



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00230**

(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;
• **BIUI 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 DE UMIDITATE PE BAZĂ DE NANOCOMPOZITE
CONDUCTIVE ELECTROFILATE**

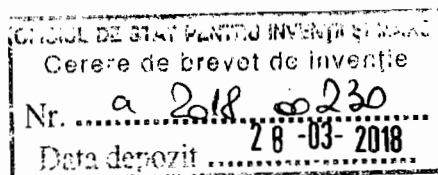
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui strat senzitiv pentru un senzor de umiditate. Procedeu, conform invenției, constă în prepararea polianilinei dopate cu HO-PEG12-acid propionic, la care se adaugă pullulan PI-20, sub agitare magnetică timp de 8 h; soluția se supune electrofilării și se depune pe un substrat de polietilentereftalat, rezultând un strat

senzitiv nanofibre de polianilină dopată cu HO-PEG 12-acid propionic și pullulan PI-20, care se usucă în etuvă, la 70°C, timp de 40 min.

Revendicări: 13
Figuri: 6





Senzor de umiditate pe bază de nanocompozite conductive electrofilate

Inventatori:

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

Descrierea invenției:

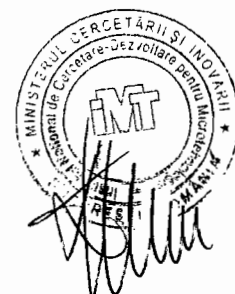
Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces esențial în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise, industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (aparate de respirat, incubatoare, sterilizatoare), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor), industria prelucrării lemnului, industria auto (controlul umidității uleiului, linii de asamblare a motoarelor), agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria chimică (uscatoare, cuptoare), meteorologie, etc. [1]. Astfel, designul, manufacturarea și comercializarea senzorilor de umiditate au luat o amploare deosebită în ultimii 30 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 tari precum acid camforsulfonic au fost testate ca straturi senzitive în detecția chemirezistivă a umidității. 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 [8].

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 un senzor chemirezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv o polianilină dopată cu acid calconcarboxilic. Doparea emeraldinei se realizează atât în fază solidă, cât și în soluție. Răspunsul senzorului de umiditate este rapid, valoarea curentului crescând proporțional și aproape sincron cu creșterea valorii umidității relative.

Brevetul **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, care utilizează ca strat senzitiv un tip de polianilină conductivă.



Cererea de brevet **EP 2009432 A1** cu titlul "Time and humidity sensor and the use thereof" (Marja Vilkmán, Tapio Makela, Kaisa Lehtinen) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate în care tratul 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 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 MΩ la 10 MΩ. Senzorul este stabil circa 60 de zile, sensibilitatea calculată a senzorului este 0,22, timpul de răspuns - 40 s, 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 mm². Rezultatele experimentale relevă o sensibilitate de 12.6 kΩ/%RH la 25 °C [10].

Pullulanul este un glucan liniar format din unități de maltotrioză legate prin legături α -1,6 glicozidice (cele trei unități de glucoză din maltotrioză sunt legate printr-o legături α - 1,4 glicozidice). Pullulanul este sintetizat de ciuperca *Aureobasidium pullulans*, materia prima fiind amidonul. Pullulanul are o gamă largă de aplicații comerciale și industriale în multe domenii, cum ar fi industria alimentară, industria farmaceutică, litografie [11 - 15].

Utilizarea polianilinelor sub forma de nanofibre, generate prin diverse metode precum polimerizare interfacială sau electrofilare (electrospinning), a condus la obținerea unor senzori chemirezistivi de umiditate mult mai sensibili. 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 - 19].

Cei mai mulți dintre senzorii de umiditate care utilizează polianiline conductive ca straturi senzitive prezintă limitări precum :

- 1) Studiile publicate anterior relevă faptul că polianilinele sunt susceptibile de a suferi dedopare. Acest fenomen 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, sub formă de nanofibre, sensibile la variația valorii umidității relative, utilizând ca dopanți HO - PEG12 - acid propionic (Fig. 1), precum și a unor nanocompozite polianilină conductivă - Pullulan PI-20.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de umiditate, sunt nanocompozite constituite din Pullulan PI-20 (Fig. 2) și nanofibre de polianilină dopate cu HO - PEG12 - acid propionic,

Acestea prezintă următoarele avantaje:

1) HO - PEG12 - acid propionic conține grupări carboxilice și poate protona atomii de azot iminici din structura emeraldinei, cu formarea polianilinelor conductive stabile.

2) Datorită contraionului de dimensiune mare, polianilinele dopate cu HO - PEG12 - acid propionic sunt mai puțin susceptibile fenomenului de dedopare.

4) HO - PEG12 - acid propionic îmbunătățește proprietățile mecanice și procesabilitatea polianilinelor.

