

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00087

(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
RADIĂȚIEI - 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;
• BUIU 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) NANOHIBRID TERNAR PENTRU SENZOR DE UMIDITATE
CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață care utilizează drept straturi sensibile nanohibride ternare de tip materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă/halogenură de potasiu/carboximetilceluloză. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un substrat piezoelectric realizat din cuarț, o pereche de traductori interdigitați și un strat sensibil la umiditate constituit din nanohibride ternare de tip materiale nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă/halogenură de potasiu/carboximetilceluloză, materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă putând fi sintetizate prin următoarele secvențe tehnologice:

- 1) tratament în plasmă de apă și tratament în plasmă de $F_2 - N_2$,
- 2) tratament în plasmă de $F_2 - N_2$ și tratament în plasmă de apă,
- 3) tratament în plasmă de oxigen și tratament în plasmă de $F_2 - N_2$ sau
- 4) tratament în plasmă de $F_2 - N_2$ și tratament în plasmă de oxigen, materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă găsindu-se în nanohibridul ternar în procente masice de 70...90% și au un conținut masic de O_2 cuprins între 15...25% și un conținut masic de F_2 cuprins între 1...5%, halogenurile de Na utilizate putând fi clorură, bromură sau iodură de Na, halogenurile de

Na și carboximetilceluloza găsindu-se în nanohibridul ternar în procente masice cuprinse între 5...15%, iar stratul sensibil se obține prin metoda " drop casting " sau prin metoda " spin coating " pe substraturi de cuarț.

Revendicări: 14

Figuri: 3

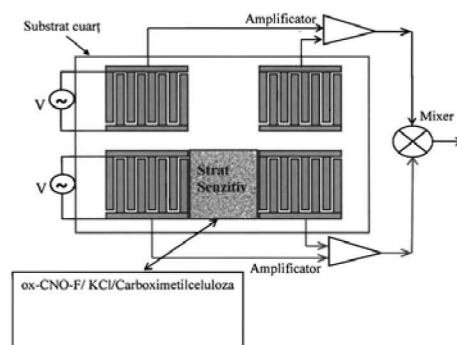


Fig. 3

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
 Cerere de brevet de invenție
 Nr. a 2021 0087
 Data depozit 03-03-2021

NANOHIBRID TERNAR PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

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

Descrierea invenției:

Umiditatea este unul dintre parametrii fizici frecvent monitorizați și are o importanță majoră în multiple domenii de activitate casnică și industrială, precum controlul calității aerului în spații închise (birouri, apartamente, sauna, etc.), industria electronică, agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria textilă și a hârtiei, industria alimentară, (depozitarea alimentelor uscate pe perioade lungi de timp), meteorologie (radiosonde, baloane meteorologice), industria farmaceutică (depozitarea, sinteza și controlul calității medicamentelor), etc. Astfel, datorită multitudinii de aplicații, piața senzorilor de umiditate a cunoscut în ultimii ani o dezvoltare remarcabilă [1-7].

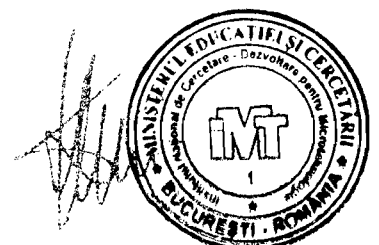
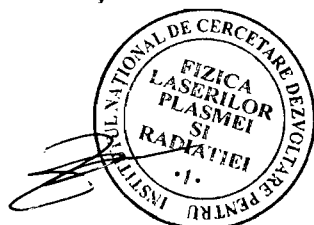
Indiferent de tipul de senzor de umiditate proiectat (optic, gravimetric, magnetoelastic, capacitiv, piezorezistiv sau rezistiv), materialul utilizat ca strat sensibil pare să fie un element de o importanță cardinală în manufacturarea unui senzor cu sensibilitate mărită, histerezis mic, timp de răspuns rapid, timp de revenire mic și care să prezinte fiabilitate [8].

Polimerii reprezintă o clasă importantă de compusi utilizați ca straturi sensibile în designul senzorilor de umiditate. Polivinilpirolidona, alcoolul polivinilic, polianilina sunt doar câteva exemple în acest sens [9-12].

De asemenea, carboximetilceluloza (Fig.1) este un biopolimer hidrofil utilizat în proiectarea straturilor sensibile pentru senzori de umiditate relativă [13-16].

