

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00394

(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
BALTĂ 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) STRATURI SENZITIVE OXIFLUORONANOCARBONICE
PENTRU DETECȚIA REZISTIVĂ A UMIDITĂȚII

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pe bază de straturi senzitive oxifluoronanocarbonice utilizat pentru monitorizarea umidității relative în spațiile închise ale multiplelor domenii de activitate cum este cea casnică dar și industrială, respectiv industria prelucrării lemnului și a hârtiei, industria farmaceutică, electronică, în agricultură și în alte domenii asemenea. Senzorul conform invenției este alcătuit din următoarele componente:

a) un substrat dielectric construit din Si/SiO₂ cu grosimea cuprinsă între 50 μm și 5 mm,

b) electrozi metalici, cu configurație liniară sau interdigitată, care pot fi constituiți din același material de Cr sau Al sau din materiale diferite și care sunt depuși pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau prin evaporare și

c) un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de ox-CNH_s-F sau ox-CNO_s-F în care procentul masic de F variază între 2...5% iar cel de oxigen între 10...15% și care se pot sintetiza din CNH_s prin secvențele:

1) tratament în plasmă de Ar-O₂ și

2) tratament în plasmă de F₂-N₂, și respectiv secvențele:

3) tratament în plasmă de F₂-N₂ și

4) tratament în plasmă de Ar-O₂, sau un strat senzitiv realizat din nanocompozite binare de tipul ox-CNH_s-F/ox-CNO_s-F în care cele două structuri nanocarbonice oxifluorurate se găsesc în raport echi-masic, depunerea stratului senzitiv pe substratul dielectric de Si/SiO₂ fiind realizată din soluție de alcool izopropilic prin metoda " drop casting ".

Revendicări: 18

Figuri: 4

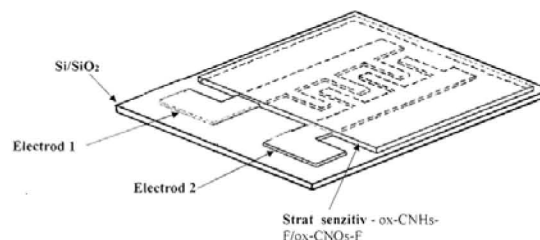


Fig. 4

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.	2021 0394
Data depozit	07-07-2021

14

Umiditatea este unul dintre parametrii fizici monitorizați cel mai frecvent și are o mare importanță în multiple domenii de activitate casnică și industrială precum controlul calității aerului în spații închise, meteorologie, industria prelucrării lemnului, transport (alimente, medicamente), industria farmaceutică, agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria chimică (uscătoare, purificarea gazelor chimice, cuptoare) industria auto (controlul umidității uleiului, linii de asamblare a motoarelor), industria electronică (plachete, cipuri), etc. [1-5].

Alături de polielectroliti [6-9], oxizi metalici semiconductori [10-13], materiale nanocarbonice [14-18], materialele fluorurate (polimeri, materiale nanocarbonice, minerale sintetice) au suscit interesul în utilizarea lor ca straturi senzitive în monitorizarea umidității relative [19].

Leng și colaboratorii publică un studiu [20, 21] privind utilizarea unui film hibrid de tipul oxid de grafenă modificat (MGO)/Nafion ca strat senzitiv în detecția umidității. Funcționalizarea materialului nanocarbonic hidrofili s-a realizat cu 1,6 diamino hexan în prezența unui agent de cuplare de tipul clorhidrat de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă. Evaluarea performanțelor senzorului de umiditate s-a realizat fie prin modularea spectrelor de impedanță pentru extragerea rezistenței de transfer a sarcinii (R_{ct}), fie prin măsurarea impedanței sub o anumită frecvență. Atât grafena funcționalizată cu 1,6 diamino hexan, cât și compozitul acesteia cu Nafion prezintă o bună sensibilitate la RH în cadrul celor două metode de testare. Adăugarea Nafionului scade rezistența de transfer a sarcinii și crește sensibilitatea senzorului bazat pe MGO. Liniaritatea senzorului este îmbunătățită prin utilizarea nanocompozitului MGO/Nafion în comparație cu MGO.

