

Ю.А. Поляков<sup>1</sup>, А.Е. Иванов<sup>2</sup>, Д.Г. Кабанов<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>Академия Государственной противопожарной службы МЧС России,  
<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана; e-mail: info@academygpps.ru)

## РАЗРАБОТКА СЕНСОРОВ И АВТОМАТИЧЕСКОГО СИГНАЛИЗАТОРА КОНТРОЛЯ ДОВЗРЫВООПАСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНА

**Аннотация.** Представлены результаты разработки сенсоров раннего обнаружения довзрывоопасной концентрации метана. Предложен автоматический сигнализатор контроля концентрации метана.

**Ключевые слова:** газовые сенсоры, раннее обнаружение концентрации метана.

Yu.A. Polyakov, A.E. Ivanov, D.G. Kabanov

## DEVELOPMENT SENSORS AND AUTOMATIC SIGNALLER OF CONTROL OF PRE-EXPLOSIVE CONCENTRATION OF METHANE

**Abstract.** The results of the development sensors for early detection of pre-explosive concentration of methane. Automatic gas-signalling of control concentration of methane are presented.

**Key words:** gas sensors, early detection of concentration of methane.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 26 мая 2010 г.

С целью своевременного обнаружения натекания даже малых количеств взрывоопасных газов (особенно метана), всё более широкое применение находят полупроводниковые металлооксидные толсто- и тонкоплёночные химические сенсоры адсорбционного типа, способные с высоким быстродействием и большой чувствительностью идентифицировать малые концентрации взрывоопасных газов [1]. Применение полупроводников для определения концентрации газов основано на изменении проводимости этих веществ при обратимой хемосорбции активных газов. Изменение проводимости вследствие хемосорбции молекул активных газов обусловлено изменением концентрации электронов в зоне проводимости из-за обмена зарядами с хемосорбированными частицами газовой среды.

В этой связи применение полупроводниковых окислов металлов, являющихся активными и избирательными катализаторами химических реакций, предпочтительно с точки зрения их высокой химической и термической стойкости, а также большого удельного сопротивления.

Поскольку первоначальная примесная проводимость металлооксидного полупроводника мала, то даже небольшая концентрация хемисорбированных частиц существенно изменяет их электропроводность. Порог чувствительности

газочувствительных сенсоров находится на уровне  $10^6$ - $10^8$  частиц на  $см^3$ , что соответствует  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  мм рт. ст.

Процессы на поверхности металлооксидного полупроводника могут быть охарактеризованы как гетерогенно-каталитические реакции окисления-восстановления газов при участии хемосорбированного кислорода воздуха, который превращается при этом в электроотрицательный ион [2].

Атмосферный кислород, хемосорбируясь на поверхности газочувствительного слоя из оксида металла (для полупроводника *n*-типа), принимает электроны из зоны проводимости, увеличивая тем самым сопротивление слоя. Содержащиеся в атмосфере инородные восстанавливающие газы (метан, водород и др.) взаимодействуют с хемосорбированными ионами кислорода, уменьшая их поверхностную концентрацию. Высвобождающиеся при этом электроны возвращаются в зону проводимости, уменьшая сопротивление газочувствительного слоя.

Чувствительность оксидных слоёв зависит от многих факторов, из которых можно выделить несколько основных. Это, в первую очередь, материал сенсора, так как разные окислы имеют различную энергию связи кислорода с решёткой окисла, и чем эта связь будет слабее, тем легче хемосорбированный кислород будет входить в реакцию окисления и заметнее влиять на модуляцию проводимости полупроводника.

В качестве газочувствительных окислов хорошо зарекомендовали такие как  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  и некоторые другие, но в настоящее время предпочтение отдаётся диоксиду олова [3].

Это соединение обладает низкой концентрацией носителей, что позволяет модулировать его проводимость под воздействием активных газов в широких пределах. Диоксид олова имеет высокую температуру плавления, что для ранней диагностики метана является важным фактором, так как оптимальная рабочая температура, с точки зрения высокой чувствительности, лежит в области  $450\text{ }^{\circ}C - 500\text{ }^{\circ}C$ .

