

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **230929**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419726**

(51) Int.Cl.

G01B 7/16 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **07.12.2016**

(54) **Układ monitorowania metanu i odkształceń oparty o wielościennie nanorurki węglowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.06.2018 BUP 13/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2019 WUP 01/19

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PAULINA ZBYRAD, Kraków, PL
JAKUB KOWALSKI, Zakopane, PL
KRZYSZTOF GRABOWSKI, Kraków, PL
MATEUSZ LISOWSKI, Rzeszów, PL
STANISŁAW WASILEWSKI, Kraków, PL
TADEUSZ UHL, Wieliczka, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka

PL 230929 B1

Opis wynalazku

Dziedzina

Przedmiotem wynalazku jest układ monitorowania metanu i odkształceń oparty o wielościennie nanorurki węglowe. Układ ten ma za zadanie monitorować kondycję konstrukcji i ekspozycji na metan.

Stan techniki

Z opisu zgłoszeniowego nr US 20130104665 A1 znane jest rozwiązanie czujnika odkształceń zbudowanego z nanorurek. Rozwiązanie to pozwala określić poziom odkształcenia na podstawie zmiany rezystancji elektrycznie przewodzącej warstwy nanorurek.

Istota

Układ monitorowania metanu i odkształceń oparty o wielościennie nanorurki węglowe, umieszczony na elastycznej warstwie bazowej i zawierający kontakty elektryczne, w którym odczyt wartości zmierzonej odbywa się za pomocą czytnika RFID charakteryzuje się tym, że zawiera:

warstwę zmodyfikowanych powierzchniowo wielościennych nanorurek węglowych stanowiących czujnik metanu będącą pierwszym znacznikiem RFID,

warstwę wielościennych nanorurek węglowych tworzące sieć rezystorów w osnowie nieprzewodzącego polimeru stanowiących czujnik odkształceń będącą drugim znacznikiem RFID.

Czujnik metanu i czujnik odkształceń umieszczone są na wspólnej elastycznej warstwie bazowej, a czujnik odkształceń pokryty jest membraną gazoprzepuszczalną, której brzegi zgrzane są z warstwą bazową. Jednocześnie na tej warstwie bazowej umieszczone są kontakty elektryczne.

Korzystnie, warstwa bazowa połączona jest z mostkiem pomiarowym, który połączony jest z mikrokontrolerem.

Korzystne skutki

Dzięki znacznemu uproszczeniu procesu przygotowania i nanoszenia nanorurek węglowych, możliwe jest szybkie przygotowywanie takich czujników w masowej produkcji. Możliwe jest nanoszenie czujnika na dowolne powierzchnie nieprzewodzące co zwiększa spektrum zastosowań. Koszt czujnika jest bardzo mały, w porównaniu z innymi czujnikami odkształceń. Dodatkowo czujnik ten monitoruje stan gazu.

Zintegrowanie czujnika gazu i odkształceń w czujnik RFID pozwala na pracę czujnika w sposób pasywny. Sam czujnik może pokrywać zarówno małą jak i dużą powierzchnię, kształt obszaru pracującego może być w dowolny sposób realizowany.

Czujnik przedstawiony w opisie to działający wielomodalnie czujnik RFID, odpowiedzialny za detekcję metanu, operujący już w niskim zakresie stężeń gazu, oraz sensor odkształceń.

Figury

Przedmiot wynalazku w przykładach wykonania jest przedstawiony na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia schematycznie układ czujnikowy według wynalazku,

Fig. 2 przedstawia schematycznie zasadę działania układu czujnikowego podczas odczytywania sygnału za pomocą czytnika RFID według pierwszego przykładu wykonania,

Fig. 3 przedstawia schematycznie zasadę działania układu czujnikowego podczas odczytywania sygnału za pomocą czytnika RFID według drugiego przykładu wykonania.

