

Semiconductor Sensor with Loaded SnO₂ Nanoparticles for Early Warning of Indoor Fires

Nelly P. Maksymovych*, Ludmila P. Oleksenko, Georgiy V. Fedorenko, Ganna O. Arinarkhova

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska str., Kyiv, 01601, Ukraine;

*e-mail: n.maximovich@gmail.com

Received: April 09, 2019; Accepted: April 25, 2019

DOI: 10.17721/moca.2019.xx-xx

Nanosized tin dioxide material with an average particle size of 10-11 nm was prepared by a sol-gel method. The material has been tested as a gas sensitive layer of a semiconductor sensor. Platinum was introduced into the gas sensitive layer to increase the sensor response to hydrogen. It was shown that the Pt-containing sensor has high sensitivity to hydrogen: its electrical resistance changes in 9.2 times in the presence of 22 ppm H₂ in air. It was demonstrated that the sensor applicable to a wide range of H₂ measurements in The air (3-935 ppm) and has a fast dynamic response. The sensor demonstrates rather good reproducibility of its signal to H₂ and withstands hydrogen overload (935 ppm) without a loss of its sensitivity to H₂ microconcentration (22 ppm). The results are prospective for applying the sensor in the detectors for early warning of indoor fires.

Keywords: adsorption-semiconductor sensor, nanosized SnO₂, hydrogen, fair-presage gases

Напівпровідниковий сенсор із нанесеним шаром нанорозмірного SnO₂ для раннього попередження пожеж в приміщеннях

Неллі П. Максимович*, Людмила П. Олексенко, Георгій В. Федоренко, Ганна О. Арінархова

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, вул. Володимирська 64/13, Київ, Україна, 01601; *e-mail: n.maximovich@gmail.com

Надійшла: 14 квітня 2019 р; Прийнята: 25 квітня 2019 р

DOI: 10.17721/moca.2019.xx-xx

З використанням золь-гель методу створено нанорозмірний матеріал діоксиду олова з середнім розміром частинок 10-11 нм. Досліджена можливість використання цього матеріалу в якості газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникового сенсора. Для підвищення чутливості до водню у склад матеріалу газочутливого шару сенсора введено платину. Встановлено, що створений Pt-вмісний сенсор має велику чутливість до водню: його електрична провідність змінюється в 9.2 разів в присутності 22 ppm H₂ в повітрі. Показано, що сенсор забезпечує широкий діапазон вимірювання концентрації водню в повітрі (3 - 935 ppm) і має хороші динамічні характеристики. Сенсор демонструє достатньо хорошу відтворюваність своєї чутливості до водню, має широкий діапазон його детектування, витримує перевантаження за воднем (935 ppm) без втрати чутливості до мікроконцентрації водню (22 ppm). Отримані результати вказують на перспективу використання створеного сенсора для детекторів виявлення пожеж у приміщенні на ранній стадії її виникнення.

Ключові слова: адсорбційно-напівпровідниковий сенсор, нанорозмірний SnO₂, водень, газопередвісники пожеж

Відомо, що проблема попередження виникнення пожеж є надзвичайно важливою і при її вирішенні створення засобів виявлення загоряння на ранній стадії є однією з актуальних задач, оскільки це сприяє запобіганню загибелі людей, суттєвим матеріальним збиткам, негативним екологічним та іншим наслідкам.

При створенні системи пожежної сигналізації

основне значення має вибір надійних детекторів, які в змозі забезпечити своєчасне реагування на можливе загоряння. Сучасні пожежні детектори можна умовно розділити на дві групи у відповідності з процесами (фізичними або хімічними), які лежать в основі їхньої роботи. До першої групи відносять теплові детектори – вони реєструють підвищення температури повітря

за наявності загоряння, детектори полум'я - що використовують інфрачервоне випромінювання, яке виникає у процесі горіння і детектори диму, які сигналізують про загоряння на основі іонізуючого або фотоелектричного ефектів, що виникають у нагрітому повітрі до появи відкритого полум'я [1].