Необходимо отметить, что  $SnO_2$  обладает высокой механической прочностью, химической стойкостью и каталитической активностью к реакциям окисления метана и других углеводородных газов.

Широкий спектр газов, на которые реагирует сенсор на основе диоксида олова, создаёт трудности для избирательного анализа конкретного газа, а в нашем случае – метана. Повышение селективности сенсоров достигается путём легирования поверхности рецептора соответствующими каталитическими добавками. Другим способом улучшения селективности является использование температурных зависимостей адсорбции детектируемых газов. Прямыми опытами установлено, что температурная зона максимальной чувствительности слоя диоксида олова с добавкой платины достаточно узка и находится в области  $500\text{ }^{\circ}C$ . При этой температуре влиянием влажности можно пренебречь и, что ценно, отклик по определяемому компоненту (метану) существенно превышает отклик по любому другому компоненту газовой смеси [4].

Отсюда следует важный вывод о необходимости стабилизации температуры полупроводникового сенсора, как непреложного условия стабильности и воспроизводимости его показаний.

Определённые перспективы разработчики аналитических приборов связывают с синтезом *плёночных* оксидных сенсоров взрывоопасных газов, которые обладают рядом характеристических параметров: это и миниатюрность измерительной ячейки, и низкая стоимость изготовления как результат групповой технологии микроэлектроники, и простота регистрации детектируемой величины (изменение концентрации газа преобразуется в электрический сигнал), а также уникальная чувствительность и высокое быстродействие при индикации весьма малых концентраций горючих газов (в том числе, метана) в воздухе.

Синтез сенсора на основе оксида олова включал в себя ряд этапов. Плёнки диоксида олова были сформированы методом реактивного магнетронного распыления на диэлектрической подложке из сапфира толщиной 200 *мкм* кристаллической ориентации  $\langle 101 \rangle$  двусторонней полировки.

На обратную сторону подложки был напылён платиновый нагреватель, выполняющий также функцию контролера температурного режима. Толщина плёночного нагревателя измерялась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составляла 0,2 *мкм*.

В результате электрофизических исследований было установлено, что с уменьшением толщины плёнки менее 200 *нм* возникает размерный эффект, проявляющийся в резком уменьшении проводимости. Экспериментально было найдена оптимальная толщина, равная примерно 400 *нм*.

Опыты также показали, что при толщине более  $\sim 500$  *нм* чувствительность сенсора к метану падает вследствие увеличения диффузной длины.

Все контактные площадки были выполнены из золота на основе метода вакуумного термического испарения с вольфрамового испарителя при температуре подложки 620 К. Проволочные выводы из платиновой проволоки диаметром 25 *мкм* с помощью проводящей пасты на основе платинохлористоводородной кислоты подсоединялись к кристаллу методом термокомпрессии. На заключительном этапе кристаллы с проволочными выводами устанавливались в корпусе, представляющем собой семиштырьковое основание с крышкой.

Как известно, введение легирующих добавок островкового типа на поверхность оксидной плёнки повышает чувствительность и селективность сенсора к конкретному газу в смеси (у нас метан и воздух). Плёнки SnO<sub>2</sub> были подвергнуты легированию платиной с концентрацией примерно 2,5 вес.% (зёрна платины менее 10 *нм*). Вследствие появления по этой причине дополнительных центров адсорбции газочувствительность сенсоров превышала в 2-5 раз чувствительность чистых плёнок. Причём длительная эксплуатация ( $\sim 500$  ч) сенсора с островковым платиновым катализатором показала сохранение высокой газочувствительности.

Схема сенсора метана на основе SnO<sub>2</sub>:Pt представлена на рис. 1.

