

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00474

(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 CĂȚĂLIN,
STR.LIVIU REBREANU, NR.32A, BL.PM 70,
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;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR DE DIOXID DE CARBON CU UNDE ACUSTICE
DE SUPRAFAȚĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor cu unde acustice de suprafață pentru monitorizarea concentrației de dioxid de carbon din diverse sectoare de activitate casnică și industrială, pentru controlul calității aerului din spații închise cum sunt sistemele de ventilație și aerul condiționat, în domeniul medical și în alte domenii asemenea. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un substrat piezoelectric realizat din cuarț pe care este depusă o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv care se obține prin depunere prin metoda spin coating pe substrat de cuarț a unor nanohornuri carbonice funcționalizate cu grupări aminometil $\text{CNH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, nanohornurile carbonice funcționalizate se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice oxidate prin secvența de reacții: reducere cu LiAlH_4 , reacție Mitsunobu cu ftalimidă DEAD și reacție cu CF_3COOH .

Revendicări: 5
Figuri: 3

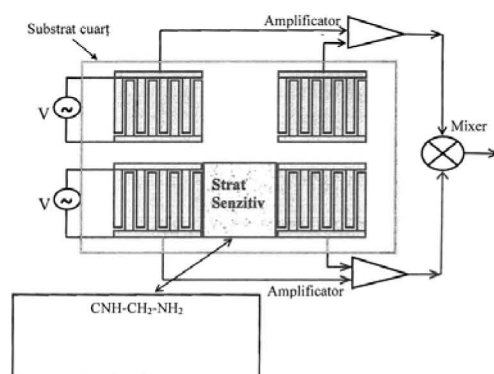


Fig. 3



10

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2020 0474
Data depunții 31.07.2020

Descriere

Monitorizarea concentrației dioxidului de carbon reprezintă un proces important în diverse sectoare de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (aer condiționat și sisteme de ventilație), domeniul medical (monitorizarea respirației, a anesteziei, precum și a apneei în somn), agricultura (monitorizarea fluxului de CO₂ în sol), tehnologia produselor alimentare (processe de împachetare, transport), industria băuturilor alcoolice (măsurarea concentrației de CO₂ în bere și băuturi mixte pe bază de bere, dioxidul de carbon dizolvat având un impact major asupra calității și gustului produsului), industria farmaceutică, industria chimică, etc.[1 - 3]. Astfel, datorită numărului mare de aplicații, piața senzorilor de dioxid de carbon este în expansiune, rata de creștere anuală compusă (CAGR) în perioada 2017-2021 fiind de 49, 55% [4].

Alături de senzorii optici [5 - 11], electrochimici [12 - 16], rezistivi [17 - 21], senzorii gravimetrice de dioxid de carbon reprezintă o alternativă de monitorizare a CO₂ [22 - 30].

Nu în ultimul rând, materialele nanocarbonice [31-36] au suscitat interesul ca materiale sensibile în detecția de CO₂.

Brevetul de invenție **US7913541B2** cu titlul "Matrix nanocomposite containing amino carbon nanotubes for carbon dioxide sensor detection" (Bogdan Catalin Serban, Cornel P. Cobianu, Mircea Bercu, Nicolae Varachiu, Mihai N Mihailă, Cazimir G. Bostan, Stefan Ioan Voicu) se referă la senzori de tip SAW – BAW (unde acustice de suprafață - unde acustice de volum) pentru detecția dioxidului de carbon. Substratul piezorezistiv este constituit din cuarț, iar straturile senzitive sunt matrice nanocompozite de tip amină sau polimer cu grupări amino – nanotuburi de carbon. Printre polimerii utilizați se pot menționa polietilenimină (PEI), Versamid 900, BMBT (N,N bis-(*p*-metoxibenziliden)- α - α' -bi-*p*-toluidină), polialilamină, polivinilamină, în timp ce aminele selectate sunt dietanolamina, trietanolamina, etc. Materialele nanocarbonice propuse pentru detecția dioxidului de carbon sunt nanotuburi de carbon cu grupări amino sau de tip aminosulfonic. Procentul masic al nanotuburilor de carbon în matricea compozită variază între 5 și 15%. Interacția dioxidului de carbon cu matricea nanocompozită, la temperatura camerei, conduce la formarea de carbamați, reacția fiind reversibilă.

