

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042722**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.20

(21) Номер заявки
202291784

(22) Дата подачи заявки
2022.06.29

(51) Int. Cl. **G01N 27/04** (2006.01)
B82Y 40/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГИБКОГО ДАТЧИКА ВЛАЖНОСТИ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА**

(31) **2021122524**

(32) **2021.07.28**

(33) **RU**

(43) **2023.01.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "СЕВЕРО-
ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.К.
АММОСОВА" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Васильева Федора Дмитриевна,
Евсеев Захар Иванович, Николаев
Данил Валериевич, Шарин Петр
Петрович, Смагулова Светлана
Афанасьевна (RU)**

(74) Представитель:
Винокуров А.А. (RU)

(56) **RU-C1-2579807
RU-C1-2682259
CN-A-112034019
CN-A-106442629**

(57) Изобретение относится к области использования графена (мультиграфена), а именно формированию электропроводящих структур, надежно закрепленных на гибкую подложку, и может найти применение в изготовлении широкого спектра гибких электронных приборов и изделий, в частности датчиков влажности резистивного типа. Способ изготовления гибкого датчика влажности включает создание мультиграфеновой пленки на гибкой подложке, на которой формируют электропроводящую структуру, при этом в качестве гибкой подложки используют участок ткани, предварительно обработанный адгезионным составом, для чего ткань пропитывают в растворе адгезионного состава, например водном растворе бычьего сывороточного альбумина, и просушивают при комнатной температуре до получения постоянной массы, например, в течение 18 ± 1 ч, после чего на поверхности подложки осаждают слои оксида графена путем окунания подложки с адгезионным слоем в водной суспензии оксида графена, предварительно подвергнутой ультразвуковому воздействию, и последующей сушки при комнатной температуре до получения постоянной массы, например, не менее 12 ч, и восстанавливают мультиграфеновую пленку в парах гидразина гидрата в герметичной емкости при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 60 ± 10 мин с последующей сушкой при комнатной температуре до получения постоянной массы, например, не менее 12 ч. В завершение формируют электропроводящую структуру на поверхности мультиграфеновой пленки путем нанесения выводов на основе токопроводящей пасты, например серебряной пасты, с последующей сушкой при комнатной температуре не менее 24 ч. Технический результат, получаемый при использовании устройства, выражается в создании надежного и стабильного датчика резистивного типа на основе графеновой пленки, обладающего гибкими свойствами.

B1

042722

042722 B1

Изобретение относится к области использования графена (мультиграфена), а именно формированию электропроводящих структур, надежно закрепленных на гибкую подложку, и может найти применение в изготовлении широкого спектра гибких электронных приборов и изделий, в частности датчиков влажности резистивного типа.

Известен датчик влажности резистивного типа (см. RU № 2109778, кл. C08L 79/08, C08L 71/02, опубл. 27.04.1998), состоящий из подложки, на которой нанесена чувствительная к влаге азотсодержащая полимерная композиция, имеющая следующий состав, мас. %: полиамидоимид - 52,3-58,5; полиэтиленгликоль - 41,5-47,7.

Недостатком известного технического решения является высокая инертность работы датчика.

Устройство датчика влажности на мультиграфеновой основе (см. Huihui Guo et al. Humidity sensing behaviors of graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure, *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2012. Vol. 161, P. 1053-1058) состоит из твердой подложки, на поверхности которой закреплена мультиграфеновая пленка, содержащая не менее двух слоев графена.

Однако, известное устройство датчика влажности характерно нестабильностью работы при больших перепадах влажности и температуры окружающей среды.

Из уровня техники известен способ формирования прозрачных восстановленных оксид графеновых схем с помощью лазерного облучения (см. US № 9099376, кл. H01L 21/336; H01L 21/268; H01L 21/02; H01L 29/16, опубл. 04.08.2015). Для получения таких схем суспензию оксида графена наносят на специально подготовленную поверхность стеклянной подложки. Далее с помощью эксимерного лазера создают проводящие схемы.

Формирование электропроводящих структур на стеклянных негибких подложках может значительно ограничить сферу их применения.

По способу изготовления датчика влажности (см. RU № 2579807, кл. G01N 27/00, B82B 1/00, опубл. 10.04.2016) на медную фольгу осаждают пленку мультиграфена, вырезают из нее заготовку датчика нужной формы и размеров, к местам расположения контактов на заготовке приклеивают стеклянную подложку и сверху наносят защитный слой требуемой формы, травливают фольгу с незащищенных участков, промывают и высушивают заготовку, а также удаляют защитный слой с электрических контактов.

Известное техническое решение характеризуется сложностью технологического процесса получения датчика, включающего несколько этапов формирования проводящих структур - использование медной фольги, осаждение пленки мультиграфена, приклеивание жесткой стеклянной подложки, нанесение защитного слоя и др. Кроме того, используемая твердая подложка не позволяет установить и надежно закрепить датчик влажности на гибкие и сильно деформируемые колеблющиеся поверхности, что ограничивает сферу его применения.