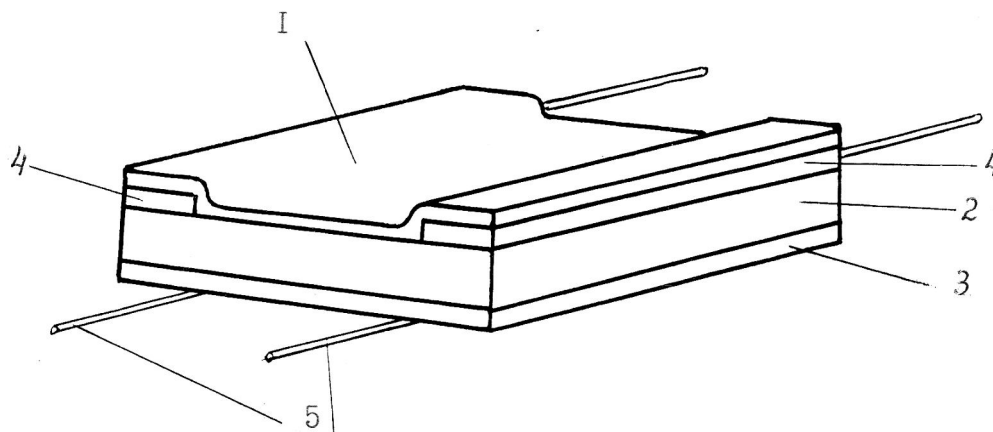


Рис. 1. Тонкоплёночный сенсор метана:  
 1 – плёнка SnO<sub>2</sub>:Pt; 2 – подложка; 3 – плёнка нагревателя;  
 4 – контактные площадки чувствительного слоя; 5 – выводы

Разработанные сенсоры на основе SnO<sub>2</sub>:Pt были испытаны на ступенчатое воздействие метановоздушной среды в специально разработанной камере, подробное описание которой дано в [5]. Обратим внимание на основной рабочий узел, обеспечивающий почти " мгновенный " ввод сенсора в метановоздушную среду (рис. 2).

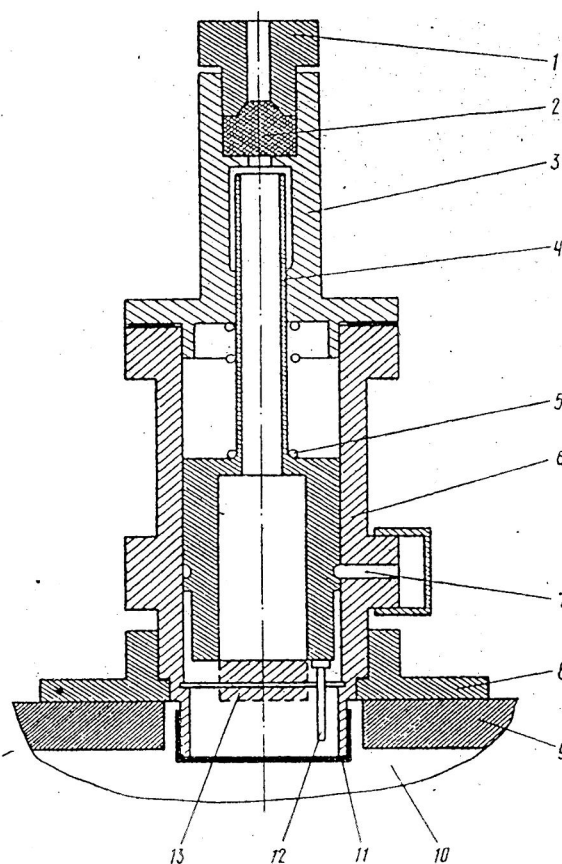


Рис. 2. Рабочий узел ввода сенсора в камеру:  
 1 – гайка; 2 – резиновая пробка; 3 – крышка; 4 – втулка; 5 – пружина;  
 6 – корпус; 7 – фиксатор; 8 – фланец; 9 – крышка; 10 – камера; 11- крышка;  
 12 – штифт; 13 - чувствительный элемент сенсора

Камера наполнялась в качестве исходной метановоздушной смесью с концентрацией 0,5 % об.  $\text{CH}_4$ . С помощью узла перемещения сенсор быстро вводился в камеру. Отклик фиксировался светолучевым осциллографом. Было установлено, что постоянная времени  $\tau_{0,7}$  (то есть время выхода сигнала на 70 %-ный уровень) составляет от одной до двух секунд [6].

Такая величина времени реакции типична для газочувствительных веществ, которые используются для индикации метана. Постоянная времени определяется скоростью химических процессов сорбции и окисления поверхности оксида олова. В эксперименте осуществлялась стабилизация температуры (на рис. 3. дана схема стабилизации) [7].