Cererea de brevet de invenție **US3301057A** cu titlul "Humidity sensing element" (Walter J Smith Rienzi B Parker) se referă la un senzor de umiditate care se bazează pe variația unei dimensiuni odată cu modificarea nivelului umidității relative. Senzorul este constituit din trei unități distincte: un element de detectare a umidității, un miez interior, precum și un film exterior hidrofil. La creșterea umidității în atmosferă, suprafața hidrofilă absoarbe umezeala și își mărește volumul. Schimbarea dimensiunii stratului hidrofil la umezeală induce nucleului un stres mecanic. La scăderea nivelului de umiditate relativă, stratul de suprafață se micșorează, miezul acționând ca un arc pentru a readuce filmul hidrofil la dimensiunea inițială. Printre materialele sensibile la umiditate sunt menționate celuloza, hidroxietilceluloza, carboximetilceluloza, eteri de celuloză, gelatină, alcool polivinilic, poli(acril)amida, acidul poli(acril)ic.

Cererea de brevet de invenție **RO 134261A2** cu titlul „Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de matrice nanocompozite continand nanohornuri carbonice hidrofile” (Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Viorel Avramescu, Ionela Cristina Pachiu, Octavian Narcis Ionescu, Maria Roxana Marinescu) se referă la un senzor rezistiv de umiditate utilizând ca filme senzitive nanocompozite constituite din nanohornuri carbonice oxidate /carboximetilceluloza și nanohornuri carbonice oxidate /agaroza. Senzorul propus este constituit



dintr-un substrat dielectric precum Lexan, electrozi (crom, aluminiu, cupru, etc.) și filmul sensibil la umiditate, deșus prin metodele „spin coating” sau „drop casting”.

Materialele nanocarbonice precum nanotuburile de carbon, oxidul de grafenă, nanodiamantul sunt utilizate pe scară largă ca straturi sensibile în detecția umidității [17-24].

Materialele nanocarbonice de tip ceapă (“carbon nano-onions”- CNOs) au fost sintetizate în premieră de către Ugarte în 1992 prin iradierea cu electroni a funinginei [25]. Din punct de vedere structural, CNOs fac parte din familia fulerenelor și sunt constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [26].

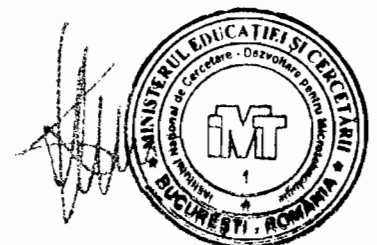
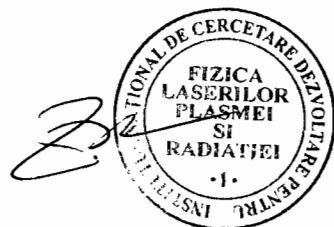
Oxidările cu acid azotic diluat sau ozon conduc la formarea unor structuri nanocarbonice de tip ceapă, funcționalizate cu grupări polare de tip carboxil, hidroxil, carbonil, care măresc substanțial solubilitatea CNOs în solvenți polari precum metanol, apă, tetrahidrofuran, propanol, etc. Avantajul notabil al acestor oxidări blânde constă în faptul că prezervă în bună măsură structura și proprietățile fizico-chimice tipice materialului nanocarbonic supus oxidării [27].

Cererea de brevet **RO 134519A2** cu titlul “Nou strat senzitiv pentru senzor de umiditate relativă și metodă de fabricație a acestuia” (Serban Bogdan Cătălin, Buiu Octavian, Cobianu Cornel, Marinescu Maria Roxana) se referă la obținerea unor noi senzori chemirezistivi de umiditate utilizând ca straturi senzitive nanocompozite constituite din materiale nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă (carbon nanoonions)/polimer hidrofil. Din punct de vedere al metodei de măsură, rezistența stratului conductiv variază proporțional cu nivelul umidității relative.

Polimerii hidrofilii selectați sunt polivinilpirolidona ($M \sim 55.000$) și alcool polivinilic -*co*-etilenă (cu un conținut de 27% de etilenă). Cei doi polimeri se utilizează în amestec, în proporții variabile.

Sinteza materialelor nanocarbonice conductive și hidrofile de tip ceapă se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul în plasmă de apă, respectiv tratamentul în plasmă de oxigen. Ambele metode de funcționalizare conferă hidrofilicitate nanocepelor conductive prin grefarea de grupări de tip hidroxil, carboxil, carbonil și epoxi. În plus, posibilitatea varierii puterii plamei precum și a timpului de expunere conduce la sinteza unui material nanocarbonic cu un grad optim de hidrofilizare. Această abordare prezintă câteva avantaje precum minimizarea histerezisului și obținerea unei sensibilități mari.

