

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00548

(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) MATRICE NANOCOMPOZITĂ PENTRU SENZOR
CHEMIREZISTIV DE OXIGEN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor chemirezistiv pentru monitorizarea concentrației de oxigen, destinat a fi utilizat în sectoare de activitate casnică și industrială, ecotehnologii, tehnologia produselor alimentare, industria oțelului, industria cimentului, domeniul medical, industria auto. Senzorul, conform invenției, este alcătuit dintr-un substrat dielectric din Si/SiO_2 , pe a cărei suprafață sunt depuși, prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare, nișteelectrozi liniari sau cu configurație interdigitată, din același material sau din materiale diferite, și dintr-un strat senzitiv constituit din nanocompozite de perovskit $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (STFO40)/nanohornuri carbonice oxidate (ox-CNhs), procentul maxim de ox-CNhs în stratul senzitiv variind între 50 și 80%.

Revendicări: 9
Figuri: 4

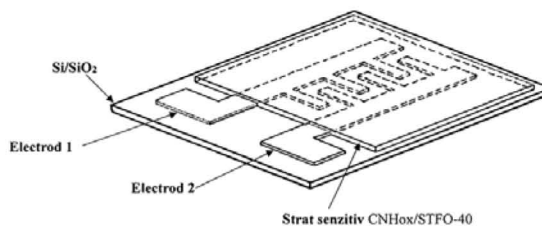


Fig. 4

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).



Matrice nanocompozită pentru senzor chemirezistiv de oxigen

Inventatori:

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

Descriere

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), ecotehnologii (evaluarea calității apelor de suprafață), tehnologia produselor alimentare (monitorizarea oxigenului rezidual în cadrul proceselor de împachetare și producție, controlul procesului de fermentare a fructelor), industria oțelului, controlul ventilării vaselor de aerare în fosele septice, limnologie, monitorizarea controlului combustiei în boilerele industriale, industria cimentului, domeniul medical (monitorizarea respirației, incubatoare, corturi de oxigen), industria auto (controlul amestecului aer – combustibil), piscicultura (reglarea aportului de oxigen în apele care urmează a fi tratate pentru sectorul de acvacultură) [1-7]. Astfel, piața senzorilor de oxigen este în expansiune, fabricarea și comercializarea acestora devenind o prioritate în ultimele decade [8].

Alături de senzorii de tip electrochimic [9-15], paramagnetici [16,17], ultrasonici [18], optici [19-23], senzorii rezistivi de oxigen reprezintă o alternativă viabilă de monitorizare a oxigenului, cu precădere în condiții de temperaturi ridicate [24-28].

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 compusi 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.

Brevetul de invenție KR101723449B1 cu titlul "Oxygen sensor using graphene" (여순목 김맹준) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitiv grafenă. Substratul senzorului poate fi constituit din SiO_2 , TiN, Al_2O_3 , TiO_2 sau SiN. Rezistența senzorului variază proporțional cu concentrația oxigenului în gazul analizat.

Cererea de brevet de invenție US 2005/000830 A1 cu titlul "Sensor device utilizing carbon nanotubes" (Paul J. Glatkowski, David H. Landis JR, Joseph W. Piche) se referă la un senzor rezistiv de oxigen utilizând ca straturi senzitive nanotuburile de carbon. Structurile nanocarbone revendicate sunt de tipul nanotuburi cu un singur perete, cu pereți dubli sau cu pereți multipli. Nanotuburile de carbon utilizate pot fi funcționalizate atât covalent cât și non-covalent. Nanotuburile de carbon pot fi utilizate atât singure cât și în cadrul unor matrice nanocompozite cu polimeri de tipul: poli(diene), poli(vinil tioeteri), poli(vinil alcoolii), poli(vinilcetone), poli(vinilclorura), poli(vinil esterii), poli(stiren), etc. Rezistența nanotuburilor de carbon descrește prin expunerea acestora la oxigen.

Brevetul de invenție EP 2 848 927 B1 cu titlul "Sensing layers for oxygen detection" (Bogdan-Catalin Serban, Cornel P. Cobianu, Mihai Brezeanu, Viorel Avramescu, Octavian Buiu, Viorel Georgel Dumitru, Mihai N. Mihaila, Cazimir G. Bostan) se referă la un senzor rezistiv de



oxigen utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tip SrTiO₃-nanostructuri carbonice. Acestea pot fi nanotuburi de carbon (cu un perete sau cu pereți multipli), grafene, fulerene (C₆₀ și C₇₀), nanofibre carbonice, etc. Substratul sensorului poate fi constituit din Si/SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ și are o grosime ce variază între 5 micrometri (μm) și 1 milimetru (mm). Stratul senzitiv poate avea o grosime ce variază între 0.1 μm și 30 μm. Rezistența sensorului variază proporțional cu concentrația oxigenului în gazul analizat.

