

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00519

(22) Data de depozit: 28/08/2019

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• SERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,
STR.LIVIU REBREANU NR.32A, 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;
• DUMBRAVESCU NICULAE,
STR.AGATA BIRSESCU, NR.18, 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 REZISTIV DE UMIDITATE ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru detectarea umidității pe bază de oxid de indiu In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate și la un procedeu de obținere a acestuia, senzorii de umiditate fiind utilizați în multiple domenii de activitate casnică și industrială, în industria farmaceutică, industria textilă și a hârtiei, industria electronică, industria auto, industria chimică, meteorologie și altele asemenea. Senzorul rezistiv conform invenției este alcătuit dintr-un substrat dielectric, care poate fi din PET sau cuarț, cu o grosime cuprinsă între 50 μm ...5 mm, doi electrozi metalici, cu configurație liniară sau interdigitată, care pot fi constituiți din același material cum sunt Au sau Ag sau din materiale diferite și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate, compoziția binară de nanocompozit având un procent masic de nanohornuri carbonice oxidate cuprins între 10...40%. Procedeu conform invenției constă în pregătirea substratului de cuarț prin curățare în baia de ultrasonare utilizând alternativ volume egale de acetona, etanol și apă deionizată, depunerea electrozilor liniari sau interdigați pe substratul dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare, urmată de depunerea stratului senzitiv de In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate din soluție etanolic - apoasă,

pe substratul cu electrozi interdigați sau liniari, prin metoda spin - coating și respectiv prin metoda drop - casting, nanohornurile carbonice oxidate fiind sintetizate prin reacția nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 ore sau în plasmă de oxigen.

Revendicări: 14
Figuri: 3

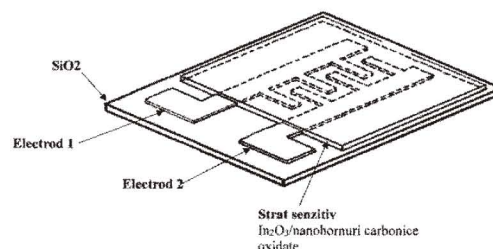


Fig. 3

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).



Senzor rezistiv de umiditate și procedeu de obținere a acestuia**Descriere**

Umiditatea este unul dintre parametrii fizici monitorizați cel mai frecvent și are o mare importanță în multiple domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise, industria farmaceutică, industria textilă și a hârtiei, industria electronică, industria auto, meteorologie, industria chimică, etc. [1, 2]. Astfel, fabricarea unor senzori performanți de umiditate a devenit o direcție prioritară în ultimele decade [3].

Alături de polimeri, polielectroliți, materiale nanocarbonice, oxizii metalici semiconductori reprezintă una dintre cele mai cercetate clase de materiale în designul senzorilor de umiditate [4].

Oxidul de indiu și nanocompozitele acestuia cu alți oxizi metalici sunt utilizate pe scară largă ca straturi senzitive în designul senzorilor rezistivi pentru monitorizarea umidității relative [5 - 9].

Cererea de brevet de invenție **CA1149485A** cu titlul "Humidity detecting apparatus" (Jiro Terada, Tsuneharu Nitta, Yukihiko Ise) se referă la un senzor rezistiv de umiditate în care stratul senzitiv este constituit din cel puțin unul dintre oxizii metalici enumerați: In_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , ZnO , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MnO_2 , CuO , CoO , MgCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , Zn_2TiO_4 , MnCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , Zn_2SnO_4 , Mg_2TiO_4 and Mg_2SnO_4 . Rezistența stratului senzitiv variază proporțional cu variația umidității relative.

Oxizii metalici sunt stabilizați termic și sunt senzitivi pe un domeniu larg al umidității relative. Contaminanții precum și apa reziduală rămasă în microporii oxidului metalic pot fi îndepărtați de pe suprafața stratului senzitiv printr-o operație de încălzire a elementului (astfel, caracteristicile senzorului pot fi întotdeauna resetate cu ușurință la valorile inițiale).

Cererea de brevet de invenție **JPH07190979A** cu titlul "Humidity detecting apparatus" (Akira Kunimoto, Takashi Ono 晃国元敬小野) se referă la un senzor de umiditate și la o metodă de fabricare a acestuia utilizând un oxid metalic a cărui conductivitate electrică este modificată prin adsorbția moleculelor de apă în oxidul higroscopic. Oxidul metalic utilizat poate fi ZnO , SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 și este depus pe substratul ceramic dielectric prin metoda pulverizării termice. Electrozii sunt constituiți din filme subțiri de Pt, Au și sunt depuse, de asemenea, prin metoda pulverizării termice.

Un inconvenient notabil al detecției cu senzori rezistivi utilizând oxizi metalici semiconductori îl reprezintă temperatura ridicată de operare.