Cererea de brevet **RO 134499A2** cu titlul “Strat senzitiv pentru senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață” (Serban Bogdan Cătălin, Buiu Octavian, Cobianu Cornel, Marinescu Maria Roxana) se referă la un senzor de umiditate cu unde acustice de suprafață (SAW) care are drept straturi sensibile nanocompozite de tipul SiO_2 /nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile), SiO_2 /materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) tip ceapă (“carbon nano – onions”).



Sinteza nanohornurilor carbonice hidrofile precum și a materialelor nanocarbonice conductive și hidrofile tip ceapă ("carbon nano – onions") se realizează prin trei metode diferite, utilizând tratamentul în plasma de apă, tratamentul în plasmă de oxigen, respectiv oxidarea cu HNO_3 .

Straturile sensibile la umiditate de tipul SiO_2 /nanohornuri carbonice oxidate (hidrofile), SiO_2 /materiale nanocarbonice oxidate (hidrofile) tip ceapă ("carbon nano-onions") interacționează cu moleculele de apă. Adsorbția și absorbția moleculelor de apă modifică proprietățile mecanice și electrice ale filmului senzitiv, ceea ce conduce la schimbarea vitezei de propagare și a frecvenței unde acustice de suprafață. Gradul de modificare al vitezei și frecvenței unde acustice este corelat cu cantitatea de apă adsorbită în stratul senzitiv. Senzorul utilizat este de tip „linie de întârziere” (delay line), dual, realizat pe un substrat piezoelectric de cuarț.

Nu în ultimul rând, electroliții de tipul halogenurilor metalelor alcaline par să aibă un rol important în designul senzorilor de umiditate, îmbunătățind semnificativ parametrii operaționali de tip histerezis, timp de răspuns, timp de revenire [28-33].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezentă constă în obținerea de noi straturi sensibile la variația nivelului umidității relative. Filmele sensibile 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 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

Acești senzori utilizează drept straturi sensibile noi nanohibride ternare de tipul materiale nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă (**Fig.2**)/ halogenură de potasiu/ carboximetilceluloză. 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 sensibile se depun pe substrat piezoelectric de cuarț prin metoda " drop casting" sau spin coating.

Utilizarea nanohibridelor ternare de tipul materiale nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă/ halogenură de potasiu/ carboximetilceluloză conferă câteva avantaje notabile:

- materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă 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 și funcțiunile oxigenate 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 K^+ 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 K^+ 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;
- carboximetilceluloza este un biopolimer hidrofîl, interacționează cu materialele nanocarbonice oxidate de tip ceapă prin intermediul legăturilor de hidrogen, asigurând distribuirea omogenă a acestora în stratul sensibil;
- reversibilitate;
- detecție la temperatura camerei.

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

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv de tipul materiale nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă/ halogenură de potasiu/ carboximetilceluloză sunt următoarele:

Exemplul 1

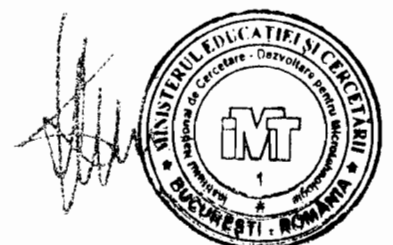
- 1) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la $1650^{\circ}C$, în atmosferă de heliu.
- 2) Sinteza materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă (CNOs-F) se realizează prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:10) la o presiune de 0,5 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 1 și 4 minute.
- 3) Oxidarea CNOs-F se realizează prin tratament în plasmă de apă, în tub de cuarț, la o presiune de 4 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 4 minute, timpul de expunere variind între 2 și 5 minute.
- 4) Dispersia de ox-CNOs-F se prepară prin dizolvarea a 5 mg de ox-CNOs-F în 10 mL apă deionizată, sub agitare magnetică, timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 5) Dispersiei obținute la punctul 4 i se adaugă 1 mg carboximetilceluloză sodică, sub agitare magnetică, timp de 60 minute, la temperatura de $80^{\circ}C$
- 6) Dispersiei obținute la punctul 5 i se adaugă 1 mg clorură de potasiu, sub agitare magnetică, timp de 30 minute, la temperatura camerei.



