

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00518**

(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;
• **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;
• **DUMBRAVESCU NICULAE,**
STR.AGATA BIRSESCU, NR.18, 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) MATRICE NANOCOMPOZITĂ PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o matrice nanocompozită utilizată ca strat senzitiv pentru senzori de umiditate cu unde acustice de suprafață realizată din poliacrilamidă, materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă și fulerenol, măsurarea umidității relative fiind un proces de importanță majoră în multiple domenii de activitate casnică și industrială, industria auto, industria textilă și a hârtiei, industria farmaceutică, meteorologie, industria chimică, industria electronică și în altele asemenea. Matricea nanocompozită conform invenției are un conținut procentual masic de poliacrilamidă care variază între 50...70%, un conținut procentual masic de materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă care variază între 20...40% și fulerenol al cărui conținut procentual masic variază între 1...10%, materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă fiind sintetizate prin tratamentul materialelor nanocarbonice de tip ceapă cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 ore, sau în plasmă de oxigen, iar straturile senzitive se depun prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț, LiTaO_3 sau alte substraturi asemenea.

Revendicări: 5
Figuri: 5

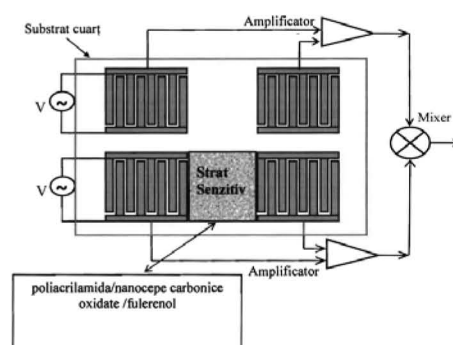


Fig. 5

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).



B
04

Matrice nanocompozită pentru senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață

Descriere

Măsurarea umidității relative reprezintă un proces de o importanță majoră în multiple domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (birouri, apartamente, sauna, etc.), industria auto (controlul umidității uleiului, linii de asamblare a motoarelor) industria textilă și a hârtiei, industria farmaceutică (depozitarea, sinteza și controlul calității medicamentelor), meteorologie, industria chimică, (uscătoare, purificarea gazelor chimice, cuptoare) industria electronică, etc. [1, 2]. Astfel, fabricarea și comercializarea senzorilor de umiditate performanți au luat o amploare deosebită, devenind o prioritate în ultimii 20 de ani [3, 4].

Alături de oxizi metalici, polimeri hidrofilii, polielectroliți, nanomaterialele de tip carbonic precum nanotuburile de carbon, nanoparticulele cuantice de grafenă, oxidul de grafenă, nanodiamantul au fost utilizate intensiv în designul și proiectarea senzorilor de umiditate [5].

Deși mai puțin cercetate, fullerenele și derivații acestora (homofulerene, heterofulerene, norfulerene, secofulerene) au fost investigate ca straturi senzitive pentru monitorizarea umidității relative.

Ding și colab. [6] au realizat un senzor de umiditate de tip microbalanță cu cristal de cuarț (QCM), utilizând ca strat senzitiv un nanocompozit de tipul fulerenă (C60) / oxid de grafenă (GO). Grație grupărilor sale funcționale, oxidul de grafenă este componentul care conferă hidrofilicitate stratului senzitiv. Totuși, interacțiunea cu moleculele de apă poate crește vâscozitatea filmului senzitiv conducând la deteriorarea acestuia. Astfel, fulerena are rolul de a forma straturi de izolare hidrofobă între straturile de oxid de grafenă, diminuând agregarea acestora. S-au realizat senzori cu ambele tipuri de straturi senzitive (GO și C60 /GO), metoda de depunere fiind „drop casting”. Performanța senzorului care are drept strat senzitiv nanocompozitul C60 / GO este îmbunătățită în mod semnificativ.