Chen și colaboratorii [22] utilizează un nanocompozit de tipul nanotuburi de carbon /Nafion în detecția gravimetrică a umidității, utilizând un senzor de tipul QCM (microbalanță cu cristal de cuarț). Limita de detecție a acestui sistem de detectare a fost de aproximativ 15,76 ppmv. Stratul senzitiv CNT / Nafion a prezentat o sensibilitate excelentă, liniaritate și timp de recuperare mic (mai puțin de 5 s), la punctul de testare de 15,76 ppmv. Nanocompozitul de tipul TiO_2 /Nafion [23], teflonul modificat chimic [24], ftalocianinele de zinc asimetriche conținând grupări de tipul fluoro și alchil [25] au fost utilizate ca straturi senzitive în detecția umidității.

Brevetul de invenție **US 4, 681, 855** cu titlul "Humidity sensing and measurement employing halogenated organic polymer membranes" (Peter H. Huang) se referă la sinteza unei membrane polimerice fluorurate de tip Teflon pe care sunt grefate grupări de tip carboxilic și sulfonic într-un raport molar care poate varia de la 1:100 până la 100:1. Membrana polimerică revendicată se poate utiliza ca strat senzitiv atât în designul unor senzori de tip conductiv, cât și ca parte componentă a unor structuri de tip optic sau gravimetric. În cazul utilizării unei detecții de tip conductiv, raportul optim grupări carboxilice/grupări sulfonice, în vederea obținerii unei conductivități adecvate și a unui histerezis mic, este 1:2.

Brevetul de invenție **EP 3 211 408 B1** cu titlul „Relative humidity sensor and method” (Bogdan-Cătălin Serban, Mihai Brezeanu, Octavian Buiu, Cornel P. Cobianu) se referă la un senzor capacitiv de umiditate utilizând ca strat senzitiv un compozit de tipul polimer hidrofili/ filer hidrofob. Polimerul hidrofili selectat este celuloza acetat butirat (cu mase



moleculare cuprinse între 12.000 g/mol și 70.000 g/mol), în timp ce filerul hidrofob utilizat este un material fluorurat organic (Viton) sau anorganic (mică sintetică fluorurată). Prezența componentului fluorurat în stratul senzitiv (5-10% în procente masice) are rolul de a modula hidrofobicitatea, îmbunătățind performanța senzorului prin micșorarea histerezisului.

Brevetul de invenție **US 5, 045, 828** cu titlul „Fluoropolymer humidity sensors” (B.M Kulwicki, R.T McGovern, T.C. Conlan) se referă la un senzor rezistiv de umiditate utilizând ca strat senzitiv Nafion în care protonii (H^+) sunt înlocuiți cu ioni de tipul NH_4^+ și Li^+ . Noul film sensibil la variația valorii umidității relative prezintă avantajul unei schimbări predictibile a parametrilor electrici, fără a avea o derivă semnificativă.

Pe de altă parte, nanohornurile carbonice oxidate, nanomateriale hidrofile cu suprafață specifică mare și conducție excelentă [26-28], au fost utilizate recent în monitorizarea umidității relative. Astfel, au fost raportați în literatură senzori rezistivi de umiditate care utilizează drept straturi senzitive nanohornuri carbonice oxidate[29], nanocompozite binare de tipul polivinilpirolidonă – nanohornuri carbonice oxidate[30, 31] sau nanocompozite ternare de tipul nanohornuri carbonice oxidate- polivinilpirolidonă- oxid de grafenă [32], nanohornuri carbonice oxidate- ZnO- PVP [33], nanohornuri carbonice oxidate- SnO_2 -PVP [34]. În toate cazurile menționate mai sus, creșterea nivelului de umiditate relativă a condus la o creștere proporțională a valorii rezistenței măsurate.

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, depus prin metodele „spin coating” sau „drop casting”.

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 filmul sensibil la umiditate, depus prin metodele electrospinning (electrofilare), spin coating, drop casting.

Nu în ultimul rând, nanocepele (“carbon nano-onions”- CNOs), materiale nanocarbonice constituite din straturi grafitice cvasi-sferice sau de formă poliedrică [35]. se utilizează în designul senzorilor chimici [36,37].

Brevetul de invenție **EP2154520B1** cu titlul “Gas sensor, gas measuring system using the gas sensor, and gas detection method” (Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi, Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa, Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa) se referă la un senzor rezistiv de gaze in care stratul senzitiv poate fi constituit dintr-un material



nanocarbonic precum nanocepe, nanotuburi de carbon, fulerene, Conductivitatea stratului senzitiv variază proporțional cu concentrația gazului ce urmează a fi analizat.

