



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00231**

(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;
• **IONESCU OCTAVIAN NARCIS,**
STR.GOLEȘTI, NR.15, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **VARSESCU**
DRAGOȘ-ALEXANDRU-CRISTIAN,
STR. AMETISTULUI NR. 19, SECTOR 6,
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) **STRAT SENZITIV PENTRU SENZOR DE UMIDITATE
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE 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 polianilinei conductive sub formă de nanofibre, utilizând ca dopanți HO-PEG12-COOH, poli (2-acrilamido-2-metil-acid 1-propansulfonic), după care polianilina dopată se dispersează în apă, se adaugă poli(1-vinilpirolidona-co-metacrilat de 2-dimetilaminoetil), sub agitare

mecanică timp de 4 h, soluția se supune electrofilării și se depune pe un substrat de polietilentereftalat, rezultând un strat senzitiv nanocompozit care se usucă la etuvă, la 80° C, timp de 30 min.

Revendicări: 18
Figuri: 7

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).



CERERE DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARC	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2018 00231
Data depozit	28-03-2018

Strat senzitiv pentru senzor de umiditate și procedeu de obținere a acestuia

Inventatori:

Bogdan-Cătălin Serban, Octavian Buiu, Octavian Ionescu, Cornel Cobianu, Dragoș Vârșescu, Roxana Marinescu, Nicolae 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, controlul gătitului pentru cuptoarele cu microunde, 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, prevenirea apariției punctului de rouă). Alte aplicații importante ale senzorilor de umiditate vizează industria chimică (uscătoare, purificarea gazelor, cuptoare), prelucrarea produselor alimentare, industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (aparate de respirat, incubatoare, sterilizatoare) meteorologie, climatologie, GIS (geographic information system) etc. [1, 2].

Alături de senzorii cu conductivitate termică precum și de cei de tip capacitiv, chemirezistorii reprezintă una dintre familiile de senzori dintre cele mai investigate pentru măsurarea umidității [3 - 4]. Polielectrolitiți [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 (Mac), difenilfosfat (DPPH) sau acizi tari precum acid camforsulfonic (CSA) 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 nanofibre de polianilină dopată cu acid calconcarboxilic. Doparea emeraldinei se realizează atât în soluție, cât și în fază solidă, la diverse temperaturi (80 °C, 100 °C, și 120 °C). Răspunsul senzorului de umiditate este rapid, valoarea curentului crescând proporțional și aproape sincron cu creșterea valorii umidității relative.

Cererea de brevet **US 20040099211 A1** cu titlul "Layered structure, sensor and method of producing and use of the same" (Tapio Makela, Salme Jussila, Mikko Pietila, Raimo Korhonen) se referă la un senzor cu o structura stratificată, cuprinzând cel puțin două straturi de material, structura stratificată menționată fiind formată dintr-un polimer conductor depus pe un material cu rol de substrat. Senzorul de umiditate revendicat în acest patent se bazează pe principiul potrivit



căruia substratul menționat are proprietatea de a cataliza o reacție de de - doping în polimerul conductiv atunci când structura stratificată este expusă unei schimbări a umidității.

Cererea de brevet **EP2009432 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 stratul senzitiv este format din polimeri conductivi precum polianiline, politiofen sau polipirol dopați cu acid 5 – formil – 2-furansulfonic (FFSA). Gradul de dopare variază între 0,1 și 5,0, preferabil între 0, 5 și 1,0. Polimerul poate conține și aditivi precum alcool polivinilic (PVA), polimetilmetacrilat (PMMA) sau polistiren. Grosimea stratului senzitiv poate varia între 10 nm - 5 μm, preferabil între 50 nm - 500 nm.

Polianilina dopată cu acid stirensulfonic (PSSA) precum și nanocompozitul acesteia cu alcool polivinilic (PVA) au fost utilizate ca straturi senzitive, la temperatura camerei, într-un senzor de umiditate. Mecanismul de detecție a umidității a fost investigat prin măsurarea spectrelor sale complexe de impedanță la diferite valori ale RH.

