



MD 1744 Y 2024.02.29

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 1744 (13) Y  
(51) Int.Cl: G01N 27/12 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE  
DE SCURTĂ DURATĂ

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2022 0005 (22) Data depozit: 2022.02.01 (41) Data publicării cererii: 2023.10.31, BOPI nr. 10/2023	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.02.29, BOPI nr. 2/2024
(71) Solicitanți: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; MOCREAC Olga, MD; AFANASIEV Andrei, MD (72) Inventatori: ȚIULEANU Dumitru, MD; MOCREAC Olga, MD; AFANASIEV Andrei, MD (73) Titulari: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; MOCREAC Olga, MD; AFANASIEV Andrei, MD	

(54) Detector de gaze toxice

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la dispozitive sensibile la gaze, în special la detectori ecologici flexibili de gaze toxice pe bază de telur sau aliajele lui, și poate fi utilizată la detectarea rapidă a gazelor toxice la temperatura camerei.

Detectorul, conform invenției, conține un substrat izolator flexibil, pe care este pictat sau printat un strat sensibil la gaze pe bază de

2  
semiconductori, pe care sunt depuși electrozi metalici de contact. Stratul sensibil la gaze este executat din nanocompozit poros  $Te/SnO_2$ , obținut prin uscarea suspensiei reacțiilor hidrotermale ale acidului teluric cu clorură de staniu.

Revendicări: 2

Figuri: 6

MD 1744 Y 2024.02.29

**(54) Toxic gas detector****(57) Abstract:**

1

The invention relates to gas-sensitive devices, in particular to environmentally friendly flexible toxic gas detectors based on tellurium or its alloys, and can be used for the rapid detection of toxic gases at room temperature.

The detector, according to the invention, comprises a flexible insulating substrate, on which is drawn or printed a

2

semiconductor-based gas-sensitive layer, onto which are deposited metal contact electrodes. The gas-sensitive layer is made of a porous Te/SnO<sub>2</sub> nanocomposite, obtained by drying a suspension of hydrothermal reactions of telluric acid with tin chloride.

Claims: 2

Fig.: 6

**(54) Датчик токсических газов****(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к газочувствительным устройствам, в частности к экологичным гибким датчикам токсичных газов на основе теллура или его сплавов, и может быть использовано для быстрого обнаружения токсичных газов при комнатной температуре.

Датчик, согласно изобретению, содержит гибкую изолирующую подложку, на которой нарисован или напечатан

2

газочувствительный слой на основе полупроводников, на который нанесены металлические контактные электроды. Газочувствительный слой выполнен из пористого нанокompозита Te/SnO<sub>2</sub>, полученного путем сушки суспензии гидротермальных реакций теллуровой кислоты с хлоридом олова.

П. формулы: 2

Фиг.: 6

**Descriere:**

5 Invenția se referă la dispozitive sensibile la gaze, în special la detectori ecologici flexibili de gaze toxice pe bază de telur sau aliajele lui, și poate fi utilizată la detectarea rapidă a gazelor toxice la temperatura camerei.

Sunt cunoscuți mai mulți detectori pe bază de semiconductori pentru sesizarea și controlul gazelor toxice și poluante. Acești detectori sunt elaborați pe baza semiconductoarelor din oxizi de metale, cum ar fi  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [1].

10 Dezavantajele acestor detectori conținu în aceea că aceștia posedă o sensibilitate insuficientă pentru detectarea unor gaze poluante și funcționează numai la temperaturi înalte, cuprinse între 200...400°C.

15 Mai este cunoscut un detector de gaze, care funcționează la temperatura camerei, elaborat pe bază de telur (Te) sau aliajele lui binare ( $\text{As-Te}$ ,  $\text{Ge-Te}$ ,  $\text{Sb-Te}$ , etc.) ori ternare ( $\text{Ge-As-Te}$ ,  $\text{Ge-Sb-Te}$ ,  $\text{Ge-S-Te}$ , etc.). Acest detector constă dintr-un strat compact de telur sau telurizi sensibili la gaze, dotat cu electrozi din Al, Pt, Ni, Cr de diferite configurații, amplasați planar pe suprafața stratului activ, sub acest strat sau pe ambele părți ale acestuia. În ansamblu, detectorul este confecționat pe substraturi rigide din Pyrex,  $\text{Si/SiO}_2$ , ceramică sinterizată  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. [2].

