

(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00085**

(22) Data de depozit: **03/03/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2022 BOPI nr. **9/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI, STR.EROU IANCU NICOLAE 126A, VOLUNTARI, IF, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTIILOR NR. 409, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ȘERBAN BOGDAN CĂTĂLIN, STR.LIVIU REBREANU, NR.32A, BL.PM.70, 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;**
• **SCĂRIȘOREANU NICU DOINEL, STR.VOINICULUI NR.5, MĂGURELE, IF, RO;**
• **ION VALENTIN, STR.FIZICIENILOR, NR.19, BL.M2, SC.A, ET.1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO**

(54) **STRAT SENSIBIL PE BAZĂ DE NANOHORNURI CARBONICE FLUORURATE PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață, cu strat sensibil pe bază de nanohornuri carbonice fluorurate. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un substrat piezo electric realizat din cuarț, o pereche de traductori interdigitați și un strat sensibil la umiditate constituit din nanohibride ternare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate/halogenură de litiu/polivinilpirolidonă, unde nanohornurile carbonice fluorurate au un conținut masic de fluor care variază între 1...6% și se găsesc în nanohibridul ternar în procente masice care variază între 50...70%, halogenurile de litiu pot fi clorură sau bromură de litiu și se găsesc în nanohibridul ternar în procente masice care variază între 5...10%, polivinilpirolidona se găsește în nanohibridul ternar în procente masice cuprinse între 20...45%, iar stratul sensibil de tipul nanohornuri fluorurate/halogenură de litiu/polivinilpirolidonă poate fi obținut prin metoda " drop casting " sau prin metoda " spin coating ".

Revendicări: 11
Figuri: 3

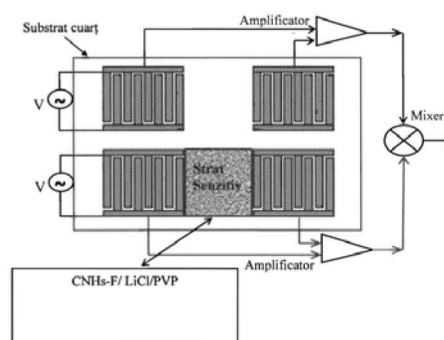


Fig. 3

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).



STRAT SENSIBIL PE BAZĂ DE NANOHORNURI CARBONICE FLUORURATE PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

Inventatori: Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Valentin Ion, Nicu Doinel Scărișoreanu

Descrierea invenției:

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces important în diverse sectoare de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise, camere de climatizare, industria textilă și a hârtiei, domeniul medical (incubatoare, incinte de sterilizare), industria farmaceutică (sinteza, controlul calității și depozitarea medicamentelor), industria prelucrării lemnului (comanda cuptoarelor de uscat lemn), meteorologie (radiosonde, baloane meteorologice), monitorizarea camerelor de vopsit, industria alimentară, agricultură (silozuri, controlul umidității solului), etc. [1-9]. Astfel, datorită paletii largi de aplicații, piața senzorilor de umiditate a cunoscut în ultimele decade o dezvoltare remarcabilă [10].

Indiferent de tipul de senzor de umiditate utilizat (optic, gravimetric, electrochimic, capacitiv, piezorezistiv sau rezistiv), materialul selectat drept strat sensibil figurează ca un element foarte important în proiectarea unui senzor cu performanțe superioare [11].

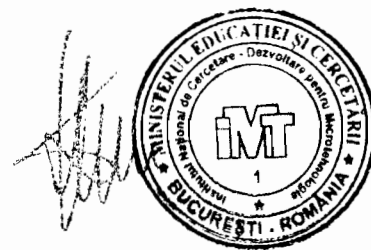
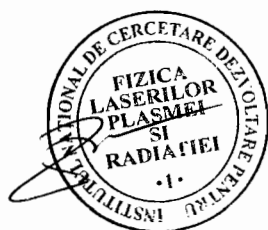
Polimerii reprezintă o clasă importantă de materiale utilizați ca filme sensibile în designul senzorilor de umiditate. Celuloza și derivații săi, alcoolul polivinilic, polianilina, polipirolole sunt doar câteva exemple în acest sens [12-15].

De asemenea, polivinilpirolidona (Fig.1) este un polimer hidrofil utilizat în proiectarea straturilor sensibile pentru senzori de umiditate relativă [16-19].