Brevetul de invenție **US8230720B2** cu titlul "Functionalized monolayers for carbon dioxide detection by a resonant nanosensor" (Bogdan-Cătălin Serban, Cornel Cobianu, Mihai N. Mihailă, Viorel-Georgel Dumitru) se referă la un senzor gravimetric de dioxid de carbon de tip rezonant. Substratul senzorului este constituit din siliciu, care se hidrofiliizează și se funcționează ulterior cu compuși de tipul 4- amino-1 butanol, 4-N-metil amino-1-butanol, 5 amino 1-pentanol, 5 N-metil amino-1 pentanol, 6 amino-1 hexanol, 6 metilamino-1 hexanol, etanolamină, dietanolamină, 1,3 diamino 2-propanol. Designul stratului senzitiv s-a realizat în acord cu teoria HSAB (Hard Soft Acids and Bases). Straturile senzitive conțin grupări amino (baze tari) care pot interacționa reversibil cu dioxidul de carbon (acid tare), la temperatura camerei.

Cererea de brevet de invenție **US20080216558A1** cu titlul "SAW based CO₂ sensors using carbon nanotubes as the sensitive layer" (Sarin Anakkat Koyilothu, Raju A. Raghurama) se



referă la un senzor gravimetric de CO_2 de tip SAW (unde acustice de suprafață) care utilizează drept strat senzitiv nanotuburi de carbon. Adsorbția/absorbția moleculelor de CO_2 pe nanotubul de carbon schimbă conductivitatea materialului nanocarbonic. Această schimbare de conductibilitate modifică viteza undei acustice de suprafață care se deplasează prin nanotuburi și va genera o schimbare de frecvență care este proporțională cu concentrația dioxidului de carbon din mediul analizat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația concentrației de dioxid de carbon. Filmele senzitive descrise în această invenție se utilizează în designul unui senzor cu unde acustice de suprafață (SAW). Un dispozitiv cu unde acustice de suprafață este compus, uzual, dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitali, precum și un strat senzitiv la gazul analizat. Semnalul electric, aplicat unuia dintre traductori, generează o undă acustică de suprafață care se propagă către celălalt traductor, unda mecanică fiind convertită în semnal electric.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori de dioxid de carbon, sunt nanohornuri carbonice funcționalizate cu grupări aminometil.

Acest tip de funcționalizare, și anume grefarea de grupări de tip amină primară alifatică, conferă selectivitate materialului nanocarbonic de tip nanohorn. Aminele alifactice, potrivit teoriei HSAB, sunt baze tari și pot interacționa reversibil, la temperatura camerei, cu dioxidul de carbon (acid tare), cu formare de carbamați.

Straturile senzitive de tipul nanohornuri carbonice funcționalizate cu grupări aminometil (notate generic $\text{CNH-CH}_2\text{-NH}_2$ - **Fig.1**) interacționează cu moleculele dioxid de carbon. Adsorbția și absorbția moleculelor CO_2 modifică proprietățile mecanice și electrice ale stratului senzitiv de $\text{CNH-CH}_2\text{-NH}_2$, ceea ce conduce la schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Gradul de modificare a vitezei și frecvenței undei acustice este proporțional cu cantitatea de CO_2 ad/absorbită în filmul nanocarbonic funcționalizat.

Nanohornurile funcționalizate cu grupări aminometil se sintetizează conform schemei de reacție prezentate în **Fig 2**.

