



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00510**

(22) Data de depozit: **01/07/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/01/2016 BOPI nr. **1/2016**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA, SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ " PETRU PONI " IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODA NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:

- **PÎSLARU-DĂNESCU LUCIAN, STR. STÎNJENEILOR NR. 19, BL. 6A, SC. 1, AP. 4, SINAIA, PH, RO;**

- **TELIPAN GABRIELA, STR.ION CÂMPINEANU NR.26, BL.8, SC.3, ET.7, AP.105, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **RACLEȘ CARMENUS, STR. VITEJILOR NR. 17, BL. A4, SC. A, ET. 4, AP. 4, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- GABRIELA TELIPAN, LUCIAN PÎSLARU-DANESCU, MIRCEA IGNAT, CARMEN RACLEȘ, "ORGANO-SILOXANE SUPRAMOLECULAR POLYMERS USED IN CO₂ DETECTION-POLYMER THIN FILM", POLYMER THIN FILMS, 2010**

(54) **SENZOR DE CONCENTRAȚIE CO₂ CU ELEMENT SENSIBIL CU POLIMER SUPRAMOLECULAR ORGANO-SILOXANIC**



RO 130871 B1

1 Inventția se referă la un senzor de concentrație CO₂ cu element sensibil cu polimer
supramolecular organo-siloxanic, pentru detecția CO₂ din mediu atmosferic sau industrial,
3 cu aplicații în sistemele de monitorizare în buclă deschisă, ca, de exemplu, analizoare de
gaze și în domeniul menținerii unor parametri fizico-chimici constanți ce depind de
5 concentrația de CO₂, atunci când senzorul este dispus pe calea inversă a buclilor de reglare
automată.

7 Sunt cunoscute următoarele soluții tehnice:

8 a) Sensori de concentrație CO₂ (pentru detecția CO₂), obținuți prin tehnologia
9 straturilor groase; senzorii de concentrație CO₂ de tip semiconductor pe bază de oxizi
semiconductori cu straturi groase au fost primii senzori realizați. Materialul sensibil
11 semiconductor este depus sub formă de pastă pe un tub din alumina, realizând un strat
sensibil. Încălzitorul este realizat sub forma unei serpentine și este dispus în interiorul tubului
13 de alumina, astfel încât să fie separat de stratul sensibil. Electrozii sunt realizați din microfibre
și sunt incluși în materialul semiconductor.

15 O altă tehnologie de obținere a senzorilor de concentrație CO₂ obținuți prin tehnologia
straturilor groase este serigrafia unei paste sensibile pe un electrod depus pe un substrat de
17 alumina. Încălzitorul este realizat prin depunere pe partea opusă substratului. Tehnica
serigrafică de depunere a stratului oxidic pe substratul senzorului comportă trei etape:

19 1. Obținerea pudrei oxidice prin metode precum sol gel sau precipitare,
descompunere termică săruri sau oxizi;

21 2. Obținerea pastei sensibile prin umectarea pudrei oxidice într-un compus organic
terpineol sau alcool polivinilic sau cu apă distilată;

23 3. Serografierea pastei sensibile pe substratul senzorului.

25 Elementele sensibile oxidice se sintetizează prin metode chimice pornind de la soluții
de săruri, metal pur dizolvat în acizi cu rol de precursori și/sau descompunere termică a
27 sărurilor sau oxizilor. Materialele de dopaj, de exemplu cele cu rol de catalizatori, se pot
introduce în timpul preparării pastei oxidice prin amestecarea pudrei oxidice calcinate cu
soluția de sare sau prin adăugare de metale (metoda coloidală). În acest caz, suprafața
29 oxidului semiconductor absoarbe metalul cu rol de catalizator din soluție. Cantitățile de
catalizator care se introduc sunt în general mici, de 1...3%. Materialele de dopaj cel mai des
31 utilizate sunt Pt, Pd, Au, Cu sau La și Ca.

