

# SENZORJI VLAGE

Janez Holc

**KLJUČNE BESEDE:** senzorji vlage, keramični senzorji, polimerni senzorji, merjenje vlage, materiali za senzorje, lastnosti senzorjev, razvoj senzorjev, raziskava materiala

**POVZETEK:** V prispevku so opisani nekateri polimerni in keramični senzorji vlage, principi delovanja ter načini izdelave.

## HUMIDITY SENSORS

**KEY WORDS:** humidity sensors, ceramic sensors, polymer sensors, humidity measurement, materials for sensors, sensors properties, development of sensors, materials research

**ABSTRACT:** Polymer and ceramic humidity sensors as well as the physical principles and stability of sensor response are describe in this paper.

### 1. Uvod

Merjenje in kontrola količine vlage postaja vedno pomembnejše, tako v industrijskih procesih, kot tudi v vsakdanjem življenju. Merimo in kontroliramo jo v procesih sušenja, namakanju rastlinjakov in toplih gredah, v klimatskih napravah, bolnišnicah, gospodinjstvih strojih, elektronskih napravah itd..

Za merjenje vlažnosti se izrabljajo različni principi delovanja, eden izmed teh je spreminjanje električnih lastnosti določenim materialom pri adsorpciji vode. Materiali, ki reagirajo na spremembo vlažnosti so tako organski kot anorganski materiali. Spreminjajo se jim električne lastnosti kot so: dielektrična konstanta, prevodnost in dielektrične izgube. Keramični senzorski materiali se uporabljajo v obliki porozne tablete ali filma. Zaradi absorpcije drugih snovi na površini senzorskega materiala se lastnosti materiala trajno spremenijo. Zato keramični senzor občasno regeneriramo s segrevanjem. Polimernim materialom, ki se uporabljajo za izdelavo senzorjev vlage, se z vlažnostjo spreminjajo lastnosti celotnega kosa materiala (bulk effect device) in so zato manj občutljivi na onesnaženje, so pa zato ti senzorji občutljivi na povišano temperaturo in agresivne snovi.

Namen tega prispevka je opis delovanja keramičnih in polimernih senzorjev vlage, postopkov izdelave in testiranja senzorjev ter kratek opis raziskav, ki potekajo na IJS, na odseku za keramiko na področju keramičnih senzorjev vlage.

### 2. MERJENJE VLAŽNOSTI

Vsakdo, ki se ukvarja z merjenjem vlažnosti ve, da sta pomembni vsaj dve količini: rosišče (dew point) in relativna vlažnost (relative humidity ali R.H.). Rosišče je tempera-

tura pri kateri se prične iz vlažnega plina kondenzirati vlaga, relativna vlažnost pri določeni temperaturi pa nam pove razmerje med delnim parnim tlakom vodne pare in ravnotežnim parnim tlakom vode. Manjši ko je delni tlak vodne pare pri konstantni temperaturi v zraku (plinu), manjša je relativna vlažnost in nižja je temperatura rosišča.

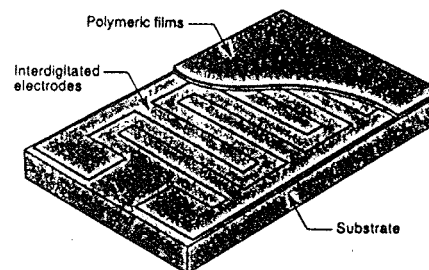
Določevanje temperature rosišča je zamuden postopek in se le malokrat uporablja za merjenje količine vlage v plinih. Namenjeno je za zelo natančno določevanje količine vlage in umeritve senzorjev vlage. Plin se mora počasi ohladiti na temperaturo rosišča, ko zaznamo prve kapljice kondenzata se ohlajanje prekine in odčita temperaturo rosišča. Relativna vlažnost se podaja v % pri določeni temperaturi. Ker je vlage v plinih pri normalnih pogojih le okrog 1 ut.% je meritev relativne vlažnosti dokaj netočna, saj so skoraj tipične napake merilnikov relativne vlažnosti  $\pm 5\%$  prave vrednosti. Postopek merjenja relativne vlažnosti je hiter, saj ima večina senzorjev odzivne čase krajše kot ena minuta.

Za merjenje vlažnosti se izrabljajo različni principi delovanja. V tabeli 1 so prikazani nekateri principi delovanja merilnikov vlage.

