

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038154**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.14

(51) Int. Cl. **G01N 27/14** (2006.01)
G01N 21/3504 (2006.01)

(21) Номер заявки
201900554

(22) Дата подачи заявки
2019.12.13

(54) **ГАЗОВЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ИНДИКАЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

(31) **2018146795**

(56) RU-C1-2464554
US-B1-8052854
US-A1-20160061761
US-A1-20130040397
RU-U1-120775

(32) **2018.12.27**

(33) **RU**

(43) **2020.08.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (СПбГУ) (RU)**

(72) Изобретатель:

**Гаськов Александр Михайлович,
Румянцева Марина Николаевна,
Чижов Артём Сергеевич, Земцова
Елена Георгиевна, Смирнов
Владимир Михайлович (RU)**

(74) Представитель:

**Матвеев А.А., Матвеева Т.И., Леонов
И.Ф. (RU)**

(57) Изобретение относится к измерительной технике и может быть использовано для создания полупроводниковых газовых сенсоров и переносных автономных газоанализаторов для контроля качества воздуха, обнаружения летучих органических соединений, утечки углеводородов, и оно направлено на повышение чувствительности к детектированию летучих органических веществ в воздухе, таких как формальдегид и бензол, а также на снижение его энергопотребления. Принцип действия заявленного устройства основано на измерении сопротивления толстой пленки оксида металла (SnO_2 или ZnO), нанесенной на изолирующую подложку между измерительными электродами. Более конкретно, изобретение направлено на замену нагрева чувствительного слоя УФ-излучением, что приводит к снижению рабочей температуры и энергопотребления при детектировании в воздухе летучих органических веществ: формальдегида, бензола. Изобретение относится к измерительной технике и может быть использовано в переносных автономных измерительных устройствах для контроля качества воздуха, обнаружения токсичных органических веществ, утечки углеводородов.

038154 B1

038154 B1

Изобретение относится к измерительной технике и может быть использовано для создания полупроводниковых газовых сенсоров и переносных автономных газоанализаторов для контроля качества воздуха, обнаружения летучих органических соединений, утечки углеводородов.

Из литературных источников [1-9] известно, что летучие органические соединения (volatile organic compounds - далее VOCs) представляют распространенную группу загрязняющих веществ, которые характеризуются исключительным разнообразием состава, строения и химических свойств. Они включают как созданные человеком (антропогенные), так и природные химические соединения. Значительное число VOCs представляют опасность для здоровья человека или причиняют вред окружающей среде. Предельно допустимые концентрации VOCs в воздухе устанавливаются законодательно, особенно для закрытых помещений. Поскольку концентрации VOCs в воздухе жилых помещений, как правило, низкие, а симптомы заболеваний развиваются медленно, диагностика заболеваний, вызванных VOCs, представляет серьезную проблему [1, 2]. VOCs имеют негативные последствия для здоровья при длительной экспозиции. Помимо неспецифических последствий для здоровья, некоторые VOCs являются канцерогенными (например, бензол) или считаются канцерогенными (например, формальдегид) [3, 4].

Известны полупроводниковые газовые сенсоры [5] с чувствительным слоем на основе толстых пленок высокодисперсных оксидов металлов (далее MO), преимущественно диоксида олова, оксида индия, оксида вольфрама или оксида цинка. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров основан на эффекте зависимости электропроводности от природы и концентрации адсорбированных молекул. Рабочая температура сенсоров, при которой они проявляют чувствительность к летучим органическим соединениям, составляет 250-450°C. Необходимость нагрева существенно повышает энергопотребление, что является основным ограничением для применения газовых сенсоров в автономных и переносных газоанализаторах.

Известны газовые сенсоры, рабочая температура которых понижается путем химического модифицирования чувствительного слоя каталитическими кластерами благородных металлов Au, Pt, Pd, Ru, иммобилизованных на поверхности полупроводниковых оксидов [6-9]. Модифицирование чувствительного слоя диоксида олова кластерами палладия позволяет снизить рабочую температуру газовых сенсоров при детектировании угарного газа CO на 100°C, что приводит к уменьшению энергопотребления сенсора на 100-300 мВт [7-9]. Недостатком модифицированных материалов является их низкая стабильность, вызванная процессами агрегации кластеров в процессе многократного циклирования температуры и состава атмосферы. Дальнейшее понижение рабочей температуры до комнатной на основе однородного слоя индивидуальных оксидов невозможно, поскольку вызывает снижение газовой чувствительности, повышение времени отклика и базового сопротивления чувствительного слоя.

