

Poglavlje 2

Elektrohemiski Senzori

Prvi elektrohemiski senzori datiraju iz 1950-ih i koristili su se za monitoring kiseonika. Kasnije, kada su Zaštita na radu i Zdravstvena administracija (OSHA) počele da zahtevaju monitoring toksičnih i zapaljivih gasova u zatvorenim prostorima, noviji i bolji elektrohemiski senzori su počeli da se razvijaju.

Do sredine 1980-ih, minijaturizovani elektrohemiski senzori su postali dostupni za detekciju puno različitih toksičnih gasova u PEL opsegu, sa sensorima koji su posedovali dobru osetljivost i selektivnost.

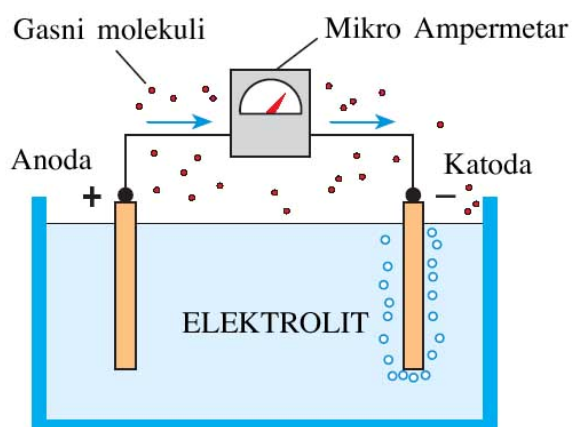


Slika 1. Elektrohemiski senzori

Trenutno, mnoštvo elektrohemiskih senzora se upotrebljava u velikom broju stacionarnih i prenosivih uređaja za ličnu zaštitu. Slika 1 prikazuje malu kolekciju ovih elektrohemiskih senzora.

Fizička veličina, geometrija, izbor različitih komponenti, i konstrukcija elektrohemiskog senzora obično zavisi od namene za koju je predviđen da radi. Vrlo često, konačni dizajn rezultuje kompromisom između različitih parametara performansi elektrohemikog senzora. Najčešća zabluda oko elektrohemiskih senzora je mišljenje da su svi oni isti.

Zapravo, izgled elektrohemiskih senzora koji se koriste za detekciju različitih gasova može biti sličan, ali njihove funkcije se izrazito razlikuju. Zbog toga, se mogu očekivati različite performanse od svakog od ovih senzora, u pogledu osetljivosti, selektivnosti, vremena odziva, i radnog veka.



Slika 2. Osnovni senzor

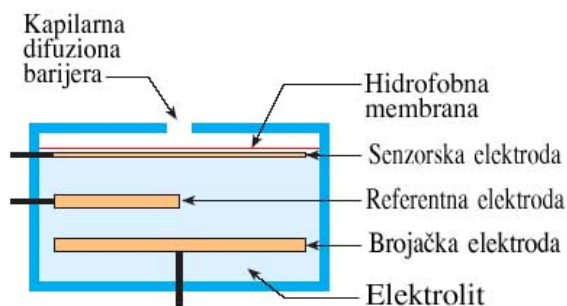
Na primer, gasni senzori za niske koncentracije sa vrlo visokom osetljivošću koriste grubo-poroznu hidrofobnu membranu i manje ograničavajuću kapilaru koja dopušta da više gasnih molekula prođu kroz nju kako bi proizveli dovoljno jak signal za bolju osetljivost. Međutim, ovaj dizajn takođe dovodi do toga da veća količina molekula vode iz elektrolita izađe iz senzora u spoljašnjost.

Drugim rečima, elektrohemiski senzor sa visokom osetljivošću poseduje relativno kraći radni vek zbog isparavanja vlage kroz poroznu membranu.

Slično ovome, elektrolitska smeša i materijal za senzorsku elektrodu se biraju na osnovu hemiske reaktivnosti merenog gasa. Pažljivim izborom elektrolita i/ili senzorske elektrode, može se ostvariti selektivnost na mereni gas, ali se osetljivost može redukovati.

