

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00393

(22) Data de depozit: 07/07/2021

(41) Data publicării cererii:
30/01/2023 BOPI nr. 1/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, 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
BALȚĂ NR.26, BL.P10, SC.E, ET.1, AP.72,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE PE BAZĂ DE MATERIALE
NANOCARBONICE FLUORURATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv de umiditate pe bază de materiale nanocarbonice fluorurate utilizat pentru monitorizarea umidității relative a spațiilor închise din birouri și apartamente, sau pentru controlul calității aerului din industria textilă și a hârtiei, industria farmaceutică, agricultură, industria auto și electronică sau din alte domenii asemenea. Senzorul conform invenției este alcătuit din următoarele componente:

a) un substrat dielectric constituit din Kapton, Si/SiO₂, sticlă sau policarbonat cu o grosime cuprinsă între 50 μm și 5 mm,

b) electrozi metalici constituiți din același material de Ag, Al sau Cr, sau din materiale diferite, cu o configurație liniară sau interdigitată, care se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau prin evaporare și

c) un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de CNH_s - F sau CNO_s - F în care procentul masic de F variază între 2...5%, sau nanocompozite binare de tipul CNH_s - F/CNO_s - F care se găsesc în raport echimasic, depunerea straturilor senzitive pe substratul de Kapton cu electrozi liniari sau interdigitată realizându-se din soluție de alcool izopropilic prin metoda " drop casting ".

Revendicări: 14

Figuri: 4

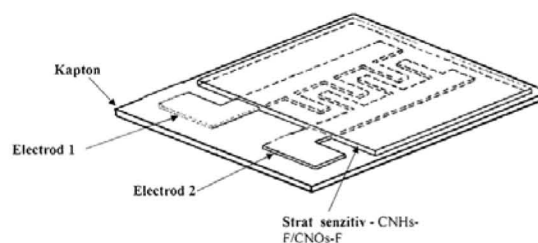


Fig. 4

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).



DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 201 00393</u> Data depozit <u>07-07-2021</u>

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces de o importanță cardinală în diverse domenii de activitate casnică și industrială precum controlul calității aerului în spații închise (birouri, apartamente, sauna, etc.), industria textilă și a hârtiei, industria farmaceutică (depozitarea, sinteza și controlul calității medicamentelor), agricultura (silozuri, controlul umidității solului), industria auto (controlul umidității uleiului), domeniul medical (centre de transfuzie, incinte de sterilizare), industria electronică, etc. [1-5].

Oxizii metalici semiconductori [6-9], sărurile anorganice, [10, 11], polimerii [12,13], materialele nanocarbonice [14, 15] reprezintă clase de compusi utilizați pe scară largă în detecția umidității.

În ultimii ani, tot mai multe materiale fluorurate (polimeri fluorurați, materiale nanocarbonice fluorurate) au fost utilizate ca straturi senzitive în monitorizarea umidității relative.

Hajian și colaboratorii publică un studiu [16] privind utilizarea fluorografiei ca strat senzitiv în detecția rezistivă a umidității, la 24°C, utilizând un substrat flexibil de poliimidă și electrozi interdigitați de Ag. Variația nivelului de umiditate relativă de la 20% la 80% (în trepte de câte zece procente) a condus la o creștere a rezistenței de 13,3 %, cu o sensibilitate de 0.22%/RH. Timpul de răspuns și timpul de revenire au fost de 82 și respectiv 125s.

Xiuxiu și colaboratorii [17] utilizează o poliimidă fluorurată în designul unui senzor pe bază de fibra optică. Doparea poliimidei prin fluorurare conferă senzorului un histerezis mic.

Brevetul de invenție **US 10, 677,747 B2** cu titlul "Humidity sensor" (Scott E.Beck, Brian G.Moffat) se referă la un senzor rezistiv de umiditate care prezintă un histerezis scăzut precum și un timp de răspuns rapid. Metoda propusă pentru diminuarea histerezisului constă în creșterea hidrofobității suprafeței stratului senzitiv prin greșirea unor atomi de fluor. Această fluorurare se realizează prin tratamentul filmului sensibil în plasma de F₂, NF₃, HF anhidru, SiF₄, ClF₃ sau XeF₂. Agenții de fluorurare selectați pot fi utilizați în stare pură sau în amestec cu alte gaze inerte precum Ar, He, N₂. Straturile senzitive utilizate sunt polimida, benzociclobutena, nylonul sau polimeri de tip organosilicat.

