

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00469**

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

(41) Data publicării cererii:  
**28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

(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.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 HIDROGEN SULFURAT CU UNDE ACUSTICE  
DE SUPRAFAȚĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor de monitorizare a concentrației de hidrogen sulfurat cu unde acustice de suprafață. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric de cuarț, dintr-o pereche de traductori interdigitali și dintr-un strat sensibil la hidrogen sulfurat constituit din nanohornuri carbonice funcționalizate cu grupări mercapto (CNH-SH), în care nanohornurile carbonice funcționalizate sunt sintetizate prin tratamentul unor nanohornuri carbonice simple în plasmă de H<sub>2</sub>S/He.

Revendicări: 5  
Figuri: 3

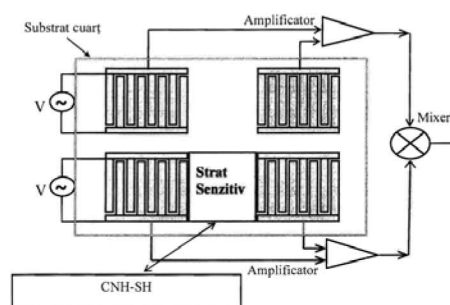


Fig. 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. a 2020 00469 Data depozit ..... 3.1.07.2020
--

## Descriere

Hidrogenul sulfurat ( $H_2S$ ) este un gaz incolor, toxic, inflamabil și coroziv, cu miros caracteristic de ouă stricate. Acțiunea sa toxică este una complexă, fiind comparabilă cu a acidului cianhidric. Hidrogenul sulfurat poate afecta diferite părți și sisteme ale corpului uman, cum ar fi plămânii, pielea, ochii și gâtul, deprimă sistemul nervos și poate provoca convulsii, coma și, în final, deces. [1]. La o concentrație mai mare de 1000 ppm, inhalarea de  $H_2S$  poate provoca pierderea stării de conștiență și colapsul [2]. Printre sursele naturale de  $H_2S$  se pot menționa gazele naturale, țițeiul brut, izvoarele termale, depozitele de sulf, în vreme ce sursele antropice cele mai importante sunt industria petrolieră (rafinării), chimică, agricultura, tratarea apelor uzate, industria hârtiei [3]. Având în vedere multitudinea de surse de  $H_2S$ , precum și gradul ridicat de toxicitate, piața senzorilor de hidrogen sulfurat a cunoscut în ultimele decade o dezvoltare remarcabilă [4].

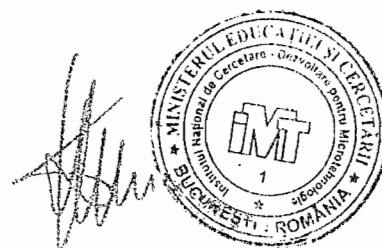
Diferite materiale precum oxizii de metale [5-12], matricele polimerice de tip poliofen -  $WO_3$  [13], polianilină- săruri metalice [14], polianilină- săruri de  $Ag(I)$ - bentonită [15], ftalocianina de cupru [16], calixarenele [17], tiacalixarenele [18], punctele cuantice [19 - 20], au fost utilizate ca straturi senzitive în designul senzorilor de hidrogen sulfurat. Nu în ultimul rând, materialele nanocarbonice [21 - 25] au suscit interesul ca materiale sensibile în detecția de  $H_2S$ .

Brevetul de invenție **US7695993B2** cu titlul "Matrix nanocomposite sensing film for SAW/BAW based hydrogen sulphide sensor and method for making same" (Bogdan-Catalin Serban, Stefan I. Voicu Stefan-Dan Costea, Cornel P. Cobianu) se referă la senzori de tip SAW -BAW( unde acustice de suprafață- unde acustice de volum ) pentru detecția hidrogenului sulfurat. Substratul piezorezistiv este constituit din cuarț, iar straturile senzitive sunt matrice nanocompozite de tip polimer- nanotuburi de carbon funcționalizate și  $WO_3$ -nanotuburi de carbon( CNT) funcționalizate. Printre polimerii utilizați se pot menționa poli[3-(6-mercaptohexil)tiofen], poli[3-(12-mercaptododecil)tiofen], structurile nanocarbonice fiind de tipul  $CNT-CH_2-SH$ ,  $CNT-CO-NH-(CH_2)_{11}-SH$  și  $CNT-CH_2-S-CS-CNT$ .