Przykłady realizacji

Przykład I

Układ monitorowania metanu i odkształceń oparty o wielościennie nanorurki węglowe umieszczony jest na elastycznej warstwie bazowej 3 i zawiera kontakty elektryczne 5. W układzie tym odczyt wartości zmierzonej odbywa się za pomocą czytnika RFID 8. Układ ten zawiera warstwę zmodyfikowanych powierzchniowo wielościennych nanorurek węglowych stanowiących czujnik metanu 1 będącą pierwszym znacznikiem RFID oraz warstwę wielościennych nanorurek węglowych tworzące sieć rezystorów w osnowie nieprzewodzącego polimeru stanowiących czujnik odkształceń 2 będącą drugim znacznikiem RFID. Czujnik metanu 1 i czujnik odkształceń 2 umieszczone są na wspólnej elastycznej warstwie bazowej 3, a czujnik odkształceń 2 pokryty jest membraną gazoprzepuszczalną 4, której brzegi zgrzane są z warstwą bazową 3. Jednocześnie na tej warstwie bazowej 3 umieszczone są kontakty elektryczne 5.

Na Fig. 1 przedstawiono schematycznie układ czujnikowy według wynalazku. Na Fig. 2 przedstawiono schematycznie zasadę działania układu czujnikowego podczas odczytywania sygnału za pomocą czytnika RFID 8. Fala EM zobrazowana jako strzałka z lewej strony figury odzwierciedla kierowanie zapytania do identyfikatora czyli układu czujnikowego oraz dostarcza energii do jego działania, z prawej

strony rysunku strzałka skierowana od elementu 3 do czytnika RFID 8 odzwierciedla falę EM odbitą (zawierającą tylko unikalny numer identyfikacyjny). Zmiana impedancji ΔR układu spowodowana jest czynnikami środowiska. Zmiana impedancji ΔR ma wpływ na zmianę mocy sygnału odbitego co można zmierzyć za pomocą czytnika. W ten sposób można ocenić wartość odkształcenia.

W rozwiązaniu według wynalazku nadrukowany sensor pełni rolę anteny identyfikatora w systemie RFID dowolnej częstotliwości. Zmiany rezystancji identyfikatora, świadczące o zmianach zachodzących w mierzonych parametrach (pojawienie się odkształcenia lub detekcja metanu w otoczeniu czujnika) mogą być wykrywane bezprzewodowo na podstawie pomiaru mocy sygnału odbitego dokonywanego w czytniku RFID. Zarówno zasada działania typowego systemu RFID, jak również jego funkcjonalność związana z pomiarem mocy sygnału odbitego są tematami znanymi i szeroko opracowanymi w aktualnym stanie techniki i nie stanowią przedmiotu opisu omawianego wynalazku. Nowością w tym wypadku jest zastosowanie funkcjonalnych materiałów z nanorurek węglowych do wykonania identyfikatora, który zaczyna tym samym pełnić rolę czujnika. Czujnik ten jest kompletnie pasywny, co oznacza, że nie wymaga on do działania żadnej baterii, jest zasilany całkowicie przez sygnał elektromagnetyczny generowany przez czytnik RFID.

Ta forma czujnika może być traktowana jako analogowa – informację dotyczącą mierzonej wielkości otrzymujemy na podstawie analogowego pomiaru własności sygnału odbitego od identyfikatora. Dzięki unikalnym właściwościom elektrycznym nanorurek węglowych został opracowany czujnik odkształceń bazujący na sieci rezystorów w osnowie polimerowej, która na wskutek odkształcenia zmienia swoją rezystywność. Czujniki do wykrywania uszkodzeń nanoszono za pomocą metody sitodruku. Nanorurki węglowe zmieszano z polimerem nieprzewodzącym, rozpraszano w osnowie polimerowej za pomocą ultradźwięków, następnie dodawano utwardzacz. Tak przygotowaną mieszaninę nadrukowywano na elastyczny materiał bazowy, dzięki czemu możliwe jest łatwe przyklejenie czujnika w odpowiednim miejscu pracy. Na nadrukowany sensor nanosi się srebrne kontakty.