20 Dezavantajul acestui detector constă în aceea că el este neflexibil și neecologic, iar stratul sensibil la gaze este compact, ceea ce limitează suprafața lui activă de contact cu mediul gazos și reduce intervalul dinamic de sensibilitate spre valori mai mici de 1 ppm.

25 Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui detector de gaze, flexibil și ecologic, care funcționează la temperatura camerei într-un interval dinamic avansat de până la 5,0 ppm.

30 Detectorul de gaze toxice, conform invenției, elimină dezavantajele menționate mai sus prin aceea că conține un substrat izolator flexibil, pe care este pictat sau printat un strat sensibil la gaze pe bază de semiconductori, pe care sunt depuși electrozi metalici de contact. Totodată stratul sensibil la gaze este executat din nanocompozit poros  $\text{Te/SnO}_2$ , obținut prin uscarea suspensiei reacțiilor hidrotermale ale acidului telurios cu clorură de staniu, cu formarea unei paste din aglomerate minuscule de blocuri pufoase neregulate, conținând 39 at.% Te, 52 at.% O, 5,5 at.% Sn, și 3,5 at.% resturi de Cl.

Substratul izolator flexibil poate fi realizat din hârtie sau material plastic compostabil.

35 Rezultatul invenției constă în majorarea suprafeței active a detectorului de gaze prin fabricarea și utilizarea stratului sensibil la gaze din nanocompozit  $\text{Te/SnO}_2$  cu o microstructură poroasă și o morfologie superficială reliefată, fapt ce conduce la majorarea intervalului dinamic de sensibilitate de cinci ori, comparativ cu detectoarele cu suprafața compactă. Totodată, invenția deschide calea realizării unui detector de gaze cu o funcționalitate sporită față de cele precedente prin flexibilitatea sa, care permite utilizarea sa în sisteme electronice tipărite pe materiale compostabile și

40 reciclabile, inclusiv pe hârtie.  
Invenția se explică prin desenele din fig. 1-6, care reprezintă:  
- fig. 1, aspectul schematic al detectorului de gaze pe bază de nanocompozit  $\text{Te/SnO}_2$ ;  
- fig. 2, procedura tehnologică de obținere a pastei de nanocompozit  $\text{Te/SnO}_2$ ;  
- fig. 3, caracteristica curent/tensiune a detectorului de gaze în aer ambiant și în  
45 mixtura lui cu 1,0 ppm de gaz toxic  $\text{NO}_2$ ;  
- fig. 4, microimaginea nanocompozitului  $\text{Te/SnO}_2$  pictat pe un substrat de hârtie;  
- fig. 5, dependența sensibilității detectorului de concentrația gazului toxic  $\text{NO}_2$ ;  
- fig. 6, caracteristica tranzitorie a intensității curentului electric prin detector la aplicarea pulsurilor de gaz  $\text{NO}_2$ .

50 Detectorul de gaze toxice (fig. 1-6) conține substratul izolator flexibil 1, pe care este pictat sau printat stratul sensibil la gaze pe bază de semiconductori 2, pe care sunt depuși electrozii metalici de contact 3.

55 Substratul 1 se pregătește prin tăiere din folii de materiale flexibile, durabile, compostabile și reciclabile, inclusiv materiale plastice sau hârtie. Dimensiunile substratului 1 sunt determinate de destinația detectorului și asigură fixarea lui în celula sau cutia respectivă a detectorului. Electrozii de contact 3, la care se conectează circuitul exterior, sunt realizați din linii metalice executate din Ag, In, etc., depuse sau pictate în aranjament planar.

Stratul sensibil la gaze 2 este pictat sau printat din pasta de nanocompozit Te/SnO<sub>2</sub> obținut prin recristalizare hidrotermică a telurului policristalin conform următoarelor proceduri tehnologice (fig. 2):

1. Obținerea acidului telurous H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> prin reacția dintre pulberea de Te pur și acidul azotic diluat;
2. Obținerea unei soluții de clorură de staniu SnCl<sub>2</sub> prin dizolvarea sării SnCl<sub>2</sub> în acid sulfuric diluat;
3. Obținerea unei suspensii de Te/SnO<sub>2</sub> prin amestecarea soluțiilor de clorură de staniu SnCl<sub>2</sub> și acid telurous H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>;
4. Obținerea pastei de Te/SnO<sub>2</sub> prin filtrarea suspensiei obținute și spălarea filtratului sub vid.

Detectorul funcționează în modul următor.

