



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01078

(22) Data de depozit: 11/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

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

(72) Inventatori:  
• SERBAN BOGDAN CĂȚĂLIN,  
STR.LIVIU REBREANU NR.32A, BL.PM70,  
AP.80, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• BUIU OCTAVIAN,  
STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 26, BL. P10,  
SC. E, ET. 1, AP. 72, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• COBIANU CORNEL,  
ȘOS. BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72A,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• IONESCU OCTAVIAN-NARCIS,  
STR.GOLEȘTI NR.15, PLOIEȘTI, PH, RO;  
• VARSESCU  
DRAGOȘ-ALEXANDRU-CRISTIAN,  
STR. AMETISTULUI NR. 19, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR DE UMIDITATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor straturi senzitive pentru fabricarea senzorilor de umiditate. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza polianilinei ca bază liberă în două etape, prin oxidarea chimică a anilinei cu peroxidisulfat de amoniu, urmată de doparea cu agent dopant  $H_2PO_3$ -PEG5K-COOH cu masa moleculară 5000, sub agitare timp de 24 h, sau într-o etapă prin polimerizarea *in situ* a anilinei în prezența agentului dopant, cu formarea polianilinei

dopate, care se dispersează în 300 ml etanol, la care se adaugă Kollidon SR, sub amestecare magnetică timp de 8 h, iar nanocompozitul format se depune prin electrofilare pe un substrat de policarbonat cu electrozi, rezultând un strat senzitiv depus pe substrat, care se usucă în etuvă, la 70°C, timp de 40 min.

Revendicări: 26

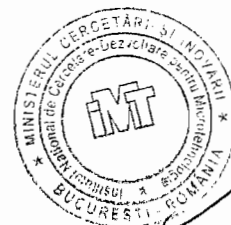


# SENZOR DE UMIDITATE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
 Cerere de brevet de invenție  
 Nr. a 2017 01078  
 Data depozit ..... 11-12-2017..

## Descrierea Invenției

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces de o importanță majoră în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise, industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (aparate de respirat, incubatoare, sterilizatoare), sinteza și controlul calității medicamentelor, industria prelucrării lemnului, industria auto, agricultura (silozuri, controlul umidității solului), etc. [1]. Astfel, designul, manufacturarea și comercializarea senzorilor de umiditate au luat o amploare deosebită în ultimii 30 de ani [2]. Senzorii chemorezitivi de umiditate care utilizează polimerii drept elemente senzitive reprezintă una dintre opțiunile tehnice cele mai utilizate pentru măsurarea umidității [3-4]. Alături de polielectroliti[5], polimeri conductivi precum poli(3,4-etilendioxitiofen) (PEDOT) ori poli(3,4-etilendioxitiofen-poli(stiren-sulfonat) (PEDOT-PSS) [6], polianilinele sunt utilizate intensiv în obținerea senzorilor de umiditate. Diferite polianiline conductive, obținute prin doparea emeraldinei cu acizi slabi precum acid maleic, difenilfosfat sau acizi tari precum acid camforsulfonic au fost testate ca straturi senzitive în proiectarea senzorilor de umiditate. Copolimerul stiren-acrilat de butil a fost utilizat pentru a crește stabilitatea mecanică a polianilinei dopate. Creșterea conductivității în prezența vaporilor de apă poate fi explicată pe baza schimbului de proton între polianilină și moleculele de H<sub>2</sub>O [7]. Cererea de brevet de invenție **EP 3 150 999 A1** cu titlul "Humidity sensor" (Serban Bogdan- Catalin, Viorel- Georgel Dumitru, Mihai Brezeanu, Octavian Buiu) se referă la designul unui senzor chemorezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv o polianilină dopată cu acid calconcarboxilic. Răspunsul senzorului de umiditate este foarte rapid, valoarea curentului crescând proporțional și aproape sincron cu creșterea valorii umidității relative. Brevetul **U.S. Patent No.7683643B2** cu titlul "Multifunctional conducting polymer structures"(Baohua Qi, Benjamin R. Mattes) se referă la designul unui senzor pentru monitorizarea respirației, a tensiunii arteriale, precum și a umidității, care utilizează ca strat senzitiv un tip de polianilină conductivă. Cererea de brevet **EP2009432 A1** cu titlul "Time and humidity sensor and the use thereof" se referă la un senzor chemorezistiv de umiditate în care stratul senzitiv este format din polimeri conductivi precum



