



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 27/12 (2023.01); G01N 5/02 (2023.01); H01L 41/083 (2023.01); H03C 1/02 (2023.01)

(21)(22) Заявка: 2022118107, 04.07.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.07.2022Дата регистрации:
22.03.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.07.2022

(45) Опубликовано: 22.03.2023 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

119071, Москва, Ленинский пр-кт, 31, корп. 4,
ИФХЭ РАН

(72) Автор(ы):

Симонов Валерий Николаевич (RU),
Фомкин Анатолий Алексеевич (RU),
Школин Андрей Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2722975 C1, 05.06.2020. RU 188186
U1, 02.04.2019. Статья : "МОДЕЛЬ
СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ СДВИГА
ПО ТОЛЩИНЕ ДЛЯ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ
ПЛАСТИН РЕЗОНАТОРОВ ОДНО- И
ДВУХПОВОРОТНЫХ СРЕЗОВ", Ж. Омский
научный вестник, 2012. US 10985700 B2,
20.04.2021.

(54) Пьезорезонансный сенсор концентрации веществ

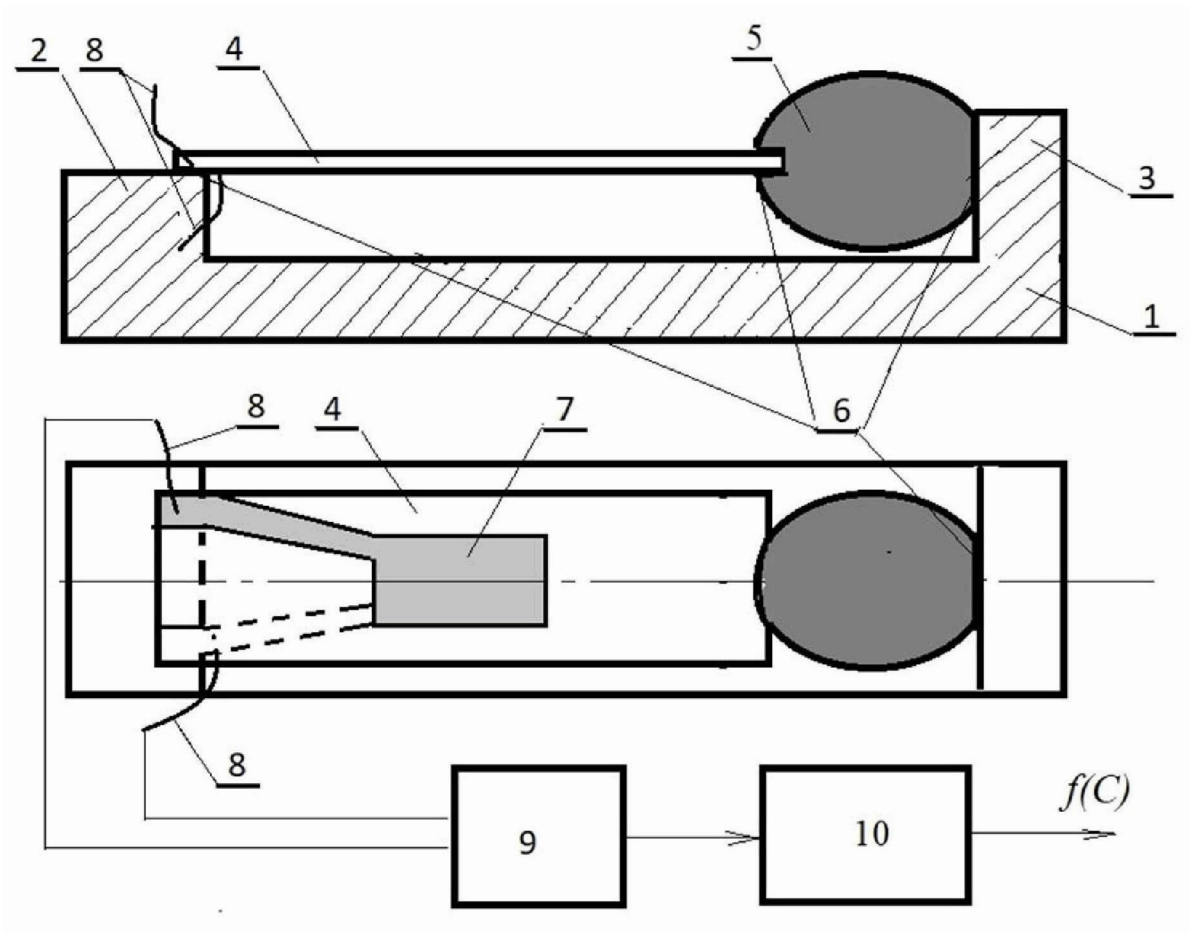
(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитическому приборостроению, в частности к области измерения концентрации веществ в газах или жидкостях и может применяться в промышленности, в быту, например, для предупреждения пожароопасных и взрывоопасных при утечках метана, или при повышении концентрации угарного газа, а также в медицине для определения заболеваний на ранней стадии путем выявления маркеров в выдыхаемом человеком воздухе, например, ацетона при сахарном диабете. Задачей

