



MD 4951 B1 2026.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4951** (13) **B1**
(51) Int.Cl: **B82B 3/00** (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
C01G 9/02 (2011.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2024 0035 (22) Data depozit: 2024.10.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2026.01.31, BOPI nr. 1/2026
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAN Cristian, MD; TROFIM Viorel, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu peliculă nanocristalină de ZnAl₂O₄

(57) Rezumat:

Invenția se referă la tehnica și tehnologia semiconductorilor oxizi, în particular la un procedeu de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu peliculă nanocristalină de ZnAl₂O₄.

Procedeu de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu peliculă nanocristalină de ZnAl₂O₄ constă în aceea că se confecționează nanofirele de ZnO într-un cuptor, utilizând metoda de sinteză prin transportul de flacără (FTS); se așează nanofirele de ZnO pe suprafața unei plachete de Si oxidate termic, și se introduce placheta într-un reactor de cuarț vidat și încălzit până la temperatura de 450°C; se transportă, în reactorul de cuarț, printr-un flux de argon, vapori de Al(C₃H₇O)₃, obținuți prin introducerea prafului de Al(C₃H₇O)₃ într-un barbotor din cuarț, încălzit până la temperatura de 120°C, în reactorul de cuarț având loc reacția de piroliză termică, cu obținerea oxidului de aluminiu (Al₂O₃), care se depune pe suprafața nanofirelor de ZnO, formând o peliculă de Al₂O₃; nanofirele de ZnO acoperite cu un strat de peliculă de Al₂O₃ se tratează termic în reactorul de cuarț la temperatura de 975°C timp de 2h, unde are loc difuzia între ambele substanțe și transformarea peliculei de Al₂O₃ într-o peliculă nanocristalină de ZnAl₂O₄.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 4951 B1 2026.01.31

Descriere:

Invenția se referă la tehnica și tehnologia semiconductorilor oxizi, în particular la un procedeu de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 .

În prezent, nanostructurile de semiconductori oxidici (ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , etc.) cu diferite morfologii (pelicule, nanofire, nanocurele și altele) sunt utilizate la confecționarea senzorilor de gaze nocive și explozive. Însă senzorii confecționați pe baza acestor monoxizi se caracterizează printr-o sensibilitate și selectivitate la gaze joasă, prin timp lung de răspuns și recuperare, precum și prin funcționare la o temperatură înaltă. Cu scopul îmbunătățirii parametrilor menționați de exploatare a senzorilor, au fost utilizate diferite metode de funcționalizare a acestor oxizi (depunerea peliculelor nanostructurate ale altor oxizi, formarea compozitului din diferiți oxizi, depunerea metalelor nobile, etc.).

Este cunoscut un procedeu de funcționalizare a nanostructurilor din ZnO cu nanostructuri de ZnAl_2O_4 prin formarea compozitului din acești oxizi. Procedul, utilizând metoda hidrotermală, include următoarele etape: pregătirea soluțiilor pe baza sărurilor ($\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în anumite concentrații prin dizolvarea lor în 100 ml de apă deionizată; dizolvarea unei anumite cantități de NaOH în 100 ml de apă deionizată; soluțiile amestecate se adaugă simultan prin picurare într-un balon, care conține 30 ml de apă deionizată prin agitare constantă; suspensia obținută se transferă într-o autoclavă (căptușită cu teflon) și maturată la temperatura de 100°C timp de 12h; produsul rezultat se centrifughează, apoi se spală în etanol de mai multe ori și se usucă în vid la temperatura de 80°C timp de 16h; pentru prepararea compozitului de $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, produsul obținut se introduce într-un cuptor electric și se calcinează în aer la temperaturile de 600, 800 și 1000°C timp de 5h și se răcește cu viteză de 10°C pe minut. Cu scopul îmbunătățirii stabilității senzorilor confecționați, aceștia au fost încălziți cu un curent de 80 mA timp de 24h. Spinelul ZnAl_2O_4 , din interiorul compozitului, majorează răspunsul și micșorează timpii de răspuns/recuperare la etanol față de senzorii de ZnO pur [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în numărul mare de operații tehnologice, nanoparticulele de ZnO și ZnAl_2O_4 sunt separate în compozit și nu conțin nanoparticule de ZnO , acoperite cu ZnAl_2O_4 de tipul miez-inveliș, ce nu permite de a obține sensibilitate înaltă la confecționarea senzorilor de gaz.

