



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 01005**

(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;**
• **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;**
• **AVRAMESCU VIOREL MARIAN,
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
ET.6, AP.28, SECTOR 3, 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;**
• **PACHIU IONELA CRISTINA,
B-DUL. IULIU MANIU, NR.52-72, BL.3,
SC.C, AP.112, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **SENZOR CHEMIREZISTIV DE UMIDITATE PE BAZĂ
DE COMPOZITE NANOCARBONICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor de umiditate pe bază de compozite nanocarbonice. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de preparare a unei soluții de polivinilpirolidonă sau alcool polivinilic în apă, sub agitare magnetică, timp de 1 h la temperatura de 50°C, adăugarea de nanohornuri carbonice oxidate, sub agitare timp de 2 h la

temperatura de 70°C, electrofilarea soluției, rezultând nanofibre compozite care se depun pe un substrat dielectric cu electrozi liniari sau interdigitați.

Revendicări: 19
Figuri: 6



39

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRC
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 01005
Data depozit 29-11-2018

Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de compozite nanocarbonice

Descriere

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 (centre de transfuzie, incinte de sterilizare, sterilizatoare), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor, spații de depozitare a medicamentelor, farmacii), agricultura (silozuri, controlul umidității solului), industria chimică (uscătoare, cuptoare), industria electronică (camere albe), industria alimentară (spații de producție și stocare a alimentelor), transport (alimente, medicamente), etc. [1 - 3]. Astfel, datorită multitudinii de aplicații, se estimează că piața senzorilor de umiditate va ajunge până în anul 2023 la un nivel global de aproximativ 1,88 miliarde USD [4].

Un senzor de umiditate optim ar trebui să prezinte o sensibilitate pronunțată, timp de răspuns rapid, pret de cost scăzut, histerezis mic, fiabilitate și să poată opera într-un interval larg de valori ale temperaturii și umidității. În ultimele decade s-au elaborat o multitudine de tehnici de măsurare a umidității relative, cei mai utilizați senzori fiind cei de tip capacitiv [5, 6] și rezistiv [7 - 9]. Alte tipuri de senzori de umiditate funcționează având la bază alte principii de detecție precum: cel gravimetric [10 - 12], optic [13], piezorezistiv [14], magnetoelastic [15].

Alături de oxizi metalici semiconductori, materiale ceramice, polimeri, etc., materialele nanocarbonice sunt utilizate în mod intensiv ca elemente de sensing în designul senzorilor de umiditate [3].

Nanotuburile de carbon cu pereți unici, funcționalizate cu grupări de tip carboxil au fost utilizate de Han *et al* [16] ca strat senzitiv într-un senzor de umiditate, celuloza asigurând rolul de suport. Schimbarea conductivității rețelei de nanotuburi de carbon este proporțională cu nivelul de umiditate analizat. Răspunsul senzorului este liniar până la o umiditate relativă de 75%, cu o repetabilitate bună și un histerezis scăzut.

Proprietățile excepționale ale oxidului de grafenă – cum ar fi natura sa bidimensională, precum și superpermeabilitatea acestuia la apă - fac din acest material un strat senzitiv excelent pentru un



senzor de umiditate. Utilizând oxidul de grafenă pentru monitorizarea nivelului de umiditate, Borini *et al* [17] au obținut un timp de răspuns de 30 ms.

Cererea de brevet **US20050081625A1** cu titlul "Humidity sensor element, device and method for manufacturing thereof" (Hui Chen, Ren Wu, Yi Sun, Pi Su) se referă la un senzor de umiditate care are un strat senzitiv pe bază de matrice nanocompozite nanotuburi de carbon-polimer perfluorat cu grupări funcționale acide în raport de greutate de 0,01 - 20. Stratul senzitiv utilizat poate detecta chiar și o cantitate infime de umiditate, cu o limită minimă de detectare de 15,76 ppmv.

