



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00170**

(22) Data de depozit: **18/03/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2020 BOPI nr. **10/2020**

(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;**
• **MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **STRAT SENZITIV PENTRU SENZOR DE UMIDITATE
CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui strat senzitiv utilizat în senzori de tip SAW pentru monitorizarea umidității relative. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: sinteza materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă (CNO) sau nanohornuri carbonice oxidate prin tratament în plasmă de apă sau oxigen, prepararea unei soluții formată din dioxid de siliciu și 0,5...15% masic nanohornuri

carbonice oxidate și depunerea soluției pe un substrat de cuarț prin metoda spin coating, rezultând un film care se supune unui tratament termic la temperatura de 400°C timp de 30 min.

Revendicări: 10
Figuri: 1



Strat senzitiv pentru senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață

Descriere

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces important în diverse sectoare de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise, camere de climatizare, industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (incubatoare, incinte de sterilizare, monitorizarea funcției pulmonare), industria farmaceutică (sinteza, controlul calității și depozitarea medicamentelor), industria aerospațială, industria alimentară, agricultură (controlul umidității solului), meteorologie (radiosonde, baloane meteorologice), etc. [1 - 4]. Astfel, datorită multitudinii de aplicații, piața senzorilor de umiditate a cunoscut în ultimele decade o dezvoltare remarcabilă [5].

Alături de senzorii de tip capacitiv și rezistiv [6, 7], senzorii gravimetrice cu unde acustice de suprafață ("surface acoustic wave" - SAW) reprezintă una dintre familiile de senzori cele mai utilizate pentru măsurarea umidității [8]. Acești senzori prezintă multiple avantaje precum sensibilitate ridicată, stabilitate în timp, reproductibilitate bună, dimensiuni reduse, fiabilitate foarte bună și nu în ultimul rând un cost de producție rezonabil.

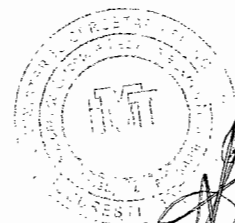
Polimeri sau matrice polimerice precum polianilină [9], acetatul de celuloză [10], alcoolul polivinilic [11, 12], polivinilpirolidonă [13], Nafion [14], polifenilacetilena [15], polianilină - poli(vinilbutiral) [16] au fost utilizate ca straturi sensibile în designul senzorilor de umiditate de tip SAW.

De asemenea, materiale de tip oxidic precum ZnO [17], SiO₂[18], CeO₂-polivinilpirolidonă [19], TiO₂ - LiCl [20] au fost testate cu succes ca straturi senzitive pentru detecția umidității utilizând senzori de tip gravimetric.

Nu în ultimul rând materialele nanocarbonice de tip oxid de grafenă [21, 22], grafenă [23,24] nanotuburi de carbon multistrat- Nafion [25] au suscit interesul ca materiale sensibile în detecția umidității.

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 hidrofob (nanotuburi de carbon) ce posedă proprietăți vâsco-elastice cvasisimilare cu stratul senzitiv hidrofil, fără a manifesta, însă, proprietăți hidrofile. Un circuit electronic de citire diferențială este interconectat cu fiecare fascicul rezonant pentru prelucrarea semnalului.

Brevetul de invenție **US7461539B2** cu titlul "Quartz crystal microbalance humidity sensor" (Ehud Galun, Galit Zilberman, Vladimir Tsionsky, Eliezer Gileadi) se referă la un senzor gravimetric de umiditate utilizând tehnologia microbalanței cu cristal de cuarț (QCM).



Sistemul brevetat măsoară umiditatea prin monitorizarea modificării frecvenței vibrațiilor cristalului de cuarț acoperit cu un strat senzitiv care este expus alternativ la gaz umed și uscat. Stratul senzitiv utilizat pentru monitorizarea umidității este constituit din $MnCl_2$.

