



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00161

(22) Data de depozit: 12/03/2019

(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,  
ȘOSEAUA BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72  
D, 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;  
• MARINESCU MARIA ROXANA,  
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR DE UMIDITATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor pentru monitorizarea umidității relative. Procedeu, conform invenției, constă în etape de: preparare a unei compoziții binare constituită din dioxid de ceriu pulbere și 0,1...10% masic nanohornuri carbonice oxidate sau materiale nanocarbonice conductive și hidrofile de tip ceapă, depunerea compoziției din soluție

etanol-apă, prin metoda spin coating pe un substrat dielectric din polietilennaftalat, prevăzut cu electrozi liniari sau digitați, rezultând un senzor chemirezistiv utilizat pe un interval de temperatură de 25...400°C.

Revendicări: 20  
Figuri: 2



Senzor de umiditate

Descriere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 819 0161
Data depozit	12-03-2019

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces important în multiple domenii de activitate casnică și industrială precum controlul calității aerului în spații închise, industria textilă, industria medicală (incubatoare, sterilizatoare), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor), industria prelucrării lemnului (comanda cuptoarelor pentru uscarea lemnului), industria auto, meteorologie, agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria chimică, industria electronică, 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 și cei de conductivitate termică, chemirezistorii reprezintă una dintre familiile de senzori dintre cele mai investigate și utilizate pentru măsurarea umidității [3 - 4].

Oxizii de metale semiconductoare precum  $\text{SnO}_2$  [5 - 9],  $\text{TiO}_2$  [10 - 14],  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  [15, 16],  $\text{SnO}_2\text{-MoS}_2$  [17],  $\text{ZnO}$  [18 - 23],  $\text{CuO}$  [24, 25],  $\text{CuO-ZnO}$  [26, 27],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [28] au fost studiați intensiv ca elemente de sensing în senzorii chemirezistivi de umiditate.

Nu în ultimul rând, materialele nanocarbonice sunt tot mai mult utilizate (straturi senzitive, electrozi, etc.) în proiectarea senzorilor de umiditate [29].

Brevetul de invenție **4, 529, 540** (SUA) cu titlul "Humidity-sensitive resistive element" (Uno, Shigeki Harata, Mituo, Sakuma, Kazuo, Hiraki Hideaki) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate care utilizează un strat senzitiv complex care conține, în procente molare,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (21-73%),  $\text{ZnO}$  sau  $\text{MgO}$  (21-55%),  $\text{CuO}$  (0,5-8%),  $\text{Li}_2\text{O}$  (0,5-8%),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,5-8%). Electrozii de lucru sunt constituiți din oxid de ruteniu.

Brevetul de invenție menționat revendică un strat sensibil la umiditate având un domeniu relativ îngust pentru variația rezistenței electrice și care prezintă o bună stabilitate la temperaturi ridicate, chiar și după o utilizare prelungită. Senzorul nu trebuie încălzit înainte de fiecare utilizare pentru a-și menține precizia. Astfel, este posibilă monitorizarea continuă a umidității. Un alt avantaj îl constituie faptul că senzorul nu necesită o rețea de ajustare a impedanței și poate fi conectat direct într-un circuit electric. Senzorul poate fi de asemenea utilizat într-o gamă largă de condiții de umiditate, precum și într-un interval larg de temperaturi.

Brevetul de invenție **4,276,537** (SUA) cu titlul "Moisture-responsive resistor element" (Shimizu, Hiroshi) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate bazat pe un strat senzitiv constituit din acid metastanic sau un amestec acid metastanic/dioxid de staniu. Senzorul brevetat poate fi utilizat în mod satisfăcător în intervalul de umiditate relativă de la 10% la 90%. Coeficientul de temperatură este de aproximativ 0, 2% /°C.

Brevetul de invenție **4,464,647** (SUA) cu titlul "Humidity sensor made of metal oxide" (Yokomizu Yuji, Yuuki Keiji, Watanabe Naoe) se referă la un senzor chemirezistiv de



*[Handwritten signature]*

umiditate. Senzorul conține drept element sensibil un corp sinterizat având în compoziție ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și un oxid de tipul M<sub>2</sub>O care poate fi Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O.

Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [30]. Ele se pot sintetiza prin ablația laser a grafitului. Avantajul sintezei nanohornurilor carbonice, în comparație cu obținerea nanotuburilor de carbon, constă în faptul că procesul tehnologic nu necesită prezența unui catalizator metalic. Nanohornurile carbonice oxidate au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici (etanol, alcool izopropilic) și prezintă o suprafață specifică mare (1300-1400 m<sup>2</sup>/g) [31].

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 [32]. Din punct de vedere structural, CNOs aparțin familiei fullerenelelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică.

Cele mai utilizate metode de sinteză ale CNOs de mici dimensiuni (cu diametrul 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 [33 - 34], cât și prin iradiere cu electroni [35].

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) [36], cataliză [37], conversie și stocare de energie [38].

În pofida aplicațiilor vaste, atât nanohornurile carbonice cât și materialele nanocarbonice de tip ceapă au fost relativ puțin studiate ca straturi sensibile în proiectarea senzorilor de gaze.

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

Straturile sensibile descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de umiditate, sunt nanocompozite constituite din *CeO<sub>2</sub>/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)*, respectiv *CeO<sub>2</sub>/materiale nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nano - onions)*. Din punct de vedere al metodei de măsură, rezistența stratului conductiv variază proporțional cu nivelul umidității relative.

Utilizarea nanocompozitelor menționate conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului sensibil;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate sau a *materialelor nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nano - onions)* conferă suprafață specifică mare, afinitate pentru moleculele de apă, precum și o variație a rezistenței stratului sensibil la contactul cu acestea;
- prezența ionilor Ce<sup>4+</sup> conferă senzorului sensibilitate crescută datorită afinității pentru moleculele de apă. Conform teoriei HSAB ("Hard and Soft, Acid and Base"), cationii Ce<sup>4+</sup> sunt clasificați ca acizi tari, în timp ce H<sub>2</sub>O este clasificată ca o bază tare. Astfel, o interacție de tip "hard acid - hard base" între analit și stratul sensibil este foarte probabilă;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;



- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii umidității relative.

Substratul dielectric este realizat din polietilennaftalat (PEN) 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. 1) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 2).

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

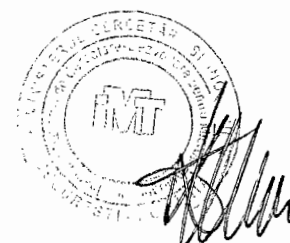
### Exemplul 1

Materiile prime necesare sintezei stratului sensibil sunt nanodiamant (5nm) - disponibil comercial, alcool etilic, apă deionizată, acetonă, acid azotic, nanopulbere de  $\text{CeO}_2$  (disponibilă comercial).

Etapile necesare obținerii stratului sensibil sunt următoarele:

1. Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la  $1650^\circ\text{C}$ , în atmosferă de heliu.
2. Sinteza materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h. Produsul obținut se spală cu apă deionizată și acetonă (volume egale).
3. Nanopulberea de  $\text{CeO}_2$  se dispersează într-un amestec etanol - apă (70/30- v/v), sub agitare magnetică, timp de 6 h.
4. Soluției obținute la punctul 3 i se adaugă materialul nanocarbonic oxidat (hidrofil), rezultat în etapa a doua a procesului de sinteză și se continuă agitarea soluției la temperatura camerei, timp de 2h.
5. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating utilizând un substrat de PEN cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
6. Stratul sensibil obținut se supune unui tratament termic la  $400^\circ\text{C}$ , 5 minute.

### Exemplul 2



Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt: nanohornuri carbonice (disponibile comercial), alcool etilic, apă deionizată, acetonă, acid azotic, nanopulbere de  $\text{CeO}_2$  (disponibilă comercial).

