

Piotr JASIŃSKI\*, Bogdan CHACHULSKI\*\*, Antoni NOWAKOWSKI\*

POLITECHNIKA GDAŃSKA

\*WYDZIAŁ ELEKTRONIKI, TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI

\*\*WYDZIAŁ CHEMICZNY

## Czujniki dwutlenku węgla - elektrochemiczne czujniki ze stałym elektrolitem

### Strzeszczenie

W pracy omówiono elektrochemiczne czujniki dwutlenku węgla ze stałym elektrolitem. Opisano aktualne tendencje badań i rozwiązań czujników potencjometrycznych, amperometrycznych oraz czujników opartych o kinetykę reakcji chemicznej. Przedstawiono również technologie, które są użyte do budowy czujników.

### Abstract

In this paper solid state electrochemical carbon dioxide sensors are presented. New tendencies of investigations and design of potentiometric and amperometric sensors are shown. Also a new method of measurements based on kinetics of chemical reaction is described. Examples of sensors prepared in typical ceramic technology and thin and thick film technology are presented.

### Wstęp

Dwutlenek węgla jest jednym z najważniejszych gazów atmosferycznych i zajmuje istotne miejsce w procesach biologicznych oraz technologicznych. Pomimo, że w atmosferze typowe stężenie  $\text{CO}_2$  wynosi 360 ppm to w pomieszczeniach mieszkalnych, w szkołach, sklepach, tunelach, na parkingach wielopoziomowych poziom  $\text{CO}_2$  może szybko przekroczyć dopuszczalne stężenie 5000 ppm (zalecane maksymalne stężenie wynosi 1000 ppm).

W spalinach samochodów osobowych stężenie  $\text{CO}_2$  wynosi 40 - 50 tys. ppm. W procesach przemysłowych, takich jak fermentacja, spalanie, w szklarniach oraz na wysypiskach odpadów i oczyszczalniach ścieków poziom stężenia  $\text{CO}_2$  powinien być monitorowany i kontrolowany. Szeroko stosowane metody spektrometrii podczerwieni do monitoringu  $\text{CO}_2$  są jednak bardzo kosztowne, a urządzenia wyposażone w elementy optyczne bardzo delikatne.

Wśród tanich metod monitoringu środowiska zwrócono szczególną uwagę na elektrochemiczne czujniki z ciekłym elektrolitem [1] oraz na elektrochemiczne czujniki ze stałym elektrolitem. W tym artykule zostanie przedstawiony przegląd elektrochemicznych czujników dwutlenku węgla ze stałym elektrolitem.

Mgr inż. Piotr JASIŃSKI

asystent w Katedrze Elektroniki Medycznej i Ekologicznej, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska

Dr inż. Bogdan CHACHULSKI

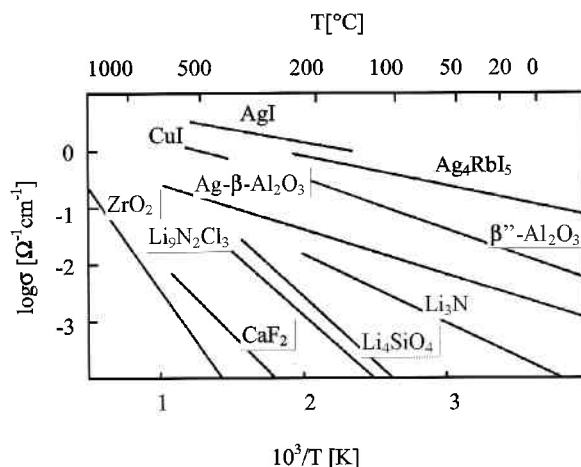
prof. PG - kierownik Katedry Elektroniki Medycznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Dr hab. inż. Antoni NOWAKOWSKI

prof. PG - kierownik Katedry Elektroniki Medycznej i Ekologicznej, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska

### Czujniki elektrochemiczne ze stałym elektrolitem

Czujnikami elektrochemicznymi ze stałym elektrolitem przejęto nazywać czujniki, do budowy których wykorzystuje się przewodniki superjonowe (elektrolity stałe). Przewodniki superjonowe są grupą materiałów, których jonowe przewodnictwo elektryczne osiąga wartość rzędu 1 S/cm. W temperaturze pokojowej liczebność materiałów o przewodnictwie superjonowym jest niewielka. Jednak sporo materiałów ujawnia swoje przewodnictwo superjonowe w podwyższonych temperaturach. Zależność przewodności w funkcji temperatury wybranych materiałów superjonowych przedstawia rys. 1 [9].