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de formare a stratului de ZnAl_2O_4 pe suprafața nanofirelor de ZnO , care constă în faptul că oxidul de zinc în formă de pulbere cu dimensiunea de $<5 \mu\text{m}$ și pulberea din grafit cu dimensiunea de $<50 \mu\text{m}$, se amestecă și se omogenizează în raport de 1:1. Amestecul se introduce într-un creuzet din ceramică de corindon, care se acoperă cu o placă din Al_2O_3 și se deplasează într-un cuptor electric, încălzit până la temperatura de 975°C timp de 15 min. Sistemul se răcește până la temperatura de 700°C , apoi se scoate din cuptor și se răcește până la temperatura camerei. Ca rezultat, pe suprafața safirului, cresc nanofire de ZnO , iar la interfața dintre Al_2O_3 și ZnO se formează un strat intermediar de ZnAl_2O_4 , datorită mecanismului de creștere solid-vapori. Lungimea nanofirelor de ZnO este de 50-70 nm și diametrele lor variază între zeci de nm la 400 nm, iar stratul tratat intermediar de ZnAl_2O_4 are grosimea de 6 nm [2].

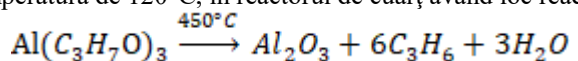
Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că, chiar dacă procedul este destul de simplu, lipsește posibilitatea de a dezlipi Al_2O_3 de pe suprafața nanofirului de $\text{ZnO}-\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ și aplicarea acestei structuri la confecționarea senzorilor de gaze.

Cea mai apropiată soluție este procedul de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanocristale de ZnAl_2O_4 . Nanofirele de ZnO utilizate în acest procedu, au fost confecționate prin metoda de sinteză prin transportul de flacără (FTS) [Rodrigues, Joana and Hoppe, Matthias and Ben Sedrine, Nabih and Wolff, Niklas and Duppel, Viola and Kienle, Lorenz and Adelung, Rainer and Mishra, Yogendra K. and Correia, Maria R. and Monteiro, Teresa. ZnAl_2O_4 decorated Al-doped ZnO tetrapodal 3D networks: microstructure, Raman and detailed temperature dependent photoluminescence analysis, journal Nanoscale Adv., 2020, vol. 2, issue 5, p. 2114-2126]. Această metodă se caracterizează printr-un randament mare (~40%) de creștere a nanofirelor diferitor oxizi (ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , etc.). Procedul de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanocristale de ZnAl_2O_4 cuprinde următoarele etape: nanofirele de ZnO și acetat de aluminiu ($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) au fost amestecate în raport de 2:0.5; 2:1.0; 2:1.5 într-un pahar de sticlă umplut cu etanol diluat (45 ml) ca agent de amestecare; suspensia obținută se agită timp de 10 min la 500 rpm; cu scopul evaporării etanolului, paharul se încălzește la temperatura de 80°C timp de 12h; pulberea uscată se introduce într-un cuptor electric cu temperatura de 500°C , timp de 6h pentru evaporarea reziduurilor organice; pulberea obținută se presează într-o formă cilindrică (diametrul de 5mm și înălțimea de 4mm); tabletele obținute se supun procesului de calcinare la temperatura de 1150°C timp de 5h. Senzorii confecționați pe baza unui singur nanofir de ZnO funcționalizat cu nanocristale de ZnAl_2O_4 au arătat o sensibilitate înaltă la hidrogen $S=I_{\text{gas}}/I_{\text{aer}}=2$ la concentrația de 100 ppm și temperatura camerei [3].

Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în aceea că nanofirele de ZnO sunt funcționalizate parțial cu nanocristale de ZnAl_2O_4 (în formă de nanopuncte) și nu acoperă în total suprafața nanofirului, și nu formează o heterojuncțiune ZnO- ZnAl_2O_4 pe toată suprafața nanofirului de ZnO.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă, constă în funcționalizarea întregii suprafețe a nanofirului de ZnO cu o peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 și, ca rezultat, formarea unei heterojuncțiuni totale, care oferă posibilitatea de a confecționa senzori de hidrogen cu o sensibilitate și selectivitate mult mai mare față de aceiași parametri cunoscuți.

Procedeul de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu pelicula nanocristalină de ZnAl_2O_4 , conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că se confecționează nanofirele de ZnO într-un cuptor, utilizând metoda de sinteză prin transportul de flacără (FTS); se așează nanofirele de ZnO pe suprafața unei plachete de Si oxidate termic, și se introduce placheta într-un reactor de cuarț vidat și încălzit până la temperatura de 450°C ; se transportă, în reactorul de cuarț, printr-un flux de argon, vapori de $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, obținuți prin introducerea prafului de $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ într-un barbotor din cuarț, încălzit până la temperatura de 120°C , în reactorul de cuarț având loc reacția de piroliză termică:



cu obținerea oxidului de aluminiu (Al_2O_3), care se depune pe suprafața nanofirelor de ZnO, formând o peliculă de Al_2O_3 ; nanofirele de ZnO acoperite cu un strat de peliculă de Al_2O_3 se tratează termic în reactorul de cuarț la temperatura de 975°C timp de 2h, unde are loc difuzia între ambele substanțe și transformarea peliculei de Al_2O_3 într-o peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 .

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-4, care reprezintă:

- fig. 1, imaginea SEM a unui nanofir de ZnO funcționalizat cu peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_3 ;

- fig. 2, difractograma XRD a nanofirelor de ZnO/ Al_2O_3 fără tratament termic (1) și tratat termic la temperatura de 975°C timp de 2h (2);

- fig. 3, imaginea senzorului de gaz pe baza unui nanofir de ZnO, funcționalizat cu pelicula nanocristalină de ZnAl_2O_4 ;

- fig. 4, sensibilitatea senzorului la diferite gaze cu concentrația de 100 ppm la diferite temperaturi de operare.

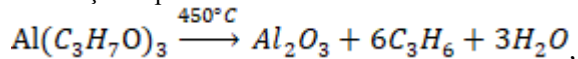
Exemplu de realizare a invenției

Procedeul de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 include următoarele etape:

1. Nanofirele de ZnO se confecționează într-un cuptor, prin metoda FTS, care constă în faptul că pulberea de Zn și polivinil butiral de sacrificiu (PVB) sunt amestecate în raport de 1:2. Amestecul se introduce într-un creuzet din ceramică de corindon și încălzit rapid până la 900°C , timp de 30 min. Datorită vitezei mari de încălzire, polimerul începe să ardă și creează flacăra. Particulele metalice de Zn, mișcându-se în flacără datorită temperaturii și reacției cu oxigenul, se transformă în nanofire de ZnO, depuse peste tot în interiorul cuptorului.

2. Nanofirele de ZnO, crescute în așa mod, se așează pe suprafața plachetei de Si, prealabil oxidată termic. Placheta cu nanofirele de ZnO se introduce într-un reactor de cuarț, vidat și încălzit până la temperatura de 450°C .

3. Pentru funcționalizarea nanofirelor de ZnO cu peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 în reactorul de cuarț se transportă, printr-un flux de argon, vapori de $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, obținuți prin introducerea prafului de $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ într-un barbotor din cuarț, încălzit până la temperatura de 120°C , în reactorul de cuarț având loc reacția de piroliză termică:



cu obținerea oxidului de aluminiu (Al_2O_3), care se depune pe suprafața nanofirelor de ZnO, formând o peliculă de Al_2O_3 .

4. Nanofirele de ZnO acoperite cu un strat de peliculă de Al_2O_3 se tratează termic în reactorul de cuarț la temperatura de 975°C timp de 2h, unde are loc difuzia între ambele substanțe și transformarea peliculei de Al_2O_3 într-o peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 .

