



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00229**

(22) Data de depozit: **28/03/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

(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;  
• **BIU 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;

• **VARACHIU NICOLAE,**  
STR.DR.JOSEPH LISTER NR.10, ET.2,  
AP.3, 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;  
• **AVRAMESCU VIOREL MARIAN,**  
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,  
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• **MARINESCU MARIA ROXANA,**  
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **DUMBRAVESCU NICULAE,**  
STR.AGATA BÎRSESCU NR.18, V30B, SC.2,  
AP.39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **SENZOR CHEMIREZISTIV DE UMIDITATE ȘI PROCEDEU  
DE OBȚINERE A ACESTUIA**

(57) **Rezumat:**

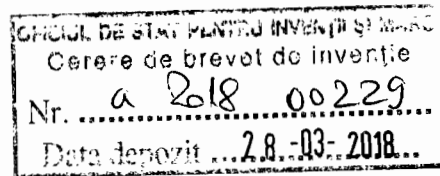
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui strat senzitiv pentru un senzor de umiditate. Procedeu, conform invenției, constă în prepararea unor nanofibre de polianilină dopată cu HO-PEG8-acid propionic la care se adaugă dextran cu masa moleculară 150000, cu agitare magnetică timp de 8 h, iar soluția se supune

electrofilării și se depune pe un substrat de tip poli-etilentereftalat, rezultând un strat senzitiv nanocompozit care se usucă în etuvă, la 80°C timp de 30 min.

Revendicări: 12

Figuri: 6





## Senzor chemirezistiv de umiditate si procedeu de obținere a acestuia

### Inventatori:

Bogdan-Catalin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Viorel Avramescu, Dragoș Vârșescu, Nicolae Varachiu, Octavian Ionescu, Roxana Marinescu, Niculae Dumbravescu

### Descrierea inventiei:

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces esențial 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), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor), industria prelucrării lemnului, industria auto (controlul umidității uleiului, linii de asamblare a motoarelor), agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria chimică (uscătoare, cuptoare), meteorologie, etc. [1]. Astfel, fabricarea și comercializarea senzorilor de umiditate au luat o amploare deosebită, devenind o prioritate în ultimii 20 de ani [2].

Alături de senzorii de tip capacitiv, chemirezistorii reprezintă una dintre familiile de senzori dintre cele mai investigate pentru măsurarea umidității [3 - 4]. Polielectrolitii [5, 6], polimerii conductivi precum poli(3,4-etilendioxitiofen) (PEDOT), poli(3,4-etilendioxitiofen-poli(stiren-sulfonat) (PEDOT - PSS) [7] sau polianilinele sunt utilizate intensiv în obținerea senzorilor de umiditate de tip chemirezistiv.

Diferite polianiline conductive, obținute prin doparea emeraldinei cu acizi Bronsted slabi precum acid maleic, difenilfosfat sau acizi Bronsted tari precum acid camforsulfonic au fost utilizate 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 [8].

Brevetul de invenție **EP 315099B1** cu titlul "Relative humidity sensor and method of forming relative humidity sensor" (Serban Bogdan- Catalin, Viorel - Georgel Dumitru, Mihai Brezeanu, Octavian Buiu) se referă la un senzor chemerezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv o polianilină dopată cu acid calconcarboxilic. Doparea emeraldinei se realizează atât în soluție (prin polimerizare interfacială), cât și în fază solidă, la temperaturi ce variază între 60°C și 120°C. Stratul senzitiv se depune prin metoda "drop casting". Răspunsul senzorului de umiditate este rapid, valoarea curentului crescând proporțional și aproape sincron cu creșterea valorii umidității relative.

Brevetul de invenție **U. S. Patent No. 7,683,643 B2** 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; acest sensor utilizează ca strat senzitiv un tip de polianilină conductivă. Monomerii utilizați în sinteza polianilinelor pot fi anilina simplă, alchil aniline sau aniline cu grupări aril, alchil, alcoxi, ciano, precum și aniline cu grupări funcționale acide (acid sulfonic, acid carboxilic, acid fosforic, acid boric) sau grupări funcționale bazice (amino, alchilamino, dialchilamino, arilamino, diarilamino, alchilarilamino). Brevetul de invenție **EP 2009432 B1** cu titlul "Package tampering and humidity sensor and the use thereof" (Marja Vilkmann, Tapio Makela, Kaisa Lehtinen) 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").

