doi: 10.3969/j.issn.1003-2029.2022.02.002

基于硼掺杂金刚石薄膜电极的海洋盐度 传感器设计研究

许明霞¹, 张学宇^{1,2,3}, 柴 旭^{1,2,3}, 盖志刚^{1,2,3*}

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省科学院海洋仪器仪表研究所,山东 青岛 266100; 2. 山东省海洋监测仪器装备技术重点实验室,山东 青岛 266100; 3.国家海洋监测设备工程技术研究中心,山东 青岛 266100)

摘 要:针对目前电极式电导率传感器存在的电极材料易脱落、结构不稳定、抗生物附着能力差等问题,本文设计出一种基于硼掺杂金刚石薄膜电极的电导率传感器。本文从七电极电导率的测量原理出发,结合金刚石薄膜电极的特点,详细介绍了金刚石薄膜电极式电导率传感器的探头制备,然后概述了电导池的研究设计过程,以及电导率传感器的定标和拟合、数据的误差分析,最后验证了本传感器达到了稳定可靠、测量精度较高的测量效果。该电导率传感器的电极具有电化学窗口宽、机械强度高、抗腐蚀性能力强等优异的特性,可提高海洋盐度传感器的测量效果和稳定性,对增强我国海洋传感技术的研究创新能力,满足海洋研究与开发需求具有重要意义。

关键词: 电极式电导率传感器; 金刚石薄膜; 七电极; 电导池; 海洋盐度传感器 中图分类号: TH766 文献标识码: A 文章编号: 1003-2029 (2022) 02-0012-08

海水盐度是海洋观测和研究的重要水文参数信息之一[1-2]。研究人员在传感器标定时,通常将海水稳定在特定的温度并测量该状态下的海水电导率,然后再把测量数据代入盐标方程,从而将本身无法直接测量的绝对盐度转化为可以通过"电导率比"求得的实用盐度[3]。目前海洋盐度观测的方法有很多种,包括光学法、微波遥感法、电磁感应法、电极法等[4-6]。我国在电导率测量仪器的种类和质量方面取得了较大进步,先后研制出了三电极电导率传感器、四电极电导率传感器、七电极电导率传感器,以及船体固定式、自容式和抛弃式等满足多种应用

场合的电导率测量设备。其中,电极式测量技术因其精度高、漂移小、不受电磁场干扰等优点而被广泛应用,是当前海洋盐度测量研究的主要方式和方法^[7-8],但在精度和稳定工作寿命等方面相比于国外同类设备尚存在明显差距。因此,对电导率测量技术所涉及的关键技术开展研究,进一步发展研究基于新型传感材料的高性能海洋盐度传感器是至关重要的。硼掺杂金刚石薄膜(Boron-Doped Diamond,BDD)具有电化学窗口宽、背景电流低、物理化学性质稳定、机械强度高、抗腐蚀性强等特性,可以作为传感电极来替代存在机械强度低、结构不

收稿日期: 2022-03-09

基金项目: 国家自然科学青年基金资助项目(41806112,51802179); 山东省重点研发计划资助项目(2019GHZ005); 山东省重大科技创新计划资助项目(2019JZZY020302); 山东省优秀青年创新团队支持计划资助项目(2019KJA005); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2020ME037)

作者简介: 许明霞(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋盐度传感器研究。E-mail: 1165879132@qq.com

通讯作者: 盖志刚(1982--), 男, 博士, 研究员, 主要从事海洋传感材料与仪器设备的研发工作。

E-mail: zhiganggai@qlu.edu.cn

稳定、寿命短、抗生物附着能力差等问题的传统 电极^[9-10],满足海洋传感器长期测量工作稳定性的 需要。

为此,本文通过改良改进电极式盐度传感器测量技术,采用七电极电导率测量原理和强度更高的金刚石薄膜电极制备了新型电极式海洋盐度传感器电极。文章首先阐述了七电极式电导率测量原理,概述了测量系统的组成结构,然后围绕电导率电导池做改良设计,并基于测量系统做电路设计,最后分析了基于金刚石薄膜电极的电导池对电导率等测

量数据的影响。

1 七电极电导率测量原理和系统概述

多电极式盐度传感器各有优缺点,但采用七电极电导率测量原理更有助于提高传感器的测量精度和稳定性,如表 1 所示。七电极盐度传感器同时具备了三电极和四电极盐度传感器的优点,又不存在三电极和四电极传感器的缺点,能够实现较好的测量效果,进一步提高了七电极传感器的测量性能[11-15]。