Brevetul de invenție **US. 5,473,933** cu titlul "Humidity sensor" (Mamoru Soga, Shinji Ozaki, Shigeo Ikuta, Kazufumi Ogawa) se referă la un senzor de umiditate de tip impedanțimetric în care elementul senzitiv conține pe suprafața sa resturi terminale de tip polifluoroalchil. Aceste unități structurale, care constituie un film monomolecular cu efect repelent față de apă, sunt legate covalent de filmul senzitiv prin intermediul unor grupări de tip siloxan (având rolul de agent de spațiere). Reactivii utilizați pentru funcționalizarea covalentă cu grupări polifluoroalchil pot fi: CF₃-(CF₂)₇-(CH₂)₂-SiCl₃, CF₃-(CH₂)-O-(CH₂)₁₅-SiCl₃, CF₃-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₁₅-SiCl₃, etc. Stratul senzitiv poate fi ZrO₂, MgO, etc.



Pe de altă parte, nanohornurile carbonice, nanomateriale cu o structură tubulară[18-20], 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[21], nanocompozite binare de tipul PEG – PPG-PEG (polietilenglicol- polipropilenglicol- polietilenglicol) – nanohornuri carbonice oxidate[22], nanohornuri carbonice – celuloză [23] sau nanocompozite ternare de tipul nanohornuri carbonice oxidate- polivinilpirolidonă- oxid de grafenă [24]. În toate cazurile menționate mai sus, creșterea nivelului de umiditate relativă a condus la o creștere proporțională a valorii rezistenței măsurate.

Explicația rezidă în faptul că nanohornurile carbonice simple, precum și cele oxidate sunt materiale semiconductoare de tip p, iar moleculele de apă, prin donare de perechi de electroni, reduc numărul purtătorilor de sarcină (goluri).

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 /polimer hidrofil. Polimerii hidrofilii selectați sunt carboximetilceluloza sodică și agaroză. Senzorul propus este constituit dintr-un substrat dielectric precum Lexan, electrozi (crom, aluminiu, cupru, etc.) și filmul sensibil la umiditate, depus prin metodele „spin coating” sau „drop casting”.

Sinteza nanohornurilor carbonice oxidate se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul în plasmă de oxigen, respectiv tratamentul în plasmă de apă. Ambele tipuri de hidrofilizări permit funcționalizarea nanohornurilor carbonice prin grefarea de grupări de tip carboxil, hidroxil, carbonil și epoxi. Gradul optim de hidrofilizare al nanohornurilor carbonice, necesar obținerii unor performanțe superioare (timp de răspuns mic, histerezis mic, etc.), poate fi modulată prin schimbarea puterii plasmă precum și a timpului de expunere.

Utilizarea nanocompozitelor binare de tip nanohornuri carbonice oxidate/ carboximetilceluloză sodică și respectiv nanohornuri carbonice oxidate/ agaroză prezintă câteva avantaje notabile:

- prezența nanohornurilor carbonice oxidate conferă un raport mare suprafață specifică / volum precum și o afinitate considerabilă pentru moleculele de apă, asigurând un grad optim de hidrofilizare;
- proprietăți mecanice superioare, stabilitate chimică și termică;
- răspunsul rapid al senzorului ca urmare a modificării rezistenței filmului compozit odată cu modificarea valorii umidității relative;
- carboximetilceluloza este un dispersant eficace pentru structuri de tip nanocarbonic;



- carboximetilceluloza și agaroză sunt polimeri hidrofilii, interacționează cu nanohornurile carbonice oxidate prin intermediul legăturilor de hidrogen, asigurând distribuția relativ omogenă a acestora în stratul senzitiv ;
- răspunsul senzorului rezistiv de umiditate la temperatura camerei;

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 senzitive 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 stratul senzitiv la umiditate, depus prin metodele spin coating, drop casting sau electrospinning (electrofilare). Sinteza nanohornurilor oxidate se realizează prin două metode diferite, utilizând tratamentul cu acid azotic și respectiv oxidarea cu apă oxigenată la 100°C.

