



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00873

(22) Data de depozit: 06/11/2018

(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:
• COBIANU CORNEL,
ȘOS.BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72A,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• 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;
• DUMBRĂVESCU NICULAE,
STR.AGATA BÎRSESCU NR.18, V30B, SC.2,
AP.39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• IONESCU OCTAVIAN-NARCIS,
STR.GOLEȘTI NR.15, PLOIEȘTI, PH, RO;
• AVRĂMESCU VIOREL MARIAN,
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

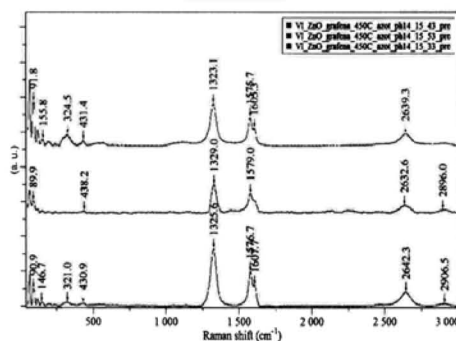
(54) SENZOR CHEMIREZISTIV DE ETANOL PE BAZĂ
DE NANOCOMPOZITE DE GRAFENĂ ȘI OXID METALIC

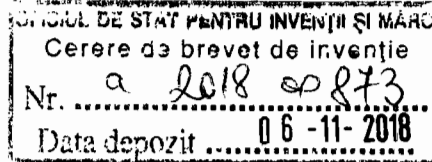
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor chemirezistiv de etanol pe bază de nanocompozite de grafenă și oxid metalic, și la un procedeu de realizare a acestuia. Senzorul conform invenției este format dintr-un substrat dielectric din alumina, mică, sticlă sau siliciu acoperit cu un strat de SiO₂ și care prezintă, pe fața superioară, o rețea de electrozi metalici din platină interdigitată în formă de pieptene dublu și un strat de senzitiv care conține nanocompozite de ZnO și grafenă procesate sonochimic, stratul fiind depus peste zona interdigitată, iar pe fața opusă se găsește o rezistență din platină cu rol de încălzire a stratului senzitiv și de senzor de temperatură. Procedeu conform invenției are următoarele etape: depunerea pe substratul dielectric a unui strat metalic din platină și configurarea acestuia sub forma a doi electrozi interdigitată sub formă de pieptene dublu, fără atingere între oricare doi digiți în zona interdigitată, depunerea și configurarea pe fața opusă a unui strat metalic de platină pentru realizarea unei rezistențe electrice, dizolvarea precursorului de ZnO în soluție apoasă, adăugarea în soluția precursorului de ZnO a precursorului de material carbonic de tip grafenă 1...4 straturi sau oxid de grafenă cu o concentrație masică în gama (1...1,5)% din nanocompozitul final și formarea unei suspensii, adăugarea picătură cu picătură a unei soluții apoase de NaOH în suspensie până la atingerea valorii de pH în gama 8,5...14, procesarea sonochimică a suspensiei astfel obținute, filtrarea și spălarea pulberii până la atingerea unui pH = 7, uscarea pulberii

de ZnO - grafenă urmată de calcinarea acesteia, transformarea pulberii într-o pastă, depunerea acesteia peste regiunea interdigitată prin metode de tip picătură, scriere directă cu jet de cerneală sau scriere cu stilou nanolitografic și formarea stratului senzitiv cu grosimi de 0,5...5 μm prin consolidare termică.

Revendicări: 16
Figuri: 8





Senzor chemirezistiv de etanol pe bază de nanocompozite de grafenă și oxid metalic

Descrierea

Etanolul este folosit în mod intensiv ca solvent industrial în industria chimică, cosmetică și alimentară pentru prepararea diverselor materiale, fiind inclus în clasa compușilor organici volatili cu efecte negative asupra aerului înconjurător și a sănătății oamenilor. Din aceste considerente măsurarea concentrației de etanol atât în procese industriale cât și în alte aplicații medicale ori de tipul siguranței traficului auto prin măsurarea concentrației de etanol în aerul expirat de șoferi sunt exemple concludente privind necesitatea unor astfel de senzori tot mai performanți ca sensibilitate și selectivitate.

Mai jos vom prezenta o trecere în revistă a literaturii de specialitate în domeniul senzorilor chemirezistivi pentru detecția de etanol, după cum urmează. Astăzi există o gamă variată de tehnici spectroscopice pentru detecția etanolului, dar acestea sunt scumpe și necesită o tehnică complexă de preparare a probelor (1). Senzorii chimici de etanol bazați pe oxizi metalici semiconductori reprezintă o alternativă viabilă la metodele spectroscopice, având în vedere tehnologia relativ simplă de realizare a acestora. Cercetările în domeniul acestor senzori au fost efectuate până acum pe o gamă largă de straturi senzitive pe bază de oxizi metalici semiconductori.

Într-o primă etapă au fost folosiți oxizi puri sau dopați cu metale nobile. Un astfel de senzor chemirezistiv de etanol de mare sensibilitate care detectează alcoolul în concentrații de părți per billion (ppb) pe bază de straturi senzitive de bioxid de staniu (SnO_2) dopat cu platina a fost raportat încă din 2004 (2).

În vederea optimizării proprietăților electrice și a stabilității funcționale a senzorilor chemirezistivi au fost de asemenea efectuate cercetări pe straturi senzitive compozite de oxizi metalici semiconductori.

Astfel putem menționa compozitul cu conducție electronică de tip n, format din amestecul de ZnO-TiO_2 , unde TiO_2 este adăugat în concentrație masică de maximum 10% și este folosit ca dopant al ZnO (3). Acest senzor chemirezistiv cu compoziția de 5 wt% TiO_2 în ZnO a detectat 100ppm de etanol la o temperatură de detecție de 300°C , în timp ce senzorul bazat pe ZnO pur a avut o sensibilitate la detecție mult mai mică și cu maximum de sensibilitate la temperaturi mai mari.

În aceeași abordare de realizare de straturi senzitive pe bază de compozite de oxizi metalici semiconductori putem menționa aici senzorii chemirezistivi pe bază de SnO_2 dopat cu La_2O_3 (4) care au avut o sensibilitate foarte bună dar timpul de răspuns a fost mare în raport cu cerințele diverselor aplicații.

În efortul de a reduce temperatura de detecție a senzorilor chemirezistivi pe bază de oxizi metalici semiconductori s-au dezvoltat tehnologii de realizare a nanocompozitelor de oxizi metalici semiconductori de tipul nanosârme de SnO_2 dopate cu stibiu (5). Senzorii chemirezistivi realizați cu straturi senzitive compuse din Sb-SnO_2 nanostructurat au avut limita de detecție în domeniul concentrațiilor de ppm și timpi de răspuns de ordinul 10 secunde. Tehnologia de realizare este totuși greu de implementat la nivel de producție de masă.

