



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00417

(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;  
• BUMBAC MARIUS,  
STR. GRIGORE BĂLEANU, NR.106,  
SAT BĂLENI ROMÂNI, COMUNA BĂLENI,  
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 AMONIAK

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv pentru monitorizarea concentrației de amoniac. Senzorul, conform invenției, este alcătuit dintr-un strat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozite binare și materiale nanocarbone fluorurate cu un conținut masic variind între 40 și 80%, în care nanocompozitele binare utilizate sunt de tip nanohornuri carbonice fluorurate și polipirol CNH<sub>5</sub>-F/PP<sub>γ</sub> sau de tip ceapă și polipirol CNO<sub>5</sub>-F/PP<sub>γ</sub>.

Revendicări inițiale: 15  
Revendicări amendate: 12  
Figuri: 4

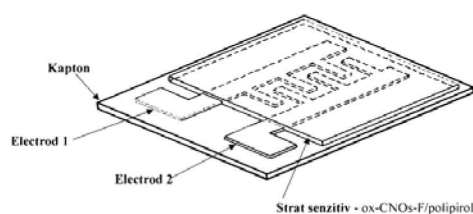


Fig. 4

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 STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2021 00417	
Data depozit	19-07-2021

33

## Descrierea invenției

Amoniacul este una dintre cele mai importante materii prime de pe piața produselor chimice, fiind utilizat pe scară largă în multiple domenii de activitate casnică și industrială. Amoniacul este un ingredient cheie în compoziția multor produse de curățare, fiind utilizat, de asemenea, în industria chimică (intermediar în sinteza îngrășămintelor, ureei, hidroxilaminei, carbonatului de amoniu), petrochimică, petrolieră, farmaceutică, etc. Producția sa globală depășește 100 de milioane de tone pe an [1,2]. În același timp, însă, este un compus foarte toxic, cu un prag de miros scăzut (20 ppm), coroziv pentru piele, ochi, gât și plămâni. Limita de expunere pe timp scurt (STEL), pentru o concentrație de 35 ppm, este de 15 minute. Iritarea puternică a nasului și a gâtului apare la 500 ppm, în timp ce expunerea la concentrații de 1000 ppm cauzează leziuni pulmonare. Concentrațiile extrem de mari, în jur de 5000-10.000 ppm, sunt fatale pentru oameni în primele 5-10 minute de la expunere [3,4]. Având în vedere aceste aspecte, monitorizarea concentrației amoniacului, atât în spații industriale, cât și pentru evaluarea condițiilor ambientale, are o importanță cardinală.

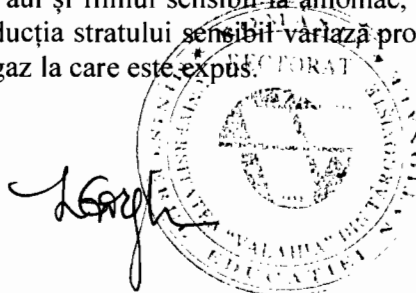
Indiferent de tipul de senzor de amoniac utilizat (optic, gravimetric, electrochimic, capacitiv, spectrofotometric sau rezistiv), materialul selectat drept strat sensibil figurează ca un element cheie în proiectarea unui senzor cu performanțe superioare [5].

Polimerii reprezintă o clasă importantă de materiale utilizate ca filme sensibile în designul senzorilor de amoniac. Polipirolul [6-14], polianilinele [15-19], politiofenul [20-22] sunt doar câteva exemple în acest sens.

Cererea de brevet de invenție EP0411793A2 cu titlul "Preparation of conductive films and their use as gas sensors" (Norman Mark Ratcliffe) se referă la un chemirezistor utilizat pentru monitorizarea concentrației de amoniac care are drept strat sensibil un film de polipirol. Substratul este constituit din sticlă, contactele realizându-se cu vopsea conductivă. Rezistența inițială a stratului a fost de 2,3 Mohm. Prin expunerea filmului sensibil la concentrații succesive de amoniac de 1%, 0,1%, 0,01%, 0,001%, 0,0001% și 0,00001% (100 ppb) se observă o creștere bruscă a rezistenței. Timpul de revenire este scurt, senzorul prezentând o sensibilitate foarte bună.

