

В статье впервые исследована и экспериментально подтверждена возможность обнаружения и идентификации в воздухе метана (CH_4) и моно оксида углерода (CO) одним полупроводниковым сенсором при нагреве его чувствительного элемента на примере сенсора компании Figaro TGS2611. Для этого были введены и измерены новые параметры поведения сопротивления сенсора в процессе его нагрева и охлаждения. Также в процессе охлаждения сенсора было исследовано воздействие на параметр, характеризующий скорость изменения сопротивления его чувствительного элемента для различных концентраций метана и моно оксида углерода в воздухе.

О новом подходе к применению полупроводниковых сенсоров для обнаружения метана и моно оксида углерода

Юрий Хуташвили, Нузгар Иашвили, Грузинский Технический Университет, г. Тбилиси
Юрий Коваль, Компания СЭА, г. Киев

(Продолжение. Начало в Э 1-2/2021)

Оборудование, приборы и материалы

В эксперименте использовали следующее оборудование, приборы и материалы:

1. Испытательная ёмкость, разработки ГТУ.
2. Линейный двух диапазонный преобразователь сопротивления сенсора разработки ГТУ.
3. Сенсоры TGS2611-C00 – 12 шт.
4. Баллон ПГС содержания 95.5% метана.
5. Баллон ПГС содержания 98% моно оксида углерода.
6. Шприц 1 мл с ценой деления 0.02 мл.
7. Шприц 5 мл с ценой деления 0.25 мл.
8. Шприц 10 мл с ценой деления 0.5 мл.
9. Цифровой осциллограф INSTRUSTAR ISDS205A.
10. Компьютер.

Калибровку осциллографа INSTRUSTAR ISDS205A осуществляли с применением оборудования LabVIEW компании National Instruments.

Содержание и процедура эксперимента

В процессе экспериментальных исследований были рассмотрены следующие задачи:

- Установление оптимальных длительностей импульса нагрева и паузы между ними.
- Исследование воздействия моно оксида углерода и метана на TGS2611-C00 при пониженной мощности импульса нагрева – 220 мВт $\pm 2\%$.
- Исследование воздействия моно оксида углерода и метана на TGS2611-C00 при минимальной заявленной мощности импульса нагрева – 260 мВт $\pm 2\%$.
- Исследование воздействия моно оксида углерода и метана на TGS2611-C00 при максимальной заявленной



мощности импульса нагрева – 305 мВт $\pm 2\%$.

- Исследование совместного воздействия моно оксида углерода и метана на TGS2611-C00.

Процедура эксперимента соответствовала рекомендациям [10] и состояла из следующих действий.

1. Баллон ПГС содержания 95.5% метана и баллон ПГС содержания 98% моно оксида углерода выдерживали при комнатной температуре более двух часов. Для ввода ПГС с CO в испытательную ёмкость использовали 1 мл шприцы, а для ПГС с метаном – 5 мл и 10 мл. Заполнение шприцов производили под давлением, превышающим атмосферное, через резиновую трубку с внутренним диаметром 2.7 мм, герметично соединённую с иглой шприца.

2. Ввод ПГС в испытательную ёмкость 1 осуществляли через резиновую трубку. Во избежание влияния «мёртвых пространств» шприца на концентрацию ПГС, перед его окончательным наполнением осуществляли 2-3 предварительных наполнения–опорожнения. Заполнение шприца 6 производили до упора хода его поршня. Быстро отсоединяли шприц и втыкали в резиновую пробку, а затем, не

доводя до максимальной метки, сжимали ПГС движением поршня. Содержание шприца выдерживали при комнатной температуре рядом с испытательной ёмкостью. Для сокращения времени гомогенизации, трубка 5 подачи ПГС продувалась возвратно-поступательными движениями поршня другого – продувочного шприца 6, герметично соединённого с этой трубкой.

3. Воздух внутри ёмкости при необходимости увлажняли нанесением тампоном влаги на стенки испытательной ёмкости с внутренней стороны. Ёмкость герметизировали и включали вентилятор, значение влажности наблюдали на дисплее комбинированного термометра с психрометром. При превышении значения влажности ожидаемого, кратковременной разгерметизацией ёмкости снижали её значение.