Relativ recent s-au dezvoltat senzori chemirezistivi cu straturi senzitive compuse din nanocompozite constând din oxid de cobalt (Co_3O_4) cu conductibilitate electrică de tip p (conducție prin goluri) și bioxid de titan (TiO_2) cu conductibilitate electrică de tip n (6). Cele două materiale au format o heterojuncțiune p-n de formă unui nanocablu coaxial, în care oxidul de cobalt era nanofirul interior iar bioxidul de titan era învelișul exterior. Rezultatele de detecție au arătat o sensibilitate mai mare de detecție a etanolului pentru nanocompozitul cu heterojuncțiune coaxială în raport cu fiecare dintre oxizi metalici componenți, sau chiar cu simplul amestec dintre TiO_2 și Co_3O_4 .



O altă abordare relativ recentă în domeniul senzorilor chemirezistivi pe bază de straturi senzitive nanocompozite o constituie funcționalizarea oxizilor metalici semiconductori cu materiale nanocarbonice, mono și bidimensionale. Rezistența electrică foarte mare a oxizilor metalici semiconductori la temperatura camerei și necesitatea de a încălzi acești senzori pentru a putea realiza funcția de detecție de gaz a motivat funcționalizarea acestor oxizi cu materiale carbonice unidimensionale de tipul nanotuburi de carbon și bidimensionale de tipul grafenă. Astfel s-au realizat senzori chemirezistivi pe bază de nanocompozit de SnO_2 și grafenă (7). Nanocompozitul a fost obținut prin amestecul dintre pulberea de SnO_2 și pulberea de oxid de grafenă redus. Senzorul astfel obținut a avut sensibilitatea maximă la detecția de etanol pentru o concentrație masică de grafenă în SnO_2 de 1 wt%.

În continuare prezentăm rezultatele evaluării proprietății intelectuale în domeniul senzorilor chemirezistivi pentru detecția de etanol și alți compuși organici volatili.

Brevetul de invenție **US 10 107 827 B1** cu titlul “Volatile Organic Compound Sensors and Method of Using the Same” (Manginal Agarwal, Khodadad Varahramyan, Sudhir Shrestha, Ali Daneshkhan) acordat pe 23 octombrie 2018 dă prioritate autorilor privind procedeul propus de ei pentru realizarea unui sistem de senzori biomedicali pentru analiza respirației umane. Straturile senzitive sunt realizate din compozite organice conținând polypirrol (PPy), polimetilmetacrilat (PMMA) și polietilenglicol (PEG), sau compozite pe bază de fluorură de polivinilden (PVDF) hexafluorură de propilenă (HFP) în care s-au încorporat fie cărbune negru sau nanoparticule de aur pentru controlul rezistenței electrice. Aceste diferite tipuri de nanocompozite organice sunt dispuse între doi electrozi metalici pentru formarea unor senzori chimici de tip rezistiv. Senzorii chemirezistivi realizați cu straturi senzitive compuse din PPy/PMMA/PEG au răspuns diferit la compuși organici volatili (acetona, alcool) față de senzorii compuși din straturi senzitive care conțin PPy/PMMA. Mecanismul de detecție este bazat pe modificarea dimensiunilor sensorului în mediul de detecție, contracție sau dilatare în funcție de configurația geometrică în care este amplasat. De asemenea senzorii pot fi realizați fie prin așezarea componentelor organice una lângă cealaltă fie suprapuse una peste cealaltă. Elementul de originalitate al acestui brevet este tocmai capabilitatea ariei de senzori de a putea distinge acetona din ansamblul de compuși volatili care se afla în aerul expirat de om.

Brevetul de invenție **US 4592967** cu titlul “Gas Sensor of Mixed Oxides” (Koji Komatsu și Sai Sakay) acordat pe 3 iunie 1986 dă prioritatea autorilor pe senzori chemirezistivi pentru detecția metanului, hidrogenului și a etanolului folosind straturi senzitive compuse din SnO_2 , oxizi ai lantanidelor (La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3) în concentrații de (0.01-20) moli % și oxizi ai metalelor din grupa a IV-a (ZnO_2 , HfO_2 , ThO_2 , ZrO_2) în concentrații de (0.01-20) moli %. Materialul rezistiv se obține prin metode de coprecipitare în soluție apoasă, sau de simplu amestec al pulberilor celor trei tipuri de oxizi până la formarea unei paste cât mai omogene. Această pastă este depusă peste un încălzitor iar senzorul este apoi expus unui tratament de calcinare la temperaturi înalte de ordinul 800°C .

Cererea de brevet de invenție **US 2010/0012919 A1** cu titlul “Gas Sensor Having Oxide Nanostructures and Method of Fabricating the Same” (Park R.M. Kim S.H, Park J., Maeng S.) revendică prioritatea autorilor privind procedeul de realizare a unui senzor chemirezistiv cu straturi senzitive din compozit pe bază de oxid de zinc (ZnO) nanostructurat și nanoparticule metalice (Pt, Pd, Ni, Co) dispuse sub forma unor insule pe suprafața nanofirelor de ZnO . Senzorul se obține prin contactul electric la cele două capete ale nanofirelor de ZnO . Pentru obținerea funcționalizării nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de metal dispuse separat pe suprafața ZnO autorii propun o metodă umedă de imersare a nanofirelor de ZnO într-o soluție care conține precursorii organici ai metalelor de mai sus și care este menținută la o temperatură din domeniul $30-100^\circ\text{C}$, iar concentrația precursorilor de metal este în domeniul (1-70) wt%.



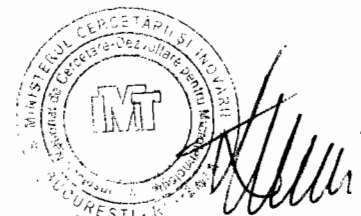
Având în vedere analiza proprietății intelectuale pe domeniu și a literaturii de specialitate prezentate pe scurt mai sus, prezenta cerere de brevet propune un procedeu nou de realizare a senzorilor chemirezistivi pe bază de straturi senzitive realizate cu materiale nanocompozite conținând oxizi metalici și grafenă/grafenă redusă. Noutatea abordării provine din (i) utilizarea metodei sonochimice pentru realizarea pulberilor ZnO-grafenă ce vor fi folosite la realizarea senzorului chemirezistiv și (ii) modul foarte simplu prin care se realizează nanostructurarea nanocompozitului ZnO-grafenă în cadrul metodei sonochimice propuse.

Metoda de sinteză sonochimică se realizează prin expunerea soluției la radiație acustică de frecvențe în gama 25 KHz-1 MHz și o mare densitate de putere acustică. Aparatul este prezentat în **Fig. 1** unde se observă și părțile sale componente: generator (1), traductor ultrasonic (2), sonotrodă (3), senzor de temperatură (4) și recipientul în care se realizează sinteza (5), soluția în care se desfășoară sinteza chimică (6). Sintezele care fac obiectul prezentei invenții au folosit un aparat Hielscher Ultrasound Technology, UP200 St, cu generator de 200 W, frecvență 26 KHz, o sonotrodă cu diametru de 14 mm la capătul inferior (densitatea de putere acustică de 104 W/cm^2 la o imersie a sonotrodei în soluție de numai 5mm) și un recipient de volum egal cu 100 ml. Senzorul de temperatură (5) este o rezistență electrică din platina de tip Pt 100, care este de asemenea imersat în soluție și arată permanent temperatura din timpul procesului de sinteză sonochimică.