Cererea de brevet de invenție CN101793856A cu titlul "Preparation method of graphene complex based humidity sensor" (郭守武 张佳利 沈广霞 王万君) se referă la obținerea unui senzor rezistiv de umiditate utilizând ca strat sensibil complexul polivinilpirolidonă-grafenă. Substratul este constituit din Si sau SiO₂, electrozii fiind realizați din aur sau argint. Grosimea stratului sensibil la umiditate este de 1-2 nanometri. Bazat pe hidrofilicitatea polivinilpirolidonei și conductibilitatea electrică excelentă a grafenei, senzorul de umiditate prezintă un timp de răspuns extrem de scurt (trei secunde).

Cererea de brevet de invenție RO 134263A2 cu titlul „Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de compozite nanocarbonice” (Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Viorel Avramescu, Octavian Narcis Ionescu, Maria Roxana Marinescu,) se referă la un senzor rezistiv de umiditate utilizând ca straturi sensibile materiale nanocompozite constituite din nanohornuri carbonice oxidate/polivinilpirolidonă (PVP) și nanohornuri carbonice oxidate/alcool polivinilic (PVA). Senzorul propus este constituit dintr-un substrat dielectric precum sticla, PET, Kapton electrozi (aluminiu, cupru, crom, etc.) și filmul sensibil la umiditate, depus prin metodele electrospinning (electrofilare), spin coating, drop casting.

Materialele nanocarbonice precum nanotuburile de carbon, punctele cuantice de carbon, oxidul de grafenă, fullerenele, nanodiamantul sunt utilizate pe scară largă ca straturi sensibile în detecția umidității [20-29].



Pe de altă parte, nanohornurile carbonice, nanomateriale cu o structură tubulară[30-33], înrudite cu nanotuburile de carbon, au fost utilizate recent în monitorizarea umidității relative (RH).

Asfel, au fost raportați în literatură senzori rezistivi de umiditate care utilizează drept straturi senzitive nanohornuri carbonice oxidate[34], nanocompozite binare de tipul nanohornuri carbonice oxidate- copolimer hidrofil(polietilenglicol- polipropilenglicol- polietilenglicol) [35], nanohibride ternare de tipul nanohornuri carbonice oxidate- ZnO-PVP[36] sau nanohornuri carbonice oxidate- SnO₂-PVP [37].

Cererea de brevet **RO 134518A2** cu titlul “Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de nanocompozite de tipul Fe₂O₃/ nanohornuri carbonice oxidate ” (Serban Bogdan Cătălin, Buiu Octavian, Cobianu Cornel, Marinescu Maria Roxana) se referă la un senzor de umiditate chemirezistiv care are un strat sensibil pe bază de nanocompozite de tipul Fe₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului sensibil variază cu nivelul umidității relative.

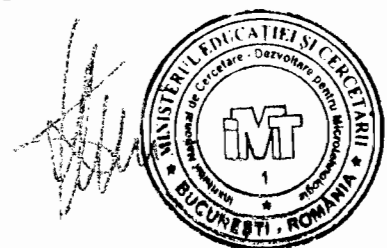
Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate se realizează prin două metode diferite, utilizând oxidarea cu apă oxigenată la 100⁰C, respectiv tratamentul cu acid azotic diluat. Ambele metode de funcționare asigură hidrofilizarea nanohornurilor carbonice.

Materiile prime necesare sintezei solului sunt: precursorul - Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, stabilizatorul -acid malic, solventul – apă deionizată, nanohornurile carbonice oxidate.

Utilizarea nanocompozitului Fe₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate, depus ca strat sensibil prin metodele spin coating și drop casting pe un substrat dielectric de Kapton sau cuarț, prezintă câteva avantaje notabile:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice și procesabilitatea stratului sensibil;
- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum, precum și afinitate pentru moleculele de apă;
- prezența ionilor ferici conferă senzorului o sensibilitate crescută. Conform teoriei HSAB(Hard Soft, Acids and Bases), apa este clasificată ca o bază tare, în timp ce cationii Fe³⁺ sunt acizi tari, astfel încât este de anticipat o interacție de tip "hard acid- hard base" între moleculele de apă și stratul sensibil la umiditate;
- răspunsul rapid și liniar al senzorului la variații ale valorii umidității relative.
- detecție pe un domeniu larg de temperatură.