Grynko și colab. [7] au testat un senzor de umiditate de tip microbalanță cu cristal de cuarț (QCM), utilizând straturi senzitive de tipul fulerenă și respectiv fulerenă- aluminiu. Filmele au fost depuse pe electrodul microbalanței prin evaporare termică în vid. Stratul senzitiv fulerenă- aluminiu este mai senzitiv, capacitatea de adsorbție a acestuia fiind mai mare în comparație cu stratul fulerenic simplu. Expunerea celor două straturi senzitive la radiația UV schimbă morfologia acestora, senzitivitatea pentru moleculele de apă crescând substanțial.

Radeva și colab [8] au realizat un senzor de umiditate de tip microbalanță cu cristal de cuarț (QCM), utilizând ca strat senzitiv un nanocompozit de tipul fulerenă (C60). Acest film prezintă o sensibilitate ridicată la umiditate și un timp scurt de răspuns în condiții de variație ciclică a umidității aerului.

Saab și colab [9] au testat un senzor de umiditate utilizând ca strat senzitiv un material fulerenic oxidat. Răspunsul său rapid, putându-se monitoriza respirația unei persoane de la o distanță de 30 cm.



[Handwritten signature]

Brevetul de invenție **US9976975B2** cu titlul "Method of making thin film humidity sensors" (Abdullah Mohamed Asiri, Muhammad Tariq Saeed Chani, Sher Bahadar Khan) se referă la un senzor rezistiv de umiditate utilizând ca film senzitiv un compus de tipul ftalocianină de nichel- fulerenă (NiPc-C60). Substratul folosit este constituit din sticlă, electrozii fiind din aluminiu.

Anterior depunerii electrozilor din aluminiu, substratul de sticlă este spălat cu acetonă, într-o baie ultrasonică, timp de 10 minute. După curățare, substratul se spală cu apă deionizată și apoi se usucă. Amestecul echimasic NiPc-C60 este depus pe spațiul dintre electrozii de aluminiu prin depunere termică prin vapori sau prin metoda drop casting.

Rezistența senzorului scade semnificativ în intervalele de 20-90% RH. Sensibilitatea medie (modificarea rezistenței) a senzorilor având filme NiPc-C60 cu grosimea de 50-200 nm este de $8,17 \times 10^3$ până la $3,74 \times 10^3$ k Ω /% RH la o frecvență de 100 Hz. Sensibilitatea medie scade odată cu creșterea grosimii filmelor și, de asemenea, cu creșterea frecvenței. Schimbarea rezistenței NiPc-C60 datorată modificării umidității poate fi atribuită adsorbției (chimiosorbție și fiziosorbție) și absorbției moleculelor de apă în primul rând și, în al doilea rând, creșterii concentrației de purtători de sarcină și formării complexilor de transfer de sarcină.

Fulerele polihidroxilate, numite și fulerenoli (**Fig. 1**), sunt compuși derivați de fulerenă care au atașate 12-42 grupări hidroxil/ per moleculă de fulerenă [10]. Fulerenolii sunt compuși solubili în apă, netoxici [11], cu pronunțat caracter antioxidant, având aplicații dintre cele mai diverse în nanotehnologie, nanobiomedicină, etc.[12 - 14].

Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onions"- CNOs) (**Fig. 2**) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte în 1992 prin iradierea cu electroni a funinginei [15]. Din punct de vedere structural, CNOs fac parte din familia fulerenelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [16].

Nanodiamantul constituie materia primă cea mai utilizată pentru sinteza CNOs de mici dimensiuni. Nanocepele obținute 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 [17 - 18], cât și prin iradiere cu electroni [19].

Depunerea chimică din stare de vapori, utilizând un amestec de CH₄ (60 mL/min), N₂ (540 mL/min) și un catalizator Ni/Al permite obținerea unor cantități mari de nanocepe cu diametru între 5 și 50 nm [20].

Piroliza unui amestec de fenol- formaldehidă, la 1000 °C, în prezența unui catalizator pe bază de Fe(NO₃)₃, conduce la formarea unor structuri carbonice de tip nanoceapă cu diametru de circa 40 nm[21].

Piroliza unor materiale plastice precum PET, polietilenă, generează, cu randament mic, nanocepe de carbon cu diametru cuprins între 50 și 70 nm [22].

