



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00448**

(22) Data de depozit: **26/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **MOLDOVAN CARMEN AURA,
BD. ION MIHALACHE NR.166, BL.2, SC.B,
AP.35, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MIHAILESCU CARMEN MARINELA,
STR.ARMASUL MARCU NR.11, BL.24,
SC.1, ET.7, AP.48, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SAVIN MIHAELA, STR.EROILOR, NR.14A,
PANTELIMON, IF, RO;**

• **FIRTAT BOGDAN, BD.PIPERA, NR.198/4,
BL.L2B3, AP.2, VOLUNTARI, IF, RO;**
• **GRIGOROIU ALEXANDRU,
CALEA CĂLĂRAȘI NR.173, BL.42, SC.3,
ET.3, AP.80, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **BRAȘOVEANU COSTIN, BD. UVERTURII
NR.43, BL.1, SC.1, ET.1, AP.6, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DINULESCU SILVIU, BD.ION
C.BRĂȚIANU NR.5, BL.D6, SC.C, ET.1,
AP.2, PITEȘTI, AG, RO;**
• **MUSCALU GEORGE-STELIAN,
STR.NICOLAE TITULESCU, NR.87,
GĂEȘTI, DB, RO;**
• **STAN ION, STR. ION BERINDEI NR. 11,
BL. 1-2, SC. C, AP. 71, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE FILM COMPOZIT SENSIBIL LA AMONIAZ BAZAT PE ELECTRODEPUNEREA MATERIALULUI COMPOZIT PANI/MWCNT-NH₂//PSS**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui film sensibil la amoniac compus din materiale compozite, filmul fiind depus prin electrodepunere pe un dispozitiv electronic de tip senzor interdigitat de Au configurat prin litografiere pe substrat de ceramică. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1) se prepară soluția S1 prin adăugarea unei cantități de 1 g PSS în 24 ml de apă deionizată, se ultrasonifică timp de 30 min. la o temperatură < 50°C, după care se mai adaugă 0,015 g MWCNT - NH₂ și se agită mecanic până a doua zi,

2) se prepară soluția S2 adăugând în picătură în soluția S1, sub agitare continuă, 267 μL H₂SO₄ concentrat și 400 μL anilină concentrată și se agită mecanic până la dispersarea completă a anilinei,

3) se prepară senzorii IDE prin litografiere și apoi are loc imersia IDE în soluția S2 și depunerea electrochimică prin volumetrie ciclică CV prin baleierea potențialului între -0,2...1,2 V cu viteza de scanare de 50 mV/s într-un număr de 10 cicluri când se formează vizibil un film negru de PANI/PSS/ MWCNT - NH₂ pe interdigitații de Au ai senzorului,

4) verificarea RAMAN a filmului compozit și verificarea morfologică SEM, urmată de folosirea unei platforme de măsurare a gazelor și testarea senzorului cu materialul compozit pentru detecția CO, formaldehidei, NO₂ și a amoniacului, se observă semnalul de rezistență în timp pentru cele 4 gaze pentru filmul compozit și se determină semnalul materialului compozit după expunerea la amoniac comparativ cu filmul PANI,

5) se construiesc graficele de sensibilitate pentru filmul compozit în funcție de concentrațiile adăugate în mod crescător în gazul purtător, azot și umidități relative de 30% și 50% adăugate în incintă prin barbotare,

6) se determină domeniul de liniaritate, timpul de răspuns la amoniac și timpul de recuperare pentru concentrațiile 1...128 ppm și

7) se determină limita de detecție de sub 1 ppm și după 30 zile de 1 ppm pentru RH30% și RH 50%.

Revendicări: 1
Figuri: 19

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



35

**PROCEDEU DE REALIZARE FILM COMPOZIT SENSIBIL LA
AMONIAZ BAZAT PE ELECTRODEPUNEREA MATERIALULUI
COMPOZIT PANI/MWCNT-NH₂/PSS**

DESCRIEREA INVENTIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI	
Cerere de brevet de inventie	
Nr.	a 2022 00448
Data depozit	26-07-2022

Inventia se refera la procedeul de realizare a unui film sensibil pentru amoniac compus din materiale compozite, film depus prin electrodepunere pe un dispozitiv electronic de tip senzor interdigitat de aur configurat prin litografie pe substrat de ceramica.

Amoniacul este un element esential pentru plante, animale si oameni. Originea amoniacului in mediul inconjurator poate preveni de la animalele si plantele moarte de la fertilizatori, de la tehnologiile alimentare dar si din domeniul medical. Amoniacul este un gaz toxic incolor, care prezinta un miros puternic si care este utilizat pe scară largă în diferite aplicații industriale, în agricultură sau medicină [1,2]. Amoniacul poate afecta sănătatea umană chiar și la concentrații mici. Expunerea la concentrații mai mari de 50 ppm poate irita ochii, nasul, gâtul sau pielea, iar expunerea îndelungată la concentrații mai mari de 200 ppm poate cauza arsuri chimice ale pielii și leziuni pulmonare permanente [3]. NH₃ este unul dintre produsele principale ale industriei chimice, cea mai mare cantitate de NH₃ este folosită pentru îngrășămintele chimice cu azot. De asemenea mai este utilizat în industria textilă, sau la plasticizarea lemnului prin tratarea cu o soluție cu NH₃. Mai este utilizat la prepararea de medicamente sau în producerea de explozivi. NH₃ este un gaz foarte solubil în apă, el se dizolvă în căile nazale după care este înghițit și ajunge în stomac. O foarte mică parte din amoniacul inhalat ajunge în plămâni. Din plămâni și stomac ajunge în sânge. Corpul uman folosește NH₃ în mai multe scopuri, inclusiv la menținerea unui pH normal al vieții. NH₃ este iritant pentru ochi, sistemul respirator și piele. Efectele biologice în cazul expunerii acute depind foarte mult de concentrația din aer, de cantitatea ingerată și de durata expunerii. Cea mai mică concentrație de NH₃ din aer care este iritantă pentru ochi, nas și gât este în jur de 50 ppm iar concentrația maximă în aer la care aproape toți indivizii dezvoltă reacții adverse severe dacă nu poartă echipament de protecție este de ~100 ppm. Conform HG 1218/2006 privind stabilirea cerințelor minime de securitate și sănătate în muncă, valorile limită naționale de expunere profesională pentru amoniac sunt de 50 ppm la un timp de expunere de 15 minute și 20 ppm la un timp de expunere de 8 ore [4]. Bolile pulmonare includ edemul bronchiolar și alveolar, bronșita chimică și distrugerea căilor respiratorii care poate duce la insuficiență pulmonară. De asemenea, o concentrație ridicată de NH₃ în aerul expirat a fost raportată ca având o corelație cu boli ale organelor interne, incluzând insuficiența renală [5]. Astfel, obținerea unui senzor pentru detecția amoniacului din aer la temperatura camerei este foarte importantă iar senzorul ideal trebuie să prezinte selectivitate și sensibilitate ridicată, sustenabilitate chimică și timp de recuperare destul de rapid [6]. Polianilina (PANI) este un polimer conductiv intrinsec (PCI) care datoreaza conductivitatea electrica prezentei unei conjugari electronice de tip π in structura ei [7]. PANI prezinta o valoare relativ mica a conductivitatii comparativ cu alti polimeri conductivi, cum ar fi poliacetilena dopata sau politiofenilena dopata dar are avantajul unei stabilitati inalte si unor posibilitati multiple de procesare [8]. PANI ofera numeroase posibilitati pentru aplicarea in dispozitive electronice si optice, asa incat acest polimer a devenit unul dintre cei mai studiatii polimeri din ultimii 20 de ani^{9,10}. Sensorii pe bază de nanotuburi de carbon cu pereti multipli (MWCNT) sunt foarte avantajoși deoarece au conductivități ridicate la



temperatura camerei și necesită o arhitectură mai mică a dispozitivului. Modificarea MWCNT cu polimeri conductivi (PANI) le crește sensibilitatea, selectivitatea iar timpul de recuperare devine mai mic. PANI este un polimer cu proprietăți electrice unice iar asocierea cu MWCNT îi îmbunătățește proprietățile mecanice. Performanța în detectarea gazelor este mult îmbunătățită dacă se folosesc materiale compozite în comparație cu componentele lor individuale. Din cunostintele noastre, în aria comercială nu există senzor cu film bazat pe MWCNT și PANI poate și pentru că de multe ori nu se precizează în specificațiile tehnice din ce sunt formați senzorii probabil pentru păstrarea secretului comercial. În ceea ce privește literatura din ultimii zece ani există abordări ale realizării unui astfel de strat compozit pentru detectia amoniacului unde suprafața MWCNT este funcționalizată cu grupe carboxil iar depunerea se realizează prin polimerizare chimică in situ ¹¹. Scopul oricărui senzor chemirezistiv de gaz este schimbarea rezistenței elementului de detectare a gazului în diferite medii chimice. Arhitectura acestor senzori cuprinde **materialul de detectare și substratul pe care se aplică**. Materialul de detectare este depus, în general, pe un electrod plan sau peste o rețea de electrozi (electrozi IDE), prin spinare [12], scufundare [13], depunere în picătură [14], evaporare termică, depunere fizică sau chimică de vapori [15], metoda sol-gel [16] și metode electrochimice. Pentru depunerea filmului compozit este nevoie să se utilizeze tehnici care pot fi controlate ușor prin parametri de depunere care pot fi optimizați astfel încât, după expunerea la amoniac, acestia să prezinte rezultate analitice precise în termeni de liniaritate, repetabilitate, reproductibilitate și stabilitate. Pentru a prezenta repetabilitate la depunere dar și pentru proiectarea unui astfel de film pe senzorii IDE este nevoie de formularea soluției în care toate componentele chimice să prezinte solubilitate înaltă și să aibă capacitatea de a funcționa ca o soluție electrolit. Utilizarea polimerilor conductivi (PC), cu și fără materiale carbonice, prezintă două dezavantaje: solubilitate slabă în solvenți obișnuiți și instabilitate mecanică, în special pentru PANI, datorită modificărilor în timpul reacțiilor de oxidare și reducere care apar în timpul procesului de dopaj. O abordare pentru îmbunătățirea solubilității este combinarea CP-urilor cu diferiți polimeri hidrofilii (sau polielectroliti), cum ar fi polistiren sulfonat (PSS), acid poliacrilic (PAA), polivinilpirolidona (PVP) și polietilenglicol (PEG), rezultând soluții compozite precum PANI:PSS, PANI:PEG, PANI:PVP, PEDOT:PSS, și polipirol:polisirensulfonat (PPy:PSS) [17,18,19,20,21,22]. Combinarea polielectrolitului polimerul PSS cu PANI a afectat proprietățile electrochimice, morfologia și structura filmului polimeric, așa cum evidențiază rezultatele experimentelor de voltametrie ciclică și microscopie electronică cu scanare din diferite studii, dar nu a afectat rata de creștere, deoarece creșterile de sarcină măsurate în timpul procesului de polimerizare sunt identice indiferent dacă polielectrolitul este prezent sau nu [23]. După cum au raportat și alte studii, filmul de PANI electrodepus a fost obținut ca agregate de particule, mai degradabile decât un film continuu atunci când electrodepunerea s-a realizat în timp îndelungat dar compozitul PANI/PSS se așază pe suprafața de aur sub forma de filme omogene și continue, independente [24]. Conform literaturii această morfologie se datorează proprietăților mecanice mai bune ale compozitului polimeric, deoarece PSS are o lungime a lanțului lung iar PANI crește de-a lungul lanțului PSS datorită interacțiunilor puternice. Interacțiunile dintre grupările sulfonate ale polielectrolitului PSS și atomii de azot ai polimerului PANI au fost deja confirmate în diferite studii [20, 21, 25]. Avantajele binecunoscute ale nanotuburilor de carbon în combinație cu PC, în special al nanotuburilor de carbon cu pereți multipli (MWCNT) în creșterea sensibilității senzorilor conductometrici după ce acestia au fost expuși la diferite gaze au fost de asemenea subiectul unor diferite studii. Marea majoritate a studiilor folosesc alte metode de formare a filmului și nu metoda de electrodepunere. Într-o mică parte folosesc metode de electrodepunere și gazele tintite în acest caz au fost H₂ [26],

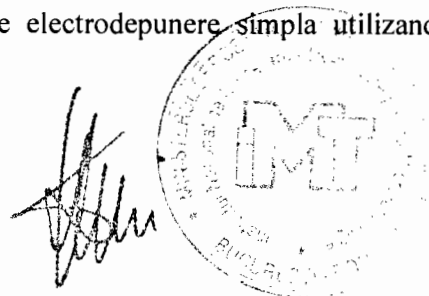
CO[27], NH₃ [28]. In ceea ce privesc patentele existente ne-am concentrat pe filmele pentru detectia de amoniac care intra in component unor senzori electrochimici [29,30,31,32]. Electrozii de lucru ai senzorilor electrochimici patentati sunt realizati din filme conductoare poroase iar materialele active sunt pe baza de: combinatii de unul sau mai multi compusi cu mangan, compusi cu cobalt, compusi cromici sau combinatii pe baza de ZrO₂. Conform literaturii, in general la adsorbția CO la suprafata PANI/MWCNT are loc o **scadere** a rezistentei egenerată de schimbul de electroni între stratul PANI și gaz, pentru amoniac, o **crestere** a rezistenței este generată printr-un proces reversibil de dopare-dedopare.