Modyfikacje na powierzchni nanorurek są najpowszechniejszą drogą do uzyskania specyficznych właściwości nanorurek. Dzięki odpowiednim syntezom możliwe jest opracowanie materiału, który może posłużyć selektywnie jako sensor do wykrywania gazu.

Aktywowanie powierzchni nanorurek węglowych przeprowadzono w oparciu o dwuetapową syntezę. Podstawową zaletą opisaną tutaj procedury jest jej prostota nanoszenia na materiał. Dzięki uproszczeniu preparatyki możliwe jest otrzymywanie czujników na większą skalę, bez konieczności stosowania skomplikowanych elementów, wchodzących w skład aparatury. Syntezę dostosowano i zoptymalizowano w celu polepszenia wyników syntezy.

Etap pierwszy modyfikacji na powierzchni nanorurek to oksydacja ich powierzchni w środowisku mocnych kwasów. Wielościennie Nanorurki Węglowe (MWCNT) zdyspergowano w mieszaninie stężonych kwasów (3:1), kwasu siarkowego (VI) i kwasu azotowego (V).

Mieszaninę ogrzewa się w 60°C przez 4 godziny. Następnie przesącza, w kolejnym etapie osad przemywa się do momentu uzyskania obojętnego pH. Osad suszy się w temperaturze 50°C w suszarce. Wysuszony osad następnie rozpuszcza się w wodzie i poddaje działaniu ultradźwięków, w celu rozproszenia aglomeratów. Do mieszaniny dodaje się stechiometryczną ilość chlorku palladu(II). Mieszaninę poddaje się działaniu ultradźwięków przez pół godziny. Kolejnym etapem syntezy jest redukcja jonów palladu do metalicznego palladu za pomocą roztworu NaBH₄. Zmodyfikowane nanorurki nanosi się metodą zanurzeniową, jak również za pomocą sitodruku (w przypadku sensorów do wykrywania uszkodzeń), materiał bazowy pokrywa się warstwą zmodyfikowanych nanorurek, które selektywnie reagują z metanem. Alternatywną metodą uzyskiwania identyfikatorów węglowych jest technika buckypaper, a następnie docięcie optymalnego kształtu czujników. Ostatecznym etapem jest wysuszenie sensorów, nałożenie srebrnych kontaktów oraz pokrycie części czujnika odpowiedzialnego za detekcję metanu membraną gazoprzepuszczalną, przez zgrzanie jej brzegów z elastycznym materiałem bazowym.

P r z y k ł a d I I

Alternatywną formą czujnika może być jego wersja cyfrowa, w której sygnał jest przekazywany bezprzewodowo do czytnika już w formie cyfrowej. Na Fig. 3 przedstawiono schematycznie zasadę działania układu czujnikowego podczas odczytywania sygnału za pomocą czytnika RFID 8. Fala EM zobrazowana jako strzałka z lewej strony figury odzwierciedla kierowanie zapytania do identyfikatora czyli układu czujnikowego oraz dostarcza energii do jego działania. Z prawej strony rysunku strzałka skierowana od elementu 3 do czytnika RFID 8 odzwierciedla falę EM odbitą (zawierającą tylko unikalny numer identyfikacyjny). Zmiana impedancji ΔR układu spowodowana jest czynnikami środowiska. Zmiana impedancji ΔR ma wpływ na zmianę mocy sygnału odbitego co można zmierzyć za pomocą

