

## Małgorzata DZIUBANIUK, Sylwia JANORA, Paweł PASIERB, Mieczysław RĘKAS

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIK, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

## Potencjometryczny sensor chloru

## Mgr Małgorzata DZIUBANIUK

W roku akademickim 2008/2009 uzyskała stopień magistra fizyki na Uniwersytecie Pedagogicznym im. KEN w Krakowie. Obecnie jest doktorantką na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Realizuje pracę badawczą w zakresie fizykochemii ciała stałego, w szczególności dotyczącą technologii otrzymywania materiałów tlenkowych, określania ich właściwości i zastosowań do konstrukcji sensorów gazowych.

e-mail: dziubaniuk@o2.pl



## Mgr inż. Sylwia JANORA

Urodzona w 1985 r. w Dębicy. Absolwentka Liceum Ogólnokształcącego nr 1 w Dębicy. W 2007 roku ukończyła studia w Państwowej Wyższej Szkole Zawodowej w Tarnowie na kierunku chemia stosowana. W latach 2007 – 2009 studentka Akademii Górniczo – Hutniczej im St. Staszica w Krakowie na kierunku technologia chemiczna. Od 2010 r. stażystka w pracowni fizykochemicznej w Wojewódzkim Inspektoracie Farmaceutycznym w Rzeszowie.

e-mail: sylwianj@tlen.pl



## Dr inż. Paweł PASIERB

Urodzony w 1968 r. w Krakowie. Ukończył studia magisterskie (1992r.), oraz uzyskał stopień doktora nauk chemicznych (1997r.) na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie, gdzie jest zatrudniony na stanowisku adiunkta. Zainteresowania naukowe obejmują chemię i elektrochemię ciała stałego, w tym przewodniki superjonowe oraz optymalizację ich właściwości pod kątem zastosowań do konstrukcji urządzeń elektrochemicznych, np. potencjometrycznych sensorów gazowych.

e-mail: ppasierb@agh.edu.pl



## Prof. dr hab. Mieczysław RĘKAS

Jest profesorem zwyczajnym na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Tematyka badawcza obejmuje fizykochemię ciała stałego, a w szczególności: elektrochemię i termodynamikę ciała stałego, sensory gazowe, ogniwa paliwowe, właściwości elektryczne i transportowe niestechiometrycznych tlenków metali oraz elektrolitów stałych. Autor lub współautor około 250 publikacji oraz około 150 komunikatów na konferencjach naukowych.

e-mail: rekas@agh.edu.pl



## Streszczenie

Do konstrukcji sensora chloru wybrano tlenochlorek lantanu, LaOCl, jako elektrolit stały. Jego warunki preparatyki określono metodą analizy termicznej oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Mikrostrukturę spieku elektrolitu określono przy użyciu mikroskopii elektronowej. Charakterystykę sensora wyznaczono dla koncentracji chloru w powietrzu w zakresie 0-100 ppm. Skonstruowany sensor pracuje poprawnie i jest stabilny w zakresie temperatur 500 – 800°C. Wyznaczona zależność napięcia źródłowego ogniwa od koncentracji chloru jest zgodna z prawem Nernsta dla  $n=2$ .