33 b) Sensori de concentrație CO₂ (pentru detecția CO₂), obținuți prin tehnologia
straturilor subțiri; în tehnologia straturilor subțiri, tehnicile se împart în mai multe categorii:
depunere fizică în vapori (PVD), depunere chimică în vapori (CVD), magnetron sputtering
35 și tehnica sol gel.

37 Tehnologia straturilor subțiri bazată pe depunerea fizică în vapori (PVD) are câteva
limitări sau dezavantaje privitoare la neomogenitatea compoziției stratului oxidic depus și
dificultăți în controlul grosimii stratului. Metoda de depunere chimică în vapori (CVD), ce
39 presupune un echipament simplu cu posibilitatea de sinteză a elementelor sensibile la
temperatură joasă, simultan cu obținerea de particule ultrafine, abilitate de control al formei
41 particulelor, precum și adiția de dopanți. În plus, obținerea unor straturi oxidice poroase și
cu suprafețe specifice mari conduce la mărirea sensibilității senzorilor. Metoda depunerii prin
43 procedeul de magnetron sputtering este scumpă și duce la formarea de straturi subțiri dense.
Metoda sol-gel permite obținerea straturilor subțiri nanostructurate.

45 Alte dezavantaje ale soluțiilor cunoscute sunt următoarele:

47 - timpul de răspuns ridicat, mai mare de $\tau = 120$ s;

49 - necesită un încălzitor care să realizeze o temperatură de minimum 150°C (uzual în
intervalul 150...200°C);

- complexitate ridicată.

RO 130871 B1

În articolul “ <i>Organo-siloxane supramolecular polymers used in CO₂ detection-Polymer thin film</i> ”, de Gabriela Telipan ș.a., se tratează tema obținerii unui senzor de CO ₂ în care elementul sensibil furnizează o tensiune de răspuns la concentrații de CO ₂ din intervalul 100...1000 ppm.	1
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui senzor de măsurare a concentrației de CO ₂ în intervalul 100...1000 ppm prin realizarea unui element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic CH ₅ , depus într-un strat sensibil de grosime 200...250 nm și a unei scheme electronice de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil al senzorului, alcătuită din două module de amplificare, conectate în cascadă, cu un factor global de amplificare A = 1000.	3
Senzor de concentrație CO ₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că este alcătuit dintr-un element sensibil senzor CO ₂ , un sistem electronic de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO ₂ , în care:	5
- elementul sensibil senzor CO ₂ este alcătuit dintr-un substrat din alumina, o grilă interdigitală ce este depusă pe o parte a substratului din alumina, având grosimea medie de 30 μm, formată din trei electrozi din aur, cu un pas interdigital constant de 0,25 mm, pe o distanță de 3 mm, stratul sensibil obținut prin dizolvarea unui polimer supramolecular organo-siloxanic CH ₅ în cloroform și depus prin centrifugare pe substratul din alumina, în grosime de 200...250 nm, două paduri de formă pătrată cu latura de 1 mm realizate împreună cu grila interdigitală prin intermediul cărora se culege tensiunea de răspuns în intervalul 0,092...0,670 mV; tensiunea de răspuns este furnizată de elementul sensibil senzor CO ₂ atunci când este expus unei concentrații de CO ₂ în intervalul 100...1000 ppm;	7
- sistemul electronic de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO ₂ este dispus în imediata vecinătate a elementului sensibil și este alcătuit din două module de amplificare: modulul de amplificare cu factorul x10 și un alt modulul de amplificare cu factorul x100; cele două module de amplificare sunt conectate în cascadă și realizate cu circuite integrate amplificatoare operaționale; modulul de amplificare cu factorul A1 = 10 conține o structură cu amplificator operațional U1 în conexiune inversoare, iar factorul de amplificare x10 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistențe (R9A + R10)/R3; modulul de amplificare cu factorul A2 = 100 conține o structură cu amplificator operațional U2 în conexiune inversoare, iar factorul de amplificare x100 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistențe (R8A + R11)/R7A.	9
Avantajele invenției sunt următoarele:	11
- prin utilizarea polimerului organosiloxanic supramolecular CH ₅ în componenta elementului sensibil, timpul de răspuns s-a redus la τ = 60...90 s;	13
- nu necesită încălzitor, element dificil de realizat, care se alimentează în curent constant de I = 1A - 2A;	15
- simplificare constructivă;	17
- extinderea intervalului de concentrații de CO ₂ detectat până la valoarea de 5000 ppm, prin variația grosimii stratului sensibil de polimer organosiloxanic supramolecular CH ₅ .	19
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare al invenției în legătură cu fig. 1...5, care reprezintă:	21
- fig. 1, schema bloc a senzorului de concentrație a CO ₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, conform invenției;	23
- fig. 2, schema detaliată a senzorului de concentrație a CO ₂ ; elementul sensibil realizat cu polimer supramolecular organo-siloxanic și schema electronică de condiționare, conform invenției;	25

