



MD 1588 Z 2022.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1588** (13) **Z**
(51) Int.Cl: *G01N 27/12* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2020 0110 (22) Data depozit: 2020.09.10	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.12.31, BOPI nr. 12/2021
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAN Oleg, MD; ABABII Nicolai, MD; TROFIM Viorel, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu de obținere a senzorului de hidrogen stabil la umiditate

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnica electrică de măsurat, în particular la procedee de obținere a senzorilor de hidrogen stabili la schimbarea umidității mediului ambiant.

Procedeu de obținere a senzorului de hidrogen stabil la umiditate, include depunerea peliculei nanostructurate de oxid de cupru pe un suport din sticlă prin metoda sintezei chimice din soluție, tratarea termică rapidă la

2
temperatura de 750°C timp de 60 s, depunerea peliculei de Al_2O_3 prin evaporarea termică în vid a tri-izopropilatului de aluminiu $Al(C_3H_7O)_3$, tratarea termică în aer a structurii obținute la temperatura de 620°C timp de 40 min, și depunerea contactelor de Cr-Au în formă de meandru.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 1588 Z 2022.07.31

(54) Method for producing a moisture-resistant hydrogen sensor**(57) Abstract:**

1
The invention relates to electrical measuring engineering, in particular to methods for producing environmental humidity change-resistant hydrogen sensors.

The method for producing a moisture-resistant hydrogen sensor comprises deposition of a nanostructured copper oxide film on a glass substrate by the method of chemical synthesis in solution, rapid heat treatment at

2
750°C for 60 s, deposition of an Al₂O₃ film by thermal evaporation in vacuum of aluminum triisopropylate Al(C₃H₇O)₃, heat treatment in air of the obtained structure at a temperature of 620°C for 40 min, and deposition of meander-shaped Cr-Au contacts.

Claims: 1

Fig.: 4

(54) Способ получения влагостойкого датчика водорода**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к электроизмерительной технике, в частности к способам получения датчиков водорода, устойчивым к изменению влажности окружающей среды.

Способ получения влагостойкого датчика водорода, включает осаждение наноструктурированной пленки оксида меди на стеклянную подложку методом химического синтеза в растворе, быструю

2
термообработку при температуре 750°C в течение 60 с, осаждение пленки Al₂O₃ термическим испарением в вакууме триизопрпилата алюминия Al(C₃H₇O)₃, термообработку в воздухе полученной структуры при температуре 620°C в течение 40 мин, и нанесение контактов Cr-Au в виде меандра.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

Descriere:

5 Invenția se referă la tehnica electrică de măsurat, în particular la procedee de obținere a senzorilor de hidrogen stabili la schimbarea umidității mediului ambiant.

Hidrogenul atrage atenția ca un potențial energetic în industria de transport. Din alt punct de vedere, se cunoaște, că la pacienții cu diferite boli, inclusiv cancerul pulmonar, ulcerele și altele, în aerul expirat se conțin mici cantități de hidrogen.

10 Din aceste considerente, senzorii de hidrogen, sensibilitatea cărora este stabilă la schimbarea umidității aerului, pot fi utilizați pentru respectarea tehnicii de securitate în transport și detectarea bolilor la pacienți.

15 Este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului de hidrogen pe baza grafenului funcționalizat cu nanoparticule din paladiu (Pd), care sunt sintetizate direct pe suprafața foilor de grafen (cu dimensiunea de ~300 nm) prin iradierea cu microunde. Procedeu constă în depunerea manuală a suspensiei de grafen funcționalizat cu nanoparticule din Pd pe suprafața unui suport din ceramică cu 5 perechi de electrozi din Au, depuși preventiv [1].

