

СИНТЕЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ РАННЕГО ОБНАРУЖЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДОРОДА

Аннотация. Представлены результаты разработки и оптимизации химических сенсоров раннего обнаружения водорода. Эксперименты по натеканию водородно-воздушной смеси показали высокую чувствительность сенсоров. Разработан автоматический сигнализатор малых концентраций водорода.

Ключевые слова: газовые сенсоры, раннее обнаружение малых концентраций водорода.

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

SYNTHESIS AND OPTIMIZATION GAS SENSORS FOR EARLY DETECTION OF SMALL CONCENTRATION OF HYDROGEN

Abstract. The results of the development and optimization chemical sensors for early detection of hydrogen are presented. Experiments on the flue hydrogen-air mixture showed high sensibility of sensors. Automatic of signaler of small concentration of hydrogen is developed.

Key words: gas sensors, early detection of small concentration of hydrogen.

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

Как известно, водород является наиболее перспективным энергоносителем вследствие его экологической чистоты и широкого распространения в природе. Водородная энергетика, наземные устройства транспортного назначения, реактивная техника, агрегаты автономной энергетике типа электрохимических генераторов тока, гидридные аккумуляторы водорода с целью хранения его в связанном состоянии и, наконец, ядерные реакторы – вот перечень техники, где требования пожаровзрывобезопасности особенно критичны как к разработчикам перечисленных систем, так и к персоналу, имеющему контакт с установками, использующими водород.

К серьёзным недостаткам водорода следует отнести его высокую взрывоопасность. Вот почему при эксплуатации АЭС возникает необходимость в непрерывном контроле содержания водорода в защитной атмосфере гермозоны реакторов и в других каналах атомной электростанции. Дело в том, что для охлаждения управляющего комплекса реактора, например типа РБМК, используется вода. При облучении воды в ней протекают радиационно-химические реакции, в результате которых образуются водород и кислород. При движении воды по контуру охлаждения системы управления и защиты в местах, где имеются застойные зоны или газовые полости, радиолитические газы выделяются

из воды. Снижение концентрации водорода в газовых полостях контура охлаждения достигается разбавлением смеси продувочным (вентилирующим) газом. Довзрывоопасная концентрация должна быть как можно раньше обнаружена с целью предупреждения аварийной ситуации [1].

В этой связи разработка быстродействующих автоматических сигнализаторов довзрывоопасной концентрации водорода при его натекании в свободные объёмы является актуальной задачей. Не менее важным является применение подобных высокочувствительных информационно-диагностических систем сверхраннего обнаружения несанкционированного натекания малых концентраций водорода в космической технике и многочисленных технологических процессах [2].

Теоретические модели натекания взрывоопасных водородо-воздушных смесей проанализированы наиболее полно в работе [3].

Разработки, результаты которых представлены в статье, выполнялись по договорам с НПО "Спецавтоматика" и совместно с ВНИИПО, Научно-исследовательским и конструкторским институтом энерготехники (НИИКИЭТ).

Целью работы, которая выполнялась нами, являлась разработка, синтез, оптимизация и исследование чувствительных элементов металлооксидных газоаналитических сенсоров на водород. В результате ставилась задача создать опытный сигнализатор раннего обнаружения малых концентраций водорода.

Использование в качестве чувствительных элементов сенсоров тонких плёнок оксидных полупроводников признано многими исследователями наиболее перспективным. Применение оксидных плёнок на основе цинка или олова основано на адсорбционно-десорбционных процессах в приповерхностных зонах чувствительной полупроводниковой плёнки. Газочувствительность, или диапазон изменения проводимости плёнок ZnO, зависит от двух основных факторов: удельной поверхности плёнок (т.е. размера зёрен), определяющей каталитическую активность оксида, и концентрации носителей.

Адсорбция поверхностью плёнки такого взрывоопасного газа как водород приводит к изменению её проводимости, которая пропорциональна концентрации детектируемого газа в воздухе.

$$\Delta \sigma = \sigma - \sigma_0 = e \mu (n_0 + \Delta n) - e \mu n_0,$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} - \Delta n = [e^-] [H_2]^{2/3},$$

где σ_0, σ – проводимость плёнки оксида цинка до и после взаимодействия с водородом; n_0 – начальная электронная концентрация; Δn – изменение этой концентрации вследствие взаимодействия чувствительной плёнки с активным восстанавливающим газом.

Чувствительность плёночных газорезисторов к малым концентрациям водорода и водородосодержащих газов и их быстродействие являются теми характеристиками, которые определяют их практическую применимость в условиях появления нештатной ситуации [4, 5].

Эти параметры вполне обеспечиваются тонкоплёночными сенсорами вследствие большего отношения поверхности к объёму, по сравнению с агломеративными структурами, более быстрой адсорбции-десорбции детектируемых взрывоопасных газов, широкого использования методов технологии микроэлектроники, быстроты выхода на рабочий температурный режим, миниатюрности измерительной ячейки и меньшего потребления энергии.

В работе методом магнетронного напыления на поверхность диэлектрической мембраны наносились чувствительные плёнки ZnO с различными легирующими добавками, которые способствуют повышению чувствительности и селективности сенсоров. В результате оптимизации технологического процесса были получены стабильные во времени мелкозернистые композиции (размер зерна 10-15 нм) с высокой дефектностью межзёренных границ. Электронно-микроскопические исследования микрорельефа поверхности окисных плёнок цинка показали, что шероховатость их поверхности не превышала 20 нм [6].

