



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00442

(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) SENZOR CHEMIREZISTIV DE TIP COMUTATOR
PENTRU DETECȚIA UMIDITĂȚII

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor chemirezistiv tip "comutator" pentru monitorizarea umidității relative, utilizat în multiple domenii de activitate casnică și industrială, în birouri și apartamente, în industria textilă și a hârtiei, în industria medicală respectiv la incubatoare și echipamente de sterilizare, în agricultură la monitorizarea umidității solului, la sere la silozuri, în industria farmaceutică, în industria auto, în meteorologie, în industria chimică și electronică, și în alte domenii asemenea. Senzorul chemirezistiv conform invenției este constituit din straturi senzitive nanocompozite de tip copolimer tribloc polietilenglicol - polipropilenglicol - polietilenglicol/nanohornuri carbonice oxidate având procentul masic în compoziția finală a stratului senzitiv cuprins între 0,1...20%, nanohornurile carbonice oxidate fiind sintetizate prin tratarea nanohornurilor carbonice cu acid azotic 3M la reflux, timp de 24 ore, în plasmă de oxigen sau în plasmă de apă urmată de oxidarea nanohornurilor carbonice cu apă oxigenată, straturile senzitive sunt depuse pe un substrat dielectric care poate fi Si/SiO₂, PET sau Kapton având o grosime cuprinsă între 50 μm și 5 mm, electrozii utilizați pot fi din același material Al, Cr, Cu sau Au

sau din materiale diferite, pot avea o configurație liniară sau interdigitată, și se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau prin evaporare, depunerea stratului senzitiv pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau interdigitati realizându-se prin metodele "spin coating" sau "drop casting".

Revendicări: 14
Figuri: 6

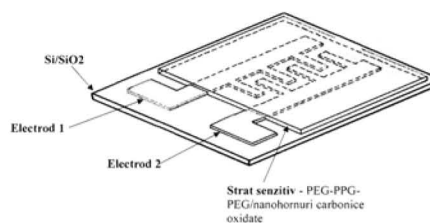


Fig. 4

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

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2019 00442</i>
Data depozit <i>22-07-2019</i>

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces important în multiple domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (birouri, apartamente, sauna, etc.), industria textilă și a hârtiei, industria medicală (incubatoare, echipamente de sterilizare), agricultură (sere, controlul umidității solului, silozuri), industria farmaceutică (depozitarea, sinteza și controlul calității medicamentelor), păstrarea instrumentelor muzicale din lemn, industria auto, meteorologie, 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 [5], polimerii hidrofilii au fost utilizați intensiv în proiectarea și realizarea senzorilor de umiditate [6 - 10].

Polietylenglicolul (PEG) este un polimer sintetic, hidrofil, biocompatibil, cu utilizări multiple în industria cosmetică, industria farmaceutică, industria alimentară [11 - 16]. În același timp, polietylenglicolul și derivații acestuia sunt utilizați pe scară largă în designul senzorilor de umiditate (element central al stratului senzitiv, aditiv, etc.) [17 - 21].

Cererea de brevet de invenție **US4635027A** cu titlul "Resistance-variation type moisture sensor" (Shuji Miyoshi, Masaya Hijikigawa) se referă la un senzor de umiditate de tip chemirezistiv care are un strat senzitiv pe bază de polielectroliți și polimeri hidrofilii. Soluția - precursor a stratului sensibil la variația umidității conține stirensulfonat de sodiu, metilen - bis - acrilamidă, alcool polivinilic și polietylenglicol (3-7 părți greutate de polietylenglicol la 100 părți de stirensulfonat de sodiu).

Compoziția mai sus menționată se depune pe un substrat dielectric (sticlă) și este supusă unui tratament fotochimic care are drept rezultat polimerizarea stirensulfonatului de sodiu, precum și crearea unei rețele tridimensionale prin formarea de legături („cross-linkage”) între stirensulfonatului de sodiu și metilen - bis - acrilamidă. Electrozii utilizați sunt constituiți din aur. Astfel, stratul senzitiv prezintă o excelentă stabilitate termică la căldură și valori mari ale umidității relative.

Cererea de brevet de invenție **US3715702A** cu titlul "Relative humidity sensor" (M. Nicholas) se referă la designul unui senzor chemirezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv un tandem oxid metalic - umectant, rezistența electrică variind în funcție de umiditatea relativă a mediului la care este expus. Oxidul metalic utilizat este fie NiO, fie FeO, în vreme ce umectantul este un polimer reversibil higroscopic, capabil să fie reținut în structura oxidului poros, precum polietylenglicolul.

Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [22]. 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 (Fig. 1) au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici (etanol, alcool izopropilic) și prezintă o suprafață specifică mare (1300-1400 m²/g) [23].

În pofida paletii largi de aplicații, există un număr relativ mic de studii privind utilizările nanohornurilor carbonice (simple și oxidate) ca straturi senzitive pentru diverse tipuri de gaze [24].

Brevetul de invenție **WO2018146810A1** cu titlul "Dispersion liquid, preparation method thereof, gas sensor and method for manufacturing same" (規之殿内亮太弓削) se referă la un senzor de gaze de tip chemirezistiv în care stratul senzitiv este constituit din fibre de nanohornuri carbonice. Gazele detectate sunt oxizii de carbon (CO, CO₂), oxizii de sulf (SO_x), oxizii de azot (NO_x), oxigenul, ozonul, amoniacul, hidrocarburi (cum ar fi hexan), alcoolii (de exemplu alcool izopropilic), aldehide, eteri, cetone, etc. Substratul dielectric este realizat din polietilentereftalat (PET), poliimidă, polietilennaftalat (PEN), polieteretercetona (PEEK), policarbonat (PC), polipropilenă, etc.

Cererea de brevet de invenție **CN105784825A** cu titlul "Preparation and application of electrochemical enzyme sensor based on single-wall carbon nanohorn modified electrode" (君文作瑞牛学良李晓燕孙伟王文成史艳) se referă la un senzor electrochimic enzimatic, cu electrozi modificați pe bază de nanohornuri carbonice. Pasta carbonică modificată cu lichid ionic este substratul electrodului. Mioglobina și respectiv chitosanul sunt fixați succesiv pe suprafața electrodului.

Cererea de brevet de invenție **CN104569117A** cu titlul "Polymeric alizarin functionalized single-wall carbon nanohorn-based electrochemical sensor" (宋伟 朱超云) se referă la designul unui senzor electrochimic utilizat pentru detecția fenolului și a unor poluanți înrudiți cu acesta. Nanohornurile carbonice utilizate sunt funcționalizate noncovalent cu alizarină, proces care asigură atât activitate catalitică materialului nanocarbonic, cât și o creștere a hidrofilicității și, respectiv a solubilității în apă. Stratul senzitiv final, bazat pe polializarină, se obține utilizând o metoda de polimerizare electrochimică de voltametrie ciclică. Senzorul electrochimic revendicat este ușor și portabil, limită scăzută de detecție constituind un alt avantaj.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația valorii umidității relative, utilizate în designul unor senzori de tip chemirezistiv.

Straturile senzitive descrise în această invenție, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de umiditate, sunt nanocompozite de tip copolimer tribloc PEG – PPG – PEG (Fig. 2) - polietilenglicol- polipropilenglicol- polietilenglicol- Pluronic® L-31/ nanohornuri carbonice oxidate. nanohornurile carbonice oxidate se pot obține prin oxidarea



nanohornurilor carbonice simple cu apă oxigenată, acid azotic, tratament în plasmă de oxigen și în plasmă de apă. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază cu nivelul umidității relative.

Utilizarea nanocompozitelor menționate conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate 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 la temperatura camerei;
- datorită efectului de "swelling", generat de umflarea tribloc copolimerului la valori ale RH mai mari de 75%, se înregistrează o caracteristică de tip "comutator", cu aplicații importante în monitorizarea umidității relative în industria electronică.

Substratul sensorului este realizat din siliciu (470 microni) acoperit cu SiO_2 (1 micron). Electrozii au fost conectați prin depunerea succesivă de Cr (10 nm) și Au (100 nm). Lățimea electrozilor este de aproximativ 200 microni, cu o separare de 6 mm între ele. Ei pot fi liniari (Fig. 3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 4). Capacitatea de detectare a umidității relative a fost investigată prin aplicarea unui curent constant între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale nivelului de umiditate relativă la care a fost expus stratul sensibil.