**Słowa kluczowe:** sensory potencjometryczne, ogniwa stałe, sensor chloru, tlenochlorek lantanu.

## Potentiometric chlorine sensor

## Abstract

A chlorine gas sensor was fabricated with the Cl<sup>-</sup> ion conducting lanthanum oxy-chloride, LaOCl, a solid electrolyte. Preparation conditions, especially the optimal calcination temperature, were determined by means of the differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TG) as well as mass spectrometry (MS). According to the x-ray diffraction (XRD) analysis, the product was homogenous and crystallized in tetragonal P4/nmm structure. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that it is composed of uniform grains of the 210-260 nm dimension. The sensor manufacture consisted of several steps. Firstly, the powder of LaOCl was pressed in pellet die (100 MPa) and calcined at 700°C for 2 hours. Then, both sides of polished pellet were covered with Pt paste. It was fired at 1100°C for 2 hours after cooling down the pellet was attached to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube using the ceramic binder to allow the separation of both electrode compartments during the sensor operation. The device was dried and heated at 370°C. The electromotive force (EMF) of the constructed cell was measured as a function of temperature (400- 800°C), Cl<sub>2</sub> concentration in air (0-100 ppm) at sensing electrode and time. Air with constant concentration of chlorine (100 ppm) gas atmosphere was kept at reference electrode. The sensor exhibited reliable, stable and reproducible signal at operation temperature between 500 – 800°C. The determined EMF vs. logp(Cl<sub>2</sub>) dependence may be described by the Nernst law for  $n=2$ .

**Keywords:** potentiometric gas sensors, solid cells, chlorine gas sensor, lanthanum oxy-chloride.

## 1. Wstęp

Chlor, zarówno cząsteczkowy Cl<sub>2</sub>, jak i wchodzący w skład różnych związków, tj. fosgen (COCl<sub>2</sub>) czy lindan ( $\gamma$  – 1,2,3,4,5,6 – heksachlorocykloheksan, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>) jest bardzo niebezpieczny dla zdrowia człowieka. Dopuszczalna granica napromieniowania zawodowego dla Cl<sub>2</sub> wynosi 0,5–1 ppm, natomiast w przypadku fosgenu i heksachlorocykloheksanu stężenie to jest równe odpowiednio 0,1 oraz 0,04 ppm [1].

Wysoka reaktywność chloru jest poważną barierą w konstrukcji czujników chloru. Gaz ten niszczy często polimerowe elementy budowy sensorów, co prowadzi do nieprawidłowego ich działania (np. dryf sygnału, brak odtwarzalności), a nawet może spowodować całkowite uszkodzenie przyrządu. Ponadto im wyższa reaktywność gazu, tym trudniej jest uzyskać odwracalną odpowiedź sensora.

Kolejnym utrudnieniem w doborze odpowiedniego czujnika chloru jest poziom detekcji gazu. Chlor jest bardzo toksyczny, dlatego ważne jest, aby skonstruowany sensor był czuły na niskie stężenie tego gazu (poniżej 0,1 ppm) [2].

Wśród detektorów chloru znajdują się czujniki optyczne, potencjometryczne ze stałym elektrolitem, a także sensory wykorzystujące termoelektronową jonizację. Jednak najliczniejszą grupę stanowią czujniki półprzewodnikowe (należące do sensorów rezystancyjnych) [2-5] oraz elektrochemiczne [6-7]. Sensory elektrochemiczne, zwłaszcza potencjometryczne, stanowią najbardziej obiecującą grupę, z powodu ich wysokiej selektywności oraz szybkiej i powtarzalnej odpowiedzi [7]. Ponadto są one łatwe w obsłudze oraz cechują się wysoką długoczasową stabilnością [7].

Przykładem takiego czujnika jest ZrO<sub>2</sub> stabilizowany MgO. W rozwiązaniu tym rurka cyrkonowa, pełniąca rolę elektrolitu, pokryta jest trójskładnikową fazą pomocniczą BaCl<sub>2</sub>-KCl-MgO. Dodatek KCl do BaCl<sub>2</sub> skutecznie poprawia przewodnictwo jonowe elektrolitu. Natomiast domieszka MgO zwiększa gęstość fazy pomocniczej przylegającej do rurki cyrkonowej. Sensor ten ma dobre charakterystyki w zakresie stężeń 1–100 ppm Cl<sub>2</sub> w temperaturze 550 – 650°C. Jedną z wad czujnika jest jego wrażliwość na wpływ pary wodnej [8].