Rys. 1. Wykres konduktancji w funkcji temperatury wybranych elektrolitów stałych

Badania tej ciekawej grupy materiałów superjonowych są prowadzone bardzo intensywnie na świecie dzięki ich szerokiemu zastosowaniu w bateriach, kondensatorach elektrolitycznych, ogniwach paliwowych, szklach elektrochromowych oraz czujnikach [3].

Elektrochemiczne czujniki gazów ze stałym elektrolitem posiadają wiele zalet:

- mierzona wielkość (ciśnienie parcjalne - cząsteczkowe) jest bezpośrednio przetwarzana na sygnał elektryczny (prąd lub napięcie),
- sygnał elektryczny może być dokładnie mierzony,
- czujniki są tanie przy dużej skali produkcji,
- najczęściej czujniki są selektywne,

- w przeciwieństwie do czujników z ciekłym elektrolitem, elektrolit nie może wycieć.

Jedną z niewielu wad jakie tego typu czujniki posiadają jest podwyższona temperatura pracy. Powodem zwiększenia temperatury czujnika jest niska przewodność elektrolitu stałego oraz niska kinetyka reakcji elektrodowej w temperaturze pokojowej.

Elektrochemiczne czujniki ze stałym elektrolitem najczęściej dzieli się na potencjometryczne i amperometryczne w zależności od tego, czy mierzonym sygnałem elektrycznym jest napięcie czy też prąd.

### Czujniki potencjometryczne

W 1977 roku Gauthier [2] skonstruował czujnik dwutlenku węgla wykorzystując do jego budowy stały elektrolit. Od tego czasu nastąpił burzliwy rozwój czujników opartych o stały elektrolit. Typowy czujnik elektrochemiczny zbudowany jest w postaci ogniwa galwanicznego składającego się z elektrolitu stałego oraz elektrody pomiarowej i referencyjnej. Siła elektromotoryczna prawidłowo zaprojektowanego ogniwa zależy od stężenia mierzonego gazu zgodnie z prawem Nernsta.

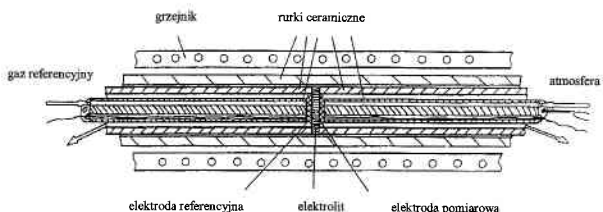
$$E = E_0 + \ln p_{CO_2}$$

Weppner [10] sklasyfikował czujniki potencjometryczne ze stałym elektrolitem zgodnie z relacją jaka zachodzi pomiędzy mierzonym gazem a elektrolitem. Zgodnie z tym podziałem wyróżnia się trzy typy czujników potencjometrycznych:

- TYP I gaz mierzony wchodzi w stan równowagi z ruchomym jonem elektrolitu
- TYP II gaz mierzony wchodzi w stan równowagi z nieruchomym jonem elektrolitu
- TYP III gaz mierzony wchodzi w stan równowagi z pośrednią warstwą czułą oddzielającą gaz od elektrolitu.

Większość czujników dwutlenku węgla należy do typu III. Typowymi elektrolitami stałymi wykorzystywanymi w konstrukcjach czujnika są NASICON i Na -  $\beta/\beta'$  alumina, w których ruchomym jonem są jony sodu.  $K_2CO_3$  jest jednym z nielicznych elektrolitów wykorzystywanych do budowy czujnika dwutlenku węgla typu II. Czujniki dwutlenku węgla typu I nie istnieją, gdyż nie ma elektrolitu posiadającego ruchome cząsteczki  $CO_2$ .

