



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00471

(22) Data de depozit: 31/07/2020

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. 1/2022

(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.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;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATRICE NANOCOMPOZITA PENTRU SENZOR REZISTIV
DE OXIGEN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru monitorizarea concentrației de oxigen, atât la temperatură ambientală cât și la temperaturi înalte, din diferite sectoare de activitate casnică și industrială precum și controlul calității aerului din diverse domenii medicale. Senzorul conform invenției este constituit din următoarele componente:

1) un substrat dielectric care poate fi din Kapton, PET sau sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 μ m și 5 mm,

2) electrozi metalici, care pot fi liniari sau cu o configurație interdigitată, constituiți din același material cum este aurul sau cromul sau din materiale diferite, și care se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare în vid, și

3) un strat senzitiv format din perovskit halogenat $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ și nanohornuri carbonice oxidate care se obține prin depunerea succesivă prin metoda " spin coating " a nanohornurilor carbonice oxidate, apoi a precursorului perovskitului halogenat $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pe

substratul de Kapton cu electrozi liniari sau interdigitați, urmată de tratamentul termic la temperaturi care variază între 100...120°C.

Revendicări: 7

Figuri: 4

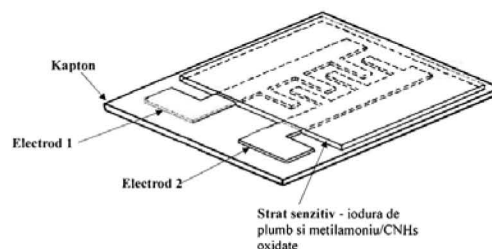


Fig. 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Descriere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	22 00 471
Data depozit	3.1.07.2020

Monitorizarea concentrației oxigenului, atât la temperatura ambientală [1], cât și la temperaturi înalte [2, 3] reprezintă procese esențiale în diverse sectoare de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (aer condiționat și sisteme de ventilație), tehnologia produselor alimentare (monitorizarea oxigenului rezidual în cadrul proceselor de împachetare și producție, controlul procesului de fermentare a fructelor), monitorizarea controlului combustiei în boilerile industriale, domeniul medical (monitorizarea respirației, incubatoare, corturi de oxigen), industria auto (sonda lambda), echipamente sportive (monitorizarea conținutului de oxigen în butelii de aer comprimat) [4 - 6]. Astfel, datorită multitudinii de aplicații, este de așteptat ca în perioada 2019 - 2024 piața senzorilor de oxigen să înregistreze o rată de creștere anuală compusă (CAGR) de 7% [7].

Alături de senzorii de tip electrochimic [8 - 13], optici [14 - 17], paramagnetici [18], senzorii rezistivi de oxigen reprezintă o alternativă viabilă de monitorizare a oxigenului, cu precădere în condiții de temperaturi ridicate [19 - 23].

Perovskitii și materialele nanocarbonice reprezintă două clase de compuși frecvent utilizate în detecția rezistivă a oxigenului.

Brevetul de invenție **US 4, 314, 996** cu titlul "Oxygen sensor" (Satoshi Sekido, Kozo Ariga) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitive compuși de tip perovskit. Oxizii au formula generală ABO_3 , în care A reprezintă un element din familia lantanului sau un element alcalino-pământos, în vreme ce B se referă la Co, Mn sau un amestec al acestora. Electrozii utilizați, de tip metalic (Pt, Pd, Au, Cr, C, Ni ori W), sunt depuși prin metoda pulverizării. Rezistența senzorului variază proporțional cu concentrația oxigenului în gazul analizat.

Brevetul de invenție **KR101723449B1** cu titlul "Oxygen sensor using graphene" (여순목 김맹준) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitiv grafena. Substratul senzorului poate fi constituit din SiO_2 , TiN, Al_2O_3 , TiO_2 sau SiN. Rezistența senzorului variază proporțional cu concentrația oxigenului în gazul analizat.

