



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01079

(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:
• ȘERBAN BOGDAN CĂȚĂLIN,
STR.LIVIU REBREANU, NR.32 A, 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 CHEMOREZISTIV DE UMIDITATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor straturi senzitive pentru fabricarea senzorilor chemorezistivi de umiditate. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza polianilinei conductive în două etape, prin oxidarea chimică a anilinei cu peroxodisulfat de amoniu, urmată de doparea cu agent dopant de tip Calmagită, respectiv, PEG-SO₃H sub agitare magnetică timp de 24...36 h, cu formarea polianilinei dopate care

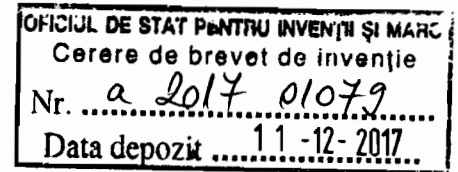
se dispersează în etanol, la care se adaugă polivinilpirolidonă, sub amestecare magnetică timp de 4...6 h, iar nanocompozitul format se depune prin electrofilare pe un substrat cu electrozi, rezultând un strat senzitiv depus pe substrat, care se usucă în etuvă, la 70°C, timp de 40 min.

Revendicări: 12



SENZOR CHEMOREZISTIV DE UMIDITATE

Descrierea Invenției



Măsurarea umidității 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, sinteza și controlul calității medicamentelor, industria prelucrării lemnului, industria auto, agricultura, etc. [1]. Ca o consecință a acestui fapt, designul, manufacturarea și comercializarea senzorilor de umiditate au luat o amploare deosebită în ultimii 20 de ani [2]. Senzorii chemorezistivi de umiditate care utilizează drept elemente senzitive polimeri (straturi polimerice groase, planare, straturi subtiri, etc.) 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) [6-7], polianilinele sunt utilizate intensiv în obținerea senzorilor de umiditate. Datorită sintezei relative facile, a prețului de cost redus, dar și a faptului că multe dintre proprietăți se pot modula prin simpla variație a condițiilor de reacție alese pentru sinteză, polianilinele reprezintă cea mai studiată clasă de polimeri organici conductivi. Acești polimeri au multiple aplicații în designul de senzori de gaze, electrozi pentru baterii, celule solare, materiale antistatice, materiale membranare, senzori de umiditate [8-15].

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 manufacturarea 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 H₂O [16].

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.

Cererea de brevet **U. S. Patent No. 7,463,040** 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 chemirezistiv de umiditate în care stratul senzitiv este format din polimeri conductivi precum 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 inițiator.

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 [17].

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 mm². Rezultatele experimentale relevă o sensibilitate de 12. 6 kΩ/%RH la 25 °C[18].

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, au o dimensiune a porilor controlată prin procesul electrofilării precum și proprietăți mecanice superioare[19-21].

Mulți dintre senzorii de umiditate care utilizează polianiline conductive ca straturi senzitive prezintă câteva dezavantaje semnificative:



hh

- 1) Este îndeobște cunoscut faptul că polianilinele sunt susceptibile de a suferi dedopare. Datorită acestui fenomen, polianilinele devine izolatoare (emeraldine) și, astfel, scade fiabilitatea senzorului.
- 2) Adesea, hidrofobicitatea stratului senzitiv precum și lipsa unei structuri poroase, conduc la o sensibilitate mică;
- 3) Stabilitatea mecanică modestă a polianilinelor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de noi polianiline conductive, sub forma de nanofibre, sensibile la variația valorii umidității relative, utilizând ca dopanți Calmagita și polietilenglicolul sulfonat cu masa moleculară 6000 (PEG-6000).