Brevetul de invenție **CN101893604B** cu titlul "Method for manufacturing surface acoustic wave humidity-dependent sensor" (郭希山陈大竞陈裕泉雷声) se referă la un senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață. Substratul piezoelectric poate fi realizat din materiale precum cuarț, $LiNbO_3$ sau $LiTbO_3$. Stratul senzitiv este constituit dintr-un prepolimer de tip polielectrolit.

Senzorul de umiditate manufacturat conform metodei brevetată în patent prezintă avantaje precum sensibilitate ridicată, gamă largă de detecție, repetabilitate ridicată.

Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [26, 27]. Ele se pot sintetiza prin ablația laser a grafitului și merită menționat faptul că, în comparație cu obținerea nanotuburilor de carbon, această sinteză nu necesită un catalizator metalic. Nanohornurile carbonice oxidate au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic și au o suprafață specifică mare ($1300-1400 \text{ m}^2/\text{g}$) [28, 29].

Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onion" - CNOs) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte, în 1992, prin iradierea cu electroni a funinginei [30]. Din punct de vedere structural, CNOs aparțin familiei fullerinelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică.

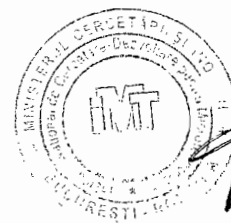
Datorită proprietăților fizico-chimice deosebite (excelentă conductivitate electrică, posibilități multiple de funcționalizare de tip covalent și non-covalent, mezoporozitate mare, suprafață specifică ridicată), CNOs se utilizează intensiv în electronică (supercapacitoare) [31], cataliză [32], conversie și stocare de energie [33].

În pofida aplicațiilor vaste, atât nanohornurile carbonice cât și materialele nanocarbonice de tip ceapă, au fost relativ puțin studiate ca straturi sensitive în designul senzorilor de gaze [34 - 36].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația valorii umidității relative.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori de umiditate, sunt nanocompozite de tip *SiO₂/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* și *SiO₂/materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) tip ceapă (carbon nano-onions)*.

Sinteza nanohornurilor carbonice hidrofile precum și a *materialelor nanocarbonice conductive*, hidrofile de tip ceapă (carbon nano-onions) se realizează prin trei metode diferite, utilizând tratamentul în plasmă de apă, tratamentul în plasmă de oxigen, respectiv oxidarea cu HNO_3 . Cele două tratamente în plasmă asigură hidrofilizarea structurilor nanocarbonice prin grefarea de grupări de tip carboxil, carbonil, hidroxil și epoxi. În plus, gradul optim de



hidrofilizare al materialelor nanocarbonice, în vederea obținerii unei sensibilități adecvate, poate fi controlat prin schimbarea puterii plasmei precum și a timpului de expunere.

Filmele senzitive descrise în această invenție se utilizează în designul unui senzor cu unde acustice de suprafață (SAW). Un dispozitiv cu unde acustice de suprafață este compus, în genere, dintr-un substrat piezoelectric (cuarț, LiNbO_3 , etc.), o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv la moleculele analitului ce se dorește a fi detectat (monitorizat). Semnalul electric, aplicat unuia dintre traductori, generează o undă acustică de suprafață care se propagă către celălalt traductor, unda mecanică fiind convertită în semnal electric.

Straturile senzitive de tipul *SiO₂/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)*, *SiO₂ /materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) tip ceapă (carbon nano - onions)* interacționează cu moleculele de apă. Adsorbția și absorbția moleculelor de apă modifică proprietățile mecanice și electrice ale filmului senzitiv, ceea ce conduce la schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Gradul de modificare al vitezei și frecvenței undei acustice este corelat cu cantitatea de apă adsorbită în stratul senzitiv.

