

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800452** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30

(51) Int. Cl. **G01N 27/12 (2006.01)**

(22) Дата подачи заявки
2018.07.06

(54) СЕНСОР ДИОКСИДА АЗОТА

(96) 2018/ЕА/0055 (ВУ) 2018.07.06

(71) Заявитель:
**БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (БГУ) (ВУ)**

(72) Изобретатель:
**Савицкий Александр Александрович,
Гайдук Юлиан Станиславович (ВУ)**

(57) Изобретение относится к газовому анализу, в частности к детектирующим устройствам, предназначенным для обнаружения и количественного определения микропримесей диоксида азота, и может найти применение для мониторинга окружающей среды, контроля воздуха рабочей среды производственных помещений, определения состава выхлопных и топочных газов, прочих газовых смесей. Задачей изобретения является разработка сенсора диоксида азота с повышенной чувствительностью к диоксиду азота, позволяющего контролировать содержание диоксида азота в атмосферном воздухе, удешевление стоимости, а конструктивное исполнение изделия должно обеспечивать возможность его функционирования с большинством стандартных газоанализаторов. Поставленная задача достигается тем, что в сенсоре диоксида азота, содержащем газопроницаемый корпус, электрод из платины, на средней части которого размещён нагревательный элемент, выполненный в виде спирали из платиновой проволоки диаметром 20 - 50 мкм, на которую нанесён газочувствительный слой, представляющий собой твёрдый раствор оксида галлия Ga_2O_3 в оксиде индия In_2O_3 , газочувствительный слой дополнительно содержит оксид вольфрама WO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид индия - 82-98, оксид галлия - 1-8, оксид вольфрама - 1-10.

A1

201800452

201800452

A1

Сенсор диоксида азота

Изобретение относится к газовому анализу, в частности, к детектирующим устройствам, предназначенным для обнаружения и количественного определения микропримесей диоксида азота и может найти применение для мониторинга окружающей среды, контроля воздуха рабочей среды производственных помещений, определения состава выхлопных газов, определения состава прочих газовых смесей естественного и искусственного происхождения.

Известен сенсор диоксида азота, содержащий непроводящую керамическую подложку, на одной стороне которого сформированы одна или более пар измерительных электродов, а на другой стороне – металлический нагреватель с двумя токоподводами, поверх измерительных электродов в котором нанесён тонкий слой полупроводникового материала, представляющую собой нанокристаллическую композицию оксида кремния и оксида вольфрама с содержанием оксида вольфрама 1 – 10 % мас. [1].

Недостатком данного сенсора является сравнительно сложная технология его изготовления, сопряженная с необходимостью осуществления большого количества технологических операций. Кроме того, получение тонких плёнок оксидов на поверхности подложек требует дорогостоящего оборудования, а сами пленки, как правило, не отличаются высокой механической прочностью.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому газовому сенсору является сенсор, состоящий из газопроницаемого корпуса, проволочного электрода из благородного металла, на средней части которого сформирован нагревательный элемент в виде спирали, на который нанесён газочувствительный слой из полупроводникового материала, причём электрод и нагревательный элемент выполнены из цельного отрезка

платиновой проволоки диаметром 20 - 50 мкм, причём на нагревательный элемент нанесён полупроводниковый газочувствительный слой, содержащий нанокристаллическую композицию оксида индия в количестве 92 – 99 мас. % и оксида галлия в количестве 1 – 8 мас. % (твёрдый раствор оксида галлия в оксиде индия) [2].

Сенсор обеспечивает возможность определения в газовоздушных смесях содержания как газов-окислителей (оксиды азота, озон), так и газов-восстановителей, таких как метан (CH_4), изобутан (изо- C_4H_{10}), водород (H_2), монооксид углерода (CO), пары этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), однако газочувствительный слой данного датчика, представляющий собой твёрдый раствор оксида галлия в оксиде индия, не обладает чувствительностью для детектирования диоксида азота (NO_2), достаточной для применения сенсоров в составе приборов экологического мониторинга воздуха (при концентрации диоксида азота в воздухе менее 1 ppm).

