

Systematische Untersuchung der gassensorischen und katalytischen Eigenschaften von Co_3O_4

Susanne Wicker¹, Katharina Großmann², Nicolae Barsan¹, Udo Weimar¹

¹ *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Deutschland, susanne.wicker@ipc.uni-tuebingen.de*

² *derzeit bei: New Cosmos, Product Development, Sensors Technologies Group, 2-5-4 Mitsuya-naka, Yodogawa-ku, Osaka 532-0036, Japan*

Abstract

Co_3O_4 , welches neben CuO hauptsächlich als Katalysator für die Verbrennung von CO bekannt ist, wurde hinsichtlich seiner gassensorischen und katalytischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden systematisch Temperatur, Testgase, Testgaskonzentrationen, Zusammensetzung und relative Feuchtigkeit (rel. F.) variiert. Co_3O_4 zeigt dabei die höchsten Sensorsignale gegenüber EtOH, gute Empfindlichkeit gegenüber CO, aber (nahezu) keine Veränderung des Widerstandes und des katalytischen Umsatzes bei CH_4 -Exposition v.a. nicht in Feuchte (50 % rel. F.). Der katalytische Umsatz von CO sowie EtOH zu CO_2 steigt bereits bei niedrigeren Temperaturen 150-175 °C sprunghaft an. Aus den Temperaturverläufen lassen sich erste Rückschlüsse über die ablaufenden Reaktionen ziehen. Neben dem Temperaturverlauf wurde auch die Langzeitstabilität von Co_3O_4 untersucht und mittels operando DRIFTS (Diffuse Reflektion Infrarot Fourier Transform Spektroskopie)-Messungen eine Veränderung der Oberfläche mit der Zeit festgestellt. Um weitere Rückschlüsse über die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen ziehen zu können und um die Sensorleistung besser einordnen zu können, wurden Widerstands- und DRIFTS-Messungen unter CO-Exposition von Co_3O_4 mit dem bewährten Sensormaterial SnO_2 verglichen.

Stichworte: Co_3O_4 , Gassensor, Katalyse, Pt- und Pd-Dotierung, DRIFTS

Einleitung

Seit Taguchi den ersten SnO_2 -basierten Sensor zur Detektion von entflammbar und explosiven Gasen auf den Markt gebracht hat [1], konzentrierten sich Forschung und Industrie im Bereich der Metalloxid (MO_x)-Gassensorik hauptsächlich auf SnO_2 . Jedoch können andere MO_x durchaus Vorteile gegenüber SnO_2 aufweisen. Ein Beispiel dafür ist Co_3O_4 . Dieses könnte – wie die Messdaten im Folgenden zeigen werden - in Bezug auf Energieverbrauch und Sensorsignal bzw. Antwortverhalten auf bestimmte Testgase besser geeignet sein.

Co_3O_4 ist ein p-typ Halbleiter mit Löchern als Hauptladungsträger [2,3] und neben CuO als guter und günstiger Katalysator für die Verbrennung von CO weithin bekannt und erforscht. Jedoch herrscht Uneinigkeit sowohl über die Absorptionsstellen von CO als auch über die an der Reaktion beteiligten Sauerstoffstellen [4]. Obwohl ein guter Katalysator nicht notwendigerweise ein guter Gassensor sein muss, hat Co_3O_4 in den letzten Jahrzehnten Interesse in der Gassensorforschung geweckt. Allerdings gibt es bis heute nur einige wenige

