



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00164

(22) Data de depozit: 13/03/2019

(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. IANCU LUI NR.68, ET.1, AP.2,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) NOU SENZOR CHEMIREZISTIV PENTRU DETECȚIA  
UMIDITĂȚII

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor chemirezistiv pentru detecția umidității. Procedeul, conform invenției, constă în etapele de: preparare a unei compoziții ternare constituită din polivinilpirolidonă, 0,5...10% polietilendioxitiofen-polistiren sulfonat de sodiu (PEDOT-PSS) și 0,1...10% materiale nanocarbonice conductive și hidrofile de tip ceapă (CNO), depu-

nerea soluției formate, prin metoda spin coating pe un substrat dielectric din polietilennaftalat prevăzut cu electrozi liniari sau digitați, rezultând un senzor pentru detecția umidității.

Revendicări: 21  
Figuri: 3



## Nou senzor chemirezistiv pentru detecția umidității

### Descriere

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces important în multiple domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (birouri, apartamente, muzee), industria textilă și a hârtiei, industria medicală (incubatoare, echipamente de sterilizare), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor), păstrarea instrumentelor muzicale din lemn, industria auto, meteorologie, agricultură (sere, controlul umidității solului), industria chimică, industria electronică, etc. [1, 2]. Astfel, fabricarea și comercializarea senzorilor de umiditate performanți au luat o amploare deosebită, devenind o prioritate în ultimii 20 de ani [3, 4].

Alături de oxizii de metale semiconductoare, polimerii au fost utilizați intensiv ca elemente de sensing în proiectarea senzorilor de umiditate [5 - 9].

Printre aceștia, un loc central îl ocupă polistiren sulfonatul de sodiu (PSS) și poli(3,4-etilendioxitiofen) - polistiren sulfonatul de sodiu (PEDOT-PSS) (Fig. 1), care, datorită proprietăților lor deosebite, au fost testate ca straturi senzitive în diverse tipuri de senzori de umiditate (optici, rezistivi, gravimetrici, etc.) [10 - 21].

Cererea de brevet de invenție **CN106383149A** cu titlul "Perovskite nanosheet array-based humidity sensor and production method thereof" (任宽宽曲胜春王智杰刘孔卢树弟岳世忠) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv o structură de tip perovskit ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1-x}\text{I}_x$ ). Senzorul este constituit (descriere "bottom-up") dintr-un substrat de sticlă, un strat tampon de PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofen), un strat cristalin de perovskite, precum și un film nanometric de perovskit. În intervalul de umiditate 22%- 90%, rezistența variază cu patru ordine de mărime, senzorul fiind foarte sensibil.

Cererea de brevet de invenție **CN106916489A** cu titlul "SPS:PEDOT/RGO composite conductive coating prepared by spray printing layer by layer" (袁妍李聪彭博刘仁) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv un nanocompozit PEDOT: PSS - RGO (oxid de grafenă redus). Substratul este realizat din polietilentereftalat (PET). Nanocompozitul propus combină excelentele proprietăți chimice ale PEDOT:PSS (conductivitate electrică ridicată, rezistență mare la oxidare) cu proprietățile unice ale grafenei, dovedindu-se foarte sensibil la detecția apei.

Cererea de brevet de invenție **KR20120064775A** cu titlul "Method for all printed humidity sensors to use in baby diaper" (강희원박용수조규진) se referă la un senzor RF (radiofrecvență) de umiditate care utilizează straturi senzitive de tipul PEDOT, PEDOT+PEO (polietilenoxid), PEDOT+TiO<sub>2</sub>. Intervalul de umiditate relativă în care senzorul prezintă o sensibilitate ridicată este de 60-70%.

Cererea de brevet de invenție **CN101793856A** cu titlul "Preparation method of graphene complex based humidity sensor" (张佳利沈广霞王万君郭守武) se referă la un senzor



chemirezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv un complex polivinilpirolidonă (PVP) - grafenă. Senzorul de umiditate se prepară utilizând următoarea secvență tehnologică:

- 1) Prepararea complexului polivinilpirolidonă – grafenă;
- 2) Depunerea soluției complexului polivinilpirolidonă – grafenă pe substrat, utilizând metoda spin coating;
- 3) Depunerea electrozilor;
- 4) Uscarea în vacuum.

Stratul senzitiv propus combină attributele polivinilpirolidonei (proprietăți hidrofile, capacitatea de a forma straturi subțiri reproductibile, suprafață specifică mare) cu cele ale grafenei (excelentă conductivitate electrică, proprietăți mecanice superioare, etc.)

