



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00440

(22) Data de depozit: 22/07/2019

(41) Data publicării cererii:
29/01/2021 BOPI nr. 1/2021

(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;
• BIU 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.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;
• DUMBRĂVESCU NICULAE,
STR. AGATHA BĂRSESCU NR. 18,
BL. V30B, SC. 2, AP. 39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) STRATURI SENZITIVE PENTRU SENZOR DE UMIDITATE
CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui strat senzitiv pentru monitorizarea umidității relative, folosind o structură cu unde acustice de suprafață. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: sinteză a unor materiale nanocarbone oxidate de tip ceapă prin tratamentul unor materiale carbonice simple de tip ceapă cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h, adăugarea acestora peste o soluție de agaroză sau carboximetilceluloză sodică în apă, cu agitare magne-

tică, timp de 2...3 h, depunerea soluției rezultate prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț, la 3000 rpm, timp de 40 s, rezultând un strat sub formă de film care se supune încălzirii la 70...80°C, timp de 15 min.

Revendicări: 10

Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Descriere

“Straturi senzitive pentru senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață”

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces esențial în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (centre de transfuzie, incinte de sterilizare), controlul calității aerului în spații închise, meteorologie (radiosonde, baloane meteorologice), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor, spații de depozitare a medicamentelor), agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria alimentară (spații de producție și stocare a alimentelor), etc. [1 - 3].

Alături de polimeri, oxizi de metale semiconductoare sau materiale ceramice, materiale nanocarbonice de tip oxid de grafenă [4, 5], grafenă [6, 7], nanoparticulele cuantice de grafenă au suscitat interesul ca materiale sensibile în detecția umidității, utilizând structuri de senzori dintre cele mai diferite [8].

GQDs (“graphene quantum dots” - fig. 1) reprezintă o clasă relativ nouă de nanoparticule cuantice formate din unul, două și până la 10 straturi de grafenă. În mod ideal, nanoparticulele cuantice de grafenă sunt monostrat și conțin exclusiv carbon. Cele mai multe dintre metodele de sinteză dezvoltate conduc însă la formarea unor nanoparticule cuantice de grafenă formate din mai multe straturi, având în compoziție, alături de carbon, atât oxigen, cât și hidrogen (posedând, așadar, un anumit grad de funcționalizare) [9, 10].

GQDs prezintă excelente proprietăți termice, mecanice, electrice, solubilitate bună, fotoluminescență stabilă, biocompatibilitate, lipsa toxicității, etc. Alături de aceste caracteristici avantajoase, posibilitățile variate de funcționalizare și nu în ultimul rând sinteza facilă (precursorii organici precum acidul citric sau ureea permit obținerea pe scară industrială a GQDs la un preț de cost rezonabil), fac din nanoparticulele cuantice de grafenă un candidat promițător pentru înlocuirea nanoparticulelor cuantice anorganice, mai scumpe și mai toxice [11 - 13].

Nanoparticulele cuantice de grafenă, sintetizate prin carbonizarea controlată a acidului citric, au fost utilizate pentru detecția umidității, utilizând structura unui senzor chemirezistiv [14]. GQD-urile sintetizate au arătat o sensibilitate remarcabilă la variația umidității mediului. Senzorul a prezentat două regiuni de detectare situate între 0% - 52% și 52% - 97% din umiditatea relativă, indicând două mecanisme diferite de detectare. Timpul de răspuns al senzorului a fost de aproximativ 10 s, histerezisul fiind neglijabil.

Ruiz *et al* au realizat, de asemenea, un senzor chemirezistiv pentru detecția umidității, folosind un strat sensibil format din nanoparticule cuantice de grafenă [15].

Kalita *et al* au utilizat GQDs în monitorizarea umidității solului, utilizând un senzor de tip rezistiv [16]. Timpul de răspuns al senzorului a fost de 2-3 minute, ceea ce reprezintă cel mai mic timp de răspuns al unui senzor pentru monitorizarea umidității solului raportat în literatură.

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 [17]. Din punct de

vedere structural, CNOs aparțin familiei fulerenelor 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) [18], cataliză [19], conversie și stocare de energie [20].

Agaroza este un polimer liniar cu o greutate moleculară de aproximativ 120.000 și este constituită din unități alternante de D-galactoză și 3,6-anhidro-L-galactoză [21, 22]. Mathew *et al* au realizat un senzor miniaturizat de umiditate relativă (RH), bazat pe un interferometru cu fibră de cristal fonic, utilizând agaroza drept strat senzitiv. Senzorul prezintă o sensibilitate ridicată la variațiile RH, cu o schimbare a puterii reflectate de aproximativ 12 dB pentru o valoare a umidității relative (RH) de 84% [23].