Cererea de brevet de invenție RU2038590C1 cu titlul "Sensor of ammonia concentration" (С.А. Крутоверцев Я.А. Летучий О.Ю. Антонова С.И. Сорокин В.Б. Кузнецов С.А. Радин) se referă la un senzor rezistiv de amoniac care utilizează drept strat sensibil polianilina, sintetizată din anilină prin metoda polimerizării oxidative. Polimerul este dopat cu compuși anorganici de tipul acetilacetați de cobalt, fier sau cu compuși organici aromatici de tip roșu de alizarina C, purpurină, etc. Senzorul propus este constituit dintr-un substrat dielectric precum sticla, safir, SiO<sub>2</sub>, electrozi (Ni, Cr, Al, Au, Pt, etc.) și filmul sensibil la amoniac. Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului sensibil variază proporțional cu concentrația amoniacului prezent în fluxul de gaz la care este expus filmul polimeric dopat.

Cererea de brevet de invenție US20050126909A1 cu titlul "Conducting polymer nanofiber sensors" (Bruce Weiller Shabnam Virji Richard Kaner Jiaying Huang) se referă la un senzor rezistiv de amoniac care utilizează drept strat sensibil nanofibre de polimer conductiv. Printre polimerii conductivi selectați se pot menționa polianilina, polipirolul, politiofenul, politoluidina, polianisidina, polimetilanilina, polietilanilina, poli-2-alcoxianilina și poli-2,5-dialcoxianilina. Diametrul nanofibrelor polimerice este de circa 50 nanometri. Senzorul propus este constituit dintr-un substrat dielectric precum sticla, cuarțul, electrozi de aur și filmul sensibil la amoniac, depus prin metoda „spin coating” sau „drop casting”. Conducția stratului sensibil variază proporțional cu concentrația amoniacului prezent în fluxul de gaz la care este expus.



Materialele nanocarbonice precum nanotuburile de carbon [23-26], fulerenele [27], grafena [28, 29] oxidul de grafenă [30, 31] sunt utilizate pe scară largă ca straturi sensibile în senzori pentru monitorizarea amoniacului.

Brevetul de invenție **US9541517B2** cu titlul "Low concentration ammonia nanosensor" (Vladimir Samuilov) se referă la un senzor rezistiv de amoniac care utilizează drept strat sensibil un nanocompozit de tipul polianilină – nanotuburi de carbon (CNT). Polimerul este dopat cu acid camfor sulfonic, în timp ce nanotuburile de carbon sunt funcționalizate cu octadecilamină. Senzorul propus este constituit dintr-un substrat dielectric precum sticla, electrozi de platină și filmul sensibil la amoniac, depus prin metoda „spin coating”. Rezistența filmului nanocompozit variază proporțional cu concentrația amoniacului prezent în fluxul de gaz la care este expus. Senzorul revendicat poate detecta o concentrație de amoniac de 1 ppb.

Cererea de brevet de invenție **CN106290489A** cu titlul "A kind of porous graphene gas sensor and preparation method thereof" (王艳艳彭长四 陈林森宋加加) se referă la un chemirezistor utilizat pentru monitorizarea concentrației de amoniac care are drept strat sensibil grafena poroasă. Senzorul prezintă o sensibilitate foarte bună.

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

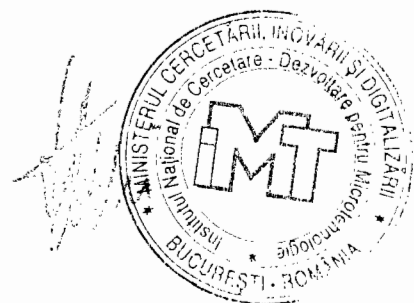
Straturile senzitive descrise în această invenție, utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi pentru monitorizarea concentrației de amoniac, sunt nanocompozite binare constituite din materiale nanocarbonice fluorurate (CNHs-F) - **Fig.1**/polipirol (PPy), materiale nanocarbonice fluorurate de tip ceapă (CNOs-F) - **Fig.2**/PPy, precum și nanocompozite ternare CNHs-F/CNOs-F/PPy. Funcționalizarea nanohornurilor carbonice, precum și a materialelor nanocarbonice de tip ceapă se realizează prin tratamentul în plasmă de F<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Polipirolul se poate utiliza ca dispersie apoasă 5% ( produs comercial) sau se poate sintetiza *in situ* printr-o reacție de polimerizare chimică utilizând pirol (monomer), FeCl<sub>3</sub>(agent oxidant) și *p*-toluensulfonatul de sodiu (agent dopant).