Brevetul de invenție **US9178129B2** cu titlul "Graphene-based films in sensor applications" (Woo Young Lee, Linh Tung Le, De Kong) se referă la un senzor de umiditate având ca strat senzitiv un film de grafenă. Rezistența electrică a filmului de grafenă crește proporțional, ca răspuns la creșterea umidității mediului.

Nanohornurile carbonice (**Fig. 1**) sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [18]. În pofida unor similitudini structurale cu nanotuburile carbonice, există, totuși, o diferență semnificativă între nanotuburi și nanohornurile carbonice datorită faptului că acestea din urmă au vârfuri în formă de conuri lungi, cu unghiurile conului de aproximativ 20° și diametre mari ale tubului de 2 - 5 nm [19].

Sinteza nanohornurilor de carbon se realizează prin ablația laser a grafitului și nu necesită un catalizator metalic. Prin această procedură pot fi produse cantități semnificative de nanohornuri de carbon cu un singur perete („Single Wall Carbon Nanohorns” – SWCNHs), respectiv aproximativ 1 kg / zi. Nanohornurile carbonice pot fi oxidate în aer [20], prin tratare cu acizi [21] sau apă oxigenată [22], obținându-se nanohornuri carbonice cu grupări carboxilice (**Fig. 2**).

Aceste materiale au un caracter hidrofil și sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, etc.

Nanohornurile de carbon și-au dovedit utilitatea în detectia gazelor. Sano *et al* [23] au dezvoltat senzori chemirezistivi de gaz pentru detecția amoniacului și a ozonului, la temperatura camerei, utilizând nanohornuri de carbon cu un singur perete (SWCNHs) ca strat senzitiv. S-a demonstrat



că rezistența electrică a filmului SWCNH scade cu adsorbția de O_3 , în timp ce adsorbția NH_3 mărește rezistența stratului sensibil.

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 oxidate / polimer hidrofил*.

Polimerii hidrofilii selectați sunt PVP (polivinilpirolidona, **Fig. 3**) și PVA (alcool polivinilic, **Fig. 4**).

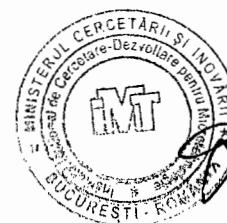
Sinteza nanohornurilor oxidate se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul cu acid azotic și respectiv oxidarea cu apă oxigenată la $100^{\circ}C$.

Utilizarea sincronă a nanohornurilor carbonice oxidate alături de polimeri hidrofilii de tip PVP sau PVA, depuse prin metodele spin coating, drop casting sau electrospinning (electrofilare) pe un substrat dielectric, conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului sensibil;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum;
- răspunsul rapid al sensorului la variații ale valorilor umidității relative;
- detectia la temperatura camerei.

Substratul dielectric este din sticlă, PET sau Kapton și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 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. 5**) sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig. 6**).

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



Exemplul 1

A. Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt, în primul caz, polivinilpirolidona (M

= 1.300.000 Da) și nanohornurile carbonice oxidate.

Soluția de polivinilpirolidonă în apă se prepară prin dizolvarea a 2 g polimer în 100 ml apă deionizată, sub agitare magnetică (timp de o ora, la temperatura de 50°C). Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 0,02 g nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 2 ore, la temperatura de 70°C.

B. Soluția obținută se supune electrofilării, utilizând drept colectori substratul de PET cu electrozi liniari sau cel cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).

C. Stratul senzitiv obținut din nanofibre de PVP și nanohornuri carbonice oxidate, depus pe substrat, se usucă în etuvă, la 70°C, timp de 40 minute.

Exemplul 2

A. Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt alcoolul polivinilic (M = 10.000 Da) și nanohornurile carbonice oxidate.

Soluția de alcool polivinilic în apă se prepară prin dizolvarea a 1 g polimer în 100 ml apă deionizată, sub agitare magnetică (1 h, la temperatura de 70°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 70°C.