RO 130871 B1

1 - fig. 3, structura polimerului supramolecular organo-siloxanic CH₅, conform invenției;
- fig. 4, caracteristicile tensiune în funcție de timp pentru trei senzori expuși la aceeași
3 concentrație de 1000 ppm CO₂;

- fig. 5, caracteristicile tensiune în funcție de timp pentru primul sensor, expus la
5 concentrația de 100 ppm și la concentrația de 1000 ppm CO₂.

Senzorul de concentrație a CO₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular
7 organo-siloxanic, conform fig. 1 și 2 este alcătuit din următoarele:

- elementul sensibil senzor CO₂, **Es**, conform invenției;
9 - sistemul electronic de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil
senzor CO₂, fig. 1, este alcătuit din două module de amplificare: modulul **BA1**, de amplificare
11 cu factorul x10 și modulul **BA2**, de amplificare cu factorul x100 conectate în cascadă și
realizate cu circuitele integrate amplificatoare operaționale.

13 Elementul sensibil senzor CO₂, **Es**, conform invenției, fig. 1...3, este alcătuit dintr-un
substrat **1** din alumină cu dimensiunile de 5 x 5 x 0,6 mm, unde pe o parte a substratului **1**
15 s-a depus o grilă interdigitală **2** prin procedeul de magnetron sputtering în următoarele
condiții: presiune 1,9 torr, tensiune 500 V, timp de depunere 30 min. Grila interdigitală **2** are
17 grosimea medie de 30 μm și este formată din câte trei electrozi din aur, cu un pas interdigital
constant de 0,25 mm, pe o distanță de 3 mm, fig. 2. Stratul sensibil **3** este obținut prin
19 dizolvarea unui polimer supramolecular organo-siloxanic CH₅ în cloroform și depus pe
substratul **1** prin centrifugare, în grosime de 200...250 nm.

21 Metoda de sinteză a polimerului organosiloxanic supramolecular CH₅:

Polimerul supramolecular organosiloxanic conform structurii prezentate în fig. 3,
23 codificat CH₅, s-a sintetizat prin reacția de policondensare dintre un complex siloxanic diacid
cu inele imidice - 1,3 bis(carboxitrimelitido-N-propilen) tetrametildisiloxan diacid ca donor de
25 protoni și diamina aromatică, - 4,4' bipiridina ca acceptor de proton recristalizată din benzen
(m.p. 109...112°C).

27 Acidul carboxilic 1,3 bis(carboxitrimelitido-N-propilen) tetrametildisiloxan diacid s-a
preparat conform procedurii: 2 g (10,4 mmol) anhidrida trimelitică și 1,24 g (1,4 ml, 5 mmol)
29 bis(aminopropil)tetrametildisiloxan s-au refluxat în 5 ml dimetilformamidă (DMF) urmat de
uscarea timp de 5 h. După răcire, masa de reacție s-a precipitat în apă și s-a spălat repetat,
31 de 2...3 ori în apă la temperatura de 70...80°C pentru eliminarea excesului de anhidridă
trimelitică. Produsul de reacție obținut s-a recristalizat din tetrahidrofuran THF (m.p. 200°C).

