

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00790

(22) Data de depozit: 05/12/2022

(41) Data publicării cererii:
28/06/2024 BOPI nr. 6/2024

(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,
SC.2, ET.4, 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;
• PACHIU CRISTIANA, BD.IULIU MANIU,
NR.52-72, BL.3, SC.C, AP.112, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU MARIA ROXANA,
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMBRĂVESCU NICULAE,
STR. AGATHA BĂRSESCU NR. 18,
BL. V30B, SC. 2, AP. 39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art.35
alin.(20) din HG nr. 547/2008

(54) SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE RELATIVĂ PE BAZĂ
DE MATRICE NANOCARBONICE FLUORURATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv de monitorizare a umidității relative, care poate fi utilizat în controlul calității aerului, industria textilă și a hârtiei, industria farmaceutică, agricultura, industria auto, industria electronică. Senzorul, conform invenției, este alcătuit dintr-un substrat dielectric, electrozi metalici liniari sau cu configurație interdigitată, și un strat senzitiv constituit dintr-un film subțire de matrice nanocompozite binare sau ternare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate - fluorografenă, nanohornuri carbonice fluorurate - fluoroxid de grafenă, nanohornuri carbonice fluorurate - fluorografenă - polivinilpirolidonă, nanohornuri carbonice fluorurate - fluoroxid de grafenă - polivinilpirolidonă, în care constituenții matricelor nanocompozite se găsesc în raport echimasic.

Revendicări inițiale: 13
Revendicări amendate: 6
Figuri: 4

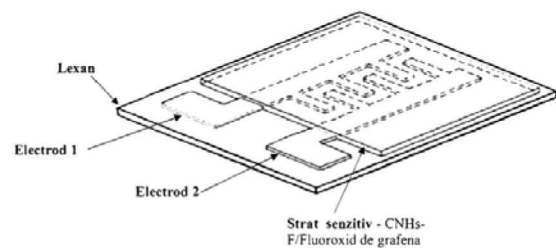


Fig. 4

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 2022 00 790
Data depozit	05-12-2022

42

SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE RELATIVĂ PE BAZĂ DE MATRICE NANOCARBONICE FLUORURATE

Inventatori: Bogdan-Catalin SERBAN, Octavian BUIU, Cristina PACHIU, Maria-Roxana MARINESCU, Nicolae DUMBRAVESCU

Monitorizarea umidității relative reprezintă un proces de o importanță cardinală în diverse domenii de activitate casnică și industrială precum controlul calității aerului în spații închise (birouri, apartamente, sauna, etc.), industria textilă și a hârtiei, industria farmaceutică (depozitarea, sinteza și controlul calității medicamentelor, spații de depozitare), agricultură (silozuri, controlul umidității solului), industria auto (controlul umidității uleiului), domeniul medical (centre de transfuzie, sterilizatoare), industria electronică (camere albe), etc. [1-4].

Materialele nanocarbonice precum nanotuburile de carbon [5 - 9], fulerenele [10 - 11], grafena [12-15], oxidul de grafenă [16 - 20], nanoparticulele cuantice de carbon [21] nanodiamantul [22-24], sunt utilizate pe scară largă ca elemente de sensing în designul senzorilor de umiditate.

Nanohornurile carbonice sunt materiale cu o structură tubulară, înrudite cu nanotuburile de carbon [25,26]. Ele se pot sintetiza prin ablația laser a grafitului. Avantajul sintezei nanohornurilor carbonice, în comparație cu obținerea nanotuburilor de carbon, constă în faptul că procesul tehnologic nu necesită prezența unui catalizator metalic. Nanohornurile carbonice oxidate au un caracter hidrofil, sunt ușor dispersabile în apă și solvenți organici (etanol, alcool izopropilic) și prezintă o suprafață specifică mare (1300-1400 m²/g) [27].

În pofida paletii largi de aplicații, există un număr relativ mic de studii privind utilizările nanohornurilor carbonice (simple și oxidate) ca straturi senzitive pentru diverse tipuri de gaze [28].

Cererea de brevet de invenție **RO133637A2** cu titlul "Senzor de etanol și procedeu de obținere a acestuia" (Bogdan Cătălin Serban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Octavian Narcis Ionescu, Dragoș-Alexandru-Cristian Varsescu, Maria Roxana Marinescu, Nicolae Dumbravescu) se referă la un senzor rezistiv de etanol utilizând ca straturi senzitive matrice nanocompozite Sm₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate, In₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate, Gd₂O₃/nanohornuri carbonice oxidate, Rezistența senzorului variază proporțional cu concentrația etanolului în gazul analizat.