33

Avantajele utilizarii filmului MWCNT-NH₂/PANI/PSS este ca datorita realizarii simple a lui prin metoda de electrodepunere aleasa se formeaza straturi conductive potrivite pentru detectia la temperatura camerei a amoniacului si sensibile cu sensibilitati la nivel de 2ppm-120 ppm si cu limite de detectie foarte joase. În plus, datorită design-ului simplu și compact al dispozitivului tip chemosenzor in care se integreaza filmul sensibil pot fi ușor miniaturizate și implementate pe suporturi flexibile, permițând folosirea lor în aplicații portabile, spre exemplu pe pachetele alimentare care contin alimente bogate in proteine [33]. In procesul de alterare al carnii proteinele se descompun in amoniac, hidrogen sulfurat si etantiol. Daca alterarea carnii creste vor creste si concentratiile de amoniac astfel ca utilizarea senzorilor pentru amoniac pot permite detectarea acestuia in diferite concentratii permitand astfel evaluarea deteriorarii carnii.

Senzori comerciali de amoniac existenti pe piata in mare parte sunt bazati pe oxizi metalici (SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃) [34,35,36,37]. Acesti senzori sunt semiconductori **de tip n** si constau in mod obisnuit prin utilizarea unor temperaturi inalte pentru folosirea lor (200 la 500 °C) [38, 39].

Problema tehnica pe care o rezolva inventia de fata consta in aceea ca filmul este depus usor prin voltametrie ciclica (CV) formandu-se o morfologie specifica a filmului care a permis detectia amoniacului chiar si la concentratii foarte mici la temperatura camerei. Sensibilitatea procentuala obtinuta este foarte mare chiar si la concentratii mici iar parametrii analitici in termeni de repetabilitate/reproductibilitate si stabilitate in timp sunt acceptati analitic. Recuperarea este de asemenea realizata intr-un procent mare iar filmul ar putea fi reutilizat de mai multe ori fara a scadea foarte mult parametri de performanta analitica. Utilizarea unor MWCNT functionalizate cu grupari amino (MWCNT-NH₂) comercializate imbunatatesc semnalul sensorului cu mult decat atunci cand se foloseste doar PANI. MWCNT functionalizate cu grupari NH₂ sunt de fapt rezultate in urma introducerii grupelor amino in MWCNT terminate cu grupari carboxil si formarii amidelor (-CO-NH₂). Aceste amide in mediul slab bazic se pot hidroliza si elibera de asemenea amoniacul si datorita prezentei ionilor de SO₄ (proveniti de la acidul folosit in solutia de electrodepunere), se pot forma saruri ale acizilor organici cu sulfat. Existenta amoniacului in mediul de electrodepunere determina o conductivitate totusi slaba a solutiei dar suficienta pentru a pastra rata de cresterea a polianilinei si de a forma un strat compozit format din PANI/PSS/MWCNT-NH₂ care depus in conditii optime (concentratii, pH, conductivitate, numar de cicluri) pe senzorul IDE de aur pe suport ceramic, se obtin valori ale rezistentelor in curent **dc** la nivelul de kiloohmi. Daca filmul ar fi fost format doar prin electrodepunerea de polianilina in aceleasi conditii (stiind fiind ca si acesta ar putea raspunde la amoniac) conductivitatea acestuia este la nivel de ohmi valoare care nu poate decela semnal de rezistenta concludent in **dc** atunci cand reactia cu amoniacul are loc. Astfel, realizarea stratului s-a facut printr-o metoda de electrodepunere simpla utilizand



proportii optime de componente chimice in solutia electrolit pentru a forma filme stabile, reproductibile, sensibile si fara interferenta notabila (atunci cand in mediul de masura ar putea fi prezente si gaze precum: CO, NO₂, CH₂O) atunci cand au fost expuse la amoniac in prezenta umiditatii de 30% si 50%. Din contra, moleculele de apa prezente in mediu ajuta la cresterea restabilirii rezistentei initiale a lui inainte de a fi expus. De asemenea utilizarea senzorului la temperatura camerei fara a utiliza incalzirea filmului asa cum se face cand se folosesc oxizi metalici (in cazul celor comerciali) este o problema tehnica care este rezolvata prin realizarea acestui film.

Procedeeul de realizare a filmului compozit, MWCNT-NH₂/PSS si PANI electrodepus pe interdigitatii de aur si sensibil la amoniac presupune urmatoarele etape :

soluția S1: formată din 4% polistiren sulfonat (PSS, co-solvent- comercializat de Alfa Aesar) în apă distilată a fost ultrasonicată timp de 30 min. Apoi, la S1 s-a adăugat 0,015g MWCNT-NH₂ (are un procent de ~7% de grupări -NH₂ comercializata de Cheap Tubes, SUA) și s-a continuat ultrasonicarea timp de 30 minute la o temperatură < 50°C. Sub agitare magnetică s-a adăugat în picătură 0,5 M H₂SO₄ și s-a menținut agitarea până a doua zi, ~ 20 de ore

solutia S2: monomerul anilină in concentratie 0,1 M a fost adăugat a doua zi la solutia S1, în picătură și sub agitare magnetică

verificarea proprietatilor fizico chimica a solutiei: verificarea vizuala a dispersiei nanotuburilor MWCNT-NH₂, conductivitate si pH solutie figura 1 (a,b)

fabricarea senzorilor interdigitati de aur pe substrat ceramic prin litografie (fig.3a)

depunerea electrochimică prin voltametrie ciclică (CV): s-a făcut într-o celula electrochimică clasica formată din următorii 3 electrozi: electrod de lucru - electrozi interdigitati de aur pe substrat ceramic, electrod de referință - Ag/ AgCl și electrod auxiliar - Pt. (fig.3b)

imersia electrozilor interdigitati in 5 mL de solutie S2 si baleierea potentialului intre -0,2V-1,2 V prin metoda de voltametrie cilcica (CV) cu viteza de scanare de 50mV/sec, numar de cicluri 8-15

caracterizarea electrochimica prin inregistrarea curbelor de impedanta EIS in solutie cu mediatori redox a stratului PANI comparativ cu stratul PANI/MWCNT-NH₂ (fig.3c)

caracterizarea structurala a filmului format utilizand Spectrometria RAMAN

caracterizarea morfologica SEM a filmului PANI electrodepus pe electrozii interdigitati de aur comparativ cu filmul PANI /MWCNT-NH₂ depus pe electrozii interdigitate de aur

expunerea filmului sensibil electrodepus pe IDE, PANI /MWCNT-NH₂ , la diferite concentratii de gaze (monoxid de carbon (CO), dioxid de azot (NO₂), folmaldehida (CH₂O) si NH₃) in mod crescator mentinand un debit constant al gazului purtator (N₂) de 500sccm

determinarea sensibilitatilor procentuale pe fiecare concentratie utilizand formula $S(\%) = \frac{Rg(ci) - Raer}{Raer} \times 100$ unde Rg(ci) reprezinta rezistenta filmului electrodepus dupa expunerea la

fiecare concentratie de amoniac si R_{aer} rezistenta filmului expus la aer

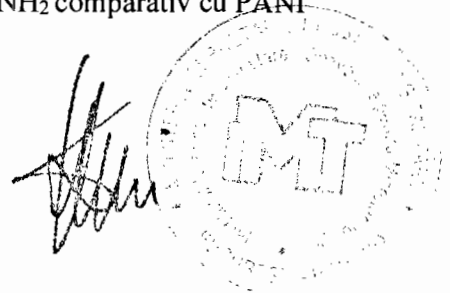
folosirea programului Python 3.6 pentru interpretarea graficelor obtinute din sistemul de masurare gaze si pentru construirea graficelor de rezistenta (sensibilitate %) in functie de concentrația de amoniac

construirea graficelor de calibrare utilizand sensibilitatea (%) in functie de concentratie dupa expunerea filmelor la concentratiile crescatoare de amoniac atunci cand in incinta de masurare este o umiditate 30% RHsi 50% RH

expunerea filmului PANI simplu la amoniac si inregistrarea modificarilor comparative cu filmul compozit

construirea graficelor de rezistente absolute ale PANI in functie de concentratiile adaugate

verificarea sensibilitatii la amoniac a filmului PANI /MWCNT-NH₂ comparativ cu PANI



32

determinarea domeniului de liniaritate ale concentratiilor de gaze la care a fost expus filmul compozit in cele doua umiditati (30% si 50%) si determinarea valorilor coeficientilor de regresie liniara (R^2)

determinarea timpului de recuperare si de raspuns al filmului pentru diferite concentratii de amoniac cu ajutorul programului Python prin calcularea derivatei senzoului in fiecare moment de timp. Deoarece senzoului nu i se lasa suficient timp pentru a atinge o stare de echilibru perfectă, timpul de raspuns și timpii de recuperare au fost determinati ca timpul necesar pentru ca valoarea absoluta a derivatei să scadă sub 5, valoare aleasă ca panta inerentă a raspunsului la azot în lipsa altor gaze. Pentru concentrații mai mici care arată încă o curbă bună de raspuns și recuperare, timpul a fost măsurat până la atingerea unei valori absolute a pantei de 1, deoarece există un raspuns mai mic al senzoului. Erorile datorate zgomotului au fost excluse prin stabilirea limitelor pentru cei mai mici timpi de raspuns posibil atinși de senzor (o ieșire de 5 s sau mai puțin este considerată un rezultat al zgomotului).

verificarea stabilitatii senzoului la diferite umiditati dupa 6 luni prin calcularea sensibilitatii absolute procentuale S% pentru 8 ppm

verificarea limitelor de detectie folosind formula $3 \cdot \sigma$ (eroarea interceptului)/panta dreptei de calibrare a concentratiilor liniare (program Python) atunci cand filmul a fost expus la amoniac in prezenta umiditatii relative de 30%

verificarea limitelor de detectie folosind formula 3σ (eroarea interceptului)/panta dreptei de calibrare a concentratiilor liniare (program Python) atunci cand filmul a fost expus la amoniac in prezenta umiditatii relative de 50%

Pentru aplicatie, se vor utiliza filme PANI /MWCNT-NH₂ realizate prin electrodepunere pe electrozii IDE de aur a unui dispozitiv configurat prin litografie pe substrat ceramic si o platforma de masura a gazelor in prezenta gazului purtator azot, si a unei umiditati controlate de 30% si 50%. Toate masuratorile se vor face la temperatura camerei. Revenirea senzoului va fi realizata la aer.

Avantajele acestui film compozit compartiv cu alte filme compozite de acest fel este ca poate fi depus foarte usor intr-o singura etapa, fara alte etape si metoda de electrodepunere prin voltametrie ciclica ofera posibilitatea de a proiecta stratul asa cum ne dorim prin modificarea parametrilor de electrodepunere precum numarul de cicluri. In functie de acest parametru si in functie de conductivitatea solutiei, concentratiile componentelor chimice, monomerul anilina si MWCNT-NH₂, stratul poate fi personalizat pentru a obtine o valoare a rezistentei lui masurata in current dc. Stratul a prezentat stabilitate in timp pentru concentratii chiar mici (8ppm) la diferite umiditati testate. Se poate depune pe orice suprafata a unui senzor IDE dar si plan cu ajutorul unui echipament de tipul Potentiostat/Galvanostat. Solutia pentru electrodepunere este stabila in timp aceasta putand fi folosite chiar si 6-8 luni de la preparare. De asemenea, filmul compozit bazat pe PANI/ MWCNT-NH₂/PSS, depus pe senzoul IDE de aur prezinta sensibilitati mult crescute la amoniac comparativ cu filmul PANI simplu (ambele filme cu aceleasi conditii de electrodepunere) , sensibilitati care nu sunt afectate de umiditate dar nici de prezenta altor gaze precum: NO₂, CO si CH₂O.