Из источников патентной информации [10-11] известно газовое сенсорное устройство (Patent: WO2006/088477 A2 2006) [10], в котором для активации процессов взаимодействия полупроводника с газами вместо нагревания использован источник узкополосного излучения света. В зависимости от природы анализируемого газа необходима различная энергия света для возбуждения комплекса молекул газа с поверхностью полупроводника. При определенной энергии, селективной для пары полупроводник - анализируемый газ происходит активация реакции на поверхности и изменение электрического сопротивления чувствительного слоя, пропорциональное концентрации газа в воздухе. Существенным недостатком устройства является его высокая стоимость и значительные габариты в связи с необходимостью использования узкополосных источников света ИК-диапазона (лазеров) для возбуждения молекулярных комплексов на поверхности полупроводника.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является газовый сенсор, полученный на основе сенсорного материала (Patent: WO2009/037289 A1 2009) [11] для детектирования монооксида углерода и паров летучих органических соединений в воздухе без нагревания, выбранный в качестве прототипа к заявляемому изобретению, в котором для активации процессов взаимодействия чувствительного слоя с газами использован источник ультрафиолетового излучения (УФ). Газовый сенсор в этом случае включает в себя слой нанокристаллического оксида цинка с размером гранул 50-100 нм, нанесенного на изолирующую подложку с измерительными электродами и встроенный УФ-светодиод с длиной волны 360-400 нм. Известный газовый сенсор обеспечивает чувствительность к ррт диапазону концентрации монооксида углерода и органических молекул в воздухе при комнатной температуре (25°C).

Ультрафиолетовое излучение вызывает возбуждение электронных уровней оксида цинка, что приводит к уменьшению электрического сопротивления оксида цинка и активации реакций на поверхности.

Недостатками известного устройства является недостаточно высокая чувствительность за счет значительного времени возврата электрических свойств оксида цинка в исходное состояние до не менее 20-30 мин, и вследствие чего высокое энергопотребление при детектировании в воздухе летучих органических веществ.

Заявленное изобретение свободно от указанных недостатков.

Техническим результатом заявленного газового сенсора является повышение его чувствительности к детектированию летучих органических веществ в воздухе, таких как формальдегид и бензол, а также

снижение энергопотребления сенсора.

Указанный технический результат достигается за счет нанесения тонкой пленки диоксида титана толщиной 10-50 нм на слой нанокристаллического оксида цинка или диоксида олова и использованием светового излучения в УФ диапазоне спектра. В заявленном изобретении впервые для повышения фоточувствительности полупроводниковых оксидов и снижения времени фото-отклика и релаксации вместо однородного материала чувствительного слоя используют двухслойную структуру MeO/TiO_2 , в которой слой полупроводникового оксида MeO покрыт тонкой пленкой диоксида титана. Как известно, тонкая пленка диоксида титана под действием УФ-облучения повышает фотокаталитическую активность и реакционную способность широкозонных полупроводниковых оксидов при комнатной температуре [12]. Под воздействием УФ-излучения активация химических реакций на поверхности происходит при комнатной температуре без нагрева.

Материал газового сенсора для детектирования летучих органических соединений в воздухе без нагревания включает нанокристаллический широкозонный полупроводник из оксидов MeO (SnO_2 , ZnO), тонкий слой диоксида титана с последующей сушкой и отжигом до формирования гетероконтактов MeO/TiO_2 . В предпочтительном варианте полученный материал наносят на изолирующую подложку из поликристаллического оксида алюминия с платиновыми измерительными электродами и встроенным светоизлучающим диодом с длиной волны в диапазоне 360-400 нм. Схема чувствительного элемента для детектирования примесей в воздухе при комнатной температуре в условиях УФ подсветки представлена на фиг. 1.

Фиг. 1 - схема чувствительного элемента для детектирования летучих органических соединений в воздухе при комнатной температуре в условиях подсветки УФ светодиодом (LED (англ. Light-emitting diode)), где обозначены: 1 - УФ светодиод, 2 - диэлектрическая подложка, 3 - чувствительный слой, 4 - измерительный электрод.