W przypadku czujnika III typu elektrodą pomiarową są węglany. Bardzo dobre rezultaty uzyskuje się dla elektrody pomiarowej przygotowanej z mieszaniny węglanu sodu i węglanu baru. Dużo większe trudności nastęrcza przygotowanie elektrody referencyjnej. Często stosowane są gazy referencyjne, jednakże w tym przypadku wymagana jest dobra izolacja pomiędzy elektrodą pomiarową i referencyjną, co nie jest takie łatwe do realizacji biorąc pod uwagę temperaturę pracy czujników i różne współczynniki rozszerzalności materiałów. Dodatkowo skomplikowana konstrukcja czujnika (rys. 2) wymaga ciągłego do-



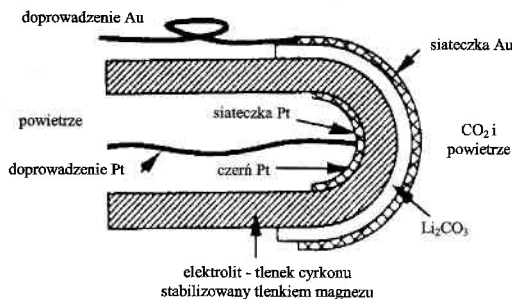
Rys. 2. Konstrukcja czujnika wykorzystującego gaz jako elektrodę referencyjną.

starzania gazu referencyjnego, ograniczając tym samym możliwości zastosowania czujnika.

Innym rozwiązaniem jest wykorzystanie brązów sodowych ( $Na_xCoO_2$ ,  $Na_xNiO_2$ ,  $Na_xWO_3$ ) jako elektrod referencyjnych. Elektrody tego typu należy izolować od atmosfery, gdyż gazy z atmosfery mogą zmienić aktywność jonów sodu. Izolacja nie jest prosta ze względu na różne współczynniki rozszerzalności cieplnej materiałów oraz wysoką reaktywność sodu w temperaturach pracy czujnika. Dodatkowo siła elektromotoryczna czujnika zależy nie tylko od stężenia dwutlenku węgla, ale również od stężenia tlenu, gdyż reakcja elektrodowa z cząsteczkami tlenu występuje jedynie na elektrodzie pomiarowej.

Pomimo wielu problemów z przygotowaniem elektrody referencyjnej w czujnikach dwutlenku węgla znaleziono materiał, który nie wymagał stosowania izolacji. Maier [6] zaproponował mieszaniny materiałów  $Na_3SnO_3$  i  $SnO_2$ ,  $Na_2Ti_3O_7$  i  $Na_2Ti_6O_{13}$  oraz  $Na_2Ti_6O_{13}$  i  $TiO_2$ , które doskonale spełniają rolę "otwartych" elektrod referencyjnych. Sekret tych materiałów polega na tym, nie tworzą one węglanów na swojej powierzchni. Zatem są chemicznie stabilne względem dwutlenku węgla.

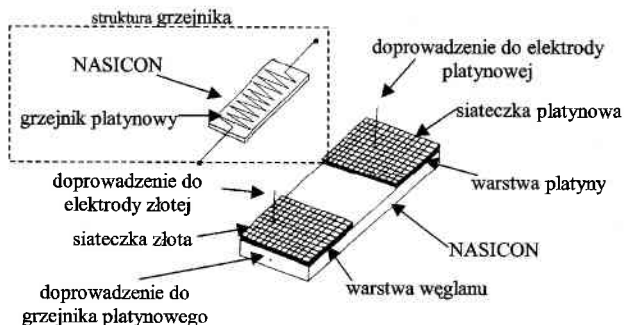
Elektrochemiczne czujniki ze stałym elektrolitem są przygotowywane w różnych technologiach. Na etapie badań często są wykonane w postaci pastylki, sześcianu lub tulejki ceramicznej [rys. 3]. Kształt jest w tym przypadku zdeterminowany kształtem elektrolitu uzyskanym w procesie technologicznym (elektrolit po wstępnej syntezie jest prasowany i poddany krystalizacji



Rys. 3. Czujnik dwutlenku węgla w postaci tulejki ceramicznej [11]

w odpowiedniej temperaturze). Dalsze warstwy niezbędne do uzyskania właściwej struktury czujnika są nanoszone na elektrolit. W tym przypadku nie jest wymagane bardzo kosztowne zaplecze technologiczne, jednak występują trudności z wprowadzeniem doprowadzeń z komory wysokotemperaturowej i stabilizacją odpowiedniej temperatury pracy czujnika (zwykle 300 - 600°C).

