

Sistema multisensor para detección de gases en atmósferas agresivas

J. GETINO, J. GUTIÉRREZ, L. ARÉS, J.I. ROBLA, I. SAYAGO, M.C. HORRILLO Y C. GARCÍA

Laboratorio de Sensores, Serrano 144, 28006 Madrid, España

Se ha desarrollado un multisensor basado en semiconductores para la detección y el análisis de gases tóxicos en atmósferas con bajos contenidos de oxígeno y en presencia de humedad y gases corrosivos. El dispositivo consta de 16 elementos sensores discretos formados por películas delgadas de óxido del estaño depositadas por pulverización catódica. El multisensor fue expuesto a una mezcla gaseosa formada por N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , HF , HCl y vapor de agua con un flujo constante de 500 ml/min. Una vez estabilizada la resistencia eléctrica de los distintos elementos a temperaturas entre 150-350 °C, se estudió la respuesta a varios gases contaminantes procedentes de los procesos de combustión (C_6H_6 , SO_2 , NO_x). A bajas temperaturas, las respuestas obtenidas para los gases reductores mostraron una dependencia con la raíz cuadrada de la concentración, mientras que para el NO , la sensibilidad es proporcional al cuadrado de la concentración.

Palabras Clave: Multisensor, Óxido de estaño, Gases de Combustión.

Multisensor system for gas detection in combustion environments

A new semiconductor-based sensor array has been developed for detection and analysis of toxic gases in combustion atmospheres (low oxygen concentration with the presence of water vapour and acidic gases). The device consists of 16 discrete sensing elements formed by r.f. sputtered tin oxide thin films, some of them doped with Pd, Al and Pt. The sensor array was subjected to a carrier gas mixture formed by N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , HF , HCl and water vapour with a constant flow rate of 500 ml/min. The electrical resistance of the sensors was stabilized at temperatures between 150-350 °C. The response to some gases coming from combustion processes (C_6H_6 , SO_2 , NO_x) was studied. For reducing gases at low temperatures, the sensitivity fits to a square root power law model. The NO -response shows a square law dependence.

Key words: Sensor array, tin oxide, combustion gases

1. INTRODUCCION

Los sensores químicos basados en óxidos semiconductores se han venido utilizando en el control del proceso de combustión desde la pasada década. En la bibliografía se encuentran numerosas aproximaciones al tema (1-4). Sin embargo, el análisis de los gases de combustión mediante el uso de sensores individuales presenta algunos inconvenientes (5,6). Los sensores químicos son sensibles a las condiciones ambientales de temperatura y humedad, los valores de resistencia muestran una cierta deriva con el tiempo, sólo unos pocos sensores son plenamente selectivos a un determinado gas y la mayoría de ellos muestran problemas de interferencias con otros gases.

El uso de multisensores se ha adoptado como un método factible de mejorar el funcionamiento de los sensores químicos. Los sistemas basados en multisensores pueden ser utilizados para efectuar la detección y el análisis de un único componente o de varios componentes de una mezcla de gases. El sistema generalmente usa distintos sensores específicos a cada componente. Las respuestas de los sensores a los gases individuales se almacenan en matrices que están relacionadas con la concentración mediante

una matriz compuesta por los coeficientes de regresión. Las ecuaciones resultantes se pueden resolver utilizando métodos paramétricos o bien mediante técnicas de redes neuronales (6-8).

En éste trabajo se presentan la fabricación y la caracterización eléctrica de un multisensor de 16 elementos para la detección y el análisis de componentes individuales en atmósferas de combustión. Las características relevantes del dispositivo desarrollado son su pequeño tamaño (disco de una pulgada de diámetro) y el uso de un calentador de platino integrado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El sistema multisensor está organizado en cuatro bloques de cuatro elementos cada uno. Los bloques han sido diseñados con el propósito de mejorar la selectividad a los diferentes gases a detectar. Así, el dopado con Pt se seleccionó para la detección de CO , el dopado con Al se ha escogido para la detección de NO_x (9-11), el dopado con Pd se selecciona para compuestos volátiles orgánicos (COV) clorados y, por último, se ha utilizado un recocido en atmósfera de SO_2 para mejorar la respuesta a COV aromáticos y a SO_2 [9, 12-14].

