

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00473

(22) Data de depozit: 31/07/2020

(41) Data publicării cererii:  
28/01/2022 BOPI nr. 1/2022

(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.PM 70,  
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.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SEZOR DE DIOXID DE CARBON

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor cu unde acustice de suprafață SAW pentru detecția și monitorizarea concentrației dioxidului de carbon din atmosfera diferitelor sectoare de activitate casnică și industrială. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric realizat din cuarț peste care se aplică o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv la dioxid de carbon, obținut prin metoda spin coating, constituit din nanohornuri carbonice funcționalizate de tipul  $CNH_s - R - NH - R - NH_2$  sintetizate prin tratamentul nanohornurilor carbonice oxidate cu dietilentriamină în prezența agentului de cuplare HATU sau constituit din nanocepe carbonice funcționalizate de tipul  $CNO_s - R - NH - R - NH_2$  sintetizate prin tratamentul nanocepelor carbonice oxidate cu dietilentriamină în prezența agentului de cuplare HATU.

Revendicări: 6  
Figuri: 5

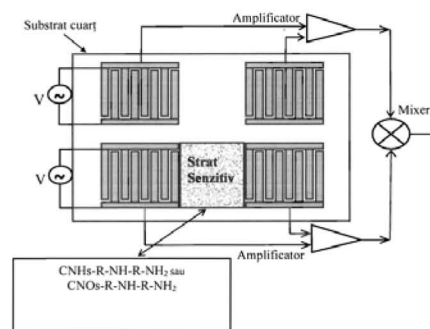


Fig. 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
 Cerere de brevet de invenție  
 Nr. a 2020 00473  
 Data depozit 3.1.07.2020

13

## Descriere

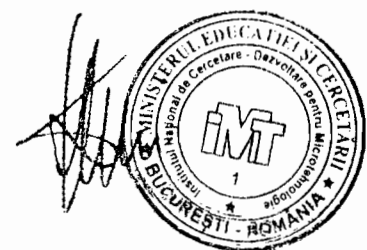
Detecția și monitorizarea concentrației dioxidului de carbon reprezintă procese importante în diferite sectoare de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (aer condiționat și sisteme de ventilație), tehnologia produselor alimentare (proces de împachetare, transport), industria băuturilor alcoolice și non- alcoolice (măsurarea CO<sub>2</sub> în bere și băuturi mixte pe bază de bere, obținerea sortimentelor de cafea decafeinizată), domeniul medical (monitorizarea respirației, a anesteziei, precum și a apneei în somn), agricultura (monitorizarea fluxului de CO<sub>2</sub> în sol), industria aerospațială, industria farmaceutică, horticultura, industria minieră, etc. [1-3]. Astfel, datorită numărului mare de aplicații, este de așteptat ca piața globală a senzorilor de dioxid de carbon să crească în perioada următoare [4].

Alături de oxizii metalici [5 - 9], In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>[10], grafenă-nichel-L-alanină [11], polimerii și nanocompozitele acestora [12 - 20], materialele nanocarbonice [21 - 27] sunt utilizate pe scară largă ca straturi senzitive în detecția de CO<sub>2</sub>.

Brevetul de invenție **US8826724B2** cu titlul "Carbon dioxide sensor" (Bogdan Serban, Mihai N. Mihaila, Cornel Cobianu, Viorel Georgel Dumitru, Octavian Buiu) se referă la senzori rezonanți pentru detecția dioxidului de carbon. Substratul senzorului este constituit din siliciu, iar straturile senzitive sunt matrice nanocompozite de tip polimer – nanotuburi de carbon, polimeri- lichide ionice, nanotuburi de carbon – lichide ionice. Toate materialele senzitive conțin grupări amino, care asigură interacția reversibilă, la temperatura camerei, cu dioxidul de carbon. Printre polimerii utilizați se pot menționa polialilamina, polidialilamina, politrialilamina, polivinilamina, poli(aminopropiletoksi/propiletosisilan)(PAPP). Lichidele ionice utilizate sunt de tipul 1-(4-amino butil)-3 metilimidazol hexafluorofosfat, 1-(2-amino etil)-3 metilimidazol tetrafluoroborat sau combinații ale acestora. Nanotuburile de carbon utilizate conțin, de asemenea, grupări amino de tip alifatic (baze tari, conform teoriei HSAB).

