



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00475

(22) Data de depozit: 31/07/2020

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPi nr. 1/2022

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

(72) Inventatori:
• SERBAN BOGDAN CĂȚĂLIN,
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;
• COBIANU CORNEL,
ȘOS. BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72 D,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMBRAVESCU NICULAE,
STR.AGATA BIRSESCU, NR.18, V30B,
SC.2, AP.39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• AVRAMESCU VIOREL,
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
AP.28, SECTOR 3, COD 030342,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate utilizat pentru monitorizarea umidității relative a aerului din spațiile închise ale industriei textile și a hârtiei, în domeniul medical cum sunt centrele de transfuzie și incintele de sterilizare, în industria farmaceutică, în agricultură, în industria chimică, în industria electronică, industria alimentară și alte domenii asemenea. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat dielectric care poate fi constituit din Si/SiO₂, sticlă sau poliimidă cu grosimea cuprinsă între 50 μm și 5 mm, pe suprafața căruia se depun niște electrozi prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare în vid, electrozi care pot fi realizați din același material respectiv din Al, Cr, Cu sau Au, sau din materiale diferite și pot avea o configurație liniară sau interdigitată, iar în final peste electrozi se depune un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit ternar de tipul nanohornuri carbonice oxidate/ZnO/ polivinil-pirolidonă, depunerea stratului senzitiv realizându-se dintr-o soluție de alcool izopropilic prin metoda " drop casting " .

Revendicări: 9

Figuri: 5

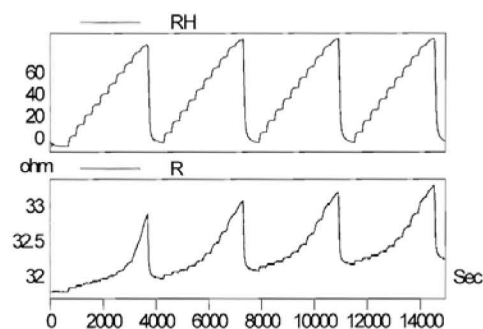


Fig. 5



Descriere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2020 00 475
Data depozit	3.1 -07- 2020

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces esențial în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise, industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (centre de transfuzie, incinte de sterilizare sterilizatoare), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor, spații de depozitare, farmacii), agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria chimică (uscătoare, cupatoare), industria electronică (camere albe), industria alimentară (spații de producție și stocare a alimentelor), transport (alimente, medicamente), etc. [1 - 3].

Ceramica poroasă [4 - 6], sărurile anorganice [7, 8], polimerii [9 - 14] sunt materiale utilizate pe scară largă în detecția umidității. Oxizii metalici semiconductori reprezintă o alternativă viabilă în manufacturarea senzorilor de umiditate, oxidul de zinc fiind unul dintre cei mai utilizați [15 - 29].

Cererea de brevet de invenție **KR20180075782A** cu titlul "*Method for fabricating ZnO humidity sensor device*" (유봉영박수빈) se referă la un senzor rezistiv de umiditate utilizând oxidul de zinc ca strat senzitiv. Electrozii pot fi manufacturați din aur, platină, argint, în vreme ce substratul poate fi realizat din siliciu. Raportul $\Delta R / R$ se modifică liniar cu valoarea umidității relative, ceea ce indică o caracteristică de detecție uniformă pe întregul interval de umiditate. Senzorul propus prezintă o sensibilitate excelentă.

Cererea de brevet de invenție **KR20110027548A** cu titlul "*SAW humidity sensor*" (정귀상) se referă la un senzor gravimetric de umiditate utilizând oxidul de zinc ca strat senzitiv. ZnO poate fi dopat cu Ga (pana la 3%), substratul piezoelectric al senzorului propus fiind realizat din AlN.

Cererea de brevet de invenție **CN109060893A** cu titlul "*It is a kind of based on carbon nanotube/zinc oxide/chitosan complex film humidity sensor*" (李伟张杰代海坡李纪伟冯娜娜) se referă la un senzor rezistiv de umiditate utilizând ca strat senzitiv o matrice nanocompozită de tipul nanotuburi de carbon/ ZnO/chitosan. Substratul este constituit din oxid de aluminiu, electrozii fiind realizați din argint. Raportul masic CNT/ ZnO este 2:1, nanotuburile de carbon având un diametru de 12-18 nm.

Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [30, 31]. Ele se pot sintetiza prin ablația laser a grafitului. 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) [32, 33].

În pofida paletei 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 [34, 35].

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), aldehide, eteri,



cetone oxizii de sulf (SO_x), oxizii de azot (NO_x), oxigenul, ozonul, amoniacul, hidrocarburi cum ar fi hexan, alcool izopropilic, etc.

Substratul dielectric este realizat din polietilentereftalat (PET), poliimidă, polietilennaftalat (PEN), polietereterectonă (PEEK), policarbonat (PC), polipropilenă, etc.

Cererea de brevet de invenție **RO133635A2** cu titlul "*Strat senzitiv pentru senzor de etanol si procedeu de obtinere a acestuia*" (Bogdan Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Octavian Narcis Ionescu, Dragoș-Alexandru-Cristian Vârșescu, Viorel Marian Avramescu, Maria Roxana Marinescu, Nicolae Dumbrăvescu) se referă la un senzor rezistiv de etanol utilizând ca straturi sensitive matrice nanocompozite de tip CuO/nanohornuri carbonice oxidate. Nanocompozitul depus prin metodele spin coating și drop casting pe un substrat dielectric de cuarț conferă senzorului câteva avantaje semnificative, precum detecție pe un domeniu larg de temperatură și răspunsul rapid al senzorului la variații ale concentrației de etanol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi sensitive la variația valorii umidității relative, utilizate în designul unor senzori de tip rezistiv. Straturile sensitive descrise în această invenție, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi de umiditate relativă, sunt matrice nanocompozite nanohornuri carbonice oxidate/ZnO/ polivinilpirolidonă. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază cu nivelul umidității relative.

Utilizarea nanohornurilor carbonice oxidate prezintă câteva avantaje semnificative:

- nanohornurile 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 pe tot domeniul de RH;
- detecție la temperatura camerei.

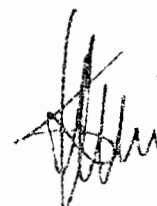
Polivinilpirolidona este un polimer hidrofил, cu excelente proprietati de binder, iar oxidul de zinc este un semiconductor a cărui rezistență variază proporțional cu nivelul umidității relative. Substratul senzorului este realizat din siliciu (470 micrometri) acoperit cu SiO_2 (1 micrometru). Electrozii 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. 2**) sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig. 3**). Capacitatea de monitorizare 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 senzitiv de tipul nanohornuri carbonice oxidate/ZnO/ polivinilpirolidonă.

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor sensitive la umiditate relativă, precum și pentru obținerea senzorilor rezistivi de umiditate relativă.

Exemplul 1

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt, în primul caz, polivinilpirolidona ($M=1.300.000$ Da) nanohornurile carbonice oxidate și oxidul de zinc (nanopudră, dimensiunea particulelor < de 100 nanometri), alcoolul izopropilic. Toate materialele sunt achiziționate de la Sigma Aldrich.

- 1) Soluția de polivinilpirolidonă în apă se prepară prin dizolvarea a 1 mg polimer în 10 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de două ore, la temperatura camerei.



- 2) Se adaugă soluției preparate anterior 5 mg nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 2 ore, la temperatura camerei.
- 3) Soluției preparate anterior i se adaugă 2 mg ZnO și se continuă agitarea magnetică timp de 12 ore, la temperatura camerei.
- 4) Dispersia 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, 90 minute, în vid.

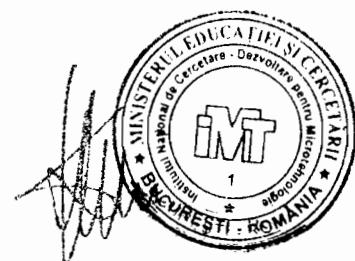
Capacitatea de monitorizare a umidității relative a fost investigată prin aplicarea unui curent între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale nivelului de umiditate relativă la care a fost expus stratul senzitiv nanohornuri carbonice oxidate/ZnO/ polivinilpirolidonă (PVP). Măsurătorile au fost efectuate în azot, la temperatura camerei, la diferite valori ale umidității relative. În **Fig. 4** se prezintă o comparație între performanța senzorului de umiditate care utilizează stratul senzitiv obținut în exemplul 1 (curba R) și a senzorului de umiditate de tip capacitiv, comercializat de firma Honeywell (curba RH).

