



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00416**

(22) Data de depozit: **19/07/2021**

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

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA "VALAHIA" DIN TÂRGOVIȘTE, BD. REGELE CAROL I NR.2, TÂRGOVIȘTE, DB, RO;**
• **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;**
• **NICOLESCU CRISTINA MIHAELA, STR.SOARELUI, NR.17, TÂRGOVIȘTE, DB, RO;**
• **RĂDULESCU CRISTIANA, STR. JUSTIȚIEI NR. 23, TÂRGOVIȘTE, DB, RO**

Această publicație include și modificările descrierii, revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin. (2) din HG nr. 547/2008

(54) **SENZOR REZISTIV DE OZON**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru monitorizarea concentrației de ozon. Senzorul, conform invenției, este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit perovskit halogenat și materiale nanocarbonice fluorurate cu un conținut masic variind între 10 și 40%, în care perovskitii halogenați utilizați sunt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ sau un amestec al acestora, iar materialele nanocarbonice fluorurate utilizate sunt de tip nanohornuri carbonice fluorurate $\text{CNH}_5\text{-F}$ sau de tip ceapă $\text{CNO}_5\text{-F}$.

Revendicări inițiale: 12
Revendicări amendate: 10
Figuri: 4

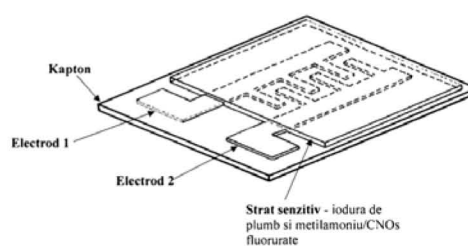


Fig. 4

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).



OFICIUL DE S.T. PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 221 416
Data depozit	19-07-2021

36

Descrierea invenției

Ozonul (O_3) este un gaz oxidant, reactiv, cu miros specific, utilizat pe scară largă în diverse sectoare de activitate casnică și industrială, precum purificarea apei potabile, tratamentul apelor uzate, sistemelor de apă și echipamentelor din spitale, piscine, acvarii. Alte utilizări importante ale ozonului vizează dezinfecția atmosferei spațiilor cu destinație socială (școli, săli de sport, spitale), precum și a incintelor dedicate industriei agroalimentare (depozite de legume-fructe). Deși ozonul prezent în stratosferă are o importanță cardinală pentru viața de pe Terra, acționând ca un filtru care reține cea mai mare parte din radiația ultravioletă nocivă, la nivelul solului se comportă ca o componentă a smogului fotochimic [1-5]. Este clasificat ca fiind unul dintre cei șase poluanți principali considerați dăunători sănătății publice și mediului. Expunerea la concentrații mici de ozon conduce la iritarea tractului respirator și a ochilor. Concentrațiile mari de ozon pot provoca reducerea funcției respiratorii, agravarea astmului, inflamarea țesutului pulmonar. De pildă, o persoană care este expusă unei concentrații de 0,1 ppm de ozon timp de 2 ore va suferi o pierdere de 20% a capacității respiratorii, în timp ce expunerea la un nivel de 1 ppm de O_3 , timp de 6 ore, va genera un atac de bronșită acută. Astfel, datorită importanței monitorizării concentrației acestui gaz atât în atmosferă, în spații închise, cât și în cadrul proceselor tehnologice în care este utilizat, piața senzorilor de ozon este în continuă expansiune [6-8].

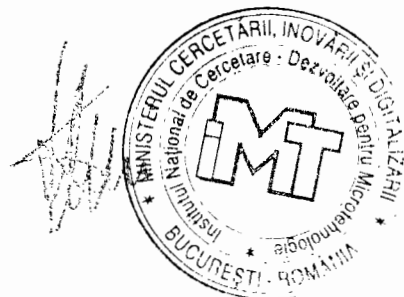
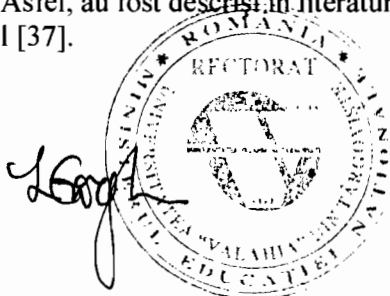
Diferite materiale precum oxizii de metale [9-14], perovskitii [15], metalele nobile [16], nanotuburile de carbon [17-23], grafena [24], fullerenele [25, 26] au fost utilizate ca straturi sensibile în designul senzorilor de ozon.