Se da, in continuare **exemplul de procedeu de realizare a filmului compozit, MWCNT-NH₂/PSS si PANI** electrodepus pe interdigitii de aur si sensibil la amoniac in legatura cu figurile care reprezinta:

-fig. 1.a.b., Solutia S2 inainte de omogenizare (a) si solutia S2 dupa omogenizare si ultrasonicare (b)
-fig.2a.b., Senzor IDE fabricat prin litografie configurat pe suport ceramic (a) si senzor electrozi interdigitati din aur (IDEAu) pe suport de ceramica, dispozitivul tip senzor pe care s-a depus filmul PANI:PSS/MWCNT-NH₂;



- fig. 3.a.b.c., curbe de voltametria ciclică (CV) in timpul electropolimerizarii anilinei si formarii: PANI (a) cu numar de cicluri 10, viteza de scanare 50mV/sec, baleiere potential intre -0, 2V si 1,2 V vs Ag/AgCl si b. electrodepuneri materialului compozit PANI/MWCNT-NH₂ pe IDE Au, numar de cicluri 10, viteza de scanare 50mV/sec, baleiere potential intre -0, 2V si 1,2 V vs Ag/AgCl; c. Dispozitiv tip sensor interdigitat acoperit cu film compozit PANI/PSS/MWCNT-NH₂ prin electrodepunere
- fig.4.a.b.c., Diagramele Nyquist (-Z_i vs Z_r) ale: a. IDEAu; b. filmul PANI simplu format prin electropolimerizare si c. filmul PANI/PSS/MWCNT-NH₂
- fig.5., Spectrul RAMAN al filmului compozit electrodepus pe IDEAu
- fig.6., Imagine SEM cu filmul PANI dupa electrodepunere Mag.240 000x
- fig.7., Imagine SEM cu filmul compozit dupa electrodepunere Mag. 60 000 X
- fig.8., Platforma de masura folosita pentru detectia amoniacului si a gazelor NO₂, CO si CH₂O
- Fig.9 Grafice inregistrate si interpretate cu programul Phytion (curbele in trepte) obtinute dupa expunerea filmului compozit PANI/PSS/MWCNT-NH₂ la aer, azot, formaldehida (CH₂O), NO₂,CO, NH₃
- fig.10 Grafic inregistrat si interpretat cu programul Phytion (curbele in trepte) obtinute dupa expunerea filmului compozit PANI la amoniac, aer si azot in prezenta umiditatii de 30% si umiditatii de 30%
- fig.11 Grafic inregistrat si interpretat cu programul Phytion (curbele in trepte) obtinute dupa expunerea filmului compozit PANI la amoniac, aer si azot in prezenta umiditatii de 30% si umiditatii de 50%
- fig.12 Imagine grafice din softul pentru analize gaze provenite de la platforma dupa 4 repetari ale urmatoarelor concentratii adaugate in mod crescator pe filmul compozit in prezenta umiditatii relative in azot de 30%: 0.5 ppm (a), 1ppm(b), 2ppm(c), 4ppm(d), 8ppm(e); 16ppm(f); 40ppm(g); 64ppm(h); 128ppm(i)
- fig.13 Imagine grafice din softul pentru analize gaze provenite de la platforma dupa 4 repetari ale urmatoarelor concentratii adaugate in mod crescator pe filmul compozit in prezenta umiditatii relative in azot de 50%: 0.5 ppm (a), 1ppm(b), 2ppm(c), 4ppm(d), 8ppm(e); 16ppm(f); 40ppm(g); 64ppm(h); 128ppm(i)
- fig.14 Grafic Sensibilitate absoluta $\frac{Rg(ci)-Raer}{R aer} \times 100$ in functie de concentratiile adaugate de amoniac (0-128ppm) in cazul expunerii materialului compozit la acesta in prezenta azotului si a umiditatii relative de 30%
- fig.15 Grafic Sensibilitate absoluta $\frac{Rg(ci)-Raer}{R aer} \times 100$ in functie de concentratiile adaugate de amoniac (0-128ppm) in cazul expunerii materialului compozit la acesta in prezenta azotului si a umiditatii relative de 50%
- fig.16 Grafic Rezistente absolute versus concentratii amoniac si reprezentarea domeniului linear intre 0-64ppm cu un coeficient de liniaritate de 0,99 pentru filmul compozit expus la amoniac in prezenta umiditatii in azot de 30%
- fig. 17 Grafic Rezistente absolute versus concentratii amoniac si reprezentarea domeniului linear intre 0-64ppm cu un coeficient de liniaritate de 0,98 pentru filmul compozit expus la amoniac in prezenta umiditatii in azot de 50%
- fig.18 Tabel cu valori timpi de raspuns si de recuperare pentru filmul compozit pentru fiecare concentratie de amoniac analizata in domeniul 0ppm-128ppm
- fig.19 Tabel cu limitele de detectie pentru NH₃ teste efectuate pe materialul compozit timp de 30 de zile la umiditati de 30% si 50%

Exemplul 1

Prepararea solutie S1: 1g solutie PSS se adauga in 24 mL de apa deionizata si se ultrasonica timp de 30 de minute la o temperatura < 50°C. Se adauga 0.015g MWCNT-NH₂. Inainte de



omogenizare se vad particule nedispersate in solutie de culoare neagra (fig.1a) dar dupa ultrasonicare ($t < 50^{\circ}\text{C}$) solutia devina omogena. Se agita magnetic pana a doua zi.

Preparare solutia S2: Se adauga in picatura in solutia S1 sub agitare continua $267\mu\text{L}$ H_2SO_4 concentrat și $400\mu\text{L}$ anilină concentrata. Se lasa la agitare magnetica pana la dispersarea completa a anilinei. Solutia rezultata este omogena de culoare neagra si are o conductivitate masurata de $0,04\text{mS}/\text{cm}^2$ si un pH acid de 1,5 (Fig.1 a si b). Aceasta va putea fi utilizata pentru electrodepunerea filmului compozit PANI/PSS/MWCNT- NH_2 pe electrozii IDEAu timp de 6 luni daca se pastreaza la intuneric si la temperatura camerei.

Exemplul 2

Senzorul proiectat consta din doua tipuri de structuri distincte: una care este in esenta o rezistenta din Pt cu rolul de a realiza incalzirea substratului ceramic (daca este nevoie, dar in acest caz nu a fost nevoie) si cealalta structura, care este formata din perechi de electrozi metalici interdigitati, pe a carei arie activa se vor depune filme subtiri nanostructurate pentru detectia diferitelor tipuri de gaze. Layout-ul acestui electrod interdigitat (IDE) are dimensiunile de $5\text{mm} \times 8\text{mm}$ iar aria activa a electrodului este formata din 80 de perechi de electrozi interdigitati cu o latime a electrozilor de $10\mu\text{m}$. Distanta dintre electrozi a fost proiectata sa fie de $10\mu\text{m}$.

Layout-ul senzorului obtinut in urma suprapunerii electrodului interdigitat de Au cu rezistorul din Pt este prezentat in fig. 2a. Odata ce mastile de lucru au fost procesate s-a putut trece la etapa de realizare a senzorilor doriti a fi folositi pentru detectia gazelor tinta. Sensorii de gaze au fost realizati pe plachete de ceramica de $4''$ iar fabricarea lor are loc prin depunerea si configurarea de straturi dielectrice si conductoare pe substratul ceramic, conform urmatorului flux tehnologic:

- Curatire chimica - Piranha/ADI
- Tratament etuva - 120°C , 30 min
- Etalare FR AZ 5214 spate - 3000 rpm
- Tratament plita - 90°C , 1 min.
- Expunere Masca Heater
- Developare - 1 min.
- Depunere Ti/Pt - Ti = 150A^0
Pt = 1500A^0

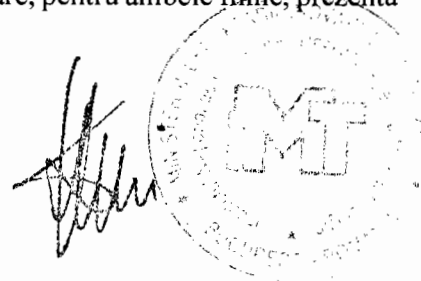
- Curatire chimica - H_2SO_4 (50°C)
- Tratament termic - 120°C , 30 min
- Etalare FR AZ 5214 fata - 3000 rpm
- Tratament plita - 90°C , 1 min.
- Expunere Masca Electrode
- Developare - 1 min.
- Depunere Ti/Au - Ti = 150A^0
Au = 1500A^0

- Lift-off
- Aliere Au/Pt - $T=400^{\circ}\text{C}$ 10 min/30 min
- Trasare

In urma parcurgerii acestor pasi tehnologici, s-au obtinut structurile de test, pe substrat ceramic, structuri sensibile la detectia amoniacului, prezentate in figura 2b.

Exemplul 3

Electrodepunerea stratului PANI fara MWCNT- NH_2 s-a realizate tot in aceleasi conditii de electrodepunere doar ca solutia electrolit contine doar anilina in H_2SO_4 $0,5\text{M}$ (fig.3a). Curbele de voltametrie inregistrate dupa 10 cicluri de electropolimerizare, pentru ambele filme, prezenta



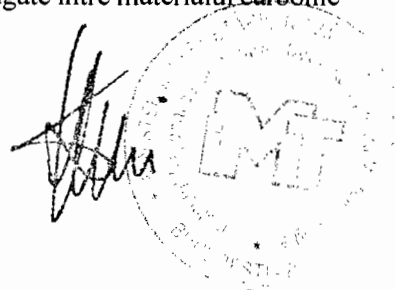
picurile de oxidare și reducere caracteristice polimerului PANI așa cum se găsesc în literatură doar ca în comparație cu stratul compozit este evident un curent mai mic de polimerizare după 10 cicluri în cazul filmului PANI. Deci, introducerea MWCNT-NH₂ a favorizat viteza de creștere a polimerizării anilinei așa cum era de așteptat, totuși conductivitatea filmului depus pe IDE Au este mai mare în cazul filmului PANI (fig.3b). Creșterea PANI și pe MWCNT-NH₂ (așa cum se arată și în imaginile SEM) poate afecta negativ structura dimensională a nanoporilor prezentate de nanotuburile de carbon și această creștere poate fi unul dintre motivele pentru care scade rezistența acestora comparativ cu PANI pe acest tip de structură. Voltamogramele obținute prezintă trei picuri de oxidare și trei picuri corespunzătoare de reducere iar creșterea densității de sarcină cu numărul de cicluri permite un control direct asupra grosimii stratului sensibil depus pe electrozii interdigitați aflați pe substrat ceramic (fig.3 a,b). Senzorii au fost electropolimerizați cu 8, 10 și 15 cicluri soluție compozit PANI/MWCNT-NH₂ pentru optimizarea numărului de cicluri și s-au obținut următoarele rezistențe măsurate în DC cu multimetrul: 2,74 k Ω , 5 k Ω și 0,6 k Ω . Pentru filmul PANI rezistențele măsurate nu au fost mai mari de 20 Ω .

Dacă numărul de cicluri este mai mare de 10, valoarea rezistenței scade mult, de exemplu la 17 cicluri ajunge deja în domeniul de Ω . Stratul trebuie să aibă o grosime adecvată, **prea mult material** duce rezistența senzorului în domeniul Ω sau M Ω (depinde mult de aranjarea morfologică) iar la expunerea la gaz electrodul de lucru fiind foarte acoperit nu poate să mai răspundă. Când stratul depus este **prea subțire**, rezistența senzorului este în domeniul M Ω ceea ce înseamnă că avem prea puțin material care să reacționeze cu gazul deci un astfel de strat nu poate fi luat în considerare. **Stratul optim** de material este cel care are rezistența în domeniul k Ω adică avem nevoie de suficient material compozit depus pe electrod pentru ca reacția cu gazul să aibă loc dar mai avem nevoie și de goluri în material prin care semnalul dat de gaz să ajungă la electrod. Numărul de cicluri optim pentru obținerea unui răspuns maxim la expunerea la NH₃ a fost determinat ca fiind cel cu 10 cicluri pentru filmul compozit MWCNT-NH₂/PANI **depus prin voltametrie ciclică** pe IDE Au. Filmul depus are o culoare neagră, vizibil depunerea este uniformă și a fost prezentat în Fig.3c. Înregistrarea diagramelor Nyquist (-Z_{ivs} Z_r) au arătat că ambele filme PANI și PANI/PSS/MWCNT-NH₂ au electroactivitate când sunt imersate în soluție cu mediatori redox, electrodul acoperit cu filmul compozit permitând transferul de electroni de la Au la suprafața lichidului cu o rezistență la transferul electronic foarte mică pentru ambele filme (fig.4.a film compozit și fig.4.b filmul PANI) totuși stratul compozit a prezentat o electroactivitate mult mai mare decât în cazul filmului PANI linia specifică difuziei fiind mai verticală decât în cazul filmului PANI. Curba c reprezintă înregistrarea matorului de aur IDE, rezistența la transferul electronic este mare și datorită prezentei stratului izolator dintre electrozii de aur.

Exemplul 4

Spectrul Raman al PANI prezintă benzi de vibrație la 601, 818, 1185 cm⁻¹ corespunzătoare vibrației de îndoire a legăturilor C-H din inelele chinoide/benzoide precum și banda de vibrație de la 1344 cm⁻¹ atribuită vibrației legăturii C-N⁺ a structurilor polaronice delocalizate; banda de la 1601 cm⁻¹ este atribuită vibrației de întindere a legăturii C-N a inelelor chinoide din configurația polianilinei.

În comparație cu spectrul Raman al PANI, spectrul Raman al compozitului are vârfurile de la 1349 și 1562 cm⁻¹ atribuite benzilor D (defect și dezordine) și G (grafit) ale materialului carbonic MWCNT-NH₂ iar vârfurile de la 1349 și 1562 cm⁻¹ sunt puțin deplasate la frecvență joasă față de cele din PANI, sugerând că au existat interacțiuni puternice p-p conjugate între materialul carbonic



24

și polimer adică materialul compozit s-a depus pe suprafața senzorului (fig.5). Filmul PANI poate crește și pe sine făcând acele insule microaglomerate așa cum se observă în imaginea SEM din fig.6 în cazul în care se depun mai multe de 10-15 cicluri de PANI (fig.6). Imaginile SEM ale filmului compozit nu au arătat o omogenitate perfectă cu acoperirea nanotuburilor de carbon (CNT) cu PANI, indicând faptul că polimerul tinde să crească atât pe CNT-uri, cât și pe sine, creând insule polimerizate micro-aglomerate (fig.7).

Exemplul 5.

