

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00521**

(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 BALȚĂ 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) **MATRICE NANOCOMPOZITĂ
POLIELECTROLIT/NANOHORNURI CARBONICE OXIDATE
PENTRU SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE ȘI METODĂ
DE FABRICARE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv de umiditate pe bază de matrice nanocompozită din polielectrolit/nanohornuri carbonice oxidate și la o metodă de fabricare a acestuia, senzorul de umiditate putând fi utilizat în diverse domenii de activitate casnică și industrială, în industria textilă și a hârtiei, domeniul medical, controlul calității aerului în spații închise, în meteorologie, industria farmaceutică, în agricultură și industria alimentară, industria chimică și alte domenii asemenea. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat dielectric realizat din Si/SiO_2 în grosime totală cuprinsă între $50 \mu\text{m}$...5 mm, doi electrozi metalici, cu configurație liniară sau interdigitată, care pot fi din același material Au sau Cr sau din materiale diferite și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit poli(acrilamidă - co - clorură de dialildimetilamoniu)/nanohornuri carbonice oxidate, compoziția binară având un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate cuprins între 0,5...5%. Metoda conform invenției constă în imersarea substratului în soluția de poli(acrilamidă - co - clorură de dialildimetilamoniu) solubilizată în apă deionizată și supus agitării magnetice la temperatura camerei, spalarea substratului în apă deionizată și uscarea în curent de azot la temperatura camerei, electrozii se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare

catodică sau evaporare, urmată de depunerea stratului senzitiv de poli(acrilamidă - co - clorură de dialildimetilamoniu)/nanohornuri carbonice oxidate pe substratul Si/SiO_2 cu electrozi liniari sau interdigitați 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: 13
Figuri: 5

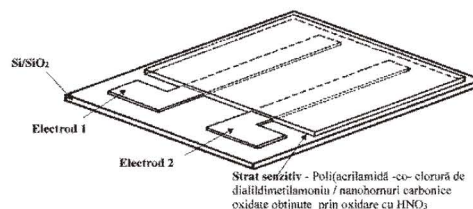


Fig. 4

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).



Matrice nanocompozită polielectrolit/ nanohornuri carbonice oxidate pentru senzor rezistiv de umiditate și metodă de fabricare a acestuia

Descriere

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces important 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, industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor, monitorizarea spațiilor de depozitare a medicamentelor), agricultură, industria alimentară (spații de producție și stocare a alimentelor), industria chimică, etc. [1 - 3].

Alături de oxizi metalici semiconductori, materialele ceramice, sărurile anorganice, etc., polielectrolitii sunt utilizați în mod intensiv ca elemente de sensing în designul senzorilor de umiditate [4 - 10]

Brevetul de invenție **CN100523799C** cu titlul "Polyelectrolyte / intrinsic conducting polymer composite humidity sensor and its production method" (扬李 杨慕杰洪利杰) se referă la un senzor impedanțimetric de umiditate și o metodă de fabricare a acestuia. Substratul este realizat din sticlă, electrozii interdigitați sunt constituiți din aur, iar stratul senzitiv este un compozit pe bază de polielectrolit (poli-4-vinilpiridină cuaternizată) și polimer conductiv (polipirol). Senzorul de umiditate a fost utilizat într-un domeniu larg de umiditate, în special în medii cu umiditate scăzută (0 ~ 60% RH), are o valoare moderată de rezistență, o sensibilitate ridicată, o bună liniaritate și un răspuns rapid.

Cererea de brevet de invenție **CN1835995A** cu titlul "The polyelectrolyte composition for humidity sensor, polyelectrolyte ink and preparation method of polyelectrolyte membrane for sensor by inkjet printing" (郑光春孔明宣沈在俊) se referă la un senzor rezistiv de umiditate și o metodă de fabricare a acestuia. Stratul senzitiv este constituit dintr-o membrană sensibilă la umiditate, pe bază de polielectrolit. Compoziția polielectrolitului utilizat în generarea membranei sensibile la umiditate conține compuși de tip diamină, compuși de tip dihaloalcan și agenți de reticulare.