B. Soluția obținută se depune, utilizând metoda drop casting, pe un substrat de Kapton cu electrozi liniari sau pe cel 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 70°C, timp de 60 minute.



REVENDICARI

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *PVP / nanohornuri carbonice oxidate* **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic la 100°C și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0,1 și 1%.
2. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *PVA / nanohornuri carbonice oxidate* **caracterizat prin aceea că** nanohornurile carbonice oxidate se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic la 100°C și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0,1 și 1%.
3. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Kapton®, sticla, PET și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
4. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică, sau evaporare.
5. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
6. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
7. 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 Kapton®, sticlă, sau PET - cu electrozi liniari.
8. 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 Kapton®, sticlă, sau PET - cu electrozi interdigați.



9. 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 Kapton®, sticlă, sau PET - 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 "drop - casting" pe substratul de Kapton®, sticlă, sau PET - 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 electrofilarii pe substratul de Kapton®, sticlă, sau PET - 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 electrofilarii pe substratul de Kapton®, sticlă, PET 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 Kapton®, sticlă, sau PET - 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 Kapton®, sticla, sau PET - 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 Kapton®, sticla, sau PET - cu electrozi liniari.

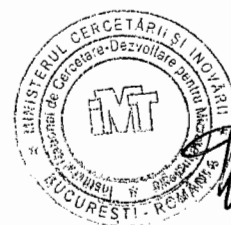
16. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting" pe substratul de Kapton®, sticla, sau PET - cu electrozi interdigitați.

17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda electrofilarii pe substratul de Kapton®, sticlă, sau PET - cu electrozi liniari.



18. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și se **caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda electrofilării pe substratul de Kapton®, sticlă, sau PET - cu electrozi interdigitați.

19. Utilizarea senzorilor chemorezistivi obținuți în condițiile revendicarilor 7 - 18 la monitorizarea umidității se **caracterizează prin aceea că** se aplică o tensiune între doi electrozi și se măsoară curentul electric care traversează stratul sensibil la diverse valori ale umidității.



