

Wpływ wilgotności na odpowiedź rezystancyjnego czujnika chloru domieszkowanego platyną

Streszczenie. W artykule przedstawiono właściwości rezystancyjnego czujnika gazowego chloru z warstwą aktywną wykonaną z tlenku cynku domieszkowanego platyną. Materiał gazoczuły syntezowano metodą hydrotermalną (CBD). Badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazały, że otrzymano mikropręty tlenku cynku domieszkowane metaliczną platyną. Analizę właściwości sensorowych przeprowadzono w obecności 2 ppm Cl_2 w atmosferze o różnej wilgotności. Uzyskane wyniki wykazały, że konduktancja warstwy gazoczułej maleje w obecności gazowego chloru a jej wartość zależy od wilgotności badanej atmosfery. W atmosferze o wilgotności względnej 75% czułość sensora jest na podobnym poziomie jak w powietrzu o wilgotności 30% RH, natomiast w 90% RH znacznie maleje.

Abstract. This article shows the resistive chlorine sensor with active layer made of zinc oxide doped with platinum. The sensing material was synthesized by hydrothermal method (CBD). Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) showed that zinc oxide microrods doped with platinum were obtained. Sensing analysis was performed in the presence of 2 ppm of Cl_2 in atmospheres of varying humidity. The obtained results have shown that the conductivity of the active layer decreases in the presence of chlorine and its value depends on the moisture content of the tested atmosphere. At 75% RH the system sensitivity is similar to 30% RH, while 90% RH is significantly reduced. (Effect of humidity on a response of a resistive chlorine sensor doped with platinum).

Słowa kluczowe: rezystancyjny czujnik gazu, chlor, tlenek cynku, platyna, wilgotność
Keywords: resistive gas sensor, chlorine, zinc oxide, platinum, humidity

Wstęp

Monitorowanie stężenia różnych gazów jest bardzo istotne zarówno w przemyśle jak i w życiu codziennym. Na co dzień każdy człowiek styka się z wieloma czujnikami, z czego najpowszechniejsze wydają się być systemy monitorowania stężenia tlenku węgla (czadu) [1] oraz spalin samochodowych [2]. W przypadku zastosowań przemysłowych, ze względu na szeroko rozwinięte normy bezpieczeństwa i ochrony środowiska, stosowane są czujniki wielu gazów zależnie od profilu działalności przedsiębiorstwa. Przykładem mogą być zakłady chemiczne, które muszą kontrolować stężenia zarówno stosowanych i produkowanych przez siebie gazów oraz powstających produktów ubocznych.

Jedną z szeroko stosowanych niebezpiecznych substancji jest chlor. Jest to zielono-żółty gaz o ostrym zapachu. Wysoka toksyczność tego związku jest wynikiem jego silnych właściwości utleniających. Chlor reaguje z wodą, a produktami są kwas solny HCl i kwas podchloryny HClO. Kwasy te mogą przyczynić się do nieodwracalnego uszkodzenia komórek organizmu [3]. W zależności od indywidualnych uwarunkowań człowieka, gaz ten można wyczuć, gdy jego stężenie wynosi od 0,2 do 3,5 ppm. Powyżej tego stężenia chlor przestaje być wyczuwalny i zaczyna podrażniać błony śluzowe, gałki oczne a następnie uszkadza drogi oddechowe. Przy dalszym wzroście stężenia może doprowadzić nawet do śmierci [4].

Chlor jest pierwiastkiem, który w życiu codziennym znajduje wiele praktycznych zastosowań. Wykorzystywany jest, jako składnik środków wybielających, rozpuszczalników, czy lekarstw. Istotnym jego zastosowaniem jest uzdatnianie wody.

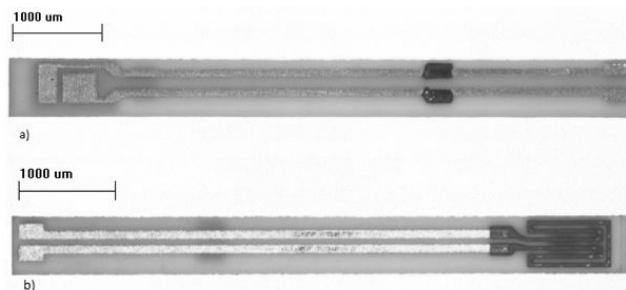
Zagrożenia i szeroki zakres stosowania Cl_2 determinują sens opracowywania czujników wykrywających ten gaz. Biorąc pod uwagę rodzaje sensorów oraz fakt, iż muszą one pracować w warunkach o zmiennej wilgotności, w niniejszych badaniach zdecydowano się na zastosowanie rezystancyjnego czujnika gazu. Istnieje wiele materiałów gazoczułych, z których najstarszym i jednym z najczęściej stosowanych jest tlenek cynku. Charakteryzuje się on wysoką czułością względem wielu gazów nawet przy ich

niskich stężeniach, dobrą powtarzalnością, krótkim czasem odpowiedzi oraz niskim kosztem produkcji [5]. Można go również domieszkować różnymi metalami lub tlenkami metali w celu zwiększenia jego selektywności oraz skrócenia czasu odpowiedzi [6].