Brevetul de invenție **TWI489104B** cu titlul "Ozone detector and measuring method of ozone concentration" (Ruey Chang Hsiao, Ta Lun Sung, Teii Shinriki, Ono Shigeru, Ebihara Kenji, Teii Kungen) se referă la un senzor de ozon care are la bază reacția de disociere endotermă a ozonului pe suprafața unui conductor metalic. Valoarea rezistenței conductorului metalic devine mai mică datorită scăderii de temperatură și se corelează astfel cu concentrația de ozon care trebuie determinată. Conductorul metalic poate fi realizat din cupru, nichel, oțel inoxidabil, platină.

Brevetul de invenție **U.S 3,778, 229** cu titlul "Ozone gas detector" (H. Webster, L. Harris) se referă la un senzor rezistiv de ozon în care stratul sensibil are o grosime de 50 Å și este constituit din oxizi de indiu (In_2O , InO sau In_2O_3), oxid de staniu sau oxizi de bismut. Substratul tubular pe care este depus stratul oxidic este constituit dintr-un material refractar precum cuarțul, safirul, Y_2O_3 , Al_2O_3 , etc. Electrozii sunt realizați din metale precum aur, platina, argint, cupru. Senzorul operează în intervalul de temperatură 150- 300°C. Rezistența stratului oxidic crește odată cu creșterea concentrației de ozon la care este expus.

Brevetul de invenție **U.S 5,811, 662** cu titlul "Resistive gas sensing, especially for detection of ozone" (David Edward Williams Patrick Timothy Moseley Peter McGeehin) se referă la un senzor rezistiv de ozon în care stratul sensibil are o grosime mai mică de 50 micrometri și este constituit din WO_3 . Materialul oxidic utilizat ca film sensibil are o porozitate ce variază între 30 și 60%. Substratul este realizat din alumină și are o grosime ce variază între 0.2 și 3 mm, electrozii fiind constituiți din metale precum aur, platină, etc. Senzorul operează în intervalul de temperatură 25- 600°C.

Pe de altă parte, nanohornurile carbonice, nanomateriale cu o structură tubulară [27-29], înrudite cu nanotuburile de carbon, au fost utilizate recent ca straturi sensibile în designul senzorilor de gaze. Astfel, au fost descriși în literatură senzori rezistivi de umiditate [30-35], de ozon [36], de etanol [37].



Cererea de brevet **RO 134518A2** cu titlul "Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de nanocompozite de tipul Fe_2O_3 / 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 Fe_2O_3 /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 100°C , respectiv tratamentul cu acid azotic diluat. Ambele metode de funcționalizare asigură hidrofilizarea nanohornurilor carbonice.

Nu în ultimul rând, materialele nanocarbone de tip ceapă ("carbon nano-onions"-CNOs) au fost utilizate ca straturi sensibile în designul senzorilor de gaze.

Cererea de brevet **RO 134519A2** cu titlul "Nou strat sensibil 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 sensibile nanocompozite constituite din materiale nanocarbone 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.

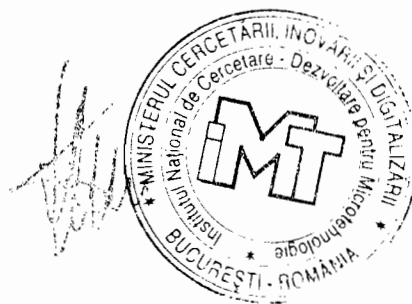
Brevetul de invenție **EP2154520B1** cu titlul "Gas sensor, gas measuring system using the gas sensor, and gas detection method" (Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, Kuniyoshi Yokoo, Yuzo Mizobuchi, Haruna Oizumi, Morihiko Saida, Hiroyuki Sagami, Kazuaki Mizokami, Takeo Furukawa, Yasuhiko Kasama, Kenji Omote, 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 sensibil poate fi constituit dintr-un material nanocarbonic precum nanotuburi de carbon, fullerene, nanocepe, Conductivitatea stratului sensibil variază proporțional cu concentrația gazului ce urmează a fi analizat.

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

Straturile sensibile descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi pentru monitorizarea concentrației de ozon, sunt nanocompozite constituite din perovskit halogenat/materiale nanocarbone fluorurate. Funcționalizarea nanohornurilor carbonice, precum și a materialelor nanocarbone de tip ceapă se realizează prin tratamentul în plasmă de $\text{F}_2\text{-N}_2$.