În fig. 1, este prezentată imaginea SEM a unui nanofir obținut prin procedeul revendicat, unde se observă un nanofir de ZnO și pelicula nanocristalină de ZnAl_2O_4 cu grosimea de $\sim 60\text{-}70$ nm, care acoperă în total suprafața nanofirului de ZnO.

După cum se poate observa la compararea rezultatelor din fig. 2 curba (2), tratarea termică a nanofirelor de ZnO/ Al_2O_3 la temperatura de 975°C timp de 2h, în difractograma prezentată apar vârfurile caracteristice fazei cristaline a compusului ZnAl_2O_4 .

Analizând procedeul de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu pelicula nanocristalină de ZnAl_2O_4 , se poate observa că procedeul este mult mai simplu decât cele prezentate în stadiul anterior și permite de a funcționaliza toată suprafața nanofirului de ZnO, formând o heterojuncțiune totală, și nu punctiformă. Aceasta conduce la majorarea sensibilității și selectivității senzorilor de hidrogen, confecționați pe baza lor.

Cu scopul demonstrării posibilităților acestui procedeu pentru aplicații practice, pe baza unui nanofir de ZnO funcționalizat cu pelicula nanocristalină de ZnAl_2O_4 , a fost confecționat un senzor de gaz, prin depunerea contactelor din Cr-Au, prezentat în fig. 3.

Senzorul are un răspuns de ~2460 la 100 ppm de hidrogen (fig. 4) și temperatura de operare de 100°C. Senzorul se caracterizează cu o selectivitate înaltă la hidrogen față de gazele cercetate. La temperatura camerei, răspunsul senzorului de hidrogen este de ~8.

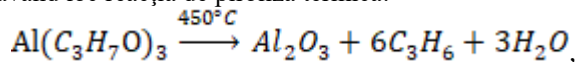
Aceste rezultate sunt mult mai înalte, în comparație cu stadiul tehnicii, deoarece heterojuncțiunea ZnO/ ZnAl_2O_4 acoperă toată suprafața nanofirului de ZnO.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Mei-Yu Guan, Dong-Mei Xu, Yu-Fei Song, Ying Guo, ZnO/ ZnAl_2O_4 prepared by calcination of ZnAl layered double hydroxides for ethanol sensing, Science Direct, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 188, 2013, p. 1148-1154, [regăsit la 2025.03.31]. Găsit pe Internet < <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.016> >
2. W. Zajkowska-Pietrak, J. Turczyński, B. Kurowska, H. Teisseyre, K. Fronc, J. Dąbrowski, S. Kret, ZnO Nanowires Grown on Al_2O_3 - ZnAl_2O_4 Nanostructure Using Solid-Vapor Mechanism. Archives of Metallurgy and Materials, 2023, [regăsit la 2025.03.31]. Găsit pe Internet < https://www.imim.pl/files/archiwum/Vol3_2023/46.pdf >
3. Hoppe M., Lupan O., Postica V., Wolff N., Duppel V., Lorenz Kienle, Ion Tiginyanu, and Rainer Adelung ZnAl_2O_4 -Functionalized Zinc Oxide Microstructures for Highly Selective Hydrogen Gas Sensing Applications, ORIGINAL PAPER, Hydrogen Sensors, Instrumentul Bibliometric Național, 2018, [regăsit la 2025.03.31]. Găsit pe Internet < <https://doi.org/10.1002/pssa.201700772> >

(57) Revendicări:

Procedeul de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 , care constă în aceea că se confecționează nanofirele de ZnO într-un cuptor, utilizând metoda de sinteză prin transportul de flacăra (FTS); se așează nanofirele de ZnO pe suprafața unei plachete de Si oxidate termic, și se introduce placheta într-un reactor de cuarț vidat și încălzit până la temperatura de 450°C; se transportă, în reactorul de cuarț, printr-un flux de argon, vapori de $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, obținuți prin introducerea prafului de $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ într-un barbotor din cuarț, încălzit până la temperatura de 120°C, în reactorul de cuarț având loc reacția de piroliză termică:



cu obținerea oxidului de aluminiu (Al_2O_3), care se depune pe suprafața nanofirelor de ZnO, formând o peliculă de Al_2O_3 ; nanofirele de ZnO acoperite cu un strat de peliculă de Al_2O_3 se tratează termic în reactorul de cuarț la temperatura de 975°C timp de 2h, unde are loc difuzia între ambele substanțe și transformarea peliculei de Al_2O_3 într-o peliculă nanocristalină de ZnAl_2O_4 .