Innym przykładem elektrochemicznego czujnika chloru jest ogniwo  $\text{PbCl}_2\text{-KCl|PbCl}_2\text{-KCl|Cl}_2(\text{g})|\text{RuO}_2$ . Rolę elektrolitu spełnia  $\text{PbCl}_2$  domieszkowany KCl, który jest mniej wrażliwy na wilgoć, natomiast  $\text{RuO}_2$  stanowi elektrodę pomiarową. Czujnik ten pracuje w zakresie temperatur 170 – 240°C. Jego czas życia w 150°C w obecności 3 ppm chloru wynosi 13 miesięcy. Wraz ze wzrostem temperatury do 240°C i stężenia do 400 ppm  $\text{Cl}_2$ , czas życia skraca się do 2 dni. Spowodowane jest to słabą odpornością ołowiu na wpływ otaczającej atmosfery. Wydłużenie czasu życia takiego sensora możliwe jest dzięki zastosowaniu Ag ( $\text{Ag-AgCl}$ ) jako elektrody odniesienia. Sensor oparty na  $\text{Pb-Cl}_2$  skuteczny jest przy wykrywaniu niewielkich ilości chloru [9].

Jedną z wad czujników ze stałym elektrolitem jest konieczność pracy w podwyższonej temperaturze, gdyż w temperaturze otoczenia elektrolity stałe charakteryzują się niską przewodnością elektryczną. Również szybkość reakcji elektrodowych w takich warunkach jest bardzo mała.

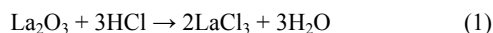
Czujnikiem, który pracuje w wysokich temperaturach, około 800°C jest sensor  $(\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{OCl}_{0,9}\text{-Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Należy on do III typu (według klasyfikacji Weppnera [10]) potencjometrycznych sensorów gazowych. Czujnik ten powstał z połączenia dwóch rodzajów stałych elektrolitów:  $(\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{OCl}_{0,9}$ , gdzie ruchliwym anionem jest  $\text{Cl}^-$  oraz z  $\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , w którym ruchliwym kationem jest jon  $\text{Sc}^{3+}$ . Niewątpliwą zaletą tego czujnika jest wysoka stabilność nie tylko w podwyższonych temperaturach (do 970°C) ale również w różnych atmosferach (w mieszaninie gazów: chlor  $\text{Cl}_2$ , azot  $\text{N}_2$ , tlen  $\text{O}_2$ ) [6].

Głównym celem niniejszej pracy było określenie przydatności  $\text{LaOCl}$  do konstrukcji potencjometrycznego czujnika chloru. Celem praktycznym było skonstruowanie prototypowego sensora chloru, opartego na  $\text{LaOCl}$ , wyznaczenie charakterystyk sensorowych oraz wstępne określenie jego mechanizmu działania.

## 2. Opis eksperymentu

### Preparatyka elektrolitu

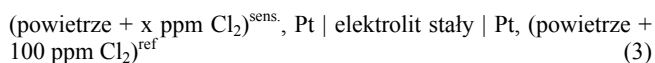
Tlenochlorek lantanu otrzymano poprzez rozpuszczenie tlenku lantanu  $\text{La}_2\text{O}_3$  w 3 molowym kwasie solnym  $\text{HCl}$ . Reakcję otrzymywania tlenochloru lantanu opisują następujące równania reakcji:



Odważoną porcję  $\text{La}_2\text{O}_3$  zalewano 3 molowym  $\text{HCl}$  stosując trzykrotny nadmiar  $\text{HCl}$ . Składniki dokładnie wymieszano, a następnie umieszczono je na łaźni wodnej. Po rozpuszczeniu roztwór pozostawiono w temperaturze pokojowej, do wytrącenia żelu i wysuszenia, na okres 1 tygodnia. Po tym czasie powstały żel  $\text{LaOCl}$  poddano kalcynacji w temperaturze 700°C przez 6 godzin. Po kalcynacji preparat rozcierano na drobny proszek w moździerzu agatowym w celu homogenizacji. Po homogenizacji wykonano pastylki stosując ciśnienie 100 MPa. Pastylki poddano spiekaniu w temperaturze 800°C przez 2 godziny.