Untersuchungen, die sich mit der Gassensitivität dieses Materials auseinandersetzen. So wurden z.B. CO, EtOH, NO_2 , H_2 , CH_4 , NH_3 , Formaldehyd und verschiedenste flüchtige Kohlenwasserstoffe zwischen Raumtemperatur und 400 °C getestet, wobei Co_3O_4 akzeptable Widerstands-/Spannungsänderungen zeigte [5,6]. Vor kurzem wurde von uns bereits eine Studie zu Co_3O_4 veröffentlicht [7], in welcher mit 0,2 Gew.-% Pt dotiertes Co_3O_4 Sensorsignale von bis zu 28000 (170 ppm EtOH) oder von 100 (100 ppm CO) bei bereits 100 °C erreichte. V. a. diese hohe Sensoraktivität bei niedrigen Temperaturen (100 °C) ist der große Vorteil von Co_3O_4 , eröffnet es doch neue Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. in der Verwendung verschiedenster Heizstrukturen oder in Kombination mit den unterschiedlichsten Filtern.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse sind als Ergänzung und Erweiterung der bereits veröffentlichten Studie zu verstehen – v.a. im Hinblick auf CH_4 [7]. Des Weiteren wurden operando DRIFTS-Messungen durchgeführt um nähere Einblicke in die Oberflächenreaktionen

von Co_3O_4 zu erhalten – auch im Vergleich zu SnO_2 . Außerdem wurde das Sensorverhalten über einen längeren Zeitraum beobachtet.

Experimenteller Teil

Sensorherstellung

Co_3O_4 (Sigma-Aldrich, 99,5% Reinheit; < 50 nm Teilchengröße) wurde mit 1,2-Propandiol (Sigma-Aldrich; 99,5+ % A.C.S. Reagenz) zu einer Paste verarbeitet und mittels Siebdruckverfahren auf ein Al_2O_3 -Substrat mit Pt-Interdigitalstruktur auf der Oberseite und einer Pt-Heizstruktur auf der Unterseite gedruckt. Um eine gute Haftung der sensitiven Schicht zu erreichen, wurden die frischbedruckten Substrate getrocknet; zuerst bei Raumtemperatur für 1 h, dann bei 68 °C über mehrere Stunden und anschließend in einem Vier-Zonen-Ofen bei 400-500-600-600 °C für insgesamt 1 h.

Messungen

Der Sensorwiderstand wurde mit einem Keithley 199 Elektrometer gemessen. Die verschiedenen Testgaskonzentrationen von CH_4 (500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm), CO (20 ppm, 50 ppm, 100 ppm) und EtOH (45 ppm, 90 ppm, 170 ppm) wurden mittels einer computergesteuerten Gasmischanlage mit Massenflussreglern bereitgestellt. Den 20 minütigen Testgaspulsen folgten entweder 180 min (CH_4/CO) oder 240 min (EtOH) reine synthetische Luft. Zwischen den verschiedenen Testgasen erfolgten je nach Temperatur längere Spülpausen mit synthetischer Luft. Diese Messungen wurden in 25 °C-Schritten in einem Temperaturbereich von 100 – 275 °C und bei 0 % und 50 % rel. Feuchtigkeit durchgeführt. Für eine bessere Statistik wurden je zwei Sensoren gleichzeitig vermessen.

Die katalytische Umsatzmessung erfolgte direkt am Pulver (ungefähr 60 mg) und wurde mit einem ähnlichen Gasflussprogramm und einer äquivalenten Gasmischanlage durchgeführt. Die CO und CO_2 -Konzentrationen wurden mit einem INNOVA 1312 IR-Analysator gemessen. Die erhaltenen Werte wurden kalibriert und normalisiert auf 100 %. Zur besseren Veranschaulichung sind nur die CO_2 -Umsätze dargestellt.

Im Folgenden werden hauptsächlich die jeweils mittleren Testgaskonzentrationen eingehender betrachtet.

