

НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ ГАЗОВИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОДНОЧАСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ В ПОВІТРІ МЕТАНУ І ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

В.В. Кормош, В.А. Сливканич, Н.А. Сливканич

Науково-дослідний інститут засобів аналітичної техніки
Ужгородського національного університету
88000, Ужгород, Україна, вул. Мукачівська, 25
E-mail: kormosh@mail.ru

Розроблено і впроваджено у виробництво напівпровідниковий газовий сенсор для одночасного визначення в повітрі метану і оксиду вуглецю. Досліджено вплив напруги живлення нагрівника на чутливість сенсора до метану і оксиду вуглецю.

В останні роки в Україні велика увага приділяється захисту населення від можливого витoku паливних газів, що є джерелом вибуху, а також можливої появи чадного газу (оксиду вуглецю), що є продуктом неповного горіння, який, накопичуючись в закритих приміщеннях, призводить до частих смертельних випадків. Згідно чинних «Технічних вимог» [1] та відповідних змін до санітарних норм та правил передбачається обладнання житлових будинків і громадських споруд сигналізаторами до вибухонебезпечних концентрацій паливних газів і мікроконцентрацій чадного газу в повітрі з виводом на колективну попереджувальну сигналізацію. В багатьох випадках необхідно одночасно визначати як наявність чадного газу, так і метану, причому в одному місці, оскільки обидва ці гази легші за повітря. Саме цим зумовлена актуальність розробки напівпровідникового газового сенсора, призначеного для одночасного визначення наявності в повітрі метану і оксиду вуглецю.

В основу роботи двокомпонентного газового сенсора для одночасного визначення наявності в повітрі метану і оксиду вуглецю покладено той факт, що, як видно з рис. 1, оптимальні робочі температури газочутливого шару, необхідні для виявлення цих двох газів, суттєво відрізняються. У випадку використання газочутливого шару на основі SnO_2 при

робочій температурі понад 300°C сенсор буде визначати метан і практично не реагувати на оксид вуглецю, а при робочій температурі приблизно 100°C – навпаки. При роботі сенсора в режимі циклічної зміни робочої температури можна визначати два гази: при низькій температурі – оксид вуглецю, а при високій – метан. При такому режимі роботи досягається висока чутливість до оксиду вуглецю, хороша селективність і відтворюваність сигналу завдяки тому, що в кожному циклі при високій температурі очищується поверхня чутливого елемента.

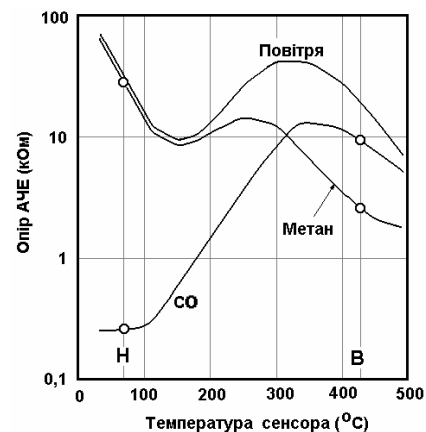


Рис. 1. Температурна залежність опору сенсора в повітрі та при наявності метану та CO.

Принцип роботи двокомпонентного сенсора зображено на рис. 2: напруга на нагрівнику змінюється циклічно, відповідно змінюється вихідний сигнал. При появі в повітрі метану або оксиду вуглецю характер вихідного сигналу

змінюється. Характерною особливістю двокомпонентного сенсора є необхідність використання для керування його роботою спеціально запрограмованого мікроконтролера, який повинен виконувати такі функції:

- забезпечення режиму роботи нагрівника,
- компенсація температурних впливів,
- функції сигналізації,
- функція пам'яті для калібрування,
- затримка сигналізації (при необхідності),
- формування керуючих вихідних сигналів тощо.

