



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00470

(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 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 REZISTIV DE OXYGEN ȘI PRCEDEU DE OBȚINERE  
A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv de oxigen și la un procedeu de obținere a acestuia. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat dielectric din siliciu acoperit cu  $\text{SiO}_2$ , din niște electrozi metalici și dintr-un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit pervoskit halogenat ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-Cl}_x$ )/ materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă.

Revendicări: 7  
Figuri: 3

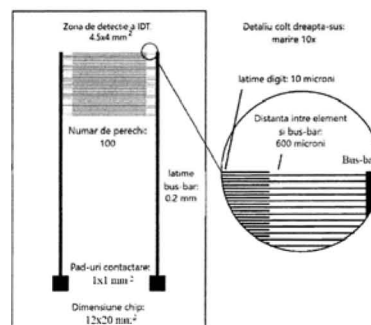


Fig. 3

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).



OFICIUL NAȚIONAL DE PATENTĂ PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
 Cerere de brevet de invenție  
 Nr. a 2020 00470  
 Data depozit 31-07-2020

30

## Descriere

Monitorizarea concentrației oxigenului reprezintă proces de o importanță cardinală în diverse sectoare de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (aer condiționat și sisteme de ventilație), monitorizarea controlului combustiei în boilerile industriale, domeniul medical (monitorizarea respirației, corturi de oxigen, incubatoare), industria auto (sonda lambda), tehnologia produselor alimentare (controlul procesului de fermentare al fructelor, monitorizarea oxigenului rezidual în cadrul proceselor de împachetare și producție) industria echipamentelor sportive (monitorizarea conținutului de oxigen în butelii de aer comprimat) [1 - 3]. Astfel, piața senzorilor de oxigen este în expansiune, fabricarea și comercializarea acestora devenind o prioritate în ultimele decade.

Alături de senzorii de tip electrochimic [4 - 9], optici [10 - 14], paramagnetici [15], senzorii rezistivi de oxigen reprezintă o alternativă viabilă de monitorizare a oxigenului, cu precădere în condiții de temperaturi ridicate [16 - 21].

Brevetul de invenție **U S 5,397541** cu titlul "Thin film oxygen sensor" (Michael L. Post) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitive compuși de tip perovskit cu formula generală  $ABO_{2.5+x}$ , unde A reprezintă un element din familia lantanului, iar B este un metal tranzițional (sau un amestec de metale tranziționale). Substratul poate fi realizat din materiale precum safir, cuarț, etc. Depunerea stratului sensibil pe substratul transparent se realizează prin ablație laser.

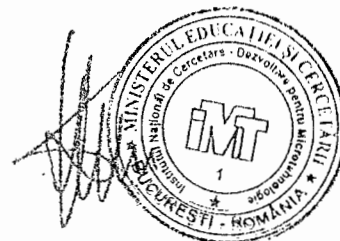
Brevetul de invenție **EP 2 848 927 B1** cu titlul "Sensing layers for oxygen detection" (Bogdan-Cătălin Serban, Cornel P. Cobianu, Mihai Brezeanu, Viorel Avramescu, Octavian Buiu, Viorel Georgel Dumitru, Mihai N. Mihăila, Cazimir G. Bostan) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi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

Substratul senzorului poate fi constituit din  $ZrO_2$ ,  $Si/SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  și are o grosime ce variază între 5 micrometri ( $\mu m$ ) și 1 milimetru (mm).

Stratul sensibil poate avea o grosime ce variază între 0.1  $\mu m$  și 30  $\mu m$ . Rezistența senzorului variază proporțional cu concentrația oxigenului în gazul analizat.

Cererea de brevet de invenție **BRPI1006336A2** cu titlul "Process for obtaining a sensor for oxygen detection thus obtained sensor and use thereof for oxygen detection" (Gelamo Rogerio Valetim, Rouxinol Francisco Paulo Marques, Stanislaw A. Moshikaley) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tipul nanotuburi de carbon - nanoparticule de titan. Substratul poate fi realizat din sticlă, alumina, arseniura de galiu, etc. Electrozii pot fi constituiți din Al, W, Cr, V și Ni.

Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onions"- CNOs) (**Fig. 1**) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte în 1992 prin iradierea cu electroni a funinginei [22].



Din punct de vedere structural, CNOs fac parte din familia fulleranelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [23].

Nanodiamantul constituie materia primă cea mai utilizată pentru sinteza CNOs de mici dimensiuni. Nanocepele obținute prezintă un diametru de circa 5 - 10 nm, randamentul sintezei fiind mare. Structurile nanocarbonice de tip ceapă se pot sintetiza din nanodiamant atât prin tratamente termice [24 - 25], cât și prin iradiere cu electroni [26].

Oxidările cu acid azotic diluat sau ozon conduc la formarea unor structuri nanocarbonice de tip ceapă, funcționalizate cu grupări polare de tip carboxil, hidroxil, carbonil (Ox-CNOs) care măresc substanțial solubilitatea CNOs (**Fig. 2**) în solvenți polari precum metanol, apă, tetrahidrofuran, propanol, etc. Avantajul incontestabil al acestor oxidări blânde constă în faptul că prezervă în bună măsură structura și proprietățile fizico-chimice tipice materialului nanocarbonic supus oxidării [27, 28].

Datorită proprietăților fizico-chimice remarcabile (excelentă conductivitate electrică, suprafață specifică ridicată, mezoporozitate mare), CNOs se utilizează în designul senzorilor chimici [29 - 31].

Brevetul de invenție **EP2154520B1** cu titlul "Gas sensor, gas measuring system using the gas sensor, and gas detection method" (Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi, Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa, Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi, Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa) se referă la un senzor rezistiv de gaze în care stratul senzitiv poate fi constituit dintr-un material nanocarbonic precum nanotuburi de carbon, fullerene, nanocepe, Conductivitatea stratului senzitiv variază proporțional cu concentrația gazului ce urmează a fi analizat.

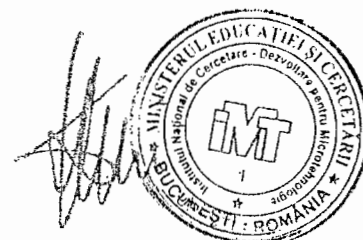
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația valorii concentrației de oxigen, utilizate în designul unor senzori de tip rezistiv.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi pentru monitorizarea concentrației de oxigen, sunt nanocompozite constituite din perovskit halogenat ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ), / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă.

Utilizarea nanocompozitului perovskit halogenat ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- prezența materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă asigură un raport mare suprafață specifică / volum precum și o afinitate pronunțată pentru moleculele de oxigen;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de oxigen;
- reversibilitate.

Substratul senzorului este realizat din siliciu (grosime 470 microni) acoperit cu  $\text{SiO}_2$  (1 micron). Electrozii sunt conectați prin depunerea succesivă de Cr (10 nm) și Au (100 nm). Lățimea electrozilor este de aproximativ 200 microni, cu o separare de 6 mm între ele. Ei pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig. 3**). Capacitatea de monitorizare a concentrației de oxigen a fost investigată prin aplicarea unui curent constant între cei doi



electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale concentrației de oxigen la care este expus stratul senzitiv.

Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază cu nivelul concentrației de oxigen.