Cererea de brevet de invenție **RO 134261A2** cu titlul „Senzor chemirezistiv de umiditate pe bază de matrice nanocompozite conținând nanohornuri carbonice hidrofile” (Bogdan-Cătălin Șerban, Octavian Buiu, Cornel Cobianu, Viorel Avramescu, Ionela Cristina Pachiou, Octavian Narcis Ionescu, Maria Roxana Marinescu) se referă la un senzor rezistiv de umiditate utilizând ca filme senzitive nanocompozite constituite din nanohornuri carbonice oxidate/polimer hidrofil. Polimerii hidrofilii selectați sunt carboximetilceluloza sodică și 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”.

În ultimii ani, tot mai mulți compuși fluorurați au fost utilizați ca straturi senzitive în monitorizarea umidității relative.

Fluorografena[29-43] și nanotuburile de carbon fluorurate [44] reprezintă două dintre materialele nanocarbonice fluorurate cu performanțe excelente în manufacturarea senzorilor de umiditate relativă.

Hajian și colaboratorii publică un studiu[45-46] privind utilizarea fluorografenei ca strat senzitiv în detecția rezistivă a umidității, la 24°C, utilizând un substrat flexibil de poliimidă și electrozi interdigitați de Ag. Variația nivelului de umiditate relativă de la 20% la 80% (în trepte de câte zece procente) a condus la o creștere a rezistenței de 13,3 %, cu o sensibilitate de 0.22%/RH. Timpul de răspuns și timpul de revenire au fost de 82 și respectiv 125s.

Brevetul de invenție **KR101837424B1** cu titlul " Functionalised graphene"(안드레 가말라를 래빈드란-나이어코스티야 노브셀로프 se referă la materiale noi, cum ar fi fluorografenul (FG), metode de fabricare a fluorografenului și utilizarea lor în electronică și domenii conexe.

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

Straturile senzitive descrise în această invenție, care pot fi utilizate pentru obținerea unor senzori rezistivi de umiditate relativă, sunt matrice nanocompozite **nanohornuri carbonice fluorurate (Fig.1)- fluorografenă (Fig.2), nanohornuri carbonice fluorurate- fluorooxid de grafenă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă- polivinilpirolidonă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluorooxid de grafenă- polivinilpirolidonă.** Din punct de vedere al principiului de detecție, rezistența stratului senzitiv variază cu nivelul umidității relative.

Utilizarea ca straturi senzitive a nanohornurilor carbonice fluorurate, a fluorografenei, a fluorooxidului de grafenă, precum și a nanocompozitelor ternare menționate mai sus prezintă câteva avantaje incontestabile:

- nanohornurilor carbonice fluorurate, fluorografena și fluorooxidul de grafenă conferă un raport mare suprafață specifică / volum, precum și o variație a rezistenței stratului senzitiv la contactul cu moleculele de apă pe tot domeniul de RH;
- atomii de fluor, prin efectul inductiv atrăgător de electroni, cresc numărul de purtători în toate materialele nanocarbonice fluorurate. Cum în toate structurile nanocarbonice selectate conducția se realizează prin goluri (purtători de tip p), sensibilitatea materialului pentru moleculele de apă crește;
- prezența atomilor de fluor micșorează histerezisul prin efectul lor hidrofob;
- detecție la temperatura camerei;
- datorită electronegativității mărite, atomii de fluor cresc polaritatea suprafeței materialului nanocarbonic, creând dipoli temporari care facilitează interacția cu moleculele de apă.
- stabilitate chimică și termică;
- proprietăți mecanice superioare;

- polivinilpirolidona este un polimer hidrofил, cu excelente proprietati de binder.

Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate, a fluorografenei precum și a fluorooxidului de grafenă se realizează în plasmă de tip F_2-N_2 .

Funcționalizarea materialelor nanocarbone în plasmă are avantajul (prin selectarea tipului de plasmă, optimizarea timpului de expunere, precum și a puterii acesteia) că poate asigura un raport atomic optim C:F, conferind sincron o sensibilitate corespunzătoare precum și o micșorare a histerezisului.

