

Patrycja SUCHORSKA-WOŹNIAK, Grzegorz MAŁOŹIĘĆ, Helena TETERYCZ
 POLITECHNIKA WROCLAWSKA, WYDZIAŁ ELEKTRONIKI MIKROSYSTEMÓW I FOTONIKI
 Wyb. Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Wpływ lotnych związków organicznych na stabilność rezystancyjnych czujników gazu

Mgr Patrycja SUCHORSKA-WOŹNIAK

Mgr Patrycja Suchorska-Woźniak w 2010 r. ukończyła z wyróżnieniem studia magisterskie na kierunku chemia oraz równolegle uzyskała tytuł zawodowy licencjata biotechnologii na Uniwersytecie Opolskim. W 2011 r. rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Zainteresowania naukowe doktorantki skupiają się na syntezie, modyfikacji materiałów gazoczułych i opracowywaniu rezystancyjnych czujników gazów pod kątem ich zastosowania w medycynie.



e-mail: patrycja.wozniak@pwr.edu.pl

Dr hab. inż. Helena TETERYCZ

Dr hab. inż. Helena Teterycz w 1969 r. ukończyła studia chemiczne na Politechnice Wrocławskiej. W 1980 r. otrzymała tytuł doktora nauk technicznych a w 2006 r. stopień naukowy doktora habilitowanego nauk technicznych z dyscypliny Elektronika. Od 2009 roku jest zatrudniona na stanowisku prof. PWR na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki. Zainteresowania naukowe obejmują projektowanie i diagnostykę chemicznych czujników gazów oraz syntezę i charakteryzację nanomateriałów.



e-mail: helena.teterycz@pwr.edu.pl

Mgr inż. Grzegorz MAŁOŹIĘĆ

Mgr inż. Grzegorz Małozieć w 2008 r. ukończył studia magisterskie na kierunku Elektronika i Telekomunikacja na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Od tamtej pory zatrudniony jest na Politechnice Wrocławskiej. Zainteresowania naukowe skupiają się na mikroskopii bliskich oddziaływań oraz zastosowaniu rezystancyjnych czujników gazów w ochronie środowiska i wykrywaniu zagrożeń.



e-mail: grzegorz.maloziec@pwr.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań stabilności długookresowej czujników grubowarstwowych. Stabilność badano w atmosferze lotnych związków organicznych (LZO). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że stabilność czujników w bardzo dużym stopniu zależy do masy cząsteczkowej LZO. Przeprowadzono próby regeneracji czujników zatrutych LZO. Wyniki badań pokazały, że regeneracja jest możliwa.

Słowa kluczowe: czujniki grubowarstwowe, lotne związki organiczne, stabilność długookresowa.

Influence of volatile organic compounds on the stability of resistive gas sensors

Abstract

In this paper there are presented the results of stability tests and the possibility of regeneration (after poisoning by volatile organic compounds – VOC) of thick-film gas sensors. The sensors were exposed to the atmosphere with a high concentration (1000 ppm) of VOC with a chain length of C₆ to C₁₂. The temperature stimulated conductance was measured. During the experiments the temperature was changed cyclically with rate 2 deg/sec. During the first increase in temperature the characteristic inflection in the dependence of conductance was observed due to the desorption of various components adsorbed on the surface of a gas sensitive material (Fig. 2). The results of experiments showed the high sensitivity of sensors in the atmosphere with VOC which was strongly dependent on the temperature (Fig. 3). However, the inactivation occurred rapidly in the presence of VOC with high molecular weight (Fig. 5a). The initial conductance gradually increased. Tests were also carried out to evaluate the possibility of temperature regeneration of sensors exposed to the atmosphere with a high concentration (1000 ppm) of VOC. For this reason after the exposition, the sensors were heated in the ambient atmosphere with cyclically changes of the temperature. The studies showed that after the first heating in the range from 150°C to 650°C the sensor parameters were close to the initial values (Fig. 5). Thus, sensors poisoned by VOC can be temperature regenerated in the atmospheric air.

Keywords: thick-film sensors, volatile organic compounds, long-term stability.

