



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105203610 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201510714147. 1

(22) 申请日 2015. 10. 28

(71) 申请人 吴桂广

地址 315200 浙江省宁波市镇海区鼓楼东路
32 号

(72) 发明人 吴桂广

(74) 专利代理机构 北京高航知识产权代理有限
公司 11530

代理人 赵永强

(51) Int. Cl.

G01N 27/407(2006. 01)

F17D 5/02(2006. 01)

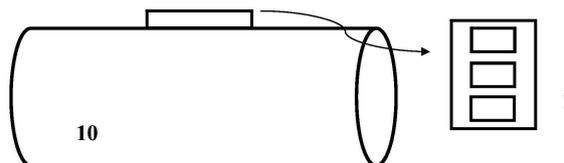
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

一种石油开采地下管道系统及其制作方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石油开采地下管道系统及其制作方法,本发明通过在石油管道系统外壁每隔 1Km 设置固体电解质型气体传感器,对于石油管道系统容易泄露的危险气体检测达到了出乎意料的灵敏度和超快的响应恢复速度,使安检人员能及时地发现石油管道系统在使用过程中的易燃易爆险情,具有很大的市场前景。



1. 一种石油开采地下管道系统,其特征在於,在石油管道系统外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器,固体电解质型气体传感器包括加热板、布置在加热板上的钇稳定氧化锆 (YSZ) 基板和布置在 YSZ 基板上的铂 (Pt) 参考电极、敏感电极 A 和敏感电极 B,其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧,敏感电极 A 的材质为氧化钨纳米颗粒掺杂纳米氧化镍粉,敏感电极 B 的材质为纳米 SnO₂粉。

2. 根据权利要求 1 中所述的石油管道系统,其特征在於,所述 YSZ 基板为掺杂 8mol% Y₂O₃,其物理大小为 6mm*4mm*0.2mm,采用电化学方法腐蚀出两个 1*2mm 区域的纳米多孔结构,该结构分别用来放置敏感电极 A 和敏感电极 B;在 YSZ 基板的纳米多孔区域上制作直径 0.1~0.3mm 的铂金圆点,作为 YSZ 基板与电极的连结;敏感电极 A 和敏感电极 B 的厚度均为 0.5mm,敏感电极 B 中 SnO₂纳米粉的粒径为 15-22nm。

3. 一种石油开采地下管道系统的制作方法,其特征在於在石油管道外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器,固体电解质型气体传感器包括多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) 基板,和布置在 YSZ 基板上的铂 (Pt) 参考电极、敏感电极 A 和敏感电极 B,其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧;其中,

a. 取 YSZ 基板先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干后待用;

b. 取铂浆,在清洗过后的 YSZ 基板的中间制作 1*2mm 大小的细条状铂浆带,在 YSZ 的多孔区域分别制作一个直径 0.1~0.3mm 的铂浆圆点,大批量生产时,可以采用丝网印刷工艺;

c. 取三段铂丝分别粘在 YSZ 片子的刚涂好铂浆的区域,然后将 YSZ 基板放置在红外灯下烘烤数小时;

d. 取适量敏感电极材料 A、B,分别放入玛瑙研钵中充分研磨后加入少量去离子水,调配成粘稠状浆料 A、B,分别将浆料 A、B 于基板多孔结构处涂上形成传感器的两个敏感电极 A、B,厚度为 0.5mm;

e. 将上步骤得到的基板放入马弗炉高温 800℃ 烧结两小时;

f. 在“几”形 Pt 加热板印有 Pt 电极的一面均匀涂上一层无机胶,然后将加热板与上步骤中得到的基板粘在一起,放入马弗炉中 200℃ 烧结 20 分钟,取出,即得传感器原型器件。

4. 权利要求 3 所述的实现方法,其特征在於,

(1) 多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) 制备:

采用双槽电化学腐蚀法制备多孔结构 YSZ;

a. 取 YSZ 平板 (8mol% Y₂O₃ 掺杂,6mm*4mm*0.2mm),先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干;

b. 配制预处理溶液:按照质量份数,1-1.8% 茶皂素,2% 苹果酸,其余为纯净水,然后将 YSZ 平板投入其中,完全浸没,在 50-58℃ 条件下处理 20-28min,随后用微波处理 2min,洗净自然干燥备用;

所述微波处理的参数为:2450MHz、65W,辐照 2-5s,间隔 10min,一共照射 3-5 次;

c. 配制腐蚀溶液,取 HF (体积份数 40%) 和去离子水按体积比 1:5,适量添加高锰酸钾混合,放入双电槽电化学装置,腐蚀槽与夹具均为耐腐蚀的聚四氟乙烯材料,电极为柱状金属 Pt,夹具将腐蚀槽分为两个互不连通区域,夹具中央具有两个 1*2mm 特定形状的孔洞;

d. 腐蚀过程在黑暗条件下进行,装置所用电源为恒流源,施加腐蚀电流密度为 40mA/

cm², 经过 30min, 在 YSZ 平板上形成两个 1*2mm 区域的多孔结构, 制作完毕清洗后保存在无水乙醇中;

(2) 敏感电极材料 A 制备:

a. 合成氧化钨纳米颗粒: 称取 1.5gNa₂WO₄ 溶于 45mL 去离子水中, 在搅拌情况下, 滴加浓度为 3mol/L 的 HCl 溶液至钨酸沉淀完全; 然后离心分离, 将沉淀物放入小烧杯中, 加入 30mL 去离子水, 再加入 75gKNO₃, 剧烈搅拌, 形成浆糊状物, 在 180℃ 下水热反应 12h, 自然冷却至室温; 将反应物(沉淀)用去离子水充分洗涤, 再用乙醇洗涤, 过滤, 在 80℃ 下脱水干燥, 得到产物即氧化钨纳米颗粒;

b. 氧化钨纳米颗粒掺杂氧化镍: 取质量比为 3:1 的氧化钨纳米颗粒与纳米镍粉放入搅拌器中, 使其充分混合; 然后将混合材料放入真空管式炉中, 加热至 300℃, 保温 4h, 使镍粉充分氧化, 最后自然降温至室温;

(3) 敏感电极材料 B 制备:

a. 首先将粒径为 15-22nm 的 SnO₂ 纳米粉在 80℃ 真空干燥箱中干燥 12 小时;

b. 称取干燥的 SnO₂ 纳米粉 2.0g, 然后向其中加入 4.0ml 氯铂酸溶液, 浓度为 10mmol/L, 浸渍完全后将其超声 15min, 使其混合均匀;

c. 将混合物静置 6h, 再放入真空干燥箱中在 80℃ 干燥 12h, 干燥后将混合物在 500℃ 下烧结 12h, 自然降至室温, 即得敏感电极 B。

一种石油开采地下管道系统及其制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域,具体涉及一种石油开采地下管道系统及其制作方法。