Wiele rozwiązań czujników wykorzystuje technologię cienko- i grubowarstwową [rys. 4]. Technologie te umożliwiają integra-



Rys. 4. Czujnik dwutlenku węgla przygotowany w technologii grubowarstwowej [8]

Tabela 1. Zestawienie wybranych czujników dwutlenku węgla

elektroda odniesienia	elektrolit	elektroda pomiarowa	zakres czułości
O <sub>2</sub> , Ag	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	30-1000ppm
CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> , TiO <sub>2</sub> , Au	NASICON	Au, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1-1*10 <sup>4</sup> ppm
Pt, Na	β/β'' alumina	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	5-8*10 <sup>5</sup> ppm
1000ppm CO <sub>2</sub> , Au	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	10-1000ppm
O <sub>2</sub> , Pt	MgZr <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	3000-1*10 <sup>6</sup> ppm
Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	β/β'' alumina	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	100-20*10 <sup>3</sup> ppm
O <sub>2</sub> , Pt	MgZrPSiO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	5000-6*10 <sup>3</sup> ppm
O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , Pt	LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 0.2Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> wraz z (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.25</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.75</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	100-20*10 <sup>3</sup> ppm
O <sub>2</sub> , Pt	NASICON	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + BaCO <sub>3</sub> , Pt, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	100-4000ppm

cję grzejnika ze strukturą czujnika, co znacznie upraszcza układ odpowiedzialny za doprowadzenie do odpowiedniej temperatury pracy czujnika.



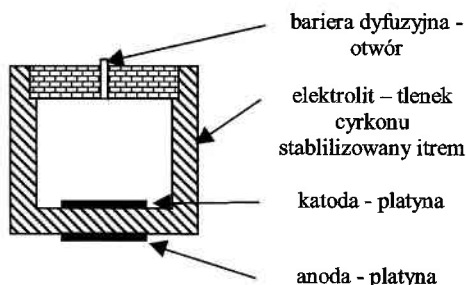
Rys. 5. Schemat zasady działania czujnika amperometrycznego

### Czujniki amperometryczne

Czujnik amperometryczny pracuje jako pompa, która pod wpływem przyłożonego napięcia pompuje gaz poprzez elektrolit od katody do anody. W ten sposób gradient koncentracji powstaje w kanale dyfuzyjnym.

Mierzony prąd jest prądem granicznym dyfuzji, którego stężenie jest wprost proporcjonalne do stężenia mierzonego gazu. Jest to niewątpliwa zaleta w porównaniu do logarytmicznej charakterystyki w czujnikach potencjometrycznych. Ze względu na brak odpowiednich elektrolitów stałych czujniki amperometryczne dwutlenku węgla nie są jednak tak szeroko reprezentowane jak czujniki potencjometryczne.

Jedną z niewielu realizacji amperometrycznego czujnika dwutlenku węgla ze stałym elektrolitem pracującego w mieszaninie dwutlenku węgla z azotem zaproponował Narducci [7]. Elektrolitem stałym jest tlenek cyrkonu stabilizowany itrem, zaś jako elektrody użyto platyny (rys. 6). W temperaturach 730 - 850°C po spolaryzowaniu czujnika napięciem 1V, prąd czujni-

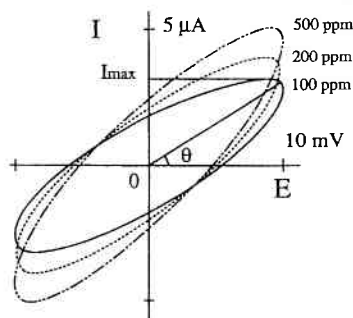


Rys. 6. Amperometryczny czujnik dwutlenku węgla

ka jest wprost proporcjonalny do stężenia dwutlenku węgla. Ograniczeniem w stosowaniu czujnika jest badana mieszanina. W przypadku, gdy w badanym gazie znajduje się tlen to prąd czujnika jest również zależny od jego stężenia.