W niniejszych badaniach, jako materiał gazoczuły stosowano mikropręty tlenku cynku domieszkowane platyną. Z badań przeprowadzonych wcześniej przez autorów wynikało, że materiał gazoczuły o takim składzie wykazuje największą czułość w obecności gazowego chloru w atmosferze o wilgotności względnej wynoszącej 45% [7, 8].

Część eksperymentalna

Badany czujnik wykonano techniką warstw grubych na podłożu alundowym (96% Al_2O_3) o grubości 250 μm i powierzchni 25,40 × 2,45 mm. Na jednej stronie podłoża wykonano złote elektrody z obszarem na warstwą gazoczułą znajdującym się w ich górnej części (rys.1a). Odległość między elektrodami wynosi 200 μm . Na drugiej stronie podłoża umieszczono grzejnik platynowy w kształcie meandra o powierzchni 7,10 mm² (rys.1b).



Rys.1. Widok czujnika od strony: a) elektrod; b) grzejnika

Warstwy sensorowe na bazie tlenku cynku domieszkowane platyną otrzymywano metodą hydrotermalną (CBD) z równomolowego roztworu wodnego sześciowodnego azotanu cynku ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) i heksametylenotetraaminy (HMT). W pierwszym etapie

procesu przygotowywano wyjściowe roztwory azotanu(V) cynku i HMT, których stężenie wynosiło 1 mol/dm³. Kolejno oba roztwory mieszano przez 24 h i rozcieńczano tak, aby ich końcowe stężenie wynosiło 100 mM. Do tak przygotowanego roztworu wyjściowego dodawano jeden procent molowy kwasu chloroplatynowego.

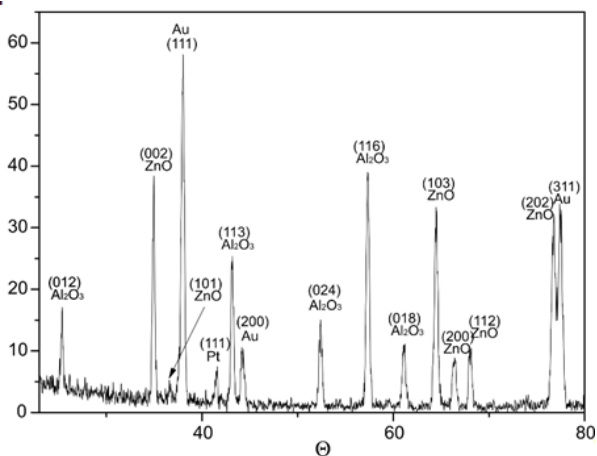
Proces wzrostu struktury ZnO prowadzono w uprzednio przygotowanym roztworze w temperaturze 90°C w czasie 6 h, pod ciśnieniem atmosferycznym. Po procesie czujniki płukano w wodzie dejonizowanej w płuczce ultradźwiękowej, a następnie suszono w atmosferze otczenia.

Morfologię powstałej warstwy aktywnej badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Vega 3 SBU firmy Tescan. Strukturę krystaliczną analizowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej za pomocą dyfraktometru Philips Materials Research Diffractometer (Philips, Eindhoven, Netherlands) stosując promieniowanie CuK α . Bazując na otrzymanych wynikach badań wyznaczono średnią wielkość krystalitów i występujące w strukturze mikronapężenia metodą Scherrer'a i Williamson'a-Hall'a.

Właściwości sensorowe otrzymanej warstwy, pod kątem detekcji gazowego chloru, określano metodą termostymulowanej konduktancji (TSC). W metodzie tej obserwuje się zmiany natężenia prądu płynącego w czujniku, przy stałym napięciu wynoszącym 50 mV, podczas cyklicznych zmian temperatury grzejnika od 300 do 750°C. Temperaturę grzejnika zmieniano z szybkością 2°C/s. Czujnik badano w powietrzu laboratoryjnym o wilgotności 30%, 75% i 90% RH lub w powietrzu, o takiej samej wilgotności, zawierającym gazowy chlor o stężeniu 2 ppm. Ostateczne zmiany konduktancji warstwy aktywnej wyznaczono korzystając z prawa Ohma.