1. Wstęp

Analiza wydychanego powietrza u osób cierpiących na zaburzenia metaboliczne pokazuje, że obok takich związków jak lotne związki siarki, trimetyloamina czy aceton mogą występować również wysokołańcuchowe związki organiczne. Detekcja konkretnych markerów z wykorzystaniem czujników może być wtedy zaburzona, czujniki są niestabilne i/lub ulegają nieodwracalnemu zatruciu. Z tego powodu przeprowadzono pierwsze testy stabilnościowe zaprojektowanego czujnika w atmosferach o wysokim stężeniu LZO.

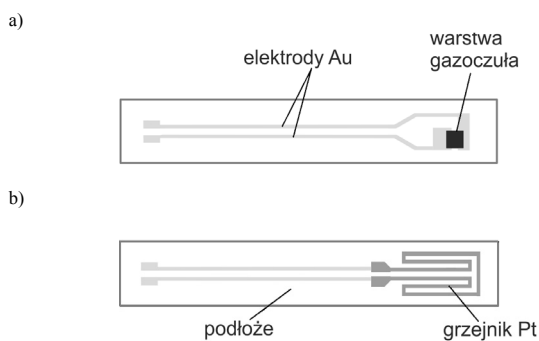
Najważniejszymi parametrami czujników gazów jest czułość, selektywność, czas odpowiedzi i powrotu oraz stabilność. Parametry te są istotne zarówno podczas stosowania tych elementów do wykrywania substancji, jak i podczas ich ilościowego oznaczania [1]. Dodatkowo stabilność długookresowa czujników decyduje nie tylko o czasie życia czujników ale również o kolejnych terminach ich recalibracji. Pożądane jest aby czas niezawodnej pracy czujników w tego typu urządzeniach był jak najdłuższy [2, 3]. Ponadto stabilność długoczasowa sensorów jest istotna i decyduje o możliwości zastosowania danego czujnika w nosach elektronicznych [4]. Wymiana czujników w tego rodzaju urządzeniach wymaga skomplikowanej i czasochłonnej procedury ponownej kalibracji całego układu pomiarowego.

Chemiczne czujniki rezystancyjne, niezależnie od ich konstrukcji, zawierają warstwę aktywną, której konduktancja (rezystancja) zależy od składu atmosfery gazowej. Ponadto zawierają elektrody pomiarowe i grzejnik, który nie tylko zapewnia właściwą temperaturę pracy czujnika, ale również bardzo często pełni rolę czujnika temperatury [5, 6]. Czujniki gazów, których warstwa aktywna wykonana jest z tlenków metali o właściwościach półprzewodnikowych posiadają zazwyczaj dobrą czułość i krótki czas odpowiedzi. Odpowiednią selektywność osiąga się przez stosowanie różnych domieszek i filtrów oraz sterowanie temperaturą pracy czujnika i obróbką sygnału wyjściowego [7]. Z kolei stabilność czujników zależy nie tylko od ich parametrów konstrukcyjnych, ale również od temperatury i składu atmosfery, której dane czujniki zostały poddane. Niektóre składniki atmosfery gazowej, np. amoniak, chlor powodują bardzo szybko dezaktywację materiału sensorowego [8].

W niniejszej pracy badano stabilność i możliwość regeneracji (po zatruciu LZO) czujników grubowarstwowych wykonanych techniką sitodruku. Czujniki te poddawano działaniu powietrza o wysokim stężeniu (1000 ppm) lotnych związków organicznych o długości łańcucha od C₆ do C₁₂ (LZO). Badania wykazały, że lotne związki organiczne o dużej masie cząsteczkowej szybko powodują dezaktywację czujników. Przeprowadzono również ocenę możliwości temperaturowej regeneracji czujników poddanych działaniu wysokiego stężenia LZO. Badania wykazały, że istnieje możliwość regeneracji temperaturowej czujników zatrutych LZO.