20 Dezavantajele acestui procedeu constau în imposibilitatea de a obține senzori de hidrogen cu parametrii reproductibili, deoarece metoda de depunere a suspensiei nu permite obținerea grosimii exacte a peliculei între electrozi, totodată senzorul funcționează numai la concentrații destul de mari ale hidrogenului în aer (0,2% H₂) sau 2000 ppm de H₂, totodată la schimbarea umidității aerului în intervalul de 10...50%, sensibilitatea la H₂ se schimbă cu 14%.

Mai este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului de H₂ pe baza nanoparticulelor din SnO₂, care conține următoarele operații tehnologice:

25 1) nanoparticulele din Sn sunt sintetizate datorită formării arcului electric între 12 perechi de electrozi de staniu, la care se aplică tensiunea de 4,5 kV;

2) nanoparticulele din SnO₂ sunt obținute prin tratarea termică în aer a nanoparticulelor din Sn;

30 3) picătura de pastă, care conține SnO₂, este depusă pe suprafața unui suport din ceramică între două contacte, depuse preventiv. Grosimea pastei prelucrate termic este aproximativ de 20 μm [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în complexitatea procedurii tehnologice, care reduce reproductibilitatea parametrilor senzorului. Un alt dezavantaj al acestui senzor este instabilitatea la umiditate. La schimbarea umidității aerului în intervalul de 30...80%, conductanța senzorului se schimbă de la $20 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ la $10 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, adică sensibilitatea se schimbă cu 50%.

35 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a senzorului de hidrogen pe baza nanoparticulelor din SnO₂, funcționalizate cu paladiu (Pd-SnO₂) și acoperite cu o membrană microporoasă din polimer. Procedeu de obținere a senzorului de H₂ conține următoarele operații tehnologice:

40 1) 1g de nanoparticule din SnO₂ se amestecă cu 0,085 g de PdCl₂ în 50 ml de apă și sunt dispersate cu ultrasunet timp de 24 ore;

2) pasta din particule obținută (Pd-SnO₂), în cantitate de 20 mg, se depune pe un substrat dielectric cu 8 perechi de electrozi;

45 3) pe suprafața senzorului obținut se depune o peliculă poroasă dintr-un polimer cu ajutorul centrifugii, și se usucă la temperatura de 150°C timp de 24 ore [3].

Dezavantajele acestui procedeu constau în numărul mare de operații tehnologice, iar pelicula (Pd-SnO₂), depusă manual, ca și în cazurile precedente, nu permite de a obține o grosime exactă a peliculei sensibile la H₂. Utilizarea peliculei poroase din polimer majorează stabilitatea senzorului de H₂ la umiditate, însă brusc micșorează sensibilitatea. Un alt dezavantaj – temperatura înaltă de operare, care este egală cu 450°C, iar sensibilitatea senzorului la H₂ se schimbă cu 28% la schimbarea umidității aerului în intervalul de 0...100%.

Toate aceste procedee, descrise mai sus, conțin un număr mare de operații tehnologice, iar pelicula sensibilă, depusă manual, nu permite obținerea senzorilor cu parametri reproductibili și aplicarea lor la producerea în serie.

55 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă constă în reducerea operațiilor tehnologice de confecționare a senzorului, obținerea peliculei sensibile cu grosimea solicitată (programată), confecționarea contactelor cu tehnologia reaplicabilă a microelectronicii (procesarea simultană a mai multor senzori).

60 Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include depunerea peliculei nanostructurate de oxid de cupru pe un suport din sticlă prin metoda sintezei chimice din soluție, tratarea termică rapidă la temperatura de 750°C timp de 60 s,

depunerea peliculei de Al_2O_3 prin evaporarea termică în vid a tri-izopropilatului de aluminiu $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, tratarea termică în aer a structurii obținute la temperatura de 620°C timp de 40 min, și depunerea contactelor de Cr-Au în formă de meandru.

5 Rezultatul tehnic al invenției constă în elaborarea unui procedeu simplu de obținere a senzorului de hidrogen stabil la umiditate, care permite obținerea parametrilor reproductibili datorită reglării exacte a grosimii peliculei sensibile.