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

- 1) Copolimerul tribloc PEG – PPG - PEG ($M=1100$ Da, 1 gram) se dispersează în 25 mL apă deionizată și se supune agitării magnetice, timp de 2h, la temperatura camerei.
- 2) Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h. Produsul obținut se spală – succesiv - cu apă deionizată, acetonă, apă deionizată.
- 3) Soluției preparate în prima etapă i se adaugă 0,1 g nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 4) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" utilizând un substrat de Si/ SiO_2 cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 5) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic în vid, pentru 30 minute la 80°C .
- 6) Capacitatea de monitorizare a umidității relative a fost investigată prin aplicarea unui curent între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale nivelului de umiditate relativă la care a fost expus stratul sensibil. Măsurătorile au fost efectuate în azot, la temperatura camerei, la diferite valori ale umidității relative (Fig. 5).

Aceste rezultate pot fi discutate din perspectiva a două mecanisme diferite de detecție. Așa cum este prezentat în Fig. 5, la valori succesive scăzute ale umidității relative, rezistența



stratului sensibil crește relativ puțin. Nanohornurile carbonice oxidate sunt materiale semiconductoare de tip p, iar moleculele de apă, prin donare perechi de electroni (baze tari Lewis, conform teoriei HSAB), reduc numărul purtătorilor de sarcină (goluri). Din punct de vedere strict electric, acest fenomen duce la o creștere a valorii rezistenței măsurate.

Daca RH este mai mare de 75%, ruperea legăturilor de hidrogen conduce la o creștere rapidă a distanței intermoleculare în PEG-PPG-PEG, care, finalmente, are drept efect umflarea rapidă a polimerului hidrofil [3]. Astfel, punctele de contact dintre nanohornurile carbonice oxidate scad rapid, rezultând o creștere bruscă a rezistenței și, prin urmare, o caracteristică de tip "comutator" în sensingul la valori ale RH mai mari de 75%.

În Fig. 6 se prezintă o comparație între performanța senzorului de umiditate revendicat în această invenție și a senzorului de umiditate de tip capacitiv comercializat de firma Sensirion (senzor comercial).

Exemplul 2

- 1) Copolimerul tribloc PEG- PPG-PEG (1 gram) se dispersează în 25 mL apă deionizată și se supune agitării magnetice, timp de 2h, la temperatura camerei.
- 2) Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează tratamentul în plasma de oxigen. Produsul obținut se spală cu apă deionizată, acetonă, apă deionizată.
- 3) Soluției preparate în prima etapă i se adaugă 0,15 g nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 4) Soluția obținută se depune prin metoda drop casting utilizând un substrat de Si/SiO₂ 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 80°C, 60 minute, in vid.



Referințe

1. Lee, C. Y., Lee, G. B. (2005). Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-1), 1 – 15.
2. Young, J. F. (1967). Humidity control in the laboratory using salt solutions—a review. *Journal of Applied Chemistry*, 17(9), 241 - 245.
3. Chen, Z., Lu, C. (2005). Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4), 274 - 295.
4. Alwis, L., Sun, T., & Grattan, K. T. V. (2013). Optical fiber-based sensor technology for humidity and moisture measurement: Review of recent progress. *Measurement*, 46(10), 4052 -4074.
5. Li, Z., Haidry, A. A., Gao, B., Wang, T., & Yao, Z. (2017). The effect of Co-doping on the humidity sensing properties of ordered mesoporous TiO₂. *Applied Surface Science*, 412, 638 - 647.
6. Li, W., Xu, F., Sun, L., Liu, W., & Qiu, Y. (2016). A novel flexible humidity switch material based on multi-walled carbon nanotube/polyvinyl alcohol composite yarn. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230, 528 - 535.
7. Fei, T., Jiang, K., Jiang, F., Mu, R., & Zhang, T. (2014). Humidity switching properties of sensors based on multiwalled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(1), 1 – 7.
8. Liu, Y., Huang, H., Wang, L., Cai, D., Liu, B., Wang, D., Wang, T. (2016). Electrospun CeO₂ nanoparticles/PVP nanofibers based high-frequency surface acoustic wave humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 730 - 737.
9. Miao, Y., Liu, B., Zhang, H., Li, Y., Zhou, H., Sun, H., & Zhao, Q. (2009). Relative humidity sensor based on tilted fiber Bragg grating with polyvinyl alcohol coating. *IEEE Photonics Technology Letters*, 21(7), 441 - 443.
10. Zhou, G., Byun, J. H., Oh, Y., Jung, B. M., Cha, H. J., Seong, D. G., Chou, T. W. (2017). Highly sensitive wearable textile-based humidity sensor made of high-strength, single-walled carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) filaments. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(5), 4788 - 4797.
11. Jain, N., Smith, S. W., Ghone, S., Tomczuk, B. (2015) *Pharm. Res.* 32 (11), 3526 – 3540.
12. Parveen, S.; Sahoo, S. K. (2011), *Eur. J Pharmacol.*, 670 (2-3), 372 – 383.
13. Hoffman, A.S. (2002), *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 54(1), 3 - 12.