Senzorul utilizat este de tip „linie de întârziere” (delay line), dual, realizat pe un substrat piezoelectric de cuarț. Senzorul prezintă o linie dublă de întârziere pentru a compensa driftul termic. Astfel, o linie de întârziere este acoperită cu $\text{CNH-CH}_2\text{-NH}_2$, cea de-a doua linie de întârziere fiind substratul piezoelectric fără strat senzitiv. Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice $\text{CNH-CH}_2\text{-NH}_2$ cu dioxidul de carbon, semnalul asociat liniei de întârziere fără strat senzitiv poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu $\text{CNH-CH}_2\text{-NH}_2$ (schema diferențială- **Fig.3**).

Utilizarea filmelor de tip nanohornuri carbonice funcționalizate cu grupări aminometil conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- proprietăți mecanice superioare;



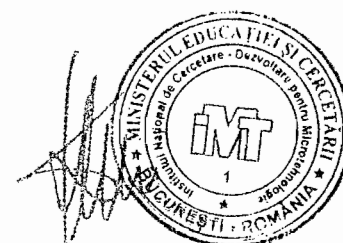
- prezența CNH-CH₂-NH₂ conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de CO₂ prin interacții de tip HSAB ("mass loading"), precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea ("electric loading");
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de CO₂;
- reversibilitate;
- detecție la temperatura camerei.

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor senzitive la dioxid de carbon .

Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

1. Materialele nanocarbonice de tip nanohornuri carbonice oxidate (40 mg), achiziționate de la Sigma Aldrich, se dispersează în tetrahidrofuran anhidru și se supun ultrasonării timp de 90 de minute. Se adaugă ulterior 4 mg LiAlH₄, noul amestec fiind ultrasonat timp de două ore. Amestecul de reacție se dispersează în 250 ml etanol și se filtrează. Produsul solid se usucă în cuptor la 70⁰C, timp de trei ore.
2. Materialul nanohornic redus a fost dispersat în tetrahidrofuran și ultrasonat timp de 60 min. Se adaugă 20 mg ftalimidă și 4 mg azodicarboxilat de etil (DEAD). Soluția se supune ultrasonării timp de 4 ore, apoi amestecul este diluat cu 300 mL de metanol și filtrat. Produsul solid se usucă în cuptor la 90⁰C, timp de trei ore.
3. Produsul obținut în etapa anterioară (nanohornuri carbonice funcționalizate cu ftalimidă) a fost tratat cu 20 mL acid trifluoroacetic, ultrasonat timp de 3 ore și apoi filtrat. Nanohornurile aminometilate (CNH-CH₂-NH₂) au fost apoi uscate la 100 ° C, sub vid, timp de 2 ore.
4. CNH-CH₂-NH₂ obținute se spală cu etanol, acetonă și apă deionizată.
5. Se prepară o soluție de CNH-CH₂-NH₂ (5 mg) în 50 mL dimetilformamidă și se supune ultrasonării la temperatura camerei, timp de 10 ore.
6. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (3000 rpm, timp de 60 s).
7. Filmul obținut se supune încălzirii la 100⁰C, timp de 90 minute.
8. Filmul obținut se supune unui tratament termic final, la 200⁰C, timp de 10 minute.