Senzorul utilizat este de tip „linie de întârziere” (delay line), dual, realizat pe un substrat piezoelectric de cuarț (Fig. 1). Senzorul prezintă o linie dublă de întârziere pentru a compensa driftul termic. Astfel, o linie de întârziere este acoperită cu stratul senzitiv, cea de-a doua linie de întârziere fiind cuarțul propriu-zis (substratul piezoelectric fără strat senzitiv) [37]. Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice strat senzitiv - analit, semnalul asociat liniei de întârziere fără strat senzitiv poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu strat senzitiv (schema diferențială).

Utilizarea filmelor menționate conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- proprietăți mecanice superioare;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate sau a *materiale nanocarbonice conductive* și hidrofile tip ceapă (carbon nano - onions) conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de apă ("mass loading"), precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea ("electric loading");
- dioxidul de siliciu are o structură poroasă influențând în mod pozitiv fenomenul de încărcare de masă ("mass loading")
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii umidității relative.

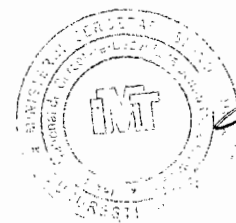
În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor senzitive la umiditate relativă precum și pentru obținerea senzorilor chemirezistivi de umiditate relativă.

Exemplul 1

Stratul senzitiv SiO_2 - materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă se sintetizează prin metoda sol – gel.

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

1. Materialele nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C , în atmosferă de heliu.



2. Sinteza materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h. Produsul obținut se spală cu etanol, acetonă și apă deionizată.
3. Se obține o soluție prin amestecarea a 4,16 g ortosilicat de tetraetil (precursor SiO_2), 9,2 g etanol, 90 g apă deionizată și se supune agitării magnetice, la temperatura camerei, timp de 45 de minute [38].
4. Soluției preparate anterior i se adaugă 0,01 mL soluție HCl 37% și se supune agitării magnetice, la temperatura camerei, timp de 3 h.
5. Soluției preparate anterior i se adaugă 0,1 mL soluție NaOH 0,05M, 0,1g materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă și se supune agitării magnetice timp de 18 h.
6. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (3000 rpm, timp de 50 s).
7. Filmul obținut se supune încălzirii la 80°C , timp de 15 minute.
8. Se repetă de două ori etapele 6 și 7.
9. Filmul obținut se supune unui tratament termic final, la 400°C , timp de 30 minute.

Exemplul 2

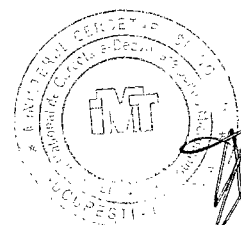
Stratul senzitiv SiO_2 - nanohornuri carbonice oxidate se sintetizează prin metoda sol –gel.

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

1. Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin tratament în plasmă de apă sau oxigen.
2. Se obține o soluție prin amestecarea a 7 g ortosilicat de tetraetil (precursor SiO_2), 9,2 g etanol, 5 g apă deionizată și se supune agitării magnetice, la temperatura camerei, timp de 45 de minute.
3. Soluției preparate anterior i se adaugă 0,01 mL soluție HCl 37% și se supune agitării magnetice, la temperatura camerei, timp de 4 h.
4. Soluției preparate anterior i se adaugă 0,1 mL soluție NaOH 0,05M, 0,2g nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile) și se supune agitării magnetice timp de 18 h.
5. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (2500 rpm, timp de 60 s).
6. Filmul obținut se supune încălzirii la 80°C , timp de 20 minute.
7. Se repetă de două ori etapele 5 și 6.



8. Filmul obținut se supune unui tratament termic la 400°C, timp de 30 minute.



[Handwritten signature]

Revendicări

1. Procedeu de preparare a unui nou strat senzitiv SiO_2 /nanohornuri carbonice oxidate **caracterizat prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,5 și 15%.
2. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasmă de apă.
3. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasmă de oxigen.
4. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h.
5. Procedeu de preparare a unui nou strat senzitiv SiO_2 / materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă **caracterizat prin aceea că** are un conținut procentual masic de materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă ce variază între 0,5 și 15%.
6. Materialele nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 5 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice de tip ceapă în plasmă de apă.
7. Materialele nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 5 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice de tip ceapă în plasmă de oxigen.
8. Materialele nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 5 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice de tip ceapă cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h.
9. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicarilor 1-8 se obțin prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț.
10. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicarilor 9 se utilizeaza in senzori de tip SAW pentru monitorizarea umidității relative.