A handwritten signature in black ink is written over a faint circular stamp. The signature is stylized and appears to be 'H. H. H.'. The stamp is mostly illegible but seems to contain some text around the perimeter.

14. Manson, J., Kumar, D., Meenan, B. J., Dixon, D. (2011), *Gold Bull.* 44 (2), 99 – 105.
15. Fairbanks, B.D., Schwartz, M. P., Bowman, C. N., Anseth, K. S. (2009), *Biomaterials* 30 (35), 6702 – 6707.
16. Suk, J. S., Xu, Q., Kim, N., Hanes, J., Ensign, L. M. (2016), *Adv. Drug Deliv. Rev.* 99, 28 –51.
17. Acikgoz, S., Bilen, B., Demir, M. M., Menciloglu, Y. Z., Skarlatos, Y., Aktas, G., Inci, M. N. (2008). Use of polyethylene glycol coatings for optical fibre humidity sensing. *Optical Review*, 15(2), 84.
18. Biju, K. P., & Jain, M. K. (2007). Effect of polyethylene glycol additive in sol on the humidity sensing properties of a TiO₂ thin film. *Measurement Science and Technology*, 18, 2991 - 2996.
19. Bilen, B., Skarlatos, Y., Aktas, G., Inci, M. N., Dispinar, T., Kose, M. M., & Sanyal, A. (2007). In situ measurement of humidity induced changes in the refractive index and thickness of polyethylene glycol thin films. *Journal of Applied Physics*, 102(7), 073534.
20. Yuan, C., Xu, Y., Deng, Y., Jiang, N., He, N., & Dai, L. (2010). CuO based inorganic-organic hybrid nanowires: a new type of highly sensitive humidity sensor. *Nanotechnology*, 21(41), 415501.
21. Joshi, M., & Singh, R. P. (2009). Cross Linking Polymers (PVA & PEG) with TiO₂ Nanoparticles for Humidity Sensing. *Sensors & Transducers*, 110 (11), 105.

A circular stamp is located in the bottom right corner of the page. To its right is a handwritten signature in black ink.

Revendicări

1. Procedeu de preparare a unei noi compoziții binare copolimer tribloc PEG – PPG - PEG / nanohornuri carbonice oxidate, **caracterizat prin aceea că** procentul masic al acestora în compoziția finală a stratului sensibil variază între 0,1 și 20% (procente de masă).
2. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1 se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h.
3. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1 se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de oxigen.
4. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1 se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de apă.
5. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1 se sintetizează prin oxidarea nanohornurilor carbonice cu apă oxigenată.
6. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Si/SiO₂, PEN, PET, Kapton® și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
7. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
8. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
9. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
10. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
11. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “spin coating” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigați.
12. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
13. Depunerea compoziției obținute în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigați.



14. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 10 - 13 pentru monitorizarea umidității **se caracterizează prin aceea că** se aplică un curent constant între doi electrozi și se măsoară tensiunea electrică care traversează stratul senzitiv la diverse valori ale umidității relative.