Substratul sensorului este realizat din policarbonat (Lexan) și are o dimensiune de 5 mm, electrozii fiind constituiti din aur. Lățimea electrozilor este de aproximativ 200 microni, cu o separare de 6 mm între ele. Ei pot fi liniari (**Fig.3**) sau pot avea o configurație interdigitată (**Fig.4**). Capacitatea de monitorizare a umidității relative este investigată prin aplicarea unui curent constant între cei doi electrozi și măsurarea tensiunii la diferite valori ale nivelului de umiditate relativă la care este expus stratul sensibil de tipul matrice nanocompozite nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluorooxid de grafenă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă- polivinilpirolidonă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluorooxid de grafenă- polivinilpirolidonă.

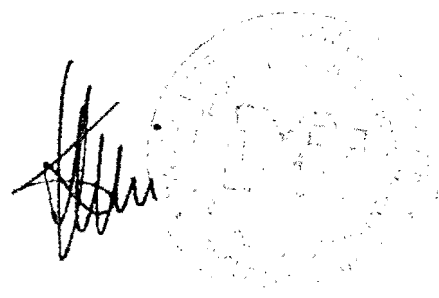
În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru obținerea straturilor sensibile la umiditate relativă, precum și pentru obținerea senzorilor rezistivi de umiditate relativă.

Exemplul 1

Etapele necesare obținerii stratului sensibil **nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă** sunt următoarele:

- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează din nanohornuri carbonice (pulbere) prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:8) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 6 minute, timpul de expunere variind între 2 și 15 minute.
- 2) Sinteza fluorografenei se realizează din grafena (pulbere) prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:8) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 6 minute, timpul de expunere variind între 2 și 15 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) Dispersiei obținute la itemul 3 i se adaugă 1 mg de fluorografenă, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de policarbonat cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 6) Stratul sensibil obținut se supune unui tratament termic la $120^{\circ}C$, timp de două ore, în vid.

Exemplul 2



Etapele necesare obținerii stratului senzitiv **nanohornuri carbonice fluorurate-fluoroxid de grafenă** sunt următoarele:

- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează din nanohornuri carbonice (pulbere) prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:10) la o presiune de 0,5 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 3 și 10 minute.
- 2) Sinteza fluoroxidului de grafenă se realizează din oxid de grafenă (pulbere) prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:10) la o presiune de 0,5 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 3 și 10 minute.
- 3) Dispersia de nanohornurilor carbonice fluorurate se prepară prin dizolvarea a 2 mg de CNHs-F în 6 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 4) Dispersiei obținute la itemul 3 i se adaugă 3 mg de fluoroxid de grafenă, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de policarbonat 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 $100^{\circ}C$, timp de trei ore, în vid.

Exemplul 3

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv **nanohornuri carbonice fluorurate-fluorografenă - polivinilpirolidonă** sunt următoarele:

- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează din nanohornuri carbonice (pulbere) prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:8) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 6 minute, timpul de expunere variind între 2 și 15 minute.
- 2) Sinteza fluorografenei se realizează din grafena (pulbere) prin tratament în plasmă de F_2 și N_2 (amestec volumic 1:8) la o presiune de 0,6 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 6 minute, timpul de expunere variind între 2 și 15 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) Dispersiei obținute la itemul 3 i se adaugă 1 mg de fluorografenă, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersiei obținute la itemul 4 i se adaugă 1 mg de polivinilpirolidonă, sub agitare magnetică, timp de două ore, la temperatura camerei.



- 6) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de policarbonat cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 7) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 100⁰C, timp de trei ore, în vid.

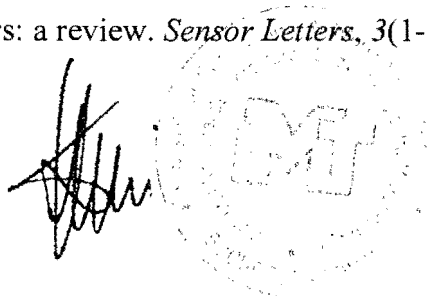
Exemplul 4

Etapele necesare obținerii stratului senzitiv **nanohornuri carbonice fluorurate-fluorooxid de grafenă- polivinilpirolidonă** sunt următoarele:

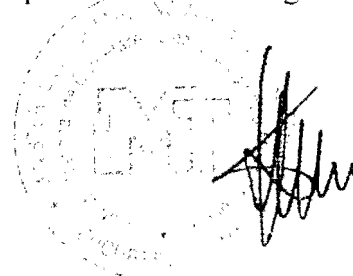
- 1) Sinteza nanohornurilor carbonice fluorurate se realizează din nanohornuri carbonice (pulbere) prin tratament în plasmă de F₂ și N₂ (amestec volumic 1:10) la o presiune de 0,5 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 3 și 10 minute.
- 2) Sinteza fluorooxidului de grafenă se realizează din oxid de grafenă (pulbere) prin tratament în plasmă de F₂ și N₂ (amestec volumic 1:10) la o presiune de 0,5 bari, în reactor de nichel, la temperatura camerei. Timpul de injecție este de 5 minute, timpul de expunere variind între 3 și 10 minute.
- 3) Dispersia de nanohornurilor carbonice fluorurate se prepară prin dizolvarea a 2 mg de CNHs-F în 6 mL alcool izopropilic, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 4) Dispersiei obținute la itemul 3 i se adauga 2 mg de fluorooxid de grafenă, sub agitare magnetică timp de trei ore, la temperatura camerei.
- 5) Dispersiei obținute la itemul 4 i se adauga 2 mg de polivinilpirolidona, sub agitare magnetică, timp de doua ore, la temperatura camerei.
- 6) Dispersia obținută se depune prin metoda "drop casting" utilizând un substrat de policarbonat cu electrozi liniari sau cu electrozi interdigitați (după ce în prealabil s-a realizat mascarea zonei de contacte).
- 7) Stratul senzitiv obținut se supune unui tratament termic la 100⁰C, timp de trei ore, în vid.

Bibliografie

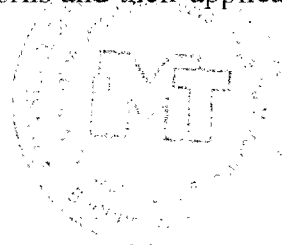
1. Rittersma, Z. M. (2002), Recent achievements in miniaturized humidity sensors—a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A: Physical*, 96(2-3), 196 - 210.
2. Chen, Z., Lu, C. (2005), Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4), 274 - 295.
3. Lee, C. Y., Lee, G. B. (2005) Humidity sensors: a review. *Sensor Letters*, 3(1-1), 1 – 15.

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains some illegible text and a central emblem, possibly a university or institutional seal.

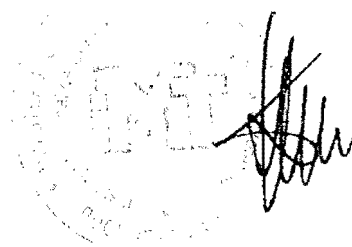
4. Smith, A. D., Elgammal, K., Niklaus, F., Delin, A., Fischer, A. C., Vaziri, S., Schröder, S. (2015). Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 7(45), 19099-19109.
5. Zhao, Z. G., Liu, X. W., Chen, W. P., & Li, T. (2011). Carbon nanotubes humidity sensor based on high testing frequencies. *Sensors and Actuators A: Physical*, 168(1), 10-13.
6. Huang, J. R., Li, M. Q., & Liu, J. H. (2007). A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes. *Sensors and Actuators A: Physical*, 133(2), 467-471.
7. Shah, M., Ahmad, Z., Sulaiman, K., Karimov, K. S., & Sayyad, M. H. (2012). Carbon nanotubes' nanocomposite in humidity sensors. *Solid-state electronics*, 69, 18-21.
8. Shivananju, B. N., Yamdagni, S., Fazuldeen, R., Kumar, A. K. S., Nithin, S. P., Varma, M. M., & Asokan, S. (2014). Highly sensitive carbon nanotubes coated etched fiber Bragg grating sensor for humidity sensing. *IEEE Sensors Journal*, 14(8), 2615-2619.
9. Feng, Y., Cabezas, A. L., Chen, Q., Zheng, L. R., & Zhang, Z. B. (2012). Flexible UHF resistive humidity sensors based on carbon nanotubes. *IEEE Sensors Journal*, 12(9), 2844-2850.
10. 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.
11. Li, X., Chen, X., Yu, X., Chen, X., Ding, X., & Zhao, X. (2017). A high-sensitive humidity sensor based on water-soluble composite material of fullerene and graphene oxide. *IEEE Sensors Journal*, 18(3), 962-966.
12. Ali, S., Hassan, A., Hassan, G., Bae, J., & Lee, C. H. (2016). All-printed humidity sensor based on graphene/methyl-red composite with high sensitivity. *Carbon*, 105, 23-32.
13. Choi, S. J., Yu, H., Jang, J. S., Kim, M. H., Kim, S. J., Jeong, H. S., & Kim, I. D. (2018). Nitrogen-Doped Single Graphene Fiber with Platinum Water Dissociation Catalyst for Wearable Humidity Sensor. *Small*, 14(13), 1703934.
14. Pang, Y., Jian, J., Tu, T., Yang, Z., Ling, J., Li, Y., ... & Ren, T. L. (2018). Wearable humidity sensor based on porous graphene network for respiration monitoring. *Biosensors and Bioelectronics*, 116, 123-129.