Figuri

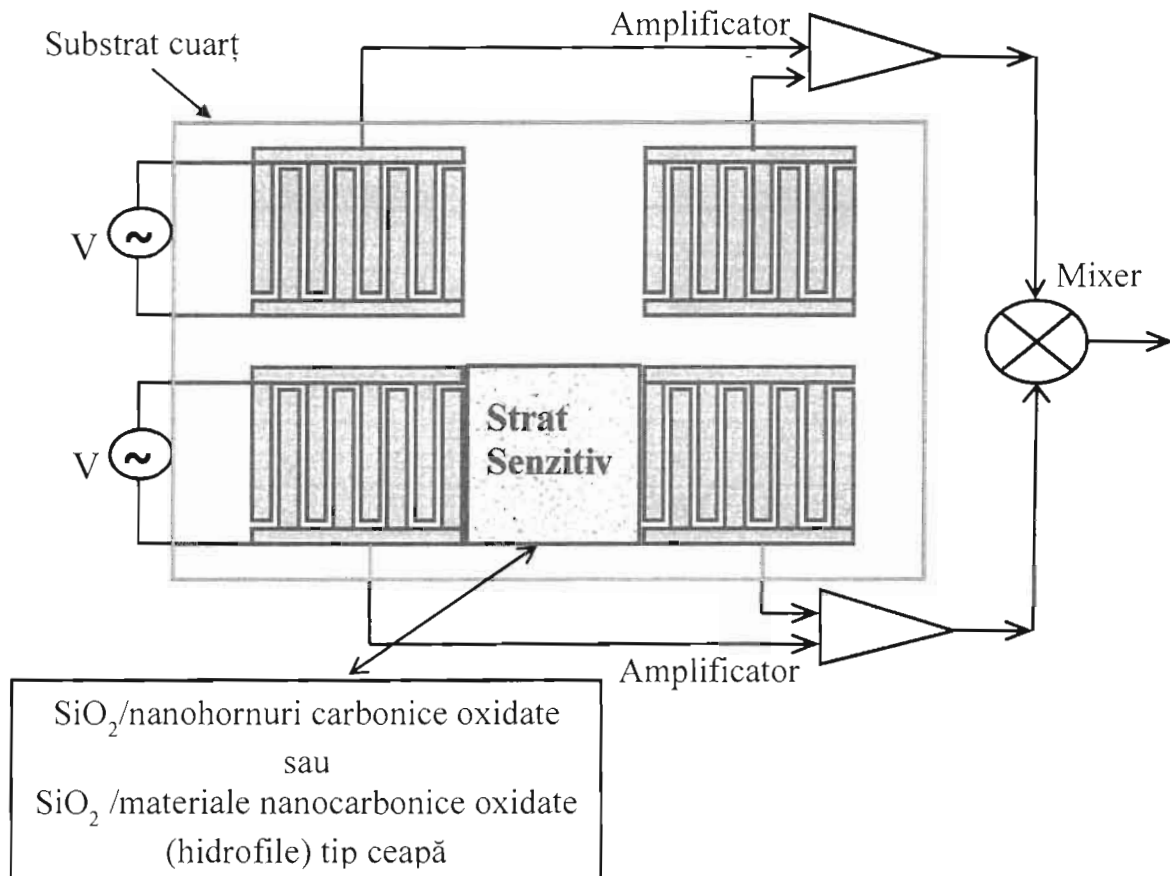


Figura 1 – Senzor de tip SAW cu linie dubla de intarziere

