



MD 4723 B1 2020.11.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4723** (13) **B1**  
(51) Int.Cl.: *B82B 3/00* (2006.01)

### (12) BREVET DE INVENȚIE

<b>In 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</b>	
(21) Nr. depozit: a 2019 0098 (22) Data depozit: 2018.12.21 (67) Numărul cererii transformate și data transformării: s 2018 0122; 2019.12.26	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2020.11.30, BOPI nr. 11/2020
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: POSTICA Vasile, MD; PAUPORTE Thierry, FR; TROFIM Viorel, MD; ABABII Nicolai, MD; LUPAN Oleg, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

#### (54) Procedeu de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de Pd

##### (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnologia semiconductorilor oxizi, în special la tehnologia de obținere a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de paladiu (Pd) și poate fi utilizată la fabricarea senzorilor de gaze explozive și radiație ultravioletă.

Procedeu de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de Pd include creșterea nanofirelor de ZnO pe un substrat de sticlă, acoperit cu un strat de FTO, într-un electrolit de 0,2 mM ZnCl<sub>2</sub>+0,1 M KCl+1,5 μM PdCl<sub>2</sub>, la o temperatură de 90°C,

2  
o viteză de rotație a substratului de 300 rot/min și o tensiune aplicată de -0,51...-0,7 V, timp de 2,5 ore, după care nanofirele de ZnO sunt oxidate termic în aer cu nanoparticule de Pd în două etape: majorarea temperaturii până la 150°C cu rata de creștere de 5°C/min și majorarea temperaturii până la 250°C cu rata de creștere de 1°C/min, cu menținerea temperaturii de 250°C timp de 12 ore.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 4723 B1 2020.11.30

**(54) Method for functionalization of ZnO nanowires with Pd nanoparticles****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to the oxide semiconductor technology, in particular to the technology for producing ZnO nanowires functionalized with palladium (Pd) nanoparticles and can be used in the manufacture of explosive gas and ultraviolet radiation sensors.

The method for functionalization of ZnO nanowires with Pd nanoparticles comprises growing ZnO nanowires on a glass substrate, coated with a FTO layer, in an electrolyte of 0.2 mM ZnCl<sub>2</sub>+0.1 M KCl+1.5 μM PdCl<sub>2</sub>, at a temperature of 90°C, a

2  
substrate rotation rate of 300 rpm and an applied voltage of -0.51...-0.7 V, for 2.5 hours, after which the ZnO nanowires are thermally oxidized in air with Pd nanoparticles in two stages: raising the temperature to 150°C with a growth rate of 5°C/min and raising the temperature to 250°C with a growth rate of 1°C/min, maintaining the temperature at 250°C for 12 hours.

Claims: 1

Fig.: 4

**(54) Способ функционализации нанопроводов ZnO наночастицами Pd****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к технологии оксидных полупроводников, в частности к технологии получения нанопроводов ZnO, функционализированных наночастицами палладия (Pd), и может быть использовано при изготовлении датчиков взрывоопасных газов и ультрафиолетового излучения.

Способ функционализации нанопроводов ZnO наночастицами Pd включает выращивание нанопроводов ZnO на стеклянной подложке, покрытой слоем FTO, в электролите 0,2 mM ZnCl<sub>2</sub>+0,1 M KCl+1,5 μM PdCl<sub>2</sub>, при температуре 90°C,

2  
скорости вращения подложки 300 об/мин и приложенном напряжении -0,51...-0,7 В, в течение 2,5 часов, после чего нанопровода ZnO термически окисляются в воздухе наночастицами Pd в два этапа: повышение температуры до 150°C со скоростью роста 5°C/мин и повышение температуры до 250°C со скоростью роста 1°C/мин, с поддержанием температуры в 250°C в течение 12 часов.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

**Descriere:**

5 Invenția se referă la tehnologia semiconductorilor oxizi, în special la tehnologia de  
obținere a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de paladiu (Pd), și poate fi  
utilizată la fabricarea senzorilor de gaze explozive și radiație ultravioletă.

Funcționalizarea nanostructurilor (SnO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.) cu nanoparticule ale  
metalelor nobile (Pt, Au, Pd, Ag) și/sau oxizii micști ai acestora are scopul de a îmbunătăți  
parametrii senzorilor de gaze confecționate în baza lor, și anume:

- 10
- majorarea sensibilității și selectivității pentru anumite gaze;
  - micșorarea temperaturii de operare a senzorilor;
  - micșorarea timpului de răspuns/recuperare.

15 Nanofirele de ZnO sunt semiconductori oxizi cu o lățime mare a benzii interzise  
(E<sub>g</sub>=3,37 eV) la temperatura camerei și pot fi utilizate în fabricarea senzorilor de gaze (H<sub>2</sub>,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NO<sub>2</sub>, CO) și a dispozitivelor optoelectronice.

