

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00595**

(22) Data de depozit: **28/09/2022**

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

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

(72) Inventatori:
• **ȘERBAN BOGDAN CĂȚĂLIN,**
STR.LIVIU REBREANU, NR.32A, BL.PM.70,
SC.2, ET.4, AP.80, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **BUIU OCTAVIAN,**
STR. CETATEA DE BALTĂ NR.26, BL.P10,
SC.E, ET.1, AP.72, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **MARINESCU MARIA ROXANA,**
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **DUMBRĂVESCU NICULAE,** STR.
AGATHA BĂRSESCU NR. 18, BL. V30B,
SC. 2, AP. 39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **PACHIU CRISTIANA,** BD.IULIU MANIU,
NR.52-72, BL.3, SC.C, AP.112, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR DE ETANOL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor cu unde acustice de suprafață destinat monitorizării concentrației de vapori de etanol. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitali și un strat sensibil la etanol constituit din nanocompozite binare de tipul nanohornurilor carbonice oxidate/oxid de grafenă redus, senzorul fiind de tipul cu linie dublă de întârziere pentru a compensa driftul termic și, în acest scop, o linie de întârziere este acoperită cu nanocompozitul binar sensibil la variația concentrației de etanol, iar a doua linie de întârziere este substratul piezoelectric fără strat sensibil.

Revendicări: 7
Figuri: 3

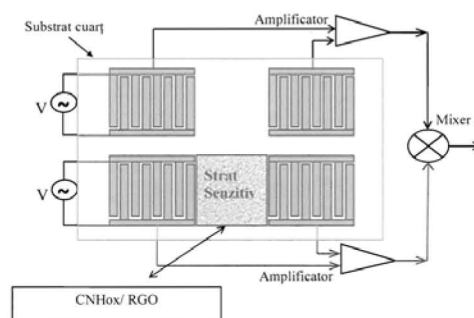


Fig. 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00595
Data depozit	28-09-2022

30

SENZOR DE ETANOL

Bogdan- Catalin Serban, Octavian Buiu, Nicolae Dumbravescu, Maria Roxana Marinescu,
Cristina Pachiu

Descriere:

Monitorizarea nivelului de etanol reprezintă un proces important în diverse domenii de activitate casnică și industrială precum: industria vinului (de exemplu, monitorizarea proceselor de fermentare), managementul și siguranța traficului auto (senzori pentru măsurarea alcoolemiei, portabili sau chiar incluși în tabloul de bord al mașinilor), industria alimentară (controlul calitatii alimentelor și bauturilor alcoolice), industria celulozei, domeniul medical (de exemplu, monitorizarea respirației) [1 - 3].

Alături de senzorii optici [4, 5], chemirezistivi [6,7], senzorii cu unde acustice de suprafață sunt frecvent utilizați pentru detecția și monitorizarea etanolului [8-14].

Indiferent de tipul de senzor de etanol proiectat (electrochimic, gravimetric, capacitiv, sau rezistiv), materialul utilizat ca strat sensibil pare să fie un element de o importanță cardinală în manufacturarea unui senzor cu sensibilitate mărită, timp de răspuns rapid, histerezis mic [6].

Materialele nanocarbone reprezintă o clasă importantă de compusi utilizați ca straturi sensibile în designul senzorilor de etanol. Oxidul de grafenă redus [15-21], nanotuburile de carbon [22-24], grafenă [25-26], nanohornurile carbonice oxidate sunt doar câteva exemple în acest sens.

Cererea de brevet de invenție **US 4,592,967 A** cu titlul "*Method for detecting an analyte gas using a gas sensor device comprising carbon nanotubes*" (Sean Imtiaz, Brahim Leonid Grigorian, Steven G. Colbern, Robert L. Gump, Fikret Nuri Kirkbir) se referă la designul unui senzor de tip capacitor variabil (varactor) de etanol care utilizează ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tipul nanotuburi de carbon- fier și nanotuburi de carbon- platina. Materialele nanocarbone utilizate sunt cu un singur perete sau cu perete multiplu și au un diametru care variază între 1 și 1,8 nm. Substratul senzorului revendicat este constituit din cuarț.

