

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 943**

51 Int. Cl.:

G01N 27/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2020** **E 20465581 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2023** **EP 3992623**

54 Título: **Nanohíbrido basado en nanocuernos de carbono oxidado cuaternario para sensor de humedad resistivo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2024

73 Titular/es:

**INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-
DEZVOLTARE PENTRU MICROTEHNOLOGIE -
IMT BUCURESTI INCD (100.0%)
Str. Erou Iancu Nicolase 126A, Voluntari
Jud. Ilfov, RO**

72 Inventor/es:

**SERBAN, BOGDAN-CATALIN;
BUIU, OCTAVIAN;
COBIANU, CORNEL;
AVRAMESCU, VIOREL MARIAN y
DUMBRAVESCU, NICULAE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 958 943 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nanohíbrido basado en nanocuernos de carbono oxidado cuaternario para sensor de humedad resistivo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un sensor de humedad para detectar la humedad relativa como un cambio en la resistencia eléctrica.

Técnica anterior de la invención

Los sensores de humedad relativa (HR) han recibido una atención cada vez mayor en las últimas décadas debido a su gran importancia en una amplia variedad de aplicaciones comerciales e industriales, tales como aires acondicionados residenciales, industria textil y papelería, procesamiento de alimentos, campo médico (incubadoras, esterilizadores), agricultura (control de la humedad del suelo durante el riego), procesamiento farmacéutico (control de calidad de fármacos), industria automotriz (control de la humedad del aceite), reactores nucleares, meteorología, industria minera, aplicaciones de robótica, etc. [1 - 6].

En las últimas décadas se han diseñado y desarrollado diversos tipos de sensores de humedad resistivos, utilizando diferentes materiales como capas sensoras. Los nanocuernos de carbono oxidado (Fig. 1) [7-10] son un tipo de material nanocarbónico que se introdujo recientemente como elemento sensor clave en el diseño de sensores de humedad resistivos. La Solicitud de patente RO 134263A2 titulada "*Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de compozite nanocarbonice*" (Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Viorel Avramescu, Octavian Narcis Ionescu, Maria Roxana Marinescu) divulga un sensor de humedad quimiorresistivo que utiliza nanocuernos de carbono oxidado/polivinilpirrolidona y nanocuernos de carbono oxidado/nanocompuestos basado de poli(alcohol vinílico) como capas sensoras. El sensor propuesto consiste en un sustrato dieléctrico (tal como vidrio, PET, Kapton), electrodos (aluminio, cobre, cromo, etc.) y una capa sensora de humedad, depositada mediante métodos de recubrimiento por rotación, depósito por goteo o electrohilado. La síntesis de nanocuernos de carbono oxidado se realiza mediante dos métodos diferentes, utilizando el tratamiento con ácido nítrico y respectivamente la oxidación con peróxido de hidrógeno a 100°C.

Los semiconductores de óxidos metálicos tales como ZnO [11-16] y SnO₂ [17-21] se utilizaron ampliamente como capa sensora en el diseño de sensores de humedad resistivos. La solicitud de patente US5136274A titulada "*Humidity sensor*" (Tadashi Shimomura Hidechika Wakabayashi Yasunobu Shigaki Mitsuzo Arii) divulga un sensor de humedad resistivo que comprende un cuerpo sinterizado poroso y electrodos. El cuerpo sinterizado poroso tiene una resistencia eléctrica que cambia con los cambios de humedad y puede contener SnO₂, ZnO, MgO, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃, MnO₂, Mn₃O₄, FeO, Fe₂O₃, NiO, Ni₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, Ti₂O₃, SiO₂, GeO₂, PbO, Sb₂O₃, Bi₂O₃, etc. La Solicitud de patente CN109060893A titulada "*It is a kind of based on carbon nanotube/zinc oxide/chitosan complex film humidity sensor*" divulga un sensor de humedad resistivo que comprende un sustrato cerámico de óxido de aluminio, colocado sobre el electrodo interdigital de color plateado de óxido de aluminio y una capa sensora basada en el nanocompuesto de nanotubos de carbono/óxido de zinc/quitosano. La Solicitud de patente US4529540A titulada "*Humidity-sensitive resistive element*" (Shigeki Uno Mituo Harata Kazuo Sakuma Hideaki Hiraki) divulga un sensor de humedad que comprende una unidad sensora y un par de electrodos. El elemento sensor incluye entre 25 y 55% en moles de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ZnO y MgO, entre 21 y 73% en moles de Cr₂O₃, entre 0,5 y 8,0% en moles de CuO y entre 0,5 y 8,0% en moles de V₂O₅, entre 0,5 y 8,0% en moles de Li₂O. Tal elemento sensor proporciona una excelente estabilidad en un amplio rango de humedad.

El problema técnico que resuelve la presente invención consiste en diseñar nuevas capas sensibles a la variación del valor de humedad relativa, para ser utilizadas en la fabricación de sensores de humedad resistivos ya sea sobre un sustrato flexible o rígido, que puedan detectar a temperatura ambiente, presentando tiempo de respuesta rápido, bajo coste, tamaño pequeño y simplicidad en la fabricación.