Nu în ultimul rând, nanocepele (“carbon nano-onions”- CNOs), materiale nanocarbonice constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [25], se utilizează în designul senzorilor chimici [26-27].

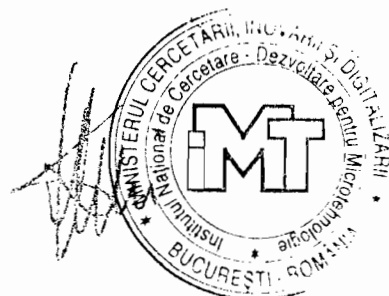
Brevetul de invenție **EP2154520B1** cu titlul “Gas sensor, gas measuring system using the gas sensor, and gas detection method” (Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi, Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa, Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa) se referă la un senzor rezistiv de gaze în care stratul senzitiv poate fi constituit dintr-un material nanocarbonic precum nanotuburi de carbon, fulerene, nanocepe, Conductivitatea stratului senzitiv variază proporțional cu concentrația gazului ce urmează a fi analizat.

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

Straturile senzitive descrise în această invenție, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi de umiditate relativă, sunt nanohornuri carbonice fluorurate (notate generic CNHs-F, **Fig.1**), materiale nanocarbonice de tip ceapă fluorurate (notate generic CNOs-F, **Fig.2**), precum și nanocompozite binare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate/ materiale nanocarbonice de tip ceapă fluorurate. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului senzitiv variază cu nivelul umidității relative.

Utilizarea ca straturi senzitive a nanohornurilor carbonice fluorurate, a materialelor nanocarbonice de tip ceapă fluorurate, precum și a nanocompozitelor binare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate/ materiale nanocarbonice de tip ceapă fluorurate prezintă câteva avantaje notabile:

- ambele materiale nanocarbonice conferă un raport mare suprafață specifică / volum, precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu moleculele de apă pe tot domeniul de RH;



- atomii de fluor, prin efectul atrăgător de electroni, cresc numărul de purtători atât în nanohornuri carbonice, cât și în materialele nanocarbonice de tip ceapă. Cum în ambele structuri nanocarbonice conducția se realizează prin goluri (purtători de tip p), sensibilitatea materialului pentru moleculele de apă crește;

- prezența atomilor de fluor micșorează histerezisul prin efectul lor hidrofob;
- dectecție la temperatura camerei;
- datorită electronegativității mărite, atomii de fluor cresc polaritatea suprafeței materialului nanocarbonic, creând dipoli temporari care facilitează interacția cu moleculele de apă.
- stabilitate chimică și termică;
- proprietăți mecanice superioare.

Funcționalizarea materialelor nanocarbonice în plasmă are avantajul (prin varierea tipului de plasmă, a 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.

Substratul senzorului este realizat din Kapton și are o dimensiune de 5 mm, electrozii fiind constituiți din argint. Lățimea electrozilor este de aproximativ 200 microni, cu o separare de 6 mm între ele. Ei pot fi liniari (Fig.3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig.4). Capacitatea de monitorizare a umidității relative este investigată prin aplicarea unui curent constant între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale nivelului de umiditate relativă la care este expus stratul sensibil de tipul CNHs-F, CNOs-F și nanocompozite binare de tipul CNHs-F/CNOs-F.

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor sensibile la umiditate relativă, precum și pentru obținerea senzorilor rezistivi de umiditate relativă.

Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului sensibil 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 fluorurate de tip ceapă se realizează prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec echimolecular) 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.
- 3) Dispersia de materiale nanocarbonice fluorurate de tip ceapă se prepară prin dizolvarea a 1 mg de CNOs-F în 3 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.



- 4) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de Kapton cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 5) Stratul sensibil obținut se supune unui tratament termic la 90°C, timp de două ore, în vid.

