



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00585

(22) Data de depozit: 23/09/2019

(41) Data publicării cererii:
30/03/2021 BOPI nr. 3/2021

(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.32A, BL.PM.70,
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;
• AVRAMESCU VIOREL MARIAN,
STR. AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• COBIANU CORNEL,
ȘOS.BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72 D,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) NANOCOMPOZIT TERNAR PENTRU SENZOR
CHEMIREZISTIV DE UMIDITATE RELATIVĂ ȘI METODA
DE FABRICARE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de nanocompozit ternar, utilizabil în intervalul de temperatură cuprins între 25...400°C, și la o metodă de fabricare a acestuia, senzorul având aplicații în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum industria textilă și a pielăriei, agricultură și industria alimentară, meteorologie, domeniul medical, industria farmaceutică, electronică și alte domenii asemenea. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat dielectric pe bază de Si cu grosimea de 470 μm acoperit cu un strat subțire de 1 μm de SiO₂, doi electrozi metalici cu configurație liniară sau interdigitată, din același material Au sau Cr sau din materiale diferite, și dintr-un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de polivinilpirolidonă/oxid de grafenă/nanohornuri carbonice oxidate având un conținut echimasic de nanohornuri carbonice oxidate și oxid de grafenă. Metoda conform invenției constă în depunerea electrozilor metalici liniari sau interdigați pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare, urmată de depunerea stratului senzitiv de polivinilpirolidonă/oxid de grafenă/nanohornuri carbonice oxidate din soluție apoasă prin metoda drop - casting pe substratul de cuarț cu

electrozi liniari sau prin metoda spin - coating pe substratul de cuarț cu electrozi interdigați, nanohornurile carbonice oxidate fiind sintetizate prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasmă de apă sau în plasmă de oxigen.

Revendicări: 12
Figuri: 5

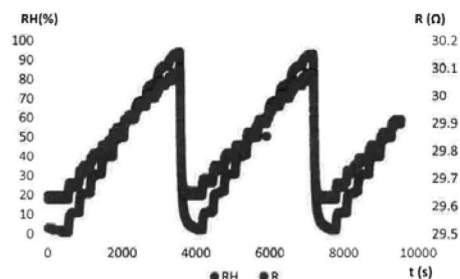


Fig. 5

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

Nanocompozit ternar pentru senzor chemirezistiv de umiditate relativă și metodă de fabricare a acestuia

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces esențial în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum industria textilă și a hârtiei, meteorologie, domeniul medical, controlul calității aerului în spații închise, industria farmaceutică, agricultura, industria alimentară, etc. [1 - 3].

Senzorii chemirezistivi reprezintă una dintre familiile de senzori cele mai utilizate pentru măsurarea umidității [4]. Acești senzori prezintă sensibilitate ridicată, dimensiuni reduse, precum și un cost de producție rezonabil.

Alături de oxizii de metale semiconductoare, polimerii conductivi, materialele nanocarbonice sunt tot mai mult utilizate (straturi senzitive, electrozi, etc.) în proiectarea senzorilor de umiditate.

Oxidul de grafenă (abreviat GO) (Fig.1) reprezintă, din punct de vedere structural, un singur strat monomolecular de grafit funcționalizat cu grupări de tip epoxi, hidroxil, carboxil și carbonil. Datorită excelentelor proprietăți chimice și fizice, precum și a procesabilității facile (dispersie relativ ușoară în apă și solvenți organici), oxidul de grafenă a fost utilizat intensiv în ultimii ani în detecția de gaze [5 - 10]. De asemenea, GO s-a dovedit a fi foarte util ca strat senzitiv în monitorizarea umidității datorită raportului mare dintre suprafață și volum și a grupărilor funcționale hidrofile [11 - 17].

Cererea de brevet de invenție CN102253091A cu titlul "Capacitive relative humidity sensor based on graphene oxide" (尹奎波 毕恒昌 秦明 赵成龙 黄庆安) se referă la un senzor capacitiv de umiditate care utilizează drept strat senzitiv oxidul de grafenă. Conform invenției, fiabilitatea senzorului este crescută, etapele tehnologice necesare fabricării lui fiind relativ simple. Senzorul prezintă avantaje precum sensibilitate ridicată, viteză rapidă de răspuns și histerezis scăzut.

