

Role of water vapour in CO detection with Pt-doped SnO₂ gas sensors

L. B. Fraigi¹, C. A. Moina², N. E. Walsøe de Reca³

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Telecomunicaciones, Electrónica e Informática, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Electrodeposición y Procesos Superficiales, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina.

³ Centro de Investigación en Sólidos (CINSO), CITEFA-CONICET-UNSAM, Argentina

*Corresponding author: Liliana Fraigi, +54 11 4724 6300, lili@inti.gov.ar

Abstract

In this work the detection of CO with Pt-doped SnO₂ thick film sensors in the presence of water vapour is analyzed. The resistance measurements (R) in air of sensors fabricated with pure SnO₂ showed a ten-fold decrease in R when RH increases from 0 to 65%. In the Pt-doped SnO₂ the decrease was less pronounced and tends to a constant value for RH > 35%. The sensitivity curves (10-100ppm of CO) showed striking differences for the undoped and doped SnO₂. In the former case a drop of roughly 35% in the sensitivity in the presence of RH was detected; while in the doped sensors a small but noticeable increment of the sensitivity was obtained.

Keywords: gas detection, thick film sensors, Pt-doped tin oxide.

1. Introducción

La nueva generación de sensores de gases debe ser capaz de detectar el gas de interés en condiciones ambientales extremas de humedad y temperatura sin comprometer su sensibilidad. Por otra parte, las normativas internacionales relacionadas con higiene y seguridad laboral exigen cada vez más menores valores de concentración en el límite de exposición permisible en ambientes laborales. Debido a estas exigencias, en el caso particular del monóxido de carbono, los sensores de CO deben detectar concentraciones tan bajas como 15 ppm a altos valores de humedad relativa (HR).

Existe una amplia base experimental [1-2] que demuestra que en los sensores de SnO₂ el vapor de agua tiene un efecto desfavorable en la detección de bajas concentraciones de CO. Esto se debe a un incremento en la conductividad superficial del SnO₂ promovido por la presencia del agua [1] que de alguna manera disminuye la reacción del e⁻ donador, en el cual se basa la detección de CO. El uso de dopantes puede modificar favorablemente el complejo mecanismo de reacción, permitiendo la detección de bajas concentraciones de CO en ambientes de alta HR. En el presente trabajo se analiza la presencia de vapor de agua en la detección de CO mediante sensores de SnO₂ puro y dopado con Pt, fabricados con tecnología de película gruesa o "screen printing".

2. Mecanismos de sensado en presencia de vapor de agua

Las moléculas de agua pueden adsorberse sobre el SnO₂ por fisiorción o por puentes de hidrógeno. Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que, para temperaturas superiores a 200° C, no existe sobre la superficie agua en forma molecular. Estudios de IR indican que a estas temperaturas existen grupos hidroxilos unidos a átomos de estaño. Esto se debe a una reacción ácido/base por la cual el OH⁻ actúa como base Lewis compartiendo su par electrónico con un sitio de Sn, que actúa como ácido Lewis conjugado. El átomo de hidrógeno, por su parte, actúa como ácido Lewis uniéndose a un átomo de oxígeno de la red que actúa como su base conjugada.

Hay dos mecanismos básicos posibles, sugeridos por Heiland y Kohl [3], que explican este comportamiento. Ambos se basan en la disociación homolítica del agua



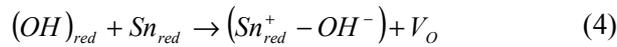
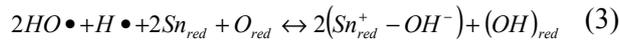
con posterior reacción de los radicales con la red.

En el *primer mecanismo* el HO• reacciona con un átomo de Sn y el H• con uno de O



En este mecanismo el OH⁻ formado a expensas de un O de la red se ioniza, cediendo un electrón a la banda de conducción, aumentando así la conductividad (*Mecanismo I*).