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

Straturile senzitive descrise în această invenție sunt nanocompozite constituite din perovskit SrTi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ (STFO40) și *nanohornuri carbonice oxidate (ox-CNHS)*.

Utilizarea nanocompozitului perovskit (STFO40)/*nanohornuri carbonice oxidate*, conferă câteva avantaje certe:

- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum precum și o afinitate pronunțată pentru moleculele 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 sensorului 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. 3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 4).

Obținerea stratului senzitiv

Exemplul 1

Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

- 1) Cantități stoichiometrice de Sr(NO₃)₂ și Fe(NO₃)₃ se dizolvă în 10 mL apă deionizată;
- 2) Soluției obținute la punctul anterior i se adaugă cantitatea stoechiometrică de nanopudră de TiO₂;
- 3) Separat, se prepară o soluție de NaOH de concentrație 4M;
- 4) Soluția de NaOH preparată în etapa anterioară se pipetează în soluția preparată în etapa a doua sub agitare magnetică continuă.
- 5) Amestecul de reacție obținut a fost ultrasonat timp de 2 ore, utilizând un generator ultrasonic de tipul Hielscher UP200St (200 W, 26 kHz). Temperatura în vasul de reacție a fost menținută la T < 350K, utilizând o baie de gheață.
- 6) Se ajustează pH-ul soluției până la valoarea de aproximativ 7.



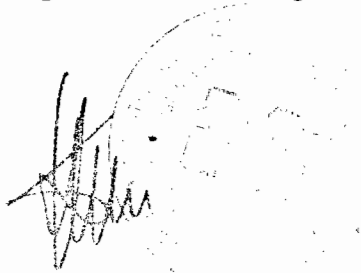
- 7) Soluția se filtrează, se usucă în aer la temperatura de 100°C, apoi se supune unui tratament termic la 500°C timp de o oră.
- 8) Se prepară o soluție de nanohornuri carbonice oxidate (0,15 mg/mL) în apă deionizată și se supune ultrasonării timp de 3 ore.
- 9) Se prepară o suspensie de STFO-40, terpineol (solvent) carboximetilceluloză (binder) și acid caprilic (surfactant). Componentii suspensiei se adaugă în raport masic de 50/40/7/3.
- 10) Peste suspensia obținută se adaugă sub agitare magnetică continuă soluție preparată în etapa a 8-a, astfel încât raportul masic de nanohornuri carbonice oxidate - STFO să varieze între valorile 1 și 4.
- 11) 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).
- 12) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 500°C, 60 minute.

Exemplul 2

Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

- 1) Cantități stoichiometrice de Sr(NO₃)₂ și Fe(NO₃)₃ se dizolvă în 10 mL apă deionizată;
- 2) Soluției obținute la punctul anterior i se adaugă cantitatea stoechiometrică de nanopudră de TiO₂;
- 3) Separat, se prepară o soluție de NaOH de concentrație 4M;
- 4) Soluția de NaOH preparată în etapa anterioară se pipetează în soluția preparată în etapa a doua sub agitare magnetică continuă.
- 5) Amestecul de reacție obținut a fost ultrasonat timp de 2 ore, utilizând un generator ultrasonic de tipul Hielscher UP200St (200 W, 26 kHz). Temperatura în vasul de reacție a fost menținută la T < 350K, utilizând o baie de gheață.
- 6) Se ajustează pH-ul soluției până la valoarea de aproximativ 7.
- 7) Soluția se filtrează, se usucă în aer la temperatura de 100°C, apoi se supune unui tratament termic la 500°C timp de o oră.
- 8) Se prepară o suspensie de STFO-40, terpineol (solvent), carboximetilceluloză (binder), acid caprilic (surfactant) și nanohornuri carbonice. Componentii suspensiei se adaugă în raport masic de 30/30/5/5/30.
- 9) 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).
- 10) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 500°C, 60 minute. Tratamentul termic asigură consolidarea stratului senzitiv precum și oxidarea nanohornurilor carbonice cu formare de nanohornuri carbonice oxidate.