Nanohornurile carbonice (Fig. 1), materiale sintetizate în premieră de Iijima [10], sunt înrudite cu nanotuburile de carbon, având o structură tubulară. Nanohornurile carbonice oxidate (Fig. 2) se sintetizează prin tratament termic în aer, oxidări în acid azotic sau în apă oxigenată [11 - 13]. În comparație cu nanohornurile carbonice simple, au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici (etanol, alcool izopropilic) și prezintă o suprafață specifică mare [14].

Nanohornurile și derivații acestora au multiple utilizări în designul bateriilor, celulelor solare, supercapacitoarelor. De asemenea, sunt utilizați în adsorbția gazelor, nanomedicină ("carriers" pentru medicamente anticancerigene), obținerea de nanocompozite cu proprietăți îmbunătățite, etc. [15 - 18].



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 rezistiv în care stratul senzitiv este constituit din fibre de nanohornuri carbonice. Gazele detectate sunt monoxidul și dioxidul de carbon, oxizii de sulf, oxizii de azot, oxigenul, ozonul, amoniacul, hidrocarburi cum ar fi benzen, toluen, alcoolii (metanol, etanol), metiletilcetonă, diclorometan, etc.

Substratul dielectric poate fi realizat din Parilen, polipropilenă, poliimidă, poliamidă, polietilennaftalat (PEN), polieteretercetonă (PEEK), policarbonat (PC), polietilentereftalat (PET) etc.

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 rezistiv. Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi de umiditate, sunt nanocompozite constituite din *In₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate*.

Utilizarea nanocompozitului *In₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate*, depus ca strat senzitiv prin metoda sol-gel pe un substrat dielectric de PET sau cuarț conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum;
- prezența ionilor In³⁺ conferă senzorului senzitivitate crescută. Conform teoriei HSAB (Hard Soft, Acids and Bases), apa este clasificată ca o bază tare, în timp ce cationii In³⁺ sunt acizi tari, astfel încât o interacție de tip "hard acid - hard base" între moleculele de apă și stratul senzitiv este foarte probabilă.
- detecție pe un domeniu larg de temperatură.
- caracterul hidrofil al nanohornurilor carbonice oxidate (și, prin urmare, afinitatea pentru moleculele de apă) pot fi modulate prin schimbarea unor parametri precum puterea plamei, timpul de expunere, concentrația soluției de acid azotic și timpul de refluxare, etc).

- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii umidității relative

Substratul dielectric este din cuarț sau Kapton 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. 3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 4).

Obținerea stratului senzitiv și a senzorului rezistiv asociat acestuia

Exemplul 1

Substratul din cuarț a fost curățat timp de 15 minute în baia de ultrasonare utilizând alternativ volume egale de acetonă, etanol și apă deionizată.

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul – InCl₃, solventul – apă deionizată/ etanol (volum egale), soluție acid clorhidric 37 %, nanohornurile carbonice, acid azotic 3M, acetonă.

Secvența preparării presupune următoarele operații:



1. 1 gram de clorură de indiu și 10 mL soluție HCl 37% se dizolvă în 50 mL apă deionizată/ etanol (volume egale), sub agitare magnetică, timp de o oră.
2. 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.
3. 0,5g nanohornuri carbonice oxidate, solubile în apă, se adaugă soluției preparate în etapa 1 și se agită magnetic timp de 2h., la temperatura de 60°C
4. Soluția obținută se păstrează la maturat timp de 24 h.
5. Depunerea soluției formate se realizează prin metoda "spin coating", după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte.
6. Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:
 - a. în aer, timp de 1h de minute, la temperatura de 400°C;
 - b. în aer, timp de 1h, la temperatura de 425°C;

Exemplul 2

Substratul din cuarț a fost curățat timp de 15 minute în baia de ultrasonare utilizând alternativ volume egale de acetonă, etanol și apă deionizată.

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul – InCl_3 , solventul – apă deionizată/ etanol (volume egale), soluție acid clorhidric 37 %, nanohornurile carbonice.

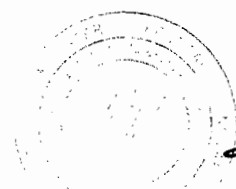
Secvența preparării presupune următoarele operații:

1. 1 gram de clorură de indiu și 10 mL soluție HCl 37% se dizolvă în 50 mL apă deionizată/etanol (volume egale), sub agitare magnetică, timp de o oră.
2. Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin tratamentul în plasmă de oxigen.
3. 0,2g nanohornuri carbonice oxidate, solubile în apă, se adaugă soluției preparate în etapa 1 și se agită magnetic timp de 2h., la temperatura de 60°C
4. Soluția obținută se lasă la maturat timp de 48 h
5. Depunerea soluției formate se realizează prin metoda "drop casting", după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte.
6. Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:
 - a. în aer, timp de 1h de minute, la temperatura de 400°C;
 - b. în aer, timp de 1h, la temperatura de 425°C;



