

KEMIJSKI SENZORJI

Dr. Janez Holc, Institut "Jožef Stefan", 61111 Ljubljana, Jamova 39

CHEMICAL SENSORS

Povzetek

V članku je podan literaturni pregled nekaterih kemijskih senzorjev na osnovi trdnih elektrolitov in polprevodnih materialov. Opisani so principi delovanja, materiali in lastnosti senzorjev kisika, vlage, vodika, SO₂, CO₂ in klora.

Abstract

This paper reviews the area of solid state chemical sensors based on semiconducting and solid electrolyte materials. The principles, materials and performance of oxygen, humidity, hydrogen, carbon and sulfur dioxide and chlorine sensors are covered.

1 UVOD

Osnovni princip delovanja senzorjev je spreminjanje transportnih parametrov v senzorskem materialu, ko so ti izpostavljeni termičnim, radiacijskim, mehanskim, električnim, magnetnim ali kemijskim spremembam. V članku so opisani kemijski senzorji, ki postajajo vse pomembnejši pri kontroli kemijskih procesov, meritvah onesnaženja kot tudi v vsakodnevnem življenju. Kemijski senzorji merijo koncentracijo plinov v zmeseh, kot npr: O₂, CO₂, CO, H₂O, H₂, NH₃, NO, NO₂, H₂S, AsH₃, PH₃, alkoholov, aminov, ogljikovodikov itd. Uporabljajo se tudi za merjenje koncentracij ionov H⁺, Cu⁺, Ag⁺ itd. v raztopinah.

Težko je naštetati vse kemijske senzorje, ki jih po svetu izdelujejo, še težje pa bi naštel vse raziskave z namenom, da bi naredili primerne materiale za detekcijo različnih plinov, ionov in molekul. Osnovno vprašanje, ki nastane ob odkritju novega materiala za kemijski senzor, je, ali ta reagira tudi na spremembe drugih sestavin, ki so prisotne v mernem sistemu. Lep zgled za to je SnO₂ senzor. Reagira namreč na veliko večino reducirajočih plinov. Težava pa je, kako izdelati tak senzor in določiti pogoje njegovega delovanja, da bo reagiral le na spremembe koncentracije določenega plina, npr. fosfina.

Kemijske senzorje, izdelane iz trdnih materialov (ang. solid state sensors), razdelimo v dve skupini: polprevodniške in elektrokemijske. Prvi so izdelani iz tehle materialov: SnO₂, ZnO, TiO₂, Nb₂O₃, WO₃, SrTiO₃. Pod vplivom kemijskih sestavin se tem materialom spremeni električna prevodnost. Bistveni del elektrokemijskih senzorjev je ionsko prevoden trdni elektrolit. Elektrokemijske senzorje delimo še na galvanske in amperometrične. Pri galvanskem tipu je napetost oz. gonilna sila proporcionalna razliki koncentracije merjene komponente na obeh straneh elektrolita. Napetost galvanskega člana opišemo z Nernstovo enačbo:

$$E = (RT/zF) \cdot \ln(X1/X2) \quad (1)$$

kjer je E - napetost galvanskega člana, R - plinska konstanta, T - temperatura v K, z - število elektronov, ki sodeluje v elektrokemijski reakciji, F - Faradeyeve konstanta, X1 in X2 pa deleža merjene komponente ali parcialna tlaka plina na eni in drugi strani trdnega elektrolita. V primeru amperometričnega senzorja pa na elektrokemijsko celico priključimo električno napetost in merimo tok skozi trdni elektrolit. Mejni tok skozenj je proporcionalen koncentraciji merjene komponente in ga lahko opišemo z naslednjo relacijo:

$$I_{lim} = n \cdot F \cdot D \cdot (Q/l) \cdot p_x \quad (2)$$

kjer so I_{lim} - mejni tok skozi elektrolit, n - število elektronov, ki sodeluje v elektrokemijski reakciji, D - difuzijska konstanta merjene komponente v tem sistemu, Q, l - efektivni presek in dolžina difuzijske poti skozi zaporo, ki je nad eno elektrodo, p_x - delni tlak merjene komponente.

