

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00547

(22) Data de depozit: 08/09/2022

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "VALAHIA" DIN
TÂRGOVIȘTE, BD. REGELE CAROL I NR.2,
TÂRGOVIȘTE, DB, RO;
• 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,
SC. 2, ET. 4, AP. 80, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BIU OCTAVIAN, STR. CETATEA DE
BALȚĂ NR. 26, BL. P10, SC. E, ET. 1, AP. 72,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BUMBAC MARIUS, STR. GRIGORE
BĂLEANU, NR. 106, SAT BĂLENI ROMĂNI,
COMUNA BĂLENI, DB, RO;
• NICOLESCU CRISTINA MIHAELA,
STR. SOARELUI, NR. 17, TÂRGOVIȘTE, DB,
RO

(54) SENZOR REZISTIV DE OXIGEN ȘI METODĂ DE FABRICARE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru monitorizarea concentrației de oxigen destinat a fi utilizat în industria alimentară, industria auto, industria aerospațială, domeniul medical, sectorul de activitate casnică și industrială. Senzorul, conform invenției, este alcătuit dintr-un substrat dielectric din Si/SiO_2 , pe a cărui suprafață sunt depuși, prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare, niște electrozi liniari sau cu configurație interdigitată, din același material sau din materiale diferite, și dintr-un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de matrice nanocompozită perovskit $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{2.8}$ (STFO60)/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă (ox-CNOs), procentul masic de ox-CNOs în stratul senzitiv variind între 40 și 80%.

Revendicări: 8
Figuri: 3

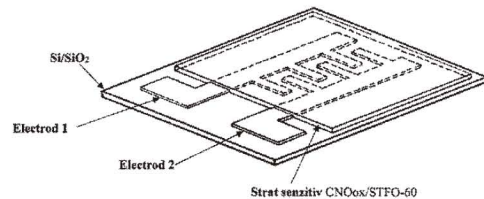


Fig. 3



Senzor rezistiv de oxigen și metoda de fabricare a acestuia

Inventatori:

Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Marius Bumbac, Cristina Mihaela Nicolescu

Descrierea invenției

Monitorizarea concentrației oxigenului, atât la temperatura camerei cât și la temperaturi înalte reprezintă procese 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), industria alimentară (ambalarea alimentelor în atmosferă modificată), monitorizarea controlului combustiei în boilerele industriale, domeniul medical (monitorizarea respirației, incubatoare, terapia hiperbară), industria auto (controlul amestecului aer – combustibil), tăierea, topirea, sudarea metalelor, industria aerospațială (verificarea purității oxigenului utilizat ca propulsor lichid pentru motoarele de rachete [1-7]. Astfel, piața senzorilor de oxigen este în expansiune, fabricarea și comercializarea acestora devenind o prioritate în ultimele decade [8].

Alături de polimeri [9-11], compuși fluorescenți precum pirenul și derivații acestuia, decaciclenul [12-15], oxizii metalici semiconductori [16-20] și perovskii [21-25] sunt utilizați pe scară largă ca materiale sensibile în monitorizarea concentrației de oxigen.

Brevetul de invenție **EP0056752B1** cu titlul “Titania oxygen sensor with chrome oxide compensator” (Tseng-Ying Tien, David Charles, Weber, Philip Raymond Woodruff) se referă la un senzor rezistiv de oxigen. Designul senzorului revendicat include:

- un rezistor constituit din 80% TiO_2 și 20 % Pt, a cărui rezistență electrică variază cu temperatura și cu presiunea parțială a oxigenului ambiental;
- un al doilea rezistor, constituit din 65% Cr_2O_3 și 35 % Al_2O_3 , a cărui rezistență electrică variază cu temperatura analog primului rezistor.

Brevetul de invenție **EP 0017 502B1** cu titlul “Oxygen sensor element” (Sekido, Satoshi, Ariga, Kozo) se referă la un senzor rezistiv de oxigen. Stratul sensibil la variația concentrației de oxigen este constituit dintr-un material de tip perovskit cu formula $\text{AMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, unde A reprezintă un element din familia lantanidelor și x este situat în intervalul 0,6 - 0,8. Stratul sensibil poate fi preparat astfel: se amestecă 100 g pulbere de perovskit, 4 g de metilceluloză, 2,5 mL glicerină și se adaugă apă. Pasta se dispune într-o matriță de extrudare pentru a realiza o tijă de 2 mm în diametru. Tija este uscată în aer și secționată în bucăți de lungime adecvată, urmată de calcinare în aer sau oxigen gazos. Calcinarea se efectuează după cum urmează: temperatura este ridicată cu o viteză de aproximativ 500°C/oră până la 850°C, la care este menținută timp de 1 oră pentru a se descompune prin oxidare metilceluloza și glicerina încorporate ca liant. Apoi, temperatura este ridicată la 1100°C, la care se menține timp de 3 ore și piesele calcinate sunt răcite cu o viteză de 130°C/oră.

