

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00520

(22) Data de depozit: 28/08/2019

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

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

(72) Inventatori:
• SERBAN BOGDAN CĂTĂLIN,
STR.LIVIU REBREANU NR.32A, BL.PM70,
AP.80, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• BUIU OCTAVIAN,
STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 26, BL. P10,
SC. E, ET. 1, AP. 72, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• COBIANU CORNEL,
ȘOS. BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72 D,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS. IANCU LUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATRICE NANOCOMPOZITĂ PENTRU SENZOR REZISTIV
DE ETANOL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru monitorizarea concentrației de etanol și la un procedeu de obținere a acestora, senzorul fiind utilizat în diverse domenii de activitate casnică și industrială precum industria vinului, managementul și siguranța traficului auto, domeniul medical, industria alimentară, industria chimică și alte domenii asemenea. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat dielectric din Si/SiO₂ cu grosimea cuprinsă între 50 μm...5 mm, doi electrozi metalici care pot fi constituiți din același material cum sunt Au sau Ag sau din materiale diferite, care pot avea o configurație interdigitată sau liniară și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit ZnO/materiale nanocarbone oxidate de tip ceapă având un conținut procentual masic de materiale nanocarbone oxidate de tip ceapă care variază între 0,5...10%. Procedeu conform invenției constă în pregătirea substratului de Si/SiO₂ prin curățare în baia de ultrasonare utilizând alternativ volume egale de acetonă, etanol și apă deionizată, depunerea electrozilor liniari sau interdigitati pe substratul dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare, urmată de depunerea stratului senzitiv de ZnO/materiale nanocarbone de tip ceapă din soluție 2 - metoxietanolul/etanol în raport volumetric1/1, realizată prin metoda drop - casting pe substratul cu electrozi liniari sau pe substratul cu electrozi interdigitati,

materialele nanocarbone oxidate de tip ceapă fiind sintetizate prin reacția materialelor nanocarbone de tip ceapă simple, cu acid azotic 3M, la reflux, sau prin tratamentul materialelor nanocarbone oxidate de tip ceapă simple în plasmă cu oxigen.

Revendicări: 13
Figuri: 3

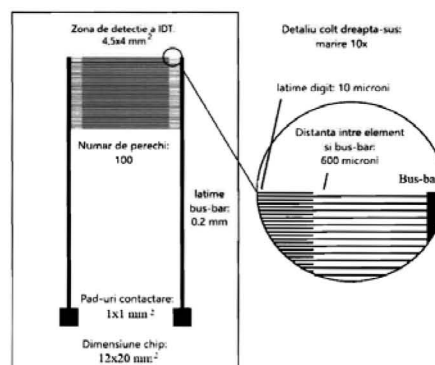


Fig. 3

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).



Matrice nanocompozită pentru senzor rezistiv de etanol

Descriere

Monitorizarea concentrației de etanol reprezintă un proces important în diverse domenii de activitate casnică și industrială precum industria vinului (monitorizarea proceselor de fermentare), managementul și siguranța traficului auto (senzori pentru măsurarea alcoolemiei), domeniul medical (monitorizarea respirației), industria alimentară, industria chimică [1 - 3].

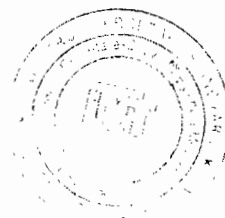
Alături de metode de detecție precum gaz cromatografia, calorimetria, spectroscopia FTIR [4], senzorii chemirezistivi sunt frecvent utilizați pentru detecția și monitorizarea etanolului [5]. Astfel, diferiți oxizi de metale semiconductoare sau combinații ale acestora au fost testate ca straturi senzitive pentru detecția chemirezistivă și măsurarea concentrației etanolului. Printre aceștia se pot menționa CuO [6], CuO - SnO₂ [7], NiO - In₂O₃ [8], SnO₂ [9], TiO₂ [10], ZnO [11], ZnO-CuO [12].

Brevetul de invenție **CN106053556B** cu titlul "Ethanol gas sensor based on ZnO/SnO₂ heterostructure composite material and preparation method thereof" (卢革宇 刘江洋 孙鹏 孙彦峰 马健 揣晓红) se referă la un senzor rezistiv de etanol în care stratul senzitiv este un material compozit de tipul ZnO/SnO₂. Stratul senzitiv se prepară prin metoda hidrotermală, în două etape. Senzorul de etanol prezentat are avantajele sensibilității ridicate și limitei scăzute de detecție. Tehnologia de preparare a senzorului este simplă, volumul senzorului este mic, fiind posibilă o producție de masă a acestuia.