Za izdelavo senzorjev se uporabljajo debeloplastne in tankoplastne tehnologije. Če je senzorski material tanek, hitreje reagira na spremembe koncentracije merjene sestavine. Te tehnologije obenem omogočajo integracijo senzorja z merilno elektroniko. Senzor prihodnosti bo integriran z elektroniko v taki meri, da ga bo mogoče priključiti direktno na računalnik.

Klasičen zgled je kemijski senzor kisika, ki je poleg SnO₂ senzorja že dobil svoje mesto v vsakdanjem življenju.

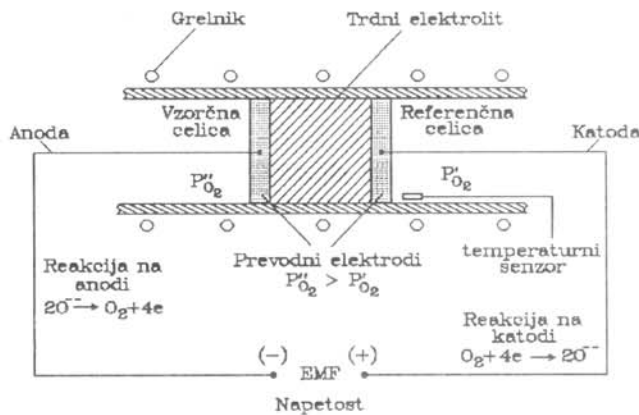
2 SENZORJI

2.1 Senzor kisika

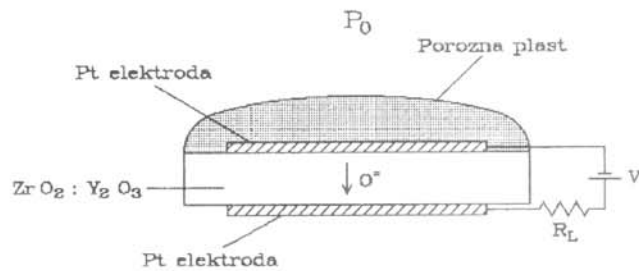
Vsak slovenski avtomobilist se v letošnjem letu sprašuje, kako se bom vozil na Zahod, če bodo prepovedali vožnjo z avtomobili brez katalizatorja. Del tega sistema, ki ga sedaj večina slovenskih avtomobilov nima, je senzor kisika ali popularnejše: lambda sonda. Le-ta meri koncentracijo kisika v izpušnih plinih, krmilna elektronika pa glede na izmerjeno vrednost povratno uravnava sestavo zmesi gorivo/zrak v uplinjaču.

Senzorji kisika delujejo po dveh principih. Prvi tip senzorja je elektrokemijska celica s trdnim elektrolitom, drugi pa je polprevodniški element. Pogosteje uporabljamo prvega. Osnova senzorja je ZrO₂ trdni elektrolit /1/. ZrO₂ postane pri povišani temperaturi ionsko prevoden, vendar je prevodnost čistega ZrO₂ dokaj majhna. Le-ta se poveča s dodatkom MgO, CaO ali Y₂O₃ /2/. Dodatek Y₂O₃ sicer najbolj poveča ionsko prevodnost, vendar je tudi najdražji. Temperatura delovanja elektrokemijske celice s ZrO₂ trdnim elektrolitom se giblje od 400 do 1200°C, kar je odvisno od vrste in količine dodatka. Elektrokemijska celica s trd-

nim elektrolitom lahko deluje kot galvanski člen (galvanski tip senzorja kisika) ali pa na celico priključimo napetost (amperometrični tip). Oba tipa sta shematsko prikazana na slikah 1 in 2.



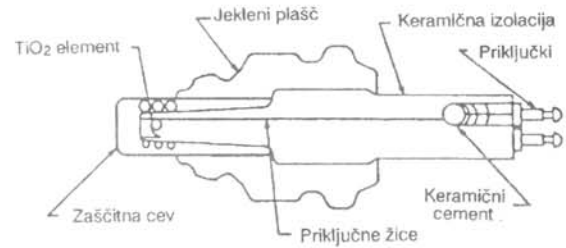
Slika 1: Galvanski tip senzorja kisika s trdnim elektrolitom



Slika 2: Amperometrični tip senzorja kisika s trdnim elektrolitom

Galvanski tip senzorja kisika potrebuje za delovanje referenco, ki je navadno zrak. Iz izmerjene napetosti galvanskega člena se po Nernstovi enačbi (enačba 1) direktno izračuna parcialni tlak kisika v merjenem plinu. Senzor je uporaben v zelo širokem področju koncentracij kisika: od 100 do 10^{-20} %. Amperometrični senzor ne potrebuje reference in je zato preprosteje izdelan, toda pred uporabo ga moramo umeriti. Tok skozenj je odvisen od napetosti in lastnosti difuzijske zapore (enačba 2). Območje delovanja senzorja je odvisno od lastnosti difuzijske zapore, čim večja je njena prepustnost, tem manjše koncentracije lahko merimo.

