



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00156

(22) Data de depozit: 11/03/2019

(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) NOU STRAT SENZITIV PENTRU SENZOR DE UMIDITATE
RELATIVĂ ȘI METODĂ DE FABRICAȚIE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor chemirezistiv pentru monitorizarea umidității. Procedeu, conform invenție, constă în etapele de preparare a unei compoziții ternare constituită din alcool polivinilic-co-etilenă, 15...25% masic polivinilpirolidonă și 0,1...10% masic materiale nanocarbone conductive și hidrofiele de tip ceapă (CNO), depunerea compoziției din soluție apă: propanol în raport 1:1 v/v prin metoda

spin coating sau drop casting, pe un substrat dielectric din polietilentereftalat, prevăzut cu electrozi configurați liniari sau interdigitați, rezultând un senzor chemirezistiv de umiditate relativă.

Revendicări: 17
Figuri: 6



Nou strat senzitiv pentru senzor de umiditate relativă și metodă de fabricație a acestuia

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 (aparate de respirat, incubatoare, sterilizatoare), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor), industria prelucrării lemnului (comanda cuptoarelor pentru uscarea lemnului), industria auto (controlul umidității uleiului, linii de asamblare a motoarelor), agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria chimică (uscătoare, cuptoare), industria electronică (un nivel necorespunzător al umidității în mediul înconjurător poate cauza condens și coroziune, diminuând performanța dispozitivului), meteorologie, etc. [1]. Astfel, fabricarea și comercializarea senzorilor de umiditate au luat o amploare deosebită, devenind o prioritate în ultimii 20 de ani [2].

Alături de senzorii de tip capacitiv, precum și cei de conductivitate termică, chemirezistorii reprezintă una dintre familiile de senzori dintre cele mai investigate și utilizate pentru măsurarea umidității [3 - 4]. Polielectroliții [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.

Nu în ultimul rând, materialele nanocarbonice sunt tot mai mult utilizate (straturi senzitive, electrozi, etc.) în proiectarea senzorilor de umiditate [8].

Brevetul de invenție **US 10,145,812 B2** cu titlul "Capacitive humidity sensor with graphene electrode" (Aliane, Abdelkader Verilhac, Jean-Marie) se referă la un senzor capacitiv care conține un material dielectric cu permeabilitate scăzută la umiditate și un electrod cu permeabilitate la umezeală mai mare decât materialul dielectric cu care este în contact. Acest electrod este constituit din grafenă conductivă, care la interacția cu moleculele de apă își modifică valoarea benzii de conducție.

Cererea de brevet de invenție **WO/2012/178071** cu titlul "Device and methods for temperature and humidity measurement using a nanocomposite film sensor" (Gustavo E. Fernandes Jingming Xu, Jin Ho Kim) se referă la un senzor de măsurare a umidității și a temperaturii în care stratul senzitiv este constituit dintr-un nanocompozit non-conductiv și nanoparticule conductive (nanotuburi de carbon, de exemplu). Polimerul amplifică o caracteristică măsurabilă (de exemplu, coeficientul de temperatură al rezistenței). Polimerul non-conductiv poate fi poli (N-izopropilacrilamidă), poli(N-vinilcaprolactamă), poli(metal vinil ether), poli(N-acrilolil-N'-propil piperazină). Alte nanoparticule conductive menționate sunt carbonul, grafena, oxidul de grafenă, metale ca aur, argint, cupru.

Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onions"- CNOs) (Fig. 1) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte în 1992 prin iradierea cu electroni a funinginei [9]. Din



punct de vedere structural, CNOs fac parte din familia fulleranelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică.

Cele mai utilizate metode de sinteză ale CNOs de mici dimensiuni (cu diametru de circa 5 - 7 nm) pornesc de la materii prime de tip nanodiamant. Acesta se poate converti în structuri nanocarbonice de tip ceapă atât prin tratamente termice [10 - 11], cât și prin iradiere cu electroni [12].

Descărcarea în arc electric a grafitului în azot lichid sau apă reprezintă o altă procedură sintetică de obținere a CNOs [13 - 14].

CNOs de dimensiuni mai mari (diametru de circa 30 nm) se pot obține din materii prime anorganice de tipul $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15].