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 GO (nanofulgi). Conținutul procentual masic în oxigen al oxidului de grafenă, utilizat ca strat senzitiv, variază între 1% și 50%. Alte straturi senzitive revendicate în acest patent sunt amestecurile binare de GO al căror conținut masic 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 CN104458835A cu titlul "Humidity sensor and manufacturing method thereof" (左青云 康晓旭 李铭) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv oxidul de grafenă. Grosimea acestuia poate varia între 1 și 100 nm. Electrozii interdigitate sunt constituiti din grafenă sau oxid de grafenă.



Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [18]. Nanohornurile carbonice pot fi oxidate în aer [19], prin tratare cu acizi [20] sau apă oxigenată [21], 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 excelentelor proprietăți fizice și chimice, nanohornurile carbonice au fost relativ puțin studiate ca straturi sensitive în designul senzorilor de gaze [22].

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

Straturile sensitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori de umiditate relativă sunt nanocompozite de tip *polivinilpirolidona (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)*

Sinteza nanohornurilor carbonice hidrofile se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul în plasmă de oxigen, respectiv în plasmă de apă. Tratamentul în plasmă asigură hidrofilizarea nanohornurilor carbonice prin grefarea de grupări de tip carboxil, carbonil, hidroxil și epoxi. Gradul optim de hidrofilizare al materialelor nanocarbonice (conținutul procentual masic de oxigen) în vederea obținerii unei sensibilități adecvate, poate fi controlat prin schimbarea puterii plasmei precum și a timpului de expunere.

Substratul senzorului este realizat din siliciu (470 micrometri) 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 micrometri, cu o separare de 6 mm între ele. Ei pot fi liniari (Fig. 3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 4).

Utilizarea filmelor de tip *polivinilpirolidona (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- proprietăți mecanice superioare, asigurate de prezența în film a oxidului de grafenă, precum și a nanohornurilor carbonice oxidate;
- prezența oxidului de grafenă și a nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică /volum, afinitate pentru moleculele de apă ;
- polivinilpirolidona este un polimer hidrofil, benefic în formarea și consolidarea stratului senzitiv (proprietăți de "film former");
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii umidității relative.

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

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv de tip *polivinilpirolidonă (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* sunt următoarele :



1. Soluția de polivinilpirolidonă în apă se prepară prin dizolvarea a 10 mg polimer ($M_w=29.000$ Da) în 50 mL apă deionizată, sub agitare magnetică (timp de 2 ore, la temperatura camerei).
2. Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice în plasmă de oxigen. Produsul obținut se spală cu etanol, acetonă și apă deionizată.
3. Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 10 mg nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 3 ore, la temperatura camerei.
4. Soluției preparate anterior i se adaugă 10 mL dispersie apoasă de oxid de grafenă (1mg/mL) și se continuă agitarea magnetică timp de 3 ore, la temperatura camerei.
5. Soluția obținută se depune prin metoda drop casting pe substratul de siliciu.
6. Stratul senzitiv obținut se supune încălzirii la 90°C , timp de o oră.

Capacitatea de monitorizare a umidității relative a fost investigată prin aplicarea unei tensiuni între cei doi electrozi și măsurarea rezistenței structurii senzitive 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. În fig. 6 este prezentată funcția de transfer a senzorului (curba în culoarea roșie, identificată cu "R"), iar în culoarea albastră este reprezentată variația umidității relative (curba identificată cu "RH"), așa cum a fost măsurată cu un senzor de umiditate comercial care face parte din montajul experimental.

Nanohornurile carbonice oxidate precum și oxidul de grafenă sunt materiale semiconductoare de tip p, iar moleculele de apă, prin donare de 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.