Calmagita [22] (Fig. 1) este un indicator complexonometric, disponibil comercial, cu structura de mai jos:

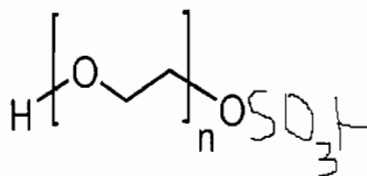
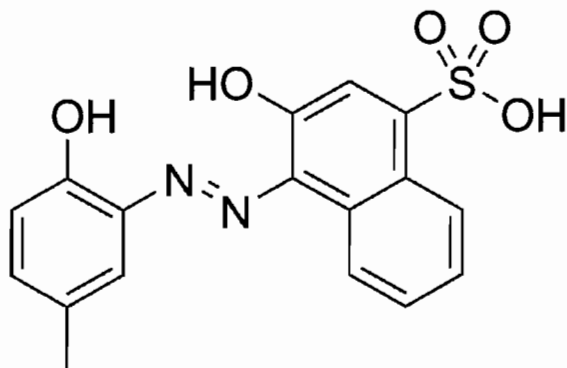


Fig. 1 Formula structurală a Calmagitei Fig. 2 Formula structurală a PEG-SO₃H

Polietilenglicolul sulfonat (Fig. 2) se poate sintetiza simplu, prin sulfonarea cu acid clorsulfonic a polietilenglicolului [23].

Primul strat senzitiv descris în această invenție, utilizat pentru obținerea unui senzor chemorezistiv de umiditate, este un nanocompozit constituit din polivinilpirolidonă (Fig. 3) și nanofibre de polianilină dopate cu Calmagită.



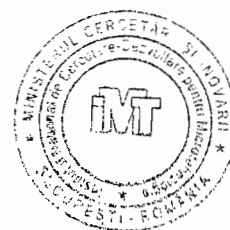


Fig. 3 Formula structurală a polivinilpirolidonei

Acesta prezintă următoarele avantaje:

- 1) Calmagita conține grupări sulfonice care sunt acizi tari, conform teoriei Bronsted -Lowry și pot protona atomii de azot iminici din structura emeraldinei, cu formarea polianilinei conductoare stabile.
- 2) Datorită contraionului de dimensiune mare, polianilina dopată cu Calmagită este mai puțin susceptibilă fenomenului de dedopare.
- 3) Datorită structurii scheletului aromatic, Calmagita interacționează prin legături π cu scheletul polianilinei (π - π stacking interactions), conducând la o structură mai stabilă.
- 4) Polivinilpirolidona este higroscopică, îmbunătățește proprietățile mecanice și de film ale polianilinei.

Al doilea strat senzitiv descris în această invenție, utilizat pentru obținerea unui senzor chemorezistiv de umiditate, este un nanocompozit constituit din nanofibre de polianilină dopate cu polietilenglicol sulfonat (PEG-SO₃H) și polivinilpirolidonă.



11

Acesta prezinta următoarele avantaje:

1) PEG-SO₃H conține grupări sulfonice care sunt acizi tari, conform teoriei Bronsted -Lowry și pot protona atomii de azot iminici din structura emeraldinei, cu formarea polianilinei conductive stabile.

2) Datorită contraionului de dimensiune mare, (agentul de dopare, este, *per se*, un polimer) polianilina dopată cu PEG-SO₃H este mai puțin susceptibilă fenomenului de dedopare.

3) Sinteza PEG-SO₃H este facilă, din materii prime accesibile.

4) Polivinilpirolidona este higroscopică, îmbunătățește proprietățile mecanice și de film ale polianilinei.

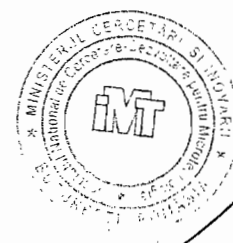
Senzorul propus este constituit dintr-un substrat dielectric, electrozi și stratul senzitiv.

Substratul dielectric poate fi polietilentereftalat (PET), sticla, policarbonat (Lexan) și poate avea o grosime între 40 micrometri și 4 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).