czytnika. W ten sposób można ocenić wartość odkształcenia. W takim wypadku czujnik naniesiony na dowolną powierzchnię posiadający określoną wartość rezystancji jest połączony z innymi rezystorami w formie mostka 6. Analogowy sygnał z mostka 6 jest przesyłany do mikrokontrolera 7, gdzie jest przekształcany do postaci cyfrowej i wysyłany do chipu RFID. Stamtąd trafia bezprzewodowo do czytnika RFID. W tym wypadku również cały opisywany układ jest zasilany bezprzewodowo, za pomocą sygnału elektromagnetycznego wytwarzanego przez czytnik RFID. W opisywanym układzie czujnik jest bardziej odporny na zaburzenia zewnętrzne w torze pomiarowym (które mogą wpływać negatywnie na sygnał pomiędzy czytnikiem a identyfikatorem w wersji analogowej czujnika), z drugiej jednak strony pojawiają się większe zakłócenia wewnętrzne, związane z niestabilnością źródła zasilania oraz zakłóceniami elektromagnetycznymi w obwodach układu.

Lista oznaczeń odsyłających

- 1 czujnik metanu
- 2 czujnik odkształceń
- 3 warstwa bazowa
- 4 membrana gazoprzepuszczalna
- 5 kontakty elektryczne
- 6 mostek pomiarowy
- 7 mikrokontroler
- 8 czytnik RFID

Zastrzeżenia patentowe

1. Układ monitorowania metanu i odkształceń oparty o wielościennie nanorurki węglowe, umieszczony na elastycznej warstwie bazowej (3) i zawierający kontakty elektryczne (5), w którym odczyt wartości zmierzonej odbywa się za pomocą czytnika RFID (8), **znamienny tym**, że zawiera warstwę zmodyfikowanych powierzchniowo wielościennych nanorurek węglowych stanowiących czujnik metanu (1) będącą pierwszym znacznikiem RFID, warstwę wielościennych nanorurek węglowych tworzące sieć rezystorów w osnowie nieprzewodzącego polimeru stanowiących czujnik odkształceń (2) będącą drugim znacznikiem RFID, przy czym czujnik metanu (1) i czujnik odkształceń (2) umieszczone są na wspólnej elastycznej warstwie bazowej (3), a czujnik odkształceń (2) pokryty jest membraną gazoprzepuszczalną (4), której brzegi zgrzane są z warstwą bazową (3), jednocześnie na tej warstwie bazowej (3) umieszczone są kontakty elektryczne (5).
2. Układ monitorowania metanu i odkształceń według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że warstwa bazowa (3) połączona jest z mostkiem pomiarowym (6), który połączony jest z mikrokontrolerem (7).

Rysunki

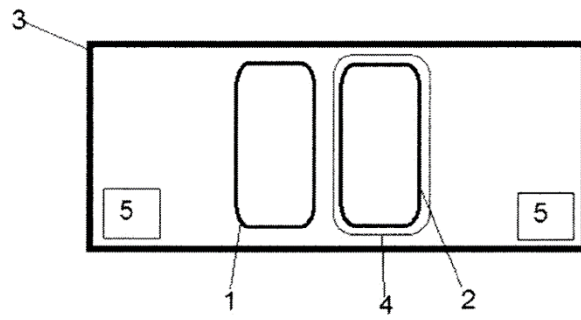


Fig. 1

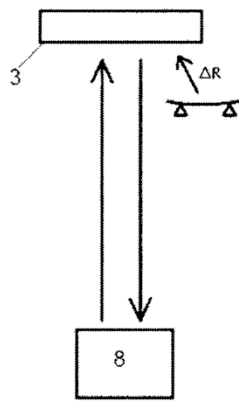


Fig. 2

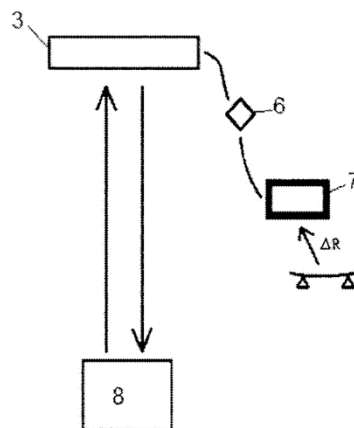


Fig. 3