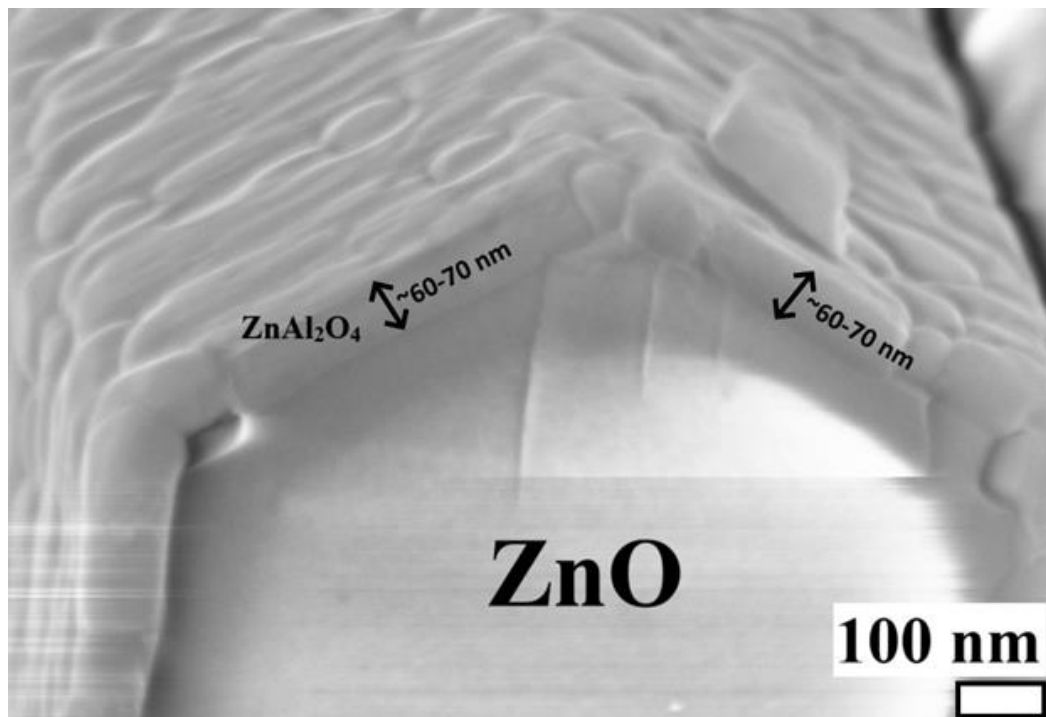


Fig. 1

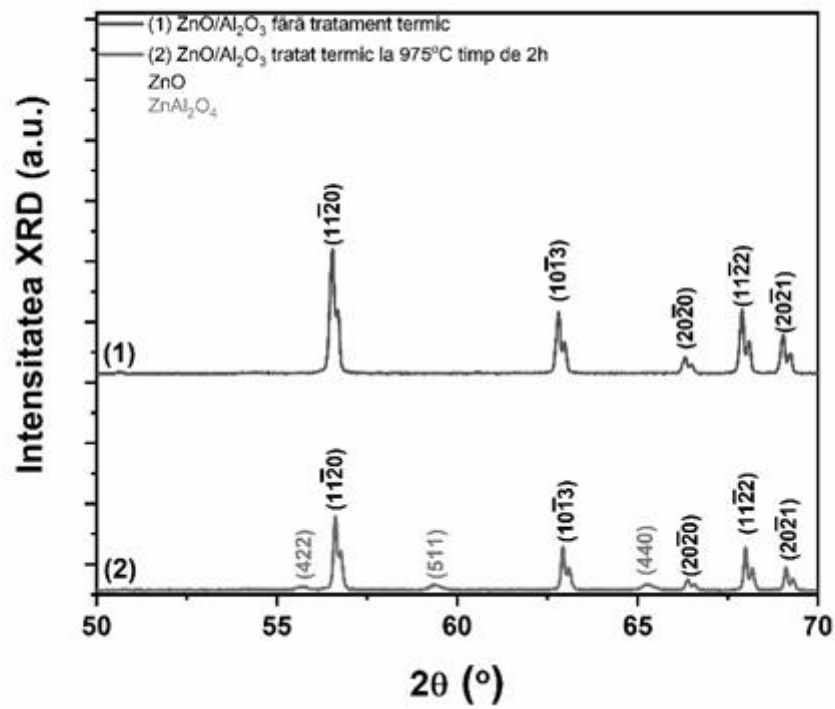


Fig. 2