33 Având în vedere cele de mai sus, polimerul organosiloxanic supramolecular CH₅ s-a
sintetizat prin reacția dintre 4,4' bipiridina și acidul carboxilic sintetizat 1,3
35 bis(carboxitrimelitilimido-N-propilen) tetrametildisiloxan diacid, în amestec stoechiometric în
tetrahidrofuran soluție concentrație 5%, urmat de uscarea la 50°C timp de 1 h. Solventul
37 (tetrahidrofuran THF), este îndepărtat prin distilare în vid.

Elementul sensibil senzor CO₂, **Es**, conform invenției, furnizează o tensiune de
39 răspuns în intervalul 0,092...0,670 mV, măsurată după un timp de 90 s, atunci când este
expus unei concentrații de CO₂ corespunzător cu intervalul 100...1000 ppm. Tensiunea de
41 răspuns este culeasă prin intermediul celor două paduri **4**, de formă pătrată cu latura de
1 mm, realizați împreună cu grila interdigitală **2**, fig. 2, prin același procedeu de magnetron
43 sputtering.

Sistemul electronic de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor
45 CO₂, fig. 1, conține două module de amplificare, **BA1** și **BA2** conectate în cascadă și
realizate cu circuitele integrate amplificatoare operaționale.

RO 130871 B1

Modulul **BA1** denumit modul de amplificare cu factorul $A1 = 10$, fig. 2, conține o structură cu amplificator operațional **U1**, în conexiune inversoare. Factorul de amplificare $\times 10$ este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistențe $(R9A + R10)/R3$. Grupele de condensatoare C_1-C_5 și C_3-C_7 realizează o decuplare a tensiunii de alimentare, în imediata apropiere a amplificatorului operațional **U1**.

Modulul **BA2** denumit modul de amplificare cu factorul $A2 = 100$, fig. 2, conține o structură cu amplificator operațional **U2**, în conexiune inversoare. Factorul de amplificare $\times 100$ este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistențe $(R8A + R11)/R7A$. Grupele de condensatoare C_2-C_6 și C_4-C_8 realizează o decuplare a tensiunii de alimentare, în imediata apropiere a amplificatorului operațional **U2**.

Amplificatoarele operaționale **U1** și **U2** au capabilități de reglaj al offsetului la intrare, prin intermediul potențioometrelor R5, respectiv R6. Algoritm de reglare al offsetului la intrare este următorul:

1. Cu rezistența R7A deconectată și intrarea inversoare a amplificatorului operațional **U1** conectată la potențialul nul, se acționează iterativ asupra potențioometrului R5, până când tensiunea la ieșire (pinul 6/U1) se anulează;

2. Cu aceeași rezistență R7A deconectată și intrarea inversoare a amplificatorului operațional **U2** conectată la potențialul nul, se acționează iterativ asupra potențioometrului R6, până când tensiunea la ieșire (pinul 6/U2) se anulează.

Elementul sensibil al senzorului de concentrație CO_2 , fig. 2, se conectează la amplificatorul operațional **U1** în modul comun, între intrarea inversoare și borna de potențial de referință.

Deoarece impedanța de intrare ale celor două amplificatoare operaționale **U1** și **U2**, fig. 2, ca elemente componente active ale modulelor **BA1** și **BA2**, conform invenției, este teoretic infinită, uzual de ordinul $Z \approx 10 M\Omega$, și curenții de polarizare sunt de ordinul $4...5 pA$, valoarea măsurată a concentrației de CO_2 este foarte precisă atunci când elementul sensibil este conectat la partea electronică de condiționare a semnalului, în imediata vecinătate a acesteia. Factorul de amplificare global $A = A1 \times A2 = 1000$ este calculat ca fiind produsul factorilor de amplificare individuali, $A1 = 10$, respectiv $A2 = 100$, deoarece fiecare dintre modulele de amplificare reprezintă un cvadripol, iar interacțiunea celor doi cvadripoli se face exclusiv pe la borne.