Теплові детектори та детектори полум'я забезпечують достовірну реєстрацію пожежі тільки при появі відкритого полум'я, коли вона вже не може бути ліквідованою простими технічними засобами. На відміну від них, детектори диму здатні сповіщати про загоряння до появи відкритого полум'я, проте, внаслідок природньої запиленості стінок їх димових камер, детектори можуть надавати помилкові сигнали щодо пожежі [2].

Детектори другої групи (хімічні) реєструють початок загоряння при появі у повітрі певних газів. Використання таких детекторів є найбільш достовірним методом виявлення пожежі, причому на ранній стадії її виникнення, коли горіння ще тільки починається і в повітрі з'являються хімічні сполуки внаслідок термічного розкладу та піролізу перегрітих та тліючих горючих матеріалів. Саме на цій стадії розвитку пожежі можливим є прийняття швидких мір щодо її гасіння, не доводячи пожежонебезпечну ситуацію до незворотного стану.

Гази, що виділяються на початковій стадії горіння (тління) визначаються складом матеріалу, що включені у цей процес, проте, в більшості випадків, серед них можна виділити основні характерні газові компоненти (передвісники пожежі). Зокрема, у роботах [1,2] експериментально встановлено, що першим газовим компонентом, який виділяється при тлінні матеріалів (деревини, текстилю, різних синтетичних матеріалів) є водень, концентрація якого у повітрі спочатку сягає до 20-25 ppm.

Таким чином, для раннього виявлення початку загоряння детектор повинен мати, перш за все, високу чутливість до мікроконцентрацій водню у повітрі. Крім того, ефективність ранньої діагностики виникнення пожежі значно зростає, якщо детектор матиме хорошу швидкодію, що забезпечить експресність виявлення пожежної ситуації у приміщенні.

Відомо, що для визначення присутності горючих та вибухонебезпечних газів у повітрі широко використовуються адсорбційно-напівпровідникові сенсори, які слід вважати перспективними і в якості детекторів газів-передвісників пожежі для систем протипожежної безпеки через їх високу чутливість до газів-відновників та хорошу швидкодію [3,4]. Крім того, вони мають малі масу і габарити (2x2x0.3мм) та низьке енергоспоживання, що полегшує можливість їх експлуатації в контрольованих приміщеннях, організовуючи необхідне живлення сенсорів від електромережі. Основою газочутливого шару сенсора, зазвичай, є діоксид олова, який має не лише необхідні

напівпровідникові властивості, але й значну хімічну інертність [5], що є важливим для забезпечення достовірності вимірювань концентрацій газу-передвісника пожежі (водню) протягом тривалої неперервної роботи сенсорів.

Для підвищення чутливості до H₂ адсорбційно-напівпровідникових сенсорів в якості матеріалу газочутливого шару перспективним є використання діоксиду олова у нанорозмірному стані [6]. Це має забезпечити переважний вплив процесів на поверхні сенсорів (в яких приймає участь водень, що виділяється при тлінні матеріалів) на характеристики сенсорів (наприклад, на величину їх електричної провідності, яка є індикатором концентрації водню у повітрі). З урахуванням механізму формування відгуку сенсора [5,6], у складі його газочутливого шару має міститися каталітично-активна добавка, яка здатна прискорити процес окиснення водню киснем, що хемосорбований на поверхні сенсора. Однією з таких каталітичних добавок є платина, що має високу активність в реакції окиснення H₂ [7].

Мета роботи - створити на основі нанорозмірного діоксиду олова швидкодіючий адсорбційно-напівпровідниковий сенсор з високою чутливістю до мікроконцентрацій водню в повітрі.

Експериментальна частина

Нанорозмірний діоксид олова синтезували золь-гель методом, послідовність процесів якого наведені у [8]. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори створювали шляхом нанесення пасти з отриманого нанорозмірного SnO₂ та водного розчину карбоксиметилцелюлози (КМЦ) між вимірювальними електродами керамічних плат сенсорів з наступним висушиванням при 363 К, просочуванням розчином гексахлорплатинової кислоти з концентрацією 5.3·10⁻² М та термічною обробкою при температурах до 893 К. Конструкція сенсора наведена у [9].