*[Handwritten signature]*

polianiline, politiofen sau polipirol dopați cu acid 5-formil-2-furansulfonic. Un alt tip de senzor chemirezistiv de umiditate a fost realizat utilizând un strat senzitiv de tipul polianilină - celuloză, depus pe un substrat de sticlă prin metoda centrifugării (spin - coating). Copolimerul a fost obținut prin metoda chimică, utilizând sulfatul de cupru ca initiator. Creșterea progresivă a valorii umidității relative (de la 5 % la 90%) a dus la o descreștere a rezistenței filmului de la 32 megohm la 10 megohm. Sensitivitatea calculată a senzorului este 0,22, timpul de răspuns - 40 s, timpul de revenire - 60 s, iar stabilitatea este în jurul a 60 de zile [8]. Polianilina dopată cu alcool polivinilic (PVA), sintetizată prin metoda sol-gel, a fost utilizată ca strat senzitiv într-un senzor chemorezistiv de umiditate. Aria activă a senzorului de umiditate a fost de aproximativ  $2 \text{ mm}^2$ . Rezultatele experimentale relevă o sensibilitate de  $12.6 \text{ k}\Omega/\%RH$  la  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [9]. Pe de altă parte, acizii fosfonici reprezintă unii dintre cei mai utilizați dopanți ai polianilinelor [10-14]. Utilizarea polianilinelor sub forma de nanofibre, generate prin diverse metode precum polimerizare interfacială sau electrofilare (electrospinning), a condus la obținerea unor senzori chemorezistivi de umiditate mult mai sensibili. Straturile electrofilate de nanofibre polimerice au un raport mare suprafață specifică /volum, sunt flexibile, o dimensiune a porilor controlată prin procesul electrofilării precum și proprietăți mecanice superioare [15-17]. Mulți dintre senzorii de umiditate care utilizează polianiline conductive ca straturi senzitive prezintă inconveniente precum:

- 1) Literatura de specialitate menționează faptul ca polianilinele sunt susceptibile de a suferi dedopare. Cu cat dimensiunea agentului dopant este mai mică, cu atat probabilitatea ca polianilina să se dedopeze este mai mare. Datorită acestui fenomen, polianilinele devin izolatoare (emeraldine) și, astfel, scade fiabilitatea senzorului.
- 2) Adesea, hidrofobicitatea stratului senzitiv precum și lipsa unei structuri poroase conduc la o sensibilitate mai mică;
- 3) Stabilitatea mecanică modestă a polianilinelor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de noi polianiline conductive, sub formă de nanofibre, sensibile la variația valorii umidității relative, utilizand ca dopanți  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-PEG5K-COOH}$  ( $M_w = 5000$ ) (Fig.1)[18] și poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) (Fig.2)[19].



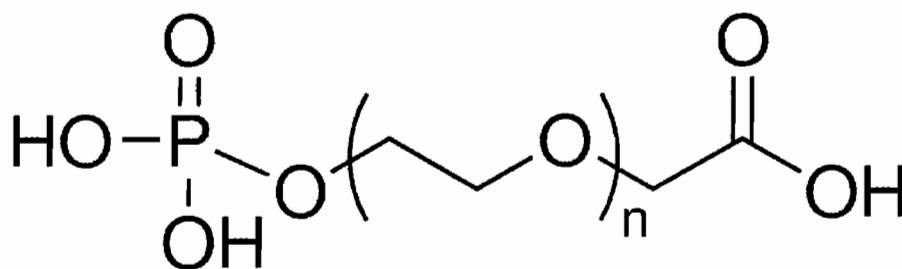
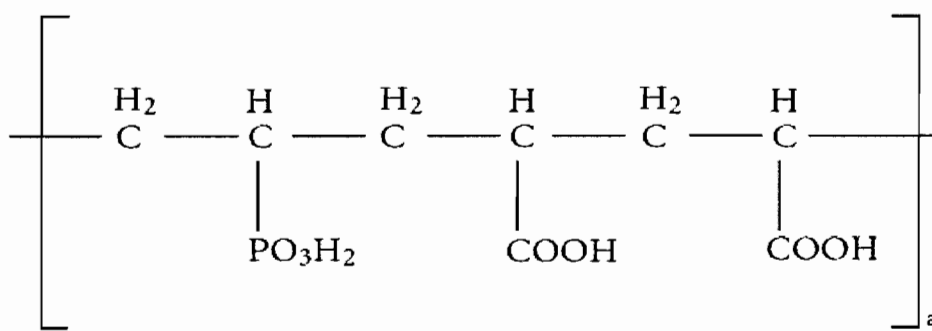
Fig.1 Formula structurală a H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-PEG5K-COOH

Fig.2 Formula structurală a copolimerului poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic)

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemorezistivi de umiditate, sunt nanocompozite constituite din Kollidon® SR (Fig.3) și nanofibre de polianilină dopate cu H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-PEG5K-COOH și poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic).