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. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., & Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10(3), 2088-2106.
5. Arshak, K., & Twomey, K. (2002). Thin films of In₂O₃/SiO for humidity sensing applications. *Sensors*, 2(6), 205-218.
6. Liang, Q., Xu, H., Zhao, J., & Gao, S. (2012). Micro humidity sensors based on ZnO–In₂O₃ thin films with high performances. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 165(1), 76-81.
7. Korotcenkov, G., Han, S. D., Cho, B. K., & Brinzari, V. (2009). Grain size effects in sensor response of nanostructured SnO₂-and In₂O₃-based conductometric thin film gas sensor. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 34(1-2), 1-17.
8. Yoon, J. W., Kim, J. S., Kim, T. H., Hong, Y. J., Kang, Y. C., & Lee, J. H. (2016). A New Strategy for Humidity Independent Oxide Chemiresistors: Dynamic Self-Refreshing of In₂O₃ Sensing Surface Assisted by Layer-by-Layer Coated CeO₂ Nanoclusters. *Small*, 12(31), 4229-4240.
9. Kleperis, J., Kundzinš, M., Vitiņš, G., Eglītis, V., Vaivars, G., & Lūsis, A. (1995). Gas-sensitive gap formation by laser ablation in In₂O₃ layer: application as humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 28(2), 135-138.
10. Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F., & Takahashi, K. (1999). Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters*, 309(3-4), 165-170.
11. Fan, J., Yudasaka, M., Miyawaki, J., Ajima, K., Murata, K., & Iijima, S. (2006). Control of hole opening in single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns using oxygen. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(4), 1587-1591.
12. Yuge, R., Ichihashi, T., Shimakawa, Y., Kubo, Y., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2004). Preferential Deposition of Pt Nanoparticles Inside Single-Walled Carbon Nanohorns. *Advanced Materials*, 16(16), 1420-1423.
13. Zhang, M., Yudasaka, M., Ajima, K., Miyawaki, J., & Iijima, S. (2007). Light-assisted oxidation of single-wall carbon nanohorns for abundant creation of oxygenated groups that enable chemical modifications with proteins to enhance biocompatibility. *Acs Nano*, 1(4), 265-272.



14. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/804126?lang=en®ion=CZ&gclid=Cj0KCQjww47nBRDIARIsAEJ34bkUIb0L4KflPe0cBS1Zm1Z_OVCLESzRNmG7FudG45xYR_EWWuy6VUkaAoSuEALw_wcB

15. Xu, J., Yudasaka, M., Kouraba, S., Sekido, M., Yamamoto, Y., & Iijima, S. (2008). Single wall carbon nanohorn as a drug carrier for controlled release. *Chemical Physics Letters*, 461(4-6), 189-192.

16. Sano, N., & Ukita, S. I. (2006). One-step synthesis of Pt-supported carbon nanohorns for fuel cell electrode by arc plasma in liquid nitrogen. *Materials chemistry and physics*, 99(2-3), 447-450.

17. Sani, E., Barison, S., Pagura, C., Mercatelli, L., Sansoni, P., Fontani, D., ... & Francini, F. (2010). Carbon nanohorns-based nanofluids as direct sunlight absorbers. *Optics Express*, 18(5), 5179-5187.

18. Cruz, R., Brandão, L., & Mendes, A. (2013). Use of single-wall carbon nanohorns as counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, 37(12), 1498-1508.



The image shows a circular stamp with illegible text, likely a library or institutional mark, and a handwritten signature in black ink to its right.

Revendicări

1. Senzor rezistiv de umiditate **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate.
2. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin reacția nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h.
3. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasma de oxigen.
4. Compoziția binară In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate, utilizată în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 10 și 40%.
5. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din PET sau cuarț și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri.
6. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
7. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, platina) sau din materiale diferite.
8. Electrozii utilizați utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitață.
9. Depunerea stratului senzitiv In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolic-apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi liniari.
10. Depunerea stratului senzitiv In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolic-apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi interdigitați.
11. Depunerea stratului senzitiv In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolic-apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting", pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi liniari.
12. Depunerea stratului senzitiv In_2O_3 /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție etanolic-apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop - casting", pe substratul de Kapton sau cuarț cu electrozi interdigitați.
13. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 11 - 14 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.



14. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 11 – 14 la monitorizarea umidității se **caracterizează prin aceea că** se utilizează pe un interval de temperatură cuprins între 25°C și 400°C.