Un copolimer de tip polianilină - celuloză a fost sintetizat prin metoda chimică, utilizând sulfatul de cupru ca inițiator. Creșterea graduală a valorii umidității relative (de la 5 % la 90%) a dus la o descreștere a rezistenței filmului de la 32 M $\Omega$  la 10 M $\Omega$ . Senzorul este stabil circa 60 de zile, sensibilitatea calculată a senzorului este 0,22, timpul de răspuns - 40 s, iar timpul de revenire - 60 s [9].

Polianilina dopată cu alcool polivinilic (PVA), obținută prin metoda sol-gel, a fost utilizată ca strat senzitiv într-un senzor chemirezistiv de umiditate. Aria activă a senzorului de umiditate a fost de aproximativ 2 mm<sup>2</sup>. Creșterea umidității de la 25% la 85% conduce la o descreștere a rezistenței senzorului de la 1.285 k $\Omega$  la 590 k $\Omega$ . Sensibilitatea senzorului este de 12,6 k $\Omega$ /%RH la 25°C și de 8,7 k $\Omega$ /%RH la 55°C [10].

Dextranul este o polizaharidă complexă, ramificată, cu legături 1,6 glicozidice între moleculele de glucoză, în timp ce lanturile ramificate contin legături 1,3 glicozidice. Dextranul este sintetizat prin intermediul bacteriilor lactice de tipul *Leuconostoc mesenteroides* și *Streptococcus mutans*, utilizand un substrat de zaharoza [11].

Proprietățile fizice și chimice ale dextranilor purificați variază cu tipul tulpinilor microbiene utilizate precum și cu modul cum este dirijată sinteza [12].

Dextranii prezintă o solubilitate mare în apă, soluțiile acestora având un caracter de fluid Newtonian. Diferite tipuri de dextrani au fost utilizați în obținerea de hidrogeluri și nanocompozite pe bază de polianiline [13 - 15].

Utilizarea polianilinelor sub formă de nanofibre (generate prin diverse metode precum polimerizare interfacială sau electrofilare), a condus la obținerea unor senzori chemerezistivi de umiditate cu performanțe îmbunătățite. Straturile electrofilate de nanofibre polimerice au un raport mare suprafață specifică/volum, sunt flexibile, prezintă o dimensiune a porilor controlată prin procesul electrofilării, precum și proprietăți mecanice superioare [16 - 22].

Uzual, senzorii de umiditate pe baza de polianiline conductive ca straturi senzitive prezintă limitări și dezavantaje precum:

1) Studiile publicate anterior relevă faptul că polianilinele sunt susceptibile de a suferi dedopare. Acest proces chimic nedorit se corelează cu dimensiunea agentului dopant, dedoparea fiind cu

atât mai pronunțată cu cât agentul dopant are o dimensiune mai mică. Datorită acestei dedopări, polianilinele devin izolatoare (emeraldine), fiabilitatea senzorului diminuându-se semnificativ.

2) Hidrofobicitatea crescută a stratului senzitiv precum și lipsa unei structuri poroase conduc la o sensibilitate mai mică, afinitatea pentru moleculele de apă fiind scăzută.

3) Proprietățile mecanice modeste ale polianilinelor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de noi polianiline conductive, sensibile la variația valorii umidității relative, utilizând ca dopanți HO-PEG8-acid propionic (Fig. 1), precum și a unor nanocompozite polianilină conductivă – Dextran.

Straturile sensitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemorezistivi de umiditate, sunt nanocompozite constituite din polianilină dopată cu HO-PEG8-acid propionic și Dextran (Fig. 2).

#### **Acestea prezintă următoarele avantaje:**

1) HO - PEG8 – acid propionic este un acid Bronsted, conține grupări carboxilice și poate protona atomii de azot iminici din structura emeraldinei, cu formarea polianilinelor conductive stabile.

2) Datorită dimensiunii de dimensiune mare, polianilinele dopate cu HO - PEG8 - acid propionic sunt mai puțin susceptibile fenomenului de dedopare.

3) HO-PEG8-acid propionic îmbunătățește proprietățile mecanice și procesabilitatea polianilinelor.

4) HO - PEG8-acid propionic este hidrofil, având afinitate pentru moleculele de apă.

5) Dextranul este higroscopic, îmbunătățește proprietățile mecanice și de film ale polianilinei dopate, fiind liant.

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

Substratul dielectric poate fi polietilentereftalat (PET), polietilennaftalat (PEN), Kapton (poliimidă), policarbonat (Lexan), PEEK (polieteretercetona) și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.