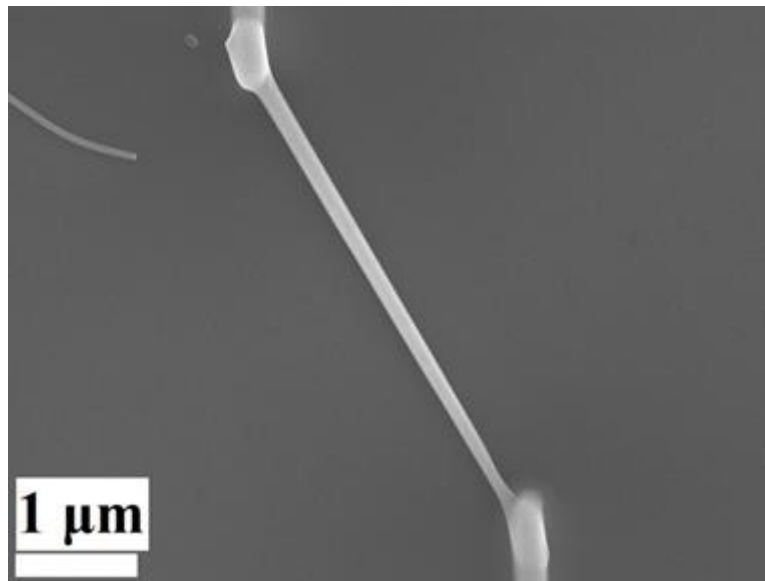


Fig. 3

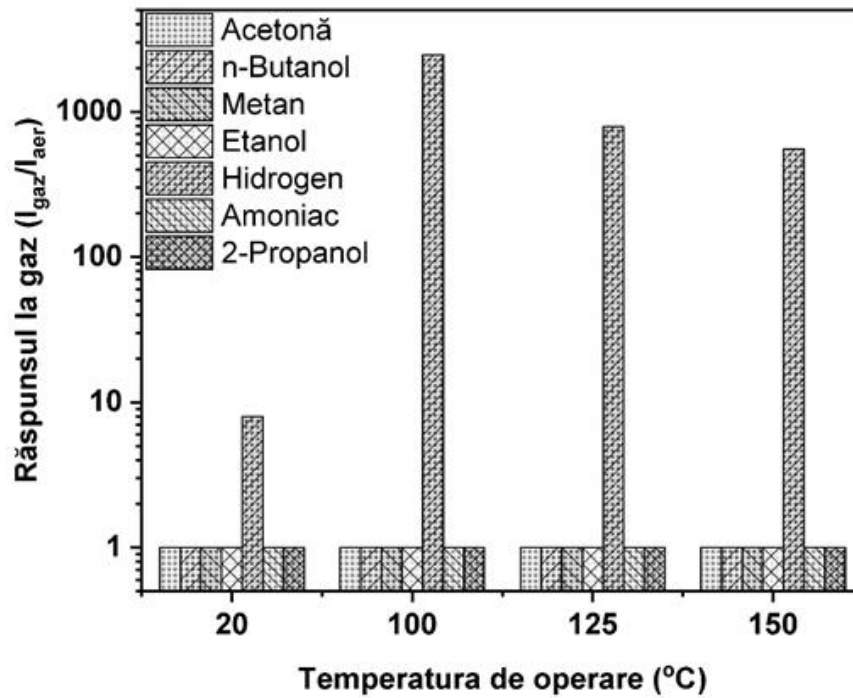


Fig. 4