

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 01006

(22) Data de depozit: 29/11/2018

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. 6/2020

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

(72) Inventatori:
• ȘERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,
STR.LIVIU REBREANU, NR.32 A, 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;
• AVRAMESCU VIOREL MARIAN,
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• PACHIU IONELA CRISTINA,
B-DUL. IULIU MANIU, NR.52-72, BL.3,
SC.C, AP.112, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• IONESCU OCTAVIAN NARCIS,
STR.GOLEȘTI, NR.15, PLOIEȘTI, PH, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR CHEMIREZISTIV DE UMIDITATE PE BAZĂ
DE MATRICE COMPOZITE CONȚINÂND NANOHORNURI
CARBONICE HIDROFILE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor de umiditate pe bază de nanohornuri carbonice hidrofile utilizat pentru controlul umidității aerului în spațiile închise din industria textilă și a hârtiei, în domeniul medical și farmaceutic, în industria prelucrării lemnului, în agricultură, meteorologie și altele asemenea. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un substrat dielectric din Lexan cu grosimea cuprinsă între 40 μm și 4 mm pe care sunt construiți electrozii prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare, electrozii putând fi construiți din același material, cum ar fi aluminiul, cromul, cuprul sau aurul, sau din materiale diferite, având o formă liniară sau o configurație interdigitată, urmând ca, peste substratul de Lexan cu electrozi, să se depună, din soluție apoasă prin metodele spin coating sau drop casting, o compoziție binară formată din agaroză și nanohornuri carbonice hidrofile, procentul masic al acestora în stratul sensibil variind între 0,1...1%.

Revendicări: 25
Figuri: 5

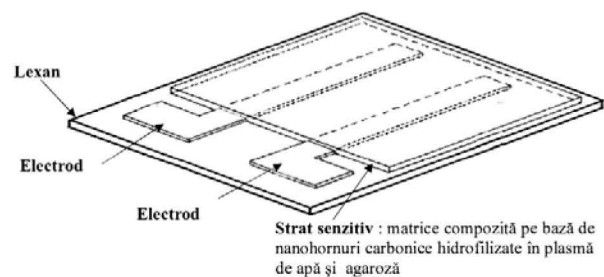


Fig. 4

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).



//

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2018 01006
Data depozit	29-11-2018

Senzor de umiditate pe baza de nanotuburi carbonice hidrofile

Descriere

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces important, adesea critic, 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, incinte de sterilizare), industria farmaceutică (controlul calității și depozitarea medicamentelor), industria prelucrării lemnului, transport (alimente, medicamente), agricultura (silozuri, controlul umidității solului), meteorologie, etc. [1-3]. Astfel, piața senzorilor de umiditate este în expansiune, fabricarea și comercializarea senzorilor de umiditate devenind o prioritate în ultimele decade.

Alături de oxizi metalici semiconductori (SnO_2 , ZnO , etc.) materiale ceramice (Al_2O_3), polimeri, (poli(3,4-etilendioxitiofen, poli(3,4-etilendioxitiofen – polistiren sulfonat), perovskiti (BaTiO_3) electroliti (LiCl), materialele nanocarbonice sunt utilizate în mod intensiv ca elemente de sensing în designul senzorilor de umiditate [4].

Brevetul de invenție **US9976975B2** cu titlul “Method of making thin film humidity sensors” (Abdullah Mohamed Asiri, Muhammad Tariq Saeed Chani, Sher Bahadar Khan) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate utilizând ca strat senzitiv un compus de tipul ftalocianină, de nichel- fulerena (NiPc-C60). Substratul folosit este constituit din sticlă, electrozii fiind din aluminiu.

Stratul senzitiv (obținut din amestecarea în cantități echimolare a NiPc și fulerenă) se amestecă folosind mortar și pistil, iar amestecul este presat sub formă de peletă utilizând o presă hidraulică.

Peleta obținută se plasează într-o nacelă de molibden a evaporatorului termic de vid, realizându-se filme cu grosimi care variază între 50 și 200 nm. În timpul depunerii, vidul este menținut la $1,6 \times 10^{-5}$ mbar și viteza de depunere este 0,1-0,2 nm / sec, în timp ce substraturile sunt menținute la temperatura camerei. Rezistența senzorului descrește considerabil și este proporțională cu creșterea valorii umidității. Senzorul prezintă un histerezis neglijabil.