Platforma de măsurare conține (fig.8):

1. Cinci Butelii de alimentare cu gaze cu următoarele caracteristici:
 - Azot -N (99,999%), ca gaz purtător în butelie 10L/200bar
 - Amestec 1000ppm monoxid de carbon-CO în azot în butelie 10L/150bar
 - Amestec 100ppm dioxid de azot-NO₂ în aer în butelie 10L/150bar
 - Amestec 500ppm amoniac-NH₃ în azot în butelie 10L/150bar
 - Amestec 20ppm formaldehidă-CH₂O în azot în butelie de 10L/150bar
2. Cinci Regulate de presiune din care:
 - Un regulator din alama cromată 200/4bar pentru butelia de azot
 - Patru regulate din INOX 200/4bar pentru celelalte butelii
3. Sase Manometre din INOX, 0-2,5bar pentru monitorizarea presiunii gazelor
4. Sase Robineti cu bila din INOX care permit/blochează circulația gazelor spre camera de testare
5. Sase Controlere de debit masic(MASS FLOW CONTROLLER) care reglează debitul masic.
6. Sase Electrovalve care permit/blochează circulația gazelor spre camera de testare
7. Circuitul de comandă al electrovalvelor
8. Un robinet cu bila cu trei cai care permite accesul gazului umidificat spre camera de testare sau evacuarea gazului în exterior
9. Barbotor(umidificator) care permite umidificarea gazelor pentru testarea senzorilor
10. Camera de testare care permite testarea a patru senzori la un gaz sau la un amestec de gaze
11. Controler pentru comandă controlerelor de debit
12. Interfața pentru achiziția de date și definirea rutinelor de testare

În camera de testare se așază senzorii cu filmele composite și din calculator se selectează secvența pentru citire. Calculatorul înregistrează în timp evoluția rezistențelor filmelor folosite pentru analiză (PANI și PANI/PSS/MWCNT-NH₂) în aer, în azot cu umiditatea de 30% și respective 50% dar și după ce acestea au fost expuse la concentrațiile de amoniac în mod crescător. Se calculează fiecare concentrație de amoniac utilizând gazul purtător N₂ la un debit constant de 500scm. Se barbotează apa iar vaporii de apă vor crea în încălta exact umiditatea necesară pentru testare de 30% și 50%. Datele sunt prelucrate mai departe de către softul Phyton.

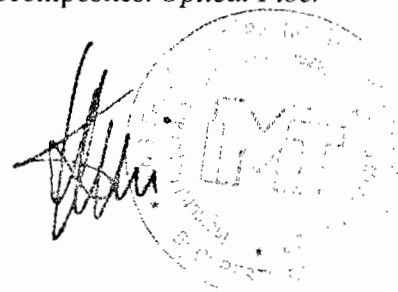
Exemplul 6

Măsurarea rezistențelor în cazul filmului compozit realizat se poate face cu ajutorul platformei în mod continuu expunând senzorul la mai multe gaze (fig.9). Programul Phyton (curba roșie, în trepte) arată evoluția rezistențelor în timp după ce acest film compozit a fost expus la următoarele gaze: N₂, CH₂O, NO₂, CO, NH₃. După expunerea filmului compozit la aceste



gaze se observa ca semnalul pentru amoniac este net superior celorlalte gaze. Comparativ cu filmul PANI care a prezentat un semnal zgomotos si fara mari diferente atunci cand a fost expus la amoniac la 30% RH si la 50%RH (fig.10 si fig.11), filmul compozit rezistente in crestere cu cresterea concentratiilor de amoniac. Masuratorile s-au realizate de 4X in mod continuu pentru determinarea reproductibilitatii pe filmul compozit PANI/PSS/MWCNT-NH₂ pentru concentratiile analizate in azot si umiditate 30% si respective 50% (fig.12 si fig.13). Coeficientul de variatie procentual (CV%) calculat ca fiind deviatia standard a masuratorilor /concentratie impartita la media masuratorilor si multiplicat cu o suta a fost marimea analitica folosite pentru verificarea reproductibilitatii astfel, pentru stratul compozit, testat la ambele umiditati s-au obtinut un CV(%) mai mic de 20%, valoare acceptata analitic. Cresterea sensibilitatilor % filmului compozit are loc incepand cu primele concentratii mici cu valori care ajung pentru concentrația de 120ppm chiar la 400% (fig14 si fig.15). Sensibilitatea analizata in domeniul de concentratii 0-128ppm prezenta o crestere logaritmica. Domeniul de liniaritate este intre 0-64ppm cand se testeaza filmul pentru amoniac la umiditatea de 30% (fig. 16) si respective 50%(fig,17). Timpii de raspuns variaza in functie de umiditate si de concentrația analizata. Acestia au fost determinati ca fiind <100s cand analizam concentratii intre 4-16 ppm si mai mari de 200 secunde cand se analizeaza concentratii mai mari de 16 ppm. Recuperarea se realizeaza intr-un timp asemenator, maximul tipului de recuperare fiind pentru concentrația de 128 ppm de aproximativ 274 secunde (fig.18). Stabilitatea filmelor compozite au fost analizata prin dereminarea sensibilitatii sensorului atunci cand s-au testat concentratii constante in timp de 8ppm la cele doua umiditati RH30% si RH 50%. Sensibilitatile initiale de 46,27% pentru 8ppm cu RH30% au scazut cu 5% intr-o luna de zile iar in cazul testelor realizate la umiditate 50% acesta nu a prezentat modificari notabile si a avut valoarea de 55,39% pentru concentrația de 8ppm. Limitele de detectie determinate in cazul detectiei amoniacului cu filmul compozit PANI/PSS/MWCNT-NH₂ a fost 0,76 ppm (si 0,57ppm dupa 30 zile) cand s-a folosite umiditatea de 30% si de 1 ppm (1,26ppm dupa 30 zile) cand s-a folosite umiditatea relativa in incinta de 50% (fig.19).

¹ Wongrat, E., Nuengnit, T., Panyathip, R., Chanlek, N., Hongsith, N., & Choopun, S. (2021). Highly selective room temperature ammonia sensors based on ZnO nanostructures decorated with graphene quantum dots (GQDs). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 326, 128983.
ammonia sensor coated with polyaniline/graphite nanofibers nanocomposites. *Optical Fiber Technology*, 58, 102282.



25

<https://patents.google.com/patent/CN109632902A/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical>

<https://patents.google.com/patent/PT1183528E/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical>

<https://patents.google.com/patent/CN103424456A/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical&page=1>

<https://patents.google.com/patent/CN112683979A/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical&page=1>

² Mohammed, H. A., & Yaacob, M. H. (2020). A novel modified fiber Bragg grating (FBG) based ammonia sensor coated with polyaniline/graphite nanofibers nanocomposites. *Optical Fiber Technology*, 58, 102282.

³ Ke, F., Zhang, Q., Ji, L., Zhang, Y., Zhang, C., Xu, J., ... & Chen, Y. (2021). Electrostatic adhesion of polyaniline on carboxylated polyacrylonitrile fabric for high-performance wearable ammonia sensor. *Composites Communications*, 27, 100817.

⁴ <https://www.aspms.ro/documente/legislatie/H.G.%20NR.%201218-2006.pdf>

⁵ Darshan, V., Rajeev, V. R., & Unni, K. N. (2021). Enhanced performance of room temperature ammonia sensors using morphology-controlled organic field-effect transistors. *Organic Electronics*, 98, 106280.

⁶ Kharaghani, D., Suzuki, Y., Gitigard, P., Ullah, S., & Kim, I. S. (2020). Development and characterization of composite carbon nanofibers surface-coated with ZnO/Ag nanoparticle arrays for ammonia sensor application. *Materials Today Communications*, 24, 101213.

⁷ Unsworth, J., Lunn, B. A., Innis, P. C., Jin, Z., Kaynak, A., & Booth, N. G. (1992). Technical review: conducting polymer electronics. *Journal of intelligent material systems and structures*, 3(3), 380-395.

⁸ Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in polymer science*, 34(8), 783-810.

⁹ MacDiarmid, A. G. (2001). "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2581-2590.

¹⁰ Kang, E. T., Neoh, K. G., & Tan, K. L. (1998). Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in polymer science*, 23(2), 277-324.

¹¹ Abdulla, S., Mathew, T. L., & Pullithadathil, B. (2015). Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 1523-1534.

¹² Kuo, C. G., Chen, J. H., Chao, Y. C., & Chen, P. L. (2017). Fabrication of a P3HT-ZnO nanowires gas sensor detecting ammonia gas. *Sensors*, 18(1), 37.

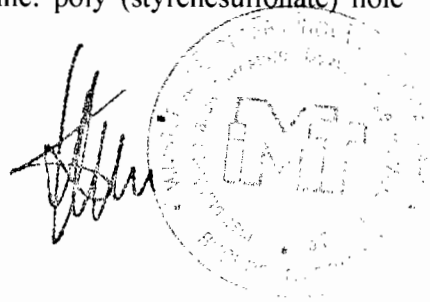
¹³ Liu, T., Xu, L., Wang, X., Li, Q., Cui, Q., Suo, H., & Zhao, C. (2019). A simple dip-coating method of SnO₂-NiO composite thin film on a ceramic tube substrate for methanol sensing. *Crystals*, 9(12), 621.

¹⁴ Caricato, A. P., Luches, A., & Rella, R. (2009). Nanoparticle thin films for gas sensors prepared by matrix assisted pulsed laser evaporation. *Sensors*, 9(4), 2682-2696.

¹⁵ Chou, T. I., Chiu, S. W., & Tang, K. T. (2019). A CMOS compatible miniature gas sensing system. In *Chemical, Gas, and Biosensors for Internet of Things and Related Applications* (pp. 237-252). Elsevier.

¹⁶ Baharuddin, A. A., Ang, B. C., Haseeb, A. S. M. A., Wong, Y. C., & Wong, Y. H. (2019). Advances in chemiresistive sensors for acetone gas detection. *Materials science in semiconductor processing*, 103, 104616.

¹⁷ Lee, K.; Cho, K. H.; Ryu, J.; Yun, J.; Yu, H.; Lee, J.; ... & Jang, J. Low-cost and efficient perovskite solar cells using a surfactant-modified polyaniline: poly (styrenesulfonate) hole transport material. *Electrochim. Acta*, 2017, 224, 600-607.



- ¹⁸ Huang, H.; Yao, J.; Chen, H.; Zeng, X.; Chen, C.; She, X.; & Li, L. Facile preparation of halloysite/polyaniline nanocomposites via in situ polymerization and layer-by-layer assembly with good supercapacitor performance. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*(8), 4047-4054.
- ¹⁹ Liu, Q.; Wu, J.; Lan, Z.; Zheng, M.; Yue, G.; Lin, J.; & Huang, M. Preparation of PAA-g-PEG/PANI polymer gel electrolyte and its application in quasi solid state dye-sensitized solar cells. *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55*(2), 322-326.
- ²⁰ Lee, K.; Yu, H.; Lee, J. W.; Oh, J.; Bae, S.; Kim, S. K.; & Jang, J. Efficient and moisture-resistant hole transport layer for inverted perovskite solar cells using solution-processed polyaniline. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*(23), 6250-6256.
- ²¹ Han, H.; Lee, J. S.; & Cho, S. Comparative studies on two-electrode symmetric supercapacitors based on polypyrrole: Poly (4-styrenesulfonate) with different molecular weights of poly (4-styrenesulfonate). *Polymers*, **2019**, *11*(2), 232.
- ²² Gao, J.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Yan, J.; Lin, Z.; & Guo, X. Bifacial quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with poly (vinyl pyrrolidone)/polyaniline transparent counter electrode. *Nano Energy*, **2016**, *26*, 123-130.
- ²³ Ding, H., & Park, S. M. (2002). Electrochemistry of Conductive Polymers: XXVII. Effects of Polystyrene Sulfonate on Electrochemical Behavior of Polyaniline. *Journal of the Electrochemical Society*, *150*(1), E33.
- ²⁴ Kang, Y., Lee, M. H., & Rhee, S. B. (1992). Electrochemical properties of polyaniline doped with poly (styrenesulfonic acid). *Synthetic metals*, *52*(3), 319-328.
- ²⁵ Gribkova, O. L., Nekrasov, A. A., Ivanov, V. F., Zolotarevsky, V. I., & Vannikov, A. V. (2014). Templating effect of polymeric sulfonic acids on electropolymerization of aniline. *Electrochimica Acta*, *122*, 150-158.
- ²⁶ Srivastava, S., Sharma, S. S., Kumar, S., Agrawal, S., Singh, M., & Vijay, Y. K. (2009). Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(19), 8444-8450.
- ²⁷ Santhosh, P., Manesh, K. M., Gopalan, A., & Lee, K. P. (2007). Novel amperometric carbon monoxide sensor based on multi-wall carbon nanotubes grafted with polydiphenylamine—Fabrication and performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *125*(1), 92-99.
- ²⁸ Sharma, S., Hussain, S., Singh, S., & Islam, S. S. (2014). MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *194*, 213-219.
- ²⁹ <https://patents.google.com/patent/CN109632902A/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical>
- ³⁰ <https://patents.google.com/patent/PT1183528E/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical>
- ³¹ <https://patents.google.com/patent/CN103424456A/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical&page=1>
- ³² <https://patents.google.com/patent/CN112683979A/en?q=ammonia+sensor+electrochemical&oq=ammonia+sensor+electrochemical&page=1>
- ³³ Matindoust, S., Farzi, A., Baghaei Nejad, M., Shahrokh Abadi, M. H., Zou, Z., & Zheng, L. R. (2017). Ammonia gas sensor based on flexible polyaniline films for rapid detection of spoilage in protein-rich foods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*(11), 7760-7768.
- ³⁴ E. Segal et al., Chemical sensing materials based on electricallyconductive immiscible polymer blends. *Polym. Int.* *54*(7), 1065–1075 (2005)
- ³⁵ B. Timmer, W. Olthuis, A. Van Den Berg, Ammonia sensors and their applications—a review. *Sens. Actuators B* *107*(2), 666–677.(2005)



³⁶ Tian, X., Cui, X., Lai, T., Ren, J., Yang, Z., Xiao, M., ... & Wang, Y. (2021). Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. *Nano Materials Science*.