Exemplul 2

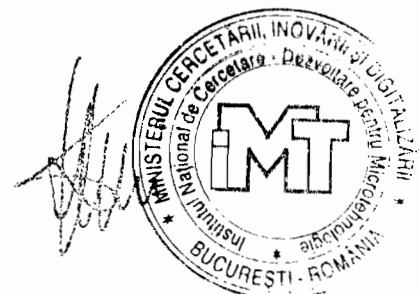
Etapele necesare obținerii stratului sensibil sunt următoarele:

- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F₂ și N₂ (amestec echimolecular) 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 1 mg de CNHs-F în 3 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 3) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de Kapton cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 4) Stratul sensibil obținut se supune unui tratament termic la 90°C, timp de două ore, în vid.

Exemplul 3

Etapele necesare obținerii stratului sensibil sunt următoarele:

- 1) Sinteza CNHs-F, precum și a CNOs-F se realizează prin tratament în plasmă de F₂ și N₂ (amestec echimolecular) 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 CNHs-F/ CNOs-F se prepară prin dizolvarea a 1 mg de CNHs-F și 1 mg CNOs-F în 5 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de șase ore, la temperatura camerei.
- 3) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de Kapton cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 4) Stratul sensibil obținut se supune unui tratament termic la 90°C, timp de două ore, în vid.

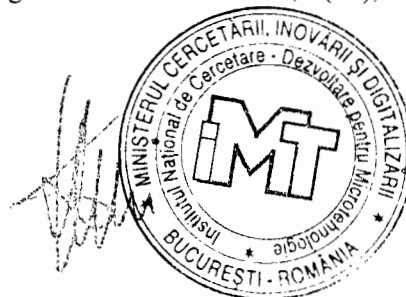


REFERINTE

1. Lee, C. Y., & Lee, G. B. (2005). Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-2), 1-15.
2. Sikarwar, S., & Yadav, B. C. (2015). Opto-electronic humidity sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 233, 54-70.
3. Farahani, H., Wagiran, R., & Hamidon, M. N. (2014). Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors*, 14(5), 7881-7939.
4. Serban, B. C., Cobianu, C. P., Brezeanu, M., Buiu, O., Bostan, C. G., & Stratulat, A. (2019). *U.S. Patent No. 10,429,633*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
5. Serban, B., Avramescu, V., Brezeanu, M., Gavrilă, R., Dinescu, A., Buiu, O., ... & Moffat, B. (2015, October). Talc-impregnated polyimide for humidity sensors with improved hysteresis. In *2015 International Semiconductor Conference (CAS)* (pp. 109-112). IEEE.
6. Zhang, Y., Yu, K., Jiang, D., Zhu, Z., Geng, H., & Luo, L. (2005). Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor. *Applied Surface Science*, 242(1-2), 212-217.
7. Kuang, Q., Lao, C., Wang, Z. L., Xie, Z., & Zheng, L. (2007). High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire. *Journal of the American Chemical Society*, 129(19), 6070-6071.
8. Qi, Q., Zhang, T., Yu, Q., Wang, R., Zeng, Y., Liu, L., & Yang, H. (2008). Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133(2), 638-643.
9. Wang, S. B., Hsiao, C. H., Chang, S. J., Lam, K. T., Wen, K. H., Young, S. J., ... & Huang, B. R. (2011). CuO nanowire-based humidity sensor. *IEEE Sensors Journal*, 12(6), 1884-1888.
10. 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.
11. 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.
12. De Queiroz, A. A., Soares, D. A., Trzesniak, P., & Abraham, G. A. (2001). Resistive-type humidity sensors based on PVP-Co and PVP-I₂ complexes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(4), 459-469.
13. 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.
14. Li, X., Chen, X., Chen, X., Ding, X., & Zhao, X. (2018). High-sensitive humidity sensor based on graphene oxide with evenly dispersed multiwalled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 207, 135-140.