Los 16 elementos sensores están distribuidos en 16 sectores circulares sobre un sustrato de alúmina, incorporando en su reverso un calentador del platino integrado. El bloque 4 está formado por sensores no dopados de óxido de estaño de distinto espesor (50, 100, 200, 300 nm) recocidos en una atmósfera de 400 ppm SO_2 /aire durante 15 minutos a 500 °C. Las películas delgadas fueron preparadas mediante pulverización catódica de radiofrecuencia en modo magnetrón en una atmósfera de 10% O_2 /Ar. Los bloques 1, 2, 3 fueron dopados con Pd-, Al-, Pt-metálico, respectivamente. Los sensores en estos bloques constan de dos capas delgadas de óxido de estaño (150 nm de espesor cada una) pulverizadas en atmósfera de 10% O_2 /Ar; y una capa intermedia y discontinua de dopante pulverizada en plasma de Ar. Cada elemento del bloque tiene contenidos diferentes de dopante, expresados como tiempos de pulverización catódica (5, 20, 35, 50 s). El multisensor fabricado fue sometido a un tratamiento térmico de recocido en aire a 520 °C durante cuatro horas.

El dispositivo multisensor se colocó en un reactor de medida de acero inoxidable por el cual se introdujo el gas de arrastre con un flujo constante de 500 ml/min. El gas de arrastre está constituido por una mezcla gaseosa de 9% O_2 , 4% CO_2 , 2 ppm HF, 4 ppm H_2S , 40 ppm HCl, 30% vapor de agua y resto N_2 . El vapor de agua se introdujo en el sistema de medida mediante el uso de una bomba peristáltica que suministra agua purificada por un tubo espiral precalentado a 350 °C. El multisensor se expuso a gases individuales en concentraciones volumétricas de C_6H_6 de 100-300 ppm, SO_2 de 2-100 ppm y NO_x de 50-350 ppm.

3. RESULTADOS

La estabilidad del multisensor en atmósferas de combustión se estudió mediante la exposición sucesiva a sus constituyentes. En primer lugar, se estabilizaron los sensores en una mezcla anhidra de gas y luego se introdujo vapor de agua. La resistencia disminuyó cerca del 20% en todos los sensores. El agua molecular es desorbida de la superficie de óxido de estaño a 150 °C pero los grupos hidroxilo (causantes de la disminución de la resistencia) permanecen quimisorbidos incluso a temperaturas de 350-400 °C (3,15). La introducción de los ácidos causó un decrecimiento en los valores de la resistencia del 10% y apareció una deriva descendente del 0.5%/min en los valores de la resistencia. La deriva fue fuerte en los primeros días del experimento, por lo cual se efectuaron las medidas cuando aquella disminuía.

3.1. Gases Reductores

3.1.1. BENCENO

El multisensor se sometió a una exposición continua de benceno de 100 a 300 ppm a 150 °C durante intervalos de 20 minutos. La figura 1(a) muestra las respuestas de los 16 sensores a las distintas concentraciones. La respuesta o sensibilidad está definida para los gases reductores como el cambio de resistencia dividido por la resistencia en el gas a detectar. El tiempo de respuesta para obtener el 90% de la resistencia final es rápido (5 minutos) para todos los sensores y el tiempo de recuperación es lento (60 minutos). Los valores de la sensibilidad son bajos, estando comprendidos en un intervalo de 10-40%. El elemento sensor No.5 (dopado con Al, 50 s) alcanza el máximo de sensibilidad (40%) mientras que los demás permanecen en un rango de 10-20%, como muestra la figura. En general, los bloques 1 y 4 muestran mayores respuestas a benceno, tal y como estaba previsto.