Brevetul de invenție **CN104698041B** cu titlul "Ethanol sensor and method for preparing zinc oxide-based nanostructures" (叶柏盈) se referă la un senzor rezistiv de etanol în care stratul senzitiv este constituit din ZnO. Precursorii necesari obținerii ZnO sunt selectați dintre următorii compuși: acetat de zinc, nitrat de zinc, oxalat de zinc, dimetilformamidă, etanol, tetrahidrofuran ori etanol, alcool polivinilic sau polivinilpirolidonă. Diametrul "nanosârmelor" de ZnO variază între 200 și 300 nm. Grosimea stratului senzitiv poate ajunge la 500 nm. Substratul dielectric poate fi realizat din siliciu, sticlă sau plexiglas, electrozii fiind constituiți din aur, ITO, argint, cupru sau aluminiu.

Cererea de brevet de invenție **CN107561139A** cu titlul "Alcohol sensor electrode based on graphene/ZnO/nickel foam nanocomposite" (苗凤娟 武文逸 陶佰睿 邵慧苗瑞) se referă la un electrod de senzor de etanol constituit din grafenă/ ZnO/ spumă de nichel. Electrocul senzorului de alcool are o înaltă sensibilitate și o bună selectivitate și are în plus caracteristici precum răspuns rapid, precizie ridicată, cost redus.

Brevetul de invenție **CN106770501B** cu titlul "Ethanol gas sensor based on ZnO hollow flower ball and CdO nano-particle composite nanomaterial and preparation method of ethanol gas sensor" (卢革宇 王天双 孙鹏 刘凤敏 高原 马健 揣晓红) se referă la un senzor rezistiv de etanol în care stratul senzitiv este constituit din nanocompozitul ZnO/CdO. Diametrul particulelor de CdO are o valoare de 9-12 nm. Nanocompozitul sintetizat conferă senzorului rezistiv de etanol o bună sensibilitate.



Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onions"- CNOs) (Fig. 1) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte în 1992 prin iradierea cu electroni a funinginei [13]. Din punct de vedere structural, CNOs fac parte din familia fulleranelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [14].

Nanodiamantul constituie materia primă cea mai utilizată pentru sinteza CNOs de mici dimensiuni. Nanocepele obtinute prezintă un diametru de circa 5 - 10 nm, randamentul sintezei fiind mare. Structurile nanocarbonice de tip ceapă se pot sintetiza din nanodiamant atât prin tratamente termice [15 - 16], cât și prin iradiere cu electroni [17].

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. 2) în solvenți polari precum metanol, apa, tetrahidrofuran, propanol, etc. Avantajul incontestabil al acestor oxidări blânde constă în faptul că prezervă în bună măsură structura și proprietățile fizico-chimice tipice materialului nanocarbonic supus oxidării [18, 19].

Datorită proprietăților fizico-chimice unice (excelentă conductivitate electrică, suprafață specifică ridicată, mezoporozitate mare, capacitate mare de încărcare - descărcare), CNOs se utilizează intensiv în electronică (supercapacitoare) [20, 21], conversie și stocare de energie [22], cataliză [23], lubrifianți [24], senzori [25 - 27].

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) se referă la un senzor rezistiv de gaze în care stratul senzitiv poate fi constituit dintr-un material nanocarbonic precum nanotuburi de carbon, fulerene, nanocepe. Conductivitatea stratului senzitiv variază proporțional cu concentrația gazului ce urmează a fi analizat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația valorii concentrației de etanol, utilizate în designul unor senzori de tip rezistiv.

Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi de etanol, sunt nanocompozite constituite din *ZnO/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapa*.

Materialele carbonice oxidate de tip ceapă, se pot obține prin două proceduri sintetice distincte: 1) oxidarea materialelor carbonice simple cu acid azotic; 2) tratamentul în plasmă de oxigen;

Utilizarea nanocompozitului *ZnO/materiale carbonice oxidate de tip ceapă*, depus ca strat senzitiv prin metoda drop casting pe un substrat dielectric de Si/SiO₂ conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului senzitiv;



- prezența materialelor carbonice oxidate de tip ceapă conferă un raport mare suprafață specifică / volum;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale concentrației de etanol;

Substratul senzorului este realizat din siliciu (470 microni) acoperit cu SiO₂ (1 micron). Electrozii sunt conectați 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 sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 3) Capacitatea de monitorizare a concentrației de etanol a fost investigată prin aplicarea unui curent constant între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale concentrației de etanol la care a fost expus stratul senzitiv.

Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului conductiv variază cu nivelul concentrației de etanol.

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

Exemplul 1

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul (Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O), solventul – 2-metoxietanolul și etanolul în raport volumetric 1/1, stabilizatorul - dietanolamina), nanodiamantul (5nm), apă deionizată, acetonă, acid azotic. Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

- 1) Substratul din Si/SiO₂ este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 3) Sinteza materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă se realizează prin reacția cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h. Produsul obținut se spală cu apă deionizată, acetonă, și final, cu apă deionizată.
- 4) 4,38 grame de acetat de zinc dihidrat se dizolvă în 100 mL amestec de 2-metoxietanolul și etanolul (volume egale) și se agită magnetic, timp de o oră, la 60°C.
- 5) Se adaugă apoi 1,5g dietanolamină și se continuă agitarea magnetică timp de o oră la 80°C.
- 6) În cea de-a doua etapă a agitării magnetice, se adaugă materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă (0,1grame).
- 7) Soluția se stabilizează la temperatura camerei timp de 48h.
- 8) Depunerea soluției formate se realizează prin metoda "drop casting", după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte.



9) Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:

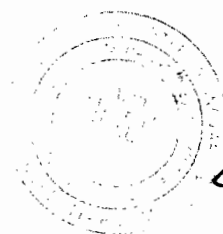
- a) în aer, timp de 10 de minute, la temperatura de 200°C;
- b) în aer, timp de 1h, la temperatura de 350°C.

Exemplul 2

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt: dispersia etanolică (40%) de nanoparticule de ZnO (disponibilă comercial), materialele nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă.

Generarea stratului senzitiv parcurge următoarele etape:

- 1) Substratul din Si/SiO₂ curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 3) Sinteza materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă se realizează prin tratament în plasmă de oxigen. Produsul obținut se spală cu apă deionizată, acetonă, și final, cu apă deionizată.
- 4) 5 mL dispersie etanolică (40%) de nanoparticule de ZnO se agită magnetic, timp de o oră, la 60°C.
- 5) 0,2 grame materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă se dispersează în 10 mL etanol și se supune agitării magnetice timp de o oră, la temperatura camerei.
- 6) Cele doua dispersii se amestecă și se supun agitării magnetice timp de oră.
- 7) Depunerea noii dispersii se realizează prin metoda "drop casting", după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte.
- 8) Densificarea stratului senzitiv se realizează secvențial, în două etape, prin tratament termic, după cum urmează:
 - 1) în aer, timp de 10 de minute, la temperatura de 200°C.
 - 2) în aer, timp de 1h, la temperatura de 300°C.



Referințe

1. Costello B.P.J.D.L., Ewen R. J., Gunson H. E., Ratcliffe N. M., Spencer-Phillips P.T.N., The development of a sensor system for the early detection of soft rot in stored potato tubers, *Meas. Sci. Technol.*, 11, 1685 – 1691, 2000.
2. Ho J.J., Fang Y.K., Wu K.H., Hsieh W.T., Chen C.H., Ju M.S., Lin J.J., Hwang S.B., High sensitivity ethanol gas sensor integrated with a solid-state heater and thermal isolation improvement structure for legal drink-drive limit detecting., *Sens. & Actuators B*, 50, 227 – 233, 1998.
3. Kieser, B., Dieterle, F., Gauglitz, G., Discrimination of methanol and ethanol vapors by the use of a single optical sensor with a microporous sensitive layer, *Analytical Chemistry*, 74(18), 4781 - 4787, 2002.
4. Conklin Jr, A., Goldcamp, M. J., Barrett, J., Determination of Ethanol in Gasoline by FT-IR Spectroscopy, *Journal of Chemical Education*, 91(6), 889 - 891, 2014.
5. Tang, H., Li, Y., Zheng, C., Ye, J., Hou, X., & Lv, Y., An ethanol sensor based on cataluminescence on ZnO nanoparticles, *Talanta*, 72(4), 1593 - 1597, 2007.
6. Raksa, P., Gardchareon, A., Chairuang Sri, T., Mangkorntong, P., Mangkorntong, N., Choopun, S., Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction, *Ceramics International*, 35(2), 649 - 652, 2009.
7. Mariammal, R. N., Ramachandran, K., Renganathan, B., & Sastikumar, D., On the enhancement of ethanol sensing by CuO modified SnO₂ nanoparticles using fiber-optic sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 169, 199 - 207, 2012.
8. Kim, H. J., Jeong, H. M., Kim, T. H., Chung, J. H., Kang, Y. C., Lee, J. H., Enhanced ethanol sensing characteristics of In₂O₃ - decorated NiO hollow nanostructures via modulation of hole accumulation layers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(20), 18197 - 18204, 2014.
9. Ying, Z., Wan, Q., Song, Z. T., Feng, S. L., SnO₂ nanowhiskers and their ethanol sensing characteristics. *Nanotechnology*, 15(11), 1682, 2004.
10. Hu, P., Du, G., Zhou, W., Cui, J., Lin, J., Liu, H., Chen, S., Enhancement of ethanol vapor sensing of TiO₂ nanobelts by surface engineering, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(11), 3263 - 3269, 2010.
11. Wan, Q., Li, Q. H., Chen, Y. J., Wang, T. H., He, X. L., Li, J. P., & Lin, C. L., Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Applied Physics Letters*, 84(18), 3654 - 3656, 2004.
12. Yu, M. R., Suyambrakasam, G., Wu, R. J., & Chavali, M., Performance evaluation of ZnO–CuO hetero junction solid state room temperature ethanol sensor. *Materials Research Bulletin*, 47(7), 1713 – 1718, 2012.



