

# SENSORES DE GASES SEMICONDUCTORES Y ELECTROQUÍMICOS: UN ESTUDIO COMPARATIVO

L. Fraigi<sup>1</sup>, S. Baluk<sup>1</sup>, M. Roberti<sup>1</sup>, S. Menajovsky<sup>2</sup>, A. Tomalino<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Telecomunicaciones, Electrónica e Informática (CITEI), Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)

<sup>2</sup> Ambiente On Line S.A

e-mail: lili@inti.gov.ar

En este trabajo se presenta el análisis de la respuesta eléctrica de sensores de gases de óxidos metálicos semiconductores (SnO<sub>2</sub>) y celdas electroquímicas expuestas a diferentes concentraciones de CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en aire. Se evaluó la influencia de la humedad relativa, entre 0% y 85%, en la sensibilidad de los sensores.

The analysis of the electric response of metal oxide (SnO<sub>2</sub>) semiconductor and electrochemical gas sensors to different gas mixtures of CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in air are shown in this work. The relative humidity influence between 0% and 85% were studied.

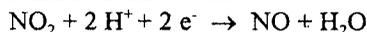
## I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de monitoreo de calidad del aire permiten tomar decisiones tendientes a aumentar la seguridad y mejorar la gestión y calidad de vida de la población. Contar con sensores confiables que detecten niveles de concentración suficientes para la prevención de accidentes se hace indispensable.

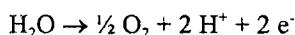
En este trabajo se presenta el análisis de la respuesta eléctrica de sensores de gases de óxidos metálicos semiconductores (SnO<sub>2</sub>) y celdas electroquímicas expuestas a diferentes concentraciones de CO (<500 ppm), SO<sub>2</sub> (<10 ppm), NO<sub>2</sub> (<10 ppm) y CH<sub>4</sub> (<4000 ppm) en aire.

## II. PRINCIPIOS DE MEDICIÓN

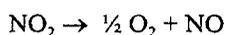
**Celdas electroquímicas.** Cuando una especie química difunde y se oxida o se reduce sobre un electrodo formando otra especie, se genera una transferencia de electrones. La corriente producida es proporcional a la concentración de la especie química. Este es el principio de funcionamiento de los sensores electroquímicos. En una celda sensible al NO<sub>2</sub>, por ej., compuesta básicamente de un electrodo de referencia, un electrodo de sensado y un contraelectrodo, es en el electrodo de sensado donde ocurre la hemirreacción de reducción:



mientras que en el contraelectrodo el agua se oxida:



Por lo que la reacción total es:



**Sensores resistivos semiconductores.** Cuando el semiconductor se pone en contacto con un gas reductor, por ej. CO, el gas reacciona con las especies de oxígeno

adsorbidas y los productos de reacción se desorben cediendo uno o varios electrones a la banda de conducción, disminuyendo así la resistencia del semiconductor. La relación entre la resistencia y el factor de recubrimiento del oxígeno lleva a una relación entre la resistencia y la concentración del gas reductor. Este es el mecanismo por el cual los óxidos metálicos semiconductores empleados como sensores de gases detectan la presencia de gases reductores en el aire.

## III. EXPERIMENTAL

Se utilizaron sensores electroquímicos comerciales (AMBIENTE ON LINE) y semiconductores resistivos comerciales (FIS, FIGARO, CAPTEUR) y desarrollados en el Laboratorio Sensores del CITEI - INTI (3PG) [1]. Los mismos se dispusieron en cámaras de medición construidas en Teflon, conectadas a la salida de un banco de mezcla de gases compuesto de controladores de flujo másico[2]. Estas cámaras son alimentadas con el método dinámico de aplicación de la mezcla de gases, minimizando los problemas de adsorción/desorción del gas en las paredes del sistema de medida y evitando puntos de estancamiento del gas. La respuesta de los diferentes sensores se midió a distintas concentraciones de mezclas binarias de CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en aire. Los sensores se expusieron a ciclos de aire sintético y distintas concentraciones durante 10 minutos cada uno. Para la evaluación de la sensibilidad en función de la humedad relativa se utilizó el método de saturación. Para ello usó un baño termostático, un burbujeador y un espiral condensador, que permitió fijar distintos puntos de humedad. La optimización del volumen de la cámara de medida en la que se alojan los sensores, aseguró la exposición de los mismos a una atmósfera de concentración de la mezcla binaria conocida.

#### IV. RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta la respuesta de los sensores electroquímicos AMBIENTE ON LINE a mezclas de SO<sub>2</sub> y de NO<sub>2</sub> en aire.