2. Część eksperymentalna

Czujniki wykonano standardową techniką warstw grubych na podłożach alundowych (96% Al_2O_3) o grubości 250 μm [6, 9]. Na jednej stronie podłoża nadrukowano techniką sitodruku grzejnik platynowy. Ponieważ platyna charakteryzuje się liniową temperaturową zmianą rezystancji w szerokim zakresie temperatury, dlatego grzejnik pełnił również funkcję czujnika temperatury. Na drugiej stronie podłoża umieszczono dwie złote elektrody, na które w procesie dwukrotnego sitodruku наносono materiał gazoczuły - SnO_2 domieszkowany czernią platynową (rys. 1). Gotowe struktury czujnikowe wypalano w temperaturze 850°C w czasie 2 h.



Rys. 1. Schemat konstrukcji podłoża z nadrukowanymi czujnikami od strony: a) warstwy gazoczułej; b) grzejnika platynowego.

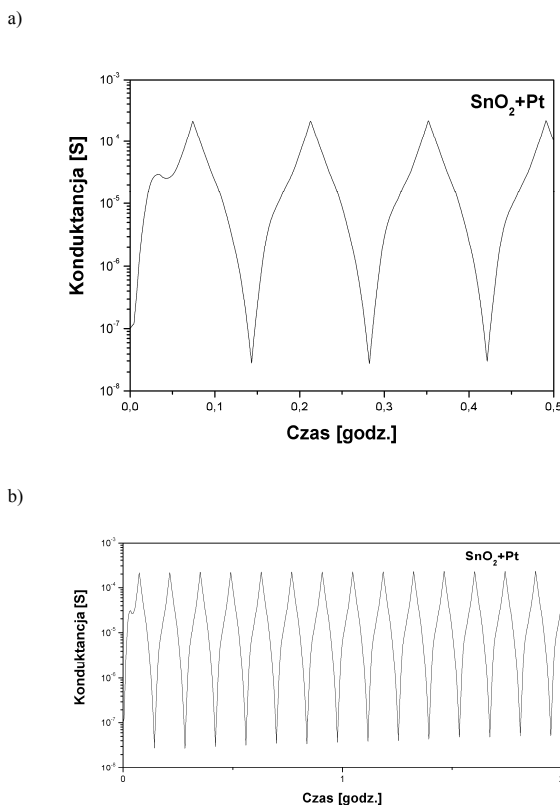
Fig. 1. Schematic view of the substrate with printed sensors from the side of: a) gas sensitive layer; b) platinum heater.

Proszek dwutlenku cyny stosowany w badanych czujnikach otrzymywano w procesie hydrolizy izopropylowego roztworu SnCl_4 i lodowatego kwasu octowego. Roztwór zawierający prekursor jonów cyny dodawano małymi porcjami do dużej objętości gorącej wody destylowanej, w której powstawał koloidalny roztwór uwodnionego dwutlenku cyny [9]. Pozbawiony jonów chlorowych osad dwutlenku cyny suszono i mieszano z proszkiem czerni platynowej. Z tak przygotowanego materiału wykonywano pastę o odpowiednich właściwościach reologicznych. Warstwę gazoczułą drukowano na wspomniane podłoże, po czym wypalano w temperaturze 850°C w czasie 2 godz.

Podczas badań czujniki poddawano działaniu atmosfery gazowej zawierającej mieszaninę par lotnych związków organicznych (LZO) o stężeniu około 1000 ppm. W atmosferze znajdowały się pary związków organicznych o różnej długości łańcucha węglowego – od C_6 do C_{12} . Badania prowadzono w zamkniętej komorze pomiarowej. Podczas badań temperatura czujnika wynosiła 300°C, a czas pomiarów wynosił 6 godzin. Po tym czasie wyłączono zasilanie czujników na 48 godzin i pozostawiono je w atmosferze LZO. Następnie wyznaczono zmiany konduktancji czujników metodą temperaturo-stymulowanej konduktancji za pomocą interfejsu elektrochemicznego Solartron SI 1287 w atmosferze otoczenia. Elektrody polaryzowano napięciem stałym o wartości 2 V. Podczas tych pomiarów zmieniano cyklicznie wartość temperatury w zakresie od 150°C do 650°C z szybkością 2 stopnie/sekundę.

Obserwacje powierzchni czujników, zarówno przed poddaniem ich działaniu atmosfery zawierającej LZO jak i po, wykonywano za pomocą mikroskopu optycznego SM 800T.