Brevetul de invenție **WO2015179623A1** cu titlul "*Device for measurement of exhaled analyte concentration*" (Timothy Clay Anglin, Timothy D. Bemer, Joseph C. Jensen) se referă la designul unui senzor de tip capacitor variabil (varactor) de etanol care utilizează ca straturi senzitive grafenă precum și compusi de tipul grafenă -clorura de hemin sau grafenă- piren substituit cu grupe trifluoroacetat. Derivatii de tip grafenic se pot obține relativ facil prin funcționalizare de tip noncovalent. Stratul sensibil la variația concentrației de etanol poate include și o membrană permeabilă. Membrana permeabilă poate fi astfel selectată astfel încât să permită analitului traversarea acesteia, limitând în același timp permeabilitatea speciilor care nu sunt detectate (interferente). Membranele utilizate în detecția și monitorizarea etanolului revendicate în acest brevet sunt constituite din poli(dimetilsiloxan) (PDMS) și poli(octilmetilsiloxan) (POMS).



Brevetul de invenție **US 7047793** cu titlul "*Sensitive substance and surface acoustic wave gas sensor using the same*" (Kun-Hyung Lee, Jung-Sung Hwang, Seung-Yeon Cho) se referă la designul unui senzor gravimetric de tip SAW (cu unde acustice de suprafață) de etanol care utilizează ca strat sensibil un amestec de nitrat de celuloză, dibutilftalat și acid mercaptoundecanoic. Substratul piezoelectric este constituit din LiTaO_3 sau LiNbO_3 .

Cererea de brevet de invenție **OSIM no RO135489A2** cu titlul "*Strat senzitiv ternar pentru senzor rezistiv de etanol*" (Bogdan- Catalin Serban, Cornel Cobianu, Octavian Buiu, Viorel Marian Avramescu, Niculae Dumbravescu, Maria Roxana Marinescu) se referă la designul unui senzor chemirezistiv de etanol utilizând nanocompozite ternare drept straturi senzitive.

Straturile senzitive descrise în această invenție, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi pentru monitorizarea concentrației de vapori de etanol, sunt nanocompozite ternare de tipul nanohornuri carbonice oxidate/ SnO_2 / polivinilpirolidonă, cele trei componente fiind utilizate în proporții echimolare.

Utilizarea nanocompozitelor ternare ca strat senzitiv în monitorizarea vaporilor de etanol prezintă câteva avantaje semnificative:

- Atât nanohornurile carbonice oxidate cât și SnO_2 prezintă un raport mare suprafață specifică / volum și afinitate pentru moleculele de etanol;
- Cele două materiale semiconductoare, nanohornurile carbonice oxidate și SnO_2 asigură o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu vaporii de etanol;
- Detecție la temperatura camerei;

PVP este un polimer cu excelente proprietăți de binder.

Cererea de brevet de invenție **OSIM RO133635A2** cu titlul "*Strat senzitiv pentru senzor de etanol și procedeu de obținere a acestuia*" (Bogdan- Cătălin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Octavian Narcis Ionescu, Dragoș-Alexandru-Cristian Varsescu, Viorel Marian Avramescu, Maria Roxana Marinescu, Niculae Dumbravescu) se referă la un senzor rezistiv de etanol utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tip CuO /nanohornuri carbonice oxidate. Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, solventul - etanolul, stabilizatorul (polietilenglicolul cu mase moleculare cuprinse între 6.000 și 8.000), nanohornurile carbonice oxidate. Nanocompozitul depus prin metodele spin coating și drop casting pe un substrat dielectric cuarț conferă senzorului câteva avantaje semnificative precum detecție pe un domeniu larg de temperatură și răspunsul rapid al senzorului la variații ale concentrației de etanol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația nivelului concentrației de vapori de etanol. Filmele senzitive descrise în această invenție se utilizează în designul unui senzor cu unde acustice de suprafață (SAW). Un dispozitiv cu unde acustice de suprafață este compus, uzual, dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitați, precum și un strat senzitiv la gazul analizat. Semnalul electric, aplicat unuia dintre traductori, generează o undă acustică de suprafață care se propagă către celălalt traductor, unda mecanică fiind convertită în semnal electric



Acești senzori utilizează drept straturi sensitive noi matrice nanocompozite binare de tipul nanohornuri carbonice oxidate (CNHox- **Fig.1**)- oxid de grafena redus (RGO- **Fig.2**).