Cererea de brevet de invenție **CN102323300A** cu titlul "Polyelectrolyte and graphene composite resistive moisture sensor and manufacturing method thereof" (李扬 杨慕杰) se referă la un senzor rezistiv de umiditate în care stratul senzitiv constituit dintr-un compozit de tip polielectrolit (policlorură de dialildimetilamoniu / oxid de grafenă. Substratul senzorului este de tip ceramic, cu electrozi interdigitați realizați din aur. Senzorul de umiditate revendicat are avantajele valorii moderate a impedanței, sensibilitate ridicată, o liniaritate bună, putând fi utilizat într-un domeniu larg de umiditate.

Modelul utilitar **CN203011878U** cu titlul "Humidity sensor based on polyelectrolyte and carbon nano-tube composite film" (张冬至 夏伯锴 王凯 董俊 张吉祥) se referă la un senzor rezistiv de umiditate și o metodă de fabricare a acestuia. Substratul senzorului este flexibil, electrozii sunt de tip Cu / Ni or Cr / Au, iar stratul senzitiv este o matrice nanocompozită polielectrolit/ nanotuburi de carbon cu grupări carboxil. Senzorul are o structură compactă și



simplă, cost redus de fabricație, liniaritate ridicată, repetabilitate bună și viteză mare de răspuns.

Cererea de brevet de invenție **CN103592336A** cu titlul "Polyelectrolyte titanium dioxide compound type humidity sensitive element and manufacturing method thereof" (吴玉程 李宏林

黄林舒霞) se referă la un senzor rezistiv de umiditate și o metodă de fabricare a acestuia. Stratul senzitiv este constituit din nanocompozitul TiO_2 /polielectrolit (acid poliacrilic, polistirensulfonatul de sodiu). Senzorul prezintă un răspuns liniar bună, o sensibilitate ridicată, un histerezis mic (2% RH) și o bună stabilitate, cu un timp de răspuns de 1-2 secunde.

Nanohornurile carbonice (**Fig. 1**) sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [11]. Deși prezintă similitudini structurale cu nanotuburile de carbon, nanohornurile carbonice au drept caracteristică vârfurile în formă de conuri lungi, cu unghiurile conului de aproximativ 20° și diametre mari ale tubului (2 - 5 nm) [12].

Sinteza nanohornurilor de carbon se realizează prin diverse metode precum prin ablația laser, descărcări în arc și nu necesită prezența unui catalizator metalic. Modularea proprietăților fizico- chimice ale nanohornurilor carbonice se poate realiza atât prin funcționalizare noncovalentă [13, 14], cât și prin cea de tip covalent [15, 16].

Nanohornurile carbonice pot fi oxidate în aer [17], prin tratare cu acizi [18] sau apă oxigenată [19], obținându-se nanohornuri carbonice cu grupări carboxilice (**Fig. 2**).

Aceste materiale au un caracter hidrofil și sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, etc.

În pofida proprietăților promițătoare, precum și a paletii largi de aplicații, nanohornurile carbonice au fost utilizate sporadic ca straturi senzitive în designul senzorilor de gaze.

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 , CO_2), oxizii de sulf (SO_x), oxizii de azot (NO_x), oxigenul, ozonul, amoniacul, hidrocarburi cum ar fi hexan, alcoolii (alcool izopropilic), aldehide, eteri, cetone, etc. Substratul dielectric este realizat din polietilentereftalat (PET), poliimidă, polietilennaftalat (PEN), polieteretercetonă (PEEK), policarbonat (PC), polipropilenă, 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, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi de umiditate, sunt nanocompozite de tip copolimer poli(acrilamidă-clorură de dialildimetilamoniu - **Fig. 3** / *nanohornuri carbonice oxidate*. Nanohornurile carbonice oxidate se pot obține prin oxidarea nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic



sau prin tratament în plasmă de oxigen. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază cu nivelul umidității relative.