- 13 Ugarte, D., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 (6397), 707 – 709, 1992.
14. Bartelmess J, Giordani S. Carbon nano-onions (multilayer fullerenes): Chemistry and applications. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014; 5:1980–8.
15. Kuznetsov, V. L., Chuvilin, A. L., Butenko, Y. V., Mal'kov, I. Y., & Titov, V. M., Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chemical Physics Letters*, 222 (4), 343 – 348, 1994.
16. Tomita, S., Sakurai, T., Ohta, H., Fujii, M., & Hayashi, S., Structure and electronic properties of carbon onions. *The Journal of Chemical Physics*, 114 (17), 7477 – 7482, 2001.
17. Qin, L. C. Iijima, S., Onion-like graphitic particles produced from diamond. *Chemical Physics Letters*, 262 (3-4), 252 – 258, 1996.
18. Mykhailiv, O., Lapinski, A., Molina-Ontoria, A., Regulska, E., Echegoyen, L., Dubis, A. T., & Plonska-Brzezinska, M. E., Influence of the Synthetic Conditions on the Structural and Electrochemical Properties of Carbon Nano-Onions. *Chem. Phys. Chem*, 16(10), 2182-2191, 2015.
19. Plonska-Brzezinska, M. E., Lapinski, A., Wilczewska, A. Z., Dubis, A. T., Villalta-Cerdas, A., Winkler, K., & Echegoyen, L., The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis. *Carbon*, 49(15), 5079-5089, 2011.
20. Borgohain, R., Li, J., Selegue, J. P., & Cheng, Y. T., Electrochemical study of functionalized carbon nano-onions for high-performance supercapacitor electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (28), 15068 – 15075, 2012.
21. Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Simon, P., Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology*, 5(9), 651, 2010.
22. Han, F. D., Yao, B., & Bai, Y. J., Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (18), 8923 – 8927, 2011.
23. Keller, N., Maksimova, N. I., Roddatis, V. V., Schur, M., Mestl, G., Butenko, Y. V., Schlögl, R., The catalytic use of onion-like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(11), 1885-1888, 2002.
24. Hirata, A., Igarashi, M., & Kaito, T. Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles. *Tribology International*, 37(11-12), 899-905, 2004.
25. 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.
26. Breczko, J., Plonska-Brzezinska, M. E., & Echegoyen, L., Electrochemical oxidation and determination of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids using a carbon nano-



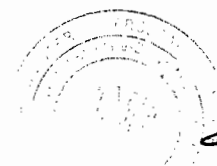
onion and poly (diallyldimethylammonium chloride) composite. *Electrochimica Acta*, 72, 61 – 67, 2012.