изобретения является создание высокочувствительного сенсора, в котором бы сочеталось достоинство использования, адсорбентов с высокой крутизной изотермы в области малых концентраций веществ, с использованием высокочастотных пьезорезонаторов, а также пьезорезонаторов, на которые бы не влиял адсорбент, как дестабилизирующий частоту фактор. Технический результат предлагаемого изобретения заключается в снижении порога чувствительности сенсоров концентрации веществ. 1 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 792 594 C1

RU 2 792 594 C1



Фиг.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 27/12 (2023.01); G01N 5/02 (2023.01); H01L 41/083 (2023.01); H03C 1/02 (2023.01)

(21)(22) Application: **2022118107, 04.07.2022**(24) Effective date for property rights:
04.07.2022

Registration date:
22.03.2023

Priority:

(22) Date of filing: **04.07.2022**(45) Date of publication: **22.03.2023** Bull. № 9

Mail address:

**119071, Moskva, Leninskij pr-kt, 31, korp. 4,
IFKHE RAN**

(72) Inventor(s):

**Simonov Valerij Nikolaevich (RU),
Fomkin Anatolij Alekseevich (RU),
Shkolin Andrej Vyacheslavovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut fizicheskoy khimii
i elektrokhimii im. A.N. Frumkina Rossijskoj
akademii nauk (IFKHE RAN) (RU)**

(54) **PIEZO-RESONANT SUBSTANCE CONCENTRATION SENSOR**

(57) Abstract:

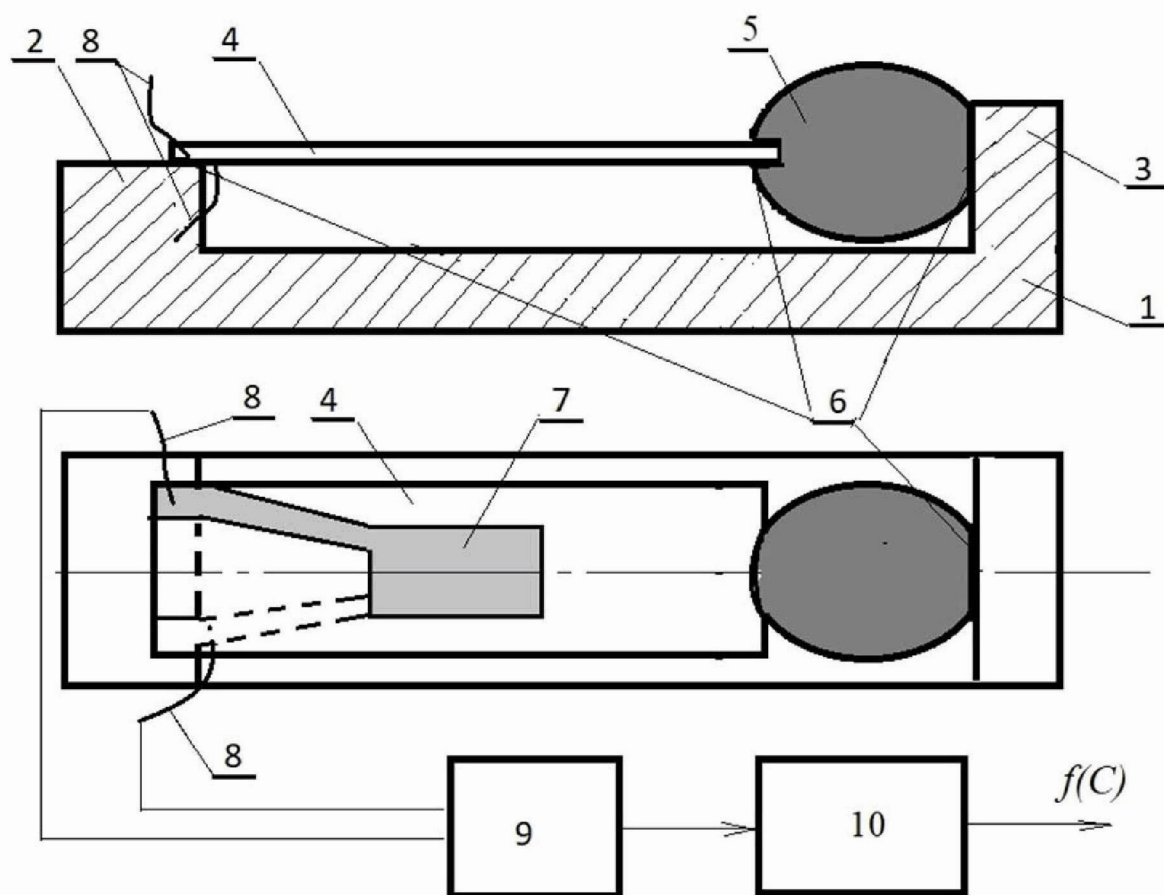
FIELD: analytical instrumentation.