Установлено, что именно высокоомные, поликристаллические, мелкозернистые плёнки оксида цинка, полученные при оптимальной скорости температурного режима их отжига обеспечивают достаточно высокую чувствительность. При этом металлооксидные тонкие слои не образуют устойчивых химических соединений с адсорбируемыми молекулами.

В качестве материала диэлектрической мембраны (подложки) был выбран сапфир, обладающий наименьшей объёмной теплоёмкостью и высоким значением коэффициента температуропроводности среди многих веществ аналогичного применения. Решение несимметричной задачи нестационарной теплопроводности для двухслойной модели при ступенчатом воздействии теплового потока позволило провести сравнительный анализ временных термограмм для сапфира, окиси бериллия, слюды и двуокиси циркония. При этом источник теплового потока был размещён на тыльной стороне мембраны. Оценка и эксперимент показали, что мембрана из сапфира и плёнка из оксида цинка при включении нагревателя имели наименьшее время температурного прогрева подложки, по сравнению с другими тепловыми ёмкостями (рис. 1).

Малый градиент температуры между источником нагрева и тонкой плёнкой оксида обусловлен малой толщиной мембраны из сапфира, его высокой теплопроводностью, геометрической близостью нагревателя и чувствительного элемента, а также небольшими потерями тепла по тонким выводам и незначительным лучеиспусканием в окружающую среду.

Типовая конструкция представляла собой мембрану из сапфира размером 2×0,5 мм и толщиной 200 мкм, на одной стороне которой размещена плёнка из оксида цинка, а на обратной стороне сформирован источник нагрева из платины, выполняющий функцию контроля температурного режима. Так как для водорода имеется определённая температура максимальной адсорбции молекул газа, при которой имеет место максимальная чувствительность сенсора, то этому факту было уделено особое внимание.

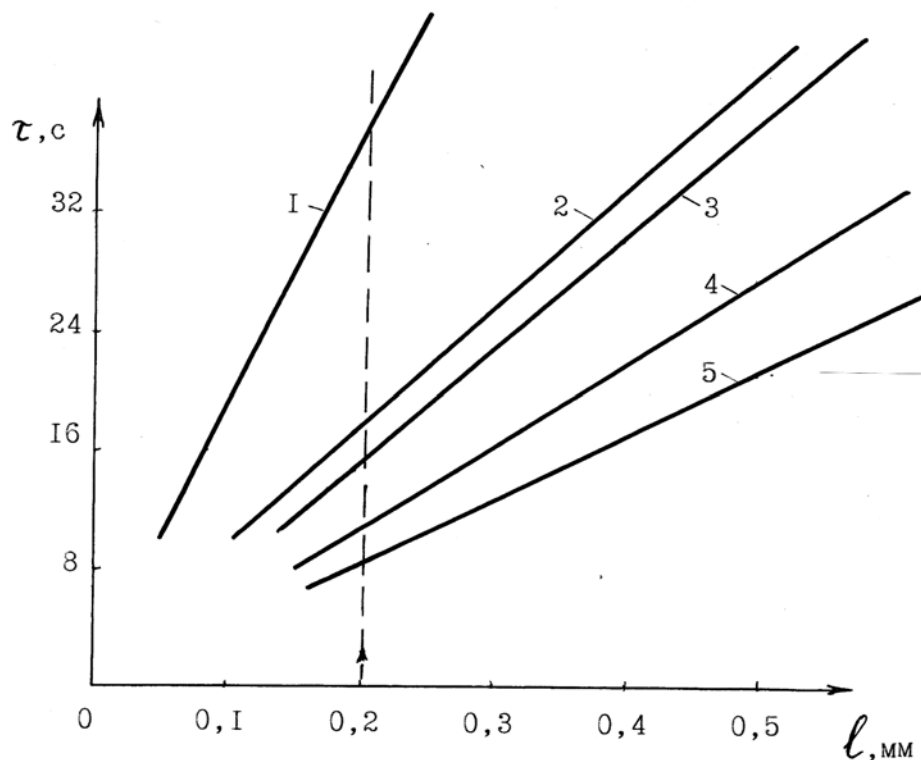


Рис. 1. Зависимость времени прогрева мембраны от толщины для различных материалов: 1 – двуокись циркония, 2 – окись бериллия, 3 – слюда, 4 – кварц (кристалл), 5 – сапфир

Так как введение каталитических примесей островкового типа на поверхность оксидной плёнки повышает чувствительность сенсора к активному газу вследствие появления дополнительных центров адсорбции, то было принято решение разработать сенсор на основе оксида цинка с катализатором на основе хлорида палладия, а также сенсор с аналогичной плёнкой, но покрытой наноразмерным слоем диоксида кремния. Эксперименты показали, что более высокую чувствительность имели сенсоры на основе плёнки оксида цинка с добавкой SiO_2 .

Электрофизические параметры сенсоров: сопротивление плёнки оксида составляло от 10^4 до 10^6 Ом , сопротивление нагревателя в холодном состоянии – 4-5 Ом.

Испытания показали, что после подачи напряжения на нагреватель, сопротивление чувствительной плёнки стабилизировалось в течение 10-20 с (выход на режим) в зависимости от величины напряжения. Следует отметить, что время готовности керамических сенсоров составляет десятки минут.

Для исследований быстродействия и чувствительности разработанных сенсоров на водород нами была спроектирована и изготовлена оригинальная камера. Общий вид камеры представлен на рис. 2.