Materialele nanocarbonice de tip ceapă sunt similare altor forme alotrope ale carbonului și prezintă o solubilitate scăzută atât în solvenți organici cât și în solvenți apoși. Creșterea solubilității (și, în consecință, potențiala utilizare a CNOs într-un număr cât mai mare de aplicații tehnologice) se poate realiza prin funcționalizări de tip covalent și non-covalent [16]. De pildă, oxidările cu acid azotic diluat sau ozon conduc la formarea unor structuri nanocarbonice de tip ceapă, funcționalizate cu grupări polare (carboxil, hidroxil, etc.) (Fig. 2) care măresc substanțial solubilitatea CNOs în solvenți polari precum apa, tetrahidrofuran, metanol, propanol, etc. Merită menționat faptul că aceste tratamente "blânde" prezervă în bună măsură structura și proprietățile fizico-chimice (conducția, etc.) materialului nanocarbonic supus oxidării [17 - 18].

Datorită proprietăților fizico-chimice unice (excelentă conductivitate electrică, mezoporozitate mare, capacitate mare de încărcare - descărcare, suprafață specifică ridicată), CNOs se utilizează intensiv în electronică (supercapacitoare) [19 - 20], cataliză [21], senzori [22], conversie și stocare de energie [23].

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 chemirezistivi de umiditate relativă, sunt nanocompozite constituite din *materiale nanocarbonice conductive* și hidrofile tip ceapă (carbon nano onions) /*polimer hidrofil*. Din punct de vedere al metodei de măsură, rezistența stratului conductiv variază proporțional cu nivelul umidității relative.

Polimerii hidrofilii selectați sunt alcool polivinilic -*co*-etilenă (cu un conținut de 27% de etilenă) (Fig. 3) și polivinilpirolidonă (M ~55.000) (Fig. 4). Cei doi polimeri se utilizează în amestec, în proporții variabile.

Sinteza *materialelor nanocarbonice conductive* și hidrofile de tip ceapă se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul în plasmă de apă, respectiv tratamentul în plasmă de oxigen. Ambele metode de funcționalizare conferă hidrofilicitate nanocepelor conductive prin grefarea de grupări de tip hidroxil, carboxil, carbonil și epoxi. În plus, posibilitatea varierii puterii plasmei, precum și a timpului de expunere conduce la sinteza unui material nanocarbonic cu un grad optim de hidrofilizare. Această abordare permite minimizarea

histerezisului, obținerea unei senzitivități adecvate precum și prezervarea proprietăților conductive.

Utilizarea concomitentă a *materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile)* de tip ceapă alături de polimeri hidrofilii precum alcool polivinilic -*co*-etilenă (cu un conținut de 27% de etilenă) și polivinilpirolidona (M ~55.000) conferă sensorului câteva avantaje:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- *materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile)* de tip ceapă prezintă un raport mare suprafață specifică / volum, precum și o afinitate considerabilă pentru moleculele de apă;
- Polivinilpirolidona este un polimer hidrofil și are proprietatea de a forma filme subțiri ("film former");
- 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 polietilentereftalat (PET) și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri. Electrozii se pot depune pe suprafața substratului dielectric prin pulverizare catodică, printare directă 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 chemirezistivi de umiditate relativă.

Exemplul A

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt : alcool polivinilic -*co*-etilenă (cu un conținut de 27% de etilenă), polivinilpirolidona (M ~55.000) și *materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă*.

1. Soluția de alcool polivinilic -*co*-etilenă în apă- propanol (1 :1, v/v) se prepară prin dizolvarea a 0,8 g polimer în 100 ml solvent, sub agitare magnetică (2 h, la temperatura de 80°C). Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 0,2 g polivinilpirolidonă și se continuă agitarea magnetică timp de 2 ore, la temperatura de 55°C.
2. Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant (disponibil comercial), prin tratament termic la 1400°C, în atmosferă de argon.
3. Sinteza materialului nanocarbonic oxidat (hidrofil) se realizează prin tratament în plasmă de apă.
4. Soluției obținute la itemul 1 se adaugă 0,01 grame *material nanocarbonic oxidat de tip ceapă*, sintetizat la itemul 3 și se continuă agitarea soluției la temperatura camerei timp de 2 h.



5. Soluția obținută se depune prin metoda picăturii (drop casting) utilizând un substrat de PET cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (dupa ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
6. Stratul senzitiv obținut din alcool polivinilic -*co*-etilenă, polivinilpirolidona și *material nanocarbonic oxidat de tip ceapă*, se usucă în etuvă, la 70°C, timp de 60 minute.

