

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00443

(22) Data de depozit: 22/07/2019

(41) Data publicării cererii:
29/01/2021 BOPI nr. 1/2021

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

(72) Inventatori:
• ȘERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,
STR.LIVIU REBREANU, NR.32 A, BL.PM70,
AP.80, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• BIU 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;
• AVRAMESCU VIOREL MARIAN,
STR.AGRICULTORI NR.119, BL.80, SC.A,
ET.6, AP.28, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• DUMBRĂVESCU NICULAE,
STR. AGATHA BĂRSESCU NR. 18,
BL. V30B, SC. 2, AP. 39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR CHEMIREZISTIV DE UMIDITATE PE BAZĂ
DE NANOHORNURI CARBONICE OXIDATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de nanohornuri carbonice oxidate, utilizat pentru monitorizarea umidității relative în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum industria textilă și a hârtiei, în domeniul medical, în meteorologie, în industria farmaceutică, în agricultură, în industria alimentară, electronică și în alte domenii asemenea. Senzorul chemirezistiv conform invenției este constituit dintr-un substrat dielectric format din Si/SiO₂, sticlă sau poliamidă, cu o grosime cuprinsă între 50 μm și 5 mm, pe suprafața căruia se depun doi electrozi prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare, electrozii putând fi liniari sau interdigitați și sunt realizați din același material cum este Al, Cr, Cu sau Au, sau din materiale diferite, peste cei doi electrozi depunându-se stratul senzitiv constituit din nanohornuri carbonice oxidate sintetizate prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de oxigen, acestea dobândind un conținut de oxigen cuprins între 20...50% procente masice, sau prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de apă, nanohornurile dobândind un conținut de oxigen cuprins între 30...50% procente masice, depunerea nanohornurilor carbonice oxidate

realizându-se, din soluție etanolic apoasă cu 50/50% procente volumice, prin metoda "spin coating" sau prin metoda "drop casting" peste substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau interdigitați.

Revendicări: 15

Figuri: 6

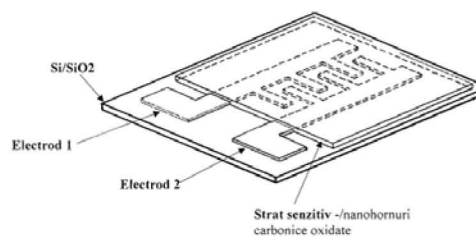


Fig. 4

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2019 00443
Data depozit ..22..07..2019....

Descriere

“Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de nanohornuri carbonice oxidate“

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces esențial în diverse domenii de activitate casnică și industrială, precum industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (centre de transfuzie, incinte de sterilizare), controlul calității aerului în spații închise, meteorologie (radiosonde, baloane meteorologice), industria farmaceutică (sinteza și controlul calității medicamentelor, monitorizarea spațiilor de depozitare a medicamentelor), agricultură (controlul umidității solului), industria alimentară (spații de producție și stocare a alimentelor), industria electronică, etc. [1 - 3].

Alături de oxizi metalici semiconductori, materialele ceramice, sărurile anorganice, etc., materialele nanocarbonice precum grafena [4 - 7], nanotuburile de carbon [8 - 12], fulerenele [13 - 16], oxidul de grafenă [17 - 23], nanodiamantul [24, 25], nanoparticulele cuantice de carbon [26] sunt utilizate în mod intensiv ca elemente de sensing în designul senzorilor de umiditate.