SUBSTANCE: analytical instrumentation, measuring the concentration of substances in gases or liquids. Invention can be used in industry, in everyday life, for example, to prevent fire and explosion hazards caused by methane leaks, or an increase in the concentration of carbon monoxide, as well as in medicine to determine diseases at an early stage by detecting markers in the air exhaled by a person, for example, acetone in diabetes mellitus. The objective of

the invention is to create a highly sensitive sensor that would combine the advantage of using adsorbents with a high steepness of the isotherm in the region of low concentrations of substances, using high-frequency piezoelectric resonators, as well as piezoelectric resonators that would not be affected by the adsorbent as a frequency destabilizing factor.

EFFECT: reducing the sensitivity threshold of sensors for the concentration of substances.

2 cl, 1 dwg



Фиг.1

RU 2792594 C1

RU 2792594 C1

Изобретение относится к аналитическому приборостроению, в частности к области измерения концентрации веществ в газах или жидкостях и может применяться в промышленности, в быту, например, для предупреждения пожароопасных и взрывоопасных при утечках метана, или при повышении концентрации угарного газа, а также в медицине для определения заболеваний на ранней стадии путем выявления маркеров в выдыхаемом человеком воздухе, например, ацетона при сахарном диабете.

Существует класс пьезорезонансных измерительных устройств для измерения концентрации химических веществ (Малов В.В., Пьезорезонансные датчики, Энергоатомиздат, Москва, 1989г.). Эти устройства представляют собой измерительный комплекс, в состав которого входят пьезорезонансный сенсор (далее сенсор), схема возбуждения в нем механических колебаний и устройство, которое формирует выходной сигнал, пропорциональный измеряемой концентрации. Сенсор обычно представляет собой, кварцевый пьезорезонатор (ПР) в форме пластины или стержня, на которую нанесен материал, являющийся адсорбентом к веществу, концентрацию которого необходимо измерять (аналиту). При изменении концентрации аналита изменяется количество поглощенного адсорбентом вещества, что приводит к изменению параметров ПР. Обычно таким параметром является резонансная частота колебаний ПР, которая с увеличением массы адсорбента – уменьшается. Иногда в качестве выходного параметра используется активное сопротивление ПР. Разработчики рассматриваемых сенсоров работают над подбором адсорбента с максимальной для данного аналита сорбционной емкостью. Примером такого технического решения является химический сенсор паров ацетона, в котором в качестве адсорбента используется полимерная пленка С-этилкаликс[4]резорцинарена, нанесенная на поверхность кварцевого ПР (Zhong Cao1, Kazutaka Murayama, Katsuyuki Aoki, «Thickness-shear-mode acoustic wave sensor for acetone vapour coated with C-ethylcalix[4]resorcinarene and C-H · · · π interactions as a molecular recognition mechanism» // Analytica Chimica Acta 448, 2001, pp.47-59). Пленка нанесена на ПР частотой 9 МГц. Масса пленки сенсора-прототипа составляет 18,4 мкг. Однако, несмотря на высокую по сравнению с другими полимерами крутизну изотермы адсорбции используемого адсорбента С-этилкаликс[4]резорцинарена, данный прототип обладает недостаточно высокой чувствительностью, т.е. недостаточно низким порогом чувствительности к парам ацетона.