³⁷ Cheng, C., Zhang, H., Li, F., Yu, S., & Chen, Y. (2021). High performance ammonia gas detection based on TiO₂/WO₃·H₂O heterojunction sensor. *Materials Chemistry and Physics*, 273, 125098.

³⁸ C. Xu et al., Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element. *Sens. Actuators B* 65(1), 163–165 (2000)

³⁹ C. Wang et al., Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors* 10(3), 2088–2106 (2010).



REVENDICARE

1. Procedeu de realizare film compozit ca parte integranta a unui senzor sensibil la amoniac, **caracterizat prin aceea ca are urmatoarele etape:**

1/a) prepararea solutie S1: 1g solutie PSS se adauga in 24 mL de apa deionizata si se ultrasonica timp de 30 de minute la o temperatura $< 50^{\circ}\text{C}$. Se adauga 0.015g MWCNT-NH₂. Inainte de omogenizare se vad particule nedispersate in solutie de culoare neagra (fig.1a) dar dupa ultrasonicare ($t < 50^{\circ}\text{C}$) solutia devina omogena. Se agita magnetic pana a doua zi si apoi

1/b) se prepara solutia S2 **astfel** se adauga in picatura in solutia S1 sub agitare continua 267 μL H₂SO₄ concentrat si 400 μL anilina concentrata. Se lasa la agitare magnetica pana la dispersarea completa a anilinei. Solutia rezultata este omogena de culoare neagra si are o conductivitate masurata de 0,04mS/cm² si un pH acid de 1,5.

1/c) prepararea senzorilor IDE prin litografie si

1/d) apoi are loc imersia IDE in solutia S2 si depunerea electrochimica prin voltametrie ciclica (CV) cu baleierea potentialului intre -0,2V si 1,2 V cu viteza de scanare de 50mV/s si un numar de 10 cicluri si se

1/e) formeaza vizibil un film negru de PANI/PSS/MWCNT-NH₂ pe interdigitii de aur a senzorului si apoi urmeaza

1/f) verificarea RAMAN a filmului compozit si verificarea morfologica SEM si apoi

1/g) folosirea unei platforme de masurare a gaze si testarea senzorului cu materialul compozit pentru detectia monoxidului de carbon, formaldehidei, dioxidului de azot si a amoniacului si apoi

1/h) observarea semnalului de rezistenta in timp pentru toate cele 4 gaze pentru filmul compozit dupa care

1/i) determinarea semnalului materialului compozit dupa expunerea la amoniac comparative cu filmul PANI si

1/j) construirea graficelor de sensibilitate pentru filmul compozit in functie de concentratiile adugate in mod crescator pe suprafata lui in gazul purtator, azot si umiditati relative de 30% si 50% adugate in incinta prin barbotare si apoi

1/k) determinarea domeniului de liniaritate a filmului compozit la amoniac si umiditate relativa in incinta de 30% si 50% dupa care

1/l) determinarea timpului de raspuns la amoniac si timpului de recuperare pentru concentratiile 2ppm-128ppm si apoi

1/m) determinarea limitei de detectie de sub 1ppm (RH30% si RH 50%) si dupa 30 de zile de 1ppm (RH30% si RH50%) si apoi

1/n) verificarea stabilitatii filmului compozit la concentratia mica de 8ppm NH₃ care a fost verificata prin modificarea S% cand a fost testata la RH30% si RH 50% si s-au observat ca nu sunt modificari notabile pe o perioada de 30 de zile.

Figuri

Fig.1 (a, b)

Fig.2 (a,b)

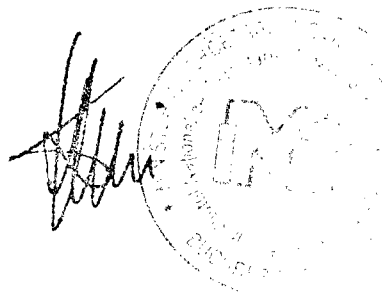
Fig.3 (a,b,c)

Fig.4 (a,b,c)

Fig.5

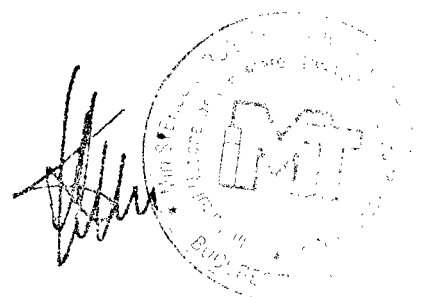
Fig.6

Fig.7



21

- Fig.8
- Fig.9
- Fig.10
- Fig.11
- Fig.12
- Fig.13
- Fig.14
- Fig.15
- Fig.16
- Fig.18
- Fig.19
- Fig.6
- Fig.7
- Fig.8 (a, b, c)
- Fig.9 (a, b)
- Fig.10 (a,b,c)
- Fig.11
- Fig.12 (a,b,c)
- Fig.13
- Fig.14
- Fig.15
- Fig.16.
- Fig.17
- Fig.18
- Fig.19



REVENDICARE

1. Procedeu de realizare film compozit ca parte integranta a unui senzor sensibil la amoniac, **caracterizat prin aceea ca** are urmatoarele etape:

1/a) prepararea solutie S1: 1g solutie PSS se adauga in 24 mL de apa deionizata si se ultrasonica timp de 30 de minute la o temperatura $< 50^{\circ}\text{C}$. Se adaugă 0.015g MWCNT-NH₂. Inainte de omogenizare se vad particule nedispersate in solutie de culoare neagra (fig.1a) dar dupa ultrasonicare ($t < 50^{\circ}\text{C}$) solutia devina omogena. Se agita magnetic pana a doua zi si apoi

1/b) se prepara solutia S2 **astfel** se adauga in picatura in solutia S1 sub agitare continua 267 μL H₂SO₄ concentrat și 400 μL anilină concentrata. Se lasa la agitare magnetica pana la dispersarea completa a anilinei. Solutia rezultata este omogena de culoare neagra si are o conductivitate masurata de 0,04mS/cm² si un pH acid de 1,5.

1/c) prepararea senzorilor IDE prin litografie si

1/d) apoi are loc imersia IDE in solutia S2 si depunerea electrochimică prin voltametrie ciclică (CV) cu baleierea potentialului intre -0,2V si 1,2 V cu viteza de scanare de 50mV/s si un numar de 10 cicluri si se

1/e) formeaza vizibil un film negru de PANI/PSS/MWCNT-NH₂ pe interdigitii de aur a senzorului si apoi urmeaza

1/f) verificarea RAMAN a filmului compozit si verificarea morfologica SEM si apoi

1/g) folosirea unei platforme de masurare a gaze si testarea senzorului cu materialul compozit pentru detectia monoxidului de carbon, formalhidei, dioxidului de azot si a amoniacului si apoi

1/h) observarea semnalului de rezistenta in timp pentru toate cele 4 gaze pentru filmul compozit dupa care

1/i) determinarea semnalului materialului compozit dupa expunerea la amoniac comparative cu filmul PANI si

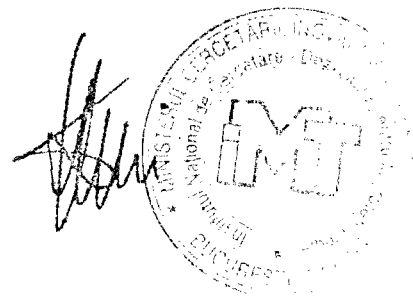
1/j) construirea graficelor de sensibilitate pentru filmul compozit in functie de concentratiile adugate in mod crescator pe suprafata lui in gazul purtator, azot si umiditati relative de 30% si 50% adugate in incinta prin barbotare si apoi

1/k) determinarea domeniului de liniaritate a filmului compozit la amoniac si umiditate relativa in incinta de 30% si 50% dupa care

1/l) determinarea timpului de raspuns la amoniac si timpului de recuperare pentru concentratiile 2ppm-128ppm si apoi

1/m) determinarea limitei de detectie de sub 1ppm (RH30% si RH 50%) si dupa 30 de zile de 1ppm (RH30% si RH50%) si apoi

1/n) verificarea stabilitatii filmului compozit la concentrația mica de 8ppm NH₃ care a fost verificata prin modificarea S% cand a fost testata la RH30% si RH 50% si s-au observat ca nu sunt modificari notabile pe o perioada de 30 de zile.



20

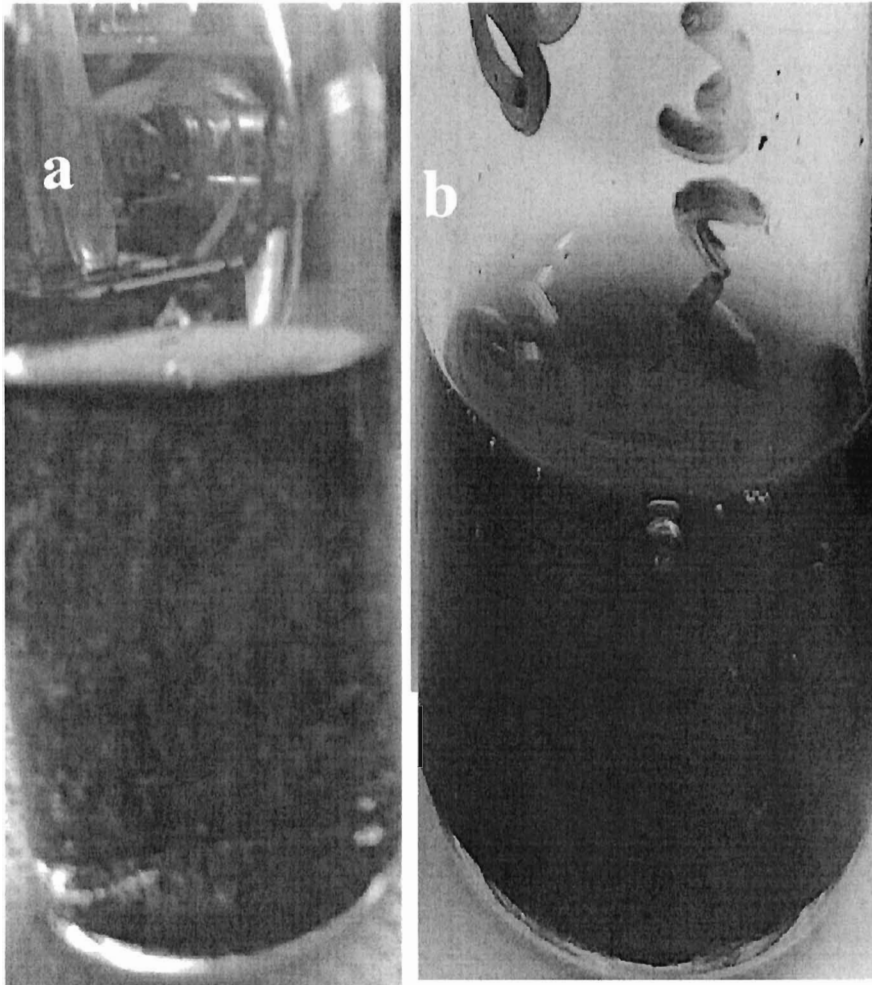


Fig.1

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains the text 'M. S. CHU, C. P. CHU, C. P. CHU, C. P. CHU' around the perimeter and 'INT' in large, bold letters in the center. The stamp also includes the text 'Malaysia' and 'Copyright'.