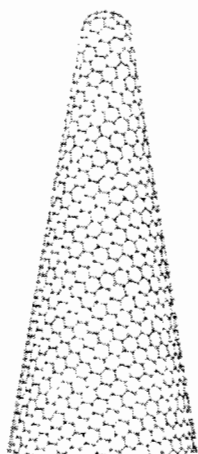


Fig. 1

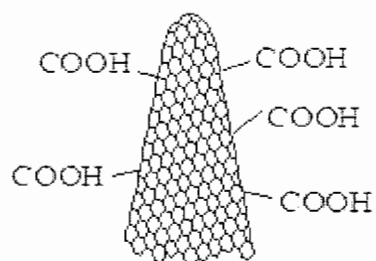


Fig. 2

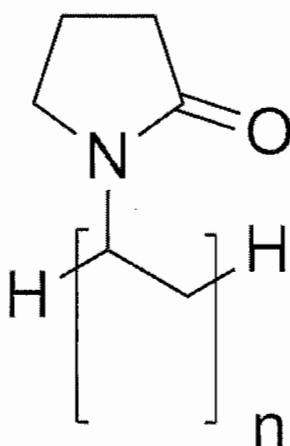


Fig. 3



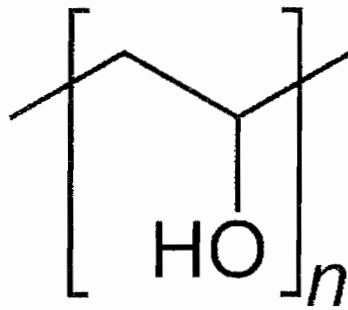
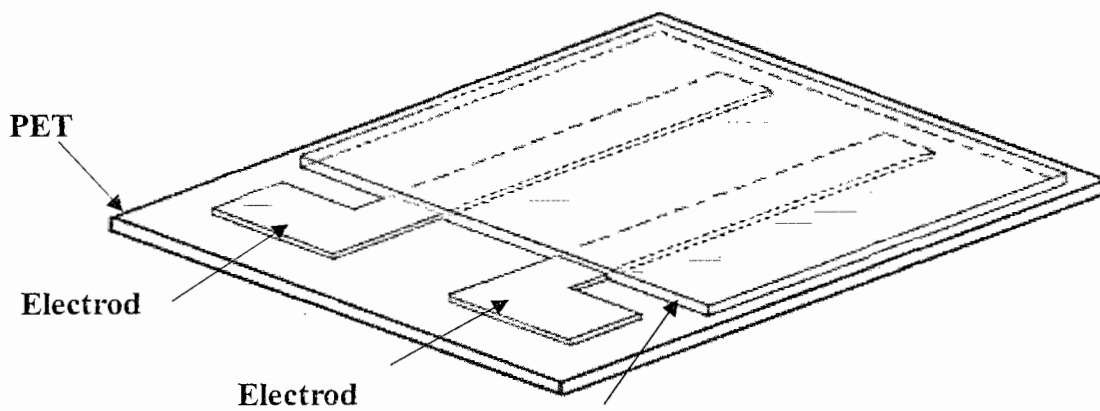


Fig. 4



Strat senzitiv : nanofibre compozite pe bază de nanohornuri carbonice oxidate si PVP

Fig. 5



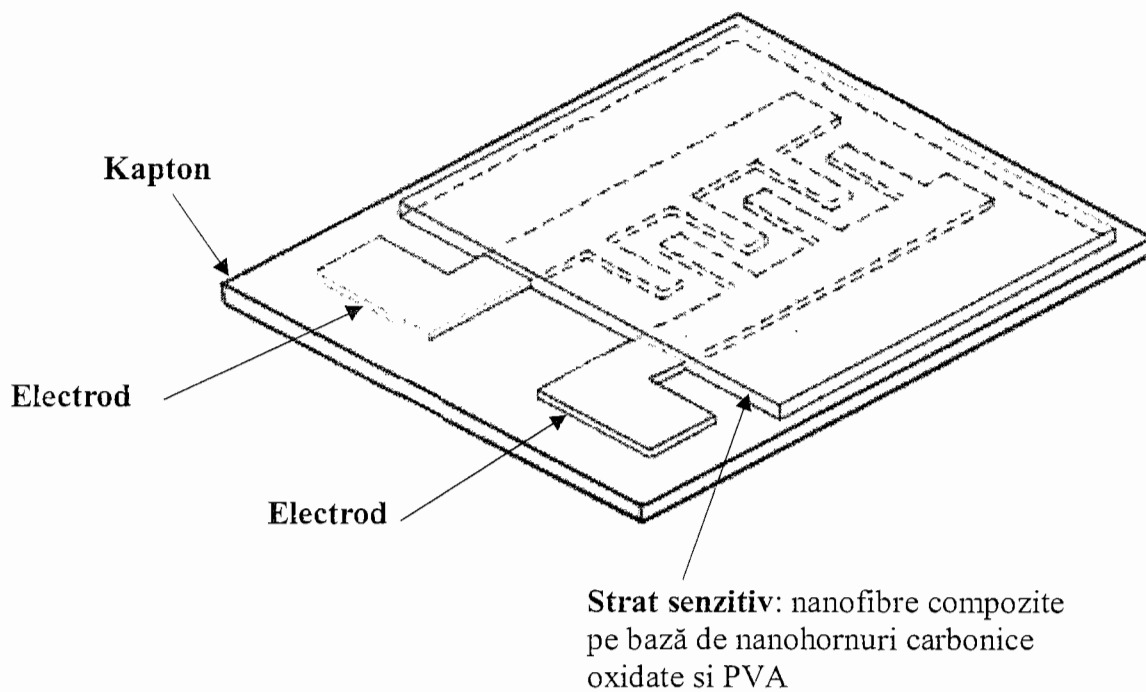


Fig. 6