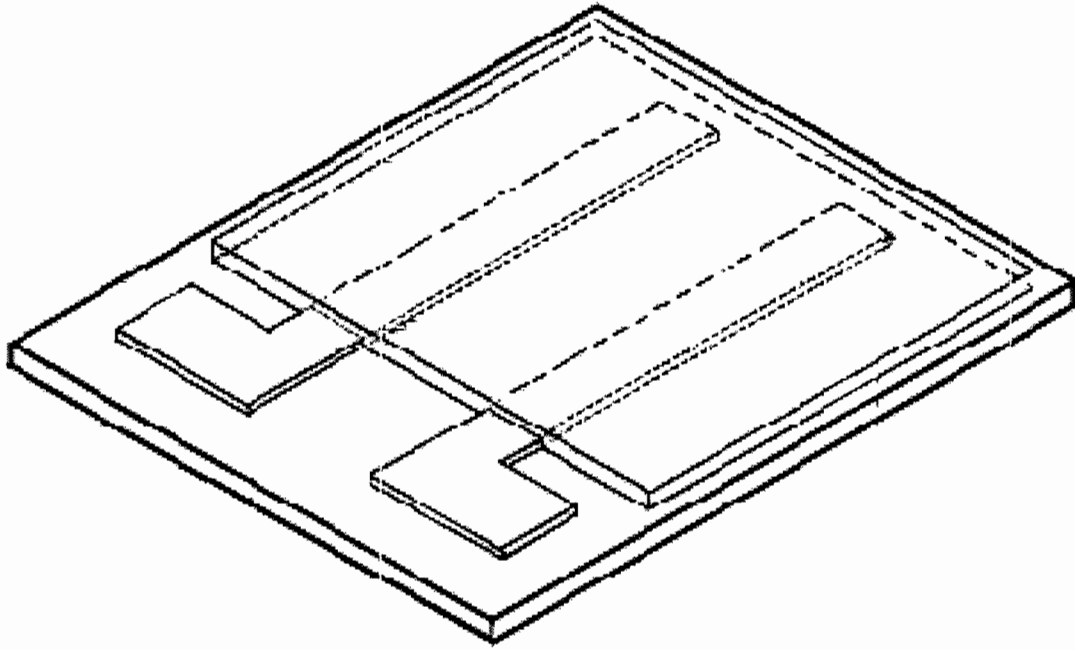
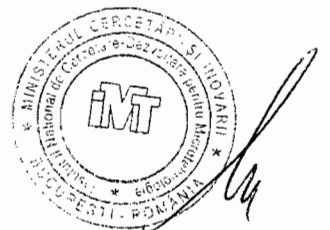


Fig. 4 Structura senzorului cu electrozi liniari



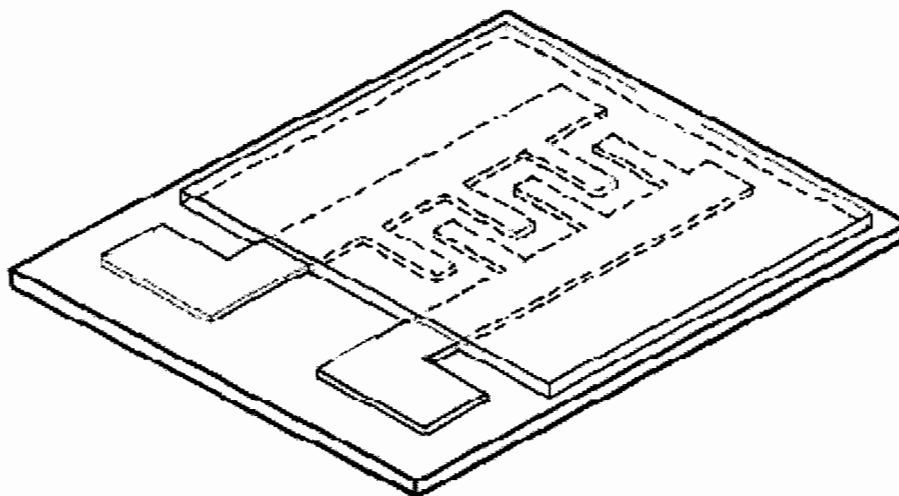
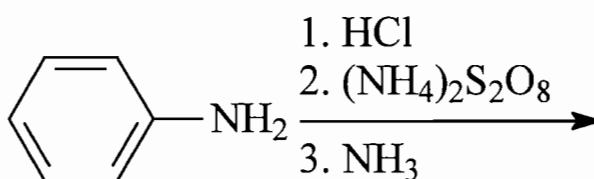