Modulul **BA1** se conectează în cascadă cu modulul **BA2**, fig. 1, fig. 2, și formează modulul de condiționare al semnalului de la elementul sensibil senzor CO_2 , **Es** (amplificare în 2 trepte).

Tensiunea de alimentare stabilizată a modulului de condiționare al semnalului de la elementul sensibil senzor CO_2 , **Es**, V_{CC} , respectiv V_{EE} este diferențială, $\pm 15 V_{CC}$, considerată prin raport cu potențialul de referință 0 V.

În fig. 4 se prezintă caracteristicile tensiune în funcție timp pentru trei senzori expuși la aceeași concentrație de 1000 ppm CO_2 , la care grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitală 2, variază în intervalul 200...250 nm:

- pentru senzorul 1, grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitală 2, este de 200 nm;

- pentru senzorul 2, grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitală 2, este de 220 nm;

- pentru senzorul 3, grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitală 2, este de 250 nm.

RO 130871 B1

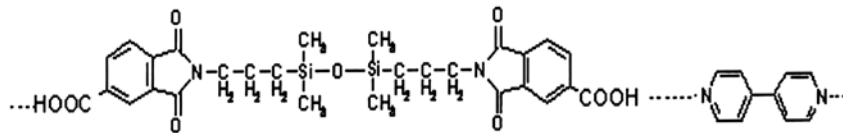
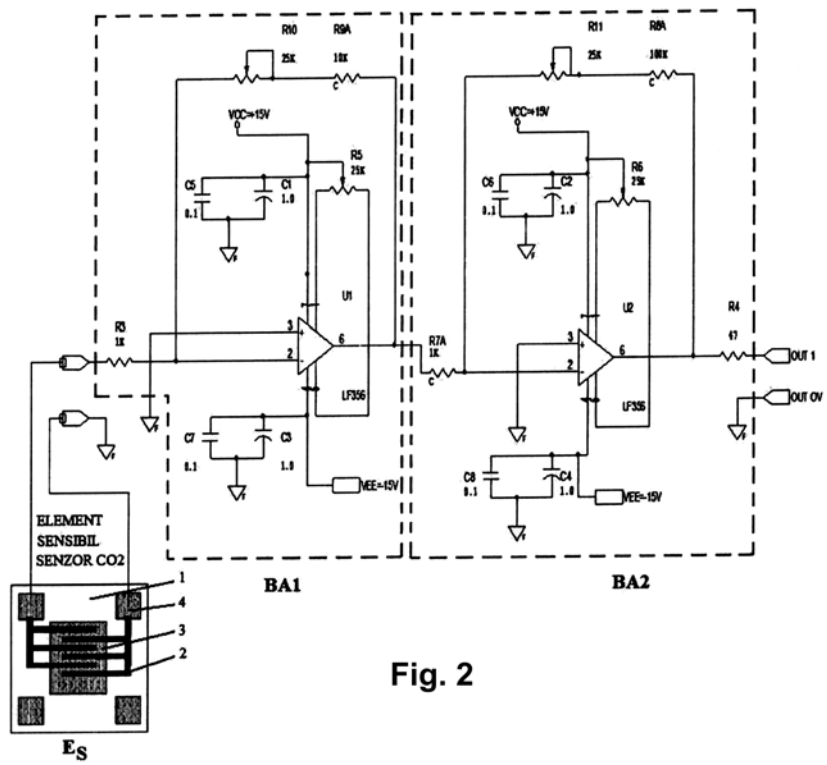
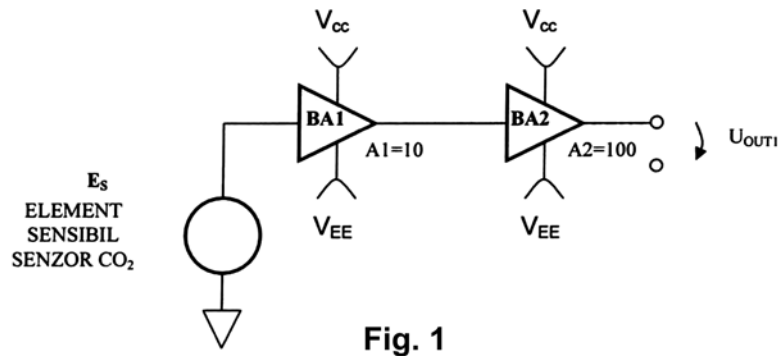
1 Se constată că o grosime a stratului polimeric **3**, depus pe grila interdigitală **2**, de
200 nm (senzorul 1), este optimă, pentru realizarea intervalul 100...1000 ppm de
3 concentrație de CO₂, deoarece caracteristica tensiune în funcție de timp este cvasiconstantă.
De asemenea, fenomenele tranzitorii se sting într-un interval mediu de timp $A = 5$ s, iar
5 semnalul de la ieșirea senzorului are o amplitudine medie de $A = 700$ mV, ce permite
interfațarea cu un modul electronic de semnal unificat în tensiune/curent.

