



(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**

Examinator: **biochimist CREȚU ADINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de
acordare a acesteia

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 proprie-
tăți și înregistrează, indică sau uneori răspunde la informația primită. Astfel, senzorii au
5 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
7 natură electrică, deși pot fi de asemenea folosite semnale pneumatice, hidraulice și optice.

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

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

Pentru detecția și măsurarea unor concentrații de gaz, multe din soluțiile constructive
17 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
19 și sisteme în stare solidă.

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

23 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
25 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
27 foarte scumpe și dificil de implementat în spații reduse.

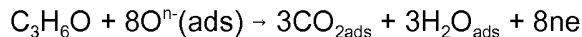
Sistemele de senzori în stare solidă se bazează pe modificarea proprietăților fizice
29 și chimice ale materialelor sensibile când sunt expuse la diverse medii gazoase. Datorită
simplității și costului scăzut, materialele semiconductoare oxidice sub formă de materiale
31 masive, straturi groase sau subțiri, sunt indicate pentru realizarea senzorilor de gaz de tip
rezistiv. Unul din mecanismele de detecție în aceste materiale este bazat, în mare parte, pe
33 reacțiile ce apar la suprafața senzorului ca rezultat al modificării în concentrația oxigenului
adsorbit. Ioni de oxigen adsorbiți la suprafața materialului (considerând un material semicon-
35 ductor 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,
37 înălțimea barierei de potențial este redusă și astfel crește conductivitatea. Această schim-
bare a conductivității este direct legată de cantitatea de gaz specific prezent în mediu, de aici
39 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
41 la temperatura de răspuns maxim.

Stadiul actual al tehnicii cu privire la senzorii rezistivi în stare solidă pentru vapori de
43 acetonă arată faptul că majoritatea senzorilor de acest tip prezintă o sensibilitate, stabilitate
și reproductibilitate a măsurătorilor reduse, însă, în același timp, prezintă și o selectivitate
45 scăzută în raport cu alte gaze, falsificând în mare măsură rezultatele măsurătorilor. Senzorii
rezistivi în stare solidă sub formă de straturi subțiri reprezintă un avantaj, prin aceea că au
47 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 $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ perovskite system", <i>Mater. Chem. Phys.</i> 98 (2006) pp. 358-362, se referă la un sensor de acetonă din compusul oxidic cu compoziția $\text{La}_{0,68}\text{Pb}_{0,32}\text{FeO}_3$, 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 3 5
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 $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ perovskite ceramics with $x \leq 0,3$ ", <i>Sens. Actuators B</i> 104 (2005) pp. 312-316, se referă la un sensor cu compoziția $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{FeO}_3$ acesta prezentând sensibilitate la etanol și mai puțin la acetonă.	7 9
M. P. Singh, H. Singh, O. Singh, N. Kohli, R. C. Singh, "Preparation and characterization of nanocrystalline WO_3 powder based highly sensitive acetone sensor", <i>Indian Journal of Physics</i> 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.	11 13
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.	15 17
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 $\text{La}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, unde $x = 0,05 \dots 0,5$, preparat prin orice procedeu.	19 21 23
Senzorul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	25
- este simplu: un corp solid dintr-un singur material prevăzut cu doi electrozi interdigitali și plasat pe un încălzitor electric;	27
- este stabil fizic și chimic: material semiconductor ceramic, rezistent la temperaturi mari, fără compuși care ar putea reacționa cu substanțe din mediul ambiant;	29
- este foarte sensibil la vapori de acetonă și puțin sensibil la alți vapori sau gaze reducătoare;	31
- 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;	33
- în caz de contaminare, poate fi regenerat termic;	35
- este ieftin și ușor de produs.	
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 $90 \Omega \cdot \text{cm}$ 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.	37 39 41 43 45 47 49

RO 129798 B1

Sensibilitatea bună la vapori de acetonă (C_3H_6O), poate fi explicată prin implicarea grupării hidroxil OH^- . Când materialul senzorului de tip perovskit ($La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{1-x}Zn_xO_3$, $x = 0,05...0,5$) 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 această reacție 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 B1**, care descrie prepararea unei pulberi de ferită: (1) dozarea azotaților 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 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, (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 carbonului residual și a compușilor organici;

- 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, timp de 40 min la temperatura de $900^\circ C$. 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 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 aducă discul la temperatura de $330^\circ C$, $\pm 5^\circ C$. 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 micro-controler ce integrează măsurarea rezistenței electrice, conversia în unități de măsură a concentrației vaporilor de acetonă din aer în părți pe milion (ppm) și transmisia la distanță a datelor.

Senzorul descris are un comportament semiconductor de tip p, crescându-i rezistența 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 temperatura 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 concentrația 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 inter- digitali 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.	

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.



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