Principiul de operare al aparatului de realizare a sintezelor sonochimice constă în conversia puterii electrice a generatorului (1) în putere mecanică de către traductorul ultrasonic (2) care generează oscilații mecanice longitudinale de vibrație care se transmit sonotrodei (3). Această sonotrodă oscilează cu mișcări dute-vino pe direcție verticală, la o frecvență de 26 KHz. Aceste oscilații ultrasonice sunt transmise mai departe lichidului în care este imersată sonotroda și astfel în lichid se inițiază procesul de cavitație acustică, care se manifestă prin regimul dinamic de generare-dezvoltare și implozie a bulelor de gaz din interiorul lichidului, fenomen care determină specificul sintezelor sonochimice și al reacțiilor chimice activate de cavitație. Studiile teoretice și experimentale asupra cavitației acustice dezvoltate în condiții de mari densitate de putere acustică au demonstrat că înainte de implozie, bulele de gaz din interiorul lichidului au presiuni de peste 1000 atmosfere și 5000K (8). Aceste temperaturi și presiuni uriașe locale, combinate cu răcirea extraordinar de rapidă degajează local o energie foarte mare care determină ca reacțiile chimice să se dezvolte în condiții extreme. În aceste condiții au loc procese chimice de disociere a moleculelor de apă cu formare de radicali liberi

de H^\cdot și HO^\cdot care accelerează reacțiile chimice de hidroliză și condensare și contribuie la nanostructurare și chiar la cristalizare incipientă a compușilor nou formați prin reacția din soluția apoasă. Ca urmare a acestor procese de cavitație acustică temperatura întregii soluții are de asemenea o ușoară creștere care poate atinge circa 70°C , în absența unor sisteme de răcire a pereților recipientului în care are loc reacția sonochimică.

Din analiza metodelor uzuale de sinteză chimică din soluție, ca metoda hidrotermala, solvotermală, sau sol-gel se poate remarca că pentru realizarea nanostructurării oxizilor metalici se folosesc agenți de nanostructurare de tipul surfactanților non-ionici ca Pluronic P123, ori dendrimeri ca fenilazometin (9). În cadrul acestei invenții noi am reușit să obținem o nanostructurare de tip nano-flori a nanocompozitului ZnO-grafenă prin sinteza sonochimică doar prin alegerea corespunzătoare a pH-ului soluției de sinteză. Astfel că în cadrul invenției propuse, agentul reducător (NaOH) a avut o funcție dublă, atât ca sursă de grupări hidroxil pentru reducerea precursorilor de azotat de zinc, cât și de agent de inițiere a procesului de nanostructurare. Așa după cum se va vedea mai jos pe baza fotografiilor de microscopie



electronică de baleiaj, realizarea sintezelor în soluție bazică la valori ale pH-ului în jur de 14 a permis obținerea nanostructurării de tip nano-flori.

Pentru realizarea nanocompozitului ZnO-grafenă s-au folosit următoarele tipuri de precursori: azotat de zinc hexahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$), soluție apoasă de grafenă cu 3-4 straturi de grafenă dispersate în apă cu ajutorul unui surfactant ionic pe bază de colat de sodiu de la NanoIntegriss, concentrație 0.05 mg/ml sau oxid de grafenă 2mg/ml și hidroxid de sodiu (NaOH). Demonstrarea formării unui nanocompozit ZnO-grafenă a fost făcută cu ajutorul spectroscopiei RAMAN.

Pentru realizarea senzorului s-a folosit o structură test pe substrat de alumina care prezintă pe fața superioară o rețea de electrozi metalici din platină interdigitați de tipul pieptene dublu (Fig.2) iar pe fața opusă o rezistență de încălzire din platină (Fig.3). Această rezistență are și rol de termometru de măsurare a temperaturii pe structura sensibilă deoarece rezistența de platina are coeficient de temperatură cunoscut și o dependență liniară a rezistenței cu temperature. Lățimea traseelor subțiri din platină a fost de 0.2 mm.

Pentru realizarea senzorului de etanol se poate folosi orice substrat dielectric care poate să suporte temperaturi de până la 500°C, și aici putem enumera sticlă, mică sau chiar placheta de siliciu acoperită cu un strat de bioxid de siliciu.

Stratul sensibil se obține în două etape. Într-o primă etapă se realizează o pulbere pe bază de oxid de zinc și grafenă, proces care va fi descris în detaliu în exemplele care urmează, iar în etapa a doua această pulbere este transformată într-o pastă care se depune de exemplu prin metoda picăturii deasupra electrozilor interdigitați din platină. Se mai pot folosi și metode de scriere directă pe substrat a pastei și aici putem menționa scrierea cu ajutorul jetului de cerneală, (ink-jet printing), a stiloului nanolitografic (dip pen nanolithography). După tratamentul termic de formare a stratului sensibil solid, senzorul astfel obținut poate intra în probe funcționale, în gazul de test.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui senzor de gaze pe bază de nanocompozite de oxid de zinc și grafenă cu o sensibilitate mărită la etanol, și care operează la temperaturi mai coborâte în raport cu aceiași senzori realizați cu strat sensibil din ZnO. Noutatea senzorului rezultă din procedeul original de sinteză al stratului sensibil și modul inovativ de a face nanostructurarea materialului sensibil, fără folosirea de surfactanți de orientare a direcției de creștere a materialului, ci prin alegerea pH-ului bazic al soluției de sinteză.

Redăm în continuare exemplele de realizare a senzorului pe bază de ZnO și grafenă de diferite tipuri folosind metoda sonochimică și soluții de diferite valori ale pH-ului.

Exemplul 1. Senzor chemirezistiv cu strat sensibil de ZnO și grafenă din soluție la pH=14

A. Obținerea și caracterizarea pulberii de nanocompozit ZnO-grafenă

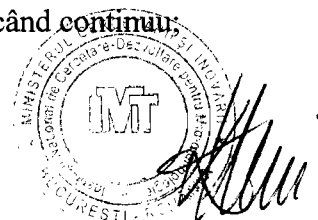
Etapele sintezei sunt următoarele:

-S-a cântărit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ cu microbalanța pentru obținerea cantității de 0,8940 g și s-a dizolvat apoi cantitatea măsurată în 5 ml $\text{H}_2\text{O DI}$;

-S-a cântărit hidroxidul de sodiu, NaOH: 1,59 g și s-a dizolvat hidroxidul de sodiu în 4 ml $\text{H}_2\text{O DI}$;

-S-au măsurat 71,4 ml soluție apoasă de grafenă (1-4 straturi, grafena având o concentrație de 0.05 mg/ml); Această cantitate de grafenă apoasă conține $0.05 \text{ mg/ml} \times 71.4 \text{ ml} = 3.57 \text{ mg}$ de grafenă (circa 0.4 wt% grafenă în compoziția finală de ZnO+ grafenă);

-S-a turnat treptat soluția cu sarea de Zn în soluția măsurată de grafenă, amestecând continu;



- S-au turnat treptat picături din soluția bazică de NaOH în paharul de sinteză, amestecând continuu;
- S-a măsurat cu hartie de turnesol pH soluției după fiecare mică adăugare de soluție de NaOH până la atingerea valorii de pH=14;
- S-a programat instalația de ultrasunete la puterea maximă (de 200W) și un timp total de 1,5 h;
- S-a introdus capul de ultrasonare (sonotroda) în paharul cu soluția de ZnO + Gr și s-a pornit ultrasonarea, temperatura soluției s-a menținut în intervalul 64-67 grade C pe tot parcursul ultrasonării);
- S-a măsurat din nou pH, care s-a menținut 14;
- S-a ținut soluția la frigider pentru sedimentare 24 h;
- S-a înlocuit apa și s-a măsurat din nou pH, care a devenit 12;
- Procesul s-a repetat de câteva ori până la atingerea unui pH=7;
- S-a efectuat uscarea pulberii într-un cupător cu microunde.