15. Chen, M. C., Hsu, C. L., & Hsueh, T. J. (2014). Fabrication of humidity sensor based on bilayer graphene. *IEEE Electron Device Letters*, 35(5), 590-592.
16. Su, P. G., & Lu, Z. M. (2015). Flexibility and electrical and humidity-sensing properties of diamine-functionalized graphene oxide films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211, 157-163.
17. 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.
18. Yuan, Z., Tai, H., Ye, Z., Liu, C., Xie, G., Du, X., & Jiang, Y. (2016). Novel highly sensitive QCM humidity sensor with low hysteresis based on graphene oxide (GO)/poly (ethyleneimine) layered film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 145-154.
19. Gao, R., Lu, D. F., Cheng, J., Jiang, Y., Jiang, L., & Qi, Z. M. (2016). Humidity sensor based on power leakage at resonance wavelengths of a hollow core fiber coated with reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 618-624.
20. Wang, Y., Shen, C., Lou, W., & Shentu, F. (2016). Fiber optic humidity sensor based on the graphene oxide/PVA composite film. *Optics Communications*, 372, 229-234.
21. Zhang, X., Ming, H., Liu, R., Han, X., Kang, Z., Liu, Y., & Zhang, Y. (2013). Highly sensitive humidity sensing properties of carbon quantum dots films. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 790 - 794.
22. Yu, X., Chen, X., Ding, X., Chen, X., Yu, X., & Zhao, X. (2019). High-sensitivity and low-hysteresis humidity sensor based on hydrothermally reduced graphene oxide/nanodiamond. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283, 761-768.
23. Yu, X., Chen, X., Li, H., & Ding, X. (2018). A high-stability QCM Humidity sensor coated with nanodiamond/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 17(3), 506-512.
24. Yu, X., Chen, X., Yu, X., Chen, X., Ding, X., & Zhao, X. (2019). Flexible Wearable Humidity Sensor Based on Nanodiamond With Fast Response. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 66(4), 1911-1916.
25. Iijima, S., Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603.
26. Zhu, S., & Xu, G. (2010). Single-walled carbon nanohorns and their applications. *Nanoscale*, 2(12), 2538 - 2549.



27. Cioffi, C., Campidelli, S., Brunetti, F. G., Meneghetti, M., & Prato, M. (2006). Functionalisation of carbon nanohorns. *Chemical Communications*, (20), 2129 - 2131.
28. 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*.
29. Chronopoulos, D. D., Bakandritsos, A., Pykal, M., Zbořil, R., & Otyepka, M. (2017). Chemistry, properties, and applications of fluorographene. *Applied materials today*, 9, 60-70.
30. Samarakoon, D. K., Chen, Z., Nicolas, C., & Wang, X. Q. (2011). Structural and electronic properties of fluorographene. *Small*, 7(7), 965-969.
31. Nair, R. R., Ren, W., Jalil, R., Riaz, I., Kravets, V. G., Britnell, L., ... & Geim, A. K. (2010). Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon. *small*, 6(24), 2877-2884.
32. Pumera, M., & Sofer, Z. (2017). Towards stoichiometric analogues of graphene: graphane, fluorographene, graphol, graphene acid and others. *Chemical Society Reviews*, 46(15), 4450-4463.
33. Jeon, K. J., Lee, Z., Pollak, E., Moreschini, L., Bostwick, A., Park, C. M., ... & Rotenberg, E. (2011). Fluorographene: a wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence. *Acs Nano*, 5(2), 1042-1046.
34. Paupitz, R., Autreto, P. A. S., Legoas, S. B., Srinivasan, S. G., Van Duin, A. C. T., & Galvao, D. S. (2012). Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. *Nanotechnology*, 24(3), 035706.
35. Wang, L. F., Ma, T. B., Hu, Y. Z., Wang, H., & Shao, T. M. (2013). Ab initio study of the friction mechanism of fluorographene and graphane. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(24), 12520-12525.
36. Inagaki, M., & Kang, F. (2014). Graphene derivatives: graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13193-13206.
37. Karlicky, F., & Otyepka, M. (2013). Band gaps and optical spectra of chlorographene, fluorographene and graphane from G0W0, GW0 and GW calculations on top of PBE and HSE06 orbitals. *Journal of chemical theory and computation*, 9(9), 4155-4164.
38. Gong, P., Wang, Z., Wang, J., Wang, H., Li, Z., Fan, Z., ... & Yang, S. (2012). One-pot sonochemical preparation of fluorographene and selective tuning of its fluorine coverage. *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), 16950-16956.
39. Yang, Z., Wang, L., Sun, W., Li, S., Zhu, T., Liu, W., & Liu, G. (2017). Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning. *Applied Surface Science*, 401, 146-155.