Exemplul 2

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv de tip *polivinilpirolidonă (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile)* sunt următoarele:

1. Soluția de polivinilpirolidonă în apă se prepară prin dizolvarea a 10 mg polimer ($M_w=29.000$ Da) în 50 mL apă deionizată, sub agitare magnetică (timp de 2 ore, la temperatura camerei).
2. Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice în plasmă de apă. Produsul obținut se spală cu etanol, acetonă și apă deionizată.
3. Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 20 mg nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 3 ore, la temperatura camerei.
4. Soluției preparate anterior i se adaugă 20 mL dispersie apoasă de oxid de grafenă (1mg/mL) și se continuă agitarea magnetică timp de 3 ore, la temperatura camerei.
5. Soluția obținută se depune prin metoda drop casting pe substratul de siliciu.
6. Stratul senzitiv obținut se supune încălzirii la 80°C , timp de o oră, in vid.



Referințe

1. Farahani, H., Wagiran, R., Hamidon, M. N. (2014). Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors*, 14(5), 7881 - 7939.
2. Lee, C. Y., Lee, G. B. Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 2005, 3(1-1), 1 – 15.
3. Sakai, Y., Sadaoka, Y., Matsuguchi, M. Humidity Sensors Based on Polymer Thin Films. *Sens. Actuators B Chem.* 1996, 35, 85 – 90.
4. Hijikagawa, M., Miyoshi, S., Sugihara, T., Jinda, A. A., Thin-Film Resistance Humidity Sensor. *Sens. Actuators* 1983, 4, 307 – 315.
5. Zhang, D., Tong, J., & Xia, B. (2014). Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 197, 66 - 72.
6. Lu, G., Ocola, L. E. & Chen, J. (2009), Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology* 20, 445502.
7. Basu, S., & Bhattacharyya, P. (2012). Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 1 - 21.
8. Deng, S., Tjoa, V., Fan, H. M., Tan, H. R., Sayle, D. C., Olivo, M., Sow, C. H. (2012). Reduced graphene oxide conjugated Cu₂O nanowire mesocrystals for high-performance NO₂ gas sensor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4905 - 4917.
9. Lu, G., Ocola, L. E., & Chen, J. (2009). Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets. *Applied Physics Letters*, 94(8), 083111.
10. Mao, S., Cui, S., Lu, G., Yu, K., Wen, Z., & Chen, J. (2012). Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22), 11009 - 11013.
11. Bi, H., Yin, K., Xie, X., Ji, J., Wan, S., Sun, L., Dresselhaus, M. S. (2013). Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide. *Scientific Reports*, 3, 2714.
12. Borini, S., White, R., Wei, D., Astley, M., Haque, S., Spigone, E., Ryhanen, T. (2013). Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ACS Nano*, 7(12), 11166 - 11173.
13. Xuan, W., He, M., Meng, N., He, X., Wang, W., Chen, J., & Luo, J. K. (2014). Fast response and high sensitivity ZnO/glass surface acoustic wave humidity sensors using graphene oxide sensing layer. *Scientific Reports*, 4, 7206.
14. Sun, C., Shi, Q., Yazici, M., Lee, C., & Liu, Y. (2018). Development of a Highly Sensitive Humidity Sensor Based on a Piezoelectric Micromachined Ultrasonic Transducer Array Functionalized with Graphene Oxide Thin Film. *Sensors*, 18(12), 4352.



15. Kuznetsova, I. E., Anisimkin, V. I., Gubin, S. P., Tkachev, S. V., Kolesov, V. V., Kashin, V. V., Sun, S. (2017). Super high sensitive plate acoustic wave humidity sensor based on graphene oxide film. *Ultrasonics*, 81, 135 - 139.
16. Naik, G., & Krishnaswamy, S. (2016). Room-temperature humidity sensing using graphene oxide thin films. *Graphene*, 5(1), 1-13.
17. Balashov, S. M., Balachova, O. V., Braga, A. V. U., Pavani Filho, A., & Moshkalev, S. (2015). Influence of the deposition parameters of graphene oxide nanofilms on the kinetic characteristics of the SAW humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 217, 88 – 91
18. S. Iijima *et al.* (1999), Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chemical Physics Letters*, 309 3-4, 165 - 170.
19. 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, *J. Phys. Chem. B*, 110, 1587 – 1591.
20. Yuge, R. Ichihashi, T. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Yudasaka, M. Iijima, S. (2004), Preferential Deposition of Pt Nanoparticles Inside Single-Walled Carbon Nanohorns, *Adv. Mater.*, 16, 1420.
21. 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, 265.
22. N. Sano et al (2007), Gas sensor using single-wall carbon nanohorns, *Advanced Power Technology*, 18(4), p 455 - 466.