**Tabela 1: Principi delovanja merilnikov vlage**

Princip delovanja	Mehanizem delovanja
Kapacitivnostni	Dielektrična konstanta materiala se spreminja s količino adsorbirane vlage
Kulometrični	Vlaga se absorbira na P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , meri se množina elektrenine za razkroj absorbirane vode

Prevodnostni	Prevodnost materialov se spremeni s količino adsorbirane vode
Gravimetrični	Vlaga se absorbira na sušilno sredstvo, ki se ga nato stehta
Psihrometrični	Meri se razlika med temperaturo suhega in vlažnega termometra
Rosišče	Temperatura pri kateri se prične kondenzirati vlaga
Infrardeči	Absorbcija IR sevanja vodnih molekul pri valovni dolžini 1.5 $\mu\text{m}$ in 1.93 $\mu\text{m}$
Mikrovalovni	Dušenje mikrovalov v prisotnosti vlage
Piezoelektrični	Spreminjanje frekvence piezokristala zaradi absorbcije vlage na higroskopičnem materialu



Slika 2: Prerez senzora vlage na osnovi polielektrolitov (5)

Glavni dielektrični polimerni materiali so: celulozni estri in polimidi (Kapton) (5), polielektrolitski pa so: anionski in kationski ionski izmenjevalci ( polistiren sulfonati, Nafion itd.) (5).

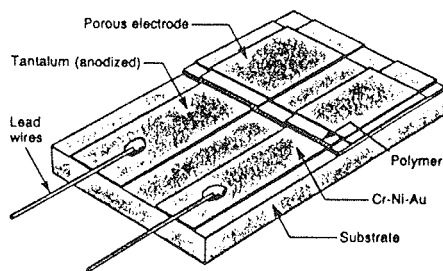
Dielektrični polimerni senzori so oblikovani podobno kot električni kondenzator. Izgled takega senzora je prikazan na sliki 1.

### 3. SENZORSKI MATERIALI

#### 3.1. Polimerni senzorski materiali

Polimerni senzori vlage (1,2) so poznani dlje kot keramični. Higrometer na las ali sintetično vlakno sta že primera polimernih senzorjev vlage. Današnji polimerni senzori vlage delujejo po dielektričnem ali prevodnem principu (3,4). Ideja delovanja dielektričnega senzora je dokaj preprosta. Polimerni materiali imajo dielektrično konstanto približno 5, adsorbirana voda pa okoli 80. Torej se s količino adsorbirane vode na polimeru spreminja dielektrična konstanta.

V primerjavi s keramičnimi senzori vlage so polimerni senzori manj robustni, kajti občutljivi so na temperaturne spremembe in agresivne snovi, ki so lahko prisotne v mernem plinu. Polimerni senzori vlage imajo obliko tankega neporoznega filma zato je vzpostavljanje ravnotežja med paro in adsorbirano vodo počasno. So pa zaradi neporozne strukture polimerov ti senzori vlage v primerjavi s poroznimi keramičnimi manj občutljivi na onesnaženje z dimom, težkohlapanimi olji itd..



Slika 1: Polimerni dielektrični senzor vlage (5).

Na substrat (plastika, keramika ali steklo) sta nanešeni dve elektrodi nad katerima je polimerni material. Na polimerni material se nanese še zgornja porozna elektroda, ki ima funkcijo vmesne elektrode in delne zaščitne senzorske plasti. Senzor vlage iz polielektrolitov je narejen podobno kot električni upor, katerega upornost se spreminja z vlažnostjo. Nad dve interdigitalni elektrodi na substratu je nanešena tanka plast polielektrolita. Na senzorsko plast je nanešena še zaščitna porozna plast melamin-formaldehidne smole ali teflona. Izgled takega senzora je na sliki 2.

Poseben problem senzorjev vlage je staranje, vpliv temperature in onesnaževalcev na spreminjanje začetnih električnih lastnosti. V tabeli 2 je spisek nekaterih testov (5), ki jih naj bi opravili na senzoru vlage preden se ga prične izdelovati in uporabljati.

Tabela 2: Spisek možnih testov senzorjev vlage (5).

Alkohol	200 ur nad alkoholom pri 20°C
Korozija	1000 ur pri 75 % R.H., 200 ppb klora, 100 ppb H <sub>2</sub> S in 200 ppb NO <sub>2</sub> pri 30°C
Cikliranje	100 ciklov med 0°C in 95% R.H., 40°C in 20°C ter 40°C in 95% R.H.
Rosišče	100 ciklov pri 40°C
Skladiščenje	3000 ur 60°C in 95% R.H.
Vodikov sulfid	200 ur 3 ppm H <sub>2</sub> S in 40°C
Nizka temperatura	3000 ur -40°C
Vojaški standard	202E, metoda 106D
Delovanje	3000 ur vključen pri 30°C in 95% R.H.