Prin ad/absorbția moleculelor de amoniac, electronii se tranferă la structura nanocarbonică. Atât CNHs-F cât și CNOs-F sunt semiconductori de tip p, numărul de goluri scade, prin urmare crește proporțional și rezistența materialului nanocarbonic.

Polipirolul este de asemenea un semiconductor de tip p și prin ad/absorbția moleculelor de amoniac, numărul de goluri scade, prin urmare crește proporțional și rezistența polimerului.

Utilizarea nanocompozitelor binare constituite din materiale nanocarbonice fluorurate (CNHs-F)- / polipirol (PPy), materiale nanocarbonice fluorurate de tip ceapă ( CNOs-F)/PPy, precum și a nanocompozitelor ternare CNHs-F/ CNOs-F/PPy conferă avantaje notabile în detecția rezistivă a amoniacului:

- atât CNHs-F cât și CNOs-F conferă un raport mare suprafață specifică / volum, precum și o variație semnificativă a rezistenței stratului sensibil la contactul cu moleculele de amoniac;
- polipirolul prezintă o afinitate crescută pentru moleculele de amoniac, precum și o variație a rezistenței stratului sensibil la contactul cu acestea;
- datorită efectului atrăgător de electroni, atomii de fluor cresc polaritatea suprafeței materialului nanocarbonic, creând dipoli temporari care facilitează interacția cu moleculele de amoniac
- detecție pe un domeniu larg de temperatură;
- răspunsul rapid al senzorului la variații ale valorii concentrației de amoniac;
- 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, Si/SiO<sub>2</sub>, PET, Kapton și poate avea o grosime cuprinsă între 50 microni și 5 milimetri (Fig.3, Fig.4). 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 sau pot avea o configurație interdigitată.

### **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 apă deionizată.
- 2) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de  $F_2$  și  $N_2$  (amestec volumic 1:5) 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 nanohornuri carbonice fluorurate se prepară prin dizolvarea a 10 mg de CNHs-F în 10 mL etanol, sub agitare magnetică timp de șase ore, la temperatura camerei.
- 4) Dispersiei obținute i se adaugă 0,1 mL dispersie apoasă 5% de polipirol sub agitare magnetică timp de 12 ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia 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).
- 7) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 200°C, timp de o oră.

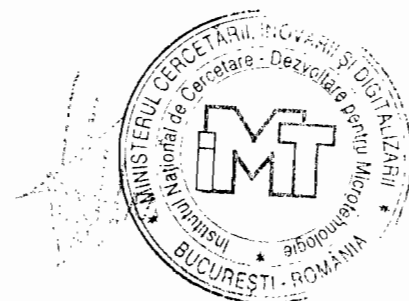
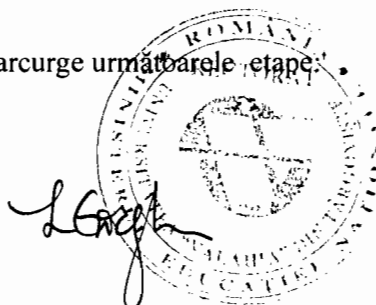
#### **Exemplul 2**

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 apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice 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 se realizează prin tratament în plasmă de  $F_2$  și  $N_2$  (amestec volumic 1:5) 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 5 mL etanol, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersiei obținute i se adauga 0,1 mL dispersie apoasă 5% de polipirol sub agitare magnetică timp de 12 ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia 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).
- 7) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 200°C, timp de o oră.

#### **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 apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice 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 se realizează prin tratament în plasmă de F<sub>2</sub> și N<sub>2</sub> (amestec volumic 1:5) 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) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F<sub>2</sub> și N<sub>2</sub> (amestec volumic 1:5) 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.
- 5) Dispersia materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă se prepară prin dizolvarea a 10 mg de CNOs-F în 5 mL etanol, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 6) Dispersiei preparată anterior i se adaugă 10 mg de CNHs-F, sub agitare magnetică timp de șase ore, la temperatura camerei.
- 7) Dispersiei obținute i se adauga 0,1 mL dispersie apoasă 5% de polipirol sub agitare magnetică timp de 12 ore, la temperatura camerei.
- 5) 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).
- 7) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 100°C, timp de o oră .