[Handwritten signature]

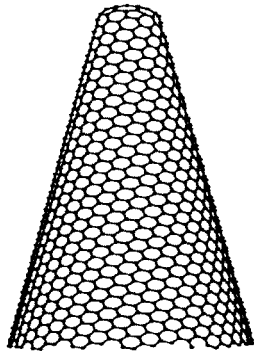


Fig.1

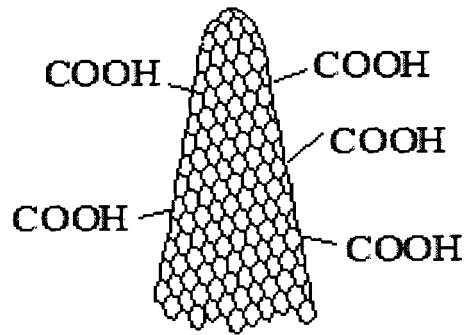


Fig. 2



h

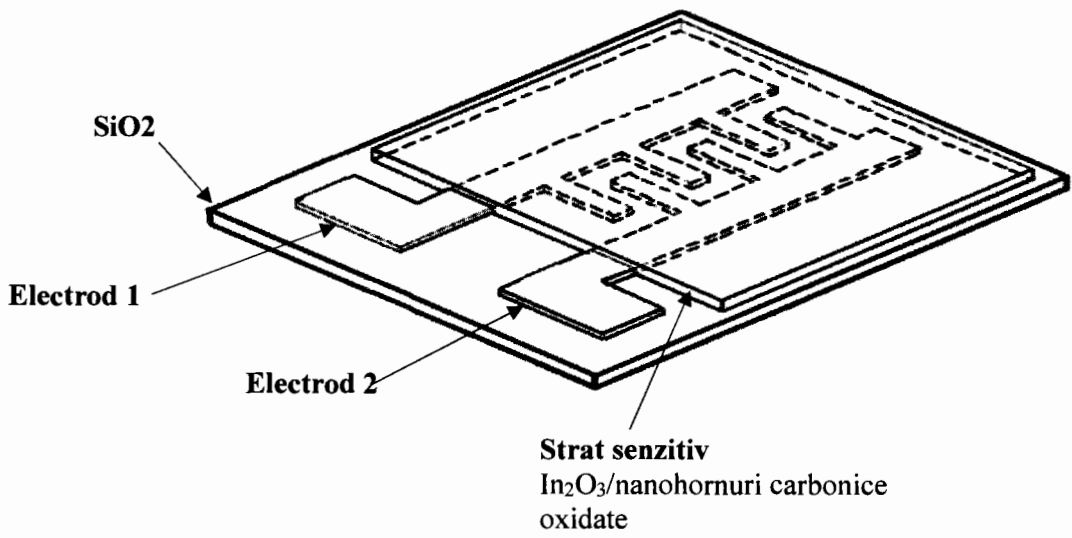
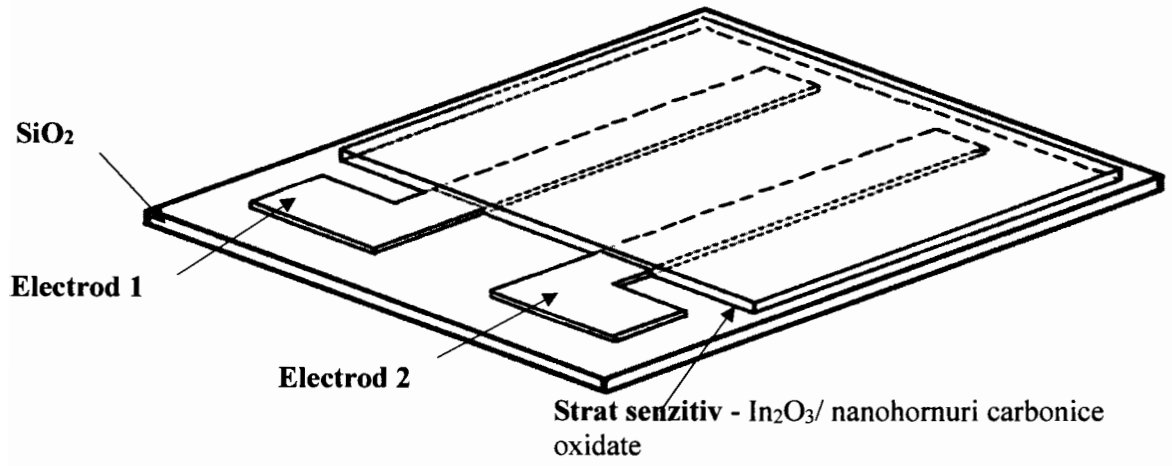
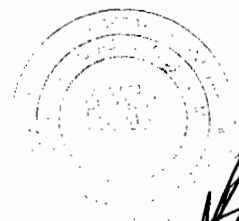


Fig. 3



[Handwritten signature]