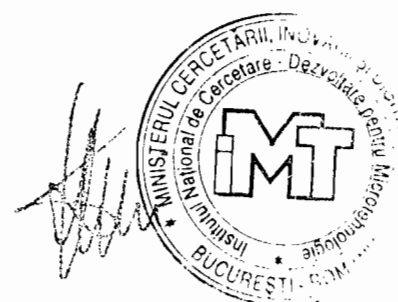


15. Yu, H. W., Kim, H. K., Kim, T., Bae, K. M., Seo, S. M., Kim, J. M., ... & Kim, Y. H. (2014). Self-powered humidity sensor based on graphene oxide composite film intercalated by poly (sodium 4-styrenesulfonate). *ACS applied materials & interfaces*, 6(11), 8320-8326.
16. Hajian, S., Zhang, X., Khakbaz, P., Tabatabaei, S. M., Maddipatla, D., Narakathu, B. B., ... & Atashbar, M. Z. (2020). Development of a Fluorinated Graphene-Based Resistive Humidity Sensor. *IEEE Sensors Journal*.
17. Xu, X., Luo, M., Liu, J., & Luan, N. (2020). Fluorinated Polyimide-Film Based Temperature and Humidity Sensor Utilizing Fiber Bragg Grating. *Sensors*, 20(19), 5469.
18. Zhang, J., Lei, J., Xu, C., Ding, L., & Ju, H. (2010). Carbon nanohorn sensitized electrochemical immunosensor for rapid detection of microcystin-LR. *Analytical chemistry*, 82(3), 1117-1122.
19. 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.
20. Marinescu R., Şerban, B. C., Dumbravescu N., Avramescu V., Cobianu C. & Buiu O., (2019). CARBON-BASED MATERIALS FOR HEALTHCARE MICRO-DEVICES. *Revista de Tehnologia Neconventionale*, 23(4), 72-77.
21. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbravescu, 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.
22. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbravescu, 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.
23. Selvam, K. P., Nakagawa, T., Marui, T., Inoue, H., Nishikawa, T., & Hayashi, Y. (2020). Synthesis of solvent-free conductive and flexible cellulose-carbon nanohorn sheets and their application as a water vapor sensor. *Materials Research Express*, 7(5), 056402.
24. Şerban, 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.
25. Bartelmess, J., & Giordani, S. (2014). Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5(1), 1980-1998.
26. 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.
27. Tripathi, K. M., Bhati, A., Singh, A., Gupta, N. R., Verma, S., Sarkar, S., & Sonkar, S. K. (2016). From the traditional way of pyrolysis to tunable photoluminescent water soluble carbon nano-onions for cell imaging and selective sensing of glucose. *RSC advances*, 6(44), 37319-37329.



REVENDICARI

1. Senzor rezistiv de monitorizare a umidității relative **care se caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de CNHs-F sau CNOs-F sau nanocompozite binare de tipul CNHs-F/ CNOs-F.
2. CNHs-F și CNOs-F, utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** procentul masic de fluor variază între 2-5 %.
3. Nanocompozitul binar CNHs-F/ CNOs-F, utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** cele două structuri nanocarbonice se găsesc în raport echimasic.
4. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Kapton, Si/SiO₂, sticlă, policarbonat și poate avea o grosime între 50 micrometri și 5 milimetri.
5. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
6. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (argint, aluminiu, crom) sau din materiale diferite.
7. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
8. Depunerea stratului senzitiv constituit din CNHs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Kapton cu electrozi liniari.
9. Depunerea stratului senzitiv constituit din CNHs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Kapton cu electrozi interdigați.
10. Depunerea stratului senzitiv constituit din CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Kapton cu electrozi liniari.
11. Depunerea stratului senzitiv constituit din CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Kapton cu electrozi interdigați.



12. Depunerea stratului senzitiv constituit din nanocompozitul binar CNHs-F/ CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Kapton cu electrozi liniari.

13. Depunerea stratului senzitiv constituit din CNHs-F/ CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Kapton cu electrozi interdigitați.

14. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 8-13 pentru monitorizarea umidității **se caracterizează prin aceea că** se aplică un curent constant între doi electrozi și se măsoară tensiunea electrică care traversează stratul senzitiv la diverse valori ale umidității relative.



