



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00497

(22) Data de depozit: 03/07/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ION IOANA, STR.LILIACULUI NR.7B,
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO;
• TELIPAN GABRIELA,
STR.ION CĂMPINEANU NR.26, BL.8, SC.3,
ET.7, AP.105, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;
• PIȘLARU-DĂNESCU LUCIAN,
STR.STÂNJENEILOR NR.19, BL.6A, ET.1,
AP.4, SINAIA, PH, RO

(54) SENZOR REZISTIV PENTRU DETECȚIA NO₂ PE BAZĂ
DE NANOCOMPOZIT RGO/ZnO

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru detecția NO₂ pe baza unui nanocompozit rGO/ZnO care funcționează la temperatura camerei, cu aplicații în domeniul monitorizării gradului de poluare atmosferică și a mediilor de lucru industriale și casnice. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un element sensibil (ES) care conține un substrat dintr-o placă de circuit imprimat pe care se depune o grilă interdigitală constituită din niște perechi de pinte realizate prin tehnică fotolitografică, din pastă de Ag, peste care se depune un material sensibil având o compoziție constituită din ZnO aditivat cu 10% oxid de grafenă redusă, reducere realizată prin tratament termic la o temperatură cuprinsă între 120...250°C, iar reducerea benzii interzise directe a ZnO fiind obținută prin dopaj cu 10% rGO, și un bloc electronic de condiționare a semnalului generat de elementul sensibil (ES) care cuprinde o punte Wheatstone, având dispus pe unul din brațele punții chiar elementul sensibil (ES) care prezintă o rezistență $R = 100 \text{ k}\Omega$ pentru o concentrație a NO₂ de 0 ppm, iar pe celelalte trei brațe având dispuse rezistoare cu o valoare fixă a rezistenței, R , indiferent de concentrația de NO₂, o sursă de tensiune continuă de excitație, U_1 , conectată pe una dintre diagonalele punții, un amplificator (InAmp) operațional de instrumentație cu rezistor programabil care generează la ieșire un semnal U_2 preluat de la

puntea Wheatstone, semnal liniarizat prin intermediul unui multiplicator analogic care livrează la ieșire o tensiune U_3 , în condițiile în care o fracțiune β din tensiunea U_2 este aplicată la una dintre intrările (Y_1) multiplicatorului analogic prin intermediul unui potențiomtru (P).

Revendicări: 2
Figuri: 12

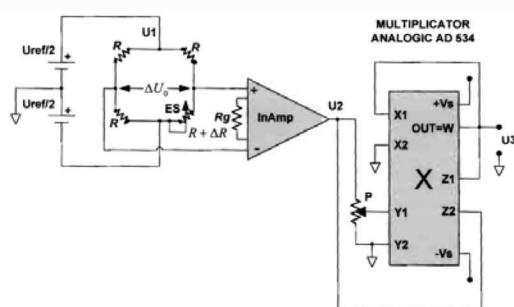


Fig. 12



Senzor rezistiv pentru detectia NO₂ pe baza de nanocompozit rGO/ZnO

Inventia se refera la un senzor rezistiv pentru detectia NO₂ pe baza de nanocompozit rGO/ZnO, utilizat pentru detectia NO₂ care functioneaza la temperatura camerei, cu aplicatii in domeniul monitorizarii gradului de poluare atmosferica si al mediilor de lucru industriale si casnice.

Se cunosc senzori pentru detectia NO₂ care functioneaza pe diferite principii chimice si fizice precum electrochimici, rezistivi, optici, unda acustica de suprafata, dupa cum urmeaza:

- Electrochimici: senzori pentru detectia NO₂ pe principiul electrochimic: senzor tip amperometric cu electrolit solid polimeric, prevazut cu 3 electrozi: lucru, pseudoreferinta si contraelectrod, cu caracteristicile: domeniu de detectie 0-10 ppm NO₂, sensibilitate 590 nA/ppm, rezolutie 0,1 ppm, timp raspuns 70s, histerezis 2,5% [1], senzor amperometric constituit din substrat alumina cu electrozi de referinta si contraelectrod din platina depusi prin tehnica lift-off si electrod de lucru din carbon, cu material sensibil electrolit polimeric 1-etil - 3- metilimidazol bis(trifluorometilsulfonil)imida immobilizat in fluorura de poliviniliden, cu caracteristici functionale: domeniu de masura 1-10 ppm NO₂, sensibilitate 2 μA/ppm, timp de raspuns 60 s, limita de detectie 0,1 ppm [2].
Senzor potentiometric constituit din electrolit solid 8YSZ (ZrO₂-Y₂O₃), cu depunere pe ambele fete a electrolitului, cu straturi poroase din (La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}MnO₃, in straturi subtiri si groase cu rol de electrozi de referinta si de sesizare, tehnica de fabricatie consta in turnare si co-ardere cu caracteristici de functionare; domeniu de detectie NO₂ 40-1000 ppm, coeficient liniar >0,99, sensibilitate 52 mV/10 ppm, temperatura de functionare 500°C [3].
- Rezistivi pe baza de oxizi semiconductori ca: ZnO nanorods (nanoparticule cu forme alungite) asamblat pe substrat de sticla cu electrod Au, caracteristici de functionare: temperatura de operare 200°C, domeniu detectie 1-100 ppm NO₂, timp de raspuns 20 secunde, raspuns 0,075 [4].
Pentru 3 tipuri de morfologii ale ZnO depus pe substrat de sticla cu electrod de Pt depus prin fotolitografie, au fost specificate caracteristicile de detectie la expunere in 2,5 ppm NO₂: ZnO nanorod temperatura functionare 350°C, timp de raspuns 226 secunde, timp recuperare 264 secunde, raspuns 1,96, ZnO cu structura nanofire dense, temperatura operare 350°C, timp raspuns 113 secunde, raspuns 4,1, ZnO nanofire imprastiate, temperatura de operare 300 °C, timp de raspuns 52 secunde , raspuns 14,92 [5].
Senzor rezistiv cu oxid semiconductor SnO₂, domeniu de detectie: 1-100 ppm NO₂, temperatura operare 200°C, timp de raspuns 7 secunde, raspuns 17% [6].
- Optici: senzor optic tip UV- LED, care utilizeaza ghid de unda silice cu componente constructive: fotodetectori, oglinda concava, ghid de unda, fereastra, LED-uri cu lungimi de unda de 395 nm (gaz) si 595 nm (referinta), celula gaz, cu caracteristici de functionare: domeniu de detectie NO₂ 1-100 ppm iar pentru 100 ppm NO₂, variatia de transmisie relativa este de la 1 la 0,9925 u.a. [7].
- Senzor cu fibra optica pentru detectie NO₂ bazat pe un material sensibil bisftalocianina de lutetium constituit din fibre de sticla din silice, depuse pe substrat de sticla sau pe substrat de cristal microbalanta de cuarț (QCM). Senzorul optic este constituit din fibre multimodale cu miez de 400 μm, despicate in partea dreapta a unghiului si acoperite cu stat gazocromic. Pentru o concentratie de 10 ppm NO₂, absorbanta scade cu 70%, corespunzator unui timp de raspuns de 2 minute [8].

- Unda acustica de suprafata- SAW- senzorii SAW se fabrica utilizand ca substrat un cristal piezoelectric de exemplu: cuarț taiat pe directia ST-X, LiTaO₃ (X-112° Y), LiTaO₃ (36° Y-X), LiNbO₃ (128°Y-X), LiNbO₃ (64°Y-X), LiNbO₃ (Y-Z), pe care se depun 2 grile de electrozi interdigitali din Cr, sau aliaj Cr/Au, prin tehnica fotolitografica, cu rol de transmitator si de receptor. La aplicarea unei tensiuni in curent alternativ, se genereaza o unda acustica care traverseaza suprafata cristalului de la transmitator la receptor cu o viteza specifica fiecarui material piezoelectric, aceste unde sunt convertite in semnale electrice si procesate. Pentru utilizare in senzori de gaze, partea interfaciala se acopera cu un material sensibil care interactioneaza cu specia gazoasa de detectat. Aceasta interactiune conduce la o scadere de frecventa proportionala cu concentratia de gaz [9]. Un exemplu de senzor SAW pentru detectie NO₂ este constituit dintr-un cristal piezoelectric de LiNbO₃ taiat pe directia YX, pe care s-a depus un strat oxidic semiconductor din ZnO in grosime de 3 μm, viteza de deplasare a undei acustice este de 3800 m/s; frecventa la centrul dispozitivului este de 200 MHz, iar in prezenta a 100 ppm NO₂ s-a constatat o variatie de frecventa de 3 KHz [10].

