



MD 4908 C1 2025.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4908** (13) **C1**
(51) Int.Cl: **B82B 3/00** (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
C01G 9/02 (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/26 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2022 0051 (22) Data depozit: 2022.11.28 (41) Data publicării cererii: 2024.05.31, BOPI nr. 5/2024	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.12.31, BOPI nr. 12/2024
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAN Cristian, MD; BÎRNAZ Adrian, MD; BUZDUGAN Artur, MD; LUPAN Oleg, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de obținere a senzorului de ZnO:Eu funcționalizat cu Pd sensibil la n-butanol și hidrogen**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la tehnica de măsurare, în special la senzori în baza peliculelor de ZnO:Eu funcționalizați cu Pd pentru detecția n-butanolului și hidrogenului.

Procedeu de obținere a senzorului de ZnO:Eu funcționalizat cu Pd sensibil la n-butanol și hidrogen include obținerea prin metoda sintezei chimice din soluții a unei pelicule de ZnO:Eu cu concentrația de 0,05 at% Eu, tratarea termică în aer la 650 °C timp de 2 ore, funcționalizarea cu Pd și tratarea în câmp de radiație gama de la o sursă de Cs-137 timp de 60 de secunde cu o doză de 63 μGy/min.

Rezultatul tehnic constă în micșorarea temperaturii de lucru până la 150-200°C și sporirea sensibilității la n-butanol și hidrogen.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4908 C1 2025.07.31

Descriere:

Invenția se referă la tehnica de măsurare, în special la senzori în baza peliculelor de ZnO:Eu funcționalizați cu Pd pentru detecția n-butanolului și hidrogenului.

n-Butanolul este utilizat în concentrații mici ca conservant sau solvent de stabilizare în produse medicinale veterinare, ca agent de aromatizare în produse alimentare.

Hidrogenul are un mare potențial ca soluție cheie în tranziția globală către energie curată-ecologică, iar tehnologia de detectare a hidrogenului joacă un rol activ în diferite industrii. Hidrogenul gazos, fiind foarte inflamabil, produce amestecuri (în intervale 3,9 mol.% H₂ - 75,2 mol. H₂ în aer la T=20°C) explozive cu aer și oxigen.

n-Butanolul se consideră substanță extrem de toxică, prezintă pericole de explozii la temperaturi aproape de temperatura de 27 °C, sau în condiții de flacără deschisă, scântei. Din aceste considerente în procesul tehnologic de obținere și de exploatare, dar și ecologic se impune o monitorizare a scurgerilor nedorite, prezenței de n-butanol în mediul de lucru permanent.

Pentru confecționarea senzorilor de n-butanol și hidrogen se utilizează frecvent pelicule și nanostructuri din semiconductori oxizi (SnO₂, In₂O₃, ZnO ș.a.).

Sunt cunoscute mai multe procedee de obținere a senzorilor pentru n-butanol și/sau pentru hidrogen. Astfel, se cunoaște procedeul de obținere a senzorilor de n-butanol pe baza nanoparticulelor de ZnO, sintetizate prin metoda solvotermală din soluții de substanțe chimice [Zn(CH₃COO)₂+KOH+CH₃OH] [1]. După agitarea magnetică timp de 20 min soluția se introduce într-o autoclavă la T=100°C timp de 4 ore. Produsul rezultat este centrifugat, iar precipitatul alb (nanoparticule de ZnO) este bine spălat cu etanol și uscat la T=60°C timp de 10 ore. Pentru confecționarea senzorului de n-butanol nanoparticulele de ZnO sunt amestecate cu apă deionizată pentru a forma o pastă. Ulterior, pasta este depusă pe suprafața exterioară a unui tub din ceramică, la capetele căruia sunt depuse două contacte din Au. Tubul de ceramică cu pasta depusă este supus calcinării la T= 400°C timp de 2 ore. În interiorul tubului realizat final este introdus un încălzitor din Ni-Cr. Senzorul pregătit în astfel de mod se tratează termic la T=320°C timp de 48 de ore cu scopul ridicării stabilității funcționării.