4. Выдерживали время для стабилизации температуры и влажности чистого воздуха внутри ёмкости. Одновременно включали измерительную схему для её прогрева. Запись и измерение сигналов с выхода линейного преобразователя сопротивления полупроводника сенсора осуществляли посредством программ Data Recorder и Oscilloscope/Spectrum Analyzer (Professional)+DDS цифрового осциллографа INSTRUSTAR ISDS205A, подключенного к компьютеру (ноутбуку). Первую запись и измерение производили для чистого воздуха.

5. Ввод исследуемых газов осуществлялся отдельно, последовательно начиная с малой концентрации до высокой. Значение концентрации полученной смеси фиксировалась в единицах ppm (10^{-6} объёмной концентрации). После каждого ввода вводная трубка продувалась продувочным шприцем. Запись и измерение цифровым осциллографом осуществляли в процессе каждого нового ввода ПГС. Значения для таблиц фиксировали не ранее семи циклов периодического нагрева-охлаждения. Обычно результаты снимали после девятого цикла. Полученные результаты оформлены в табличной форме.

Ввиду того, что ПГС вводилась шприцом вручную согласно его делениям, то достижение высокой точности ввода не представлялось возможным. В связи с этим, вычисление объёмной концентрации производилось по упрощённой формуле V_{CO}/V_{Air} , вместо $k_{CO} \cdot V_{CO}/(V_{Air} + V_{CO})$. При этом значение V_{Air} брали 5000 мл вместо 5034 мл.

Результаты проведенных экспериментов

Результаты более 180 проведенных экспериментальных измерений были зафиксированы в табличной форме. Исследования проводились с новыми сенсорами с малым и длительным (более 2 лет) временем хранения или незначительным временем работы, а также с сенсорами после четырёхлетнего периода эксплуатации. Как примеры приведены только некоторые таблицы при пониженной мощности импульса нагрева 220 мВт±2% от заявленной номинальной мощности (280 +25 мВт) отдельно для CH_4 и CO.



Результаты при мощности нагрева 220 мВт±2% приведены в [табл.1](#) и [табл.2](#). Результаты при мощности нагрева 260 мВт приведены в [табл.3](#) и [табл.4](#).

Анализ результатов

Нами были получены результаты экспериментальных исследований при разных условиях:

- Под воздействием 100 ppm и 20 ppm монооксида углерода и 100 ppm и 20 ppm метана на TGS2611-C00 при пониженной мощности импульса нагрева – 220 мВт ±2%
- Под воздействием 100 ppm и 20 ppm монооксида углерода и 100 ppm и 20 ppm метана на TGS2611-C00 при минимальной заявленной мощности импульса нагрева – 260 мВт ±2%
- Под воздействием 100 ppm и 20 ppm монооксида углерода и 100 ppm и 20 метана на TGS2611-C00 при максимальной заявленной мощности импульса нагрева – 305 мВт ±2%.

Из результатов экспериментов сделали вывод, что под воздействием CO наблюдается рост параметра ΔU при повышении мощности нагрева от 220 мВт до 260 мВт. Дальнейшее увеличение мощности нагрева сенсора от 260 мВт до 300 мВт приводит к уменьшению значения этого параметра. При этом под воздействием метана параметр ΔU на порядок меньше и при росте концентрации его значение не увеличивается в отличие от CO, при котором этот параметр значительно растёт.

Параметр β по CO в разы превышает этот параметр по метану при мощности нагрева 220 мВт. Это означает гораздо большую чувствительность полупроводника сенсора к CO по сравнению с его чувствительностью к метану, проявляемую им в процессе нагрева. При мощности нагрева сенсора 260 мВт это преимущество β по CO уменьшается до минимума. При дальнейшем увеличении мощности нагрева β по CO увеличивается при очевидном уменьшении параметра β по метану согласно источнику [4].

Параметр γ по CO, характеризующий скорость изменения времени охлаждения полупроводника сенсора, также испытывает существенный рост по сравнению с воздействием по метану при повышении мощности нагрева от 220 мВт до 260 мВт.

Однако было установлено, что более стабильным под влиянием окружающей среды, как видно из [табл.1](#) – [табл.4](#), является параметр β при мощности нагрева 260 мВт. Это можно объяснить тем, что при снижении мощности нагрева на полупроводник сенсора растёт влияние других загрязняющих воздух компонентов, в том числе и паров алкоголя. Если учесть то, что при проведении экспериментов отбор «чистого воздуха» осуществлялся на первом этаже здания рядом с проезжей частью улицы, то можно объяснить боль-



шие отклонения β от среднего значения при пониженной мощности нагрева сенсора.