Dezavantajele solutiilor cunoscute sunt urmatoarele:

- Tehnologia de realizare a acestori senzori este laborioasa si costisitoare caracterizandu-se printr-o constructie fizica complexa;
- Pentru cea mai mare parte a senzorilor rezistivi este necesara incalzirea elementului sensibil ES la temperatura ridicata de 200 - 300 °C, aceasta temperatura fiind realizata cu ajutorul unui sistem suplimentar de incalzire (un element de incalzire), ceea ce conduce la cresterea puterii consumate si conditionare electronica complexa a semnalului furnizat de elementul sensibil ES (tinand cont de sistemul de incalzire si de tensiunea de activare aplicata), sistem suplimentar care conduce la cresterea pretului de cost;
- Referitor la compozitia materialului sensibil rGO/ZnO, in ceea ce priveste obtinerea oxidului de grafena redus sunt utilizate metode fizice si chimice care au urmatoarele dezavantaje:
 - (1) metoda chimica - utilizeaza reducatori puternici si slabi ca de exemplu hidrazina, hidroborura de sodiu, hidroxilamina, amoniac care prezinta o toxicitate ridicata si risc de impurificare cu produse de reactie, astfel necesitand operatii suplimentare laborioase de purificare (spalare, uscare, dezaglomerare), implicit cost ridicat;
 - (2) metode fizice – (a) reducere in plasma - metoda necesita instalatie scumpa, relativ greu de manipulat, cu risc de explozie si preturi de cost ridicate a gazelor de inalta puritate pentru creerea plamei, ce se vor reflecta in pretul final al senzorului; (b) metoda reducerii fotocatalitice – implica utilizarea unor lampi UV si timp indelungat de expunere, care se reflecta in cresterea pretului de cost.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia, consta in realizarea unui senzor rezistiv pentru detectia NO₂, alcatuit dintr-un element sensibil ES, constituit dintr-un material sensibil nanocompozit cu compozitia rGO/ZnO, in care concentratia rGO (oxid de grafena redusa) in compozit este de 1 sau 10%, oxidul de grafena sintetizat prin metoda Hummer modificata este redus termic la temperaturi joase (120-250 °C), senzorul functioneaza la temperatura camerei si are urmatoarele caracteristici de functionare pentru materialul sensibil cu compozitia 10% rGO/ZnO: raspunsul 160, (raspunsul senzorului este definit ca un raport $S = \frac{Ra}{Rg}$ unde Ra este rezistenta senzorului in aer, iar Rg este

rezistenta senzorului in gaz), timpi de raspuns de 6, 6, 5, 5 s corespunzatori pentru 1, 3, 5, 10 ppm NO₂.

Conditionarea semnalului generat de elementul sensibil ES al senzorului pentru detectia NO₂, se realizeaza printr-un bloc electronic alcatuit din: o punte Wheatstone in care, intr-unul din bratele puntii este dispus elementul sensibil ES, excitata de catre o tensiune continua $U_1 = U_{ref}$ aplicata pe una din diagonalele puntii Wheatstone. De pe cealalta diagonala a puntii Wheatstone se culege tensiunea ΔU_0 , care constituie semnalul util, ce este amplificata de catre un amplificator de instrumentatie de tip rezistor programabil (InAmp), astfel incat la iesirea acestuia se obtine tensiunea U_2 . Tensiunea U_2 este divizata de catre un potentiometru P si apoi o fractiune βU_2 , unde $0 < \beta < 1$, este aplicata pe intrarea Y1 a unui multiplicator analogic utilizat intr-o conexiune care permite liniarizarea caracteristicii senzorului.

Senzor rezistiv pentru detectia NO₂ pe baza de nanocompozit rGO/ZnO conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca este alcatuit dintr-un element sensibil ES, ce contine un substrat dintr-o placa PCB (printed circuit board), cu dimensiunea de 3x1 cm, pe care se depune o grila interdigitala constituita din niste perechi de piepteni cu latimea traseului de 500 microni, realizati prin tehnica fotolitografica din pasta de Ag, peste care se depune materialul sensibil cu o arie activa de 1,50 cm², compozitia materialului sensibil este constituita din ZnO aditivat cu 10% oxid de grafena redusa; reducerea oxidului de grafena s-a realizat prin tratament termic la o temperatura joasa in intervalul 120 °C – 250 °C si reducerea benzii interzise directe a ZnO este de la 3,19 eV la 3,02 eV prin dopaj cu 10% rGO; din caracteristica rezistentei elementului sensibil in functie de timp, rezulta: rezistenta in aer este de 1530 kΩ cu scadere la 47; 8,7; 3,36, 3,3 kΩ, corespunzator concentratiilor de 1, 3, 5 si 10 ppm NO₂, rezultand corespunzator raspunsuri de 10, 30, 38 si 160 pentru timpi de raspuns de 6, 6, 5, 5 secunde; senzorul functioneaza la temperatura camerei.

Conditionarea semnalului generat de elementul sensibil ES al senzorului se realizeaza de catre un bloc electronic de conditionare, ce contine elementul sensibil ES al senzorului care este dispus in unul din bratele puntii Wheatstone si prezinta rezistenta $R=100$ kΩ pentru o concentratie a NO₂ de zero ppm; rezistentele rezistorilor dispusi in toate celelalte brate ale puntii, prezinta aceeasi valoare fixa si anume $R=100$ kΩ, indiferent de concentratia de NO₂; blocul electronic contine si o sursă de tensiune continua de excitație $U_1 = U_{ref}$ care este conectata pe una din diagonalele puntii; reducerea tensiunii continue de mod comun la zero volti se realizeaza prin divizarea tensiunii de excitație $U_1 = U_{ref}$ la jumătate, iar mijlocul $U_{ref}/2$ este conectat la potentialul de referinta; puntea se afla la echilibru pentru o concentratie a NO₂ de zero ppm, astfel incat tensiunea ce se masoara pe cealaltă diagonala a puntii este de $\Delta U_0 = 0V$; variatia concentratiei de NO₂ in intervalul de la zero ppm pana la 10 ppm, determina o variatie a tensiunii de pana la ΔU_0 ce este masurata pe cealaltă diagonala a puntii; variatia tensiunii ΔU_0 este amplificata de catre amplificatorul operational de instrumentatie (InAmp); semnalul U_2 generat de puntea Wheatstone prin intermediul amplificatorului operational de instrumentatie rezistor programabil (InAmp) este liniarizat prin utilizarea unui multiplicator analogic obtinandu-se in final la iesirea multiplicatorului analogic tensiunea U_3 deoarece fractiunea β din tensiunea U_2 este aplicata la intrarea Y1 a multiplicatorului analogic prin intermediul unui potentiometru P.

Avantajele inventiei sunt urmatoarele:

- Elementul sensibil ES are in componenta un material sensibil cu o metoda de obtinere scalabila industrial (metoda Hummer modificata, reducere termica la temperaturi joase), netoxic si care nu este scump, compus din 10% rGO/ZnO;
- Oxidul de grafena sintetizat prin metoda Hummer modificata este redus printr-un procedeu termic, intr-un interval scazut de temperatura $T = 120-250\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Realizare constructiva simpla;
- Pelucrarea electronica a semnalului furnizat de catre elementul sensibil se realizeaza cu un numar mic de componente electronice;
- Functionare la temperatura camerei, nu necesita introducerea unei rezistente de incalzire, deci nici consum suplimentar energetic si nici dispozitive suplimentare de incalzire care sa complice constructia senzorului.

In continuare se dau 4 exemple de realizare a inventiei in legatura cu Figurile 1,...,12 si Tabelele 1,...,3, care reprezinta:

Fig. 1. Grila electrod interdigitala, componenta a elementului sensibil ES, conform inventiei;

Fig. 2. Imagine element sensibil ES cu material sensibil depus pe grila de electrod interdigitala, conform inventiei;

Fig. 3. a, b, c, d. Spectre UV-Vis de absorbanta si reflectanta difuza ale materialului sensibil, conform exemplurilor 1, 3, 4;

Fig. 3. e. Variatia coeficientului de absorbtie functie de energia benzii interzise pentru materialul sensibil, conform exemplurilor 1, 3, 4;

Fig. 4. Spectrul RAMAN pentru ZnO (marcat cu rosu), 1% rGO/ZnO (marcat cu albastru) si 10%rGO/ZnO (marcat cu verde), conform exemplului 1, 3, 4;

Fig. 5. Variatia rezistentei electrice in functie de timpul de expunere in gaz conform exemplului 1;

Fig. 6. Spectrul UV- Vis pentru GO in solutie apoasa conform exemplului 2;

Fig. 7. Spectrul RAMAN pentru GO conform exemplului 2;

Fig. 8. Variatia rezistentei electrice cu timpul conform exemplului 2;

Fig. 9. Variatia rezistentei electrice cu timpul conform exemplului 3;

Fig. 10. Variatia rezistentei electrice cu timpul conform exemplului 4;

Fig. 11. Raspunsul elementelor sensibile cu concentratia de NO_2 conform exemplurilor 1, 3, 4;

Fig. 12. Schema electronica a blocului de conditionare a semnalului generat de elementul sensibil ES conform exemplului 4;

Tabel. 1. Parametrii spectrali pentru spectrul UV-Vis de absorbtie al ZnO conform exemplului 1;

Tabel. 2. Parametrii spectrali pentru spectrul UV-Vis de absorbtie al 1% rGO/ZnO conform exemplului 3;

Tabel. 3. Parametrii spectrali pentru spectrul de absorbtie UV-Vis al 10% rGO/ZnO conform exemplului 4.