Între electrozii 3 se aplică o polarizare electrică și concomitent se măsoară variația intensității curentului, cauzată de prezența gazului respectiv în mediul ambiant. Gazul considerat poate fi toxic cum ar fi dioxidul de azot (NO<sub>2</sub>), sulfura de hidrogen (H<sub>2</sub>S) sau sulfura de oxigen SO<sub>2</sub>. Moleculele de gaz sunt adsorbite pe stratul sensibil la gaze 2 din pasta de nanocompozit Te/SnO<sub>2</sub> și alterează conductivitatea ei electrică. Efectul gazului adsorbit poate fi oxidarea sau reducerea, de aceea influența lui poate conduce la micșorarea sau creșterea respectivă a rezistenței electrice a detectorului. Sensibilitatea către gaze a detectorului se determină prin formula:

$$S = 100 (|R_a - R_g|) / R_x,$$

unde R<sub>a</sub> și R<sub>g</sub> sunt rezistențele electrice ale detectorului în aer și respectiv în prezența gazului toxic, iar R<sub>x</sub> este rezistența cea mai mare dintre R<sub>a</sub> sau R<sub>g</sub>.

Interacțiunea stratului sensibil la gaze 2 din pasta de nanocompozit Te/SnO<sub>2</sub> cu gazele, inclusiv cu dioxidul de azot la temperatura camerei poate fi explicată ținând cont de principala particularitate a aliajelor de Te, care constă în faptul că partea de sus a benzii de valență este formată din stările electronilor solitari p. Când stratul de Te/SnO<sub>2</sub> este introdus în mediul gazos, are loc adsorbția moleculelor de gaz, care pot crea donori sau acceptori. Dacă se consideră dioxidul de azot, atunci la adsorbția lui pe suprafața stratului de Te/SnO<sub>2</sub> se creează nivele acceptoare, care captând electroni solitari ai atomilor de Te eliberează goluri adiționale în domeniul aferent suprafeței. Ca rezultat, crește conductivitatea electrică de suprafață și se micșorează rezistivitatea integrală a stratului. Acest fapt într-adevăr se observă experimental prin creșterea intensității curentului prin detector la aplicarea gazului toxic (fig. 3).

Particularitățile morfologice ale stratului sensibil al detectorului revendicat, executat din nanocompozitul Te/SnO<sub>2</sub>, permite majorarea suprafeței de contact cu moleculele gazului toxic. În fig. 4 este reprezentată microimaginea SEM (Microscopul Electronic cu Baleiaj) tipică a stratului sensibil la gaze din nanocompozit Te/SnO<sub>2</sub>, care constă din aglomerate minuscule de blocuri pufoase neregulate cu dimensiuni de aproximativ 100 nm, care conform datelor spectroscopiei dispersive cu raze "X" (EDX), conțin aproximativ 39 at.% Te, 52 at.% O, 5,5 at.% Sn și 3,5 at. % resturi de Cl. Structura poroasă și pufoasă a acestui strat majorează suprafața de contact și numărul de molecule de gaz ce interacționează cu nanocompozitul solid, ceea ce duce la creșterea intervalului dinamic de detectare de la 1,0 ppm la 5,0 ppm de NO<sub>2</sub> (fig. 5).

Este important și faptul că răspunsul detectorului la gazul toxic este reversibil și reproductibil fără o deplasare vizibilă a liniei de bază, iar perioada de răspuns și cea de recuperare la apariția și dispariția acestui gaz este scurtă, constituind aproximativ 30 și 150 sec respectiv (fig. 6).

Detectorul propus este ieftin, flexibil și ecologic, funcționează la temperatura camerei și permite sesizarea rapidă a gazelor toxice și poluante, cum ar fi dioxidul de azot, într-un interval dinamic larg de concentrații.

Detectorul poate fi utilizat pentru controlul și monitorizarea nivelului de poluare a mediului ambiant, precum și a proceselor tehnologice în industria chimică și cea alimentară.

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

1. DE 2651160 A1 1977.05.18
2. DE 10019010 A1 2001.10.25

**(57) Revendicări:**

1. Detector de gaze toxice, care conține un substrat izolator flexibil, pe care este pictat sau printat un strat sensibil la gaze pe bază de semiconductori, pe care sunt depuși electrozi metalici de contact, **caracterizat prin aceea că** stratul sensibil la gaze este executat din nanocompozit poros  $\text{Te/SnO}_2$ , obținut prin uscarea suspensiei reacțiilor hidrotermale ale acidului teluric cu clorură de staniu, cu formarea unei paste din aglomerate minuscule de blocuri pufoase neregulate, conținând 39 at.% Te, 52 at.% O, 5,5 at.% Sn, și 3,5 at.% resturi de Cl.