Cererea de brevet de invenție **US20130040397A1** cu titlul „Detection of hydrogen sulfide gas using carbon nanotube-based chemical sensors” (Alexander Star Mengning Ding) se referă la un senzor conductometric de  $H_2S$  utilizând ca straturi senzitive structuri nanocarbonice funcționalizate de tip nanotub sau grafenă. Funcționalizarea acestora incumbă două etape:

- 1) Tratatamentul materialului nanocarbonic cu acid piren - 1- sulfonic;
- 2) Tratatamentul ulterior al materialului sintetizat în prima etapă cu aur sau polianilină dopată cu săruri cuproase.

Substratul este realizat din  $Si/SiO_2$ , detecția realizându-se prin metode conductometrice ( caz în care substratul utilizat pentru depunerea stratului senzitiv dispune de electrozi) sau spectrofotochimice. Senzorul poate detecta urme de  $H_2S$  ( ppm și ppb) și poate fi utilizat atât în zona industrială cât și în cea medicală ( pentru o evaluare a halitozei).



Brevetul de invenție **KR101898584B1** cu titlul „Sulfide detecting sensor, sulfide detecting device comprising the same, and method for manufacturing the same” (이강봉남윤식 알렉산드르 옴시아니드스기이티 란 판 문명운) se referă la un senzor rezistiv de  $H_2S$  utilizând ca straturi senzitive matrice compozite de tipul grafenă- nanoparticule metalice (4,76% nanoparticule de fier și 95,24% nanoparticule de argint- procente masice). Senzorul poate detecta 0,5 ppm  $H_2S$ , prezentând o bună selectivitate față de moleculele de hidrogen sulfurat.

Nanohornurile carbonice (**Fig. 1**) sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [26, 27]. Deși prezintă similitudini structurale cu nanotuburile de carbon, nanohornurile carbonice au drept caracteristică vârfulurile în formă de conuri lungi, cu unghiurile conului de aproximativ  $20^\circ$  și diametre mari ale tubului (2 - 5 nm). Sinteza nanohornurilor de carbon se realizează prin diverse metode precum prin ablația laser, descărcări în arc și nu necesită prezența unui catalizator metalic. Modularea proprietăților fizico- chimice ale nanohornurilor carbonice se poate realiza atât prin funcționalizare noncovalentă [28, 29], cât și prin cea de tip covalent [30, 31].

În pofida proprietăților promițătoare precum și a paletei largi de aplicații, nanohornurile carbonice au fost utilizate sporadic ca straturi senzitive în designul senzorilor de gaze [32, 33].

Brevetul de invenție **WO2018146810A1** cu titlul “Dispersion liquid, preparation method thereof, gas sensor and method for manufacturing same” (規之殿内亮太弓削) se referă la un senzor de gaze de tip rezistiv în care stratul senzitiv este constituit din fibre de nanohornuri carbonice.

Gazele detectate sunt oxigenul, ozonul, oxizii de carbon ( $CO$ ,  $CO_2$ ), oxizii de sulf ( $SO_x$ ), oxizii de azot ( $NO_x$ ), alcoolii (alcoolul izopropilic), aldehydele, eterii, cetonele, amoniacul, hexanul, etc.

Substratul dielectric este realizat din polieteretercetona (PEEK), poliimidă, polietilennaftalat (PEN), policarbonat (PC), polipropilenă, polietilentereftalat (PET), etc.