Exemplul 2

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt polivinilpirolidonă (M= 1.300.000 Da), nanohornurile carbonice oxidate și oxidul de zinc (nanopudră, dimensiunea particulelor < de 100 nanometri), alcoolul izopropilic. Toate materialele sunt achiziționate de la Sigma Aldrich.

- 1) Soluția de polivinilpirolidonă în apă se prepară prin dizolvarea a 1 mg polimer în 10 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică (timp de două ore, la temperatura camerei.).
- 2) Ulterior se adaugă soluției preparate anterior 5 mg nanohornuri carbonice oxidate și se continuă agitarea magnetică timp de 2 ore, la temperatura camerei.
- 3) Soluției preparate anterior i se adaugă 3 mg ZnO și se continuă agitarea magnetică timp de 12 ore, la temperatura camerei.
- 4) Dispersia 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, 90 minute, în vid.

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. În **Fig. 5** se prezintă o comparație între performanța senzorului de umiditate care utilizează stratul senzitiv obținut în exemplul 2 (curba R) și a senzorului de umiditate de tip capacitiv, comercializat de firma Honeywell (curba RH).

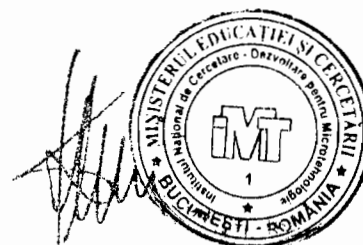


Referințe

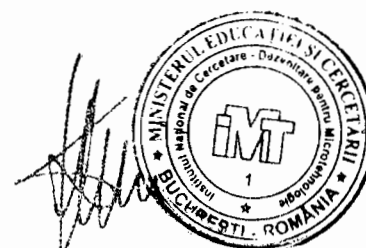
1. Rittersma, Z. M. (2002), Recent achievements in miniaturized humidity sensors—a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A: Physical*, 96(2-3), 196 - 210.
2. Chen, Z., Lu, C. (2005), Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4), 274 - 295.
3. Lee, C. Y., Lee, G. B. (2005) Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-1), 1 – 15.
4. Seiyama, T., Yamazoe, N., & Arai, H. (1983). Ceramic humidity sensors. *Sensors and Actuators*, 4, 85-96.
5. Chou, K. S., Lee, T. K., & Liu, F. J. (1999), Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 56(1-2), 106-111.
6. Traversa, E., Gnappi, G., Montenero, A., & Gusmano, G. (1996). Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 31(1-2), 59-70.
7. Jiang, K., Zhao, H., Dai, J., Kuang, D., Fei, T., & Zhang, T. (2016). Excellent humidity sensor based on LiCl loaded hierarchically porous polymeric microspheres. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(38), 25529-25534.
8. Liang, S., He, X., Wang, F., Geng, W., Fu, X., Ren, J., & Jiang, X. (2015). Highly sensitive humidity sensors based on LiCl–Pebax 2533 composite nanofibers via electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 363-368.
9. 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.
10. De Queiroz, A. A., Soares, D. A., Trzesniak, P., & Abraham, G. A. (2001). Resistive-type humidity sensors based on PVP–Co and PVP–I₂ complexes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(4), 459-469.
11. Azmer, M. I., Zafar, Q., Ahmad, Z., & Sulaiman, K. (2016). Humidity sensor based on electrospun MEH-PPV: PVP microstructured composite. *RSC Advances*, 6(42), 35387-35393.
12. Agool, I. R., Kadhim, K. J., & Hashim, A. (2017). Fabrication of new nanocomposites: (PVA-PEG-PVP) blend-zirconium oxide nanoparticles) for humidity sensors. *International Journal of Plastics Technology*, 21(2), 397-403.
13. Yang, H., Ye, Q., Zeng, R., Zhang, J., Yue, L., Xu, M., ... & Wu, D. (2017). Stable and fast-response capacitive humidity sensors based on a ZnO nanopowder/PVP-RGO multilayer. *Sensors*, 17(10), 2415.
14. Sakai, Y., Sadaoka, Y., & Matsuguchi, M. (1989). A humidity sensor using cross-linked quaternized Polyvinylpyridine. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(1), 171.