Dakle, različiti elektrohemiski senzori mogu izgledati vrlo slično, ali su konstruisani od različitih materijala uključujući i kritične elemente kao što su senzorske elektrode, elektrolitska smeša, i poroznost hidrofobnih barijera. Dodatno, neki elektrohemiski senzori koriste spoljašnju električnu energiju kako bi bili reaktivni na mereni gas. Sve komponente senzora igraju ključnu ulogu u određivanju ukupnih karakteristika senzora.

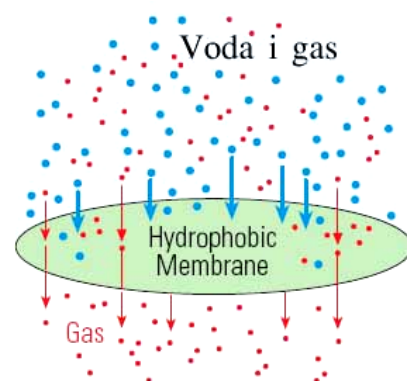
Princip Rada



Slika 3. Presek tipičnog elektrohemiskog senzora

Elektrohemiski senzori rade na principu reakcije sa gasom koji nas interesuje i produkujući električni signal proporcionalan koncentraciji gasa. Tipični elektrohemiski senzor se sastoji od *senzorske elektrode* (ili radne elektrode), i *brojačke elektrode* razdvojene međusobno tankim slojem elektrolita, Slika 3.

Gas koji dođe u kontakt sa senzorom prvo prolazi kroz mali otvor kapilarnog tipa a zatim se difunduje kroz *hidrofobnu barijeru*, i na kraju stiže do površine elektrode. Ovaj prilaz je usvojen kako bi se dozvolilo da odgovarajuća količina gasa reaguje na senzorskoj elektrodi i proizvede dovoljan električni signal istovremeno sprečavajući da elektrolit iscure iz senzora, Slika 4.



Gas koji difunduje kroz barijeru reaguje na površini senzorske elektrode koristeći ili oksidacioni ili redukcionu mehanizam.

Slika 4. Hidrofobna membrana sprečava curenje tečnog elektrolita

Ove reakcije su katalizovane od strane materijala elektrode specijalno razvijene za gas koji se meri.

Sa otpornikom povezanim između elektroda, struja proporcionalna gasnoj koncentraciji teče između anode i katode. Struja se može meriti kako bi se odredila gasna koncentracija. Pošto se struja generiše u ovom procesu, elektrohemiski senzor se često opisuje kao *amperometrički gasni senzor* ili *mikro gorivna ćelija*.

Značaj Referentne Elektrode. Za senzor koji zahteva spoljačnje radno napajanje, bitno je da ima stabilni i konstantni potencijal na senzorskoj elektrodi. U stvarnosti, potencijal senzorske elektrode nije konstantan zbog konstantnih elektrohemiskih reakcija koje se odvijaju na površini elektrode. Ovo dovodi do smanjenja performansi senzora u dužem vremenskom periodu. Da bi popravili performanse senzora, uvodi se referentna elektroda.

Ova referentna elektroda je postavljena unutar elektrolita veoma blizu senzorske elektrode. Fiksni stabilni konstantni potencijal se dovodi na senzorsku elektrodu. Referentna elektroda održava vrednost ovog fiksnog napona na senzorskoj elektrodi. Struja ne teče ka ili od referentne elektrode. Gasni molekuli reaguju na senzorskoj elektrodi i tok struje između senzorske i brojačke elektrode se meri i tipično je direktno proporcionalna gasnoj koncentraciji. Vrednost napona koji se dovodi na senzorsku elektrodu čini senzor specifičnim za mereni gas.

Mikro gorivne ćelije - elektrohemiski senzori ne zahtevaju spoljašnji napon napajanja. Na primer, elektrohemiski senzor specifičan za kiseonik poseduje anodu od olova ili kadmijuma, koja obezbeđuje elektrone za redukciju kiseonika na katodi. Tokom oksidacije anode, elektroni se odpuštaju koji zatim putuju preko spoljnog kola do katode gde molekuli kiseonika troše elektrone prema sledećem:

U kiselom elektrolitu

Oksidacija na anodi: $2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Redukcija na katodi: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

U baznom elektrolitu

Oksidacija na anodi: $2\text{Pb} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

Redukcija na katodi: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Ukupna reakcija u oba slučaja je: $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$.