Cererea de brevet de invenție **RO133637A2** cu titlul "Senzor de etanol si procedeu de obtinere a acestuia" ( Bogdan- Cătălin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Octavian Narcis Ionescu, Dragoș-Alexandru-Cristian Varsescu, Maria Roxana Marinescu, Nicolae Dumbravescu) se referă la un senzor rezistiv de etanol utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite  $Sm_2O_3$ /nanohornuri carbonice oxidate,  $Gd_2O_3$ /nanohornuri carbonice oxidate,  $In_2O_3$ / nanohomuri carbonice oxidate. Rezistența senzorului variază proporțional cu concentrația etanolului în gazul analizat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația concentrației de  $H_2S$ . 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, în genere, dintr-un substrat piezoelectric ( cuarț,  $ZnO$ / safir,  $Li_2B_4O_7$ ,  $LiTaO_3$ , etc.), o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv la moleculele compusului ce se dorește a fi detectat (monitorizat). 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 hidrogen sulfurat, sunt nanohorni carbonice supuse tratamentului în plasma de  $H_2S/He$ . Acest tip de funcționalizare conferă selectivitate materialului nanocarbonic de tip nanohorn prin grefarea de grupări de tip mercapto( -SH), C=S (**Fig. 2**) În plus, gradul optim de derivatizare al materialelor nanocarbonice, în vederea obținerii unor sensibilități mari, poate fi controlat prin schimbarea puterii plasmei precum și a timpului de expunere.

Straturile senzitive de tipul nanohorn funcționalizat în plasmă de  $H_2S/He$  (notat generic CNH-SH) interacționează cu moleculele de hidrogen sulfurat. Adsorbția și absorbția moleculelor de  $H_2S$  modifică proprietățile mecanice și electrice ale stratului senzitiv de CNH-SH, ceea ce conduce la schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Gradul de modificare al vitezei și frecvenței undei acustice se corelează cu cantitatea de  $H_2S$  ad/absorbită în filmul nanocarbonic funcționalizat.

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 CNH-SH, cea de-a doua linie de întârziere fiind substratul piezoelectric propriu-zis (cuarț fără strat senzitiv). Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice CNH-SH -  $H_2S$ , semnalul asociat liniei de întârziere fără strat senzitiv poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu CNH-SH (schema diferențială - **Fig. 3**).

Utilizarea filmelor de tip nanohorn funcționalizat conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

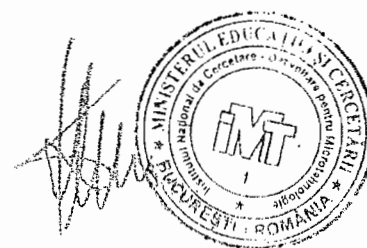
- proprietăți mecanice superioare;
- prezența CNH-SH conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de  $H_2S$  prin interacții de tip van der Waals ("mass loading"), precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea ("electric loading");
- răspuns rapid al sensorului la variații ale valorii concentrației de  $H_2S$ ;

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor senzitive la hidrogen sulfurat.

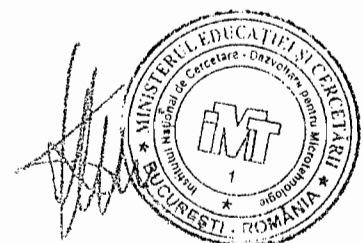
### Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

1. Materialele nanocarbonice de tip nanohorn, achiziționate de la Sigma Aldrich, se funcționalizează în plasmă de  $H_2S/He$  (raport volumetric 60-40), cu o putere a plasmei de 30 W, la un timp de expunere de 5 minute.
2. CNH-SH obținut se spală cu etanol, acetonă și apă deionizată.

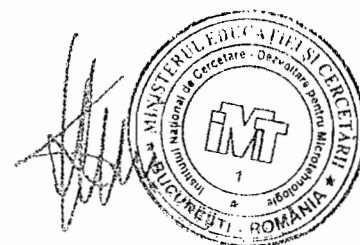


3. Se prepară o soluție de CNH-SH (10 mg) în 100 mL dimetilformamidă și se supune ultrasonării la temperatura camerei, timp de 12 ore.
4. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (2000 rpm, timp de 60 s).
5. Filmul obținut se supune încălzirii la 120°C, timp de 30 minute.
6. Se repetă etapele 4 și 5.
7. Filmul obținut se supune unui tratament termic final, la 200°C, timp de 10 minute.