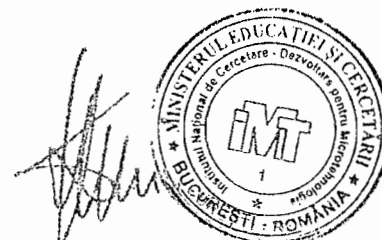
### Obținerea stratului senzitiv

#### Exemplul 1

Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

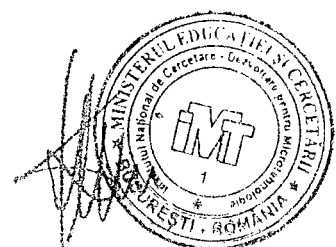
- 1) Substratul din Si/SiO<sub>2</sub> este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650<sup>0</sup>C, în atmosferă de heliu.
- 3) Sinteza materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h. Produsul obținut se spală cu apă deionizată, acetonă și apă deionizată.
- 4) Se prepară o soluție de materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă (CNOs (0.15 mg/mL) în alcool izopropilic și se supune ultrasonării timp de 2 ore.
- 5) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1000 rpm timp de 20 secunde) utilizând un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 6) Se prepară o soluție din 0,8425 g iodură de metilamoniu și 485 mg PbCl<sub>2</sub> în 10 mL dimetilformamidă, peste care se adaugă 20 μL of HCl (concentrație 36,5%).
- 7) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1000 rpm timp de 15 sec; 3000 rpm timp de 40 sec) pe substratul de Si/SiO<sub>2</sub> peste care s-au depus inițial materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă.
- 8) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 100<sup>0</sup>C, 30 minute.
- 9) Perovskitul halogenat penetrează structura nanocarbonică formând o structură hibridă CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> / materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă.

Capacitatea de monitorizare a concentrației de oxigen (amestecuri O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> în diferite proporții) a fost investigată 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.

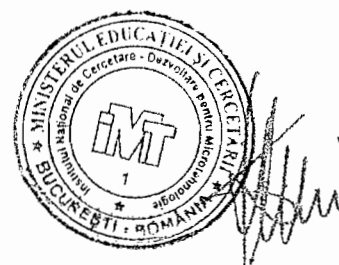


## Referinte

1. Ramamoorthy, R., Dutta, P. K., Akbar, S. A. (2003). Oxygen sensors: materials, methods, designs and applications. *Journal of Materials Science*, 38(21), 4271-4282.
2. Quaranta, Michela, Sergey M. Borisov, Ingo Klimant. "Indicators for optical oxygen sensors." *Bioanalytical Reviews* 4.2-4 (2012): 115-157.
3. Serban, B., Cobianu, C., Buiu, O. (2013). Oxygen sensing: A review Part 1: Materials and methods for optical and galvanic lead-free oxygen detection. *Annals of the Academy of Romanian Scientists*, 2742, 6(2).
4. Hutton, L., Newton, M. E., Unwin, P. R., Macpherson, J. V. (2008). Amperometric oxygen sensor based on a platinum nanoparticle-modified polycrystalline boron doped diamond disk electrode. *Analytical Chemistry*, 81(3), 1023-1032.
5. Cobianu, C., Serban, B. C., Avramescu, V., Brezeanu, M., Stratulat, A., Buiu, O. (2016, October). Novel materials for oxygen sensing technologies. In *Proceeding International IEEE Semiconductor Conference (CAS)*, pp. 17-26, IEEE.
6. Bessman, S. P., Thomas Jr, L. J., Layne, E. C. (1987). *U.S. Patent No. 4,664,119*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
7. Cobianu, C., Serban, B Avramescu, V., Hobbs, B., Pratt, K., Willett, M., *Oxygen galvanic sensor based on noble metals*", EP 2 813 844 B1, 2017
8. Fujita, Y., Kudo, H., Tanigawa, I. (1985). *U.S. Patent No. 4,495,051*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
9. Cobianu, C., Serban, B Avramescu, V., Hobbs, B., Pratt, K., Willett, M., "*Long-life, lead free Oxygen Galvanic Sensor*", EP 2813843 B1, 2015
10. Serban, B., Costea, S., Buiu, O., Cobianu, C., Diaconu, C. (2012). Pyrene-1-butyric acid-doped polyaniline for fluorescence quenching-based oxygen sensing. In *Proceeding International IEEE Semiconductor Conference- CAS*, Vol. 2, pp. 265-268.
11. Serban, B., Cobianu, C., Buiu, O. (2013). Oxygen sensing: A review Part 1: Materials and methods for optical and galvanic lead-free oxygen detection. *Annals of the Academy of Romanian Scientists*, 2742, 6(2).
12. Serban, B. C., Mihaila, M. N., & Buiu, O. (2014). *Fluorescence quenching based oxygen sensor*, U.S. Patent No. 8,747,750. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
13. Amao, Y., Asai, K., Okura, I. (2000). Fluorescence quenching oxygen sensor using an aluminum phthalocyanine-polystyrene film. *Analytica Chimica Acta*, 407(1-2), 41-44.