Capacitatea de monitorizare a concentrației de oxigen (amestecuri O₂/N₂ 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.



Matrice nanocompozită pentru senzor chemirezistiv de oxigen

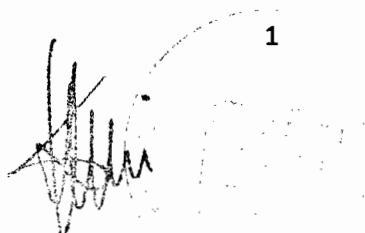
Inventatori:

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

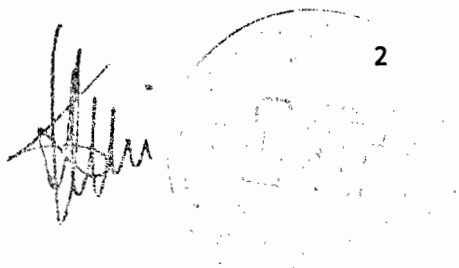
Bibliografie

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. Xu, Y., Zhou, X., & Sorensen, O. T. (2000). Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65(1-3), 2-4.
3. Hutton, L., Newton, M. E., Unwin, P. R., & Macpherson, J. V. (2009). Amperometric oxygen sensor based on a platinum nanoparticle-modified polycrystalline boron doped diamond disk electrode. *Analytical chemistry*, 81(3), 1023-1032.
4. Sieber, A., Enoksson, P., & Krozer, A. (2011). Smart electrochemical oxygen sensor for personal protective equipment. *IEEE Sensors Journal*, 12(6), 1846-1852.
5. Kubler, H. (1992). Oxygen sensor for control of wood combustion: a review. *Wood and fiber science*, 24(2), 141-146.
6. Cobianu, C., Serban, B., Brezeanu, M., Dumitru, V., Bostan, C., & Buiu, O. (2014). Oxygen sensing: A review. Part 2: Solid state technologies, *Annals of the Academy of Romanian Scientists*, 7(2), 5-20.
7. Cobianu, C., Serban, B. C., Avramescu, V., Brezeanu, M., Stratulat, A., & Buiu, O. (2016, October). Novel materials for oxygen sensing technologies. In *2016 International Semiconductor Conference (CAS)* (pp. 17-26). IEEE.
8. Yurish, S. Y., Kirianaki, N. V., & Myshkin, I. L. (2005). World sensors and MEMS markets: Analysis and trends. *Sensors & Transducers*, 62(12), 456-461.
9. Rivas, L., Dulay, S., Miserere, S., Pla, L., Marin, S. B., Parra, J., ... & Samitier, J. (2020). Micro-needle implantable electrochemical oxygen sensor: ex-vivo and in-vivo studies. *Biosensors and Bioelectronics*, 153, 112028.
10. Preidel, W., Rao, J. R., Mund, K., Schunck, O., & David, E. (1995). A new principle for an electrochemical oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 28(1), 71-74.
11. Cobianu, C., Serban, B. C., & Hobbs, B. S. (2017). Lead-free electrochemical galvanic oxygen sensor, *U.S. Patent No. 9,557,289*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