Fig. 5 Structura senzorului cu electrozi interdigitați

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

1. Obținerea stratului senzitiv polianilină dopată cu Calmagită- polivinilpirolidonă.

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



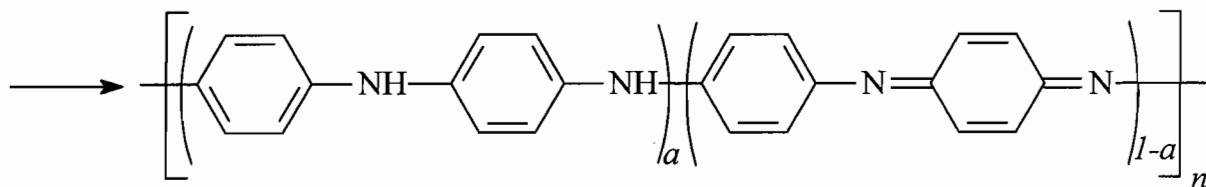


Fig. 6 Sinteza emeraldinei

Anilina (13,98 g, 0,15 mol) se dizolvă în 400 mL apă distilată. Se adaugă 60 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 peroxodisulfatului de amoniu (34,2g, 0,15 mol), noul amestec de reacție se plasează în frigider și se menține la o temperatură constantă de 4°C, timp de cinci ore.

După aceasta, amestecul de reacție obținut se diluează cu apă. Polianilina formată ca precipitat se filtrează, se spală cu 1,5 L apă distilată, apoi cu o soluție de concentrație 30% de NH₄OH și, final, din nou cu 0,5 L apă distilată. Polianilina solidă, separată, se usucă în etuvă la 85°C timp de 4 ore.

B. Calmagita este primul agent ales pentru doparea emeraldinei, cu formarea anilinei conductive (Fig. 7). 0,5 grame Calmagită se adaugă în 100 mL dimetilformamidă. Soluției nou formate i se adaugă 0,5g emeraldină sintetizată în etapa precedentă și se supune agitarii mecanice timp de 24 de ore.

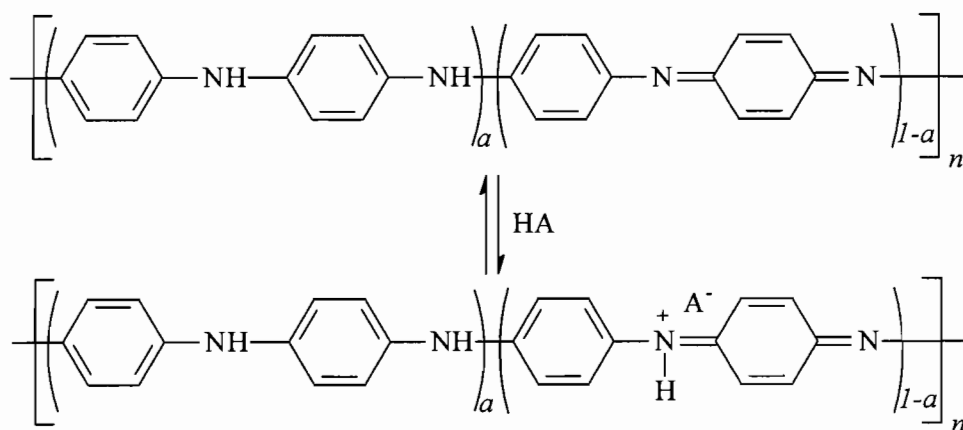
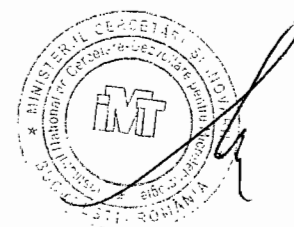


Fig 7. Sinteza polianilinei conductive prin doparea (protonarea emeraldinei)
(HA reprezintă Calmagita sau PEG- SO₃H)



Dupa aceasta, polianilina dopată se filtrează și se spală cu apă și tetrahidrofuran pentru a îndepărta restul de Calmagită nereacționată.

C. 0,5g de polianilină dopată cu Calmagită se adaugă în 250 ml etanol, la care se adaugă 0,1 g polivinilpirolidonă, apoi se amestecă sub agitare magnetică timp de 4 ore.

2. Obținerea senzorului chemorezistiv

A. Soluția obținută se supune electrofilării, utilizând drept colectori substratul de PET cu electrozi liniari sau cel cu electrozi interdigitati.

B. Stratul senzitiv obținut din nanofibre polianilina dopată cu Calmagită- polivinilpirolidonă, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 80 grade, timp de 30 minute.