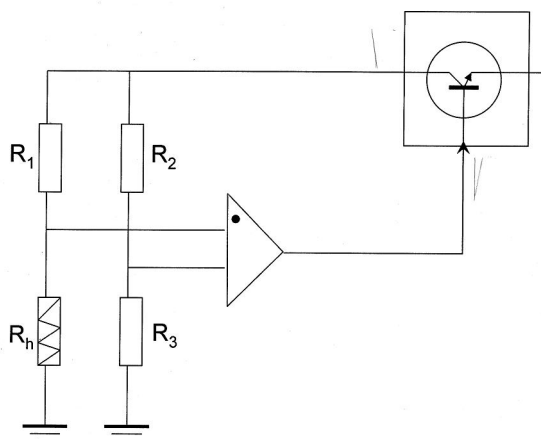


Рис. 3. Схема стабилизации температуры сенсора

Газовый отклик тонкоплёночных сенсоров на основе диоксида олова с легирующей добавкой платины определялся в струевой газосмесительной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 4.

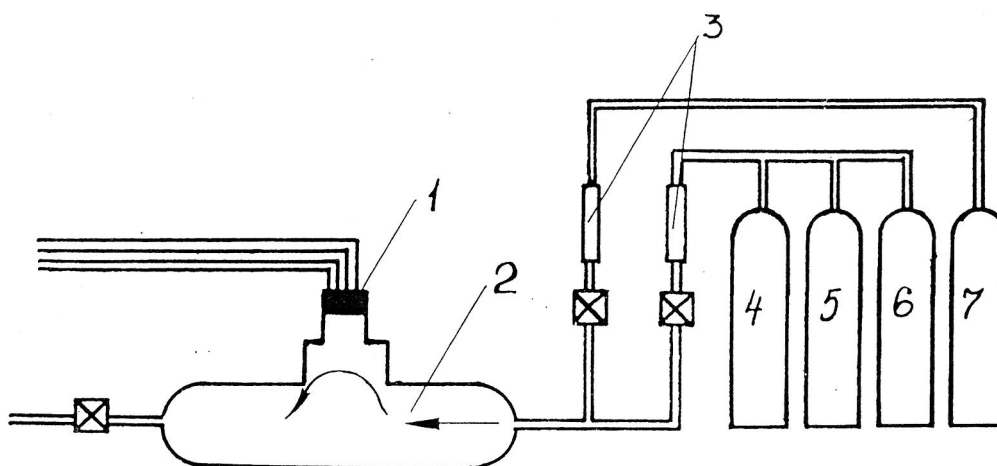


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для исследования динамических характеристик сенсора на метан:

- 1 – сенсор с выводами; 2 – рабочая камера; 3 – ротаметры;
- 4, 5, 6 – баллоны с поверочной метано-воздушной смесью (0,5; 1,0; 2,0, об. %  $\text{CH}_4$ );
- 7 – баллон с чистым воздухом

Поверочная газовая смесь известной концентрации метана в воздухе подавалась через ротаметр и кран в измерительную камеру, выполненную из стекла. Сенсор помещался в патрубке, исключая прямой обдув чувствительного элемента метано-воздушной смесью или воздухом. Воздух для продувки камеры перед каждым измерением подавался из баллона со сжатым воздухом или из компрессора.

Измерения проводились в проточном режиме смеси или воздуха с расходом 0,2 л/мин. Сенсор вводился в камеру после предварительной прокачки её смесью или воздухом в течение 2 минут, что необходимо для установления поверочной концентрации во всём объёме камеры. Для оценки времени срабатывания достаточно открыть клапан и быстро ввести сенсор в контакт с метано-воздушной смесью. После установления постоянного значения напряжения на выходе измерительной схемы сенсор быстро выводился из камеры, что позволило оценить время восстановления сопротивления газочувствительного слоя до первоначального значения.

Параллельно с тонкоплёночным сенсором испытывался керамический датчик марки АЧЭ-03 (СКБ САТ). Потребляемая мощность была выбрана одинаковой для обоих типов сенсоров и составляла 0,8 Вт.