Таким недостатком полимеров – низкой крутизной изотермы адсорбции - не обладают или обладают в значительно меньшей мере углеродные адсорбенты (УА), минеральные адсорбенты (цеолиты, силикагели, алюмогели) (МА), ионообменные смолы (ИС), метал-органические каркасные структуры (МОКС) и ряд других промышленных адсорбентов. Их изотерма адсорбции имеет в сотни раз более высокую крутизну в области малых концентраций, чем у полимеров. Однако имеются значительные трудности с их нанесением на пластину: их сложно нанести на ПР в виде тонкой пленки так, как полимерный адсорбент.

Наиболее близким по совокупности существенных технических признаков и достигаемому результату, является техническое решение, защищенное Патентом РФ № 2722975.

В нем используются ПР с колебаниями, образованными стоячими волнами вдоль длины ПР, и адсорбент, который присоединен ограниченной частью своей поверхности к той краевой грани ПР, в которой находится области пучности стоячих волн и амплитуда колебаний максимальна. В качестве адсорбента могут быть использованы УА, МА, ИС, или МОКС. Недостатком прототипа является то, что в нем используются ПР с колебаниями, образованными стоячими волнами вдоль длины пластины, т.е. ПР

с низкой частотой колебаний. Вследствие этого величина коэффициента преобразования, определяемого как отношение изменения частоты колебаний на единицу концентрации, невелика по сравнению с коэффициентами преобразования сенсоров на высокочастотных ПР, что влечет за собой потери в чувствительности сенсора. Получается, что выигрыш от использования адсорбентов с крутым начальным участком изотермы адсорбции в определенной степени нивелируется потерей в коэффициенте преобразования адсорбированной массы в изменение частоты. Кроме того, колебания вдоль длины пластины ощутимо демпфируются адсорбентом и компаундом, которым адсорбент крепится к ПР, поскольку оба расположены в зоне максимальной амплитуды колебаний. В результате добротность ПР снижается в несколько раз. Снижение добротности приводит к увеличению нестабильности частоты ПР. Как следствие этого, порог чувствительности сенсора, рассчитываемый как отношение нестабильности частоты сенсора к коэффициенту преобразования, возрастает и становится при решении некоторых проблем неприемлемым.

Задачей изобретения является создание высокочувствительного сенсора, в котором бы сочеталось достоинство использования адсорбентов с высокой крутизной изотермы в области малых концентраций веществ, с использованием высокочастотных ПР, а также ПР, на которые бы не влиял адсорбент, как дестабилизирующий частоту фактор.

Технический результат предлагаемого изобретения заключается в снижении порога чувствительности сенсоров концентрации веществ.

Достижение указанного результата обеспечивается тем, что в пьезорезонансном сенсоре концентрации веществ, содержащем ПР и адсорбент, жестко присоединенный к краевой грани ПР, в ПР возбуждены стоячие волны толщинно-сдвиговых колебаний, сенсор снабжен основанием, выполненным из упругого материала в форме стержня или пластины, ПР и адсорбент смонтированы на основании так, что один край основания жестко присоединен к адсорбенту, другой – так же жестко к свободному от адсорбента краю ПР, а области присоединения адсорбента к ПР, адсорбента к основанию и основания к ПР лежат на прямой линии. С целью повышения технического результата в качестве ПР используется кварцевый ПР АТ-среза, кристаллографическая ось X которого направлена вдоль линии, проходящей через области присоединения друг к другу ПР, адсорбента и основания.

Суть предлагаемого технического решения заключается в следующем. Использование дополнительного элемента – упругого основания, - крепление ПР и адсорбента к этому упругому основанию и друг к другу вдоль прямой линии, позволяют использовать эффект сорбострикции – эффект деформации расширения (сжатия) адсорбента при адсорбции (десорбции) аналита. Основание, выполненное из упругого материала, сопротивляясь деформации адсорбента, упруго (т.е. безгистерезисно) передает ее на ПР, и тот тоже деформируется, растягиваясь (сжимаясь). Деформация ПР приводит к изменению его частоты, являющимся выходным сигналом сенсора, пропорциональным концентрации аналита. Использование ПР, в котором возбуждены волны толщинно-сдвиговых колебаний, позволяет работать в высокочастотной области с повышенным коэффициентом преобразования, благодаря высокой частоте ПР. Амплитуда колебаний ПР с толщинно-сдвиговыми смещениями локализована в подэлектродной области в центре ПР. Поэтому они не подвержены дестабилизирующему влиянию адсорбента и компаунда, которые расположены на краю ПР. Использование кварцевого ПР АТ-среза, ориентированного так, что его кристаллографическая ось X ориентирована вдоль линии крепления основания и адсорбента, обеспечивает максимально высокое значение коэффициента преобразования деформации в изменение частоты, поскольку