表 1 多电极式盐度传感器的优缺点

电极数	缺点	优点		
三电极	电导池的结构细而长,导致海水不易交换、 时间常数较大;易受电极极化影响。	采用光电耦合器进行隔离,使电路的输入与输出处于完全隔离的状态,抑制了干扰并消除噪音,使之具有极强的抗干扰性和稳定性。		
四电极	易受加工精度的制约,很难做到电极上下 完美对称的结构。	电流电极同电压电极分开,电流电极上采用恒流源供电,有效地避免了极 化阻抗的影响;灵敏度高、抗污染能力强;电导池的导流空间大、距离短, 适于长期现场测量。		
七电极	现有电极材料易脱落,寿命短,抗生物附 着能力差。	被测海水被两端的接地电极屏蔽起来,不易受外部环境的电磁干扰;电极相对"独立",电压和电流在电导池中互不干扰,避免了极化影响;传感器常数能做到保持不变,不受加工精度的影响;结构尺寸小、相对直径大,测量过程中不需要外加水泵就能实现快速测量。		

1.1 七电极电导率测量原理

基于金刚石薄膜的七电极电导率传感器的电导池由环形电极 1、2、3、4、5、6、7 共同形成,如图 1 所示。七电极电导池包含两个测量部分,交流激励信号通过激励电极 4 流入,后从接地电极 1 和7 流出,电流流过电导池时会产生经过电路处理的恒定的电压 U₂₃ 和 U₅₆,取 U₂₃、U₅₆ 两者之和的平均值,进而能计算出电导池内海水的电导率。

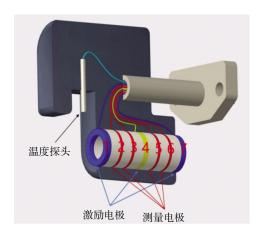


图 1 基于金刚石薄膜的七电极电导池

1.2 七电极电导率传感器测量系统概述

基于金刚石薄膜电极的七电极式盐度传感器核

心芯片选取由意法半导体公司(STMicroelectronics)推出的基于 Cortex-M3 内核的 32 位微控制器 STM32F103C8T6。STM32F系列属于增强型系列,沿用了 72 MHz 处理频率,具有 CAN、定时器、ADC 和多个通信接口,同时还具有低成本、低功耗、高性能、可裁剪的特点,并广泛应用于控制系统的嵌入式开发领域。在本传感器测量系统中,微控制器 STM32F103 控制 D/A 产生固定的频率和电压信号,通过由积分电路和减法电路形成的恒压源电路对七电极电导率传感器进行驱动,电流流过等效电阻形成的电压值反映了电导率的值,电压经A/D 进行模数变换,采样得到的 A/D 值再通过相对应的电路原理处理得到电导率值。

七电极电导率传感器测量系统如图 2 所示,根据七电极式电导率传感器的基本原理和特点,以及传感器本身物理特性和高精度测量的需求来设计能够满足低温漂、高精度、稳定性强的测量电路。传感器测量系统中硬件电路的作用是将传感器设备测量的温度、电导率等物理量通过电路原理变换为电信号,经过信号调理、滤波、放大等处理方式,来实现被测海水的物理特性转换为数字信号输出的功能。信号

采集和控制电路是传感器测量系统的核心,电导率传感器测量系统电路可分为模拟电路和数字电路两部分。模拟电路部分目的是对传感器的模拟信号进行提取转换、处理放大、测量等工作,数字电路部分是要能够完成 A/D 信号的采集转换、RTC(实时时钟)控制、数据信息存储和控制与 PC 端的数据通讯等功能。本传感器采用 D/A、A/D 等集成

电路芯片去实现对电导率传感器的驱动、高速采样,可以避免信号在调理过程中出现的失真现象,使驱动的频率和电压更加准确,更加容易修改。以温度、电导率测量的精度和稳定性要求为根据,对测量电路中参考电阻、基准源等关键元器件进行选型,针对温度测量电路中存在的自热效应、电导率测量电路功率消耗和稳定性问题进行优化改善[16]。