Brevetul de invenție **US9976975B2** cu titlul “Method of making thin film humidity sensors” (Abdullah Mohamed Asiri, Muhammad Tariq Saeed Chani, SherBahadar Khan) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate utilizând ca strat senzitiv un compus de tipul ftalocianină de nichel- fulerenă (NiPc-C60). Substratul folosit este constituit din sticlă, electrozii fiind din aluminiu. Într-o altă procedură, senzorul de umiditate utilizează drept strat senzitiv nanocompozitul ftalocianină de nichel-oxid de grafenă (NiPc-GO). Cantitățile egale (1:1) de NiPc și GO sunt dizolvate și dispersate, respectiv, în 2,5 ml de etanol, iar filmele groase de 20-50 μm, sunt depuse prin metoda „drop casting”. Descreșterea rezistenței senzorului este proporțională cu creșterea valorii umidității relative. Senzorul prezintă un histerezis neglijabil.

Cererea de brevet **US 2017/ 0176370A1** cu titlul “Graphene oxide sensors” (Luis Fernando Velasquez - Garcia) se referă la un senzor de umiditate de tip chemirezistiv care are un strat senzitiv pe bază de oxid de grafenă (nanofulgi). Stratul senzitiv se depune prin metoda electrospray pe un substrat care are o temperatură cu cel puțin 15 grade mai mare decât temperatura soluției.

Brevetul de invenție **US8479560B2** cu titlul “Differential resonant sensor apparatus and method for detecting relative humidity” (Cornel Cobianu, Bogdan Serban, Mihai N. Mihailă) se referă la un senzor rezonant diferențial pentru măsurarea umidității relative. Senzorul prezintă un strat sensibil hidrofil constituit din nanotuburi de carbon sulfonate, precum și un



strat de referință hidrofob (nanotuburi de carbon) ce prezintă proprietăți vâsco-elastice similare cu cele ale stratului senzitiv hidrofил, fără a manifesta, însă, proprietăți de absorbție a apei. Un circuit electronic de citire diferențială este interconectat cu fiecare fascicul rezonant pentru prelucrarea semnalului.

Cererea de brevet de invenție **CN106916489A** cu titlul "SPS:PEDOT/RGO composite conductive coating prepared by spray printing layer by layer" (袁妍李聰彭博刘仁) se referă la un senzor chemirezistiv de umiditate care utilizează ca strat senzitiv un nanocompozit PEDOT: PSS – RGO (oxid de grafenă redus). Substratul este realizat din polietilentereftalat (PET). Nanocompozitul propus combină excelențele proprietăți chimice ale PEDOT:PSS (conductivitate electrică ridicată, rezistență mare la oxidare) cu proprietățile unice ale grafenei, dovedindu-se foarte sensibil la detecția apei.

Nanohornurile carbonice (Fig. 1) sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [27]. Deși prezintă similitudini structurale cu nanotuburile de carbon, nanohornurile carbonice au drept caracteristică vârfurile în formă de conuri lungi, cu unghiurile conului de aproximativ 20° și diametre mari ale tubului (2 - 5 nm) [28].

Sinteza nanohornurilor de carbon se realizează prin diverse metode precum ablația laser, descărcări în arc și nu necesită prezența unui catalizator metalic. Acest fapt constituie un avantaj substanțial, comparativ cu sinteza nanotuburilor carbonice, permițând obținerea de probe pure, necontaminate cu urme de metal. Modularea proprietăților fizico - chimice ale nanohornurilor carbonice se poate realiza atât prin funcționalizare noncovalentă [29, 30], cât și prin cea de tip covalent [31, 32].

Nanohornurile carbonice pot fi oxidate în aer [33], prin tratare cu acizi [34] sau apă oxigenată [35], obținându-se nanohornuri carbonice cu grupări carboxilice (Fig. 2). Aceste materiale au un caracter hidrofил și sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, etc.

Datorită proprietăților remarcabile (procedure optimizate de sinteză, posibilități multiple de funcționalizare, suprafață specifică mare, excelențe proprietăți de conducție), nanohornurile carbonice au aplicații în proiectarea și construcția pilelor de combustie, celulelor solare de tip DSSC ("dye- sensitized solar cells"), a bateriilor reîncarcabile, precum și a supercapacitoarelor [36 - 38].