### Konstrukcja ogniwa stałego

Skonstruowano sensor potencjometryczny, zbudowany jako stężeniowe ogniwo stałe, według schematu:



gdzie:  $(\text{powietrze} + x \text{ ppm Cl}_2)$  – mieszanina  $x$  chloru i powietrza znajdująca się po stronie elektrody pomiarowej (sens.),  $(\text{powietrze} + 100 \text{ ppm Cl}_2)$  – mieszanina 100 ppm chloru i powietrza znajdująca się po stronie elektrody referencyjnej (ref.), Pt – porowata elektroda platynowa, elektrolit stały –  $\text{LaOCl}$ .

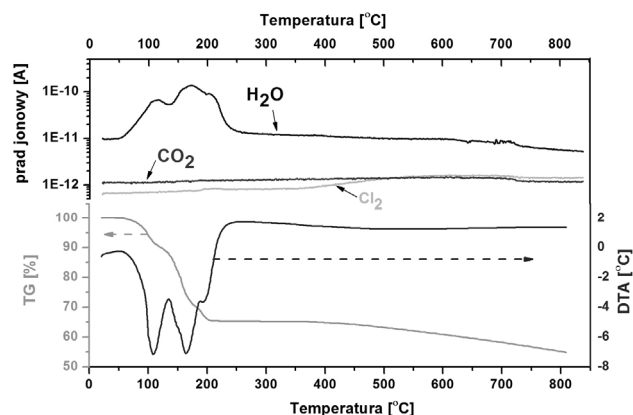
Przygotowanie ogniwa składało się z kilku etapów. Na spieczoną pastylkę z  $\text{LaOCl}$  wyszlifowaną do średnicy około 8 mm, nałożono obustronnie pastę platynową (produkcji firmy Demetron), tak aby zajmowała ona centralny obszar pastylki. Następnie pastylkę suszono początkowo w temperaturze pokojowej przez około 1 godzinę, a potem w suszarce w temperaturze 100°C. Końcowym etapem przygotowania porowatej elektrody było wypalanie jej w piecu w temperaturze 850°C przez 5 min. Gotową elektrodę przyklejono do otwartej rurki ceramicznej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za pomocą klejów CERAMBOND 885/516, suszono i następnie wypalono w temperaturze 370°C. Przygotowane w ten sposób ogniwo umieszczono w uchwycie pomiarowym i przystąpiono do wykonywania pomiarów charakterystyk sensorowych.

Układ pomiarowy, w którym przeprowadzono pomiary charakterystyk sensorowych składał się z następujących elementów:

- Uchwyt próbek  
Uchwyt umożliwił pomiar napięcia źródłowego sensora w kontrolowanych temperaturach i atmosferach gazowych. Ze względu na fizyczne rozdzielanie od siebie przestrzeni elektrodowych pomiar mógł być prowadzony w różnych atmosferach (po stronie elektrody pomiarowej i referencyjnej).
- Piec z układem sterowania temperatury  
W pomiarach zastosowano piec rurowy, natomiast układ sterowania temperaturą pieca stanowiły sterowniki firmy Shimaden.
- Tor pomiarowy  
Tor pomiarowy składał się ze skanera analogowego (Systemy Kontrolno – Pomiarowe Jota s.c.) oraz multimetru Hewlett–Packard HP 34401A. Elementy te były sterowane komputerowo z zastosowaniem interfejsu RS-232, dzięki czemu pomiar mógł być prowadzony według określonego programu.

## 3. Analiza termiczna $\text{LaOCl}$

W celu określenia warunków kalcynacji, niewielkie ilości proszków  $\text{LaOCl}$  na wstępnym etapie preparatyki (po wymieszaniu substratów i wysuszeniu) poddano badaniom TG/DTA z jednoczesną analizą gazowych produktów reakcji (MS). Pomiary wykonano za pomocą urządzenia firmy TA Instruments, typ SDT 2960.