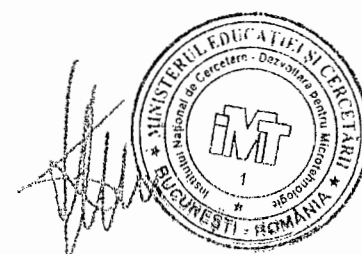


## Referinte

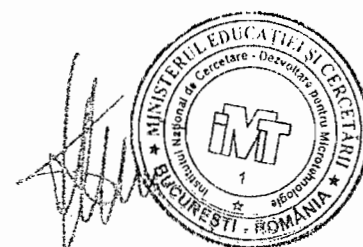
1. Pandey, S. K., Kim, K. H., Tang, K. T. (2012). A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 32, 87-99.
2. <https://ohsonline.com/articles/2011/09/01/monitoring-h2s-to-meet-new-exposure-standards.aspx>
3. Liu, Y., Tang, F., Kang, C. J., Cao, X. (2012). Detection of hydrogen sulphide using cataluminescence sensors based on alkaline-earth metal salts. *Luminescence*, 27(4), 274-278.
4. Tabassum, R., Mishra, S. K., Gupta, B. D. (2013). Fiber optic hydrogen sulfide gas sensor utilizing surface plasmon resonance of Cu/ZnO thin films. In *Fifth European Workshop on Optical Fibre Sensors* (Vol. 8794, p. 87941E). International Society for Optics and Photonics.
5. Cobianu, C. P., Dumitru, V. G., Serban, B. C., Stratulat, A., Brezeanu, M., Buiu, O (2020), *U.S. Patent No. 10,527,598* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
6. Zhang Z., Jiang H., Xing Z., Zhang X. A highly selective chemiluminescent H<sub>2</sub>S sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 2004;102:155-161.
7. Cobianu, C. P., Dumitru, V. G., Serban, B. C., Stratulat A., Brezeanu, M., Buiu, O. (2018). *U.S. Patent Application No. 10/067,107*.
8. Jimenez I., Arbiol J., Dezanneau G., Cornet A., Morante J.R. Crystalline structure, defects and gas sensor response to NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S of tungsten trioxide nanopowders. *Sens. Actuators B Chem.*, 2003;93:475-485.
9. Wang C., Chu X., Wu M. Detection of H<sub>2</sub>S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods. *Sens. Actuators B Chem.*, 2006;113:320-323.
10. Li Z., Niu X., Lin Z., Wang N., Shen H., Liu W., Sun K., Fu Y.Q., Wang Z. Hydrothermally synthesized CeO<sub>2</sub> nanowires for H<sub>2</sub>S sensing at room temperature, *J. Alloy. Compd.* 2016;682:647-653.
11. Shankar, P., Rayappan, J. B. B. (2015). Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review. *Sci. Lett. J*, 4(4), 126.
12. Mirzaei, A., Kim, S. S., Kim, H. W. (2018). Resistance-based H<sub>2</sub>S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 314-331.
13. Bai S., Zhang K., Sun J., Zhang D., Luo R., Li D., Liu C. Polythiophene-WO<sub>3</sub> hybrid architectures for low-temperature, H<sub>2</sub>S detection. *Sens. Actuators B Chem.* 2014;197:142-148.
14. Virji, S., Fowler, J. D., Baker, C. O., Huang, J., Kaner, R. B., Weiller, B. H. (2005). Polyaniline nanofiber composites with metal salts: chemical sensors for hydrogen sulfide. *Small*, 1(6), 624-627.