Ovi tipovi senzora ne zahtevaju referentnu elektrodu.

Glavne komponente

Elektrohemiski senzor se sastoji od sledećih glavnih komponenti:

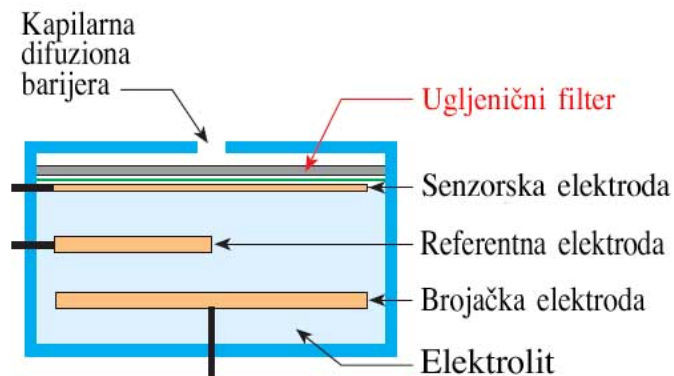
A. Gasno Propustljiva Membrana (takode zvana hidrofobna membrana): Ona se koristi za prekrivanje radne (katalitičke) elektrode senzora i, u nekim slučajevima, za kontrolisanje količine gasnih molekula koji dospevaju na površinu elektrode. Ovakve barijere se tipično izrađuju kao tanke teflonske membrane, male poroznosti. Ovakvi senzori se nazivaju *membranom presvučeni senzori*. Alternativno, senzorska elektroda je prevučena visoko-poroznim Teflonom i količina gasnih molekula koji stižu do površine elektrode se kontroliše kapilarnom. Ovakvi senzori se nazivaju i senzori kapilarnog tipa. Osim što obezbeđuje mehaničku zaštitu senzora, membrana vrši dodatnu funkciju filtriranja neželjenih čestica. Izbor odgovarajuće veličine pora na membrani i kapilare je neophodan da bi se prebacila odgovarajuća količina gasnih molekula. Veličina pora treba biti takva da dopusti da odgovarajući broj molekula gasa dopre do senzorske elektrode. Veličina pora takode treba da spreči da tečni elektolit ne iscure ili da se senzor ne isuši prebrzo.

B. Electroda: Izbor materijala elektrode je veoma bitan. To je katalitički materijal koji vrši polovinu reakcije u ćeliji tokom dugog vremenskog perioda. Tipično, se elektrode izrađuju od plemenitih metala, kao što su platina ili zlato, i kataliziraju efektivno reakciju sa gasnim molekulima.

U zavisnosti od izvedbe senzora, sve tri elektrode mogu biti izrađene od različitih materijala kako bi se kompletirala reakcija u ćeliji.

C. Elektrolit: Elektrolit mora odgovarati ćeliskoj reakciji i efikasno prenositi jonsko naelektrisanje između elektroda. On takođe mora formirati stabilni referentni potencijal sa referentnom elektrodom i mora biti kompatibilan sa materijalima koji se koriste unutar senzora. Ako elektrolit prebrzo ispari, signal sa senzora će se pogoršati.

D. Filter: Ponekad se instalira žičani filter ispred senzora koji filtrira neželjene gasove. Postoji ograničeni izbor filtera, svaki sa drugačijim stepenom efikasnosti. Najčešće upotrebljavani filterski medijum je aktivni uglj, kao što je prikazano na slici 5.



Slika 5. Filtriranje aktivnim ugljem

Filteri sa aktivnim ugljem filtriraju većinu hemikalija izuzev ugljen-monoksida i vodonika. Odgovarajućim izborom filterskog medijuma, elektrohemiski senzor može postati selektivniji na merene gasove.

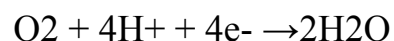
Izbor pogodnih materijala za gore navedene komponente, i podešavanje geometrije svih ovih komponenti kako bi se odredile optimalne radne performanse predstavlja izazov za naučnike. Male varijacije u detaljima dizajna senzora mogu imati ključni uticaj na preciznost senzora, vreme odziva, osetljivost, selektivnost, i životni vek.