Exemplul B

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt : alcool polivinilic -*co*-etilenă (cu un continut de 27% de etilenă), polivinilpirolidonă (M ~55.000), *materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă*.

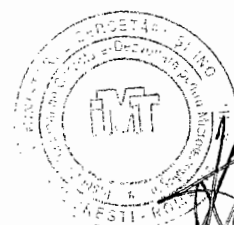
1. Soluția de alcool polivinilic -*co*-etilenă în apă- propanol (1 :1, v/v) se prepară prin dizolvarea a 0,75 g polimer în 150 mL solvent, sub agitare magnetică (2 h, la temperatura de 80°C). Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 0,25 g polivinilpirolidonă și se continuă agitarea magnetică timp de 2 ore, la temperatura de 55°C.
2. Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant (disponibil comercial), prin tratament termic la 1400°C, în atmosferă de argon.
3. Sinteza materialului nanocarbonic oxidat (hidrofil) se realizează prin tratament în plasmă de oxigen a materialelor nanocarbonice de tip ceapă.
4. Soluției obținute la itemul 1 i se adaugă 0,01 grame *material nanocarbonic oxidat de tip ceapă*, sintetizat la itemul 3 și se continuă agitarea soluției la temperatura camerei timp de 2 h.
5. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating, utilizând un substrat de PET cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (dupa ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
6. Stratul senzitiv obținut din alcool polivinilic -*co*-etilenă, polivinilpirolidonă și *material nanocarbonic oxidat de tip ceapă*, se usucă în etuvă, la 70°C, timp de 60 minute.



[Handwritten signature]

Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare alcool polivinilic -co-etilenă / polivinilpirolidonă / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă **caracterizat prin aceea că materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă se sintetizează prin tratarea materialelor nanocarbonice de tip ceapă în plasmă de apă și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0,1 și 10%.**
2. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare alcool polivinilic -co-etilenă / PVP/ materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă **caracterizat prin aceea că materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă se sintetizează prin tratarea materialelor nanocarbonice de tip ceapă în plasmă de oxigen și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0,1 și 10%.**
3. Procentul masic de polivinilpirolidonă în amestecul ternar obținut în condițiile revendicării 1 variază între 15 și 25%.
4. Procentul masic de polivinilpirolidonă în amestecul ternar obținut în condițiile revendicării 2 variază între 15 și 25%.
5. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din PET și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
6. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
7. Electrozii utilizați **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 face din soluție apă - propanol 1:1 (v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de PET cu electrozi liniari.
10. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se face din soluție apă - propanol 1:1(v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de PET cu electrozi interdigați.



11. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se face din soluție apă - propanol 1:1(v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de PET cu electrozi liniari.

12. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se face din soluție apă - propanol 1:1(v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de PET cu electrozi interdigitați.

13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se face din soluție apă - propanol 1:1(v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting", pe substratul de PET cu electrozi liniari.

14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apă - propanol 1:1(v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting" pe substratul de PET cu electrozi interdigitați.

15. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apă - propanol 1:1(v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting" pe substratul PET cu electrozi liniari.

16. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se realizează din soluție apă - propanol 1:1(v/v) și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting" pe substratul de PET cu electrozi interdigitați.

17. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 9 - 16 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.



Desene

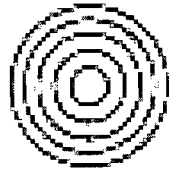


Fig. 1

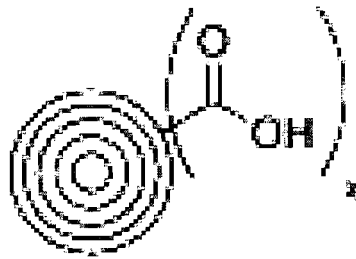
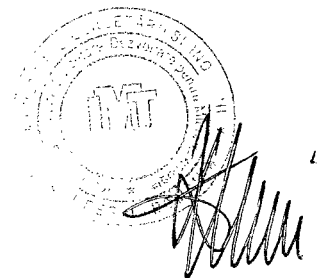