Bezpośrednio przed badaniami czujniki wygrzewano w atmosferze otoczenia zmieniając cyklicznie temperaturę. Podczas tych cyklicznych zmian temperatury czujniki bardzo szybko osiągały stan stacjonarny i ich konduktancja ustalała się na określonym poziomie zależnym od temperatury (rys. 2b). Tylko podczas pierwszego wzrostu temperatury obserwowano charakterystyczne przegięcie związane z desorpcją różnych zaadsorbowanych składników atmosfery, w której przechowywane były czujniki (rys. 2a).



Rys. 2. Typowe zmiany konduktancji czujnika podczas cyklicznych zmian temperatury w czystym powietrzu atmosferycznym (przed pomiarami); a) w pierwszych 30 minutach wygrzewania; b) w dwóch godzinach wygrzewania.

Fig. 2. Typical changes of conductance during cyclic changes of temperature in atmospheric air (before measurements); a) during first 30 min. of heating; b) during 2 hours of heating.

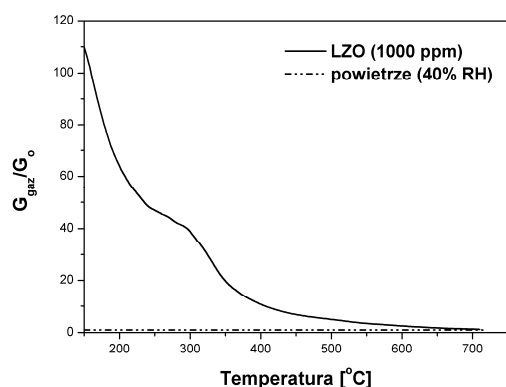
Obserwowane przegięcie na czasowych zależnościach konduktancji jest wynikiem adsorpcji cząsteczek wody i gazów reaktywnych na powierzchni materiału sensorowego. Gazy te i para wodna obecne są w powietrzu atmosferycznym, w którym przechowywane są czujniki. Na podstawie wykonanych obserwacji każdy nowy czujnik bezpośrednio przed pomiarami był wygrzewany w atmosferze otoczenia w ciągu 30 min.

W atmosferze zawierającej lotne związki organiczne konduktancja czujnika bardzo silnie wzrastała, szczególnie w temperaturze niższej niż 400°C. Na podstawie wyznaczonych temperaturowych zmian konduktancji badanych czujników wyznaczono temperaturowe zmiany czułości (rys. 3). Czułość zdefiniowano jako stosunek konduktancji czujnika w atmosferze zawierającej LZO do konduktancji w atmosferze otoczenia (1): zawierającej LZO o stężeniu 1000 ppm do konduktancji w atmosferze otoczenia (1):

$$S = \frac{G_{LZO}}{G_o} \quad (1)$$

gdzie: G_{LZO} – konduktancja czujnika w atmosferze zawierającej lotne związki organiczne, G_o – konduktancja czujnika w atmosferze powietrza atmosferycznego.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań stwierdzono, że poniżej 400°C wyraźnie wzrasta czułość sensora. W temperaturze około 300°C obserwowane jest przegięcie, które jest wynikiem zmian konduktancji czujnika wskutek zachodzących reakcji katalitycznego spalania LZO na powierzchni materiału gazoczułego (rys. 3).

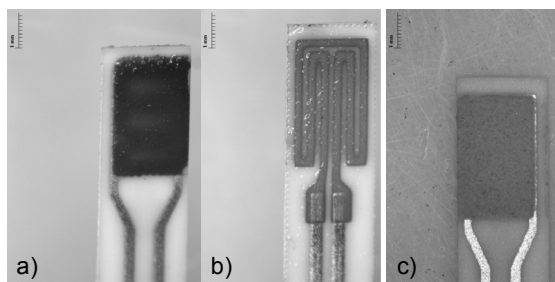


Rys. 3. Temperaturowe zmiany czułości czujnika na bazie SnO₂ domieszkowanego czernią platynową w atmosferze zawierającej 1000 ppm lotnych związków organicznych

Fig. 3. Temperature changes of the sensitivity of the sensor based on SnO₂ doped platinum black in the atmosphere containing 1000 ppm of volatile organic compounds

Dalszy intensywny wzrost czułości w temperaturze poniżej 300°C spowodowany jest adsorpcją zarówno chemiczną, jak i fizyczną cząsteczek wody obecnych w atmosferze, jak również powstających podczas spalania lotnych związków organicznych na powierzchni materiału sensorowego (3).