Referințe

1. Neethirajan, S., Jayas, D. S., & Sadistap, S. (2009). Carbon dioxide (CO₂) sensors for the agri-food industry—a review. *Food and Bioprocess Technology*, 2(2), 115-121.
2. Folke, M., Cernerud, L., Ekström, M., & Hök, B. (2003). Critical review of non-invasive respiratory monitoring in medical care. *Medical and Biological Engineering and Computing*, 41(4), 377-383.
3. Cao, W., & Duan, Y. (2006). Breath analysis: potential for clinical diagnosis and exposure assessment. *Clinical chemistry*, 52(5), 800-811.
4. <https://www.researchandmarkets.com/reports/4115385/global-advanced-co2-sensors-market-2017-2021>
5. Ali, R., Saleh, S. M., Meier, R. J., Azab, H. A., Abdelgawad, I. I., & Wolfbeis, O. S. (2010). Upconverting nanoparticle based optical sensor for carbon dioxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150(1), 126-131.
6. Mills, A., Lepre, A., & Wild, L. (1997). Breath-by-breath measurement of carbon dioxide using a plastic film optical sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 39(1-3), 419-425.
7. Chu, C. S., & Lo, Y. L. (2008). Fiber-optic carbon dioxide sensor based on fluorinated xerogels doped with HPTS. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(1), 120-125.
8. Tan, Q., Tang, L., Yang, M., Xue, C., Zhang, W., Liu, J., & Xiong, J. (2015). Three-gas detection system with IR optical sensor based on NDIR technology. *Optics and Lasers in Engineering*, 74, 103-108.
9. Park, J., Cho, H., & Yi, S. (2010). NDIR CO₂ gas sensor with improved temperature compensation. *Procedia engineering*, 5, 303-306.
10. Barritault, P., Brun, M., Lartigue, O., Willemin, J., Ouvrier-Buffet, J. L., Pocas, S., & Nicoletti, S. (2013). Low power CO₂ NDIR sensing using a micro-bolometer detector and a micro-hotplate IR-source. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 565-570.
11. Wolfbeis, O. S., Weis, L. J., Leiner, M. J., & Ziegler, W. E. (1988). Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide. *Analytical chemistry*, 60(19), 2028-2030.
12. Gassensmith, J. J., Kim, J. Y., Holcroft, J. M., Farha, O. K., Stoddart, J. F., Hupp, J. T., & Jeong, N. C. (2014). A metal-organic framework-based material for electrochemical sensing of carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 136(23), 8277-8282.
13. Macur, R. A., Leblanc, J. O. H., & Grubb, W. T. (1975). *U.S. Patent No. 3,905,889*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
14. Manoukian, M., LaConti, A. B., Tempelman, L. A., & Forchione, J. (2010). *U.S. Patent No. 7,811,433*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
15. Rowiński, P., & Bilewicz, R. (2001). Carbon dioxide electrochemical sensor based on lipid cubic phase containing tetraazamacrocyclic complexes of Ni (II). *Materials Science and Engineering: C*, 18(1-2), 177-183.
16. Behera, K., Pandey, S., Kadyan, A., & Pandey, S. (2015). Ionic liquid-based optical and electrochemical carbon dioxide sensors. *Sensors*, 15(12), 30487-30503.