Brevetul de invenție **EP 2 848 927 B1** cu titlul "Sensing layers for oxygen detection" (Bogdan-Catalin Serban, Cornel P. Cobianu, Mihai Brezeanu, Viorel Avramescu, Octavian Buiu, Viorel Georgel Dumitru, Mihai N. Mihaila, Cazimir G. Bostan) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tip $SrTiO_3$ - nanostructuri carbonice. Acestea pot fi nanotuburi de carbon (cu un perete sau cu pereți multipli), grafena, fullerene (C_{60} și C_{70}), nanofibre carbonice, etc.

Substratul senzorului poate fi constituit din Si/SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ și are o grosime ce variază între 5 micrometri (μm) și 1 milimetru (mm).

Stratul senzitiv poate avea o grosime ce variază între 0.1 μm și 30 μm. Rezistența senzorului variază proporțional cu concentrația oxigenului în gazul analizat.

Nanohornurile carbonice (**Fig. 1**) sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [24 - 27]. Ele se pot sintetiza prin ablația laser a grafitului și merită menționat faptul că, în comparație cu obținerea nanotuburilor de carbon, această sinteză nu

necesită un catalizator metalic. Nanohornurile carbonice oxidate (**Fig. 2**) au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, au o suprafață specifică mare (1300 - 1400 m²/g) [28].

În pofida aplicațiilor vaste, nanohornurile carbonice și matricele lor nanocompozite au fost relativ puțin studiate ca straturi senzitive în proiectarea senzorilor de gaze [29, 30].

Cererea de brevet de invenție **RO133635A2** cu titlul "Strat senzitiv pentru senzor de etanol și procedeu de obținere a acestuia" (Bogdan Cătălin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu Octavian Narcis Ionescu, Dragoș-Alexandru-Cristian Varșescu, Viorel Marian Avramescu, Maria Roxana Marinescu, Niculae Dumbrăvescu) se referă la un senzor rezistiv de etanol utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tip CuO/nanohornuri carbonice oxidate. Nanocompozitul depus prin metodele spin coating și drop casting pe un substrat dielectric cuarț conferă senzorului câteva avantaje semnificative, precum detecție pe un domeniu larg de temperatură și un răspuns rapid al senzorului la variații ale concentrației de etanol.

Cererea de brevet de invenție **RO133636A2** cu titlul "Senzor chemirezistiv de etanol" (Bogdan Cătălin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu Octavian Narcis Ionescu, Maria Roxana Marinescu Niculae Dumbrăvescu) se referă la un senzor rezistiv de etanol utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tip TiO₂/ La₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate. Sinteza nanohomurilor oxidate se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul în plasmă de oxigen și respectiv oxidarea cu apă oxigenată la 100°C.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi pentru monitorizarea concentrației de oxigen, sunt nanocompozite constituite din perovskit halogenat (CH₃NH₃PbI₃)/nanohornuri carbonice oxidate.

Utilizarea nanocompozitului perovskit halogenat (CH₃NH₃PbI₃/nanohornuri carbonice oxidate, depus conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum precum și o afinitate pronunțată pentru moleculele de oxigen;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- răspuns rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de oxigen ;
- reversibilitate.

Substratul dielectric este din Kapton 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, crom) sau din materiale diferite. Ei pot fi liniari (**Fig. 3**) sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig. 4**).

Nanohornurile carbonice oxidate (cu un diametru de 2-5 nm și o lungime de 40-50 nm) au fost achiziționate de la Sigma Aldrich [31].