背景技术

[0002] 石油开采管道系统是用于石油开采过程中的油气集输系统,主要由输油管线、输油站及其他辅助设备组成,

[0003] 石油开采管道一般为钢管,使用焊接和法兰等链接装置连接成长距离管道,由于石油、天然气等具有腐蚀性,容易造成管道泄漏,危险性气体会对人员安全造成很大隐患。

发明内容

[0004] 本发明针对背景技术存在的问题,提供一种石油开采地下管道系统及其制作方法。

[0005] 本发明提供了以下的技术方案:

[0006] 一种石油开采地下管道系统,在石油管道系统外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器,固体电解质型气体传感器包括加热板、布置在加热板上的钇稳定氧化锆 (YSZ) 基板 (1) 和布置在 YSZ 基板上的铂 (Pt) 参考电极 (4)、敏感电极 A (3) 和敏感电极 B (5),其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧,敏感电极 A 的材质为氧化钨纳米颗粒掺杂纳米氧化镍粉,敏感电极 B 的材质为纳米 SnO₂粉。

[0007] 优选的,所述 YSZ 基板为掺杂 8mol% Y₂O₃,其物理大小为 6mm*4mm*0.2mm,采用电化学方法腐蚀出两个 1*2mm 区域的纳米多孔结构,该结构分别用来放置敏感电极 A 和敏感电极 B;在 YSZ 基板的纳米多孔区域上制作直径 0.1-0.3mm 的铂金圆点作为 YSZ 基板与电极的连结;敏感电极 A 和敏感电极 B 的厚度均为 0.5mm,敏感电极 B 中 SnO₂纳米粉的粒径为 15-22nm。

[0008] 一种石油开采地下管道系统的制作方法,在石油管道外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器,固体电解质型气体传感器包括多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) 基板,和布置在 YSZ 基板上的铂 (Pt) 参考电极、敏感电极 A 和敏感电极 B,其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧;其中,

[0009] a. 取 YSZ 基板先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干后待用;

[0010] b. 取铂浆,在清洗过后的 YSZ 基板的中间制作 1*2mm 大小的细条状铂浆带,在 YSZ 的多孔区域分别制作一个小的铂浆圆点,大批量生产时,可以采用丝网印刷工艺;

[0011] c. 取三段铂丝分别粘在 YSZ 片子的刚涂好铂浆的区域,然后将 YSZ 基板放置在红外灯下烘烤数小时;

[0012] d. 取适量敏感电极材料 A、B,分别放入玛瑙研钵中充分研磨后加入少量去离子水,调配成粘稠状浆料 A、B,分别将浆料 A、B 于基板多孔结构处涂上形成传感器的两个敏感电极 A、B,厚度为 0.5mm;

[0013] e. 将上步骤得到的基板放入马弗炉高温 800℃ 烧结两小时;

[0014] f. 在“几”形 Pt 加热板印有 Pt 电极的一面均匀涂上一层无机胶,然后将加热板与上步骤中得到的基板粘在一起,放入马弗炉中 200℃ 烧结 20 分钟,取出,即得传感器原型器件。

[0015] 优选的,

[0016] (1) 多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) (2) 制备:

[0017] 采用双槽电化学腐蚀法制备多孔结构 YSZ;

[0018] a. 取 YSZ 平板 (8mol% Y_2O_3 掺杂, 6mm*4mm*0.2mm), 先后用水和无水乙醇多次超声清洗, 烘干;

[0019] b. 配制预处理溶液: 按照质量份数, 1-1.8% 茶皂素, 2% 苹果酸, 其余为纯净水, 然后将 YSZ 平板投入其中, 完全浸没, 在 50-58℃ 条件下处理 20-28min, 随后用微波处理 2min, 洗净自然干燥备用;

[0020] 所述微波处理的参数为: 2450MHz、65W, 辐照 2-5s, 间隔 10min, 一共照射 3-5 次;

[0021] c. 配制腐蚀溶液, 取 HF (体积份数 40%) 和去离子水按体积比 1:5, 适量添加高锰酸钾混合, 放入双电槽电化学装置, 腐蚀槽与夹具均为耐腐蚀的聚四氟乙烯材料, 电极为柱状金属 Pt, 夹具将腐蚀槽分为两个互不连通区域, 夹具中央具有两个 1*2mm 特定形状的孔洞;

[0022] d. 腐蚀过程在黑暗条件下进行, 装置所用电源为恒流源, 施加腐蚀电流密度为 40mA/cm², 经过 30min, 在 YSZ 平板上形成两个 1*2mm 区域的多孔结构 (2), 制作完毕清洗后保存在无水乙醇中;

[0023] (2) 敏感电极材料 A 制备:

[0024] a. 合成氧化钨纳米颗粒: 称取 1.5gNa₂WO₄ 溶于 45mL 去离子水中, 在搅拌情况下, 滴加浓度为 3mol/L 的 HCl 溶液至钨酸沉淀完全; 然后离心分离, 将沉淀物放入小烧杯中, 加入 30mL 去离子水, 再加入 75gKNO₃, 剧烈搅拌, 形成浆糊状物, 在 180℃ 下水热反应 12h, 自然冷却至室温; 将反应物 (沉淀) 用去离子水充分洗涤, 再用乙醇洗涤, 过滤, 在 80℃ 下脱水干燥, 得到产物即氧化钨纳米颗粒;

[0025] b. 氧化钨纳米颗粒掺杂氧化镍: 取质量比为 3:1 的氧化钨纳米颗粒与纳米镍粉放入搅拌器中, 使其充分混合; 然后将混合材料放入真空管式炉中, 加热至 300℃, 保温 4h, 使镍粉充分氧化, 最后自然降温至室温;

[0026] (3) 敏感电极材料 B 制备:

[0027] a. 首先将粒径为 15-22nm 的 SnO₂ 纳米粉在 80℃ 真空干燥箱中干燥 12 小时;

[0028] b. 称取干燥的 SnO₂ 纳米粉 2.0g, 然后向其中加入 4.0ml 氯铂酸溶液, 浓度为 10mmol/L, 浸渍完全后将其超声 15min, 使其混合均匀;

[0029] c. 将混合物静置 6h, 再放入真空干燥箱中在 80℃ 干燥 12h, 干燥后将混合物在 500℃ 下烧结 12h, 自然降至室温, 即得敏感电极 B。

[0030] 本发明的有益之处在于:

[0031] 本发明通过在石油管道外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器, 对于容易泄露的危险气体的检测达到了出乎意料的灵敏度和超快的响应恢复速度, 能及时地发现石油管道在使用过程中的险情, 具有很大的市场前景。