17. Chiang, C. J., Tsai, K. T., Lee, Y. H., Lin, H. W., Yang, Y. L., Shih, C. C., ... & Ho, K. C. (2013). In situ fabrication of conducting polymer composite film as a chemical resistive CO₂ gas sensor. *Microelectronic Engineering*, 111, 409-415.
18. Zhou, Y., Jiang, Y., Xie, T., Tai, H., & Xie, G. (2014). A novel sensing mechanism for resistive gas sensors based on layered reduced graphene oxide thin films at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, 135-142.
19. Desai, R. R., Lakshminarayana, D., Patel, P. B., & Panchal, C. J. (2005). Indium sesquitelluride (In₂Te₃) thin film gas sensor for detection of carbon dioxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(2), 523-527.
20. Srinives, S., Sarkar, T., Hernandez, R., & Mulchandani, A. (2015). A miniature chemiresistor sensor for carbondioxide. *Analytica Chimica Acta*, 874, 54-58.
21. Nemade, K. R., & Waghuley, S. A. (2014). Role of defects concentration on optical and carbon dioxide gas sensing properties of Sb₂O₃/graphene composites. *Optical Materials*, 36(3), 712-716.
22. Serban, B., Kumar, A. S., Costea, S., Mihaila, M., Buiu, O., Brezeanu, M., ... & Cobianu, C. (2009). Polymer-amino carbon nanotube nanocomposites for surface acoustic wave CO₂ detection. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 12(3), 376-384.
23. Serban, B., Kumar, A. S., Costea, S., Mihaila, M., Buiu, O., Brezeanu, M., ... & Cobianu, C. (2008, October). Surface acoustic wave CO₂ sensing with polymer-amino carbon nanotube composites. In *2008 International Semiconductor Conference* (Vol. 1, pp. 73-76). IEEE.
24. Serban, B., Kumar, A. S., Cobianu, C., Buiu, O., Costea, S., Bostan, C., & Varachiu, N. (2010, October). Selection of gas sensing materials using the hard soft acid base theory; Application to surface acoustic wave CO₂ detection. In *CAS 2010 Proceedings (International Semiconductor Conference)* (Vol. 1, pp. 247-250). IEEE.
25. Serban, B., Kumar, A. S., Brezeanu, M., Cobianu, C., Buiu, O., Bostan, C., ... & Costea, S. (2011). CO₂ Sensing layers for SAW/BAW devices. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 14(3), 222-231.
26. Serban, B., Cobianu, C., Bostan, C., & Buiu, O. (2011). Carbon nanotubes and their nanocomposites for carbon dioxide sensing. *Annals of the Academy of Romanian Scientist, Series on Science and Technology of Information*, 4(1), 91-99.
27. Nieuwenhuizen, M. S., & Nederlof, A. J. (1990). A SAW gas sensor for carbon dioxide and water. Preliminary experiments. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2(2), 97-101.
28. Serban, B. C., Brezeanu, M., Cobianu, C., Costea, S., Buiu, O., Stratulat, A., & Varachiu, N. (2014, October). Materials selection for gas sensing. An HSAB perspective. In *2014 International Semiconductor Conference (CAS)* (pp. 21-30). IEEE.
29. Xu, S., Li, C., Li, H., Li, M., Qu, C., & Yang, B. (2015). Carbon dioxide sensors based on a surface acoustic wave device with a graphene-nickel-L-alanine multilayer film. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(16), 3882-3890.
30. Sivaramakrishnan, S., Rajamani, R., Smith, C. S., McGee, K. A., Mann, K. R., & Yamashita, N. (2008). Carbon nanotube-coated surface acoustic wave sensor for carbon dioxide sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1), 296-304.



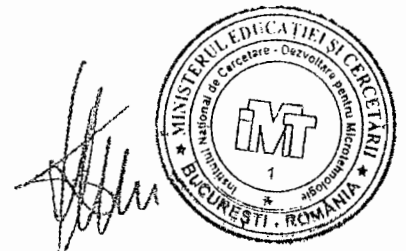
31. Ong, K., & Grimes, C. (2001). A carbon nanotube-based sensor for CO₂ monitoring. *Sensors*, *1*(6), 193-205.
32. Yoon, H. J., Yang, J. H., Zhou, Z., Yang, S. S., & Cheng, M. M. C. (2011). Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *157*(1), 310-313.
33. Shivananju, B. N., Yamdagni, S., Fazuldeen, R., Sarin Kumar, A. K., Hegde, G. M., Varma, M. M., & Asokan, S. (2013). CO₂ sensing at room temperature using carbon nanotubes coated core fiber Bragg grating. *Review of Scientific Instruments*, *84*(6), 065002.
34. Tang, R., Shi, Y., Hou, Z., & Wei, L. (2017). Carbon nanotube-based chemiresistive sensors. *Sensors*, *17*(4), 882.
35. Nemade, K. R., & Waghuley, S. A. (2013). Chemiresistive gas sensing by few-layered graphene. *Journal of Electronic Materials*, *42*(10), 2857-2866.
36. Star, A., Han, T. R., Joshi, V., Gabriel, J. C., & Grüner, G. (2004). Nanoelectronic carbon dioxide sensors. *Advanced Materials*, *16*(22), 2049-2052.
37. Ramanathan, T., Fisher, F. T., Ruoff, R. S., & Brinson, L. C. (2005). Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. *Chemistry of Materials*, *17*(6), 1290-1295.



