

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00312

(22) Data de depozit: 08/06/2022

(41) Data publicării cererii:  
29/12/2023 BOPI nr. 12/2023

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,  
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,  
VOLUNTARI, IF, RO;  
• UNIVERSITATEA "VALAHIA" DIN  
TÂRGOVIȘTE, BD.REGELE CAROL I NR.2,  
TÂRGOVIȘTE, DB, RO

(72) Inventatori:  
• ȘERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,  
STR.LIVIU REBREANU, NR.32A, BL.PM.70,  
SC.2, ET.4, 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;  
• BUMBAC MARIUS,  
STR. GRIGORE BĂLEANU, NR.106,  
SAT BĂLENI ROMÂNI, COMUNA BĂLENI,  
DB, RO;  
• NICOLESCU CRISTINA MIHAELA,  
STR.SOARELUI, NR.17, TÂRGOVIȘTE, DB,  
RO

(54) NANOHIBRID TERNAR PENTRU SENZOR CHEMIREZISTIV  
DE UMIDITATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate utilizat pentru monitorizarea umidității relative în diverse spații închise cu activitate casnică sau industrială precum industria textilă și a hârtiei, în domeniul medical cum sunt incubatoarele și incintele de sterilizare, în industria prelucrării lemnului, în industria alimentară, în industria farmaceutică, în agricultură, în meteorologie și în alte domenii. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat dielectric realizat din Kapton sau din polietilentereftalat (PET) cu grosimea cuprinsă între 50 μm...5 mm, peste care se depun, prin printrare directă, pulverizare catodică sau evaporare, doi electrozi metalici cu configurație liniară sau interdigitată, realizați din același material Cr sau Au sau din materiale diferite, peste electrozi fiind depus un strat senzitiv, din soluție apoasă prin metoda picurării (drop casting), constituit dintr-un film subțire de nanohibrid ternar de tipul materiale nanocarbonice de tip ceapă oxidate/clorură de sodiu/alcool polivinilic (ox-CNOs/NaCl/PVA), procentul masic de ox-CNOs în stratul senzitiv variind între 50...70%, iar procentul masic de NaCl în nanohibridul ternar variind între 10...20%.

Revendicări: 7  
Figuri: 4

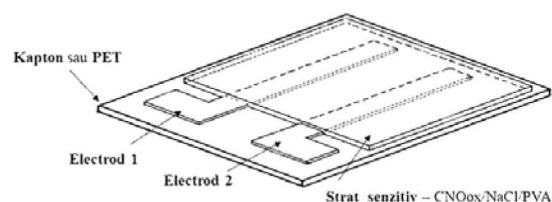


Fig. 3

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).



Nanohibrid ternar pentru senzor chemirezistiv de umiditate

**Inventatori:**

**Bogdan Cătălin ȘERBAN, Octavian BUIU, Marius BUMBAC, Cristina Mihaela NICOLESCU**

**Descrierea invenției**

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces esențial în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise, camere de climatizare, industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (incubatoare, incinte de sterilizare), industria prelucrării lemnului (comanda cuptoarelor de uscat lemn) industria alimentară, (depozitarea alimentelor uscate pe perioade lungi de timp), industria farmaceutică (depozitarea, sinteza și controlul calității medicamentelor), agricultură (silozuri, controlul umidității solului), meteorologie (radiosonde, baloane meteorologice), etc. Astfel, datorită gamei largi de aplicații, piața senzorilor de umiditate a cunoscut în ultimele decade o creștere substanțială [1-7].

Indiferent de tipul de senzor de umiditate utilizat (electrochimic, optic, gravimetric, capacitiv, piezorezistiv sau rezistiv), materialul selectat drept strat sensibil la variația umidității relative figurează ca un element cheie în proiectarea unui senzor cu performanțe superioare [8].

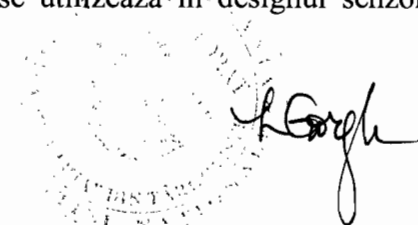
Alături de oxizii metalici semiconductori [9,10], materialele ceramice [11], materialele nanocarbonice sunt utilizate în mod intensiv ca elemente senzitive în designul senzorilor de umiditate [12, 13].

Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onions"- CNOs) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte în 1992 prin iradierea cu electroni a funinginei [14]. Din punct de vedere structural, CNOs fac parte din familia fulleranelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [15].

Structurile nanocarbonice de tip ceapă se pot sintetiza din nanodiamant atât prin tratamente termice, cât și prin iradiere cu electroni [16].

Oxidările cu acid azotic diluat sau ozon conduc la formarea unor structuri nanocarbonice de tip ceapă, funcționalizate cu grupări polare de tip carboxil, hidroxil, carbonil (Ox- CNOs) care măresc substanțial solubilitatea CNOs (**Fig. 1**) în solvenți polari precum apă, metanol, tetrahidrofuran, propanol, etc. Avantajul indiscutabil al acestor oxidări blânde constă în faptul că păstrează în mare măsură structura și proprietățile fizico-chimice tipice materialului nanocarbonic de tip ceapă [17].

Datorită proprietăților fizico-chimice remarcabile (excelentă conductivitate electrică, suprafață specifică ridicată mezoporozitate mare), CNOs se utilizează în designul senzorilor chimici [18-21].



Cererea de brevet **RO 134499A2** cu titlul “ Strat senzitiv pentru senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață” (Serban Bogdan Cătălin, Buiu Octavian, Cobianu Cornel, Marinescu Maria Roxana) revendică un senzor gravimetric de umiditate de tip SAW (unde acustice de suprafață) care are în componența sa filme sensibile nanohibride de tipul  $\text{SiO}_2$  /materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) tip ceapă (“carbon nano – onions”).

Sinteza materialelor nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă (“carbon nano – onions”) se realizează prin trei proceduri sintetice diferite, utilizând oxidarea cu  $\text{HNO}_3$ , tratamentul în plasmă de oxigen, respectiv tratamentul în plasmă de apă. Adsorbția și absorbția moleculelor de apă modifică proprietățile mecanice și electrice ale filmului sensibil constituit din nanohibridul binar, ceea ce are drept consecință schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Gradul de modificare a vitezei și frecvenței undei acustice este proportional cu cantitatea de apă ad/absorbită în stratul senzitiv. Senzorul revendicat este de tip „linie de întârziere” (delay line), dual, utilizându-se un substrat piezoelectric de cuarț.

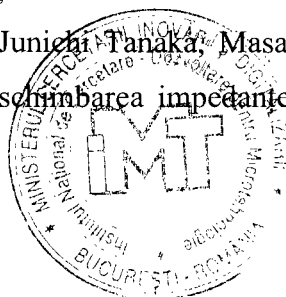
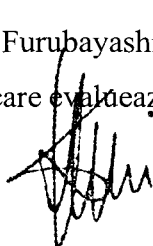
Brevetul de invenție **EP2154520B1** cu titlul “Gas sensor, gas measuring system using the gas sensor, and gas detection method” (Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi, Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa, Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa) revendică un senzor rezistiv de gaze în care stratul senzitiv poate fi constituit dintr-un material nanocarbonic precum nanotuburi de carbon, fullerene, nanocepe, Conductivitatea stratului senzitiv variază proporțional cu concentrația gazului analizat.

Cererea de brevet de invenție **RO 135491A2** cu titlul „Senzor rezistiv pentru umiditate relativă ” (Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Maria Roxana Marinescu ) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate. Filmele sensibile la variația umidității relative descrise în această invenție sunt nanocompozit de tipul: a) materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă / lignosulfonat de sodiu sau nanocompozite ternare de tipul nanohornuri carbonice oxidate / materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă / lignosulfonat de sodiu.

Polimerii reprezintă o clasă importantă de materiale utilizați ca filme sensibile în designul senzorilor de umiditate. Carboximetilceluloza, agaroză, polianilina, polipirolul sunt doar câteva exemple în acest sens [22].

De asemenea, alcoolul polivinilic (**Fig. 2**) este un polimer hidrofil utilizat în proiectarea straturilor sensibile pentru senzori de umiditate relativă [23 - 25].