Дослідження отриманих наноматеріалів методом TEM проводили на електронному мікроскопі Selmі ПЕМ – 125К з прискорюючою напругою 100 кВ, а методом РФА – на дифрактометрі Bruker D8 Advance з випромінюванням CuK_α.

Чутливість сенсорів до водню вивчали на електричному стенді, конструкція якого наведена у [4]. Відгук сенсора до водню (γ) розраховували як відношення величини його електричного опору у чистому повітрі до величини його електричного опору в присутності воднево-повітряної суміші. Перед вимірюванням характеристик сенсорів для стабілізації їх електричних властивостей на них попередньо подавали воднево-повітряну суміш з концентрацією водню 935 ppm з періодичністю в 1 годину, впродовж трьох днів за температури газочутливого шару сенсора 675 К. Швидкодію сенсора ($t_{0,9}$) визначали як час досягнення 90% сталого значення сигналу сенсора у присутності

воднево-повітряної суміші із заданим вмістом водню, час релаксації (τ_r) визначали як час досягнення сенсором 10% величини сигналу сенсора при заміні воднево-повітряної газової суміші на повітря.

Газові суміші, які використовувались, готували і атестували в балонах під тиском в Укрметртестстандарті. Швидкість подачі газу, що аналізувався, була однаковою і дорівнювала 400 мл/хв.

Результати та їх обговорення

Методом ТЕМ було показано, що діоксид олова, синтезований золь-гель методом, є нанорозмірним матеріалом з середнім розміром частинок 10-11 нм [9]. Методом РФА і для чистого діоксиду олова і для платиновмісного SnO₂ була виявлена тільки фаза каситериту [4]. Платиновмісні фази не були виявлені, вірогідно, внаслідок їх незначного вмісту в сенсорному матеріалі.

Встановлено, що введення каталітично-активних добавок платини суттєво підвищує величину відгуку сенсора до водню (~ у 4 рази). На рис.1а наведено залежність чутливості сенсора до водню (22 ppm) від температури газочутливого шару сенсора. Як видно, ця залежність має екстремальний характер з максимальним відгуком за температури 595 К, що може бути обумовлено процесами адсорбції-десорбції кисню на поверхні напівпровідника. Дійсно, при нагріванні сенсора на поверхні його газочутливого шару відбувається хемосорбція кисню повітря з утворенням його заряджених форм, на яких локалізуються електрони провідності діоксиду олова [5,6]. В присутності водню заряджені форми кисню здатні приймати участь в окисненні молекул H₂, активованих на частинках платини, що призводить до повернення електронів в зону провідності напівпровідника та збільшенню його провідності. Природно, що чим більшою є швидкість окиснення водню і чим більшою є кількість хемосорбованого на поверхні

напівпровідника кисню, який витрачається на окиснення молекул H₂, тим більшим буде відгук сенсора. Так, збільшення робочої температури сенсора з 565 до 595 К приводить до збільшення кількості хемосорбованого на поверхні газочутливого шару кисню та внаслідок цього до збільшення чутливості сенсора з 8.6 до 9.2, відповідно. Подальше підвищення робочої температури приводить до зменшення чутливості сенсора, вірогідно внаслідок домінування процесів десорбції хемосорбованого кисню на поверхні напівпровідника. В той же час, припущенню щодо зміни чутливості сенсора із зростанням температури внаслідок зміни кількості хемосорбованого кисню на поверхні сенсора, протирічать експериментальні дані, що наведені на рис.1б. Ці дані показують монотонне збільшення провідності сенсора в умовах зростання температури, що не може пояснити початковий етап зростання чутливості сенсора до водню (рис.1а) збільшенням кількості хемосорбованого кисню. Для розуміння цієї невідповідності необхідно розглянути основні фактори, які її обумовлюють.

Як видно з рис. 1б, збільшення температури сенсора приводить до збільшення провідності за експоненціальним законом (рис.1б, крива 1), що є характерним для напівпровідників [10]. Цю залежність можна лінеаризувати в координатах $\ln(\sigma) - 1/T$, що дає змогу розрахувати енергію активації провідності, величина якої в діапазоні робочих температур сенсора 565 - 680 К складає 0.65 eV. Така величина є характерною для міжчастинкового бар'єру між зернами діоксиду олова [11,12], що свідчить про незначний вплив кисню, хемосорбованого на межі поділу між частинками платини і діоксиду олова, на величину енергії активації провідності Pt/SnO₂. Саме тому зміна провідності сенсора від температури (рис.1б, крива 1) не відображає вплив хемосорбованого кисню на провідність сенсора, який зазвичай спостерігається для сенсорних систем [13].