такой ПР обладает максимальной чувствительностью к деформации растяжения-сжатия и давно используется в технике как тензочувствительный ПР (Малов В.В., Пьезорезонансные датчики, Энергоатомиздат, Москва, 1989г.).

5 Таким образом, в предлагаемом техническом решении используется не эффект измерения изменения массы адсорбента при адсорбции, как в прототипе, а эффект измерения деформации адсорбента. Использование другого физического эффекта достигается применением соответственно других технических средств, и, как следствие, новых отличительных признаков, главные из которых: наличие дополнительного
10 элемента - упругого основания, а также взаимное расположение и закрепление в этом расположении ПР, адсорбента и основания. Использование ПР АТ- среза усиливает полезный эффект. Техническим результатом такого набора отличительных признаков является достижение поставленного технического результата.

Необходимо отметить, что ПР АТ-среза используется и в других, нежели прототип, сенсорах. Однако, в таких сенсорах (см. выше) адсорбент наносится в виде тонкой
15 пленки на поверхность ПР и имеет соответствующие упомянутые недостатки. Введение новых технических признаков позволяет получить с использованием ПР АТ-среза нового качества.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется Фиг.1.

На фигурах используются следующие обозначения: 1 – основание, 2 и 3 – выступы,
20 4 – ПР, 5 – адсорбент, 6 – компаунд, 7 – электроды ПР (нижний электрод заслонен верхним и не виден), 8 – электрические выводы 9 – генератор, 10 – микропроцессорная электронная схема.

Предлагаемый сенсор устроен следующим образом. К основанию 1, имеющему
25 выступы 2 и 3, присоединен к выступу 2 один из краев ПР 4. Другой край ПР 4 присоединен к адсорбенту 5. Противоположный край адсорбента 5 жестко присоединен к выступу 3 основания 1. Все жесткие соединения осуществлены компаундом 6. В качестве ПР используется кварцевый резонатор АТ-среза прямоугольной формы. Его
30 длина совпадает с кристаллографической осью X, что обеспечивает максимальную чувствительность ПР к деформациям растяжения-сжатия вдоль оси крепления. Для возбуждения толщинно-сдвиговых колебаний в ПР на его поверхности нанесены
35 пленочные электроды, которыми ПР через проводники 8 подключается к генератору 9. С выхода генератора 9 сигнал поступает на микропроцессорную электронную схему 10, которая измеряет и преобразует изменение частоты ПР в сигнал $f(C)$, пропорциональный концентрации C аналита. В данной технической реализации в
40 качестве адсорбента 5 используется фрагмент активного угля овальной (или сферической) формы. Могут быть использованы другие адсорбенты, например, МА, ИС и МОКС. Геометрическая форма фрагментов адсорбентов может быть также иной – кубической, параллелепипедной или даже произвольной. Колебания ПР локализованы в электродной области 7 и никак не связана с областями крепления ПР компаундом 6
45 к основанию и адсорбенту (Малов В.В., Пьезорезонансные датчики, Энергоатомиздат, Москва, 1989г.). Поэтому механические свойства компаунда не сказываются на добротности колебаний ПР и не оказывают отрицательного влияния на порог чувствительности сенсора.