En un primer aspecto, la presente invención divulga composiciones nanohíbridas cuaternarias (nanocompuestos cuaternarios), adecuadas para formar capas sensibles para detectar la variación del valor de humedad relativa, que consisten en: nanocuernos de carbono oxidado (CNHox), nanopolvo de óxido de zinc (ZnO), nanopolvo de óxido de estaño (IV) (SnO₂) y polivinilpirrolidona (PVP), en donde dichas composiciones comprenden de 33,33% a 50% en peso de CNHox, de 16,66% a 22,22% en peso de SnO₂, de 16,66% a 22,22% en peso de ZnO y de 16,66% a 22,22% en peso de PVP. En realizaciones preferidas, las razones en peso de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP en la capa sensible tienen una razón de 1,5/1/1/1 p/p y, respectivamente, una razón de 3/1/1/1 p/p.

Desde el punto de vista del principio de detección, la resistencia de la capa sensible varía con el nivel de humedad relativa.

Estas composiciones nanohíbridas cuaternarias, utilizadas como capas sensibles en sensores de humedad resistivos para controlar la humedad relativa, tienen varias ventajas importantes:

- Los nanocuernos de carbono oxidado proporcionan una alta razón de área de superficie específica/volumen, afinidad por las moléculas de agua, así como una rápida variación de la resistencia eléctrica en contacto con

las moléculas de agua en el rango de humedad de HR de 0% a HR de 90%. Los nanocuernos de carbono oxidado están presentes en la composición nanohíbrida de la invención en un porcentaje en peso de 33,33% a 50%, que es suficiente para asegurar una conducción eléctrica de tipo p en la capa sensible, y también suficiente para realizar la detección más allá del umbral de percolación, asegurando así una respuesta uniforme del sensor de humedad.

- El nanopolvo de óxido de estaño (IV) (SnO_2) nanométrico muestra una buena sensibilidad a la humedad relativa. Los nanocuernos de carbono oxidado tienen conducción eléctrica tipo p (orificios pasantes), mientras que el SnO_2 es un semiconductor de óxido metálico de tipo n (electrones pasantes). La adición de SnO_2 al CNHox, dará lugar a la formación, en el nanocompuesto cuaternario, de islas de heterouniones semiconductoras p-n incluidas en la PVP (un material dieléctrico) que aumenta la sensibilidad de la capa sensible.
- El nanopolvo de óxido de zinc (ZnO) muestra una buena sensibilidad a la humedad relativa. Tanto ZnO como SnO_2 son conductores eléctricos de tipo n. El nanocompuesto de $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ tiene propiedades de detección superiores a cada uno de los óxidos individuales, ya que cada uno de los óxidos interactúa de manera diferente con el material del nanocueruo de carbono oxidado, lo que produce alteraciones en la distribución de los poros, lo que aumenta el área de superficie específica;
- La polivinilpirrolidona (PVP) es un polímero hidrófilo con excelentes propiedades aglutinantes para la nanocomposición de la presente invención;
- Detección a temperatura ambiente;
- tiempo de respuesta rápido
- bajo coste, tamaño pequeño, simplicidad en la fabricación;
- Se puede utilizar para sensores que tienen un sustrato flexible o rígido, debido a las propiedades de unión de la PVP.

En otro aspecto de la invención, se divulga un procedimiento para fabricar dichas composiciones nanohíbridas cuaternarias, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- a) preparar una solución de polivinilpirrolidona (PVP) disolviendo un polímero de PVP en alcohol isopropílico con agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente,
- b) dispersar los nanocuernos de carbono oxidado en la solución de PVP de la etapa a) y continuar agitando durante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente,
- c) dispersar un polvo nanométrico de óxido de estaño (IV) en la dispersión preparada en la etapa b) y continuar agitando durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente;
- d) dispersar el polvo nanométrico de óxido de zinc en la dispersión preparada en la etapa c) y agitar durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente.

El disolvente utilizado en el procedimiento de fabricación anterior (alcohol isopropílico) se evapora durante el procedimiento de depósito de dicha composición nanohíbrida cuaternaria como una capa sensible, por lo que la composición nanohíbrida cuaternaria en la capa sensible final consistirá en la composición mencionada anteriormente (de 33,33% a 50% en peso de CNHox, de 16,66% a 22,22% en peso de SnO_2 , de 16,66% a 22,22% en peso de ZnO y de 16,66% a 22,22% en peso de PVP).

En otro aspecto de la presente invención, se divulga un sensor de humedad resistivo que comprende: un sustrato dieléctrico, un primer electrodo y un segundo electrodo depositados sobre dicho sustrato dieléctrico y una capa sensible preparada a partir de la composición nanohíbrida cuaternaria de la invención como se describe anteriormente, dispuesta al menos sobre parte de dichos primer electrodo y segundo electrodo.

En realizaciones preferidas, dicho sustrato dieléctrico se fabrica a partir de Lexan, Kapton o vidrio. El sustrato dieléctrico puede tener un espesor de 5 micrómetros a 50 micrómetros. Los electrodos se pueden preparar a partir del mismo material o se pueden de materiales diferentes. Los electrodos se pueden preparar a partir de materiales conductores tales como oro y cromo.