Wyniki i dyskusja

Analiza XRD otrzymanej warstwy aktywnej wykazała, że zbudowana jest ona z tlenku cynku o strukturze wurcytu. Oprócz pików odpowiadających ZnO widoczne są również sygnały odpowiadające materiałowi elektrody (złotu) oraz podłożu alundowemu. Zaobserwowano również pik odpowiadający kubicznej strukturze platyny (rys.2). Jest on przesunięty w kierunku większej wartości kąta, co może być związane z wbudowywaniem się cynku w strukturę platyny lub wielkością krystalitów [9]. W celu precyzyjnego określenia postaci platyny w prętach ZnO autorzy planują w przyszłości przeprowadzić badania metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X.



Rys.2. Dyfraktogram warstwy aktywnej osadzonej na podłożu alundowym

Średnie wielkości krystalitów i napężenia struktury krystalicznej tlenku cynku wyznaczono za pomocą równania

Williamson'a-Hall'a:

$$(1) \quad \beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon \sin \theta)$$

gdzie: β – szerokość połówkowa pików [rad], θ – kąt Bragg'a [rad], k – stała Scherrer'a (0.89), λ – długość promieniowania X [nm], D – średnia wielkość krystalitów [nm], ε – napężenie.

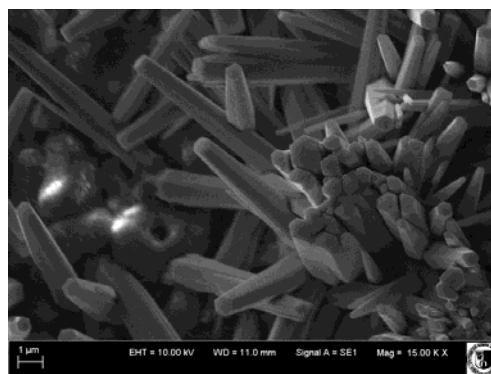
Badania wykazały, że średnia wielkość krystalitów ZnO wynosi około 76 nm a napężenia 0,00218. Porównując otrzymane wyniki z wynikami otrzymanymi dla ZnO niedomieszkowanego stwierdzono, że wielkość krystalitów tlenku cynku syntezowanego w obecności jonów platyny jest prawie dwukrotnie a napężenia około 1,5 razy większe [7]. Może to być spowodowane szybszym wzrostem prętów ZnO, mniejszą szybkością nukleacji i/lub większą koncentracją defektów spowodowaną obecnością platyny oraz większą ilością wakacji tlenowych.

Ze względu na fakt, iż zaobserwowano tylko jeden pik charakterystyczny dla metalicznej platyny szacunkową wielkość jej krystalitów wyznaczono metodą Scherrer'a, która nie uwzględnia mikronapężeń w strukturze materiału (2). Stwierdzono, że wielkość krystalitów platyny wynosi około 24 nm.

$$(2) \quad D_{(111)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

gdzie: β – szerokość połówkowa pików [rad], θ – kąt Bragg'a [rad], k – stała Scherrer'a (0.83), λ – długość promieniowania X [nm], D – średnia wielkość krystalitów [nm].

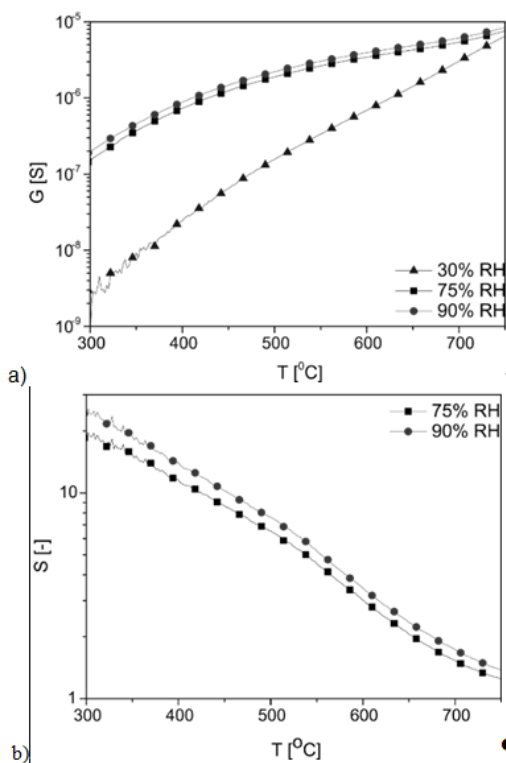
Na podstawie obrazów SEM stwierdzono, że podczas procesu CBD powstają, zarówno na powierzchni elektrod jak i podłożu alundowym, mikropręty tlenku cynku o średniej szerokości wynoszącej 500 nm i średniej długości około 7 μ m. Nie zaobserwowano struktur o innej morfologii, które mogłyby świadczyć o obecności metalicznej platyny na powierzchni ZnO (rys.3). Mikropręty ZnO domieszkowane platyną mają podobną szerokość jak niedomieszkowane ale są około dwukrotnie dłuższe i powstaje ich mniej na powierzchni podłoża [10]. Obserwacje te potwierdzają wyniki analizy rentgenowskiej i również wskazują, że w obecności jonów Pt preferowany jest proces wzrostu prętów, w które wbudowuje się platyna powodując wzrost naprężeń.