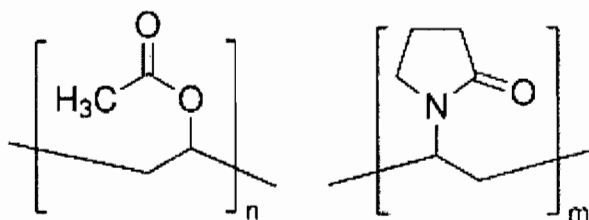
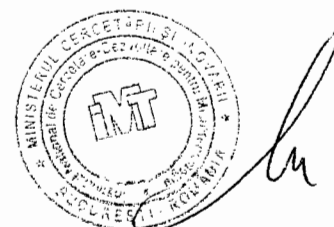


Fig.3 Formula structurala a Kollidon® SR



**Acestea prezintă următoarele avantaje:**

- 1)  $H_2PO_3$ -PEG5K-COOH și poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) conțin grupări acide, conform teoriei Bronsted -Lowry, și pot protona atomii de azot iminici din structura emeraldinei, cu formarea polianilinelor conductive stabile.
2. Ambii functionează ca polidopanți(scăzând, astfel, riscul dedoparii), sunt stabili termic și nu prezintă riscuri pentru mediul inconjurător.
- 3) Datorită contraionului de dimensiune mare, polianilinele dopate cu  $H_2PO_3$ -PEG5K-COOH și poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) sunt mai puțin susceptibile fenomenului de dedopare.
- 4)  $H_2PO_3$ -PEG5K-COOH și poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) îmbunătățesc proprietățile mecanice și procesabilitatea polianilinelor.
- 5) Kollidon<sup>®</sup>SR este higroscopic, îmbunătățește proprietățile mecanice și de film ale polianilinei dopate.

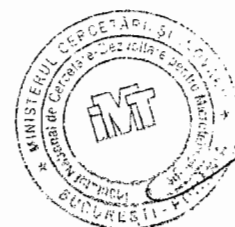
Senzorul propus este constituit dintr-un substrat dielectric, electrozi și stratul senzitiv.

Substratul dielectric poate fi polietilentereftalat (PET), sticlă, policarbonat (Lexan) și poate avea o grosime între 50 microni și 5 milimetri.

Electrozii se depun pe suprafața substratului dielectric prin pulverizare catodică, printare directă sau evaporare.

Electrozii pot fi constituiți din același material (aluminiu, cupru, crom, aur) sau din materiale diferite.

Ei pot fi liniari (Fig.4) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig.5).



