

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222409**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403843**

(51) Int.Cl.
G01N 33/00 (2006.01)
G01N 31/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **10.05.2013**

(54) **Sposób otrzymywania struktury sensorowej
w układzie rezonatora kwarcowego QCM z nanostrukturami aktywnymi na bazie TiO₂,
zwłaszcza do detekcji gazów utleniających**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.11.2014 BUP 24/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.07.2016 WUP 07/16

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
TADEUSZ PUSTELNY, Gliwice, PL
MARCIN PROCEK, Łuków Śląski, PL
AGNIESZKA STOLARCZYK,
Piekary Śląskie, PL
ERWIN MACIAK, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 222409 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania struktury sensorowej w układzie rezonatora kwarcowego QCM z nanostrukturami aktywnymi na bazie TiO_2 , zwłaszcza do detekcji gazów utleniających.

Ciągle poszukiwanie nowych rozwiązań w zakresie czujników, a zwłaszcza czujników chemicznych analitów gazowych jest uwarunkowane zmianami cywilizacyjnymi i nieustannym rozwojem przemysłu. W ostatnich latach, w skali ogólnoswiatowej coraz mocniejszy nacisk kładziony jest na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. Co za tym idzie konieczny jest rozwój technik pomiarowych i monitoringu gazów w atmosferze. Coraz wyższa czułość sensorów gazów pozwala również na wykrywanie śladowych ilości materiałów wybuchowych na podstawie obecności ich par. Z tych powodów, sensory gazów stanowią coraz ważniejszy element systemów bezpieczeństwa. Coraz częściej pojawiają się również doniesienia o zastosowaniu czujników gazu w diagnostyce medycznej.

Grawimetryczne sensory gazów, a wśród nich sensory akustoelektroniczne np. oparte na QCM (mikrowagach kwarcowych) czy struktury typu SAW (na akustycznej fali powierzchniowej są alternatywą do najszerzej stosowanych czujników konduktometrycznych (rezystancjach, półprzewodnikowych itp.), w których warstwa sensorowa często oparta jest na tlenkach metali. Czujniki QCM posiadają szereg zalet takich, jak: niska temperatura pracy (w tym praca w temperaturze pokojowej), małe zapotrzebowanie na energię, relatywna stabilność temperaturowa oraz wysoka czułość. Czujniki te często charakteryzują się również relatywnie niską ceną i prostotą konstrukcji.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr US 20030121780 A1 znany jest czujniki NO_x na bazie tlenku cyrkonu.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr US 20090071229 znany jest sensor oraz metoda detekcji NO_x , w którym mikrowaga kwarcowa QCM pokryta jest warstwami zeolitu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania nowej struktury sensorowej oraz układu pomiarowego, który umożliwiałby pomiar oraz detekcję zwłaszcza NO_2 na poziomie pojedynczych cząstek na milion – ppm, szczególnie w temperaturze pokojowej i około pokojowej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że sporządza się korzystnie 0,5–1% zawiesinę kwasu tytanowego(IV) w etanolu, przy tym na czujnik, w formie przetwornika grawimetrycznego QCM, nakłada się dobrze przylegającą maskę korzystnie z materiału ferromagnetycznego, której dobry kontakt z podłożem zapewnia magnes neodymowy, a do maski wkrapla się zawiesinę kwasu tytanowego, przy czym cały układ umieszcza się w łaźni ultradźwiękowej z grzaniem w temperaturze korzystnie 40°C i pozostawia do całkowitego odparowania etanolu, a następnie usuwa się maskę, a czujnik poddaje się procesowi kalcynacji, przy czym proces prowadzi się od temperatury pokojowej, tak aby uniknąć pęknięć rezonatora na skutek gwałtownej zmiany temperatury, aż do temperatury $220\text{--}250^\circ\text{C}$ przez korzystnie 2–4 godziny, przy tym otrzymane gotowe struktury sensorowe po procesie kalcynacji pozostawia się w piecu do wystygnięcia. Warstwą aktywną, to jest absorberem gazów struktury sensorowej, jest warstwa wyłącznie nanostruktur TiO_2 bez spoin.

Kalcynacji dokonuje się bezpośrednio na powierzchni przetwornika.

Idea pomiaru stężenia gazu, polega na zmianie częstotliwości rezonansowej drgań oscylatora kwarcowego pod wpływem zaadsorbowanej na jego powierzchni masy. W celu wykrywania substancji lotnych oraz analizy składu mieszaniny gazowej potrzebny jest odpowiedni absorber, który w sposób trwały przylega do przetwornika i jest zdolny do selektywnej sorpcji analitu.

Badania literaturowe oraz badania własne wykazują, że niekorzystnym w takim przypadku jest stosowanie wszelkiego rodzaju spoin i klejów. Zwiększają one masę struktury sensorowej zmieniając warunki drgania rezonatora, często powodując zerwanie jego drań. Eliminuje to z użytku komercyjnie dostępne oscylatory. Spoiwa powodują również zmiany w samej strukturze absorbera, zmieniając (na ogół niekorzystnie) jego właściwości sorpcyjne. Mogą one również same oddziaływać na mieszaninę gazową wprowadzając zmiany jej składu i zanieczyszczenia. Eliminacja zastosowania spoiw ogranicza znacznie stosowalność nanostruktur (takich jak nanorurki i nanodruły) otrzymanych metodą hydrotermiczną, występujących na ogół w formie proszkowej. Metody nanoszenia takich struktur ograniczają się do metod kroplowych.

Struktury nanoszone metodami kroplowymi, w przypadku nanoszenia nanostruktur tlenków metali, charakteryzują się słabą adhezją do podłoża. Powoduje to nietrwałość tak wytworzonej struktury sensorowej w warunkach przepływu gazu i uniemożliwia jej pracę.