Oljne pare	10 ciklov; zgoreno 0.1 ml rastlinskega olja v 12l volumna
Organska topila	1000 ur nad bencinom pri 25°C
Dim	10 ciklov; cigareta zgorena v 12l prostoru
Vroča voda	20 ciklov pri 40°C

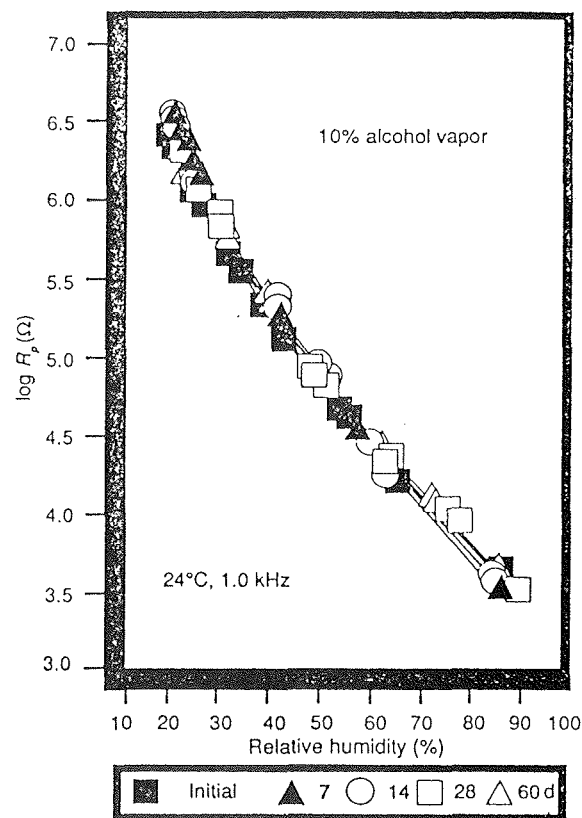
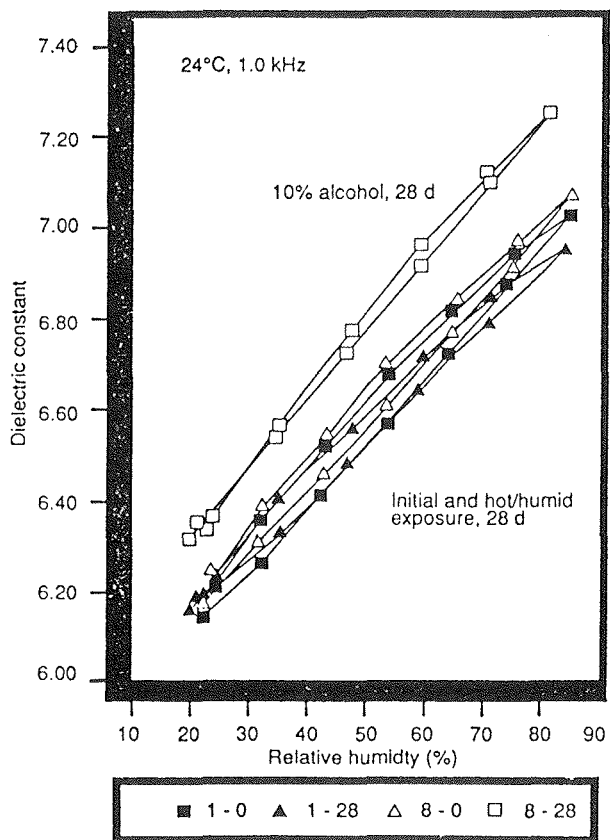
Kot je razvidno iz tabele 2, so to zelo rigorozni testi in težko je pričakovati, da vse vrste senzorjev brez posledic prenesejo te teste. Zato se vrsto senzorja vlage izbere glede na uporabo. Če vemo, da bo na primer senzor deloval pri sobni temperaturi in v razponu od 20 do 80% R.H. v neonesnaženi atmosferi izberemo najpreprostejši kapacitivni polimerni senzor. Polielektrolitskih polimernih senzorjev ne uporabljamo v zelo suhem ali zelo vlažnem zraku, keramične pa uporabimo tam, kjer jih moramo občasno regenerirati.