19

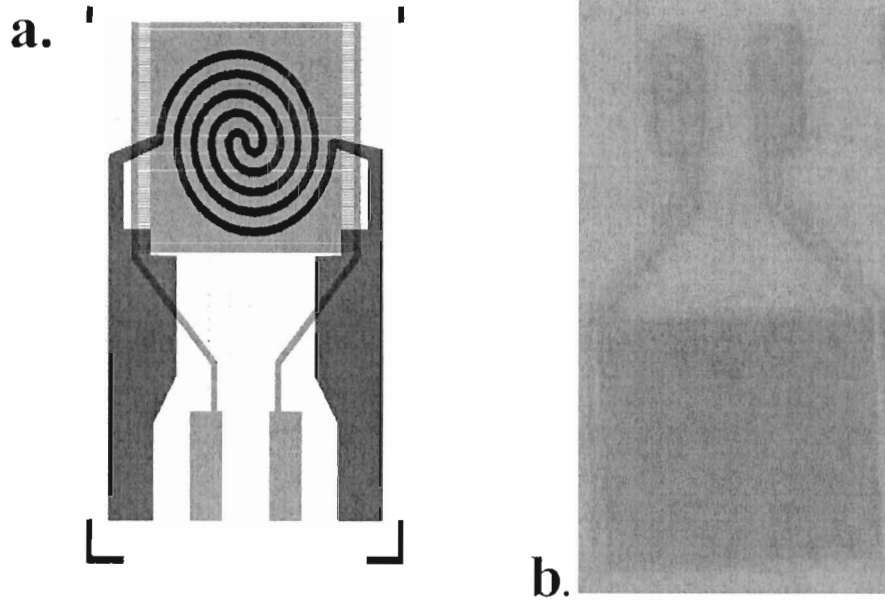


Fig.2



18

F8

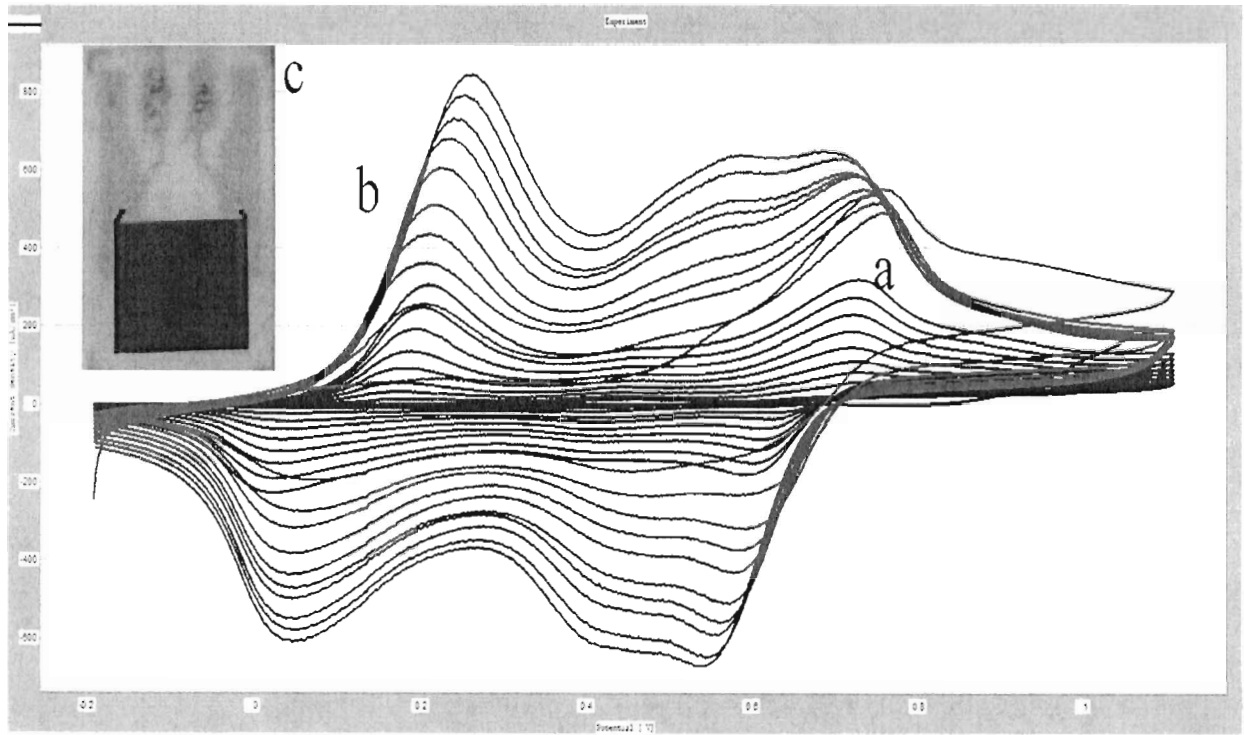


Fig.3



14

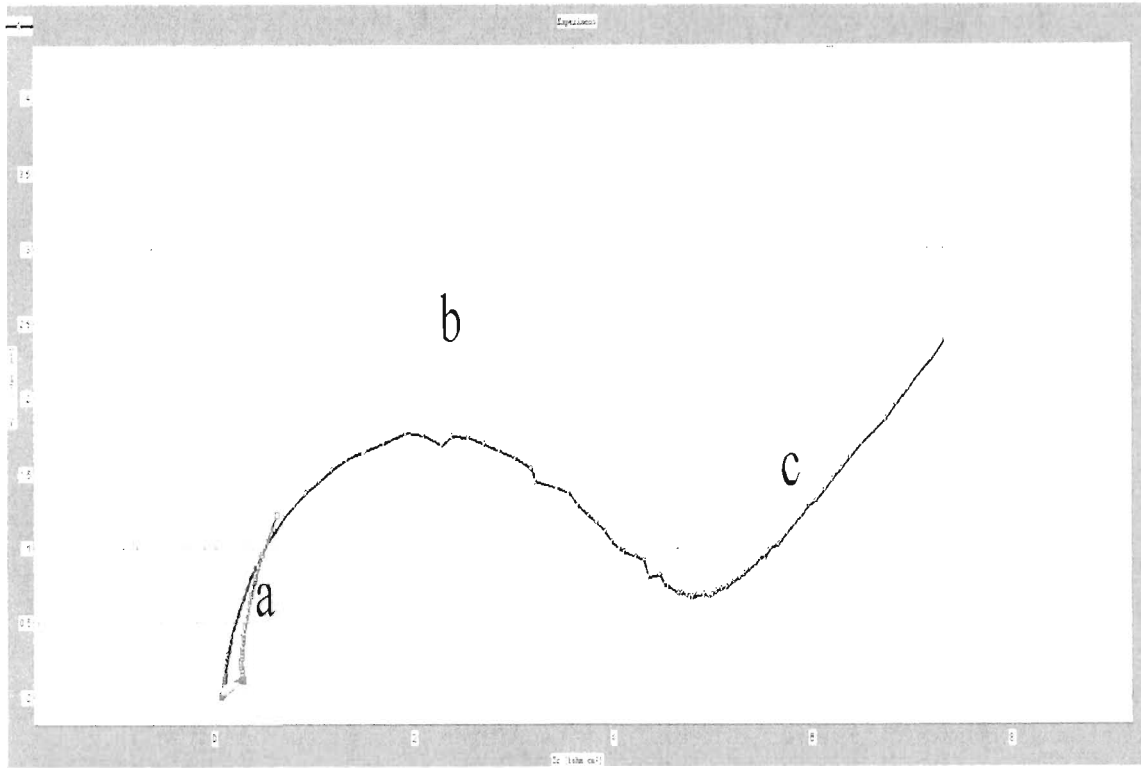


Fig.4



16

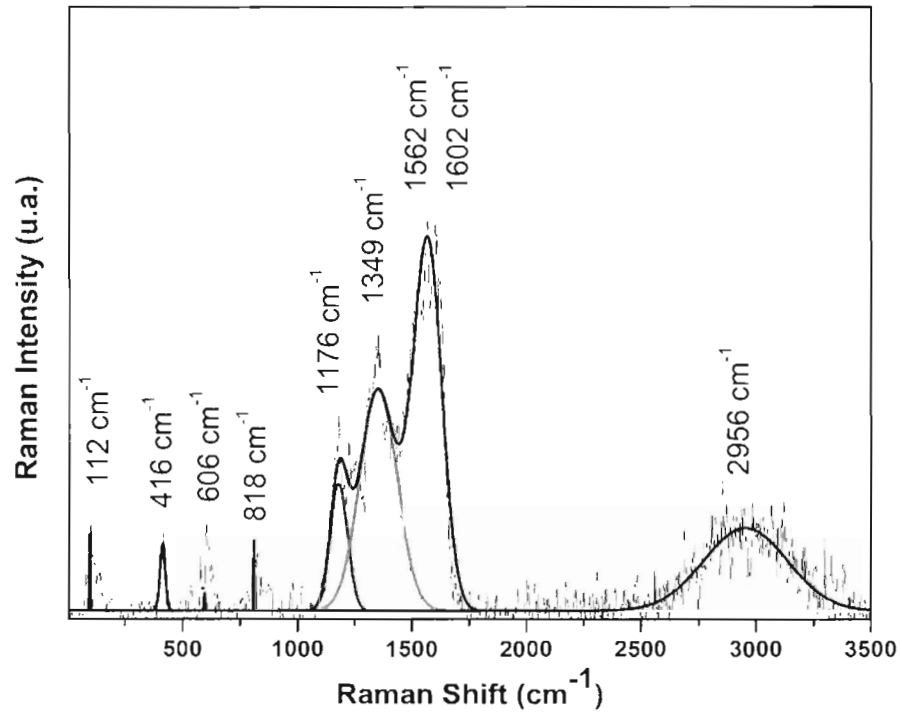


Fig.5



15

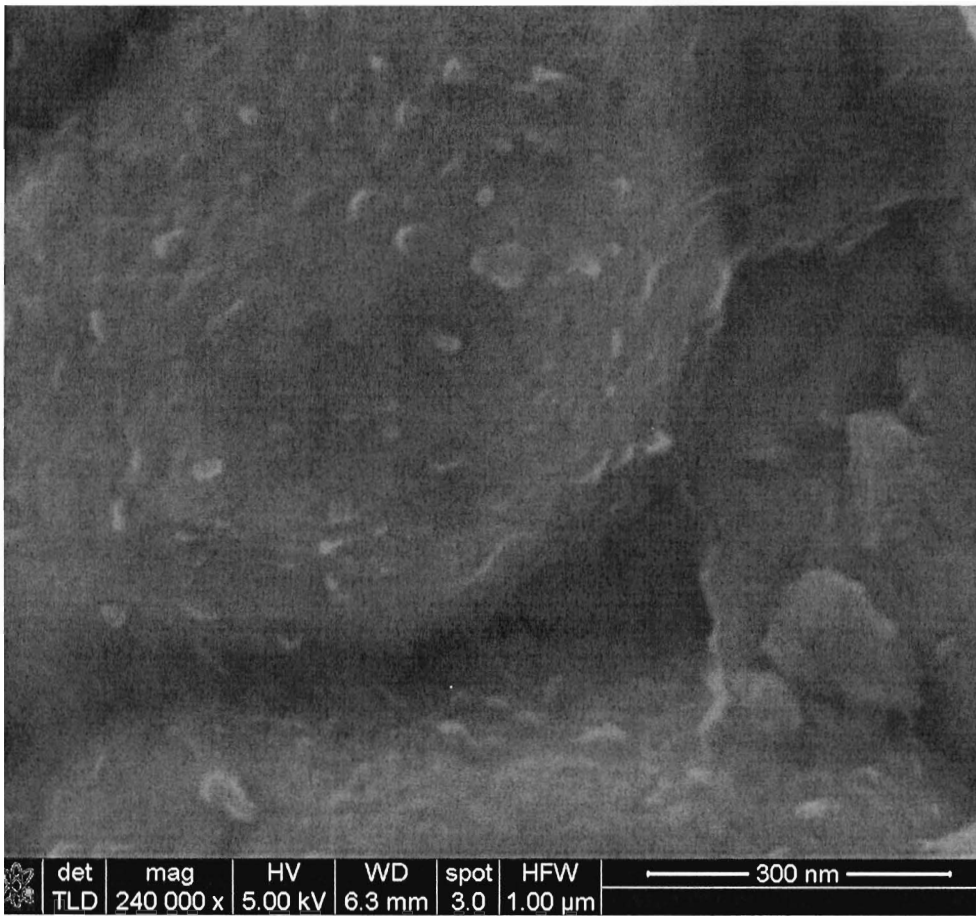


Fig.6



14

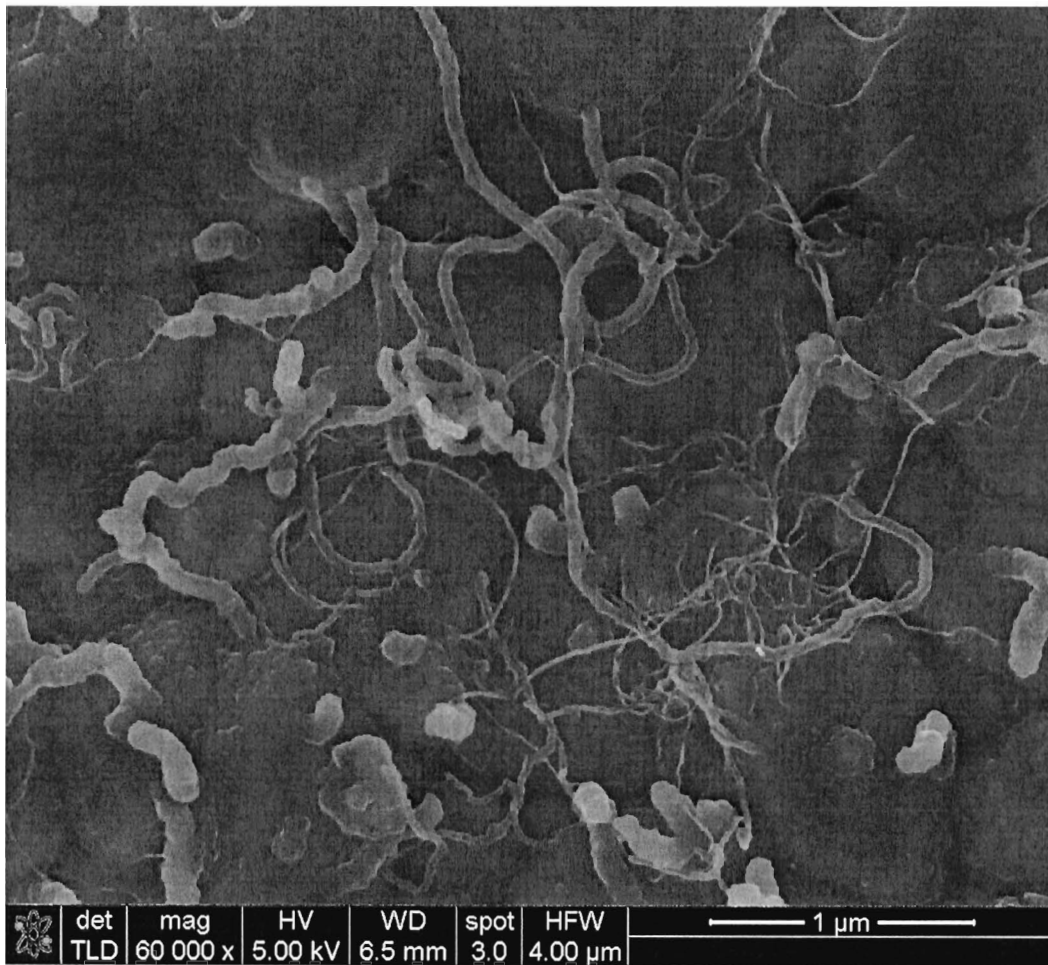


Fig.7

[Handwritten signature]