Bariain *et al* au realizat un senzor de umiditate relativă (RH) cu fibră optică utilizând ca strat senzitiv un gel hidrofil de agaroza [24]. O variație a umidității relative (RH) între 30% și 80% a condus la o variație de până la 6,5 dB a puterii optice transmise. Senzorul este stabil în timp și prezintă o bună reproductibilitate și histerezis scăzut.

Carboximetilceluloza (de obicei utilizată sub formă de sare de sodiu) este un biopolimer care se sintetizează din celuloză alcalină și acid monocloracetic. Grație proprietăților sale atractive (biocompatibilitate, biodegradabilitate, proprietatea de a forma filme, etc.) carboximetilceluloza are multiple utilizări în industria alimentară (aditiv alimentar codificat ca E 466), medicină, industria farmaceutică, etc. [25].

Recent, Kotresh *et al* au utilizat o matrice nanocompozită polianilină – carboximetilceluloză pentru proiectarea unui senzor de umiditate relativă. Răspunsul compozitului la umiditate a fost investigat la frecvența de 100 Hz, utilizând filme din materialele respective depuse pe un substrat de sticlă. Schimbarea umidității relative (RH) de la 25 la 75% a condus la schimbarea impedanței sale cu aproximativ trei ordine de mărime. Histerezisul maxim de umiditate al compozitului a fost de aproximativ 5% la 65% RH [26].

Cererea de brevet de invenție **CN105259139A** cu titlul “Tilted fiber bragg grating humidity sensor based on oxidized graphene and agarose composite film” (王友清沈常宇楼伟民锋营刘桦楠魏健) se referă la un senzor de umiditate de tip fibră optică care are un strat senzitiv pe bază de oxid de grafenă/agaroză.

Cererea de brevet de invenție **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 senzitiv pe bază de oxid de grafenă (nanofulgi). Conținutul de oxigen al oxidului de grafenă utilizat ca strat senzitiv variază între 1% și 50% (procente de masă). Alte straturi senzitive revendicate în acest patent sunt amestecurile binare de oxizi de grafenă al căror conținut de oxigen diferă. Stratul senzitiv se depune prin metoda electrospray pe un substrat care are o temperatură cu cel puțin 15 grade mai mare decât temperatura soluției.

Cererea de brevet de invenție CN108918430A cu titlul "A photonic crystal fiber and a method for preparing a humidity sensor GQDs-PVA-based composite" (赵勇全锐杰) se referă la un senzor de umiditate de tip fibră optică care are un strat senzitiv pe bază de nanoparticule cuantice de oxid de grafenă / alcool polivinilic. Grosimea stratului senzitiv este mai mică decât 4,45 μm. Raportul de masă PVA / GQDs = 15 ~ 18.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația valorii umidității relative utilizând structuri de senzori de tip SAW (unde acustice de suprafață).

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori de umiditate relativă, sunt nanocompozite de tip *agaroză /materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, agaroză/ nanoparticule cuantice de grafenă, carboximetilceluloză/ materiale ncarbonice oxidate de tip ceapă și carboximetilceluloză/nanoparticule cuantice de grafenă.*

Sinteza materialelor ncarbonice oxidate de tip ceapă se realizează prin oxidarea cu HNO₃.

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 constituit, în genere, dintr-un substrat piezoelectric (cuarț, LiTaO₃, etc.), o pereche de traductori interdigitați și un strat senzitiv pentru analitul ce urmează 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 hidrofiele *agaroză /materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, agaroză/ nanoparticule cuantice de grafenă, carboximetilceluloză/ materiale ncarbonice oxidate de tip ceapă și carboximetilceluloză/ nanoparticule cuantice de grafenă* interacționează cu moleculele de apă. Adsorbția și absorbția moleculelor de apă (procese datorate atât polimerilor hidrofili de tip agaroză, carboximetilceluloză, cât și structurilor nanocarbonice oxidate de tip ceapă și a *nanoparticulelor cuantice de grafenă*) modifică proprietățile vâsco-elastice și electrice ale stratului senzitiv (efectele de "mass loading", "elastic loading" și "electrical loading"), ceea ce conduce la schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Modificarea vitezei și a frecvenței undei acustice este corelată cu cantitatea de apă adsorbită în stratul senzitiv.

Senzorul utilizat este de tip „linie de întârziere” ("delay line"), dual, realizată pe un substrat piezoelectric de cuarț (Fig. 2). Senzorul prezintă o linie dublă de întârziere pentru a compensa driftul termic. Astfel, o linie de întârziere este acoperită cu stratul senzitiv la moleculele de apă, cea de-a doua linie de întârziere fiind cuarțul propriu-zis (substratul piezoelectric fără strat senzitiv) [27]. Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice film sensibil- molecule de apă, semnalul asociat liniei de întârziere fără film sensibil poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu materialul sensibil (schema diferențială).