Установка состоит из герметичной камеры, к которой сверху и снизу прикреплены крышка и нижний фланец. К камере и крышке приварены штуцеры для подсоединения резиновых шлангов. К верхней крышке также монтируется основной рабочий узел (на рисунке он вынесен на передний план), который содержит систему практически мгновенного ввода сенсора в камеру с наполненной смесью водорода и воздуха.

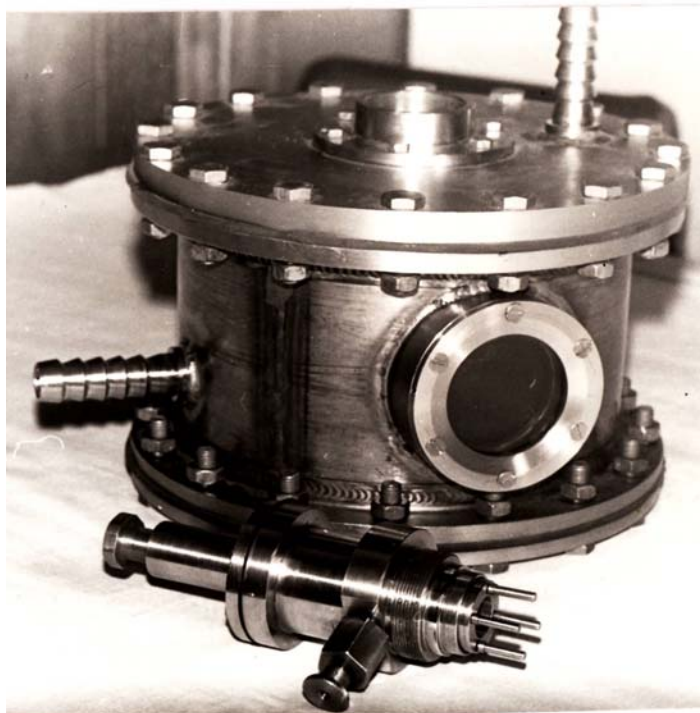


Рис. 2. Общий вид экспериментальной установки

Внутри узла имеется пружина и фиксатор. Испытуемые сенсоры укрепляются на специальной втулке, причём выводы от них проходят через отверстие в резиновой пробке, сжатой для герметичности с помощью профилированной гайки.

Через верхний штуцер в камеру напускается водородо-воздушная смесь требуемой концентрации. Фиксатор освобождает втулку с сенсором, которые под воздействием пружины, сбросив лёгкую изолирующую крышечку, внезапно оказываются в активной среде. Регистрирующий самопишущий прибор (шлейфовый осциллограф Н145) записывает изменения показаний хемистора (плёнки ZnO) во времени.

Сравнительные эксперименты в камере при ступенчатом воздействии газовой смеси (0,65 % водорода в воздухе по объёму) были выполнены для оценки динамических характеристик тонкоплёночного сенсора авторской разработки на основе ZnO + SiO₂ и толстоплёночного сенсора на основе также ZnO, приготовленного методом порошковой металлургии японской фирмой "Фигаро" (модель TGS-815). Из рис. 3 видно, что тонкоплёночный сенсор обладает более высоким быстродействием и большей чувствительностью, по сравнению с толстоплёночным сенсором, при одинаковой потребляемой мощности.

На рисунке R_0/R есть отношение сопротивлений плёнки в чистом воздухе к сопротивлению её в смеси. Кривая 1 относится к тонкоплёночному сенсору из оксида цинка, покрытого тонким слоем диоксида кремния (несколько нанометров); кривая 2 – отклик сенсора TGS – 815 [7].

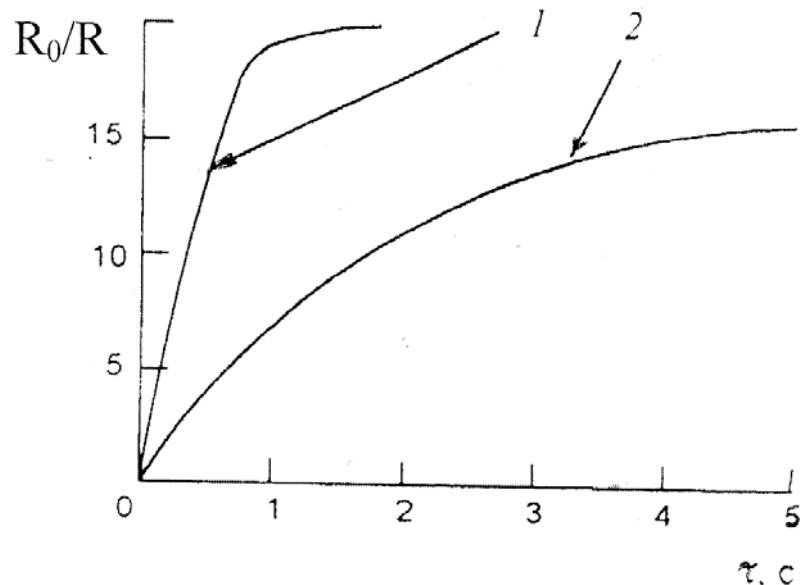


Рис. 3. Модуляция проводимости сенсоров

Газовая чувствительность оценивается величиной $\beta = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_e}$, где $\Delta\sigma$ – изменение проводимости сенсора в активной смеси; σ_e – проводимость плёнки оксида на воздухе.