7 În fig. 5 se prezintă caracteristicile tensiune în funcție de timp pentru senzorul 1 expus
la concentrația de 100 ppm, corespunzătoare limitei inferioare a intervalului de concentrații
9 pentru care este definit senzorul, precum și la concentrația de 1000 ppm CO₂,
corespunzătoare limitei superioare a intervalului de concentrații pentru care este definit
11 senzorul, conform invenției. Senzorul de concentrație CO₂ cu element sensibil cu polimer
supramolecular organo-siloxanic, a cărui schemă detaliată este redată în fig. 2, conform
13 invenției, funcționează în modul următor: atunci când elementul sensibil senzor CO₂, **Es** este
expus unei concentrații de CO₂ în intervalul 100...1000 ppm, între cele două paduri 4, apare
15 o diferență de potențial (tensiune de răspuns) în intervalul 0,092...0,670 mV. Diferența de
potențial de la elementul sensibil **Es** se aplică la intrarea modulului de amplificare **BA1**. La
17 ieșirea modulului de amplificare **BA1** se obține o diferență de potențial în intervalul
0,92...6,7 mV, corespunzătoare intervalului de concentrații de CO₂ 100...1000 ppm. Modulul
19 **BA1**, de amplificare cu factorul $A1 = 10$, se conectează în cascada cu modulul **BA2**, de
amplificare cu factorul $A2 = 100$, fig. 2. Diferența de potențial rezultată la ieșirea modulului
21 **BA1**, de amplificare, se aplică la intrarea modulului **BA2**, de amplificare. La ieșirea modulului
BA2, de amplificare, se obține o diferență de potențial în intervalul 92...670 mV, fig. 4, fig. 5,
23 corespunzătoare intervalului de concentrații de CO₂ 100...1000 ppm.

RO 130871 B1

Revendicare

	1
Senzor de concentrație CO ₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic și sistem electronic de condiționare a semnalului, caracterizat prin aceea	3
că este alcătuit dintr-un element sensibil senzor CO ₂ (Es) și un sistem electronic de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO ₂ , în care:	5
- elementul sensibil senzor CO ₂ (Es) este alcătuit dintr-un substrat (1) din alumină, o grila interdigitală (2) ce este depusă pe o parte a substratului (1), având grosimea medie de 30 μm, formată din trei electrozi din aur, cu un pas interdigital constant de 0,25 mm, pe o distanță de 3 mm, stratul sensibil (3) obținut prin dizolvarea unui polimer supramolecular organo-siloxanic CH ₅ în cloroform și depus pe substratul (1) prin centrifugare, în grosime de 200...250 nm, două paduri (4), de formă pătrată cu latura de 1 mm realizate împreună cu grila interdigitală (2), prin intermediul cărora se culege tensiunea de răspuns în intervalul 0,092...0,670 mV, furnizată de elementul sensibil senzor CO ₂ (Es) atunci când este expus unei concentrații de CO ₂ în intervalul 100...1000 ppm;	7 9 11 13 15
- sistemul electronic de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO ₂ , este alcătuit din două module de amplificare: modulul (BA1), de amplificare cu factorul x10 și modulul (BA2), de amplificare cu factorul x100 conectate în cascadă și realizate cu circuitele integrate amplificatoare operaționale; modulul de amplificare (BA1), cu factorul A1 = 10, conține o structură cu amplificator operațional U1 în conexiune inversoare, factorul de amplificare x10 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistențe (R9A + R10)/R3; modulul de amplificare (BA2), cu factorul A2 = 100, conține o structură cu amplificator operațional U2 în conexiune inversoare, factorul de amplificare x100 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistențe (R8A + R11)/R7A.	17 19 21 23