5) Pullulan PI - 20 este higroscopic, îmbunătățește proprietățile mecanice și de film ale polianilinei dopate. Nu în ultimul rând, prezența acestui glucan facilitează, difuzia moleculelor de apă în interiorul și exteriorul stratului polimeric senzitiv.

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

Substratul dielectric poate fi polietilentereftalat (PET), Kapton, policarbonat (Lexan) și poate avea o grosime între 40 micrometri și 4 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 interdigitate (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 senzitiv polianilină dopată cu HO - PEG12 - acid propionic - Pullulan PI-20.

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

Anilina (3,68 g, 0.04moli) se dizolvă în 120 mL apă distilată. Se adaugă 20 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 peroxodisulfatul de amoniu (9,12g, 0.04 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 500 mL apă deionizată, apoi cu o soluție de concentrație 30% de NH_4OH și, în final, din nou cu 300 mL apă deionizată. Polianilina solidă, separată, se usucă în etuvă la 80°C timp de 5 ore.

B. HO - PEG12 - acid propionic este utilizat pentru doparea emeraldinei, cu formarea anilinei conductive (Fig. 6).

C. 2 grame HO - PEG12 - acid propionic se adaugă în 600 mL dimetilformamidă. Soluției nou formate i se adaugă 2 g emeraldină sintetizată în etapa precedentă și se supune agitării cu agitator magnetic timp de 20 de ore.

După aceasta, polianilina dopată se filtrează și se spală cu apă și dietileter pentru a îndepărta restul de HO - PEG12 - acid propionic.

D. Polianilina dopată se poate obține și prin polimerizarea *in situ* a anilinei în prezența HO - PEG12 - acid propionic.

Se dizolvă anilina (200 mmoli) în 800 mL soluție apoasă de HO - PEG12 - acid propionic de concentrație 0,2M. Soluția obținută se răcește la $0 - 5^\circ\text{C}$, în baie de gheață. Persulfatul de amoniu (200 mmoli) se dizolvă în 400 mL soluție 0,2M de HO - PEG12 - acid propionic. Soluția nou obținută se adaugă, picătură cu picătură, peste soluția inițială de anilină. Amestecul de reacție obținut se agită timp de 8 ore, iar precipitatul obținut se filtrează, se spală cu un amestec de apă izopropanol 2:1, apoi se usucă în etuvă, la 90°C , timp de 3 ore.

E. 2,4 g de polianilină dopată cu HO-PEG12-acid propionic se adaugă în 800 mL apă, la care se adaugă 0,3 g Pullulan PI-20, apoi se amestecă sub agitare magnetică timp de 8 ore.

2. Obținerea senzorului chemirezistiv

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

B. Stratul senzitiv obținut din nanofibre de polianilină dopată cu HO - PEG12 - acid propionic și Pullulan PI-20, de pe substrat, se usucă în etuvă, la 70°C , timp de 40 minute.

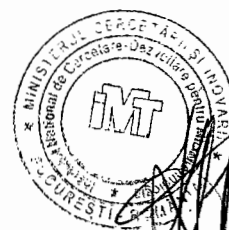
Revendicări:

1. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive , **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este HO - PEG12 - acid propionic și că sinteza are loc într-o etapă, polimerizarea *in situ* a anilinei având loc în prezența HO-PEG12-acid propionic.
2. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive, **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este HO - PEG12 - acid propionic și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc la temperatura camerei, în dimetilformamidă.
3. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO - PEG12 - acid propionic - Pullulan PI-20, **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO - PEG12 - acid propionic, obținută conform revendicării 1, se dispersează în apă, la care se adaugă Pullulan PI-20 și se supune agitării magnetice timp de 6 ore.
4. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO - PEG12 - acid propionic - Pullulan PI-20, **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO - PEG12 - acid propionic, obținută conform revendicării 1, se dispersează în dimetilformamidă, la care se adaugă Pullulan PI-20 și se supune agitării magnetice timp de 6 ore.
5. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO - PEG12 - acid propionic - Pullulan PI-20, **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO-PEG12-acid propionic, obținută conform revendicării 2, se dispersează în apă, la care se adaugă Pullulan PI-20 și se supune agitării magnetice timp de 6 ore.
6. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO - PEG12 - acid propionic - Pullulan PI-20, **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO - PEG12 - acid propionic, obținută conform revendicării 2, se dispersează în dimetilformamidă, la care se adaugă Pullulan PI-20 și se supune agitării magnetice timp de 6 ore.
7. Nanocompozitele obținute în condițiile revendicărilor 3 - 6 **se caracterizează prin aceea că** au un conținut procentual masic de 85-90 % polianilină dopată cu HO - PEG12 - acid propionic și 10 - 15 % conținut procentual masic de Pullulan PI-20.
8. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din sticlă, PET, PEEK, Kapton, PEN, Lexan și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
9. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
10. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
11. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.