Obținerea stratului senzitiv

Exemplul 1

Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

- 1) Se prepară o soluție de nanohornuri carbonice oxidate (0.15 mg/mL) în alcool izopropilic și se supune ultrasonării timp de 2 ore.
- 2) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (2000 rpm timp de 30 secunde) utilizând un substrat de Kapton cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 3) 200 μ L soluție 0,55M de PbI_2 în dimetilformamidă (DMF) se amestecă cu 600 μ L soluție CH_3NH_3I în dimetilformamidă (0,55 M) și se supun agitarii magnetice timp de 3 ore, la temperatura de 60 $^{\circ}C$.
- 4) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1500 rpm timp de 15 sec; 3000 rpm timp de 60 sec) pe substratul de Kapton, peste care s-au depus inițial nanohornurile carbonice oxidate.
- 5) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 100 $^{\circ}C$, 30 minute.
- 6) Perovskitul halogenat penetrează structura nanocarbonică, formând o structură hibridă $CH_3NH_3PbI_3$ /nanohornuri carbonice oxidate.

Exemplul 2

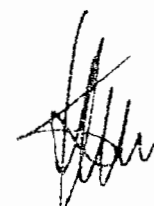
Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

- 1) Se prepară o soluție de nanohornuri carbonice oxidate (0.1 mg/mL) în etanol și se supune ultrasonării timp de 3 ore.
- 2) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (3000 rpm timp de 20 secunde) utilizând un substrat de Kapton cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 3) 200 μ L soluție de PbI_2 în dimetilformamidă (0,55M) se amestecă cu 200 μ L soluție CH_3NH_3I în dimetilformamidă (0,55M) și se supun agitării magnetice timp de 12 ore, la temperatura de 70 $^{\circ}C$.
- 4) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1000 rpm timp de 20 sec; 2500 rpm timp de 40 sec) pe substratul de Kapton peste care s-au depus inițial nanohornurile carbonice oxidate.
- 5) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 120 $^{\circ}C$, 15 minute.
- 6) Perovskitul halogenat penetrează structura nanocarbonică, formând o structură hibridă $CH_3NH_3PbI_3$ /nanohornuri carbonice oxidate.

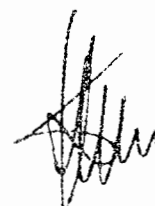
Capacitatea de monitorizare a concentrației de oxigen (amestecuri O_2/N_2 în diferite proporții) este stabilită prin aplicarea unui curent între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale concentrației de oxigen la care a fost expus stratul sensibil.