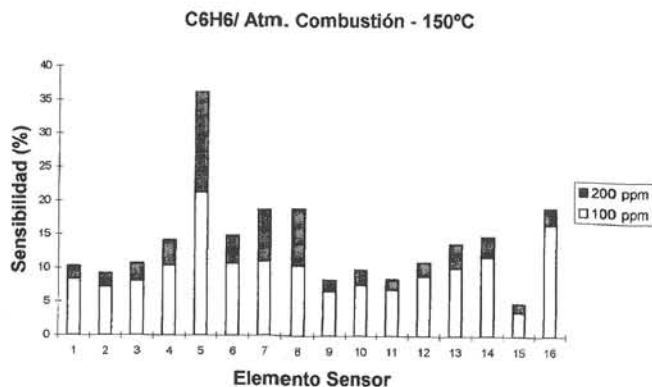


Fig. 1a. Respuesta del multisensor a benceno en atmósfera de combustión a 150 °C.

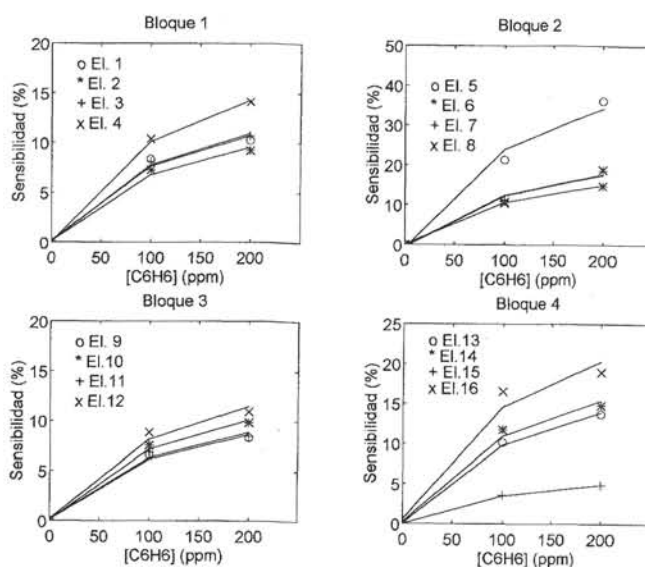


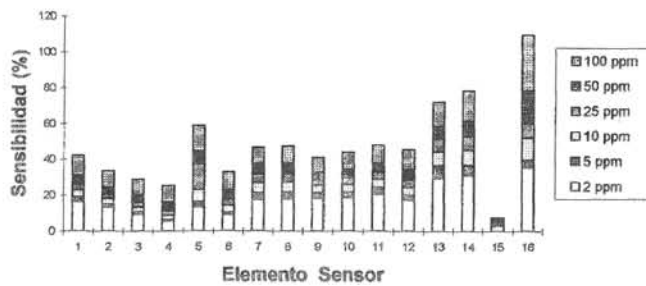
Fig. 1b. Calibración del multisensor para benceno en atmósfera de combustión a 150 °C.

El elemento 15 no mostró un comportamiento sensor debido a que fue preparado de modo diferente al resto (pulverizado en plasma de Ar). Como resultado se obtuvo una película de óxido de estaño de estequiometría inadecuada, es decir, sin exceso de vacantes de oxígeno en la superficie del material, las cuales están muy involucradas en el mecanismo de conducción eléctrica y por ello en la detección del gas. Esta consideración ha de ser tenida en cuenta también para las detecciones de SO_2 y NO_x .

Los valores de respuesta se pueden ajustar a una ley del tipo (7, 16):

$$y = xc^p + e$$

donde y es la repuesta (sensibilidad), x es el coeficiente de la regresión, c es la concentración del componente, p es un exponente que expresa el mecanismo de detección y e es el error del sistema. Probando con distintos valores de $p=2, 1, 0.5$ (modelos de potencia al cuadrado, lineal y de potencia a la raíz cuadrada respectivamente) la calibración de los elementos del multisensor para benceno cumple la ley de la raíz cuadrada, $p=1/2$. En la figura 1(b) están representados las respuestas obtenidas y su ajuste. Los factores de correlación de los distintos sensores están comprendidos entre 0.985 y 0.999.

SO₂/ Atm. Combustión - 150 °CFig. 2a. Respuesta del multisensor a SO₂ en atmósfera de combustión a 150 °C.