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

Utilizarea ca straturi senzitive a ox-CNHS-F, ox-CNOs-F, precum și a nanocompozitelor binare de tipul ox-CNHS-F/ox-CNOs-F câteva avantaje semnificative:

- prezența funcțiunilor oxigenate, generate prin tratamentul în plasmă de Ar-O₂, asigură un grad de hidrofilicitate necesar interacției cu apa;
- 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), senzitivitatea materialului pentru moleculele de apă crește;
- prezența atomilor de fluor micșorează histerezisul prin efectul lor hidrofob;
- 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;
- detecție la temperatura camerei;

Funcționalizarea materialelor nanocarbonice în plasmă de F₂-N₂/ și Ar-O₂ 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 senzitivitate corespunzătoare precum și o micșorare a histerezisului.

Substratul sensorului este realizat din Si/SiO₂ și are o dimensiune de 5 mm, electrozii fiind constituiti din aur. Lățimea electrozilor este de aproximativ 200 micrometri, 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 senzitiv de tipul ox-CNHS-F, ox-CNOs-F și nanocompozite binare de tipul ox-CNHS-F/ox-CNOs-F.

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

Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv constituit din ox-CNOs-F sunt următoarele:



11

- 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 (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 1 și 3 minute.
- 3) Oxidarea CNOs-F se realizează prin tratament în plasma de Ar-O₂ (amestec volumetric 2/1), în tub de cuarț, la o presiune de 3 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 4 minute.
- 4) Dispersia de ox-CNOs-F se prepară prin dizolvarea a 2 mg de ox-CNOs-F în 5 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 6) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 90°C, timp de două ore, în vid.

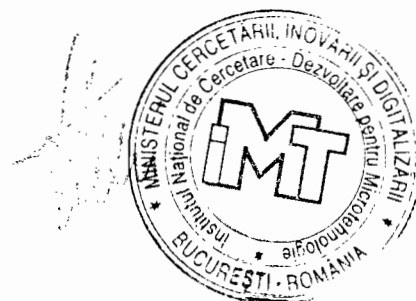
Exemplul 2

Etaplele necesare obținerii stratului senzitiv constituit din ox-CNOs-F 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 de tip ceapă (ox-CNOs) se realizează prin tratament în plasma de Ar-O₂ (amestec volumetric 2/1), în tub de cuarț, la o presiune de 3 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 4 minute.
- 3) Fluorurarea ox-CNOs 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 1 și 3 minute.
- 4) Dispersia de ox-CNOs-F se prepară prin dizolvarea a 2 mg de ox-CNOs-F în 5 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de 30 minute, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 6) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 90°C, timp de două ore, în vid.

Exemplul 3

Etaplele necesare obținerii stratului senzitiv ox-CNHS-F sunt următoarele:



10

1) Sinteza CNHs-F 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.

2) Oxidarea CNHs-F se realizează prin tratament în plasmă de Ar/O_2 (amestec volumetric 2/1), în tub de cuarț, la o presiune de 3 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 4 minute.

3) Dispersia ox-CNHS-F 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.

4) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de Si/SiO_2 cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).

5) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la $90^\circ C$, timp de două ore, în vid.

Exemplul 4

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv ox-CNHS-F sunt următoarele:

1) Sinteza ox-CNHS se realizează prin tratament în plasmă de $Ar-O_2$ (amestec volumetric 2/1), în tub de cuarț, la o presiune de 3 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 4 minute.

2) Fluorurarea ox-CNHS se realizează prin tratament în plasma 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 ox-CNHS-F 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.

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).

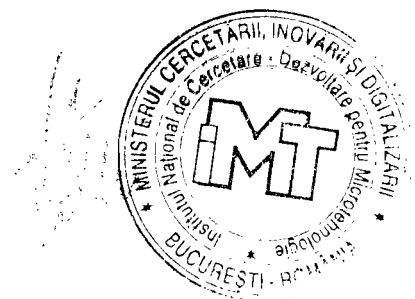
5) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la $90^\circ C$, timp de două ore, în vid.

Exemplul 5



Etapele necesare obținerii stratului senzitiv ox-CNH-F/ ox-CNOs-F sunt următoarele:

- 1) 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 de tip ceapă (ox-CNOs) se realizează prin tratament în plasma de Ar-O₂ (amestec volumetric 2/1), în tub de cuarț, la o presiune de 3 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 4 minute.
- 3) Fluorurarea ox- CNOs se realizează prin tratamentul CNOs 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 1 și 3 minute.
- 4) Sinteza CNHs-F se realizează prin tratamentul nanohornurilor carbonice simple în plasma 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.
- 5) Oxidarea CNHs-F se realizează prin tratament în plasma de Ar-O₂ (amestec volumetric 2/1), în tub de cuarț, la o presiune de 3 torr, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 4 minute.
- 6) Dispersia de ox-CNOs-F/ ox -CNHs-F se prepară prin dizolvarea a 2 mg de ox-CNOs-F și 2 mg ox-CNHs-F în 10 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de șase ore, la temperatura camerei.
- 7) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting "utilizând un substrat de Si/SiO₂ cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 8) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 90°C , timp de două ore ,în vid.