Materialele nanocarbonice de tip ceapă sunt similare altor forme alotrope ale carbonului și prezintă o solubilitate scăzută atât în solvenți organici cât și în solvenți anorganici. datorită agregării nanoparticulelor (consecință a puternicelor legături intermoleculare). Creșterea



11
12

solubilității (și, în consecință, potențiala utilizare a CNOs într-un număr cât mai mare de aplicații tehnologice) se poate realiza atât prin funcționalizări de tip non-covalent [23], cât și de tip covalent [24].

Oxidarea, cicloadiția dipolară 1,3, substituția nucleofilă, polimerizarea radicalică, amidarea reprezintă doar câteva exemple de funcționalizare covalentă [25 - 27].

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, Fig. 3) care măresc substanțial solubilitatea CNOs în solvenți polari precum metanol, apă, 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 [28, 29].

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) [30, 31], conversie și stocare de energie [32] cataliză [33], lubrifianți [34] senzori [35 - 37].

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.

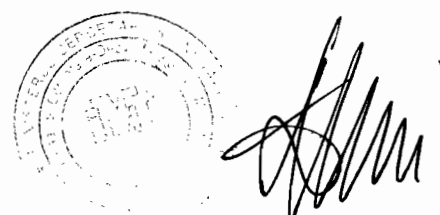
Poliacrilamida (Fig.4) este un polimer hidrofil care este utilizat ca strat senzitiv în designul senzorilor de umiditate [38-41].

Brevetul de invenție **EP0525717B1** cu titlul "Fiber optical humidity sensor" (Jean-Pierre Bonicel) se referă la un senzor de umiditate cu fibră optică care utilizează ca strat senzitiv poliacrilamida.

În pofida aplicațiilor multiple, materialele nanocarbonice de tip ceapă au fost relativ puțin studiate din perspectiva utilizării lor ca straturi sensitive în proiectarea senzorilor de gaze.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația valorii umidității relative utilizând structuri de senzori de tip SAW (unde acustice de suprafață).

Filmele senzitive descrise în această invenție sunt nanocompozite de tipul *materiale nanocarbonice de tip ceapă oxidate / fulerenol/ poli(acrilamidă)*.



Un dispozitiv cu unde acustice de suprafață este constituit dintr-un substrat piezoelectric (cuarț, LiTaO_3 , etc.), o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv pentru analitul ce urmează a fi detectat (monitorizat), Semnalul electric aplicat unuia dintre traductori, generează o undă acustică de suprafață care se propagă către celălalt traductor, unda mecanică fiind convertită în semnal electric.

Straturile senzitive de tipul *poli(acrilamidă)/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă / fulerenol/* interacționează cu moleculele de apă. Adsorbția și absorbția moleculelor de apă (datorate atât structurilor nanocarbonice hidrofile de tip ceapă și fulerenol, cât și polimerilor hidrofilii de tip poli(acrilamidă)) modifică proprietățile mecanice și electrice ale stratului senzitiv (efectele de "mass loading", "elastic loading" și "electrical loading") ceea ce conduce la schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Modificarea vitezei și a frecvenței undei acustice este corelată cu cantitatea de apă adsorbită în stratul senzitiv.

Senzorul utilizat este de tip „linie de întârziere” (delay line), dual, realizată pe un substrat piezoelectric de cuarț (Fig. 5). Senzorul prezintă o linie dublă de întârziere pentru a compensa driftul termic. Astfel, o linie de întârziere este acoperită cu stratul senzitiv, cea de-a doua linie de întârziere fiind cuarțul propriu-zis (substratul piezoelectric fără strat senzitiv). Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice strat senzitiv - analit, semnalul asociat liniei de întârziere fără strat senzitiv poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu strat senzitiv (schema diferențială).

Utilizarea componentelor compozitului propus conferă sensorului câteva avantaje semnificative:

- poli(acrilamida) este un polimer hidrofil, cu afinitate pronunțată pentru moleculele de apă. Suplimentar, asigură coeziunea celor două materiale nanocarbonice, fiind un excelent binder.
- materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapa conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de apă ("mass loading"), precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea ("electric loading");
- fulerenolul prezintă un pronunțat caracter antioxidant, proprietăți hidrofile, compatibilitate bună cu materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, conferă stratului senzitiv excelente proprietăți mecanice.
- detecție la temperatura camerei.
- răspunsul rapid al sensorului la variații ale valorii umidității relative.