En otro aspecto más de la presente invención, se divulga un procedimiento para fabricar dichos sensores de humedad resistivos, que comprende las etapas de:

- a) depositar un primer electrodo y un segundo electrodo sobre la superficie de un sustrato dieléctrico;
- b) depositar la composición nanohíbrida cuaternaria de la invención para formar una capa sobre al menos parte de la superficie exterior de dichos primer electrodo y segundo electrodo;

c) someter la capa de la etapa b) a tratamiento térmico a aproximadamente 80°C, durante aproximadamente una hora, a vacío.

5 En la etapa a) del procedimiento anterior para fabricar los sensores de humedad resistivos de la invención, los electrodos se pueden depositar sobre la superficie del sustrato dieléctrico usando diferentes métodos tales como pulverización catódica, impresión directa, evaporación, etc. Asimismo, los electrodos se pueden depositar sobre el sustrato dieléctrico en un patrón lineal o un patrón interdigitado (IDT).

10 En la etapa b) del procedimiento anterior para fabricar los sensores de humedad resistivos de la invención, la composición nanohíbrida cuaternaria se puede depositar en forma de capas de detección sobre al menos parte de la superficie exterior de dichos primer electrodo y segundo electrodo mediante métodos de electrohilado, depósito por goteo o recubrimiento por rotación, después de enmascarar previamente la zona de contacto.

15 En la etapa c) del procedimiento anterior para fabricar los sensores de humedad resistivos de la invención, el disolvente utilizado en el procedimiento para fabricar la composición nanohíbrida cuaternaria (alcohol isopropílico) se evapora, por lo que la composición nanohíbrida cuaternaria en la capa sensible resultante después de la etapa c) consistirá en la composición de la invención como se mencionó anteriormente (de 33,33% a 50% en peso de CNHox, de 16,66% a 22,22% en peso de SnO₂, de 16,66% a 22,22% en peso de ZnO y de 16,66% a 22,22% en peso de PVP).

Ejemplos

Se presenta adicionalmente una serie de ejemplos de la invención, en conexión también con las figuras, que representan:

- 20 La Fig. 1 muestra la estructura de nanocuernos de carbono oxidado (CNHox);
- La Fig. 2 muestra la estructura de la polivinilpirrolidona (PVP);
- La Fig. 3 muestra un sensor de humedad resistivo con electrodos lineales según una realización de la presente invención;
- La Fig. 4 muestra un sensor de humedad resistivo con electrodos interdigitados según otra realización de la presente invención;
- 25 La Fig. 5 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para una composición nanohíbrida de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP=1,5/1/1/1;
- La Fig. 6 muestra una imagen SEM para una composición nanohíbrida de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP=3/1/1/1;
- La Fig. 7 muestra una representación esquemática de una cámara de prueba utilizada para realizar las mediciones de detección para los sensores de la invención;
- 30 La Fig. 8 muestra la salida del sensor CNHox/SnO₂/ZnO/PVP=1,5/1/1/1 (curva R), en el tiempo, y de un sensor industrial disponible comercialmente (curva HR),
- La Fig. 9 muestra la salida del sensor CNHox/SnO₂/ZnO/PVP=3/1/1/1 (curva R), en el tiempo, y de un sensor industrial disponible comercialmente (curva HR).

Ejemplo 1

- 35 Un sensor de humedad resistivo según una realización de la presente invención se ha fabricado de la siguiente manera:
- 1) La solución de polivinilpirrolidona (PVP) se preparó disolviendo 1 mg de polímero de PVP en 5 mL de alcohol isopropílico, seguido de agitación magnética durante 30 minutos a temperatura ambiente;
 - 2) se dispersaron 1,5 mg de nanocuernos de carbono oxidado en la solución previamente preparada, seguido de agitación continua durante 2 horas a temperatura ambiente;
 - 40 3) se dispersó 1 mg de polvo nanométrico de óxido de estaño (IV) en la dispersión preparada en la etapa (2), seguido de agitación continua durante 3 horas a temperatura ambiente;
 - 4) se dispersó 1 mg de polvo nanométrico de óxido de zinc en la dispersión preparada en la etapa (3), seguido de agitación continua durante 30 minutos a temperatura ambiente;
 - 45 5) la dispersión resultante se depositó mediante el método "depósito por goteo" sobre una estructura sensora Lexan IDT (después de enmascarar previamente la zona de contacto);
 - 6) la capa sensora del nanohíbrido de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP se sometió a un tratamiento térmico a 80°C, durante una hora, a vacío.

La capa sensible así preparada y depositada comprende la composición nanohíbrida de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP de la invención a una razón (razón p/p) de 1,5/1/1/1, p/p.