Cererea de brevet **RO 134520A2** cu titlul “ Senzor de umiditate ” (Serban Bogdan Cătălin, Buiu Octavian, Cobianu Cornel, Avramescu Viorel Marian, Marinescu Maria Roxana) se referă la un senzor de umiditate de tip rezistiv care are drept straturi sensibile nanocompozite constituite din CeO₂/nanohornuri carbonice oxidate, respectiv CeO₂/materiale nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă. Substratul dielectric este din realizat din polietilennaftalat (PEN) și poate avea o grosime cuprinsă între 50 microni și 5 milimetri. Electrozii se pot depune pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică, sau evaporare. Electrozii pot fi constituiți din același material (aur, platină) sau din materiale diferite. Din punct de vedere al metodei de măsură, rezistența stratului sensibil conductiv variază proporțional cu nivelul umidității



relative. Prezența nanohornurilor carbonice oxidate sau a materialelor nanocarbonice conductive și hidrofile de tip ceapă conferă un raport mare suprafață specifică / volum, afinitate pentru moleculele de apă, precum și o variație a rezistenței stratului sensibil la contactul cu acestea. În plus, cationii Ce^{4+} conferă senzorialului sensibilitate crescută datorită afinității pentru moleculele de apă. Conform teoriei HSAB (Hard Soft Acids and Bases), cationii Ce^{4+} sunt clasificați ca acizi tari, în timp ce H_2O este clasificată ca o bază tare. Astfel, o interacție de tip "hard acid - hard base" între analit și stratul sensibil este foarte probabilă.

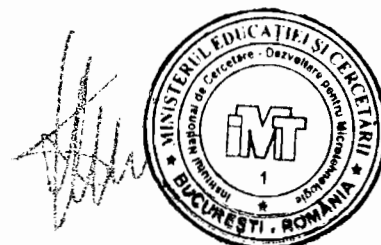
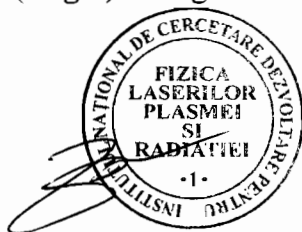
Cererea de brevet **RO 134521A2** cu titlul "Nou senzor chemirezistiv pentru detecția umidității." (Serban Bogdan Cătălin, Buiu Octavian, Cobianu Cornel, Marinescu Maria Roxana) se referă la obținerea unor noi senzori chemirezistivi de umiditate utilizând ca straturi sensitive nanocompozite de tip polivinilpirolidonă/ polistiren sulfonatul de sodiu (PSS)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile), polivinilpirolidonă/ poli(3,4- etilendioxitiofen) - polistiren sulfonatul de sodiu (PEDOT-PSS)/nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile), polivinilpirolidonă / Polistiren sulfonatul de sodiu (PSS)/materiale nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nanooxions), polivinilpirolidonă/ poli(3,4- etilendioxitiofen) - polistiren sulfonatul de sodiu (PEDOT-PSS) /materiale nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nanooxions). Din punct de vedere al metodei de măsură, rezistența stratului conductiv variază proporțional cu nivelul umidității relative.

Nu în ultimul rând, electroliții de tipul halogenurilor metalelor alcaline sunt adesea parte componentă a straturilor sensibile la umiditate, îmbunătățind substanțial performanțele senzorilor [38-52].

Brevetul de invenție **US 4,245,506** cu titlul „Porous membrane humidity sensor” (William H. Meiklejohn) se referă la un higrometru constituit dintr-o membrană de sticlă sau plastic poros, electrozi metalici, stratul sensibil la umiditate, precum și un film hidrofob dispus deasupra electrozilor metalici. Membrana de sticlă are un număr mare de pori care conțin o sare higroscopică, cum ar fi clorura de litiu sau clorura de zinc. La creșterea nivelului umidității relative, clorura de litiu absoarbe mai multă apă, conducând la o scădere a valorii rezistenței. În mod similar, o descreștere a nivelului de umiditate relativă atrage după sine o creștere a rezistenței. Filmul hidrofob previne scurgerea soluției din porii membranei la umidități relative ridicate (peste 95%). Senzorul prezintă un răspuns liniar într-un domeniu de umiditate relativă de 10-100%.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi sensitive la variația nivelului umidității relative. Filmele sensitive 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, o pereche de traductori interdigitali, precum și un strat sensibil 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

Acești senzori utilizează drept straturi sensitive noi nanohibride ternare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate (**Fig.2**) / halogenură de litiu/ polivinilpirolidonă.



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 nanohibridul ternar sensibil la variația nivelului de umiditate relativă, cea de-a doua linie de întârziere fiind substratul piezoelectric fără strat senzitiv. Pentru a obține un semnal datorat exclusiv interacției chimice a moleculelor de apă cu nanocompozitul ternar, semnalul asociat liniei de întârziere fără strat senzitiv poate fi scăzut din semnalul liniei de întârziere acoperită cu stratul senzitiv (schema diferențială - **Fig.3**). Straturile senzitive se depun pe substrat piezoelectric de cuarț prin metoda " drop casting" sau spin coating.