Cererea de brevet de invenție **CN102253091A** cu titlul “Capacitive relative humidity sensor based on graphene oxide” (尹奎波 毕恒昌 秦明 赵成龙 黄庆安) se referă la un senzor capacitiv de umiditate utilizând ca strat senzitiv oxidul de grafenă. Senzorul brevetat prezintă sensibilitate ridicată, viteză de răspuns rapid și histerezis scăzut.

Brevetul de invenție **US8479560B2** cu titlul “Differential resonant sensor apparatus and method for detecting relative humidity” (Cornel Cobianu, Bogdan Serban, Mihai N. Mihailă) se referă la un senzor rezonant diferențial pentru măsurarea umidității relative. Senzorul brevetat include un strat sensibil hidrofil constituit din nanotuburi de carbon sulfonate precum și un strat de referință hidrofoab (nanotuburi de carbon) ce posedă proprietăți vâsco-elastice similare cu



stratul senzitiv hidrofil, fără a manifesta, însă, proprietăți de absorbție a apei. Un circuit electronic de citire diferențială este interconectat cu fiecare fascicul rezonant pentru prelucrarea semnalului. Umiditatea absorbită în raport cu fasciculul rezonant de detectare modifică frecvența de rezonanță mecanică, care poate fi identificată și corelată cu o modificare a frecvenței de rezonanță electrică a circuitului electronic asociat.

Nanohornurile carbonice (**Fig. 1**) sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [5]. Ele se pot sintetiza prin ablația laser a grafitului. Merita menționat faptul că, în comparație cu obținerea nanotuburilor de carbon, această sinteză nu necesită un catalizator metallic. Nanohornurile carbonice oxidate au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, au o suprafață specifică mare (1300-1400 m²/g) [6].

Agaroza (**Fig. 2**) polizaharidă extrasă din anumite alge roșii, este constituită din unități alternante de D-galactoză și 3,6-anhidro-L-galactoză alternante [7].

Mathew *et al* au realizat un senzor miniaturizat de umiditate relativă (RH), bazat pe un interferometru cu fibră de cristal fonic, utilizând agaroza drept strat senzitiv. Senzorul prezintă o sensibilitate ridicată la variațiile RH, cu o schimbare a puterii reflectate de aproximativ 12 dB pentru o schimbare de umiditate de 84% RH [8].

Carboximetilceluloza (de obicei utilizată sub formă de sare de sodiu) (**Fig. 3**) este un biopolimer care se sintetizează din celuloză alcalină și acid monocloracetic. Datorită proprietăților sale atractive (biodegradabilitatea, biocompatibilitatea, proprietatea de a forma filme, etc.) carboximetilceluloza are multiple utilizări în industria alimentară (aditiv alimentar codificat ca E 466), medicină, industria farmaceutică, etc. [9].

Recent, Kotresh *et al* au utilizat o matrice nanocompozită polianilină – carboximetilceluloză pentru proiectarea unui senzor de umiditate relativă. Răspunsul compozitului la umiditate a fost testat la o frecvență selectată de 100 Hz, utilizând filme din materialele respective depuse pe un substrat de sticlă. Schimbarea umidității relative (RH) de la 25 la 75% a condus la schimbarea impedanței sale cu aproximativ trei ordine de mărime. Histerezisul maxim de umiditate al compozitului a fost de aproximativ 5% la 65% RH [10].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi sensibile la variația valorii umidității relative. Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemorezistivi de umiditate relativă, sunt nanocompozite constituite din *nanohornuri carbonice hidrofili / polimer hidrofil*.

Polimerii hidrofili selectați sunt agaroza (**Fig. 2**) și carboximetilceluloza sodică (**Fig. 3**).



Sinteza nanohornurilor carbonice hidrofile se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul în plasma de apă, respectiv tratamentul în plasmă de oxigen. Ambele tratamente în plasmă asigură hidrofilizarea nanohornurilor carbonice prin grefarea de grupări de tip carboxil, carbonil, hidroxil și epoxi. În plus, gradul optim de hidrofilizare al nanohornurilor carbonice, în vederea minimizării histerezisului și a obținerii unei sensibilități adecvate poate fi controlat prin schimbarea puterii plasmă precum și a timpului de expunere.