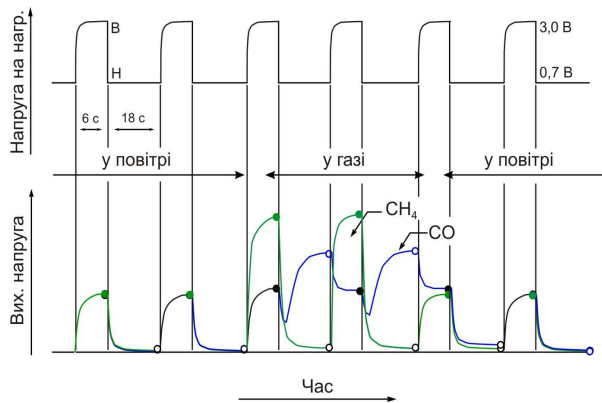


Рис. 2. Принцип роботи двокомпонентного газового сенсора.

Нами розроблено і впроваджено у серійне виробництво двокомпонентний газовий сенсор типу АЧЕ-16 [2]. Елемент складається із діелектричної підкладки розмірами $1,5 \times 1,5 \times 0,25$ мм, на якій методом товстоплівкової технології виготовлено нагрівник і електроди, приклеєні виводи. Газочутливий шар виготовлено на основі модифікованого SnO_2 , легованого паладієм. АЧЕ-16 виготовлено у вигляді конструктивно завершеного виробу із стандартним розташуванням виводів. Для покращення селективності сенсора в корпусі встановлено фільтр із активованого вугілля.

В процесі створення селективного двокомпонентного сенсора потрібно було вибрати значення двох робочих напруг, які б забезпечили можливість незалежного детектування обох газів. При цьому точка в кінці подачі на нагрівник низької напруги використовуватиметься для детектування CO , а точка в кінці подачі високої напруги – для детектування CH_4 . При виборі режиму роботи необхідно

також враховувати те, що метан є вибухонебезпечним газом, тому інерційність сенсора повинна бути якомога меншою (при кімнатній температурі інерційність дуже велика, тому необхідно знайти компроміс між зменшенням чутливості до CO і зменшенням інерційності). Бажано також забезпечити з точки зору економічності якомога меншу потужність споживання. Крім того, у сенсора не повинно бути перехресної чутливості: сенсор не повинен свідчити про наявність метану, якщо в повітрі присутній лише CO , і навпаки, якщо в повітрі наявний лише метан, то сенсор не повинен вказувати на присутність в повітрі CO .

На рис. 3 та 4 показано зміну вихідного сигналу в повітрі та при появі CO і метану при різних режимах роботи сенсора. Як видно з рисунків, при появі у повітрі CO опір газочутливого шару при низькій напрузі різко зменшується на декілька порядків і стає меншим за опір навантаження (тобто $U_{\text{ш}} < 2,5$ В), а при високій напрузі можна спостерігати проходження двох конкуруючих процесів: зменшення опору газочутливого шару внаслідок підвищення робочої температури та збільшення його опору внаслідок десорбції CO з поверхні газочутливого шару, і, як наслідок, характерну куполоподібну форму вихідного сигналу. Адсорбовані на поверхні газочутливого шару газу десорбуються, як правило, повільніше, ніж адсорбуються, тому внаслідок обмеження часу термоочистки молекули CO не встигають повністю десорбуватись, і значення опору за 5 с не встигає повернутись до значення в чистому повітрі. Якщо значення опору при десорбції CO в кінці подачі високої напруги близьке до значення опору при адсорбції метану, то виникає перехресна чутливість сенсорів до цих двох газів, тому треба підбирати такий температурний режим роботи, який забезпечує достатню різницю між вказаними опором.

При появі в повітрі метану опір газочутливого шару при високій напрузі зменшується набагато більше, і в момент

детектування метану опір зменшується приблизно на один порядок порівняно зі значенням у повітрі. При перемиканні напруги на нагрівнику відбуваються процеси аналогічні описаним вище, пов'язані зі збільшенням опору газочутливого шару внаслідок зменшення робочої температури сенсора.