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor senzitive la umiditate relativă precum și pentru obținerea senzorilor de tip SAW (unde acustice de suprafață).

Exemplul 1



8
10

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanodiamant (disponibil comercial), apă deionizată, acetonă, acid azotic, fulerenol (disponibil comercial), poli(acrilamidă) (Mw= 40.000)

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

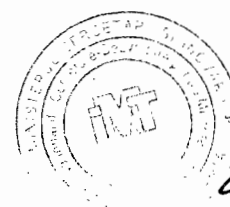
- 1) Poli(acrilamida) (0,6 g) se dizolvă în 25 mL apă deionizată, și se supune agitării magnetice, timp de 1h, la temperatura camerei.
- 2) Soluției preparate anterior i se adaugă 0,1 g fulerenol și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 3) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 4) 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, etanol, apă deionizată (volum egale)
- 5) Soluției preparate în etapa a doua a procesului tehnologic i se adaugă 0,3g materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă sintetizate conform procedurii descrise în etapa a patra.
- 6) Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (1000 rpm, timp de 60 s).
- 7) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 70°C, timp de 60 minute, in vid.

Exemplul 2

Materiile prime necesare sintezei stratului senzitiv sunt nanodiamant (disponibil comercial), apă deionizată, acetonă, acid azotic, fulerenol (disponibil comercial), poli(acrilamidă) (Mw= 40.000)

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

- 1) Poli(acrilamida) (0,7 g) se dizolvă în 25 mL apă deionizată și se supune agitării magnetice, timp de 1h, la temperatura camerei.
- 2) Soluției preparate anterior i se adaugă 0,1 g fulerenol și se continuă agitarea magnetică timp de 2 h.
- 3) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 4) Sinteza materialelor nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă se realizează prin tratament în plasmă de oxigen. Produsul obținut se spală cu apă deionizată, etanol, apă deionizată (volum egale)
- 5) Soluției preparate în etapa a doua a procesului tehnologic i se adaugă 0,2g materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă sintetizate conform procedurii descrise în etapa a patra.



2
9

- 6) Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (2000 rpm, timp de 50 s).
- 7) Stratul sensibil obținut se supune unui tratament termic la 80°C, timp de 2 ore, în vid.



Referințe

1. Lee, C. Y., Lee, G. B. (2005). Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-1), 1 – 15.
2. Young, J. F. (1967). Humidity control in the laboratory using salt solutions—a review. *Journal of Applied Chemistry*, 17(9), 241 - 245.
3. Chen, Z., Lu, C. (2005). Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4), 274 - 295.
4. Alwis, L., Sun, T., & Grattan, K. T. V. (2013). Optical fiber-based sensor technology for humidity and moisture measurement: Review of recent progress. *Measurement*, 46(10), 4052 -4074.
5. Bezzon, V. D., Montanheiro, T. L., de Menezes, B. R., Ribas, R. G., Righetti, V. A., Rodrigues, K. F., & Thim, G. P. (2019). Carbon Nanostructure-based Sensors: A Brief Review on Recent Advances. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019.
6. 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.
7. Grynko, D., Burlachenko, J., Kukla, O., Kruglenko, I., & Belyaev, O. (2009). Fullerene and fullerene-aluminum nanostructured films as sensitive layers for gas sensors. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*.
8. Radeva, E., Georgiev, V., Spassov, L., Koprinarov, N., & Kanev, S. (1997). Humidity adsorptive properties of thin fullerene layers studied by means of quartz micro-balance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 42(1), 11-13.
9. 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.
10. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/793248?lang=en®ion=CZ>
11. Semenov, K. N., Charykov, N. A., Postnov, V. N., Sharoyko, V. V., Vorotyntsev, I. V., Galagudza, M. M., & Murin, I. V. (2016). Fullerenols: Physicochemical properties and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 44(2), 59-74.
12. Mirkov, S. M., Djordjevic, A. N., Andric, N. L., Andric, S. A., Kostic, T. S., Bogdanovic, G. M., Kovacevic, R. Z. (2004). Nitric oxide-scavenging activity of polyhydroxylated fulleranol, C60 (OH) 24. *Nitric Oxide*, 11(2), 201-207.
13. Chaudhuri, P., Paraskar, A., Soni, S., Mashelkar, R. A., & Sengupta, S. (2009). Fulleranol– cytotoxic conjugates for cancer chemotherapy. *ACS Nano*, 3(9), 2505-2514.