Brevetul de invenție **US8544314B2** cu titlul „Carbon dioxide sensor with functionalized resonating beams” (Bogdan Catalin Serban, Cornel P. Cobianu, Mihai N. Mihaila, Viorel Georgel Dumitru) se referă la un senzor gravimetric de dioxid de carbon de tip rezonant. Substratul senzorului este constituit din siliciu, și se funcționează ulterior cu compuși de tipul 1,8 diazabicyclo [5,4,0]undec-7-enă (DBU) și diazabicyclo[4,3,0]-non-5-ene (DBN).

Cererea de brevet de invenție **KR20170044529A** cu titlul "Graphene for sensing carbon dioxide and fabrication method thereof" ( 강선길함문호정건영김기현박유신) se referă la un senzor rezistiv de dioxid de carbon utilizând grafena ca platformă de sensing. Materialul nanocarbonic este funcționalizat cu polimer conținând grupări amino (cu precizarea ca grupa de tip aminic prezintă un efect de dopare de tip n asupra grafenei) și un polimer higroscopic. Când grupările de tip aminic sunt expuse la dioxid de carbon, efectul de dopare al grupării amino este atenuat, iar rezistența grafenei este schimbată. Variația de rezistență este proporțională cu concentrația de dioxid de carbon. Polimerii cu grupări amino selectați sunt: polietileneimina, polianilina, polipirolul, poliacrilamida, polialilamina, poli (2-etil-2-



oxazolina), polivinilpirolidona, precum și combinații ale acestora. Polimerii higroscopici pot fi polietilenglicol, acid poliacrilic, amidon, alcool polivinilic, polipropilenglicol.

Materialele nanocarbonice de tip ceapă ("carbon nano-onions"- CNOs) sintetizate prin iradierea cu electroni a funinginei, aparțin familiei fullerenele și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [28, 29]. În particular, 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.

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 apreciabil solubilitatea CNOs (Fig. 1) în solvenți polari precum metanolul, apa, tetrahidrofuranul, 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 [30, 31].

Datorită proprietăților fizico-chimice remarcabile (excelentă conductivitate electrică, suprafață specifică ridicată, mezoporozitate mare), CNOs se utilizează în designul senzorilor chimici [32-34].

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.

Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [35 - 37]. Ele se pot sintetiza prin ablația laser a grafitului și merită menționat faptul că, în comparație cu obținerea nanotuburilor de carbon, această sinteză nu necesită un catalizator metalic. Nanohornurile carbonice oxidate (Fig. 2) au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici precum etanol, alcool izopropilic, au o suprafață specifică mare (1300-1400 m<sup>2</sup>/g) [38].

În pofida aplicațiilor vaste, nanohornurile carbonice și matricele lor nanocompozite au fost relativ puțin studiate ca straturi senzitive în proiectarea senzorilor de gaze [39, 40].

Cererea de brevet de invenție **RO133635A2** cu titlul "Strat senzitiv pentru senzor de etanol și procedeu de obținere a acestuia" (Bogdan Cătălin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Octavian Narcis Ionescu, Dragoș-Alexandru-Cristian Varsescu, Viorel Marian Avramescu, Maria Roxana Marinescu, Nicolae Dumbravescu) se referă la un senzor rezistiv de etanol utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite de tip CuO/nanohornuri carbonice oxidate. Nanocompozitul depus prin metodele spin coating și drop casting pe un substrat dielectric (cuarț) conferă senzorului câteva avantaje semnificative precum detecție pe un



//

domeniu larg de temperatură și un răspuns rapid al senzorului la variații ale concentrației de etanol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi senzitive la variația concentrației de dioxid de carbon. Filmele senzitive descrise în această invenție se utilizează în designul unui senzor cu unde acustice de suprafață (SAW). Un dispozitiv cu unde acustice de suprafață este compus, uzual, dintr-un substrat piezoelectric ( cuarț,  $\text{LiTaO}_3$ , etc.), o pereche de traductori interdigitali, precum și un strat senzitiv la gazul analizat. 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 descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori de dioxid de carbon, sunt nanohornuri carbonice și materiale nanocarbonice de tip ceapă funcționalizate cu grupări de tipul  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , notate generic CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> (Fig. 3) și CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> (Fig. 4).