Utilizarea nanocompozitelor menționate conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

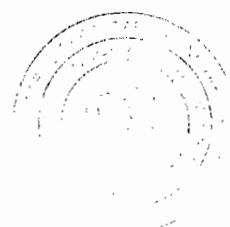
- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de apă, precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea;
- detecție la temperatura camerei.
- prezența polielectrolitului poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu) conferă hidrofilicitate și un histerezis mic.

Substratul sensorului este realizat din siliciu (470 microni) acoperit cu SiO₂ (1 micron). Electrozii sunt 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. 4**) sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig. 5**). Monitorizarea nivelului de umiditate relativă este realizată 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 rezistivi de umiditate relativă.

Exemplul 1

- 1) 10 mL soluție 10% de poli(acrilamidă-co-clorură de dialildimetilamoniu) se solubilizează în 10 mL apă deionizată și se supune agitării magnetice, timp de 1h, 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 cu apă deionizată, acetonă, apă deionizată.
- 3) Soluției preparate în prima etapă i se adaugă 0,2 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 interdigați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 5) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 60°C, 40 minute, în vid.
- 6) Capacitatea de monitorizare a umidității relative este investigată prin aplicarea unui curent între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale nivelului de umiditate relativă la care este expus stratul sensibil.



Exemplul 2

- 1) 10 mL soluție 10% de poli(acrilamidă-co- clorură de dialildimetilamoniu) se solubilizează în 10 mL apă deionizată și se supune agitării magnetice, timp de 1h, la temperatura camerei.
- 2) Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin tratamentul în plasmă de oxigen. Produsul obținut se spală cu apă deionizată, acetonă, apă deionizată.
- 3) Substratul senzorului se imersează în prima soluție timp de 30 de minute, la temperatura camerei.
- 4) După scoaterea acestuia din soluție, se spală cu apă deionizată și se usucă în curent de azot, la temperatura camerei.
- 5) Acelasi substrat se imersează în dispersia cu nanohornuri carbonice oxidate, timp de 30 de minute, la temperatura camerei.
- 6) După scoaterea acestuia din dispersia cu nanohornuri carbonice oxidate, se spală cu apă deionizată și se usucă în curent de azot, la temperatura camerei.
- 7) Se repetă operațiile 3-4 și respectiv 5-6 de încă 5 ori.
- 8) Stratul senzitiv obținut prin autoasamblare se supune unui tratament termic la 50°C, 60 minute, în vid.



Referințe

1. Rittersma, Z. M. (2002), Recent achievements in miniaturized humidity sensors—a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A: Physical*, 96(2-3), 196 - 210.
2. Chen, Z., Lu, C. (2005), Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4), 274 - 295.
3. Lee, C. Y., Lee, G. B. (2005) Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-1), 1 – 15
4. Lee, C. W., Park, H. S., Kim, J. G., Choi, B. K., Joo, S. W., & Gong, M. S. (2005). Polymeric humidity sensor using organic/inorganic hybrid polyelectrolytes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109(2), 315-322.
5. Lee, C. W., Joo, S. W., & Gong, M. S. (2005). Polymeric humidity sensor using polyelectrolytes derived from alkoxysilane cross-linker. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105(2), 150-158.
6. Lee, C. W., Kim, Y., Joo, S. W., & Gong, M. S. (2003). Resistive humidity sensor using polyelectrolytes based on new-type mutually cross-linkable copolymers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 88(1), 21-29.
7. Lee, C. W., & Gong, M. S. (2003). Resistive humidity sensor using phosphonium salt-containing polyelectrolytes based on the mutually cross-linkable copolymers. *Macromolecular research*, 11(5), 322-327.
8. Lv, X., Li, Y., Hong, L., Luo, D., & Yang, M. (2007). A highly water-resistive humidity sensor based on silicon-containing polyelectrolytes prepared by one-pot method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124(2), 347-351.
9. Li, Y., Deng, C., & Yang, M. (2014). Facilely prepared composites of polyelectrolytes and graphene as the sensing materials for the detection of very low humidity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194, 51-58.
10. Sun, A., Wang, Y., & Li, Y. (2010). Stability and water-resistance of humidity sensors using crosslinked and quaternized polyelectrolytes films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(2), 680-684.
11. Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603.
12. Zhu, S., & Xu, G. (2010). Single-walled carbon nanohorns and their applications. *Nanoscale*, 2(12), 2538-2549.
13. Pagona, G., Tagmatarchis, N., Fan, J., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Cone-end functionalization of carbon nanohorns. *Chemistry of materials*, 18(17), 3918-3920.