Rys. 1. Wykres dolny: TG i DTA w funkcji temperatury dla  $\text{LaOCl}$  przed kalcynacją. Wykres górny: prądy jonowe rejestrowane podczas grzania  $\text{LaOCl}$  (żel po wysuszeniu)

Fig. 1 Below: TG & DTA plots of  $\text{LaOCl}$  before calcination as a function of temperature. Above: ionic current recorded during calcination of  $\text{LaOCl}$  dried gel

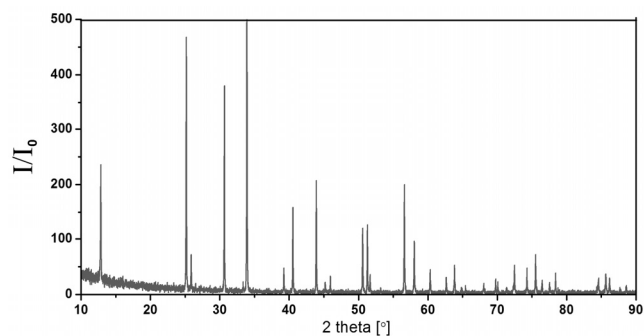
Na rys. 1 można zaobserwować w zakresie temperatur 50 – 250°C przemianę związaną z wydzielaniem się wody. Proces ten zachodzi w trzech etapach, praktycznie nierozdzielnych, następujących jeden po drugim. Powyżej temperatury 350°C na wykresie TG widoczny jest wyraźny spadek masy, który związany jest z wydzielaniem się chloru.

Na podstawie pomiarów TG/DTA oraz analizy lotnych produktów gazowych MS (rys. 1), przeprowadzonych podczas rozkładu termicznego LaOCl w atmosferze powietrza, zaproponowano temperaturę kalcynacji, w której reakcja ich rozkładu zachodzi do końca. Wynosi ona 700°C.

#### 4. Badania rentgenowskie LaOCl

Badania metodą XRD wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips Analytical, typ X'pert PW – 3710. Pomiar prowadzono przy użyciu promieniowania Cu - K $\alpha$  (lampa miedziana), w zakresie kąta 2 $\theta$  od 10° do 80°.

Na rys. 2 przedstawiono rentgenogram LaOCl dla temperatury 700°C i czasu kalcynacji 12 godzin.



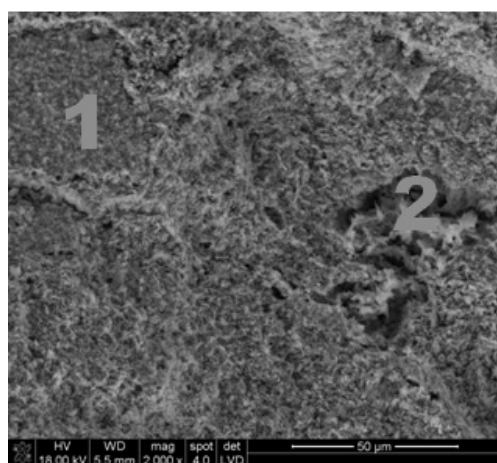
Rys. 2. Rentgenogram LaOCl

Fig. 2. X-ray diffraction pattern for LaOCl

Tlenochlorek lantanu krystalizuje w strukturze tetragonalnej (grupa przestrzenna P4/nmm). Dla temperatury 700°C i czasu kalcynacji 12 h otrzymano jednofazowy produkt końcowy.

#### 5. Badania mikrostruktury spieków LaOCl

Badania mikrostruktury spieku elektrolitu stałego wykonano techniką mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą mikroskopu skaningowego firmy JEOL, model JSM-5400 wyposażonego w przystawkę do analizy chemicznej w mikroobszarach EDS, produkcji firmy Oxford Instruments. Na rys. 3 przedstawiono mikrofotografię próbki tlenochlorku lantanu po spiekaniu (800°C/2h). Analiza punktowa w obszarach 1 i 2 wykazała, że występują porównywalne ilości tlenu, chloru i lantanu. Wynik ten świadczy o homogeniczności chemicznej próbki.