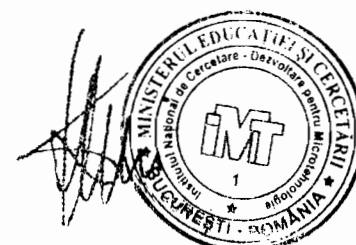
Acest tip de funcționalizare conferă selectivitate materialului nanocarbonic de tip nanohorn prin grefarea de grupări de tip amină primară și amină secundară, alifatică. Aminele primare și secundare alifatică, potrivit teoriei HSAB, sunt baze tari și pot interacționa reversibil, la temperatura camerei, cu dioxidul de carbon (acid tare), cu formare de carbamați.

Straturile senzitive de tipul generic CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> și CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> interacționează cu moleculele de dioxid de carbon. Adsorbția și absorbția moleculelor CO<sub>2</sub> modifică proprietățile mecanice și electrice ale stratului senzitiv de CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> și CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub>, ceea ce conduce la schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Gradul de modificare al vitezei și frecvenței undei acustice este proporțional cu cantitatea de CO<sub>2</sub> ad/absorbită în filmul nanocarbonic funcționalizat.

Senzorul utilizat este de tip „linie de întârziere” (delay line), dual, realizat pe un substrat piezoelectric de cuarț. Senzorul prezintă o linie dublă de întârziere pentru a compensa driftul termic. Astfel, o linie de întârziere este acoperită cu CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> sau CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> cea de-a doua linie de întârziere fiind substratul piezoelectric fără strat senzitiv. Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> sau CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> cu dioxidul de carbon, semnalul asociat liniei de întârziere fără strat senzitiv poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> sau CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> (schema diferențială - Fig. 5).

Utilizarea filmelor de tip CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> sau CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> conferă senzorului câteva avantaje semnificative:

- proprietăți mecanice superioare;
- prezența CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> sau CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> conferă un raport mare suprafață specifică/volum, afinitate pentru moleculele de CO<sub>2</sub> prin interacții de tip HSAB ("mass loading"), precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea ("electric loading");



- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de CO<sub>2</sub>;
- reversibilitate;
- detecție la temperatura camerei.

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor senzitive la dioxid de carbon .

### Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

- 1) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 2) 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.
- 3) 10 mg de materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) de tip ceapă, obținute în etapa a doua și 1 mL (*N*-[(dimetilamino)-1*H*-1,2,3-triazolo[4,5,6]piridin-1-ylmetilen]-*N*-metillmetanaminium hexafluorofosfat *N*-oxide - HATU) se dispersează în 5 mL dietilentriamină și se supune ultrasonării timp de 4 ore. Amestecul de reacție se diluează cu 100 mL etanol și se filtrează [41].
- 4) Nanocepele obținute, de tipul CNOs- R-NH-R-NH<sub>2</sub>, se supun unui tratament termic, la 100°C, 30 minute, în vid.
- 5) Se prepară o soluție de CNOs- R-NH-R-NH<sub>2</sub> (5 mg) în 50 mL dimetilformamidă și se supune ultrasonării la temperatura camerei, timp de 10 ore.
- 6) Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (2000 rpm, timp de 60 s).
- 7) Filmul obținut se supune încălzirii la 90°C, timp de 90 minute.

### Exemplul 2

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv sunt următoarele:

- 1) 10 mg de nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile), achiziționate de la Sigma Aldrich [42] și 1 mL (*N*-[(dimetilamino)-1*H*-1,2,3-triazolo[4,5,6]piridin-1-ylmetilen]-*N*-metillmetanaminium hexafluorofosfat *N*-oxide- HATU) se dispersează în 5 mL dietilentriamină și se supune ultrasonării timp de 3 ore. Amestecul de reacție se diluează cu 100 mL metanol și se filtrează.
- 2) Nanohornurile obtinute, de tipul CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub>, se supun unui tratament termic, la 100°C, 60 minute, în vid.