14. Anderson, S. A., Lee, K. K., & Frank, J. A. (2006). Gadolinium-fullerenol as a paramagnetic contrast agent for cellular imaging. *Investigative radiology*, 41(3), 332-338.
15. Ugarte, D. (1992). Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 (6397), 707 – 709.
16. Bartelmess J, Giordani S. Carbon nano-onions (multilayer fullerenes): Chemistry and applications. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014;5: 1980–8.
17. Kuznetsov, V. L., Chuvilin, A. L., Butenko, Y. V., Mal'kov, I. Y., & Titov, V. M. (1994). Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chemical Physics Letters*, 222 (4), 343 - 348.
18. Tomita, S., Sakurai, T., Ohta, H., Fujii, M., & Hayashi, S. (2001). Structure and electronic properties of carbon onions. *The Journal of Chemical Physics*, 114 (17), 7477 - 7482.
19. Qin, L. C. Iijima, S. (1996). Onion-like graphitic particles produced from diamond. *Chemical Physics Letters*, 262 (3-4), 252 - 258.
20. Chen, X. H., Deng, F. M., Wang, J. X., Yang, H. S., Wu, G. T., Zhang, X. B., ... & Li, W. Z. (2001). New method of carbon onion growth by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Chemical physics letters*, 336(3-4), 201-204.
21. Choucair, M., & Stride, J. A. (2012). The gram-scale synthesis of carbon onions. *Carbon*, 50(3), 1109-1115.
22. Sawant, S. Y., Somani, R. S., Panda, A. B., & Bajaj, H. C. (2013). Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes. *Materials Letters*, 94, 132-135.
23. Bartelmess, J., Frascioni, M., Balakrishnan, P. B., Signorelli, A., Echegoyen, L., Pellegrino, T., Giordani, S. (2015). Non-covalent functionalization of carbon nano-onions with pyrene–BODIPY dyads for biological imaging. *RSC Advances*, 5(62), 50253-50258.
24. Luszczyn, J., Plonska-Brzezinska, M. E., Palkar, A., Dubis, A. T., Simionescu, A., Simionescu, D. T., & Echegoyen, L. (2010). Small noncytotoxic carbon nano-onions: first covalent functionalization with biomolecules. *Chemistry–A European Journal*, 16(16), 4870-4880.
25. Molina-Ontoria, A., Chaur, M. N., Plonska-Brzezinska, M. E., & Echegoyen, L. (2013). Preparation and characterization of soluble carbon nano-onions by covalent functionalization, employing a Na–K alloy. *Chemical Communications*, 49(24), 2406-2408.
26. Flavin, K., Chaur, M. N., Echegoyen, L., & Giordani, S. (2010). Functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions) using diazonium compounds and “click” chemistry. *Organic letters*, 12(4), 840-843.