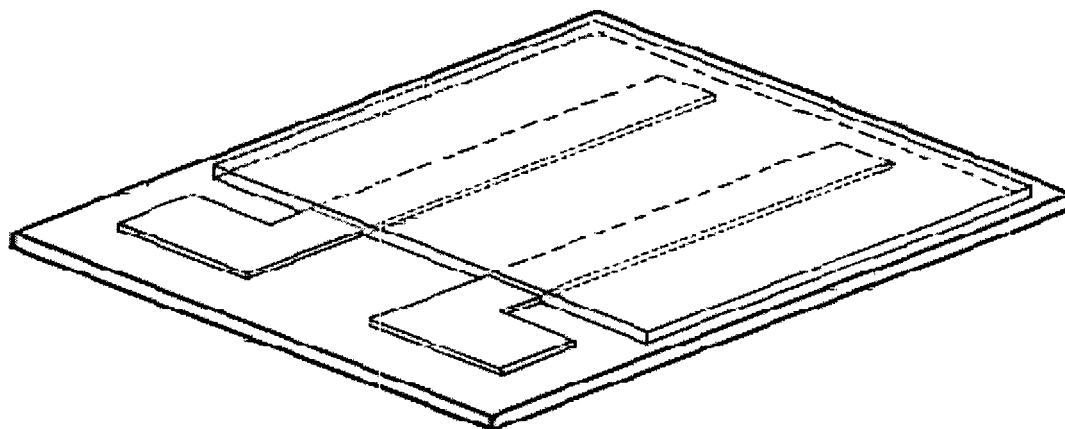


Fig.4 Structura senzorului cu electrozi simpli

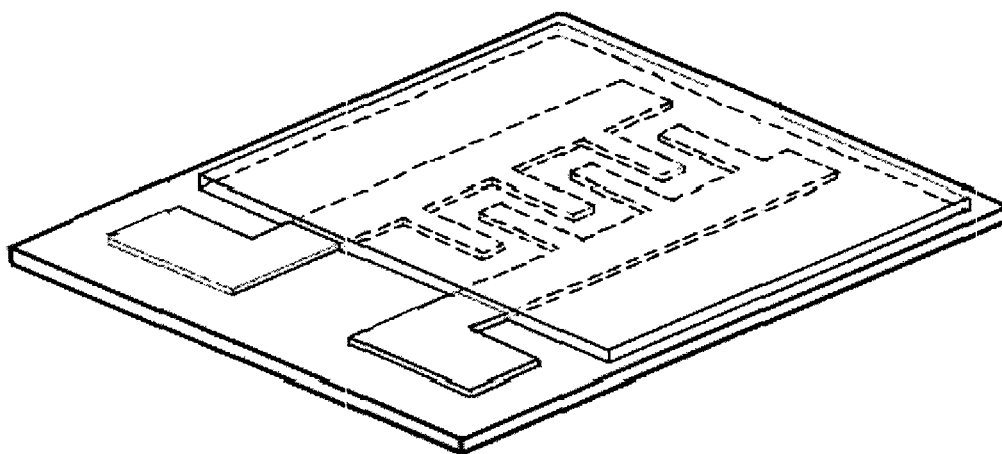
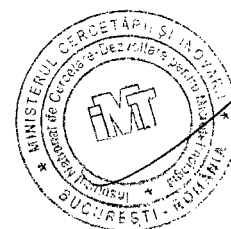


Fig.5 Structura senzorului cu electrozi interdigitati

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor sensitive la umiditate precum și pentru obținerea senzorilor chemirezistivi de umiditate.



## 1. Obținerea stratului sensibil polianilină dopată cu H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-PEG5K-COOH - Kollidon® SR

A. Polianilina, ca bază liberă (emeraldină), se prepară prin oxidarea chimică a anilinei cu peroxodisulfatul de amoniu (Fig.6):

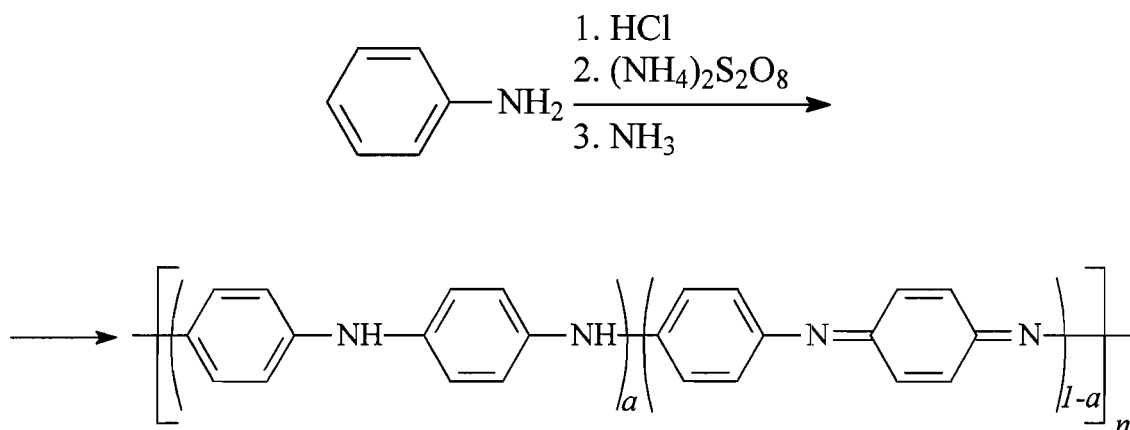


Fig.6 Sinteza emeraldinei

Anilina (0,92 g, 0.01 mol) se dizolvă în 30 ml apă distilată. Se adaugă 5 ml soluție de acid clorhidric 37.5% peste soluția inițială. Amestecul de reacție se agită în baie de gheață timp de trei ore. După adăugarea peroxodisulfatul de amoniu (2,28g, 0.01 mol), noul amestec de reacție se plasează în frigider și se menține la o temperatură constantă de 4°C, timp de șase ore.