附图说明

- [0032] 图 1 为双电槽电化学装置示意图；
[0033] 图 2 为本发明的石油管道的结构示意图；
[0034] 图 3 为 YSZ 平板多孔结构示意图；
[0035] 图 4 为本发明的气体传感器的结构示意图。

具体实施方式

[0036] 本发明技术发明的设计主要出于对以下几点考虑：

[0037] 气体传感器

[0038] 气体传感器主要是指能够在空气或某一特性的环境内，将目标气体的种类及浓度等按照一定的规律转化为可检测信号的一种器件或装置。检测的方式主要有测试电流、电阻、电位、热量、温度等。根据气敏传感器的工作特性，主要分为半导体式、固体电解质式等。

[0039] 固体电解质

[0040] 固体电解质类气体传感器一般都是电化学型传感器，主要由电解质、敏感电极和参考电极组成，电解质是其重要组成部分。根据载流子的不同，导体可以分为电子导体和离子导体，后者即电解质，除了一般的液体电解质，还有一些离子晶体也具有高的离子导电率，这类固体导体被称作固体电解质 (solidelectrolyte)，包括陶瓷、玻璃、无机金属盐和一些有机高分子材料。

[0041] 固体电解质中导电离子可以为阳离子也可以是阴离子，其主要是由材料本身的缺陷决定的。

[0042] 钇稳定氧化锆 (YSZ)

[0043] 稳定氧化锆 / 钇稳定氧化锆 (YSZ) 是最有用的一种固体电解质，常温下，氧化锆 (ZrO_2) 是一种单斜晶体，离子导电率很低，当掺杂入适量的二价或三价立方对称氧化物 (Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Sc_2O_3) 对其进行处理，可以表现出离子导电性，具有高的氧离子导电率、优异的化学稳定性、以及热稳定性和机械性，在固体氧化物燃料电池和气体传感器领域已被广泛应用。

[0044] 多孔结构 YSZ

[0045] 多孔结构 YSZ 在元素组成上看依然是由原来互联的原子组成，但是具有独特的多孔疏松结构。其比表面积大，利于气体在三相界面 (氧化锆、电极、气体) 上发生反应，提高灵敏度。本发明采用双槽电化学腐蚀法制备 YSZ 的多孔区域，制作过程简单，多孔区域形貌易控制。

[0046] 氧化钨气敏性质

[0047] 氧化钨为 n 型金属氧化物半导体，是一种表面电阻控制型气敏材料。氧化钨晶体表面的原子性质活跃，容易吸附气体分子，而气体分子吸附在晶体表面时，会使其内部载流子浓度发生相应变化，表现为传感器的电阻变化。氧化钨气敏传感器气体吸脱附产生电阻变化的机理即气敏机理非常复杂，目前为止研究者们尚无统一的认识。研究表明，氧化钨对 NO_2 、 HS_2 、 SO_2 等多种气体均有较好的气敏特性。然而，单纯的氧化钨薄膜的灵敏度、选择性等多有不足，本发明制备了氧化钨纳米颗粒，可以增加材料与待测气体的接触面积，提高灵敏度，此外，复合了对气体吸附具有催化作用或选择性的氧化镍颗粒，提高了敏感电极对氮

氧化物气体的选择性。

[0048] SnO₂气敏性质

[0049] SnO₂属于 n 型半导体,由于氧空位或锡离子的存在,气敏效应明显,一般认为其气敏机理是表面吸附控制型机理。在洁净的空气中加热到一定的温度时,O₂会在 SnO₂表面吸附,形成多种吸附氧物种,电子由 SnO₂晶粒向吸附氧转移,在 SnO₂晶粒表面形成耗尽层,敏感材料的电导降低,而在暴露于还原性被检测气氛(H₂、CO、碳氢化合物气体)中时,被检测气体与吸附氧物种发生反应,SnO₂晶粒表面或晶界处的吸附氧脱附,耗尽层变薄,从而引起电导增加,通过材料电导的变化来检测气体。本发明在 SnO₂纳米薄膜基础上添加 Pt 修饰,使其大大提高了对 CO 的检测灵敏度。

[0050] 对于钇稳定氧化锆基 NO_x 传感器的敏感机理,当传感器置于检测气体环境中时,三相界面(氧化锆、电极、气体)上会发生一系列化学反应,由于敏感电极与参考电极的催化速率不同,那么就会在敏感电极与参考电极之间形成一个电势差,电势差的大小反映了待测气体的浓度大小,从而达到检测气体及其浓度的目的。由此可以知道,电极材料的电化学和化学催化活性,电极微结构等是敏感电极考虑的主要因素。

[0051] 图 2 为本发明的石油开采地下管道系统的结构示意图,在石油开采地下管道系统 10 外壁每隔 1Km 位置设置气体传感器 1。

[0052] 实施例 1:

[0053] 一种石油开采地下管道系统的制作方法,在石油管道外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器,固体电解质型气体传感器包括多孔钇稳定氧化锆(YSZ)基板,和布置在 YSZ 基板上的铂(Pt)参考电极、敏感电极 A 和敏感电极 B,其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧;

[0054] 其中,固体电解质型气体传感器,其由如下方法制作而成:

[0055] (1) 多孔钇稳定氧化锆(YSZ)制备:

[0056] 采用双槽电化学腐蚀法制备多孔结构 YSZ;

[0057] a. 取 YSZ 平板(8mol% Y₂O₃掺杂,6mm*4mm*0.2mm),先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干;

[0058] b. 配制预处理溶液:按照质量份数,1%茶皂素,2%苹果酸,其余为纯净水,然后将 YSZ 平板投入其中,完全浸没,在 58℃条件下处理 20min,随后用微波处理 2min,洗净自然干燥备用;

[0059] 所述微波处理的参数为:2450MHz、65W,辐照 5s,间隔 10min,一共照射 3 次;

[0060] c. 配制腐蚀溶液,取 HF(体积份数 40%)和去离子水按体积比 1:5,适量添加高锰酸钾混合,放入双电槽电化学装置(如图 1 所示),腐蚀槽与夹具均为耐腐蚀的聚四氟乙烯材料,电极为柱状金属 Pt,夹具将腐蚀槽分为两个互不连通区域,夹具中央具有两个 1*2mm 特定形状的孔洞;

[0061] d. 腐蚀过程在黑暗条件下进行,装置所用电源为恒流源,施加腐蚀电流密度为 40mA/cm²,经过 30min,在 YSZ 平板上形成两个 1*2mm 区域的多孔结构,制作完毕清洗后保存在无水乙醇中;

[0062] (2) 敏感电极材料 A 制备:

[0063] a. 合成氧化钨纳米颗粒:称取 1.5gNa₂WO₄溶于 45mL 去离子水中,在搅拌情况下,

滴加浓度为 3mol/L 的 HCl 溶液至钨酸沉淀完全 ;然后离心分离,将沉淀物放入小烧杯中,加入 30mL 去离子水,再加入 75gKNO₃,剧烈搅拌,形成浆糊状物,在 180℃ 下水热反应 12h,自然冷却至室温 ;将反应物 (沉淀) 用去离子水充分洗涤,再用乙醇洗涤,过滤,在 80℃ 下脱水干燥,得到产物即氧化钨纳米颗粒 ;

[0064] b. 氧化钨纳米颗粒掺杂氧化镍 :取质量比为 3 :1 的氧化钨纳米颗粒与纳米镍粉放入搅拌器中,使其充分混合 ;然后将混合材料放入真空管式炉中,加热至 300℃,保温 4h,使镍粉充分氧化,最后自然降温至室温 ;

[0065] (3) 敏感电极材料 B 制备 :

[0066] a. 首先将粒径为 22nm 的 SnO₂ 纳米粉在 80℃ 真空干燥箱中干燥 12 小时 ;

[0067] b. 称取干燥的 SnO₂ 纳米粉 2.0g, 然后向其中加入 4.0ml 氯铂酸溶液,浓度为 10mmol/L,浸渍完全后将其超声 15min,使其混合均匀 ;

[0068] c. 将混合物静置 6h,再放入真空干燥箱中在 80℃ 干燥 12h,干燥后将混合物在 500℃ 下烧结 12h,自然降至室温,即得敏感电极 B ;

[0069] (4) 气体传感器制作

[0070] 氮的氧化物传感器主要由两部分构成 :多孔 YSZ 平板和 Pt “几”形电极加热板,器件制作步骤如下 :

[0071] a. 取步骤 (1) 处理后的 YSZ 基板,先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干后待用 ;

[0072] b. 取铂浆,在清洗过后的 YSZ 基板的中间制作 1*2mm 大小的细条状铂浆带,在 YSZ 的多孔区域分别制作一个小的铂浆圆点,大批量生产时,可以采用丝网印刷工艺 ;

[0073] c. 取三段铂丝分别粘在 YSZ 片子的刚涂好铂浆的区域,然后将 YSZ 基板放置在红外灯下烘烤数小时 ;

[0074] d. 取适量敏感电极材料 A、B,分别放入玛瑙研钵中充分研磨后加入少量去离子水,调配成粘稠状浆料 A、B,分别将浆料 A、B 于基板多孔结构处涂上形成传感器的两个敏感电极 A、B,厚度为 0.5mm ;

[0075] e. 将上步骤得到的基板放入马弗炉高温 800℃ 烧结两小时 ;

[0076] f. 在“几”形 Pt 加热板印有 Pt 电极的一面均匀涂上一层无机胶 (用水玻璃和 Al₂O₃ 混合制得),然后将加热板与上步骤中得到的基板粘在一起,放入马弗炉中 200℃ 烧结 20 分钟,取出,即得传感器原型器件。

[0077] 该实施例器件工作温度为 300℃ 时,对 100ppm 的 NO₂,灵敏度可达 21mV/decade,响应恢复速度较快,为约 18s ;对 200ppm 的 CO,灵敏度可达 39mV/decade,响应恢复速度约为 5s。

[0078] 本实施例中,YSZ 基板为掺杂 8mol% Y₂O₃,其物理大小为 6mm*4mm*0.2mm,采用电化学方法腐蚀出两个 1*2mm 区域的纳米多孔结构,该结构分别用来放置敏感电极 A 和敏感电极 B ;在 YSZ 基板的纳米多孔区域上制作直径 0.1 ~ 0.3mm 的铂金圆点作为 YSZ 基板与电极的连结 ;敏感电极 A 和敏感电极 B 的厚度均为 0.5mm,敏感电极 B 中 SnO₂ 纳米粉的粒径为 15-22nm。

[0079] 实施例 2 :

[0080] 一种石油开采地下管道系统的制作方法,在石油管道外壁每隔 1Km 位置设置固体

电解质型气体传感器, 固体电解质型气体传感器包括多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) 基板, 和布置在 YSZ 基板上的铂 (Pt) 参考电极、敏感电极 A 和敏感电极 B, 其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧;

[0081] 其中, 固体电解质型气体传感器, 其由如下方法制作而成:

[0082] (1) 多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) 制备:

[0083] 采用双槽电化学腐蚀法制备多孔结构 YSZ;

[0084] a. 取 YSZ 平板 (8mol% Y_2O_3 掺杂, 7mm*5mm*0.2mm), 先后用水和无水乙醇多次超声清洗, 烘干;

[0085] b. 配制预处理溶液: 按照质量份数, 1.8% 茶皂素, 2% 苹果酸, 其余为纯净水, 然后将 YSZ 平板投入其中, 完全浸没, 在 50°C 条件下处理 28min, 随后用微波处理 2min, 洗净自然干燥备用;

[0086] 所述微波处理的参数为: 2450MHz、65W, 辐照 2s, 间隔 10min, 一共照射 5 次;

[0087] c. 配制腐蚀溶液, 取 HF (体积份数 40%) 和去离子水按体积比 1:5, 适量添加高锰酸钾混合, 放入双电槽电化学装置 (如图 1 所示), 腐蚀槽与夹具均为耐腐蚀的聚四氟乙烯材料, 电极为柱状金属 Pt, 夹具将腐蚀槽分为两个互不连通区域, 夹具中央具有两个 2*2mm 特定形状的孔洞;

[0088] d. 腐蚀过程在黑暗条件下进行, 装置所用电源为恒流源, 施加腐蚀电流密度为 40mA/cm², 经过 30min, 在 YSZ 平板上形成两个 2*2mm 区域的多孔结构, 制作完毕清洗后保存在无水乙醇中;

[0089] (2) 敏感电极材料 A 制备:

[0090] a. 合成氧化钨纳米颗粒: 称取 1.5g Na_2WO_4 溶于 45mL 去离子水中, 在搅拌情况下, 滴加浓度为 3mol/L 的 HCl 溶液至钨酸沉淀完全; 然后离心分离, 将沉淀物放入小烧杯中, 加入 30mL 去离子水, 再加入 75g KNO_3 , 剧烈搅拌, 形成浆糊状物, 在 180°C 下水热反应 12h, 自然冷却至室温; 将反应物 (沉淀) 用去离子水充分洗涤, 再用乙醇洗涤, 过滤, 在 80°C 下脱水干燥, 得到产物即氧化钨纳米颗粒;