27. Rettenbacher, A. S., Perpall, M. W., Echegoyen, L., Hudson, J., & Smith, D. W. (2007). Radical addition of a conjugated polymer to multilayer fullerenes (carbon nano-onions). *Chemistry of materials*, 19(6), 1411-1417.
28. Mykhailiv, O., Lapinski, A., Molina-Ontoria, A., Regulska, E., Echegoyen, L., Dubis, A. T., & Plonska-Brzezinska, M. E. (2015). Influence of the Synthetic Conditions on the Structural and Electrochemical Properties of Carbon Nano-Onions. *ChemPhysChem*, 16(10), 2182-2191.
29. Plonska-Brzezinska, M. E., Lapinski, A., Wilczewska, A. Z., Dubis, A. T., Villalta-Cerdas, A., Winkler, K., & Echegoyen, L. (2011). The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis. *Carbon*, 49(15), 5079-5089.
30. Borgohain, R., Li, J., Selegue, J. P., & Cheng, Y. T. (2012). Electrochemical study of functionalized carbon nano-onions for high-performance supercapacitor electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (28), 15068 – 15075.
31. Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., ... & Simon, P. (2010). Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature nanotechnology*, 5(9), 651.
32. Han, F. D., Yao, B., & Bai, Y. J. (2011). 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.
33. Keller, N., Maksimova, N. I., Roddatis, V. V., Schur, M., Mestl, G., Butenko, Y. V., ... & Schlögl, R. (2002). The catalytic use of onion-like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(11), 1885-1888.
34. Hirata, A., Igarashi, M., & Kaito, T. (2004). Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles. *Tribology International*, 37(11-12), 899-905.
35. 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.
36. Breczko, J., Plonska-Brzezinska, M. E., & Echegoyen, L. (2012). 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.



37. Bartolome, J. P., Echevoyen, L., & Fragoso, A. (2015). Reactive carbon nano-onion modified glassy carbon surfaces as DNA sensors for human papillomavirus oncogene detection with enhanced sensitivity. *Analytical chemistry*, 87(13), 6744-6751.
38. Yao, J., Zhu, T., Duan, D. W., & Deng, M. (2012). Nanocomposite polyacrylamide based open cavity fiber Fabry-Perot humidity sensor. *Applied optics*, 51(31), 7643-7647.
39. Barry, R. A., & Wiltzius, P. (2006). Humidity-sensing inverse opal hydrogels. *Langmuir*, 22(3), 1369-1374.
40. Hu, H., Chen, Q. W., Cheng, K., & Tang, J. (2012). Visually readable and highly stable self-display photonic humidity sensor. *Journal of Materials Chemistry*, 22(3), 1021-1027.
41. Wang, P., Gu, F., Zhang, L., & Tong, L. (2011). Polymer microfiber rings for high-sensitivity optical humidity sensing. *Applied optics*, 50(31), G7-G10.



Revendicări

1. Procedeu de preparare a unui nou strat senzitiv *poli(acrilamidă)/materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă / fulerenol/ caracterizat prin aceea că are un conținut procentual masic de poli(acrilamidă) ce variază între 50 și 70 %, un conținut procentual masic de materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă ce variază între 20 și 40%, precum și fulerenol al cărui conținut procentual masic variază între 1 și 10%.*
2. Materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice de tip ceapă cu acid azotic 3M, la reflux, timp de 48 h.**
3. Materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că se sintetizează prin tratamentul materialelor nanocarbonice de tip ceapă în plasmă de oxigen.**
4. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicărilor 1 - 3 se depun prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț.
5. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 4 se utilizează în senzori de tip SAW cu linie dublă de întârziere pentru monitorizarea umidității relative.