După aceasta, amestecul de reacție obținut se diluează cu apă. Polianilina formată ca precipitat se filtrează, se spală cu 200 mL apă deionizată, apoi cu o soluție de concentrație 30% de NH<sub>4</sub>OH și, final, din nou cu 100 mL apă deionizată. Polianilina solidă, separată, se usucă în etuvă la 90 °C timp de 4 ore.

B. H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-PEG5K-COOH este primul agent utilizat în doparea emeraldinei, cu formarea anilinei conductive (Fig. 7).

C. 0,5 grame H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-PEG5K-COOH se adaugă în 150 ml dimetilformamidă. Soluției nou formate i se adaugă 0.5g emeraldină sintetizată în etapa precedentă și se supune agitării cu agitator magnetic timp de 24 de ore.



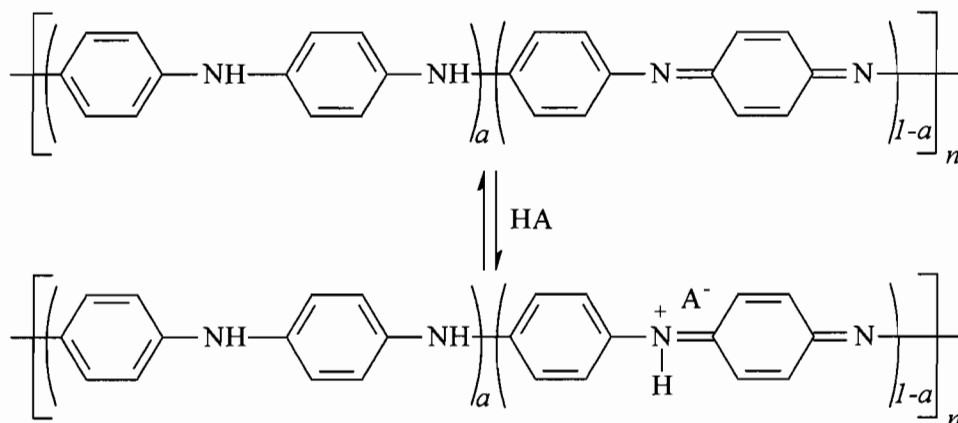


Fig 7. Sinteza polianilinei conductive prin doparea (protonarea emeraldinei)  
(HA reprezintă  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-PEG5K-COOH}$ )

După aceasta, polianilina dopată se filtrează și se spală cu apă și tetrahidrofuran pentru a îndepărta restul de  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-PEG5K-COOH}$ .

Etapele dopării poate fi condusă, de asemenea, și în faza solidă, la trei temperaturi diferite,  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  și  $80^\circ\text{C}$ .

**D.** Polianilina dopată se poate obține și prin polimerizarea *in situ* a anilinei în prezența  $\text{H}_3\text{PO}_2\text{-PEG5K-COOH}$ .

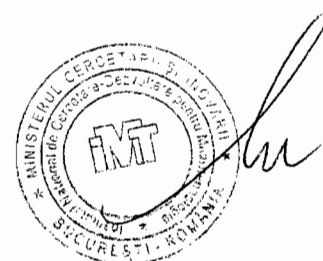
Se dizolvă anilina (50 mmoli) în 200 ml soluție apoasă de  $\text{H}_3\text{PO}_2\text{-PEG5K-COOH}$  de concentrație 0,1M. Soluția obținută se răcește la  $0\text{-}5^\circ\text{C}$ , în baie de gheață. Persulfatul de amoniu (50 mmoli) se dizolvă în 100 mL soluție 0,1M de  $\text{H}_3\text{PO}_2\text{-PEG5K-COOH}$ . Soluția nou obținută se adaugă, picătură cu picătură peste soluția inițială de anilină. Amestecul de reacție obținut se agită timp de 6 ore, iar precipitatul obținut se filtrează, se spală cu un amestec de apă izopropanol 1:1, apoi se usucă în etuvă, la  $80^\circ\text{C}$ , timp de 4 ore.