Dezavantajele acestui procedeu constau în timpul îndelungat de preparare, reproductibilitatea joasă a parametrilor și sensibilitatea acceptabilă la temperaturi înalte de operare de peste 320°C.

Alt procedeu de obținere a senzorului de n-butanol este pe baza sferelor goale de ZnO [2], cu un răspuns S≈22 la 30 ppm la n-butanol. Însă, dezavantajele menționate mai sus de timp lung de pregătire și temperatura de operare înaltă de 385°C nu sunt înlăturate.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de depunere a peliculelor de ZnO dopate cu Eu și funcționalizate cu Pd [3]. Procedeul prevede obținerea peliculelor de ZnO, dopate cu Eu (0,05 at %) pe suprafața suportului din sticlă cu degresarea prealabilă a suportului de sticlă, depunerea peliculei prin metoda sintezei chimice din soluție cu trei reactanți (0,033 M ZnSO₄·7H₂O, 0,65 M NaOH, 0,004 EuCl₃), dizolvați fiecare în câte 100 ml de apă deionizată, adaos de H₂O până la 500 ml și tratament fonic rapid la T=650°C timp de 60 s. Funcționalizarea ulterioară cu Pd se efectuează la temperatura camerei prin cufundarea peliculei ZnO:Eu în soluție apoasă de 1% PdCl₂.

Dezavantajul senzorilor realizați prin metoda dată este realizarea sensibilității la alcoolii monoatomici la temperaturi de lucru ale senzorilor relativ înalte (cca 250-350°C).

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția propusă, constă în micșorarea temperaturii de lucru sub 250°C și creșterea sensibilității senzorilor la n-butanol și hidrogen.

Procedeul de depunere a peliculelor de ZnO, dopate cu Eu și funcționalizate cu Pd pe suprafața suportului din sticlă include degresarea suportului din sticlă, depunerea peliculei prin metoda sintezei chimice din soluție, care conține trei reactanți (0,033 M ZnSO₄·7H₂O, 0,65 M NaOH, 0,004 EuCl₃), dizolvați fiecare în câte 100 ml de apă deionizată, adaosul apei până la 500 ml. Ulterior, s-a efectuat tratarea termică în aer la temperatura de 650°C timp de 2 ore, funcționalizarea cu Pd prin cufundarea peliculei obținute în soluție apoasă, care conține 1% PdCl₂ la temperatura camerei, depunerea unor contacte de aur și tratarea în câmp de radiație gama de la o sursă de Cs-137 timp de 60 de secunde cu un debit al dozei de 63 μGy/min.

Asigurarea aceluiași debit al dozei în câmp de radiații gama aplicat diverselor probe se realizează prin plasarea probei la aceeași distanță de 1 metru de sursa de Cs-137. Variația debitului dozei se asigură prin aplicarea atenuatoarelor cu atenuarea de 1000, 100 și 10 ori plasate în calea fluxului radiației gama. Determinarea debitului dozei de radiație a fost efectuată prin aplicarea legii inversului pătratului distanței. Atenuatorul de 1000 ori asigură obținerea debitului dozei de ≈512 nGy/min, celui de 100 ori – de ≈6430 nGy/min, iar a celui de 10 ori – de ≈63 μGy/min. Temperatura în camera de iradiere a fost de 20 °C. Reproducibilitatea rezultatelor se confirmă prin repetarea experimentului cu aceeași senzori la interval de 1 lună.

Procedul propus este de perspectivă și la determinarea scurgerilor de biocombustibil ca sursă alternativă de energie, de ex. în aparate de zbor la altitudini înalte cu nivel de radiații gama sporit, precum și în unele procese tehnologice industriale.

Rezultatul tehnic constă în micșorarea temperaturii de lucru până la 150-200°C și sporirea sensibilității la n-butanol și hidrogen.