Експериментальні дослідження по вибору оптимального значення напруг на нагрівнику проводились таким чином. У першій серії експериментів, результати яких приведені на рис. 3, значення високої напруги знаходилось на рівні, близькому до оптимального, визначеного у результаті попередніх досліджень, а змінювалось тільки значення низької напруги. З приведених графіків видно, що збільшення значення низької напруги призводить до погіршення параметрів сенсора: зменшується чутливість до CO та

посилюється вплив метану в точці детектування CO. На перший погляд здається, що найкращою є мінімальна напруга, можливо навіть нульова, оскільки, як видно з рис. 1, зменшення робочої температури сенсора призводить до підвищення чутливості до CO та практично повної відсутності чутливості до метану. Однак пониження робочої температури веде до поганої відтворюваності, а саме, з кожним наступним циклом вимірювання значення опору газочутливого шару в точці детектування монотонно зменшується, і тільки через 2-5 циклів з моменту подачі CO спостерігається стабільне повторюване значення. Тому при виборі робочої напруги необхідно знаходити компроміс між досягненням максимальної чутливості та забезпеченням доброї відтворюваності.

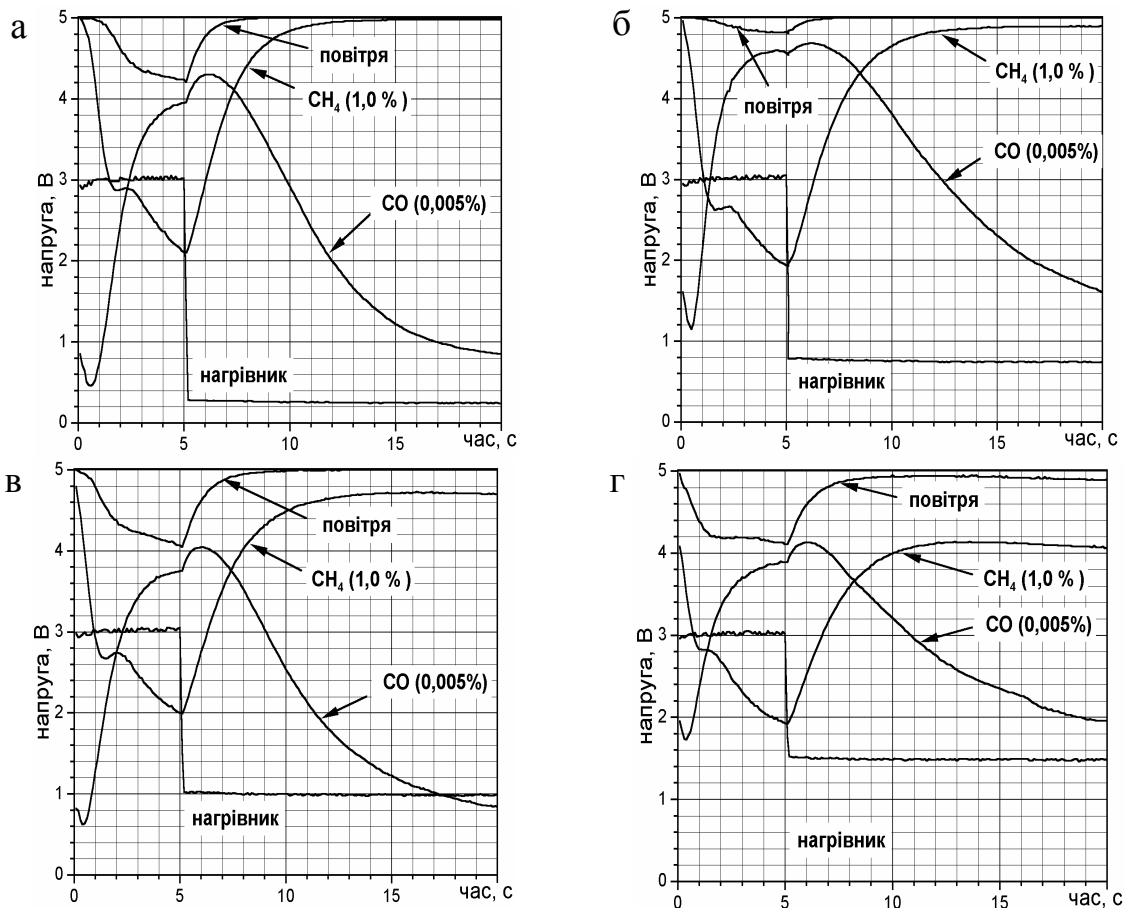


Рис. 3. Зміна вихідного сигналу двокомпонентного сенсора протягом одного циклу роботи у повітрі, при наявності CH_4 та CO при різних значеннях низької напруги на нагрівнику: а – 0,25 В, б – 0,75 В, в – 1,00 В, г – 1,50 В.