Proprietățile senzorică a nanofirelor de ZnO, funcționalizate cu nanoparticule de Pd,  
depind de mărimea nanoparticulelor și distribuția lor pe suprafață.

20 Este cunoscută o metodă de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de  
Pd, care include depunerea nanofirelor de ZnO prin metoda de pulverizare a Zn în plasma  
O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> la anumite presiuni a Zn și a amestecului de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>; depunerea în plasmă a  
nanoparticulelor de Pd, care acoperă 70% din suprafața nanofirelor. Senzorii de H<sub>2</sub> fabricați pe  
baza acestor nanofire funcționalizate cu nanoparticule de Pd posedă sensibilitatea de 2,6% la  
10 ppm și de 4,2% la 500 ppm la temperatura camerei [1].

25 Dezavantajul acestei metode de funcționalizare constă în necesitatea utilizării pentru  
obținerea vidului înalt și în reglarea precisă a presiunii de Zn și a amestecului de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>.

Este cunoscută o metodă de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de  
Pd, care include obținerea nanofirelor de ZnO prin metoda sol-gel pe un substrat de poliimid, și  
efectuarea pulverizării cu magnetron a nanoparticulelor de Pd. Sensibilitatea senzorului la H<sub>2</sub>  
fabricat în baza acestor nanofire este de 91% la 1000 ppm la temperatura camerei [2].

30 Dezavantajul acestei metode constă în mulțimea de operații tehnologice de obținere a  
nanofirelor prin metoda sol-gel.

Dezavantajul comun al metodelor menționate constă într-o îmbunătățire neeficientă a  
sensibilității senzorilor la H<sub>2</sub>, fabricați în baza nanofirelor de ZnO și funcționalizați prin aceste  
metode.

35 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a nanofirelor de ZnO  
funcționalizate cu nanoparticule de Pd prin metoda hidrotermală, care conține următoarele  
componente: Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, NaOH, PdCl<sub>2</sub>. Nanofirele obținute au o lungime de 1...1,5  
μm și diametru de 300 nm. Nanoparticulele de Pd depuse pe suprafața nanofirelor de ZnO în  
aceeași metodă de electrodepunere a ZnO au un diametru de 10...20 nm. Senzorii, confecționați  
40 în baza acestor nanofire, au o sensibilitate la H<sub>2</sub> de 1,4% la 120°C și de 2,7% la 250°C la  
concentrația hidrogenului în aer de 300 ppm. În același timp, acești senzori au o sensibilitate la  
H<sub>2</sub> puțin mai mare decât la etanol, iar procesul de fabricare constă din următoarele etape  
principale:

- 45
- pregătirea soluției;
  - introducerea soluției într-o autoclavă din inox, căptușită cu teflon;
  - încălzirea autoclavei până la 180...200°C;
  - colectarea prafului prin centrifugare;
  - uscarea prafului la 60°C timp de 12 ore [3].

50 Dezavantajul acestui procedeu constă în complexitatea fluxului tehnologic, care reduce  
reproductibilitatea parametrilor senzorilor.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în reducerea etapelor tehnologice de  
fabricare a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de Pd până la o singură etapă,  
pentru integrarea ulterioară a structurilor individuale în nanosenzori selectivi de gaz de  
hidrogen.

55 Procedul, conform invenției, include creșterea nanofirelor de ZnO pe un substrat de  
sticlă, acoperit cu un strat de FTO, într-un electrolit de 0,2 mM ZnCl<sub>2</sub>+0,1 M KCl+1,5 μM  
PdCl<sub>2</sub>, la o temperatură de 90°C, o viteză de rotație a substratului de 300 rot/min și o tensiune  
aplicată de -0,51...-0,7 V, timp de 2,5 ore, după care nanofirele de ZnO sunt oxidate termic în

aer cu nanoparticule de Pd în două etape: majorarea temperaturii până la 150°C cu rata de creștere de 5°C/min și majorarea temperaturii până la 250°C cu rata de creștere de 1°C/min, cu menținerea temperaturii de 250°C timp de 12 ore.

5 Rezultatul invenției constă în simplificarea etapelor tehnologice de confecționare a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de Pd, care aduc la o reproductibilitate mai înaltă a parametrilor senzorilor de gaz la H<sub>2</sub> și se caracterizează printr-o sensibilitate majorată la temperatura camerei.

