

DEBELOPLASTNI KEMIJSKI SENZORJI

Janez Holc
Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

Ključne besede: senzorji kemijski, senzorji polprevodniški, senzorji debeloplastni, senzorji iz materialov trdnih, senzorji elektrokemijski, elektroliti trdni, merjenje koncentracije plinov, merjenje koncentracije alkoholov, prevodnost ionska, merjenje koncentracije ionov v raztopinah, prevodnost električna, senzorji galvanski, senzorji amperometrični, SnO₂ senzorji, senzorji vlažnosti, senzorji vodika, SO₂ senzorji, CO₂ senzorji, Na⁺ ion senzorji, senzorji ogljikovodikov

Povzetek: V prispevku je podan literaturni pregled nekaterih debeloplastnih kemijskih senzorjev. Opisani so principi delovanja, materiali in karakteristike kemijskih senzorjev.

Thick Film Chemical Sensors

Keywords: chemical sensors, semiconductor sensors, thick film sensors, solid state sensors, electrochemical sensors, solid electrolytes, gas concentration measurement, alcohol concentration measurement, ionic conductivity, ion concentration measurement in solutions, electric conductance, galvanic sensors, amperometric sensors, SnO₂ sensors, humidity sensors, hydrogen sensors, SO₂ sensors, CO₂ sensors, Na⁺ ion sensors, hydrocarbon sensors

Abstract: This paper reviews the area of thick film solid state chemical sensors based on semiconducting and solid electrolyte materials. Research and development of chemical sensors are characterised by large gap between new ideas, materials and prototypes on one hand and limited number of practically reliable sensors which are manufactured in large quantity. Typical examples for commonly used chemical sensors are Lambda probe based on solid electrolyte to detect oxygen in the car exhaust and SnO₂ sensor based on conductance measurements to detect reducible gas in warning system.

Solid state chemical sensors are mainly divided in to two groups: semiconducting and electrochemical. First type of sensors are manufactured from following materials: SnO₂, ZnO, TiO₂, Nb₂O₅, SrTiO₃ etc. These metal oxide semiconductor based sensors can detect various gases by using conductivity changes due to absorption or desorption of gases. Electromotive force (EMF) from electrochemical galvanic type sensors is related to electrode reactions which involve gaseous species to be measured.

Chemical sensors may also be produced in thick film technology for producing hybrid circuits. Also, for some applications it provides a relatively inexpensive and convenient way to produce chemical sensors which can be integrated in to hybrid circuits. Starting materials for chemically sensitive layers are prepared from powders and organic vehicle. They are printed onto alumina substrate together with electrodes.

The principles, materials and performance of thick film SnO₂, humidity, hydrogen, carbon and sulfur dioxide, hydrocarbons and some other sensors are covered in this paper.

1. UVOD

Princip delovanja senzorjev je spreminjanje transportnih parametrov v senzorskem materialu, ko so ti izpostavljeni termičnim, radiacijskim, mehanskim, električnim, magnetnim ali kemijskim spremembam. Kemijski senzorji postajajo vse pomembnejši pri kontroli kemijskih procesov, meritvah onesnaženja kot tudi v vsakodnevem življenju. Kemijski senzorji merijo koncentracijo plinov v zmesih, kot npr: O₂, CO₂, CO, H₂O, H₂, NH₃, NO, NO₂, H₂S, AsH₃, PH₃, alkoholov, aminov, ogljikovodikov itd. Uporabljajo se tudi za merjenje koncentracij ionov v raztopinah kot naprimer: H⁺, Cu⁺, Ag⁺, NO₃⁻ itd.

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, ki bo reagiral le na spremembe koncentracije določenega plina.

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, Nb₂O₅, 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. V primeru amperometričnega senzorja pa na elektro-kemijsko celico priključimo električno napetost in merimo tok skozi trdni elektrolit. Mejni tok skozenj je proporcionalen koncentraciji merjene komponente.