Polianilina conductivă a prezentat o sensibilitate ridicată (schimbarea impedanței cu trei ordine de mărime în intervalul 15 - 97% RH), dar un histerezis relativ mare (8% RH). Nanocompozitul PANI / PVA prezintă, însă, un histerezis de 2%. Mai mult, răspunsul este rapid și reversibil [9]. Un alt tip de senzor de umiditate utilizează ca strat senzitiv compozitul polianilină/ alcool polivinilic, utilizând un substrat de poliester și electrozi de platină [10]. Senzorul propus are o bună sensibilitate, reversibilitate și nu prezintă un histerezis măsurabil.

Pe de altă parte, poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) este un polimer hidrofil, cu bune proprietăți de formare de film, utilizat în produsele de îngrijire ale părului și pielii.

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- COOH, (Fig. 1), poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) (Fig. 2) precum și a



unor nanocompozite polianilină conductivă - poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil).

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obtinerea unor senzori chemirezistivi de umiditate, sunt nanocompozite constituite din poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil (Fig. 3) și nanofibre de polianiline dopate cu HO-PEG12-COOH și poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic).

Acestea prezintă următoarele avantaje:

- 1) HO-PEG12-COOH conține grupări carboxilice și poate protona atomii de azot iminici din structura emeraldinei, cu formarea polianilinelor conductive stabile.
- 2) Poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) conține grupări sulfonice și poate protona atomii de azot iminici din structura emeraldinei, cu formarea polianilinelor conductive stabile.
- 3) Datorită contraionului de dimensiune mare, polianilinele dopate cu HO-PEG12-COOH și poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) sunt mai puțin susceptibile fenomenului de dedopare.
- 4) HO-PEG12-COOH îmbunătățește proprietățile mecanice și procesabilitatea polianilinelor.
- 5) Poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) îmbunătățește proprietățile mecanice și procesabilitatea polianilinelor.
- 6) Poli(1-vinilpirolidona-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) este un polimer 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), Kapton, policarbonat (Lexan) 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. 4) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 5).

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-COOH - Poli(1-vinilpirolidona-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil)

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



Anilina (3,68 g, 0.04 moli) se dizolvă în 140 mL apă distilată. Se adaugă 25 mL soluție de acid clorhidric 37.5% peste soluția inițială. Amestecul de reacție se agită în baie de gheață timp de șapte ore. După adăugarea peroxidisulfatului 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 NH₄OH 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-COOH este utilizat pentru doparea emeraldinei, cu formarea anilinei conductive (Fig. 6).

C. 2 grame HO-PEG12-COOH se adaugă în 600 mL dimetilformamidă. Soluției nou formate i se adaugă 2g emeraldină sintetizată în etapa precedentă și se supune agitării cu agitator magnetic timp de 24 de ore.

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

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

Se dizolvă anilina (250 mmoli) în 700 mL soluție apoasă de HO-PEG12-COOH de concentrație 0,25M. Soluția obținută se răcește la 0 - 5°C, în baie de gheață. Persulfatul de amoniu (200 mmoli) se dizolvă în 400 mL soluție 0,25M de HO-PEG12-COOH. 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 - etanol 1:1, apoi se usucă în etuvă, la 70°C, timp de 4 ore.

E. 2,5 g de polianilină dopată cu HO-PEG12-COOH se adaugă în 400 mL apă, la care se adaugă 0,3 g poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), 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-PEG12-COOH și poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 80°C, timp de 30 minute.



Revendicări:

1. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive, **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este HO-PEG12-COOH și că sinteza are loc într-o etapă, polimerizarea *in situ* a anilinei având loc în prezența HO-PEG12-COOH.
2. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive, **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este HO-PEG12-COOH 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-COOH - poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO-PEG12-COOH, obținută conform revendicării 1, se dispersează în apă, la care se adaugă poli(1-vinilpirolidona-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) și se supune agitării magnetice timp de 4 ore.
4. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO-PEG12-COOH - poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO-PEG12-COOH, obținută conform revendicării 1, se dispersează în dimetilformamidă, la care se adaugă - poli(1-vinilpirolidona-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) și se supune agitării magnetice timp de 4 ore.
5. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu HO-PEG12-COOH - poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu HO-PEG12-COOH, obținută conform revendicării 2, se dispersează în apă, la care se adaugă poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) și se supune agitării magnetice timp de 4 ore.
6. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive, **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) și că sinteza are loc într-o etapă, polimerizarea *in situ* a anilinei având loc în prezența poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic).
7. Procedeu de preparare a unei noi polianiline conductive, **caracterizat prin aceea că** agentul dopant al emeraldinei este poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) și că sinteza are loc în două etape, etapa dopării având loc la temperatura camerei, în dimetilformamidă.
8. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic)-poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic), obținută conform revendicării 1, se dispersează în apă, la care se adaugă poli(1-vinilpirolidona-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) și se supune agitării magnetice timp de 4 ore.



9. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu poli(2-acrilamido-2-metil-acid 1-propansulfonic) - poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) , obținută conform revendicării 1, se dispersează în dimetilformamidă, la care se adaugă - poli(1-vinilpirolidona-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) și se supune agitării magnetice timp de 4 ore.

10. Procedeu de preparare a nanocompozitului polianilină dopată cu poli(2-acrilamido-2-metil-acid 1-propansulfonic) - poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil), **caracterizat prin aceea că** polianilina dopată cu poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic), obținută conform revendicării 2, se dispersează în apă, la care se adaugă poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil) și se supune agitării magnetice timp de 4 ore.

11. Nanocompozitele obținute în condițiile revendicărilor 3 - 5 **se caracterizează prin aceea că** au un conținut procentual masic de 85-90 % polianilină dopată cu HO-PEG12-COOH și 10-15 % conținut procentual masic de poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil).

12. Nanocompozitele obținute în condițiile revendicărilor 8 - 10 **se caracterizează prin aceea că** au un conținut procentual masic de 85-90 % polianilină dopată cu poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic) și 10-15 % conținut procentual masic de poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil).

13. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din sticlă, PET, Kapton, Lexan și poate avea o grosime între 50 microni și 5 milimetri.

14. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.

15. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.

16. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.

17. Depunerea nanocompozitelor obținute în condițiile revendicărilor 3 - 5 și 8 - 10 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin electrofilare, pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari sau interdigați.

18. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicării 17 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:

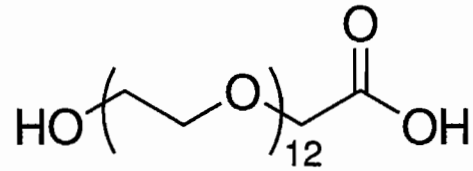


Fig. 1 - Formula structurală a HO-PEG12-COOH

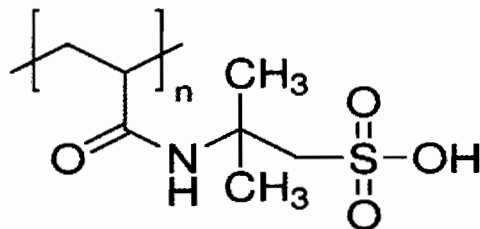


Fig. 2 - Formula structurală a poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic)

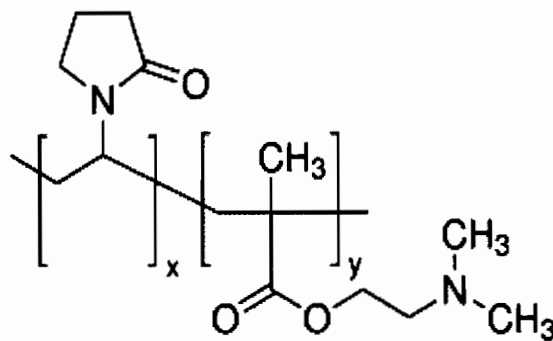


Fig. 3 - Formula structurală a poli(1-vinilpirolidonă-co- metacrilat de 2-dimetilaminoetil)