### Czujniki oparte o kinetykę reakcji chemicznej

W ostatnich latach została zaproponowana nowa technika pomiaru stężenia dwutlenku węgla [5]. Czujnik w postaci typowego ogniwa galwanicznego Pt, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> | β/β'' alumina | Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pt zostaje pobudzony sinusoidalnie zmiennym napięciem o amplitudzie 10 - 100 mV i częstotliwości 0,5Hz i jednocześnie mierzony jest prąd. Prąd ogniwa jest związany z kinetyką reakcji elektrodowej, która zachodzi w wyniku pobudzenia napięciowego. Wraz ze zmianą koncentracji CO<sub>2</sub> zmienia się kształt charakterystyki - wartości amplitudy prądu oraz przesunięcie fazy pomiędzy napięciem i prądem (rys. 7).



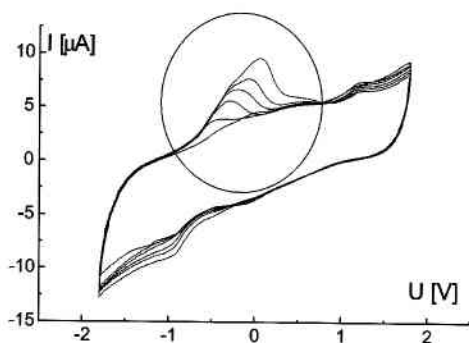
Rys. 7. Charakterystyka prądowo-napięciowa czujnika dwutlenku węgla opartego o kinetykę reakcji elektrodowej

Zasadę działania czujnika opartego na kinetyce reakcji zmiany stochiometrii Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> przez jony sodu. Gaz wokół czujnika stara się wejść w stan równowagi z Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> poprzez zmianę zawartości CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Reakcja ta zachodzi z pewną szybkością, która niekoniecznie musi pokrywać się z szybkością zmian napięcia. Wartość prądu reakcji zależy jednak od koncentracji CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> w atmosferze.

Również w naszym zespole prowadzone są badania nad czujnikami opartymi o kinetykę reakcji elektrodowej. Jednakże stosowane jest pobudzenie napięciowe o znacznie większych wartościach. Dzięki temu na powierzchni czujnika zachodzą dwa

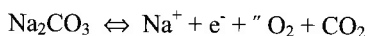
równoległe procesy. Pierwszy proces jest związany z powstaniem pewnej warstwy chemicznej na powierzchni czujnika, zaś drugi proces jest związany z reakcją chemiczną warstwy (najczęściej dekompozycją). Drugi proces powstaje przy charakterystycznym dla danej warstwy napięciu pobudzającym, co objawia się wzrostem mierzonego prądu czujnika.

Zjawiska związane z zachowaniem się czujnika mogą być doskonale zobrazowane na charakterystyce prądowo – napięciowej. Na rys. 8 przedstawiono charakterystykę prądowo – napięciową czujnika o strukturze Au|Nasicon|Au przygotowanego w technologii grubowarstwowej [4], który został umieszczony w różnych stężeniach dwutlenku węgla. Na powierzchni czujnika podczas jego polaryzacji tworzy się warstwa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , która przy napięciu około  $-0,5\text{V}$  ulega dekompozycji.

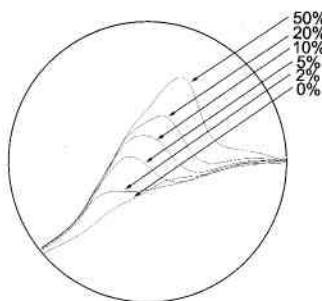


Rys. 8. Charakterystyka prądowo-napięciowa czujnika w mieszaninie dwutlenku węgla z powietrzem

Reakcję chemiczną tworzenia i rozkładu warstwy na powierzchni czujnika można zapisać:



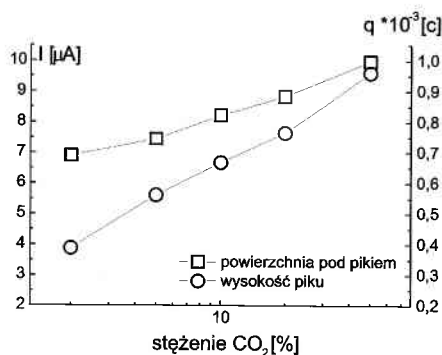
Rysunek 9 przedstawia obszar wykresu związany z reakcją chemiczną dekompozycji warstwy powierzchniowej czujnika.