Polprevodniškemu tipu senzorja se s parcialnim tlakom kisika spreminja električna prevodnost. Za izdelavo senzorskega elementa uporabljamo naslednje materiale: TiO_2 /3/, Ga_2O_3 /4/ ali $SrTiO_3$ /5/. Senzor je izdelan zelo preprosto: sestavljen je iz senzorskega materiala in dveh elektrod. Z zmanjševanjem parcialnega tlaka kisika se povečuje koncentracija kisikovih vrzeli v materialu, zato se poveča električna prevodnost. TiO_2 polprevodniški senzor kisika je shematsko prikazan na sliki 3.



Slika 3: Polprevodniški TiO_2 kisikov senzor

Prednost tega senzorja pred tistim s trdnim elektrolitom je izredna preprostost ter, kar je v primeru uporabe v avtomobilih pomembno, odpornost na onesnaženje s svincem. Siemens razvija novo generacijo polprevodniških senzorjev kisika na osnovi $SrTiO_3$ /5/. Senzorska plast je napršena na korundno podlogo, debela je le okoli enega mikrometra. Prednost pred klasično lambda sondo ZrO_2 tipa je izredno kratek odzivni čas (nekaj milisekund), pri ZrO_2 tipu pa je okoli 1 sekunde. Zaradi izredno kratkega odzivnega časa lahko meri vsebnost kisika npr. v avtomobilih v vsakem ciklu in v vsakem valju posebej. To pa pomeni nadaljnjo optimizacijo izgorevanja in še manjše onesnaženje okolja.

Za izdelavo senzorjev kisika uporabljajo različne tehnologije: od uporabe kompaktnega trdnega elektrolita v obliki cevi in epruvet do debeloplastne tehnologije tiskanja posameznih elementov. Smer razvoja je miniaturizacija, zato vse česče uporabljajo debeloplastno in tankoplastno tehnologijo, ki omogoča integracijo senzorja z merilno elektroniko.

Značilne uporabnosti senzorjev kisika so: avtomobili, kurišča na tekoča in plinska goriva, kontrola vsebnosti kisika v industrijskih procesih, npr. v jeklarski industriji.

2.2 Senzor vlage

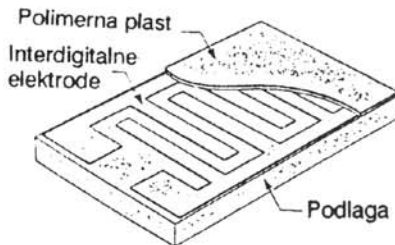
Senzorji vlage so pomembni na mestih, kjer je potrebno kontrolirati vlažnost. Ta so: industrijski procesi in človekov komfort bivanja. Na primer, vsak videorekorder je že opremljen s senzorjem vlage, ki prepreči vklop naprave, ko je vlažnost blizu rosišča, saj bi kapljice vode lahko poškodovale magnetni trak in magnetno glavo.

Navadno senzorji vlage merijo relativno vlažnost, to je razmerje med delnim in nasičenim parnim tlakom vodne pare pri določeni temperaturi. Signal iz senzorja je proporcionalen relativni vlažnosti in ga podajamo v procentih R.H. (relative humidity - relativna vlažnost).