Senzor rezistiv pentru detectia NO_2 pe baza de nanocompozit rGO/ZnO, conform inventiei este alcatuit dintr-un element sensibil ES, ce contine un substrat dintr-o placa PCB (printed circuit board), cu dimensiunea de $3 \times 1\text{ cm}$, pe care se depune o grila interdigitala constituita din 10 perechi de piepteni cu latimea traseului de 500 micrometri realizati prin tehnica fotolitografica, din pasta de Ag, peste care se depune materialul sensibil cu o arie activa de $1,50\text{ cm}^2$. De asemenea, senzorul,

conform inventiei contine si un bloc electronic de conditionare a semnalului generat de elementul sensibil ES al senzorului.

Materialul sensibil pentru detectia NO_2 s-a ales avand in vedere considerentele:

- Oxidul de grafena datorita structurii compuse din monostraturi de atomi de carbon in dimensiune 2D (bidimensionale), cu hibridizare sp^2 aromatica a atomilor de carbon, confera excelente proprietati fizico-chimice determinate de prezenta gruparilor functionale oxigenate precum: mobilitate sarcini $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, conductivitate termica $3000\text{-}5000 \text{ W/mK}$ la temperatura camerei, suprafata specifica mare $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, densitate mare de sarcini 10^{13} cm^{-2} , buna transparenta optica de 97%, o buna rezistenta mecanica cu un modul Young de $1,0 \text{ TPa}$ si o conductivitate electrica mare de 7200 S/m , [11-16]. Grafena are un caracter de semimetal si se poate estima zero eV banda interzisa [16].

Utilizarea unui compozit pe baza de oxid semiconductor majoritar, in acest caz ZnO si oxid de grafena redusa, imbunatateste functionarea senzorilor de gaze, prin faptul ca: (1) acest material compozit prezinta o suprafata specifica mare; (2) grupele functionale oxigenate din oxidul de grafena actioneaza in favoarea adsorbției gazului – constituind centrii activi de adsorbție/desorbție a gazelor de pe suprafata activa a materialului sensibil [17]; (3) de asemenea interactia intre structura aromatica a rGO si structura cristalina a ZnO favorizeaza transportul de electroni in masa materialului sensibil, imbunatatind conductivitatea electrica si promovand astfel procesul de detectie al gazului [16].

Gruparile functionale oxigenate existente in numar mare in oxidul de grafena, determina o crestere a rezistivitatii electrice a materialului sensibil, reducerea acestora prin diferite metode conduce la cresterea conductivitatii electrice a materialului sensibil. Raportul optim de grupari functionale oxigenate respectiv, carboxil, carbonil, hidroxil si epoxi din oxidul de grafena redus, asigura o buna interactie interfaciala si contact electric intre stratul grafenic si oxidul metalic semiconductor. Pentru asigurarea raportului optim de grupari functionale ce determina raportul optim conductivitate electrica/densitate de centrii activi de adsorbție-desorbție, a fost aleasa metoda termica de reducere la temperaturi joase $120\text{-}250^\circ\text{C}$, avand avantajul de a mentine un numar optim de centrii activi-grupari functionale si a nu impurifica materialul sensibil ca in cazul reducerilor chimice, dar si avantajul de a prezenta o conductivitate electrica optima necesara unui material sensibil utilizat in obtinerea de senzori rezistivi.

In continuare se dau 4 exemple de realizare a inventiei in care diferenta consta in compozitia materialului sensibil.

Exemplul 1- Pe suprafata grilei de electrod interdigitale s-a depus un material sensibil constituit din nanoparticule de ZnO, prin metoda dipping in concentratie de 1 mg/ml , urmat de uscare in etuva la 105°C . Oxidul de zinc ZnO este un semiconductor de tip-n cu structura cristalina tip wurtzite, prezinta o banda interzisa de $3,37\text{eV}$ la temperatura camerei si o banda directa interzisa de $3,44 \text{ eV}$ [18].

Pentru caracterizarea structurala sunt utilizate urmatoarele tehnici: spectroscopie UV-Vis si Raman. Analiza spectroscopica UV-Vis se realizeaza pe pulberea de ZnO pentru determinarea energiei benzii interzise (E_g), caracteristica importanta in functionarea senzorilor cu materiale sensibile obtinute din oxizi semiconductori si compozitele acestora, astfel, Fig. 3 a-d prezinta spectrele UV-Vis de absorbanta si reflectanta difuza si Fig. 3e prezinta graficul asociat coeficientului de absorbtie functie

de energia benzii interzise, marcat cu albastru. Tabel 1 prezinta parametrii spectrali UV Vis de absorbtie ai ZnO pulbere.

Tabel. 1. Parametrii spectrali pentru spectrul UV-Vis de absorbtie al ZnO pulbere

Material sensibil	Spectru UV-Vis –reprezentat grafic in fig.3, a)	$I_{abs(300nm)}$ [ua]*	$I_{abs(400nm)}$ [ua]	$I_{abs(660nm)}$ [ua]	Banda interzisa [eV]
ZnO	Marcat cu albastru	1,050	0,109	0,049	3,19

*unitati arbitrare

In fig. 4 se prezinta spectrul Raman pentru ZnO pulbere inregistrat cu culoarea rosie, cu urmatoarele maxime spectrale raportate la valorile teoretice caracteristice ZnO de tip wurtzite: 94,16 nm /ZnO E2(L) teoretic 101 nm, 210,15 nm /E2(2L) teoretic 204 nm; 327,75nm /3E(2H)-E(2L) teoretic 339 nm, 376,75 nm/ A1(TO) teoretic 360 nm; 429,14 nm/ E2(H) teoretic 437 nm, 1159 nm/ E2(2LO).

In Fig. 5 se prezinta variatia rezistentei electrice in functie de timpul de expunere in gaz, in scala semilogaritmica, pentru expunerea la concentratii de 1, 3, 5, 10 ppm NO₂, in care rezistenta in aer este de 29500 kΩ si scade cu concentratia de NO₂ la valori de 144; 99; 10; 7 kΩ, corespunzator concentratiilor de 1, 3, 5 si 10 ppm NO₂, dupa 3600 secunde timp de expunere in gaz, timpii de raspuns sunt: 2, 7, 10, 10 secunde corespunzatori pentru concentratiile de 1, 3, 5, 10 ppm NO₂.

Exemplul 2 Pe suprafata grilei de electrod interdigitale se depune un material sensibil constituit din rGO, prin metoda dipping, in concentratie de 1 mg/ml. Oxidul de grafena redus, s-a obtinut din oxid de grafena tratat termic la temperatura joasa in interalul termic 120-250 °C. Oxidul de grafena s-a sintetizat prin metoda Hummer modificata astfel: grafitul se oxideaza in solutie de acid sulfuric H₂SO₄ concentrat si NaNO₃ (raport masic 1:1 raportat la grafit) si permanganat de potasiu KMnO₄ (raport masic 1:3 raportata la grafit), urmat de agitare magnetica timp de 3 ore, dupa care se adauga 100 ml apa oxigenata 3%, iar dupa 1 ora se adauga solutie de HCl 10%, urmat de filtrare si uscare la 60 °C.

Fig. 6 prezinta spectrul UV VIS pentru GO in solutie apoasa care evidentiaza un maxim de absorbtie caracteristic la 233 nm si un umar in jurul valorii de 300 nm. In literatura de specialitate se specifica ca maximum de absorbtie caracteristic al oxidului de grafena este prezent in jurul valorii de 230 nm care se datoreaza tranzitiilor electronice de tip $\pi-\pi^*$ din legaturile aromatice, in timp ce umarul se datoreaza tranzitiilor electronice de tip $n-\pi^*$ din legaturile cromofore (de tipul carboxil, carbonil, hidroxil si epoxi), legate de planele grafenice [19-23].

Fig. 7. Prezinta spectrul Raman caracteristic GO care cuprinde urmatoarele maxime spectrale: 1356,20 nm- banda D, 1600,17 nm banda G, 2735,31 nm banda 2D si raportul ID/IG=0.85.

Fig. 8 prezinta variatia rezistentei electrice cu timpul, in scala semilogaritmica expus la concentratii de 1, 5, 10 si 15 ppm NO₂, unde se obtin caracteristicile: rezistenta in aer este de 7700 kΩ care scade la 8; 79; 22; 14 kΩ, corespunzator pentru concentratiile 1, 5, 10 si 15 ppm NO₂, timpii de raspuns sunt: 3, 3, 1, 1 s. Senzorul prezinta o rezistenta mare in aer cu valori de tensiuni masurate cvasistabile.