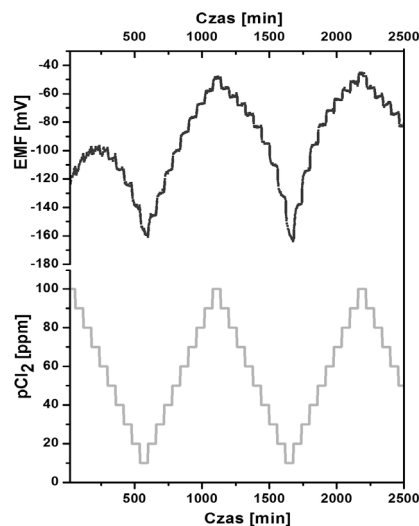


Rys. 3. Mikrofotografia LaOCl po spiekaniu (800°C/2h), 1 i 2 oznaczają obszary, w których dokonano analizy punktowej

Fig. 3. Micrograph of LaOCl after sintering (800°C/2h), 1& 2 denote regions in which the point analysis was performed

#### 6. Wyniki pomiarów charakterystyk sensorowych

Na rys. 4 przedstawiono charakterystykę sensorową w temperaturze 700°C. Wykres dolny przedstawia zmiany ciśnienia chloru w trakcie pomiaru, natomiast górny wykres przedstawia zmierzoną odpowiedź sensora (EMF) na zmiany ciśnienia cząstkowego chloru.



Rys. 4. Typowa charakterystyka sensora Cl<sub>2</sub> wyznaczona w temperaturze 700°C.

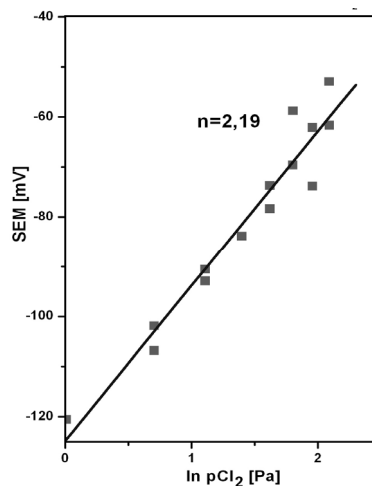
Fig. 4. One of the typical Cl<sub>2</sub> sensor responses at 700°C.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w zakresie temperatur 500 – 800°C sensor działa poprawnie i wykazuje dobrą czułość oraz powtarzalność względem koncentracji chloru. Średni czas 95% odpowiedzi sensora wynosi 22±10 minut.

Rys. 5 przedstawia przykładowo zależność napięcia źródłowego ogniwa jako funkcję ln pCl<sub>2</sub> w temperaturze 500°C. Wyznaczone wartości parametrów  $n$  są zbliżone do wartości teoretycznej  $n_{teoret.} = 2$ , zgodnie z założoną reakcją elektrodową:



Różnice pomiędzy wartościami doświadczalnymi parametru  $n$  od wartości teoretycznej  $n_{teoret} = 2$ , mogą być spowodowane niedoskonałością elektrolitu stałego lub brakiem lokalnych równowag reakcji (4) przy obu elektrodach [7].



Rys. 5. Zależność napięcia źródłowego (SEM) ogniwa od ln(pCl<sub>2</sub>) w temperaturze 500°C