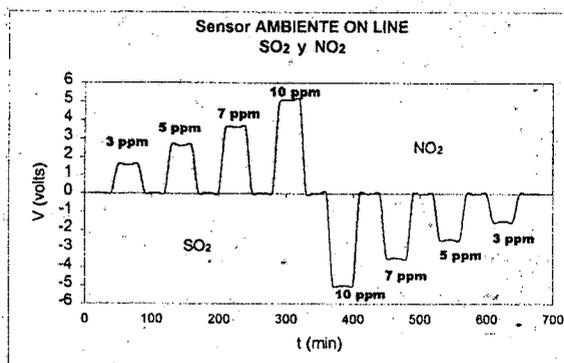


Figura 1. Respuesta de sensores electroquímicos AMBIENTE ON LINE a mezclas de SO<sub>2</sub> en aire y de NO<sub>2</sub> en aire.

La curva de calibración resultante es del tipo  $a x + b$ .

|                                  | SO <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| a                                | 0,505           | 0,4983          |
| b                                | 0,0478          | 0,0008          |
| x = concentración del gas en ppm |                 |                 |

La humedad relativa entre 0 y 63% produjo un corrimiento del cero < 26 ppb para el caso de SO<sub>2</sub> y < 39 ppb para el NO<sub>2</sub>.

La Figura 2 muestra la respuesta de un sensor electroquímico a mezclas de CO en aire.

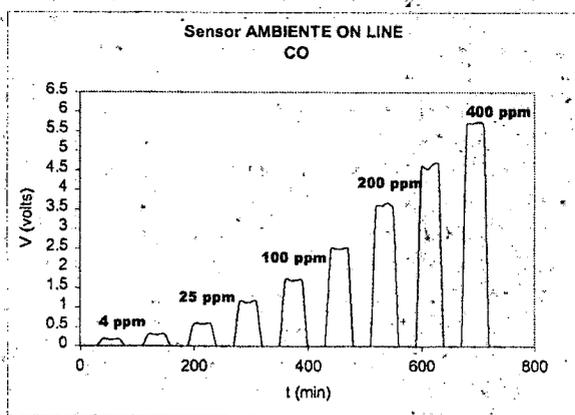


Figura 2. Respuesta de un sensor electroquímico AMBIENTE ON LINE a mezclas de CO en aire.

La curva de calibración resultante del comportamiento del sensor AMBIENTE ON LINE al CO/aire es también del tipo  $a x + b$ , donde  $a=11,9 \cdot 10^{-3}$ ,  $b=-7 \cdot 10^{-3}$  y  $x$  = concentración de CO en ppm. El sensor presentó un corrimiento del cero < 1,2 ppm debido al efecto de la humedad relativa entre 0 y 77%.

En la Figura 3 se observa la respuesta de un sensor semiconductor FIS expuesto a mezclas de CO en aire.

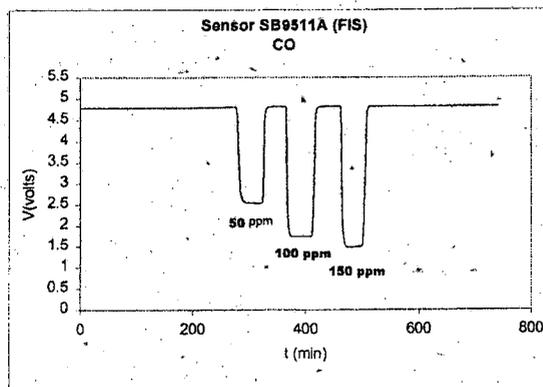


Figura 3. Respuesta del sensor FIS a mezclas de CO en aire.

Para este tipo de sensor la curva de calibración resultó ser  $a e^{b x}$ , siendo  $a=3,156$ ,  $b=-52 \cdot 10^{-4}$  y  $x$  = concentración de CO en ppm.

La Figura 4 muestra la respuesta de sensores semiconductores 3PG, dopados con Pt y sin dopar, a mezclas de CO en aire. El sensor dopado con 2% en peso es el que presentó mayor sensibilidad.

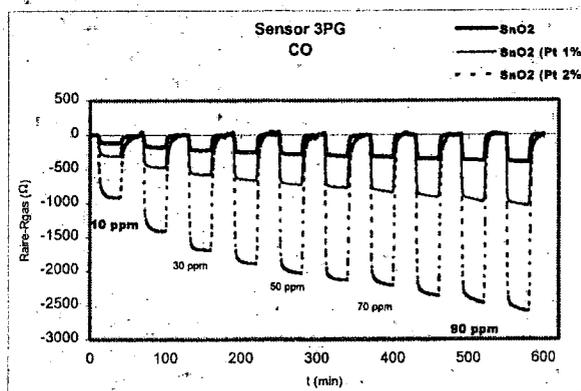


Figura 4. Respuesta de sensores resistivos 3PG a mezclas de CO en aire.

La curva de calibración resultante del comportamiento de los sensores 3PG fue del tipo potencial  $a x^b$ .

|   | SnO <sub>2</sub> | SnO <sub>2</sub> :Pt 1% | SnO <sub>2</sub> :Pt 2% |
|---|------------------|-------------------------|-------------------------|
| a | 3,15             | 8,07                    | 9,36                    |
| b | 0,49             | 0,49                    | 0,39                    |

La respuesta del sensor FIS expuesto a mezclas de metano en aire se muestra en la Figura 5. Su curva de calibración es del tipo exponencial  $a e^{b x}$ , donde  $a=2,699$ ,  $b=-1 \cdot 10^{-4}$  y  $x$  = concentración de CH<sub>4</sub> en ppm.