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

Nu în ultimul rând, materialele nanocarbonice [26-32] au suscit interesul ca materiale sensibile în detecția de O₂.

Cererea de brevet de invenție **KR20160087560A** cu titlul "Oxygen sensor using graphene" (여순목 김맹준) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitiv grafena sau oxidul de grafena. Substratul senzorului poate fi constituit din TiN, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ sau SiN. Rezistența senzorului variază proporțional cu presiunea parțială a oxigenului ambiental.

Cererea de brevet de invenție **RO00471 A** cu titlul "Matrice nanocompozită pentru senzor rezistiv de oxigen" (Bogdan- Catalin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Viorel Avramescu, Maria Roxana Marinescu) se referă la obținerea unor noi senzori rezistivi pentru monitorizarea concentrației de oxigen, constituiti dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația concentrației de oxigen, utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi pentru monitorizarea concentrației de oxigen.

Straturile senzitive descrise în această invenție sunt nanocompozite constituite din perovskit SrTi_{0.4}Fe_{0.6}O_{2.8} (STFO60) / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă (ox-CNOs- Fig.1).

Utilizarea nanocompozitului perovskit (STFO60)/ materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, conferă câteva avantaje certe:

- Ox-CNOs conferă un raport mare suprafață specifică /volum, afinitate pentru moleculele de oxigen, precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea pe tot domeniul de concentrații de oxigen;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură, matricea nanocompozită utilizată fiind sensibilă la variația concentrației de oxigen atât la temperatură ambientală, cât și la temperatură ridicată;
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de oxigen ;
- reversibilitate;
- stabilitate chimică, mecanică, termică;
- drift redus.

Substratul dielectric este din Si/SiO₂ și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri. Electrozii se pot depune pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare. Electrozii pot fi constituiți din același material (aur, crom) sau din materiale diferite. Ei pot fi liniari (Fig. 2) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig.3).

Obținerea stratului senzitiv

Exemplul 1

Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

1) Materialele nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650⁰C, în atmosferă de heliu.

2) Oxidarea CNOs se realizează prin tratament în plasmă de oxigen, în tub de cuarț, la o presiune de 7 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 2 minute, timpul de expunere variind între 5 și 10 minute.

- 3) Dispersia de ox-CNOs se prepară prin dizolvarea a 4 mg de ox-CNOs în 10 mL apă deionizată, sub agitare magnetică timp de 60 minute, la temperatura camerei.
- 4) Se prepară o suspensie de STFO-60, glicerol (solvent), hidroxipropilceluloză (binder) și acid caprilic (surfactant). Componenții suspensiei se adaugă în raport masic de 60/30/5/5.
- 5) Peste suspensia obținută se adaugă sub agitare magnetică continuă soluție preparată în etapa a 3-a, astfel încât raportul masic de ox-CNOs - STFO 60 să varieze între valorile 1 și 5.
- 6) Suspensia obținută se depune prin metoda picurării ("drop casting") utilizând un substrat de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 7) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 500°C, 60 minute.

Exemplul 2

Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

- 1) Materialele nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 2) Dispersia de CNOs se prepară prin dizolvarea a 4 mg de CNOs în 10 mL apă deionizată, sub agitare magnetică timp de 60 minute, la temperatura camerei.
- 3) Se prepară o suspensie de STFO-60, glicerol (solvent), hidroxipropilceluloză (binder) și acid caprilic (surfactant). Componenții suspensiei se adaugă în raport masic de 60/30/5/5.
- 4) Peste suspensia obținută se adaugă, sub agitare magnetică continuă, soluția preparată în etapa a 2-a, astfel încât raportul masic de CNOs-STFO-60 să varieze între valorile 1 și 5.
- 5) Suspensia obținută se depune prin metoda picurării ("drop casting") utilizând un substrat de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 6) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 500°C, 60 minute, materialele nanocarbonice de tip ceapă oxidându-se cu formare de ox-CNOs.