El *segundo mecanismo* tiene en cuenta la posibilidad de una reacción entre el átomo de hidrógeno y un O de la red con la posterior unión del OH⁻ formado con un átomo de Sn



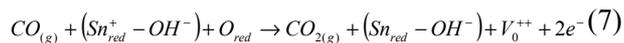
El resultado final es la producción de una vacancia de oxígeno que al ionizarse aporta dos e⁻. Suponiendo que las vacancias de oxígeno son lugares preferenciales para la adsorción de O, este mecanismo en particular implicaría un aumento en la concentración de sitios para la formación de O_{ads}, es decir $V^{++} \sim \Delta[S_T]$. Si parte de los sitios extra formados se ocuparan efectivamente con el aceptor O_{ads}, la concentración superficial de e⁻ disminuiría, contrarrestando, en parte, el aumento de conductividad debido al agua (*Mecanismo II*).

Un *tercer mecanismo*, llamado “indirecto”, ha sido propuesto por Morrison [4]. Este mecanismo se basa en que existen especies de agua adsorbida que compiten con otros adsorbatos aceptores de electrones. Se ha sugerido que la especie O_{ads} puede ser desplazada por la adsorción de las especies de agua. Los dopantes superficiales tienen influencia en el fenómeno. Egashira et al. [5] demostraron que el O_{ads} se redistribuye en presencia de agua adsorbida. Esta redistribución es distinta en presencia de dopantes como Ag y Pd. Resulta claro que el mecanismo indirecto se contrapone al aumento de O_{ads} que resulta del segundo mecanismo.

La acción del gas reductor en presencia de vapor de agua, propuesta por Bârsan et al. [6], para el *Mecanismo I* (ec. 2) está representada por las siguientes ecuaciones



mientras para el caso del *Mecanismo II* (ec. 3), se supone



Los autores proponen que la reacción que efectivamente tiene lugar es la representada por la ec. (6). La misma ocurriría en paralelo con la reacción del CO con el oxígeno ionosorbido.

Es probable que distintos mecanismos sean operativos sobre distintos materiales. Aún sobre un mismo material, distintas condiciones operativas podrían favorecer uno u otro de los mecanismos mencionados.

3. Experimental

La síntesis de polvos de SnO₂ nanoestructurado se basa en el método de gel combustión, utilizando ácido cítrico como combustible, según se detalla en un trabajo previo [7]. Para la formulación de las pastas de SnO₂, tanto puro como dopado con Pt (1% en relación con el peso del óxido de estaño), se tuvo en cuenta como aspecto importante obtener una adecuada viscosidad, la cual asegura una alta calidad de la película depositada. Con este fin, el polvo de SnO₂ se mezcla con un vehículo orgánico (ESL 400) y un solvente compatible (thinner ESL 401), en proporciones adecuadas.

La fabricación de los sensores de CO se realizó utilizando la tecnología de “screen printing” con la siguiente configuración: sobre un sustrato de alúmina 96% de 24.2mm x 3.3mm se imprime una resistencia calefactora al dorso, los electrodos interdigitales (EID) al frente (ambos con pasta comercial de Pt tipo organo-metálica DuPont 10003) y la película sensible de SnO₂. La Fig.1 muestra un esquema del sensor desarrollado con una imagen del dispositivo completo.

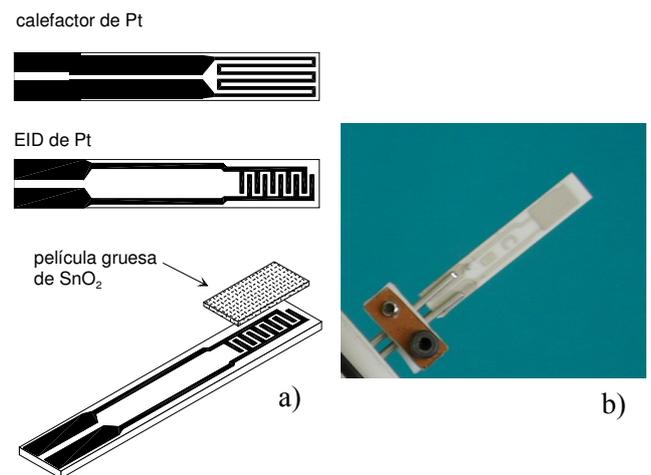


Fig. 1. a) Esquema del sensor de SnO₂ de película gruesa. b) Imagen del sensor con su calefactor incorporado.