40. Sun, C., Feng, Y., Li, Y., Qin, C., Zhang, Q., & Feng, W. (2014). Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries. *Nanoscale*, 6(5), 2634-2641.
41. Belenkov, M. E., Chernov, V. M., & Belenkov, E. A. (2018, December). Structure of fluorographene and its polymorphous varieties. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1124, No. 2, p. 022010). IOP Publishing.
42. Mazánek, V., Jankovský, O., Luxa, J., Sedmidubský, D., Janoušek, Z., Šembera, F., ... & Sofer, Z. (2015). Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene. *Nanoscale*, 7(32), 13646-13655.
43. Tadi, K. K., Pal, S., & Narayanan, T. N. (2016). Fluorographene based ultrasensitive ammonia sensor. *Scientific reports*, 6(1), 1-9.
44. Struzzi, C., Scardamaglia, M., Casanova-Cháfer, J., Calavia, R., Colomer, J. F., Kondyurin, A., ... & Bittencourt, C. (2019). Exploiting sensor geometry for enhanced gas sensing properties of fluorinated carbon nanotubes under humid environment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 281, 945-952.
45. Hajian, S., Zhang, X., Khakbaz, P., Tabatabaei, S. M., Maddipatla, D., Narakathu, B. B., ... & Atashbar, M. Z. (2020). Development of a fluorinated graphene-based resistive humidity sensor. *IEEE Sensors Journal*, 20(14), 7517-7524.
46. Hajian, S., Zhang, X., Maddipatla, D., Narakathu, B. B., Hanson, A. J., Blair, R. G., & Atashbar, M. Z. (2019, July). Development of a fluorinated graphene-based flexible humidity sensor. In *2019 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS)* (pp. 1-3). IEEE.

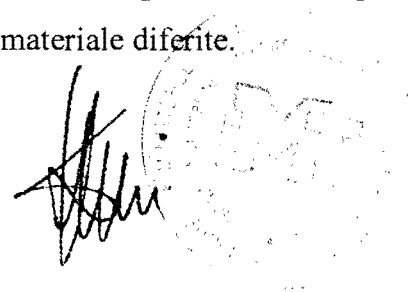
A handwritten signature in black ink is positioned to the left of a circular stamp. The stamp is a faded, circular seal with a central emblem and text around the perimeter, likely an official stamp of an institution or organization.

SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE RELATIVĂ PE BAZĂ DE MATRICE NANOCARBONICE FLUORURATE

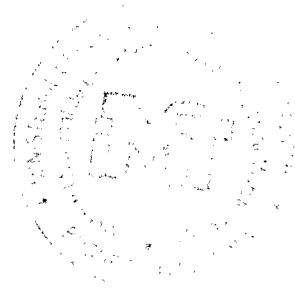
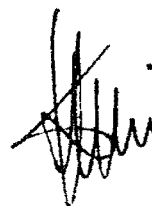
Inventatori: Bogdan-Catalin SERBAN, Octavian BUIU, Cristina PACHIU, Maria-Roxana MARINESCU, Nicolae DUMBRAVESCU