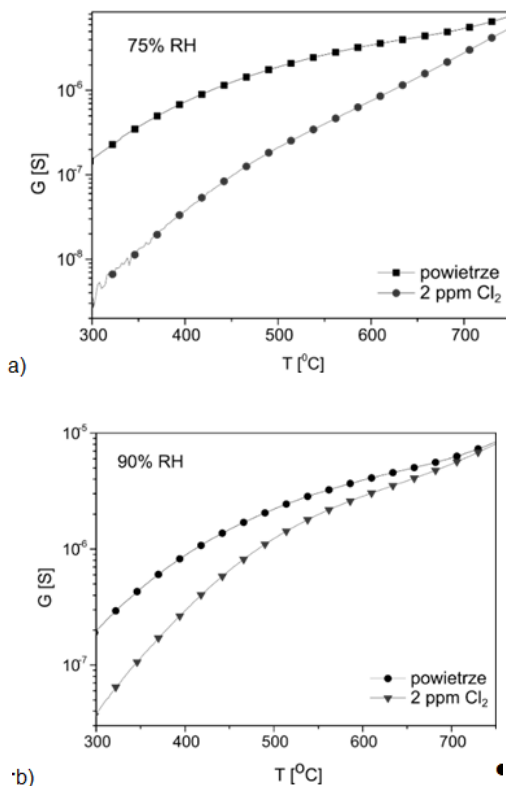
Rys.3. Obraz SEM warstwy aktywnej ZnO osadzonej w obecności jonów platyny

Mikropręty ZnO powstają podczas osadzania hydrotermalnego w wyniku szeregu reakcji chemicznych [11]. Między innymi w podczas hydrolizy HMT powstają

amoniak i formaldehyd. Pierwszy z nich pełni rolę czynnika strącającego tlenek cynku a drugi jest czynnikiem redukującym jony platyny.



Rys.4. Wpływ wilgotności na temperaturowe zmiany: a) konduktancji; b) czułości warstwy gazoczułej ZnO domieszkowanej platyną



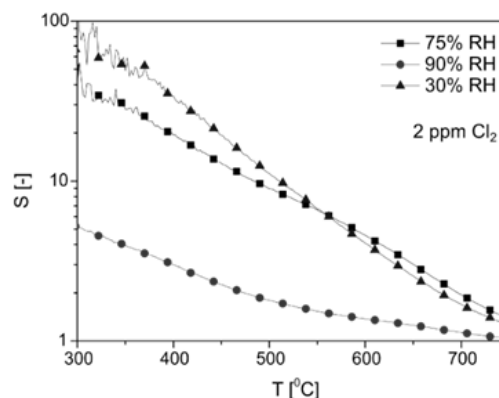
Rys.5. Wpływ gazowego chloru na temperaturowe zmiany konduktancji w atmosferze o wilgotności: a) 75% RH; b) 90% RH

Badania właściwości elektrycznych wykazały, że konduktancja mikroprętów ZnO powstałych w obecności jonów platyny wyraźnie zależy od wilgotności. Wraz ze

wzrostem wilgotności rośnie konduktancja, lecz jej zmiany między 75% i 90% RH są mniejsze (rys.4a). Podobnie zachowywał się uprzednio badany czujnik niedomieszkowany, co jest spowodowane sorpcją fizyczną i chemisorpcją cząsteczek wody na powierzchni półprzewodnika [10]. Wraz ze wzrostem temperatury cząsteczki te są stopniowo usuwane z powierzchni materiału sensorowego i dlatego czułość sensora maleje (rys.4b).

Konduktancja warstwy gazoczułej ZnO domieszkowanej platyną maleje w obecności gazowego chloru a jej wartość zależy od wilgotności analizowanej atmosfery (rys.5).