27. Bartolome, J. P., Echevoyen, L., & Fragoso, A., 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, 2015.

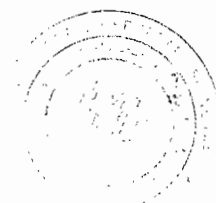


Revendicări

1. Senzor rezistiv de etanol **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit ZnO/ materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă.
2. Materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin reacția materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă, simple, cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 24 h.
3. Materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă în plasmă de oxigen.
4. Compoziția binară ZnO/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizată în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** are un conținut procentual masic de materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă ce variază între 0,5 și 10%.
5. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Si/SiO₂ și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri.
6. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
7. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, platina) sau din materiale diferite.
8. Electrozii utilizați utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
9. Depunerea stratului senzitiv ZnO/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizat în condițiile revendicării 1, se realizează din soluție 2-metoxietanolul/etanol în raport volumetric 1/1 și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
10. Depunerea stratului senzitiv ZnO/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizat în condițiile revendicării 1, se realizează din soluție 2-metoxietanolul/etanol în raport volumetric 1/1 și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigați.
11. Depunerea stratului senzitiv ZnO/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizat în condițiile revendicării 1, se realizează din nanodispersii etanolice de ZnO și materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.
12. Depunerea stratului senzitiv ZnO/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizat în condițiile revendicării 1, se realizează din nanodispersii etanolice de ZnO și materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă și **se caracterizează prin aceea că** se realizează prin metoda "drop casting" pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigați.
13. Utilizarea senzorilor rezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 9-12 la monitorizarea concentrației de etanol **se caracterizează prin aceea că** se aplică o tensiune între doi



electrozi și se măsoară curentul electric care traversează stratul senzitiv la diverse valori ale concentrației de etanol.



[Handwritten signature]

Figuri

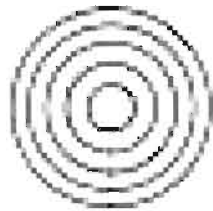


Fig. 1

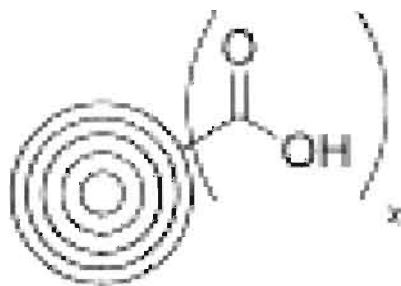


Fig. 2



[Handwritten signature]

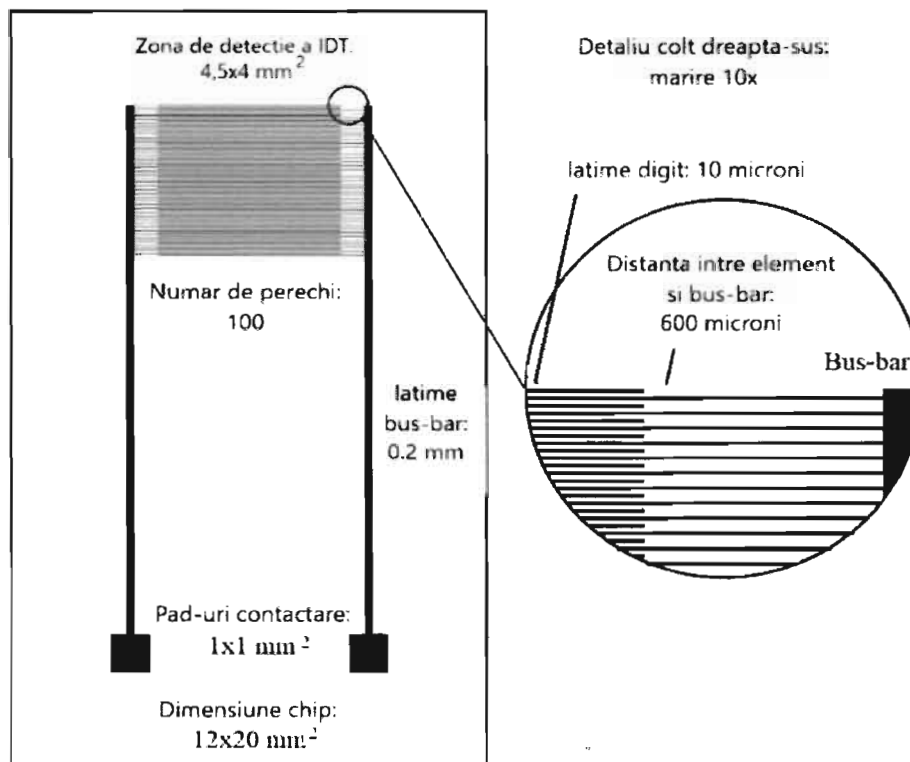


Fig. 3