Exemplul 3. Pe suprafata grilei de electrod interdigitale se depune un material sensibil constituit din ZnO aditivat cu 1%rGO, prin metoda dipping in concentratie de 1 mg/ml.

Spectrele UV-Vis de absorbanta si reflectanta difuza pentru materialul sensibil 1% rGO/ZnO sunt prezentate in Fig.3 a, b, c, d marcat cu verde. Parametrii spectrali pentru spectrul UV-Vis de absorbtie al 1% rGO/ZnO sunt prezentati in Tabel 2.

Tabel. 2. Parametrii spectrali pentru spectrul UV-Vis de absorbtie al 1% rGO/ZnO

Material sensibil	Spectru UV-Vis – reprezentat grafic in fig. 3. a)	$I_{abs(300nm)}$ [au]	$I_{abs(400nm)}$ [au]	$I_{abs(660nm)}$ [au]	Banda interzisa [eV]
1%rGO/ZnO	Marcat cu verde	1,102	0,240	0,260	3,14

*unitati arbitrare

Fig. 4 prezinta spectrul Raman pentru 1% rGO/ZnO desentata in culoarea albastra. Spectrul Raman pentru 1% rGO/ZnO prezinta urmatoarele maxime spectrale raportate la valorile teoretice caracteristic ZnO de tip wurttite: 94,30nm /ZnO E2(L) teoretic 101 nm, 211,03nm /E2(2L) teoretic 204 nm; 326,26 nm /3E(2H)-E(2L) teoretic 339 nm, 374,56 nm/ A1(TO) teoretic 360 nm; 433,49 nm/ E2(H) teoretic 437 nm, 1145,18 nm / E2(2LO). Spectrul Raman pentru 1% rGO/ZnO prezinta urmatoarele maxime spectrale caracteristice GO si materialelor derivate acestora: 1345,02 nm banda D, 1597,22 nm banda G, 2664,96 nm banda 2D si raportul ID/IG=0.95

Fig. 9. prezinta rezistenta senzorului cu material sensibil compozit 1% rGO/ZnO expus la concentratiile de 1,3,5 10 ppm NO₂, rezistenta in aer este de 2246 kΩ care scade la 53; 1,6; 0,8 si 0,5 kΩ dupa 3600 secunde expunee in gaz, iar timpii de raspuns sunt: 2, 1, 2, 1,5 secunde corespunzatori pentru 1, 3, 5, 10 ppm NO₂.

Exemplul 4 . Pe suprafata grilei de electrod interdigitale se depune un material sensibil constituit din ZnO aditivat cu 10% rGO prin metoda dipping, in concentratie de 1 mg/ml.

Spectrele UV-Vis de reflectanta difuza si absorbanta sunt prezentate in Fig.3 a, b, c, d, marcate cu rosu. Parametrii spectrali pentru spectrul UV-Vis de absorbtie al 10% rGO/ZnO sunt prezentati in Tabel 3.

Tabel. 3. Parametrii spectrali pentru spectrul UV-Vis de absorbtie al 10% rGO/ZnO

Material sensibil	Spectru UV-Vis –reprezentat grafic in fig. 3. a).	$I_{abs(300nm)}$ [au]	$I_{abs(400nm)}$ [au]	$I_{abs(660nm)}$ [au]	Banda interzisa [eV]
10%rGO/ZnO	Marcat cu rosu	0,808	0,398	0,636	3,02

*unitati arbitrare

Fig. 4 prezinta marcat cu culoarea verde spectrul Raman pentru 10% rGO/ZnO care prezinta urmatoarele maxime spectrale raportate la valorile teoretice caracteristice ZnO de tip wurttite: 94,30 nm /ZnO E2(L) teoretic 101 nm, 211,03 nm /E2(2L) teoretic 204 nm; 321,86 nm /3E(2H)-E(2L) teoretic 339 nm, 429,14 nm/ E2(H) teoretic 437 nm, 1159.19 nm / E2(2LO). Spectrul Raman pentru 10% rGO/ZnO prezentat marcat cu culoarea verde prezinta urmatoarele maxime spectrale caracteristice GO si materialelor derivate acestora: 1343,06 nm banda D, 1587,74 nm banda G, 2668,29 nm banda 2D si raportul ID/IG=0,88.

Fig 10. prezinta variatia rezistentei cu timpul de expunere in NO₂ la concentratiile de 1, 3, 5, 10 ppm NO₂, rezistenta in aer este de 1530 kΩ care scade in functie de concentratii la 47; 8,7; 3,36 si

3,3 k Ω dupa 3600 secunde expunere in gaz, iar timpii de raspuns sunt; 6, 6, 5, 5 secunde corespunzatori pentru 1, 3, 5, 10 ppm NO₂. Rezistenta scazuta in aer a materialului sensibil fata de celelalte materiale sensibile testate, faciliteaza conditionarea electronica a semnalului senzorialului cu ajutorul blocului electronic de conditionare a semnalului generat de elementul sensibil si prezinta cele mai ridicate sensibilitati de 10, 30, 38 si 160 functie de concentratiile de NO₂ 1, 3, 5, 10 ppm.

Fig.11. prezinta raspunsul elementelor sensibile conform exemplilor 1, 3 si 4. Conform Fig.11, senzorul cu material sensibil compozit 10% rGO/ZnO, prezinta cele mai mari valori ale raspunsului, de 10, 30, 38 si 160, in functie de concentratiile de NO₂ 1, 3, 5, 10 ppm.

In concluzie, elementul sensibil al senzorialului prezentat in exemplul 4, cuprinde materialul sensibil cu compozitia 10% rGO/ZnO, care prezinta caracteristici optime pentru aplicatii in senzori de gaze si prelucrari electronice de semnal.

Conditionarea electronica a semnalului de la elementul sensibil al senzorialului rezistiv pentru detectia NO₂ pe baza de nanocompozit rGO/ZnO, conform inventiei.

In Fig. 12 se prezinta schema electronica a blocului de conditionare a semnalului generat de elementul sensibil corespunzator exemplului 4, conform inventiei.

Rezistenta elementului sensibil ES a senzorialului, $R+\Delta R$, variaza de la mai puţin de 10 k Ω la cateva sute de k Ω , in functie de mediul fizic care trebuie masurat. Elementul sensibil ES al senzorialului este dispus in unul din bratele puntii Wheatstone si prezinta rezistenta $R=100$ k Ω pentru o concentratie a NO₂ de zero ppm. Rezistentele rezistorilor, dispusi in toate celelalte brate ale puntii, prezinta aceeaşi valoare fixa si anume R indiferent de concentratia de NO₂. O sursă de tensiune continua de excitatie $U_1 = U_{ref}$ este conectata pe una din diagonalele puntii. Pentru a realiza reducerea tensiunii continue de mod comun la zero volti, tensiunea de excitatie $U_1 = U_{ref}$ se divide la jumătate ca in Fig. 12, iar mijlocul $U_{ref}/2$ este conectat la potentialul de referinta. Daca concentratia de NO₂ este de zero ppm, elementul sensibil ES prezinta rezistenta R . Puntea se afla in acest caz la echilibru, astfel incat tensiunea ce se masoara pe cealalta diagonala a puntii este de $\Delta U_0 = 0V$. Variatia concentratiei de NO₂ in intervalul de la zero ppm pana la 10 ppm, determina o variatie a tensiunii de pana la ΔU_0 ce poate fi masurata pe cealalta diagonala a puntii. Variatia de pana la ΔU_0 a tensiunii este data de relatia:

$$\Delta U_0 = \frac{U_1}{2} \left[\frac{\frac{\Delta R}{2}}{R + \frac{\Delta R}{2}} \right] \quad (1)$$

Variatia tensiunii ΔU_0 este amplificata de catre amplificatorul operational de instrumentatie (InAmp), de tip resistor programabil, Fig. 12. Amplificarea A realizata, depinde de valoarea rezistorului de programare R_g , iar la iesirea amplificatorului operational de instrumentatie (InAmp) se obtine tensiunea U_2 :

$$U_2 = \frac{U_1}{2} \left[\frac{\frac{\Delta R}{2}}{R + \frac{\Delta R}{2}} \right] A = K \left[\frac{\frac{\Delta R}{2}}{R + \frac{\Delta R}{2}} \right] \quad (2)$$

unde $K = \frac{U_1}{2} A$ este o constanta.

Semnalul generat de puntea Wheatstone prin intermediul amplificatorului operational de instrumentatie (InAmp), U_2 , este liniarizat prin utilizarea unui multiplicator analogic AD 534, in conexiune ca in Fig.12, obtinandu-se in final la iesirea multiplicator analogic tensiunea U_3 :

$$U3 = W = \frac{U2}{1 - \frac{\beta U2}{SF}} \quad (3)$$

Fractiunea β din tensiunea $U2$ este aplicata la intrarea $Y1$ a multiplicatorului analogic prin intermediul unui potentiometru P , Fig. 12.

