



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00165**

(22) Data de depozit: **21/02/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. **11/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2014 BOPI nr. **9/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA**
"ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI,
BD. CAROL I, NR.11, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• **DOROFTEI CORNELIU, STR. SUCEVEI,**
BL. 115, SC. B, AP. 23, FĂLTICENI, SV, RO;

• **IACOMI FELICIA DACIA, ȘOS. PĂCURARI**
NR. 3, BL. 540, SC. T2, AP. 33, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 125633 B1; US 2009/0049890;
WO 031039483 A2

(54) **SENZOR REZISTIV PENTRU VAPORI DE ACETONĂ**



RO 129798 B1

1 Invenția se referă la un senzor rezistiv de gaze reducătoare, destinat detectării și măsurării concentrației vaporilor de acetonă din aer.

3 Senzorul este un dispozitiv care detectează sau măsoară unele condiții sau proprietăți și înregistrează, indică sau uneori răspunde la informația primită. Astfel, senzorii au funcția de a converti un stimul într-un semnal măsurabil. Stimulii pot fi la origine mecanici, termici, electromagnetici, acustici sau chimici, în timp ce semnalul măsurabil este tipic de natură electrică, deși pot fi de asemenea folosite semnale pneumatice, hidraulice și optice.

7 Caracteristicile principale ale senzorilor pot fi definite prin următorii parametri: domeniul de utilizare, sensibilitatea, rezoluția (cel mai mic increment măsurabil al stimulului), frecvența maximă a stimulului ce poate fi detectat (rapiditatea), acuratețea (eroarea de măsurare raportată în procente, la întreaga scală), dimensiunile și masa senzorului, temperatura de operare și condițiile de mediu, durata de viață (în ore sau număr de cicluri de operare), stabilitatea pe termen lung și costul.

9 Un senzor de gaz este un convertor care detectează molecule de gaz și produce un semnal electric a cărui valoare este proporțională cu concentrația de gaz.

13 Pentru detecția și măsurarea unor concentrații de gaz, multe din soluțiile constructive propun dispozitive cu senzori de gaz ce se pot clasifica în trei grupe, iar fiecare grupă diferă în funcție de tehnologia aplicată pentru dezvoltarea lor: sisteme optice, sisteme spectroscopice și sisteme în stare solidă.

17 Sistemele optice măsoară spectrul de absorbție după ce gazul țintă a fost excitat la lumină. Un astfel de senzor necesită un sistem complex: o sursă de excitație monocromatică și un senzor optic pentru analiza spectrului de absorbție.

21 Sistemele spectroscopice se bazează pe analiza directă a masei moleculare sau a spectrului vibrațional al gazului țintă. Un astfel de senzor poate măsura cantitativ compoziția diferitelor gaze cu o precizie foarte bună. Spectrometrul de masă și cromatograful de gaz sunt cele mai importante sisteme de senzori spectroscopici de gaz, dar, în același timp, sunt foarte scumpe și dificil de implementat în spații reduse.

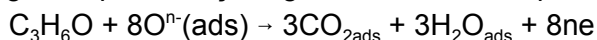
23 Sistemele de senzori în stare solidă se bazează pe modificarea proprietăților fizice și chimice ale materialelor sensibile când sunt expuse la diverse medii gazoase. Datorită simplității și costului scăzut, materialele semiconductoare oxidice sub formă de materiale masive, straturi groase sau subțiri, sunt indicate pentru realizarea senzorilor de gaz de tip rezistiv. Unul din mecanismele de detecție în aceste materiale este bazat, în mare parte, pe reacțiile ce apar la suprafața senzorului ca rezultat al modificării în concentrația oxigenului adsorbit. Ioni de oxigen adsorbiți la suprafața materialului (considerând un material semiconductor de tip n) extrag electroni din material și creează o barieră de potențial ce limitează mișcarea electronilor și conductivitatea. Când gazele reactive se combină cu acest oxigen, înălțimea barierei de potențial este redusă și astfel crește conductivitatea. Această schimbare a conductivității este direct legată de cantitatea de gaz specific prezent în mediu, de aici rezultând posibilitatea determinării prezenței și concentrației gazului. Aceste reacții gaz-senzor apar mai ales la temperaturi înalte (150...600°C), așa că senzorul trebuie poziționat la temperatura de răspuns maxim.

29 Stadiul actual al tehnicii cu privire la senzorii rezistivi în stare solidă pentru vapori de acetonă arată faptul că majoritatea senzorilor de acest tip prezintă o sensibilitate, stabilitate și reproductibilitate a măsurărilor reduse, însă, în același timp, prezintă și o selectivitate scăzută în raport cu alte gaze, falsificând în mare măsură rezultatele măsurărilor. Senzorii rezistivi în stare solidă sub formă de straturi subțiri reprezintă un avantaj, prin aceea că au un consum redus de energie, însă aceștia sunt sensibili la contaminare fizică și chimică, fiind rareori regenerabili.