#### 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 apă deionizată.
- 2) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de F<sub>2</sub> și N<sub>2</sub> (amestec volumic 1:5) 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 0,5 g de CNHs-F în 100 mL apă deionizată, sub agitare magnetică timp de șase ore, la temperatura camerei.
- 4) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 10 milimoli de FeCl<sub>3</sub> (oxidant) și un milimol de *p*-toluensulfonat de sodiu (dopant);
- 5) Se adaugă apoi 4 milimoli de pirol (monomer proaspăt distilat) sub agitare magnetică timp de patru ore.
- 6) Nanocompozitul format se filtrează, se spală cu apă deionizată și se usucă în vacuum timp de trei ore, la 150°C.
- 7) Dispersia CNHs-F/ PPy se prepară prin dizolvarea a 10 mg nanocompozit în 10 mL etanol, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 8) 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).
- 9) Stratul obținut se supune unui tratament termic la 200°C, timp de o oră minute.

#### Exemplul 5

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 apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la 1650°C, în atmosferă de heliu.

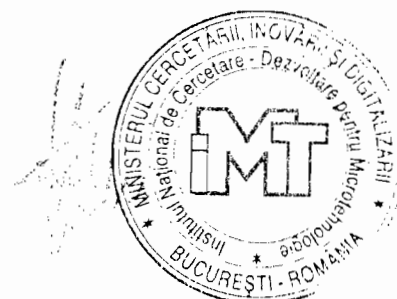


- 3) Sinteza materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă se realizează prin tratament în plasmă de  $F_2$  și  $N_2$  (amestec volumic 1:5) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 2 și 10 minute.
- 4) Dispersia materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă se prepară prin dizolvarea a 0,5 g de CNOs-F în 100 mL apă deionizată, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 10 milimoli de  $FeCl_3$  (oxidant) și un milimol de p-toluensulfonat de sodiu (dopant);
- 6) Se adaugă apoi 4 milimoli de pirol (monomer proaspăt distilat) sub agitare magnetică timp de patru ore.
- 7) Nanocompozitul format se filtrează, se spală cu apă deionizată și se usucă în vacuum timp de trei ore, la  $100^\circ C$ .
- 8) Dispersia CNOs-F / PPy se prepară prin dizolvarea a 5 mg nanocompozit în 5 mL izopropanol, sub agitare magnetică timp de patru ore, la temperatura camerei
- 9) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 10) Stratul obținut se supune unui tratament termic la  $200^\circ C$ , timp de o oră minute.

### Exemplul 6

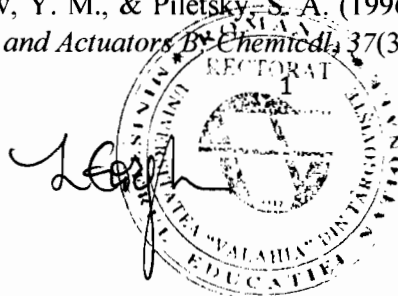
Generarea stratului sensibil parcurge următoarele etape:

- 1) Substratul din sticlă este curățat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol și apă deionizată.
- 2) Materiale nanocarbonice de tip ceapă (CNOs) se sintetizează din nanodiamant, prin tratament termic la  $1650^\circ C$ , în atmosferă de heliu.
- 3) Sinteza materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă se realizează prin tratament în plasmă de  $F_2$  și  $N_2$  (amestec volumic 1:5) 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) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează prin tratament în plasmă de  $F_2$  și  $N_2$  (amestec volumic 1:5) 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.
- 5) Dispersia materialelor nanocarbonice fluorurate de tip ceapă se prepară prin dizolvarea a 0,5 g de CNOs-F în 100 mL apă deionizată, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 6) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 0,5 g de CNHs-F, sub agitare magnetică timp de șase ore, la temperatura camerei.
- 7) Dispersiei preparate anterior i se adaugă 10 milimoli de  $FeCl_3$  (oxidant) și un milimol de p-toluensulfonat de sodiu (dopant), apoi se adaugă 100 mL apă deionizată;
- 8) Se adaugă apoi 4 milimoli de pirol (monomer proaspăt distilat) sub agitare magnetică timp de patru ore.
- 9) Nanocompozitul format se filtrează, se spală cu apă deionizată și se usucă în vacuum timp de trei ore, la  $100^\circ C$ .
- 8) Dispersia CNOs-F/ CNHs-F/ PPy se prepară prin dizolvarea a 5 mg nanocompozit în 5 mL izopropanol, sub agitare magnetică timp de patru ore, la temperatura camerei
- 10) 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).
- 11) Stratul obținut se supune unui tratament termic la  $100^\circ C$ , timp de o oră.

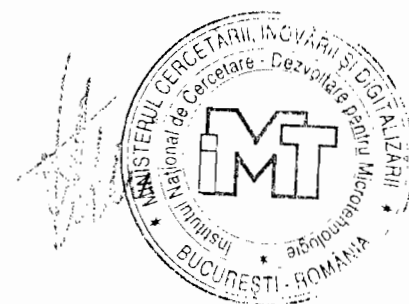


## Bibliografie

1. Timmer, B., Olthuis, W., & Van Den Berg, A. (2005). Ammonia sensors and their applications—a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(2), 666-677.
2. Kwak, D., Lei, Y., & Maric, R. (2019). Ammonia gas sensors: A comprehensive review. *Talanta*, 204, 713-730.
3. Serban, B. C., Buiu, O., Cobianu, C., Brezeanu, M., Bumbac, M., & Nicolescu, C. M. (2018). Nanostructured semiconducting metal oxides for ammonia sensors. A novel HSAB sensing paradigm. *Acta Chimica Slovenica*, 65(4), 1014-1021.
4. de la Hoz, R. E., Schlueter, D. P., & Rom, W. N. (1996). Chronic lung disease secondary to ammonia inhalation injury: a report on three cases. *American journal of industrial medicine*, 29(2), 209-214.
5. Moseley, P. T., & Williams, D. E. (1990). A selective ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1(1-6), 113-115.
6. Kharat, H. J., Kakde, K. P., Savale, P. A., Datta, K., Ghosh, P., & Shirsat, M. D. (2007). Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor. *Polymers for Advanced Technologies*, 18(5), 397-402.
7. Lähdesmäki, I., Lewenstam, A., & Ivaska, A. (1996). A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor. *Talanta*, 43(1), 125-134.
8. Hernandez, S. C., Chaudhuri, D., Chen, W., Myung, N. V., & Mulchandani, A. (2007). Single polypyrrole nanowire ammonia gas sensor. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 19(19-20), 2125-2130.
9. Carquigny, S., Sanchez, J. B., Berger, F., Lakard, B., & Lallemand, F. (2009). Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films. *Talanta*, 78(1), 199-206.
10. Zhang, L., Meng, F., Chen, Y., Liu, J., Sun, Y., Luo, T., ... & Liu, J. (2009). A novel ammonia sensor based on high density, small diameter polypyrrole nanowire arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142(1), 204-209.
11. Ullah, H., Ayub, K., Ullah, Z., Hanif, M., Nawaz, R., & Bilal, S. (2013). Theoretical insight of polypyrrole ammonia gas sensor. *Synthetic metals*, 172, 14-20.
12. Chartuprayoon, N., Hangarter, C. M., Rheem, Y., Jung, H., & Myung, N. V. (2010). Wafer-scale fabrication of single polypyrrole nanoribbon-based ammonia sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(25), 11103-11108.
13. Zhang, J., Wang, S., Xu, M., Wang, Y., Xia, H., Zhang, S., ... & Wu, S. (2009). Polypyrrole-coated SnO<sub>2</sub> hollow spheres and their application for ammonia sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(5), 1662-1665.
14. Khan, H., Malook, K., & Shah, M. (2017). Highly selective and sensitive ammonia sensor using polypyrrole/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(18), 13873-13879.
15. Jin, Z., Su, Y., & Duan, Y. (2001). Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72(1), 75-79.
16. Chabukswar, V. V., Pethkar, S., & Athawale, A. A. (2001). Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77(3), 657-663.
17. Wu, Z., Chen, X., Zhu, S., Zhou, Z., Yao, Y., Quan, W., & Liu, B. (2013). Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 485-493.
18. Kukla, A. L., Shirshov, Y. M., & Piletsky, S. A. (1996). Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 37(3), 135-140.