Die operando DRIFTS-Messungen wurden mittels eines evakuierbaren FT-IR Spektrometers (Bruker VERTEX 80v) durchgeführt. Das Gerät ist ausgestattet mit einem Interferometer, KBr Fenstern (Strahlenteiler),

einer speziellen DRIFT Spektroskopie Kammer von Harrick („Praying Mantis“) und einem mit Flüssigstickstoff gekühltem MCT (Quecksilber Cadmium Tellur)-Detektor. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 1024 Abtastungen pro Einzelspektrum aufgenommen. Die Absorptionsspektren wurden durch Division zweier Einzelspektren berechnet:

$$\text{Absorptionsspektrum} = -\log \frac{\text{Probenspektrum}}{\text{Referenzspektrum}} \quad (1)$$

Ergebnisse und Diskussion

Temperaturverlauf

Co_3O_4 wurde im Hinblick auf seine Gas-sensitivität und katalytische Aktivität bezüglich drei verschiedener Gase untersucht: CH_4 , CO und EtOH. Der Temperaturbereich von 100 °C bis 275 °C wurde systematisch in 25 °C-Schritten bei 0 % und 50 % rel. F. vermessen.

Die Gassensitivität von Co_3O_4 wurde mittels Sensorwiderstandsmessung ermittelt und die entsprechenden Sensorsignale wie folgt berechnet:

$$S_{\text{ReduzierendesGas}} = \frac{R_{\text{ReduzierendesGas}}}{R_0} \geq 1 \quad (2)$$

In Abb. 1, sind die Sensorsignale gegenüber den drei Testgasen bei der jeweiligen Feuchte im Temperaturverlauf dargestellt. Beachtenswert sind die Sensorsignale bei 90 ppm EtOH ($S \leq 940$) bei 100 °C und 0 % rel. F. Gegenüber CO zeigten die undotierten Co_3O_4 -Sensoren immer noch sehr signifikante Widerstandsänderungen ($S \leq 78$). Allerdings wurde gegenüber dem Testgas CH_4 „nur“ ein maximaler Wert des Sensorsignals von 2,7 bestimmt. Desweiteren ist beobachtbar, dass Feuchtigkeit generell einen negativen Einfluss auf das Sensorsignal hat. Besonders das Antwortverhalten der Co_3O_4 -Sensoren auf die CH_4 -Exposition ist in 50 % rel. F. verschwindend gering.

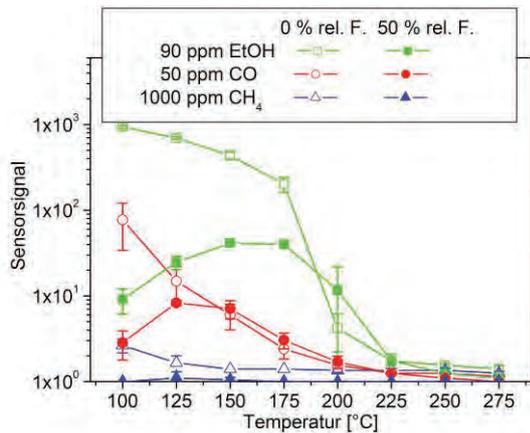


Abb. 1. Sensorsignale der Widerstandsmessung im Temperaturverlauf gegenüber den Testgasen: EtOH, CO und CH₄ bei 0 und 50 % rel. F.

Des Weiteren ist in Abb. 1 deutlich erkennbar, dass das Sensorsignal v.a. gegenüber CO und EtOH mit steigender Temperatur drastisch abnimmt – außer bei 50 % rel. F. Hier findet sich im Temperaturverlauf ein Maximum im Sensorsignal (CO, EtOH) wieder, welches bei EtOH-Exposition im Vergleich zur CO-Exposition um etwa 25 °C zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Neben der Gassensitivität wurde auch der katalytische Umsatz zu CO/CO₂ bestimmt (s. Abb. 2). Dieser ist -wie für einen bekannten CO-Katalysator zu erwarten war- am höchsten für das Testgas CO ($\leq 90\%$). Der Umsatz von EtOH zu CO₂ erreicht einen Maximalwert von etwa 50 %. Die katalytische Umsetzung dieser beiden Gase erfolgt jedoch v.a. bei steigenden Temperaturen. Auch hier ist wiederum der sprunghafte Anstieg des CO-Umsatzes zu CO₂ etwa 25 °C vor dem Anstieg des EtOH-Umsatzes beobachtbar.