2. Detector, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** substratul izolator flexibil este realizat din hârtie sau material plastic compostabil.

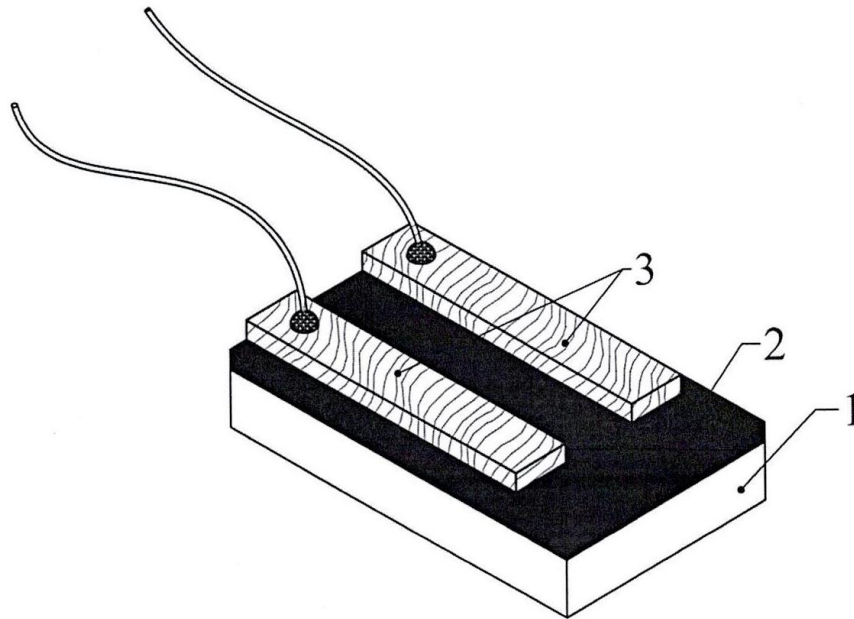


Fig. 1

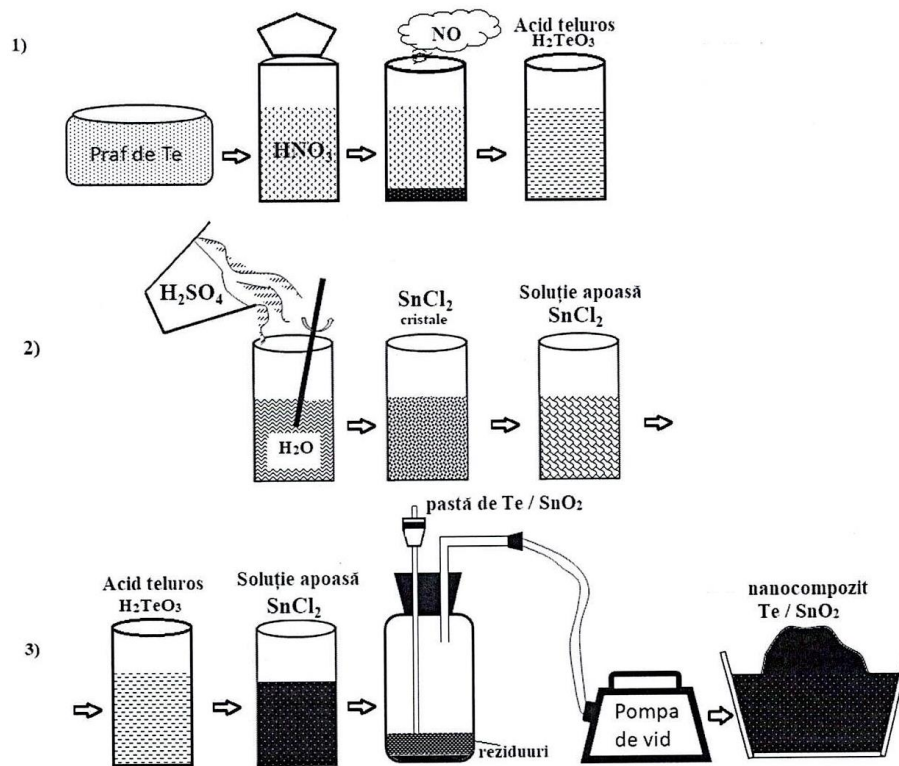


Fig. 2

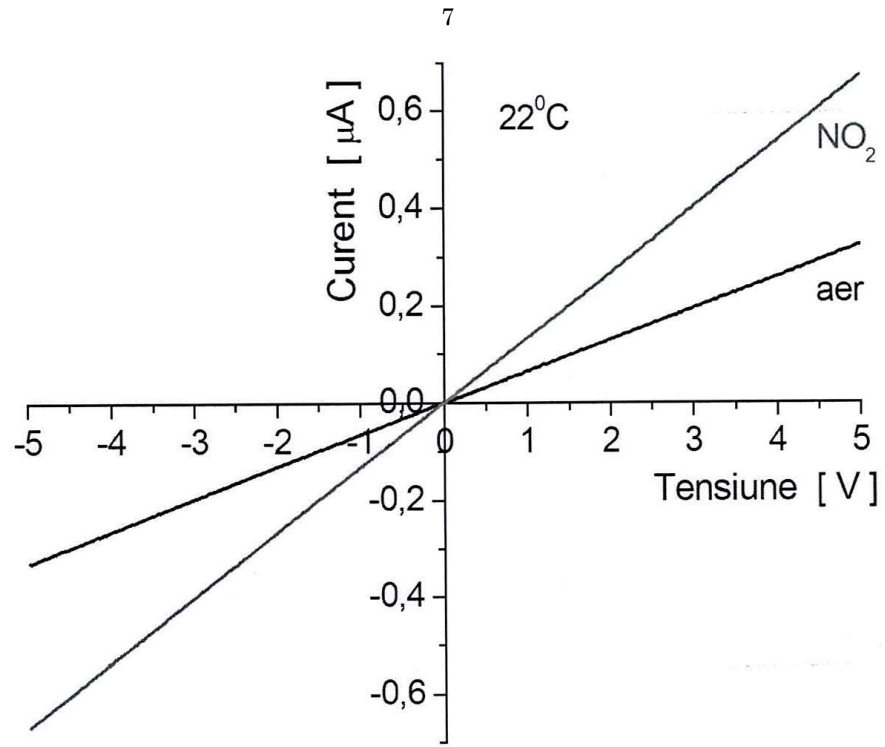


Fig. 3