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

10 – fig. 1, construcția dispozitivului pentru depunerea electrochimică a nanofirelor de ZnO, funcționalizate cu nanoparticule de Pd, care conține: 1 - potențostat, 2 - electrod de platină (Pt), 3 - electrod de referință de Ag/AgCl, 4 - electrod cu substrat de FTO/sticlă, 5 - electrolit;

– fig. 2, imaginea SEM a nanofirelor de ZnO;

15 – fig. 3, imaginea TEM a nanoparticulelor de Pd cu un diametru de 5...20 nm pe suprafața nanofirului de ZnO;

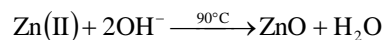
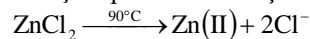
– fig. 4a, imaginea senzorului de gaze în baza unui nanofir de ZnO funcționalizat cu nanoparticule de Pd;

– fig. 4b, sensibilitatea la diferite gaze a senzorului la temperatura camerei.

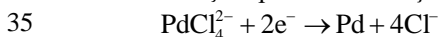
Exemplu de realizare a invenției

20 Un substrat de sticlă, prealabil acoperit cu un strat conductor din oxid de staniu dopat cu fluor (FTO) cu rezistența de 10 Ω/m, se introduce în dispozitivul de depunere electrochimică (fig. 1), efectuat într-un vas de sticlă cu trei electrozi, amplasați la 120° unul față de altul, și anume: electrodul 2 de Pt în calitate de electrod auxiliar, electrodul 3 de referință de Ag/AgCl și electrodul 4 cu FTO/sticlă. Electrolitul 5 din vas are următoarea componență: 0,2 mM ZnCl<sub>2</sub> + 0,1 M KCl + 1,5 μM PdCl<sub>2</sub>. pH-ul soluției de electrolit inițial este de 5,5. Temperatura electrolitului se menține constantă (T=90°C). Tensiunea aplicată la electrodul 4 de lucru este egală cu -0,51 V. În timpul creșterii materialului timp de 2,5 ore, electrodul 4 din vasul de sticlă se rotește cu viteza de 300 rot/min. După procedura de creștere, nanofirele de ZnO sunt oxidate termic în aer cu nanoparticule de Pd în două etape: majorarea temperaturii sobei până la 150°C cu rata de creștere de 5°C/min, și majorarea temperaturii până la 250°C cu rata de creștere de 1°C/min. Durata tratamentului termic în soba electrică la 250°C este de 12 ore.

Reacțiile posibile de creștere a nanofirelor de ZnO dopate cu nanoparticule de Pd sunt:



Reacțiile posibile de creștere a nanoparticulelor de Pd sunt:



40 Ca rezultat se obțin nanofire de ZnO acoperite cu nanoparticule de Pd (fig. 2, 3), cu distribuția lor pe suprafața nanofirului (fig. 3). Pentru a demonstra performanțele acestei metode de creștere simultană a nanofirelor de ZnO, acoperite cu nanoparticule din Pd a fost fabricat un senzor de gaze (fig. 4a), care are o sensibilitate la H<sub>2</sub> (fig. 4b) de sute de ori mai mare decât la alte gaze (concentrația gazelor este de 1000 ppm, temperatura de operare - 25°C).

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. H. T. Wang, Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods, Applied Physics Letters, v. 86, p. 243503, 2005
2. T.R. Rashid, A flexible hydrogen sensor based on Pd nanoparticles decorated ZnO nanorods grown on polyimide tape, Sensors and Actuators B, v. 185, p. 777-784, 2013
3. L.-L. Xing, High gas sensing performance of one-step-synthesized Pd-ZnO nanoflowers due to surface reactions and modifications, Nanotechnology, v. 22, p. 215501, 2011

**(57) Revendicări:**

Procedeu de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de Pd, care include creșterea nanofirelor de ZnO pe un substrat de sticlă, acoperit cu un strat de FTO, într-un electrolit de 0,2 mM ZnCl<sub>2</sub>+0,1 M KCl+1,5 μM PdCl<sub>2</sub>, la o temperatură de 90°C, o viteză de rotație a substratului de 300 rot/min și o tensiune aplicată de -0,51...-0,7 V, timp de 2,5 ore, după care nanofirele de ZnO sunt oxidate termic în aer cu nanoparticule de Pd în două etape: majorarea temperaturii până la 150°C cu rata de creștere de 5°C/min și majorarea temperaturii până la 250°C cu rata de creștere de 1°C/min, cu menținerea temperaturii de 250°C timp de 12 ore.