Водород характеризуется оптимальной температурой максимальной адсорбции молекул газа поверхностью плёнки и, как следствие, температурой максимальной чувствительности сенсора. Выполнен эксперимент по влиянию температуры сенсора на динамические характеристики газовой чувствительности. Разработанный сенсор с чувствительной плёнкой $ZnO + SiO_2$, которая имела толщину 400 нм, "мгновенно" вносился в камеру с водородно-воздушной средой (концентрация H_2 – 0,5 % по объёму). На рис. 4 показана типичная зависимость R_0/R как функции времени при различной температуре плёнки оксида. В этом случае R_0 – сопротивление в чистом воздухе; R – сопротивление в смеси водорода и воздуха.

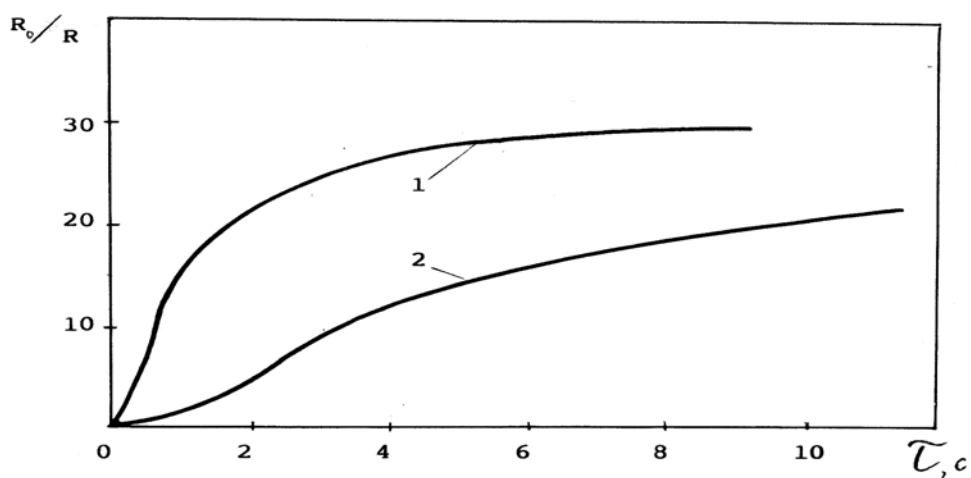


Рис. 4. Модуляция проводимости плёнки оксида цинка:
1 – $t = 300$ °C; 2 – $t = 225$ °C

Известно, что даже у идеального ступенчатого воздействия время нарастания сигнала равно нулю, что физически невозможно, так как при этом скорость нарастания должна быть бесконечно большой. Следовательно, любой реальный ступенчатый входной сигнал является лишь аппроксимацией идеального ступенчатого сигнала. Однако, если время нарастания сигнала гораздо меньше периода высшей гармоники, то ошибка идентификации становится незначительной.

Во многих случаях для определения передаточной функции регистрирующей системы можно использовать запись её переходной функции. Такой способ применим к большинству линейных систем первого и второго порядков. Переходная функция системы первого порядка имеет вид:

$$F(t) = A \left(1 - e^{-t/T} \right)$$

или в форме преобразования Лапласа

$$X(s) = L[F(t)] = G(s) \cdot Y(s) = \frac{G(s)}{s} = \frac{A}{s(T \cdot s + 1)},$$

где $G(s) = \frac{A}{T \cdot s + 1}$ есть передаточная функция системы первого порядка, а $Y(s) = \frac{1}{s} = L$ является изображением ступенчатого входного сигнала.

Видно, что при $t = T$ функция $F(t) = A (1 - 0,37) = 0,63 A$.

Постоянная времени системы первого порядка равна отрезку времени, за которое переходная функция достигает 63 % своей установившейся величины. Коэффициент A (обычно имеет размерность) представляет собой соотношение между установившейся величиной выходного сигнала системы и амплитудой входной функции.

Если переходная функция запаздывает на время τ_3 , т.е. равна нулю в течение промежутка времени после приложения ступенчатого воздействия, то система имеет чисто временное запаздывание, для которого преобразование Лапласа есть $e^{-\tau_3 s}$.

Следовательно, если переходная функция системы равна:

$$F(t) = \begin{cases} 0, & \forall t \leq \tau_3 \\ \frac{A \left(1 - e^{-(t-\tau_3)/T} \right)}{A \left(1 - e^{-(t-\tau_3)/T} \right)}, & \forall t > \tau_3 \end{cases},$$

то передаточная функция имеет вид:

$$G(s) = \frac{A e^{-\tau_3 s}}{T \cdot s + 1}.$$

Отклик чувствительной плёнки сенсора в виде зависимости $C = C(t)$, где C – концентрация активного газа в воздухе, аппроксимируется по эмпирическому уравнением переходных процессов.

Показания сенсора могут быть представлены в виде экспоненциального ряда: $C_e = C_e(\tau) / C_0 = 1 - \sum A_i U_i e^{-m_i \tau}$, где $C_e(\tau)$ и C_e – истинное и относительное показания сенсора; C_0 – концентрация водорода в измерительной камере; m_i и U_i – собственные числа и собственные функции решения нестационарной задачи; A_i – коэффициенты, определяемые из начальных условий. Коэффициенты m_i образуют возрастающую последовательность $0 < m_1 < m_2 < \dots$, где первый из них определяет величину постоянной времени: $\varepsilon_0 = 1/m_1$; она выражает время, по истечении которого разность между концентрацией поверочной газовой смеси и показанием сенсора составляет 0,368 от первоначальной разности (время релаксации).