Временные зависимости проводимости сенсоров фиксировались на самопишущем приборе НЗ39 [8].

В результате обработки опытных кривых были получены динамические характеристики газовой чувствительности при различных концентрациях метана в воздухе для тонкоплёночного и керамического сенсоров. Чувствительность сенсоров оценивалась как отношение проводимостей адсорбционного слоя в смеси детектируемого метана с воздухом и в чистом воздухе. На рис. 5 представлены эти относительные зависимости проводимости от времени.

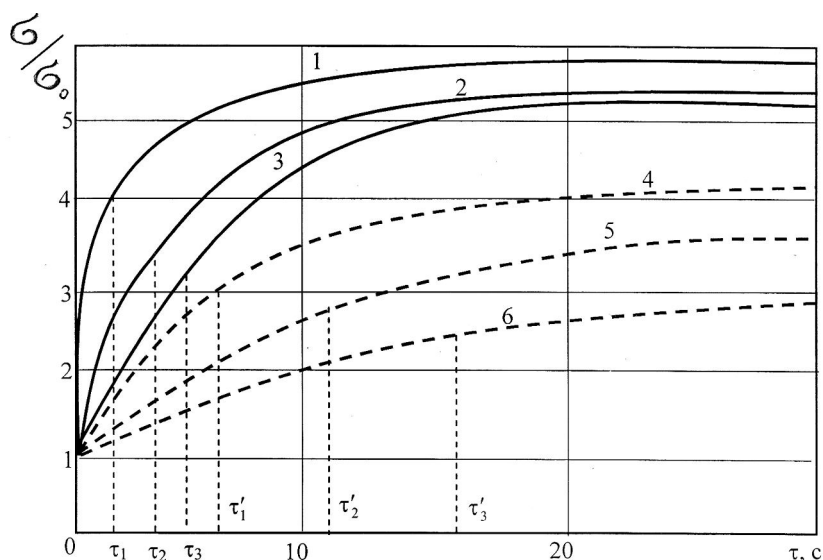


Рис. 5. Модуляция проводимости сенсоров от времени при ступенчатом воздействии метано-воздушной смеси:

плёночный сенсор: 1 – 2 %; 2 – 1 %; 3 – 0,5 %;  
 керамический сенсор: 4 – 2 %; 5 – 1 %; 6 – 0,5 %

$\tau$  – время достижения уровня 0,7 от максимального для каждой из концентраций

Можно видеть, что тонкоплёночный сенсор обладает более высокой чувствительностью и быстродействием, по сравнению с керамическим сенсором. При одинаковых мощностях, подводимых к сенсорам, газовый отклик тонкоплёночного сенсора более чем в 1,5 раза превышает отклик керамического сенсора. Минимальная детектируемая концентрация без дополнительных усилителей была определена на уровне  $\leq 10^{-2}$  %, об.  $\text{CH}_4$ .

Из рис. 5 видно, что через 1-2 секунды после начала воздействия смеси на сенсор  $\text{SnO}_2\text{:Pt}$ , проводимость его увеличивается в 2-4 раза, по сравнению с проводимостью в чистом воздухе, в зависимости от концентрации метана в воздухе [9].

Благодаря малой тепловой инерционности тонкоплёночного сенсора, время выхода его на рабочий температурный уровень (время готовности) составляет несколько секунд. Керамические сенсоры выходят на режим несколько минут, в лучшем случае, а после длительного отключения им необходима приработка в несколько часов. Малое время прогрева тонкоплёночных сенсоров позволяет реализовать измерительные схемы сигнализаторов газа периодического принципа действия, что делает работу этих схем более энергетически выгодной [10].

На основе синтеза оксидных сенсоров  $\text{SnO}_2\text{:Pt}$  был разработан сигнализатор довзрывоопасных концентраций метана, создание которого проводилось с целью повышения надёжности системы взрывопожарозащиты отсеков газоперекачивающих агрегатов (ГПА) магистральных газопроводов.

Как показала статистика, в большинстве случаев причиной взрыва или пожара в отсеках ГПА является образование взрывоопасной метано-воздушной смеси при аварийных утечках природного газа. Разработка быстродействующего метанометра проводилась по договору с СКБ ТХМ.