Utilizarea nanohibridelor ternare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate (**Fig.2**)/ halogenură de litiu/ polivinilpirolidonă prezintă câteva avantaje notabile:

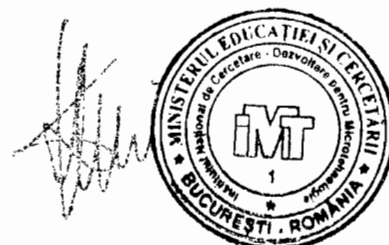
- nanohornurile carbonice fluorurate conferă un raport mare suprafață specifică / volum, precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu acestea (“electric loading”);
- datorită electronegativității mărite, atomii de fluor cresc polaritatea suprafeței materialului nanocarbonic, creând dipoli temporari care facilitează interacția cu moleculele de apă (mass loading);
- stabilitate chimică și termică;
- proprietăți mecanice superioare;
- prezența cationilor Li^+ conferă nanohibridului o sensibilitate crescută, prin creșterea numărului de situsuri active, disponibile pentru o interacție cu moleculele de apă. Conform teoriei HSAB (Hard Soft, Acids and Bases), apa este clasificată ca o bază tare, în timp ce cationii Li^+ sunt acizi tari, astfel încât este posibilă o interacție de tip "hard acid- hard base";
- polivinilpirolidona este un polimer hidrofil cu proprietăți de binder;
- detecție la temperatura camerei.

Funcționalizarea nanohornurilor carbonice în plasmă de F_2-N_2 / are avantajul (prin varierea timpului de expunere, precum și a puterii acesteia) că poate asigura un raport optim C:F: conferind sincron o sensibilitate corespunzătoare precum și o micșorare a histerezisului.

Etapele necesare obținerii stratului sensibil la umiditate de tipul nanohornuri carbonice fluorurate / halogenură de litiu/ polivinilpirolidonă sunt următoarele:

Exemplul 1

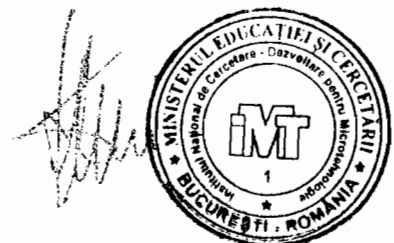
- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1/10) la o presiune de 0,5 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 4 minute, timpul de expunere variind între 2 și 4 minute.
- 2) Dispersia de nanohornurilor carbonice fluorurate se prepară prin dizolvarea a 2 mg de CNHs-F în 3 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 3) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 1 mg PVP sub agitare magnetică, timp de 30 minute, la temperatura camerei.



- 4) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 0,2 mg LiCl sub agitare magnetică, timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" pe substratul de cuarț.
- 6) Stratul sensibil obținut se supune încălzirii la 90⁰C, la presiunea de 1 mbar, timp de 6 ore.

Exemplul 2

- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F₂ și N₂(amestec volumic 1/10) la o presiune de 0,5 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 5 minute.
- 2) Dispersia de nanohornurilor carbonice fluorurate se prepară prin dizolvarea a 1,7 mg de CNHs-F în 3 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică, timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 3) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 1 mg PVP sub agitare magnetică timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 4) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 0,3 mg LiBr, sub agitare magnetică, timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia obținută se depune prin metoda "spin coating" pe substratul de cuarț.
- 6) Stratul sensibil obținut se supune încălzirii la 80⁰C, la presiunea de 1 mbar, timp de 12 ore.

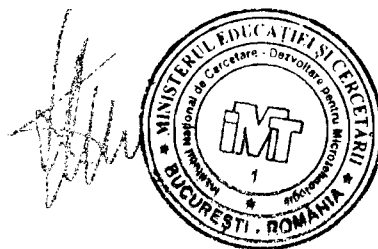


STRAT SENSIBIL PE BAZĂ DE NANOHORNURI CARBONICE FLUORURATE PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

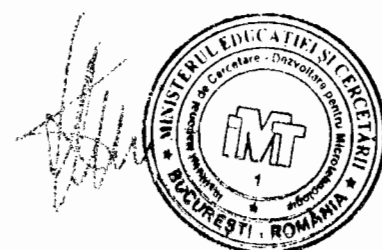
Inventatori: Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Valentin Ion, Nicu Doinel Scărișoreanu

Bibliografie:

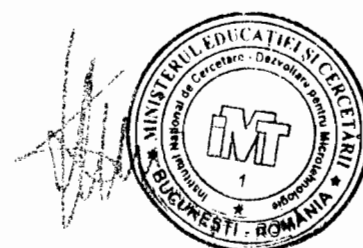
1. Figley, D. A., Figley, C. R., Figley, S. A., & Figley, C. M. (2012). *U.S. Patent No. 8,172,154*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
2. Vömel, H., Selkirk, H., Miloshevich, L., Valverde-Canossa, J., Valdés, J., Kyrö, E., ... & Diaz, J. A. (2007). Radiation dry bias of the Vaisala RS92 humidity sensor. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 24(6), 953-963.
3. Bridgeman, D., Corral, J., Quach, A., Xian, X., & Forzani, E. (2014). Colorimetric humidity sensor based on liquid composite materials for the monitoring of food and pharmaceuticals. *Langmuir*, 30(35), 10785-10791.
4. Weremczuk, J., Tarapata, G., & Jachowicz, R. (2012). Humidity sensor printed on textile with use of ink-jet technology. *Procedia engineering*, 47, 1366-1369.
5. Cobianu Cornel, Serban Bogdan- Catalin, Bostan Cazimir, Costea Stefan Dan, Buiu Octavian, Stratulat Alisa, Brezeanu Mihai, *A humidity sensor*, European Granted Patent, EP 3 043173B1,06092017
6. Cornel Cobianu, Stratulat Alisa, Serban Bogdan, Bostan Cazimir, Buiu Octavian, Brezeanu Mihai, Humidity sensing system, WIPO/PCT, WO2016102028A1, June, 30, 2016
7. Serban Bogdan-Catalin, Cobianu Cornel P., Brezeanu Mihai, Buiu Octavian, Bostan Cazimir Gabriel, Stratulat Alisa, *Relative humidity sensor and method*, European Granted Patent EP3078964B1, 2017-05-24
8. Shinghal, D., Noor, A., Srivastava, N., & Singh, R. (2011). Intelligent humidity sensor for wireless sensor network agricultural application. *International Journal of Wireless & Mobile Networks (IJWMN)*, 3(1), 118-128.
9. Kinkeldei, T., Zysset, C., Cherenack, K. H., & Tröster, G. (2011, June). A textile integrated sensor system for monitoring humidity and temperature. In *2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference* (pp. 1156-1159). IEEE.
10. <https://www.transparencymarketresearch.com/humidity-sensor-market.html>
11. Cornel Cobianu, Bogdan Serban, M. Mihaila, *Differential resonant sensor apparatus and method for detecting relative humidity*, Granted Patent US 8, 479, 560 B2, Jul.9, 2013



12. Bogdan- Catalin Serban, Viorel Dumitru, Octavian Buiu, Mihai Brezeanu, *Relative humidity sensor and method of forming*, European Granted, EP 3 150 999 B1, 13 -12 -2017
13. Yang, M. Z., Dai, C. L., & Lin, W. Y. (2011). Fabrication and characterization of polyaniline/PVA humidity microsensors. *Sensors*, 11(8), 8143-8151.
14. Miao, Y., Liu, B., Zhang, H., Li, Y., Zhou, H., Sun, H.. ... & Zhao, Q. (2009). Relative humidity sensor based on tilted fiber Bragg grating with polyvinyl alcohol coating. *IEEE Photonics technology letters*, 21(7), 441-443.
15. 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.
16. Liu, Y., Huang, H., Wang, L., Cai, D., Liu, B., Wang, D., ... & Wang, T. (2016). Electrospun CeO₂ nanoparticles/PVP nanofibers based high-frequency surface acoustic wave humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*.
17. Agool, I. R., Kadhim, K. J., & Hashim, A. (2017). Fabrication of new nanocomposites:(PVA-PEG-PVP) blend-zirconium oxide nanoparticles) for humidity sensors. *International Journal of Plastics Technology*, 21(2), 397-403.
223, 730-737.
18. Azmer, M. I., Zafar, Q., Ahmad, Z., & Sulaiman, K. (2016). Humidity sensor based on electrospun MEH-PPV: PVP microstructured composite. *RSC advances*, 6(42), 35387-35393.
19. Yang, H., Ye, Q., Zeng, R., Zhang, J., Yue, L., Xu, M., ... & Wu, D. (2017). Stable and fast-response capacitive humidity sensors based on a ZnO nanopowder/PVP-RGO multilayer. *Sensors*, 17(10), 2415.
20. 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.
21. Li, X., Chen, X., Yu, X., Chen, X., Ding, X., & Zhao, X. (2017). A high-sensitive humidity sensor based on water-soluble composite material of fullerene and graphene oxide. *IEEE Sensors Journal*, 18(3), 962-966.
22. 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.
23. Tang, K., Chen, X., Ding, X., Zhao, X., Yu, X., Yu, X., & Chen, X. (2020). Humidity Sensitivity Enhancement Effects of Metal Nanoparticles Loaded Fullerene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129086.