Na sliki 3 in 4 sta diagrama spreminjanja električnih lastnosti kapacitivnega in polielektrolitskega tipa senzorja vlage v odvisnosti od časa izpostavitve alkoholnim param (etil alkohol) (5). Če primerjamo diagrama 3 in 4 vidimo, da se dielektrična konstanta kapacitivnega senzorja vlage s časom izpostavitve alkoholnim param spreminja, na polielektrolitski tip senzorja pa nima vpliva.

### 3.2. Keramični senzorski materiali

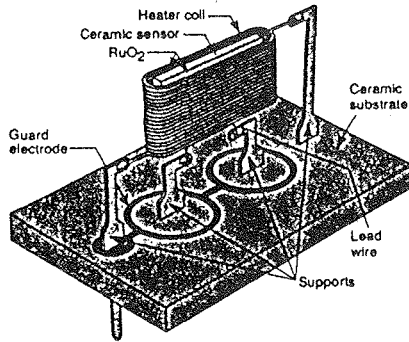
Veliko število anorganskih materialov kaže spremembe električnih lastnosti v odvisnosti od relativne vlažnosti. Za izdelavo keramičnih senzorjev vlage uporabljamo:  $Al_2O_3$ ,  $LiCl$ ,  $MgCr_2O_4$ ,  $TiO_2 - V_2O_5$ ,  $(Ba, Sr)TiO_3$  itd. (5,6). Dober senzorski material naj bi imel te lastnosti: veliko občutljivost, reverzibilnost, hiter odzivni čas, dolgo življenjsko dobo, selektivnost ter kemijsko in termično stabilnost. Tem pogojem v večini primerov zadostijo keramični senzorji vlage. To so porozni keramični materiali, katerim se zaradi adsorpcije vodne pare na površini spreminja električna prevodnost ali dielektrična konstanta. Glede na prevladujoč proces prevajanja razlikujemo senzorje vlage z ionsko in elektronsko prevodnostjo (7).  $(Ba, Sr)TiO_3$  tip sodi med elektronske in ima pred ionskimi (npr.  $TiO_2$ ) prednost, da ni občutljiv na spremembe koncentracije nekaterih drugih plinov, kot npr.  $CO_2$ .

Keramični senzorji vlage so izdelani podobno kot polielektrolitski polimerni senzorji v primeru če so prevodnega tipa in podobno kot kapacitivni polimerni, če so kapacitivnega tipa. Ker lahko pri večji vlažnosti in onesnaženi atmosferi pride do ireverzibilnih sprememb v senzorski plasti, imajo keramični senzorji vdelan še grelnik, ki občasno segreje senzor na okoli 400 do 500°C, da se na ta način odstranijo hlapne organske molekule.



Slika 3: Staranje polimernega senzorja (Kapton film) v prisotnosti alkoholnih par (5)

Slika 4: Staranje polielektrolitskega senzorja vlage v prisotnosti alkoholnih par (5)



Slika 5: Konstrukcija keramičnega senzora vlage z grelnikom (5)

Na sliki 5 je prikazan izgled komercialnega keramičnega senzora vlage, ki se uporablja v mikrovalovnih pečicah za detekcijo vlage. Senzor je izdelan iz  $MgCr_2O_4/TiO_2$  keramike z  $RuO_2$  elektrodami. Okoli senzora je grelnik, ki po procesu kuhanja regenerira senzor.

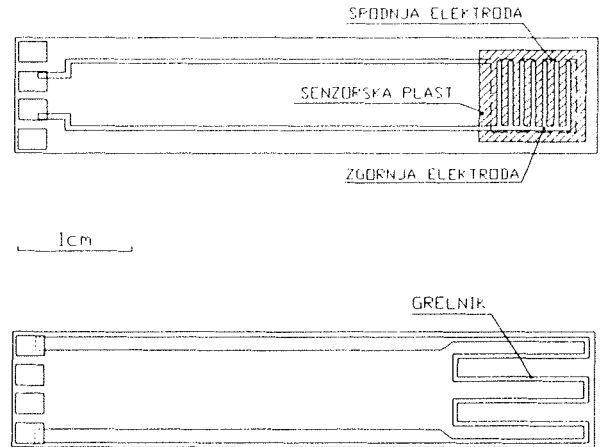
#### 4. Primerjava lastnosti opisanih senzorjev vlage