У другій серії експериментів, результати яких приведені на рис. 4,

значення низької напруги знаходилось на рівні, близькому до оптимального, а

значення високої напруги змінювалось. З приведених графіків видно, що зі збільшенням значення високої напруги чутливість до метану суттєво зростає. Однак надмірне збільшення значення високої напруги не бажане, по-перше, з точки зору енергоспоживання, по-друге, внаслідок посилення впливу метану в точці визначення СО. Тому і в цьому випадку при виборі оптимального значення напруги необхідно знаходити компроміс.

Крім того, з приведених графіків видно, що збільшення високої робочої напруги на нагрівнику призводить до зміни характеру вихідного сигналу при адсорбції метану: при менших значеннях

високої напруги вихідний сигнал змінюється монотонно (див. рис. 4, а, б), а при значеннях більших за оптимальне (див. рис. 4, г) спостерігається ділянка, на якій опір газочутливого шару протягом короткого проміжку часу збільшується. Це також свідчить про одночасне проходження кількох конкуруючих процесів. Оскільки при роботі сенсора в режимі постійної підвищеної температури завжди спостерігається монотонне зменшення опору газочутливого шару аж до виходу на насичення, то можна припустити, що виявлене явище пов'язане саме з режимом циклічної зміни температури і потребує подальшого дослідження.