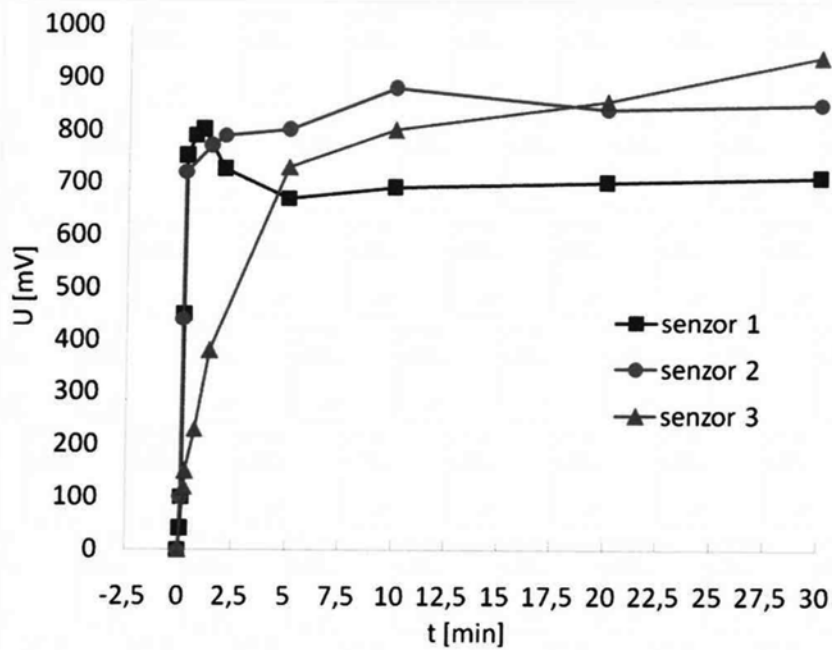


Fig. 4

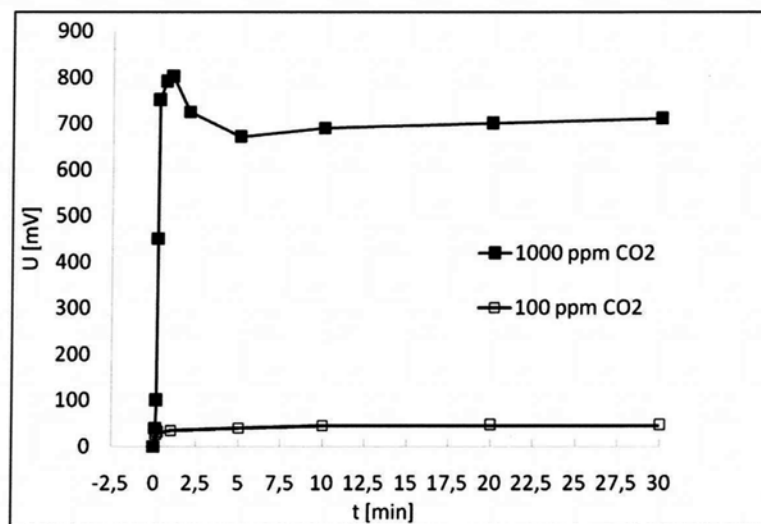


Fig. 5