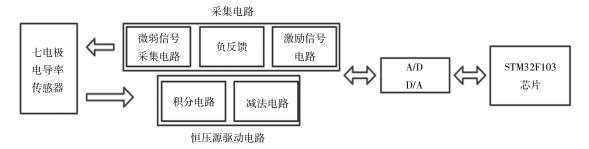


图 2 七电极电导率传感器测量系统

2 电导池的研究设计过程

2.1 金刚石薄膜电极的制备

电极式电导率传感器的研究设计过程中,稳定性和灵敏性始终是重点和难点,而电极材料的选择是电极式电导率传感器的重中之重。掺硼金刚石薄膜电极是一种新兴的电化学电极,通过掺硼替代金刚石中的碳原子,形成 P型掺杂,且随着掺硼浓度的升高,空穴浓度随之升高,当金刚石晶体内部硼原子含量为 10²¹ cm⁻³ 时,电阻率仅为 10~100 mΩ·cm,BDD 薄膜的导电性得到显著的提升,可实现金属级别的快速电子传输。此外,硼掺杂金刚石薄膜具有电化学窗口宽,背景电流低,电化学性能稳定(常温下不易与酸碱反应),抗生物污损性能强等特点^[17]。因此,基于硼掺杂金刚石电极并进行封装连线组成电导池的创新设计,推进了改性金刚石薄膜应用于海水电导率与盐度传感器测量。

金刚石基薄膜材料制备设备如图 3 所示。化学 气相沉积是一种化工技术,该技术主要利用甲烷、 硼等含有薄膜元素的气相化合物,在硅片等衬底表 面进行化学反应生成薄膜的方法。与传统的高温高 压法相比,化学气相沉积的方法合成金刚石具有难 度小、成本低、纯度高等优点。另外,随着掺杂有 硼、硫、氮等元素的金刚石薄膜掺杂技术的发展, 金刚石薄膜在保留了金刚石固有的物理和化学性能的同时,具有了导电性能。可见,利用化学气相沉积技术,设计并制备高质量金刚石基薄膜电极材料,可满足薄膜传感电极设计需要,为电极式海洋 盐度传感器的研发设计提供了核心传感材料。



图 3 金刚石基薄膜材料制备设备

2.2 功能薄膜电极性能测试

利用电极进行电化学传感的过程中,海水的氧化还原反应和析氢析氧反应存在竞争关系。电化学窗口越宽,所得到的硼掺杂金刚石薄膜的电化学信息量越多。而背景电流越小,表面电极的抗干扰能力越强,测量精度越高。本文利用电化学工作站,以1M的硫酸溶液对BDD的电化学窗口进行测试,如图4所示,实验结果表明其电化学窗口接近3V,并且背景电流低,可低至微安以下,这也同样说明了在平衡电位下,电极一海水之间的界面间几乎没有带电粒子转移,也就几乎不发生电化学反应。如

此, 金刚石薄膜电极接近于理想电极。

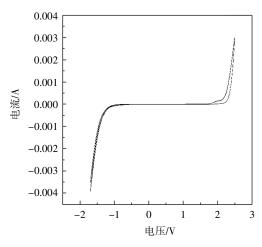


图 4 硼掺杂金刚石薄膜电化学窗口

2.3 电导池的结构设计优化和封装

采用了七电极电导率测量方式制备了一体化的电导池,由温度传感探头、电导率导流管、连接底座组成,如图 5 所示。温度传感探头由密封壳体与敏感元件组成,用来感应外部环境温度的变化。电导率导流管由激励电极、测量电极、定位环组成,为测量水体电导率的主要工作部件。



图 5 金刚石薄膜基的电导池结构

针对海洋传感器高精度的测量需求,开展电导 池的结构设计优化。主要通过调整导流管的尺寸和 温度电极的位置,使电导池不易受加工精度影响、 电极易清洗,工作效率高,加速被测海水交换与探 头的响应,提高温度和电导率的测量同步性。这种 设计使基于硼掺杂金刚石薄膜的电导池具有性能稳定、抗干扰强、水体交换速度快等优点,同时可实现较高的结构强度和硬度,有效提高传感器探头和海水的接触面积,保证传感器的测量精度,而且易组装、易拆卸,提高了工作效率,更有利于传感器的设计制造。

3 硬件电路设计

3.1 模拟信号采集电路

模拟信号采集电路是至关重要的,主要由激励 信号电路、微弱信号采集电路、负反馈电路3部分 组成。

激励信号电路:作用是产生具有 50%占空比和极低的直流失调电压的激励方波。电导池的激励方波通过数模转换芯片产生的 PWM (脉宽调制技术)输出在+VEXC 和-VEXC 电压之间切换 ADG1419 产生,如图 6 所示。