Dober senzor vlage naj bi reagiral v celotnem območju in naj ne bi bil občutljiv na onesnaženje. Keramični senzorji vlage sicer reagirajo v celotnem območju relativne vlage toda v primerjavi s polimernimi senzorji so občutljivejši na onesnaženje. Če imajo keramični senzorji vdelan grelnik so uporabni tudi v onesnaženem okolju, seveda pa to podraži ceno senzora in merilne elektronike. Polielektrolitski polimerni senzorji so skoraj neobčutljivi na onesnaženje, vendar niso uporabni pri majhnih in velikih relativnih vlažnostih. Dielektrični polimerni senzorji reagirajo na spremembe vlažnosti v celotnem področju toda zelo so občutljivi na onesnaženje. Naslednji problem je velika električna upornost polielektrolitskih in keramičnih senzorjev pri nizkih relativnih vlažnostih, kar ima za posledico lezenje upornosti pri konstantni vlažnosti.

Torej lahko zaključimo, da moramo izbrati za vsako uporabo ustrezen senzor in ga v dani sredini tudi preizkusiti, da lahko napovemo, kako se bo v tej sredini obnašal.

#### 5. Raziskave senzorjev vlage na IJS

Na odseku za keramiko IJS raziskujemo materiale in postopke, ki so ustrezni za izdelavo senzorjev vlage. Ti materiali so:  $TiO_2$  ter  $(Ba,Sr)TiO_3$  nedopirana ter dopirana z dodatki raznih oksidov (8,9). Namen raziskav je najti materiale, ki reagirajo na spremembo vlažnosti v celotnem področju relativne vlažnosti ter, da pri staranju kažejo čim manjše spremembe električnih lastnosti. Za izdelavo senzorjev vlage uporabljamo debeloslojno tehnologijo, to je tiskanje posameznih delov senzora. Ta tehnologija je dokaj enostavna, vendar je zaradi relativno tankih plasti s stališča reakcij med posamezni-



Slika 6: Debeloslojni keramični senzor vlage

mi plastmi potrebno skrbno izbrati materiale, konfiguracijo senzorjev ter postopke izdelave in žganja. Na sliki 6 je prikazan načrt prototipa keramičnega senzora vlage, izdelanega v debeloslojni tehnologiji. Na spodnjo elektrodo je natisnjena senzorska plast, ki ima kontrolirano poroznost. Od pogojev priprave prahu (klasični postopki, sol-gel) in sintranja je odvisno ali bo senzor reagiral v celotnem področju relativnih vlažnosti. Poseben problem predstavljajo elektrode senzora. Debeloslojne paste v večini vsebujejo za boljšo adhezijo steklasto fazo. Steklasta faza med procesom žganja ( $800$  do  $1100^{\circ}C$ ) reagira s senzorskim materialom, zato se spremeni poroznost in površina materiala. V takem primeru ima senzor manjšo občutljivost pri majhnih vlažnostih, ker se zmanjša koncentracija površinskih defektov in količina zelo majhnih por (10).