Los sensores, operados a 300°C, fueron alojados en una celda estanca de Teflon al que se le aplica un flujo de 300ml/min. de diferentes concentraciones gaseosas. La respuesta de los dispositivos se registró a través de las variaciones en la resistencia eléctrica cuando se los expone a ciclos de 30 min. cada uno de aire sintético alternados con concentraciones de CO entre 10-100 ppm. La humidificación de la mezcla gaseosa se realizó por el método de saturación, burbujando parte de la mezcla en un balón con agua destilada termostaticada. Los valores de HR, fijados mediante el caudal de la mezcla que burbujea y la temperatura del baño, fueron de 35% y 65%.

4. Resultados

3.1 Respuesta de los sensores en presencia de aire humidificado

La resistencia en aire (R_{aire}) de los sensores de SnO_2 puro y dopados con Pt mostraron una variación con el aumento de la humedad relativa. La Fig. 2 muestra que dicha resistencia disminuye para el sensor de SnO_2 puro; mientras que en el caso de los dopados con Pt, se observó una disminución de R_{aire} hasta 35% de HR y, con un valor casi constante para HR mayores a 35%.

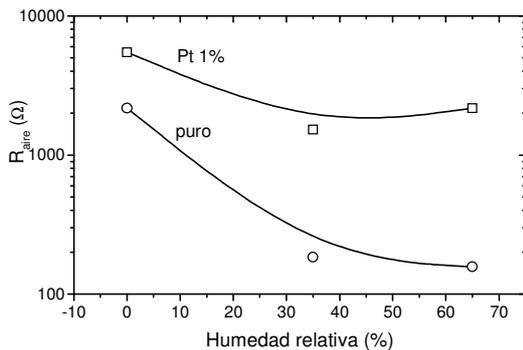


Fig.2. Variación de la resistencia de base de sensores de SnO_2 puro y dopado con Pt (1%) a tres HR (0% aire super-seco, 35% y 65%), operados a 300°C).

En el primer caso, se puede presuponer la formación de hidroxilos ionizados que ceden electrones a la banda de conducción, con una disminución de la barrera de potencial superficial Ψ_s . En cambio, en los sensores de SnO_2 dopados este comportamiento puede entenderse como un aumento de densidad de electrones en la banda de conducción debido a la presencia de especies que ceden electrones. En este caso sin embargo, la variación es menor y tiende a estabilizarse con el aumento de la HR. Esta característica probablemente se deba al efecto catalítico que presenta el Pt hacia las diferentes especies involucradas.

3.2 Respuesta del sensor de SnO_2 puro en presencia de CO humidificado

La Fig. 3 presenta la respuesta temporal del sensor de SnO_2 puro y sus respectivas sensibilidades diferenciales porcentuales $[(R_{\text{aire}} - R_{\text{gas}})/R_{\text{aire}} \times 100]$ a 50ppm de CO en atmósfera de aire cuando el contenido de humedad es del 0%, 35% y 65%. Es evidente la reducción de la sensibilidad aunque a la temperatura de operación de 300°C los sensores siguen siendo operativos, con una pérdida en la respuesta de 30% a 65% HR.