NO / Atm. Combustión - 150 °C

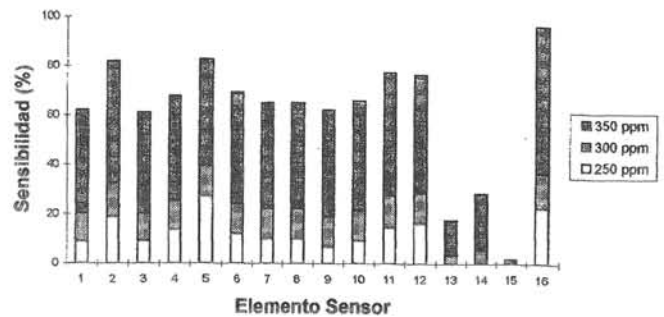
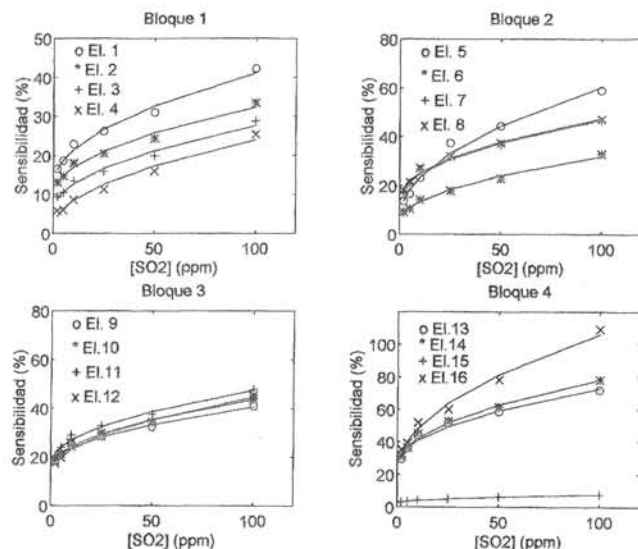


Fig. 3a. Respuesta del multisensor a NO en atmósfera de combustión a 150 °C.

Fig. 2b. Calibración del multisensor para SO₂ en atmósfera de combustión a 150 °C.

350 ppm NO/Atm. Combustión

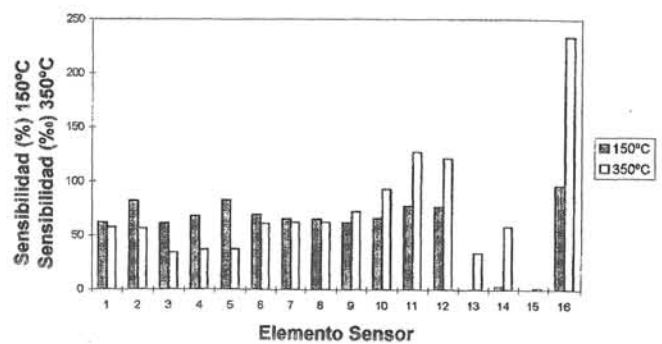


Fig. 3b. Efecto de la temperatura en la detección de NO en atmósfera de combustión.

3.1.2. ANHÍDRIDO SULFUROSO

La monitorización continua de la resistencia de los sensores cuando fueron expuestos a concentraciones de 2 a 100 ppm de SO₂ se llevó a cabo a intervalos regulares de 20 minutos. La sensibilidad más alta se obtiene para el bloque 4 (recocido en SO₂) en correspondencia con los datos bibliográficos (12, 13). Como muestra la figura 2(a), el elemento 16 presenta las mayores respuestas (120% a 150 °C).

Los valores experimentales se ajustan al modelo de la raíz cuadrada, como en el caso anterior (véase figura 2(b)). Los factores de correlación varían de 0.987 a 0.996 para los distintos sensores.