Cererea de brevet de invenție **US 4515653A** cu titlul „Method for production of a moisture sensor” (Hisatoshi Furubayashi, Junichi Tanaka, Masanori Watanabe, Masaya Hijikigawa) se referă la un senzor care evaluează schimbarea impedanței odată cu variația nivelului de umiditate

 2

relativă. Straturile sensibile la umiditate revendicate în această invenție sunt constituite din celuloză, poliamidă, poliacrilat, polistirensulfonat și alcool polivinilic.

Nu în ultimul rând, electroliții de tipul halogenurilor metalelor alcaline sunt adesea încorporați în straturile sensibile la umiditate, îmbunătățind considerabil performanțele senzorilor [26 - 29].

**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 relativă, sunt matrice nanohibride ternare de tipul ox-CNOs/NaCl/alcool polivinilic PVA. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază cu nivelul umidității relative.

Utilizarea ox-CNOs prezintă câteva avantaje semnificative:

- Ox-CNOs conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de apă, precum și o variație a rezistenței stratului sensibil la contactul cu acestea pe tot domeniul de umiditate relativă (RH);
- detecție la temperatura camerei;

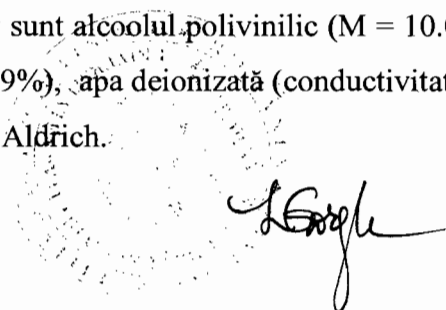
Alcoolul polivinilic este un polimer hidrofil, care prezintă un histerezis scăzut.

Prezența cationilor  $\text{Na}^+$  conferă nanohibridului ternar o sensibilitate crescută, prin creșterea numărului de situsuri active, disponibile pentru o interacție cu moleculele de apă. Conform teoriei HSAB (Hard Soft, Acids and Bases), cationii  $\text{Na}^+$  sunt acizi tari, în timp ce apa este clasificată ca o bază tare; astfel este de anticipat o interacție de tip acid tare – bază tare (« *hard acid- hard base* ») între moleculele de apă și stratul sensibil la umiditate.

Substratul senzorului este realizat din Kapton sau polietilenterelflat (PET). Electrozii au fost conectați prin depunerea succesivă de Cr (10 nm) și Au (100 nm). Ei pot fi liniari (**Fig. 3**) sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig. 4**). 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 sensibil de tipul ox-CNOs / NaCl / alcool polivinilic.

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor senzitive la umiditate relativă, precum și pentru obținerea unor senzori rezistivi de umiditate relativă care utilizează nanohibridul obținut.

Materiile prime necesare sintezei stratului sensibil sunt alcoolul polivinilic ( $M = 10.000$  Da), nanodiamantul și clorura de sodiu (pudră puritate > 99%), apa deionizată (conductivitate <  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Toate materialele sunt achiziționate de la Sigma Aldrich.



**Exemplu**

- 1) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650<sup>0</sup>C, în atmosferă de heliu.
- 2) Oxidarea CNOs se realizează prin tratament în plasmă de apă, în tub de cuarț, la o presiune de 5 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 3 minute, timpul de expunere variind între 3 și 6 minute.
- 3) Dispersia de ox-CNOs se prepară prin dizolvarea a 7 mg de ox-CNOs în 10 mL apă deionizată, sub agitare magnetică timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 4) Dispersiei obținute la punctul 3 i se adaugă 2 mg alcool polivinilic sub agitare magnetică, timp de 120 minute, la temperatura de 80<sup>0</sup>C.
- 5) Dispersiei obținute la punctul 4 i se adaugă 1 mg clorură de sodiu, sub agitare magnetică, timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 6) Dispersia obținută se depune prin metoda picurării (*drop casting*) utilizând un substrat de Kapton cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 7) Stratul sensibil obținut se supune unui tratament termic la 90<sup>0</sup>C, timp de trei ore, în vid.



