



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00654**

(22) Data de depozit: **05/09/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

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

(72) Inventatori:
• **ȘERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,**
STR.LIVIU REBREANU, NR.32 A, 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,**
ȘOSEAUA BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72
D, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• **AVRAMESCU VIOREL MARIAN,**
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **VARACHIU NICOLAE,**
STR.DR.JOSEPH LISTER NR.10, ET.2,
AP.3, 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

(54) **SENZOR DE ETANOL**

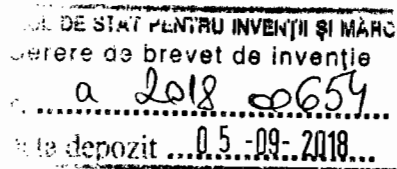
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor chemirezistiv de etanol. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza nanohornurilor de carbon oxidate prin oxidarea cu acid azotic, respectiv cu apă oxigenată la 100°C, amestecarea cu o soluție aposă formată din 10% poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu) în apă deionizată și nanopulbere de SnO₂, ultrasunarea soluției timp de 24 h, după care soluția

ternară se depune prin electrofilare pe un substrat de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați, rezultând un senzor chemirezistiv cu răspuns rapid la variații ale concentrației de etanol, la temperatura camerei.

Revendicări: 17
Figuri: 3





38

Senzor chemirezistiv de etanol folosind straturi senzitive nanocompozite ZnO/nanohornuri carbonice oxidate

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 chemirezistivi reprezintă una dintre opțiunile tehnice cele mai utilizate pentru detecția și monitorizarea etanolului [5]. Astfel, diferiți oxizi de metale semiconductoare sau combinații ale acestora au fost testate ca straturi senzitive în detecția și monitorizarea concentrației etanolului. Printre acestea se pot menționa CuO [6-8], ZnO – CuO[9], ZnO [10-12], ZnO – Pd[13], ZnO-Au [14], ZnO-Mo₂O₃ [15], NiO-In₂O₃ [16], SnO₂ [17-19].

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 chemirezistiv 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 **US4,592,967 A** cu titlul "Gas sensor of mixed oxides" (Koji Komatsu, Sai Sakai) se referă la designul unui senzor chemirezistiv 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, depuse pe porțiuni distincte ale aceluiași substrat de siliciu utilizând o tehnologie VLSI, împreună cu filme subțiri Al₂O₃ și SnO₂. Un inconvenient important îl reprezintă temperatura ridicată de operare, un dezavantaj relativ frecvent al detecției cu senzori chemirezistivi utilizând oxizi metalicisemiconductori.

Nanohornurile carbonice, sintetizate uzual prin ablația laser a grafitului, fără catalizator, sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon. Totuși, există o diferență structurală 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 [20].

Nanohornurile carbonice pot fi oxidate în aer [21], prin tratare cu acizi [22] sau apă oxigenată [23], 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 anticancerogene [24].

Cererea de brevet de invenție **EP 1364704 A1** cu titlul "Carbon nanohorn adsorbent and process for producing the same" (Sumio Iijima, Katsumi Kaneko, Daisuke Kasuya, Fumio Kokai, Katsuyuki Murata, Kunimitsu Takahashi, Masako Yudasaka) se referă la obținerea unor nanohornuri carbonice oxidate, cu pori de diametre regulate, utilizați ca adsorbanți de gaze.

Pe de altă parte, este cunoscut faptul că polielectroliții, datorită interacțiilor electrostatice puternice, pot modifica proprietățile senzitive ale oxizilor semiconductori de metale [25].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive de nanofibre, sensibile la variația valorii concentrației de etanol, la temperatura camerei.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de etanol, sunt nanocompozite constituite din SnO₂- poli(acrilamidă-co- clorură de dialildimetilamoniu) (Fig.1) /- nanohornuri carbonice oxidate.

Sinteza nanohornurilor oxidate se realizează prin două metode diferite, utilizând oxidarea cu acid azotic și respectiv oxidarea cu apă oxigenată la 100°C.

Utilizarea sincronă a poli(acrilamidă-co- clorură de dialildimetilamoniu), nanohornurilor carbonice oxidate alături de SnO₂, depuse prin electrofilare, pe un substrat flexibil, conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- straturile electrofilate de nanofibre au un raport mare suprafață specifică /volum, și o dimensiune a porilor controlată prin procesul electrofilării;
- detecția la temperatură camerei,
- răspunsul rapid al sensorului la variații ale concentrației de etanol;
- flexibilitate;
- rezistență la șoc, greutate redusă;

Substratul dielectric poate fi polietilentereftalat (PET), Kapton, policarbonat (Lexan) și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.