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

Electrozii pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite. Ei pot fi liniari (Fig. 3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig.4).

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

### 1. Obținerea stratului sensibil polianilină dopată cu HO-PEG8-acid propionic - Dextran cu masa moleculară 150.000

A. Polianilina, ca bază liberă (emeraldină) se prepară prin oxidarea chimică a anilinei cu peroxodisulfatul de amoniu (Fig. 5) :

Anilina (14,72 g, 0.16 moli) se dizolvă în 480 mL apă distilată. Se adaugă 80 mL soluție de acid clorhidric 37.5% peste soluția inițială. Amestecul de reacție se agită în baie de gheață timp de șase ore. După adăugarea peroxodisulfatului de amoniu (36,48g, 0.16 mol), noul amestec de reacție se plasează în frigider și se menține la o temperatură constantă de 4°C, timp de patru ore.

După aceasta, amestecul de reacție obținut se diluează cu apă. Polianilina formată ca precipitat se filtrează, se spală cu 400 mL apă deionizată, apoi cu o soluție de concentrație 30% de NH<sub>4</sub>OH, apoi 300 mL apă deionizată. Polianilina solidă, separată, se usucă în etuvă la 80 °C timp de 2 ore.

B. HO-PEG8-acid propionic este utilizat pentru doparea emeraldinei, cu formarea anilinei conductive (Fig. 6).

1 gram de HO-PEG8 -acid propionic se adaugă în 300 mL dimetilformamidă. Soluției nou formate i se adaugă 1g emeraldină sintetizată în etapa precedentă și se supune agitării cu agitator magnetic timp de 6 ore.

După aceasta, polianilina dopată se filtrează și se spală cu apă și alcool etilic pentru a îndepărta restul de HO - PEG8 - acid propionic.

C. Polianilina dopată se poate obține și prin polimerizarea *in situ* a anilinei în prezența HO - PEG8 - acid propionic.

Se dizolvă anilina (50 mmoli) în 200 mL soluție apoasă de HO - PEG8 - acid propionic de concentrație 0,1M. Soluția obținută se răcește la 0 - 5°C, în baie de gheață. Persulfatul de amoniu (50 mmoli) se dizolvă în 100 mL soluție 0,1M de HO - PEG8 - acid propionic. Soluția nou obținută se adaugă, picătură cu picătură peste soluția inițială de anilină. Amestecul de reacție obținut se agită timp de 10 ore, iar precipitatul obținut se filtrează, se spală cu un amestec de apă - alcool etilic 2:1, apoi se usucă în etuvă, la 80°C, timp de 1 ore.

E. 1,2 g de polianilină dopată cu HO - PEG8 - acid propionic, obținută conform procedurii B sau C se adaugă în 200 mL apă, la care se adaugă 0,1 g Dextran cu masa moleculară 150.000, apoi se amestecă sub agitare magnetică timp de 8 ore.

## 2. Obținerea senzorului chemirezistiv

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

B. Stratul senzitiv obținut din nanofibre de polianilină dopată cu HO - PEG8 - acid propionic și Dextran cu masa moleculară 150.000, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 80 grade, timp de 30 minute.

## Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive, **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este HO - PEG8 - acid propionic și că sinteza are loc într-o etapă, polimerizarea *in situ* a anilinei având loc în prezența HO - PEG8 - acid propionic.
2. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive, **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este HO - PEG8 - acid propionic și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării emeraldinei având loc la temperatura camerei, în dimetilformamidă.
3. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO-PEG8-acid propionic - Dextran, **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO - PEG8 - acid propionic, obținută conform revendicării 1, se dispersează în apă, la care se adaugă Dextran și se supune agitării magnetice timp de 6 ore.
4. Dextranul utilizat în conditiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** are masa moleculară 150.000.
5. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de Dextran între 5 și 10%.
6. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO - PEG8 - acid propionic - Dextran, **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO - PEG8 - acid propionic, obținută conform revendicării 2, se dispersează în apă, la care se adaugă Dextran și se supune agitării magnetice timp de 6 ore.
7. Dextranul utilizat în conditiile revendicării 6 **se caracterizează prin aceea că** are masa moleculară 150.000.
8. Nanocompozitul obținut în condițiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de Dextran cuprins între 5 și 10%.
9. Depunerea nanocompozitului obținut în condițiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare, pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați, prin metoda centrifugării (spin coating) sau metoda drop casting.
10. 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, prin metoda centrifugării (spin coating) sau metoda drop casting.

11. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicării 9 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.

12. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicării 10 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.





Desene:

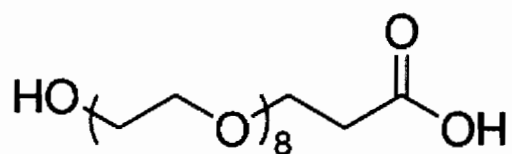


Fig. 1 - Formula structurală a HO-PEG8-acid propionic

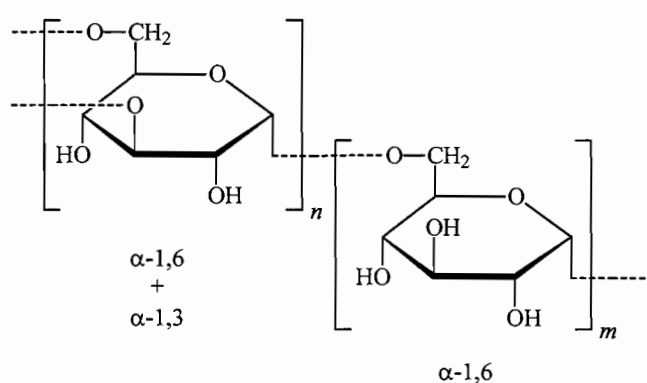


Fig. 2 - Formula structurală a Dextranului

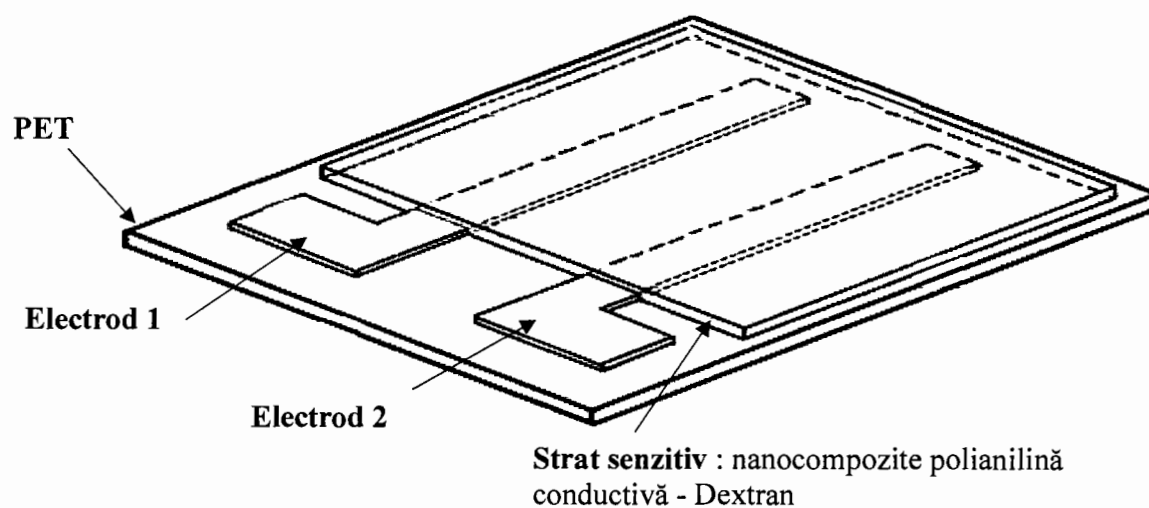