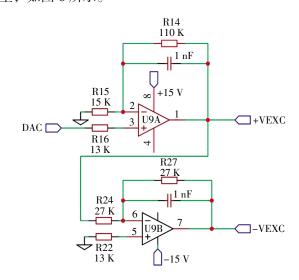


图 6 激励信号电路示意图

微弱信号采集电路:主要分为信号调理电路和采样电路两部分。传感器信号变换为数字信号之前必须进行调理,通过使用信号调理电路中两组输入相反的仪器运算放大器对传感器的信号放大,使输入到电路中的信号满足输入范围。采样电路作用是将模拟信号转化为数字信号,把接收到的输入电压传送给 ADC 芯片进行下一步的处理和运算。

负反馈减法电路: 当输入电压增大进而使电压 电极 2、3 和电极 5、6 之间的电流增大, 而海水的 等效电阻值不变时,会影响到 U₂ 和 U₅₆ 之间的压差。通过减法运算电路的输出电压就等于两个输入电压的差,如图 7 所示,减法运算电路提取出来之后输入到驱动电路的反向输入端来实现负反馈的过程,从而减小了输入电压。

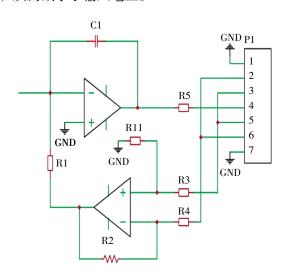


图 7 负反馈减法电路示意图

3.2 数字处理电路

数字处理电路如图 8 所示,主要利用 RS232 接口和用户通信,并通过 SPI 协议(四线总线)接口读取 ADC 芯片中采集的温度 AD 值和电导率 AD 值。将采集到的 AD 值进行处理分析,再根据相应的拟合公式转化为真实的温度值和电导率值,并计算出盐度。数字处理电路的电源部分采用隔离电源避免电源噪声的影响,数字处理电路和模拟信号采集电路之间采用 SPI 接口通信。

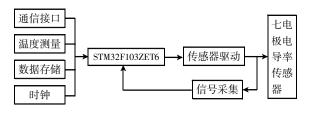


图 8 数字处理电路示意图

3.3 低功耗设计

STM32 芯片的电源部分的电压调节器为 STM32 提供所需的 1.8 V 电源,而电源管理器除了正常运 行模式外还可分为睡眠、停止、待机 3 种低功耗模 式,其电源消耗不同、唤醒时间不同、唤醒源不 同。当上电复位后的芯片处于运行模式,内核不需 要继续运行时,就选择 3 种低功耗模式降低功耗, 由此展开的电源管理流程图,如图9所示。

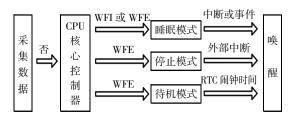


图 9 低功耗模式下的电源管理流程图

STM32 芯片主要通过引脚 VDD(器件内部的工作电压)从外部获取电源,芯片内部的电源监控器功能是用于检测 VDD 的电压,以实现复位功能及掉电紧急处理,保证传感器系统的可靠运行,在不需要数据信息采集工作时就进入低功耗状态。

4 传感器的标定和数据分析

采用型号为 AK-JZY-1000 的温盐标定槽,以及 美国 SBE37 的 CTD 传感器作为对比。根据温盐深 测量仪检定规程,使用净化后的海水,检定温度 在 $-2 \, ^{\circ} \! ^{\circ}$

在利用最小二乘法对数据进行拟合时,通过最小化误差的平方和寻找数据的最佳函数匹配。即由测得的数据(x_i , y_i),i=1, 2, 3, …,选择拟合函数 $y=f(x, a_1, a_2, …, a_n)$,其中 a_1 , a_2 , …, a_n 为待定系数。所有误差的平方和如下。

$$D = \sum_{i=1}^{n} (y_i - a - bx_i)^2 = min$$
 (1)

式中, D 为残差, D = min 时说明具有拟合性。 由(1)式可求出拟合系数 a_1, a_2, \dots, a_n 和拟 合函数 y = f(x)。

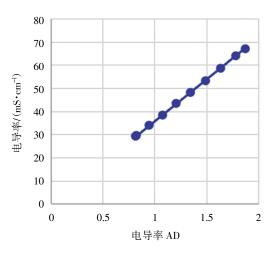


图 10 电导率拟合曲线

 $C = 0.1212X^{5} - 0.7565X^{4} + 1.8698X^{3} - 2.2778X^{2} + 4.9773X - 0.3332$ (2)