Полученные впервые оригинальные результаты в процессе нагрева полупроводника сенсора требуют объяснений

Снижение мощности нагрева сенсора и низкая температура тестируемого воздуха, а также низкая влажность способствует росту ΔU . Низкая мощность нагрева сенсора снижает интенсивность вытеснения влаги из структуры многослойного полупроводника, что способствует при достижении U_{Min} сохранению в структуре полупроводника большего содержания влаги, а в конце нагрева получить большую разницу.

При повышении мощности нагрева сенсора и связанного с этим роста температуры согласно принципу Ле-Шателье [4] интенсивность реакции монооксида углерода при высокой температуре с молекулами H_2O сопутствующей влажности снижается. Вместе с этим, одновременно растёт чувствительность полупроводника сенсора. Поэтому оптимальная мощность нагрева сенсора находится в области 250-260 мВт.

Напротив, чрезмерно высокая мощность нагрева сенсора интенсивно осушает прилегающую к нагревателю структуру полупроводника уже до достижения U_{Min} , вследствие чего имеет место уменьшение разности между концентрациями влажности в момент достижения U_{Min} и U_{Stab} . Основное снижение сопротивления полупроводника сенсора происходит за счет повышения его температуры. Уменьшение U_{Stab} и связанное с этим снижение роста ΔU можно объяснить воздействием повышенной влажности на периферийные слои полупроводника сенсора.

Выводы

Величину значения параметра $\Delta U = U_{\text{Stab}} - U_{\text{Min}}$ в основном характеризует наличие в тестируемом воздухе монооксида углерода и влажности, сорбированных в полупро-

Таблица 1

CO, ppm	0	20	40	60	100	300
U_{Min} , mV	590	310	215	164	127	71
U_{Stab} , mV	590	399	308	268	227	252
$\beta = U_{\text{Min}}/U_{\text{MinAir}}$	1	0.525	0.364	0.278	0.215	0.120
$\Delta U = U_{\text{Stab}} - U_{\text{Min}}$, mV	0	89	93	104	100	181
$\Delta U/U_{\text{Min}}$	0	0.287	0.432	0.634	0.788	2.549
°C	19.5	19.5	19.5	19.4	19.3	19.5
%	95	96	97	97	98	99
ΔT , ms	146	187	243	287	344	560
$\gamma = \Delta T/\Delta T_{\text{Air}}$	1	1.281	1.664	1.966	2.356	3.836

Таблица 2

CH ₄ , ppm	0	20	100	200	1200	2200
U_{Min} , mV	690	597	452	407	112	77
U_{Stab} , mV	690	597	464	412	127	86
$\beta = U_{\text{Min}}/U_{\text{MinAir}}$	1	0.865	0.672	0.597	0.184	0.125
$\Delta U = U_{\text{Stab}} - U_{\text{Min}}$, mV	0	0	12	5	15	9
$\Delta U/U_{\text{Min}}$	0	0	0.026	0.012	0.134	0.117
°C	20.0	20.0	20.1	20.2	20.3	20.3
%	99	99	99	99	99	99
ΔT , ms	150	153	155	163	189	212
$\gamma = \Delta T/\Delta T_{\text{air}}$	1	0.980	1.033	1.087	1.260	1.413

Таблица 3

CO, ppm	0	20	30	50	100	300
U_{Min} , mV	553	358	308	228	176	86
U_{Stab} , mV	570	413	401	355	314	232
$\beta = U_{\text{Min}}/U_{\text{MinAir}}$	1	0.647	0.557	0.412	0.318	0.155
$\Delta U = U_{\text{Stab}} - U_{\text{Min}}$, mV	17	55	93	127	138	146
$\Delta U/U_{\text{Min}}$	0.031	0.153	0.302	0.557	0.784	1.697
°C	22.7	22.4	22.5	22.7	22.5	22.7
%	94	99	99	99	99	99
ΔT , ms	169	219	254	343	484	857
$\gamma = \Delta T/\Delta T_{\text{Air}}$	1	1.296	1.503	2.029	2.864	5.071

Таблица 4

CH ₄ , ppm	0	100	400	800	1600	3200
U_{Min} , mV	494	215	138	106	77	54
U_{Stab} , mV	501	221	144	113	83	59,9
$\beta = U_{\text{Min}}/U_{\text{MinAir}}$	1	0.435	0.279	0.214	0.156	0.109
$\Delta U = U_{\text{Stab}} - U_{\text{Min}}$, mV	7	6	6	7	6	5,9
$\Delta U/U_{\text{Min}}$	0.014	0.028	0.043	0.066	0.078	0.109
°C	24.0	23.9	23.9	23.9	23.9	23.9
%	77	82	84	84	83	84
ΔT , ms	166	179	187	196	213	245
$\gamma = \Delta T/\Delta T_{\text{Air}}$	1	1.078	1.126	1.181	1.283	1.476

водник сенсора. Поэтому при загазованности воздуха метаном этот параметр значительно меньше. Параметр U_{Stab} незначительно отличается от U_{Min} .