Perovskii halogenați utilizați sunt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ și $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, structurile nanocarbone fiind de tipul nanohornuri carbonice fluorurate - CNHs-F (**Fig.1**) și materiale nanocarbone fluorurate de tip ceapă - CNOs-F (**Fig.2**). Prin ad/absorbția moleculelor de ozon, electronii se tranferă de la structura nanocarbonică la gaz (ozonul este o moleculă cu proprietăți atrăgătoare de electroni). Atât CNHs-F cât și CNOs-F sunt semiconductori de tip p. Astfel, prin micșorarea numărului de electroni, crește concentrația de goluri, conducând la o descreștere proporțională a rezistenței. Prin ad/absorbția moleculelor de ozon, cationii Pb^{2+} neîmperecheați se pasivează, având ca rezultat o scădere, de asemenea, a rezistenței, proporțională cu concentrația de gaz la care este expus stratul sensibil.

Utilizarea nanocompozitului perovskit halogenat /materiale nanocarbone fluorurate conferă senzorului câteva avantaje semnificative:



- atât CNHs-F cât și CNOs-F conferă un raport mare suprafață specifică / volum, precum și o variație a rezistenței stratului sensibil la contactul cu moleculele de ozon;
- perovskitul halogenat prezintă o afinitate crescută pentru moleculele de ozon precum și o variație a rezistenței stratului sensibil la contactul cu acestea;
- datorită electronegativității mărite, atomii de fluor cresc polaritatea suprafeței materialului nanocarbonic, creând dipoli temporari care facilitează interacția cu moleculele de ozon;
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de ozon;
- reversibilitate;
- stabilitate chimică și termică;
- proprietăți mecanice superioare;

Funcționalizarea nanohornurilor carbonice și a materialelor nanocarbonice de tip ceapă 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.

Substratul dielectric este din sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri 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. Ei pot fi liniari (Fig. 3) sau pot avea o configurație interdigitată (Fig. 4).

Obținerea stratului sensibil

Exemplul 1

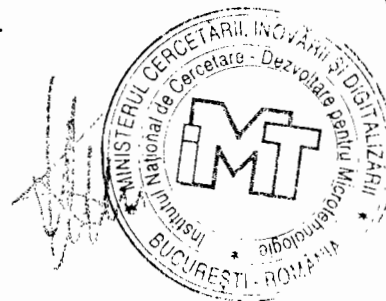
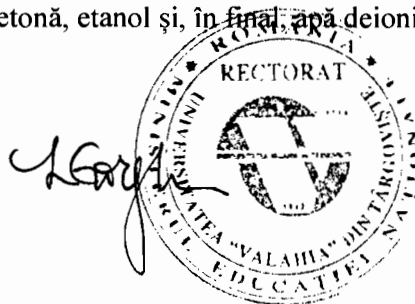
Generarea stratului sensibil parcurge următoarele etape:

- 1) Substratul din sticlă este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.
- 2) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:1) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 10 minute.
- 3) 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.
- 4) Soluția obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de sticlă cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 5) 5 μ L soluție 0,55M de PbI_2 în dimetilformamidă (DMF) se amestecă cu 15 μ L soluție 0,55M de CH_3NH_3I în dimetilformamidă și se supune agitării magnetice timp de 6 ore, la temperatura de 60 $^{\circ}C$.
- 6) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1500 rpm timp de 20 sec; 3000 rpm timp de 40 secunde) pe substratul de sticlă peste care s-au depus inițial nanohornurile carbonice fluorurate.
- 7) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 100 $^{\circ}C$, 30 minute.
- 8) Perovskitul halogenat penetrează stratul de nanohornuri carbonice fluorurate formând o structură hibridă $CH_3NH_3PbI_3$ /nanohornuri carbonice fluorurate.

Exemplul 2

Generarea stratului sensibil parcurge următoarele etape:

- 1) Substratul din sticlă este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.



- 2) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:1) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 10 minute.
- 3) Dispersia de nanohornurilor carbonice fluorurate se prepară prin dizolvarea a 10 mg de CNHs-F în 6 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 sticlă cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 5) Se prepară o soluție din 16,85 mg iodură de metilamoniu și 9,7 mg $PbCl_2$ în 10 mL dimetilformamidă, peste care se adaugă 10 μ L of HCl (concentrație 36,5%).
- 6) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1000 rpm timp de 30 sec; 2000 rpm timp de 40 sec) pe substratul de sticlă peste care s-au depus inițial nanohornurile carbonice fluorurate.
- 7) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 100°C, 30 minute.
- 8) Perovskitul halogenat penetrează stratul de nanohornuri carbonice fluorurate formând o structură hibridă $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ /nanohornuri carbonice fluorurate.