Utilizarea sincronă a nanohornurilor carbonice oxidate alături de polimeri hidrofilii de tip agaroză sau carboximetilceluloză, depuse prin metodele "spin coating" sau "drop casting" pe un substrat dielectric, conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice hidrofile conferă un raport mare suprafață specifică / volum precum și o afinitate considerabilă pentru moleculele de apă ;
- răspunsul rapid al sensorului ca urmare a modificării rezistenței filmului compozit odată cu modificarea valorii umidității relative;
- răspunsul sensorului chemirezistiv de umiditate la temperatura camerei.

Substratul dielectric este din Lexan și poate avea o grosime între 40 microni și 4 milimetri. Electrozii se pot depune 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 sensitive la umiditate relativă precum și pentru obținerea senzorilor chemirezistivi de umiditate relativă.

Exemplul 1

A. Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt, în primul caz, agaroză și nanohornurile carbonice hidrofilizate în plasmă de apă.

Soluția de agaroză în apă se prepară prin dizolvarea a 0,5 g polimer în 100 ml apă deionizată, sub agitare magnetică (2 h, la temperatura de 95°C). Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 0,01 g nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 2 ore, la temperatura de 95°C.



B. Soluția obținută se depune prin metoda picaturii (drop casting) utilizând un substrat de Lexan cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).

C. Stratul senzitiv obținut din agaroză și nanohornuri carbonice hidrofilizate în plasmă de apă, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 80°C, timp de 60 minute.

Exemplul 2

A. Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt carboximetilceluloza sodică și nanohornurile carbonice hidrofilizate în plasmă de oxigen.

Soluția de carboximetilceluloză sodică în apă se prepară prin dizolvarea a 1 g polimer în 100 ml apă deionizată, sub agitare magnetică (1 h, la temperatura de 90°C). Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 0,01 g nanohornuri carbonice hidrofilizate în plasmă de oxigen și se continuă agitarea magnetică timp de 3 ore, la temperatura de 90°C.

B. Soluția obținută se depune, utilizând metoda picaturii (drop casting), pe un substrat de Lexan cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).

C. Stratul senzitiv obținut din alcool polivinilic și nanohornuri carbonice oxidate, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 80°C, timp de 60 minute.



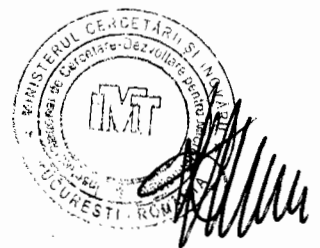
Referințe bibliografice

1. Rittersma, Z. M. (2002). Recent achievements in miniaturized humidity sensors—a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A: Physical*, 96(2-3), 196-210.
2. Chen, Z., Lu, C. (2005). Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor letters*, 3(4), 274-295.
3. Lee, C. Y., Lee, G. B. Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 2005, 3(1-1), 1 – 15.
4. Farahani, H., Wagiran, R., & Hamidon, M. (2014). Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors*, 14(5), 7881-7939.
5. S. Iijima *et al.* Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chemical Physics Letters*, 309 3-4, 165-170, (1999).
6. S.Zhu and G. Xu. Single-walled carbon nanohorns and their applications. *Nanoscale*, 2 (12), 2538-2549, (2010).
7. Porath, J., Axén, R., & Ernback, S. (1967). Chemical coupling of proteins to agarose. *Nature*, 215(5109), 1491.
8. Mathew, J., Semenova, Y., & Farrell, G. (2012). Relative humidity sensor based on an agarose-infiltrated photonic crystal fiber interferometer. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 18(5), 1553-1559.
9. Dumond, P., Franck, P., Morisset, M., Sainte Laudy, J., Kanny, G., & Moneret-Vautrin, D. A. (2009). Pre-lethal anaphylaxis to carboxymethylcellulose confirmed by identification of specific IgE—review of the literature. *European annals of allergy and clinical immunology*, 41(6), 171.
10. Kotresh, S., Ravikiran, Y. T., Prakash, H. R., Ramana, C. V., Vijayakumari, S. C., & Thomas, S. (2016). Humidity sensing performance of spin coated polyaniline-carboxymethyl cellulose composite at room temperature. *Cellulose*, 23(5), 3177-3186



Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *agaroză / nanohornuri carbonice hidrofile* **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice hidrofile se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple în plasmă de apă și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0, 1 și 1%.
2. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *agaroză / nanohornuri carbonice hidrofile* **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice hidrofile se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple în plasmă de oxigen și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0, 1 și 1%.
3. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *carboximetilceluloză sodică / nanohornuri carbonice hidrofile* **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice hidrofile se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple în plasmă de apă și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0, 1 și 1%.
4. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *carboximetilceluloză sodică / nanohornuri carbonice hidrofile* **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice hidrofile se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple în plasmă de oxigen și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0, 1 și 1%.
5. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Lexan și poate avea o grosime între 40 micrometri și 4 milimetri.
6. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică, sau evaporare.
7. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
8. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.



9. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.

10. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați.

11. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.

12. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați

13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.

14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați.

15. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.

16. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați.

17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție apoasă și se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.



18. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați.

19. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.

20. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați.

21. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.

22. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați.

23. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi liniari.

24. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Lexan cu electrozi interdigitați.

25. Utilizarea senzorilor chemorezistivi obținuți în condițiile revendicării 9 - 24 la monitorizarea umidității 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.



4

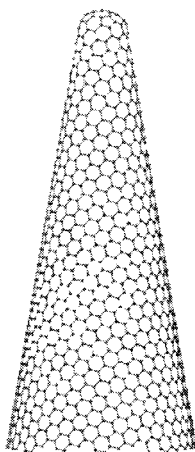


Fig. 1

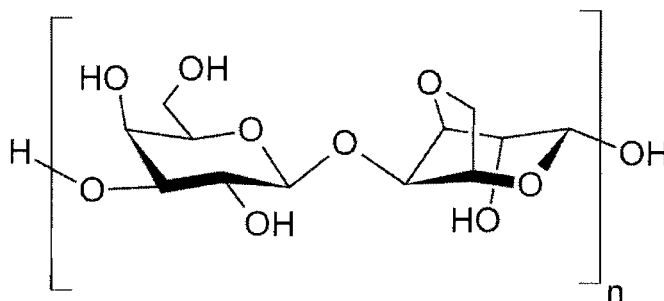


Fig. 2

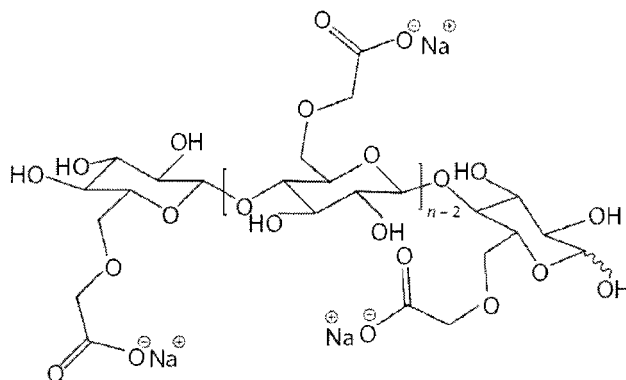
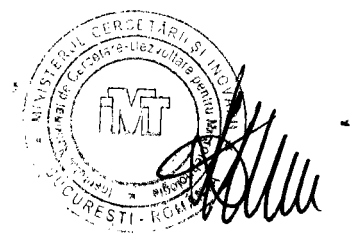