Задачей изобретения является разработка сенсора диоксида азота с повышенной чувствительностью к диоксиду азота, позволяющего контролировать содержание диоксида азота в атмосферном воздухе, удешевление стоимости, а конструктивное исполнение изделия должно обеспечивать возможность его функционирования с большинством стандартных газоанализаторов.

Поставленная задача достигается тем, что в сенсоре диоксида азота, содержащем газопроницаемый корпус, электрод из платины, на средней части которого размещён нагревательный элемент, выполненный в виде спирали из платиновой проволоки диаметром 20 – 50 мкм, на которую нанесён газочувствительный слой, представляющий собой твёрдый раствор оксида галлия Ga_2O_3 в оксиде индия In_2O_3 , газочувствительный слой дополнительно содержит оксид вольфрама WO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид индия – 82 ÷ 98, оксид галлия – 1 ÷ 8, оксид вольфрама – 1 ÷ 10.

Изменение содержания оксида вольфрама и оксида галлия в большую сторону приводит к снижению чувствительности к диоксиду азота и росту потребляемой мощности сенсора, что связано в том числе с увеличением удельного электрического сопротивления газочувствительного слоя. Изменение содержания оксида индия в указанном интервале не оказывает заметного воздействия на чувствительность, селективность и потребляемую мощность сенсора, поскольку оксид индия не обладает специфической адсорбцией в отношении диоксида азота, как оксид вольфрама, и не является электронодонорной примесью, как оксид галлия. Оптимальное содержание в композиции оксида вольфрама 5 мас. %, оксида галлия – 4 мас. %.

Таким образом, поставленная задача достигается за счет применения нанокристаллической полупроводниковой композиции оксида индия, оксида галлия, оксида вольфрама, полученной золь-гель методом, которая в заявленной пропорции обладает высокой чувствительностью к диоксиду азота (при содержании в воздухе $\ll 1$ ppm), изменение соотношений компонентов полупроводникового слоя приводит к снижению чувствительности к диоксиду азота, выполнение электрода в виде платиновой проволоки диаметром 20 – 50 мкм обеспечивает величину потребляемой мощности сенсора в диапазоне значений, приемлемых для большинства стандартных газоанализаторов (до 200 мВт), уменьшение заявленного диаметра проволоки приводит к снижению механической прочности изделия и к затруднениям в сборке сенсора, увеличение диаметра приводит к возрастанию потребляемой мощности сенсора. Влияние оксида вольфрама в заявленном интервале заключается в повышении чувствительности сенсора к диоксиду азота и повышению селективности определения диоксида азота. Заявляемый сенсор, газочувствительный слой которого содержит 5 мас. % оксида вольфрама и 4 мас. % оксида галлия обладает в 4 раза более высокими выходными сигналами к диоксиду азота по сравнению с прототипом (при содержании оксида галлия 4 мас. %), и более низкую чувствительность к монооксиду углерода, газообразным

углеводородам (метан и др.), парам спиртов. При этом максимальная чувствительность наблюдается при более низком токе нагрева (температуре чувствительного слоя). Оксид галлия позволяет увеличить электрическую проводимость газочувствительного слоя, и обеспечить небольшую потребляемую мощность. Наибольшая чувствительность заявляемого сенсора к диоксиду азота в воздухе наблюдается в интервале тока нагрева электрода из платиновой проволоки 80 - 100 мА.

Заявляемый сенсор изображён на чертеже, где на фиг. 1 – сенсор в сборе, на фиг. 2 – сенсор в разрезе (без металлического колпачка), где сенсор диоксида азота, содержащий корпус 1, в котором жёстко закреплены токоподводы 2, на которые методом термокомпрессии прикреплён электрод из платины 3, на средней части которого сформирован нагревательный элемент 4, выполненный в виде спирали из платиновой проволоки диаметром 20 – 50 мкм, на которую нанесен полупроводниковый газочувствительный слой 5, изготовленный из смеси нанокристаллических оксида индия в количестве 82 – 98 мас. %, оксида галлия в количестве 1 - 8 мас. %, оксида вольфрама в количестве 1 – 10 мас. %, полученной осаждением из водных растворов солей (золь-гель методом), и отожжённой в воздухе после нанесения на нагревательный элемент при токе нагрева 140 мА в течение 5 ч. Корпус 1 снабжён газопроницаемым металлическим колпачком 6.

Заявляемый сенсор работает следующим образом.