式中, C 为电导率; X 为标定的电导率 AD。 通过图 10、图 11、表 2、表 3 中的数据综合分

超过图 10、图 11、表 2、表 3 中的数据综合分析可以看出同一台金刚石薄膜基电导率传感器在长时间的测试过程中测量精度仍可满足±0.005 mS/cm

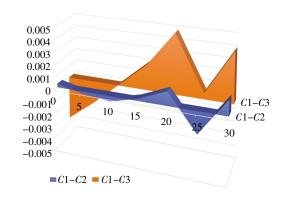


图 11 金刚石薄膜基电导率传感器与标准电导率、 SBE37 传感器的复测数据误差分析图

的要求,传感器输出的温度与电导率值数据对比可得研制的传感器是比较稳定的,克服了当前电极式传感器电极材料稳定性差的弊端,达到了设计的初期目标。此外,分析整个实验过程,发现可能影响BDD 薄膜电极式盐度传感器误差的主要来源:温度场不均匀导致的实际测量值有误差;使用硫化胶材料作为电导池的基体,热膨胀系数较大导致的误差;环形金刚石薄膜电极,制备过程有可能存在的缺陷

表 2 基于硼掺杂金刚石薄膜电极的盐度传感器 2021 年 9 月 28 日定标数据

温度/℃	盐度/‰	标准电导率 C1/(mS·cm ⁻¹)	SBE37 电导率 C2/(mS·cm ⁻¹)	自研电导率 C3/(mS·cm ⁻¹)	误差(C1-C2)/ (mS·cm ⁻¹)	误差(C1-C3)/ (mS·cm ⁻¹)
34.873 4	35.377 0	64.224 94	64.226 13	64.226 95	-0.001 19	-0.002 01
29.884 8	35.376 8	58.789 36	58.787 75	58.791 23	0.001 61	-0.001 87
25.045 6	35.376 7	53.626 39	53.625 67	53.622 63	0.000 72	0.003 76
19.975 1	35.376 9	48.351 93	48.352 78	48.354 19	-0.000 85	-0.002 26
15.103 2	35.377 0	43.432 82	43.433 88	43.431 78	-0.001 06	0.001 04
10.012 1	35.377 2	38.469 22	38.467 68	38.466 87	0.001 54	0.002 35
4.999 4	35.376 9	33.779 16	33.778 94	33.780 28	0.000 22	-0.001 12
0.001 2	35.377 1	29.320 15	29.321 43	29.320 91	-0.001 28	-0.000 76

表 3 基于硼掺杂金刚石薄膜电极的盐度传感器 2021 年 11 月 6 日复测数据

温度/℃	盐度/‰	标准电导率 C1/(mS·cm ⁻¹)	SBE37 电导率 C2/(mS·cm ⁻¹)	自研电导率 C3/(mS·cm ⁻¹)	误差(C1-C2)/ (mS·cm ⁻¹)	误差(C1-C3)/ (mS·cm ⁻¹)
34.765 2	35.262 3	63.926 09	63.924 82	63.922 0	0.001 27	0.004 09
29.851 1	35.262 5	58.585 09	58.586 86	58.584 6	-0.001 77	0.000 49
24.938 1	35.262 0	53.363 70	53.362 56	53.358 8	0.001 14	0.004 90
20.025 5	35.262 5	48.266 27	48.266 09	48.264 2	0.000 18	0.002 07
15.114 2	35.262 2	43.317 94	43.318 35	43.317 8	-0.000 41	0.000 14
10.203 6	35.261 9	38.537 63	38.537 83	38.539 4	-0.000 20	-0.001 77
5.293 8	35.262 3	33.945 92	33.945 63	33.949 4	0.000 29	-0.003 48
0.386 5	35.261 8	29.566 30	29.565 90	29.568 2	0.000 40	-0.001 90

导致误差;电极可能被污染。这些误差源都为进一步提高BDD薄膜电极式盐度传感器指引了方向。

5 结 论

本文基于功能薄膜改性与技术创新,通过金刚 石薄膜的七电极传感器的研制,解决了传统电极电 导池铂黑电极材料结构强度不高、易脱落导致信号 漂移等问题,提升了电极式盐度传感器在复杂海水 条件下的信号稳定性、可靠性,实现了电极式温盐 传感器领域的创新,使适用于水面漂浮、锚定平台 的盐度传感器更加多样化。因此,在未来盐度传感 器的研究过程中,从电极的制备、封装技术,电路 设计,电极防污染等方面努力,进一步提高传感器 的测量精度,BDD薄膜电极定将取代部分商用电 极,实现硼掺杂金刚石薄膜电极式盐度传感器的产 品化和市场化。