14. Petsalakis, I. D., Pagona, G., Theodorakopoulos, G., Tagmatarchis, N., Yudasaka, M., Iijima, S. (2006). Unbalanced strain-directed functionalization of carbon nanohorns: A theoretical investigation based on complementary methods. *Chemical physics letters*, 429(1-3), 194-198.
15. Tagmatarchis, N., Maigné, A., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Functionalization of carbon nanohorns with azomethineylides: towards solubility enhancement and electron-transfer processes. *Small*, 2(4), 490-494.
16. Cioffi, C., Campidelli, S., Brunetti, F. G., Meneghetti, M., & Prato, M. (2006). Functionalisation of carbon nanohorns. *Chemical Communications*, (20), 2129-2131.
17. Fan, J. Yudasaka, M. Miyawaki, J. Ajima, K. Murata, K. Iijima, S., Control of Hole Opening in Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Wall Carbon Nanohorns Using Oxygen, *J. Phys. Chem. B*, 110, 1587 – 1591, 2006.
18. Yuge, R. Ichihashi, T. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Yudasaka, M. Iijima, S., Preferential Deposition of Pt Nanoparticles Inside Single-Walled Carbon Nanohorns, *Adv. Mater.*, 16, 1420, 2004.
19. Zhang, M. Yudasaka, M. Ajima, K. Miyawaki, J. Iijima, S., 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, 265, 2007.

A circular stamp, likely an institutional or official seal, is located in the bottom right corner of the page. It is partially obscured by a handwritten signature in black ink.

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 poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) /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 plasmă de oxigen.
4. Stratul senzitiv poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de nanohornuri carbonice oxidate ce variază între 0,5 și 5%.
5. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Si/SiO₂ poate avea o grosime cuprinsă între 50 microni 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 interdigitată.
9. Stratul senzitiv poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se depune prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
10. Stratul senzitiv poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se depune prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigitati.
11. Stratul senzitiv poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se depune prin metoda autoasamblării, prin depuneri succesive din soluție apoasă de poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) și dispersie apoasă de nanohornuri carbonice oxidate pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
12. Stratul senzitiv poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) /nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se depune prin metoda autoasamblării, prin depuneri succesive din soluție apoasă de poli(acrilamidă -co- clorură de dialildimetilamoniu) și dispersie apoasă de nanohornuri carbonice oxidate pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigitate.



13. Utilizarea senzorilor rezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 9-12 la monitorizarea nivelului de umiditate relativa **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 nivelului de umiditate.