Senzor rezistiv de oxigen și metoda de fabricare a acestuia

Inventatori:

Bogdan Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Marius Bumbac, Cristina Mihaela Nicolescu

Bibliografie

1. Wang, X. D., & Wolfbeis, O. S. (2014). Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. *Chemical Society Reviews*, 43(10), 3666-3761.
2. Moos, R., Izu, N., Rettig, F., Reiß, S., Shin, W., & Matsubara, I. (2011). Resistive oxygen gas sensors for harsh environments. *Sensors*, 11(4), 3439-3465.
3. Willett, M. (2014). Oxygen sensing for industrial safety evolution and new approaches. *Sensors*, 14(4), 6084-6103.
4. Zhang, C., Liu, G., Geng, X., Wu, K., & Debliquy, M. (2020). Metal oxide semiconductors with highly concentrated oxygen vacancies for gas sensing materials: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 309, 112026.
5. Bogdan Cătălin Șerban, C. Cobianu, O. Buiu, Oxygen sensing: a review Part 1: Materials and methods for optical and galvanic lead-free oxygen detection, *Annals of the Academy of Romanian Scientists, Online Edition Series on Science and Technology of Information* ISSN 2066 - 2742 Volume 6, Number 2/2013
6. Șerban Bogdan Catalin, Mihaila Mihai N, Buiu Octavian, *Fluorescent polymers for oxygen sensing*, EP Granted Patent 2 461 155 B1, 17.10.2012.
7. Wang, D., Hao, C., Zheng, W., Peng, Q., Wang, T., Liao, Z., ... & Li, Y. (2008). Ultralong single-crystalline Ag₂S nanowires: promising candidates for photoswitches and room-temperature oxygen sensors. *Advanced Materials*, 20(13), 2628-2632.
8. <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-medical-oxygen-sensors-market>
9. Amao, Y. (2003). Probes and polymers for optical sensing of oxygen. *Microchimica Acta*, 143(1), 1-12.
10. Xie, Z., Ma, L., deKrafft, K. E., Jin, A., & Lin, W. (2010). Porous phosphorescent coordination polymers for oxygen sensing. *Journal of the American Chemical Society*, 132(3), 922-923.
11. Serban, B., Costea, S., Buiu, O., Cobianu, C., & Diaconu, C. (2012, October). Pyrene-1-butyric acid-doped polyaniline for fluorescence quenching-based oxygen sensing. In *CAS 2012 (International Semiconductor Conference)* (Vol. 2, pp. 265-268). IEEE.




12. T. Ishij, M. Kaneko, "Photoluminescence of pyrenebutylic acid incorporated into silicone film as technique in luminescent oxygen sensing", *Analyst* 120, pp. 1633–1638, 1995.
13. B.J. Basu, K.S. Rajam, "Comparison of the oxygen sensor performance of some pyrene derivatives in silicone polymer matrix", *Sensors and Actuators, B* 99, pp. 459–467, 2004.
- 14 C. Anandan, B.J. Basu, K.S. Rajam, "Investigations of the effect of viscosity of resin on the diffusion of pyrene in silicone polymer matrix using steady state fluorescence technique", *European Polymer Journal* 40, pp. 335–342, 2004.
15. P. Hrdlovic, I. Lukac, "Monosubstituted derivatives of pyrene comparison of their spectral behaviour in solution and in polymer matrices", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133, pp.73–82, 2000.
16. Chaabouni, F., Abaab, M., & Rezig, B. (2004). Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B: chemical*, 100(1-2), 200-204.
17. Li, Q. H., Liang, Y. X., Wan, Q., & Wang, T. H. (2004). Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Applied Physics Letters*, 85(26), 6389-6391.
18. Xiong, Y., Lu, W., Ding, D., Zhu, L., Li, X., Ling, C., & Xue, Q. (2017). Enhanced room temperature oxygen sensing properties of LaOCl–SnO₂ hollow spheres by UV light illumination. *ACS sensors*, 2(5), 679-686.
19. Lee, H. C., & Hwang, W. S. (2005). Enhancing the sensitivity of oxygen sensors through the photocatalytic effect of SnO₂/TiO₂ film. *Materials transactions*, 46(8), 1942-1949.
20. Sberveglieri, G., Faglia, G., Groppelli, S., Nelli, P., & Perego, C. (1993). Oxygen gas sensing properties of undoped and Li-doped SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 13(1-3), 117-120.
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. Post, M. L., Sanders, B. W., & Kennepohl, P. (1993). Thin films of non-stoichiometric perovskites as potential oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 13(1-3), 272-275.
23. Inoue, T., Seki, N., Eguchi, K., & Arai, H. (1990). Low-temperature operation of solid electrolyte oxygen sensors using perovskite-type oxide electrodes and cathodic reaction kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(8), 2523.
24. 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 SrTiO₃. 6FeO. 4O₂. 8 (STFO40). *Sensors*, 15(7), 17495-17506.