Ejemplo 2

Un sensor de humedad resistivo según otra realización de la presente invención se ha fabricado de la siguiente manera:

- 5 1) La solución de polivinilpirrolidona (PVP) se preparó disolviendo 1 mg de polímero en 5 ml de alcohol isopropílico, seguido de agitación magnética durante 30 minutos a temperatura ambiente;
- 2) se dispersaron 3 mg de nanocuernos de carbono oxidado en la solución previamente preparada seguido de agitación continua durante 2 horas a temperatura ambiente;
- 10 3) se dispersó 1 mg de polvo nanométrico de óxido de estaño (IV) en la dispersión preparada en la etapa (2), seguido de agitación continua durante 3 horas a temperatura ambiente;
- 4) se dispersó 1 mg de polvo nanométrico de óxido de zinc en la dispersión preparada en la etapa (3), seguido de agitación continua durante 30 minutos a temperatura ambiente;
- 5) la dispersión resultante se depositó mediante el método de "depósito por goteo" sobre la estructura sensora Lexan IDT (después de enmascarar previamente la zona de contacto);
- 15 6) la capa sensora del nanohíbrido de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP se sometió a un tratamiento térmico a 80°C, durante una hora, a vacío.

La capa sensible así preparada y depositada comprende la composición nanohíbrida de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP de la invención a 3/1/1/1 (razón p/p).

20 La Figura 3 muestra un sensor de humedad resistivo (1) según una realización de la presente invención. En esta realización, dicho sensor (1) comprende un sustrato dieléctrico (10) preparado a partir de Lexan (una resina de policarbonato), un primer electrodo (22) y un segundo electrodo (24) que se colocan en un patrón lineal, y una capa sensible (30) elaborada a partir de una composición nanohíbrida cuaternaria de la presente invención.

25 La Figura 4 muestra un sensor de humedad resistivo (1) según otra realización de la presente invención. En esta realización, dicho sensor (1) comprende un sustrato dieléctrico (10) preparado a partir de Lexan (una resina de policarbonato), un primer electrodo (22) y un segundo electrodo (24) que se colocan en un patrón interdigitado, y una capa sensible (30) elaborada a partir de una composición nanohíbrida cuaternaria de la presente invención.

30 Las propiedades de las capas sensibles fabricadas según el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 se investigaron utilizando la técnica SEM. La **Figura 5** muestra la imagen SEM obtenida para una composición nanohíbrida de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP=1,5/1/1/1 fabricada según el Ejemplo 1, y la **Figura 6** muestra una imagen SEM obtenida para una composición nanohíbrida CNHox/SnO₂/ZnO/PVP=3/1/1/1 preparada según el Ejemplo 2.

35 La capacidad de control de la humedad relativa se investigó aplicando una corriente entre los dos electrodos y midiendo el voltaje a diferentes valores del nivel de humedad relativa al que estaba expuesta la capa sensora basada en nanohíbridos cuaternarios. Las mediciones se realizaron en nitrógeno húmedo a temperatura ambiente, para diferentes valores de humedad relativa y se compararon con la respuesta de un sensor de humedad capacitivo comercial provisto de electrónica de procesamiento y amplificación de señal.

40 La cámara de prueba utilizada para las mediciones de detección de HR albergaba dos sensores: 1) un sensor de la presente invención (representado como SUI - Sensor Bajo Investigación, - en la **Figura 7**), empleando un nanohíbrido de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP como capa sensora, y 2) un sensor de HR capacitivo disponible comercialmente (etiquetado como "HON") provisto de componentes electrónicos de procesamiento de señales y amplificación de señales. Este último se utilizó para verificar nuevamente el valor de HR indicado por el sistema controlador de flujo (FC). Todos los productos químicos utilizados en la presente invención se adquirieron de Sigma Aldrich.

45 La Fig. 8 muestra una comparación entre la respuesta de dicho sensor de HR disponible comercialmente (curva etiquetada como HR) y el sensor de HR IDT fabricado según el ejemplo 1 anterior, empleando el nanohíbrido de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP a una razón de 1,5/1/1/1 p/p como capa sensible (curva etiquetada como R), cuando se varía la HR de 0% a 90%. Ambos sensores se colocaron en una cámara de pruebas para controlar las variaciones de humedad a lo largo del tiempo, desde el momento inicial hasta más de 10.000 segundos. Dicho sensor de HR disponible comercialmente midió la variación de la humedad relativa a lo largo del tiempo, expresada en %. El sensor del Ejemplo 1 ha registrado la variación de la resistencia eléctrica de la capa sensible, proporcionalmente a la variación de la humedad relativa. La curva R en la Figura 8 representa dicha variación de la resistencia eléctrica, medida en ohmios.

50 La capacidad de control de la humedad relativa del sensor del Ejemplo 1 se investigó mediante:

- a. aplicación de una polarización de voltaje constante entre los dos electrodos (22, 24);

- b. medición de la intensidad de la corriente a través de la capa sensible (30);
- c. calculo de la resistencia eléctrica de la capa sensible (30).

Estas etapas se siguieron para cada punto de HR que se midió. El gráfico comparativo de la Figura 8 muestra que el sensor del Ejemplo 1 siguió muy bien la curva de variación de la humedad a lo largo del tiempo y proporcionó resultados comparables al sensor comercial de referencia, incluso aunque el sensor de la invención (Ejemplo 1) no estuviera provisto de electrónica de procesamiento y amplificación de señales, y su tecnología de fabricación fuera mucho más sencilla y significativamente menos costosa.