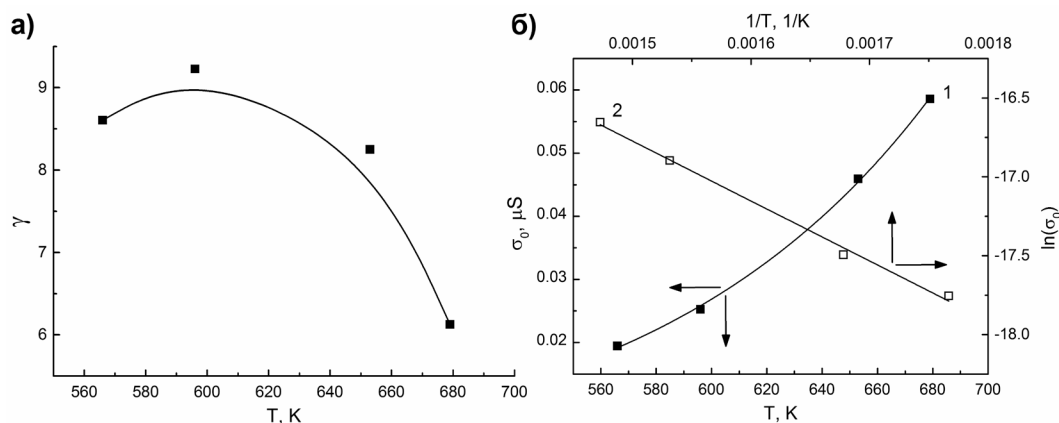


Рис.1. Залежність відгуку сенсора до 22 ppm водню від температури сенсора (а) та (б) - залежності величини електричної провідності сенсора на повітрі від його температури в координатах σ_0 від T (1) та $\ln \sigma_0$ від $1/T$ (2).

Оскільки збільшення температури сенсора приводить до збільшення його провідності, що є результатом збільшення кількості носіїв заряду (електронів), здатних подолати міжчастинковий бар'єр, то збільшення температури приводить до зменшення ширини області просторового заряду (ОПЗ) в напівпровіднику, яка формується в його приповерхневих шарах. Як відомо, ширина ОПЗ є одним з факторів, що може безпосередньо впливати на чутливість сенсора [5,6]. Найімовірніше, що для сенсорів на основі нанорозмірного матеріалу Pt/SnO₂ збільшення температури приводить до значного зменшення ширини ОПЗ внаслідок чого поверхневі процеси, наприклад участь хемосорбованого на поверхні SnO₂ кисню в окисненні молекул H₂, маскуються власною доволі високою провідністю і тому процеси хемосорбції кисню не відображається на зміні провідності сенсора при підвищенні його температури (рис.1б, крива 1).

Як видно з даних, представлених на рис.2, створений на основі наноматеріалу Pt/SnO₂ сенсор може вимірювати водень у повітрі в достатньо широкому діапазоні його концентрацій (від 3 до 935 ppm).

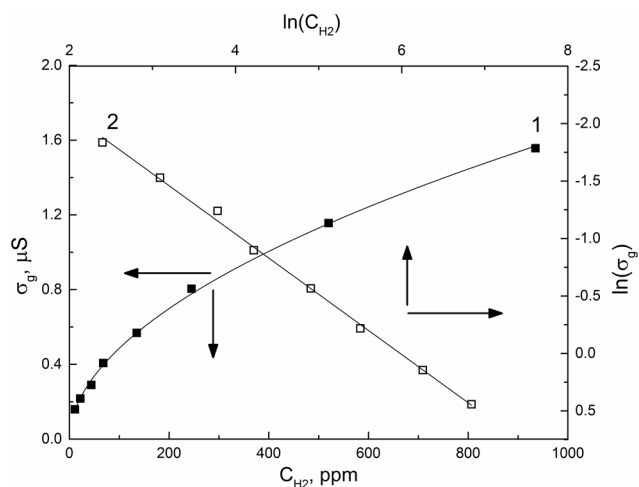


Рис.2. Залежність електричної провідності платиновмісного сенсора від концентрації водню в повітрі (1) та її лінеаризована форма у логарифмічних координатах (2).