Senzorul propus prezintă un excelent timp de răspuns (3 s) precum și un timp de revenire mic (3s) pe un interval de umiditate relativă între 30-90%.

Nu în ultimul rând, materialele nanocarbonice sunt tot mai mult utilizate (straturi senzitive, electrozi, etc.) în proiectarea senzorilor de umiditate [22, 23].

Astfel, cererea de brevet de invenție **CN105136860A** cu titlul “Humidity sensor based on graphene oxide/graphene/silicon and preparation method thereof” (徐杨施添锦万霞王锋王雪俞滨骆季奎) se referă la un senzor de umiditate având o structură simplă de tipul oxid de grafenă/ grafenă/ siliciu. Elementul senzitiv central îl constituie joncțiunea Schottky grafenă - siliciu. Structura senzorului permite o manufacturare facilă, determinări simple și rapide ale umidității relative.

Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [24]. 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) [25].

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 [26]. Din punct de vedere structural, CNOs aparțin familiei fulleranelor 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) [27], cataliză [28], conversie și stocare de energie [29].

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



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

Straturile sensitive descrise în această invenție, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de umiditate, sunt nanocompozite de tip *polivinilpirolidonă/ polistiren sulfonatul de sodiu (PSS)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)*, *polivinilpirolidonă/ poli(3,4- etilendioxitiofen) - polistiren sulfonatul de sodiu (PEDOT-PSS)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)*, *polivinilpirolidonă/ Polistiren sulfonatul de sodiu (PSS)/materiale nanocarbone conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nano - onions)*, *polivinilpirolidona/poli(3,4- etilendioxitiofen) - polistiren sulfonatul de sodiu (PEDOT-PSS) /materiale nanocarbone conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nano - onions)*. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază proporțional cu nivelul umidității relative.

Utilizarea nanocompozitelor menționate conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate sau a *materiale nanocarbone conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nano - onions)* conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de apă, precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea;
- 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. 2) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 3).

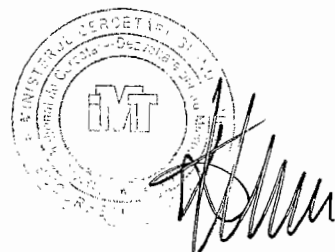
În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor sensitive la umiditate relativă, precum și pentru obținerea senzorilor chemirezistivi de umiditate relativă.

### Exemplul 1

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanohornurile carbonice (disponibile comercial), alcool etilic, apă deionizată, acetonă, acid azotic, polivinilpirolidonă, polistiren sulfonatul de sodiu ( $M \sim 1,000,000$ )

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

- 1) Polivinilpirolidona (1 g) se dizolvă în 25 mL etanol și se supune agitării magnetice, timp de 2h, la temperatura camerei.
- 2) Soluției preparate anterior i se adaugă 0,2 g polistiren sulfonatul de sodiu și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 3) Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h. Produsul obținut se spală cu apă deionizată, acetonă, apă deionizată.



- 4) Soluției preparate în etapa a doua a procesului tehnologic i se adaugă 0,1g nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile) sintetizate conform procedurii descrise în etapa a treia.
- 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 de 30 minute, la 80°C.

### Exemplul 2

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanohornuri carbonice (disponibile comercial), alcool etilic, apă deionizată, acetonă, acid azotic, polivinilpirolidonă, PEDOT-PSS-dispersie apoasă 1,3%.

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

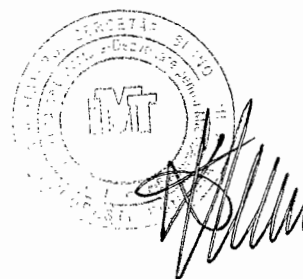
- 1) Polivinilpirolidonă (1,2 g) se dizolvă în 15 mL etanol și se supune agitării magnetice, timp de 2h, la temperatura camerei.
- 2) Soluției preparate anterior i se adaugă 2 mL dispersie PEDOT : PSS în apă (1,3%) și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 3) Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h. Produsul obținut se spală cu apă deionizată și acetonă (volume egale).
- 4) Soluției preparate în etapa a doua a procesului tehnologic i se adaugă 0,1g nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile), sintetizate conform predurii descrise în etapa a treia.
- 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 80°C, timp de 30 minute.

### Exemplul 3

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanodiamant - disponibil comercial, alcool etilic, apă deionizată, acetonă, acid azotic, polivinilpirolidonă, polistiren sulfonatul de sodiu ( $M \sim 1,000,000$ ).

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

- 1) Polivinilpirolidonă (1 g) se dizolvă în 25 mL etanol și se supune agitării magnetice, timp de 2h, la temperatura camerei.
- 2) Soluției preparate anterior i se adaugă 0,2 g polistiren sulfonatul de sodiu și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 3) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.