Exemplul 3

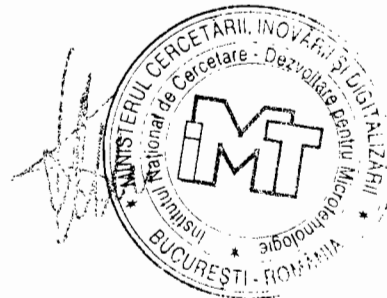
Generarea stratului sensibil parcurge următoarele etape:

- 1) Substratul din sticlă este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbone de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.
- 3) Sinteza materialelor nanocarbone fluorurate de tip ceapă se realizează prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:1) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 10 minute.
- 4) Dispersia materialelor nanocarbone 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.
- 5) Soluția obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de sticlă cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 6) 5 μ L soluție 0,55M de PbI_2 în dimetilformamidă (DMF) se amestecă cu 15 μ L soluție 0,55M de CH_3NH_3I în dimetilformamidă și se supune agitării magnetice timp de 6 ore, la temperatura de 60°C.
- 7) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1500 rpm timp de 15 sec; 3000 rpm timp de 60 sec) pe substratul de sticlă peste care s-au depus inițial nanohornurile carbonice fluorurate.
- 8) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 100°C, 30 minute.
- 9) Perovskitul halogenat penetrează stratul de nanohornuri carbonice fluorurate formând o structură hibridă $CH_3NH_3PbI_3$ / materiale nanocarbone fluorurate de tip ceapă.

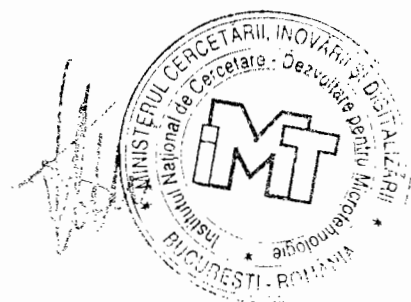
Exemplul 4

Generarea stratului sensibil parcurge următoarele etape:

- 1) Substratul din sticlă este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și, în final, apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbone de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.

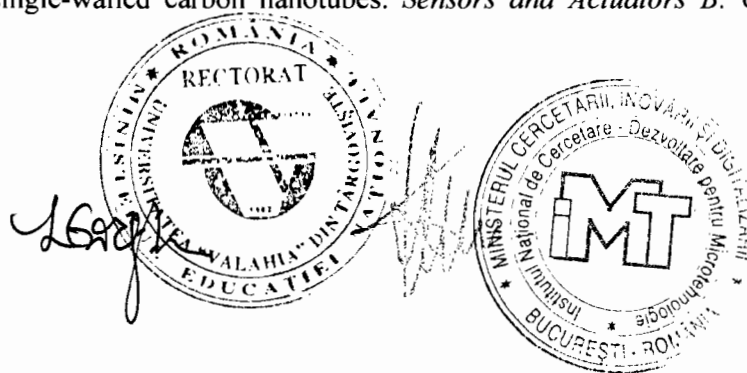


- 3) Sinteza materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:1) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 10 minute.
- 4) Dispersia materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă se prepară prin dizolvarea a 10 mg de CNOs-F în 10 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 5) Soluția obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de sticla cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 6) Se prepară o soluție din 16,85 mg iodură de metilamoniu și 9,7 mg $PbCl_2$ în 10 mL dimetilformamidă, peste care se adaugă 10 μ L of HCl (concentrație 36,5%).
- 7) Soluția obținută se depune prin metoda "spin coating" (1000 rpm timp de 15 sec; 3000 rpm timp de 40 sec) pe substratul de sticlă peste care s-au depus inițial materialele nanocarbonice fluorurate de tip ceapă.
- 8) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 100⁰C, 30 minute.
- 9) Perovskitul halogenat penetrează stratul de nanohornuri carbonice fluorurate formând o structură hibridă $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ / materiale nanocarbonice fluorurate de tip ceapă.