La Fig. 9 muestra una comparación entre la respuesta de un sensor de HR de Honeywell disponible comercialmente (la curva etiquetada como "HR") y el sensor de HR IDT fabricado según el Ejemplo 2 anterior, empleando el nanohíbrido CNHox/SnO₂/ZnO/PVP a una razón de 3/1/1/1 p/p como capa sensora (la curva etiquetada como "R"), cuando se varía la HR de 0% a 90%. Ambos sensores se colocaron en una cámara de pruebas para controlar las variaciones de humedad a lo largo del tiempo, desde el momento inicial hasta más de 10.000 segundos. Dicho sensor de HR disponible comercialmente midió la variación de la humedad relativa a lo largo del tiempo, expresada en %. El sensor del Ejemplo 2 ha registrado la variación de la resistencia eléctrica de la capa sensible, proporcionalmente a la variación de la humedad relativa. La curva R en la Figura 9 representa dicha variación de la resistencia eléctrica, medida en ohmios.

La capacidad de control de la humedad relativa del sensor del Ejemplo 2 se investigó mediante:

- a. aplicación de una polarización de voltaje constante entre los dos electrodos (22, 24);
- b. medición de la intensidad de la corriente a través de la capa sensible (30);
- c. calculo de la resistencia eléctrica de la capa sensible (30).

Estas etapas se siguieron para cada punto de HR que se midió. El gráfico comparativo de la **Figura 9** muestra que el sensor del Ejemplo 2 siguió muy bien la curva de variación de la humedad a lo largo del tiempo y proporcionó resultados comparables al sensor comercial de referencia, incluso aunque el sensor de la invención (Ejemplo 2) no estuviera provisto de electrónica de procesamiento y amplificación de señales, y su tecnología de fabricación fuera mucho más sencilla y significativamente menos costosa.

Referencias

1. Imam, S. A., Choudhary, A., & Sachan, V. K. (2015). Design issues for wireless sensor networks and smart humidity sensors for precision agriculture: A review. In *2015 International Conference on Soft Computing Techniques and Implementations (ICSCIT)* (pág. 181-187). IEEE.
2. Rittersma, Z. M. (2002). Recent achievements in miniaturised humidity sensors-a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A: Physical*, 96(2-3), 196-210.
3. Blank, T. A., Eksperiandova, L. P., y Belikov, K. N. (2016). Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, 416-442.
4. Cobianu, C., Stratulat, A., Serban, B., Bui, O., Bostan, C. G., Brezeanu, M., ... y Davis, R. (2020). *Patente de Estados Unidos Núm. 10.585.058*. Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.
5. Dumitru, V. G., Avramescu, V., Bui, O., Brezeanu, M., & Serban, B. (2019). *Patente de Estados Unidos Núm. 10.324.053*. Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.
6. Serban, B. C., Bui, O., Ionescu, O., & Bui, A. (2019). *Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 16/176.628*.
7. Serban, B. C., Bui, O., Dumbravescu, N., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., Nicolescu, C. M. (2020). Oxidized Carbon Nanohorn-Hydrophilic Polymer Nanocomposite as the Resistive Sensing Layer for Relative Humidity. *Analytical Letters*, 1-14.
8. Serban, B. C., Bui, 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, 1-7.
9. Serban, B. C., Bui, 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.
10. Marinescu R., Șerban, B. C., Dumbravescu N., Avramescu V., Cobianu C., Bui O., (2019). CARBON-BASED MATERIALS FOR HEALTHCARE MICRO-DEVICES. *Revista de Tehnologii Neconventionale*, 23(4),

72-77.

11. Ates, T., Tatar, C., Yakuphanoglu, F. (2013). Preparation of semiconductor ZnO powders by sol-gel method: Humidity sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 190, 153-160.
- 5 12. 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.
13. 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.
14. 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.
- 10 15. Huang J, Xu X, Gu C, Wang W, Geng B, Sun Y and Liu J 2012 Size-controlled synthesis of porous ZnSnO₃ cubes and their gas-sensing and photocatalysis properties *Sensors and Actuators B: Chemical* 171-172 572-9
16. Kiasari, N. M., Soltanian, S., Gholamkhass, B., y Servati, P. (2012). Room temperature ultra-sensitive resistive humidity sensor based on single zinc oxide nanowire. *Sensors and Actuators A: Physical*, 182, 101-105.
- 15 17. Song, X., Qi, Q., Zhang, T., & Wang, C. (2009). A humidity sensor based on KCl-doped SnO₂ nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 368-373.
18. Zhao, Y., Yang, B., & Liu, J. (2018). Effect of interdigital electrode gap on the performance of SnO₂-modified MoS₂ capacitive humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 271, 256-263.
- 20 19. Glot, A. B., Sandoval-Garcia, A. P., Gaponov, A. V., Bulpett, R., Jones, B., & Jimenez-Santana, G. (2009). Electronic properties of SnO₂-based ceramics with double function of varistor and humidity sensor. *Azofomo-Journal of Materials Online*, 10, 21-32.
20. Yin, M., Yang, F., Wang, Z., Zhu, M., Liu, M., Xu, X., & Li, Z. (2017). A fast humidity sensor based on Li+-doped SnO₂ one-dimensional porous nanofibers. *Materials*, 10(5), 535.
- 25 21. Kuang, Q., Lao, C., Wang, Z. L., Xie, Z., & Zheng, L. (2007). High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire. *Journal. American Chem. Society*, 129(19), 6070-6071.

