



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00153

(22) Data de depozit: 06/03/2019

(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 CĂȚĂLIN,
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,
ȘOSEAUA BUCUREȘTI-MĂGURELE
NR.72 D, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, 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 NANOCOMPOZITE DE TIP Fe_2O_3 /NANOHORNURI
CARBONICE OXIDATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor chemirezistiv pentru umiditate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: preparare a unei compoziții binare constituită din 0,2...10% masic nanohornuri carbonice oxidate și trioxid de fier, depunerea soluției apoase formate prin metoda spin coating sau drop casting, pe un substrat dielectric uzual având o

grosime între 50 micrometri și 5 mm, fiind prevăzut cu electrozi liniari sau digitați, rezultând un senzor pentru monitorizarea umidității în intervalul de temperatură 25...400°C.

Revendicări: 20
Figuri: 4



Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de nanocompozite de tip Fe₂O₃/ nanohornuri carbonice oxidate

Descriere patent

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCURI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2019 00153
Data depozit	06-03-2019

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), industria farmaceutică (sinteza, controlul calității și depozitarea medicamentelor), industria prelucrării lemnului (comanda cuptoarelor de uscat lemn), monitorizarea camerelor de vopsit, industria alimentară, agricultură (silozuri, controlul umidității solului), meteorologie, etc. [1 - 3]. Astfel, datorită multitudinii de aplicații, piața senzorilor de umiditate a cunoscut în ultimele decade o dezvoltare remarcabilă [4].

Alături de oxizii metalici semiconductori (Fe₂O₃, ZnO, etc.) [5 - 12], materiale ceramice (Al₂O₃, BaTiO₃) [13], polimeri (polianiline, polipirol, etc.) [14] și electroliți (LiCl) [15], materialele nanocarbonice sunt tot mai mult utilizate ca straturi sensibile în proiectarea și realizarea senzorilor de umiditate [16].

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 sensibil un compus de tipul ftalocianină de nichel - fulerenă (NiPc-C60). Substratul folosit este constituit din sticlă, electrozii fiind din aluminiu. Într-o altă procedură, senzorul de umiditate utilizează drept strat sensibil nanocompozitul ftalocianină de nichel-oxid de grafenă (NiPc-GO). Cantități egale (1: 1) de NiPc și GO sunt dizolvate și dispersate în 2,5 ml de etanol, iar filmele groase de 20-50 μm, sunt depuse prin metoda „drop casting”. Rezistența senzorului descrește considerabil și este proporțională cu creșterea valorii umidității. Senzorul prezintă un histerezis neglijabil.

Cererea de brevet **US 2017/ 0176370A1** cu titlul "Graphene oxide sensors" (Luis Fernando Velasquez - Garcia) se referă la un senzor de umiditate de tip chemirezistiv care are un strat sensibil pe bază de oxid de grafenă (nanofulgi). Stratul sensibil se depune prin metoda electrospray pe un substrat care are o temperatură cu cel puțin 15 grade mai mare decât temperatura soluției.

Brevetul de invenție **US8479560B2** cu titlul "Differential resonant sensor apparatus and method for detecting relative humidity" (Cornel Cobianu, Bogdan Șerban, Mihai N. Mihailă) se referă la un senzor rezonant diferențial pentru măsurarea umidității relative. Senzorul prezintă un strat sensibil hidrofîl constituit din nanotuburi de carbon sulfonate, precum și un strat de referință hidrofob (nanotuburi de carbon) ce prezintă proprietăți vâsco-elastice similare cu stratul sensibil hidrofîl, fără a manifesta, însă, proprietăți de absorbție a apei. Un circuit electronic de citire diferențială este interconectat cu fiecare fascicul rezonant pentru prelucrarea semnalului.

Nanohornurile carbonice (**Fig. 1**) sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [17]. 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 (**Fig. 2**) au un caracter



hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic și au o suprafață specifică mare (1300 - 1400 m²/g) [18].

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de umiditate, sunt nanocompozite constituite din *Fe₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate*.

Utilizarea nanocompozitului *Fe₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate*, depus ca strat senzitiv prin metodele spin coating sau drop casting pe un substrat dielectric de Kapton, conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum;
- prezența ionilor ferici conferă sensorului senzitivitate crescută. Conform teoriei HSAB (Hard and Soft, Acid and Base), apa este clasificată ca o bază tare, în timp ce cationii Fe³⁺ sunt acizi tari, astfel încât o interacție de tip "hard acid - hard base" între analit și stratul senzitiv este foarte probabilă.
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- răspunsul rapid al sensorului la variații ale valorii umidității relative;
- selectivitate ridicată.