**E.** 0,6 g de polianilină dopată cu  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-PEG5K-COOH}$  se adaugă în 300 ml etanol, la care se adaugă 0,2 g Kollidon<sup>®</sup> SR, apoi se amestecă sub agitare magnetică timp de 8 ore.

## 2. Obținerea senzorului chemorezistiv

**A** Soluția obținută se supune electrofilării, utilizând drept colectori substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau cel cu electrozi interdigitați.

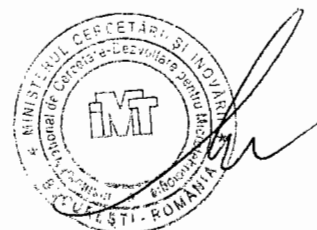
**B.** Stratul sensibil obținut din nanofibre de polianilină dopată cu  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-PEG5K-COOH}$  și Kollidon<sup>®</sup> SR, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la  $70^\circ\text{C}$ , timp de 40 minute.





## Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH și că sinteza are loc într-o etapă, polimerizarea *in situ* a anilinei având loc în prezența  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH.
2. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc la temperatura camerei, în dimetilformamidă.
3. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc în fază solidă, la trei temperaturi diferite, 40°C, 60 °C și 80°C.
4. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH - Kollidon®SR **caracterizat prin aceea că** polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH, obținută conform revendicării 1, se dispersează în etanol, la care se adaugă Kollidon®SR și se supune agitării magnetice timp de 10 ore.
5. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH - Kollidon®SR **caracterizat prin aceea că** polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH, obținută conform revendicării 2, se dispersează în etanol, la care se adaugă Kollidon® SR și se supune agitării magnetice timp de 10 ore.
6. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH - Kollidon®SR **caracterizat prin aceea că** polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH, obținută conform revendicării 3, se dispersează în etanol, la care se adaugă Kollidon® SR și se supune agitarii magnetice timp de 10 ore.
7. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-85 % polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH și 15-20 % conținut procentual masic de Kollidon®SR.
8. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 5 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-85 % polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH și 15-20 % conținut procentual masic de Kollidon®SR.



9. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 6 se **caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-85 % polianilină dopată cu  $H_3PO_2$ -PEG5K-COOH și 15-20 % conținut procentual masic de Kollidon®SR.
10. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 4 se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare, pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați.
11. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 5 se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați.
12. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 6 se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați.
13. Utilizarea senzorilor chemorezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 10-12 la monitorizarea umidității relative se **caracterizează prin aceea că** se aplică o tensiune între doi electrozi și se măsoară curentul electric care traversează stratul senzitiv la diverse valori ale umidității relative.
14. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) și că sinteza are loc într-o etapă, polimerizarea *in situ* a anilinei având loc în prezența poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic).
15. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc la temperatura camerei, în dimetilformamidă.
16. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc în faza solidă, la trei temperaturi diferite, 40°C, 60 °C și 80°C.
17. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) - Kollidon®SR **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic), obținută conform revendicării 14, se dispersează în etanol, la care se adaugă Kollidon®SR și se supune agitării magnetice timp de 10 ore.



18. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co-acid acrilic) - Kollidon®SR **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic), obținută conform revendicării 15, se dispersează în etanol, la care se adaugă Kollidon® SR și se supune agitării magnetice timp de 10 ore.
19. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co-acid acrilic) - Kollidon®SR **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic), obținută conform revendicării 16, se dispersează în etanol, la care se adaugă Kollidon® SR și se supune agitării magnetice timp de 10 ore.
20. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 17 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-85 % polianilină dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) și un conținut procentual masic de 15-20 % Kollidon®SR.
21. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 18 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-85 % polianilină dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) și 15-20 % conținut procentual masic de Kollidon®SR.
22. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 19 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-85 % polianilină dopată cu poli(acid vinilfosfonic-co- acid acrilic) și 15-20 % conținut procentual masic de Kollidon®SR.
23. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 17 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare, pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați.
24. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 18 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați.
25. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 19 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați.
26. Utilizarea senzorilor chemorezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 23-25 la monitorizarea umidității relative **se caracterizează prin aceea că** se aplică o tensiune între doi electrozi și se măsoară curentul electric care traversează stratul senzitiv la diverse valori ale umidității relative.