[0091] b. 氧化钨纳米颗粒掺杂氧化镍: 取质量比为 3:1 的氧化钨纳米颗粒与纳米镍粉放入搅拌器中, 使其充分混合; 然后将混合材料放入真空管式炉中, 加热至 300°C, 保温 4h, 使镍粉充分氧化, 最后自然降温至室温;

[0092] (3) 敏感电极材料 B 制备:

[0093] a. 首先将粒径为 15nm 的 SnO_2 纳米粉在 80°C 真空干燥箱中干燥 12 小时;

[0094] b. 称取干燥的 SnO_2 纳米粉 2.0g, 然后向其中加入 4.0ml 氯铂酸溶液, 浓度为 10mmol/L, 浸渍完全后将其超声 15min, 使其混合均匀;

[0095] c. 将混合物静置 6h, 再放入真空干燥箱中在 80°C 干燥 12h, 干燥后将混合物在 500°C 下烧结 12h, 自然降至室温, 即得敏感电极 B;

[0096] (4) 气体传感器制作

[0097] 氮的氧化物传感器主要由两部分构成: 多孔 YSZ 平板和 Pt “几”形电极加热板, 器件制作步骤如下:

[0098] a. 取步骤 (1) 处理后的 YSZ 基板, 先后用水和无水乙醇多次超声清洗, 烘干后待用;

[0099] b. 取铂浆,在清洗过后的YSZ基板的中间制作2*2mm大小的细条状铂浆带,在YSZ的多孔区域分别制作一个小的铂浆圆点,大批量生产时,可以采用丝网印刷工艺;

[0100] c. 取三段铂丝分别粘在YSZ片子的刚涂好铂浆的区域,然后将YSZ基板放置在红外灯下烘烤数小时;

[0101] d. 取适量敏感电极材料A、B,分别放入玛瑙研钵中充分研磨后加入少量去离子水,调配成粘稠状浆料A、B,分别将浆料A、B于基板多孔结构处涂上形成传感器的两个敏感电极A、B,厚度为0.5mm;

[0102] e. 将上步骤得到的基板放入马弗炉高温800℃烧结两小时;

[0103] f. 在“几”形Pt加热板印有Pt电极的一面均匀涂上一层无机胶(用水玻璃和Al₂O₃混合制得),然后将加热板与上步骤中得到的基板粘在一起,放入马弗炉中200℃烧结20分钟,取出,即得传感器原型器件。

[0104] 该实施例器件工作温度为300℃时,对100ppm的NO₂,灵敏度可达52mV/decade,响应恢复速度较快,为约8s;对200ppm的CO,灵敏度可达62mV/decade,响应恢复速度约为3s。

[0105] 本实施例中,YSZ基板为掺杂8mol% Y₂O₃,其物理大小为7mm*5mm*0.2mm,采用电化学方法腐蚀出两个2*2mm区域的纳米多孔结构,该结构分别用来放置敏感电极A和敏感电极B;在YSZ基板的纳米多孔区域上制作直径0.1~0.3mm的铂金圆点作为YSZ基板与电极的连结;敏感电极A和敏感电极B的厚度均为0.5mm,敏感电极B中SnO₂纳米粉的粒径为15-22nm。

[0106] 通过对YSZ基板、多孔纳米结构尺寸及实验参数的调整,其对危险气体CO的检测灵敏度提高到62mV/decade,响应时间缩短为3s,得到了意想不到的结果。

[0107] 实施例3:

[0108] 一种石油开采地下管道系统的制作方法,在石油管道外壁每隔1Km位置设置固体电解质型气体传感器,固体电解质型气体传感器包括多孔钇稳定氧化锆(YSZ)基板,和布置在YSZ基板上的铂(Pt)参考电极、敏感电极A和敏感电极B,其中敏感电极A和敏感电极B分别布置在Pt参考电极的两侧;

[0109] 其中,固体电解质型气体传感器,其由如下方法制作而成:

[0110] (1) 多孔钇稳定氧化锆(YSZ)制备:

[0111] 采用双槽电化学腐蚀法制备多孔结构YSZ;

[0112] a. 取YSZ平板(8mol% Y₂O₃掺杂,8mm*4mm*0.2mm),先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干;

[0113] b. 配制预处理溶液:按照质量份数,1.3%茶皂素,2%苹果酸,其余为纯净水,然后将YSZ平板投入其中,完全浸没,在57℃条件下处理21min,随后用微波处理2min,洗净自然干燥备用;

[0114] 所述微波处理的参数为:2450MHz、65W,辐照3s,间隔10min,一共照射4

[0115] c. 配制腐蚀溶液,取HF(体积份数40%)和去离子水按体积比1:5,适量添加高锰酸钾混合,放入双电槽电化学装置(如图1所示),腐蚀槽与夹具均为耐腐蚀的聚四氟乙烯材料,电极为柱状金属Pt,夹具将腐蚀槽分为两个互不连通区域,夹具中央具有两个1*2mm特定形状的孔洞;

[0116] d. 腐蚀过程在黑暗条件下进行,装置所用电源为恒流源,施加腐蚀电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,经过 30min,在 YSZ 平板上形成两个 $1*2\text{mm}$ 区域的多孔结构,制作完毕清洗后保存在无水乙醇中;

[0117] (2) 敏感电极材料 A 制备:

[0118] a. 合成氧化钨纳米颗粒:称取 $1.5\text{gNa}_2\text{WO}_4$ 溶于 45mL 去离子水中,在搅拌情况下,滴加浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 的 HCl 溶液至钨酸沉淀完全;然后离心分离,将沉淀物放入小烧杯中,加入 30mL 去离子水,再加入 75gKNO_3 ,剧烈搅拌,形成浆糊状物,在 180°C 下水热反应 12h,自然冷却至室温;将反应物(沉淀)用去离子水充分洗涤,再用乙醇洗涤,过滤,在 80°C 下脱水干燥,得到产物即氧化钨纳米颗粒;

[0119] b. 氧化钨纳米颗粒掺杂氧化镍:取质量比为 3:1 的氧化钨纳米颗粒与纳米镍粉放入搅拌器中,使其充分混合;然后将混合材料放入真空管式炉中,加热至 300°C ,保温 4h,使镍粉充分氧化,最后自然降温至室温;

[0120] (3) 敏感电极材料 B 制备:

[0121] a. 首先将粒径为 20nm 的 SnO_2 纳米粉在 80°C 真空干燥箱中干燥 12 小时;

[0122] b. 称取干燥的 SnO_2 纳米粉 2.0g,然后向其中加入 4.0ml 氯铂酸溶液,浓度为 $10\text{mmol}/\text{L}$,浸渍完全后将其超声 15min,使其混合均匀;