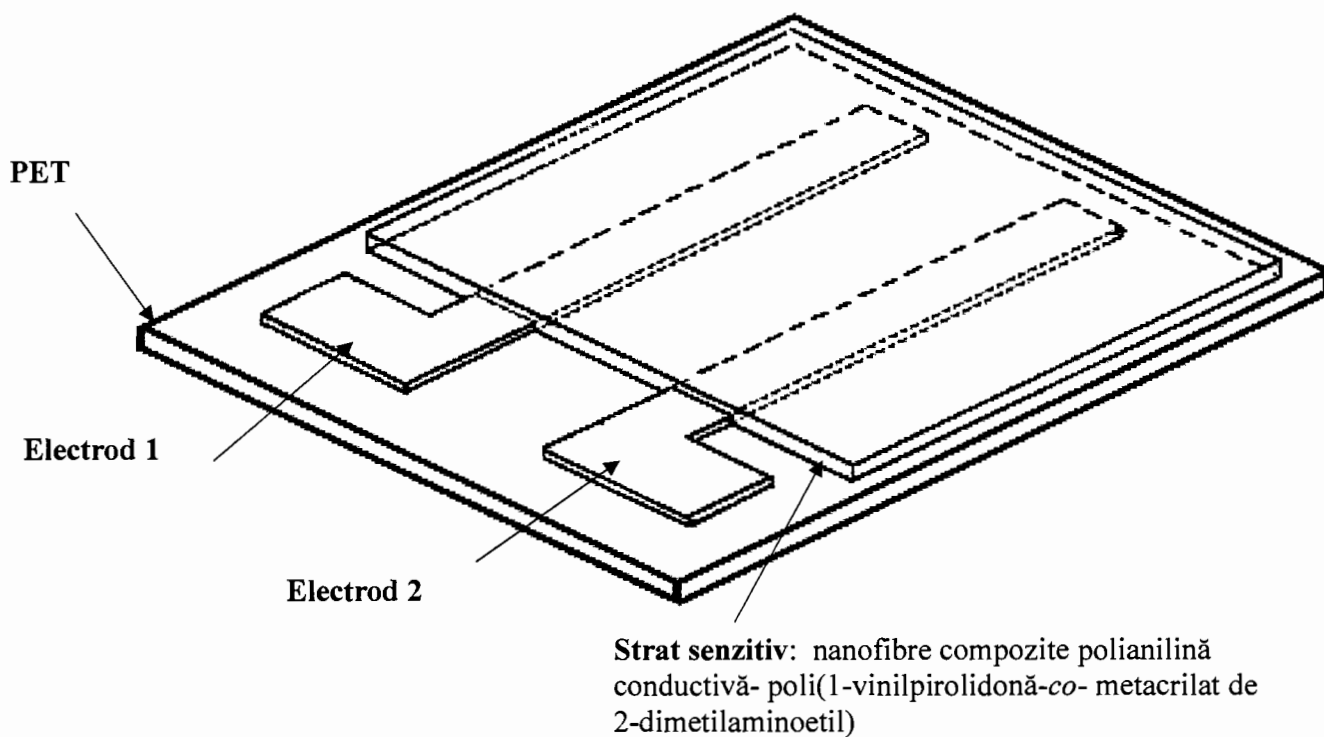


Fig. 4 - Structura senzorului cu electrozi liniari

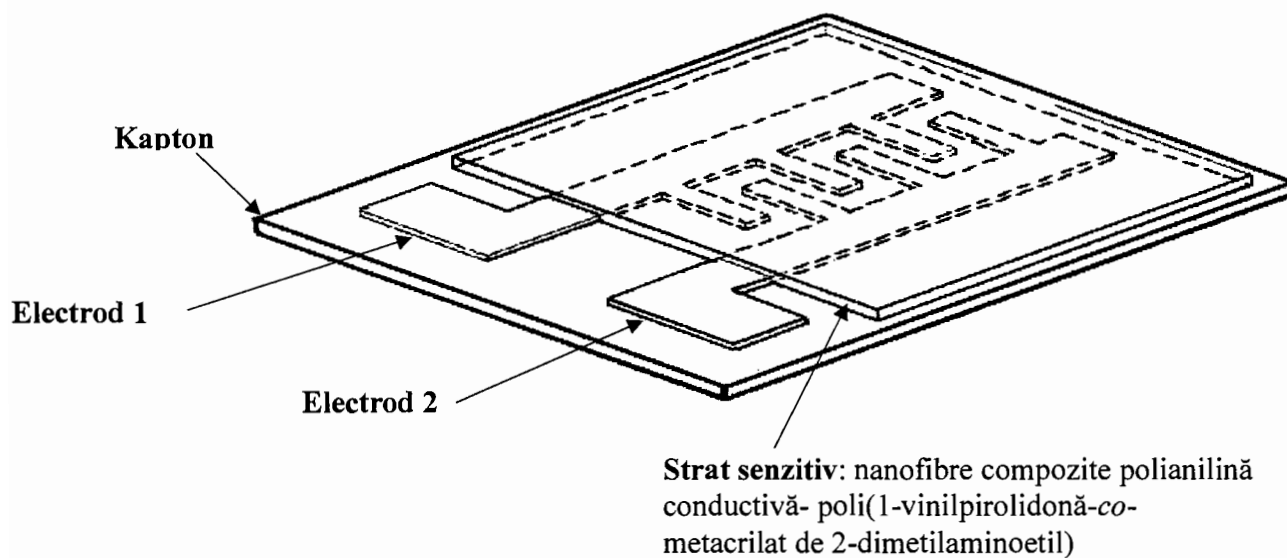


Fig. 5 - Structura senzorului cu electrozi interdigitați

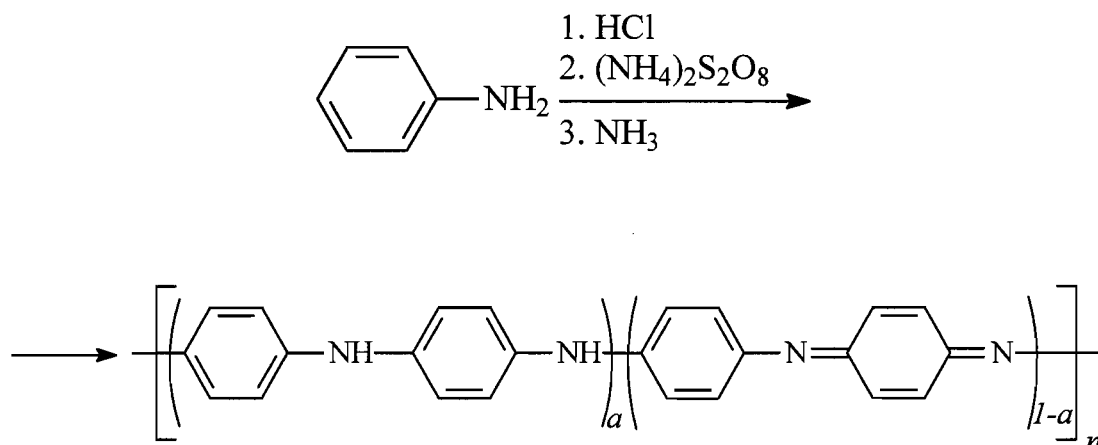