REFERINTE

1. Serban, B. C., Buiu, O., Dumbravescu, N., Cobianu, C., Avramescu, V., Brezeanu, M., ... & Nicolescu, C. M. (2020). Optimization of Sensing Layers Selection Process for Relative Humidity Sensors. *Science and technology* 23(1), 93-104.
2. Cobianu, C., Serban, B., & Mihaila, M. N. (2013). *U.S. Patent No. 8,479,560*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
3. Alwis, L., Sun, T., & Grattan, K. T. V. (2013). Optical fibre-based sensor technology for humidity and moisture measurement: Review of recent progress. *Measurement*, 46(10), 4052-4074.
4. Blank, T. A., Eksperiandova, L. P., & Belikov, K. N. (2016). Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, 416-442.
5. 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..
6. Lee, C. W., Kim, Y., Joo, S. W., & Gong, M. S. (2003). Resistive humidity sensor using polyelectrolytes based on new-type mutually cross-linkable copolymers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 88(1), 21-29.
7. Lee, C.-W.; Gong, M.-S. Resistive Humidity Sensor Using Phosphonium Salt-Containing Polyelectrolytes Based on the Mutually Cross-Linkable Copolymers. *Macromol. Res.* **2003**, 11, 322–327.
8. Son, S. Polymeric Humidity Sensor Using Phosphonium Salt-Containing Polymers. *Sens. Actuators B Chem.* **2002**, 86, 168–173.
9. Lee, C. W., Park, H. S., Kim, J. G., Choi, B. K., Joo, S. W., & Gong, M. S. (2005). Polymeric humidity sensor using organic/inorganic hybrid polyelectrolytes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109(2), 315-322.
10. 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.
11. Gao, N., Li, H. Y., Zhang, W., Zhang, Y., Zeng, Y., Zhixiang, H., ... & Liu, H. (2019). QCM-based humidity sensor and sensing properties employing colloidal SnO₂ nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 293, 129-135.
12. Erol, A., Okur, S., Comba, B., Mermer, Ö., & Arıkan, M. C. (2010). Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(1), 174-180.
13. Hsueh, H. T., Hsueh, T. J., Chang, S. J., Hung, F. Y., Tsai, T. Y., Weng, W. Y., ... & Dai, B. T. (2011). CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 906-911.
14. 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.



e

15. 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.
16. 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.
17. Yao, Y., Chen, X., Guo, H., Wu, Z., & Li, X. (2012). Humidity sensing behaviors of graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 1053-1058.
18. Han, J. W., Kim, B., Li, J., & Meyyappan, M. (2012). Carbon nanotube based humidity sensor on cellulose paper. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(41), 22094-22097.
19. Adamska, M., & Narkiewicz, U. (2017). Fluorination of carbon nanotubes– a review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 200, 179-189.
20. Leng, X., Luo, D., Xu, Z., & Wang, F. (2018). Modified graphene oxide/Nafion composite humidity sensor and its linear response to the relative humidity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, 372-381
21. Leng, X., & Wang, F. Modified graphene oxide/Nafion composite humidity sensor and its linear response to the relative humidity. In *2017 IEEE SENSORS* (pp. 1-3). IEEE.
22. Chen, H. W., Wu, R. J., Chan, K. H., Sun, Y. L., & Su, P. G. (2005). The application of CNT/Nafion composite material to low humidity sensing measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(1), 80-84.
23. Wu, R. J., Sun, Y. L., Lin, C. C., Chen, H. W., & Chavali, M. (2006). Composite of TiO₂ nanowires and Nafion as humidity sensor material. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115(1), 198-204.
24. Dake, S. B., Bhoraskar, S. V., Patil, P. A., & Narasimhan, N. S. (1986). Chemically modified Teflon as an effective humidity sensor. *Polymer*, 27(6), 910-912.
25. Ahmetali, E., Karaoğlu, H. P., Urfa, Y., Altındal, A., & Koçak, M. B. (2020). A series of asymmetric zinc (II) phthalocyanines containing fluoro and alkynyl groups: Synthesis and examination of humidity sensing performance by using QCM based sensor. *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123477.
26. 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.
27. 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.