Za izdelavo senzorjev se uporabljajo različne tehnologije. Razvoj je usmerjen v debeloplastne in tankoplastne tehnologije, kajti če je senzorski material tanek hitreje reagira na spremembe koncentraciji merne sestavine. Te tehnologije obenem omogočajo integracijo senzorja z merno elektroniko. Senzor prihodnosti bo integriran z elektroniko v taki meri, da ga bo mogoče priključiti

direktno na računalnik. Debeloplastna tehnologija izdelave kemijskih senzorjev je v primerjavi z tankoplastnimi tehnologijami preprostejša in cenejša. V debeloplastni tehnologiji je možno izdelovati tako majhne prototipne serije kot velike serije. Pri izdelavi kemijskih senzorjev je bistveno tudi to, da je možno zelo hitro izdelati pasto novega ali spremenjenega materiala jo natisniti in preiskusiti, kar pa ne velja za druge tehnologije.

Kemijske senzorje bi lahko ločili na dve veliki skupini:

- senzorje, ki se uporabljajo za določitev primarnih komponent neke zmesi, kot na primer vsebnost kisika, CO_2 , vlage ipd. v zraku, kjer so koncentracije komponent kot tudi koncentracijsko območje, ki jih mora zaznati senzor, dokaj velike. Na primer senzor kisika v avtomobilu deluje v območju 21% in nekaj ppm.
- senzorje, ki merijo sledi prisotnih komponent (CO , ogljikovodiki, klor, fosfin, amonijak itd).

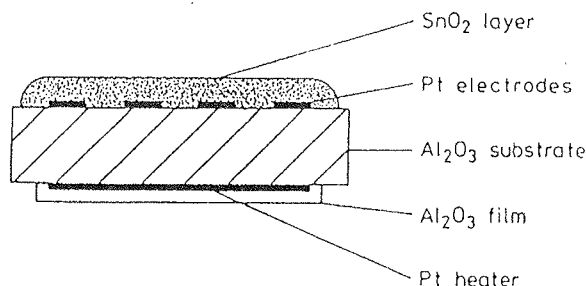
Namen prispevka je na kratko opisati nekatere kemijske senzorje, ki se jih lahko izdelava v debeloplastni tehnologiji.

2. PRIMERI DEBELOPLASTNIH KEMIJSKIH SENZORJEV

2.1. SnO_2 senzor

SnO_2 senzor je v zadnjih parih desetletjih najpogostejše omenjen, raziskovan in uporabljen kemijski senzor. Detektira razne pline (ogljikovodiki, vodik, alkoholi, cigaretni dim, metan, dušikovi oksidi, arzin, fosfin itd). Kaj detektira, je odvisno od dodatkov in temperature delovanja /1/. Najpogostejša uporaba SnO_2 senzorjev je za plinske alarme v industriji in gospodinjstvih.

Za izdelavo se uporabljajo prav vse znane tehnologije med drugim tudi debeloplastna tehnologija. Pasta iz SnO_2 in dodatkov se natisne na korundni substrat in žge pri določenih pogojih /2/. Sintrane plasti so debele približno 20 μm . Za izdelavo finih prahov SnO_2 se zadnje čase precej uporabljajo plazemske metode /3/. Prah, pridobljen po teh metodah, ima nanometriške delce, ki se sintrajo v obliki paste že pri 500 °C. Na nasprotno stran senzorja oz korundne ploščice se natisne še grelnik, ki segreva senzor na določeno temperaturo. Prerez skozi SnO_2 debeloplastni senzor je na sliki 1. V primer-



Slika 1: Debeloplastni SnO_2 senzor /8/

javi z SnO_2 senzorji, izdelanimi v tankoplastni tehnologiji, ima debeloplastni slabšo selektivnost ter večjo občutljivost na spremembe temperature in relativne vlažnosti, je pa zato cenejši /1/.