De asemenea, nanohornurile carbonice și-au dovedit utilitatea ca straturi senzitive în detecția gazelor. Sano *et al* [39] au realizat senzori chemirezistivi pentru detecția amoniacului și a ozonului, la temperatura camerei, utilizând nanohornuri de carbon cu un singur perete (SWCNHs) ca strat senzitiv. S-a demonstrat că rezistența electrică a filmului nanocarbonic scade cu adsorbția de O_3 , în timp ce adsorbția NH_3 mărește rezistența stratului senzitiv. În pofida proprietăților promițătoare, precum și a paletii largi de aplicații, nanohornurile carbonice au fost utilizate sporadic ca straturi senzitive în designul senzorilor de gaze.

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 , CO_2), oxizii de sulf (SO_x), oxizii de azot (NO_x), oxigenul, ozonul, amoniacul, hidrocarburi cum ar fi hexan, alcoolii (alcool izopropilic), aldehide, eteri, cetone, etc.

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

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 chemirezistiv.

Straturile senzitive descrise în această invenție, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori chemirezistivi de umiditate, sunt nanohornurile carbonice oxidate ce se pot obține prin trei proceduri sintetice distincte: 1) oxidarea nanohornurilor carbonice simple cu acid azotic; 2) tratamentul în plasmă de oxigen; 3) tratamentul în plasmă de apă. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază cu nivelul umidității relative.

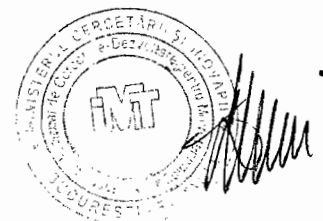
Utilizarea nanohornurilor carbonice oxidate conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- 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 pe un domeniu larg de temperatură. Datorită excelenței stabilități termice și chimice, sensorul chemirezistiv de umiditate având ca strat senzitiv nanohornurile carbonice oxidate poate fi utilizat atât la temperatura camerei, cât și la temperaturi ridicate.
- caracterul hidrofil al nanohornurilor carbonice oxidate (și, prin urmare, afinitatea pentru moleculele de apă) poate fi modulată prin schimbarea unor parametri specifici procesului de oxidare, precum puterea plasmei, timpul de expunere, concentrația soluției de acid azotic și timpul de refluxare, etc.

Substratul sensorului este realizat din siliciu (470 microni) acoperit cu SiO_2 (1 micron). Electrozii au fost formați prin depunerea succesivă de Cr (10 nm) și Au (100 nm). Lățimea electrozilor este de aproximativ 200 microni, cu o separare de 6 mm între ele. 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.

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

Exemplul 1



- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h. Produsul obținut se spală cu acetonă și apă deionizată.
- 2) 0,1 g nanohornuri carbonice oxidate se adaugă sub agitare magnetică în 20 mL soluție etanolic - apoasă (50/50 -v/v) și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 3) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating", utilizând un substrat de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 4) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 100°C, timp de 60 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 revendicat în această invenție și a senzorului de umiditate de tip capacitiv, comercializat de firma Senzirion.

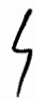
Nanohornurile carbonice oxidate sunt materiale semiconductoare de tip p, iar moleculele de apă, prin donare de perechi de electroni (baze tari Lewis, conform teoriei HSAB), reduc numărul purtătorilor de sarcină (goluri). Din punct de vedere strict electric, acest fenomen duce la o creștere a valorii rezistenței măsurate.

Exemplul 2

- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate (hidrofile) se realizează prin tratamentul în plasmă de oxigen.
- 2) 0,1 g nanohornuri carbonice oxidate se adaugă sub agitare magnetică în 20 mL soluție etanolic apoasă (50/50 -v/v) și se continuă agitarea magnetică timp de 1 h.
- 3) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" utilizând un substrat de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 4) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 120°C, timp de 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 aer umed, la temperatura camerei, la diferite valori ale umidității relative. În Fig. 6. se prezintă o comparație între performanța senzorului de umiditate revendicat în această invenție și a senzorului de umiditate de tip capacitiv comercializat de firma Senzirion.