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 matrice nanocompozite binare sau ternare de tipul nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluoroxid de grafenă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă- polivinilpirolidonă, nanohornuri carbonice fluorurate- fluoroxid de grafenă- polivinilpirolidonă
2. Nanohornurile carbonice fluorurate, fluorografena, fluoroxidul de grafenă utilizate în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** au în compoziția lor fluor într-un procent ce variază între 5-10 %(procente masice).
3. Nanocompozitul binar nanohornuri carbonice fluorurate-fluorografenă, utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** cele două structuri nanocarbonice se găsesc în raport echimasic.
4. Nanocompozitul binar nanohornuri carbonice fluorurate- fluoroxid de grafenă, utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** cele două structuri nanocarbonice se găsesc în raport echimasic.
5. Nanocompozitul ternar nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă/ polivinilpirolidona, utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** cei trei constituenți se găsesc în raport echimasic.
6. Nanocompozitul ternar nanohornuri carbonice fluorurate- fluoroxid de grafenă- polivinilpirolidona, utilizat în condițiile revendicării 1, **se caracterizează prin aceea că** cei trei constituenți se găsesc în raport echimasic.
7. Substratul dielectric utilizat în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** poate fi construit din Kapton, Si/SiO₂, sticlă, policarbonat și poate avea o grosime între 50 microni și 5 milimetri.
8. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** se depun pe suprafața substratului dielectric prin printare directă, pulverizare catodică sau evaporare.
9. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi constituiți din același material (aur, aluminiu, crom) sau din materiale diferite.



10. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1 **se caracterizează prin aceea că** pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.
11. Depunerea straturilor senzitive constituite din matricele nanocarbonice fluorurate **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de policarbonat cu electrozi liniari.
12. Depunerea straturilor senzitive constituite din matricele nanocarbonice fluorurate **se caracterizează prin aceea că** se realizează din soluție de alcool izopropilic prin metoda “drop casting” pe substratul de policarbonat cu electrozi interdigitati.
13. Utilizarea senzorilor chemirezistivi obținuți 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.



**SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE RELATIVĂ PE BAZĂ DE MATRICE
NANOCARBONICE FLUORURATE**

Inventatori: Bogdan-Catalin SERBAN, Octavian BUIU, Cristina PACHIU, Maria-Roxana MARINESCU, Niculae DUMBRAVESCU

Desene

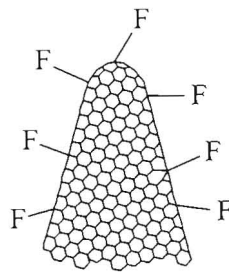


Fig.1

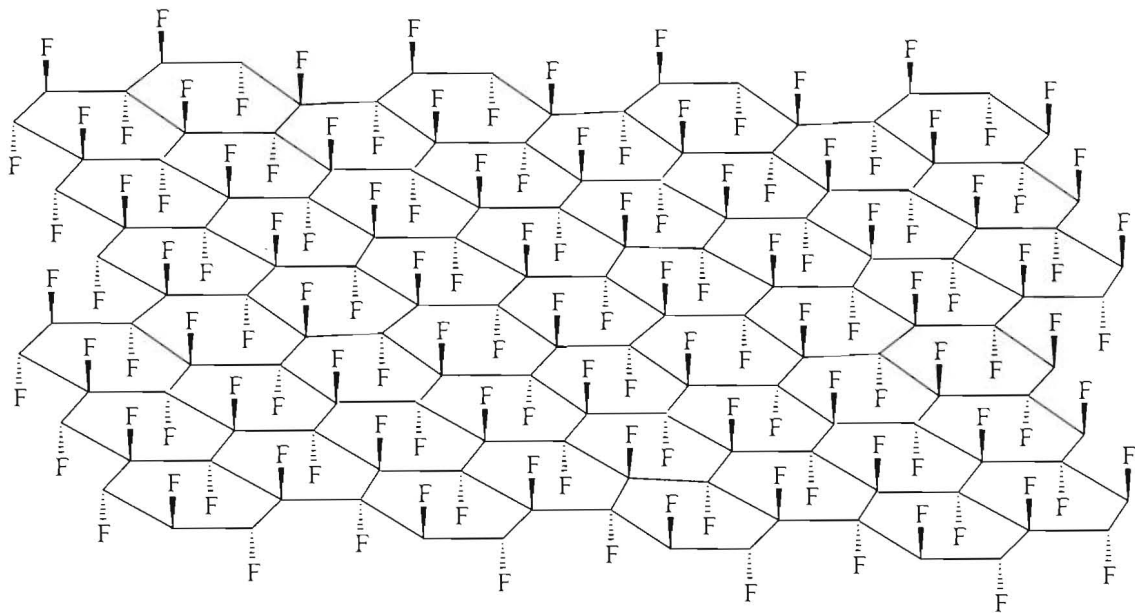


Fig.2

[Handwritten signature]
[Circular stamp with 'MT' in the center]