15. Zhang, Y., Yu, K., Jiang, D., Zhu, Z., Geng, H., & Luo, L. (2005). Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor. *Applied Surface Science*, 242(1-2), 212-217.
16. Qi, Q., Zhang, T., Yu, Q., Wang, R., Zeng, Y., Liu, L., & Yang, H. (2008). Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133(2), 638-643.
17. Chang, S. P., Chang, S. J., Lu, C. Y., Li, M. J., Hsu, C. L., Chiou, Y. Z., ... & Chen, I. C. (2010). A ZnO nanowire-based humidity sensor. *Superlattices and Microstructures*, 47(6), 772-778.
18. Qiu, Y., & Yang, S. (2007). ZnO nanotetrapods: controlled vapor-phase synthesis and application for humidity sensing. *Advanced Functional Materials*, 17(8), 1345-1352.
19. Li, Y., Yang, M. J., & She, Y. (2004). Humidity sensors using in situ synthesized sodium polystyrenesulfonate/ZnO nanocomposites. *Talanta*, 62(4), 707-712.
20. Wang, W., Li, Z., Liu, L., Zhang, H., Zheng, W., Wang, Y., ... & Wang, C. (2009). Humidity sensor based on LiCl-doped ZnO electrospun nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141(2), 404-409.
21. Pokhrel, S., Jeyaraj, B., & Nagaraja, K. S. (2003). Humidity-sensing properties of ZnCr₂O₄-ZnO composites. *Materials Letters*, 57(22-23), 3543-3548.
22. Erol, A., Okur, S., Comba, B., Mermer, Ö., & Arıkan, M. C. (2010). Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(1), 174-180.
23. Kannan, P. K., Saraswathi, R., & Rayappan, J. B. B. (2010). A highly sensitive humidity sensor based on DC reactive magnetron sputtered zinc oxide thin film. *Sensors and Actuators A: Physical*, 164(1-2), 8-14.
24. Hu, G., Zhou, R., Yu, R., Dong, L., Pan, C., & Wang, Z. L. (2014). Piezotronic effect enhanced Schottky-contact ZnO micro/nanowire humidity sensors. *Nano Research*, 7(7), 1083-1091.
25. Wang, X., Zhang, J., Zhu, Z., & Zhu, J. (2007). Humidity sensing properties of Pd²⁺-doped ZnO nanotetrapods. *Applied Surface Science*, 253(6), 3168-3173.
26. Kiasari, N. M., Soltanian, S., Gholamkhash, B., & Servati, P. (2012). Room temperature ultra-sensitive resistive humidity sensor based on single zinc oxide nanowire. *Sensors and Actuators A: Physical*, 182, 101-105.
27. Zainelabdin, A., Amin, G., Zaman, S., Nur, O., Lu, J., Hultman, L., & Willander, M. (2012). CuO/ZnO Nanocorals synthesis via hydrothermal technique: growth mechanism and their application as Humidity Sensor. *Journal of Materials Chemistry*, 22(23), 11583-11590.
28. Bu, I. Y., & Yang, C. C. (2012). High-performance ZnO nanoflake moisture sensor. *Superlattices and Microstructures*, 51(6), 745-753.



29. Qi, Q., Zhang, T., Wang, S., & Zheng, X. (2009). Humidity sensing properties of KCl-doped ZnO nanofibers with super-rapid response and recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(2), 649-655.
30. Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603.
31. Serban, B. C., Bumbac, M., Buiu, O., Cobianu, C., Brezeanu, M., & Nicolescu, C. (2018). Carbon nanohorns and their nanocomposites: Synthesis, properties and applications. A concise review. *Ann. Acad. Rom. Sci. Ser. Math. Appl*, 11, 5-18.
32. Zhu, S., & Xu, G. (2010). Single-walled carbon nanohorns and their applications. *Nanoscale*, 2(12), 2538-2549.
33. Pagona, G., Tagmatarchis, N., Fan, J., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Cone-end functionalization of carbon nanohorns. *Chemistry of materials*, 18(17), 3918-3920.
34. Șerban, B. C., Buiu, O., Cobianu, C., Avramescu, V., Dumbrăvescu, N., Brezeanu, M., ... & Marinescu, R. (2019). Ternary Carbon-Based Nanocomposite as Sensing Layer for Resistive Humidity Sensor. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, 29(1), 114.
35. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbrăvescu, N., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., ... & Nicolescu, C. M. (2020). Oxidized Carbon Nanohorns as Novel Sensing Layer for Resistive Humidity Sensor. *Acta Chimica Slovenica*.