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że na powierzchni czujników poddanych działaniu atmosfery zawierającej pary różnych lotnych związków organicznych o stężeniu wynoszącym około 1000 ppm, zarówno od strony grzejników jak i materiału gazoczułego, widoczny jest kondensat związków organicznych (rys. 4a,b). Powszechnie przyjmuje się, że czujniki poddane działaniu atmosfery o takim składzie ulegają zatruciu. W celu określenia trwałości takiego zatrucia czujniki poddano procesowi wygrzewania cyklicznie zmieniając ich temperaturę. Po tym procesie wygrzewania powierzchnia materiału gazoczułego wyglądała tak samo jak na początku badań (rys. 4c).

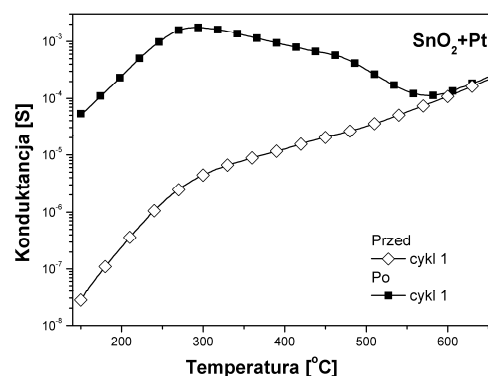


Rys. 4. Wygląd czujnika poddanego działaniu atmosfery zawierającej (LZO) od strony: a) warstwy gazoczułej; b) grzejnika; c) warstwy gazoczułej po wygrzewaniu w atmosferze otoczenia

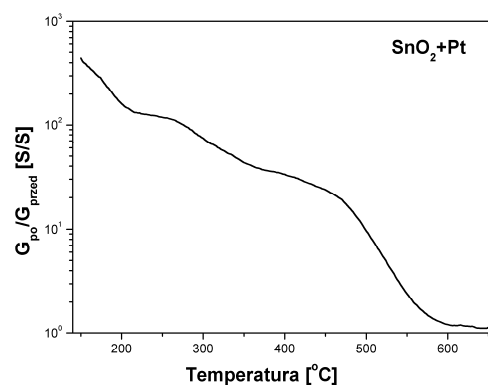
Fig. 4. View of the sensor after the treatment in the atmosphere with VOC from the side of: a) gas sensitive layer; b) heater; c) gas sensitive layer after the heating in the ambient atmosphere

Wykonane badania elektryczne wykazały, że konduktancja czujników poddanych działaniu atmosfery LZO wzrosła wielokrotnie w porównaniu do ich konduktancji wyjściowej (rys. 5). Analizując zmiany stosunku konduktancji czujników poddanych działaniu LZO do ich konduktancji wyjściowej można stwierdzić, że podczas wzrostu temperatury iloraz konduktancji stopniowo maleje i w temperaturze bliskiej 600°C osiąga wartość bliską jedności (rys. 5b). Zmiany te mogą być spowodowane dwoma czynnikami: odparowywaniem lżejszych węglowodorów z powierzchni materiału gazoczułego oraz reakcją utleniania tych związków na powierzchni materiału sensorowego.

a)



b)



Rys. 5. Temperaturowe zmiany: a) konduktancji czujnika poddanego działaniu atmosfery LZO; b) iloraz konduktancji czujnika po zatruciu LZO do konduktancji czujnika przed zatruciem

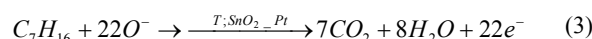
Fig. 5. Temperature changes of: a) conductance of the sensor after treatment in the atmosphere with VOC; b) quotient of the sensor conductance after the poisoning with VOCs to the sensor conductance before poisoning

Ponieważ na powierzchni czujników zatrutych i w jej pobliżu znajduje się duża ilość lotnych związków organicznych, stąd konduktancja tych czujników jest większa (rys. 5). Jednakże jak wykazała analiza wyników badań czujnik zatruty nie osiąga wyjściowych parametrów bezpośrednio po jednym procesie wygrzewania (rys. 6). Jego konduktancja w zakresie wysokich wartości konduktancji bardzo szybko stabilizuje się na określonym poziomie. Natomiast w zakresie niskich wartości temperatury poziom wyjściowy konduktancji czujnika zostaje osiągnięty po kilkunastu godzinach wygrzewania (rys. 7).