Substratul dielectric utilizat poate fi cuarț sau Kapton și poate avea o grosime cuprinsă 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 (aur, platină) sau din materiale diferite. Ei pot fi liniari (**Fig. 3**) sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig. 4**).

Obținerea sensorului chemirezistiv

Exemplul 1

Substratul (cuarț) este curățat timp de 15 minute în baia de ultrasonare utilizând alternativ volume egale de acetonă, etanol și apă deionizată.

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul - Fe(NO₃)₃·9H₂O, solvențul – apă deionizată, stabilizatorul - acid malic și nanohornurile carbonice oxidate.

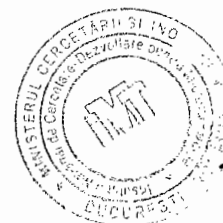
Raportul masic Fe(NO₃)₃·9H₂O - acid malic este 1: 2.

Soluția de azotat feric se adaugă în picături soluției de acid malic, sub agitare magnetică, timp de 1 h.

Ulterior, se adaugă nanohornurile carbonice oxidate, solubile în apă, iar soluția obținută se agită magnetic timp de 1h.

Depunerea soluției formate se realizează prin metoda spin coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte. Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în patru etape, prin tratament termic, după cum urmează:

- 1) în aer, timp de 1h, la temperatura de 150⁰C;
- 2) în aer, timp de 1h, la temperatura de 250⁰C;
- 3) în aer, timp de 1h, la temperatura de 400⁰C;
- 4) în aer, timp de 10 min, la temperatura de 500⁰C;



Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează inițial prin tratare cu H_2O_2 la $100^{\circ}C$, cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă. Tratamentul termic asigură o hidrofilizare suplimentară, precum și creșterea suprafeței specifice pentru nanohornuri.

Exemplul 2

Substratul (curat) este curățat timp de 15 minute în baia de ultrasonare utilizând alternativ volume egale de acetona, etanol și apă deionizată.

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul - $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, solventul – apa deionizată, stabilizatorul - acid succinic și nanohornurile carbonice oxidate.

Raportul masic $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ - acid succinic este 1: 2.

Soluția de azotat feric se adaugă în picături soluției de acid succinic, sub agitare magnetică, timp de 2 h.

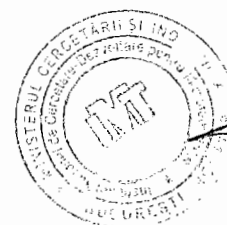
Ulterior, se adaugă nanohornurile carbonice oxidate, solubile în apă, iar soluția obținută se agită magnetic timp de 1h.

Depunerea soluției formate se realizează prin metoda spin coating, după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte. Densificarea stratului sensibil se realizează secvențial, în patru etape, prin tratament termic, după cum urmează:

- 1) în aer, timp de 1h, la temperatura de $120^{\circ}C$;
- 2) în aer, timp de 1h, la temperatura de $150^{\circ}C$;
- 3) în aer, timp de 2h, la temperatura de $400^{\circ}C$;
- 4) în aer, timp de 10 min, la temperatura de $500^{\circ}C$;

Oxidarea nanohornurilor carbonice se realizează inițial prin tratare cu acid azotic diluat cu formarea nanohornurilor carbonice oxidate, hidrofile și ușor dispersabile în apă.

Tratamentul termic asigură o hidrofilizare suplimentară, precum și creșterea suprafeței specifice pentru nanohornuri.



[Handwritten signature]

Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare Fe_2O_3 /*nanohornuri carbonice oxidate* **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol - gel este $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, solventul este apa deionizată și stabilizatorul este acidul malic.
2. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratare cu H_2O_2 la $100^{\circ}C$ a nanohornurilor carbonice simple.
3. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare Fe_2O_3 /*nanohornuri carbonice oxidate* **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol - gel este $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, solventul este apa deionizată și stabilizatorul este acidul succinic.
4. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 3, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic diluat.
5. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0, 2 și 10%.
6. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0, 2 și 10%.
7. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Kapton sau cuarț și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri.
8. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
9. Electrozii **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, platină) sau din materiale diferite.
10. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
11. 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 sau cuarț 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 "spin coating" pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi interdigitați.
13. 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 sau cuarț cu electrozi liniari.
14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting", pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi interdigitați.



15. 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 Kapton sau cuarț cu electrozi liniari.

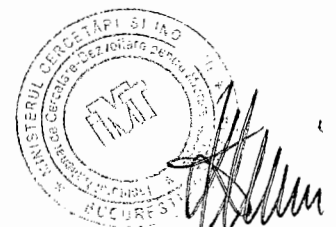
16. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating", pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi interdigitați.

17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting", pe substratul de Kapton sau cuarț 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 "drop - casting", pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi interdigitați.

19. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 11 - 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.

20. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 11 - 18 la monitorizarea umidității **se caracterizează prin aceea că** se utilizează pe un interval de temperatură cuprins între 25°C și 400°C.



2

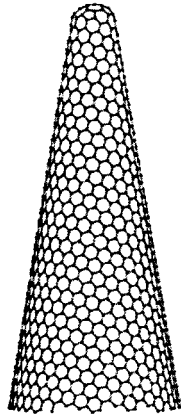


Fig. 1

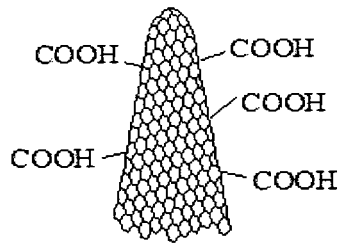



Fig. 2

MINISTERUL CERCETĂRII ȘI INOVĂRII
DEZVOLTĂRII ȘI INOVĂRII
ROMÂNIA
BUCUREȘTI



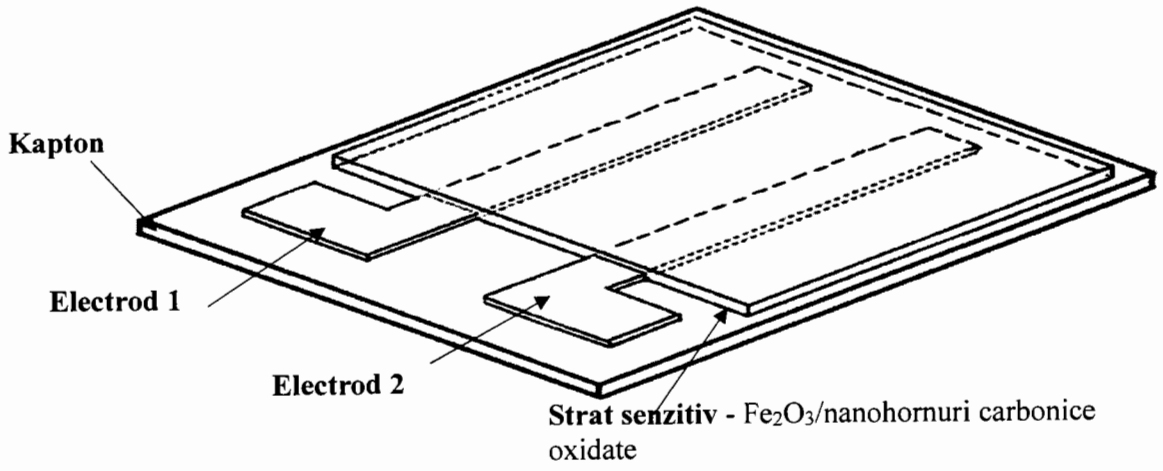


Fig. 3

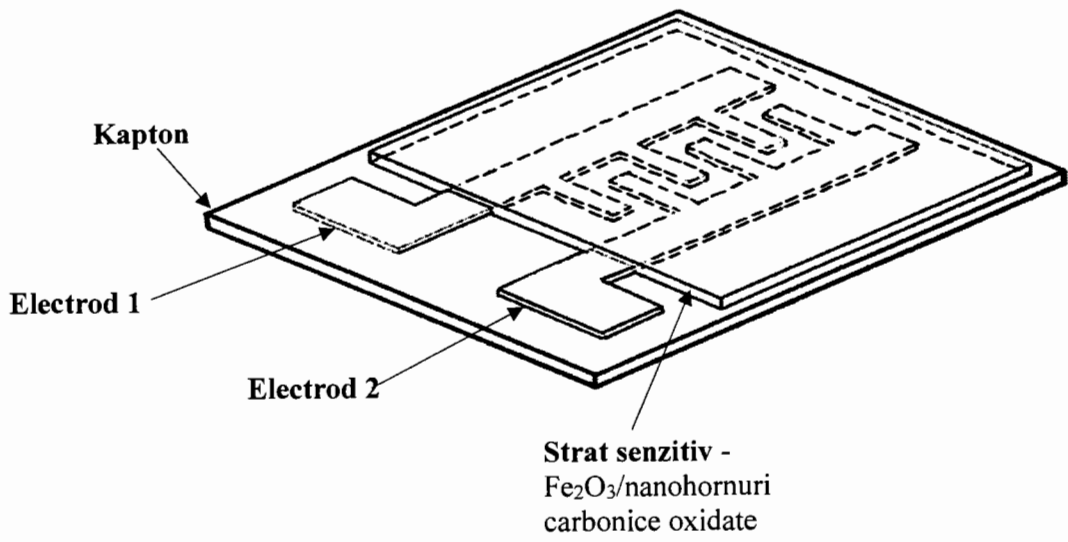


Fig. 4