3.2. Gases Oxidantes: Oxidos de Nitrógeno

Las respuestas de los sensores a concentraciones de 250 a 350 ppm de NO_x se llevaron a cabo a intervalos regulares de 20 minutos. La figura 3(a) representa las sensibilidades obtenidas a 150 °C y la figura 3(b) muestra la sensibilidad a 350 ppm de NO a 150 y 350 °C. La sensibilidad para gases oxidantes está definida como el cambio de resistencia dividido por la resistencia antes de la exposición al gas. A 150 °C, los tiempos de respuesta (20 minutos) y recuperación (2 horas) fueron muy lentos, pero a 350 °C disminuyeron considerablemente (5 y 60 minutos respectivamente). A bajas temperaturas, las respuestas estaban comprendidas entre 10-

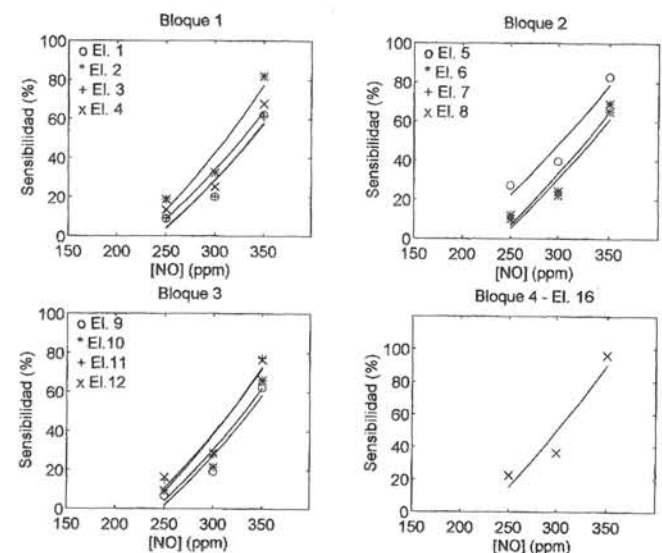


Fig. 3c. Calibración del multisensor para NO en atmósfera de combustión a 150 °C.

100% mientras que a altas temperaturas se alcanzaron valores entre 400-2500%. El comportamiento a 150 °C puede explicarse debido a que a esta temperatura existen reacciones competitivas de los gases constituyentes la atmósfera ambiente (reductores) y el óxido de nitrógeno. El NO en presencia de oxígeno tiende a oxidarse a NO₂, que al adsorberse en la superficie del óxido semiconductor produce un aumento de la resistencia. Si en el ambiente coexisten especies reactivas que inhiben la reacción de oxidación del NO, las respuestas y los tiempos son inadecuados.

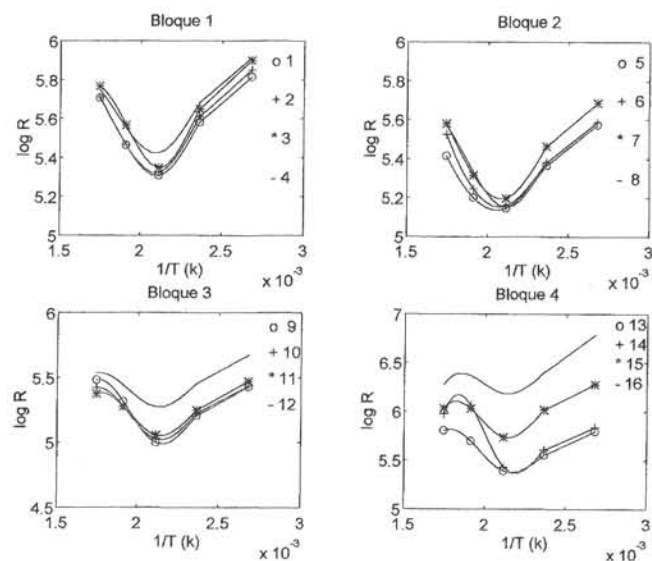


Fig. 4a. Modificación de la resistencia en aire del multisensor con la temperatura.