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

- fig. 1, a), b) imaginile SEM ale nanostructurilor Al_2O_3 -CuO tratate termic în aer la temperatura de 620°C timp de 40 min;
- 10 - fig. 2, imaginea senzorului obținut după depunerea contactelor de Cr-Au;
- fig. 3, răspunsul senzorului la diferite gaze cu concentrația de 100 ppm, în funcție de temperatura de operare;
- fig. 4, răspunsul senzorului la hidrogen cu concentrația de 100 ppm în funcție de umiditate (temperatura de operare de 350°C).

15 Senzorul de hidrogen stabil la umiditate, obținut prin procedeul revendicat, conține suportul din sticlă, pe care sunt depuse consecutiv pelicula nanostructurată de oxid de cupru, pelicula de Al_2O_3 , și contactele de Cr-Au în formă de meandru.

Exemplu de realizare a invenției

20 Pe suprafața unui suport din sticlă, preventiv purificată, prin metoda sintezei chimice din soluție (SCS) se depune pelicula nanostructurată de CuO.

Preventiv sunt pregătite 2 vase din sticlă:

- primul vas reprezintă o soluție de cationi și conține: $1\text{M}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 1\text{M}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ dizolvată în apă deionizată;
- al doilea vas reprezintă o soluție de anioni: $2\text{M}(\text{NaOH})$ dizolvată în apă deionizată.

25 Cu ajutorul unui robot, suportul din sticlă se introduce în soluția de anioni ($T=80^\circ\text{C}$, $t=5$ s), apoi – în soluția de cationi ($T \approx 25^\circ\text{C}$, $t=5$ s).

Pe parcursul a 50 de cicluri se obține pelicula nanostructurată de CuO cu grosimea de ~ 2 μm . Grosimea peliculei de CuO este proporțională numărului de cicluri. Pelicula nanostructurată de CuO se tratează termic rapid la temperatura de 750°C timp de 60 s.

30 Depunerea peliculei de Al_2O_3 a fost efectuată prin evaporarea termică în vid ($P=10^{-3}$ mmHg) a tri-izopropilatului de Al ($\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$). Temperatura suportului cu pelicula de CuO este egală cu 450°C . Depunerea peliculei se caracterizează prin aceea că la temperatura de evaporare ($T=118^\circ\text{C}$) tri-izopropilatul momentan se evaporă datorită pirolizei pe suprafața suportului (cu pelicula de CuO), și se depune pelicula ultrasubțire de Al_2O_3 . În așa mod grosimea peliculei depinde liniar de cantitatea de substanță în vaporizator. Pelicula ultrasubțire de Al_2O_3 are grosimea de ~ 10 nm. După depunere, structura obținută se tratează termic în aer la temperatura de 620°C timp de 40 min.

Imaginile SEM a nanostructurii Al_2O_3 -CuO sunt reprezentate în fig. 1.

40 După tratarea termică, pe suprafața suportului cu structura Al_2O_3 -CuO se depune un strat de Cr și apoi – pelicula de Au, cu ajutorul unei măști, care simultan formează configurația în formă de meandru a câtorva senzori, prezentați în fig. 2.

Fig. 3 reprezintă răspunsul senzorului la diferite gaze cu concentrația de 100 ppm și diferite temperaturi de operare și umiditate de 11%. După cum se observă din figură, senzorul este mai sensibil la hidrogen față de alte gaze, iar temperatura de operare (350°C) este mai mică comparativ cu senzorul din prototip.

45 Dependența de umiditate a răspunsului senzorului la 100 ppm de hidrogen și temperatura de operare 350°C este prezentată în fig. 4. După cum se observă, sensibilitatea senzorului ($S=R_a/R_g$) depinde foarte puțin de umiditatea relativă. În diapazonul de umiditate 11...80%, sensibilitatea se schimbă ($(\Delta S/S) \cdot 100\%$) cu $\sim 4\%$, ceea ce demonstrează obținerea rezultatului declarat.