Invenția se explică prin desenele din figuri care reprezintă:

- fig. 1, reprezentarea schematică a senzorului de ZnO:Eu funcționalizat cu Pd;
- fig. 2, răspunsul senzorului Eu1T650 (dopat cu 0,05 at% Eu și funcționalizat cu Pd, tratat termic în aer la 650°C, timp de 2 ore) la 100 ppm n-butanol la temperaturi relativ joase (150-250°C) până și după sensibilizare în câmpuri de radiații gama;
- fig. 3, compararea răspunsului dinamic la 100 ppm hidrogen și n-butanol la 200 °C până și după iradiere în câmpuri de radiație gama.

Exemplu de realizare a invenției

Inițial se realizează degresarea suportului de sticlă, spălarea în apă deionizată. Ulterior, se utilizează metoda sintezei chimice din soluții, descrisă anterior în [3], ce necesită trei reactanți (0,033 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,65 M NaOH, 0,004 EuCl_3), dizolvați fiecare în câte 100 ml de apă deionizată, amestecarea acestora și adăugarea apei deionizate până la volumul final de 500 ml de soluție. Obținerea peliculei de ZnO:Eu are loc prin scufundarea suportului de sticlă în soluția obținută la temperatura camerei timp de 1 s și spălarea acestuia prin scufundare în apă distilată la temperatura de 90°C timp de 1 s. Grosimea dorită a peliculei de ZnO:Eu se realizează prin scufundări consecutive, care determină grosimea finală a peliculei (pentru proba curentă – 100 de scufundări, grosimea de aproximativ 1,3 μm). Ulterior, a fost tratată termic în aer la temperatura de 650°C timp de 2 ore, iar funcționalizarea cu Pd are loc prin scufundarea peliculei obținute în soluție apoasă, care conține 1% PdCl_2 la temperatura camerei. Contactele în formă de meandru au fost formate prin pulverizarea în plasmă a aurului, structura finală a senzorului fiind reprezentată grafic în figura 1.

Procesul de iradiere a avut loc de la o sursă de Cs-137 timp de 60 de secunde, debitul dozei asigurate fiind de 63 $\mu\text{Gy/min}$. Asigurarea aceluiași debit al dozei în câmp de radiații gama aplicat probei de ZnO:Eu se realiza prin plasarea probei la distanță fixă de 1 m de sursa de Cs-137 și utilizarea aceluiași filtru de atenuare a dozei. Monitorizarea schimbărilor proprietăților electrice a senzorului se efectuau prin măsurarea și memorarea continuă a rezistenței probei în timpul procesului de iradiere. Ulterior, senzorii erau testați la sensibilitate la diferite gaze cu concentrația de 100 ppm.

Din figura 2 se poate observa apariția sensibilității senzorului pe bază de ZnO:Eu înainte și după iradiere la 100 ppm n-butanol la temperaturile de operare de 150-250°C. Din rezultatele obținute se observă apariția răspunsului (S) în urma iradierii $S=I_g/I_a=1,45 - 1,55$ la temperatura de operare de 150°C pentru setul de probe Eu1T650 (0.05 at% Eu, funcționalizat cu Pd și tratat termic în cuptor timp de 2 ore la 650°C) imediat după iradiere. În urma măsurării repetate peste o lună după iradiere s-a observat menținerea sensibilității la gazele testate.

În figura 3 este comparat răspunsul dinamic la 100 ppm de n-butanol, hidrogen, pentru senzorul din setul Eu1T650 înainte și după iradiere la 200°C. La aplicarea a 100 ppm n-butanol se observă că valoarea răspunsului inițial este 1, iar după iradiere gama apare un răspuns de 1,3 ori. La aplicarea a 100 ppm hidrogen se observă dublarea valorii răspunsului la 100 ppm hidrogen în urma iradierii.