In comparatie cu senzorii de gaz cunoscuti, senzorul conform inventiei nu necesita incalzitor pentru elementul sensibil, functionand la temperatura camerei.

Bibliografie

- [1]. Petr Kubersky, Tomas Syrovy, Ales Hamacek, Stanislav Nespurek, Lucie Syrova, "Fully printed electrochemical NO₂ sensor" *Procedia Engineering* **87**, **2014**, 1043 – 1046.
- [2]. P. Kuberský, A. Hamáček, S. Nešpůrek, R. Soukup, R. Vik, "Amperometric NO₂ Sensor Based on Solid Polymer Electrolyte for Screen Printing Technology", *Proceedings IMCS*, **2012**, – The 14th International Meeting on Chemical Sensors, 1680-1683.
- [3]. Jie Zou, Yangong Zheng, Junliang Li, Zhongliang Zhan, Jiawen Jian, "Potentiometric NO₂ Sensors Based on Thin Stabilized Zirconia Electrolytes and Asymmetric (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO₃ Electrodes", *Sensors*, **2015**, *15*, 17558-17571.
- [4]. Rajesh Kumar, O. Al-Dossary, Girish Kumar, Ahmad Umar, "Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review", *Nano-Micro Lett.*, **2015**, Volume 7, Issue 2, pp 97–120,
- [5]. Mingzhi Jiao, Nguyen Van Duy, Do Dang Trung, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Klas Hjort, Hugo Nguyen, "Comparison of NO₂ Gas-Sensing Properties of Three Different ZnO Nanostructures Synthesized by On-Chip Low-Temperature Hydrothermal Growth", *Journal of Electronic Materials*, **2017**, Vol. 47, no 1, p. 785-793.
- [6]. G.D. Khuspe, R.D. Sakhare, Sachin Navale, Vikas Patil, "Nanostructured SnO₂ thin films for NO₂ gas sensing applications", *Ceramics International*, **39**(8): **2013**, 8673-8679.
- [7]. Philipp Elmlinger, Martin Schreivogel, Simon Weida, Michael Kneissl, "A Miniaturized UV-LED Based Optical Gas Sensor Utilizing Silica Waveguides for the Measurement of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide", *Proceedings EUROSENSORS*, **2017**, *1*, 556.
- [8]. Marc Debliquy, Driss Lahem, Antonio Bueno-Martinez, Christophe Caucheteur, Marcel Bouvet, Isaline Recloux, Jean-Pierre Raskin, Marie-Georges Olivier, "Optical Fibre NO₂ Sensor Based on Lutetium Bisphthalocyanine in a Mesoporous Silica Matrix", *Sensors*, **2018**, *18*, 740.
- [9]. Adnan Mujahid, Franz L. Dickert, "Surface Acoustic Wave (SAW) for Chemical Sensing Applications of Recognition Layers", *Sensors*, **2017**, *17*, 2716.
- [10]. Shahrzad Arabshahi, Massoud Dousti, Hassan Feshki Farahani, "Simulation Of Surface Acoustic Wave NO₂ Gas Sensor Based On ZnO / XY LiNbO₃ Structure", *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, Vol. 2, Issue 5, **2012**, pp.2120-2123.
- [11]. Yingda Jiang, Sha Yang, Shuang Li, Wei Liu, Yonghao Zhao, "Highly Sensitive CO Gas Sensor from Defective Graphene: Role of van der Waals Interactions", *Journal of Nanomaterials*, Volume **2015**, Article ID 504103, 7 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/504103>.
- [12]. Qingqing Ke, John Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes. A review", *J Materiomics* **2**, 2016, 37-54.
- [13]. Patchanee Chammingkwan, Katsuhiko Matsushita, Toshiaki Taniike and Minoru Terano, "Enhancement in Mechanical and Electrical Properties of Polypropylene Using Graphene Oxide Grafted with End-Functionalized Polypropylene", *Materials*, **2016**, *9*, 240; doi:10.3390/ma9040240.
- [14]. Fei Zhao, Yang Zhao, Nan Chen and Liangti Qu, "Stimuli-deformable graphene materials: from nanosheet to macroscopic assembly", *Materials Today*, vol.19, no. 3, **2016**, 146-156.
- [15]. Zhong-Shuai Wu, Guangmin Zhou, Li-Chang Yin, Wencai Ren, Feng Li, Hui-Ming Cheng, "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage", *Nano Energy*, **1**, **2012**, 107-131.
- [16]. Seba S. Varghese, Sunil Lonkar, K.K. Singh, Sundaram Swaminathan, Ahmed Abdala, "Recent advances in graphene based gas sensors", *Sensors and Actuators, B*, **218**, **2015**, 160-183.

- [17]. You Rim Choi, Young-Gui Yoon, Kyoung Soon Choi, Jong Hun Kang, Young-Seok Shim, Yeon Hoo Kim, Hye Jung Chang, Jong-Heun Lee, Chong Rae Park, Soo Young Kim, Ho Won Jang. "Role of oxygen functional groups in graphene oxide for reversible room-temperature NO₂ sensing". *Carbon* Volume 91, September 2015, Pages 178-187.
- [18]. Anderson Janotti, Chris G Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Rep. Prog. Phys.*, 72, 2009, 126501 (29pp), doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501
- [19]. Leila Shahriary, Anjali A. Athawale. "Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach", *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, Vol. 02, No. 01, January 2014, 58-63.
- [20]. Qi Lai, Shifu Zhu, Xueping Luo, Min Zou, and Shuanghua Huang, "Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides", *AIP ADVANCES* 2, 2012, 032146.
- [21]. Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*", 3 (2), 2008, 101-105.
- [22]. F. T. Thema, M. J. Moloto, E. D. Dikio, N. N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza and M. Khenfouch, "Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide *Journal of Chemistry*" Volume 2013, Article ID:150536, 6 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/150536>
- [23]. Priyank V. Kumar, Neelkanth M. Bardhan, Sefaattin Tongay, Junqiao Wu, Angela M. Belcher and Jeffrey C. Grossman, "Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation" DOI: 10.1038/NCHEM.1820, *NATURE CHEMISTRY ADVANCE ONLINE PUBLICATION*, www.nature.com/naturechemistry.

Revendicari

1. Senzor rezistiv pentru detectia NO_2 pe baza de nanocompozit rGO/ZnO conform inventiei este alcatuit dintr-un element sensibil ES, ce contine un substrat realizat dintr-o placa PCB (printed circuit board), cu dimensiunea de 3×1 cm, pe care se depune o grila interdigitala constituita din niste perechi de piepteni cu latimea traseului de 500 micrometri, realizati prin tehnica fotolitografica din pasta de Ag, peste care se depune materialul sensibil cu o arie activa de $1,50 \text{ cm}^2$, caracterizat prin aceea ca: compozitia materialului sensibil este constituita din ZnO aditivat cu 10% oxid de grafena redusa; reducerea oxidului de grafena s-a realizat prin tratament termic la o temperatura joasa in intervalul $120 \text{ }^\circ\text{C} - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ si reducerea benzii interzise directe a ZnO este de la 3,19 eV la 3,02 eV prin dopaj cu 10% rGO; din caracteristica rezistentei elementului sensibil in functie de timp, rezulta: rezistenta in aer este de $1530 \text{ k}\Omega$ cu scadere la 47; 8,7; 3,36 ; $3,3 \text{ k}\Omega$, corespunzator concentratiilor de 1, 3, 5 si 10 ppm NO_2 , rezultand raspunsuri de 10, 30, 38 si 160, cu timpi de raspuns de 6, 6, 5, 5 secunde; senzorul functioneaza la temperatura camerei, conditionarea semnalului generat de elementul sensibil ES al senzorului se realizeaza de catre un bloc electronic de conditionare.
2. Senzor rezistiv pentru detectia NO_2 pe baza de nanocompozit rGO/ZnO, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca blocul electronic de conditionare a semnalului generat de elementul sensibil ES al senzorului, contine elementul sensibil ES al senzorului care este dispus in unul din bratele puntii Wheatstone si prezinta rezistenta $R=100 \text{ k}\Omega$, pentru o concentratie a NO_2 de zero ppm; rezistentele rezistorilor dispusi in toate celelalte brate ale puntii, prezinta aceeasi valoare fixa si anume R, indiferent de concentratia de NO_2 ; mai contine o sursa de tensiune continua de excitatie $U_1 = U_{ref}$ care este conectata pe una din diagonalele puntii; reducerea tensiunii continue de mod comun la zero volti, se realizeaza prin divizarea tensiunii de excitatie $U_1 = U_{ref}$ la jumatate, iar mijlocul $U_{ref}/2$ este conectat la potentialul de referinta; puntea se afla la echilibru pentru o concentratie a NO_2 de zero ppm, astfel incat tensiunea ce se masoara pe cealalta diagonala a puntii este de $\Delta U_0 = 0\text{V}$; variatia concentratiei de NO_2 in intervalul de la zero ppm pana la 10 ppm, determina o variatie a tensiunii de pana la ΔU_0 ce este masurata pe cealalta diagonala a puntii; variatia tensiunii ΔU_0 este amplificata de catre amplificatorul operational de instrumentatie rezistor programabil (InAmp); semnalul U_2 generat de puntea Wheatstone prin intermediul amplificatorului operational de instrumentatie (InAmp) este liniarizat prin utilizarea unui multiplicator analogic obtinandu-se in final la iesirea multiplicatorului analogic tensiunea U_3 ; fractiunea β din tensiunea U_2 este aplicata la intrarea Y_1 a multiplicatorului analogic prin intermediul unui potentiometru P.