Electrozii se depun 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.2) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig.3).

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

Exemplul 1

A. Obținerea stratului senzitiv

- 1) 10 mL (densitatea 1g/mL) soluție apoasă 10 % de poli(acrilamidă-co- clorură de dialildimetilamoniu) se adaugă în 100 mL apă deionizată la 298 K.
- 2) Oxidarea nanohornurilor carbonice cu H_2O_2 la $100^\circ C$, cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă.
- 3) 1g de SnO_2 (nanopulbere) și 10 mg nanohornuri carbonice oxidate, obținute conform procedurii descrise la itemul 2, se adaugă soluției preparate la itemul 1 și se supune ultrasonării timp de 24 ore.

B. Obținerea senzorului chemorezistiv

- 1) Soluția obținută se supune electrofilării, utilizând drept colectori substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau cel cu electrozi interdigitati.
- 2) Stratul senzitiv obținut din nanofibre de SnO_2 - poli(acrilamidă-co- clorură de dialildimetilamoniu)-nanohornuri carbonice oxidate cu H_2O_2 la $100^\circ C$, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la $60^\circ C$, timp de 60 minute.

Exemplul 2

A. Obținerea stratului senzitiv

- 1) 20 mL (densitatea 1g/mL) soluție apoasă 10% de poli(acrilamidă-co- clorură de dialildimetilamoniu) se adaugă în 200 mL apă deionizată la 298 K.
- 2) Oxidarea nanohornurilor carbonice cu acid azotic, cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă.
- 3) 2g de SnO_2 (nanopulbere) și 20 mg nanohornuri carbonice oxidate obținute conform procedurii descrise la punctul 2 se adaugă soluției preparate la punctul 1 și se supune ultrasonării timp de 24 ore.

B. Obținerea senzorului chemorezistiv

1) Depunerea compoziției obținute se realizează prin metoda "drop- casting" pe substratul de Kapton cu electrozi interdigitati

2) Stratul senzitiv obținut din nanofibre de SnO_2 -poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu)-nanohornuri carbonice oxidate cu acid azotic, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 70°C , timp de 70 minute.



Revendicări:

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare SnO_2 /poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu)/ nanohornuri carbonice oxidate **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple cu apă oxigenată la 100°C.
2. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare SnO_2 /poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu)/ nanohornuri carbonice oxidate **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic.
3. Compoziția ternară obținută în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,1 și 0,5% și este echimasică în SnO_2 și poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu).
4. Compoziția ternară obținută în condițiile revendicării 2 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,1 și 0,5% și este echimasică în SnO_2 și poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu).
5. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din polietilentereftalat (PET), Kapton, PEN, PEEK, policarbonat (Lexan) și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
6. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică, sau evaporare.
7. Electrozii utilizați **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 electrofilare, pe substratul de policarbonat 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 electrofilare pe substratul de policarbonat cu electrozi interdigați.
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 Kapton 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 Kapton cu electrozi interdigitați.

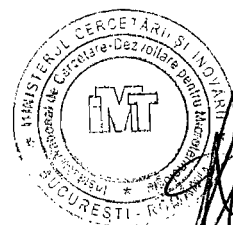
13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare, pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari.

14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de policarbonat de 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 Kapton 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 Kapton 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, la temperatura camerei.



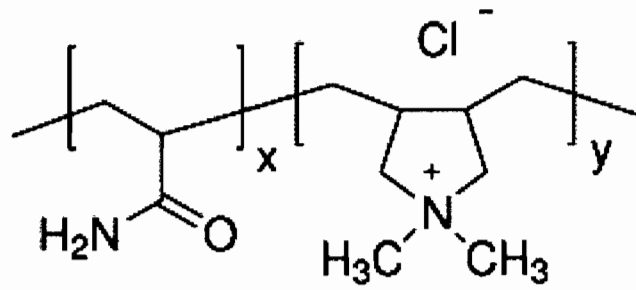


Fig.1 - Formula structurală Poli(acrilamida-co-clorură de dialildimetilamoniu)