[0123] c. 将混合物静置 6h,再放入真空干燥箱中在 80°C 干燥 12h,干燥后将混合物在 500°C 下烧结 12h,自然降至室温,即得敏感电极 B;

[0124] (4) 气体传感器制作

[0125] 氮的氧化物传感器主要由两部分构成:多孔 YSZ 平板和 Pt “几”形电极加热板,器件制作步骤如下:

[0126] a. 取步骤(1)处理后的 YSZ 基板,先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干后待用;

[0127] b. 取铂浆,在清洗过后的 YSZ 基板的中间制作 $1*2\text{mm}$ 大小的细条状铂浆带,在 YSZ 的多孔区域分别制作一个小的铂浆圆点,大批量生产时,可以采用丝网印刷工艺;

[0128] c. 取三段铂丝分别粘在 YSZ 片子的刚涂好铂浆的区域,然后将 YSZ 基板放置在红外灯下烘烤数小时;

[0129] d. 取适量敏感电极材料 A、B,分别放入玛瑙研钵中充分研磨后加入少量去离子水,调配成粘稠状浆料 A、B,分别将浆料 A、B 于基板多孔结构处涂上形成传感器的两个敏感电极 A、B,厚度为 0.5mm;

[0130] e. 将上步骤得到的基板放入马弗炉高温 800°C 烧结两小时;

[0131] f. 在“几”形 Pt 加热板印有 Pt 电极的一面均匀涂上一层无机胶(用水玻璃和 Al_2O_3 混合制得),然后将加热板与上步骤中得到的基板粘在一起,放入马弗炉中 200°C 烧结 20 分钟,取出,即得传感器原型器件。

[0132] 该实施例器件工作温度为 300°C 时,对 100ppm 的 NO_2 ,灵敏度可达 $30\text{mV}/\text{decade}$,响应恢复速度较快,为约 17s;对 200ppm 的 CO,灵敏度可达 $45\text{mV}/\text{decade}$,响应恢复速度约为 4s。

[0133] 所述 YSZ 基板为掺杂 $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$,其物理大小为 $8\text{mm}*4\text{mm}*0.2\text{mm}$,采用电化学方法腐蚀出两个 $1*2\text{mm}$ 区域的纳米多孔结构,该结构分别用来放置敏感电极 A 和敏感电极 B;在

YSZ 基板的纳米多孔区域上制作直径 0.1-0.3mm 的铂金圆点作为 YSZ 基板与电极的连结；敏感电极 A 和敏感电极 B 的厚度均为 0.5mm，敏感电极 B 中 SnO₂ 纳米粉的粒径为 15-22nm。

[0134] 通过对 YSZ 基板、多孔纳米结构尺寸及实验参数的调整，其对危险气体 NO₂ 的检测灵敏度提高到 30mV/decade，对 CO 的响应时间缩短到 4s，得到了意想不到的结果。

[0135] 实施例 4：

[0136] 一种石油开采地下管道系统的制作方法，在石油管道外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器，固体电解质型气体传感器包括多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) 基板，和布置在 YSZ 基板上的铂 (Pt) 参考电极、敏感电极 A 和敏感电极 B，其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧；

[0137] 其中，固体电解质型气体传感器，其由如下方法制作而成：

[0138] (1) 多孔钇稳定氧化锆 (YSZ) 制备：

[0139] 采用双槽电化学腐蚀法制备多孔结构 YSZ；

[0140] a. 取 YSZ 平板 (8mol% Y₂O₃ 掺杂, 9mm*5mm*0.2mm)，先后用水和无水乙醇多次超声清洗，烘干；

[0141] b. 配制预处理溶液：按照质量份数，1.7% 茶皂素，2% 苹果酸，其余为纯净水，然后将 YSZ 平板投入其中，完全浸没，在 51℃ 条件下处理 27min，随后用微波处理 2min，洗净自然干燥备用；

[0142] 所述微波处理的参数为：2450MHz、65W，辐照 4s，间隔 10min，一共照射 3 次；

[0143] c. 配制腐蚀溶液，取 HF (体积份数 40%) 和去离子水按体积比 1:5，适量添加高锰酸钾混合，放入双电槽电化学装置 (如图 1 所示)，腐蚀槽与夹具均为耐腐蚀的聚四氟乙烯材料，电极为柱状金属 Pt，夹具将腐蚀槽分为两个互不连通区域，夹具中央具有两个 3*2mm 特定形状的孔洞；

[0144] d. 腐蚀过程在黑暗条件下进行，装置所用电源为恒流源，施加腐蚀电流密度为 40mA/cm²，经过 30min，在 YSZ 平板上形成两个 3*2mm 区域的多孔结构，制作完毕清洗后保存在无水乙醇中；

[0145] (2) 敏感电极材料 A 制备：

[0146] a. 合成氧化钨纳米颗粒：称取 1.5gNa₂WO₄溶于 45mL 去离子水中，在搅拌情况下，滴加浓度为 3mol/L 的 HCl 溶液至钨酸沉淀完全；然后离心分离，将沉淀物放入小烧杯中，加入 30mL 去离子水，再加入 75gKNO₃，剧烈搅拌，形成浆糊状物，在 180℃ 下水热反应 12h，自然冷却至室温；将反应物 (沉淀) 用去离子水充分洗涤，再用乙醇洗涤，过滤，在 80℃ 下脱水干燥，得到产物即氧化钨纳米颗粒；

[0147] b. 氧化钨纳米颗粒掺杂氧化镍：取质量比为 3:1 的氧化钨纳米颗粒与纳米镍粉放入搅拌器中，使其充分混合；然后将混合材料放入真空管式炉中，加热至 300℃，保温 4h，使镍粉充分氧化，最后自然降温至室温；

[0148] (3) 敏感电极材料 B 制备：

[0149] a. 首先将粒径为 16nm 的 SnO₂ 纳米粉在 80℃ 真空干燥箱中干燥 12 小时；

[0150] b. 称取干燥的 SnO₂ 纳米粉 2.0g，然后向其中加入 4.0ml 氯铂酸溶液，浓度为 10mmol/L，浸渍完全后将其超声 15min，使其混合均匀；

[0151] c. 将混合物静置 6h，再放入真空干燥箱中在 80℃ 干燥 12h，干燥后将混合物在

500℃下烧结 12h,自然降至室温,即得敏感电极 B;

[0152] (4) 气体传感器制作

[0153] 氮的氧化物传感器主要由两部分构成:多孔 YSZ 平板和 Pt “几”形电极加热板,器件制作步骤如下:

[0154] a. 取步骤 (1) 处理后的 YSZ 基板,先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干后待用;