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 polivinilpirolidonă (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate
2. Nanohornurile carbonice oxidate, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasmă de apă.
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. Compoziția ternară polivinilpirolidonă (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate, utilizată în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut echimasic de nanohornuri carbonice oxidate și oxid de grafenă.
5. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** este constituit din siliciu (cu grosime de 470 microni), acoperit cu un strat subțire de SiO₂ (1 micron).
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, crom) 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. Depunerea stratului senzitiv polivinilpirolidonă (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop casting" pe substratul de cuarț cu electrozi liniari.
10. Depunerea stratului senzitiv polivinilpirolidonă (PVP)/oxid de grafenă (GO)/nanohornuri carbonice oxidate, utilizat în condițiile revendicării 1 se realizează din soluție apoasă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "spin coating" pe substratul de cuarț cu electrozi interdigați.
11. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 9 - 10 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.
12. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 9 - 10 la monitorizarea umidității **se caracterizează prin aceea că** se utilizează pe un interval de temperatură cuprins între 25⁰C și 400⁰C.



Figuri

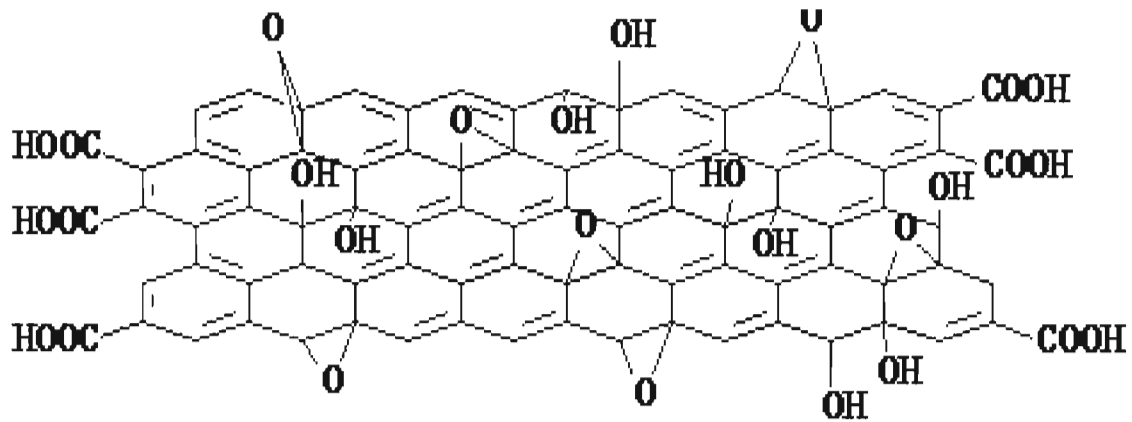


Fig. 1

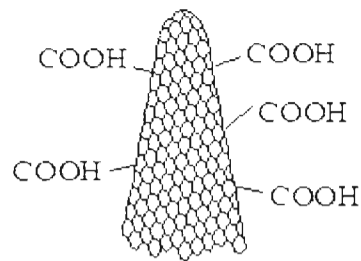


Fig. 2

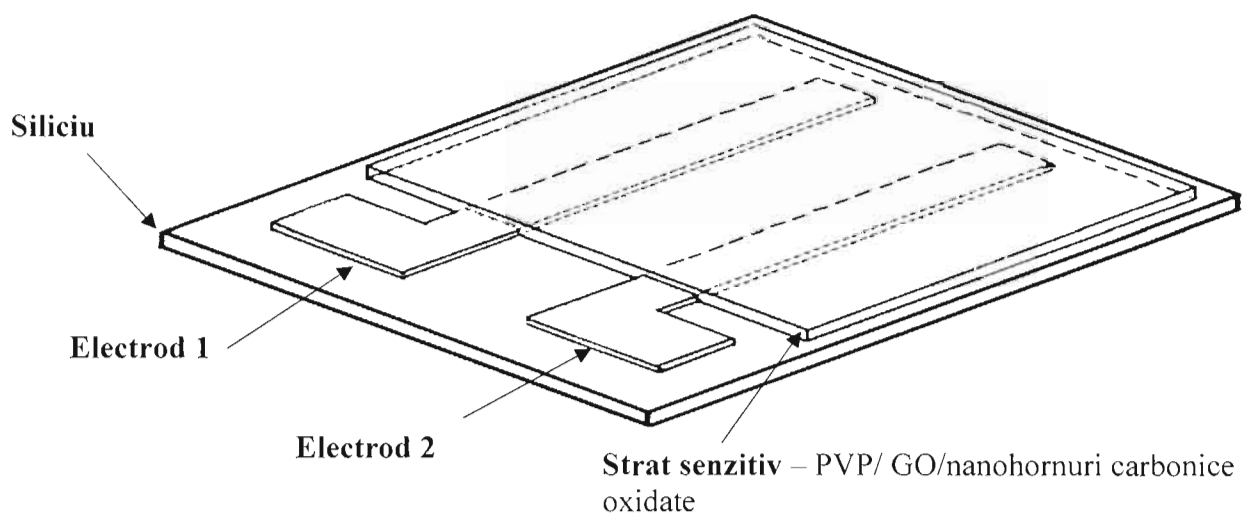


Fig. 3



[Handwritten signature]

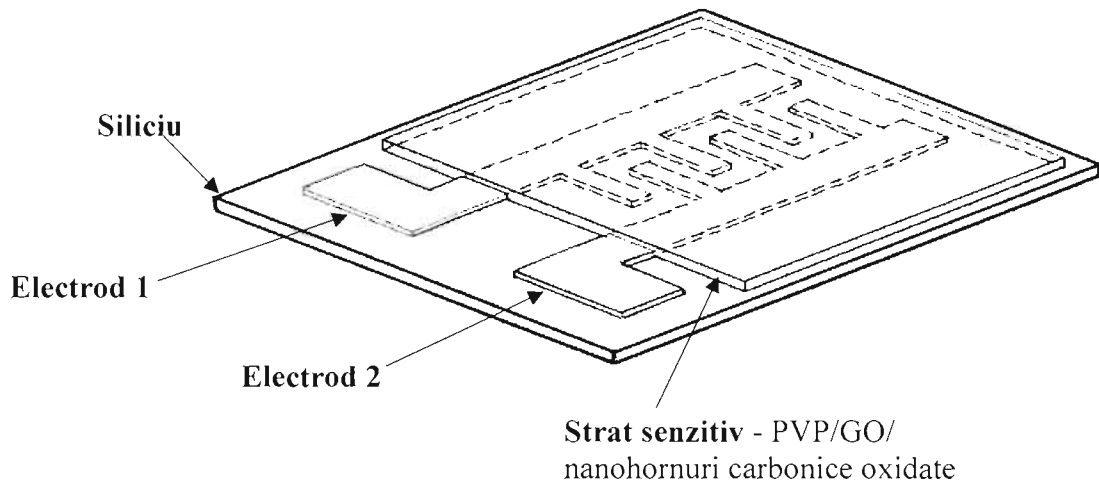


Fig. 4

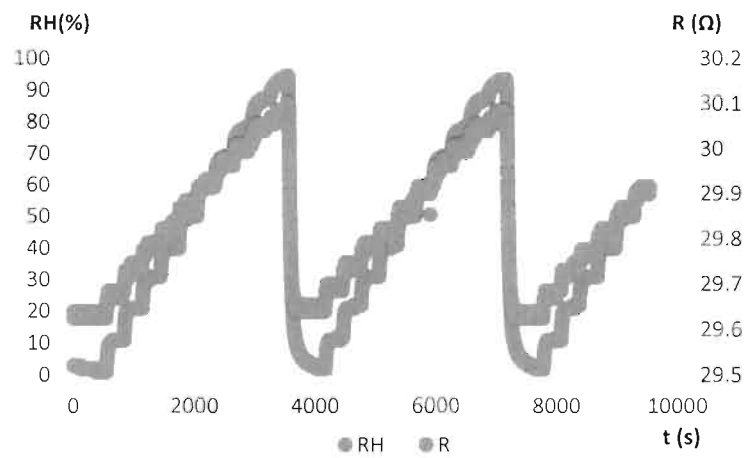


Fig. 5