[Circular stamp with 'MT' in the center and text around the perimeter]

13

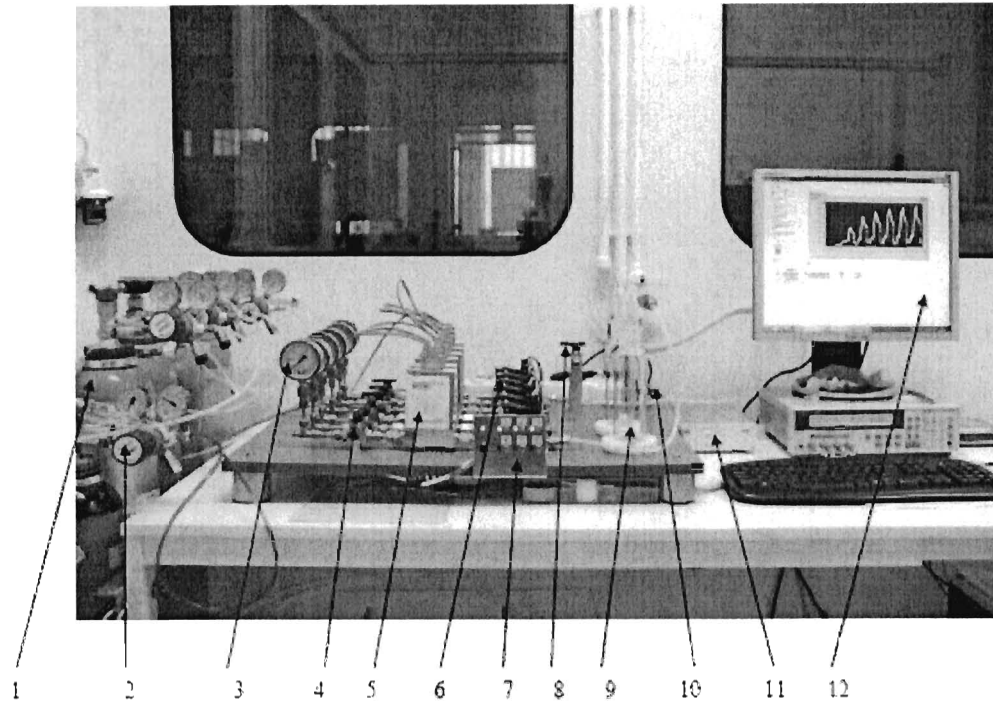


Fig.8



12

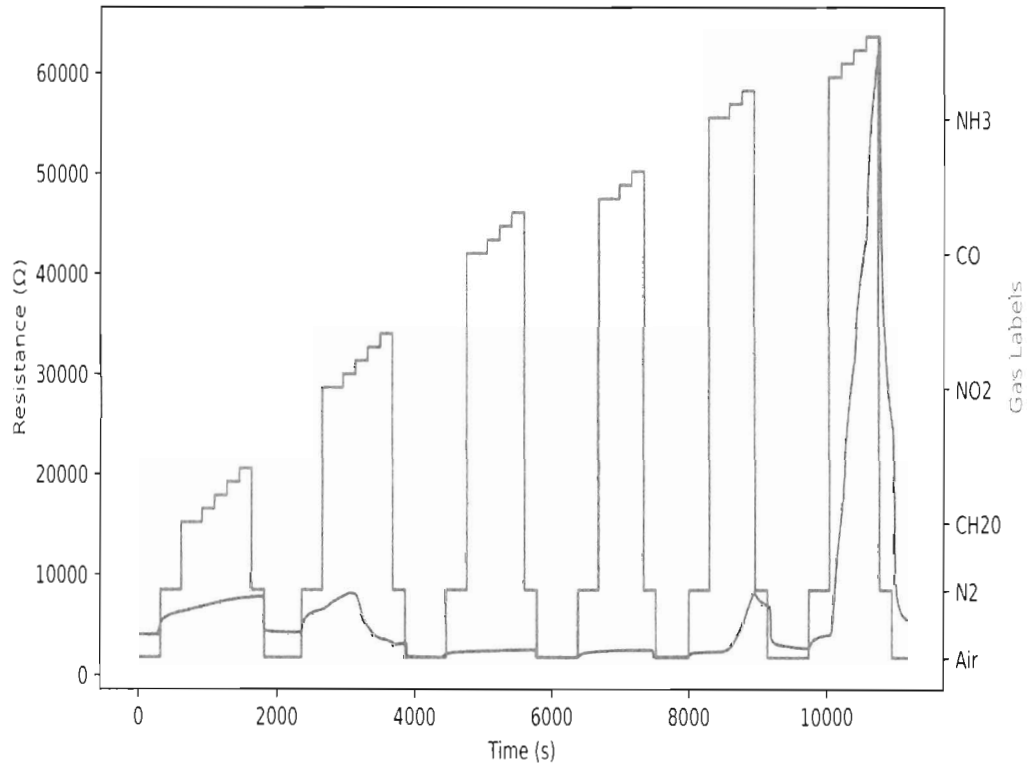


Fig.9



11

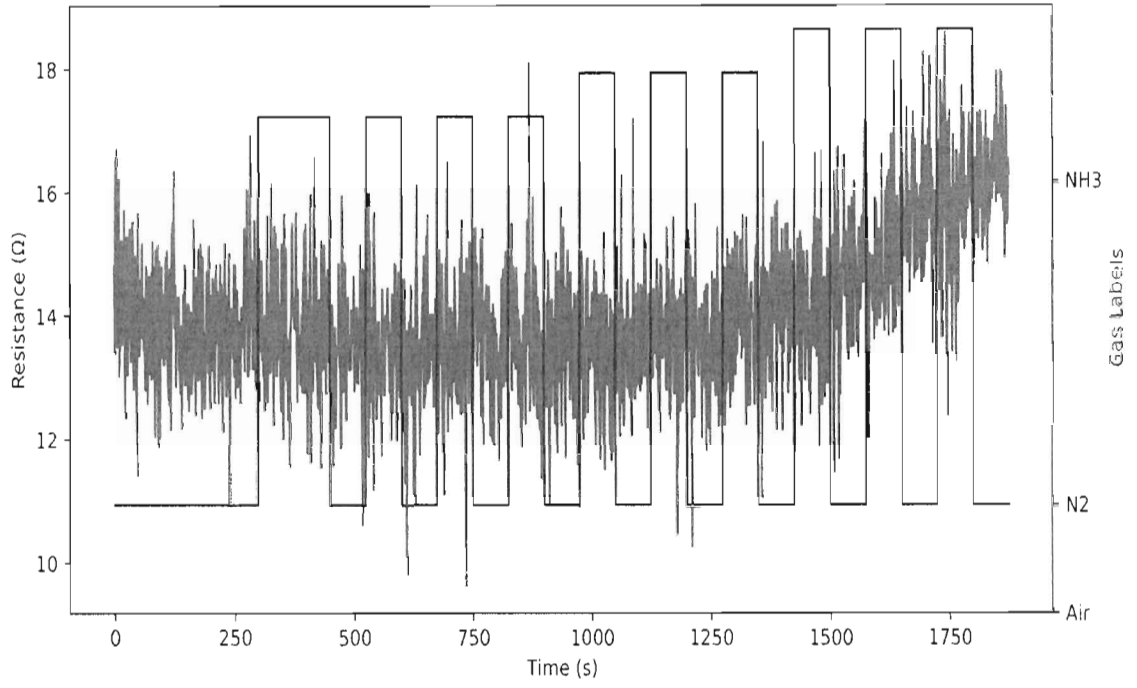


Fig.10



10

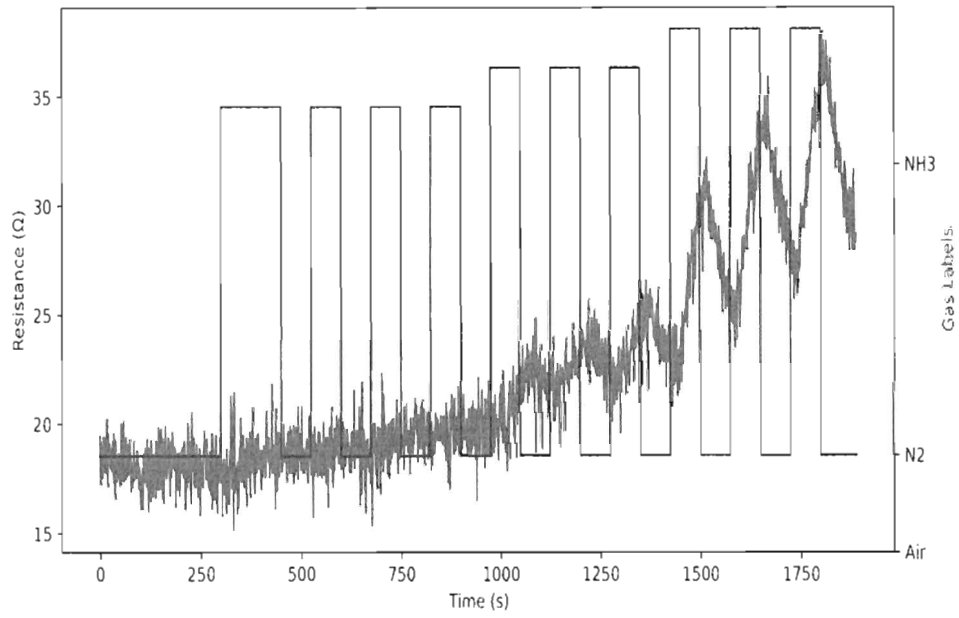


Fig.11



9

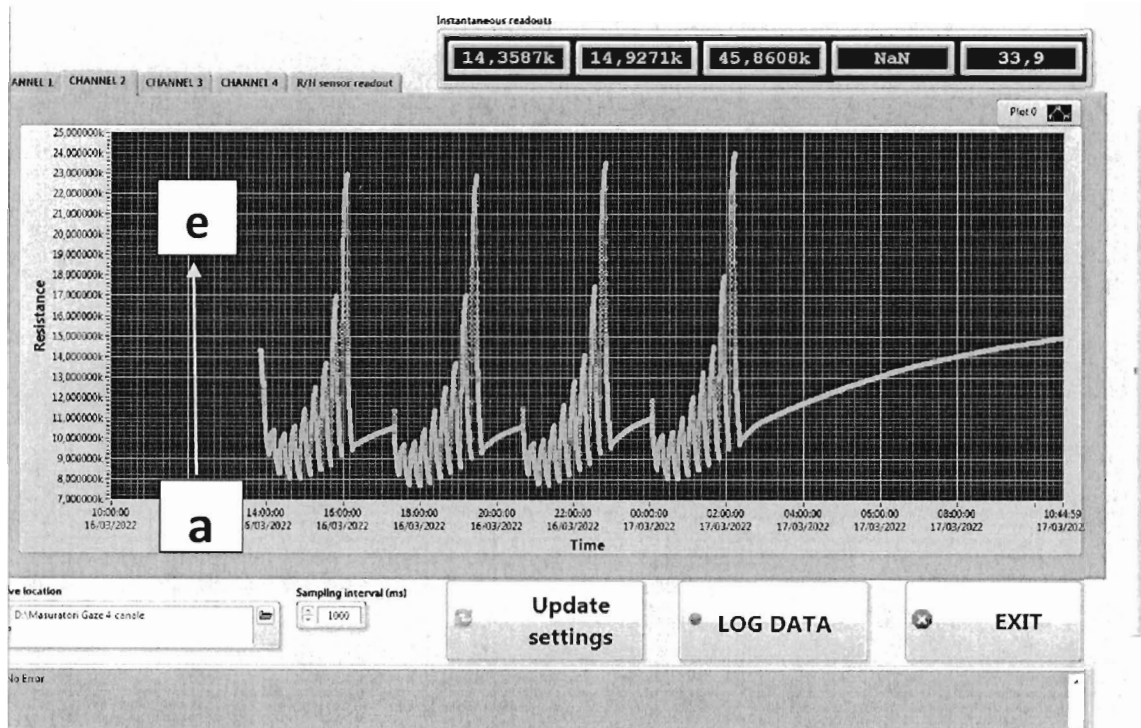


Fig.12



8

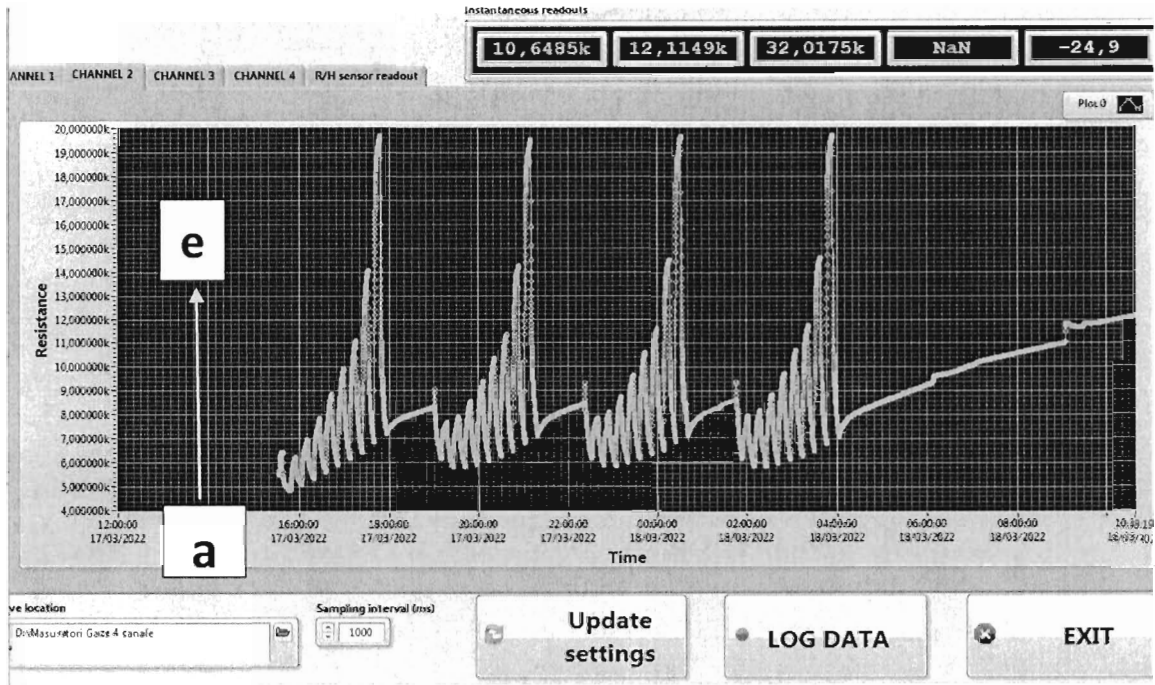


Fig.13



4

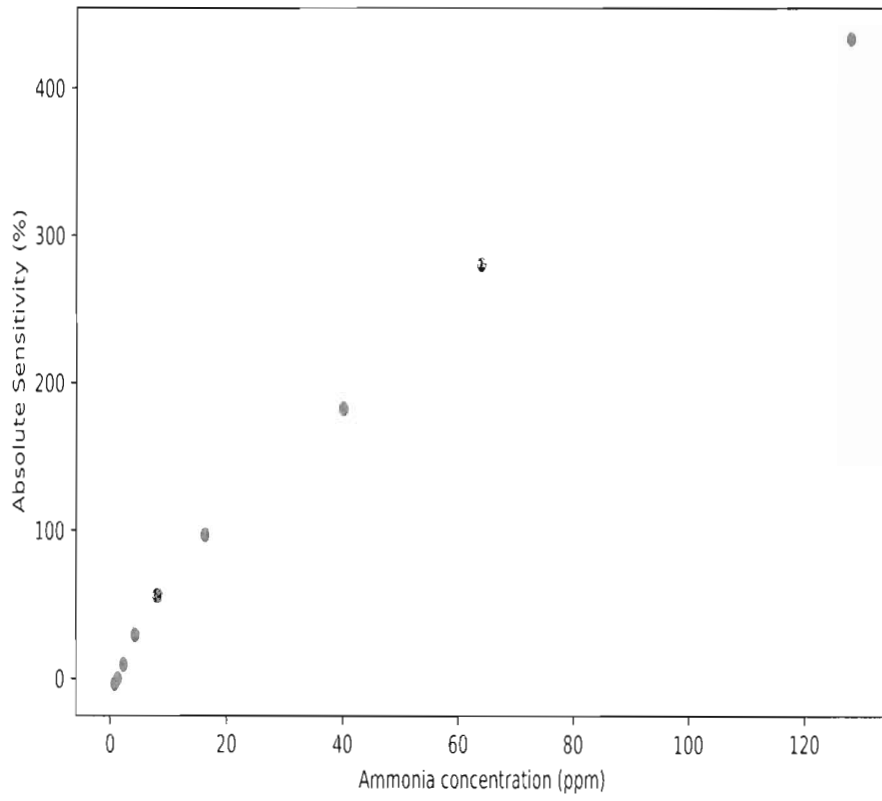


Fig.14



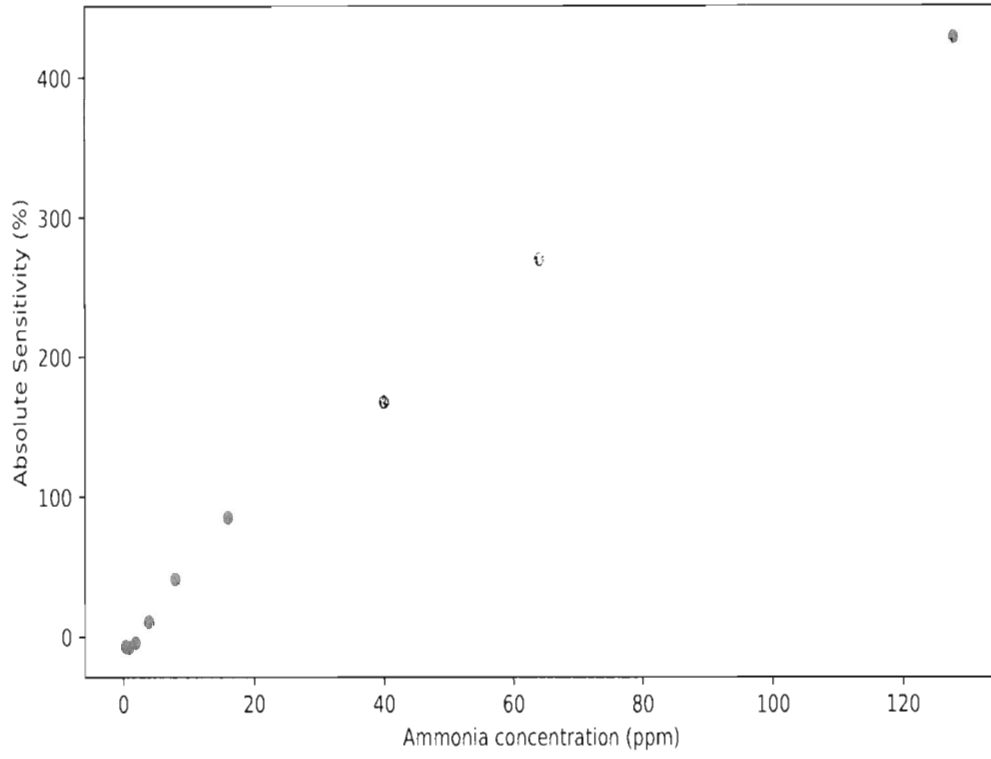


Fig.15.



5

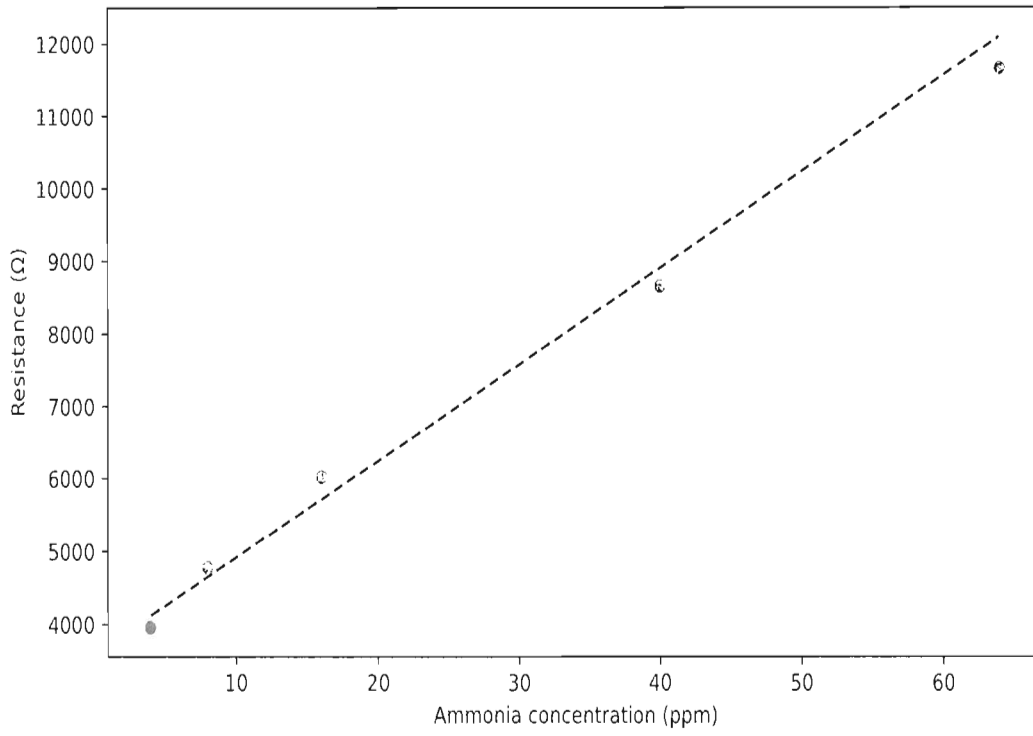


Fig.16

[Handwritten signature]
[Circular stamp with 'MIT' logo]

4