Передаточная функция для линейной системы, которую представляет газоаналитический сенсор, определяется:

$$Y_e(s) = \sum \frac{A_i U_i}{\varepsilon_i \cdot s + 1}$$

Сравнительные опыты по определению чувствительности сенсора от концентрации водорода проводились также для толстоплёночных датчиков, изготовленных на основе агломерата окисла цинка (керамика) фирмой "Фигаро" (Япония) и сенсора производства СКБ САТ (г. Ужгород). В ходе экспериментов было отмечено, что сенсоры на основе плёнки оксида цинка, покрытой диоксидом кремния, обладают более высокой чувствительностью, начиная с уровня концентрации водорода от $2 \cdot 10^{-2}$ % (по объёму) и выше (рис. 5).

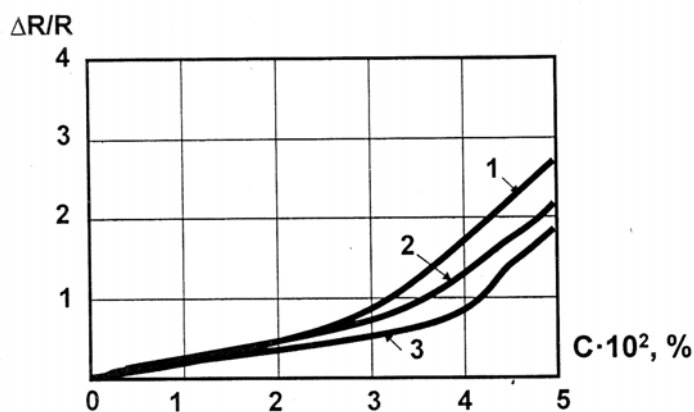


Рис. 5. Зависимость модуляции сенсоров от концентрации водорода: 1 – тонкоплёночный сенсор; 2 – TGS-815; 3 – АЧЭ-03 (СКБ САТ)

С целью оптимизации конструкции сенсора, а также соблюдения режимных условий эксплуатации разработанных датчиков, была разработана экспериментальная установка, способная обеспечить режим натекания водородно-воздушной смеси известной концентрации при различных температурах активации. Схема установки представлена на рис. 6.

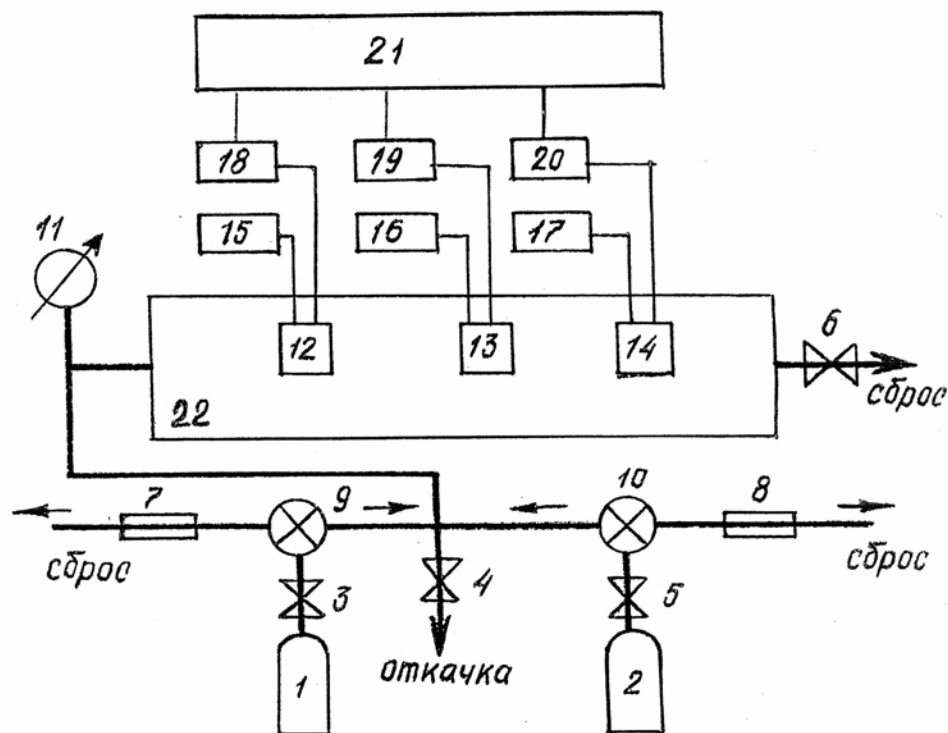


Рис. 7. Схема экспериментальной установки

В состав стенда входят баллоны с воздухом (1) и поверочными газовыми смесями (2) с концентрацией водорода от 0,1 до 0,65 % (производство кислородного завода г. Балашиха), вакуумный насос типа НВРД, образцовый вакуумметр (11) и измерительную камеру (22), в которой размещались сенсоры с различными температурами активации. Установка имела расходомеры (7, 8); источники питания нагревателей чувствительной плёнки сенсоров типа Б5-43 (15, 16, 17); вольтметры В7-26 (18, 19, 20); переключающие вентили (9, 10) и запорные вентили (3, 4, 5, 6). Регистрация проводилась с помощью многоканального записывающего прибора (21) – световой осциллограф Н145.