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

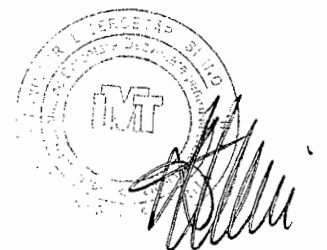
1. Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h. Produsul obținut se spală cu acetonă și apă deionizată.
2. Nanopulberea de  $\text{CeO}_2$  se dispersează într-un amestec etanol - apă (70/30- v/v), sub agitare magnetică, timp de 6 h.
3. Soluției obținute la punctul 2 i se adaugă nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile), obținute în prima etapă a procesului de sinteză și se continuă agitarea soluției la temperatura camerei, timp de 2h.
4. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating utilizând un substrat de PEN cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
5. Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la  $450^\circ\text{C}$ , 5 minute.

### Exemplul 3

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanodiamant, disponibil comercial, alcool etilic, apă deionizată, acetonă și acid azotic,  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

1. Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la  $1650^\circ\text{C}$ , 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 apă deionizată, acetonă și în final, cu apă deionizată.
3. Se prepară o soluție de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  în etanol, la care se adaugă acid citric (raport molar clorură: acid de 1:2).
4. Soluției obținute în etapa a treia i se adaugă materialele nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă sintetizate în cadrul etapei a doua.
5. Soluția obținută în cadrul etapei a patra se supune agitării magnetice timp de două ore.
6. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating utilizând un substrat de PEN cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).



7. Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 400°C, 5 minute.

#### Exemplul 4

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanohornurile carbonice (disponibile comercial), alcool etilic, apă deionizată, acetonă, acid azotic,  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ .

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

1. Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h. Produsul obținut se spală cu acetonă, apă deionizată (volum egale).
2. Se prepară o soluție de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  în etanol, la care se adaugă acid citric (raport molar clorură : acid de 1:2).
3. Soluției obținute în etapa a doua i se adaugă nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile).
4. Soluția obținută în cadrul etapei a treia se supune agitării magnetice timp de două ore.
5. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating utilizând un substrat de PEN cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
6. Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 400°C, 5 minute.



### Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *CeO<sub>2</sub>/materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă* **caracterizat prin aceea că** dioxidul de ceriu se utilizează sub formă de nanopudră, materialele nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă se sintetizează prin tratarea materialelor nanocarbonice de tip ceapă cu acid azotic 3M și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0,1 și 10%.
2. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *CeO<sub>2</sub> / nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* **caracterizat prin aceea că** dioxidul de ceriu se utilizează sub formă de nanopudră, nanohornurile carbonice oxidate (hidrofile) se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice cu acid azotic 3M și că procentul masic al acestora în stratul senzitiv variază între 0,1 și 10%.
3. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *CeO<sub>2</sub>/ materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă* **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol- gel este CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, solventul este etanolul și stabilizatorul este acidul citric.
4. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare *CeO<sub>2</sub>/ nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* **caracterizat prin aceea că** precursorul utilizat în metoda sol - gel este CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, solventul este etanolul și stabilizatorul este acidul citric.
5. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 3 **se caracterizează prin aceea că** are un raport molar CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O : acid citric de 2:2.
6. Compoziția binară obținută în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că** are un raport molar CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O : acid citric de 2:2.
7. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din PEN și poate avea o grosime 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 (aluminiu, crom, cupru, aur) 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 face din soluție etanol - apă (70/30 - v/v) și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi liniari.**
12. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se face din soluție etanol – apă (70/30 - v/v) și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN - cu electrozi interdigitați.**
13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se face din soluție etanol – apă (70/30- v/v) și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN - cu electrozi liniari.**
14. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se face din soluție etanol - apă (70/30 - v/v) și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PET cu electrozi interdigitați.**
15. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se face din etanol și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi liniari.**
16. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se face din etanol și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN - cu electrozi interdigitați.**
17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se face din etanol și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi liniari.**
18. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se face din etanol și **se caracterizează prin aceea că se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN - cu electrozi interdigitați.**
19. Utilizarea senzorilor chemirezistivi - obținuți în condițiile revendicărilor 11 – 18 – și utilizați pentru monitorizarea umidității, **se caracterizează prin aceea că se aplică o tensiune între doi electrozi și se măsoară intensitatea curentului electric care traversează stratul senzitiv 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<sup>0</sup>C și 400<sup>0</sup>C.**