În **Fig. 4** se prezintă fotografia de microscopie electronică de baleiaj (SEM) a pulberii de ZnO-grafenă obținută din sinteza efectuată la pH=14, imediat după uscare, de unde se poate deduce că în aceste condiții de sinteză s-a obținut nanostructurarea sub forma unor nano-flori care asigură astfel o bună porozitate și o arie specific mare pentru filmul sensibil.

În **Fig. 5** se prezintă spectrul Raman obținut pe pulberile ZnO-grafenă, în care se remarcă atât prezența spectrului oxidului de zinc cu maxime la valori de 438 cm^{-1} , 431 cm^{-1} , 321 cm^{-1} cât și spectrul grafenei cu maximul specific de la 1571 cm^{-1} , chiar dacă grafenă este puternic defectată de tratamentul intens al procesului sonochimic. Spectrele de XRD obținute pe pulberi de ZnO-grafenă după uscare (**Fig. 6**) au demonstrat de asemenea obținerea unor cristalite de ZnO foarte bine definite, ceea ce demonstrează capabilitatea sintezei sonochimice de a produce pulberi policristaline chiar după etapa de uscare și înainte de tratamentul termic de calcinare.

B. Tratamentul pulberii de nanocompozit ZnO-grafenă din soluție la pH=14.

Având în vedere că grafena se oxidează în aer prin încălzire la temperaturile mari specifice calcinării, pentru conservarea grafenei încorporate în nanocompozit, consolidarea structurală a pulberii s-a efectuat printr-un tratament termic la 450°C în azot. În **Fig. 7** se prezintă spectrul RAMAN al pulberilor nanocompozite de ZnO-grafena (0.4wt%) calcinate în azot la 450°C , care demonstrează că grafena a fost conservată în compoziția pulberii după acel tratament la 450°C în azot.

C. Depunerea stratului sensibil

Pentru obținerea stratului sensibil a fost folosită pulberea de ZnO-grafenă după calcinarea în azot la 450°C , care fost dispersată în apă deionizată pentru formarea unei paste suficient de consistente care să poată fi poziționată controlat peste electrozii interdigitați de platina ai senzorului. După consolidarea termică a stratului depus senzorul este gata pentru testele funcționale.

Exemplul 2. Senzor chemirezistiv cu strat sensibil de ZnO și grafenă din soluție la pH=8.5

A. Obținerea și caracterizarea pulberii de nanocompozit ZnO-grafenă sintetizate la pH=8.5

Procesul tehnologic s-a desfășurat în mod similar cu cel descris în Exemplul 1, cu singura deosebire că în acest caz a fost adăugată o cantitate mai mică de NaOH astfel încât sinteza

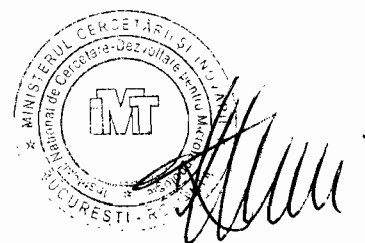


sonochimică să se producă la un $\text{pH}=8.5$. Tratamentul pulberilor și depunerea de strat senzitiv s-a făcut de asemenea în mod similar cu cel descris în detaliu la Exemplul 1.

Imaginea de microscopie electronică de baleiaj pentru nanocompozitul ZnO-grafenă preparat la $\text{pH}=8.5$, înainte de tratamentul de calcinare este prezentată în **Fig. 8**, unde se poate remarca absența nanostructurării și formarea unei simple aglomerări de particule.

Exemplul 3. Senzor chemirezistiv cu strat senzitiv de ZnO și grafenă obținută din oxid de grafenă

Procesul tehnologic s-a desfășurat în mod similar cu cel descris în Exemplul 1, cu singura deosebire ca acum s-a folosit ca precursor de grafenă oxidul de grafenă dispersat în soluție apoasă, cu o concentrație de 2 mg/ml. În timpul sintezei sonochimice a avut loc reducerea chimică a oxidului de grafenă obținându-se grafenă redusă. Rezultatele de spectroscopie RAMAN pe pulberile astfel obținute au pus în evidență apariția spectrului grafenei demonstrându-se astfel eficiența procesului sonochimic în reducerea oxidului de grafenă.



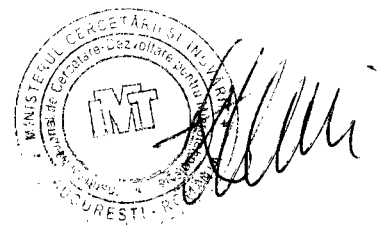
Referințe bibliografice

1. Gaidan I, Brabazon D, Ahad U I., Response of Zn_2TiO_4 gas sensor to propanol at room temperature, *Sensors* 2017, 17, 1995, doi: 10.3390/s17091995.
2. Ivanov P., Llobet E, Vilanova X., Brezmes J., Hubalek, Correig, Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO_2 surfaces, *Sensors and Actuators B*, 99, (2004) 201-206.
3. Zhu B.L, Xie C.S. Wang, W.Y. Huang K.J. and Hu H.J, *Materials Letters* 58, (2004) (624-629).
4. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B, Chem.*, (1991), pp. 7-9.
5. Wu J.M., A room temperature ethanol sensor made from p-type Sb-doped SnO_2 nanowires, *Nanotechnology* 21, (2010), 235501, pp. 1-6.
6. Liang Y.Q., Cui Z.D., Zhu Z.D., Li Z.Y., Yang X.J., Chen Y.J., Ma, J.M., Design of highly sensitive ethanol sensor using a nano-coaxial p- $Co_3O_4/n-TiO_2$ heterojunction, synthesized at low temperature, *Nanoscale*, RSC Publishing, doi:101039/c3nr03616b.
7. Zhang, W., Wu, D., Zhu, Y., Xu, S., & Wang, L. (2014). Ethanol sensors based on graphene/tin oxide. 2014 12th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT). doi:10.1109/icsict.2014.7021636.
8. K.S, Yuri Didenko Y., Ming M., Fang M.M., Hyeon T., Kolbeck K.J., McNamara W.B, Mdleleni M.M, and Wong M., Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (1999) 357, 335–353.
9. Sun Z., Liao T., and Kou L., Strategies for designing metal oxide nanostructures, *Sci China Mater* 2017, 60(1), pp 1–24.