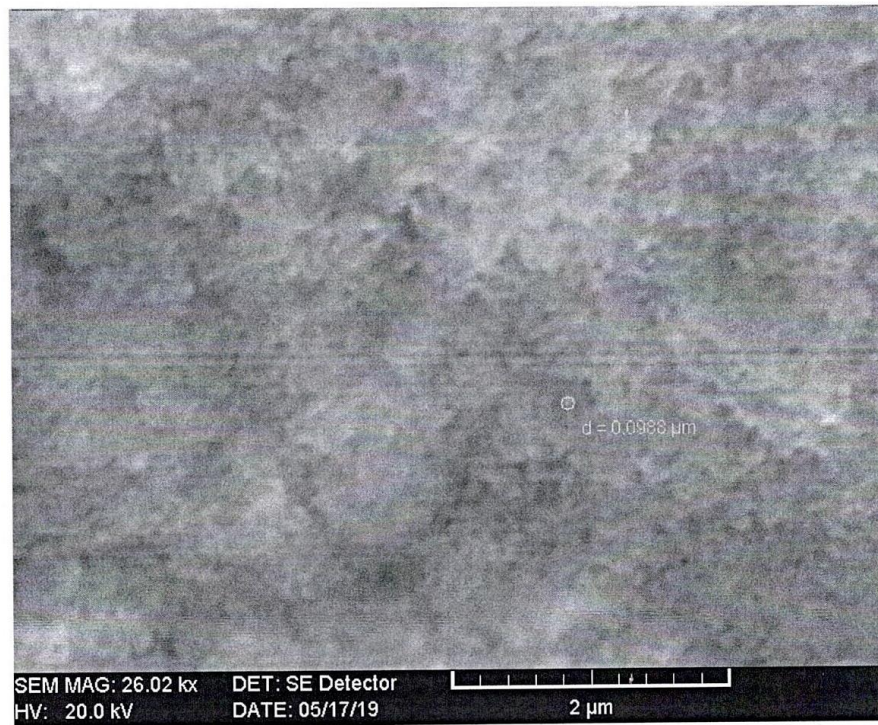


Fig. 4

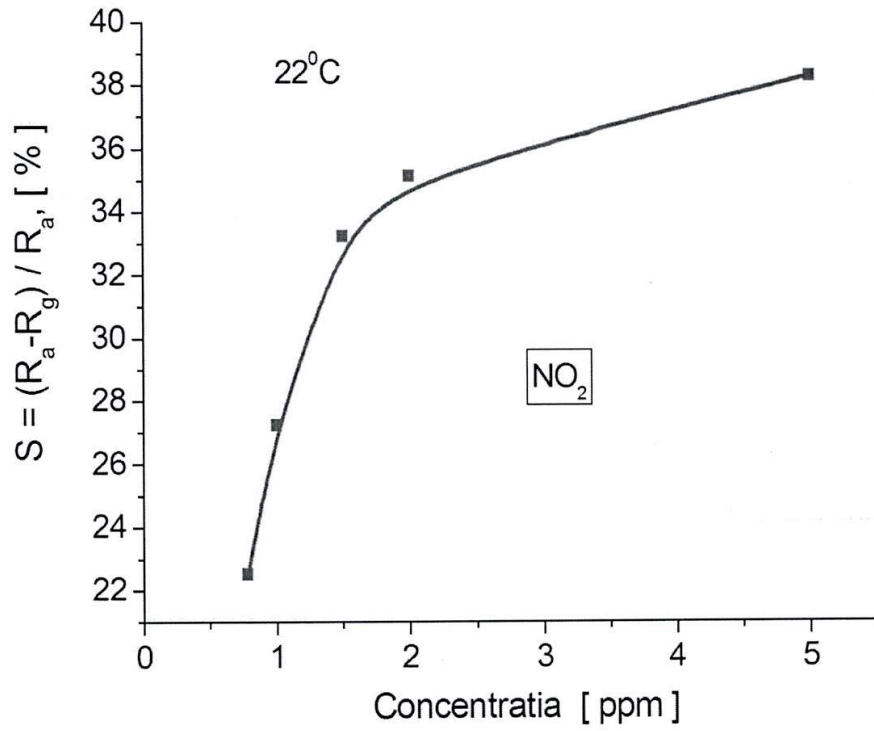


Fig. 5

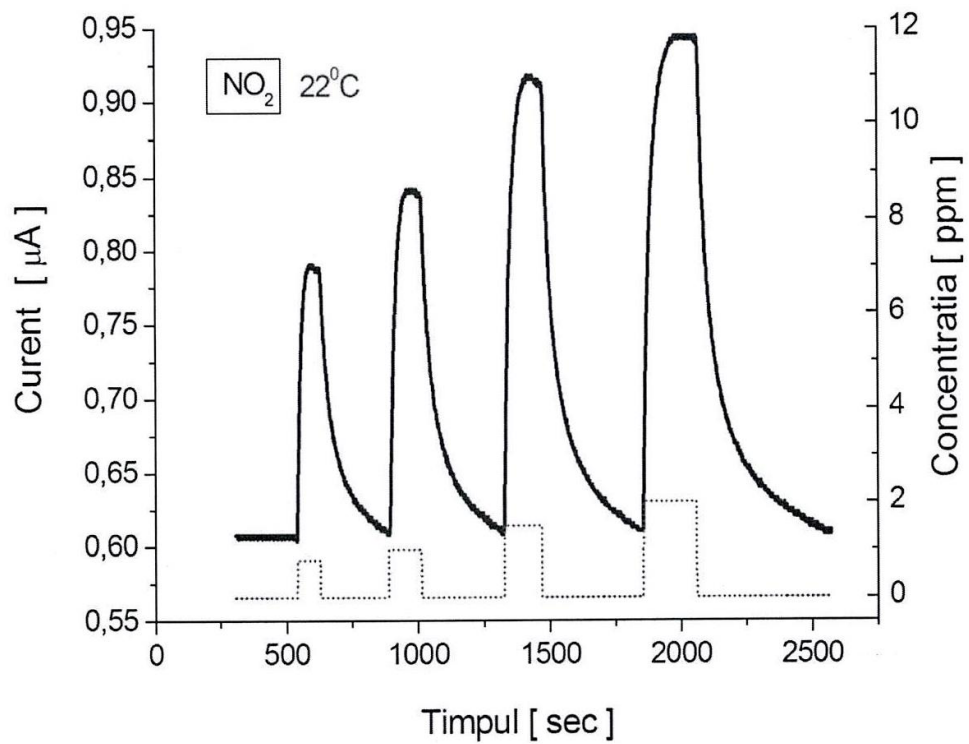


Fig. 6