Разработка электрической схемы сигнализатора проводилась нами с учётом требований технического задания, согласно которому сигнализатор должен иметь световую и звуковую тревожную сигнализацию, соответствующую определённому значению концентрации метана.

Устройство имеет три световых индикатора, из которых один загорается одновременно с подачей звукового сигнала. Пороги срабатывания могут регулироваться в широких пределах.

Принципиальная электрическая схема метанометра представлена на рис. 6.

Учитывая необходимость некоторого времени после включения прибора для выхода сенсора на рабочий режим, в информационном канале предусмотрена световая индикация готовности его к работе. С целью более точного определения концентрации метана сигнализатор был дополнен стрелочным прибором, отградуированным в об. %  $\text{CH}_4$ .

Необходимым элементом схемы является блок поддержания рабочей температуры чувствительного элемента, выполненный на основе операционного усилителя (ОУ) А1, транзистора VT1 и моста из резисторов. ОУ А2 осуществляет питание мостовых схем, поддерживая постоянное напряжение на чувствительном слое.

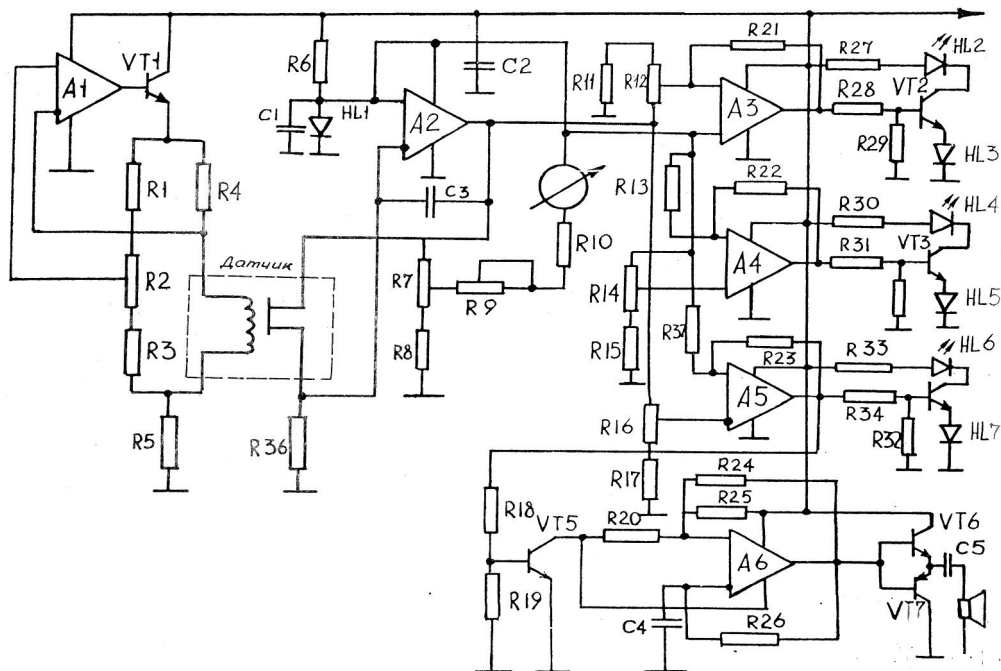


Рис. 6. Принципиальная электрическая схема сигнализатора метана.

После включения прибора загорание светодиода HL2 свидетельствует о готовности его к работе. В приборе заданы два порога концентрации метана: 1,5 об. % и 2,0 об. %. Светодиоды HL4 и HL6 загораются при превышении пороговой концентрации. При этом напряжение второго порога срабатывания подаётся на ключ, управляющий включением генератора звукового сигнала, в результате чего световая индикация наличия 2,0 об. % метана в воздухе дублируется звуковой. Ключ собран на транзисторе VT5, а генератор состоит из мультивибратора на ОУ А6 и усилителя на VT6 и VT7.

В целях оперативности наблюдения за изменением содержания метана в контролируемом объёме, в схему информационного канала включён микроамперметр, отградуированный в об. %  $\text{CH}_4$ . Диапазон измерения регулируется сопротивлением R9, а начальное нулевое значение прибора – сопротивлением R7. В избирательном блоке предусмотрен выход на самопишущий прибор. Сенсор расположен на выносном зонде, где, в целях уменьшения паразитных электрических связей, смонтирован также ОУ А2 с элементами мостовой схемы (рис. 7).