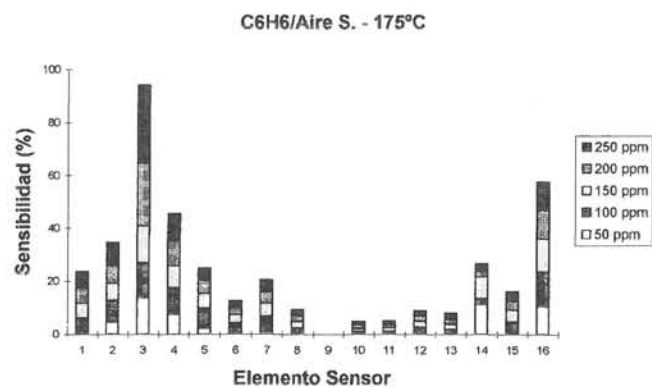


Fig. 4b. Respuesta del multisensor a benceno en aire a 175 °C.

Aumentando la temperatura se aceleran los procesos de desorción, por lo cual las respuestas son significativamente superiores. El elemento 16 presenta nuevamente los mayores valores de sensibilidad. A 150 °C, el elemento 5 tiene sensibilidades similares a las del elemento 16. El aumento de la temperatura inhibe los efectos de los bloques 1 y 2 y potencia los del bloque 4.

En la figura 3(c) se muestran los valores de sensibilidad frente a la concentración y su ajuste al cuadrado de la concentración. Los parámetros del ajuste (factores de correlación entre 0.925 y 0.965) no son lo suficiente buenos como para determinar el mecanismo de detección y predecir la respuesta a NO en la atmósfera de combustión.

3.3. Comparación con Atmósfera de Aire Seco

Después del tratamiento térmico efectuado, todos los sensores mostraron un mínimo en la resistencia en aire seco entre 150 y 200 °C, como se muestra en la figura 4(a). A estas temperaturas las especies oxígeno adsorbidas en la superficie del semiconductor como O_2^- se disocian en O^- , mucho más reactivas que las anteriores. El análisis de la cinética de las posibles reacciones de los gases reductores en la superficie del óxido de estaño nos indica que la respuesta es proporcional al cuadrado de la concentración

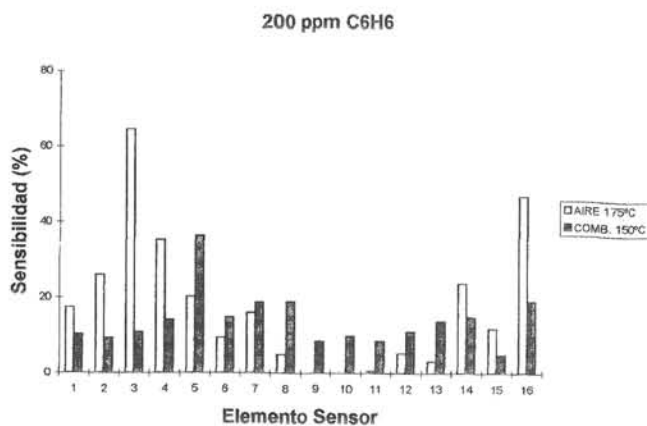


Fig. 4c. Efecto de la atmósfera ambiente en la detección de benceno a baja temperatura.

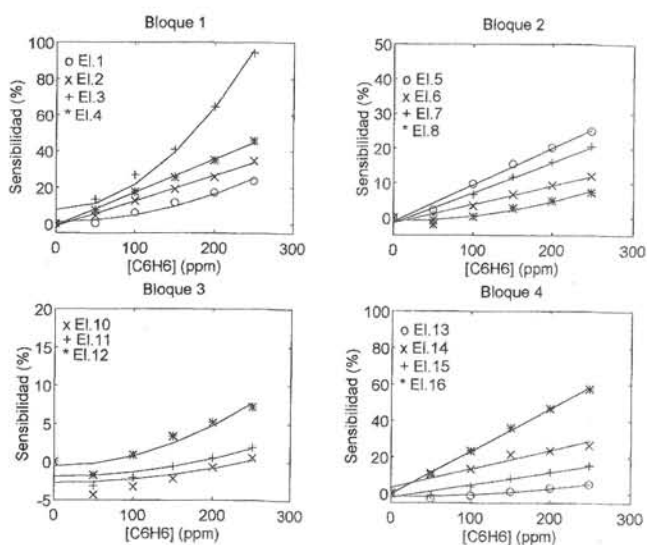


Fig. 4d. Calibración del multisensor para benceno en aire a 175 °C.