Высокое значение ΔU является отличительной особенностью между загрязнением CO и углеводородными молекулами при их идентификации.

Обнаруженная высокая чувствительность полупрово-

днкового сенсора к моно оксиду углерода должна позволить решить проблему измерения загазованности воздуха моно оксидом углерода аналогично методам измерения загазованности воздуха метаном. При этом это впервые будет осуществимо в режиме импульса нагрева.

Также впервые станет возможным идентифицировать моно оксид углерода по характеризующим только его высокому значению $\Delta U = U_{\text{Stab}} - U_{\text{Min}}$.

Применение параметра $\beta = U_{\text{Min}} / U_{\text{MinAir}}$ в условиях изменяющейся температуры и влажности при систематическом обновлении U_{MinAir} позволит успешно преодолеть зависимость сопротивления полупроводника сенсора от влияния климатических условий.

В связи с этим возникает проблема идентификации «чистого воздуха», решение которой предполагается при анализе вышеперечисленных исследуемых параметров.

В разработанном детекторе газа сигнализацию уровня загазованности осуществляют сравнением параметра $\beta = U_{\text{Min}} / U_{\text{MinAir}}$ с задаваемыми уровнями β_{LN} для каждого уровня сигнализации загазованности. При этом для устранения влияния температуры, влажности, атмосферного давления и временной чувствительности сенсора периодически обновляют значение сигнала сопротивления полупроводника сенсора в чистом воздухе U_{MinAir} .



Установления зависимости мощности нагрева сенсора от температуры тестируемого воздуха создаст возможность управляемого нагрева сенсора с целью стабилизации температурного режима его полупроводника.

Литература:

1. TGS2611. Technical Information for Methane Gas Sensors. 02/2005.
2. TGS3870. Technical Information for Combination Methane and Carbon Monoxide Sensors. 12/2005.
3. JP2004309343A. Method for driving semiconductor gas sensor. 2004 г.
4. Cross sensitivity of TGS26XX sensors. November, 2008. Figaro Engineering Inc.
5. Справочник химика. Под редакцией Б.П.Никольского. Изд. «Химия», Ленинград. 1966г.
6. TGS8100. Technical Information for Air Quality Control Sensors. 02/2016.
7. TGS8410. Technical Information for Air Quality Control Sensors. 08/2013.
8. EN50194-1. Alarm-only apparatus for the detection of combustible gases in domestic premises. Part 1. Test methods and performance requirements.
9. EN50291-1. Gas detectors - Electrical apparatus for the detection of carbon monoxide in domestic premises – Part 1: Test methods and performance requirements.
10. ISO6144:2003. Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Static volumetric method.

Високоякісні та надійні датчики

FIGARO

Датчик метану: TGS8410

- Низьке енергоспоживання
- Використання технології MEMS
- Довговічність



Датчик та модуль холодоагенту: TGS2630 та FCM2630

- Стійкість до інтерференційних газів
- Наявність компактного вбудованого модуля
- Відповідність вимогам IEC60335-2-40 та JRA4068



Датчик ацетону: TGS1820 та EM1820

- Напівпровідниковий датчик з нагрівачем, оснащений двома контактами
- Наявність високої чутливості до ацетону та селективності до інтерференційних газів (етанол, водень)
- Низьке енергоспоживання



Свинцеві кисневі датчики серії KE-LF

- Відповідність директиві RoHS2
- Тривалий термін служби (5 років у навколишньому середовищі)



SEA

ІННОВАЦІЇ ТА
ЕФЕКТИВНІСТЬ

НАМ
30
РОКІВ

Україна, 02094, м. Київ, вул. Краківська, 13-Б
тел.: +38 044 291-00-41, факс: +38 044 291-00-42
info@sea.com.ua, www.sea.com.ua