28. Marinescu R., Șerban, B. C., Dumbravescu N., Avramescu V., Cobianu C. & Buiu O., (2019). CARBON-BASED MATERIALS FOR HEALTHCARE MICRO-DEVICES. *Revista de Tehnologii Neconventionale*, 23(4), 72-77.
29. 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.
30. 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.
31. Bogdan-Catalin Serban, Cornel Cobianu, Nicolae Dumbravescu, Octavian Buiu, Viorel Avramescu, Marius Bumbac, Cristina-Mihaela Nicolescu, Cosmin Cobianu Mihai Brezeanu, *Electrical Percolation Threshold In Oxidized Single Wall Carbon Nanohorn Polyvinylpyrrolidone Nanocomposite: A Possible Application For High Sensitivity Resistive Humidity Sensor*, Proceedings CAS, 2020, pp 239-242, Sinaia Romania, IEEE event
32. 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.
33. Bogdan-Catalin Șerban, Cornel Cobianu, Octavian Buiu, Nicolae Dumbrăvescu, Viorel Avramescu, Mihai Brezeanu, Maria-Roxana Marinescu, *Ternary hydrophilic carbon nanohorn / ZnO/ PVP nanohybrid structure for room temperature resistive humidity sensing*, , 3rd International conference on emerging technologies in materials engineering, pp 8429-30 october 2020 , Bucharest, Romania,.
34. Bogdan-Catalin Șerban, Cornel Cobianu, Octavian Buiu, Nicolae Dumbrăvescu, Viorel Avramescu Mihai Brezeanu Maria-Roxana Marinescu *Ternary oxidized carbon nanohorn - based nanohybrid as sensing layer for resistive humidity sensor*, 3rd International conference on emerging technologies in materials engineering, pp.83, 29-30 october 2020, Bucharest, Romania
35. Bartelmess, J., & Giordani, S. (2014). Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5(1), 1980-1998.
36. 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.
37. Kumud Malika Tripathi, et. al., From the traditional way of pyrolysis to tunable photoluminescent water soluble carbon nano-onions for cell imaging and selective sensing of glucose. *RSC Advances*, 2016 ,6, 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 ox-CNHS-F sau ox- CNOs-F sau nanocompozite binare de tipul ox-CNHS-F/ ox-CNOs-F.
2. ox- CNHS-F și ox- CNOs-F utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** procentul masic de fluor variază între 2-5 %, precum și că procentul masic de oxigen variază între 10 -15%.
3. Nanocompozitul binar ox-CNHS-F/ ox- CNOs-F utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** cele două structuri nanocarbonice oxifluorurate se găsesc în raport echimasic.
4. ox- CNHS-F utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza din CNHS prin secvența: 1)tratament în plasmă de Ar-O₂; 2)tratament în plasmă de F₂-N₂.
5. ox- CNHS-F utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza din CNHS prin secvența: 1) tratament în plasmă de F₂-N₂.2)tratament în plasmă de Ar-O₂.
6. ox- CNOs-F utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza din CNHS prin secvența: 1)tratament în plasmă de Ar-O₂; 2)tratament în plasmă de F₂-N₂.
7. ox- CNOs-F utilizate în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** se pot sintetiza din CNHS prin secvența: 1) tratament în plasmă de F₂-N₂; 2)tratament în plasmă de Ar-O₂.
8. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Si/SiO₂ și poate avea o grosime între 50 microni și 5 milimetri.
9. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
10. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aluminiu, crom) sau din materiale diferite.
11. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.



4

12. Depunerea stratului senzitiv constituit din ox-CNHS-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.

13. Depunerea stratului senzitiv constituit din ox-CNHS-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigitați.

14. Depunerea stratului senzitiv constituit din ox-CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.

15. Depunerea stratului senzitiv constituit din ox- CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigitați.

16. Depunerea stratului senzitiv constituit din nanocompozitul binar ox-CNHS-F/ ox-CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi liniari.

17. Depunerea stratului senzitiv constituit din ox-CNHS-F/ ox-CNOs-F **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de Si/SiO₂ cu electrozi interdigitați.

18. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți în condițiile revendicărilor 12-17 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.