Za izdelavo senzorjev vlage uporabljamo različne materiale, npr. polimerne materiale, Al_2O_3 , $LiCl$, $MgCr_2O_4$, $TiO_2 - V_2O_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ itd. /6/. Skoraj večina do sedaj razvitih senzorjev vlage je izdelanih iz polimernih materialov. Manj znana je generacija keramičnih senzorjev vlage. Dobri naj bi imeli tele lastnosti: veliko občutljivost, reverzibilnost, hiter odzivni čas, dolgo življenjsko dobo, selektivnost ter

kemijsko in termično stabilnost. Tem pogojem v večini primerov zadostijo keramični senzori vlage. To so porozni keramični materiali, katerim se zaradi adsorpcije vodne pare na površini spreminja električna prevodnost ali dielektričnost. Glede na prevladujoč proces prevajanja razlikujemo senzore vlage z ionsko in elektronsko prevodnostjo /4/. (Ba,Sr)TiO₃ tip spada med elektronske in ima pred ionskimi (npr. TiO₂) prednost, da ni občutljiv na spremembe koncentracije nekaterih drugih plinov, kot npr. CO₂.

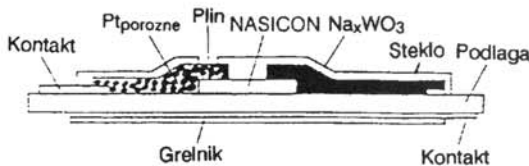
Na sliki 4 je prikazan tipičen senzor vlage, izdelan iz polimernih materialov, podobno konfiguracijo pa imajo tudi keramični. Nad spodnjima interdigitalnima elektrodama je plast poroznega senzorskega materiala. Ker lahko pride pri večji vlažnosti in onesnaženi atmosferi do ireverzibilnih sprememb v senzorski plasti, imajo keramični senzori izdelani še grelnik, ki občasno segreje senzor na okoli 400°C, da se na ta način regenerira.



Slika 4: Senzor vlage

2.3 Senzor vodika

Podobno kot za kisik je tudi senzor vodika elektrokemijska celica s trdnim elektrolitom. Napetost galvanskega člana je odvisna od reakcij na elektrodah. Kot trdni elektrolit uporabljajo najpogosteje naslednja materiala: NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) /7/ ali BaCeO₃ /8/. Oba sta protonski prevodnika. Na sliki 5 je prikazana shema senzora vodika, izdelanega v debelo-plastni tehnologiji.



Slika 5: Senzor vodika

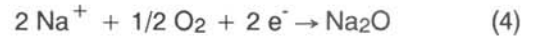
Temperatura delovanja takega senzora je okoli 200°C, zato je na drugi strani podloge natisnjen grelnik. Senzor je uporaben za merjenje koncentracij vodika v območju od 100 ppm do 100 %.

2.4 Senzor CO₂ in SO₂

Senzorja za CO₂ in SO₂ sta galvanskega tipa in imata kot trdni elektrolit NASICON oz. beta aluminijev oksid za CO₂ senzor /9/. Merilni elektrodi sta Na₂CO₃ oz. Na₂SO₄. Ker sta oba trdna elektrolita ionska prevodnika Na⁺, poteče na anodi razpad natrijevega karbonata ali sulfata po naslednji shemi:



Na⁺ migrira skozi trdni elektrolit in doseže katodo, vzpostavi se naslednje ravnotežje:



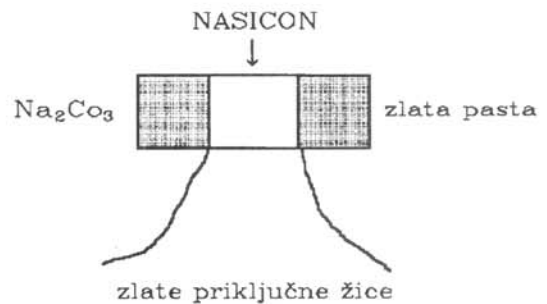
Sumarna enačba člana je:



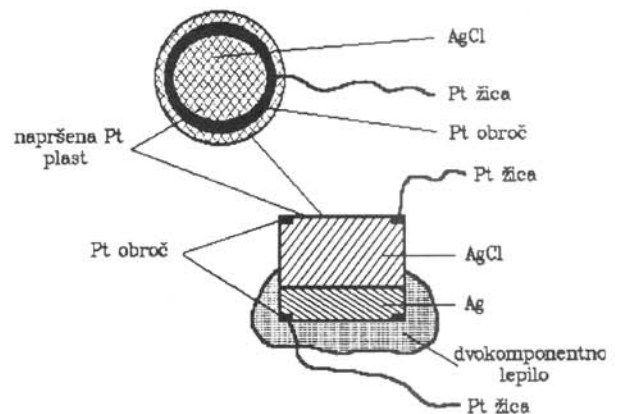
Ker je koncentracija Na₂O konstantna, tlak kisika v zraku pa tudi, je napetost galvanskega člana po Nernstovi enačbi odvisna samo od koncentracije CO₂:

$$E = (RT/2F) \cdot \ln(p\text{CO}_2) \quad (6)$$

Podobno se dogaja v senzoru SO₂, samo da v ravnotežju sodeluje Na₂SO₄. Shema senzora CO₂ je na sliki 6.