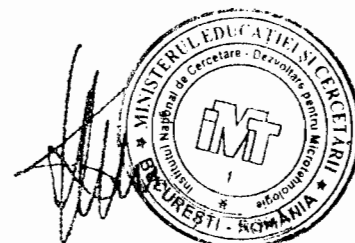


- 3) Se prepară o soluție de CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> (5 mg) în 50 mL dimetilformamidă și se supune ultrasonării la temperatura camerei, timp de 10 ore.
- 4) Soluția obținută se depune prin metoda spin coating pe substratul de cuarț (3000 rpm, timp de 60 s).
- 5) Filmul obținut se supune încălzirii la 100<sup>0</sup>C, timp de 60 minute.



## Referințe

1. Neethirajan, S., Jayas, D. S., Sadistap, S. (2009). Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) sensors for the agri-food industry—a review. *Food and Bioprocess Technology*, 2(2), 115-121.
2. Folke, M., Cernerud, L., Ekström, M., Hök, B. (2003). Critical review of non-invasive respiratory monitoring in medical care. *Medical and Biological Engineering and Computing*, 41(4), 377-383.
3. Cao, W., Duan, Y. (2006). Breath analysis: potential for clinical diagnosis and exposure assessment. *Clinical chemistry*, 52(5), 800-811.
4. <https://www.alliedmarketresearch.com/carbon-dioxide-sensor-market>
5. Hong, H. S., Dai Lam, T., Trung, T., Van Hieu, N. (2012). Selective detection of carbon dioxide using LaOCl-functionalized SnO<sub>2</sub> nanowires for air-quality monitoring. *Talanta*, 88, 152-159.
6. Nemade, K. R., Waghuley, S. A. (2014). Role of defects concentration on optical and carbon dioxide gas sensing properties of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composites. *Optical Materials*, 36(3), 712-716.
7. Ishihara, T., Kometani, K., Hashida, M., Takita, Y. (1991). Application of mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor I. Measurement of carbon dioxide sensing characteristics. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(1), 173-176.
8. Bhande, S. S., Mane, R. S., Ghule, A. V., Han, S. H. (2011). A bismuth oxide nanoplate-based carbon dioxide gas sensor. *Scripta Materialia*, 65(12), 1081-1084.
9. Haeusler, A., Meyer, J. U. (1996). A novel thick film conductive type CO<sub>2</sub> sensor. *Sensors and Actuators B: chemical*, 34(1-3), 388-395.
10. Desai, R. R., Lakshminarayana, D., Patel, P. B., Panchal, C. J. (2005). Indium sesquitelluride (In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) thin film gas sensor for detection of carbon dioxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(2), 523-527
11. Xu, S., Li, C., Li, H., Li, M., Qu, C., Yang, B. (2015). Carbon dioxide sensors based on a surface acoustic wave device with a graphene–nickel–L-alanine multilayer film. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(16), 3882-3890
12. Doan, T. C., Ramaneti, R., Baggerman, J., van der Bent, J. F., Marcelis, A. T., Tong, H. D., van Rijn, C. J. (2012). Carbon dioxide sensing with sulfonated polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 123-130.
13. Chiang, C. J., Tsai, K. T., Lee, Y. H., Lin, H. W., Yang, Y. L., Shih, C. C., Ho, K. C. (2013). In situ fabrication of conducting polymer composite film as a chemical resistive CO<sub>2</sub> gas sensor. *Microelectronic engineering*, 111, 409-415.
14. Serban, B., Kumar, A. S., Costea, S., Mihaila, M., Buiu, O., Brezeanu, M., Cobianu, C. (2009). Polymer-amino carbon nanotube nanocomposites for surface acoustic wave CO<sub>2</sub> detection. *Romanian Journal of Information science and technology*, 12(3), 376-384.
15. Serban, B., Kumar, A. S., Costea, S., Mihaila, M., Buiu, O., Brezeanu, M., Cobianu, C. (2008). Surface acoustic wave CO<sub>2</sub> sensing with polymer-amino carbon nanotube