- 4) 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 și acetonă, etanol (volume egale).
- 5) Soluției preparate în etapa a doua a procesului tehnologic i se adaugă 0,1g materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă, sintetizate conform procedurii descrise în etapa a patra,
- 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 80°C, 30 minute.

#### Exemplul 4

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanodiamant (5nm) - disponibil comercial, alcool etilic, apă deionizată, acetonă, acid azotic, polivinilpirolidonă, PEDOT-PSS, dispersie apoasă 1,3%.

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

- 1) Polivinilpirolidona (1,2 g) se dizolvă în 15 mL etanol și se supune agitării magnetice, timp de 2h, la temperatura camerei.
- 2) Soluției preparate anterior i se adaugă 2 mL dispersie PEDOT : PSS în apă (1,3%) și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 3) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 4) Sinteza materiale 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, apă deionizată.
- 5) Soluției preparate în etapa a doua a procesului tehnologic i se adaugă 0,1g materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă, sintetizate conform procedurii descrise în etapa a patra.
- 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 80°C, 30 minute.

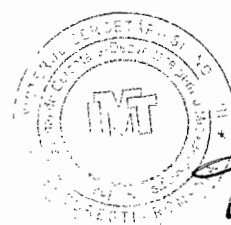


**Revendicări**

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare *polivinilpirolidonă/ polistiren sulfonat de sodiu (PSS)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* **caracterizat prin aceea că nanohornurile carbonice oxidate (hidrofile)** se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h și că procentul masic al acestora, în compoziția finală a stratului senzitiv, variază între 0,1 și 10%.
2. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare *polivinilpirolidonă/ polietilendioxitiofen- polistiren sulfonat de sodiu (PEDOT-PSS) / nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* **caracterizat prin aceea că nanohornurile carbonice oxidate (hidrofile)** se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h și că procentul masic al acestora, în compoziția finală a stratului senzitiv variază între 0,1 și 10%.
3. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare *polivinilpirolidonă/ polistiren sulfonat de sodiu (PSS)/materiale nanocarbonice conductive* și hidrofile de tip ceapă (carbon nano onions), **caracterizat prin aceea că materiale nanocarbonice conductive** și hidrofile de tip ceapă se sintetizează prin tratarea *materiale nanocarbonice* de tip ceapă cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h și că procentul masic al acestora, în compoziția finală a stratului senzitiv variază între 0,1 și 10%.
4. Procedeu de preparare a unei noi compoziții ternare *polivinilpirolidonă / polietilendioxitiofen- polistiren sulfonat de sodiu (PEDOT-PSS)/materiale nanocarbonice conductive* și hidrofile tip ceapă (carbon nano onions), **caracterizat prin aceea că materiale nanocarbonice conductive** și hidrofile de tip ceapă se sintetizează prin tratarea *materiale nanocarbonice* de tip ceapă cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h și că procentul masic al acestora, în compoziția finală a stratului senzitiv variază între 0,1 și 10%.
5. Procentul masic de polistirensulfonat de sodiu în amestecul ternar obținut în condițiile revendicării 1 variază între 10 și 25%.
6. Procentul masic de polietilendioxitiofen- polistiren sulfonat de sodiu (PEDOT-PSS) în amestecul ternar obținut în condițiile revendicării 2 variază între 0,5 și 10%.
7. Procentul masic de polistirensulfonat de sodiu în amestecul ternar obținut în condițiile revendicării 3 variază între 10 și 25%.
8. Procentul masic de polietilendioxitiofen - polistiren sulfonat de sodiu (PEDOT-PSS) în amestecul ternar obținut în condițiile revendicării 4 variază între 0,5 și 10%.
9. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din PEN și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
10. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.



11. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
12. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 se face din soluție etanolică 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 1 se face din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi interdigați.
15. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 2 se face din soluție etanol – apă 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 2 se face din soluție etanol – apă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi interdigați.
17. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 3 se face din soluție etanolică 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 3 se face din soluție etanolică și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi interdigați.
19. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se face din soluție etanol – apă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi liniari.
20. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 4 se face din soluție etanol – apă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de PEN cu electrozi interdigați.
21. 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