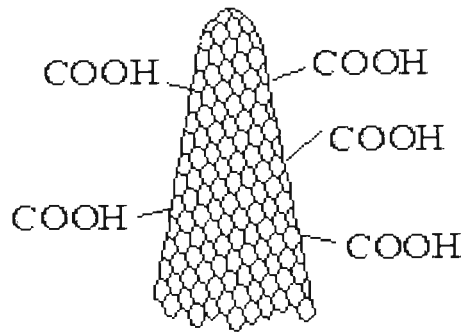


Fig. 1

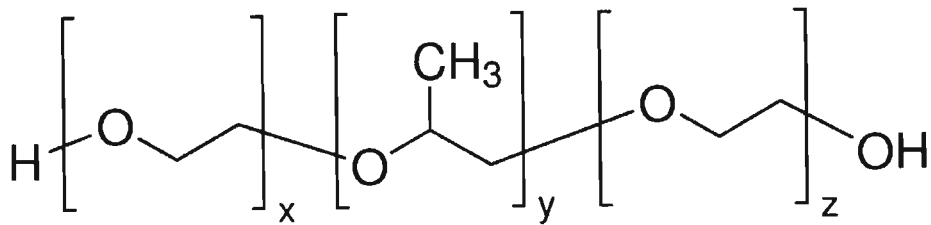


Fig. 2



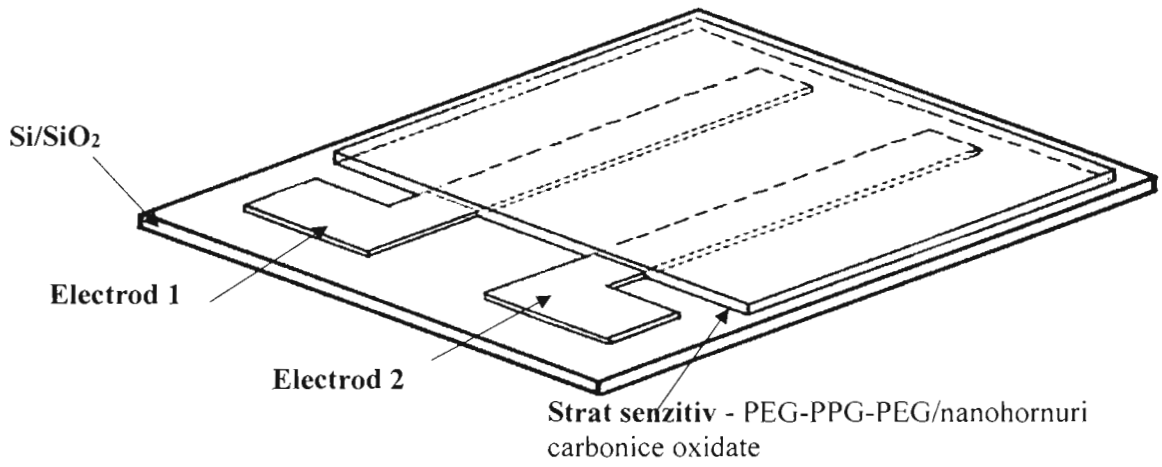


Fig. 3