cuando las especies O_2^- son las dominantes ($p=2$), lineal para O^- ($p=1$) y proporcional a la raíz cuadrada de la concentración para O^{2-} ($p=1/2$) [10,16]. Estas últimas especies predominan a temperaturas superiores a 400 °C, sin embargo, en la atmósfera de combustión ensayada a 150 °C, los sensores mostraron una dependencia con la raíz cuadrada. La discrepancia es debida a que la atmósfera de combustión es extremadamente reactiva, pudiendo ser responsables del comportamiento sensor no sólo las especies oxígeno, sino también especies azufre o especies hidroxilo adsorbidas.

En la figura 4(b) están representadas las sensibilidades obtenidas por el multisensor para el caso del benceno variando su concentración de 50 a 250 ppm en aire sintético seco a 175 °C. El elemento 9 no obtuvo una respuesta adecuada probablemente debido a un mal funcionamiento de los contactos. Se obtienen mayores sensibilidades que en el caso de la atmósfera de combustión excepto para el elemento 5 (véase figura 4(c)). El comportamiento de los sensores en aire varía entre el caso lineal (elementos 2, 4, 5, 6, 7, 14, 15, 16) y el caso potencia al cuadrado (elementos 1, 3, 8, 10, 11, 12, 13). La dependencia de la sensibilidad con la concentración se muestra en la figura 4(d), en la que está representado el ajuste correspondiente para cada sensor. La temperatura de detección se encuentra en la frontera de los comportamientos cuadrado y lineal según la teoría, por lo que los resultados obtenidos son razonables. Así pues, a bajas temperaturas, la distinta respuesta de la

detección de benceno del multisensor expuesto a diferentes atmósferas radica en el hecho del diferente mecanismo de detección en vez de los valores relativos de sensibilidad.

4. CONCLUSIONES

El multisensor de 16 elementos de SnO_2 se ha mostrado como un dispositivo eficaz para la detección de gases, ya sean oxidantes o reductores, en atmósferas agresivas de combustión. Es capaz de operar a distintas temperaturas, y permite distinguir las respuestas entre gases con el mismo signo de respuesta. El recocido en SO_2 se ha revelado como el mejor mecanismo para potenciar la sensibilidad a los gases en atmósferas de combustión. Respecto de los dopantes, la detección de benceno está favorecida a bajos contenidos de Pd mientras que la de SO_2 y NO lo están a altos niveles de Pd. Los sensores dopados con Al mostraron en todos los casos mayores respuestas al aumentar el contenido de dopante. Con Pt, la situación es la contraria, a bajos niveles de dopado se mejora la sensibilidad. Respecto del espesor de los sensores, la sensibilidad aumenta con la disminución del espesor. En las películas más delgadas, los procesos superficiales son más rápidos, por lo cual las sucesivas adsorciones y desorciones de las moléculas activan considerablemente las respuestas. La sensibilidad es mucho mayor para SO_2 que para benceno en los sensores tratados con SO_2 . El efecto de los grupos hidroxilo provenientes del vapor de agua, de los productos de la adsorción de los ácidos y de reacciones posteriores está relacionado con el aumento de la sensibilidad al SO_2 , según se describe en la bibliografía, aunque el mecanismo es no está claro [5,12]. El efecto de la temperatura en la detección de NO es el de aumentar la sensibilidad. Las calibraciones efectuadas indican que las detecciones de benceno y SO_2 siguen un modelo de raíz cuadrada mientras que la de NO cumple una ley al cuadrado de la concentración.

Las respuestas standard obtenidas de la calibración de los elementos del multisensor pueden utilizarse en técnicas de clasificación de componentes individuales. Extendiendo el modelo simple de respuesta al caso de un multisensor de 16 elementos, capaz de detectar hasta 16 componentes individualmente, se puede expresar la respuesta del multisensor como un vector fila de 16 elementos que es proporcional al vector columna de la concentración mediante una matriz diagonal de coeficientes de regresión. Las respuestas a los tres gases ensayados en este trabajo proporcionan tres matrices de regresión que pueden ser utilizadas para determinar las concentraciones de los contaminantes en atmósferas de combustión.