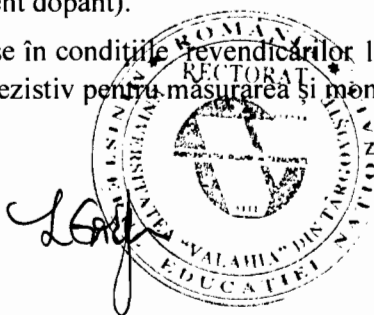
19. Crowley, K., O'Malley, E., Morrin, A., Smyth, M. R., & Killard, A. J. (2008). An aqueous ammonia sensor based on an inkjet-printed polyaniline nanoparticle-modified electrode. *Analyst*, 133(3), 391-399.
20. Tripathi, A., Mishra, S. K., Bahadur, I., & Shukla, R. K. (2015). Optical properties of regiorandom polythiophene/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites and their application to ammonia gas sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(10), 7421-7430.
21. Malkeshi, H., & Moghaddam, H. M. (2016). Ammonia gas-sensing based on polythiophene film prepared through electrophoretic deposition method. *Journal of Polymer Research*, 23(6), 108.
22. Xu, M., Zhang, J., Wang, S., Guo, X., Xia, H., Wang, Y., ... & Wu, S. (2010). Gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> hollow spheres/polythiophene inorganic-organic hybrids. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146(1), 8-13.
23. Han, J. W., Kim, B., Li, J., & Meyyappan, M. (2014). A carbon nanotube based ammonia sensor on cellulose paper. *Rsc Advances*, 4(2), 549-553.
24. Han, J. W., Kim, B., Li, J., & Meyyappan, M. (2013). A carbon nanotube based ammonia sensor on cotton textile. *Applied Physics Letters*, 102(19), 193104.
25. Schütt, F., Postica, V., Adelung, R., & Lupan, O. (2017). Single and networked ZnO-CNT hybrid tetrapods for selective room-temperature high-performance ammonia sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(27), 23107-23118.
26. Suehiro, J., Zhou, G., & Hara, M. (2003). Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(21), L109.
27. Park, M. S., Meresa, A. A., Kwon, C. M., & Kim, F. S. (2019). Selective wet-etching of polymer/fullerene blend films for surface-and nanoscale morphology-controlled organic transistors and sensitivity-enhanced gas sensors. *Polymers*, 11(10), 1682.
28. Wu, Z., Chen, X., Zhu, S., Zhou, Z., Yao, Y., Quan, W., & Liu, B. (2013). Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 485-493.
29. Mackin, C., Schroeder, V., Zurutuza, A., Su, C., Kong, J., Swager, T. M., & Palacios, T. (2018). Chemiresistive graphene sensors for ammonia detection. *ACS applied materials & interfaces*, 10(18), 16169-16176.
30. Li, X., Chen, X., Yao, Y., Li, N., & Chen, X. (2014). High-stability quartz crystal microbalance ammonia sensor utilizing graphene oxide isolation layer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 183-188.
31. Ly, T. N., & Park, S. (2018). Highly sensitive ammonia sensor for diagnostic purpose using reduced graphene oxide and conductive polymer. *Scientific reports*, 8(1), 1-12.