Bibliografie

1. Schwank, J. W., & DiBattista, M. (1999). Oxygen sensors: materials and applications. *MRS Bulletin*, 24(6), 44-48.
2. Brezeanu, M., Serban, B. C., Dumitru, V. G., & Buiu, O. (2016). *U.S. Patent No. 9,349,801*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
3. Brezeanu, M., Serban, B. C., Dumitru, V. G., & Buiu, O. (2017). *U.S. Patent No. 9,759,680*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
4. Feng, Y., Cheng, J., Zhou, L., Zhou, X., & Xiang, H. (2012). Ratiometric optical oxygen sensing: a review in respect of material design. *Analyst*, 137(21), 4885-4901.
5. Cobianu, C., Serban, B., Brezeanu, M., Dumitru, V., Bostan, C., & Buiu, O. (2014). Oxygen sensing: A review part 2: Solid state technologies. *Annals of the Academy of Romanian Scientists*, 7(2), 5-20.
6. Turkdogan, E. T., & Fruehan, R. J. (1972). Review of oxygen sensors for use in steelmaking and of deoxidation equilibria. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 11(2), 371-384.
7. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-gas-sensors-market-industry>
8. Wang, Z., Lin, P., Baker, G. A., Stetter, J., & Zeng, X. (2011). Ionic liquids as electrolytes for the development of a robust amperometric oxygen sensor. *Analytical chemistry*, 83(18), 7066-7073.
9. Hu, C., Bai, X., Wang, Y., Jin, W., Zhang, X., & Hu, S. (2012). Inkjet printing of nanoporous gold electrode arrays on cellulose membranes for high-sensitive paper-like electrochemical oxygen sensors using ionic liquid electrolytes. *Analytical Chemistry*, 84(8), 3745-3750.
10. Cobianu, C., Serban, B. C., & Hobbs, B. S. (2017). Lead-free electrochemical galvanic oxygen sensor, *U.S. Patent No. 9,557,289*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
11. Cobianu, C., Avramescu, V., Serban, B., Hobbs, B., Pratt, K., & Willett, M. (2013, October). Experimental evidence of long life lead-free oxygen galvanic sensors. In *CAS 2013 (International Semiconductor Conference)* (Vol. 1, pp. 47-50). IEEE.
12. Cobianu, C., Serban, B., Avramescu, V., Hobbs, B., Pratt, K., & Willett, M. (2012). Lifetime considerations for lead-free oxygen galvanic sensors. *Ann. Acad. Romanian Sci*, 5, 7-8.
13. Cobianu, C., Serban, B., Avramescu, V., Hobbs, B., Pratt, K., & Willett, M. (2012, October). Lead-free galvanic oxygen sensors—A conceptual approach. In *CAS 2012 (International Semiconductor Conference)* (Vol. 1, pp. 161-164). IEEE.
14. Serban, B. C., Mihaila, M. N., Buiu, O., Costea, S. D., Oxygen fluorescence quenching sensor, detector comprising the sensor, and method for producing the sensor, European Granted, EP2610609B1, 10.10. 2018.
15. Serban, B. C., Mihaila, M. N., Buiu, O., *Composition and method for preparing a fluorescence quenching based oxygen sensor comprising the composition*, European Granted Patent EP. 461 154 B1, 2013.
16. Wolfbeis, O. S., Offenbacher, H., Kroneis, H., & Marsoner, H. (1984). A fast responding fluorescence sensor for oxygen. *Microchimica Acta*, 82(1-2), 153-158.
17. McNamara, K. P., Li, X., Stull, A. D., & Rosenzweig, Z. (1998). Fiber-optic oxygen sensor based on the fluorescence quenching of tris (5-acrylamido, 1, 10 phenanthroline) ruthenium chloride. *Analytica Chimica Acta*, 361(1-2), 73-83.
18. Karrer, H. E. (1986). *U.S. Patent No. 4,563,894*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