REIVINDICACIONES

1. Una composición nanohíbrida cuaternaria adecuada para formar capas sensibles a la humedad (30) para detectar la variación del valor de humedad relativa, que comprende o consiste en: de 33,33% a 50% en peso de nanocuernos de carbono oxidado (CNHox), de 16,66% a 22,22% en peso de óxido de estaño (IV) (SnO₂), de 16,66% al 22,22% en peso de óxido de zinc (ZnO), y de 16,66% al 22,22% en peso de polivinilpirrolidona (PVP).
2. Una composición nanohíbrida cuaternaria según la reivindicación 1, en donde las razones en peso de CNHox/GO/SnO₂/PVP en dicha composición nanohíbrida cuaternaria tienen una razón de 1,5/1/1/1 p/p o una razón de 3/1/1/1 p/p.
3. Un procedimiento para fabricar una composición nanohíbrida cuaternaria de la reivindicación 1 o 2, que comprende las siguientes etapas:
 - a) preparar una solución de polivinilpirrolidona (PVP) disolviendo un polímero de PVP en alcohol isopropílico con agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente,
 - b) dispersar los nanocuernos de carbono oxidado en la solución de PVP de la etapa a) y continuar agitando durante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente,
 - c) dispersar un polvo nanométrico de óxido de estaño (IV) en la dispersión preparada en la etapa b) y continuar agitando durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente;
 - d) dispersar el polvo nanométrico de óxido de zinc en la dispersión preparada en la etapa c) y agitar durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente.
4. Una capa sensible a la humedad (30) para detectar la variación del valor de humedad relativa, que comprende o consiste en la composición nanohíbrida cuaternaria de la reivindicación 1 o 2.
5. Un sensor de humedad resistivo (1) que comprende: un sustrato dieléctrico (10), un primer electrodo (22) y un segundo electrodo (24) depositados sobre dicho sustrato dieléctrico (10), y una capa sensible a la humedad (30) preparada a partir de la composición nanohíbrida cuaternaria según la reivindicación 1 o 2 dispuesta sobre al menos una parte de dichos primer electrodo (22) y segundo electrodo (24).
6. Un sensor de humedad resistivo (1) de la reivindicación 5, en donde dicho sustrato dieléctrico (10) está fabricado de Kapton, Lexan o vidrio.
7. Un sensor de humedad resistivo (1) de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en donde dicho sustrato dieléctrico (10) tiene un espesor de 5 micrómetros a 50 micrómetros.
8. Un sensor de humedad resistivo de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde dichos primer y segundo electrodos (22, 24) se depositan sobre una superficie de dicho sustrato dieléctrico (10) mediante al menos uno de los siguientes métodos: pulverización catódica, impresión directa y evaporación.
9. Un sensor de humedad resistivo (1) de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde dichos primer y segundo electrodos (22, 24) están preparados a partir del mismo o diferente material conductor, tal como oro y cromo.
10. Un sensor de humedad resistivo (1) de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en donde dichos primer y segundo electrodos (22, 24) se depositan sobre dicho sustrato dieléctrico (10) en un patrón lineal o en un patrón interdigitado.
11. El procedimiento para fabricar un sensor de humedad resistivo (1) de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, que comprende las etapas de:
 - a) depositar un primer electrodo (22) y un segundo electrodo (24) sobre una superficie de un sustrato dieléctrico (10) en un patrón lineal o un patrón interdigitado;
 - b) depositar la composición nanohíbrida cuaternaria de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 para formar una capa sobre al menos parte de la superficie de dichos primer electrodo (22) y segundo electrodo (24);
 - c) someter la capa de la etapa b) a tratamiento térmico a aproximadamente 80°C, durante aproximadamente una hora, a vacío.
12. El proceso para fabricar un sensor de humedad resistivo (1) de la reivindicación 11, en donde la etapa b) se realiza mediante métodos de electrohilado, depósito por goteo o recubrimiento por rotación.

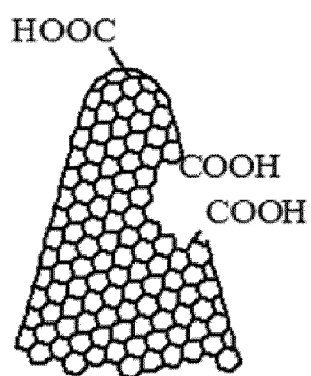


Fig. 1 (CNHox)

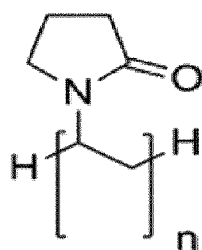


Fig. 2 (PVP)