Bibliografie

1. Rowe, M. D., Novak, K. M., & Moskowitz, P. D. (1983). Health effects of oxidants. *Environment international*, 9(6), 515-528.
2. https://inma.ro/wpcontent/uploads/2019/02/Tehnolog_tratare_prod_horticole_utilizand_ozon.pdf
3. Wang, T., Xue, L., Brimblecombe, P., Lam, Y. F., Li, L., & Zhang, L. (2017). Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. *Science of the Total Environment*, 575, 1582-1596.
4. Bernstein, J. A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I. L., Nel, A., Peden, D., ... & Williams, P. B. (2004). Health effects of air pollution. *Journal of allergy and clinical immunology*, 114(5), 1116-1123.
5. Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Vergne, P., Sifakis, N., Sanz, M. J., ... & Kambezidis, H. (2006). Ozone pollution and ozone biomonitoring in European cities Part II. Ozone-induced plant injury and its relationship with descriptors of ozone pollution. *Atmospheric Environment*, 40(38), 7437-7448.
6. Tian, Y., Wu, Y., Liu, H., Si, Y., Wu, Y., Wang, X., ... & Wu, T. (2020). The impact of ambient ozone pollution on pneumonia: A nationwide time-series analysis. *Environment International*, 136, 105498.
7. Bell, M. L., Zanobetti, A., & Dominici, F. (2014). Who is more affected by ozone pollution? A systematic review and meta-analysis. *American journal of epidemiology*, 180(1), 15-28.
8. Wu, S., Mickley, L. J., Leibensperger, E. M., Jacob, D. J., Rind, D., & Streets, D. G. (2008). Effects of 2000–2050 global change on ozone air quality in the United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D6).
9. Bejaoui, A., Guerin, J., Zapien, J. A., & Aguir, K. (2014). Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone. *Sensors and actuators B: chemical*, 190, 8-15.
10. Martins, R., Fortunato, E., Nunes, P., Ferreira, I., Marques, A., Bender, M., ... & Kiriakidis, G. (2004). Zinc oxide as an ozone sensor. *Journal of Applied Physics*, 96(3), 1398-1408.
11. Guérin, J., Aguir, K., Bendahan, M., & Lambert-Mauriat, C. (2005). Thermal modelling of a WO₃ ozone sensor response. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(2), 289-293.
12. Korotcenkov, G., Brinzari, V., & Cho, B. K. (2016). In₂O₃-and SnO₂-based thin film ozone sensors: fundamentals. *Journal of Sensors*, 2016.
13. Korotcenkov, G., Cerneavschi, A., Brinzari, V., Vasiliev, A., Ivanov, M., Cornet, A., ... & Arbiol, J. (2004). In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99(2-3), 297-303.
14. Korotcenkov, G., Blinov, I., Brinzari, V., & Stetter, J. R. (2007). Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122(2), 519-526.
15. Kakavelakis, G., Gagaoudakis, E., Petridis, K., Petromichelaki, V., Binas, V., Kiriakidis, G., & Kymakis, E. (2018). Solution Processed CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskite Based Self-Powered Ozone Sensing Element Operated at Room Temperature. *ACS sensors*, 3(1), 135-142.
16. Addanki, S., Jayachandiran, J., Pandian, K., & Nedumaran, D. (2015). Development of optical sensors for the quantitative detection of ozone using gold and silver thin film nanoislands. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 17-27.
17. Park, Y., Dong, K. Y., Lee, J., Choi, J., Bae, G. N., & Ju, B. K. (2009). Development of an ozone gas sensor using single-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140(2), 407-411.