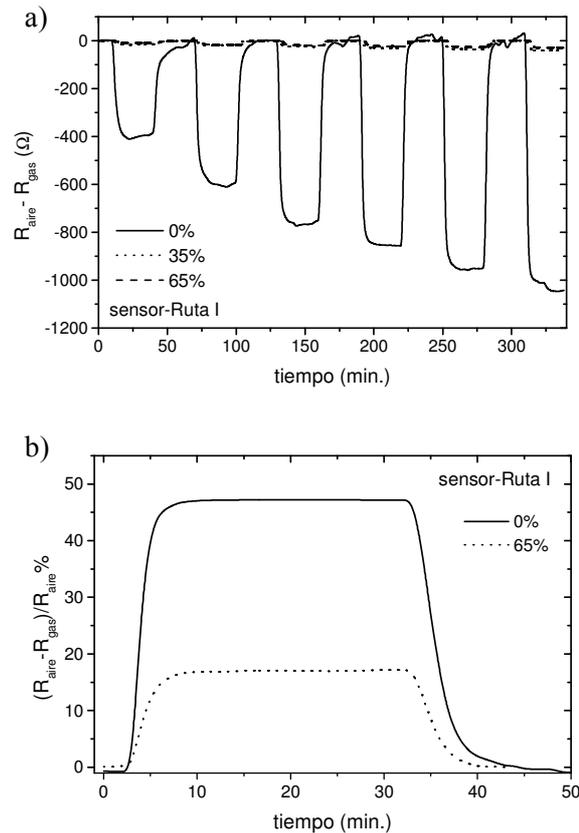


Fig.3. a) Respuesta temporal de sensor de SnO_2 puro operado a 300°C, expuesto a concentraciones de CO (10-50ppm) y diferentes HR (0%, 35%, 65%). b) Sensibilidad diferencial relativa porcentual a 50ppm de CO.

La Fig. 4 representa la curva de calibración del sensor de SnO_2 puro [$S = R_{\text{aire}}/R_{\text{gas}}$] cuando opera a 300°C expuesto a 0% y 65% de HR. El sensor exhibe, a máxima humidificación, una sensibilidad que sigue una ley de potencia similar a la que se obtuvo con el gas reductor diluido en aire sintético super seco. La Tabla 1 resume los valores de los parámetros de la expresión matemática ($S = a \cdot c^b$) que define la sensibilidad.

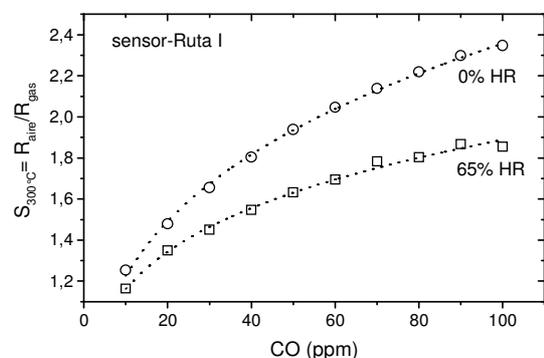


Fig. 4. Curvas de calibración del sensor expuesto a concentraciones de CO a 0% y 65% de HR, operado a 300°C. Las líneas punteadas representan las curvas de ajuste por cuadrados mínimos.

Tabla 1. Valores de los parámetros que definen las curvas de calibración del sensor de SnO₂ puro expuesto a CO.

$S_{300^{\circ}\text{C}} = a \cdot c^b$	Sensor	
	0%	65%
a	0.64	0.72
b	0.28	0.21

3.3 Respuesta del sensor de SnO₂ modificado con Pt (1%)

En la Fig. 5 se grafican las curvas de calibración de los sensores de SnO₂ modificado con Pt 1%, expuestos a CO humidificado y super seco para su comparación.

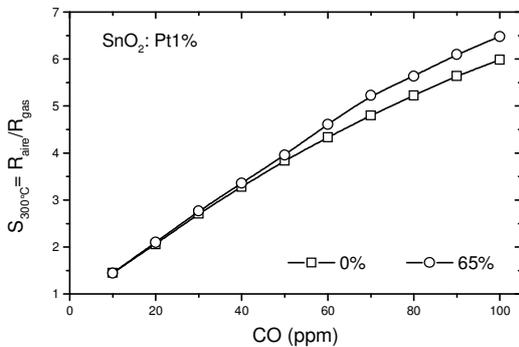


Fig. 5. Curvas de calibración de sensores de SnO₂ con aditivo de Pt 1% a concentraciones de CO humidificado (0% y 65%).