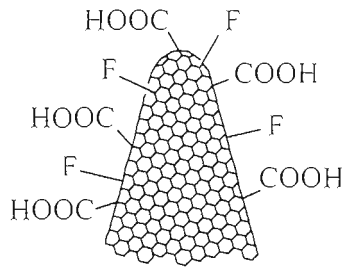


Fig.1

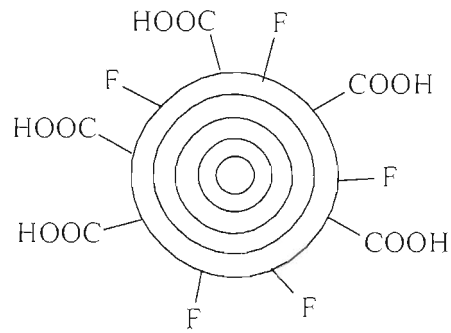


Fig.2



5

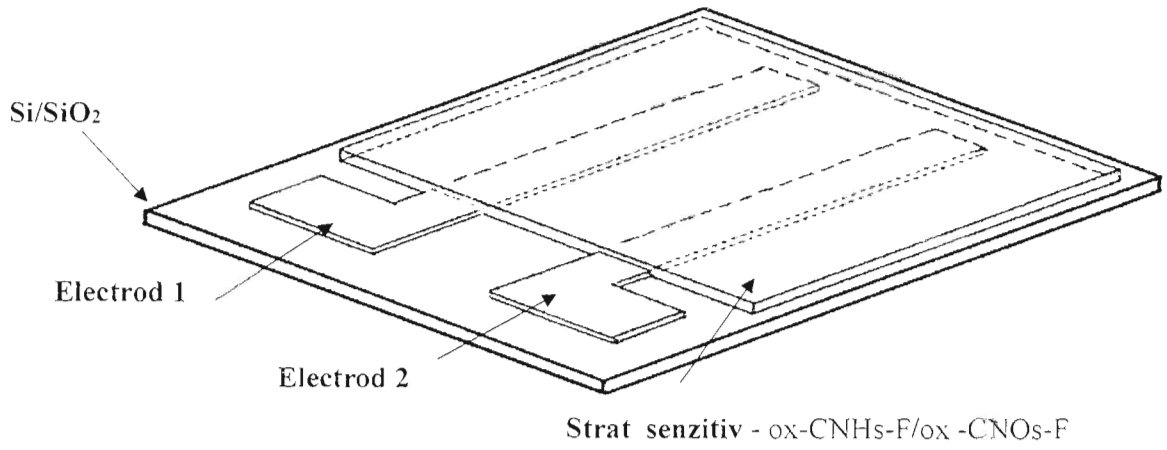


Fig.3.

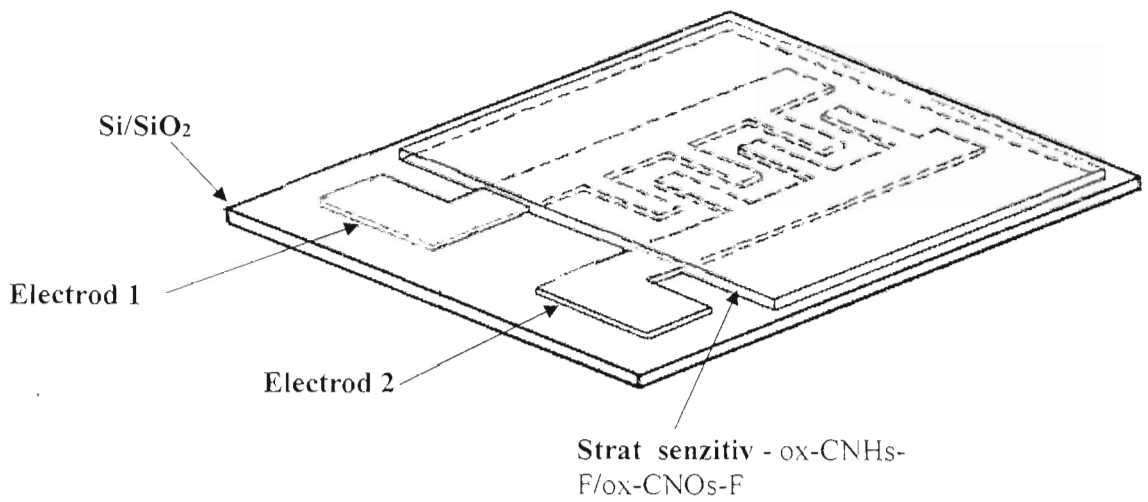


Fig.4.