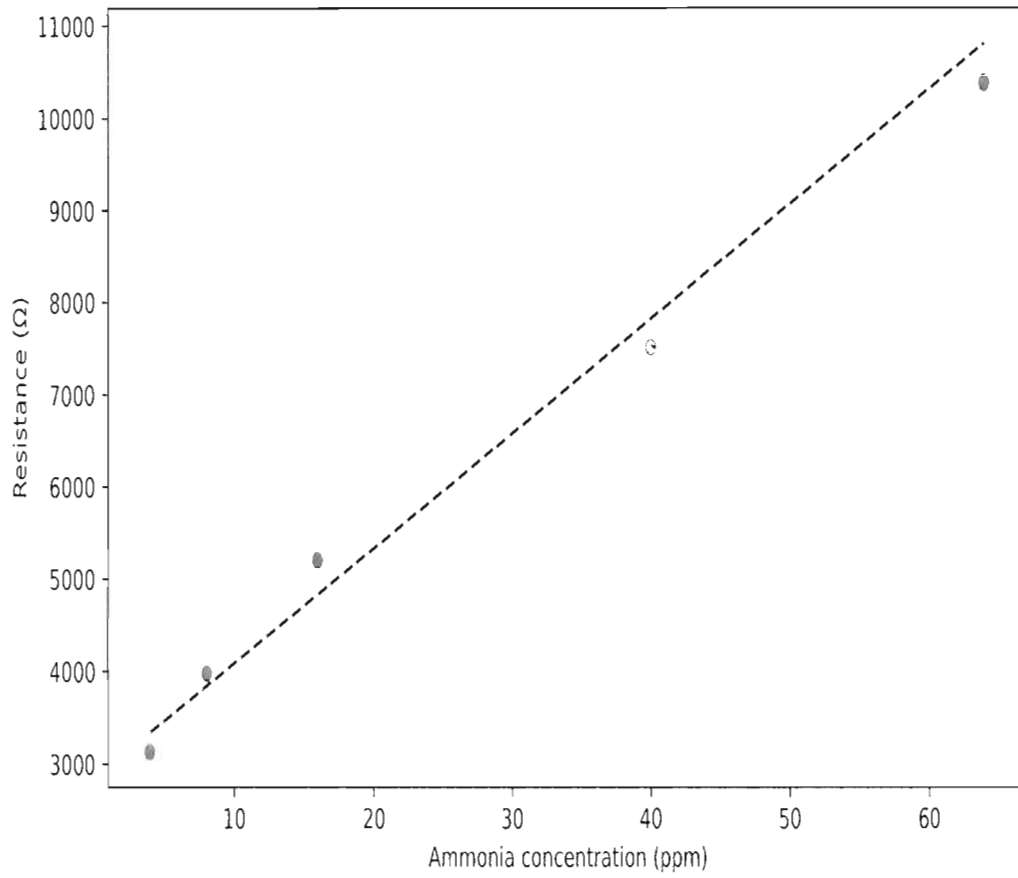


Fig.17



Timpi (s)	Concentratii amoniac (ppm)								
	0.5	1	2	4	8	16	40	64	128
Timp raspuns (m = 5)	-	-	298 (m = 1)	91	92	101	301	279	292
Timp de recuperare (m = -5)	-	-	149 (m = -1)	50	87	75	137	212	263
Timp de raspuns (m = 5)	-	-	-	320 (m = 1)	103	109	306	254	267
Timp de recuperare (m = -5)	-	-	-	125 (m = -1)	62	63	125	199	274

Fig. 18.



Umiditati (RH%)	LOD (ppm) 3σ /panta dreapta calibrare	Domeniul de concentratii amoniac	R ²
30%	0,76	2ppm-128 ppm	0,990
Dupa 30 zile:			
30%	0,57	5ppm-40 ppm	0,984
Dupa 30 zile:			
50%	1	1ppm-128 ppm	0,986
50%	1,26	5ppm -40 ppm	0,988

Fig. 19.