3. Obținerea stratului senzitiv polianilină dopată cu PEG-SO₃H- polivinilpirolidonă.

A. Polianilina, ca baza libera(emeraldina) se prepară prin oxidarea chimică a anilinei cu peroxodisulfatul de amoniu (Fig. 6).

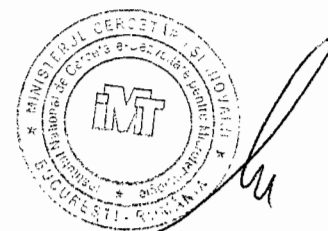
Anilina (13,98 g, 0,15 mol) se dizolvă în 400 ml apă distilată. Se adaugă 60 ml soluție de acid clorhidric 37,5% peste soluția inițială. Amestecul de reacție se agită în baie de gheață timp de trei ore. După adăugarea peroxodisulfatul de amoniu (34,2g, 0,15 mol), noul amestec de reacție se plasează în frigider și se menține la o temperatură constantă de 4°C, timp de cinci ore.

Dupa aceasta, amestecul de reacție obținut se diluează cu apă. Polianilina formată ca precipitat se filtrează, se spală cu 1,5 L apă distilată, apoi cu o soluție de concentrație 30% de NH₄OH și, în final, se spală din nou cu 0,5 L apă distilată. Polianilina solidă, separată, se usucă în etuvă la 85°C, timp de 4 ore.

B. PEG-SO₃H este primul agent ales pentru doparea emeraldinei, cu formarea anilinei conductive (Fig. 7). 0,7 grame PEG-SO₃H se adaugă în 150 ml N-metilpirolidonă (NMP). Soluției nou formate i se adaugă 0,6g emeraldină sintetizată în etapa precedentă și se supune agitării mecanice timp de 36 de ore.

Dupa aceasta, polianilina dopată se filtrează și se spală cu apă și tetrahidrofuran pentru a îndepărta restul de PEG-SO₃H nereacționat

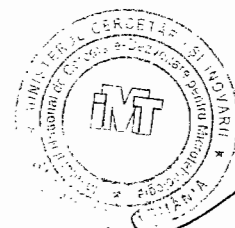
C. 0,6 g de polianilină dopată cu PEG-SO₃H se adaugă în 300 mL etanol, la care se adaugă 0,2 g polivinilpirolidonă se amestecă sub agitare magnetică timp de 6 ore.



4. Obținerea senzorului chemorezistiv

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

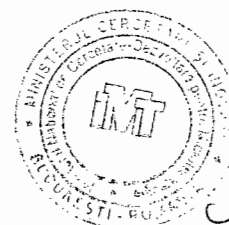
B. Stratul senzitiv obținut din nanofibre polianilină dopată cu PEG-SO₃H- polivinilpirolidonă, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 70 grade, timp de 40 minute.



[Handwritten signature]

Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este Calmagita și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc la temperatura camerei, în dimetilformamidă.
2. Procedeu de preparare a nanocompozitului polivinilpirolidonă - polianilină dopată cu Calmagită **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu Calmagită, obținută conform revendicării 1, se solubilizează în etanol, la care se adaugă polivinilpirolidonă și se amestecă sub agitare magnetică timp de 4 ore.
3. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 2 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-90 % polianilină dopată cu Calmagită și 10-20 % conținut procentual masic de polivinilpirolidonă.
4. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 2 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de PET cu electrozi liniari.
5. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 2 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de PET cu electrozi interdigitati.
6. Utilizarea senzorului chemorezistiv obținut în condițiile revendicării 5 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.
7. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este PEG-SO₃H și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc la temperatura camerei, în N-metil pirolidonă.
8. Procedeu de preparare a nanocompozitului polivinilpirolidonă - polianilină dopată cu PEG-SO₃H **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu PEG-SO₃H obținută conform revendicării 7, se solubilizează în etanol, la care se adaugă polivinilpirolidonă și se amestecă sub agitare magnetică timp de 6 ore.
9. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 8 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de 80-90 % polianilină dopată cu PEG-SO₃H și 10-20 % conținut procentual masic de polivinilpirolidonă.
10. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 8 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de Kapton cu electrozi liniari.



11. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 8 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare pe substratul de Kapton cu electrozi interdigitați.

12. Utilizarea senzorului chemorezistiv obținut în condițiile revendicării 11 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.