- 7) Dispersia obținută se depune prin metoda "spin coating" pe substratul de cuarț.
- 8) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 90⁰C, timp de trei ore, la presiune atmosferică

Exemplul 2

- 1) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650⁰C, în atmosferă de heliu.
- 2) Sinteza materialelor nanocarbonice oxidate de tip ceapă (ox-CNOs) se realizează prin tratament în plasmă de apă, în tub de cuarț, la o presiune de 4 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 4 minute, timpul de expunere variind între 2 și 5 minute.
- 3) Fluorurarea ox- CNOs- se realizează prin tratament 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 1 și 4 minute.
- 4) Dispersia de ox-CNOs-F se prepară prin dizolvarea a 6 mg de ox-CNOs-F în 10 mL apă deionizată, sub agitare magnetică timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 5) Dispersiei obținute la punctul 4 i se adaugă 1 mg carboximetilceluloză sodică, sub agitare magnetică , timp de 60 minute, la temperatura de 80⁰C
- 6) Dispersiei obținute la punctul 5 i se adaugă 1 mg bromură de potasiu, sub agitare magnetică, timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 7) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" pe substratul de cuarț.
- 8) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 90⁰C, timp de trei ore, în vid.

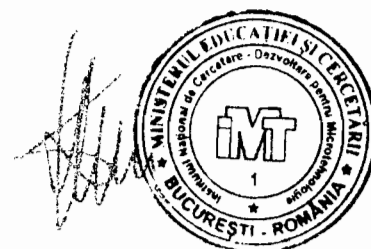


NANOHIBRID TERNAR PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

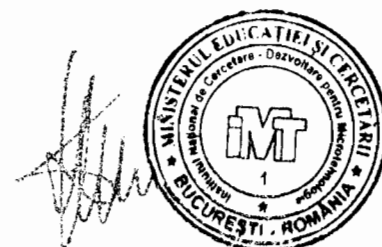
Inventatori: Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Valentin Ion, Nicu Doinel Scărișoreanu

Bibliografie:

1. Sikarwar, S., & Yadav, B. C. (2015). Opto-electronic humidity sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 233, 54-70.
2. Christian. S. (2002). New generation of humidity sensors. *Sensor Review*.
3. Cobianu, C., Stratulat, A., Serban, B., Buiu, O., Bostan, C. G., Brezeanu, M., ... & Davis, R. (2020). *U.S. Patent No. 10,585,058*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
4. Dumitru, V. G., Avramescu, V., Buiu, O., Brezeanu, M., & Serban, B. (2019). *U.S. Patent No. 10,324,053*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
5. Tetelin, A., Pellet, C., Laville, C., & N'Kaoua, G. (2003). Fast response humidity sensors for a medical microsystem. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 91(1-3), 211-218.
6. Chen, Z., & Lu, C. (2005). Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor letters*, 3(4), 274-295.
7. Serban, B. C., Buiu, O., Ionescu, O., & Buiu, A. (2019). *U.S. Patent Application No. 16/176,628*.
8. Yamazoe, N., & Shimizu, Y. (1986). Humidity sensors: principles and applications. *Sensors and Actuators*, 10(3-4), 379-398.
9. Buvailo, A., Xing, Y., Hines, J., & Borguet, E. (2011). Thin polymer film based rapid surface acoustic wave humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(1), 444-449.
10. 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*, 223, 730-737.
11. Su, Y., Li, C., Li, M., Li, H., Xu, S., Qian, L., & Yang, B. (2020). Surface acoustic wave humidity sensor based on three-dimensional architecture graphene/PVA/SiO₂ and its application for respiration monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 308, 127693.
12. Lin, Q., Li, Y., & Yang, M. (2012). Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 967-972.