Revendicări

1. Senzor chemirezistiv pentru măsurarea umidității relative **care se caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit ternar de tipul nanohornuri carbonice oxidate/ZnO/polivinilpirolidonă.
2. Procentul masic de nanohornuri carbonice oxidate în stratul senzitiv variază între 50 și 60 %, iar procentul masic de ZnO variază între 25 și 40%.
3. Substratul dielectric **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Si/SiO₂, sticlă, poliimidă și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
4. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
5. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
6. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
7. Depunerea stratului senzitiv **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
8. Depunerea stratului senzitiv **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigați.
9. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 7-8 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.



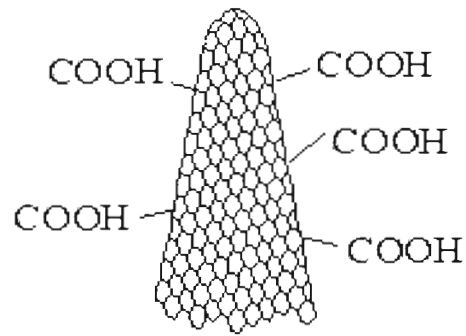


Fig. 1

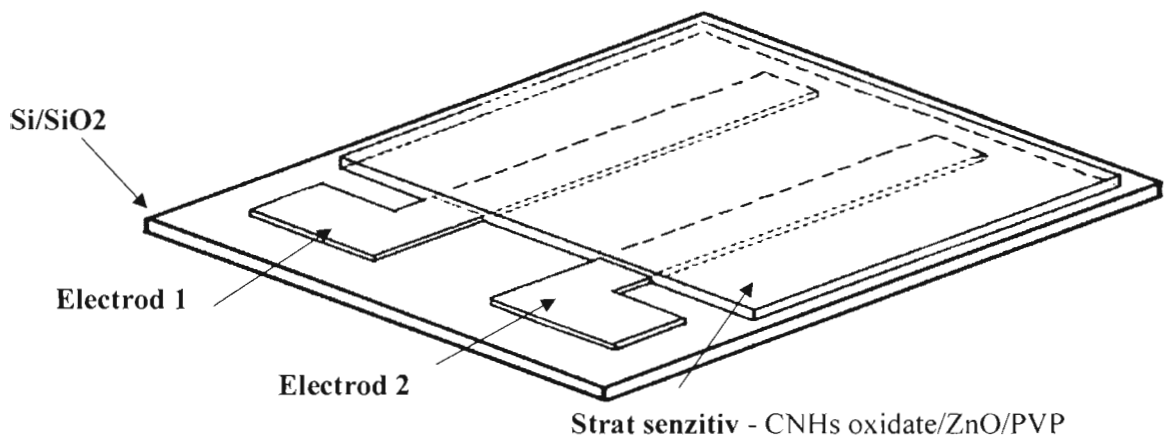


Fig. 2



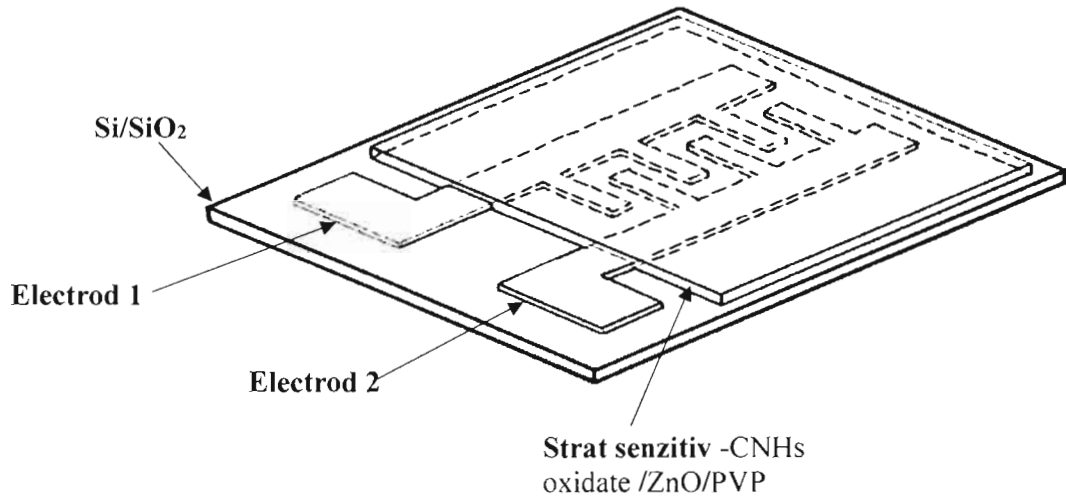


Fig. 3

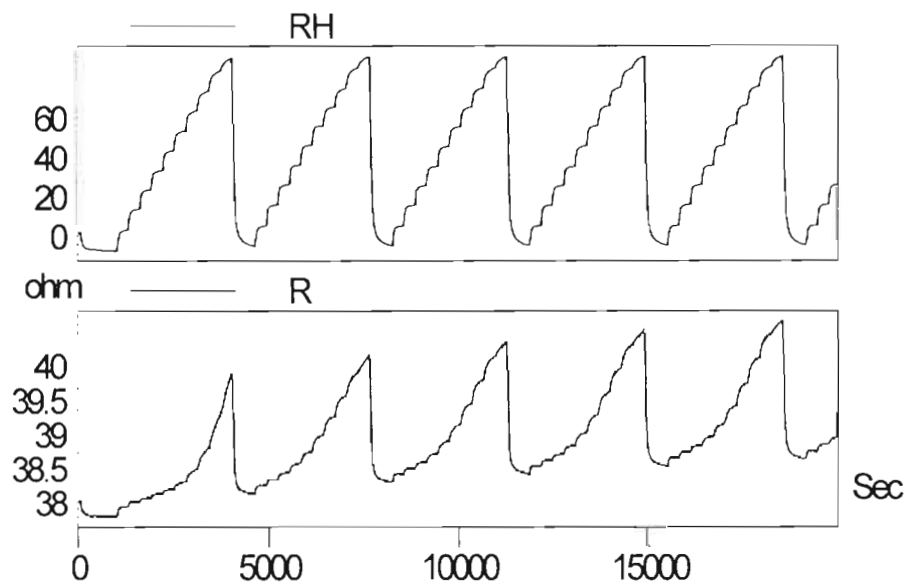


Fig. 4



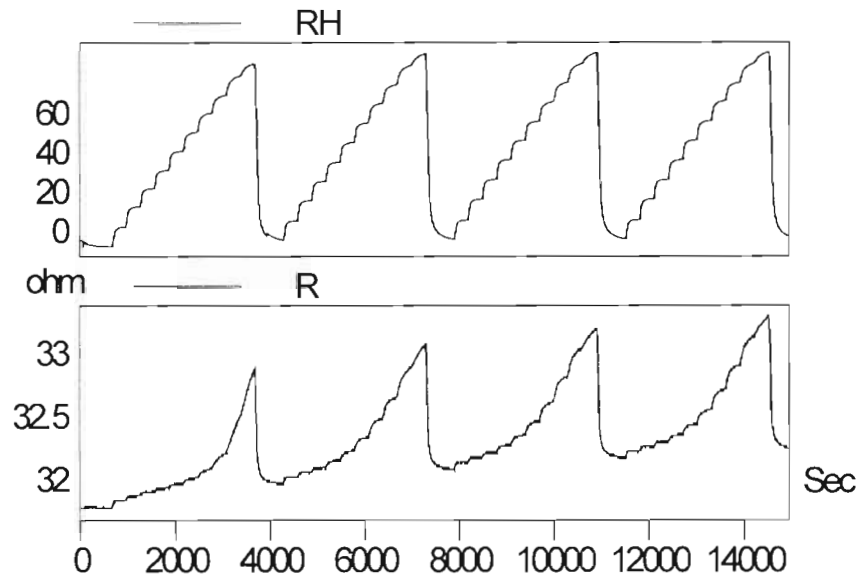


Fig. 5