Нанокристаллические порошки широкозонных полупроводниковых оксидов SnO_2 , ZnO с размером кристаллитов, контролируемым в диапазоне 20-50 нм, получают методом химического осаждения из коллоидных растворов. В предпочтительном варианте осуществления изобретения нанокристаллические оксиды SnO_2 или ZnO получают методом золь-гель из водных растворов соответствующих хлоридов, нитратов или ацетатов с использованием в качестве гидролизующего агента раствора аммиака при $\text{pH}=7-8$. Размер кристаллитов контролируется температурой отжига 300-600°C. Тонкий слой диоксида титана толщиной 10-50 нм формируется на поверхности зерен SnO_2 , ZnO гидролизом изопророксида титана $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ в спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора [14] с последующей сушкой в ротационном испарителе в вакууме при 35°C и отжигом при температуре 450°C до формирования гетероконтакта MeO/TiO_2 .

Полученный материал наносят на изолирующую подложку из поликристаллического оксида алюминия с измерительными электродами в виде пасты со связующим, в качестве которого используют раствор α -терпинеола в спирте, после чего производят нагревание пасты при температуре 450-500°C в течение 6 ч для удаления связующего.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание TiO_2 в чувствительном слое не превышает 15 мол.%, размер кристаллитов, определенный из анализа уширений пиков рентгеновской дифракции, составляет для образцов SnO_2 и ZnO , отожженных при температуре 300°C, 20-25 нм, величина удельной поверхности, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота по методу BET, составляет 35-55 м²/г. Многократное циклирование состава атмосферы: чистый воздух/1,0 ppm формальдегида свидетельствует о полной обратимости эффекта изменения электрического сопротивления.

Таким образом, газовый сенсор для индикации летучих органических соединений, состоящий из ультрафиолетового светодиода и изолирующей подложки из поликристаллического Al_2O_3 , на которую нанесены платиновые измерительные электроды и чувствительный слой из нанокристаллического диоксида олова или оксида цинка, в соответствии с заявленным изобретением содержит чувствительный слой, который выполнен из диоксида титана в виде наноразмерной пленки толщиной 10-50 нм.

Заявленное изобретение было апробировано в лабораторных условиях на базе химических факультетов двух университетов: Санкт-Петербургского государственного университета и Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Результаты проведенных исследований, подтверждающих достижение технического результата, приведены в конкретных примерах реализации заявленного изобретения.

Возможность конкретной реализации изобретения подтверждается нижеприведенными примерами.

Пример 1. Получение сенсорного материала для изготовления и тестирования газовых сенсоров.

Материал, состоящий из оксидов SnO_2 или ZnO и поверхностного слоя диоксида титана MeO/TiO_2 , наносили на микроэлектронный чип, включающий в себя в качестве основных элементов изолирующую подложку из поликристаллического Al_2O_3 с платиновыми измерительными электродами и встроенный светоизлучающий диод с длиной волны 360 нм. Чувствительный слой на основе сенсibilизированных материалов наносили между измерительными электродами. Сенсорные свойства определяли измерением сопротивления чувствительного слоя в условиях воздействия света с длительностью светового импульса 30 с.

Сигнал сенсора рассчитывали как отношение проводимости сенсора в условиях воздействия света при комнатной температуре в присутствии формальдегида в воздухе (G) к проводимости сенсора на воздухе (G_0). Установлено, что предложенные настоящим изобретением материалы проявляют высокую чувствительность к содержанию в воздухе формальдегида на уровне предельно допустимых концентраций рабочей зоны.

Энергопотребление сенсора рассчитывали по формуле

$$P=I*U$$

где P - энергопотребление, Вт; I - сила постоянного тока, А; U - напряжение постоянного тока, В. Для сенсора с площадью чувствительного слоя 2,25 мм² мощность, затрачиваемая на поддержание температуры чувствительного слоя на уровне 450°C, составляет 0,3 Вт; на уровне 200°C - 0,2 Вт. Энергопотребление ультрафиолетового светодиода при температуре 20°C в режиме непрерывной подсветки составляет 0,07 Вт, в режиме циклической подсветки со скважностью импульсов 50% - 0,035 Вт. Таким образом, заявленное изобретение позволяет в 10 раз снизить энергопотребления сенсора.