12. Depunerea nanocompozitelor obținute în condițiile revendicărilor 2 - 6 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare, pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigitați.

13. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicării 8 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 :

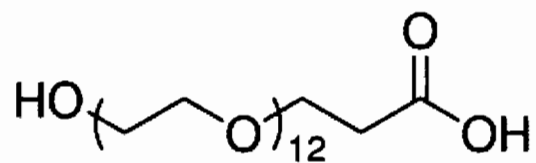


Fig.1 - Formula structurală a HO - PEG12 - acid propionic

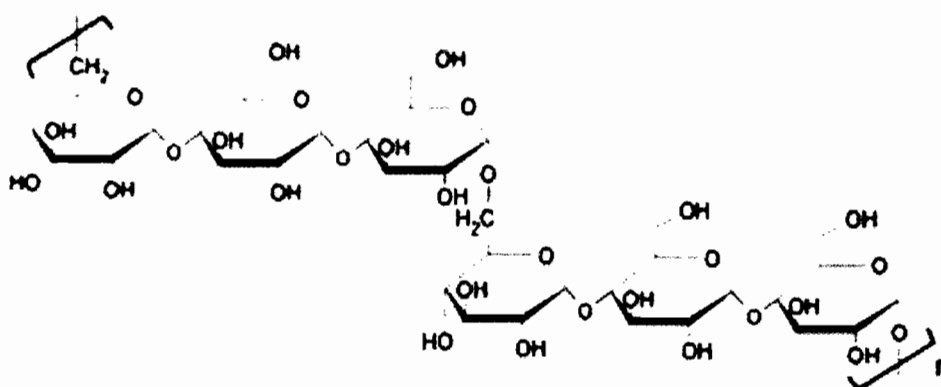
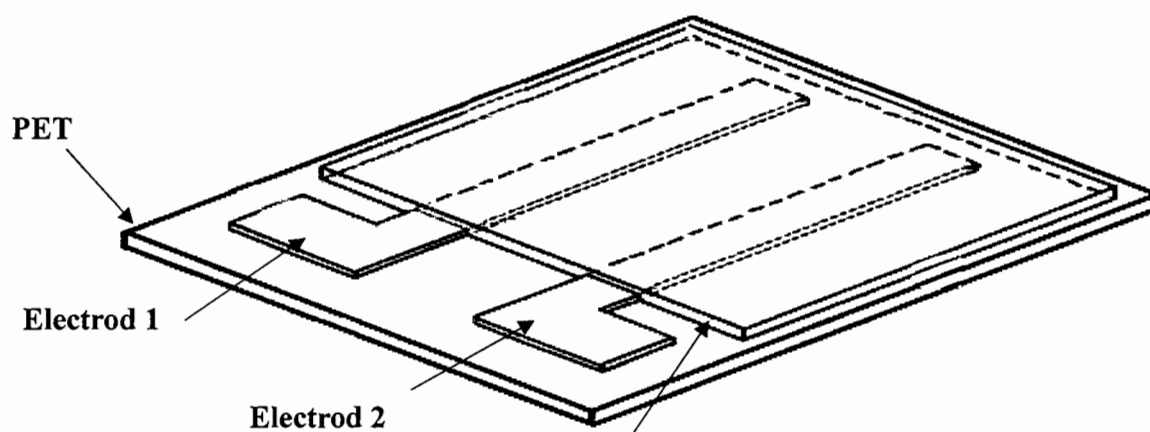


Fig. 2 - Formula structurală a Pullulanului



Strat senzitiv : nanofibre compozite
polianilină conductivă - Pullulan PI - 20.