Estas interesantes y promisorias respuestas pueden ser explicadas por una competición entre el efecto catalizador del aditivo y, la inyección de e⁻ a la banda de conducción debida a las especies hidroxiladas. Es decir, por una parte, la reacción de los radicales HO• y H• con los átomos de Sn y O de la red ceden electrones al semiconductor. Por otra parte, el Pt acelera la velocidad de adsorción de CO en la superficie y de reacción con el O_{ads}. A la temperatura de operación (300°C) es claro que el efecto catalizador es dominante.

Para analizar la influencia de la presencia de vapor de agua en la velocidad de respuesta de los sensores de SnO₂ modificado con Pt 1%, se compararon sus sensibilidades relativas porcentuales a 10ppm y 50ppm de CO seco y humidificado a 65% HR. La Fig. 6 muestra la respuesta de dichos sensores.

La velocidad de adsorción, medida como el tiempo necesario para completar el 80% de la variación

relativa de S%, aumenta con la humedad a bajas concentraciones, pasando de ~ 4 min. en 10ppm de CO seco a menos de 3 min. en CO húmedo (Fig. 6a). A 50ppm la diferencia de velocidad de respuesta se minimiza. A los 2 min. el sensor llega al 86% de su valor final en 50ppm de CO seco y al 88% para la misma concentración de CO húmedo. La desorción se ve afectada desfavorablemente con la humedad. A bajas concentraciones (10 y 50ppm) la velocidad de descarga es levemente mejor en el sensor expuesto a CO seco. A los 4 min. se supera el 80% del valor final cuando está expuesto a 10ppm de CO seco y húmedo.

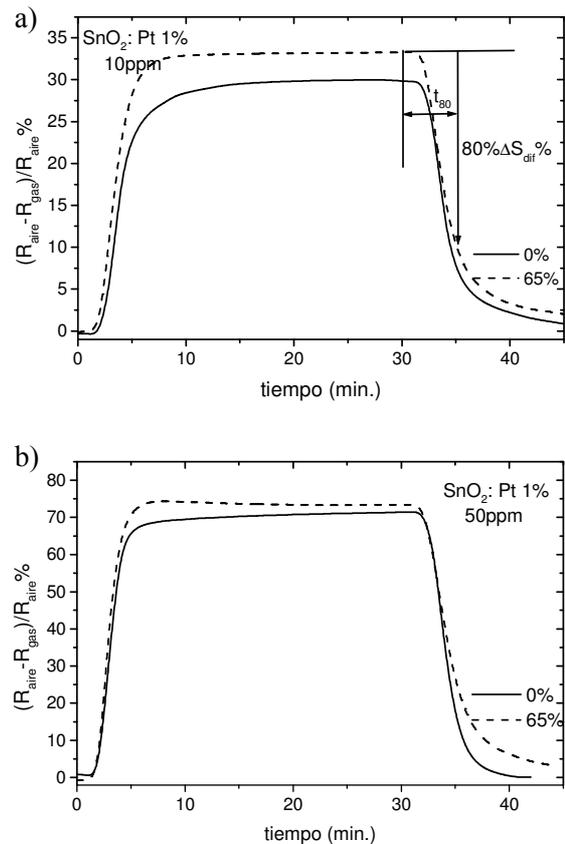


Fig. 6. Respuesta de sensores de SnO₂ puro y con aditivo (Pt 1%) a concentraciones de CO humidificado (0% y 65%, operados a 300°C). a) 10ppm. b) 50ppm.

5. Discusión

La presencia de vapor de agua introduce cambios complejos en las propiedades superficiales y eléctricas del SnO₂. Si bien se han propuesto diversos mecanismos posibles que explican el rol del vapor de agua en la conductividad; la base experimental que permita diferenciar entre los distintos casos es escasa [4]. En particular, las medidas de resistencia no permiten, por sí solas, definir unívocamente uno u otro mecanismo. Sin embargo, un análisis detallado de las consecuencias esperables en cada uno de los esquemas de reacción

propuestos permitiría, en principio, asignar los más probables en cada caso.