Powszechnie przyjmuje się, że w czujnikach rezystancyjnych z warstwą gazoczułą wykonaną na bazie dwutlenku cyny w temperaturze powyżej 150°C zachodzi adsorpcja chemiczna tlenu według następującej reakcji (2).



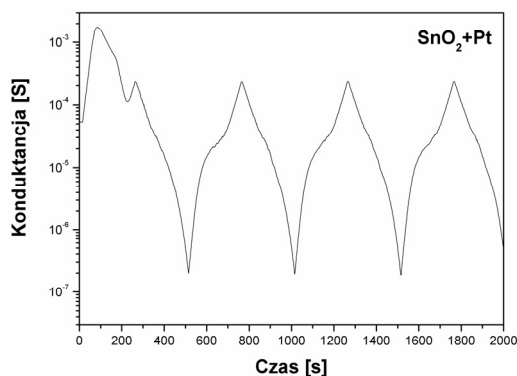
Związki organiczne które uległy kondensacji na powierzchni materiału gazoczułego lub obecne w atmosferze otoczenia reagują z jonami tlenu zaadsorbowanymi i zachodzi reakcja utleniania tych substancji według przykładowo (3).



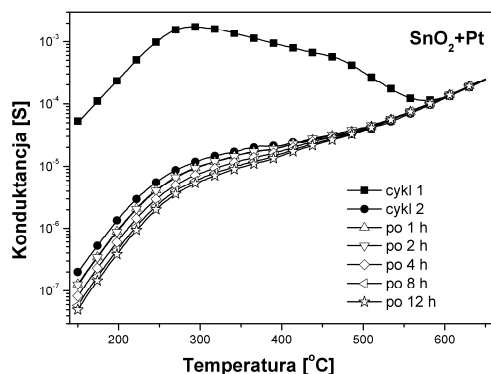
Wydaje się, że powodem zatrucia czujników poddanych długoczasowemu działaniu LZO o wysokim stężeniu wynoszącym 1000 ppm jest proces niepełnego spalania tych związków i osadzeniu się produktów tych reakcji w porach materiału sensorowego. Prawdopodobnie ten proces jest też odpowiedzialny za długi czas powrotu konduktancji do poziomu wyjściowego w zakresie niskich wartości temperatury. Podczas badań LZO ulegały adsorpcji

nie tylko na powierzchni materiału gazoczułego, ale również w jego porach. Podczas grzania, nie wszystkie cząsteczki znajdujące się w porach tego materiału uległy reakcji pełnego spalania. Część z pewnością zwięzła się, a produkty tego procesu bardzo trudno ulegają reakcji spalania.

a)

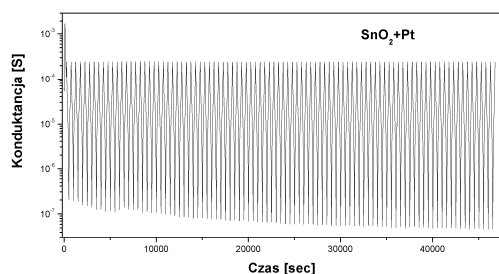


b)



Rys. 6. Zmiany konduktancji: a) w czasie podczas cyklicznych zmian temperatury od 150°C do 650°C; b) w funkcji temperatury po różnych czasach wygrzewania czujnika na bazie SnO₂ domieszkowanego czernią platynową po pomiarach (po zatruciu) w atmosferze o wysokim stężeniu lotnych związków organicznych o długości łańcucha od C₆ do C₁₂