Din cele expuse mai sus, reiese că procesul de obținere este unul simplu și cost eficient, iar sensibilizarea în câmp de radiație gama asigură majorarea sensibilității la gazele menționate în intervalul de temperaturi relativ joase (150-200°C) și posibilitatea utilizării dispozitivelor date în mediu de radiație gama.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Xu Liu, Nan Chen, Xinxin Xing, Yuxiu Li, Xuechun Xiao, Yude Wang, Igor Djerdj. A high-performance n-butanol gas sensor based on ZnO nanoparticles synthesized by a low-temperature solvothermal route. RSC Advances, 2015, 5, 54372-54378, URL:
<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra05148g>>
2. B. Han, X. Liu, X. Xing, N. Chen, X. Xiao, S. Liu, Y. Wang. A high response butanol gas sensor based on ZnO hollow spheres. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, v. 237, p. 423-430, URL:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516309790>>
3. MD 4790 B1 2022.02.28

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a senzorului de ZnO:Eu funcționalizat cu Pd sensibil la n-butanol și hidrogen, care constă în depunerea pe un suport de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluții a unei pelicule de ZnO:Eu cu concentrația de 0,05 at% Eu, tratarea termică în aer la 650 °C timp de 2 ore, funcționalizarea cu Pd în soluție apoasă ce conține 1% PdCl₂ la temperatura camerei, depunerea unor contacte de aur și tratarea în câmp de radiație gama de la o sursă de Cs-137 timp de 60 de secunde cu un debit al dozei de 63 μGy/min.