Figuri

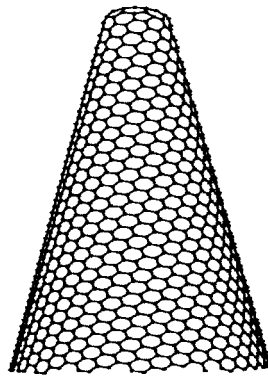


Fig. 1

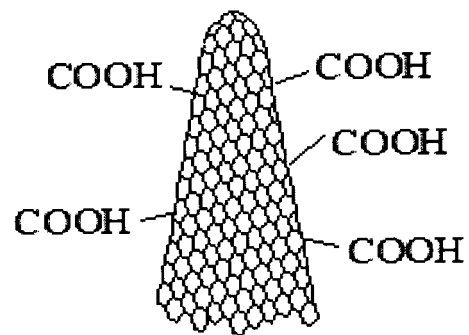


Fig. 2

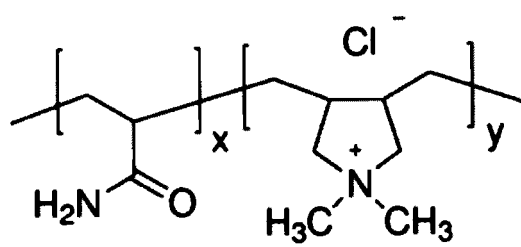


Fig. 3

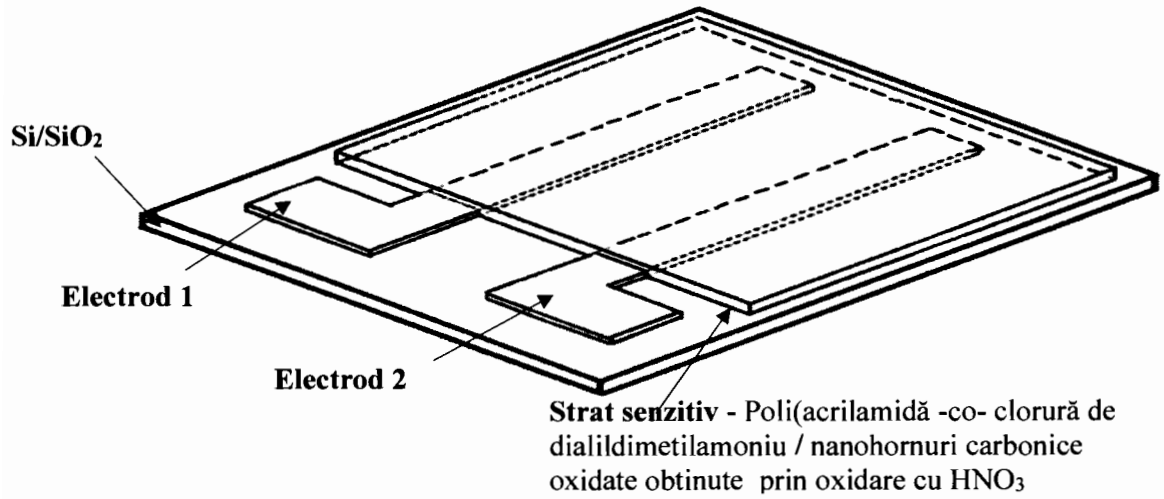


Fig. 4

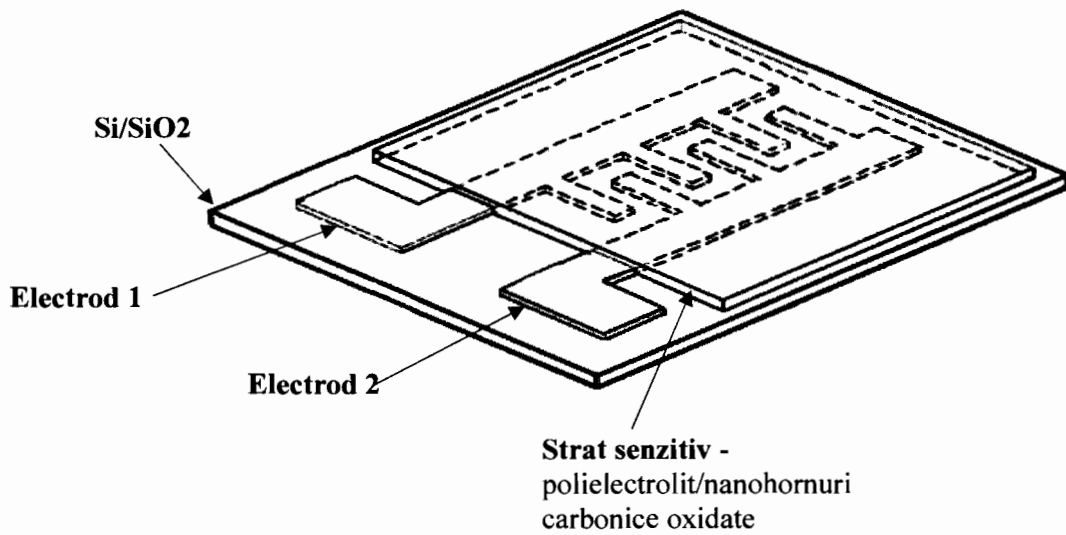


Fig. 5