Senzorul utilizat este de tip „linie de întârziere” (delay line), dual, realizat pe un substrat piezoelectric de cuarț. Senzorul prezintă o linie dublă de întârziere pentru a compensa driftul termic. Astfel, o linie de întârziere este acoperită cu nanohibridul ternar sensibil la variația concentrației de etanol, cea de-a doua linie de întârziere fiind substratul piezoelectric fără strat senzitiv. Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice a moleculelor de etanol cu nanocompozitul binar, semnalul asociat liniei de întârziere fără strat senzitiv poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu stratul senzitiv (schema diferențială - **Fig.3**). Straturile sensitive se depun pe substrat piezoelectric de cuarț prin metoda " drop casting" sau spin coating.

Utilizarea matricelor nanocompozite binare de tipul CNHox- RGO conferă câteva avantaje notabile:

- proprietăți mecanice superioare;
- prezența CNHox conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de etanol ("mass loading"), precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea ("electric loading");
- prezența RGO conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de etanol ("mass loading"), fiind un mediu dispersant pentru nanohornurile carbonice oxidate.
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de etanol;
- reversibilitate;
- detecție la temperatura camerei.

Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

1. Materialele nanocarbonice de tip nanohorn oxidat (7,5 mg), achiziționate de la Sigma Aldrich, se dispersează în apa deionizată și se supune ultrasonării timp de 90 de minute.
2. Dispersiei preparate anterior i se adaugă 2,5 mg oxid de grafena redus, achiziționat de la Sigma Aldrich, și se supune ultrasonării timp de șase ore.
3. Dispersia obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (3000 rpm, timp de 60 s).
4. Filmul obținut se supune încălzirii la 100⁰C, timp de 120 minute.
5. Filmul obținut se supune unui tratament termic final, la 200⁰C, timp de 15 minute.

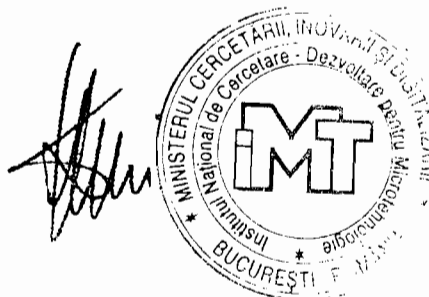


SENZOR DE ETANOL

Bogdan- Catalin Serban, Octavian Buiu, Nicolae Dumbravescu, Maria Roxana Marinescu,
Cristina Pachiu

Referințe:

1. Costello B.P.J.D.L., Ewen R. J., Gunson H. E., Ratcliffe N. M., Spencer-Phillips P.T.N., The development of a sensor system for the early detection of soft rot in stored potato tubers, *Meas. Sci. Technol.*, 11, 1685 – 1691, 2000.
2. Ho J.J., Fang Y.K., Wu K.H., Hsieh W.T., Chen C.H., Ju M.S., Lin J.J., Hwang S.B., High sensitivity ethanol gas sensor integrated with a solid-state heater and thermal isolation improvement structure for legal drink-drive limit detecting., *Sens. & Actuators B*, 50, 227 –233, 1998.
3. Kieser, B., Dieterle, F., Gauglitz, G., Discrimination of methanol and ethanol vapors by the use of a single optical sensor with a microporous sensitive layer, *Analytical Chemistry*, 74(18), 4781 - 4787, 2002.
4. Conklin Jr, A., Goldcamp, M. J., Barrett, J., Determination of Ethanol in Gasoline by FT-IR Spectroscopy, *Journal of Chemical Education*, 91(6), 889 - 891, 2014.
5. Memon, S. F., Wang, R., Strunz, B., Chowdhry, B. S., Pembroke, J. T., & Lewis, E. (2022). A Review of Optical Fibre Ethanol Sensors: Current State and Future Prospects. *Sensors*, 22(3), 950.
6. Wang, Q., Bai, J., Hu, Q., Hao, J., Cheng, X., Li, J., ... & Pan, X. (2020). W-doped NiO as a material for selective resistive ethanol sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 308, 127668.
7. Karmakar, M., Das, P., Pal, M., Mondal, B., Majumder, S. B., & Mukherjee, K. (2014). Acetone and ethanol sensing characteristics of magnesium zinc ferrite nano-particulate chemi-resistive sensor. *Journal of Materials Science*, 49(16), 5766-5771.
8. Li, D., Pang, K., Zhang, Q., Qu, M., Xu, Z., Gao, C., & Xie, J. (2020). A Surface Acoustic Wave Ethanol Sensor Based on Uniform ZnO Nanoparticles-reduced Graphene Oxide Composite Film. *IEEE Sensors Journal*, 20(16), 9038-9045.
9. Giffney, T. J., Ng, Y. H., & Aw, K. C. (2011). A surface acoustic wave ethanol sensor with zinc oxide nanorods. *Smart Materials Research*, 2012.
10. Ippolito, S. J., Ponzoni, A., Kalantar-Zadeh, K., Wlodarski, W., Comini, E., Faglia, G., & Sberveglieri, G. (2005, June). Ethanol sensor based on layered WO₃/sub 3//ZnO/36/spl deg/LiTaO₃/sub 3//SAW devices. 11. In *The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005. Digest of Technical Papers. TRANSDUCERS'05.* (Vol. 2, pp. 1915-1918). IEEE.



11. Balcerzak, A., Aleksiejuk, M., Zhavnerko, G., & Agabekov, V. (2010). Sensing properties of two-component Langmuir–Blodgett layer and its porous derivative in SAW sensor for vapors of methanol and ethanol. *Thin Solid Films*, 518(12), 3402-3406.
12. Wu, Y., Li, X., Liu, J. H., He, Y. N., Yu, L. M., & Liu, W. H. (2012). ZnO nanomaterials based surface acoustic wave ethanol gas sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(8), 6505-6509.
13. Jahanshahi, P., Wei, Q., Jie, Z., & Zalnezhad, E. (2018). Designing a non-invasive surface acoustic resonator for ultra-high sensitive ethanol detection for an on-the-spot health monitoring system. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 23(4), 394-404.
14. Wu, Y., Li, X., Liu, J. H., Yu, L. M., & Hu, X. D. (2010, October). ZnO nanomaterials based SAW ethanol gas sensor. In *2010 8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon* (pp. 80-81). IEEE.
15. Zito, C. A., Perfecto, T. M., & Volanti, D. P. (2017). Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO₂ nanoparticles under humid atmosphere. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 466-474.
16. Meng, F., Chang, Y., Qin, W., Yuan, Z., Zhao, J., Zhang, J., ... & Ibrahim, M. (2019). ZnO-reduced graphene oxide composites sensitized with graphitic carbon nitride nanosheets for ethanol sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 2(5), 2734-2742.
17. Lipatov, A., Varezhnikov, A., Wilson, P., Sysoev, V., Kolmakov, A., & Sinitskii, A. (2013). Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide. *Nanoscale*, 5(12), 5426-5434.
18. Tang, Z., Deng, X., Zhang, Y., Guo, X., Yang, J., Zhu, C., ... & Fan, F. (2019). MoO₃ nanoflakes coupled reduced graphene oxide with enhanced ethanol sensing performance and mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 297, 126730.
19. Thu, N. T. A., Cuong, N. D., Khieu, D. Q., Nam, P. C., Van Toan, N., Hung, C. M., & Van Hieu, N. (2018). Fe₂O₃ nanoporous network fabricated from Fe₃O₄/reduced graphene oxide for high-performance ethanol gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 3275-3283.
20. Li, Y., Luo, N., Sun, G., Zhang, B., Lin, L., Jin, H., ... & Zhang, Z. (2018). In situ decoration of Zn₂SnO₄ nanoparticles on reduced graphene oxide for high performance ethanol sensor. *Ceramics International*, 44(6), 6836-6842.
21. Zheng, C., Zhang, C., Zhang, K., Zhang, J., Jin, L., Asiri, A. M., ... & Chu, X. (2021). Growth of ZnFe₂O₄ nanosheets on reduced graphene oxide with enhanced ethanol sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 330, 129280.
22. Brahim, S., Colbern, S., Gump, R., Moser, A., & Grigorian, L. (2009). Carbon nanotube-based ethanol sensors. *Nanotechnology*, 20(23), 235502.