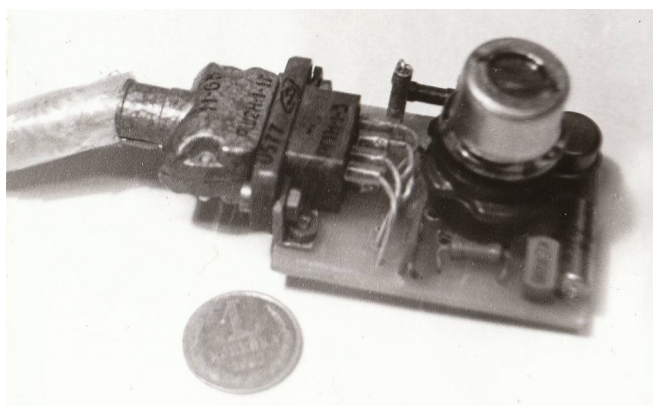


Рис. 7. Общий вид выносного блока сигнализатора метана с сенсором на основе диоксида олова



Метанометр тестировался на экспериментальном стенде, принципиальная схема которого изображена на рис. 4.

Экспериментальный стенд с подключенным метанометром и самопишущим прибором НЗ39 показан на рис. 8.

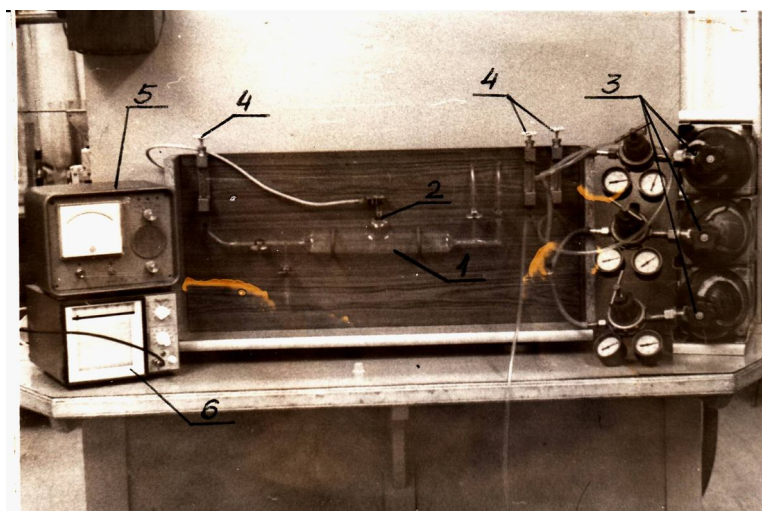


Рис. 8. Экспериментальный стенд: 1 – рабочая камера; 2 – сенсор; 3 – баллоны со смесью метана и воздуха; 4 – ротаметры; 5 – метанометр; 6 – самопишущий прибор НЗ39

Общий вид сигнализатора дозврывоопасной концентрации метана можно видеть на рис. 9.