1

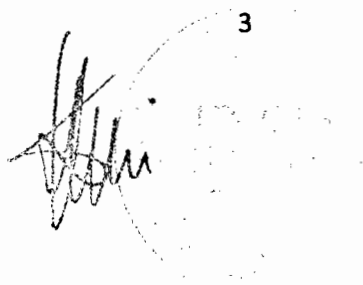


12. Cobianu, C., Avramescu, V., Serban, B., Hobbs, B., Pratt, K., & Willett, M. (2013, October). Experimental evidence of long life lead-free oxygen galvanic sensors. In *CAS 2013 (International Semiconductor Conference)* (Vol. 1, pp. 47-50). IEEE.
13. Cornel Cobianu, Bogdan- Cătălin Șerban, Octavian Buiu, *Towards Microscale Application-Specific Solid-State Oxygen Sensors: From Electrochemical to Optical Principles*, pp 257- 290, in *Advances in micro and nanoelectronics/Progrese in micro si nanoelectronică*, Editura Academiei Romane, 2018, editori: Sorin Cristoloveanu, Andreas Wild, Dan Dascălu, ISBN 978-973-27-2982-3.
14. He-Qing, Y., & Jun-Tao, L. (1989). Solid polymer electrolyte-based electrochemical oxygen sensor. *Sensors and Actuators*, 19(1), 33-40.
- 15.C. Cobianu, V. Avramescu, B. Șerban, B. Hobbs, K. Prath and M. Willet, *Experimental evidence of long life lead-free oxygen galvanic sensors*, CAS 2013, IEEE Conference, pp.47-50
16. 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.
17. Hou, H., Khan, N., & Kuppusamy, P. (2017). Measurement of pO₂ in a pre-clinical model of rabbit tumor using OxyChip, a paramagnetic oxygen sensor. In *Oxygen Transport to Tissue XXXIX* (pp. 313-318). Springer, Cham.
18. Xiao, Z., Wang, J., Yi, C., Wang, Z., & Wang, L. (2020). The dissolved oxygen sensor design based on ultrasonic self-adaption and self-cleaning. *Complexity*, 2020.
19. Serban, B. C., Mihaila, M. N., Buiu, O, Costea ,S.D Oxygen fluorescence quenching sensor, detector comprising the sensor, and method for producing the sensor, European Granted , EP2610609B1, 10.10. 2018.
20. Serban, B. C., Mihaila, M. N., Buiu, O, *Composition and method for preparing a fluorescence quenching based oxygen sensor comprising the composition*, European Granted Patent EP. 461 154 B1, 2013.
21. Pereira, N. A., Laranjo, M., Casalta-Lopes, J., Serra, A. C., Piñeiro, M., Pina, J., ... & Pinho e Melo, T. M. (2017). Platinum (II) ring-fused chlorins as near-infrared emitting oxygen sensors and photodynamic agents. *ACS medicinal chemistry letters*, 8(3), 310-315.
22. Collier, B. B., Singh, S., & McShane, M. (2011). Microparticle ratiometric oxygen sensors utilizing near-infrared emitting quantum dots. *Analyst*, 136(5), 962-967.
23. Flors, C., Fryer, M. J., Waring, J., Reeder, B., Bechtold, U., Mullineaux, P. M., ... & Baker, N. R. (2006). Imaging the production of singlet oxygen in vivo using a new fluorescent sensor, Singlet Oxygen Sensor Green®. *Journal of experimental botany*, 57(8), 1725-1734.




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 SrTi_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.8} (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. Serban, B. C., Brezeanu, M., De Luca, A., Ali, S. Z., Buiu, O., Cobianu, C., ... & Ionescu, G. (2019). Nanostructured metal oxides semiconductors for oxygen chemiresistive sensing.
27. Rothschild, A., Litzelman, S. J., Tuller, H. L., Menesklou, W., Schneider, T., & Ivers-Tiffée, E. (2005). Temperature-independent resistive oxygen sensors based on SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} solid solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1-2), 223-230.
28. Izu, N., Shin, W., Matsubara, I., & Murayama, N. (2004). Development of resistive oxygen sensors based on cerium oxide thick film. *Journal of Electroceramics*, 13(1), 703-706.

3



Matrice nanocompozită pentru senzor chemirezistiv de oxigen

Inventatori:

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

Revendicări

1. Senzor chemirezistiv 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 $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (STFO40) / nanohornuri carbonice oxidate (ox-CNHs).
2. Senzor chemirezistiv de oxigen, conform revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** procentul masic de ox-CNHs în stratul senzitiv variază între 50 și 80 %.
3. Senzor chemirezistiv de oxigen, 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.
4. Senzor chemirezistiv de oxigen, conform revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
5. Senzor chemirezistiv de oxigen, conform revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați pot fi constituiți din același material (aur, crom) sau din materiale diferite.
6. Senzor chemirezistiv de oxigen, conform revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
7. Senzor chemirezistiv de oxigen, conform revendicărilor 1, 5 și 6, **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.
8. Senzor chemirezistiv de oxigen, conform revendicărilor 1, 5 și 6, **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.
9. Senzor chemirezistiv de oxigen, conform revendicărilor 1, 7 și 8, **care se caracterizează prin aceea că** utilizarea pentru monitorizarea concentrației de oxigen presupune aplicarea unui curent constant între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii electrice care traversează stratul senzitiv, la diverse valori ale presiunii parțiale ale oxigenului.