В логарифмічних координатах залежність провідності сенсора від концентрації водню у повітрі стає лінійною (рис.2, крива 2) [14,15], що є дуже зручним для використання сенсора на практиці, оскільки його періодичне калібрування, яке зазвичай супроводжує довготривалу експлуатацію сенсора, можна здійснювати лише за двома концентраціями воднево-повітряних сумішей.

Однією з найважливіших властивостей сенсорів є відтворюваність їх показників впродовж певного

часу експлуатації. На рис.3 наведено зміну провідності сенсора при періодичній подачі на нього 44 ppm H₂ протягом 100 хвилин неперервної роботи. Як видно, сигнал сенсора добре відтворюється - відхилення величину його сигналу не перевищує ($\pm 4\%$) від початкового значення.

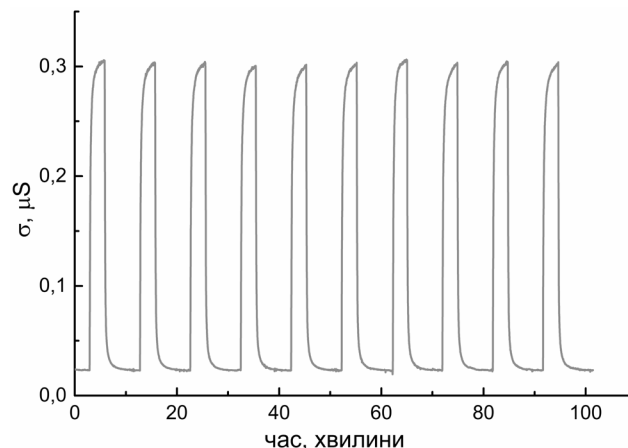


Рис.3. Відтворюваність сигналу сенсора до 44 ppm H₂ протягом 100 хвилин роботи сенсора при температурі його газочутливого шару 595 К.

У таблиці 1 наведено дані щодо стабільності величини відгуку сенсора у присутності 44 ppm H₂ при неперервній роботі сенсора впродовж робочого дня (8 годин). Як видно, відхилення величини відгуку сенсора (Δ_1) від початкового його значення незначне, що вказує на достатню стабільність роботи сенсора.

Таблиця 1. Стабільність відгуку сенсора до 44 ppm H₂ при температурі сенсора 595 К впродовж 8 годин неперервної роботи.

Час, год	Чутливість сенсора та її зміна	
	γ	$\Delta_1, \%$
1	13.22	
2	12.95	-1.98
3	13.412	1.45
4	13.21	-0.05
5	13.66	3.38
6	13.19	-0.20
7	13.24	0.21
8	13.59	2.82

Результати вимірювання відгуку сенсора при дії 22 ppm водню до і після перевантаження сенсора за воднем (935 ppm), представлені на рис.4.

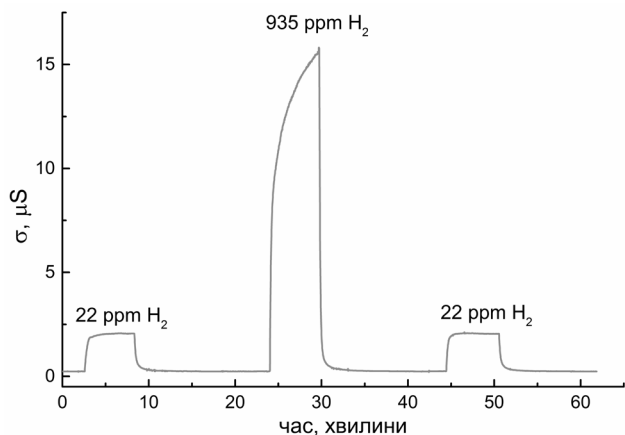


Рис. 4. Зміна провідності сенсора до 22 ppm водню після дії на нього 935 ppm водню при температурі сенсора 595 K.