Rys. 9. Obszar wykresu z rys. 8 związany z reakcją chemiczną dekompozycji warstwy powierzchniowej czujnika

Stężenie mierzonego gazu może być zatem powiązane z odpowiednią czujnika poprzez wartość prądu związanego z maksimum na charakterystyce lub powierzchnią pod plikiem (rys. 10). W tym ostatnim przypadku fizyczną reprezentacją tej powierzchni jest ilość ładunku biorącego udział w reakcji chemicznej.

Istotną zaletą tego typu czujnika jest jego potencjalne wykorzystanie do detekcji kilku gazów jednocześnie. W przypadku, gdy czujnik znajduje się w atmosferze  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$  to na jego powierzchni mogą powstać warstwy  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$  oraz  $\text{NaNO}_3$ , charakteryzowane przez prądy pików występujących przy różnych wartościach napięć.



Rys. 10. Wykres maksimum prądu pików (lewa oś rzędnych) oraz powierzchni pod plikiem (prawa oś rzędnych) w funkcji stężenia  $\text{CO}_2$

Jeżeli napięcia dekompozycji są odpowiednio daleko od siebie położone, to możliwa jest detekcja wszystkich tych gazów jednocześnie. Badania tego typu czujników są prowadzone.

## Podsumowanie

W prostych i tanich urządzeniach do detekcji dwutlenku węgla najchętniej stosowane są czujniki elektrochemiczne, które wypierają dotychczas stosowane metody optyczne. Wśród takich czujników dwutlenku węgla, szeroko rozpowszechnione są potencjometryczne czujniki ze stałym elektrolitem. Oprócz czujników potencjometrycznych bardzo obiecujące stają się czujniki oparte o kinetykę reakcji chemicznej, które umożliwiają detekcję kilku gazów jednocześnie (w tym dwutlenku węgla). W najbliższym czasie można oczekiwać, że prace nad takimi czujnikami będą zintensyfikowane i zaowocują tanimi rozwiązaniami komercyjnymi monitorów i analizatorów gazu.

## Literatura

- [1] B.CHACHULSKI, J.PODSTAWCZYŃSKI, J.SZCZEPANIAK, A.KOŚCIŃSKI: Pomiar zawartości dwutlenku węgla w komorach ciśnieniowych do prac podwodnych. Inżynieria Morska i Geotechnika 1991, nr 12.
- [2] M.GAUTHIER, A.CHAMBERLAND: Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides. J.Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology 1977, nr 124 (10).
- [3] W.JAKUBOWSKI: Przewodniki superjonowe, Właściwości fizyczne i zastosowania, Wydawnictwo Naukowe – Techniczne, Warszawa 1988.
- [4] P.JASIŃSKI, A.NOWAKOWSKI, H.TETERYCZ, K.WIŚNIEWSKI: Impedance of thick film solid electrolyte sensor for gas mixture detection, Ionics, oddane do druku
- [5] J.LIU, W.WEPPNER: (- sensors: a new concept for advanced solid-state ionic gas sensors. Applied Physics A Solids and Surfaces 1992, nr 55.
- [6] J.MAIER, M.HOLZINGER, W.SITTE: Fast  $\text{CO}_2$  - selective potentiometric sensor with open reference electrode, Solid State Ionics, 1996, nr 86-88.
- [7] D.NARDUCCI, L.FACHERIS, C.M.MARI:  $\text{CO}_2$  monitoring by solid-state limiting-current sensors. Sensors and Actuators B 1995, nr 24-25.
- [8] F.QIU, L.SUN, M.HIRATA, H.SUO, B.XU: Static characteristic of planar-type  $\text{CO}_2$  sensor based on NASICON and with an inner-heater. Sensors and Actuators B 1997, nr 45.
- [9] W.WEPPNER: Electrochemical detection techniques in the applied bioscience. Ellis Horwood Limited, Chichester 1988.
- [10] W.WEPPNER: Solid state electrochemical sensors. Solid State Ionics, Amsterdam 1992.
- [11] N.YAMAZOE, N.MIURA: Prospects and problems of solid electrolyte-based oxygenic gas sensors. Solid State Ionics 1996, nr 86-88.