[0155] b. 取铂浆,在清洗过后的 YSZ 基板的中间制作 3*2mm 大小的细条状铂浆带,在 YSZ 的多孔区域分别制作一个小的铂浆圆点,大批量生产时,可以采用丝网印刷工艺;

[0156] c. 取三段铂丝分别粘在 YSZ 片子的刚涂好铂浆的区域,然后将 YSZ 基板放置在红外灯下烘烤数小时;

[0157] d. 取适量敏感电极材料 A、B,分别放入玛瑙研钵中充分研磨后加入少量去离子水,调配成粘稠状浆料 A、B,分别将浆料 A、B 于基板多孔结构处涂上形成传感器的两个敏感电极 A、B,厚度为 0.5mm;

[0158] e. 将上步骤得到的基板放入马弗炉高温 800℃烧结两小时;

[0159] f. 在“几”形 Pt 加热板印有 Pt 电极的一面均匀涂上一层无机胶(用水玻璃和 Al2O3 混合制得),然后将加热板与上步骤中得到的基板粘在一起,放入马弗炉中 200℃烧结 20 分钟,取出,即得传感器原型器件。

[0160] 该实施例器件工作温度为 300℃时,对 100ppm 的 NO₂,灵敏度可达 40mV/decade,响应恢复速度较快,为约 10s;对 200ppm 的 CO,灵敏度可达 53mV/decade,响应恢复速度约为 5s。

[0161] 本实施例中,YSZ 基板为掺杂 8mol% Y₂O₃,其物理大小为 9mm*5mm*0.2mm,采用电化学方法腐蚀出两个 3*2mm 区域的纳米多孔结构,该结构分别用来放置敏感电极 A 和敏感电极 B;在 YSZ 基板的纳米多孔区域上制作直径 0.1~0.3mm 的铂金圆点作为 YSZ 基板与电极的连结;敏感电极 A 和敏感电极 B 的厚度均为 0.5mm,敏感电极 B 中 SnO₂纳米粉的粒径为 15-22nm。

[0162] 通过对 YSZ 基板、多孔纳米结构尺寸及实验参数的调整,其对危险气体 CO 的检测灵敏度提高到 53mV/decade,响应时间缩短到 5s,得到了意想不到的结果。

[0163] 实施例 5 对比例:

[0164] 一种石油开采地下管道系统的制作方法,在石油管道外壁每隔 1Km 位置设置固体电解质型气体传感器,固体电解质型气体传感器包括多孔钇稳定氧化锆(YSZ)基板,和布置在 YSZ 基板上的铂(Pt)参考电极、敏感电极 A 和敏感电极 B,其中敏感电极 A 和敏感电极 B 分别布置在 Pt 参考电极的两侧;

[0165] 其中,固体电解质型气体传感器,其由如下方法制作而成:

[0166] (1) 多孔钇稳定氧化锆(YSZ)制备:

[0167] 采用双槽电化学腐蚀法制备多孔结构 YSZ;

[0168] a. 取 YSZ 平板(8mol% Y₂O₃掺杂,10mm*5mm*0.2mm),先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干;

[0169] b. 配制预处理溶液:纯净水浸泡 10min,洗净自然干燥备用;

[0170] 所述微波处理的参数为:2450MHz、65W,辐照 2s,间隔 10min,一共照射 5 次;

[0171] b. 配制腐蚀溶液,取 HF(体积份数 40%)和去离子水按体积比 1:5,适量添加高锰酸钾混合,放入双电槽电化学装置(如图 1 所示),腐蚀槽与夹具均为耐腐蚀的聚四氟乙烯材料,电极为柱状金属 Pt,夹具将腐蚀槽分为两个互不连通区域,夹具中央具有两个 2*4mm 特定形状的孔洞;

[0172] c. 腐蚀过程在黑暗条件下进行,装置所用电源为恒流源,施加腐蚀电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,经过 30min,在 YSZ 平板上形成两个 2*4mm 区域的多孔结构,制作完毕清洗后保存在无水乙醇中;

[0173] (2) 敏感电极材料 A 制备:

[0174] a. 合成氧化钨纳米颗粒:称取 1.5g Na_2WO_4 溶于 45mL 去离子水中,在搅拌情况下,滴加浓度为 3mol/L 的 HCl 溶液至钨酸沉淀完全;然后离心分离,将沉淀物放入小烧杯中,加入 30mL 去离子水,再加入 75g KNO_3 ,剧烈搅拌,形成浆糊状物,在 180°C 下水热反应 12h,自然冷却至室温;将反应物(沉淀)用去离子水充分洗涤,再用乙醇洗涤,过滤,在 80°C 下脱水干燥,得到产物即氧化钨纳米颗粒;

[0175] b. 氧化钨纳米颗粒掺杂氧化镍:取质量比为 3:1 的氧化钨纳米颗粒与纳米镍粉放入搅拌器中,使其充分混合;然后将混合材料放入真空管式炉中,加热至 300°C ,保温 4h,使镍粉充分氧化,最后自然降温至室温;

[0176] (3) 敏感电极材料 B 制备:

[0177] a. 首先将粒径为 5nm 的 SnO_2 纳米粉在 80°C 真空干燥箱中干燥 12 小时;

[0178] b. 称取干燥的 SnO_2 纳米粉 2.0g,然后向其中加入 4.0ml 氯铂酸溶液,浓度为 10mmol/L,浸渍完全后将其超声 15min,使其混合均匀;

[0179] c. 将混合物静置 6h,再放入真空干燥箱中在 80°C 干燥 12h,干燥后将混合物在 500°C 下烧结 12h,自然降至室温,即得敏感电极 B;

[0180] (4) 气体传感器制作

[0181] 氮的氧化物传感器主要由两部分构成:多孔 YSZ 平板和 Pt “几”形电极加热板,器件制作步骤如下:

[0182] a. 取步骤 (1) 处理后的 YSZ 基板,先后用水和无水乙醇多次超声清洗,烘干后待用;

[0183] b. 取铂浆,在清洗过后的 YSZ 基板的中间制作 2*4mm 大小的细条状铂浆带,在 YSZ 的多孔区域分别制作一个小的铂浆圆点,大批量生产时,可以采用丝网印刷工艺;

[0184] c. 取三段铂丝分别粘在 YSZ 片子的刚涂好铂浆的区域,然后将 YSZ 基板放置在红外灯下烘烤数小时;

[0185] d. 取适量敏感电极材料 A、B,分别放入玛瑙研钵中充分研磨后加入少量去离子水,调配成粘稠状浆料 A、B,分别将浆料 A、B 于基板多孔结构处涂上形成传感器的两个敏感电极 A、B,厚度为 0.5mm;