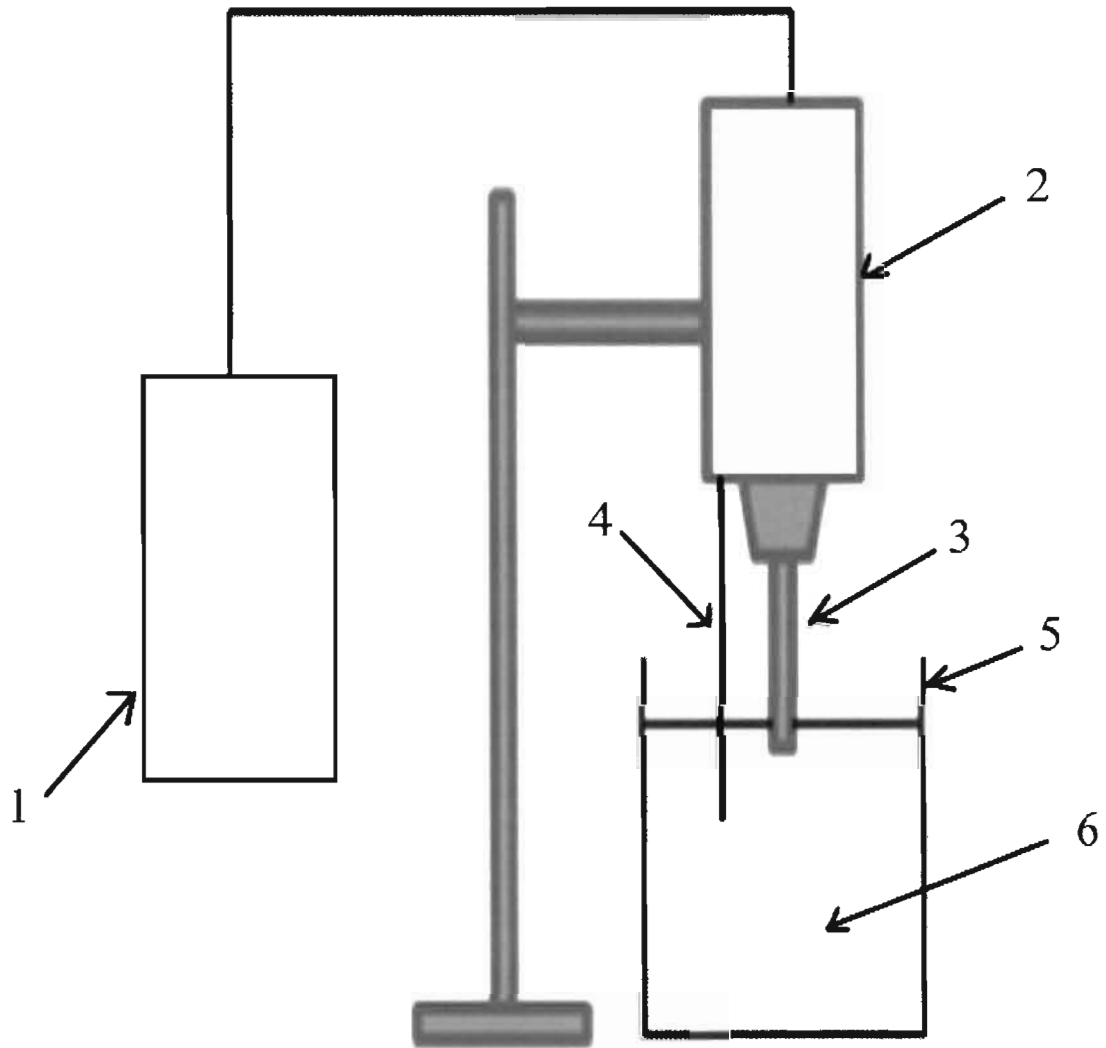
Revendicări

1. Procedeu de realizare pe un substrat dielectric a unui senzor chemirezistiv de gaz bazat pe straturi senzitive obținute din pulberi nanocompozite de oxid de zinc și grafenă, **caracterizat prin aceea că** nanocompozitul se obține prin sinteză sonochimică apoasă de mare densitate de putere acustică.
2. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** la sinteza sonochimică se folosește grafenă 1-4 straturi dispersată în soluție apoasă.
3. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** la sinteza sonochimică se folosește oxid de grafenă dispersat în soluție apoasă.
4. Procedeu descris la revendicările 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** nanostructurarea pulberii nanocompozite de tip nano-flori se obține pentru un pH=14 al soluției de sinteză.
5. Procedeu descris la revendicarea 4, **caracterizat prin aceea că** tratamentul termic de calcinare al pulberii nanocompozite de ZnO și grafenă se face în azot la temperatura de 450°C.
6. Procedeu descris la revendicarea 5 **caracterizat prin aceea că** stratul senzitiv se depune peste rețeaua de electrozi metalici interdigitați folosind metoda scrierii directe cu stiloul nanolitografic (dip pen nanolithography)
7. Procedeu descris la revendicarea 5 **caracterizat prin aceea că** stratul senzitiv se depune peste rețeaua de electrozi metalici interdigitați folosind metoda scrierii directe cu jet de cerneală (ink-jet printing).
8. Procedeu descris la revendicarea 5 **caracterizat prin aceea că** stratul senzitiv se depune peste rețeaua de electrozi interdigitați folosind metoda picăturii (drop-casting).
9. Procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** agentul reducător bazic este folosit atât ca sursă de grupări hidroxil pentru formarea oxidului de zinc cât și ca agent de inițiere a nanostructurării de tip nano-flori.
10. Procedeu descris la revendicarea 3 **caracterizat prin aceea că** oxidul de grafenă este redus chimic la grafenă în timpul sintezei sonochimice.
11. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** substratul este din alumină
12. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** substratul este din sticlă
13. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** substratul este din mică
14. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** substratul este dintr-un strat de bioxid de siliciu depus pe placheta de siliciu.
15. Procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** pe fața opusă senzorului se află o rezistență din platină pentru încălzirea senzorului și monitorizarea temperaturii.
16. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** senzorul chemirezistiv este folosit la detecția etanolului.