Rezistența crește proporțional cu creșterea umidității relative, mecanismul de detecție fiind cel descris în exemplul 1.



Referințe

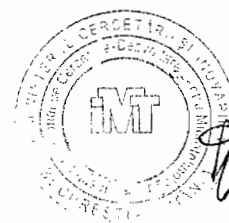
1. Rittersma, Z. M. (2002), Recent achievements in miniaturized humidity sensors—a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A: Physical*, 96(2-3), 196 - 210.
2. Chen, Z., Lu, C. (2005), Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4), 274 - 295.
3. Lee, C. Y., Lee, G. B. (2005) Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-1), 1 – 15.
4. Smith, A. D., Elgammal, K., Niklaus, F., Delin, A., Fischer, A. C., Vaziri, S., Schröder, S. (2015). Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 7(45), 19099-19109.
5. Lin, W. D., Chang, H. M., & Wu, R. J. (2013). Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 326-331.
6. Zhang, D., Chang, H., Li, P., Liu, R., & Xue, Q. (2016). Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 225, 233-240.
7. Chen, M. C., Hsu, C. L., & Hsueh, T. J. (2014). Fabrication of humidity sensor based on bilayer graphene. *IEEE Electron Device Letters*, 35(5), 590-592.
8. Han, J. W., Kim, B., Li, J., Meyyappan, M. (2012). Carbon nanotube-based humidity sensor on cellulose paper. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(41), 22094-22097.
9. Yeow, J. T. W., & She, J. P. M. (2006). Carbon nanotube-enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor. *Nanotechnology*, 17(21), 5441.
10. Yoo, K. P., Lim, L. T., Min, N. K., Lee, M. J., Lee, C. J., & Park, C. W. (2010). Novel resistive-type humidity sensor based on multiwall carbon nanotube/polyimide composite films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(1), 120-125.
11. Chen, W. P., Zhao, Z. G., Liu, X. W., Zhang, Z. X., & Suo, C. G. (2009). A capacitive humidity sensor based on multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs). *Sensors*, 9(9), 7431-7444.
12. Cao, C. L., Hu, C. G., Fang, L., Wang, S. X., Tian, Y. S., & Pan, C. Y. (2011). Humidity sensor based on multi-walled carbon nanotube thin films. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 5.



13. Radeva, E., Georgiev, V., Spassov, L., Koprinarov, N., & Kanev, S. (1997). Humidity adsorptive properties of thin fullerene layers studied by means of quartz microbalance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 42(1), 11-13.
14. Saab, A. P., Laub, M., Srdanov, V. I., & Stucky, G. D. (1998). Oxidized Thin Films of C60: A New Humidity-Sensing Material. *Advanced Materials*, 10(6), 462-465.
15. Ding, X., Chen, X., Chen, X., Zhao, X., & Li, N. (2018). A QCM humidity sensor based on fullerene/graphene oxide nanocomposites with high quality factor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 266, 534-542.
16. Sberveglieri, G., Faglia, G., Perego, C., Nelli, P., Marks, R. N., Virgili, T., Zamboni, R. (1996). Hydrogen and humidity sensing properties of C60 thin films. *Synthetic metals*, 77(1-3), 273 - 275.
17. Bi, H., Yin, K., Xie, X., Ji, J., Wan, S., Sun, L., Dresselhaus, M. S. (2013). Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide. *Scientific Reports*, 3, 2714.
18. Borini, S., White, R., Wei, D., Astley, M., Haque, S., Spigone, E., Ryhanen, T. (2013). Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ACS Nano*, 7(12), 11166 - 11173.
19. Zhang, D., Tong, J., Xia, B., Xue, Q. (2014). Ultrahigh performance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembly of graphene oxide/polyelectrolyte nanocomposite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, 263 - 270.
20. Guo, L., Jiang, H. B., Shao, R. Q., Zhang, Y. L., Xie, S. Y., Wang, J. N., ... & Sun, H. B. (2012). Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device. *Carbon*, 50(4), 1667 -1673.
21. Naik, G., Krishnaswamy, S. (2016). Room-temperature humidity sensing using graphene oxide thin films. *Graphene*, 5(1), 1 - 13.
22. Yao, Y., Chen, X., Guo, H., Wu, Z., & Li, X. (2012). Humidity sensing behaviors of graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 1053 - 1058.
23. Yao, Y., Chen, X., Guo, H., & Wu, Z. (2011). Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. *Applied Surface Science*, 257(17), 7778 - 7782.
24. Yao, Y., Xue, Y. (2015). Impedance analysis of quartz crystal microbalance humidity sensors based on nanodiamond/graphene oxide nanocomposite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211, 52 - 58.