18. Sun, Q., Wu, Z., Cao, Y., Guo, J., Long, M., Duan, H., & Jia, D. (2019). Chemiresistive sensor arrays based on noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes for ozone detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 297, 126689.
19. Colindres, S. C., Aguir, K., Cervantes Sodi, F., Vargas, L. V., Salazar, J. A. M., & Febles, V. G. (2014). Ozone sensing based on palladium decorated carbon nanotubes. *Sensors*, 14(4), 6806-6818.
20. Picozzi, S., Santucci, S., Lozzi, L., Valentini, L., & Delley, B. (2004). Ozone adsorption on carbon nanotubes: the role of Stone–Wales defects. *The Journal of chemical physics*, 120(15), 7147-7152.
21. Picozzi, S., Santucci, S., Lozzi, L., Cantalini, C., Baratto, C., Sberveglieri, G., ... & Delley, B. (2004). Ozone adsorption on carbon nanotubes: Ab initio calculations and experiments. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(4), 1466-1470.
22. Simmons, J. M., Nichols, B. M., Baker, S. E., Marcus, M. S., Castellini, O. M., Lee, C. S., ... & Eriksson, M. A. (2006). Effect of ozone oxidation on single-walled carbon nanotubes. *The journal of physical chemistry B*, 110(14), 7113-7118.
23. Ziegler, D., Bekyarova, E., Marchisio, A., Tulliani, J. M., & Naishadham, K. (2018, October). Highly Selective Ozone Sensors Based on Functionalized Carbon Nanotubes. In *2018 IEEE SENSORS* (pp. 1-4).
24. Jayachandiran, J., Raja, A., Arivanandhan, M., Jayavel, R., & Nedumaran, D. (2018). A facile synthesis of hybrid nanocomposites of reduced graphene oxide/ZnO and its surface modification characteristics for ozone sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(4), 3074-3086.
25. Vessally, E., Siadati, S. A., Hosseinian, A., & Edjlali, L. (2017). Selective sensing of ozone and the chemically active gaseous species of the troposphere by using the C20 fullerene and graphene segment. *Talanta*, 162, 505-510.
26. MahdaviFar, Z., & Poulad, M. (2014). Theoretical prediction of ozone sensing using pristine and endohedral metalloboron B80 fullerenes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 205, 26-38.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. Șerban, B. C., Cobianu, C., Buiu, O., Dumbrăvescu, N., Avramescu, V., Brezeanu, M., & Marinescu, M. R. Ternary oxidized carbon nanohorn-based nanohybrid as sensing layer for resistive humidity sensor, in *Book of abstracts* (p. 83).
33. 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).
34. Bogdan-Catalin Serban, Cornel Cobianu, Niculae Dumbrăvescu, Octavian Buiu, Viorel Avramescu, Marius Bumbac, Cristina-Mihaela Nicolescu, Cosmin Cobianu Mihai Brezeanu, *Electrical Percolation Threshold In Oxidized Single Wall Carbon Nanohorn Polyvinylpyrrolidone*



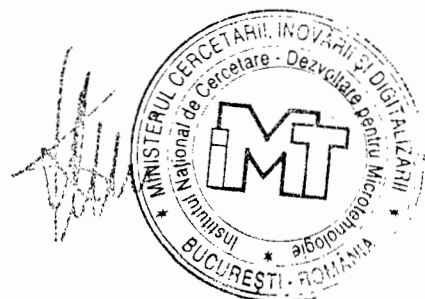
25

Nanocomposite: A Possible Application For High Sensitivity Resistive Humidity Sensor, Proceedings CAS, 2020, pp 239-242, Sinaia Romania, IEEE event

35. Bogdan-Catalin Șerban, O. Buiu, C.Cobianu, V. Avramescu, N. Dumbravescu, M. Brezeanu, *Oxidized Carbon Nanohorn-Based Nanocomposites as Sensing Layers for Resistive Humidity Sensor* National Scientific Conference Academy of Romanian Scientists, Book Of Abstracts, Volume 14, pp 43-44, ISSUE1, 2020, ISSN 2601-5102, May 28th - June 7th, 2020

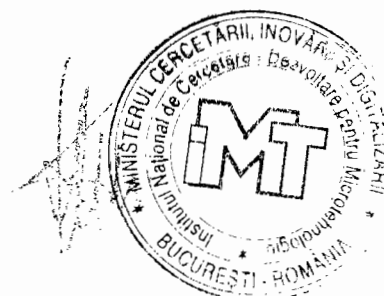
36. Sano, N., & Ohtsuki, F. (2007). Carbon nanohorn sensor to detect ozone in water. *Journal of electrostatics*, 65(4), 263-268.

37. Cornel Cobianu, Bogdan-Catalin Serban, Niculae Dumbravescu, Octavian Buiu, Viorel Avramescu, Marius Bumbac, Cristina-Mihaela Nicolescu, Cosmin Cobianu, *Room Temperature Chemiresistive Ethanol Detection by Ternary Nanocomposites of Oxidized Single Wall Carbon Nanohorn (ox-SWCNH)* Proceedings CAS, 2020, pp13-16, Sinaia, Romania IEEE event.