Matrice nanocompozită pentru senzor chemirezistiv de oxigen

Inventatori:

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

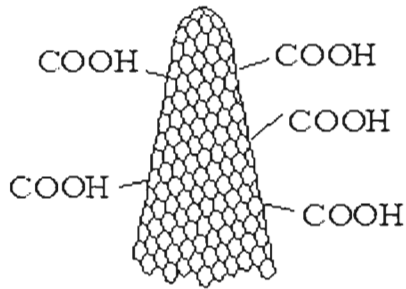


Fig.1

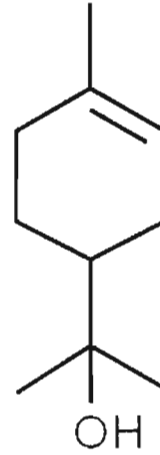


Fig.2

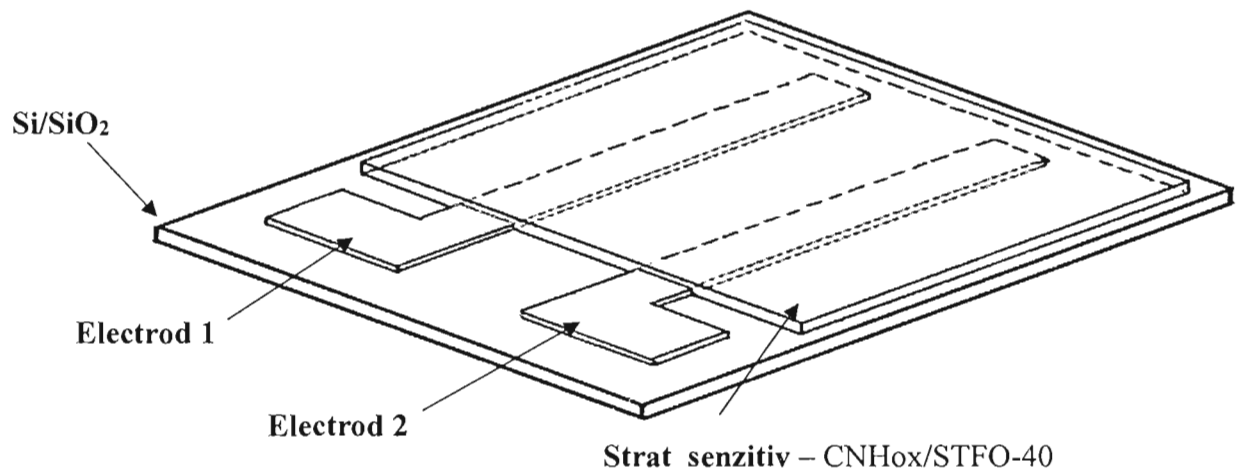


Fig.3.

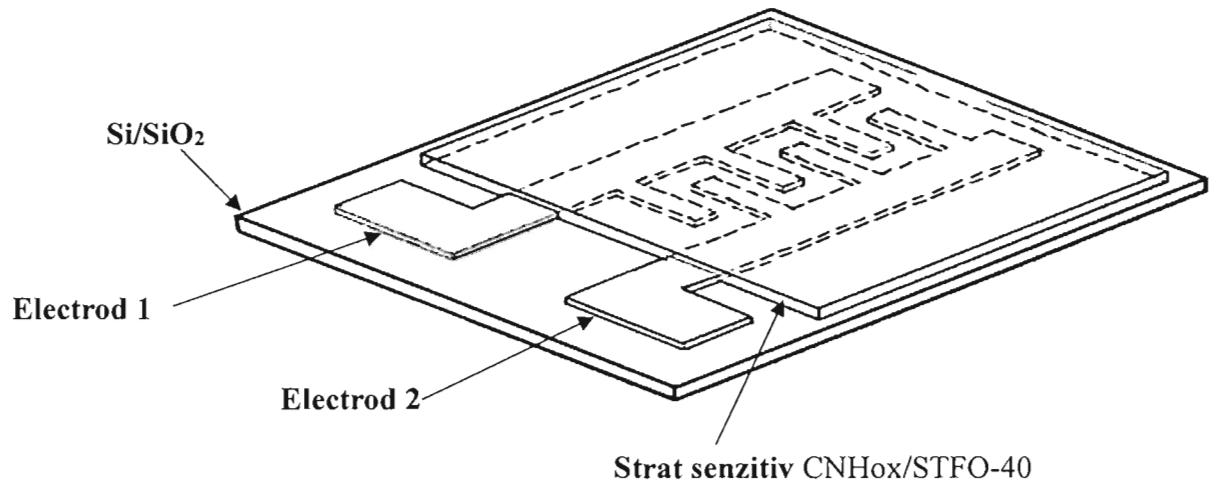


Fig.4.

[Faint signature and stamp]

[Handwritten signature]