Desene

Fig. 1



9/15

Fig. 2

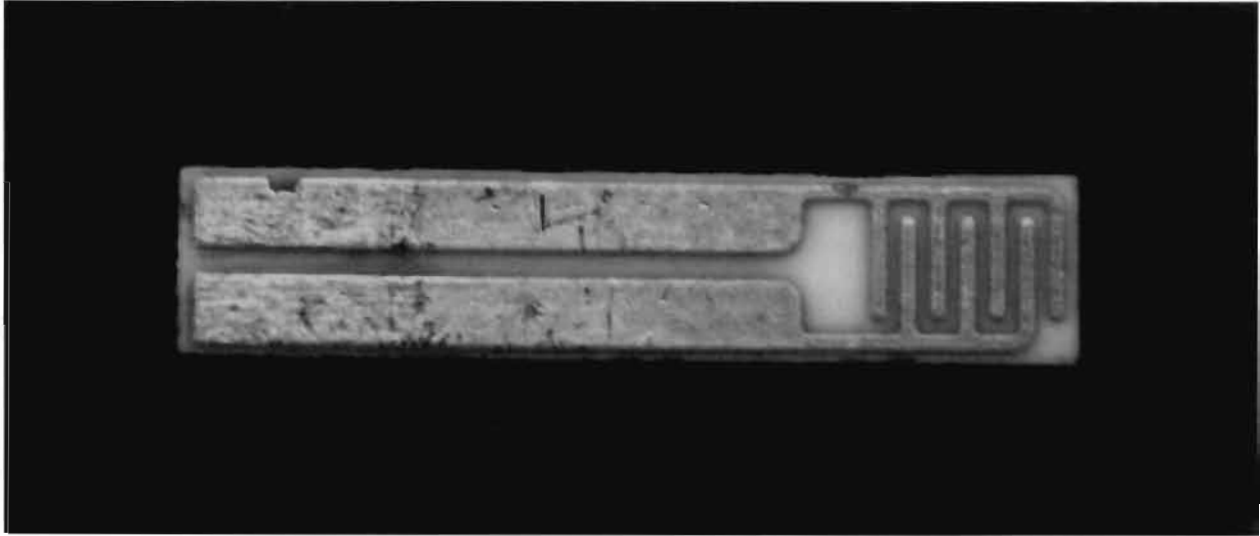


Fig. 3

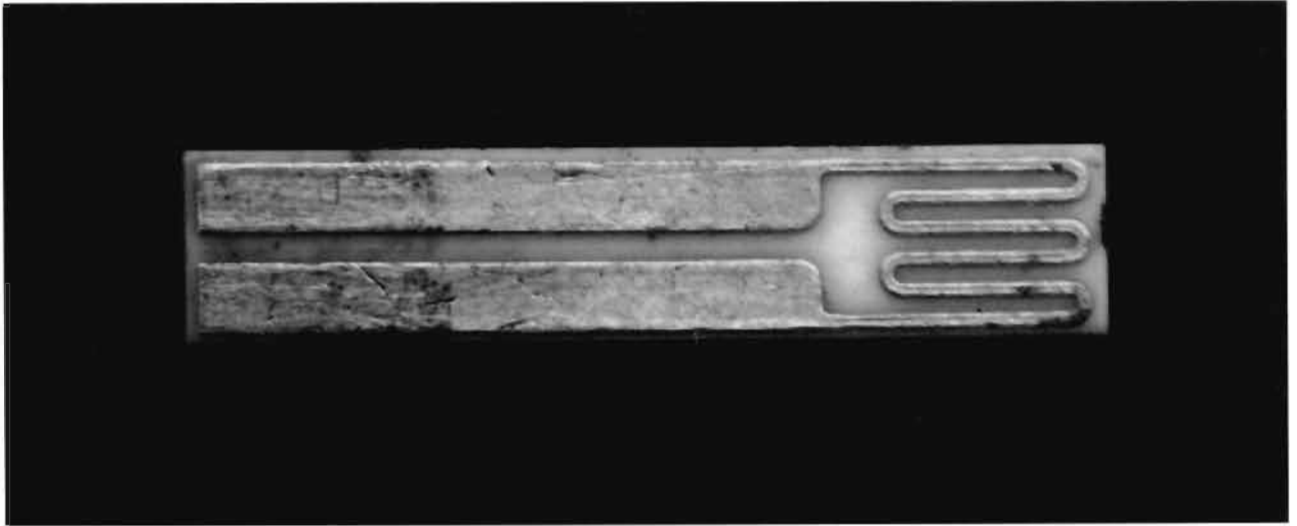