L. G. G. G. 4

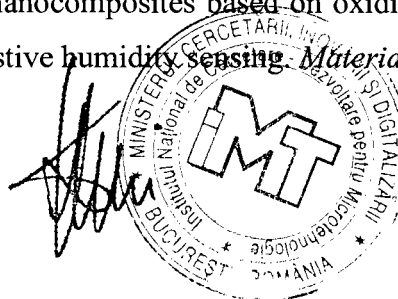
## Nanohibrid ternar pentru senzor chemirezistiv de umiditate

### Inventatori:

Bogdan Cătălin ȘERBAN, Octavian BUIU, Marius BUMBAC, Cristina Mihaela NICOLESCU

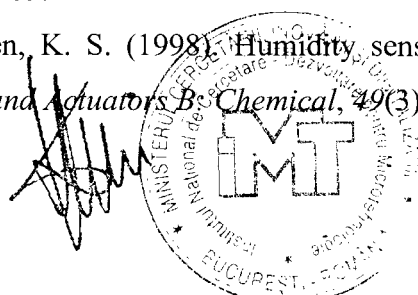
### Bibliografie

1. Blank, T. A., Eksperiandova, L. P., & Belikov, K. N. (2016). Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, 416-442.
2. Tripathy, A., Pramanik, S., Cho, J., Santhosh, J., & Abu Osman, N. A. (2014). Role of morphological structure, doping, and coating of different materials in the sensing characteristics of humidity sensors. *Sensors*, 14(9), 16343-16422.
3. Srivastava, R. (2012). Humidity sensor: An overview. *International Journal of Green Nanotechnology*, 4(3), 302-309.
4. Anisimov, Y. A., Evitts, R. W., Cree, D. E., & Wilson, L. D. (2021). Polyaniline/Biopolymer Composite Systems for Humidity Sensor Applications: A Review. *Polymers*, 13(16), 2722.
5. Peng, Y., Zhao, Y., Chen, M. Q., & Xia, F. (2018). Research advances in microfiber humidity sensors. *Small*, 14(29), 1800524.
6. Lee, C. Y., & Lee, G. B. (2005). Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-2), 1-15.
7. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbravescu, N., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., ... & Nicolescu, C. M. (2021). Oxidized carbon nanohorn-hydrophilic polymer nanocomposite as the resistive sensing layer for relative humidity. *Analytical Letters*, 54(3), 527-540.
8. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbravescu, N., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., ... & Nicolescu, C. M. (2020). Optimization of Sensing Layers Selection Process for Relative Humidity Sensors. *Sci. Technol*, 23, 93-104.
9. Steele, J. J., Taschuk, M. T., & Brett, M. J. (2008). Nanostructured metal oxide thin films for humidity sensors. *IEEE Sensors Journal*, 8(8), 1422-1429.
10. Song, S. H., Yang, H. H., Han, C. H., Ko, S. D., Lee, S. H., & Yoon, J. B. (2012). Metal-oxide-semiconductor field effect transistor humidity sensor using surface conductance. *Applied Physics Letters*, 100(10), 101603.
11. Nitta, T. (1981). Ceramic humidity sensor. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20(4), 669-674.
12. Serban, B. C., Cobianu, C., Buiu, O., Bumbac, M., Dumbravescu, N., Avramescu, V., ... & Radulescu, C. (2021). Ternary nanocomposites based on oxidized carbon nanohorns as sensing layers for room temperature resistive humidity sensing. *Materials*, 14(11), 2705.