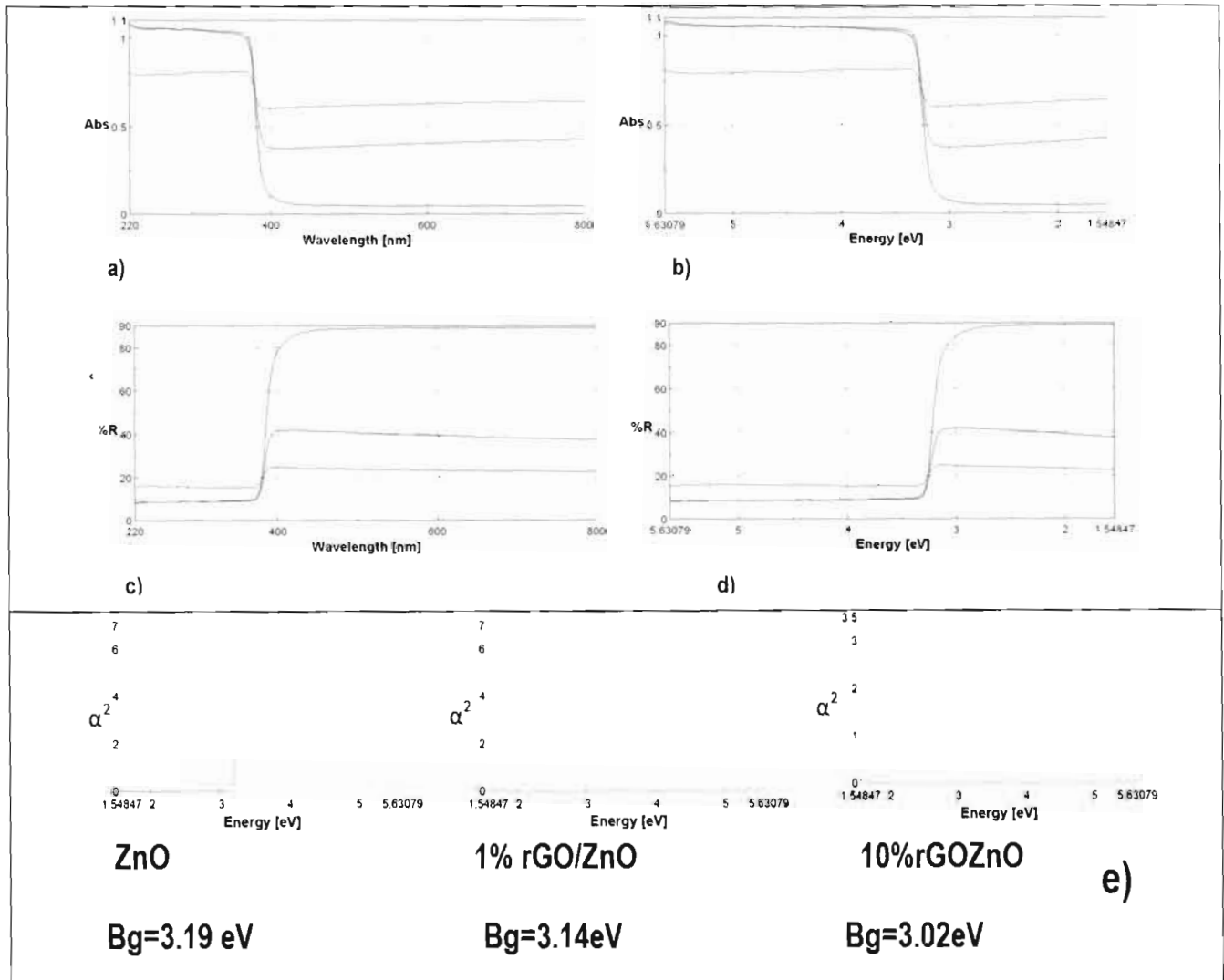
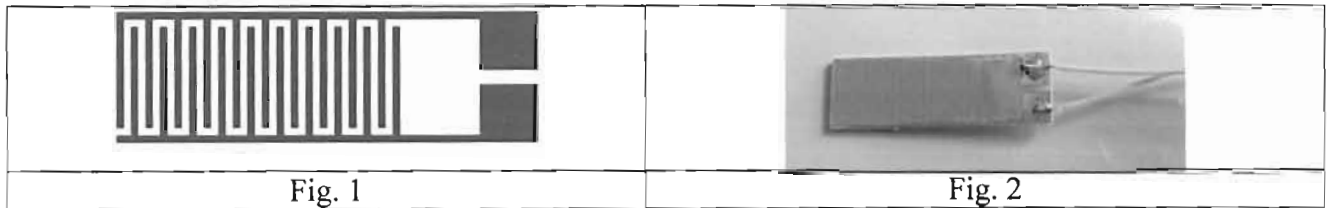


Fig. 3. (a, b, c, d, e): Spectrele UV-Vis de absorbanta obtinute din conversia spectrului UV-Vis de reflectanta difuza obtinut prin masurarea pulberilor de ZnO (albastru) si calculate, compozit 1%RGO/ZnO (Verde) si 10% RGO/ZnO (rosu); a) stanga reprezentare Intensitate I [ua] vs lungimea de unda [nm] si b) dreapta Intensitate I [ua] vs energie [eV], conform exemplilor 1, 3, 4; Fig. 3. (a, b, c, d, e): Spectrele UV-Vis de reflectanta difuza obtinute prin masurarea a pulberiiilor de ZnO (albastru) si calculate, si compozite 1%RGO/ZnO (verde), 10% RGO/ZnO (rosu); c) stanga reprezentare Intensitate I [ua] vs lungimea de unda [nm] si d) dreapta Intensitate I [ua] vs energie [eV]; e) Largimea benzii interzise calculata din spectrul de absorbanta UV-Vis, cu graficul asociat de tranzitie directa α^2 vs. $\sqrt{h\nu - E_g}$, unde α -coeficient de extinctie [1/cm], conform exemplilor 1, 3, 4.

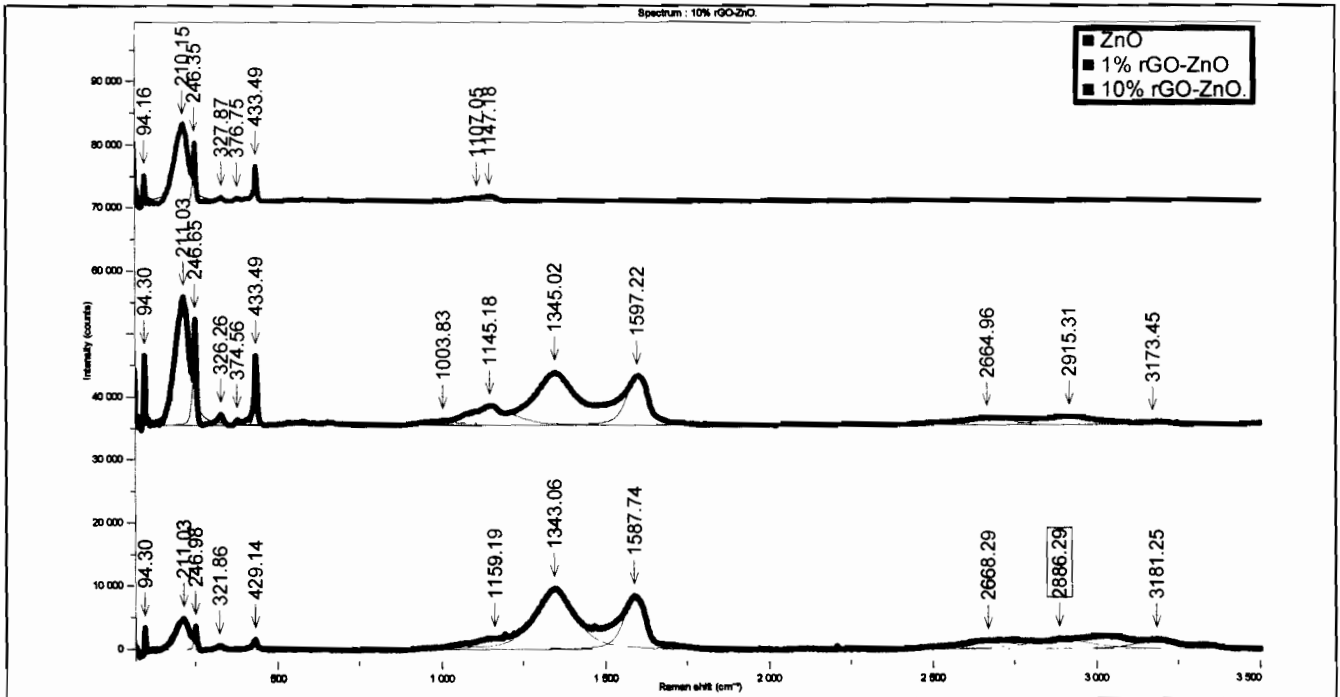


Fig. 4. Spectrul RAMAN pentru ZnO (rosu), 1% rGO/ZnO (albastru) si 10% rGO/ZnO (verde) conform exemplilor 1, 3, 4.