Utilizarea filmelor de tip *agaroză/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, agaroză/ nanoparticule cuantice de grafenă, carboximetilceluloză/materiale nanocarbonice oxidate de*



tip ceapă și carboximetilceluloză/nanoparticule cuantice de grafenă, conferă sensorului câteva caracteristici avantajoase:

- proprietăți mecanice superioare, asigurate de prezența în film a nanoparticulelor cuantice de grafenă, precum și a *materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă*;
- prezența *materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă* 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");
- agaroză și carboximetilceluloza sunt polimeri hidrofilii, cu afinitate pentru moleculele de apă.
- nanoparticulele cuantice de grafenă, precum și *materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă* sunt materiale a căror conducție electrică variază la contactul acestora cu moleculele de apă.
- grupările funcționale carboxilice și hidroxil ale GQDs și ale *materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă* interacționează chimic cu grupările hidrofile ale agarozii și carboximetilcelulozei, ceea ce conduce la stabilizarea nanocompozitului propus.
- răspunsul rapid al sensorului 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

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt: agaroză, nanodiamantul (disponibil comercial), apa deionizată, acidul azotic 3M, acetona. Etapele necesare procesării filmului senzitiv sunt :

- A. Materialele nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant (disponibil comercial), prin tratament termic la 1400°C, în atmosferă de argon.
- B. 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.
- C. Soluția de agaroză în apă se prepară prin dizolvarea a 1 g polimer în 200 mL apă deionizată, sub agitare magnetică (2 h, la temperatura de 95°C).
- D. Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 0,1 g nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 2 ore, la temperatura de 95°C.
- E. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (3000 rpm, timp de 40 s).
- F. Filmul obținut se supune încălzirii la 80°C, timp de 15 minute.

Exemplul 2



Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt carboximetilceluloza sodică, dispersie apoasă de nanoparticule cuantice de grafenă, 1mg/mL (disponibilă comercial).

- A. Soluția de carboximetilceluloză sodică în apă se prepară prin dizolvarea a 1 g polimer în 100 mL apă deionizată, sub agitare magnetică (3 h, la temperatura de 80°C).
- B. Soluției preparate anterior i se adaugă 10 mL dispersie apoasă de nanoparticule cuantice de grafenă și se continuă agitarea magnetică la temperatura camerei, timp de 3 ore.
- C. Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (3000 rpm, timp de 40 s).
- D. Filmul obținut se supune încălzirii la 70°C, timp de 15 minute.



Revendicări

1. Procedeu de preparare a unui nou strat senzitiv agaroză /materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, **caracterizat prin aceea că** are un conținut procentual masic de material nanocarbonic ce variază între 10 și 20 %.
2. Materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, are un conținut procentual masic de oxigen ce variază între 20 și 40%.
3. Materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice simple, de tip ceapă, cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h.
4. Procedeu de preparare a unui nou strat senzitiv carboximetilceluloză/materiale ncarbonice oxidate de tip ceapă, **caracterizat prin aceea că** are un conținut procentual masic de material nanocarbonic ce variază între 10 și 20 %.
5. Materialele ncarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 4, are un conținut procentual masic de oxigen ce variază între 20 și 40%.
6. Materialele ncarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 4 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice simple, de tip ceapă, cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h.
7. Procedeu de preparare a unui nou strat senzitiv agaroză /nanoparticule cuantice de tip grafenă, **caracterizat prin aceea că** are un conținut procentual masic de material nanocarbonic care variază între 10 și 20 %.
8. Procedeu de preparare a unui nou strat senzitiv carboximetilceluloză/nanoparticule cuantice de tip grafenă, **caracterizat prin aceea că** are un conținut procentual masic de material nanocarbonic ce variază între 10 și 20 %.
9. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicărilor 1, 5, 7 și 8 se depun prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț.
10. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicărilor 9 se utilizează în senzori de tip SAW cu linie dublă de întârziere, pentru monitorizarea umidității relative.