Для получения режима натекания переключающие вентили 9, 10 переводились в положение "сброс" и по расходомерам устанавливался одинаковый расход воздуха и смеси. Затем, переведя вентиль 9 в положение "камера", считывались показания сенсоров при данной скорости натекания воздуха. После этого вентиль 9 устанавливался в положение "сброс", а вентиль 10 – в положение "камера". Этим обеспечивалось натекание в камеру смеси заданной концентрации с той же скоростью, что и воздуха. Зная объём измерительной камеры и скорость потока смеси из баллона, можно приближённо оценивать концентрацию смеси в камере, установившуюся к определённом моменту времени.

Установка позволяла методом разбавления получать смеси водорода с воздухом вплоть до 0,01 % по объёму. На рис. 7 представлены временные зависимости модуляции проводимости сенсора $ZnO + SiO_2$ при натекании водородно-воздушной смеси (0,5 % об. H_2) при различных толщинах оксидной плёнки (осциллограммы модуляции проводимости можно видеть в приложении 1, рис. 12).

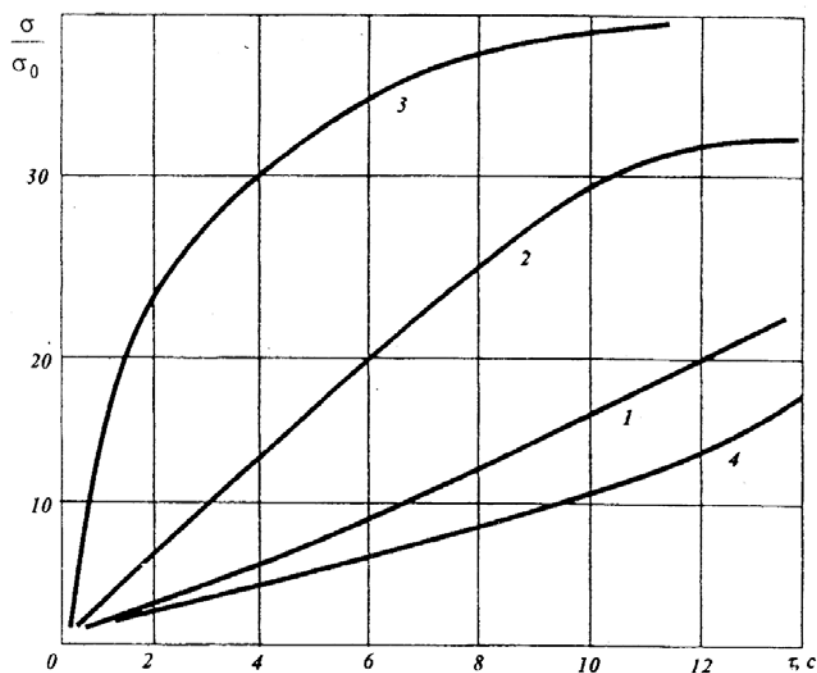


Рис. 7. Зависимость относительной проводимости сенсора ($ZnO + SiO_2$) при натекании водородно-воздушной смеси (0,5% H_2) от времени при различных толщинах плёнки оксида цинка l_1 :
 1 – 50 нм; 2 – 200 нм; 3 – 400 нм; 4 – 1000 нм.
 Напряжение на нагревателе 2,5 В

Видно, что оптимальная, с точки зрения высокой чувствительности сенсора, толщина плёнки оксида находится в области 400 нм. Температурный режим и расход смеси при этом оставались неизменными. Наиболее наглядно влияние толщины оксидной плёнки на время достижения конструктивной чувствительности (например, при $R_0/R = 5$) проявляется при обработке результатов опытов в виде временных кривых при постоянной концентрации водорода (0,5 %, об.) в смеси при неизменной температуре ($U = 2,5 В$), что представлено на рис. 8.

Из рис. 8 очевидно, что оптимальное напряжение на нагревателе равно 2,5 В. При этом для достижения изменения проводимости плёнки оксида цинка в пять раз (!), требуется времени одной секунды [8].

Для повышения селективности сенсора к детектируемому компоненту в смеси (водороду) одним из методов является введение в структуру оксида цинка малых каталитических добавок. В качестве такой добавки использовался оксид меди (CuO). На рис. 9 представлена экспериментальная зависимость относительного изменения электрической проводимости сенсора на основе оксида цинка для различной величины добавки

CuO от температуры при взаимодействии со смесью водорода (0,23 % по объёму) и воздуха. Можно видеть, что наилучшие результаты по газочувствительности достигаются введением 11 % оксида меди. Установлено, что при увеличении процентного содержания CuO более 11 % чувствительность сенсора уменьшается в несколько раз.

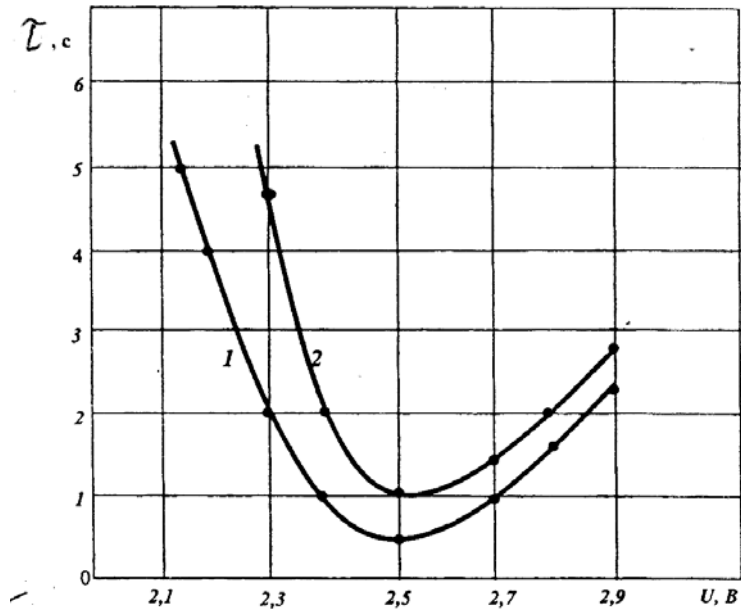


Рис. 8. Зависимость времени достижения конструктивной чувствительности сенсора от мощности нагревателя:
 1 – $R_0/R = 5$; 2 – $R_0/R = 10$