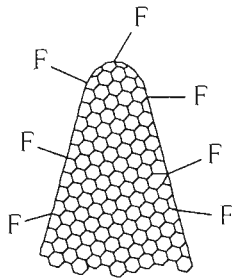


Fig.1

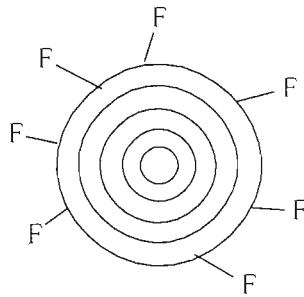


Fig.2



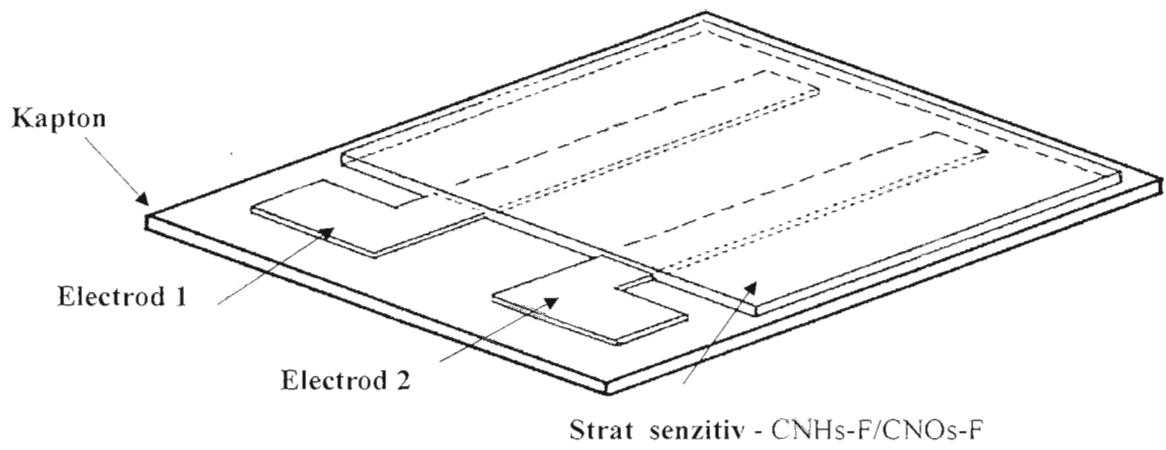


Fig.3.

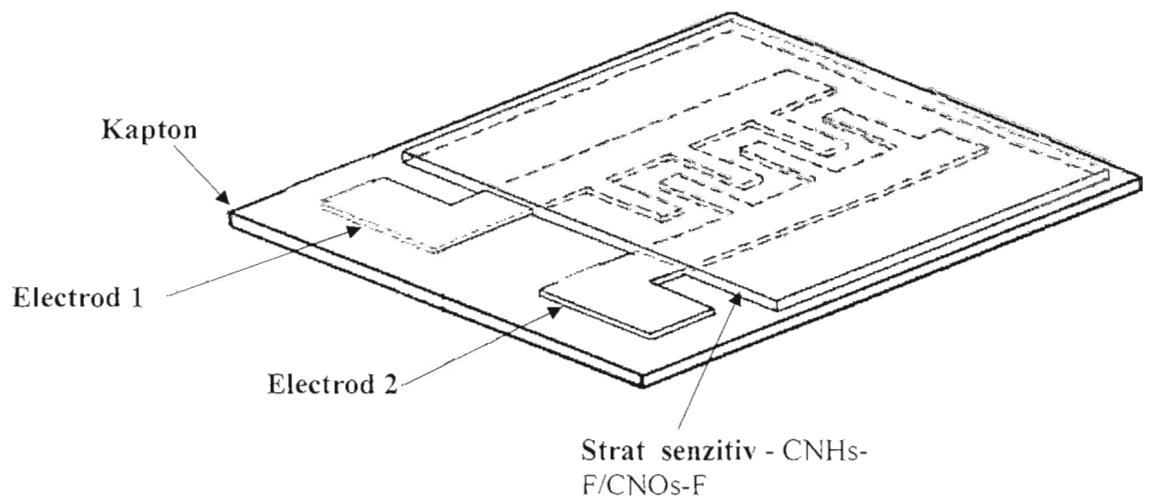


Fig.4.