25. Yao, Y., Chen, X., Ma, W., & Ling, W. (2014). Quartz crystal microbalance humidity sensors based on nanodiamond sensing films. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 13(2), 386 - 393.
26. Zhang, X., Ming, H., Liu, R., Han, X., Kang, Z., Liu, Y., & Zhang, Y. (2013). Highly sensitive humidity sensing properties of carbon quantum dots films. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 790 - 794.
27. Iijima, S., Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603.
28. Zhu, S., & Xu, G. (2010). Single-walled carbon nanohorns and their applications. *Nanoscale*, 2(12), 2538 - 2549.
29. Pagona, G., Tagmatarchis, N., Fan, J., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Cone-end functionalization of carbon nanohorns. *Chemistry of Materials*, 18(17), 3918 - 3920.
30. Petsalakis, I. D., Pagona, G., Theodorakopoulos, G., Tagmatarchis, N., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Unbalanced strain-directed functionalization of carbon nanohorns: A theoretical investigation based on complementary methods. *Chemical Physics Letters*, 429(1-3), 194 - 198.
31. Tagmatarchis, N., Maigné, A., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2006). Functionalization of carbon nanohorns with azomethineylides: towards solubility enhancement and electron-transfer processes. *Small*, 2(4), 490 - 494.
32. Cioffi, C., Campidelli, S., Brunetti, F. G., Meneghetti, M., & Prato, M. (2006). Functionalisation of carbon nanohorns. *Chemical Communications*, (20), 2129 - 2131.
33. Fan, J., Yudasaka, M., Miyawaki, J., Ajima, K., Murata, K., Iijima, S., Control of Hole Opening in Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Wall Carbon Nanohorns Using Oxygen, *J. Phys. Chem. B*, 110, 1587 - 1591, 2006.
34. Yuge, R., Ichihashi, T., Shimakawa, Y., Kubo, Y., Yudasaka, M., Iijima, S., Preferential Deposition of Pt Nanoparticles Inside Single-Walled Carbon Nanohorns, *Adv. Mater.*, 16, 1420, 2004.
35. Zhang, M., Yudasaka, M., Ajima, K., Miyawaki, J., Iijima, S., Light - Assisted Oxidation of Single-Wall Carbon Nanohorns for Abundant Creation of Oxygenated Groups That Enable Chemical Modifications with Proteins to Enhance Biocompatibility, *ACS Nano*, 1, 265, 2007.
36. Cruz, R., Brandão, L., Mendes, A. (2013). Use of single-wall carbon nanohorns as counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, 37(12), 1498 -1508.



37. Zhao, Y., Li, J., Ding, Y., Guan, L. (2011). A nanocomposite of SnO₂ and single-walled carbon nanohorns as a long life and high capacity anode material for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 1(5), 852 - 856.
38. Yang, C. M., Kim, Y. J., Endo, M., Kanoh, H., Yudasaka, M., Iijima, S., Kaneko, K. (2007). Nanowindow-regulated specific capacitance of supercapacitor electrodes of single-wall carbon nanohorns. *Journal of the American Chemical Society*, 129(1), 20 - 21.
39. N Sano et al, Gas sensor using single-wall carbon nanohorns, *Advanced Power Technology*, 18(4), p 455 - 466, 2007.