Značaj Kiseonika. Reakcije na senzorskoj elektrodi (*anodi*) za neke gasove su sledeće:



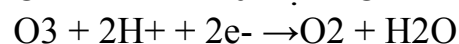
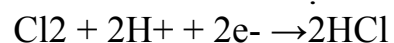
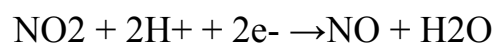
Tipični Gasovi i opsezi merenja elektrohemiskih senzora	
GAS	PPM OPSEG
Amonijak, NH ₃	10
Arsenik hidrid, AsH ₃	1
Bromin, Br ₂	30
Ugljen-monoksid, CO	300
Hlor, Cl ₂	5
Hlor-dioksid, ClO ₂	5
Diboran, B ₂ H ₆	1
Fluor, F ₂	10
Germane, GeH ₄	2
Vodonik, H ₂	2000
Hlorovodonik, HCl	30
Cijanovodonik, HCN	30
Fluorovodonik, HF	10
Sumporvodonik, H ₂ S	30
Azot-oksidi, NO	100
Azot-dioksid, NO ₂	50
Kiseonik	ppm nivoi do 100% v/v
Ozon, O ₃	3
Fosfit, PH ₃	1
Silan, SiH ₄	50
Sumpor-dioksid, SO ₂	100

Istovremeno, reakcije na brojačkoj elektrodi (*katodi*) zahtevaju molekule kiseonika kako bi se proces kompletirao:



Neadekvatno snabdevanje kiseonikom za kompletiranje reakcije će skratiti životni vek senzora, jer senzori neće raditi pravilno.

Senzori koji uključuju reakcije redukcije merenog gasa—kao što je redukcija azot-dioksida, hlora, i ozona—na katodi proizvode vodu kao nusprodukt. Na anodi, voda se trenutno oksiduje. Ovakvi senzori ne zahtevaju prisustvo kiseonika da bi radili pravilno, kao što je prikazano prema sledećem:



Karakteristike

Postoji puno različitih načina na koje su elektrohemiski senzori konstruisani, u zavisnosti i od detektovanog gasa, kao i od proizvođača. Međutim, glavne karakteristike senzora su suštinski vrlo slične. Slede neke od zajedničkih karakteristika elektrohemiskih senzora:

1. Senzori sa 3 elektrode, normalno postoji džemper koji povezuje radne i referentne elektrode. Ako se on ukloni tokom skladištenja, senzoru će trebati dosta vremena da se stabilizuje i da postane spreman za upotrebu. Neki senzori zahtevaju prednapon između elektroda, i u ovom slučaju, senzori se transportuju iz fabrike sa 9V baterijom za napajanje elektronskih kola. Potrebno je između 30 min. i 20 sati za senzor da se stabilizuje, a zatim će senzor nastaviti da se stabilizuje tokom narednih 3 nedelja. Kada se instalira u prenosivom ili stacionarnom instrumentu, senzor se ne može ukloniti sa napajanja izvesno vreme.

Preporučljivo je dva puta proveriti instrument pre upotrebe ako su baterije ili napajanje uklonjeni u nekom trenutku. Elektronska kola prenosnih instrumenata obezbeđuju malu struju potrebnu za održavanje senzora u stand-by stanju, čak i kada je instrument isključen.

Senzori sa dve elektrode ne zahtevaju nikakav prednapon. Na primer, senzori kiseonika ne zahtevaju prednapon.

2. Većina senzora za toksične gasove zahteva malu količinu kiseonika kako bi radili pravilno. Za ovu svrhu oni poseduju malu ventilacionu rupicu sa strane ili otpozadi. Preporučuje se konsultovanje proizvođača za primene koje koriste nekiseoničnu atmosferu.