14. Basu, B. J., Thirumurugan, A., Dinesh, A. R., Anandan, C., Rajam, K. S. (2005). Optical oxygen sensor coating based on the fluorescence quenching of a new pyrene derivative. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(1), 15-22.
15. Schmid, U., Seidel, H., Mueller, G., Becker, T. (2006). Theoretical considerations on the design of a miniaturised paramagnetic oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 116(1-2), 213-220.
16. Stratulat, A., Serban, B. C., De Luca, A., Avramescu, V., Cobianu, C., Brezeanu, M., Udrea, F. (2015). Low power resistive oxygen sensor based on sonochemical SrTi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>2.8</sub> (STFO40). *Sensors*, 15(7), 17495-17506.
17. Howarth, D. S., Micheli, A. L. (1984). *A simple titania thick film exhaust gas oxygen sensor* (No. 840140). SAE Technical Paper.
18. Cava, C. E., Salvatierra, R. V., Alves, D. C. B., Ferlauto, A. S., Zarbin, A. J. G., Roman, L. S. (2012). Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection. *Carbon*, 50(5), 1953-1958.
19. Valentini, L., Lozzi, L., Cantalini, C., Armentano, I., Kenny, J. M., Ottaviano, L., & Santucci, S. (2003). Effects of oxygen annealing on gas sensing properties of carbon nanotube thin films. *Thin Solid Films*, 436(1), 95-100.
20. Rajavel, K., Lalitha, M., Radhakrishnan, J. K., Senthilkumar, L., & Rajendra Kumar, R. T. (2015). Multiwalled carbon nanotube oxygen sensor: enhanced oxygen sensitivity at room temperature and mechanism of sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(43), 23857-23865.
21. 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.
22. Ugarte, D. (1992). Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 (6397), 707 – 709.
23. Bartelmess J, Giordani S., Carbon nano-onions (multilayer fullerenes): Chemistry and applications. *Beilstein J Nanotechnol.* 2014;5:1980–8.
24. Kuznetsov, V. L., Chuvilin, A. L., Butenko, Y. V., Mal'kov, I. Y., Titov, V. M. (1994). Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chemical Physics Letters*, 222 (4), 343 - 348.
25. Tomita, S., Sakurai, T., Ohta, H., Fujii, M., Hayashi, S. (2001). Structure and electronic properties of carbon onions. *The Journal of Chemical Physics*, 114 (17), 7477 - 7482.
26. Qin, L. C., Iijima, S. (1996). Onion-like graphitic particles produced from diamond. *Chemical Physics Letters*, 262 (3-4), 252 - 258.
27. Mykhailiv, O., Lapinski, A., Molina-Ontoria, A., Regulska, E., Echegoyen, L., Dubis, A. T., Plonska-Brzezinska, M. E. (2015). Influence of the Synthetic Conditions on the Structural



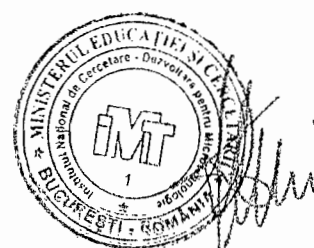
and Electrochemical Properties of Carbon Nano-Onions. *ChemPhysChem*, 16(10), 2182-2191.

28. Plonska-Brzezinska, M. E., Lapinski, A., Wilczewska, A. Z., Dubis, A. T., Villalta-Cerdas, A., Winkler, K., Echegoyen, L. (2011). The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis. *Carbon*, 49(15), 5079-5089.

29. Mohapatra, J., Ananthoju, B., Nair, V., Mitra, A., Bahadur, D., Medhekar, N. V., Aslam, M. (2018). Enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on carbon nano-onions. *Applied Surface Science*, 442, 332-341.

30. Breczko, J., Plonska-Brzezinska, M. E., Echegoyen, L. (2012). Electrochemical oxidation and determination of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids using a carbon nano-onion and poly (diallyldimethylammonium chloride) composite. *Electrochimica Acta*, 72, 61 – 67.

31. Bartolome, J. P., Echegoyen, L., Fragoso, A. (2015). Reactive carbon nano-onion modified glassy carbon surfaces as DNA sensors for human papillomavirus oncogene detection with enhanced sensitivity. *Analytical Chemistry*, 87(13), 6744-6751.