Задача, на решение которой направлено заявленное изобретение, выражается в создании способа изготовления гибкого датчика влажности на основе пленок графена, характеризующегося относительной технологической простотой и высокой повторяемостью и стабильностью получаемых на его основе датчиков влажности резистивного типа.

Технический эффект, получаемый при решении поставленной задачи, выражается в создании надежного и стабильного устройства датчика резистивного типа на основе графеновой пленки, обладающего гибкими свойствами.

Для решения поставленной задачи способ изготовления гибкого датчика влажности, включающий создание мультиграфеновой пленки на гибкой подложке, на которой формируют электропроводящую структуру, характеризуется тем, что в качестве гибкой подложки используют участок ткани, предварительно обработанный адгезионным составом, для чего ткань пропитывают в растворе адгезионного состава, например водном растворе бычьего сывороточного альбумина, и просушивают при комнатной температуре до получения постоянной массы, например, в течение 18 ± 1 ч, после чего на поверхности подложки осаждают слои оксида графена путем окунания подложки с адгезионным слоем в водной суспензии оксида графена, предварительно подвергнутой ультразвуковому воздействию, и последующей сушки при комнатной температуре до получения постоянной массы, например, не менее 12 ч, и восстанавливают мультиграфеновую пленку в парах гидразина гидрата в герметичной емкости при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 60 ± 10 мин с последующей сушкой при комнатной температуре до получения постоянной массы, например, не менее 12 ч. В завершение формируют электропроводящую структуру на поверхности мультиграфеновой пленки путем нанесения выводов на основе токопроводящей пасты, например серебряной пасты, с последующей сушкой при комнатной температуре не менее 24 ч.

Сопоставительный анализ признаков заявленного решения с признаками ближайших аналогов свидетельствует о соответствии заявленного решения критерию "новизна".

Совокупность признаков изобретения обеспечивает решение заявленной технической задачи, а именно получение простого устройства датчика влажности, обладающего гибкими свойствами, что позволяет значительно расширить область его применения.

Известно, что оксид графена получают и используют в виде суспензии, т.к. жидкая основа позволяет наносить его на различные поверхности. Причем наличие кислородных групп в оксиде графена пре-

вращает его в диэлектрика, что, в свою очередь, не позволяет использовать в качестве проводниковых материалов. Процесс избавления от кислородсодержащих групп и молекул, так называемое "восстановление", позволяет увеличить проводимость до нужных величин для использования в электронных системах.

Например, известен способ изготовления тонкопленочного датчика влажности резистивного типа (см. RU № 2682259, кл. G01N 27/00, B28B 1/00, опублик. 18.03.2019), основанный на создании электропроводящих структур на гибкой полимерной пленке, для чего на поверхность полимерной подложки формируют пленку оксида графена, на поверхности которой посредством полупроводникового лазера облучают электропроводящую дорожку электродов.

Кроме того, технологически простым способом восстановления слоев оксида графена является их обработка в парах гидразина гидрата в водяной бане. Оксид графена обычно получают и используют в виде водной суспензии, поскольку жидкая основа позволяет его легко наносить на поверхности различных материалов. Для обеспечения прочного сцепления частиц оксида графена с волокнами ткани предварительно до нанесения оксида графена ткань обрабатывают бычьим сывороточным альбумином.

Бычий сывороточный альбумин является амфифильным белком, способным прочно соединять материалы органического или неорганического происхождения за счет поверхностного сцепления посредством гидрофобных (неполярных) и гидрофильных (полярных) взаимодействий.

Восстановленные из оксида графена мультиграфеновые слои обеспечивают прямо пропорциональное изменение сопротивления датчика в зависимости от изменения влажности окружающей среды и высокую температурную стабильность.

Таким образом, в заявленном устройстве подложка выполнена из предварительно обработанной адгезионным составом ткани, на которой сначала осаждают слои оксида графена, из которых в парах гидразина гидрата восстанавливают мультиграфеновую пленку. В качестве подложки датчика влажности может быть использованы ткани, полученные как из натуральных, так и синтетических волокон (например, хлопчатобумажные или нейлоновые).

Устройство датчика влажности поясняется чертежами, где на фиг. 1 показаны фотоизображения экспериментального образца полоски хлопчатобумажной ткани с шириной 1 см и длиной 4,5 см: в исходном состоянии (а), после обработки адгезивом - бычьим сывороточным альбумином (б), после нанесения оксида графена (в), после восстановления оксида графена (г) и после нанесения на образце с восстановленным графеном двух электрических контактов из серебряной пасты (д); на фиг. 2 - график относительного изменения активного сопротивления датчика в зависимости от относительной влажности (RH) и времени (во вставке).

Конструктивно датчик представляет собой ткань, на волокна которой закреплены мультиграфеновые слои, восстановленные из слоев оксида графена. С двух сторон на ткань с мультиграфеновым слоем установлены металлические контакты из серебряной пасты (см. фиг. 1д).

Ниже приводится пример реализации датчика, в котором в качестве подложки использована хлопчатобумажная ткань.

Изготовление датчика происходит в несколько этапов.