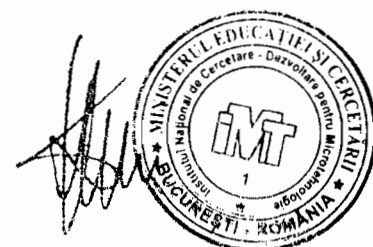


- composites. In *2008 Proceedings International Semiconductor Conference (IEEE)-CAS*, Vol. 1, pp. 73-76.
16. Serban, B., Kumar, A. S., Cobianu, C., Buiu, O., Costea, S., Bostan, C., Varachiu, N. (2010). Selection of gas sensing materials using the hard-soft acid base theory; Application to surface acoustic wave CO<sub>2</sub> detection. In *Proceedings International Semiconductor Conference (IEEE) - CAS*, Vol. 1, pp. 247-250.
  17. Serban, B., Kumar, A. S., Brezeanu, M., Cobianu, C., Buiu, O., Bostan, C., Costea, S. (2011). CO<sub>2</sub> Sensing layers for SAW/BAW devices. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 14(3), 222-231.
  18. Serban, B., Cobianu, C., Bostan, C., Buiu, O. (2011). Carbon nanotubes and their nanocomposites for carbon dioxide sensing. *Annals of the Academy of Romanian Scientist, Series on Science and Technology of Information*, 4(1), 91-99.
  19. Irimia-Vladu, M., Fergus, J. W. (2006). Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbon dioxide sensing. *Synthetic metals*, 156(21-24), 1401-1407.
  20. Chen, X., Wong, C. K., Yuan, C. A., Zhang, G. (2012). Impact of the functional group on the working range of polyaniline as carbon dioxide sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 175, 15-21.
  21. Zhou, Y., Jiang, Y., Xie, T., Tai, H., Xie, G. (2014). A novel sensing mechanism for resistive gas sensors based on layered reduced graphene oxide thin films at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, 135-142.
  22. Sivaramakrishnan, S., Rajamani, R., Smith, C. S., McGee, K. A., Mann, K. R., Yamashita, N. (2008). Carbon nanotube-coated surface acoustic wave sensor for carbon dioxide sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1), 296-304.
  23. Ong, K., Grimes, C. (2001). A carbon nanotube-based sensor for CO<sub>2</sub> monitoring. *Sensors*, 1(6), 193-205.
  24. Yoon, H. J., Yang, J. H., Zhou, Z., Yang, S. S., Cheng, M. M. C. (2011). Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(1), 310-313.
  25. Shivananju, B. N., Yamdagni, S., Fazuldeen, R., Sarin Kumar, A. K., Hegde, G. M., Varma, M. M., Asokan, S. (2013). CO<sub>2</sub> sensing at room temperature using carbon nanotubes coated core fiber Bragg grating. *Review of Scientific Instruments*, 84(6), 065002.
  26. Tang, R., Shi, Y., Hou, Z., Wei, L. (2017). Carbon nanotube-based chemiresistive sensors. *Sensors*, 17(4), 882.
  27. Nemade, K. R., Waghuley, S. A. (2013). Chemiresistive gas sensing by few-layered graphene. *Journal of Electronic Materials*, 42(10), 2857-2866.
  28. Ugarte, D. (1992). Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 (6397), 707 – 709.
  29. Bartelmess J, Giordani S. Carbon nano-onions (multilayer fullerenes): Chemistry and applications. *Beilstein J Nanotechnol*. 2014;5: 1980–8.
  30. 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