Fig. 2



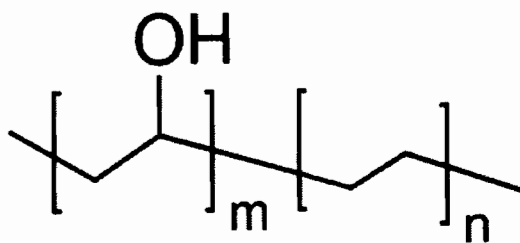
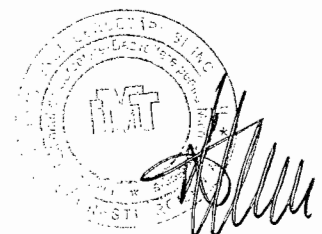


Fig. 3



Fig. 4



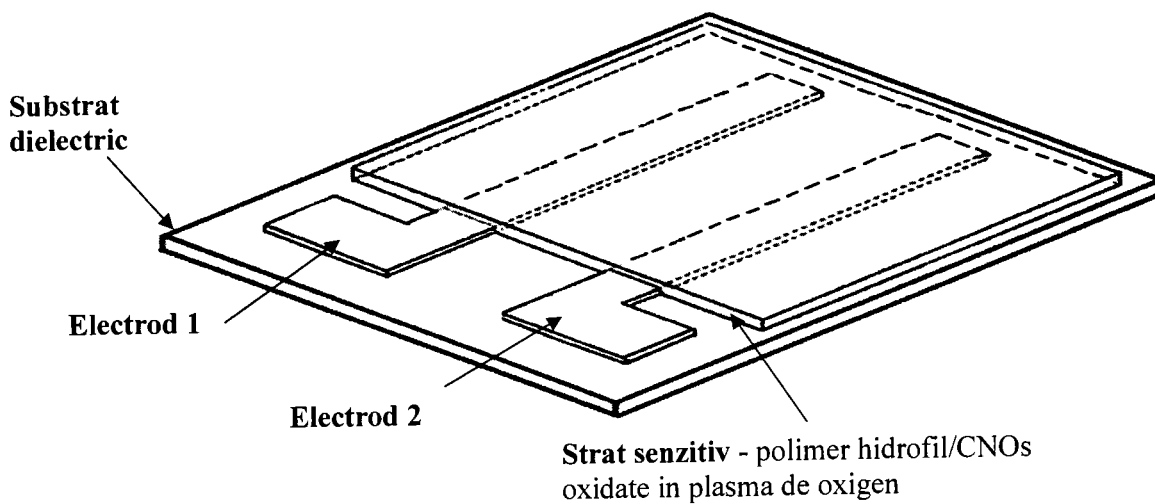


Fig. 5

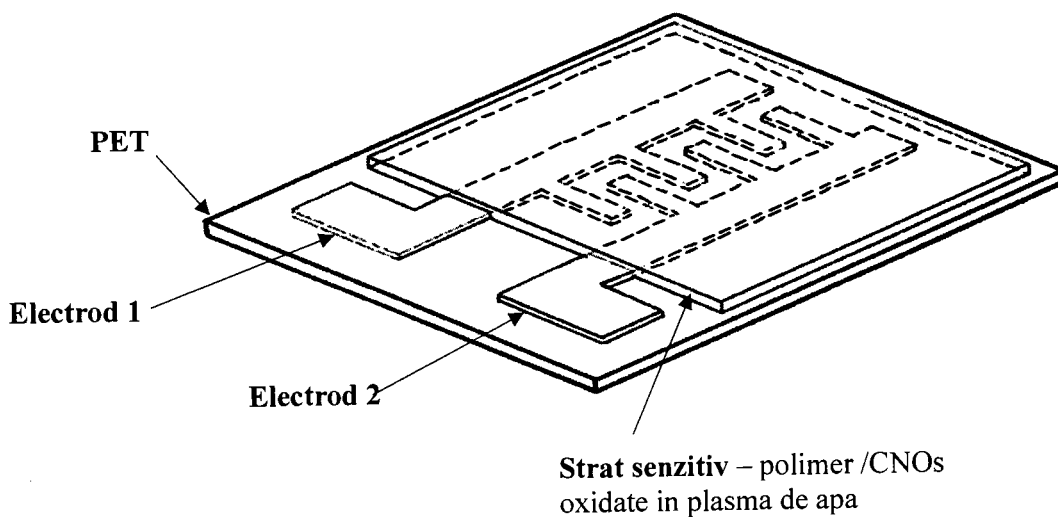


Fig. 6