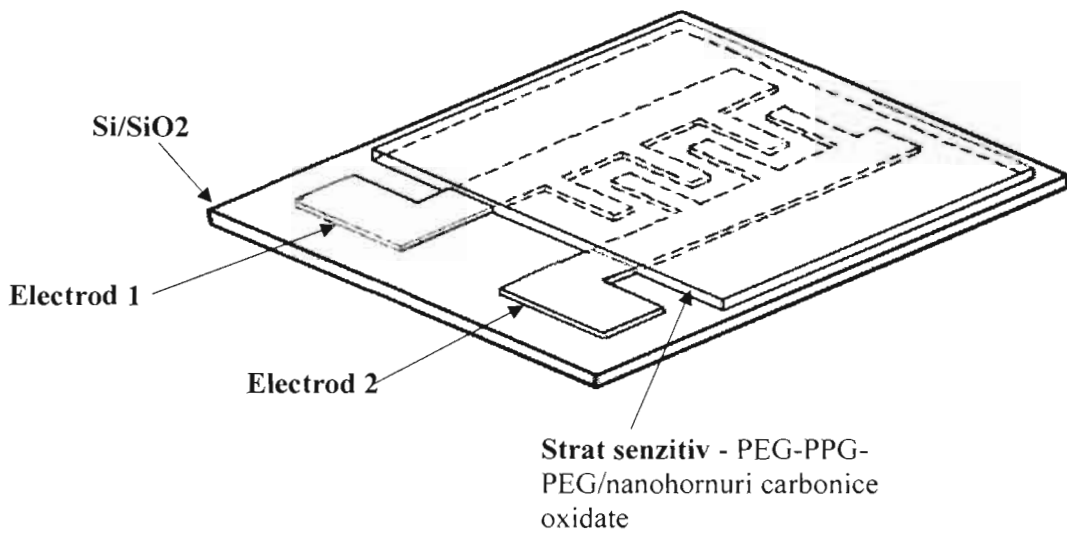


Fig. 4



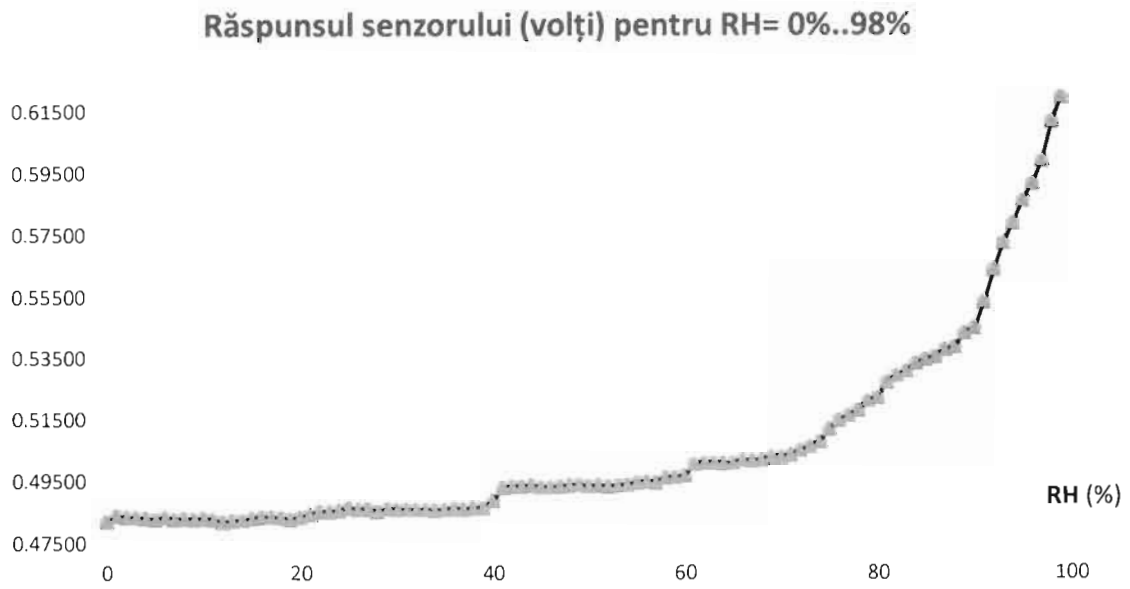


Fig. 5



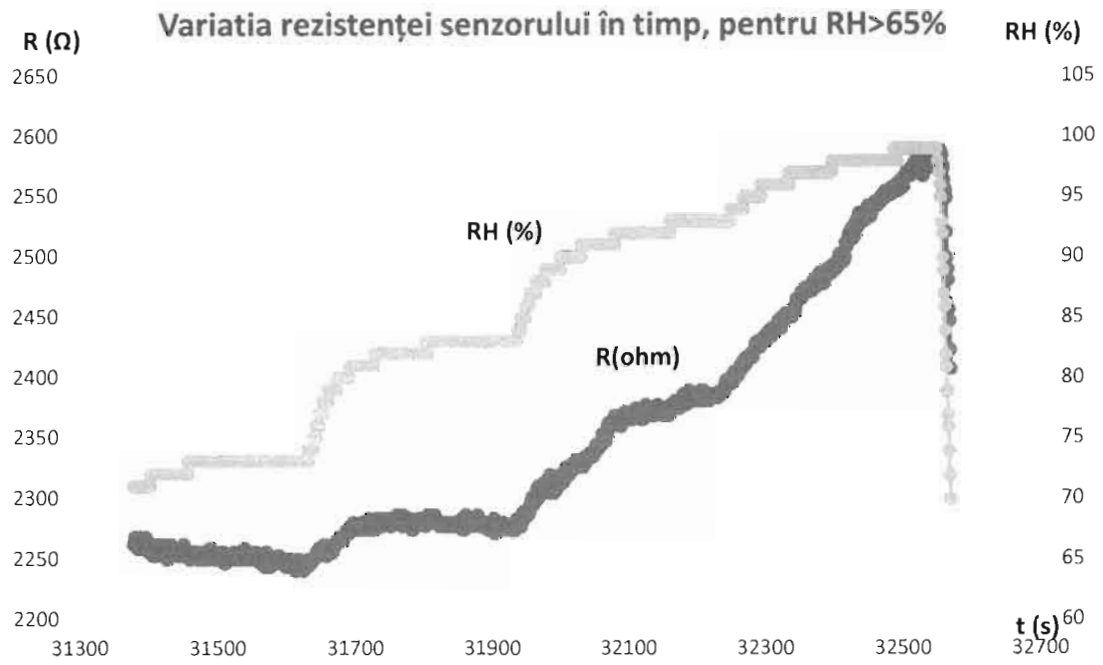


Fig. 6