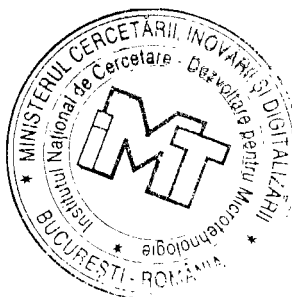


*[Handwritten signature]* 1

13. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbravescu, 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*, 67(2), 469-475.
14. Ugarte, D. (1992). Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 (6397), 707 – 709
15. Bartelmess J, Giordani S. Carbon nano-onions (multilayer fullerenes): Chemistry and applications. *Beilstein J Nanotechnol.* 2014; 5:1980–8.
16. Palkar, A., Melin, F., Cardona, C. M., Elliott, B., Naskar, A. K., Edie, D. D., ... & Echegoyen, L. (2007). Reactivity differences between carbon nano onions (CNOs) prepared by different methods. *Chemistry–An Asian Journal*, 2(5), 625-633.
17. Mykhailiv, O., Zubyk, H., & Plonska-Brzezinska, M. E. (2017). Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications. *Inorganica Chimica Acta*, 468, 49-66.
18. Mohapatra, J., Ananthoju, B., Nair, V., Mitra, A., Bahadur, D., Medhekar, N. V., & Aslam, M. (2018). Enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on carbon nano-onions. *Applied Surface Science*, 442, 332-341.
19. Bartolome, J. P., Echegoyen, L., & Fragoso, A. (2015). Reactive carbon nano-onion modified glassy carbon surfaces as DNA sensors for human papillomavirus oncogene detection with enhanced sensitivity. *Analytical chemistry*, 87(13), 6744-6751.
20. Tripathi, K. M., Bhati, A., Singh, A., Gupta, N. R., Verma, S., Sarkar, S., & Sonkar, S. K. (2016). From the traditional way of pyrolysis to tunable photoluminescent water soluble carbon nano-onions for cell imaging and selective sensing of glucose. *RSC advances*, 6(44), 37319-37329.
21. Singh, V. (2018). Natural source derived carbon nano-onions as electrode material for sensing applications. *Diamond and Related Materials*, 87, 202-207.
22. Chen, Z., & Lu, C. (2005). Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor letters*, 3(4), 274-295.
23. Hashim, A., Al-Khafaji, Y., & Hadi, A. (2019). Synthesis and characterization of flexible resistive humidity sensors based on PVA/PEO/CuO nanocomposites. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 20(6), 530-536.
24. Karunarathne, T. S. E. F., Wijesinghe, W. P. S. L., Rathuwadu, N. P. W., Karalasingam, A., Manoharan, N., Sameera, S. A. L., ... & De Silva, S. G. M. (2020). Fabrication and characterization of partially conjugated poly (vinyl alcohol) based resistive humidity sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 314, 112263.
25. Yang, M. R., & Chen, K. S. (1998). Humidity sensors using polyvinyl alcohol mixed with electrolytes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 49(3), 240-247.



26. He, X., Geng, W., Zhang, B., Jia, L., Duan, L., & Zhang, Q. (2016). Ultrahigh humidity sensitivity of NaCl-added 3D mesoporous silica KIT-6 and its sensing mechanism. *RSC advances*, 6(44), 38391-38398.
27. Geng, W., Zhou, L., Duan, L., Gu, J., Zhang, Q., Yuan, Q., & Jiang, X. (2015). Humidity Sensing Property of NaCl-Added Mesoporous Silica Synthesized by a Facile Way with Low Energy Cost. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12(1), 169-175.
28. Ge, S., He, X., Jia, L., Duan, L., Zhang, S., Zhang, Q., & Geng, W. (2017). Facile fabrication of NaCl-added mesoporous silica HMS composite and its humidity responding performance. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 82(3), 635-642.
29. Zhang, H., Li, Z., Wang, W., Wang, C., & Liu, L. (2010). Na<sup>+</sup>-doped zinc oxide nanofiber membrane for high speed humidity sensor. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(1), 142-146.



Handwritten signature: *Wang*<sub>3</sub>



## Nanohibrid ternar pentru senzor chemirezistiv de umiditate

### Inventatori:

Bogdan Cătălin ȘERBAN, Octavian BUIU, Marius BUMBAC, Cristina Mihaela NICOLESCU

### Revendicări

1. Senzor chemirezistiv de monitorizare a 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 nanohibrid ternar de tipul ox-CNOs / NaCl / PVA (materiale nanocarbonice de tip ceapă oxidate / clorură de sodiu / alcool polivinilic), procentul masic de ox-CNOs în stratul senzitiv variind între 50 și 75%, iar procentul masic de NaCl în nanohibridul ternar variind între 10 și 20%.
2. Senzor chemirezistiv conform revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** substratul dielectric poate fi construit din Kapton sau polietilentereftalat (PET) și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
3. Senzor chemirezistiv conform revendicării 1 **care se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
4. Senzor chemirezistiv conform revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați pot fi constituiți din același material (crom, aur) sau din materiale diferite.
5. Senzor chemirezistiv conform revendicărilor 1, 3, 4 **care se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
6. Senzor chemirezistiv conform revendicărilor 1, 2, și 5 **care se caracterizează prin aceea că** depunerea stratului senzitiv nanohibrid ternar se realizează din soluție apoasă prin metoda picurării (*drop casting*) pe substratul de Kapton sau PET cu electrozi liniari sau interdigați.
7. Senzor chemirezistiv conform revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** utilizarea pentru monitorizarea umidității presupune aplicarea unui curent constant între doi electrozi și măsurarea tensiunii electrice care traversează stratul senzitiv, la diverse valori ale umidității relative.