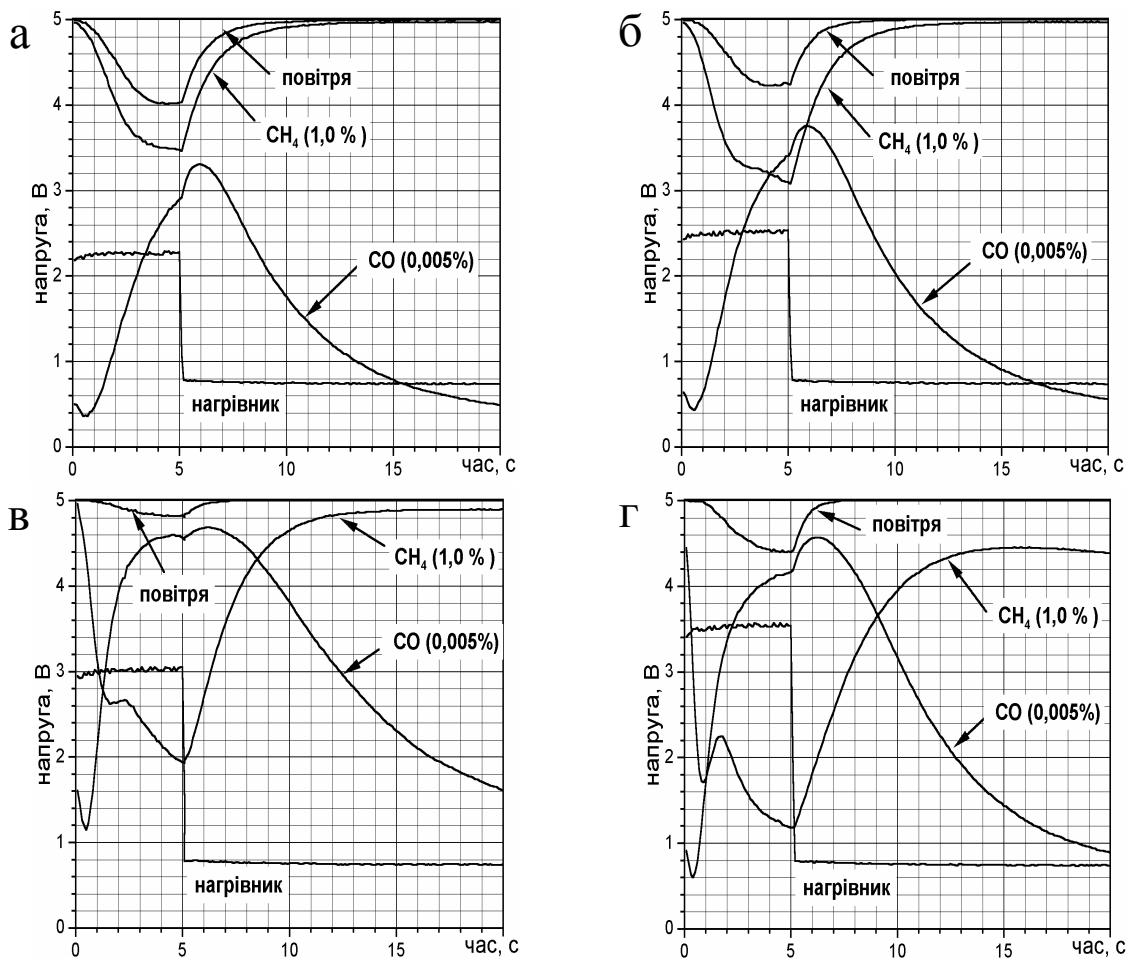


Рис. 4. Зміна вихідного сигналу двокомпонентного сенсора протягом одного циклу роботи у повітрі, при наявності CH_4 та CO при різних значеннях високої напруги на нагрівнику: а – 2,25 В, б – 2,50 В, в – 3,00 В, г – 3,50 В.

Виходячи з отриманих результатів вимірювань та наведених вище міркувань, найдоцільніше використовувати такий режим роботи сенсора, при якому значення низької напруги становить $(0,75 \pm 0,10)$ В, а

значення високої напруги – $(3,00 \pm 0,10)$ В. Значення та тривалість низької і високої напруги на нагрівнику можуть бути відмінними від зазначених вище залежно від особливостей приладу на основі

двокомпонентного сенсора: значення сигнальних концентрацій газів, температурний діапазон роботи, можливі мішаючі гази тощо.

Досліджувались характеристики двокомпонентного сенсора при подачі різних концентрацій монооксиду вуглецю та метану при оптимальному режимі роботи нагрівника. При цьому використовувались ті концентрації газів, на яких повіряються сигналізатори для перевірки похибок спрацьовування при нормальних умовах та

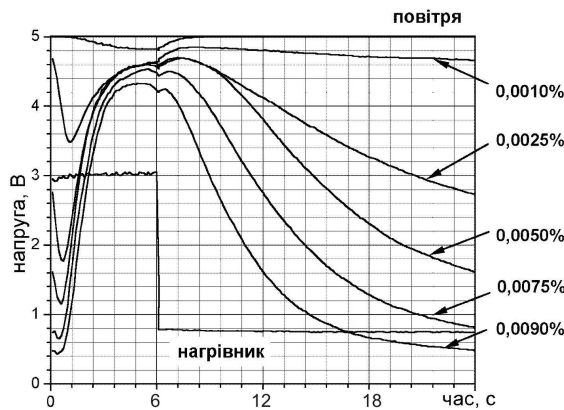


Рис. 5. Зміна вихідного сигналу АЧЕ-16 при наявності в повітрі різних концентрацій СО.