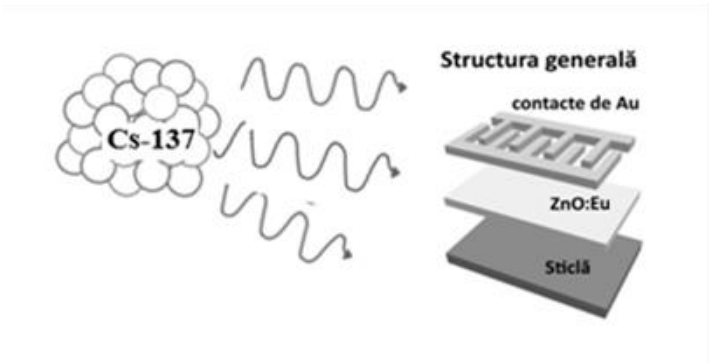


Fig. 1

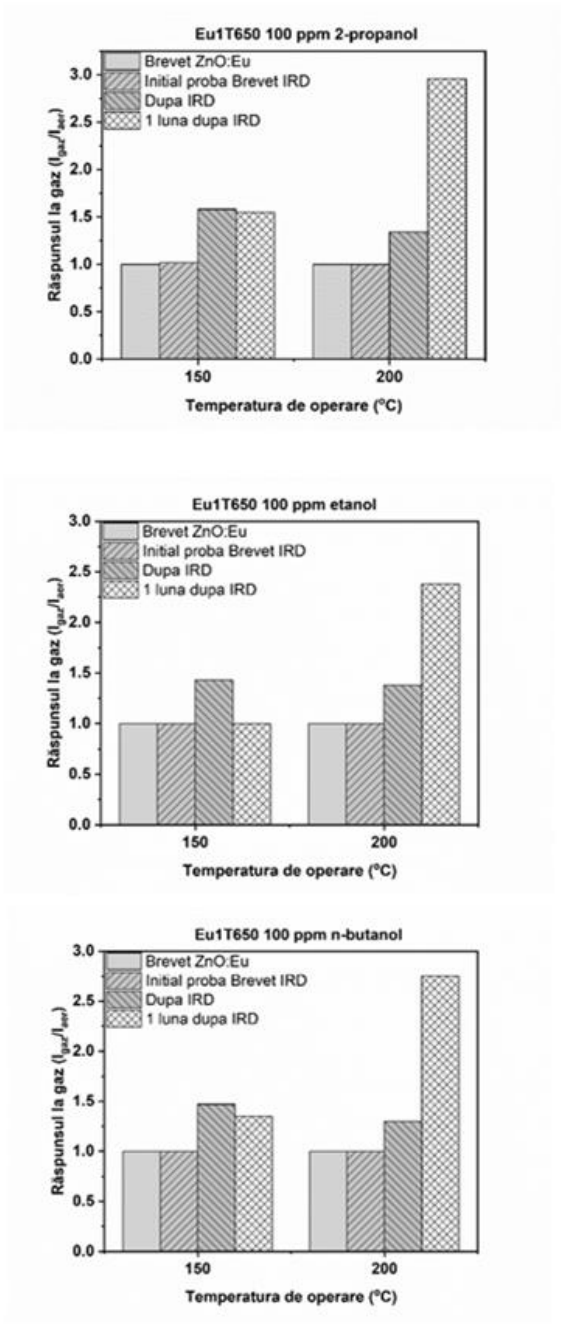


Fig. 2

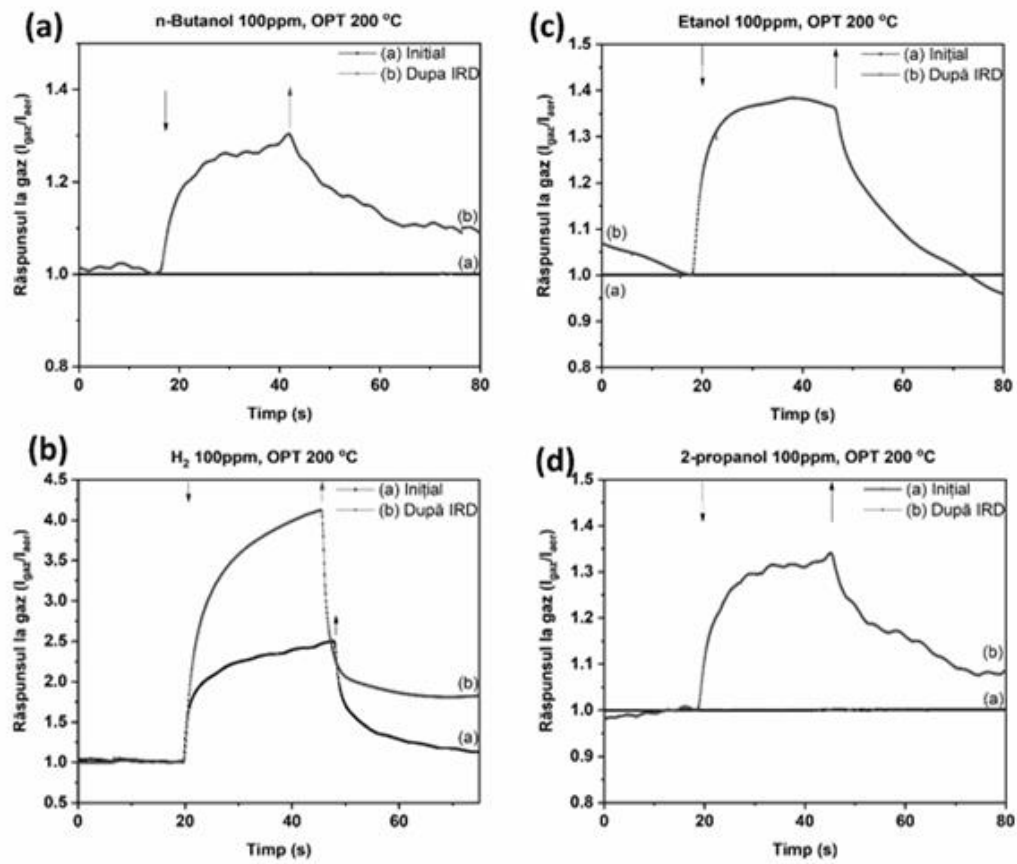


Fig. 3