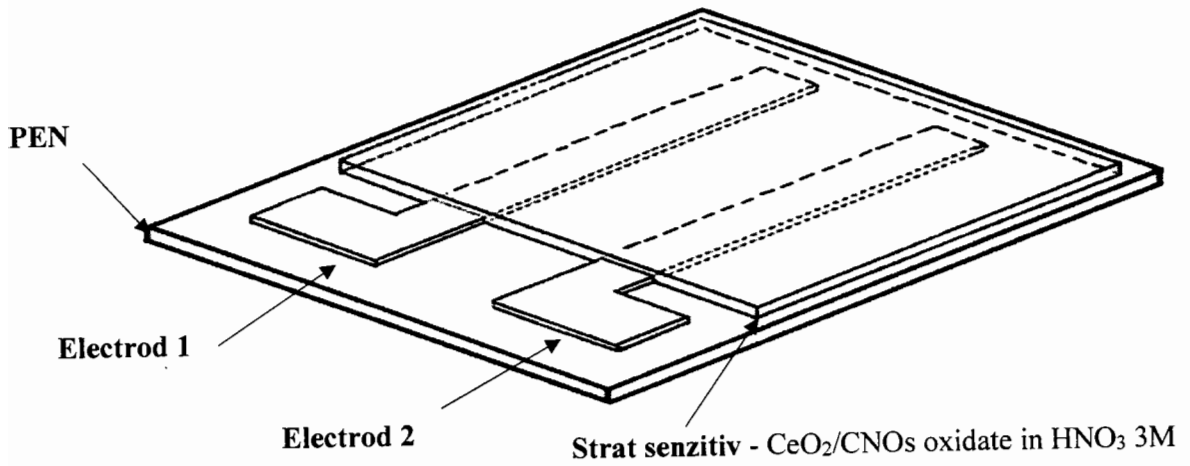


Fig. 1

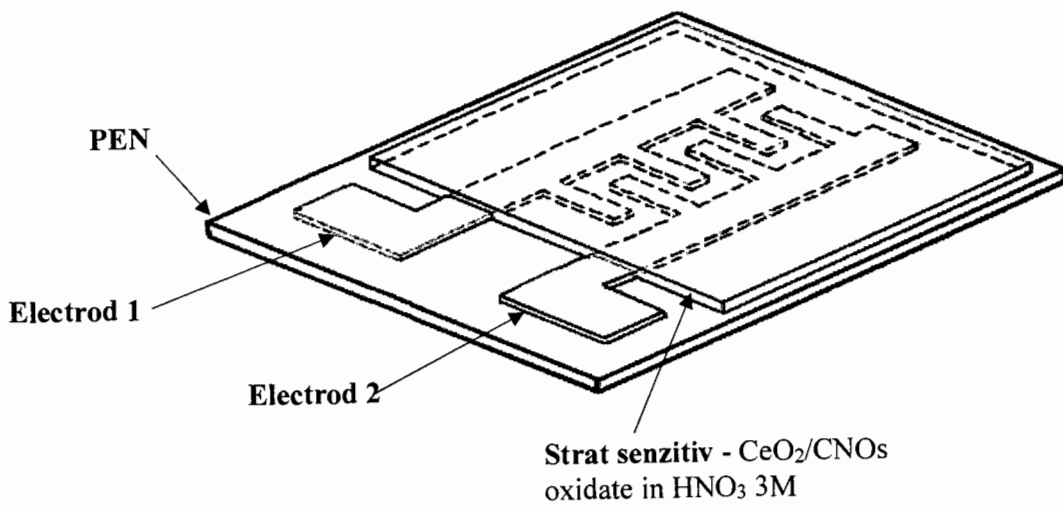


Fig. 2