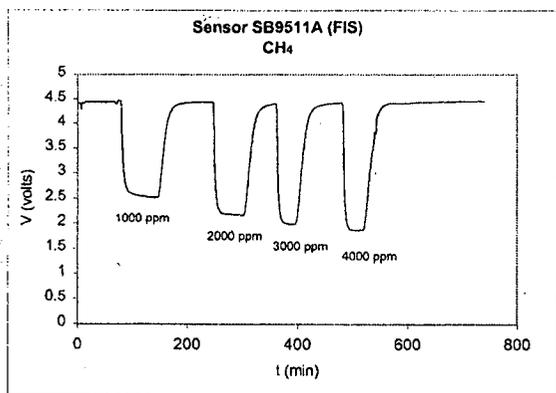


Figura 5. Respuesta del sensor FIS a mezclas de CH<sub>4</sub> en aire.

En la Figura 6 se observa la respuesta del sensor FIGARO expuesto a mezclas de metano en aire.

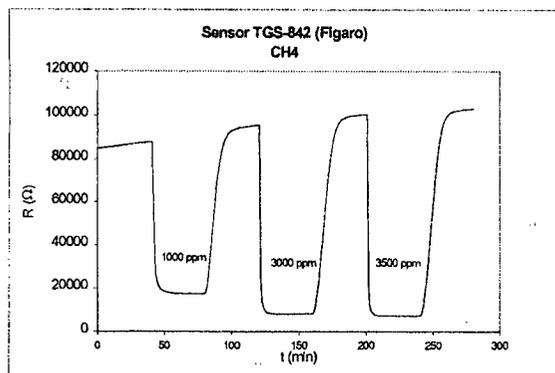


Figura 6. Respuesta del sensor FIGARO a mezclas de CH<sub>4</sub> en aire.

También en este caso la curva de calibración resultante para el sensor FIGARO es del tipo exponencial  $a e^{bx}$ , donde  $a = 3120,7$ ,  $b = -2 \cdot 10^{-4}$  y  $x =$  concentración de CH<sub>4</sub> en ppm.

En la Figura 7 se observa la respuesta del sensor CAPTEUR expuesto a mezclas de metano en aire.

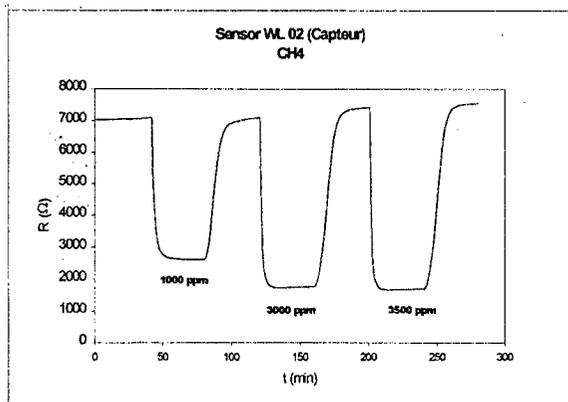


Figura 7. Respuesta del sensor CAPTEUR a mezclas de CH<sub>4</sub> en aire.

La curva de calibración resultante del comportamiento del sensor CAPTEUR es nuevamente del tipo exponencial  $a e^{bx}$ , siendo  $a = 24735$ ,  $b = -4 \cdot 10^{-4}$  y  $x =$  concentración de CH<sub>4</sub> en ppm.

## V. CONCLUSIONES

Los sensores electroquímicos AMBIENTE ON LINE muestran una respuesta lineal al SO<sub>2</sub> (0-10 ppm), al NO<sub>2</sub> (0-10 ppm) y al CO (0-475 ppm). Los mismos no presentan una dependencia significativa con la humedad relativa.

Los sensores semiconductores 3PG desarrollados en CITEI-INTI muestran una respuesta potencial a la exposición de mezclas de CO en aire, mientras los sensores comerciales semiconductores FIS, CAPTEUR y FIGARO muestran una respuesta exponencial al CO y CH<sub>4</sub> en aire. En todos los sensores semiconductores estudiados se observó una dependencia significativa de la sensibilidad con la humedad relativa, debido a la recombinación de los grupos OH con las especies O adsorbidas.

## VI. REFERENCIAS

- [1] L. Fraigi, O. Milano, N. E. Walsøe de Reca, "Sensor de gas fabricado con tecnología microelectrónica híbrida de película gruesa", Iberchip 2001, Marzo de 2001, Montevideo, Uruguay.
- [2] S. Tropea, D. Brengi, L. Malatto, L. Fraigi, "Internet controlled gas mixing system", IberSensor 2000, November 2000, Buenos Aires, Argentina.