Як видно з наведених даних, перевантаження за воднем практично не впливає на величину провідності сенсора, яка відповідає присутності у повітрі мікроконцентрації H₂ (22 ppm). Це вказує на стабільність матеріалу газочутливого шару сенсора, який залишається незмінним при дії великої концентрації водню на газочутливий шар сенсора за порівняно високих робочих температур сенсора, за рахунок чого сенсор здатний правильно вимірювати вміст водню навіть після дії на нього, практично, у 50 разів більшої концентрації H₂. Це, безумовно, вказує на можливість стабільної роботи сенсора в реальних експлуатаційних умовах. Крім того, наведені дані підтверджують хорошу динаміку сенсора, оскільки він достатньо швидко повертається у початковий стан на повітрі після дії занадто великих концентрацій водню. Так, за робочої температури 595 K швидкодія сенсора ($t_{0.9}$) по відношенню до 22 ppm H₂ складає 10 с, а час релаксації – 30 с.

Для оцінки можливого впливу на провідність сенсора монооксиду вуглецю, який також відносять до газів-передвісників пожежі і який з'являється у повітрі при загорянні в приміщенні за воднем, на сенсор подавали CO та H₂ в однаковій їх концентрації (60 ppm) в повітрі. Як видно з рис.5, провідність сенсора у присутності водню є набагато більшою, ніж для CO (величина провідності сенсора для CO складає біля 10% від провідності сенсора до H₂). Якщо врахувати, що CO з'являється у повітрі через деякий час після появи водню, а швидкодія сенсора на водень складає 10 сек, то стає зрозумілим, що сенсор зможе заздалегідь визначити присутність водню до появи CO, і тим самим попередити про початок загоряння на самій ранній стадії.

Порівняння сенсора, створеного у роботі, з тим, що має у складі паладій [16] показує, що навіть найбільш чутливий до водню сенсор з паладієм має меншу чутливість до 44 ppm водню ($\gamma = 6.5$) ніж той,

що має у складі платину ($\gamma = 13.3$), що обумовлено вищою каталітичною активністю платиновмісних каталізаторів в реакції окиснення водню порівняно з паладійвмісними [7].

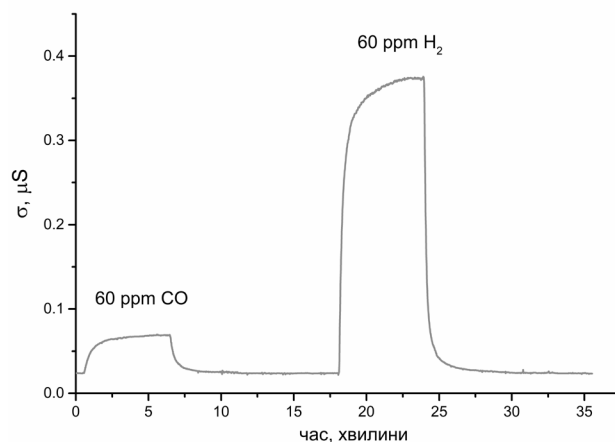


Рис. 5. Зміна провідності сенсора до 60 ppm монооксиду вуглецю та 60 ppm водню у повітрі при температурі сенсора 595 K.

Висновки

Таким чином, в роботі, з використанням золь-гель методу, створено сенсорний матеріал на основі нанорозмірного діоксиду олова з середнім розміром частинок 10-11 нм та досліджена можливість його використання в якості газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникового сенсора водню. Встановлено, що добавки платини до синтезованого наноматеріалу підвищують чутливість сенсорів до водню порівняно з діоксидом олова. Показано, що завдяки високій чутливості до водню, широкому діапазону його детектування, стійкості до перевантажень за воднем, хорошій відтворюваності сигналу сенсора та швидкодії, створений сенсор є перспективним для використання його в детекторах раннього виявлення пожеж. Крім того, розроблений сенсор може бути корисним для визначення концентрації водню у повітрі при його отриманні, використанні, транспортуванні та зберіганні, зокрема, на атомних електростанціях для контролю за витокami водню з систем охолодження потужних турбогенераторів, за витокami водню з паливних систем автомобілів, що використовують водневе паливо, для контролю виробництва водню у промислових масштабах, в хімічній промисловості, пов'язаній з використанням водню (наприклад, при синтезу аміаку, у нафтопереробній промисловості, металургії, у складувній промисловості, при гідрогенізації масла та жирів у харчовій промисловості), для контролю повітря салонів автомобілей, що використовують екологічно чисте водневе паливо.