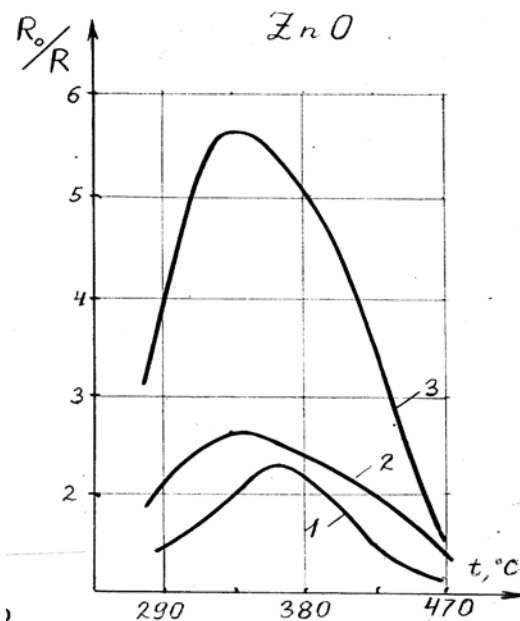


Рис. 9. Изменение проводимости сенсора от температуры при различной величине каталитической добавки CuO:
 1 – 1%; 2 – 5%; 3 – 11%

На основе разработанного и оптимизированного тонкоплёночного сенсора с оксидом цинка в качестве хемирезистора был создан быстродействующий сигнализатор обнаружения малых концентраций водорода в окружающей среде. Было установлено, что энергопотребление сенсорного блока более чем в 2 раза меньше, чем у аналогичных по принципу действия агломеративных детекторов. Структурная схема сигнализатора утечек водорода представлена на рис. 1.

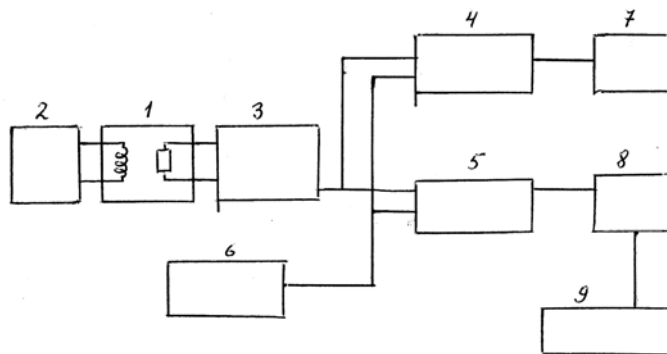


Рис. 10. Структурная схема сигнализатора:
 1 – сенсор; 2 – блок питания; 3 – усилитель; 4, 5 – компараторы;
 6 – источник опорного напряжения; 7, 8 – световая индикация 1-го и 2-го
 порогов срабатывания; 9 – звуковая сигнализация.

В приборном блоке предусмотрено непрерывное детектирование процентного содержания водорода в воздухе с одновременной сигнализацией тревоги на двух уровнях. Общий вид быстродействующего сигнализатора утечек водорода показан на рис. 11.



Рис. 11. Общий вид сигнализатора

Прибор был опробован в действии и показал хорошие эксплуатационные характеристики.

Разработанные с применением технологии микроэлектроники сенсоры на основе полупроводниковых плёнок оксидов цинка с тонким покрытием диоксида кремния могут быть использованы в качестве рецепторов довзрывоопас-

ной концентрации водорода в атмосфере производственных помещений.

Испытания автоматического сигнализатора раннего обнаружения аварийной ситуации в энергетических объектах, работающих на водороде, а также в системах контроля его содержания на безопасном уровне в объектах, где он не является одним из реагентов, показали перспективность дальнейших разработок химических сенсоров тонкоплёночного исполнения и создания на их основе малоинерционных систем контроля и предупреждения пожаровзрывоопасности в водородной энергетике и других видах техники, использующих водород [9].

Разработка отмечена дипломом и золотой медалью на 3-й Международной специализированной выставке "Пожарная безопасность XXI века".