Zaletą przedstawionego rozwiązania według wynalazku jest całkowite wyeliminowanie spoiw przy jednoczesnej dobrej adhezji nanocząstek TiO_2 do przetwornika.

Otrzymana sposobem według wynalazku struktura sensorowa może pracować w takim układzie oscylatora kwarcowego, który spełnia warunki generacji drgań w pożądanym zakresie częstotliwości. Pomiar częstotliwości można przeprowadzić dowolnym częstotściomierzem, który pracuje w wymaganym zakresie częstotliwości i którego wskazanie jest obciążone odpowiednio niską wartością błędu pomiarowego.

Struktura sensorowa według wynalazku oparta jest na komercyjnie dostępnych przetwornikach grawimetrycznych QCM (quartz crystal microbalance – mikrowagach kwarcowych) z naniesionym absorberem w formie nanocząstek ditlenku tytanu (TiO_2).

Struktura sensorowa według wynalazku może znaleźć zastosowanie w wykrywaniu oraz określaniu stężeń gazów utleniających takich jak NO_x oraz par materiałów wybuchowych w atmosferze powietrza.

Wykonane testy wykazały, że będące przedmiotem wynalazku struktury umożliwiają detekcję NO_2 na poziomie 1 ppm w suchym powietrzu. Bardzo ważną cechą rozwiązania według wynalazku jest fakt, że pomiarów można dokonywać w temperaturze pokojowej. Pomiar tak niskiego stężenia w zakresie temperatur pokojowych z wykorzystaniem pośredniej metody detekcji gazu jest istotnym osiągnięciem wynalazku.

Przedmiot wynalazku objaśniono na rysunku, który przedstawia schematyczne przedstawienie rezonatora kwarcowego QCM z naniesionym absorberem w postaci nanostruktur TiO_2 ;

Sposób otrzymywania struktury sensorowej w układzie rezonatora kwarcowego QCM – z warstwą aktywną nanostruktur TiO_2

Do naczynia teflonowego wprowadza się 0,5 g anatazu oraz 20 ml 10 M roztworu wodorotlenku sodu do sporządzania roztworu stosuje się wodę dejonizowaną. Zawiesinę miesza się w temperaturze pokojowej przez 10 minut do uzyskania jednorodnej dyspersji, po czym umieszcza się w autoklawie na 72 godziny w temperaturze 150°C z mieszaniem.

Po wyjęciu z autoklawu osad dekantuje się, przemywa kilkakrotnie wodą dejonizowaną, a następnie 0,1 M roztworem HCl , do uzyskania kwaśnego odczynu przesącza według papierka wskaźnikowego. Resztkowy kwas solny odmywa się wodą dejonizowaną. Odmywanie prowadzi się do uzyskania obojętnego pH według papierka wskaźnikowego. Uzyskany kwas tytanowy(IV) umieszcza się w tyglu kwarcowym, wstępnie osusza się przez 1 godzinę w temperaturze 40°C .

Sporządza się 0,5–1% zawiesinę kwasu tytanowego(IV) w etanolu. Na czujnik nakłada się dobrze przylegającą maskę np. stalową, której dobry kontakt z podłożem zapewnia magnes neodymowy. Do maski wkrapla się zawiesinę kwasu tytanowego. Cały układ umieszcza się w łaźni ultradźwiękowej z grzaniem w temperaturze 40°C i pozostawia do całkowitego odparowania etanolu. Ostrożnie usuwa się maskę, a czujnik poddaje się procesowi kalcynacji. Proces prowadzi się od temperatury pokojowej (celem uniknięcia pęknięć rezonatora na skutek gwałtownej zmiany temperatury), aż do temperatury $220\text{--}250^\circ\text{C}$ przez 2–4 godziny (czas osiągnięcia temperatury końcowej wynosi ok. 20 minut). Gotowe struktury sensorowe 1 po procesie kalcynacji pozostawia się w piecu do wystygnięcia przez ok. 20 minut.

Wykaz oznaczeń przedstawionych na rysunku

1 – struktura sensorowa

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania struktury sensorowej działającej w układzie rezonatora kwarcowego QCM z nanostrukturami aktywnymi na bazie TiO_2 , zwłaszcza do detekcji gazów utleniających, wykorzystujący metodę hydrotermiczną oraz przetworniki grawimetryczne QCM, **znamienny tym**, że sporządza się korzystnie 0,5–1% zawiesinę kwasu tytanowego(IV) w etanolu, przy tym na czujnik, w formie przetwornika grawimetrycznego QCM, nakłada się dobrze przylegającą maskę korzystnie z materiału ferromagnetycznego, której dobry kontakt z podłożem zapewnia magnes neodymowy, a do maski wkrapla się zawiesinę kwasu tytanowego, przy czym cały układ umieszcza się w łaźni

ultradźwiękowej z grzaniem w temperaturze korzystnie 40°C i pozostawia do całkowitego odparowania etanolu, a następnie usuwa się maskę, a czujnik poddaje się procesowi kalcynacji, przy czym proces prowadzi się od temperatury pokojowej, tak aby uniknąć pęknięć rezonatora na skutek gwałtownej zmiany temperatury, aż do temperatury $220\text{--}250^{\circ}\text{C}$ przez korzystnie 2–4 godziny, przy tym otrzymane gotowe struktury sensorowe po procesie kalcynacji pozostawia się w piecu do wystygnięcia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwą aktywną, to jest absorberem gazów struktury sensorowej, jest warstwa wyłącznie nanostruktur TiO_2 bez spoin.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kalcynacji dokonuje się bezpośrednio na powierzchni przetwornika.

Rysunek