2.2. Senzor vlage

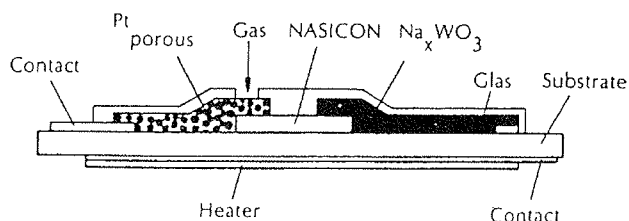
Tudi senzorji vlage spadajo med kemijske senzorje in se uporabljajo v klimatskih napravah, rastlinjakih, v procesih sušenja, raznih napravah itd. Na primer, vsak videorekorder je opremljen s senzorjem vlage, ki prepreči vklop naprave, ko je vlažnost blizu rosišča, saj bi kapljice vode lahko poškodovale magnetni trak in odjemno 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 , $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ itd. /4/. Skoraj večina do sedaj razvitih senzorjev vlage je izdelanih iz polimernih materialov. Manj znana je generacija keramičnih senzorjev vlage. Dobri naj bi imeli te lastnosti: veliko občutljivost, reverzibilnost, hiter odzivni čas, dolgo življenjsko dobo, selektivnost ter kemijsko in termično stabilnost. Tem pogojem v večini primerov zadostijo keramični senzorji vlage. To so porozni keramični materiali, katerim se zaradi adsorpcije vodne pare na površini spreminja električna prevodnost ali dielektričnost. V večini primerov se za izdelavo senzorjev vlage uporablja debeloplastna tehnologija. Na interdigitalne elektrode se natisne senzorska plast in žge tako, da ostane po žganju porozna. Ker lahko pri večji relativni vlažnosti ali onesnaženi atmosferi pride do ireverzibilnih sprememb v porozni senzorski plasti, imajo keramični senzorji vdelan še grelnik, ki občasno segreje senzor na okoli 400 do 600 °C. Na ta način se odstranijo hlapne nečistoče (olja, saje, težkohlape organske spojine itd.).

Z raziskavami keramičnih debeloplastnih senzorjev se ukvarjamo tudi na Odseku za keramiko na Institutu "Jožef Stefan". Potekajo v več smeri: sinteza novih materialov, priprava poroznih keramičnih struktur po sol gel postopku, študij interakcij med substratom, senzorsko plastjo in elektrodnim materialom med procesom priprave ter procesi staranja keramičnih senzorjev vlage.

2.3. Senzor vodika

Podobno kot za kisik je tudi senzor vodika elektrokemijska celica s trdnim elektrolitom. Napetost galvanskega člena je odvisna od reakcij na elektrodah. Kot trdni elektrolit se uporabljata naslednja protonska prevodnika: NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) /5/ ali BaCeO_3 /6/. Vse komponente senzorja (trdni elektrolit, referenčna elektroda in kontakti) so narejeni v debeloplastni tehnologiji. Shematično je senzor vodika predstavljen na sliki 2. Temperatura delovanja takega senzorja 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%.

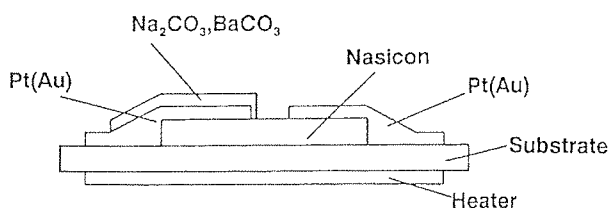


Slika 2: Debeloplastni senzor vodika. Merni plin prihaja skozi porozno platino [5].

Senzor se uporablja v industriji za detekcijo vodika v raznih plinskih zmeseh.