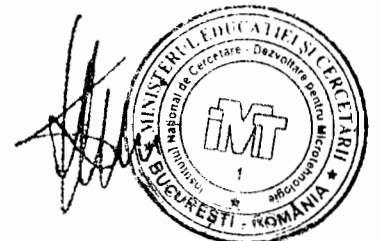


- Structural and Electrochemical Properties of Carbon Nano-Onions. *Chem. Phys. Chem*, 16(10), 2182-2191.
31. Plonska-Brzezinska, M. E., Lapinski, A., Wilczewska, A. Z., Dubis, A. T., Villalta-Cerdas, A., Winkler, K., Echegoyen, L. (2011). The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis, *Carbon*, 49(15), 5079-5089.
  32. 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.
  33. 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.
  34. Bartolome, J. P., Echegoyen, L., Frago, 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.
  35. Iijima S., Yudasaka. M., Yamada R., Bandow S., Suenaga K., Kokai F., Takahashi K., (1999), Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, *Chemical Physics Letters*, 309 3-4, 165-170.
  36. Serban, B. C., Bumbac, M., Buiu, O., Cobianu, C., Brezeanu, M., Nicolescu, C. (2018), Carbon nanohorns and their nanocomposites: Synthesis, properties and applications. A Concise review, *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Science and Technology of Information*, 11 (2), 5-22.
  37. Roxana, M., Bogdan-Catalin, S., Nicolae, D., Viorel, A., Cornel, C., Octavian, B. (2019). Carbon-based materials for healthcare microdevices. *Nonconventional Technologies Review/Revista de Tehnologii Neconventionale*, 23(4).
  38. S. Zhu and G. Xu (2010), Single-walled carbon nanohorns and their applications, *Nanoscale*, 2(12), 2538-2549.
  39. Șerban, B. C., Buiu, 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.
  40. Sano, N., Ohtsuki, F. (2007). Carbon nanohorn sensor to detect ozone in water. *Journal of electrostatics*, 65(4), 263-268.
  41. Ramanathan, T., Fisher, F. T., Ruoff, R. S., & Brinson, L. C. (2005). Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. *Chemistry of Materials*, 17(6), 1290-1295.
  42. [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/804126?lang=en&region=RO&gclid=Cj0KCQiAvc\\_xBRCYARIsAC5QT9nf18B1Ky2gYCoicMbU4suyfOpxt3t4Gh3OXRPIOpD8j1d1HJgsci8aAluDEALw\\_wcB](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/804126?lang=en&region=RO&gclid=Cj0KCQiAvc_xBRCYARIsAC5QT9nf18B1Ky2gYCoicMbU4suyfOpxt3t4Gh3OXRPIOpD8j1d1HJgsci8aAluDEALw_wcB)



## Revendicări

1. Senzor cu unde acustice de suprafață (SAW) de monitorizare a concentrației de dioxid de carbon **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitali și un strat senzitiv la dioxid de carbon constituit din nanohornuri carbonice funcționalizate de tipul CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub> sau nanocepe carbonice de tip CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub>.
2. Nanohornurile carbonice funcționalizate CNHs-R-NH-R-NH<sub>2</sub>, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice oxidate cu dietilentriamină în prezența agentului de cuplare HATU.
3. Nanocepele carbonice funcționalizate CNOs-R-NH-R-NH<sub>2</sub>, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se sintetizează prin tratamentul nanocepelor carbonice oxidate cu dietilentriamină în prezența agentului de cuplare HATU.
4. Substrat piezoelectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** este realizat din cuarț.
5. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se obțin prin metoda spin coating pe un substrat de cuarț.
6. Straturile senzitive descrise în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori de tip SAW pentru măsurarea și monitorizarea concentrației de dioxid de carbon.