3. Elektrolit unutar senzorske ćelije je vodeni rastvor razdvojen hidrofobnom barijerom koja ne dozvoljava da vodeni rastvor iscure. Međutim, vodena para može proći, isto kao i drugi gasni molekuli. U uslovima visoke vlažnosti, dugotrajno izlaganje može izazvati kondenzovanje dodatne vode koja može dovesti do curenja. U uslovima niske vlažnosti, senzor se može isušiti. Senzori koji su dizajnirani za monitoring visokih gasnih koncentracija poseduju manje porozne barijere kako bi ograničile količinu molekula gasa koji prolaze kroz njih, i zbog toga na njih vlažnost mnogo manje utiče u odnosu na senzore za monitoring niskih gasnih koncentracija, koji poseduju poroznije barijere i dozvoljavaju slobodniju izmenu molekula vode.

Pritisak i Temperatura

Lista tipičnih odnosa gasnih interferencija za CO senzore

Gas	Bez filtera	Sa filterom
H ₂ S	0.3:1	10:1
SO ₂	2:1	20:1
NO	3.3:1	10:1
NO ₂	1.6:1	10:1
H ₂	2:1	2:1

Što je veći odnos interferencije to je manji uticaj interferentnog gasa na senzor

Na elektrohemiske senzore promene pritiska minimalno utiču. Međutim, bitno je držati celi senzor pod istim pritiskom jer diferencijalni pritisak unutar senzora može dovesti do oštećenja senzora. Elektrohemiski senzori su takođe prilično osetljivi na temperaturu i, zbog toga, senzori su tipično interno temperaturno kompenzovani. Međutim, bolje je održavati temperature uzoraka što je moguće stabilnije.

Uopšteno, kada je temperatura iznad 25°C, senzor će očitavati veće vrednosti; kada je ispod 25°C, očitavaće niže. Temperaturni efekat je tipično 0.5% na 1.0% po stepenu Celzijusa, u zavisnosti od proizvođača i tipa senzora.

Selektivnost

Elektrohemiski senzori su generalno korektno selektivni na merene gasove za koje su dizajnirani. Stepenn selektivnosti zavisi od tipa senzora, merenog gasa, i koncentracije gasa za koji je senzor namenjen da detektuje. Najbolji elektrohemiski senzor je za detekciju O₂, koji poseduje dobru selektivnost, veoma je pouzdan, i poseduje dug životni vek. Ostali elektrohemiski senzori su podložni interferenciji od drugih gasova. Tipična lista odnosa interferencije za CO senzore je data u predhodnoj tabeli.

Što veći odnos, manji je efekat interferencije gasa na senzoru. Podaci za interferenciju su uzeti za relativno niske gasne koncentracije. U realnim primenama, interferentne koncentracije mogu biti znatno veće, dovodeći do lažnih očitavanja i/ili alarma.

Tipične karakteristike za elektrohemiske senzore za toksične gasove

Tip senzora: 2 ili 3 elektrode; najčešće 3 elektrode

Opseg: 2-10 puta dozvoljene granice izloženosti

Životni vek: 12 do 24 meseci normalno; u zavisnosti od proizvođača i senzora

Temperaturni opseg: -40°C do $+45^{\circ}\text{C}$

Relativna vlažnost: 15-95% nekondenzujuća

Vreme odziva T_{80} : < 50 sek.

Dugotrajno odstupanje: odstupanje naniže 2% mesečno

Životni vek

Životni vek elektrohemiskog senzora zavisi od nekoliko faktora, uključujući detektovani gas i spoljašnje uslove u kojima se senzor koristi.

Generalno, navedeni životni vek je od 1 do 3 godine. U praksi, životni vek jako zavisi od ukupne količine gasova kojima je senzor izložen tokom radnog veka, kao i od spoljašnjih uslova, kao što su temperatura, pritisak i vlažnost.

Zaključak

Elektrohemiski senzori zahtevaju veoma malo energije za rad. Zapravo, njihova potrošnja je najniža od svih tipova senzora dostupnih za gasni monitoring.

Iz ovog razloga, ovi senzori se široko koriste kod prenosivih instrumenata koji sadrže više senzora. Ovo su najpopularniji senzori za primene u rizičnim zonama.

Životni vek senzora određuje proizvođač za uslove rada koji se smatraju normalnim. Međutim, životni vek senzora izuzetno zavisi od zagađivača u okolnoj atmosferi, temperature, i vlažnosti kojima je izložen.