[0186] e. 将上步骤得到的基板放入马弗炉高温 800°C 烧结两小时;

[0187] f. 在“几”形 Pt 加热板印有 Pt 电极的一面均匀涂上一层无机胶(用水玻璃和 Al_2O_3 混合制得),然后将加热板与上步骤中得到的基板粘在一起,放入马弗炉中 200°C 烧结 20 分钟,取出,即得传感器原型器件。

[0188] 该实施例器件工作温度为 300°C 时,对 100ppm 的 NO_2 ,灵敏度可达 $50\text{mV}/\text{decade}$,响

应恢复速度较快,为约 15s ;对 200ppm 的 CO,灵敏度可达 60mV/decade,响应恢复速度约为 3s。

[0189] 器件工作温度为 300℃时,对 100ppm 的 NO₂,灵敏度可达 79mV/decade,响应恢复速度较快,为约 20s ;对 200ppm 的 CO,灵敏度可达 125mV/decade,响应恢复速度约为 9s。

[0190] 本实施例中,YSZ 基板为掺杂 8mol% Y₂O₃,其物理大小为 10mm*5mm*0.2mm,采用电化学方法腐蚀出两个 2*4mm 区域的纳米多孔结构,该结构分别用来放置敏感电极 A 和敏感电极 B ;在 YSZ 基板的纳米多孔区域上制作直径 0.1 ~ 0.3mm 的铂金圆点作为 YSZ 基板与电极的连结 ;敏感电极 A 和敏感电极 B 的厚度均为 0.5mm,敏感电极 B 中 SnO₂纳米粉的粒径为 15-22nm。

[0191] 通过对 YSZ 基板、多孔纳米结构尺寸及实验参数的调整,其对危险气体 CO 和 NO₂的检测灵敏度分别提高到 125mV/decade 和 79mV/decade,响应时间分别缩短到 9s、20s,得到了意想不到的结果。

[0192] 由此可见,本发明通过在石油管道外壁每隔 1Km 设置固体电解质型气体传感器,通过对不同实验工艺参数条件下传感器性能的对比,得到了最佳灵敏度与响应时间,得到了意料不到的效果,使其能及时地发现石油管道在使用过程中的气体泄露险情,具有很大的市场前景。

[0193] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术发明及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

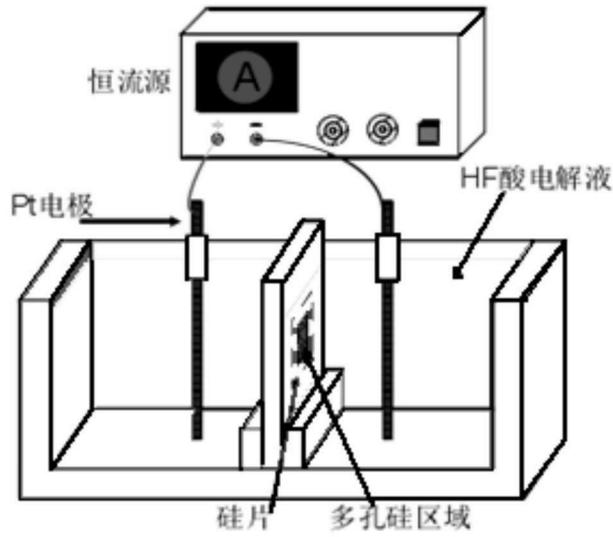


图 1

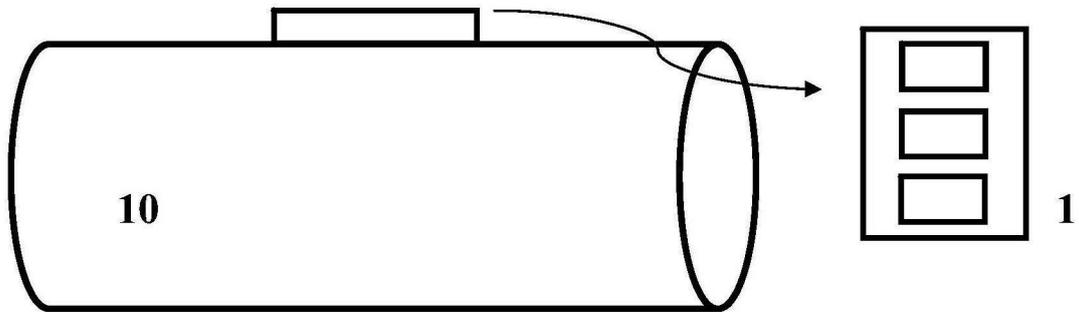


图 2

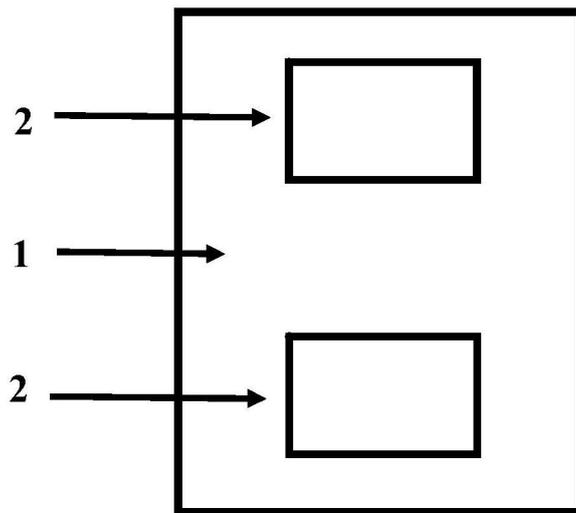


图 3

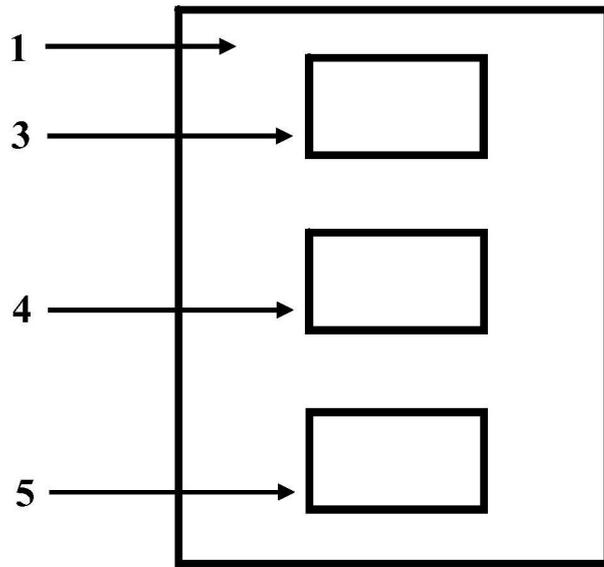


图 4