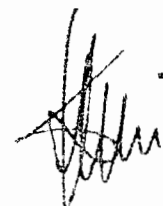


19. Stratulat, A., Serban, B., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., Buiu, O., ... & Ali, S. Z. (2015, April). Novel sonochemical route for manufacturing O₂ sensitive STFO. In *Proceeding of NATO Advanced Research Workshop: Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors, Energy Harvesting, Lviv, Ukraine* (pp. 13-16).
20. De Luca, A., Udrea, F., Li, G., Zeng, Y., André, N., Pollissard-Quatremère, G., ... & Ali, S. Z. (2016). Sensors and Sensor Systems for Harsh Environment Applications. In *Semiconductor Devices in Harsh Conditions* (pp. 109-132). CRC Press.
21. Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., & Zettl, D. A. (2000). Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *science*, 287(5459), 1801-1804.
22. Llobet, E., Espinosa, E. H., Sotter, E., Ionescu, R., Vilanova, X., Torres, J., ... & Renaux, F. (2008). Carbon nanotube-TiO₂ hybrid films for detecting traces of O₂. *Nanotechnology*, 19(37), 375501.
23. Stoeckel, M. A., Gobbi, M., Bonacchi, S., Liscio, F., Ferlauto, L., Orgiu, E., & Samori, P. (2017). Reversible, fast, and wide-range oxygen sensor based on nanostructured organometal halide perovskite. *Advanced Materials*, 29(38), 1702469.
24. Iijima S., Yudasaka M., Yamada R., Bandow S., Suenaga K., Kokai F., Takahashi K., (1999), Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chemical Physics Letters*, 309 3-4, 165-170.
25. Serban, B. C., Bumbac, M., Buiu, O., Cobianu, C., Brezeanu, M., & Nicolescu, C. Carbon nanohorns and their nanocomposites: Synthesis, properties and applications. A Concise review, *Ann. Acad. Rom. Sci. Ser. Math. Appl*, vol. 11, pp. 5-11, 2018.
26. Roxana, M., Bogdan-Catalin, S., Nicolae, D., Viorel, A., Cornel, C., & Octavian, B. (2019). CARBON-BASED MATERIALS FOR HEALTHCARE MICRO-DEVICES. *Nonconventional Technologies Review/Revista de Tehnologii Neconventionale*, 23(4).
27. Marinescu Maria-Roxana, Serban Bogdan-Catalin, Cobianu Cornel, Dumbravescu Nicolae, Ionescu Octavian, Buiu Octavian Carbon based materials for sensors used in biomedical applications, 2ND international conference on emerging technologies in material engineering, EMERGEMAT, book of abstract, pg. 73, 6 – 8 november 2019, Bucharest, Romania.
28. S. Zhu and G. Xu (2010), Single-walled carbon nanohorns and their applications, *Nanoscale*, 2(12), 2538-2549.
29. Şerban, B. C., Buiu, O., Cobianu, C., Avramescu, V., Dumbrăvescu, N., Brezeanu, M., ... & Marinescu, R. (2019). Ternary Carbon-Based Nanocomposite as Sensing Layer for Resistive Humidity Sensor. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, 29(1), 114.
30. Sano, N., & Ohtsuki, F. (2007). Carbon nanohorn sensor to detect ozone in water. *Journal of electrostatics*, 65(4), 263-268.
31. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/804126?lang=en®ion=RO>



Revendicări

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de oxigen **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit perovskit halogenat ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/nanohornuri carbonice oxidate.
2. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Kapton, PET, sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri.
3. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
4. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, crom) sau din materiale diferite.
5. Electrozii utilizați utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
6. Stratul senzitiv - perovskit halogenat ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/nanohornuri carbonice oxidate - și utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se obține prin depunerea succesivă prin metoda "spin coating" a nanohornurilor carbonice oxidate, apoi a precursorului perovskitului $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pe substratul de Kapton cu electrozi liniari, urmată de tratament termic la temperaturi ce variază între 100 - 120°C.
7. Stratul senzitiv - perovskit halogenat ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/nanohornuri carbonice oxidate - și utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se obține prin depunerea succesivă prin metoda "spin coating" a nanohornurilor carbonice oxidate, apoi a precursorului perovskitului $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pe substratul de Kapton cu electrozi interdigitate, urmată de tratament termic la temperaturi ce variază între 100 - 120°C.



5

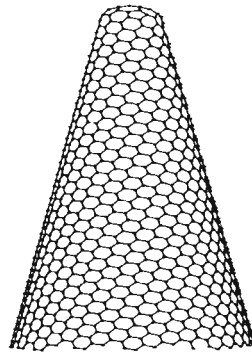


Fig. 1

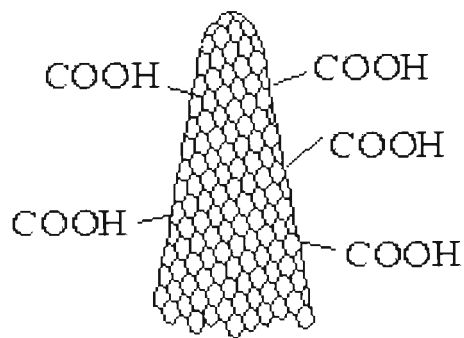


Fig. 2

A handwritten signature or mark in the bottom right corner of the page. It consists of several overlapping, stylized lines that form a cursive-like shape, possibly representing a name or initials.