Пример 2. Иллюстрирует детектирование формальдегида в воздухе сенсорами на основе ZnO/TiO₂ при комнатной температуре в условиях УФ-облучения.

На первой стадии получают нанокристаллический оксид цинка методом химического осаждения из коллоидных растворов по стандартной методике, далее порошок сушат при температуре 100°C в течение 24 ч. Кристаллизация нанокристаллического оксида цинка проводится при температуре 300°C для получения порошков со средним размером кристаллитов 20-25 нм. Тонкий слой диоксида титана толщиной 10-50 нм формируется на поверхности зерен полученного ZnO гидролизом изопропоксида титана Ti[OCH(CH₃)₂]₄ в спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора с последующей сушкой в роторном испарителе в вакууме при 35°C и отжигом при температуре 450°C до формирования гетероконтакта ZnO/TiO₂.

Полученный порошок ZnO/TiO₂ смешивают с раствором α-терпинеола в спирте для получения пасты, которую с помощью микродозатора наносят на изолирующую подложку из поликристаллического оксида алюминия с измерительными электродами и встроенным светоизлучаемым диодом с длиной волны 360 нм. Далее производят нагревание пасты при температуре 450-500°C в течение 6 ч для удаления связующего. Сенсорный сигнал измерялся с помощью автоматизированной установки, позволяющей непрерывно измерять сопротивление чувствительного слоя, контролировать напряжение на измерительных контактах и длительность светового импульса. Все газовые линии, использованные для подачи паров формальдегида в сенсорную камеру, изготовлены из специальных тефлотовых трубок диаметром 2 мм. В качестве источника формальдегида использовали аттестованную поверочную газовую смесь, содержащую 20 ppm HCHO в воздухе. Циклическая подача воздуха и газовой смеси проводилась с использованием электронных таймеров и контроллеров. Сенсорный сигнал определен для различных концентраций формальдегида: 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, и 5.0 ppm в воздухе. Концентрация формальдегида в воздухе создавалась путем разбавления поверочной газовой смеси синтетическим воздухом с помощью электронных расходомеров.

На фиг. 2 представлена зависимость проводимости чувствительного слоя ZnO/TiO₂ от концентрации формальдегида в воздухе при комнатной температуре в условиях УФ-подсветки.

Полученная зависимость иллюстрирует стабильность чувствительного слоя, дрейф базовой проводимости в чистом воздухе не превышает 5% от величины измеряемого сигнала. Сенсорный сигнал, измеренный при комнатной температуре в условиях подсветки УФ-излучением, пропорционален величине концентрации формальдегида в воздухе. Величина энергопотребления сенсора в условиях воздействия света с длительностью светового импульса 30 с при комнатной температуре не превышает 0.035 Вт.

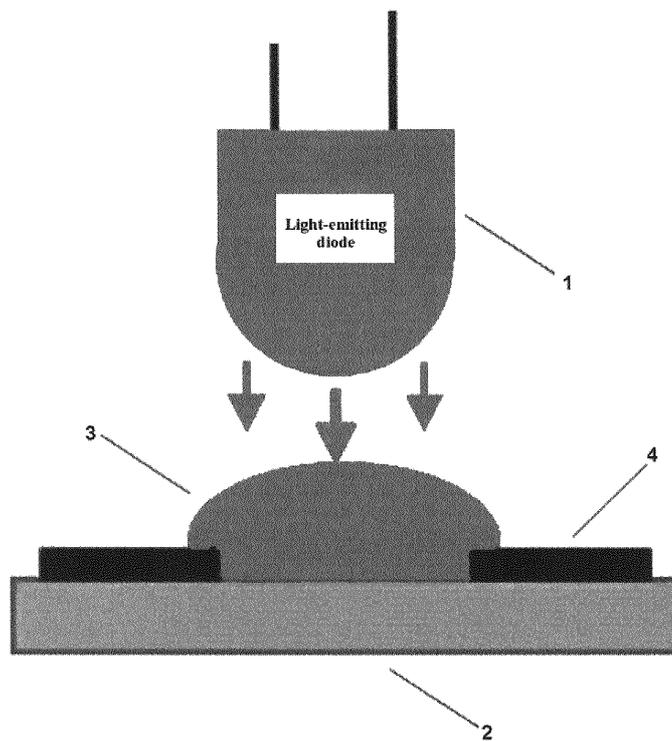
Таким образом, реализация заявленного изобретения позволяет создать высокочувствительный газовый сенсор для индикации летучих органических соединений с низким энергопотреблением без нагревания для использования в переносных автономных газоанализаторах.