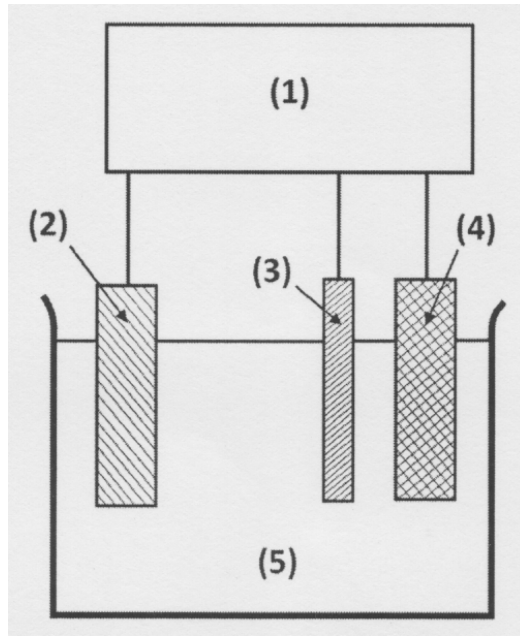


Fig. 1

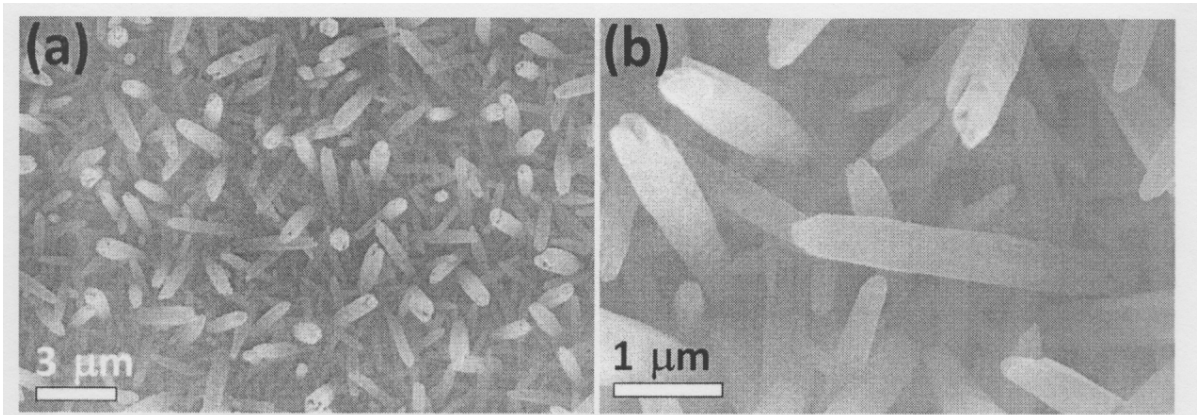


Fig. 2

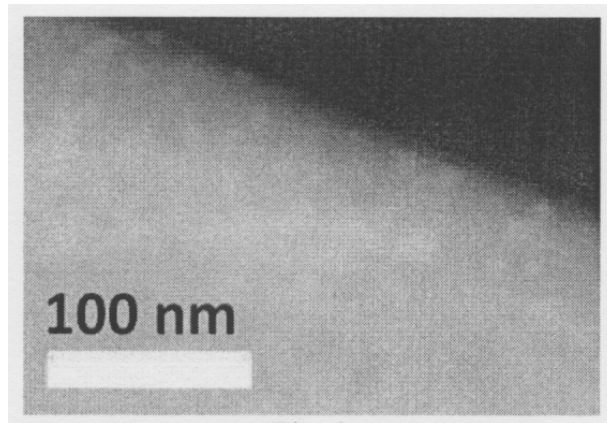


Fig. 3

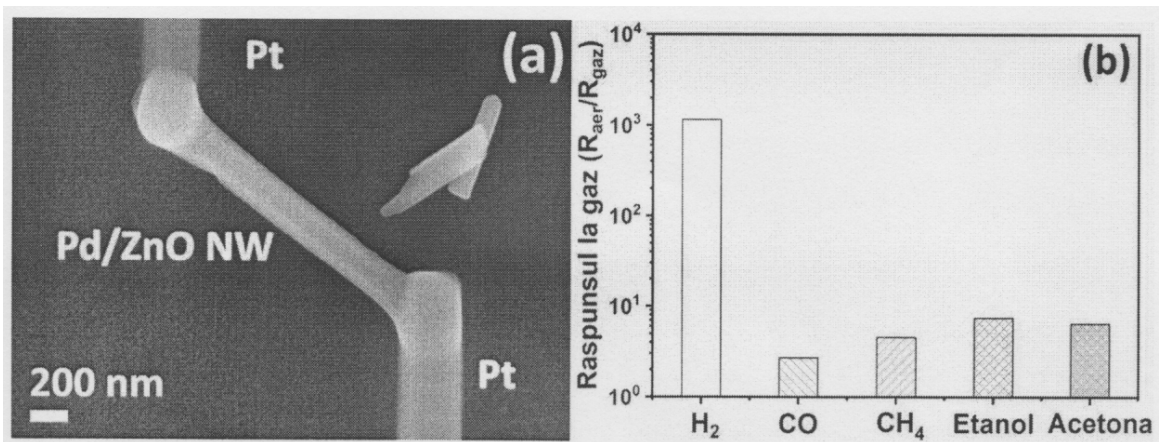


Fig. 4