Заявляемый сенсор помещают в термостатированную камеру (на фиг. не показана), через которую пропускают (выдерживают) анализируемую газовую смесь, и подключают к источнику постоянного тока 1 – 3 В или соответствующему узлу газоанализатора (на фиг. не показан). Заданная величина тока разогревает нагревательный элемент 4 и размещённый на нем газочувствительный слой 5 до требуемой рабочей температуры, соответствующей току нагрева 80 – 100 мА. При контакте исследуемого газа

с газочувствительным слоем 5 происходит избирательная адсорбция молекул диоксида азота, что в силу окислительной природы газа снижает концентрацию электронов в зоне проводимости полупроводникового газочувствительного слоя 5, и как следствие, повышает электрическое сопротивление газочувствительного слоя. Поэтому электрод 2 из платины меняет свое электрическое сопротивление, т. е. газочувствительный слой 5 выполняет функцию шунтирования. Величина изменения электрического сопротивления на электроде 3 зависит от концентрации в смеси диоксида азота, и фиксируется газоанализатором (на фиг. не показан), в который заявляемый сенсор устанавливается. С целью снижения времени восстановления исходных показаний прибора (времени релаксации сенсора) может быть рекомендован импульсный режим нагрева сенсора.

Таким образом, заявляемое изобретение за счет одноэлектродной конструкции позволяет удешевить изготовление сенсора диоксида азота по сравнению с двухэлектродными аналогами, а применение для изготовления чувствительного элемента новой полупроводниковой композиции, содержащей оксид индия, оксид галлия и оксид вольфрама, позволяет существенно повысить чувствительность сенсора к диоксиду азота, позволяя контролировать содержание примеси диоксида азота в воздухе при содержании $\ll 1$ ppm. Использование стандартных элементов корпуса и низкая потребляемая мощность (менее 200 мВт) позволяют обеспечить возможность функционирования сенсора в составе массовых стандартных газоанализаторов.

Источники информации

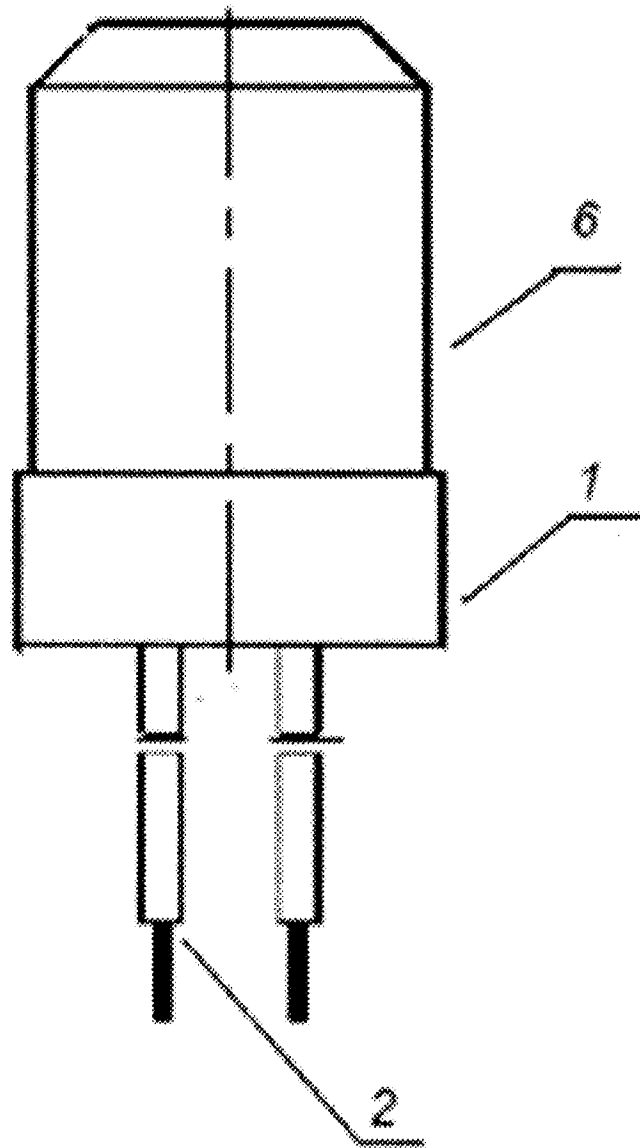
1. Патент CN 2807255 Y, МПК G01N27/333, G01N27/407; опубл. 16.08.2006
2. Патент BY на полезную модель 10354, МПК G01N27/407; опубл. 30.10.2014 – прототип.