Revendicări

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de ozon care se **caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit perovskit halogenat /materiale nanocarbonice fluorurate.
2. Perovskitii halogenați utilizați în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** sunt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ sau un amestec al acestora.
3. Materialele nanocarbonice fluorurate utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** sunt de tipul nanohornuri carbonice fluorurate sau materiale nanocarbonice fluorurate de tip ceapă.
4. Materialele nanocarbonice fluorurate utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de fluor ce variază între 10 și 20%.
5. Filmele subțiri de nanocompozit perovskit halogenat /materiale nanocarbonice fluorurate utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de material nanocarbonice fluorurate ce variază între 10 și 40%.
6. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** poate fi construit din sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri.
7. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
8. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, platină) sau din materiale diferite.
9. Electrozii utilizați utilizați în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
10. Stratul sensibil la ozon de tipul perovskit halogenat /materiale nanocarbonice fluorurate, utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** se obține prin depunerea succesivă prin metoda "drop casting" a materialului nanocarbonic fluorurat, apoi prin metoda "spin coating" a precursorului perovskitului $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.
11. Stratul sensibil la ozon de tipul perovskit halogenat /materiale nanocarbonice fluorurate, utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** se obține prin depunerea succesivă prin metoda "drop casting" a materialului nanocarbonic fluorurat, apoi prin metoda "spin coating" a precursorului perovskitului $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pe substratul de sticlă cu electrozi interdigați.
12. Straturile sensibile descrise în condițiile revendicării 10-11 se **caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori de tip rezistiv pentru măsurarea și monitorizarea concentrației de ozon.



Desene

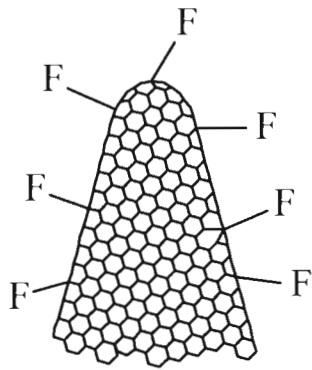


Fig. 1. Structura nanohornurilor fluorurate (CNHs-F)

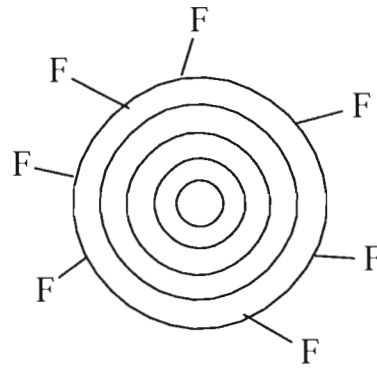


Fig. 2. Structura nano-cepelor fluorurate (CNOs-F)