15. Serban, B. C., Buiu, O., Cobianu, C. P., Brezeanu, M. (2018). *U.S. Patent No. 9,932,449*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
16. Li X., Jiang Y., Xie G., Taia H., Sunb P., Zhang B. (2013), Copper phthalocyanine thin film transistors for hydrogen sulfide detection. *Sens. Actuators B Chem.* 2013;176:1191–1196
17. Serban, B. C., Avramescu, V. V., Cobianu, C. P., Georgescu, I., Varachiu, N. (2015). *U.S. Patent No. 9,074,983*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
18. Serban, B. C., Dumitru, V. G., Cobianu, C. P., Costea, S. D., Varachiu, N., Voicu, S. I. (2011). *U.S. Patent No. 7,867,552*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
19. Liu H., Li M., Shao G., Zhang H., Wang W., Song H., Cao H., Ma W., Tang J. Enhancement of hydrogen sulfide gas sensing of PbS colloidal quantum dots by remote doping through ligand exchange. *Sens. Actuators B Chem.* 2015;212:434–439.
20. Li M., Zhou D., Zhao J., Zheng Z., He J., Hub L., Xia Z., Tang J., Liu H. Resistive gas sensors based on colloidal quantum dot (CQD) solids for hydrogen sulfide detection. *Sens. Actuators B Chem.* 2015;217:198–201.
21. Zanolli Z., Leghrib R., Felten A., Pireaux J.J., Llobet E., Charlier J.C. Gas Sensing with Au-Decorated Carbon Nanotubes. *ACS Nano.* 2011;5:4592–4599.
22. Moon S., Vuong N.M., Lee D., Kim D., Lee H., Kim D., Hong S.K., Yoon S.G. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SWCNT composites for H<sub>2</sub>S gas sensor application. *Sens. Actuators B Chem.* 2016;222:166–172.
23. Song, Z., Wei, Z., Wang, B., Luo, Z., Xu, S., Zhang, W., Yi, F. (2016). Sensitive room-temperature H<sub>2</sub>S gas sensors employing SnO<sub>2</sub> quantum wire/reduced graphene oxide nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 28(4), 1205-1212.
24. Asad M., Sheikhi M.H. Surface acoustic wave based H<sub>2</sub>S gas sensors incorporating sensitive layers of single wall carbon nanotubes decorated with Cu nanoparticles. *Sens. Actuators B Chem.* 2014;198:134–141.
25. Llobet, E., Brunet, J., Pauly, A., Ndiaye, A., Varenne, C. (2017). Nanomaterials for the selective detection of hydrogen sulfide in air. *Sensors*, 17(2), 391.
26. S. Zhu and G. Xu (2010), Single-walled carbon nanohorns and their applications, *Nanoscale*, 2(12), 2538-2549.
27. 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.* 11, 5-18
28. Pagona, G., Tagmatarchis, N., Fan, J., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Cone-end functionalization of carbon nanohorns. *Chemistry of Materials*, 18(17), 3918-3920.
29. Petsalakis, I. D., Pagona, G., Theodorakopoulos, G., Tagmatarchis, N., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Unbalanced strain-directed functionalization of carbon nanohorns: A theoretical investigation based on complementary methods. *Chemical Physics Letters*, 429(1-3), 194-198.



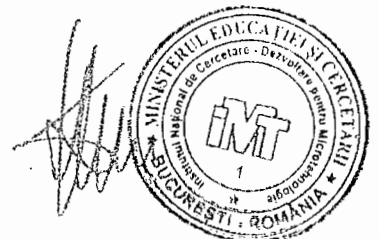
30. Tagmatarchis, N., Maigné, A., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Functionalization of carbon nanohorns with azomethineylides: towards solubility enhancement and electron-transfer processes. *Small*, 2(4), 490-494.
31. Cioffi, C., Campidelli, S., Brunetti, F. G., Meneghetti, M., & Prato, M. (2006). Functionalisation of carbon nanohorns. *Chemical Communications*, (20), 2129-2131.
32. N. Sano, M. Kinugasa, F. Otsuki, J. Suehiro, Gas sensor using single-wall carbon nanohorns, *Advanced Power Technology*, 18(4), p 455-466, 2007.
33. 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.
34. Vesali-Naseh, M., Mortazavi, Y., Khodadadi, A. A., Parsaeian, P., & Moosavi-Movahedi, A. A. (2013). Plasma thiol-functionalized carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles for glucose biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 488-495.
35. Vesel, A., Kovac, J., Primc, G., Junkar, I., & Mozetic, M. (2016). Effect of H<sub>2</sub>S plasma treatment on the surface modification of a polyethylene terephthalate surface. *Materials*, 9(2), 95.
36. Akhavan, B., Jarvis, K., & Majewski, P. (2015). Plasma polymerization of sulfur-rich and water-stable coatings on silica particles. *Surface and Coatings Technology*, 264, 72-79.
37. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/804118?lang=en&region=CZ>





## Revendicari

1. Senzor cu unde acustice de suprafață (SAW) de monitorizare a concentrației de  $H_2S$  **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv la  $H_2S$  constituit din nanohornuri carbonice funcționalizate cu grupări mercapto (CNH-SH).
2. Nanohornurile carbonice funcționalizate, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasmă de  $H_2S/He$ .
3. Substratul piezoelectric, utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** este realizat din cuarț.
4. Straturile sensitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se obțin prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț.
5. Straturile sensitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori de tip SAW pentru măsurarea și monitorizarea concentrației de  $H_2S$ .