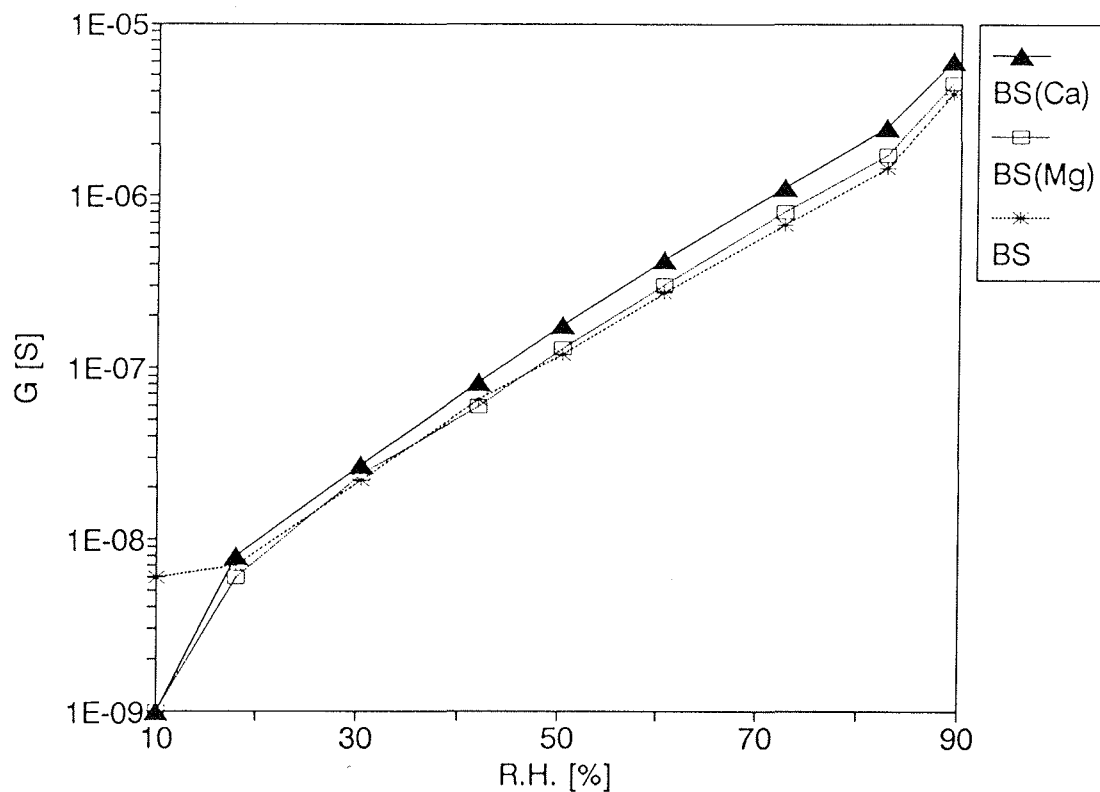
Senzor ima na nasprotni strani substrata natisnjen grelnik, ki po potrebi občasnno regenerira senzor (slika 6). Diagram poteka odvisnosti izmenične upornosti senzora v odvisnosti od relativne vlažnosti je prikazan na sliki 7.

#### 6. Zaključki

Opisani so nekateri tipi senzorjev vlage, ki se uporabljajo za merjenje in kontrolo relativne vlažnosti. Polimerni senzorji vlage so manj občutljivi na onesnaženje, so pa zato v primerjavi s keramičnimi občutljivejši na visoke temperature in agresivno okolje. Senzor vlage izberemo glede na območje merjenja, natančnost merjenja, temperaturo in prisotnost drugih snovi. Predstavljeno je tudi delo na senzorjih vlage na IJS odseku za keramiko.

#### 8. Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije za financiranje raziskav na področju senzora vlage.



Slika 7: Diagram odvisnosti izmenične prevodnosti senzorja vlage na osnovi  $(Ba,Sr)TiO_3$  (BS) keramike od relativne vlažnosti.

## 7. Literatura

- 1) W. J. Smith, "Electrical Humidity Sensing Element", US patent 3295088, 1966
- 2) P. E. Thoma, "Capacitance Humidity Sensing Element", US patent 3582728, 1971
- 3) M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara in A. Jinda, "A Thin Film resistance Humidity Sensor", Sens. Actuators, Vol.4, 1983, 307
- 4) S. Miyoshi, T. Sugihara in M. Hijikigawa, "Moisture Sensitive Resistive Element", US patent 4528543, 1985
- 5) B. M. Kulwicki, "Humidity Sensors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74(4), 1991, 697
- 6) T. Hitta, "Development and Application of Ceramic Humidity Sensor", Chem. Sens. Technol. Vol.1, 1988, 57
- 7) Y. Shmizu, H. Arai in T. Seiyama, "Theoretical Studies on the Impedance Humidity Characteristics of Ceramics Humidity Sensors", Sens. Actuators, Vol.7, 1985, 11
- 8) J. Slunečko, J. Holc in M. Hrovat, "TiO<sub>2</sub> senzor vlage", XI. Jug. konf. o modernih anorganskih materialih ETAN 90, Jug. Savez za ETAN Beograd 1990, 33
- 9) J. Slunečko, J. Holc, M. Hrovat in M. Čeh, "Thick Film Humidity Sensors Based on  $(Ba,Sr)TiO_3$  porous ceramics with MgO and CaO", Sens. Actuators B, Vol.7, 1992, 439
- 10) J. Slunečko, J. Holc, M. Hrovat, M. Čeh in S. Bernik, "Evaluation of Materials for Thick Film Humidity Sensors", Proc. of 8th European Hybrid Microelectronics Conf. Rotterdam 1991, IHME 1991, 236

dr. Janez Holc  
Inštitut Jožef Stefan  
61111 Ljubljana, Jamova 39

Prispelo: 16.06.92

Sprejeto: 18.07.92