24. 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.
25. Qi, P., Zhang, T., Shao, J., Yang, B., Fei, T., & Wang, R. (2019). A QCM humidity sensor constructed by graphene quantum dots and chitosan composites. *Sensors and Actuators A: Physical*, 287, 93-101.
26. Cobianu, C., Serban, B., & Mihaila, M. N. (2013). *U.S. Patent No. 8,479,560*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
27. Liang, R., Luo, A., Zhang, Z., Li, Z., Han, C., & Wu, W. (2020). Research Progress of Graphene-Based Flexible Humidity Sensor. *Sensors*, 20(19), 5601.
28. 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.
29. Yu, X., Chen, X., Yu, X., Chen, X., Ding, X., & Zhao, X. (2019). Flexible Wearable Humidity Sensor Based on Nanodiamond With Fast Response. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 66(4), 1911-1916.
30. Murata, K., Kaneko, K., Kokai, F., Takahashi, K., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2000). Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates. *Chemical physics letters*, 331(1), 14-20.
31. Yamaguchi, T., Bandow, S., & Iijima, S. (2004). Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods. *Chemical physics letters*, 389(1-3), 181-185.
32. 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. *Ann. Acad. Rom. Sci. Ser. Math. Appl*, 11, 5-18.
33. Marinescu R., Șerban, B. C., Dumbrăvescu N., Avramescu V., Cobianu C. & Buiu O., (2019). CARBON-BASED MATERIALS FOR HEALTHCARE MICRO-DEVICES. *Revista de Tehnologii Neconventionale*, 23(4), 72-77.
34. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbrăvescu, N., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., ... & Nicolescu, C. M. (2020). Oxidized Carbon Nanohorns as Novel Sensing Layer for Resistive Humidity Sensor. *Acta Chimica Slovenica*, 67, 1-7.
35. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbrăvescu, N., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., ... & Nicolescu, C. M. (2020). Oxidized Carbon Nanohorn-Hydrophilic Polymer Nanocomposite as the Resistive Sensing Layer for Relative Humidity. *Analytical Letters*, 1-14.
36. Șerban, B. C., Cobianu, C., Buiu, O., Dumbrăvescu, N., Avramescu, V., Brezeanu, M., & Marinescu, M. R. TERNARY OXIDIZED CARBON NANO HORN-BASED NANO HYBRID



AS SENSING LAYER FOR RESISTIVE HUMIDITY SENSOR. In *BOOK OF ABSTRACTS* (p. 83).

37. Șerban, B. C., Cobianu, C., Buiu, O., Dumbrăvescu, N., Avramescu, V., Brezeanu, M., & Marinescu, M. R. TERNARY HYDROPHILIC CARBON NANOHORN/ZnO/PVP NANOHYBRID STRUCTURE FOR ROOM TEMPERATURE RESISTIVE HUMIDITY SENSING. In *BOOK OF ABSTRACTS* (p. 84).

38. Buvailo, A. I., Xing, Y., Hines, J., Dollahon, N., & Borguet, E. (2011). TiO₂/LiCl-based nanostructured thin film for humidity sensor applications. *ACS applied materials & interfaces*, 3(2), 528-533.

39. Li, Z., Zhang, H., Zheng, W., Wang, W., Huang, H., Wang, C., ... & Wei, Y. (2008). Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO₂ electrospun nanofibers. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5036-5037.

40. Zhang, T., Wang, R., Geng, W., Li, X., Qi, Q., He, Y., & Wang, S. (2008). Study on humidity sensing properties based on composite materials of Li-doped mesoporous silica A-SBA-15. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(2), 482-487.

41. Wang, W., Li, Z., Liu, L., Zhang, H., Zheng, W., Wang, Y., ... & Wang, C. (2009). Humidity sensor based on LiCl-doped ZnO electrospun nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141(2), 404-409.

42. Jiang, K., Zhao, H., Dai, J., Kuang, D., Fei, T., & Zhang, T. (2016). Excellent humidity sensor based on LiCl loaded hierarchically porous polymeric microspheres. *ACS applied materials & interfaces*, 8(38), 25529-25534.