2.4 Senzorji CO₂ in SO₂

Senzorja za CO₂ in SO₂ sta galvanskega tipa in imata kot trdni elektrolit NASICON oz. beta aluminijev oksid za CO₂ senzor [7]. Merilni elektrodi sta Na₂CO₃ oz. Na₂SO₄. Ker sta oba trdna elektrolita ionska prevodnika Na⁺, poteče na anodi razpad natrijevega karbonata ali sulfata. Na⁺ migrira skozi trdni elektrolit in doseže katodo, kjer se vzpostavi ravnotežje. Podobno se dogaja v senzorju SO₂, samo da v ravnotežju sodeluje Na₂SO₄. Če je v mernem plinu prisotna voda, senzor ne deluje pravilno. Drugi problem pa je počasno izparevanje Na₂CO₃ oz. Na₂SO₄ z anodne strani na katodno stran pri temperaturi delovanja senzorja, to je od 400 do 600°C. Ta pojav povzroča senzorju lezenje. Shematsko je senzor prikazan na sliki 3. Senzor CO₂ se uporablja v skladiščih, rastlinjaki in fermentorjih, senzor SO₂ pa za kontrolo dimnih plinov iz kurišč in izpuhov.

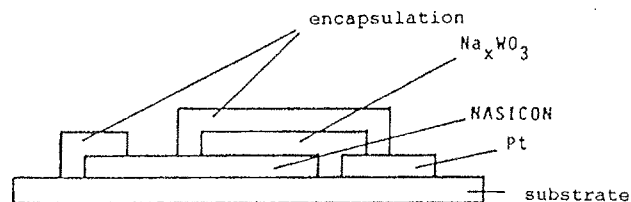


Slika 3: Debeloplastni senzor CO₂ [7].

2.5. Senzor Na⁺ ionov

Kot primer senzorja, ki deluje v raztopinah, bi omenil senzor Na⁺. Ta senzor in še več podobnih senzorjev se uporablja v industriji, zdravstvu, kmetijstvu itd. za kontrolo vsebnosti ionov v raztopinah.

Že omenjeni trdni elektrolit NASICON [5] je bil razvit za uporabo v Na/S baterijah kot dober prevodnik Na⁺ ionov. Zato je uporaben tudi za izdelavo Na⁺ senzorja [9]. NASICON je natisnjen na korundni substrat, nanj pa še referenčna elektroda iz Na_{0,7}WO₃. Ta je zaščitena še

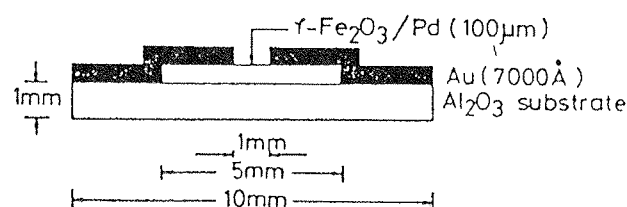


Slika 4: Debeloplastni senzor Na⁺ ionov. Raztopina pride v stik z NASICON trdnim elektrolitom [9].

s stekleno pasto. Shematsko je senzor prikazan na sliki 4. Senzor je uporaben za merjenje koncentracije Na⁺ ionov v vodnih raztopinah pri 25°C v koncentracijskem območju od 1 do 10⁻² mol/l.

2.6. Senzor ogljikovodikov

Za detekcijo ogljikovodikov se uporabljajo polprevodni kovinski oksidi, katerih prevodnost se spreminja med absorpcijo in desorpcijo ogljikovodikov. Uporabljajo se sledeči kovinski oksidi: ZnO, SnO₂ in Fe₂O₃ [10]. Ti senzorji so namenjeni detekciji ogljikovodikov, ki so prisotni v zemeljskem plinu in plinu v jeklenkah, ki se uporabljajo za ogrevanje in kuhanje v gospodinjstvih. Zadnje čase se vedno pogosteje za te namene uporablja Fe₂O₃, ki je občutljiv na propan in butan in nekaj manj na metan, vendar je ravno detekcija metana izredno pomembna v primeru uporabe zemeljskega plina. Zato dodajajo Fe₂O₃ dodatke, ki izboljšajo občutljivost na metan. Pomembno je, da senzor zazna že količine reda velikosti nekaj deset ppm. Senzor se v debeloplastni tehniki izdelava v obliki upora, tipični Fe₂O₃ senzor ogljikovodikov je prikazan na sliki 5.