Fig. 6 - Sinteza emeraldinei

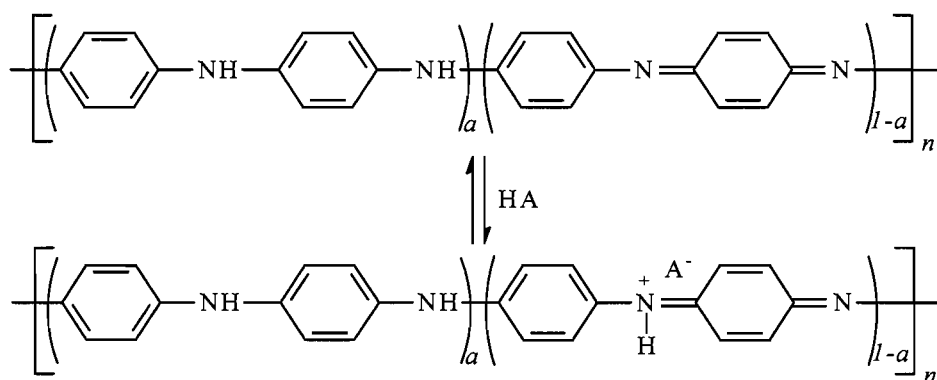


Fig. 7 - Sinteza polianilinei conductive prin doparea (protonarea) emeraldinei
 (HA reprezintă HO-PEG12-COOH sau poli(2-acrilamido-2-metil- acid 1-propansulfonic))