Revendicări

1. Procedeu de realizare a unui senzor chemirezistiv de monitorizare a umidității relative **care se caracterizează prin aceea că** stratul senzitiv este constituit din nanohornuri carbonice oxidate.
2. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h.
3. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de oxigen.
4. Nanohornurile carbonice oxidate, sintetizate prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de oxigen, **se caracterizează prin aceea că** au un conținut procentual de oxigen ce variază între 20 și 50 % (procente de masă).
5. Nanohornurile carbonice oxidate utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de apă.
6. Nanohornurile carbonice oxidate, sintetizate prin tratarea nanohornurilor carbonice în plasmă de apă, **se caracterizează prin aceea că** au un conținut procentual de oxigen ce variază între 30 și 50 % (procente de masă).
7. 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.
8. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
9. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom, cupru, aur) sau din materiale diferite.
10. Electrozii utilizați **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
11. Depunerea nanohornurilor carbonice oxidate **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție etanolic - apoasă (50/50 în procente volumetrice) prin metoda "spin coating" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
12. Depunerea nanohornurilor carbonice oxidate **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție etanolic - apoasă (50/50 în procente volumetrice) prin metoda "spin coating" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigați.
13. Depunerea nanohornurilor carbonice oxidate **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție etanolic - apoasă (50/50 în procente volumetrice) prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.



14. Depunerea nanohornurilor carbonice oxidate **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție etanolică apoasă (50/50 în procente volumetrice) prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigitați.

15. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 11 - 14 pentru monitorizarea umidității **se caracterizează prin aceea că** se aplică un curent constant între doi electrozi și se măsoară tensiunea electrică care traversează stratul sensibil la diverse valori ale umidității relative.



[Handwritten signature]