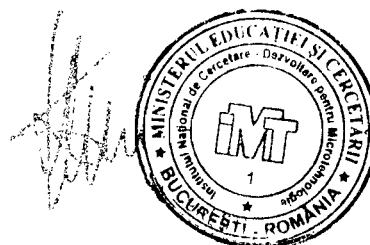
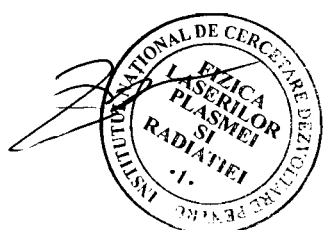
43. Liu, X., Wang, R., Xia, Y., He, Y., & Zhang, T. (2011). LiCl-modified mesoporous silica SBA-16 thick film resistors as humidity sensor. *Sensor Letters*, 9(2), 698-702.

44. Kalsoom, U., Waheed, S., & Paull, B. (2020). Fabrication of Humidity Sensor Using 3D Printable Polymer Composite Containing Boron-Doped Diamonds and LiCl. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(4), 4962-4969.

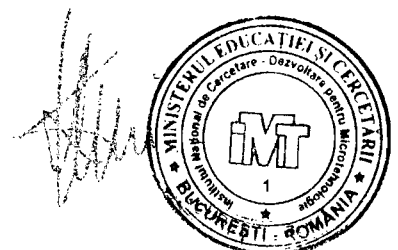
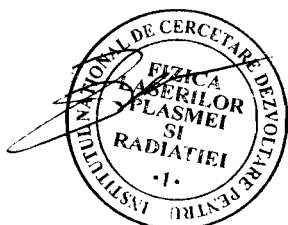
45. Liang, S., He, X., Wang, F., Geng, W., Fu, X., Ren, J., & Jiang, X. (2015). Highly sensitive humidity sensors based on LiCl-Pebax 2533 composite nanofibers via electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 363-368.

46. Kong, L. B., Zhang, L. Y., & YAO, X. (1997). Preparation and properties of a humidity sensor based on LiCl-doped porous silica. *Journal of materials science letters*, 16(10), 824-826.

47. Jiang, K., Fei, T., & Zhang, T. (2014). Humidity sensing properties of LiCl-loaded porous polymers with good stability and rapid response and recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 1-6.



48. Zhu, K., Tang, Y., Zhong, X., Xiong, L., Zhang, Y., Tan, C., ... & Wang, J. (2020). Improved Response/Recovery Time and Sensitivity of SnSe Nanosheet Humidity Sensor by LiCl Incorporation. *Advanced Electronic Materials*, 1901330.
49. Feng, M. H., & Li, X. J. (2018). Capacitive humidity-sensing properties of ZnO nanorods/silicon nanoporous pillar array enhanced by LiCl incorporation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 272, 543-549.
50. Zhao, H., Liu, S., Wang, R., & Zhang, T. (2015). Humidity-sensing properties of LiCl-loaded 3D cubic mesoporous silica KIT-6 composites. *Materials Letters*, 147, 54-57.
51. Li, N., Li, X., Zhang, T., Qiu, S., Zhu, G., Zheng, W., & Yu, W. (2004). Host-guest composite materials of LiCl/NaY with wide range of humidity sensitivity. *Materials Letters*, 58(10), 1535-1539.
52. Jiang, K., Fei, T., & Zhang, T. (2014). Humidity sensor using a Li-loaded microporous organic polymer assembled by 1, 3, 5-trihydroxybenzene and terephthalic aldehyde. *RSC Advances*, 4(54), 28451-28455.



STRAT SENSIBIL PE BAZĂ DE NANOHORNURI CARBONICE FLUORURATE PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

Inventatori: Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Valentin Ion, Nicu Doinel Scărișoreanu

Revendicări:

1. Senzor cu unde acustice de suprafață (SAW) de monitorizare a umidității relative **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitați și un strat sensibil la umiditate constituit din nanohibride ternare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate / halogenură de litiu/ polivinilpirolidonă.
2. Nanohornurile carbonice fluorurate, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza prin tratamentul în plasmă de F_2-N_2 .
3. Nanohornurile carbonice fluorurate, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de fluor ce variază între 1 și 6% .
4. Nanohornurile carbonice fluorurate, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se găsesc în nanohibridul ternar într-un procent masic ce variază între 50-70 % .
5. Halogenurile de potasiu, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** pot fi clorură sau bromură de litiu.
6. Halogenurile de litiu, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se găsesc în nanohibridul ternar într-un procent masic ce variază între 5-10 % .
7. Polivinilpirolidona, utilizată în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se găsește în nanohibridul ternar într-un procent masic ce variază între 20-45 % .
8. Substratul piezoelectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** este realizat din cuarț.
9. Stratul sensibil de tipul nanohornuri carbonice fluorurate/halogenură de litiu/ polivinilpirolidonă, descris în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se obține prin metoda "drop casting" pe un substrat de cuarț.
10. Stratul sensibil de tipul nanohornuri carbonice fluorurate/halogenură de litiu/ polivinilpirolidonă, descris în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se obține prin metoda " spin coating" pe un substrat de cuarț.
11. Straturile sensibile descrise în condițiile revendicării 9-10 **se caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori cu unde acustice de suprafață (SAW) pentru măsurarea și monitorizarea nivelului de umiditate relativă.