7

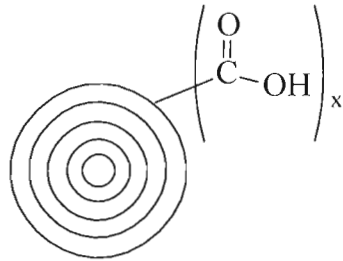


Fig. 1

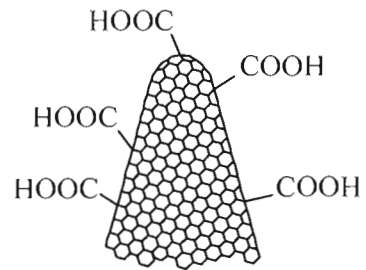


Fig. 2

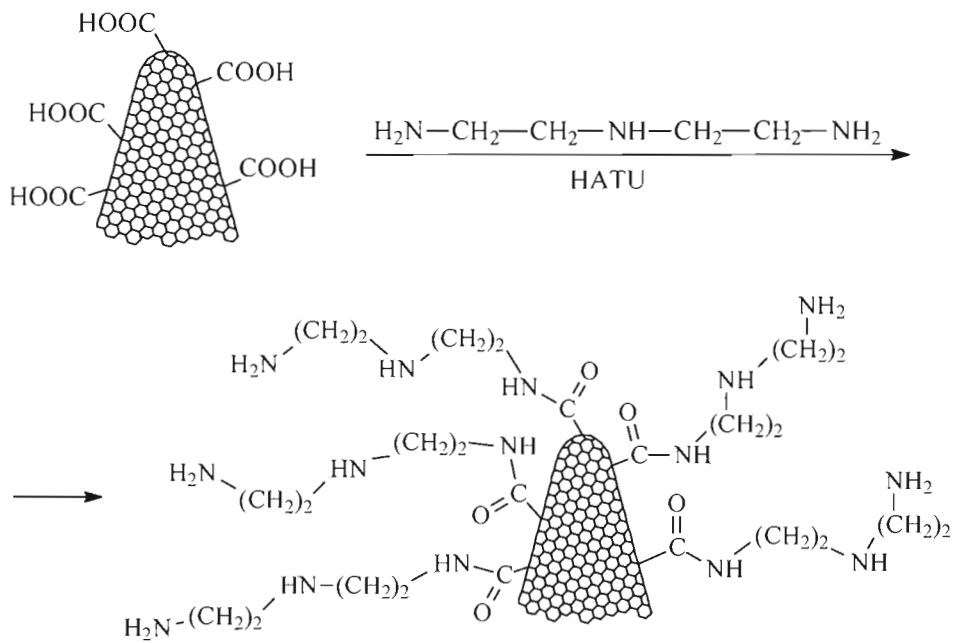


Fig. 3



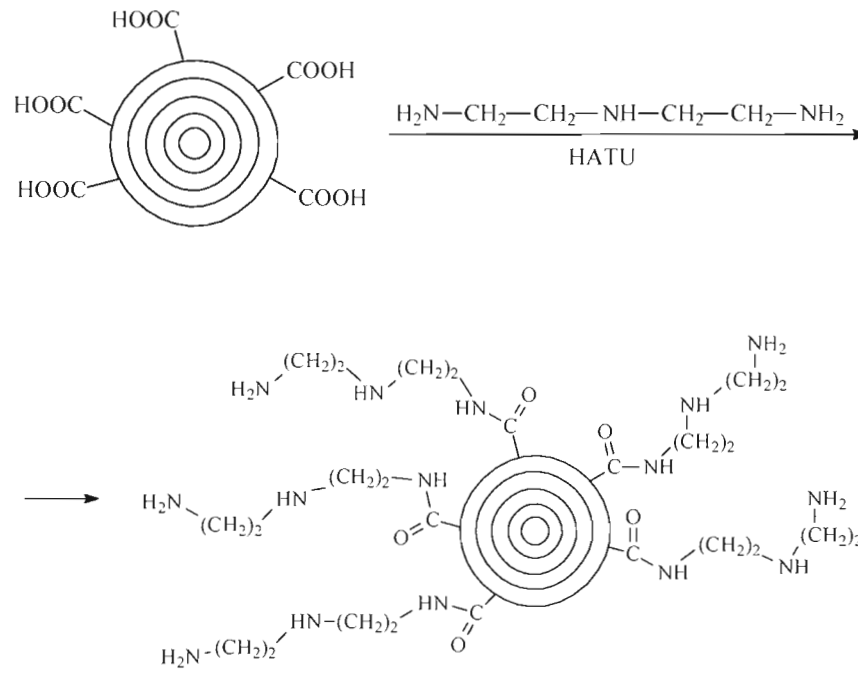


Fig. 4



Fig. 5