## Revendicări

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de amoniac care se **caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozite binare de tipul CNHs-F/ PPy, CNOs-F/PPy sau nanocompozite ternare de tipul CNHs-F/ CNOs-F/PPy.
2. CNHs-F utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de fluor ce variază între 5 și 15%.
3. CNOs-F utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de fluor ce variază între 10 și 20%.
4. Filmele subțiri de nanocompozite binare de tipul CNHs-F/ PPy, CNOs-F/PPy, utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de material nanocarbonic fluorurat ce variază între 40 și 80%.
5. Filmele subțiri de nanocompozite ternare de tipul CNHs-F/ CNOs-F/PPy, utilizate în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** au un conținut masic de material nanocarbonic fluorurat ce variază între 60 și 80%.
6. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** poate fi construit din sticlă, Si/SiO<sub>2</sub>, Kapton, PET 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, platina) 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 amoniac de tipul CNHs-F/ PPy, utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** se depune prin metoda "drop casting" pe substratul de sticlă cu electrozi liniari sau interdigați.
11. Stratul sensibil la amoniac de tipul CNOs-F / PPy, utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** se depune prin metoda "drop casting" pe substratul de sticlă cu electrozi liniari sau interdigați.
12. Stratul sensibil la amoniac de tipul CNHs-F/CNOs-F/ PPy, utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** se depune prin metoda "drop casting" pe substratul de sticlă cu electrozi liniari sau interdigați.
13. Polipirolul utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** poate fi utilizat ca dispersie apoasă 5% .
14. Polipirolul utilizat în condițiile revendicării 1 se **caracterizează prin aceea că** poate fi generat *in situ* printr-o reacție de polimerizare chimică utilizând pirol(monomer), FeCl<sub>3</sub>(agent oxidant) și *p*-toluensulfonatul de sodiu ( agent dopant).
15. Straturile sensibile descrise în condițiile revendicării 10-12 se **caracterizează prin aceea că** se utilizează în senzori de tip rezistiv pentru măsurarea și monitorizarea concentrației de amoniac.



Desene

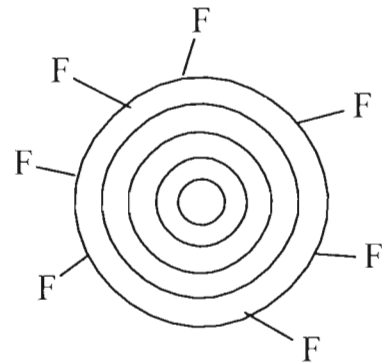
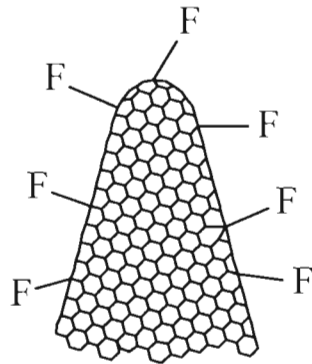


Fig. 1. Nanomaterial carbonic fluorurat (CNHs-F)

Fig. 2. Nanomaterial carbonic fluorurat tip ceapă (CNOs-F)