Fig. 3



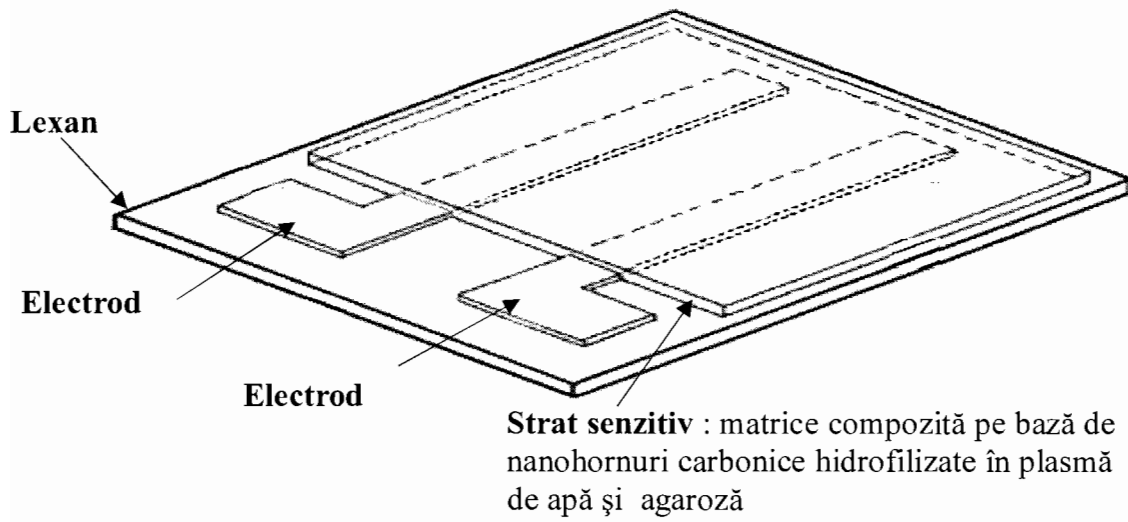


Fig. 4

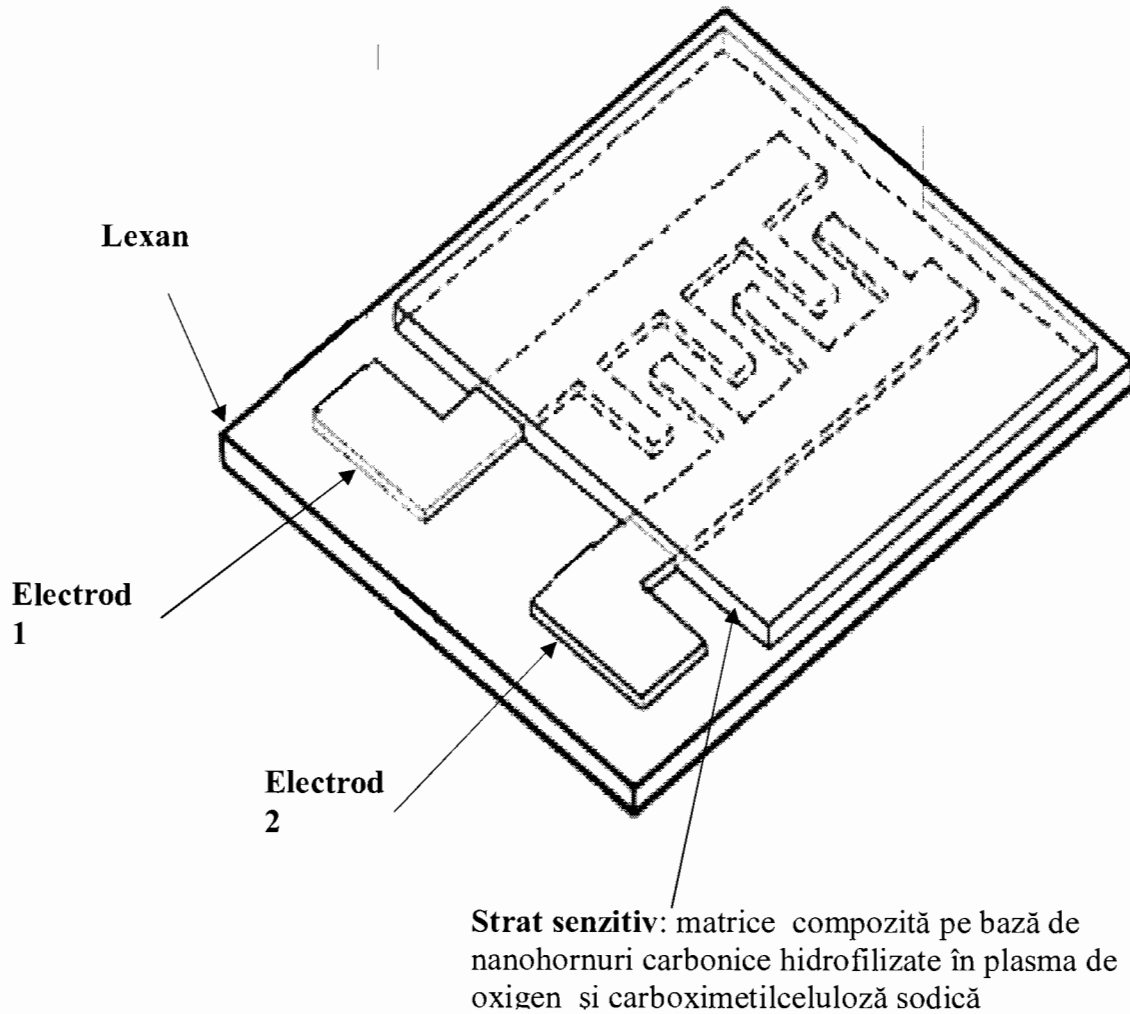


Fig. 5