Формула изобретения

Сенсор диоксида азота, содержащий газопроницаемый корпус, электрод из платины, на средней части которого размещен нагревательный элемент, выполненный в виде спирали из платиновой проволоки диаметром $20 \div 50$ мкм, на которую нанесён полупроводниковый газочувствительный слой, представляющий собой нанокристаллический твёрдый раствор оксида галлия Ga_2O_3 в оксиде индия In_2O_3 , отличающийся тем, что газочувствительный слой дополнительно содержит оксид вольфрама WO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

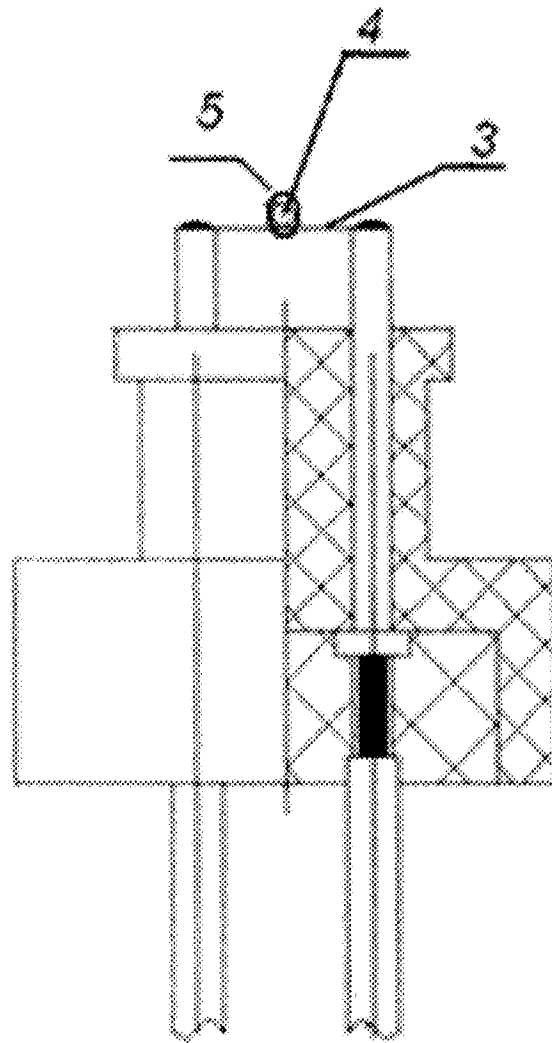
оксид индия	$82 \div 98$
оксид галлия	$1 \div 8$
оксид вольфрама	$1 \div 10$

Сенсор диоксида азота



Фиг. 1

Сенсор диоксида азота



Фиг. 2

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)Номер евразийской заявки:
201800452

Дата подачи: 06 июля 2018 (06.07.2018) Дата испрашиваемого приоритета:

Название изобретения: Сенсор диоксида азота

Заявитель: БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (БГУ)

☐ Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа)☐ Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

МПК: G01N 27/12 (2006.01)

СПК: G01N 27/125 (2013-01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)

G01N 27/00-27/14, 27/407, B81J 40/00

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A, D	BY 10354 U (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "МИНСКИЙ НИИ РАДИОМАТЕРИАЛОВ") 30.10.2014	1
A	US 2017/0122921 A1 (AEROQUAL LTD.) 04.05.2017	1
A	WO 2009/024774 A1 (THORN SECURITY LIMITED) 26.02.2009	1
A	RU 2159931 C1 (КУТЬЕВ АНАТОЛИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ и др.) 27.11.2000	1

☐ последующие документы указаны в продолжении графы В☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета

"D" документ, приведенный в евразийской заявке

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты

приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

"L" документ, приведенный в других целях

Дата действительного завершения патентного поиска: 30 января 2019 (30.01.2019)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Федеральный институт

промышленной собственности

РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб.,
д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:



О.В. Кишкович

Телефон № (499) 240-25-91