Se analiza, en primer lugar, el comportamiento en presencia de aire humidificado (ausencia de gas reductor): el *Mecanismo I* [6] predice una notable disminución de la resistencia debido a la inyección de e^- en la banda de conducción; el *Mecanismo Indirecto* [4] por su parte, también predice una disminución de la resistencia, ya no debida a nuevos estados donores (Sn-OH) sino a una disminución de la concentración de los estados aceptores O_{ads}^- resultado de la acción bloqueante de las especies hidroxiladas. Cualquiera de estos dos mecanismos puede en principio explicar la marcada disminución de R_{aire} en los sensores SnO₂ puro (Fig.2).

El *Mecanismo II* presenta otras consecuencias. En este caso se forman vacancias V_0^{++} que son centros activos preferenciales para la formación de estados aceptores O_{ads}^- , que equilibrarían hasta cierto punto a los estados donores hidroxílicos. Sería de esperar en este caso, una menor disminución de R. Desde este punto de vista, el comportamiento del SnO₂ modificado con Pt podría deberse a este tipo de mecanismo (Fig. 2).

La presencia de CO incidirá en forma diferente en los distintos esquemas de reacción. En este caso, no resultan importantes las resistencias absolutas sino el cociente $S = R_{aire}/R_{gas}$, que define la sensibilidad. S será mayor cuanto menor sea R_{gas} . El *Mecanismo I* implica la coexistencia de O_{ads}^- y Sn-OH ya que, en este caso, ambas especies no compiten por los sitios de absorción [6]. Según la ec. (6), en presencia de CO ambas especies reaccionan con el gas cediendo e^- y contribuyendo a una mayor disminución de la resistencia. El análisis de la ec. (7) muestra que el *Mecanismo II* tendría consecuencias similares. Cualquiera de estos mecanismos podría explicar el aumento de sensibilidad del SnO₂ con Pt en presencia de humedad. La disminución de sensibilidad en el caso del SnO₂ puro en presencia de CO y humedad, por su parte, puede entenderse como una consecuencia del *Mecanismo Indirecto*. En este caso la única reacción posible es entre el CO y el O_{ads}^- . Dado que la concentración de O_{ads}^- será menor en aire húmedo debido al bloqueo de sitios activos por las especies O-H, es de esperar una

mayor R_{gas} en este caso y, por lo tanto, una menor sensibilidad en comparación con el aire seco.

6. Conclusiones

Se investigó la influencia de la presencia de vapor de agua en la respuesta temporal y sensibilidad de los sensores de SnO₂ puro y dopado. Se comprobó una disminución de la sensibilidad en los sensores de SnO₂ puro. Sin embargo aquellos modificados con Pt presentaron a 65% de HR un leve incremento de la sensibilidad. Estos interesantes y promisorios resultados pueden ser explicados por una competición entre el efecto catalizador del aditivo y, la inyección de e^- a la banda de conducción debida a las especies hidroxiladas.

Referencias

- [1] P. Ivanov, J. Hubalek, K. Malysz, J. Prasek, X. Vilanova, E. Llobet and X. Correig; *A route toward more selective and less humidity sensitive screen printed SnO₂ and WO₃ gas sensitive layers*, Sensors and Actuators B, 100 (2004), 221-227.
- [2] N. Bârsan, J. R. Stetter, M. Findlay and W. Göpel, *High performance gas sensing of CO: comparative tests for semiconducting (SnO₂-based) and for amperometric gas sensors*, Anal. Chem. 71 (1999), 2512-2517.
- [3] G. Heiland, D. Kohl, *Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors*, en Chemical Sensor Technology, vol. 1, T. Seiyama (ed.), Elsevier, 1988, 15-38.
- [4] S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, 2nd Ed., Plenum Press, 1990.
- [5] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, *Change of thermal desorption behaviour of adsorbed oxygen with water coadsorption on Ag⁺ doped tin (IV) oxide*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1981), 1047-1049.
- [6] N. Bârsan, U. Weimar, *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity*, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003), R813-R839.
- [7] L.B.Fraigi, D.G.Lamas, N.E.Walsöe de Reca, *Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion process*, NanoStructured Materials, Vol. 11 No.3 (1999), 311-318.