Література

1. Antonenko, V., Vasilev, A., Olihov, I. Rannee obnaruzhenie pozhara. Poluprovodnikovyye sensoryi. *Elektronika: Nauka, Tehnologiya, Biznes*. **2001**, 4, 48-50.
2. Kozubovskiy, V. R., Misevich, I. Z., Ivanchuk, M. M. Sravnitelnyiy analiz datchikov gazovyih izveschateley dlya rannego obnaruzheniya pozhara. *BiTP*. **2015**, 40 (4), 107–122.
3. Sokovykh, E. V., Oleksenko, L. P., Maksymovych, N.P.; et al. Influence of conditions of Pd/SnO₂ nanomaterial formation on properties of hydrogen sensors. *Nanoscale Res. Lett*. **2017**, 12 (1), 383 - 390.
4. Fedorenko, G.V., Oleksenko, L.P., Maksymovych, N.P.; et al. Semiconductor adsorption sensors based on Pt/SnO₂ materials and their sensitivity to methane. *Russ. J. Phys. Chem., A*. **2015**, 89 (12), 2259–2262.
5. Marikutsa, A. V., Rumyantseva, M. N., Gaskov, A. M.; et al. Nanocrystalline Tin Dioxide: Basics in Relation with Gas Sensing Phenomena. Part I. Physical and Chemical Properties and Sensor Signal Formation. *Inorg. Mater*. **2015**, 51 (13), 1329–1347.
6. Yamazoe, N., Shimano, K. New perspectives of gas sensor technology. *Sens. Actuators, B*. **2009**, 138 (1), 100 - 107.
7. Golodets, G.I. Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen. Elsevier, New York, 1983, 360 p.
8. Oleksenko, L. P., Maksymovych, N.P., Sokovykh, E. V.; et al. Effect of palladium additives on the functional characteristics of semiconductor hydrogen sensors based on nanosized SnO₂. *Theor. Exp. Chem*. **2014**, 50 (2), 115-120.
9. Oleksenko, L. P., Fedorenko, G. V., Maksymovych, N. P.; et al. Platinum containing sensor nanomaterials based on tin dioxide to detect methane in air. *Funct. Mater*. **2018**, 25 (4), 741 - 747.
10. Gonchar, A. G., Sheludko, V. E., Kremenitskiy, V. V.; et al. Svoystva tolstyih plyonok na osnove SnO₂ pri ispolzovanii kontaktov, izgotovlennyih iz Ni₃B-past. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*. **2017**, 39 (2), 177 – 188.
11. Carotta, M. C., Benetti, M, Elena Ferrari, E.; et al. Basic interpretation of thick film gas sensors for atmospheric application. *Sens. Actuators, B*. **2007**, 126, 672 – 677.
12. Malagù, C., Guidi, V., Stefancich, M.; et al. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-typesemiconductors. *J. Appl. Phys*. **2002**, 91, 808 - 814.
13. Buvaylo, A.I., Oleksenko, L. P., Maksymovych, N.P., ; et al. Effect of SnO₂ particle size on the hydrogen sensitivity of adsorption-semiconductor sensors with Co_xO_y/SnO₂ active coating. *Theor. Exp. Chem*. **2010**, 46 (3), 153-157.
14. Morrison, S. R. Mechanism of semiconductor gas sensor operation. *Sens. Actuators*. **1987**, 11, 283 – 287.
15. Yamazoe, N., Shimano, K. Theory of power law for semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators, B*. **2008**, 128, 566 – 573.
16. Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Sokovykh, E. V.; et. al. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide in sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen. *Sens. Actuators, B*. **2014**, 196, 298-305.