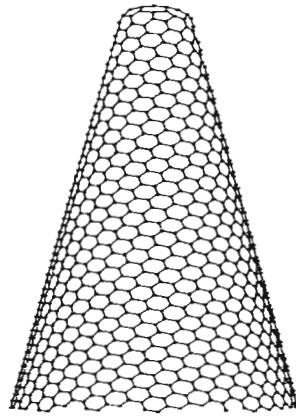


Fig. 1

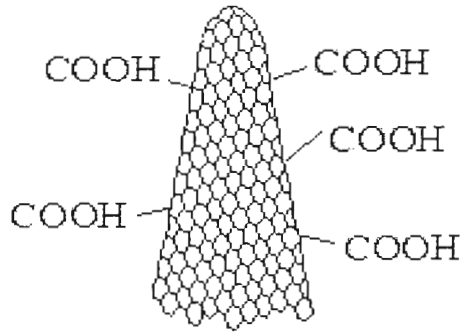


Fig. 2

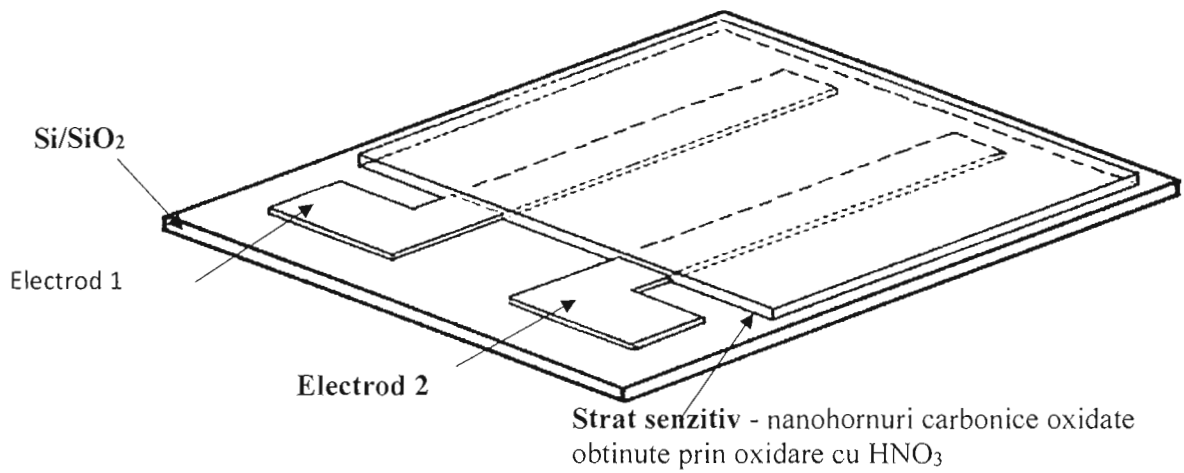


Fig. 3