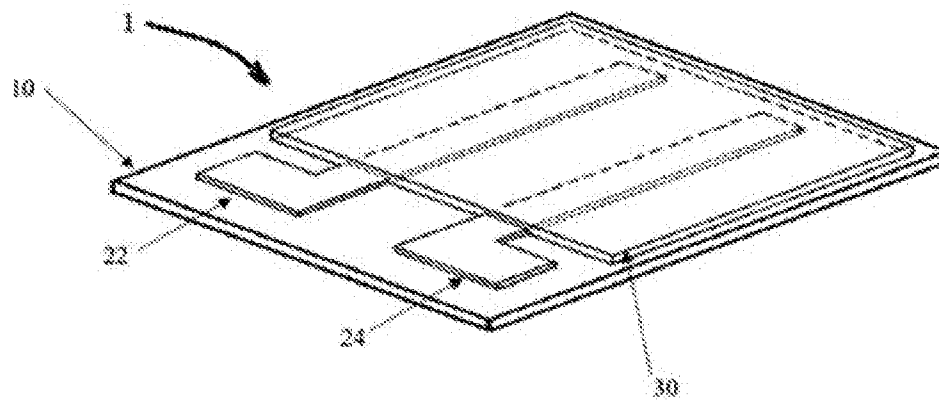


Figura 3

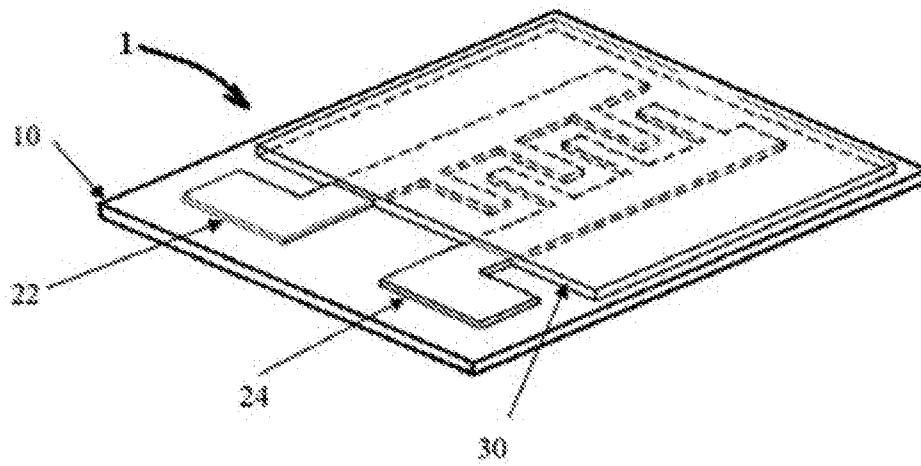


Figura 4

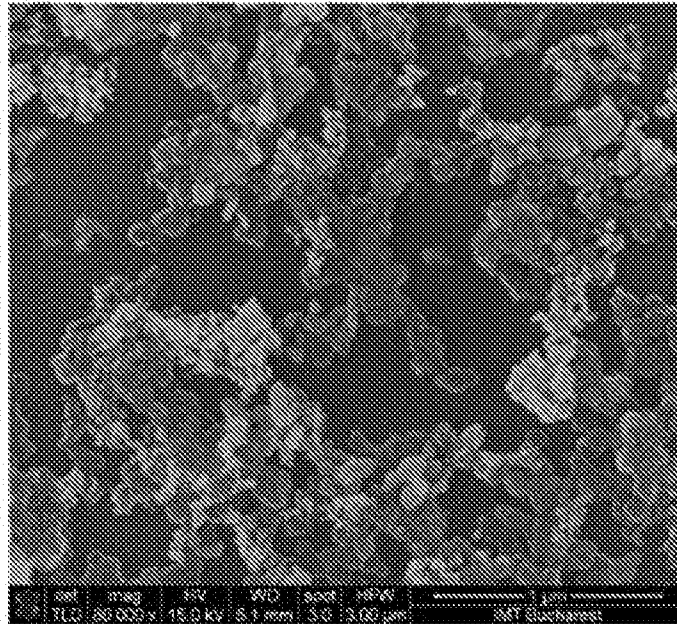


Fig. 5 Imagen SEM para composición nanohíbrida de CNHox/SrO₂/ZrO/PVP = 1,5/1/1/1

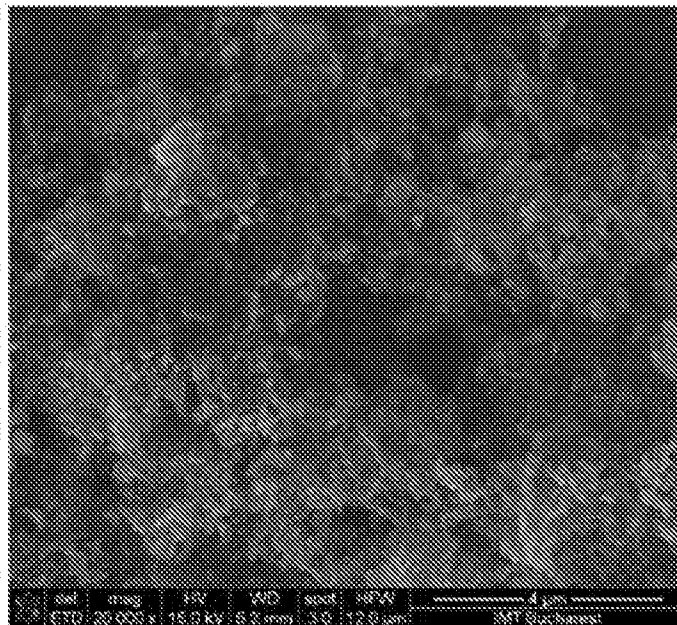


Fig. 6 Imagen SEM para CNHox/SrO₂/ZrO/PVP = 3/1/1/1

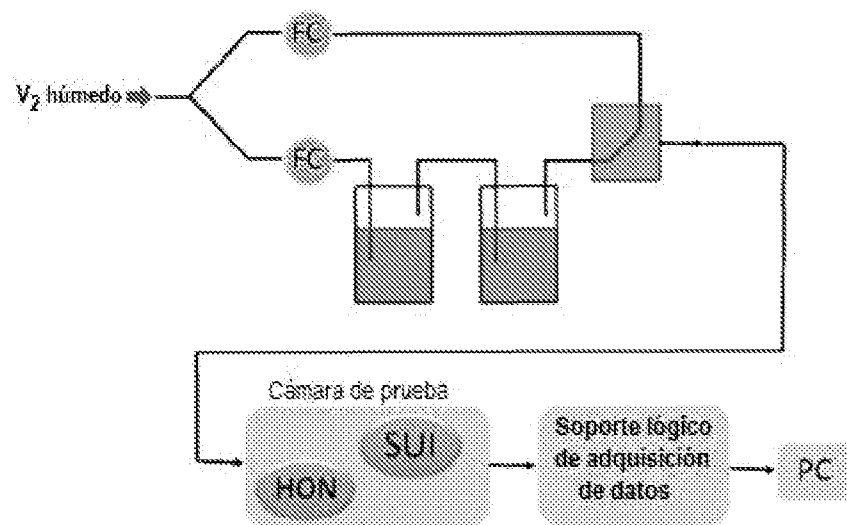


Fig. 7 Cámara de prueba utilizada para las mediciones de detección de HF.