Приложение 1

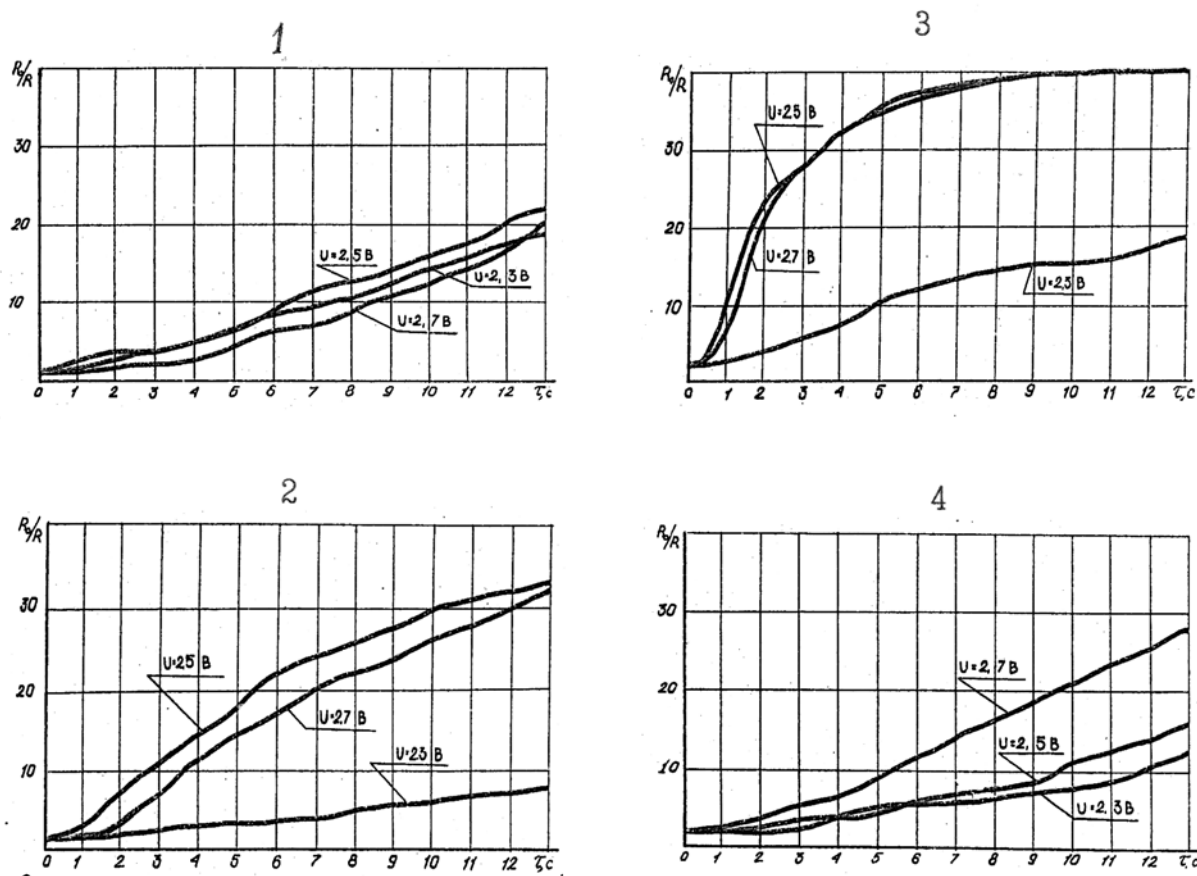


Рис. 12. Временные осциллограммы модуляции проводимости сенсоров при натекании водородно-воздушной смеси (0,5 % H_2) при различных режимах нагревателя.

Сенсоры отличаются толщиной чувствительной плёнки оксида цинка:

1 – $l = 50$ нм; 2 – $l = 200$ нм; 3 – $l = 400$ нм; 4 – $l = 1000$ нм

Литература

1. Поляков Ю.А., Иванов А.Е., Кабанов Д.Г. Исследование и разработка чувствительных элементов газоаналитических датчиков на водород // Отчёт о НИР, инв. 029.00032829, № Гос. регистрации – 01900039772. М.: ВИПТШ МВД СССР, 1990. С. 1-46.

2. Поляков Ю.А., Баутин А.В. Проблемы управления безопасностью сложных энергетических систем // Труды 9-й Международной научной конференции "Проблемы управления безопасностью сложных систем". М.: ИПУ РАН, 2003. С. 287-289.

3. Пузач С.В., Прозоров Р.В. Особенности распространения водорода при его нате-

кании в нижнюю часть помещения // Труды 8-й международной конференции "Системы безопасности" – СБ-99. М.: МИПБ МВД России, 1999. С. 217-219.

4. **Бутурлин А.И., Поляков Ю.А., Кабанов Д.Г.** Сигнализатор раннего обнаружения эндогенной пожароопасности на основе интегрального газочувствительного резистора // Труды научно-технической конференции "Совершенствование способов борьбы с эндогенными пожарами". Донецк, 1987. С. 20-23.

5. **Поляков Ю.А., Кабанов Д.Г.** Анализатор малых концентраций взрывоопасных газов // Труды 3-й Международной конференции "Информатизация систем безопасности". М.: ВИПТШ МВД России, 1994. С. 129-131.

6. **Поляков Ю.А., Кабанов Д.Г.** Разработка и оптимизация газочувствительных датчиков на основе металлоксидных плёнок // Труды Всероссийской научно-техн. конф. "Датчики и преобразователи информации. Системы измерения, контроля и управления". М.: МГИЭМ, 1995. С. 423-425.

7. **Кабанов Д.Г., Поляков Ю.А., Пузач С.В.** Разработка и моделирование быстродействующего сигнализатора водорода // Труды 14-ой Всерос. научно-практической конференции "Пожарная безопасность – история, состояние, перспективы". М.: ВНИИПО, 1997, ч. 2. С. 97-99.

8. **Поляков Ю.А., Пузач С.В.** Диагностика пожаровзрывоопасности при разгерметизации гидридного аккумулятора водорода // Известия РАН. Энергетика. 1999. № 2. С. 74-83.

9. **Поляков Ю.А.** Некоторые аспекты синтеза и реализуемости сенсоров раннего обнаружения пожаровзрывоопасности // Труды 16-й науч.-техн. конф. "Системы безопасности" – СБ-2007. М.: Академия ГПС МЧС России, 2007. С. 118-120.