Fig. 3 - Structura senzorului cu electrozi liniari

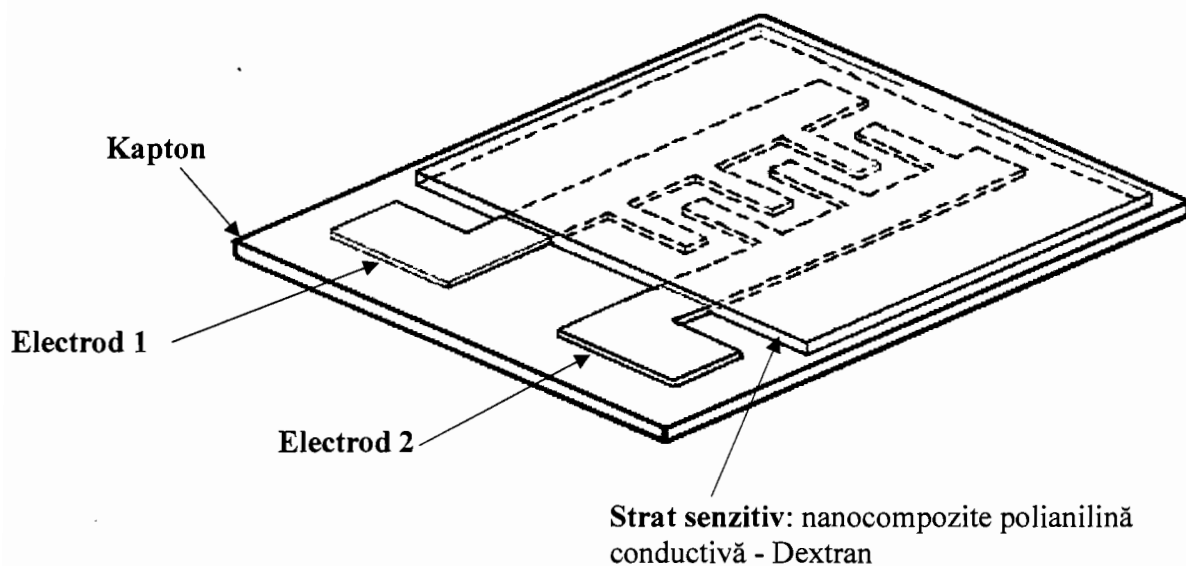


Fig. 4 - Structura senzorului cu electrozi interdigitati

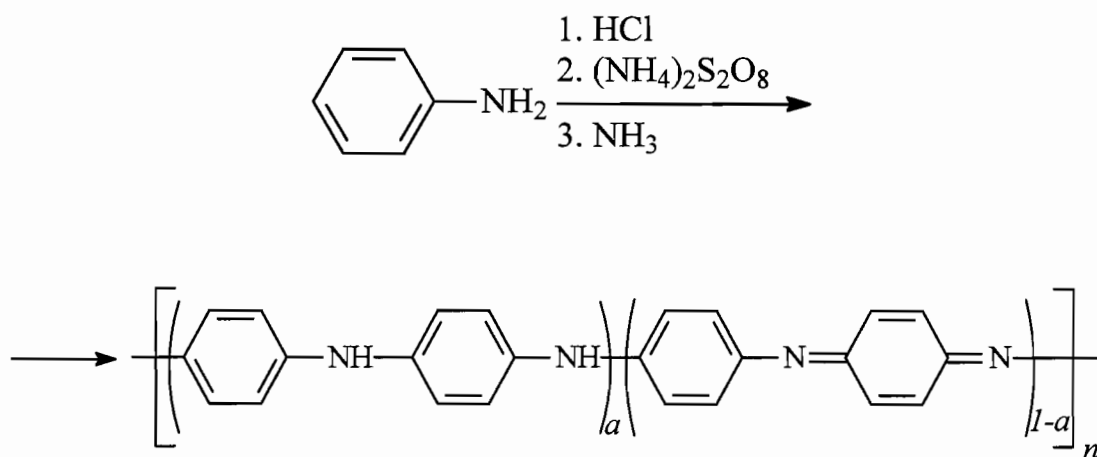


Fig. 5 - Sinteza emeraldinei

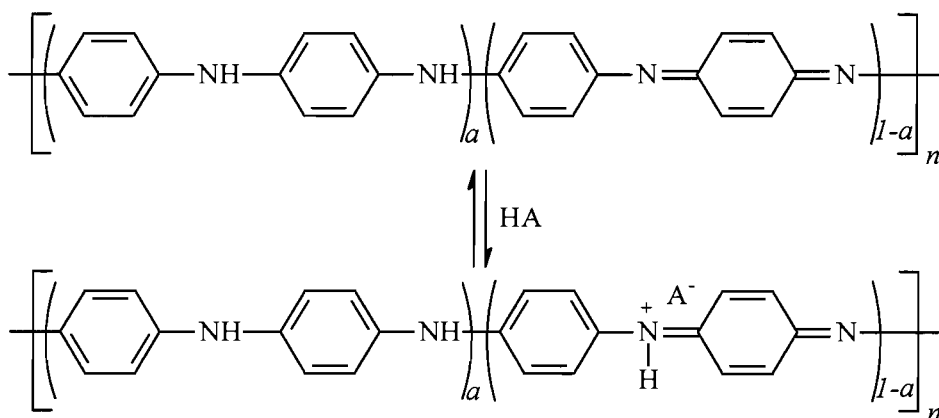


Fig. 6 - Sinteza polianilinei conductive prin dopare (protonarea emeraldinei)

(HA reprezintă HO - PEG8 - acid propionic)