13. Hadi, A., & Hashim, A. (2017). Development of a new humidity sensor based on (carboxymethyl cellulose–starch) blend with copper oxide nanoparticles. *Ukrainian Journal of Physics*, (62, № 12), 1044-1049.
14. Kotresh, S., Ravikiran, Y. T., Prakash, H. R., Ramana, C. V., Vijayakumari, S. C., & Thomas, S. (2016). Humidity sensing performance of spin coated polyaniline–carboxymethyl cellulose composite at room temperature. *Cellulose*, 23(5), 3177-3186.
15. Li, J., Zhang, J., Sun, H., Yang, Y., Ye, Y., Cui, J., ... & Xie, Y. (2020). An optical fiber sensor based on carboxymethyl cellulose/carbon nanotubes composite film for simultaneous measurement of relative humidity and temperature. *Optics Communications*, 125740.
16. Marzouk, W., Sakly, N., Roudesli, S., Ben Ouada, H., & Majdoub, H. (2016). Ag-nanocomposite based on carboxymethylcellulose for humidity detection: Green synthesis and sensing performances. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(28).
17. Su, P. G., Sun, Y. L., & Lin, C. C. (2006). A low humidity sensor made of quartz crystal microbalance coated with multi-walled carbon nanotubes/Nafion composite material films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115(1), 338-343.
18. Su, P. G., & Tsai, J. F. (2009). Low-humidity sensing properties of carbon nanotubes measured by a quartz crystal microbalance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(2), 506-511.
19. Le, X., Wang, X., Pang, J., Liu, Y., Fang, B., Xu, Z., ... & Xie, J. (2018). A high performance humidity sensor based on surface acoustic wave and graphene oxide on AlN/Si layered structure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 2454-2461.
20. Xuan, W., He, M., Meng, N., He, X., Wang, W., Chen, J., ... & Luo, J. K. (2014). Fast response and high sensitivity ZnO/glass surface acoustic wave humidity sensors using graphene oxide sensing layer. *Scientific reports*, 4(1), 1-9.
21. Balashov, S. M., Balachova, O. V., Braga, A. V. U., Pavani Filho, A., & Moshkalev, S. (2015). Influence of the deposition parameters of graphene oxide nanofilms on the kinetic characteristics of the SAW humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 217, 88-91.
22. Guo, Y. J., Zhang, J., Zhao, C., Hu, P. A., Zu, X. T., & Fu, Y. Q. (2014). Graphene/LiNbO₃ surface acoustic wave device based relative humidity sensor. *Optik*, 125(19), 5800-5802.



23. Xuan, W., Cole, M., Gardner, J. W., Thomas, S., Villa-López, F. H., Wang, X., ... & Luo, J. (2017). A film bulk acoustic resonator oscillator based humidity sensor with graphene oxide as the sensitive layer. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 27(5), 055017.
24. Yu, X., Chen, X., Li, H., & Ding, X. (2018). A high-stability QCM Humidity sensor coated with nanodiamond/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 17(3), 506-512.
25. Ugarte, D. (1992). Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359 (6397), 707 – 709
26. Bartelmess J, Giordani S. Carbon nano-onions (multilayer fullerenes): Chemistry and applications. *Beilstein J Nanotechnol*. 2014; 5:1980–8.
27. 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
28. Song, X., Qi, Q., Zhang, T., & Wang, C. (2009). A humidity sensor based on KCl-doped SnO₂ nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 368-373.
29. Qi, Q., Zhang, T., Wang, S., & Zheng, X. (2009). Humidity sensing properties of KCl-doped ZnO nanofibers with super-rapid response and recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(2), 649-655.
30. Geng, W., Yuan, Q., Jiang, X., Tu, J., Duan, L., Gu, J., & Zhang, Q. (2012). Humidity sensing mechanism of mesoporous MgO/KCl-SiO₂ composites analyzed by complex impedance spectra and bode diagrams. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, 513-520.
31. Geng, W., Yuan, Q., Jiang, X., Tu, J., Duan, L., Gu, J., & Zhang, Q. (2012). Humidity sensing mechanism of mesoporous MgO/KCl-SiO₂ composites analyzed by complex impedance spectra and bode diagrams. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, 513-520.
32. Qi, Q., Feng, Y., Zhang, T., Zheng, X., & Lu, G. (2009). Influence of crystallographic structure on the humidity sensing properties of KCl-doped TiO₂ nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139(2), 611-617.
33. Qi, Q., Zhang, T., Zeng, Y., & Yang, H. (2009). Humidity sensing properties of KCl-doped Cu-Zn/CuO-ZnO nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(1), 21-26.