28

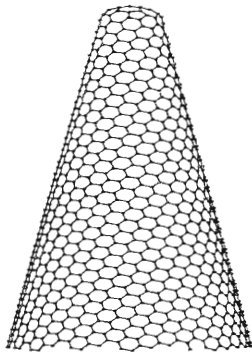


Fig. 1

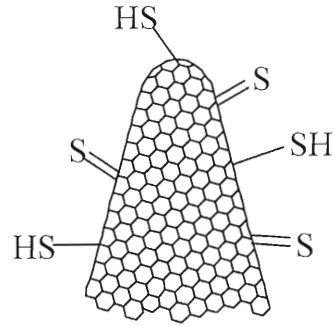


Fig. 2

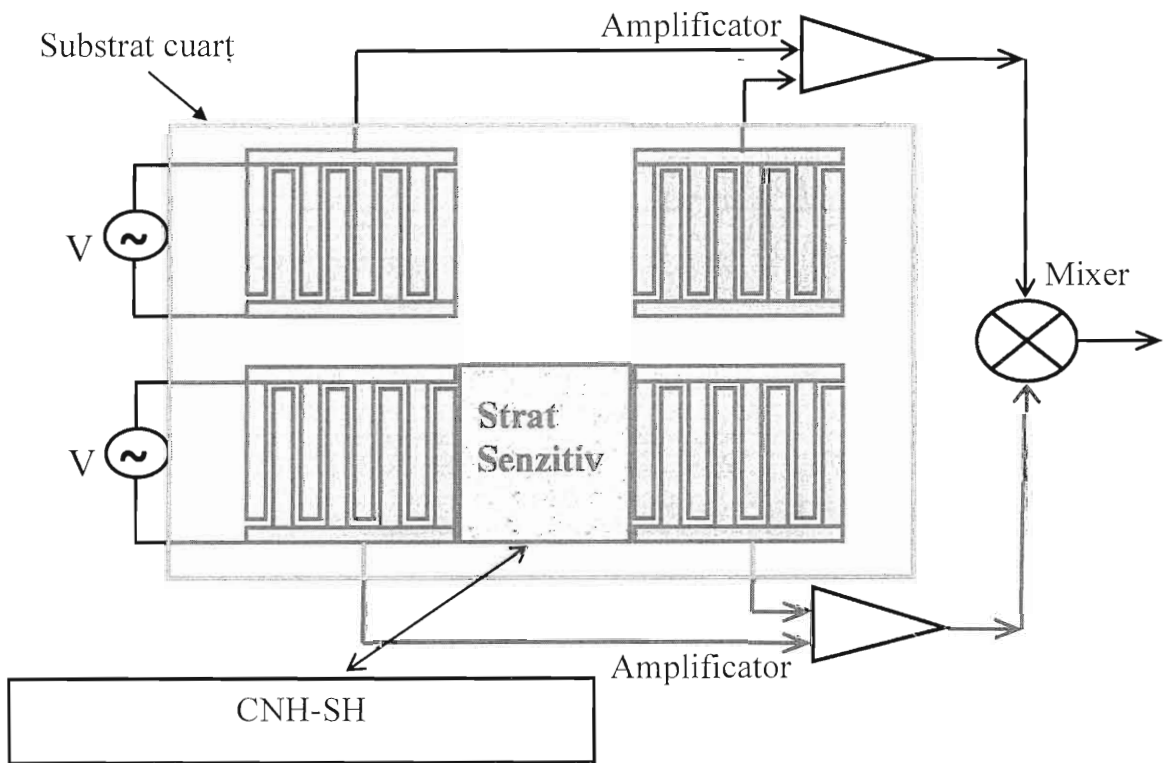


Fig. 3