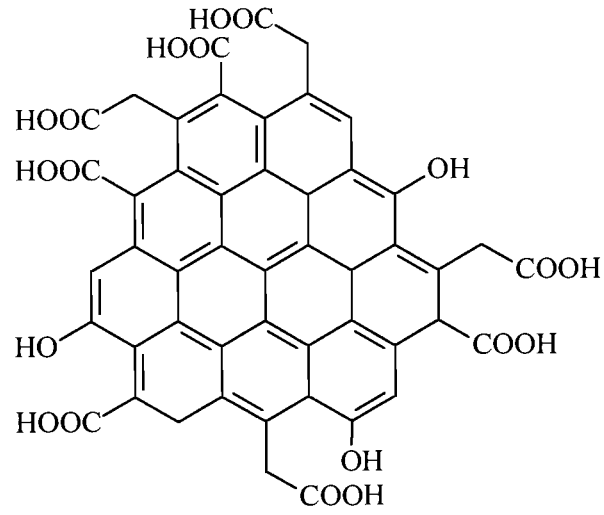


Fig. 1



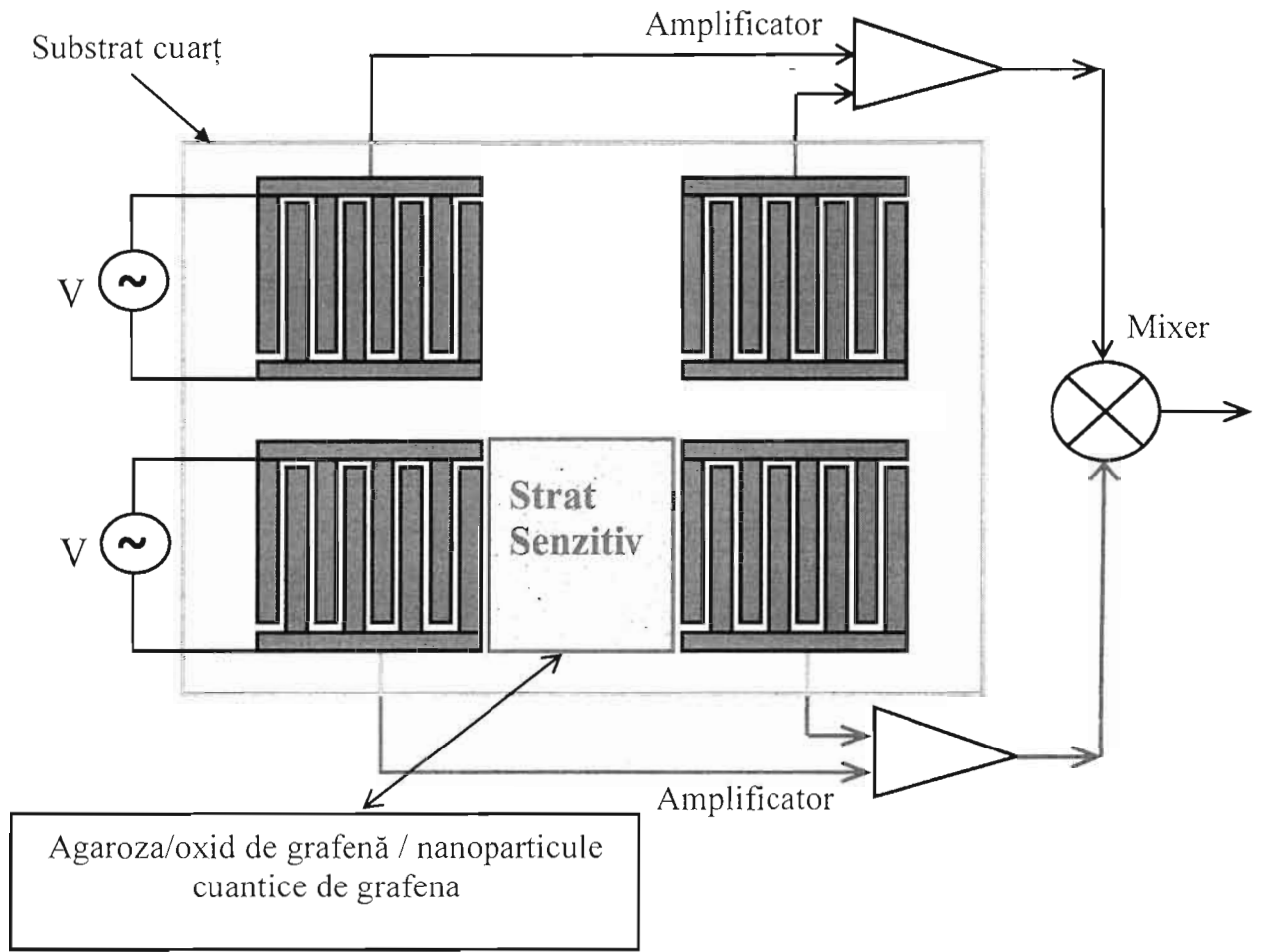


Fig. 2