АЧЕ-16 розроблений по договору з ТОВ «Реноме» і впроваджений в серійне виробництво на цьому підприємстві. АЧЕ-16 є комплектуючим елементом сигналізаторів типу «Страж» (розробка, виробництво та реалізація – ТОВ «Реноме») [3]. Газосигналізатори «Страж» призначені для неперервного контролю концентрації природного побутового паливного газу (метану) і (або), залежно від моделі, чадного газу в повітрі побутових і комунальних приміщень, видачі попереджуючих звукових і світлових сигналів при досягненні цими газами концентрацій, які можуть виявитись

в умовах крайніх робочих температур.

На рис. 5 та 6 представлено зміну вихідного сигналу сенсора протягом одного циклу роботи у повітрі та при наявності різних концентрацій СО і СН₄. Із рисунків видно, що збільшення концентрації газу приводить до суттєвого зменшення опору газочутливого шару, що дасть змогу задовольнити вимоги по точності приладів на його основі, а перехресна чутливість не з'являється навіть при збільшенні концентрації газу.

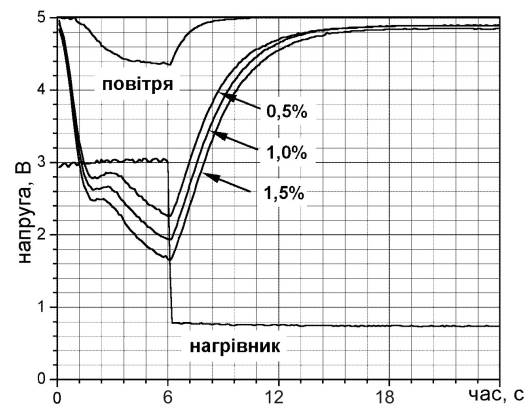


Рис. 6. Зміна вихідного сигналу АЧЕ-16 при наявності в повітрі різних концентрацій СН₄.

небезпечними для здоров'я та життя людей і тварин. Газосигналізатори призначені також для видачі вказаних попереджуючих сигналів при наближенні концентрації природного побутового паливного газу до рівня, який у суміші з оточуючим повітрям може призвести до вибуху, управління автоматичними захисними пристроями: вентиляторами, імпульсними відсікаючими електроклапанами, зовнішніми світло-звуковими пристроями.

АЧЕ-16 може також використовуватись в приладах газового аналізу аналогічного призначення.

Література

1.«Технічні вимоги та правила щодо застосування сигналізаторів до вибухонебезпечних концентрацій паливних газів і мікроконцентрацій чадного газу в повітрі приміщень житлових будинків та громадських будинків і споруд», затвердженні

Державним Комітетом будівництва, архітектури та житлової політики України. – Київ, 1998.
2.http://www.univ.uzhgorod.ua/science/analytic_techin/index.html.
3.<http://renome.biz/gazosignalizatory>

SEMICONDUCTOR GAS SENSOR FOR SIMULTANEOUS DETECTION IN MID AIR OF METHANE AND CARBON MONOXIDE

V. Kormosh, V. Slyvkanich, N. Slyvkanich

Uzhhorod National University, Research Institute of Analytical Technique
Uzhhorod, Ukraine, e-mail: kormosh@mail.ru

Semiconductor gas sensor for simultaneous determination in mid air of methane and carbon monoxide is developed and applied in industry. The influence of feed tension of heater on the sensitiveness of sensor to methane and carbon monoxide is researched.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ГАЗОВЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ВОЗДУХЕ МЕТАНА И ОКСИДА УГЛЕРОДА

В.В. Кормош, В.А. Сливканич, Н.А. Сливканич

Научно-исследовательский институт средств аналитической техники
Ужгородского национального университета
Ужгород, Украина, e-mail: kormosh@mail.ru

Разработан и внедрен в производство полупроводниковый газовый сенсор для одновременного определения в воздухе метана и оксида углерода. Исследовано влияния напряжения питания нагревателя на чувствительность сенсора к метану и оксиду углерода.