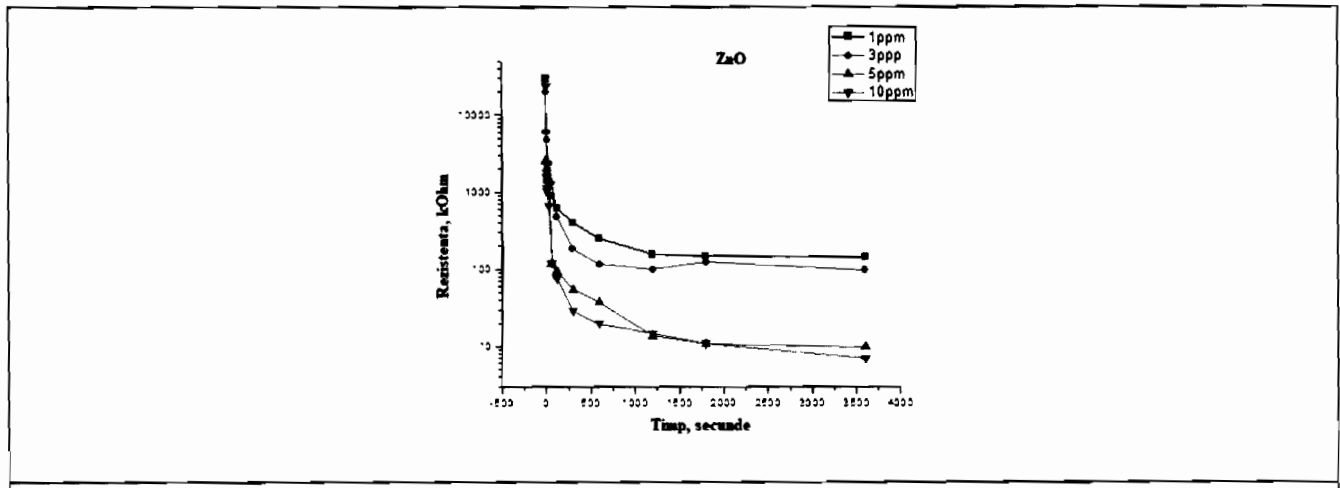


Fig. 5

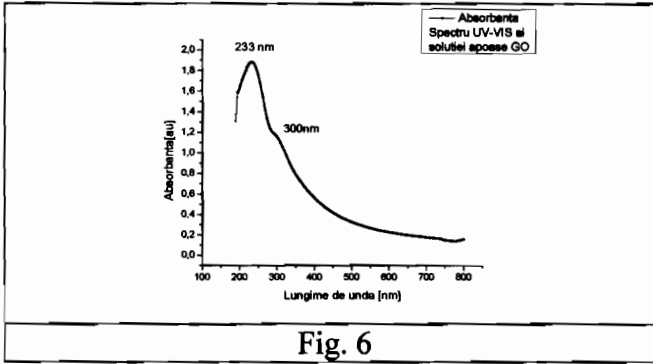


Fig. 6

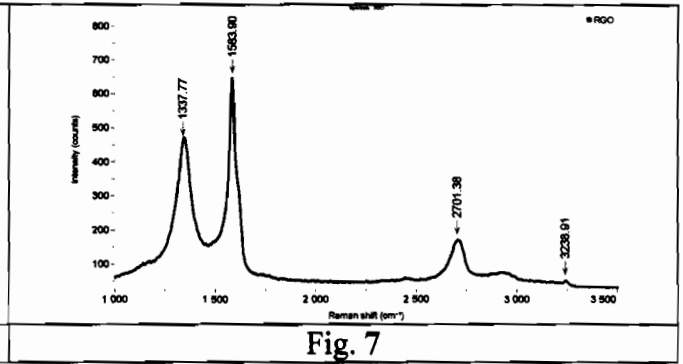


Fig. 7

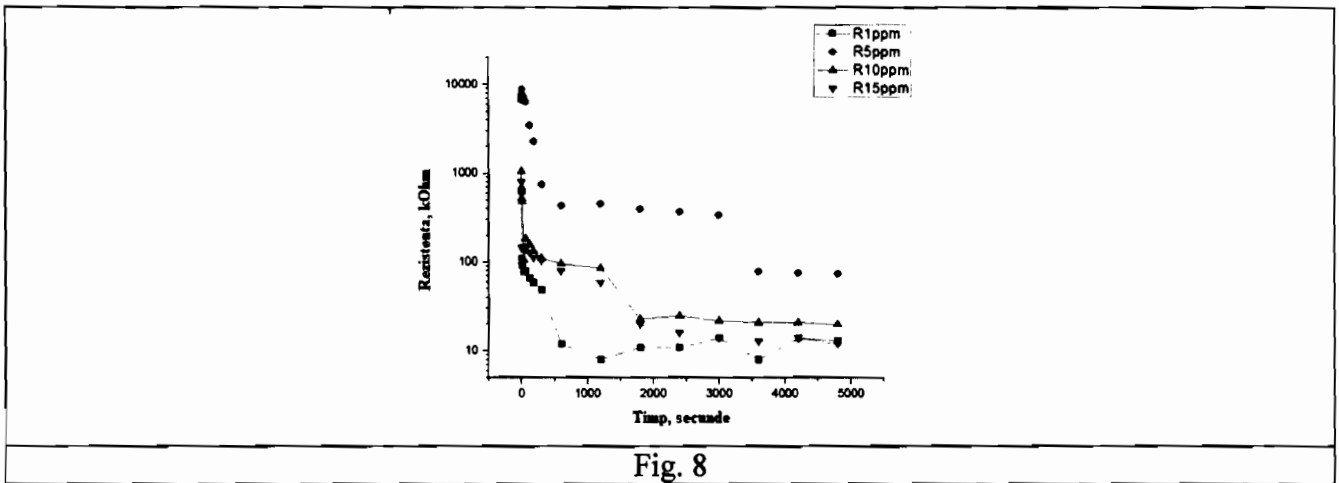


Fig. 8