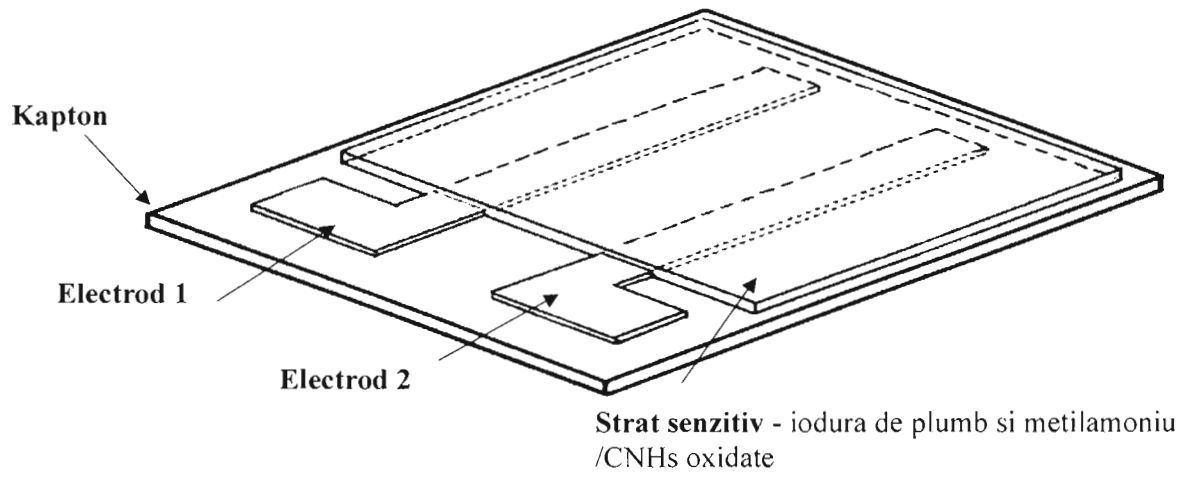


Fig. 3

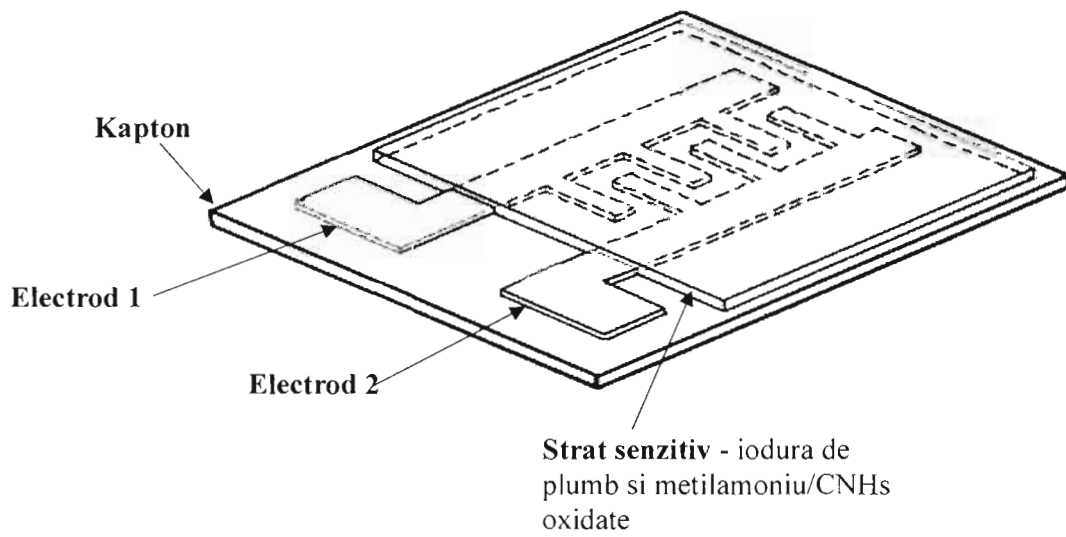


Fig. 4

A handwritten signature or mark, possibly a name, located in the bottom right corner of the page.