



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00165

(22) Data de depozit: 21.02.2013

(41) Data publicării cererii:
30.09.2014 BOPI nr. 9/2014

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA
"ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI,
BD. II CAROL I, NR.22, 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

(54) SENZOR REZISTIV PENTRU VAPORI DE ACETONĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor rezistiv, destinat detectării și măsurării concentrației de vapori de acetonă din aer. Senzorul conform invenției utilizează ca element sensibil un material ceramic cu structură sub-

micronică, realizat din compusul oxidic cu compoziția $La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{1-x}Zn_xO_3$, în care $x = 0,05...0,5$.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



18

SENZOR REZISTIV PENTRU VAPORI DE ACETONĂ

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

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.

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.

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. Dispozitivele cu senzori de gaz se pot clasifica în trei grupe, fiecare grupă diferă funcție de tehnologia aplicată pentru dezvoltarea lor: sisteme optice, sisteme spectroscopice și sisteme în stare solidă.

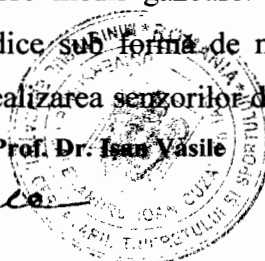
Sistemele optice măsoară spectrul de absorbție după ce gazul țintă a fost excitat la lumină. Un astfel de senzor necesită un sistem complex: o sursă de excitație monocromatică și un senzor optic pentru analiza spectrului de absorbție.

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.

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 straturi subțiri, sunt indicate pentru realizarea senzorilor de gaz de

Rector, Prof. Dr. Isan Vasile

Isan Vasile



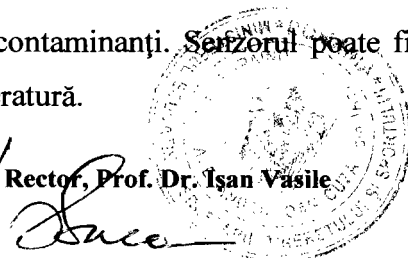
Isan Vasile

14

tip rezistiv. Unul din mecanismele de detecție în aceste materiale este bazat în mare parte pe reacțiile ce apar la suprafața sensorului 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 sensorul trebuie poziționat la temperatura de răspuns maxim. Majoritatea senzorilor rezistivi în stare solidă pentru vapori de acetonă prezintă sensibilitate, stabilitate și reproductibilitate a măsurătorilor redusă, în același timp prezintă și o selectivitate scăzută în raport cu alte gaze falsificând în mare măsură rezultatele măsurătorilor. Un avantaj îl prezintă senzorii rezistivi în stare solidă sub formă de straturi subțiri prin aceea că au un consum redus de energie însă sunt sensibili la contaminare fizică și chimică fiind rareori regenerabili.

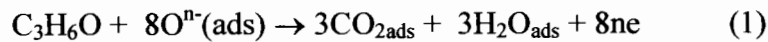
Senzorul rezistiv pentru vapori de acetonă conform invenției înlătură dezavantajele senzorilor prezentați prin aceea că, în scopul obținerii unei sensibilități mari, a unui domeniu larg de măsură a concentrației vaporilor de acetonă, a unei bune stabilități și a unei durate mari de exploatare, este realizat sub forma unui bloc ceramic poros din compusul oxidic cu compoziția $La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{1-x}Zn_xO_3$ unde $x = 0,05 \div 0,5$. Blocul ceramic este prevăzut cu doi electrozi interdigitali (formă de pieptene) pe una din suprafețe iar 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 cca. $90 \Omega \cdot cm$ la temperatura de $330^\circ C$, temperatură 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 ppm – 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 cca. 40 %. Suprafața activă, în contact cu aerul ce conține vapori de acetonă, este foarte mare fiind în cea mai mare parte în interiorul sensorului nu doar la suprafața materialului dintre electrozi, astfel este 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.

1
Rector, Prof. Dr. Ișan Vasile



14

Sensibilitatea bună la vapori de acetonă (C_3H_6O), poate fi explicată prin implicarea grupării hidroxil OH^- . Când materialul senzorului de tip perovskit ($La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{1-x}Zn_xO_3$, $x = 0,05 \div 0,5$) este expus la acești vapori, gruparea OH^- reacționează cu oxigenul chemisorbit pe suprafața senzorului generând electroni liberi care măresc rezistivitatea electrică a 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 reacția (1) tind să anihileze golurile. Prin urmare rezistivitatea materialului (rezistența electrică de la bornele celor doi electrozi ai discului) crește în funcție de concentrația vaporilor de acetonă.

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 acetonă din aer. Se procedează după cum urmează:

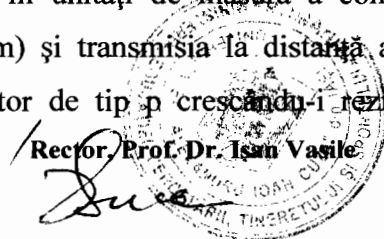
- se prepară o pulbere nanocristalină de material (compus semiconductor oxidic) cu compoziția $La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O_3$ prin procedeul conform brevetului de invenție **RO 121300/2007** care descrie prepararea unei pulberi de ferită.

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

- discurile presate se tratează termic în aer 40 de minute la temperatura de 900°C . Rezultă o structură ce conține cristale de $0,15 \div 0,25 \mu\text{m}$ cu o porozitate de cca. 40%;

- suprafețele plane se șlefuiesc, se curăță iar pe una din aceste suprafețe se depun 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 electric termostatat asigurând contact termic cu toată suprafața fără electrozi a discului, încălzitor capabil să încălzească discul la temperatura de $330^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Suprafața încălzitorului se 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 montează în suport cu contacte electrice pentru încălzitorul termostatat și electrozii discului. Contactele electrice trebuie să facă legătura prin cabluri electrice la sursa de 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 microcontroller ce integrează măsurarea rezistenței electrice, conversia în unități de măsură a concentrației vaporilor de acetonă din aer în părți pe milion (ppm) și transmiterea la distanță a datelor. Senzorul descris are un comportament semiconductor de tip p crescându-i rezistența în




15

prezența vaporilor de acetonă (vapori reducători), are porozitatea de 40%, domeniul de măsură a concentrației vaporilor de acetonă în aer cuprins între 50 ppm și 2000 ppm pentru temperatura încălzitorului de 330 °C, variația rezistenței de peste 500 de ori pe domeniul de măsură sus amintit, timpul de răspuns cuprins între 45 s și 120 s funcție de concentrația vaporilor de acetonă iar caracteristica concentrație-rezistență aproape logaritmică.

Senzorul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este simplu: un corp solid dintr-un singur material prevăzut cu doi electrozi interdigitali și plasat pe un încălzitor electric;
- este stabil fizic și chimic: material semiconductor ceramic, rezistent la temperaturi mari, fără compuși care ar putea reacționa cu substanțe din mediul ambiant;
- este foarte sensibil la vapori de acetonă și puțin sensibil la alți vapori sau gaze reducătoare;
- 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;
- în caz de contaminare poate fi regenerat termic;
- este ieftin și ușor de produs.

Rector, Prof. Dr. Ionu Vasile



Ionu Vasile

Ionu

REVENDICĂRI:

1. Senzor rezistiv pentru vapori de acetonă **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 cu structură submicronică 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 $x = 0,05 \div 0,5$ preparat prin orice procedeu.