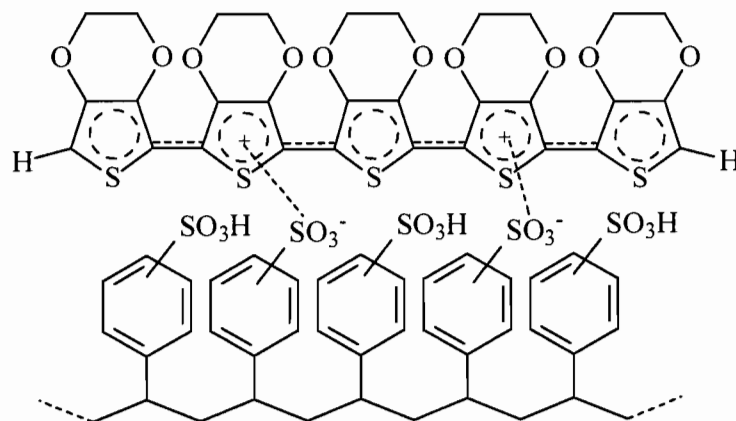


Fig. 1

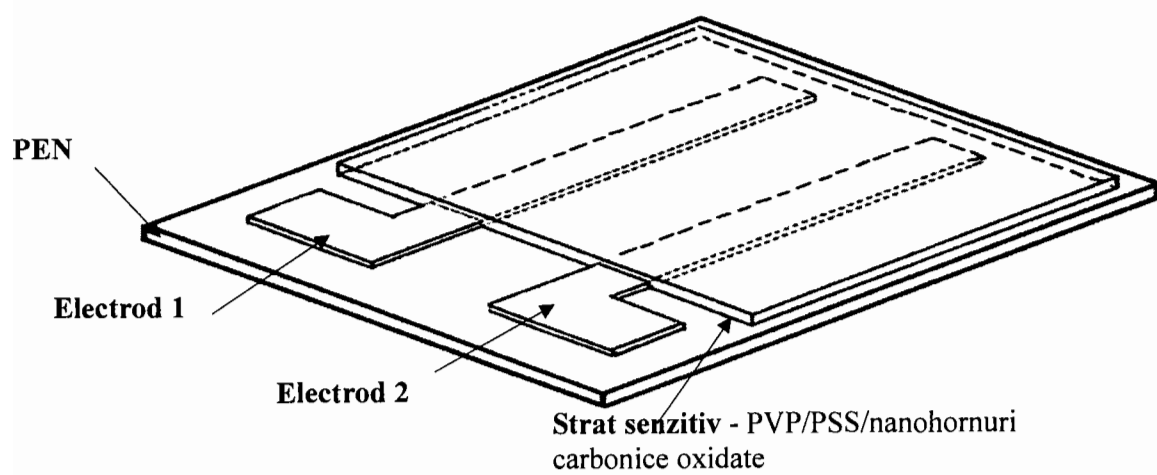
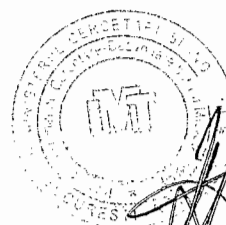


Fig. 2



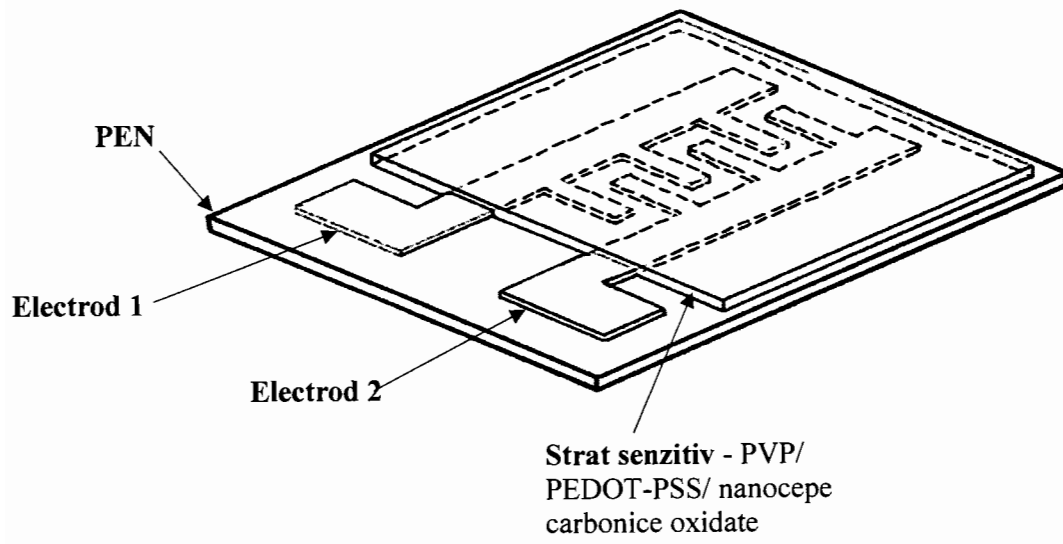


Fig. 3