50 Din datele prezentate mai sus se poate observa că procesul de depunere a peliculelor de CuO prin metoda SCS nu este costisitor, iar procesul de depunere a peliculelor de Al_2O_3 și a contactelor de Cr-Au, utilizând tehnologiile microelectronicii, permit procesarea simultană a mai multor senzori cu parametri reproductibili.

55 Conform datelor experimentale, sensibilitatea senzorului de hidrogen pe baza nanostructurilor Al_2O_3 -CuO, puțin depinde de umiditate, deoarece pelicula ultrasubțire de Al_2O_3 nu permite moleculelor de apă să pătrundă la suprafața sensibilă la hidrogen a peliculei de CuO, iar hidrogenul cu dimensiunea moleculelor mult mai mică decât vaporii de apă, trece liber prin Al_2O_3 , ca printr-o sită.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Brigida Alfano, Ettore Massera, Tiziana Polichetti, Maria Lucia Miglietta and Girolamo Di Francia, Effect of Humidity on the Hydrogen Sensing in Graphene Based Devices, Sensors, Lecture Notes in Electrical Engineering V. 539, (2019), p. 11 - 16
2. Zengwei Liu, Xi Yang, Jie Sun, Fengguo Ma, PVDF modified Pd-SnO₂ hydrogen sensor with stable response under high humidity, Materials Letters V. 212, (2018), p. 283-286
3. Alexey A. Vasiliev, Andrey E. Varfolomeev, Ivan A. Volkov, Nikolay P. Simonenko, Pavel V. Arsenov, Ivan S. Vlasov, Victor V. Ivanov, Alexander V. Pislyakov, Alexander S. Lagutin, Igor E. Jahatspanian and Thomas Maeder, Reducing Humidity Response of Gas Sensors for Medical Applications: Use of Spark Discharge Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles, Sensors V. 18(8), (2018), p. 2600

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a senzorului de hidrogen stabil la umiditate, care include depunerea peliculei nanostructurate de oxid de cupru pe un suport din sticlă prin metoda sintezei chimice din soluție, tratarea termică rapidă la temperatura de 750°C timp de 60 s, depunerea peliculei de Al₂O₃ prin evaporarea termică în vid a tri-izopropilatului de aluminiu Al(C₃H₇O)₃, tratarea termică în aer a structurii obținute la temperatura de 620°C timp de 40 min, și depunerea contactelor de Cr-Au în formă de meandru.