Handwritten signature: L. Șerban

## Nanohibrid ternar pentru senzor chemirezistiv de umiditate

## Inventatori:

Bogdan Cătălin ȘERBAN, Octavian BUIU, Marius BUMBAC, Cristina Mihaela NICOLESCU

## Desene

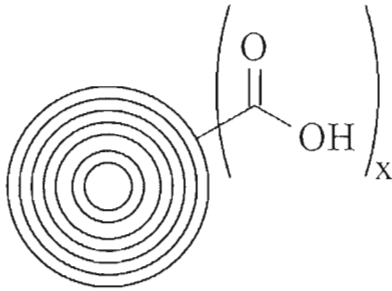


Fig. 1. Structura materialelor nanocarbonice tip ceapă oxidate (ox-CNOs)

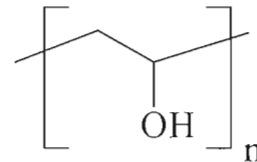


Fig. 2. Structura alcoolului polivinilic (PVA)

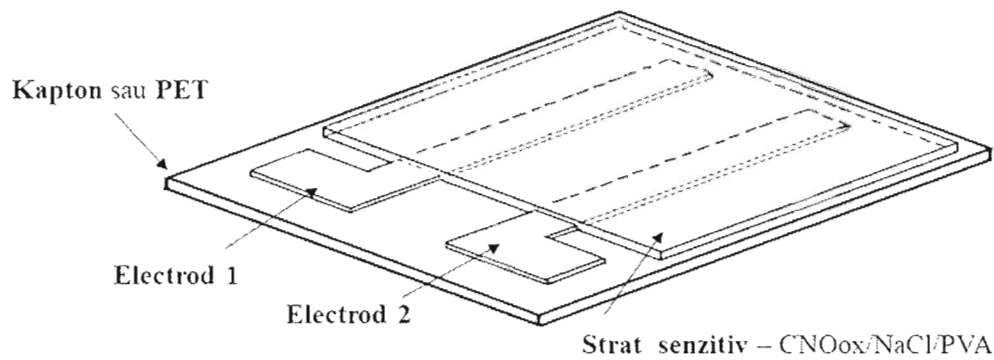


Fig. 3. Schema de realizare a unui senzor de umiditate relativă care utilizează nanohibrid ternar ox-CNOs/NaCl/PVA pentru stratul senzitiv, și electrozi liniari

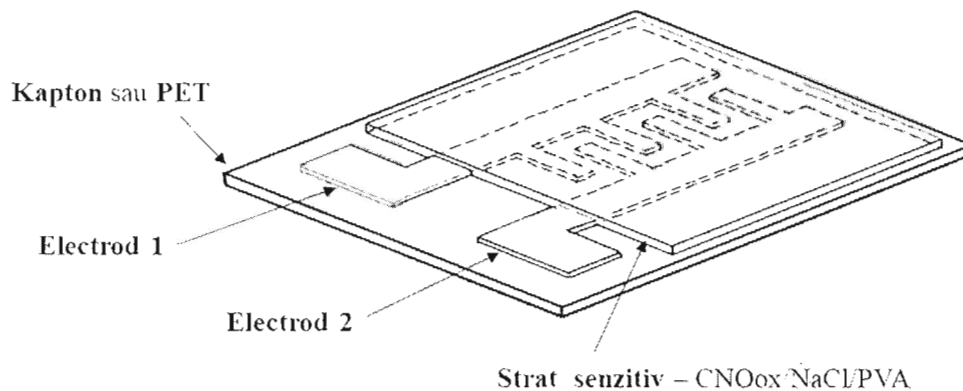


Fig. 4. Schema de realizare a unui senzor de umiditate relativă care utilizează nanohibrid ternar ox-CNOs/NaCl/PVA și electrozi interdigitati