L. Zhang, H. W. Qin, P. Song, J. F. Hu, M. H. Jiang, "Electric properties and acetone-sensing characteristics of La_{1-x}Pb_xFeO₃ perovskite system", Mater. Chem. Phys. 98 (2006) pp. 358-362 , se referă la un sensor de acetonă din compusul oxidic cu compoziția La _{0,68} Pb _{0,32} FeO ₃ , prezentând o sensibilitate de valoare 30 (rezistența electrică a senzorului crește de 30 de ori față de valoarea sa în aer curat) la o concentrație de 500 ppm.	1
P. Song, H. V. Qin, L. Zhang, K. An, Z. I. Lin, J. F. Hu, M. H. Jiang, "The structure, electrical and ethanol-sensing properties of La_{1-x}Pb_xFeO₃ perovskite ceramics with x ≤ 0,3", Sens. Actuators B 104 (2005) pp. 312-316 , se referă la un sensor cu compoziția La _{0,8} Pb _{0,2} FeO ₃ acesta prezentând sensibilitate la etanol și mai puțin la acetonă.	3
M. P. Singh, H. Singh, O. Singh, N. Kohli, R. C. Singh, "Preparation and characterization of nanocrystalline WO₃ powder based highly sensitive acetone sensor", Indian Journal of Physics 86 (2012) pp. 357-361 , prezintă un senzor pe bază de WO ₃ , capabil să detecteze concentrații de 50 ppm. Însă, pentru aceeași temperatură de operare, este sensibil atât la acetonă, cât și la etanol.	5
Invenția urmărește rezolvarea problemei realizării unui senzor pentru vapori de acetonă simplu, sensibil, cu selectivitate bună față de alte gaze, ieftin, stabil, și cu o bună rezistență la contaminare.	7
Senzorul rezistiv pentru vapori de acetonă conform invenției înlătură dezavantajele senzorilor prezentați prin aceea că, în scopul obținerii de sensibilitate, selectivitate, timp de răspuns, stabilitate superioară și rezistență la contaminare, utilizează drept element sensibil un material ceramic, bloc ceramic poros prevăzut cu doi electrozi pe una din suprafețe, suprafața opusă fiind plasată pe un încălzitor, care are o structură submicronică și este realizat din compusul oxidic cu compoziția La _{0,8} Pb _{0,2} Fe _{1-x} Zn _x O ₃ , unde x = 0,05...0,5, preparat prin orice procedeu.	9
Senzorul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	11
- este simplu: un corp solid dintr-un singur material prevăzut cu doi electrozi interdigitali și plasat pe un încălzitor electric;	13
- este stabil fizic și chimic: material semiconductor ceramic, rezistent la temperaturi mari, fără compuși care ar putea reacționa cu substanțe din mediul ambiant;	15
- este foarte sensibil la vapori de acetonă și puțin sensibil la alți vapori sau gaze reducătoare;	17
- acoperă o gamă largă de concentrații ale acetonei în aer;	19
- fiind poros și cu o foarte mare suprafață activă, este rezistent la contaminare fizică sau chimică;	21
- în caz de contaminare, poate fi regenerat termic;	23
- este ieftin și ușor de produs.	25
Blocul ceramic este prevăzut cu doi electrozi interdigitali (formă de pieptene) pe una din suprafețe, suprafața opusă fiind plasată pe un încălzitor. Materialul din care este constituit blocul ceramic este un compus oxidic, cu structura de tip perovskit și cu rezistivitatea electrică de circa 90 Ω · cm la temperatura de 330°C, găsită experimental ca fiind cea optimă de operare. Senzorul prezintă o sensibilitate mare într-un domeniu larg de concentrații ale vaporilor de acetonă în aer (50...2000 ppm), precum și o stabilitate fizică și chimică bună. Blocul ceramic este realizat prin presarea unei pulberi foarte fine, nanometrice, urmată de un tratament termic, astfel încât să se obțină o masă rezistentă mecanic, cu cristale submicronice și cu o porozitate de circa 40%. Suprafața activă, în contact cu aerul ce conține vapori de acetonă, este foarte mare, fiind în cea mai mare parte în interiorul senzorului, nu doar la suprafața materialului dintre electrozi, astfel fiind într-o măsură mare ferită de impurități solide. Pentru contaminarea chimică a întregii suprafețe active, ar fi nevoie de o mare cantitate de contaminanți. Senzorul poate fi curățat termic (regenerat), deoarece rezistă foarte bine la temperatură.	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 129798 B1

1 Sensibilitatea bună la vapori de acetonă (C_3H_6O), poate fi explicată prin implicarea
grupării hidroxil OH^- . Când materialul senzorului de tip perovskit ($La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{1-x}Zn_xO_3$, $x =$
3 $= 0,05...0,5$) este expus la acești vapori, gruparea OH^- reacționează cu oxigenul chemisorbit
pe suprafața senzorului, generând electroni liberi care măresc rezistivitatea electrică a
5 perovskitului (semiconductor de tip p). În prezența vaporilor de acetonă, are loc reacția
chimică dintre gazul specificat și oxigenul adsorbit la suprafața materialului senzor:



Electronii eliberați de această reacție tind să anihileze golurile. Prin urmare, rezistiv-
9 tatea materialului (rezistența electrică de la bornele celor doi electrozi ai discului) crește în
funcție de concentrația vaporilor de acetonă.