Список используемой литературы

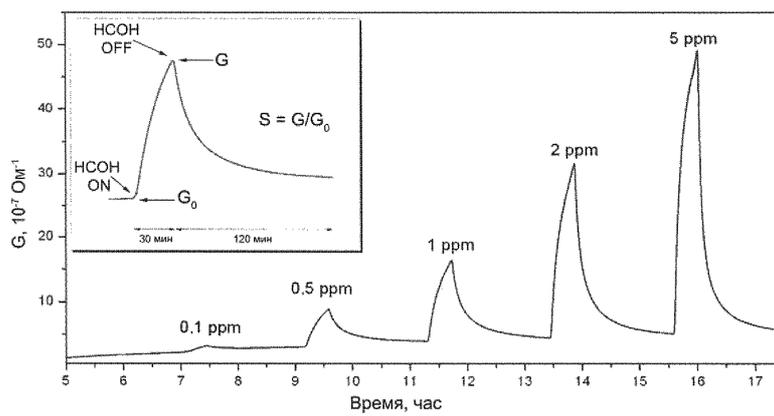
1. A.P Jones. Indoor air quality and health. *Atmos. Environ.* 33 (1999) 4535–4564.
2. A. Schütze, T. Baur, M. Leidinger, W. Reimringer, R. Jung, T. Conrad, T. Sauerwald. Highly sensitive and selective VOC sensors systems based on semiconductor gas sensors: How to? *Environments* 4 (2017) 20 (13 pages)
3. World Health Organization. WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, Geneva (2010).
Available online: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf
4. H. Guo, S.C. Lee, L.Y. Chan, W.M. Li. Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. *Environ. Res.* 94 (2004) 57–66.
5. А.М.Гаськов, М.Н.Румянцева, В.В.Коваленко. Чувствительный элемент газового датчика. Патент RU 2 343 470 от 03.05.2007
6. Krivetskiy V., Rumyantseva M., Gaskov A. Design, synthesis and application of metal oxide based sensing elements: A chemical principles approach. In: *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors, Integrated Analytical Systems*. Springer Science+Business Media, New York, 2013, p. 69-116.
7. А.М.Гаськов, М.Н.Румянцева. Газовый сенсор для индикации оксидов углерода и азота. Патент RU 2 464 554 от 13.06.2011.
8. A.V. Marikutsa et al, Active sites on nanocrystalline tin dioxide surface: Effect of palladium and ruthenium oxides clusters. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 21541–21549.
9. A. Marikutsa et al, Specific interaction of PdO_x- and RuO_y modified tin dioxide with CO and NH₃ gases: Kelvin probe and DRIFT studies. *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 24342–24350.
10. A. Rothschild Photo-induced sensitivity and selectivity of semiconductor gas sensors/ Patent: WO2006/088477 A2 2006 , 24.08.2006
11. N.Ratcliffe. Gas sensor. Patent: WO2009/037289 A1 2009, 26.03.2009 (прототип).
12. T. M. Fujimoto, M. Ponczek, U. L. Rochetto, R. Landers, E. Tomaz. Photocatalytic oxidation of selected gas-phase VOCs using UV light, TiO₂, and TiO₂/Pd. Recent advances to overcome barriers in the treatment of water, wastewater and air. DOI 10.1007/s11356-016-6494-7
13. J. Jeong, K. Sekiguchi, K. Sakamoto. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources. *Chemosphere* 57 (2004) 663–671
14. Salamat, S., Younesi, H., & Bahramifar, N. (2017). Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. *RSC Advances*, 7(31), 19391-19405

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Газовый сенсор для индикации летучих органических соединений, состоящий из ультрафиолетового светодиода и изолирующей подложки из поликристаллического Al₂O₃, на которую нанесены платиновые измерительные электроды и чувствительный слой из нанокристаллического диоксида олова или оксида цинка, отличающийся тем, что чувствительный слой выполнен из диоксида титана в виде наноразмерной пленки толщиной 10-50 нм.



Фиг. 1



Фиг. 2