Fig. 3 - Structura senzorului cu electrozi liniari

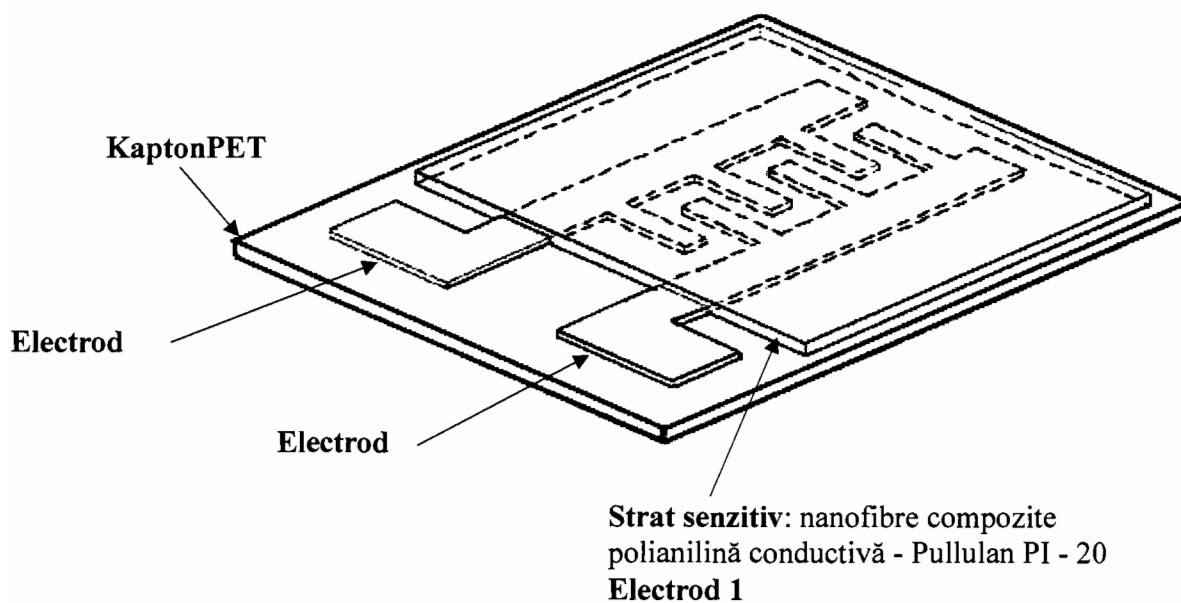


Fig. 4 - Structura senzorului cu electrozi interdigitati

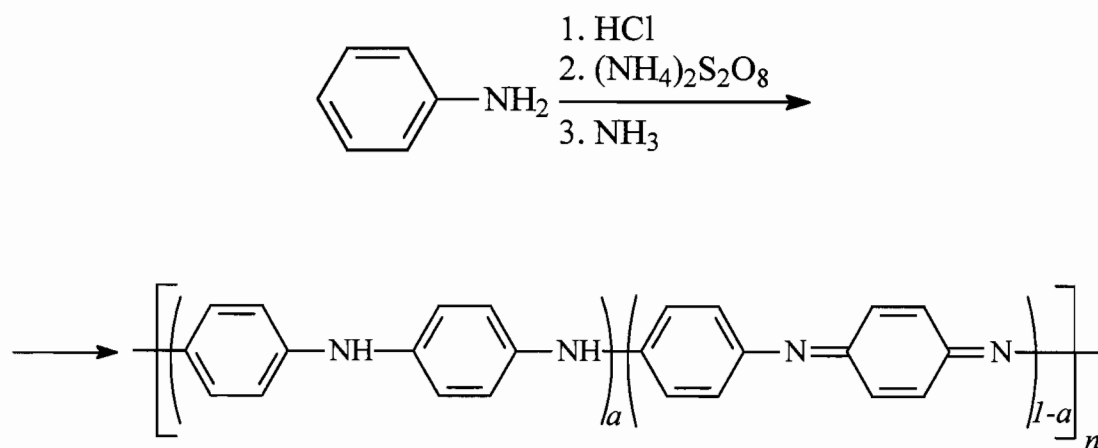


Fig. 5 - Sinteza emeraldinei

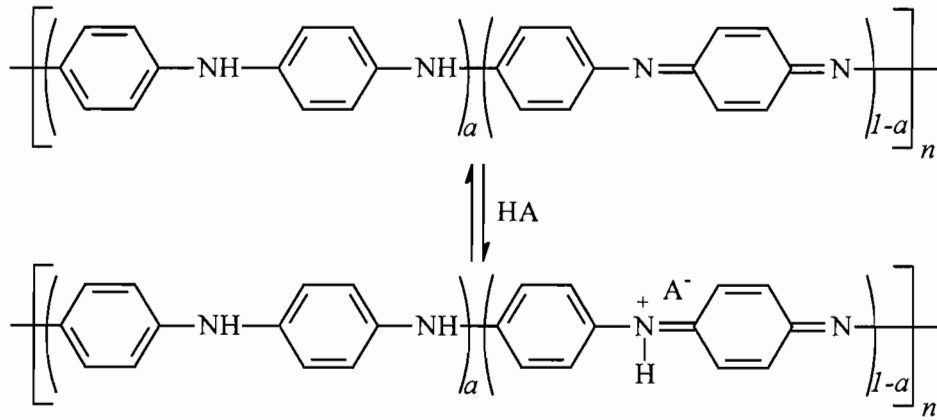


Fig. 6 - Sinteza polianilinei conductive prin doparea (protonarea emeraldinei)

(HA reprezintă HO-PEG12-acidpropionic)