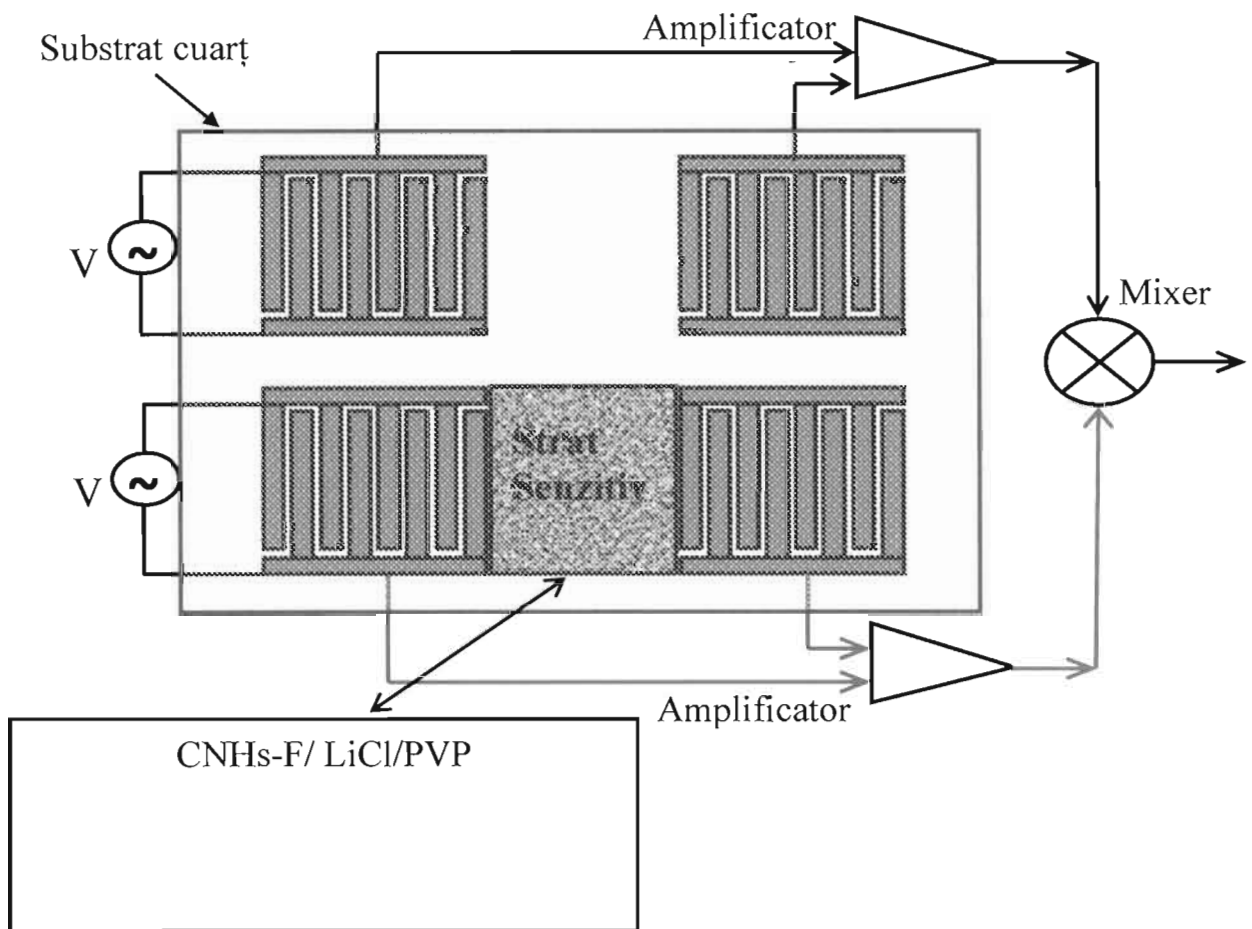


Fig.3