Slika 6: Shema galvanskega senzora CO₂



Slika 7: Shema galvanskega senzora klora

2.5 Senzor klora

Kot trdni elektrolit galvanskega senzorja klora uporabljamo AgCl /10/. Le-ta je pri povišani temperaturi ionski prevodnik Ag⁺ ionov. Galvanski člen za merjenje koncentracije klora je prikazan na sliki 7.

Senzor deluje v območju do 200°C in meri parcialni tlak klora nad 10 Pa v zmeseh N₂/Cl₂.

2.6 Drugi senzori

V tabeli 1 so prikazani še nekateri materiali, ki jih uporabljamo za izdelavo plinskih senzorjev /11/.

Tabela 1: Senzorski materiali in karakteristike nekaterih plinskih senzorjev /11/

Material	plin	T delovanja (°C)
Cr _{1.8} Ti _{0.2} O ₃	NH ₃	500
Fe ₂ O ₃	CO	40
Sr _{1-y} Ca _y FeO _{3-x}	CH ₄	470
Fe ₂ O ₃ (Pd,SnCl ₄)	ogljikovodiki	300
Fe ₂ O ₃ (steklo)	PH ₃	360
TiO ₂ (RuO ₂)	trimetilamin*	550

* Trimetilamin se pojavlja pri razkroju nekaterih rib in je indikator njihove pokvarjenosti.

3 SKLEP

V članku so opisani nekateri kemijski senzori plinov. Pomebni so predvsem zato, ker so zelo preprosti in jih je lahko z odgovarjajočo elektroniko vklopiti v merilne in regulacijske sisteme. Tudi na IJS, v Odseku za keramiko, se ukvarjamo z raziskavami na področju senzorjev, in sicer: kisikovih z ZrO₂/Y₂O₃ trdnim elektrolitom, polprevodniških s TiO₂ ter TiO₂ in (Ba,Sr)TiO₃ senzorjev vlage. Naše delo je osredotočeno na uporabo debeloplastne tehnologije izdelave ter na preiskavo reakcij, ki potekajo med pripravo in izdelavo posameznih senzorskih elementov.

4 LITERATURA

- /1/ E. C. Subbarao, *Ferroelectrics*, Vol. 102, 1990, 267
- /2/ R. M. A. Kocache, J. Swan, D. F. Holman, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, Vol. 17, 1984, 7981
- /3/ A. L. Micheli, *Ceramic Bulletin*, Vol. 63(5), 1984, 694
- /4/ M. Fleischer, H. Meixner, *Sensors and Actuators B*, Vol. 4, 1991, 437
- /5/ J. Gerblinger, H. Meixner, *J. Appl. Phys.*, Vol. 67(12), 1990, 7453
- /6/ B. M. Kulwicki, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74(4), 1991, 697
- /7/ W. F. Chu, V. Leonhard, H. Erdmann, M. Ilgenstein, *Sensors and Actuators B*, Vol. 4, 1991, 321
- /8/ H. Iwahara, H. Uchida, K. Ogaki, H. Nagato, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138(1), 1991, 295
- /9/ T. Maruyama, S. Sasaki, Y. Saito, *Solid State Ionics*, Vol. 23, 1987, 107
- /10/ C. M. Mari, G. Terzaghi, *Sensors and Actuators*, Vol. 17, 1989, 569
- /11/ M. Prudenziati, *Sensors and Actuators A*, Vol. 25-27, 1991, 227

OBVESTILO

Naročnike Vakuumista vljudno prosimo, da s priloženo položnico poravnate naročnino za leto 1992. Cena štirih števil, kolikor jih bo predvidoma izšlo v letošnjem letu, je 300,00 SLT; za naročnike iz ostalih republik bivše Jugoslavije pa protivrednost zgornjega zneska v njihovi domači valuti. Prosimo vas, da naročnino nakažete čimprej.