参考文献:

- [1] 周明军, 尤佳, 秦浩, 等. 电导率传感器发展概况[J]. 传感器与微系统, 2010, 29(4): 9-11.
- [2] 陈鹿,潘彬彬,曹正良,等.自动剖面浮标研究现状及展望[J].海洋技术,2017,36(2):1-9.
- [3] 张龙,叶松,周树道,等.海水温盐深剖面测量技术综述[J].海洋通报,2017,36(5):481-489.
- [4] 晏天,梁杰,赵东蕾,等. 温盐深测量仪电导率传感器校准的优化与提升[J]. 中国测试,2018,44(12):51-54,95.
- [5] 朱明辉. 基于水下传感器链的温度、深度、盐度测量技术的研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2018.
- [6] 兰卉,吴晟,程敏,等.新型感应式电导率传感器技术研究[J].海洋技术,2014,33(3):18-22.
- [7] JIJESH J J, SUSMITHA M, BHANU M, et al. Development of a CTD sensor subsystem for oceanographic application[C]//2017 2nd IEEE International Conference on Recent Trends in Electronics, Information & Communication Technology (RTEICT). Bangalore, India; IEEE, 2017.
- [8] LV B, LIU H, HU Y, et al. Experimental study on integrated and autonomous conductivity-temperature-depth(CTD) sensor applied for underwater glider[J]. Marine Georesources & Geotechnology, 2020: 1–11.
- [9] 兰卉,李建国. 基于 SD 卡的七电极 CTD 数据采集系统[J]. 海洋技术, 2009, 28(3): 46-49.
- [10] 李建国. 高性能七电极电导率传感器技术研究[J]. 海洋技术, 2009, 28(2): 4-10.
- [11] 贾文娟, 兰卉, 李红志. 三电极电导率传感器测量电路的研制[J]. 海洋技术, 2013, 32(3): 33-36, 45.
- [12] 李建国. 开放式四电极电导率传感器的研制与实验[J]. 海洋技术, 2005, 24(3): 5-9, 21.
- [13] 谷力伟. CTD 测量电路系统的设计与研究[D]. 保定:华北电力大学,2010.
- [14] 潘乐乐. 在线 CTD 仪器的设计与研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.
- [15] BROADBENT H A, IVANOV S Z, FRIES D P. A miniature, low cost CTD system for coastal salinity measurements[J]. Measurement Science and Technology, 2007, 18(11): 3295.
- [16] 于泽. 高精度温盐深传感器数据质量控制方法研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2020.
- [17] 史丹. 掺硼金刚石薄膜电极表面修饰及其盐度传感研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2021.

Design Study of Marine Salinity Sensor Based on Boron-doped Diamond Thin Film Electrode

XU Mingxia¹, ZHANG Xueyu^{1,2,3}, CHAI Xu^{1,2,3}, GAI Zhigang^{1,2,3}

- (1. Institute of Oceanographic Instrumentation, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Qingdao 266100, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine monitoring instrument equipment technology, Qingdao 266100, China;
 - 3. National Engineering and Technological Research Center of Marine Monitoring Equipment, Qingdao 266100, China)

Abstract: Aiming at the problems of the current electrode conductivity sensor, such as the electrode material is easy to fall off, the structure is unstable, and the anti-biological adhesion ability is poor. In this paper, a conductivity sensor based on boron-doped diamond thin film electrode is designed. Starting from the principle of seven-electrode conductivity measurement, combined with the characteristics of diamond thin film electrodes, this paper introduces the probe preparation of the diamond thin film electrode conductivity sensor in detail, and then outlines the research and design process of the conductivity cell, as well as the calibration and measurement of the conductivity sensor. Fitting, data error analysis, and finally verified that the sensor achieves a stable and reliable measurement effect with high measurement accuracy. The electrode of the conductivity sensor has excellent characteristics such as wide electrochemical window, high mechanical strength, strong corrosion resistance, etc. which can improve the measurement effect and stability of the ocean salinity sensor, and enhance the research and innovation ability of my country's ocean sensing technology. It is of great significance to meet my country's needs for marine research and development.

Key words: electrode conductivity sensor; diamond film; seven electrodes; conductivity cell; ocean salinity sensor