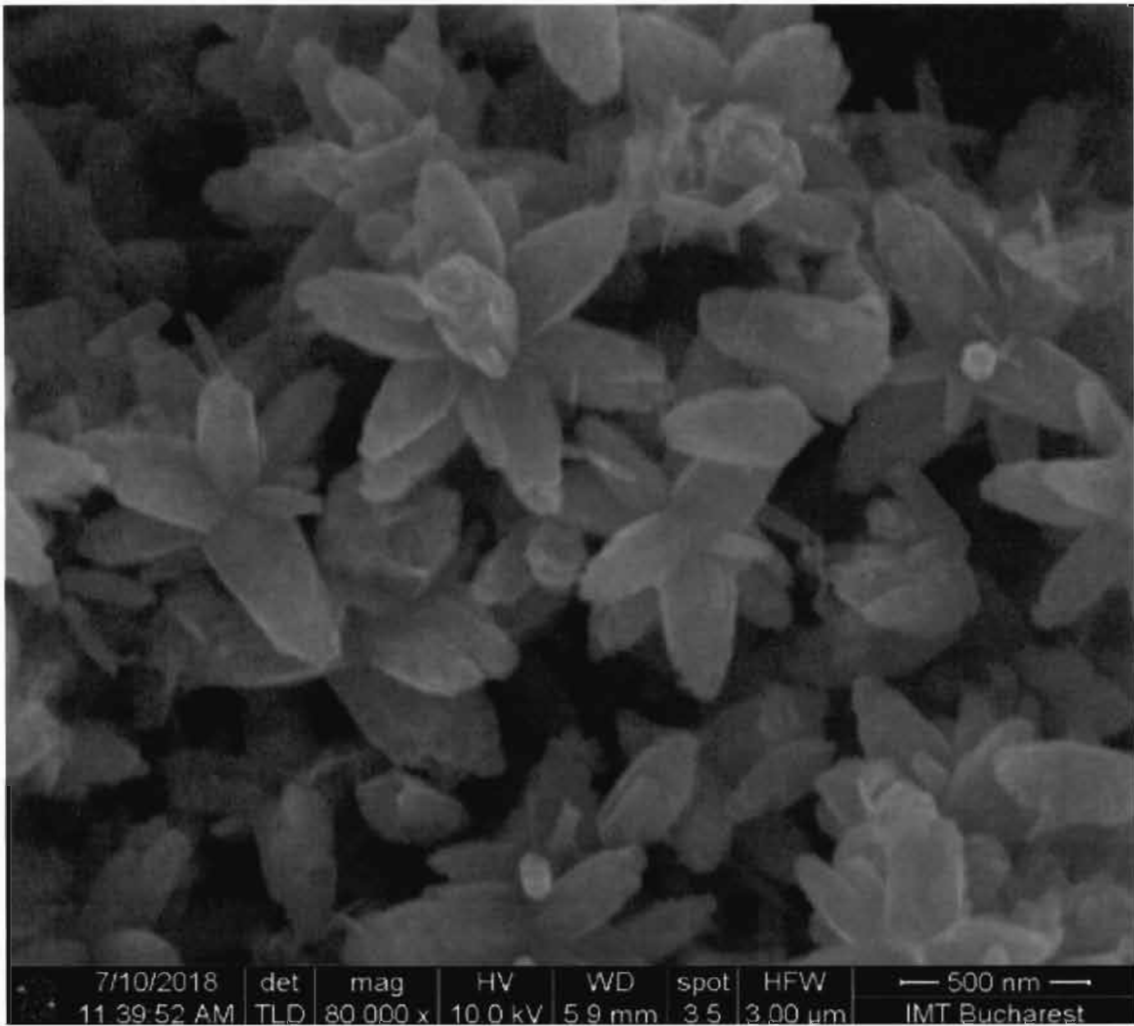
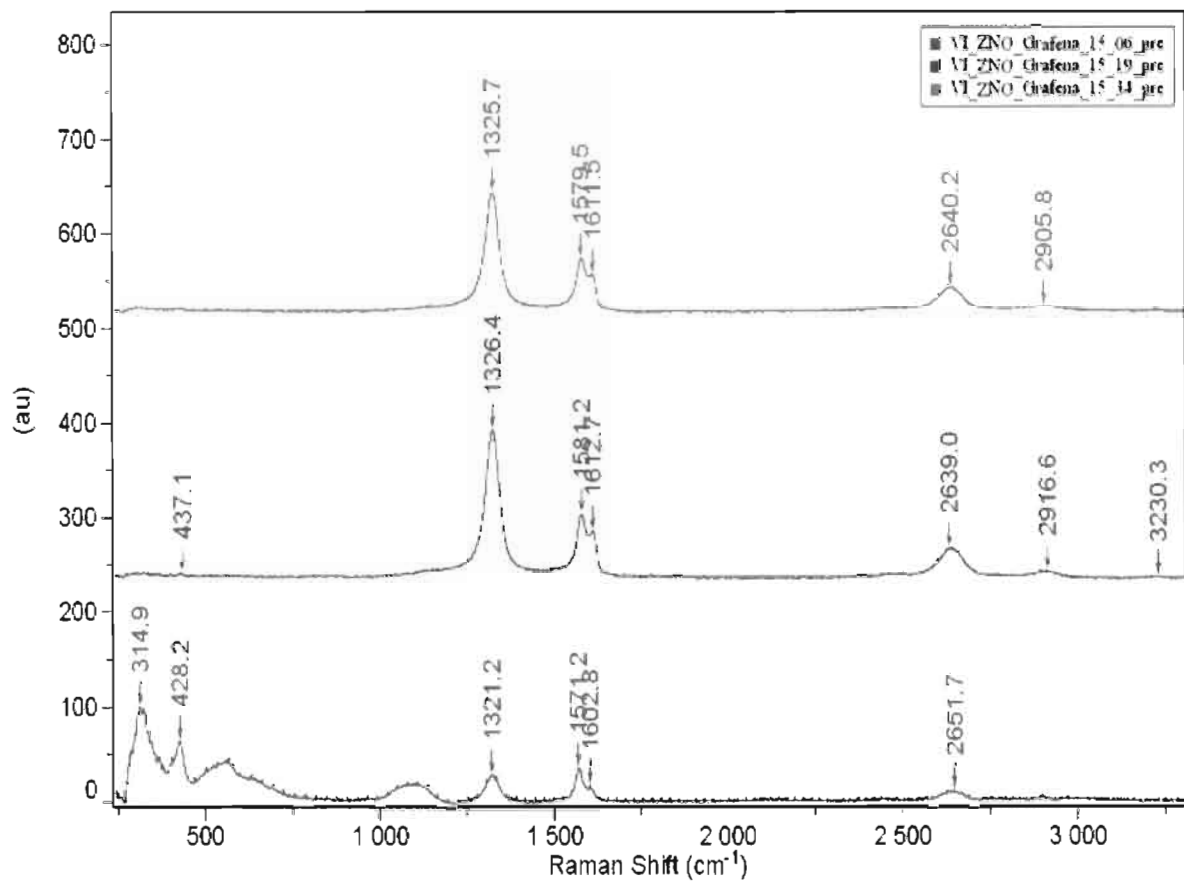