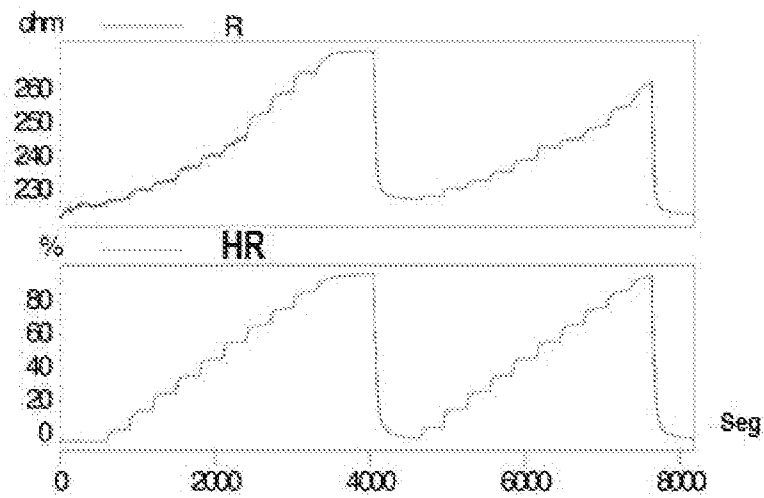


Fig. 8 Salida del sensor de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP = 1,5/1/1/1 (curva R), en el tiempo; variación de HR, medida mediante un sensor industrial, comercial

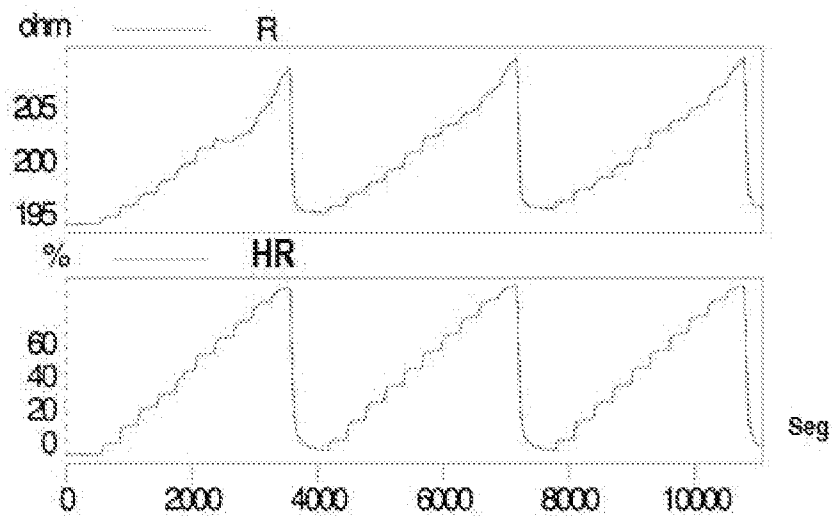


Fig. 9 Salida del sensor de CNHox/SnO₂/ZnO/PVP = 3/1/1/1 (curva R), en el tiempo; variación de HR, medida mediante un sensor industrial, comercial