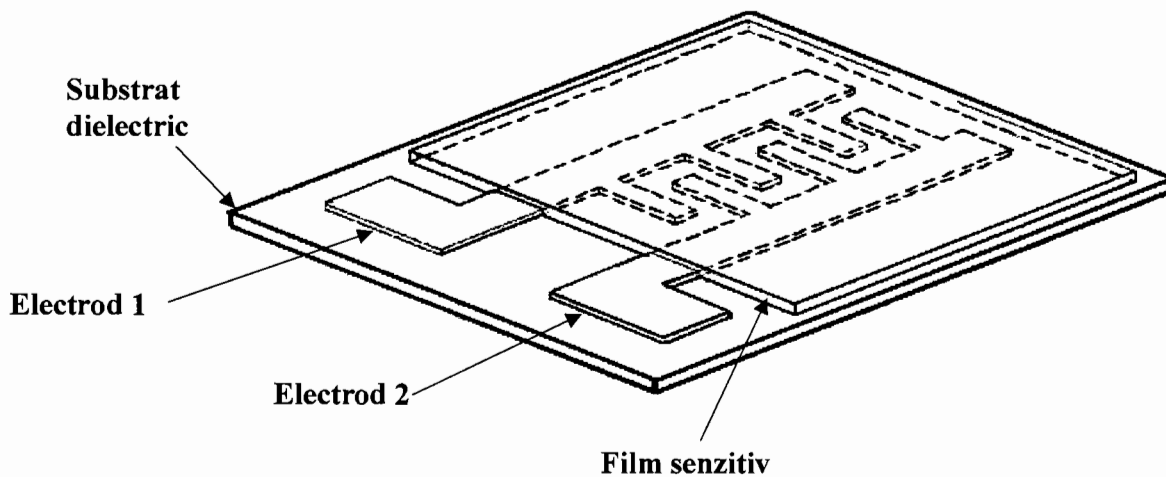
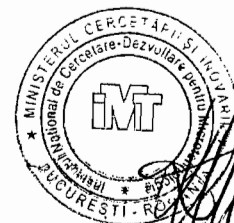


Fig. 2 - Structura senzorului cu electrozi in configurație interdigitată



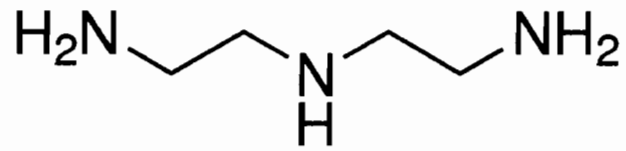


Fig. 3 - Formula structurală a dietilentriamnei

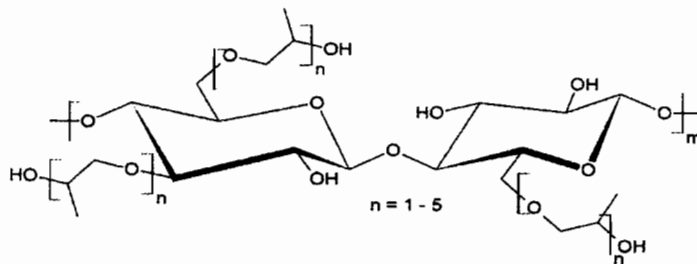


Fig. 4 - Formula structurală a hidroxipropilcelulozei