7

Revendicări

1. Senzor cu unde acustice de suprafață (SAW) de monitorizare a concentrației de dioxid de carbon **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv la dioxid de carbon constituit din nanohornuri carbonice funcționalizate cu grupări aminometil (CNH- CH₂-NH₂).
2. Nanohornurile carbonice funcționalizate CNH- CH₂-NH₂, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice oxidate prin secvența de reacții: 1) reducere cu LiAlH₄; 2) reacție Mitsunobu cu ftalimidă, DEAD; 3) reacție cu CF₃COOH.
3. Substratul piezoelectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** este realizat din cuarț.
4. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se obțin prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț.
5. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori de tip SAW pentru măsurarea și monitorizarea concentrației de dioxid de carbon .



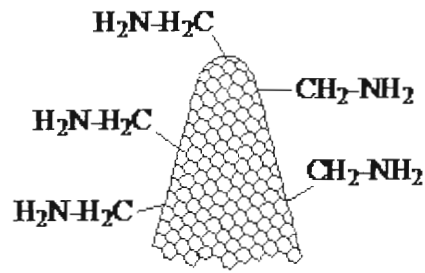


Fig. 1

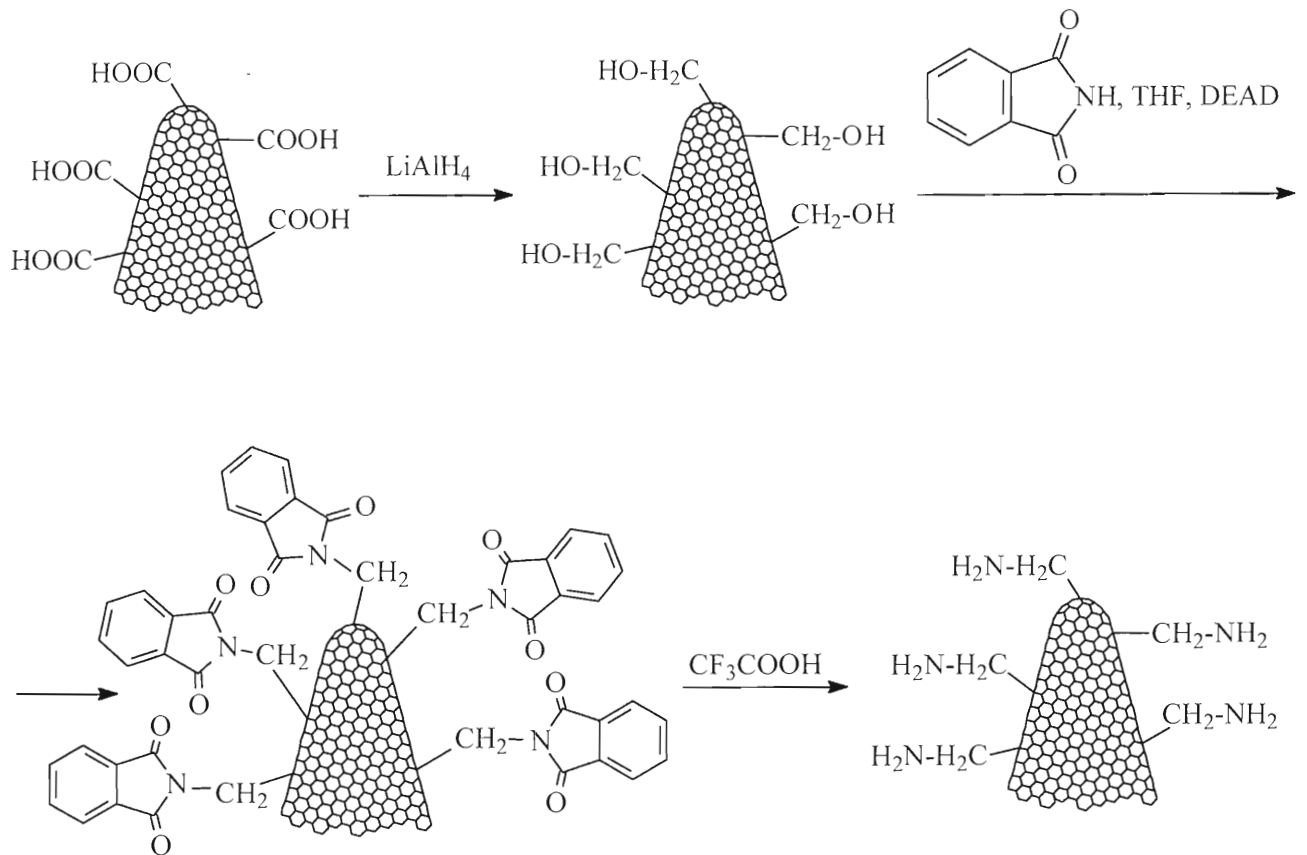


Fig. 2



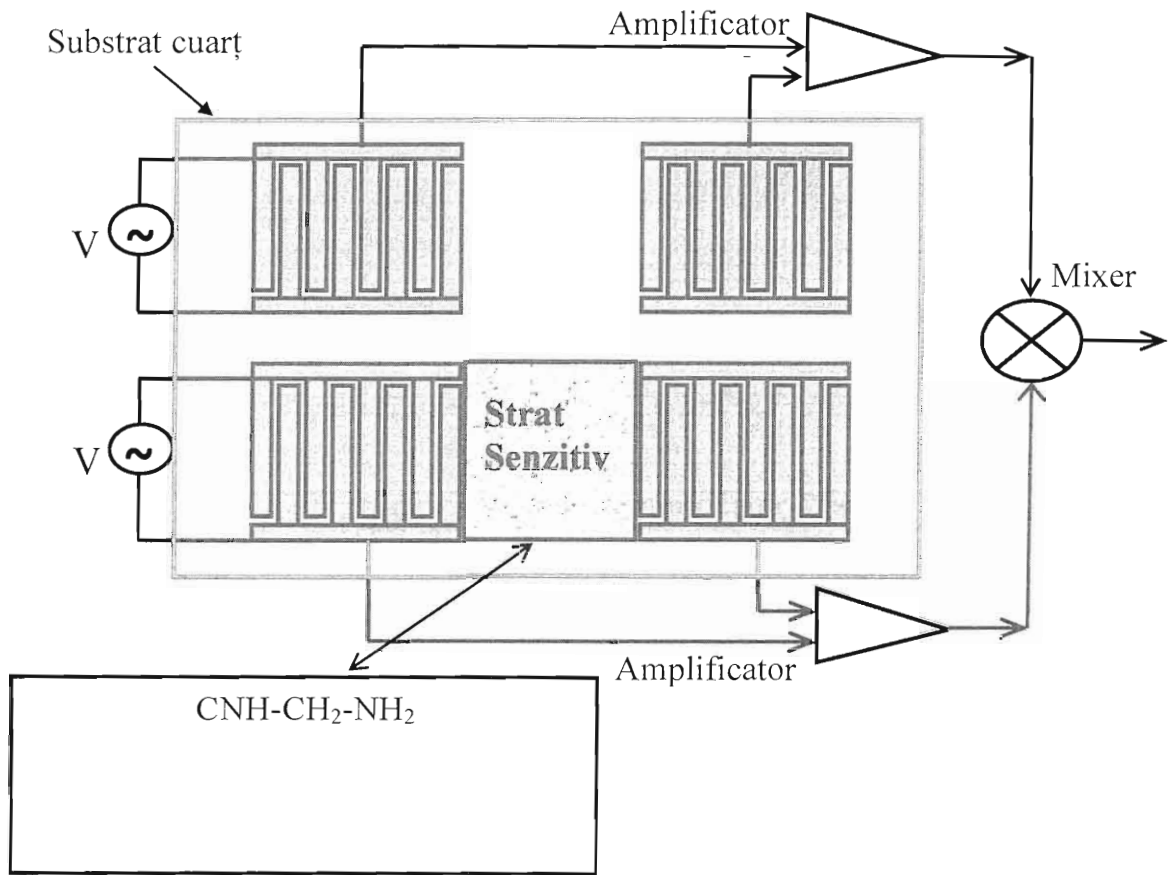


Fig. 3