11 În continuare, se prezintă un exemplu de aplicare a invenției la realizarea unui senzor
rezistiv de gaze reducătoare, destinat detectării și măsurării concentrației vaporilor de
13 acetonă din aer. Se procedează după cum urmează:

- se prepară o pulbere nanocristalină de material (compus semiconductor oxidic), cu
15 compoziția $La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O_3$, prin procedeul conform brevetului de invenție
RO 121300 B1, care descrie prepararea unei pulberi de ferită: (1) dozarea azotaților
17 metalelor (în cantități ce respectă stoichiometria) 10% metal în apă deionizată, (2) adăugarea
soluției de alcool polivinilic (10% alcool polivinilic în apă deionizată, iar raportul metal/alcool
19 polivinilic este 1/1), (3) adăugarea soluției de hidroxid de amoniu pentru creșterea valorii pH
la aproximativ 8, (4) agitare la $80^\circ C$, rezultând un gel, (5) uscarea gelului la $120^\circ C$ și, în final,
21 (6) auto-combustia inițiată de la o flacără externă, rezultând o pulbere. Pulberea astfel
obținută se tratează termic în aer la temperatura de $500^\circ C$ timp de 30 min, pentru eliminarea
23 carbonului residual și a compușilor organici;

- din pulberea preparată se presează, cu presiunea de 5000 daN/cm^2 , discuri cu
25 diametrul de 10 mm și grosimea de 1,8 mm;

- discurile presate se tratează termic în aer, timp de 40 min la temperatura de $900^\circ C$.
27 Rezultă o structură ce conține cristale de $0,15...0,25 \mu m$ cu o porozitate de circa 40%;

- suprafețele plane se șlefuiesc, se curăță, iar pe una din aceste suprafețe se depun
29 doi electrozi interdigitali din platină, aur, paladiu sau chiar argint;

- un disc pregătit ca mai sus se montează cu suprafața fără electrozi pe un încălzitor
31 electric termostatat asigurând contact termic cu toată suprafața fără electrozi a discului,
încălzitor capabil să aducă discul la temperatura de $330^\circ C$, $\pm 5^\circ C$. Suprafața încălzitorului se
33 izolează, din punct de vedere electric, de suprafața de contact a discului, printr-o foiță subțire
de mică sau prin utilizarea unui încălzitor cu suprafață dielectrică. Sistemul încălzitor-disc se
35 montează în suport cu contacte electrice pentru încălzitorul termostatat și electrozii discului.

Contactele electrice trebuie să facă legătura prin cabluri electrice la sursa de
37 alimentare a încălzitorului, respectiv la aparatul de măsurare a rezistenței electrice dintre
electrozii discului care poate fi un ohmmetru de curent continuu sau un dispozitiv cu micro-
39 controler ce integrează măsurarea rezistenței electrice, conversia în unități de măsură a con-
centrației vaporilor de acetonă din aer în părți pe milion (ppm) și transmisia la distanță a
41 datelor.

Senzorul descris are un comportament semiconductor de tip p, crescându-i rezistența
43 în prezența vaporilor de acetonă (vapori reducători), are porozitatea de 40%, domeniul de
măsură a concentrației vaporilor de acetonă în aer cuprins între 50 și 2000 ppm pentru tem-
45 peratura încălzitorului de $330^\circ C$, variația rezistenței de peste 500 de ori pe domeniul de
măsură mai sus amintit, timpul de răspuns cuprins între 45 și 120 s, în funcție de concen-
47 trația vaporilor de acetonă, iar caracteristica concentrație-rezistență este aproape
logaritmică.

RO 129798 B1

Senzorul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	1
- este simplu: un corp solid dintr-un singur material prevăzut cu doi electrozi interdigitali și plasat pe un încălzitor electric;	3
- este stabil fizic și chimic: material semiconductor ceramic, rezistent la temperaturi mari, fără compuși care ar putea reacționa cu substanțe din mediul ambiant;	5
- este foarte sensibil la vapori de acetonă și puțin sensibil la alți vapori sau gaze reducătoare;	7
- acoperă o gamă largă de concentrații ale acetonei în aer;	
- fiind poros și cu o foarte mare suprafață activă, este rezistent la contaminare fizică sau chimică;	9
- în caz de contaminare, poate fi regenerat termic;	11
- este ieftin și ușor de produs.	

RO 129798 B1

1

Revendicare

3

Senzor rezistiv pentru vapori de acetonă cu concentrația între 50 și 2000 ppm, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii de sensibilitate, selectivitate, timp de răspuns, stabilitate superioară și rezistență la contaminare, utilizează drept element sensibil un material ceramic, bloc ceramic poros prevăzut cu doi electrozi pe una din suprafețe, suprafața opusă fiind plasată pe un încălzitor, care are o structură submicronică și este realizat din compusul oxidic cu compoziția $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, unde $x = 0,05 \dots 0,5$, preparat prin orice procedeu.

5

7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 590/2017