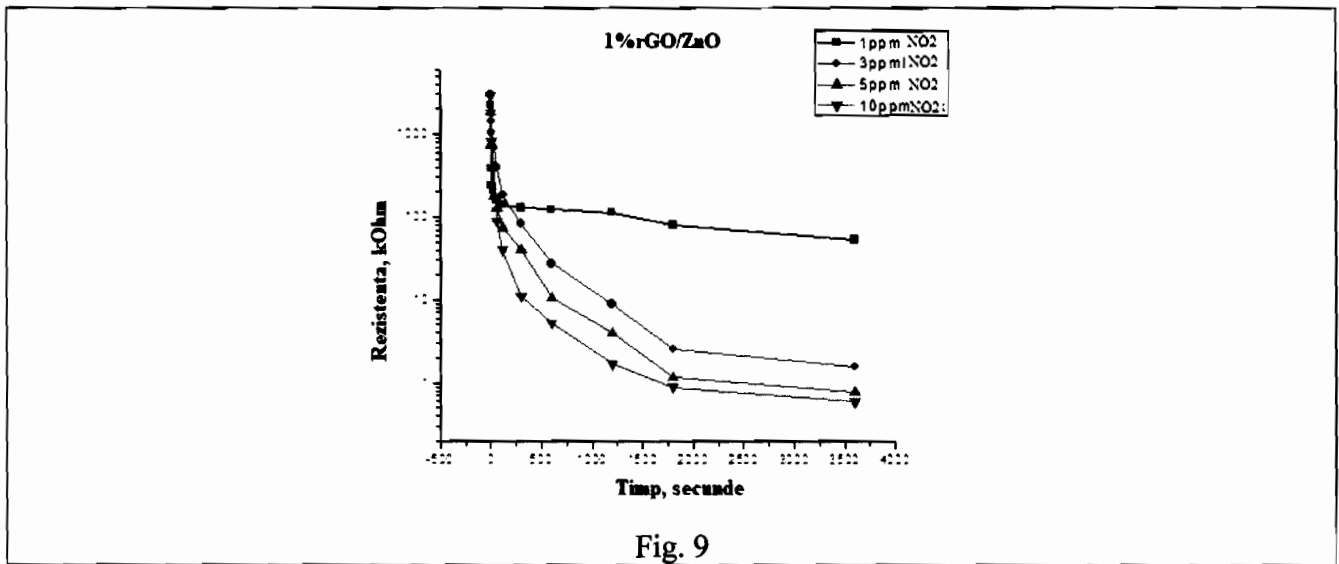


Fig. 9

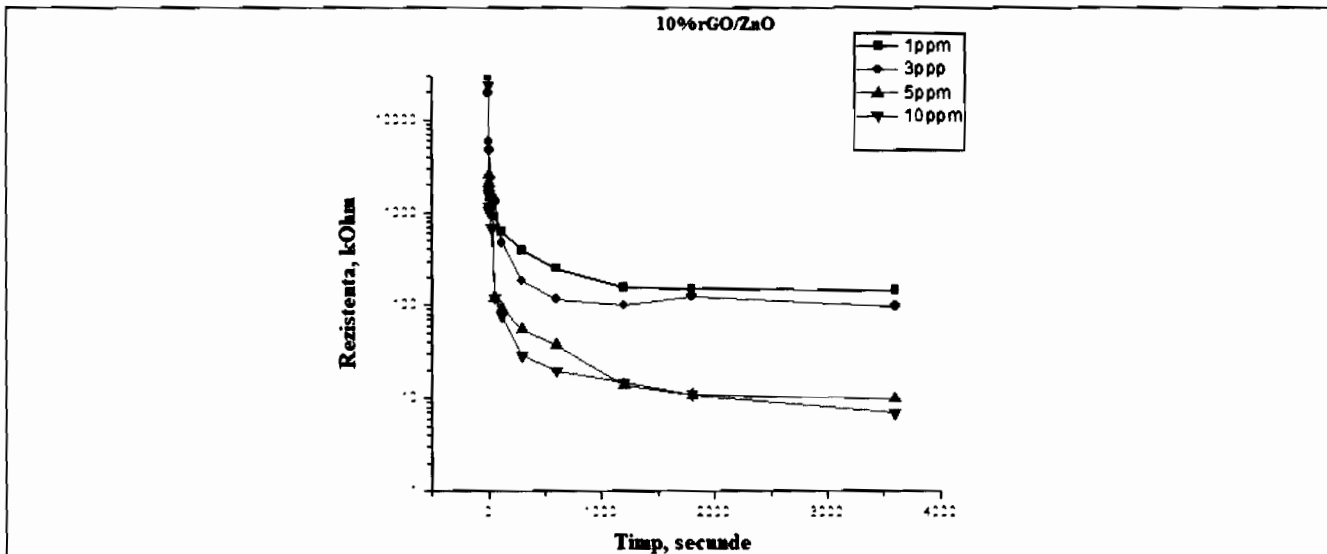


Fig. 10

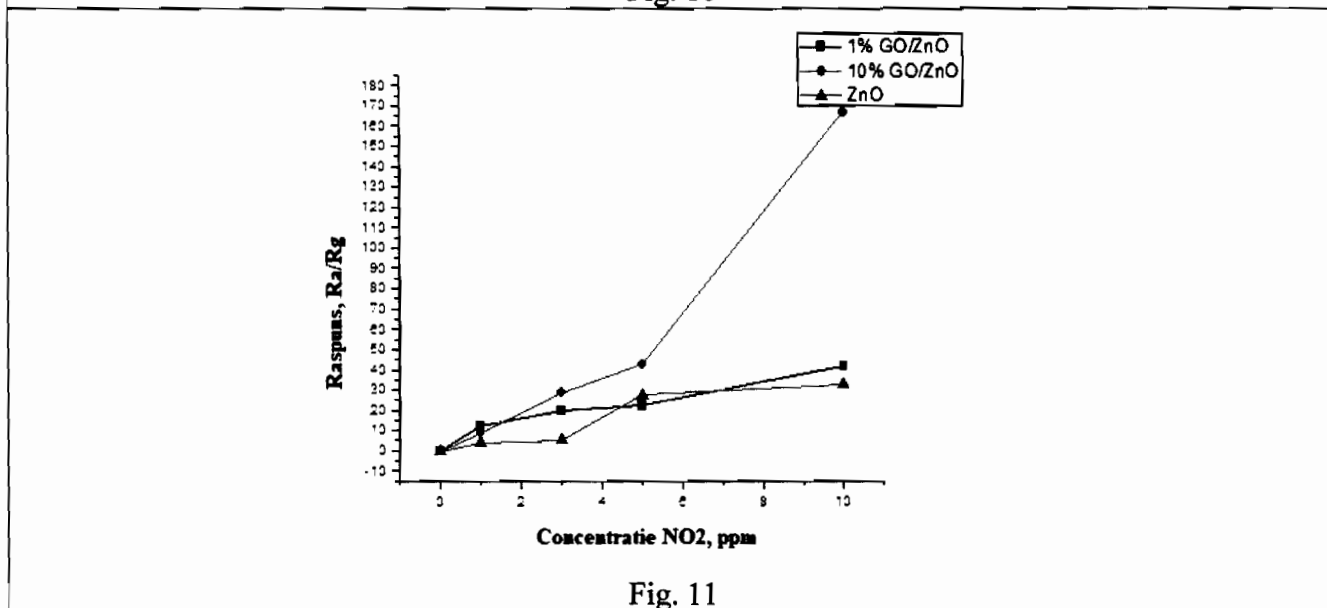


Fig. 11

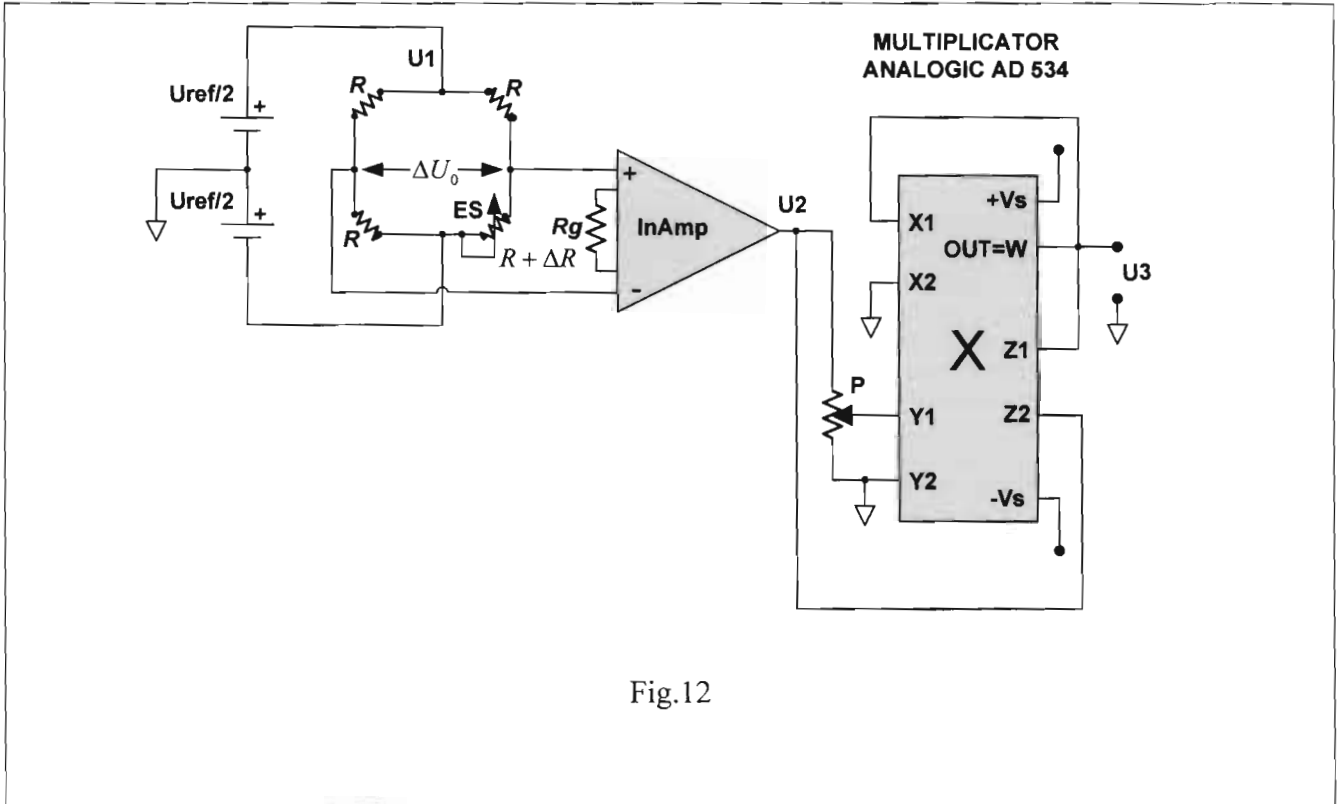


Fig.12