Slika 5: Debeloplastni senzor ogljikovodikov [11]. Plin prihaja v stik z Fe₂O₃ med dvema elektrodama.

2.7. Ostali senzorji

V tabeli 1 so navedeni nekateri polprevodni materiali, ki se uporabljajo za izdelavo kemijskih senzorjev za detekcijo nečistoč v plinih. Vsi materiali so polprevodnega tipa in se jim v prisotnosti nečistoč spremeni električna upornost.

Tabela 1: Primeri materialov, ki se raziskujejo ali uporabljajo za kemijske senzorje nečistoč v plinih /12/

Material	p ali n tip prevodnika	Temperatura delovanja (°C)	Nečistoča
ZnO	n	450	freoni
WO ₃ (Pt)	n	250 do 400	NH ₃ , H ₂ S
TiO ₂ (Ru)	n	560	trimetil amin
BaTiO ₃	n	300	CO
BaSnO ₃	n	300 do 500	H ₂ , CO, CH ₄ , SO ₂
SrFeO ₃	p	470	CH ₄
Cr ₂ -yTiyO ₃	p ali n	250-500	H ₂ S /13/

- /5/ W. F. Chu, V. Leonhard, H. Erdmann, M. Ilgenstein: Thick film chemical sensors, *Sensors and Actuators B*, Vol. 4, (1991), 321
- /6/ H. Iwahara, H. Uchida, K. Ogaki, H. Nagato: Nernstian hydrogen sensor using BaCeO₃ based proton conducting ceramics at 200 - 900°C, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138(1), (1991), 295
- /7/ T. Maruyama, S. Sasaki, Y. Saito: Potentiometric gas sensor for CO₂ using solid electrolytes, *Solid State Ionics*, Vol. 23, (1987), 107
- /8/ M. Prudenziati, *Thick Film Sensors, Handbook of sensors and actuators 1*, Elsevier, Amsterdam (1994), 302
- /9/ V. Leonhard, H. Erdmann, M. Ilgenstein, K. Cammann, J. Krause, NASICON electrode for detecting sodium ions, *Sensors and Actuators B*, Vol. 18-19 (1994), 329
- /10/ W. Y. Chung, D. D. Lee, Characteristics of Fe₂O₃ thick film gas sensors, *Thin Solid Film*, Vol. 200 (1991), 329
- /11/ D. D. Lee, D. H. Choi, Thick film hydrocarbon gas sensors, *Sensors and Actuators B1*, (1990), 231
- /12/ P. T. Moseley, Materials selection for semiconductor gas sensor, *Sensors and Actuators B*, Vol. 6, (1992), 149
- /13/ D. H. Dawson, G. S. Henshaw, D. E. Williams, Description and characterisation of hydrogen sulfide gas sensor based on Cr₂-yTiyO₃, *Sensors and Actuators B*, Vol. 26-27, (1995), 76

3. SKLEP

V prispevku so opisani nekateri kemijski senzorji, ki jih je možno izdelati v debeloplastni tehnologiji. Pomebni so predvsem zato, ker so 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 TiO₂ in (Ba,Sr)TiO₃ senzorji 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/ W. Göpel, K. D. Schierbaum, SnO₂ sensors: current status and future prospects, *Sensors and Actuators B*, Vol. 26-27(1995), 1
- /2/ M. Prudenziati: Thick film technology, *Sensors and Actuators A*, Vol. 25-27, (1991), 227
- /3/ Y. Liu, W. Zhu, M. S. Tse, S. Y. Shen, Study of a new alcohol gas sensor made from ultrafine SnO₂ - Fe₂O₃ powders, *J. Mat. Sci. Lett.*, Vol. 14, (1995) 1185
- /4/ B. M. Kulwicki: Humidity sensors, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74(4), (1991), 697

Dr. Janez Holc, dipl.ing.,
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39, 61111 Ljubljana
Slovenija
tel.: +386 61 177 3900
fax: +386 61 219 385

Prispelo (Arrived): 03.10.95

Sprejeto (Accepted): 19.10.95