Вначале исходный участок (кусочек) ткани (см. фиг. 1а), где предусматривается размещение датчика, обрабатывают путем окунания в адгезиве - подкисленном соляной кислотой водном растворе бычьего сывороточного альбумина (см. фиг. 1б). После просушки при комнатной температуре в течение 18 ± 1 ч ткань с адсорбированным бычьим сывороточным альбумином погружают в водную суспензию частиц (микрошешуек) оксида графена, предварительно подвергнутую ультразвуковому воздействию, способствующему равномерному осаждению и закреплению дисперсных частиц оксида графена на поверхности волокон ткани. При этом исходный цвет ткани после осаждения на ней частиц оксида графена заметно чернеет (см. фиг. 1в).

После чего для восстановления закрепленных на волокна ткани слоев оксида графена предварительно просушенный в течение не менее 12 ч при комнатной температуре участок или кусок ткани обрабатывают в герметичной емкости в парах гидразина гидрата при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 60 ± 10 мин. По завершении восстановления слоев оксида графена ткань снова просушивают при комнатной температуре в течение не менее 12 ч.

Изготовление датчика завершается нанесением двух электрических контактов из серебряной пасты на поверхности ткани (куска) с мультиграфеновым слоем на расстоянии, например, 10-15 мм друг от друга. Затверждение и прочное сцепление серебряной пасты на поверхности ткани достигается путем сушки при комнатной температуре не менее 24 ч.

Для измерения влажности к электрическим контактам датчика прикладывают напряжение (см. фиг. 1д), при этом в зависимости от текущей влажности окружающей среды устанавливают определенное значение сопротивления мультиграфеновой пленки, которое изменяет силы тока, проходящего через мультиграфеновую пленку, по значению которой, применяя известные методики, определяют абсолютное или относительное значение влажности. По величине изменения сопротивления мультиграфеновой пленки с помощью градуировочных кривых с использованием эталона можно определить содержание

влаги в исследуемой среде.

Для экспериментальных работ в качестве эталона использовали промышленный датчик влажности ННН-4000 производства компании "Honeywell". На фиг. 2 приведен график относительного изменения активного сопротивления датчика в зависимости от относительной влажности (RH) и времени (во вставке). При этом за R_0 взято значение сопротивления датчика при RH, равной 20%. Из графика видно, что с увеличением влажности сопротивление мультиграфеновой пленки возрастает.

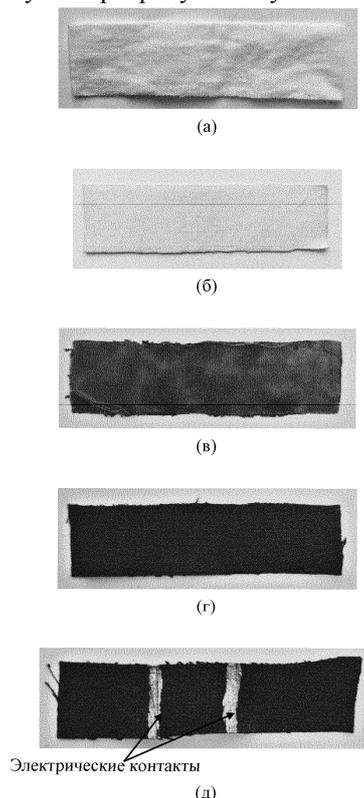
Таким образом, устройство мультиграфенового датчика влажности, обладающего гибкими свойствами за счет использования подложки из ткани, позволяет значительно расширить область его применения, например, для встраивания датчика в одежду. При этом способ изготовления устройства обладает технологической простотой, высокой повторяемостью и стабильностью получаемых датчиков влажности резистивного типа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

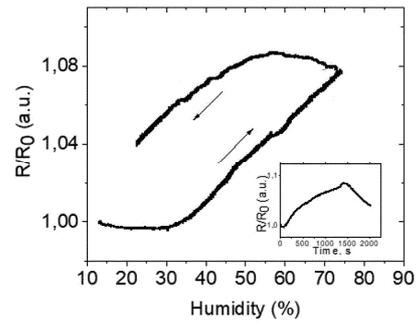
1. Способ изготовления гибкого датчика влажности, включающий создание мультиграфеновой пленки на гибкой подложке, на которой формируют электропроводящую структуру, отличающийся тем, что в качестве гибкой подложки используют участок ткани, предварительно обработанный адгезионным составом, для чего ткань пропитывают в растворе адгезионного состава и просушивают, после чего на поверхности подложки осаждают слои оксида графена путем окунания подложки с адгезионным слоем в водной суспензии оксида графена и последующей сушки, и восстанавливают мультиграфеновую пленку в парах гидразина гидрата при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 60 ± 10 мин с последующей сушкой, для формирования электропроводящей структуры на поверхности мультиграфеновой пленки наносят выводы на основе токопроводящей пасты.

2. Способ изготовления гибкого датчика влажности по п.1, характеризующийся тем, что в качестве адгезионного состава подложки используют водный раствор бычьего сывороточного альбумина.

3. Способ изготовления гибкого датчика влажности по п.1 или 2, характеризующийся тем, что в качестве токопроводящей пасты используют серебряную пасту.



Фиг. 1



Фиг. 2