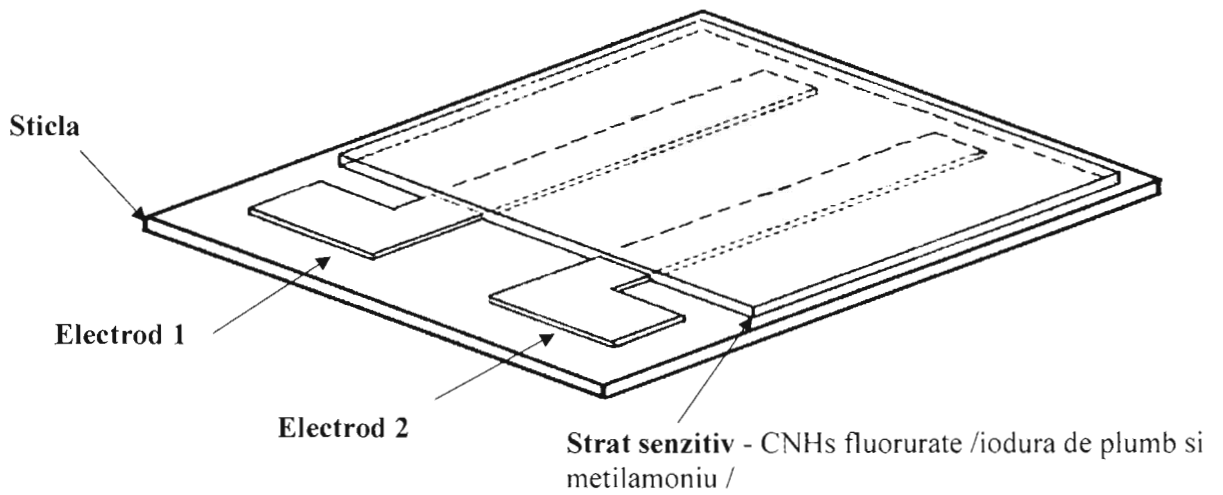


Fig. 3. Model constructiv senzor de ozon pe electrozi cu structură liniară



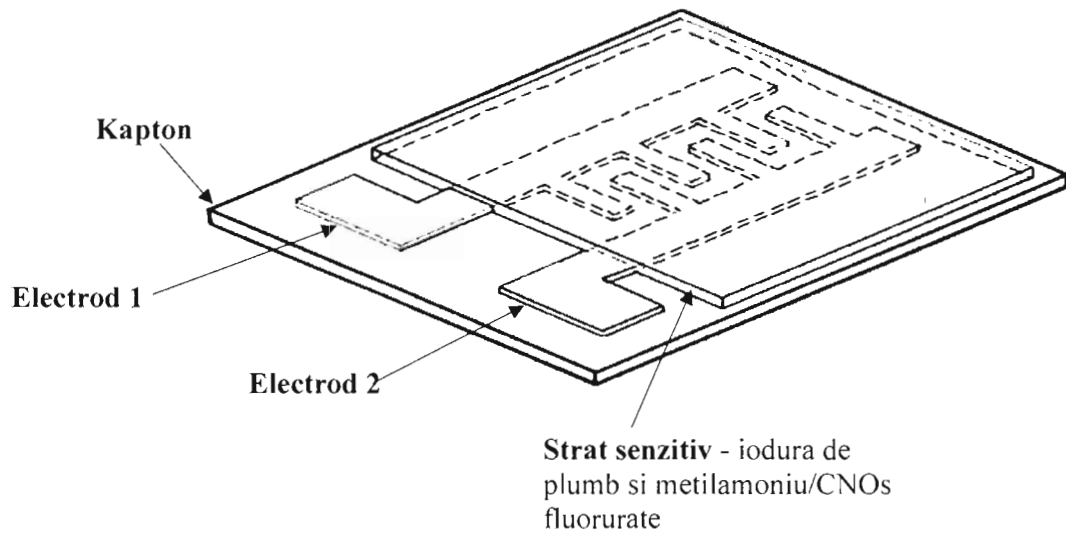


Fig. 4. Model constructiv senzor de ozon pe electrozi cu structură interdigitată



Revendicări

(reformulate)

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de ozon care **se caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozit perovskit halogenat și materiale nanocarbonice fluorurate, conținutul masic de material nanocarbonic fluorurat variind între 10 și 40%.
2. Senzor rezistiv, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** perovskitii halogenați utilizați sunt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ sau un amestec al acestora.
3. Senzor rezistiv, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialele nanocarbonice fluorurate utilizate sunt de tipul nanohornuri carbonice fluorurate sau materiale nanocarbonice fluorurate de tip ceapă.
4. Senzor rezistiv, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că** materialele nanocarbonice fluorurate utilizate au un conținut masic de fluor ce variază între 10 și 20%.
5. Senzor rezistiv, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** substratul dielectric utilizat poate fi construit din sticlă și poate avea o grosime cuprinsă între 50 microni și 5 milimetri.
6. Senzor rezistiv, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** electrozii utilizați pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
7. Senzor rezistiv, conform revendicărilor 1 și 6, **caracterizat prin aceea că** electrozii utilizați se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
8. Senzor rezistiv, conform revendicărilor 1 și 6, **caracterizat prin aceea că** electrozii utilizați pot fi constituiți din același material (aur, platină) sau din materiale diferite.
9. Senzor rezistiv, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4, **caracterizat prin aceea că** stratul sensibil la ozon de tipul perovskit halogenat și materiale nanocarbonice fluorurate utilizat se obține prin depunerea succesivă prin metoda picurării ("drop casting") a materialului nanocarbonic fluorurat, apoi prin metoda centrifugării ("spin coating") a precursorului perovskitului $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pe substratul de sticlă cu electrozi liniari.
10. Senzor rezistiv, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4, **caracterizat prin aceea că** stratul sensibil la ozon de tipul perovskit halogenat /materiale nanocarbonice fluorurate utilizat se obține prin depunerea succesivă prin metoda picurării ("drop casting") a materialului nanocarbonic fluorurat, apoi prin metoda centrifugării ("spin coating") a precursorului perovskitului $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pe substratul de sticlă cu electrozi interdigați.