## Revendicari

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de oxigen **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici si un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit perovskit halogenat ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă.
2. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** este realizat din siliciu (grosime 470 microni) acoperit cu  $\text{SiO}_2$  (1 micron).
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 în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
6. Stratul senzitiv perovskit halogenat ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se obtine prin depunerea succesivă, prin metoda "spin coating" a materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă, apoi a precursorului perovskitului  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  pe substratul de Si/ $\text{SiO}_2$  cu electrozi liniari.
7. Stratul senzitiv perovskit halogenat ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se obtine prin depunerea succesivă prin metoda "spin coating" a materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă, apoi a precursorului perovskitului  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  pe substratul de Si/ $\text{SiO}_2$  cu electrozi interdigați.



*[Handwritten signature]*



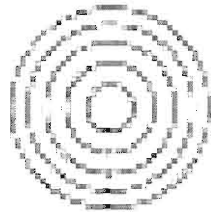


Fig. 1

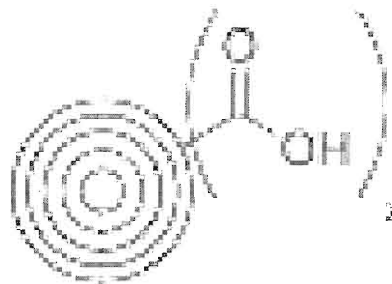
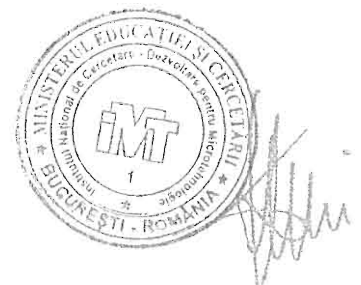


Fig. 2



28

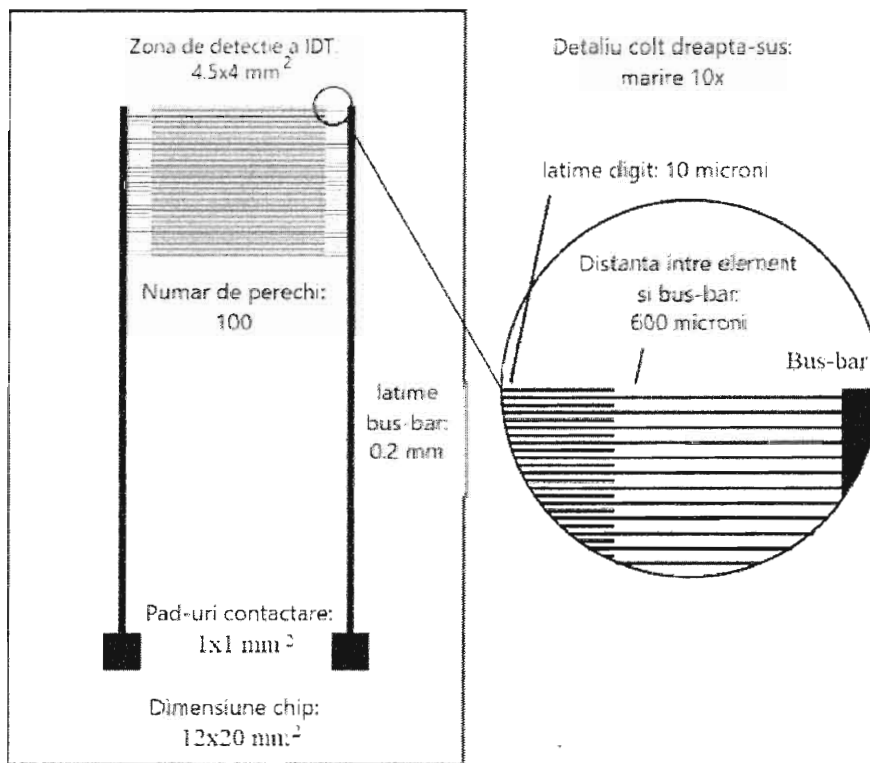


Fig. 3