Устройство работает следующим образом. В ПР 4 посредством электродов 7,
45 проводников 8 и внешнего генератора 9 возбуждаются толщинно-сдвиговые колебания, частота которых измеряется электронной схемой 10. Аналит (например, газ), концентрация которого измеряется предлагаемым сенсором, адсорбируется (или десорбируется) адсорбентом 5, вследствие чего линейные размеры адсорбента

увеличиваются (уменьшаются). Эти изменения размеров передаются на ПР. В ПР так же возникают изменения деформаций, которые приводят к изменению частоты колебаний ПР и электрического сигнала на выходе генератора 9. Эти изменения частоты колебаний измеряются и обрабатываются микропроцессорной электронной схемой 10 и являются мерой изменения концентрации аналита. В результате, во-первых, обеспечивается получение больших изменений адсорбируемой массы аналита и соответствующих им больших деформаций адсорбента – за счет применения адсорбентов с крутой изотермой адсорбции, во-вторых, достигается получение высоких значений коэффициента преобразования за счет использования высокочастотного ПР и, в-третьих, используется дополнительная возможность повышения чувствительности за счет использования высокой тензочувствительности (чувствительности к деформациям) кварцевых резонаторов АТ-среза. В то же время добротность колебаний ПР остается высокой и не снижается как в прототипе, поскольку компаунд и адсорбент не связаны с активной областью колебаний ТПР (областью электродов 7). Таким образом, в предлагаемом техническом решении используется не эффект измерения изменения массы адсорбента, как в прототипе, а эффект измерения деформации адсорбента. и измерение изменения массы эффектом адсорбции благодаря указанному сочетанию отличительных признаков, обеспечивается одновременное увеличение коэффициента преобразования и снижение нестабильности частоты ПР, т.е. достижение поставленной технической задачи – снижения порога чувствительности сенсора.

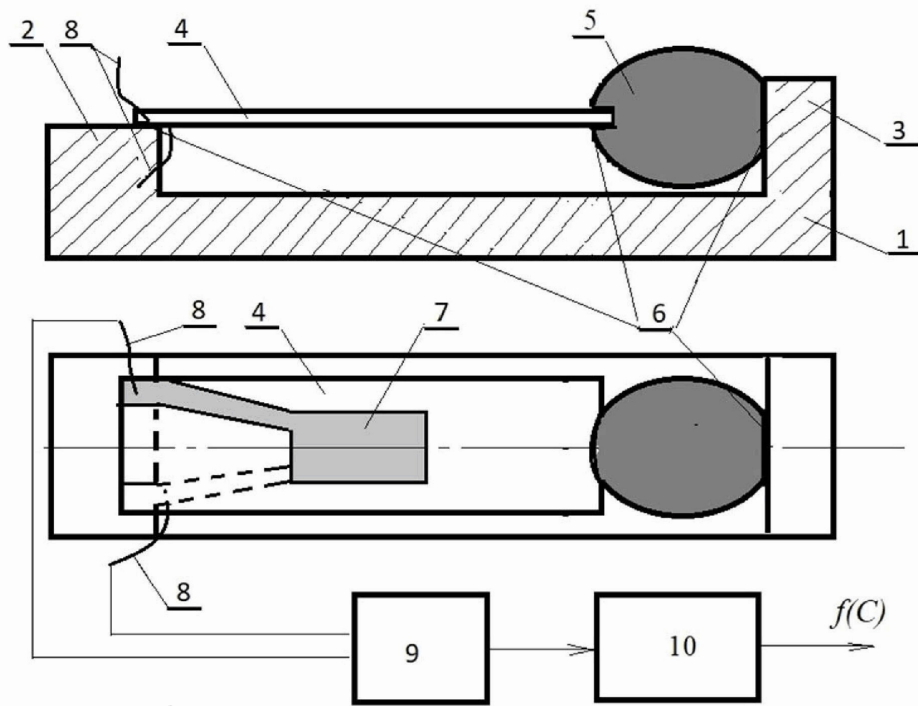
(57) Формула изобретения

1. Пьезорезонансный сенсор концентрации веществ, содержащий пьезорезонатор и адсорбент, жестко присоединенный к краевой грани пьезорезонатора, отличающийся тем, что сенсор снабжен основанием, выполненным из упругого материала в форме стержня или пластины, один край основания жестко присоединен к адсорбенту, а другой – к свободному от адсорбента краю пьезорезонатора, причем, края адсорбента и пьезорезонатора, противоположные области присоединения адсорбента и пьезорезонатора друг к другу, жестко присоединены к основанию, при этом области присоединения адсорбента к пьезорезонатору, адсорбента к основанию и основания к пьезорезонатору лежат на прямой линии.

2. Устройство по п. 1, отличающийся тем, что в качестве пьезорезонатора используется кварцевый пьезорезонатор АТ-среза, ориентированный так, что его кристаллографическая ось X направлена вдоль линии присоединения пьезорезонатора к основанию и адсорбенту.

40

45



Фиг.1