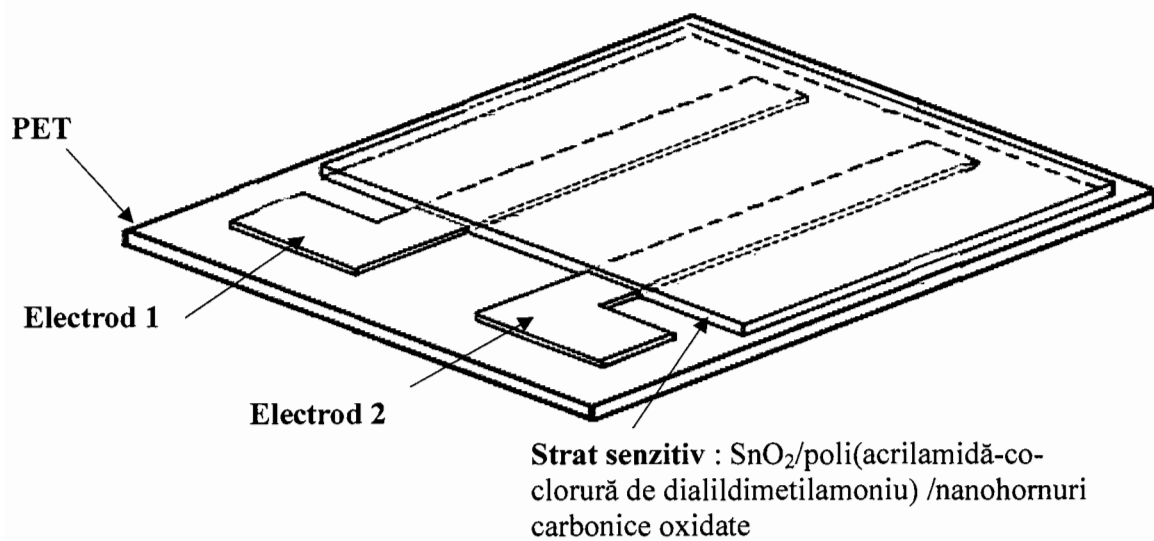


Fig.2 - Structura senzorului cu electrozi liniari

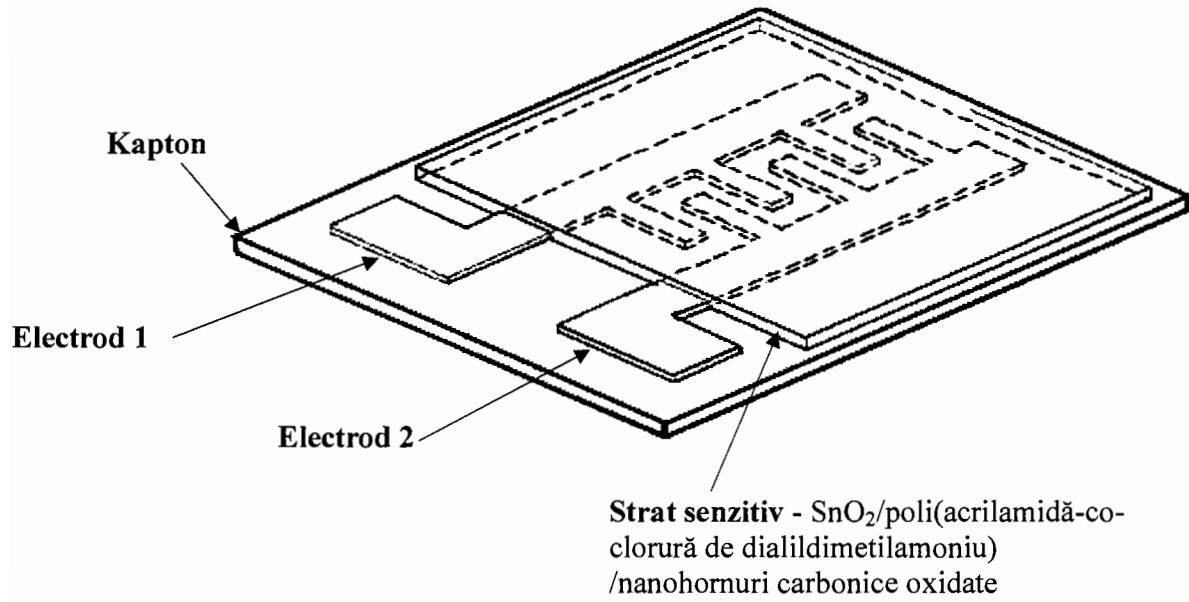


Fig.3 - Structura senzorului cu electrozi interdigitați