W atmosferze o wilgotności 75% RH, w zakresie temperatury do 500°C, czułość sensora w obecności gazowego chloru maleje a następnie kształtuje się na bardzo podobnym poziomie jak przy wilgotności wynoszącej 30% RH. W atmosferze o wilgotności 90% RH czułość sensora jest znacznie mniejsza w całym zakresie temperatury (rys.6).



Rys.6. Temperaturowa zależność czułości od wilgotności w obecności 2 ppm Cl₂

Zatem wnioskuje się, że istnieje graniczna wilgotność, po której jej wpływ na odpowiedź czujnika jest bardzo wyraźny. W celu wyznaczenia dokładnie tej granicznej wartości należy w przyszłości wykonać szczegółowe badania w atmosferze o różnej wilgotności z przedziału 75% do 90% RH.

Wnioski

W niniejszej pracy badano rezystancyjny czujnik chloru do zastosowań w warunkach o zmiennej wilgotności. Jako materiał gazoczuły zastosowano tlenku cynku domieszkowany platyną, którego morfologię i strukturę krystaliczną badano za pomocą SEM i metodą XRD. Stwierdzono, że w mikropręty ZnO wbudowała się platyna w postaci metalicznych nanocząstek.

Badania odpowiedzi czujnika w obecności gazowego chloru w atmosferze o różnej wilgotności przeprowadzono metodą TSC. Stwierdzono, że konduktancja warstwy gazoczułej maleje w obecności chloru, we wszystkich analizowanych warunkach, a jej czułość zależy od wilgotności. W atmosferze o wilgotności 75% RH nie zaobserwowano istotnych różnic tego parametru w porównaniu do czułości w atmosferze o zdecydowanie mniejszej wilgotności. Zmiany czułości są bardzo wyraźne w atmosferze o wilgotności 90% RH. Zatem badany sensor może pracować w szerokim zakresie wilgotności, lecz należy określić dokładnie zmienność czułości, w szczególności w zakresie 75-90% RH, gdyż w tym zakresie wilgotności pracują czujniki w przemyśle w różnych porach roku.

Niniejsze badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach środków dla młodych naukowców i doktorantów (projekt nr 0402/0186/16 Z12/Z6).

Autorzy: mgr inż. Marta Fiedot, mgr inż. Olga Rac-Rumijowska, mgr Patrycja Suchorska-Woźniak, dr inż. Andrzej Stafiniak, prof. Helena Teterycz, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: marta.fiedot@pwr.edu.pl, helena.teterycz@pwr.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Okamoto H., Obayashi H., Kudo T., Carbon monoxide gas sensor made of stabilized zirconia, *Solid State Ion.*, vol. 1 (3-4) (1980), 319-326
- [2] Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D., LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: effect of molarity of precursor solution, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, vol. 120(2) (2007), 551-559
- [3] Sitarek K., Chlor, Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, vol. 1(55) (2008), 73-95
- [4] Winder C., The toxicity of chlorine, *Environmental Research*, vol. 85(2) (2001), 105-114
- [5] Wiliński Z., Lipińska L., Batijewski R., Marcjaniuk A., Chemiczne i elektrochemiczne wytwarzanie warstw tlenku cynku, *Materiały Elektrochemiczne*, vol. 3(37) (2009), 13-20
- [6] Basu S., Basu P.K., Nanocrystalline metal oxides for methane sensors: Role of noble metals, *Journal of Sensors*, 2009
- [7] Fiedot M., Rac O., Suchorska-Woźniak P., Teterycz H., Influence of a Morphology Sensitive Layer of Resistive Gas Sensors on Chlorine Sensing, *Procedia Engineering*, vol. 168 (2016), 1118-1121
- [8] Fiedot M., Suchorska-Woźniak P., Rac O., Nawrot W., Teterycz H., Chlorine sensing properties of zinc oxide resistive gas sensor doped with platinum, In 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors, International Society for Optics and Photonics, 101610T-101610T, 2016
- [9] Kim J., Lee E.S., Chun Y.S., Lim D.S., Cr effect on the durability of Pt-TM catalysts for PEMFCs, *RSC Advances*, vol. 5(68) (2015), 55401-55405
- [10] Fiedot M., Rac-Rumijowska O., Suchorska-Woźniak P., Teterycz H., Chlorine gas sensor to work in high humidity conditions, 40th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), in press, 2017
- [11] Wang H., Xie J., Yan K., Duan M., Growth mechanism of different morphologies of zno crystals prepared by hydrothermal method, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27 (2011), 153-158