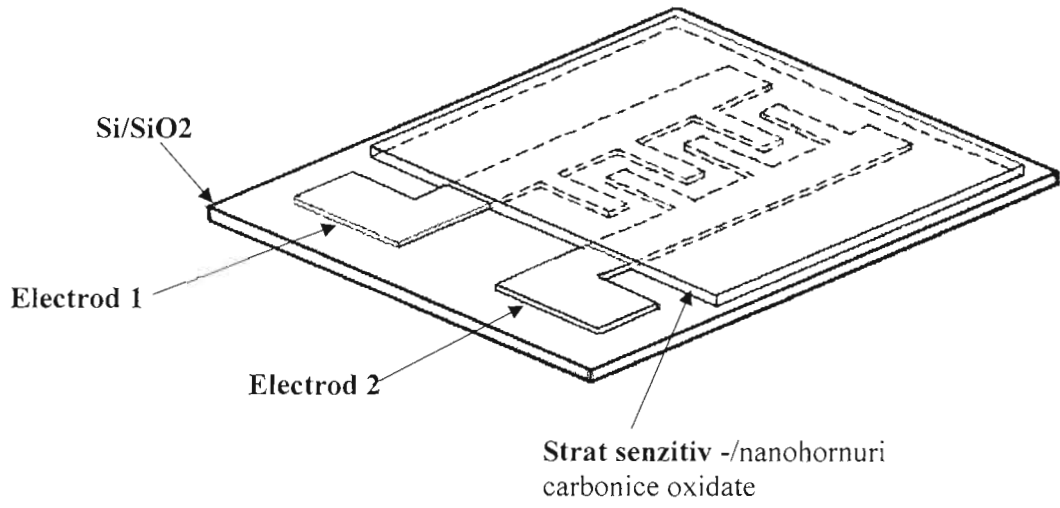


Fig. 4



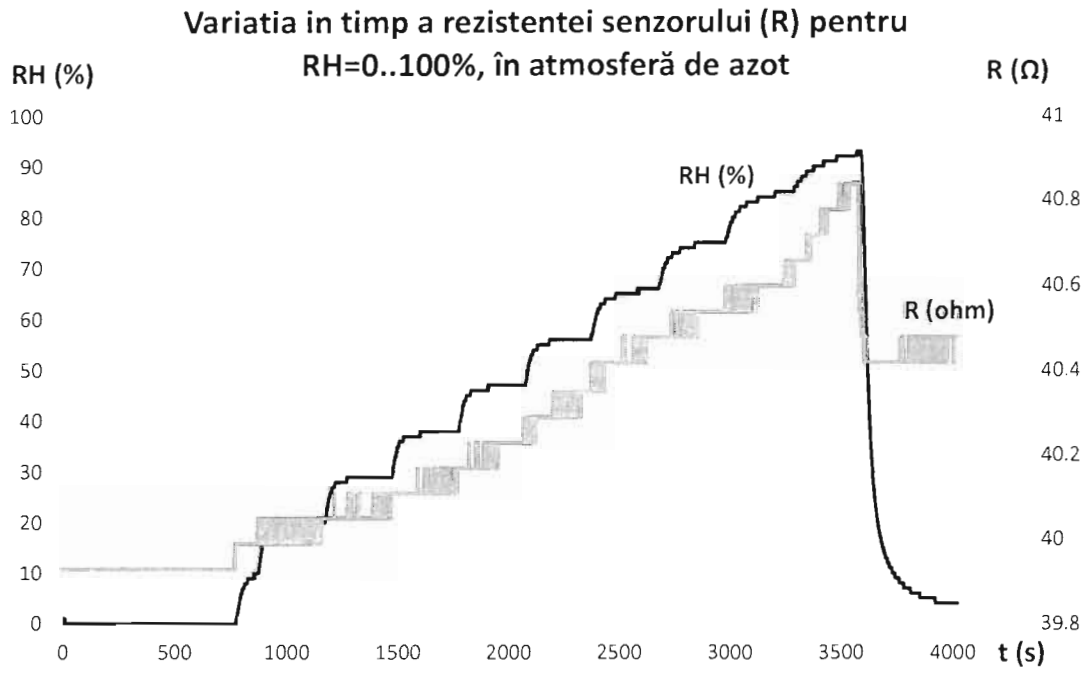


Fig. 5



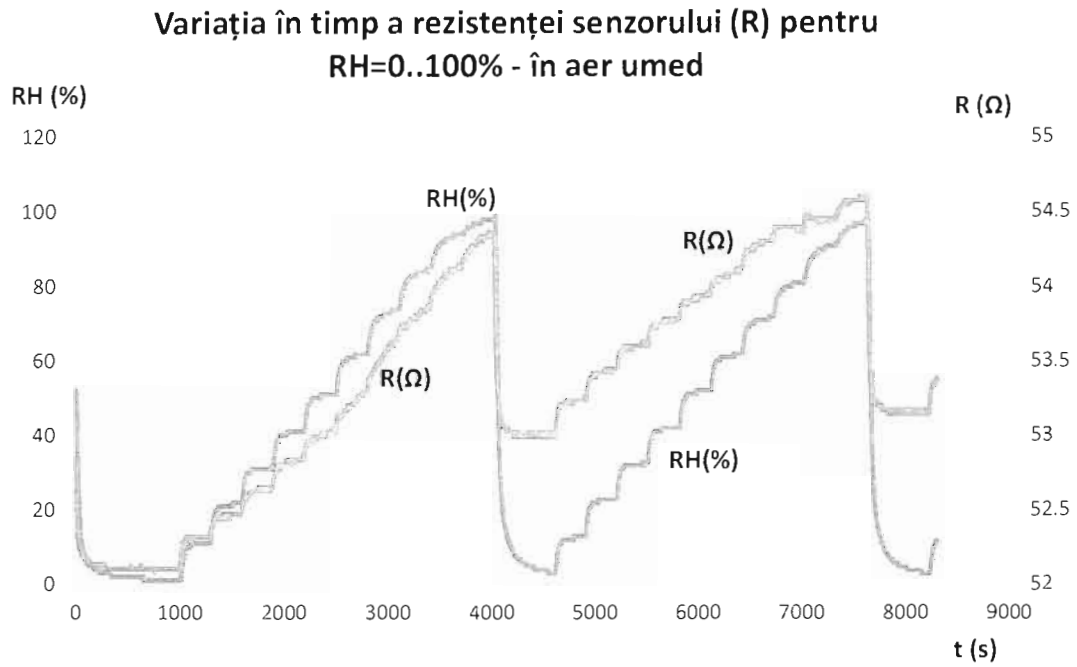


Fig. 6