Fig. 6. Changes of the conductance: a) during the cyclic changes of temperature from 150°C to 650°C, b) as a function of temperature at different times of heating the sensor based on SnO₂ doped platinum black after the measurements (after poisoning) in the atmosphere of high concentration of volatile organic compounds having a chain length of C₆ to C₁₂



Rys. 7. Długoczasowe zmiany konduktancji w czasie czujnika na bazie SnO₂ domieszkowanego czernią platynową podczas cyklicznych zmian temperatury od 150°C do 650°C. Pomiar w powietrzu po poddaniu czujnika działaniu powietrza o wysokim stężeniu lotnych związków organicznych o długości łańcucha od C₆ do C₁₂ (po zatruciu LZO)

Rys. 7. Long-term changes of the conductance of the sensor based on SnO₂ doped platinum black during temperature cycling changes from 150°C to 650°C. Measurement in air after the treatment of the sensor with a high concentration of volatile organic compounds having a chain length from C₆ to C₁₂ (after poisoning VOC)

3. Podsumowanie

Jednym z najważniejszych parametrów czujnika jest jego stabilność. Parametr ten jest szczególnie istotny przy doborze czujników do pracy w matrycach czujnikowych czy też w nosach elektronicznych pod kątem analizy wydychanego powietrza. Wymaga się, aby dryft parametrów czujników był jak najmniejszy. Biorąc pod uwagę konstrukcję czujników grubowarstwowych oraz warunki ich pracy dryft parametrów może być spowodowany niestabilnością elementów konstrukcyjnych tzn. elektrod, grzejników ale przede wszystkim przez procesy fizykochemiczne zachodzące na obrębie warstwy gazoczułej. Procesy starzeniowe zachodzące podczas pracy czujników powodują zmiany parametrów zarówno części receptorowej jak i aktuatorowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że wykonane dwuwarstwowe grubowarstwowe czujniki na bazie dwutlenku cyny domieszkowanego czernią platynową syntezowanego na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki charakteryzują się dobrą stabilnością w atmosferze LZO. Badania wykazały, że konduktancja czujników bezpośrednio po poddaniu ich działaniu atmosfery zawierającej LZO jest wyższa niż wyjściowa zarówno w zakresie wysokich jak i niskich wartości temperatury. Jednakże parametry czujnika poddanego cyklicznym zmianom temperatury w atmosferze powietrza powracają do poziomu wyjściowego przed narażeniem na działanie LZO.

Praca naukowa współfinansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



4. Literatura

- [1] Korotcenkov G.: Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report, Sensors & Actuators: B. Chemical, vol. 121, pp. 664-678, 2007.
- [2] Frank J., Meixner H.: Sensor system for indoor air monitoring using semiconducting metal oxides and IR-absorption, Sensors and Actuators B vol. 59, pp. 1-5, 2001.
- [3] Korotcenkov G.: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? Materials Science & Engineering, vol. 139, pp. 1-23, 2007.
- [4] Gardner J.W., Varadan V.K., Awadelkarim O.O.: Microsensors, MEMS, and Smart Devices, John Wiley & Sons, 2000.
- [5] Malyshev V.V., Pisyakov A.V.: Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas medium, Sensors & Actuators B., vol. 123, pp. 71-81, 2007.
- [6] Teterycz H.: Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazów na bazie dwutlenku cyny, Wrocław, Wydawnictwo Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2005.
- [7] Abbas A, Bouabdellah A.: Theory of solids/gas mixtures multi-interfaces: Application to the steady state interactions between a sensor array based on metal oxide semiconductor detectors and a mixture of vapours, Sensors & Actuators: B, 145, 2010, pp. 620-627.
- [8] Karunakaran B., Uthirakumar Periyayya, Chung S.J., Velumani S., Suh E.K.: TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia, Materials Characterization, vol. 58, pp. 680-684, 2007.
- [9] Teterycz H, Licznarski B.W.: Properties of selective gas-sensitive SnO₂/RuO₂/Pt composition and detection mechanism. J. Electrochem. Soc., vol. 153, H94-H104, 2006.

otrzymano / received: 30.11.2013

przyjęto do druku / accepted: 03.02.2014

artykuł recenzowany / revised paper