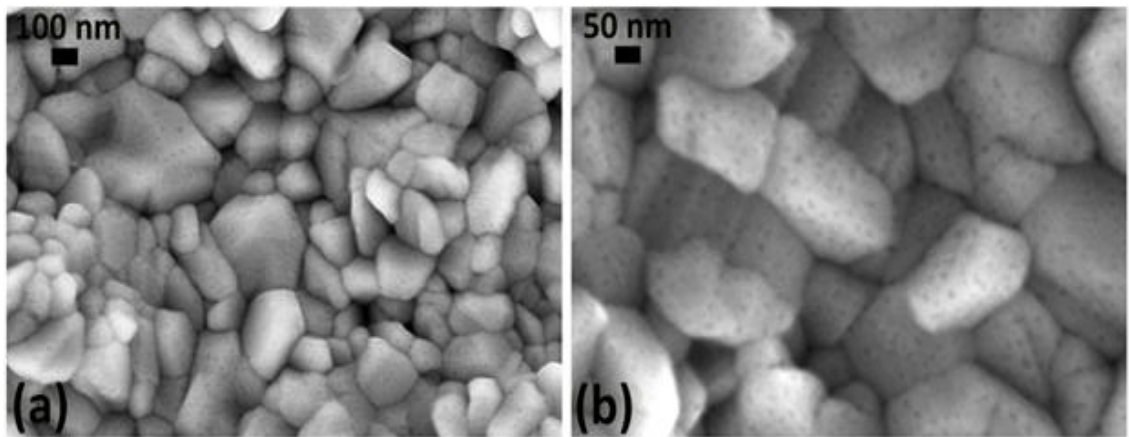


Fig. 1

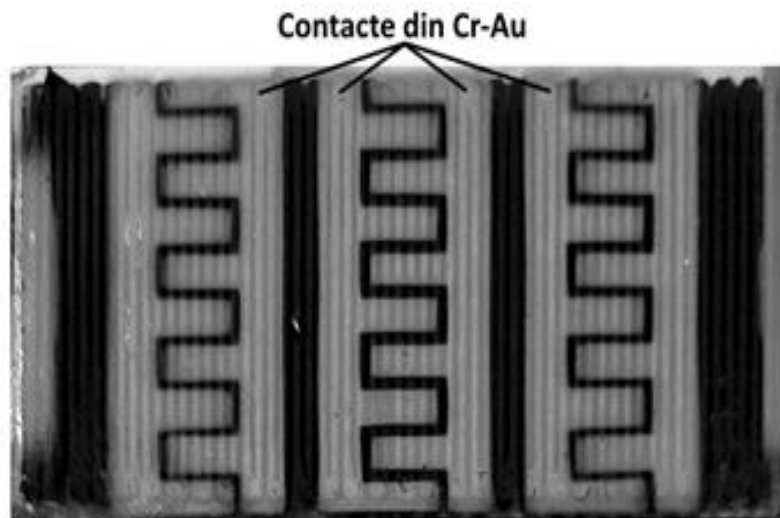


Fig. 2

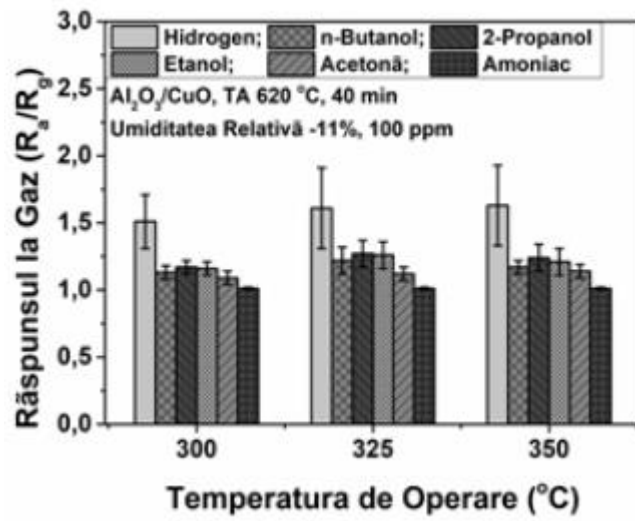


Fig. 3

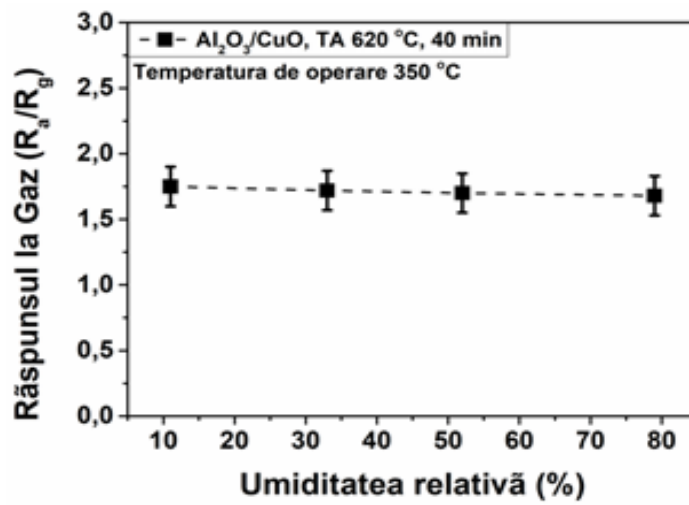


Fig. 4