16
7

Desene

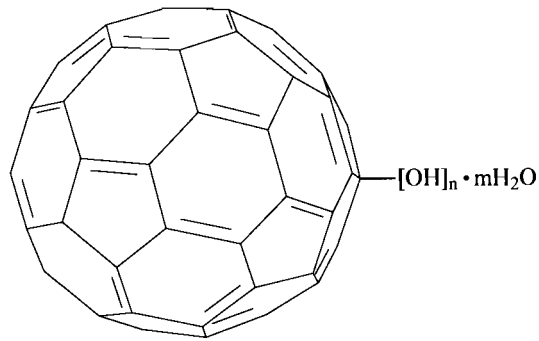


Fig. 1

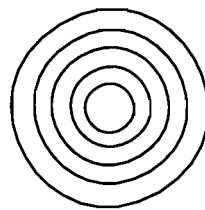


Fig. 2

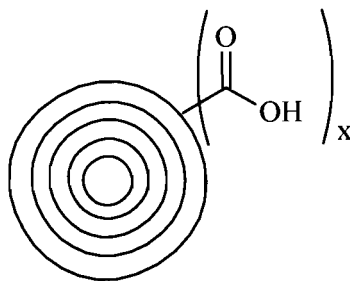


Fig. 3

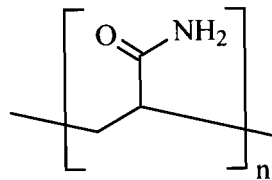
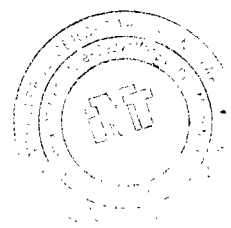


Fig. 4



[Handwritten signature]

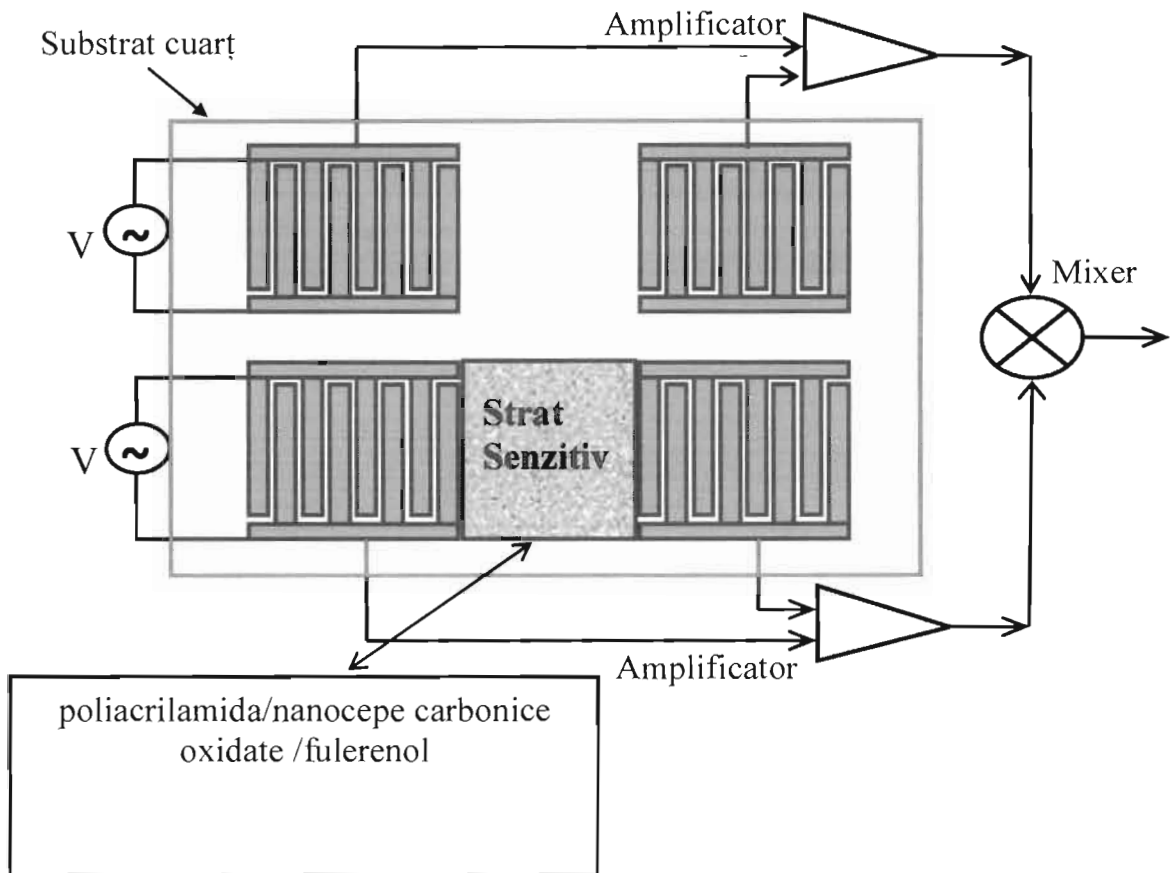


Fig. 5