23. Wu, R. J., Huang, Y. C., Yu, M. R., Lin, T. H., & Hung, S. L. (2008). Application of m-CNTs/NaClO₄/Ppy to a fast response, room working temperature ethanol sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(1), 213-218.
24. Guo, R., Wang, H., Tian, R., Shi, D., Li, H., Li, Y., & Liu, H. (2020). The enhanced ethanol sensing properties of CNT@ ZnSnO₃ hollow boxes derived from Zn-MOF (ZIF-8). *Ceramics International*, 46(6), 7065-7073.
25. Rafiee, Z., Roshan, H., & Sheikhi, M. H. (2021). Low concentration ethanol sensor based on graphene/ZnO nanowires. *Ceramics International*, 47(4), 5311-5317.
26. Husain, A., Ahmad, S., & Mohammad, F. (2020). Synthesis, characterisation and ethanol sensing application of polythiophene/graphene nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122324.
27. Cobianu, C., Serban, B. C., Dumbravescu, N., Buiu, O., Avramescu, V., Pachiu, C., ... & Cobianu, C. (2020). Organic-inorganic ternary nanohybrids of single-walled carbon nanohorns for room temperature chemiresistive ethanol detection. *Nanomaterials*, 10(12), 2552.

SENZOR DE ETANOL

Bogdan- Catalin Serban, Octavian Buiu, Nicolae Dumbravescu, Maria Roxana Marinescu,
Cristina Pachiu

Revendicări:

1. Senzor cu unde acustice de suprafață (SAW) de monitorizare a concentrației de vapori de etanol **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitali și un strat sensibil la etanol constituit din nanocompozite binare de tipul nanohornuri carbonice oxidate/oxid de grafenă redus .
2. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se găsesc în nanocompozitul binar într-un procent masic ce variază între 50-70 % .
3. Oxidul de grafenă redus, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** are un continut procentual masic de oxigen de maximum 25 %.
4. Substratul piezoelectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** este realizat din cuarț, niobat de litiu, tantalat de litiu.
5. Stratul sensibil de tipul nanohornuri carbonice oxidate/oxid de grafenă redus descris în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se obține prin metoda "drop casting" pe un substrat de cuarț, niobat de litiu, tantalat de litiu.
6. Stratul sensibil de tipul nanohornuri carbonice oxidate/oxid de grafenă redus descris în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se obține prin metoda "spin coating" pe un substrat de cuarț, niobat de litiu, tantalat de litiu.
7. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori cu unde acustice de suprafața (SAW) pentru măsurarea și monitorizarea nivelului de etanol.



SENZOR DE ETANOL

Bogdan- Catalin Serban, Octavian Buiu, Niculae Dumbravescu, Maria Roxana Marinescu,

Cristina Pachiu

Desene:

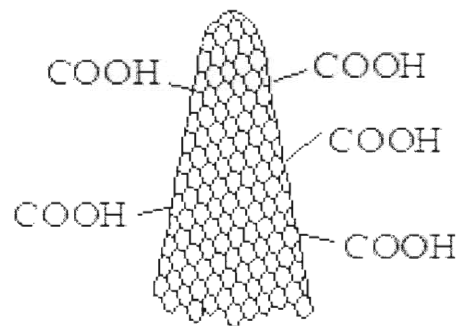


Fig. 1

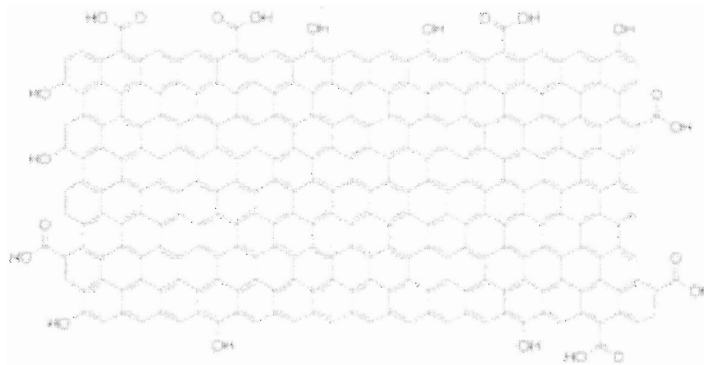


Fig. 2



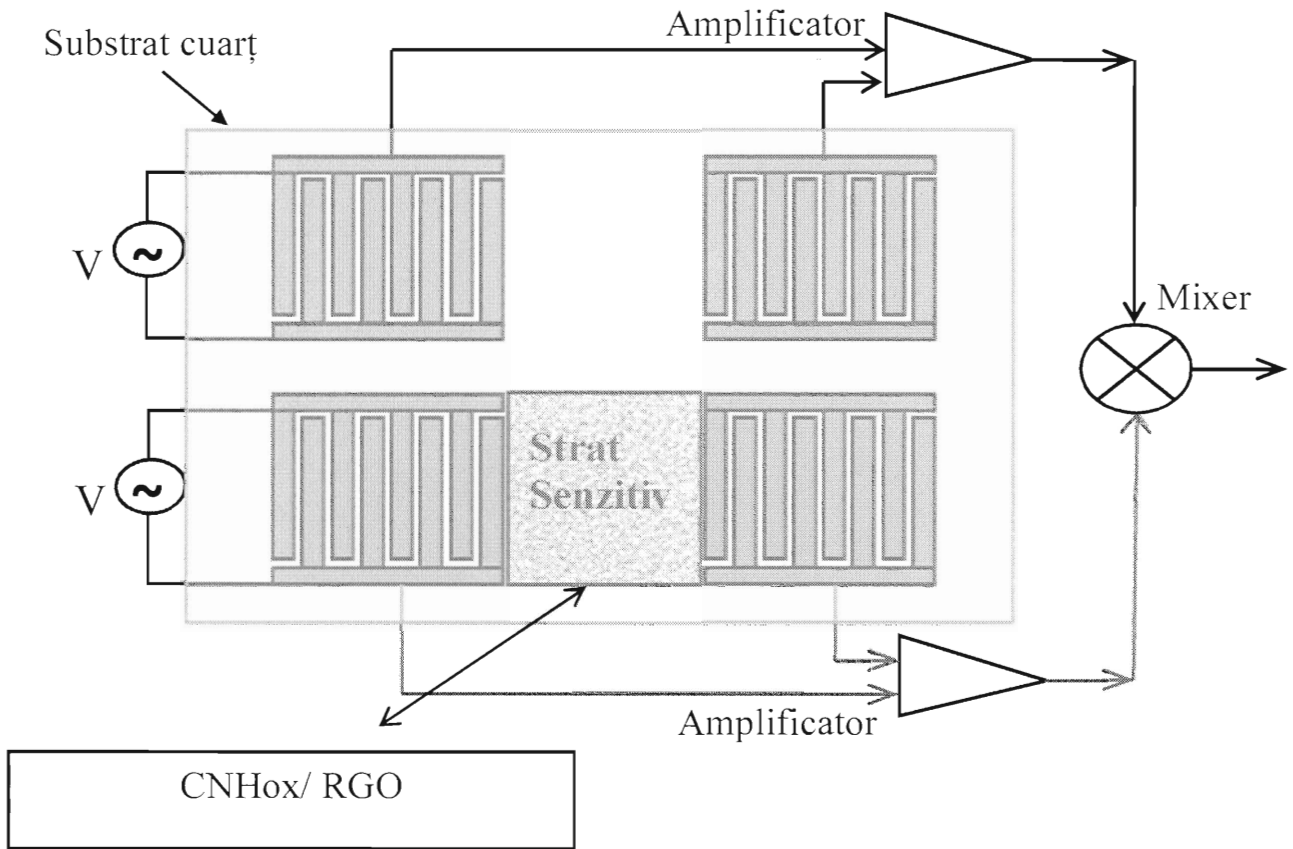


Fig. 3