Los resultados obtenidos son muy prometedores y actualmente

se estudian otros óxidos semiconductores tales como TiO_2 y WO_3 , con el objetivo de desarrollar un multisensor formado por diferentes materiales-base, diferentes dopantes y diferentes niveles de dopado. ♦

5. BIBLIOGRAFIA

1. P. Romppainen, H. Torvela, J. Väänänen and S. Leppävuori, Effect of CH_4 , SO_2 and NO on the CO response of an SnO_2 -based thick film gas sensor in combustion gases, *Sensors and Actuators*, **8**, 271-279 (1985).
2. V. Lantto, P. Romppainen and S. Leppävuori, Response studies of some semiconductor gas sensors under different experimental conditions, *Sensors and Actuators*, **15**, 347-357 (1988).
3. A. Harkoma-Mattila, P. Romppainen, H. Torvela and S. Leppävuori, Sensitivity of SnO_2 semiconductor gas sensors to CO in the presence of high concentrations of water vapour, *Journal of the European Ceramic Society*, **6**, 361-367 (1990).
4. L. Guillot, J. Gutiérrez, L. Arés, J. Getino, M.C. Horrillo, J.I. Robla, I. Sayago and J. Agapito, Etude d'un détecteur de NO par une couche mince de SnO_2 pour le diagnostic embarqué de non détérioration du pot catalytique automobile, in *Capteurs Intelligents et Microactionneurs Intégrés*, Cépaduès, Toulouse, 1992, pp. 175-178.
5. P.T. Moseley, A.M. Stoneham and D.E. Williams, Oxide Semiconductors: Patterns of gas response behaviour according to material type, in P.T. Moseley, J. Norris and D.E. Williams (eds.), *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Adam Hilger, Bristol, 1991, pp. 108-138.
6. J.W. Gardner, Microsensor Array Devices, in *Microsensors: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1994, pp. 279-302.
7. J.W. Gardner and P.N. Barlett, Pattern Recognition in Gas Sensing, in P.T. Moseley, J. Norris and D.E. Williams (eds.), *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Adam Hilger, Bristol, 1991, pp. 347-380.
8. S. Vaihinger and W. Göpel, Multi-Component Analysis in Chemical Sensing in W. Göpel, J. Hesse and J.N. Zemel (eds.), *Sensors. A comprehensive survey*, Volume 2, Part I, VCH, Weinheim, 1991, pp. 192-237.
9. K.D. Schierbaum, U. Weimar and W. Göpel, Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO_2 , *Sensors and Actuators B*, **7**, 709-716 (1992).
10. M.C. Horrillo, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, I. Sayago, J. Getino and J. Agapito, The influence of the tin oxide deposition technique on the sensitivity to CO, *Sensors and Actuators B*, **25**, 507-511 (1995).
11. I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M.C. Horrillo, J. Getino and J. Agapito, The interaction of different oxidizing agents on doped tin oxide, *Sensors and Actuators B*, **25**, 512-515 (1995).
12. R. Lalauze and C. Pijolat, A new approach to selective detection of gas by an SnO_2 solid-state sensor, *Sensors and Actuators*, **5**, 55-63 (1984).
13. R. Lalauze, N. Bui and C. Pijolat, Interpretation of the electrical properties of a tin dioxide gas sensor after treatment with sulfur dioxide, *Sensors and Actuators*, **6**, 119-125 (1984).
14. G.S. Coles, K.S. Gallagher and J. Watson, Fabrication and preliminary results on tin(IV)-oxide-based gas sensors, *Sensors and Actuators*, **7**, 89-96 (1985).
15. N. Bărsan and R. Ionescu, The mechanism of the interaction between CO and an SnO_2 surface: the role of water vapour, *Sensors and Actuators B*, **12**, 71-75 (1993).
16. P. Mc Geehim, P.T. Moseley and D.E. Williams, The Use of Selected Materials to Provide Sensors with good sensitivity to Pollutant Gases in the Environment, *Sensor 95*, 9-11 May 1995, Nürnberg, pp. 439-444.