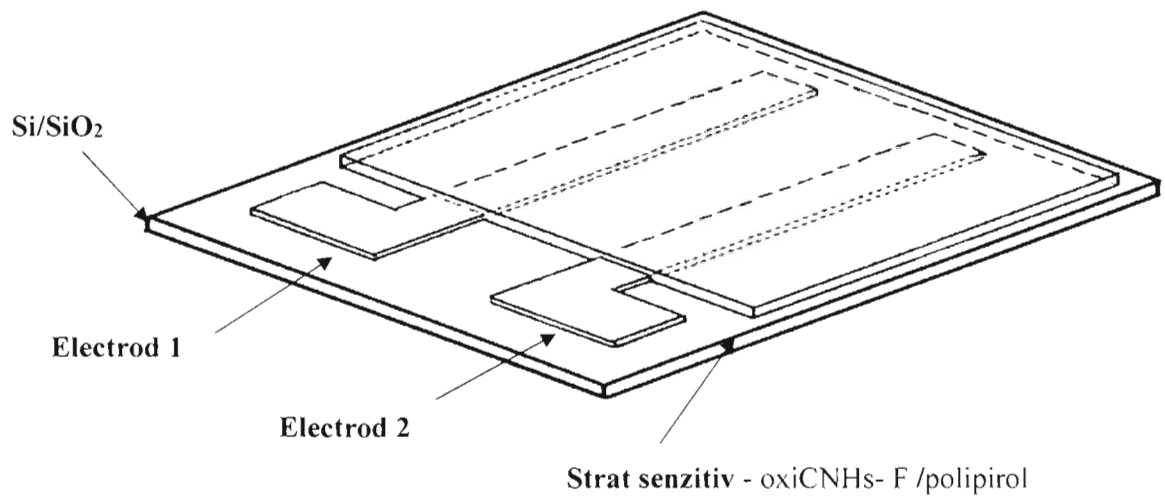


Fig.3. Model constructiv senzor de amoniac pe electrozi cu structură liniară



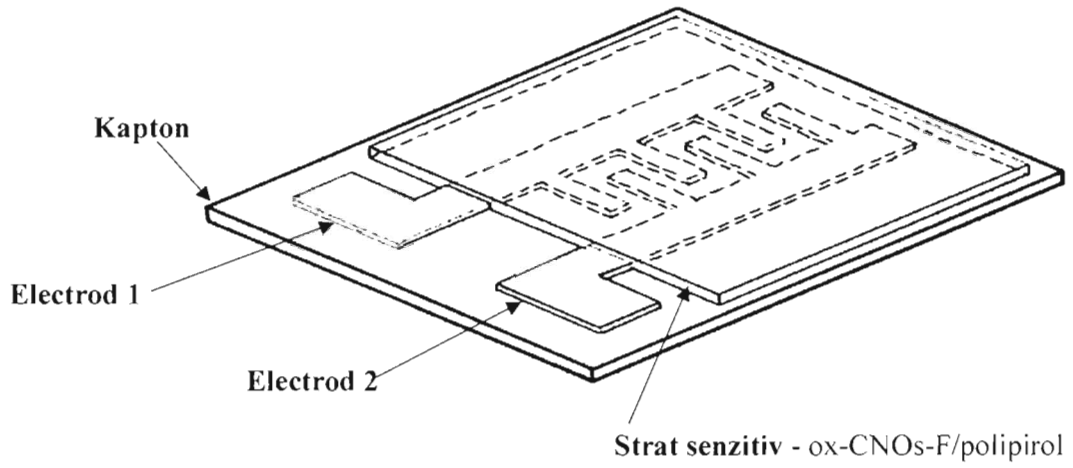


Fig.4. Model constructiv senzor de amoniac pe electrozi cu structură interdigitată



## Revendicări

(reformulate)

1. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de amoniac care **se caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozite binare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate și polipirol (CNHs-F/PPy), conținutul masic de material nanocarbonic fluorurat variind între 40 și 80%.
2. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de amoniac care **se caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozite binare de tipul materiale nanocarbonice de tip ceapă fluorurate și polipirol (CNOs-F/PPy), conținutul masic de material nanocarbonic fluorurat variind între 40 și 80%.
3. Senzor rezistiv de monitorizare a concentrației de amoniac care **se caracterizează prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de nanocompozite ternare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate, materiale nanocarbonice de tip ceapă fluorurate și polipirol (CNHs-F/CNOs-F/PPy), conținutul masic de material nanocarbonic fluorurat variind între 60 și 80%.
4. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1 și 3, **se caracterizează prin aceea că** CNHs-F utilizate au un conținut masic de fluor ce variază între 5 și 15%.
5. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 2 și 3, **se caracterizează prin aceea că** CNOs-F utilizate au un conținut masic de fluor ce variază între 10 și 20%.
6. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1, 2 și 3, **se caracterizează prin aceea că** substratul dielectric utilizat poate fi construit din sticlă, Si/SiO<sub>2</sub>, Kapton, PET și poate avea o grosime cuprinsă între 50 micrometri și 5 milimetri.
7. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1, 2 și 3, **se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
8. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 7, **se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
9. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 7, **se caracterizează prin aceea că** electrozii utilizați pot fi constituiți din același material (aur, platina) sau din materiale diferite.
10. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1, 2 și 3, **se caracterizează prin aceea că** stratul sensibil la amoniac utilizat se depune prin metoda picurării ("drop casting") pe substratul de sticlă cu electrozi liniari sau interdigați.
11. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 10, **se caracterizează prin aceea că**, polipirolul utilizat se poate folosi ca dispersie apoasă 5%.
12. Senzorul rezistiv, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 10, **se caracterizează prin aceea că**, polipirolul utilizat poate fi generat *in situ* printr-o reacție de polimerizare chimică utilizând pirol (monomer), FeCl<sub>3</sub> (agent oxidant) și *p*-toluensulfonat de sodiu (agent dopant).