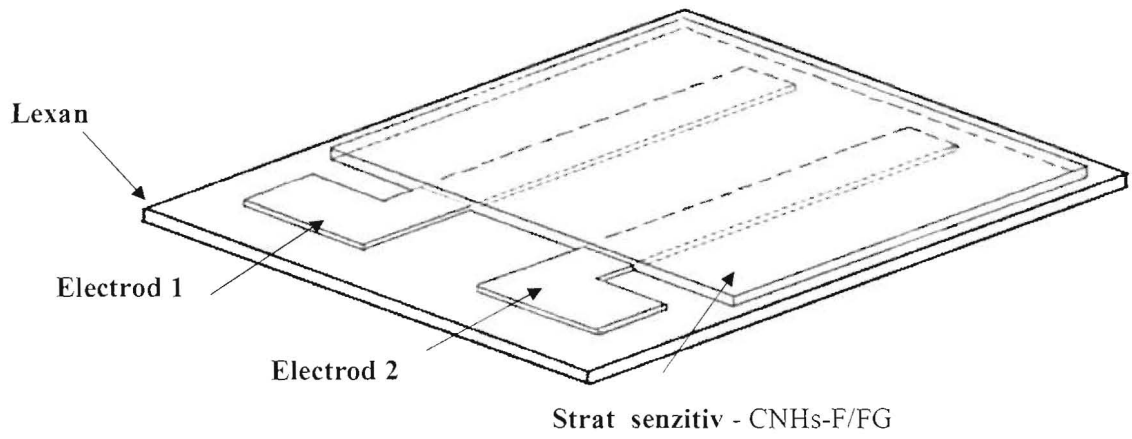


Fig.3.

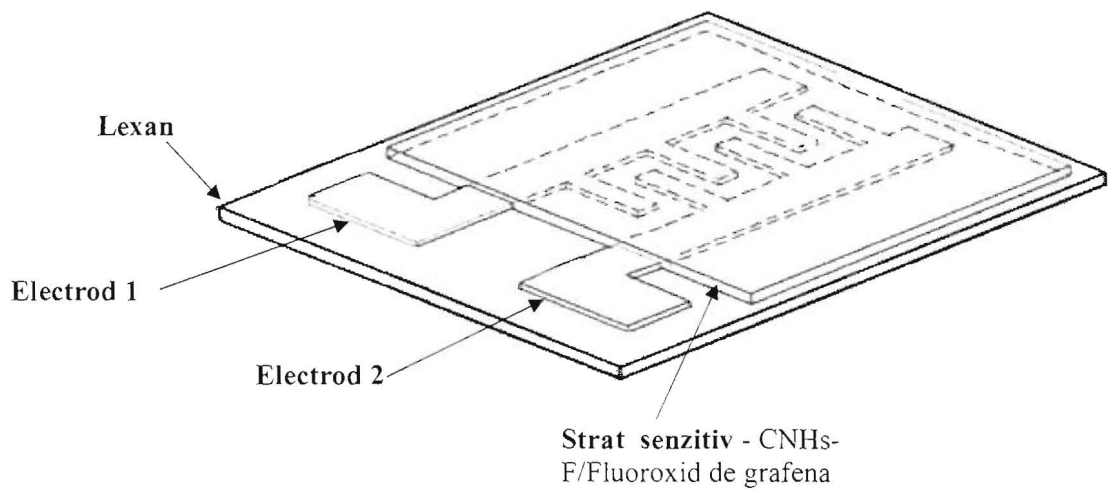


Fig.4.



**SENZOR REZISTIV DE UMIDITATE RELATIVĂ PE BAZĂ DE MATRICE
NANOCARBONICE FLUORURATE**

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 matrice nanocompozită binară de tipul nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă.**
- 2. 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 matrice nanocompozită binară de tipul nanohornuri carbonice fluorurate- fluorooxid de grafenă.**
- 3. 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 matrice nanocompozită ternară de tipul nanohornuri carbonice fluorurate- fluorografenă- polivinilpirolidonă.**
- 4. 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 matrice nanocompozită ternară de tipul nanohornuri carbonice fluorurate- fluorooxid de grafenă- polivinilpirolidonă.**
- 5. Electrozii utilizați în condițiile revendicărilor 1-4 se caracterizează prin aceea că pot fi constituiți din același material (aur, aluminiu, crom) sau din materiale diferite.**
- 6. Electrozii utilizați în condițiile revendicării 1-4 se caracterizează prin aceea că pot fi liniari sau pot avea o configurație interdigitată.**