Fig. 5. Dependence of EMF of the cell as a function ln(pCl<sub>2</sub>) at 500°C

## 7. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Tlenochlorek lantanu krystalizuje w strukturze tetragonalnej (grupa przestrzenna  $P4/nmm$ ). Dla temperatury  $700^{\circ}\text{C}$  i czasu kalcynacji 12 godzin otrzymano jednofazowy produkt końcowy  $\text{LaOCl}$ .
2. Ustalona optymalna temperatura kalcynacji dla  $\text{LaOCl}$  wynosiła  $700^{\circ}\text{C}$ .
3. Wyniki badań przeprowadzone techniką elektronowej mikroskopii elektronowej (wraz z wykonaną analizą punktową) wykazały, że otrzymany  $\text{LaOCl}$  jest homogeniczny.
4. Wyznaczone charakterystyki sensorowe pokazują, że skonstruowany sensor pracuje poprawnie i jest stabilny w zakresie temperatur  $500 - 800^{\circ}\text{C}$ .
5. Wyliczone, w oparciu o zależność Nernsta, wartości parametru  $n$  były zbliżone do wartości teoretycznej  $n_{\text{teoret.}} = 2$ . Występujące odstępstwa od prawa Nernsta mogły być spowodowane niedoskonałością elektrolitu stałego lub brakiem lokalnych równowag reakcji elektrochemicznych przy obu elektrodach.

*Praca ta powstała w wyniku realizacji projektu pt.: „Czujniki i sensory do pomiarów czynników stanowiących zagrożenia w środowisku – modelowanie i monitoring zagrożeń”. Projekt finansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego i budżet Państwa, w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013. Umowa o dofinansowanie nr POIG.01.03.01-02-002/08-00.*

## 8. Literatura

- [1] Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc. 60th Edition, United States Federal Register, Boca Raton, Florida, 1980 p. D-123,
- [2] Bender F., Kim C., Mlsna T., Vetelino J. F.: Characterization of a  $\text{WO}_3$  thin film chlorine sensor. *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 281 – 286.
- [3] Miyata T., Minami, T.: Stability and sensing mechanism of high sensitivity chlorine gas sensors using transparent conducting oxide thin films. *Thin Solid Films* 355 – 356 (1999) 35 – 40.
- [4] Patil D. R., Patil L. A.: Room temperature chlorine gas sensing using surface modified  $\text{ZnO}$  thick film resistors. *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 546 – 553.
- [5] Niu X., Weiping Du, Weimin Du: Preparation and gas sensing properties of  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ). *Sensors and Actuators B* 99 (2004) 405 – 409.
- [6] Imanaka N., Okamoto K., Adachi G.: New chlorine gas sensor fabricated from chlorine anion- and scandium (III) cation-conducting solid electrolytes. *Sensors and Actuators B* 93 (2003) 3233-236.
- [7] Pasierb P., Rekas M.: Solid-state potentiometric gas sensors- current status and future trends. *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 3-25.
- [8] Yan Y., Miura N. and Yamazoe N.: Potentiometric sensor using stabilized zirconia for chlorine gas. *Sensors and Actuators B* 24 – 25 (1995) 287 – 290.
- [9] Pelloux A., Gonrad C.: Solid state electrochemical sensor for chlorine and hydrogen chloride gas trace analysis. *Sensors and Actuators B* 59 (1999) 83 – 88.
- [10] Weppner W.: Solid state electrochemical gas sensors, Proc. Int. Meet. Chemical Sensors, Bordeaux, France, July 7-10, 1986 pp. 59-68.

otrzymano / received: 02.03.2010

przyjęto do druku / accepted: 04.05.2010

artykuł recenzowany

## INFORMACJE

# Wydawnictwo PAK

specjalizuje się w wydawaniu czasopisma *Pomiary Automatyka Kontrola* i książek popularno-naukowych w dziedzinie automatyki i pomiarów

Osoby i firmy przemysłowe zainteresowane współpracą z Wydawnictwem proszone są o kontakt bezpośredni dla uściślenia szczegółów współpracy

Wydawnictwo PAK  
00-050 Warszawa  
ul. Świętokrzyska 14A  
tel./fax 22 827 25 40

Redakcja PAK  
44-100 Gliwice  
ul. Akademicka 10, p. 30b  
tel./fax 32 237 19 45  
e-mail: [wydawnictwo@pak.info.pl](mailto:wydawnictwo@pak.info.pl)