Fig. 4



IMT Bucharest
SECRETAR GENERAL
BUCURESTI - ROMANIA

Fig. 5



5/10

Fig. 6

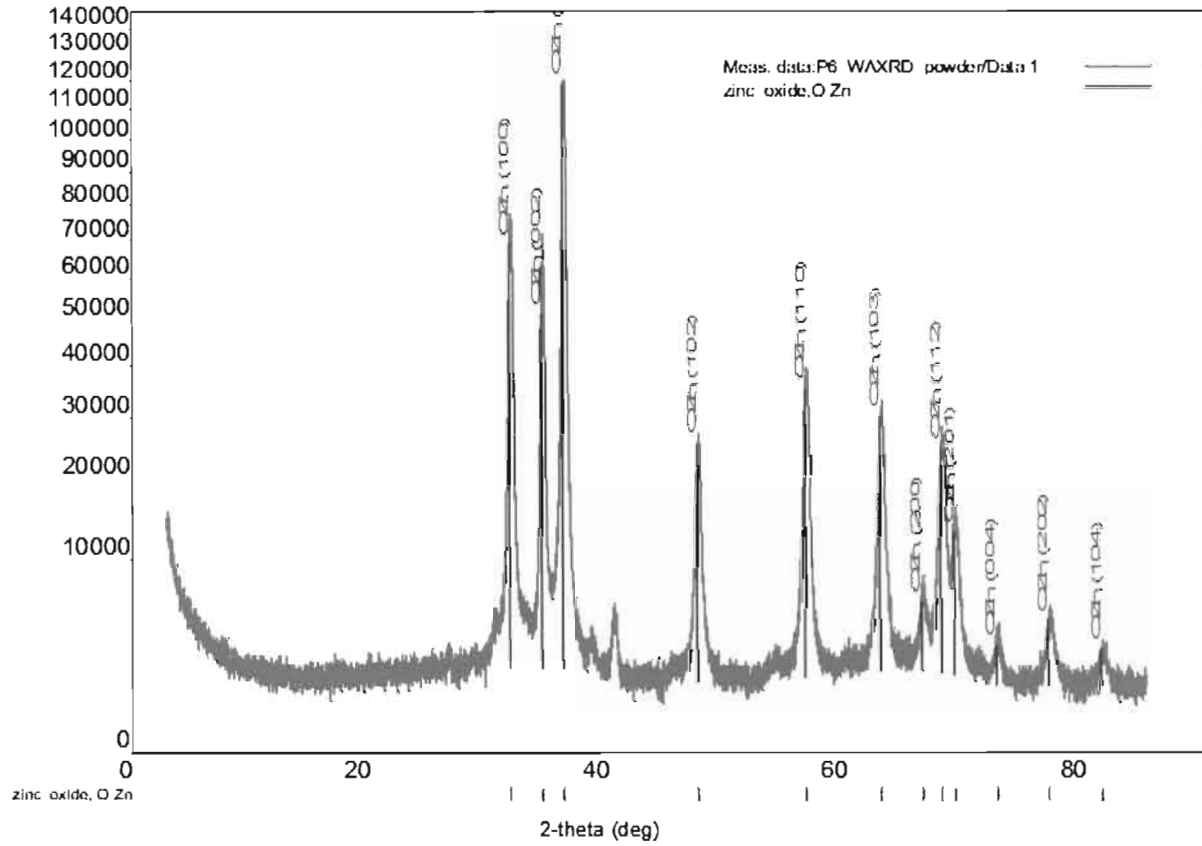


Fig. 7

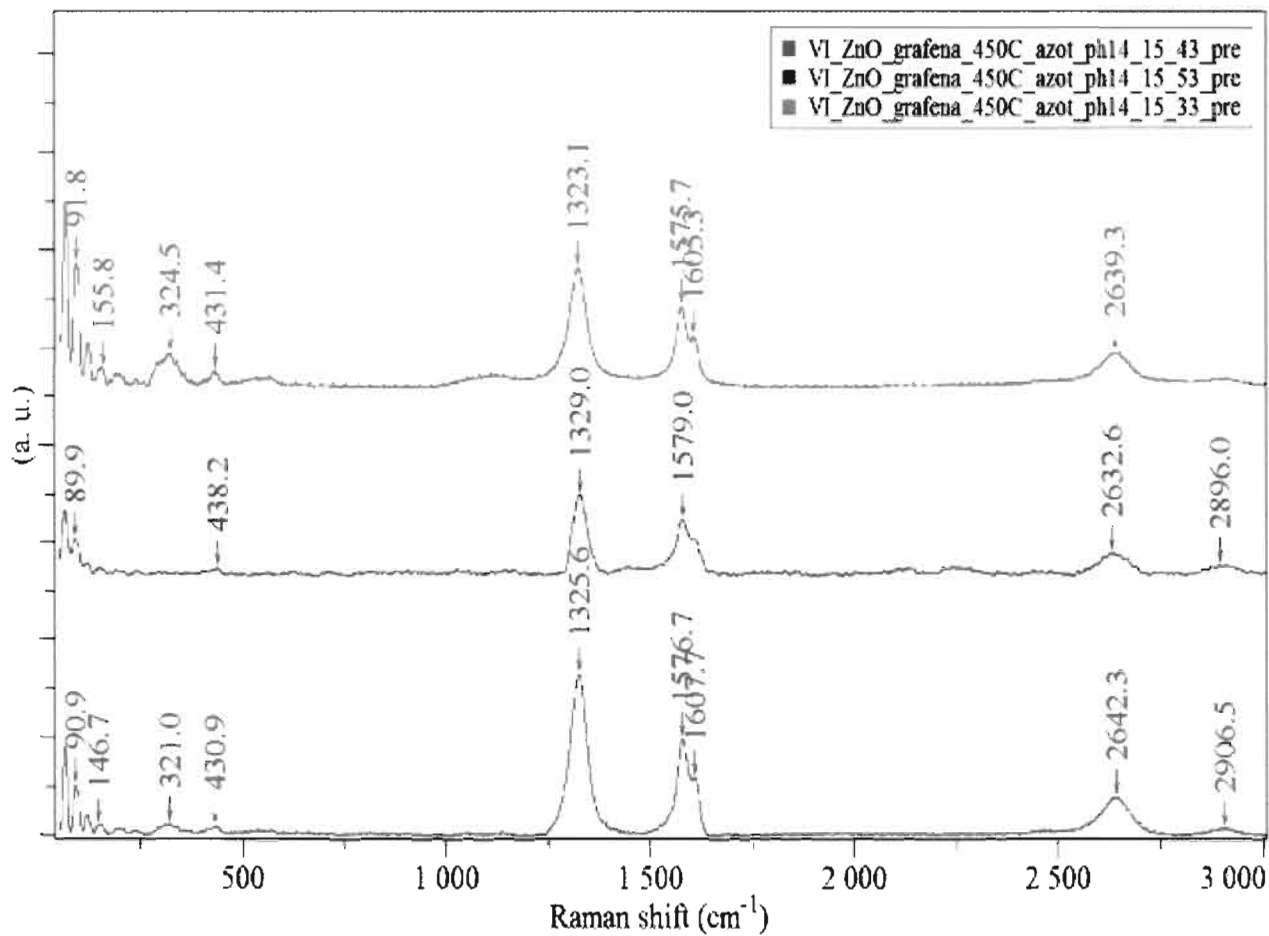
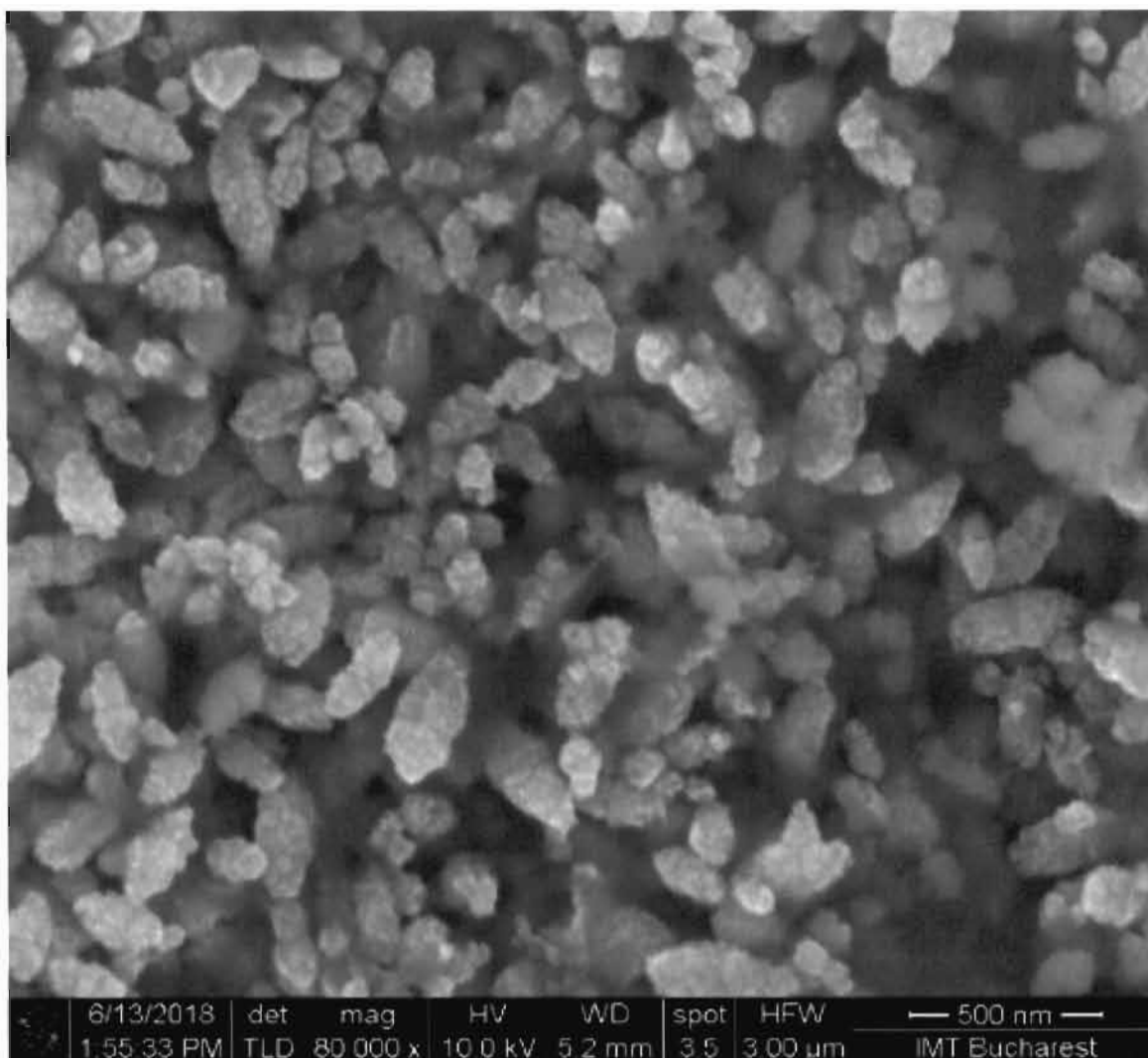


Fig.8



IMT
UNIVERSITATEA DE INGINERIE SI TIPOGRAFIE
BUCURESTI - ROMANIA