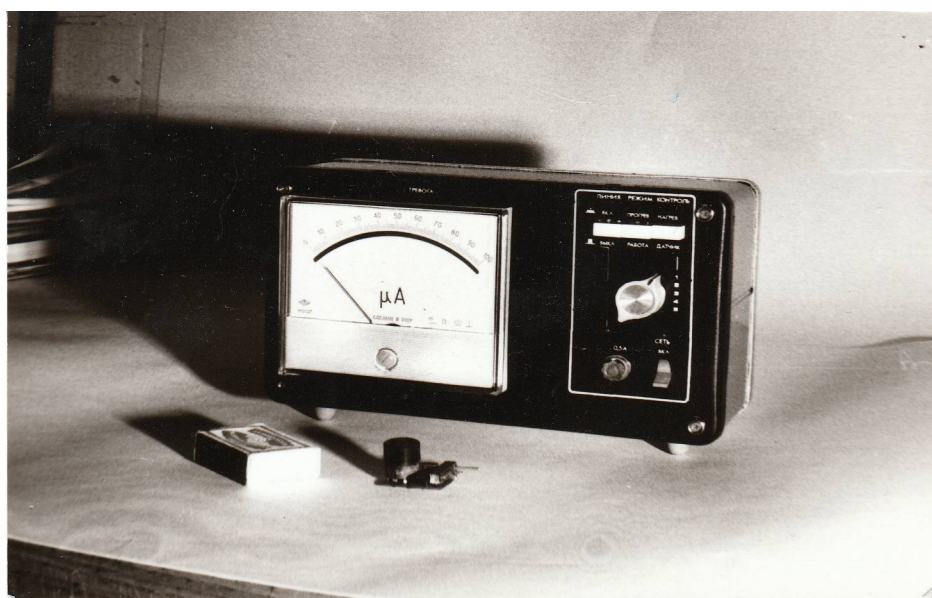


Рис. 9. Общий вид сигнализатора, предназначенного для предупреждения взрывоопасной ситуации в помещении при утечке метана

Разработка была удостоена серебряной медали на выставке "Пожарная безопасность" на ВВЦ (1990 г.)

## Литература

1. **Разработка** газочувствительного детектора сигнализации взрывоопасной концентрации метана и исследование его быстродействия / Поляков Ю.А., Чистяков Ю.Д., Бутурлин А.И., Иванов А.Е., Чахунашвили Г.Б., Кабанов Д.Г. // Отчёт о НИР, № Гос. регистрации 028.80074737. М.: ВИПТШ МВД СССР и МИЭТ Госкомитет по нар.обр., 1988. С. 1-53.
2. **Моррисон С.** Химическая физика поверхности твёрдого тела. М.: Мир, 1980. С.488.
3. **Сигнализатор** раннего обнаружения эндогенной пожароопасности на основе интегрального газочувствительного резистора / Бутурлин А.И., Поляков Ю.А., Иванов А.Е., Кабанов Д.Г. и др. // Труды Всесоюзной научно-технической конференции "Совершенствование способов борьбы с эндогенными пожарами". – Донецк, ВНИИГД, 1987. С. 20-22.
4. **Математическое** описание развития процесса натекания метана в помещение и определение времени достижения его взрывоопасной концентрации / Астапенко В.М., Шевляков А.Н., Поляков Ю.А., Макаров В.Л. // Указатель депонированных рукописей, 1988, № 4.
5. **Экспериментальная** установка для определения быстродействия сигнализаторов до взрывоопасной концентрации горючих газов в воздухе / Жигалов А.П., Иванов А.Е., Поляков Ю.А., Кабанов Д.Г. // Сборник научных трудов ВИПТШ МВД СССР, "Пожарная опасность технологических процессов". М., 1988. С. 113-119.
6. **Поляков Ю.А., Кабанов Д.Г., Иванов А.Е.** Экспериментальное исследование динамических характеристик контактных датчиков концентрации метана // Сборник научных трудов ВИПТШ МВД СССР "Пожарная техника и автоматические установки пожаротушения". М., 1989. С. 164-173.
7. **Полупроводниковый** датчик состава газа / Кабанов Д.Г., Иванов А.Е., Поляков Ю.А., Бутурлин А.И., Чахунашвили Г. // Авторское свидетельство № 1618127, зарегистрировано 01.09.1990.
8. **Кабанов Д. Г., Поляков Ю.А.** Разработка и оптимизация газочувствительных датчиков на основе металлооксидных плёнок // Материалы 7-ой Всероссийской научно-технической конференции "Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления". М.: МГИЭМ, 1995. С. 423-424.
9. **Оптимизация** химических сенсоров-сигнализаторов малых концентраций горючих и токсичных газов / Поляков Ю.А., Кабанов Д.Г. и др. // Труды МГУЛ ГОУ, 2007, выпуск 335. С. 265-273.
10. **Поляков Ю.А.** Некоторые аспекты синтеза и реализуемости сенсоров раннего обнаружения пожаровзрывоопасности // Материалы 16-ой Международной научно-технической конференции "Системы безопасности" – СБ-2007. М.: Академия ГПС МЧС России, 2007. С. 118-121.