25. Avramescu, V., De Luca, A., Brezeanu, M., Ali, S. Z., Udrea, F., Buiu, O. Serban B, ... & Stratulat, A. (2016, September). CMOS-compatible SOI micro-hotplate-based oxygen sensor. In *2016 46th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)* (pp. 280-283). IEEE.
26. 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.
27. Zhu, R., Desroches, M., Yoon, B., & Swager, T. M. (2017). Wireless oxygen sensors enabled by Fe (II)-polymer wrapped carbon nanotubes. *ACS sensors*, 2(7), 1044-1050.
28. Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., & Zettl, D. A. (2000). Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *science*, 287(5459), 1801-1804.
29. Żelechowska, K., Trawiński, B., Dramińska, S., Majdecka, D., Bilewicz, R., & Kusz, B. (2017). Oxygen biosensor based on carbon nanotubes directly grown on graphitic substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240, 1308-1313.
30. Chen, C. W., Hung, S. C., Yang, M. D., Yeh, C. W., Wu, C. H., Chi, G. C., ... & Pearton, S. J. (2011). Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature. *Applied Physics Letters*, 99(24), 243502.
31. Zhang, J., Zhao, C., Hu, P. A., Fu, Y. Q., Wang, Z., Cao, W., ... & Placido, F. (2013). A UV light enhanced TiO₂/graphene device for oxygen sensing at room temperature. *RSC advances*, 3(44), 22185-22190.
32. Amao, Y., Asai, K., & Okura, I. (1999). High sensitive oxygen sensor based on quenching of triplet-triplet absorption of fullerene C₆₀-polystyrene film. *Chemistry letters*, 28(1), 95-96.

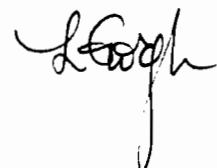
Senzor rezistiv de oxigen și metoda de fabricare a acestuia

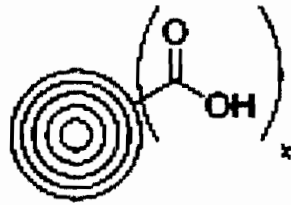
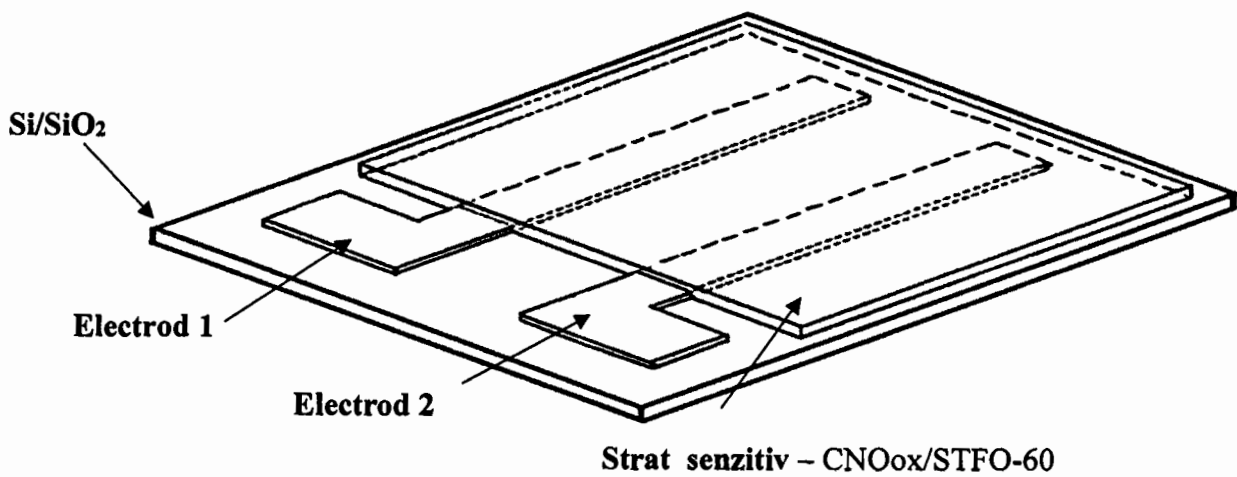
Inventatori:

Bogdan Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Marius Bumbac, Cristina Mihaela Nicolescu

Revendicări

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de oxigen care se caracterizează prin aceea că este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de matrice nanocompozită $\text{SrTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{2.8}$ (STFO60) / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă (ox-CNOs), procentul masic de ox-CNOs în stratul senzitiv variind între 40 și 80%.
2. Senzor rezistiv conform revendicării 1, care se caracterizează prin aceea că substratul dielectric poate fi construit din Si/SiO₂ și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
3. Senzor rezistiv conform revendicării 1, care se caracterizează prin aceea că electrozii utilizați se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
4. Senzor rezistiv conform revendicării 1, care se caracterizează prin aceea că electrozii utilizați pot fi constituiți din același material (crom, aur) sau din materiale diferite.
5. Senzor rezistiv conform revendicărilor 1, 3 și 4, care se caracterizează prin aceea că electrozii utilizați pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
6. Senzor rezistiv conform revendicărilor 1, 2 și 5, care se caracterizează prin aceea că depunerea stratului senzitiv se realizează din soluție apoasă prin metoda picurării (*drop casting*) pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
7. Senzor rezistiv conform revendicărilor 1, 2 și 5, care se caracterizează prin aceea că depunerea stratului senzitiv se realizează din soluție apoasă prin metoda picurării (*drop casting*) pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigați.
8. Senzor rezistiv conform revendicării 1, care se caracterizează prin aceea că utilizarea pentru monitorizarea concentrației de oxigen presupune aplicarea unui curent constant între doi electrozi și măsurarea tensiunii electrice care traversează stratul senzitiv, la diverse valori ale presiunii parțiale ale oxigenului.



Senzor rezistiv de oxigen și metoda de fabricare a acestuia**Inventatori:****Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Marius Bumbac, Cristina Mihaela Nicolescu****Desene****Fig. 1.****Fig.2.**

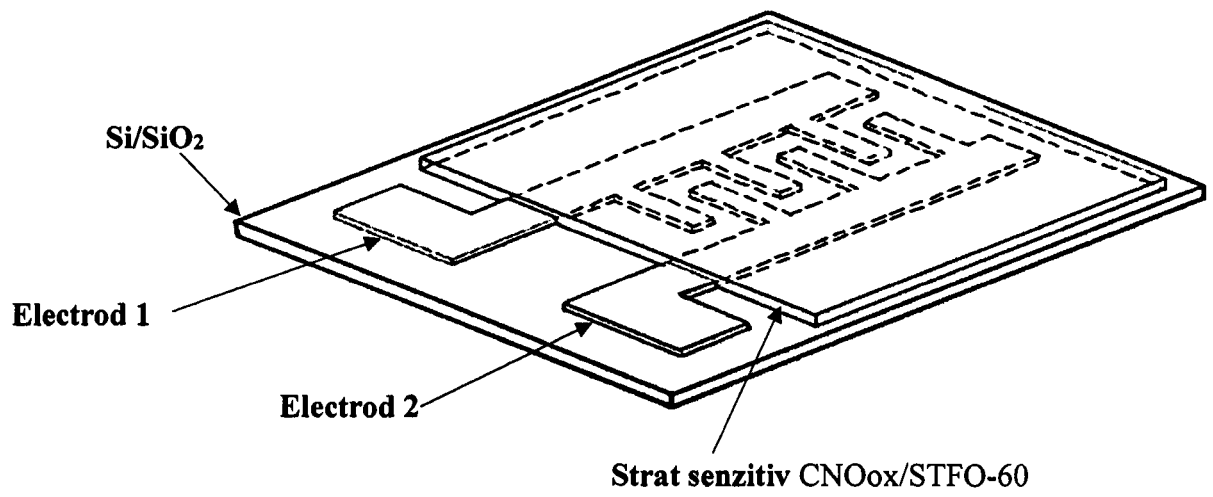


Fig. 3.

L. G. G. G.