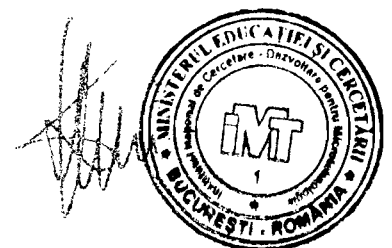
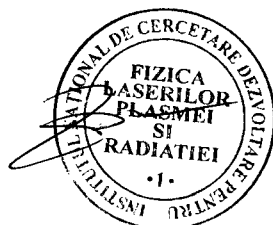


NANOHIBRID TERNAR PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

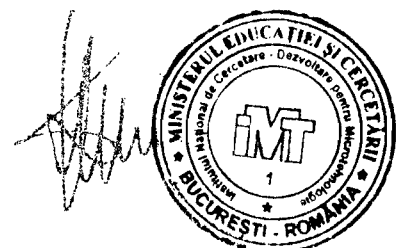
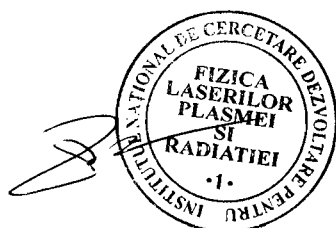
Inventatori: Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Valentin Ion, Nicu Doinel Scărișoreanu

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 interdigitali și un strat sensibil la umiditate constituit din nanohibride ternare de tipul materiale nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă/ halogenură de potasiu/ carboximetilceluloză (sare de sodiu).
2. Materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza prin secvența tehnologică : 1) tratament în plasmă de apă; 2) tratament în plasmă de F_2-N_2 .
3. Materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza prin secvența tehnologică : 1) tratament în plasmă de F_2-N_2 ; 2) tratament în plasmă de apă;
4. Materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza prin secvența tehnologică : 1) tratament în plasmă de oxigen; 2) tratament în plasmă de F_2-N_2 .
5. Materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza prin secvența tehnologică : 1) tratament în plasmă de F_2-N_2 ; 2) tratament în plasmă de oxigen;
6. Materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, sintetizate prin tratamentul materialelor nanocarbonice simple de tip ceapă, în plasmă de apă sau în plasmă de oxigen, **se caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de oxigen ce variază între 15 și 25% precum și un conținut masic de fluor ce variază între 1 și 5% .
7. Materialele nanocarbonice oxifluorurate de tip ceapă, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se găsesc în nanohibridul ternar într-un procent masic ce variază între 70-90 % .
8. Halogenurile de potasiu, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** pot fi clorură, bromură sau iodură de potasiu.



9. Halogenurile de potasiu, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că se găsesc în nanohibridul ternar într-un procent masic ce variază între 5-15 %**.
10. Carboximetilceluloza (sare de sodiu), utilizată în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că se găsește în nanohibridul ternar într-un procent masic ce variază între 5-15 %**.
11. Substratul piezoelectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că este realizat din cuarț**.
12. Stratul sensibil de tipul materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă / halogenură de potasiu / carboximetilceluloză (sare de sodiu) descris în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că se obține prin metoda "drop casting" pe un substrat de cuarț**.
13. Stratul sensibil de tipul materiale nanocarbonice oxidate de tip ceapă / halogenură de potasiu / carboximetilceluloză (sare de sodiu) descris în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că se obține prin metoda "spin coating" pe un substrat de cuarț**.
14. Straturile sensibile descrise în condițiile revendicării 12-13 **se caracterizează prin aceea că se utilizează în senzori cu unde acustice de suprafață (SAW) pentru măsurarea și monitorizarea nivelului de umiditate relativă**.



NANOHIBRID TERNAR PENTRU SENZOR DE UMIDITATE CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ

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

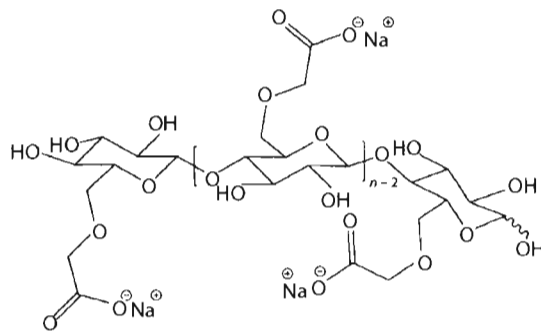


Fig.1

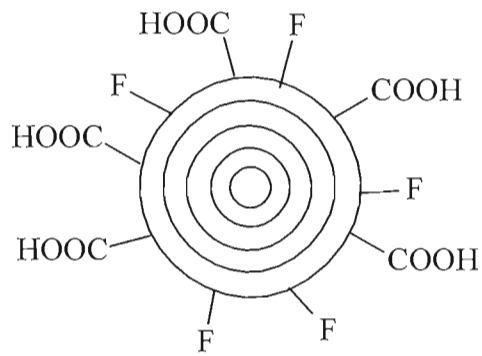


Fig.2



Fig.3