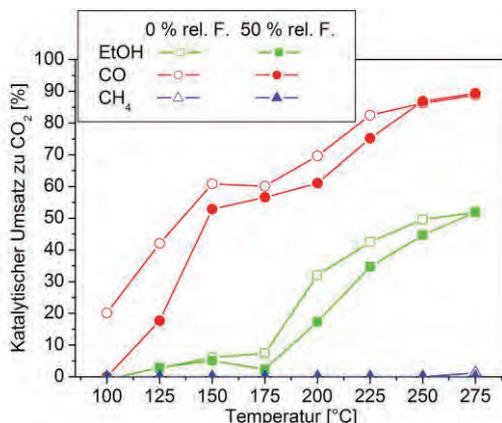


Abb. 2. Katalytischer Umsatz der Testgase (EtOH, CO und CH₄) zu CO₂ auf Co₃O₄-Pulver im Temperaturverlauf bei 0 und 50 % rel. F.

Bei CH₄ hingegen wird überhaupt erst bei 275 °C ein Umsatz zu CO₂ durch Co₃O₄ messbar. Wie auch bei den Widerstands-

messungen beobachtet, tritt hier bei keiner der gemessenen Temperaturen eine Reaktion von CH₄ in Feuchte auf. Auch eine mögliche unvollständige Oxidation zu CO wird unabhängig von der Feuchte nicht beobachtet (nicht dargestellt).

Die aus dem Temperaturverlauf gewonnenen Daten können wie folgt erklärt werden:

Bei niedrigeren Temperaturen sind an der Oberfläche nur unreaktive Sauerstoffspezies vorhanden (O₂, O₂⁻), welche sich bei höheren Temperaturen (S_{max}) in reaktive Spezies umwandeln (O⁻, O₂^{z-}). Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Anzahl an Ladungsträgern zu, so dass deren Änderung durch Oberflächenreaktionen geringer wird. Für nähere Informationen siehe [7].

Zeitlicher Verlauf

Es wurde nicht nur der Einfluss von Temperatur, Feuchtigkeit, Testgas und Testgaskonzentration getestet, sondern auch die Langzeitstabilität der Co₃O₄-Sensoren. Dafür wurde ein Co₃O₄-Sensor in Raumluft auf 135 °C über einen Zeitraum von mehreren Wochen geheizt und in regelmäßigen Abständen gegenüber CO und EtOH bei 50 % rel. F. getestet.

In Abb. 3 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt. Es zeigte sich, dass der Widerstand rasch anstieg und die Sensorsignale ebenso rasch abfielen. Nach etwa 80 Tagen lässt sich ein Gleichgewicht feststellen: Der Widerstand ist um etwa das 20 fache vom Ausgangswert angestiegen, das EtOH-Signal auf 2 abgefallen und ein CO-Signal ist nicht mehr detektierbar.

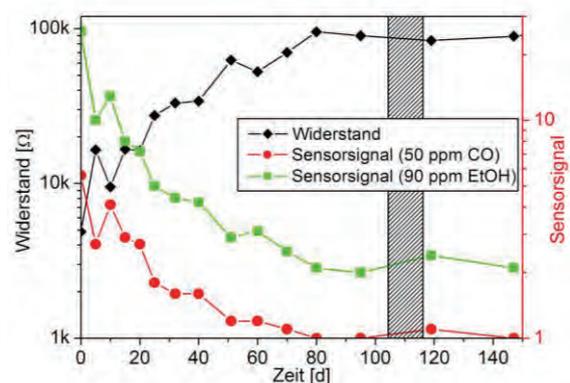


Abb. 3. Widerstand und Sensorsignale im zeitlichen Verlauf bei konstanter Heizung auf 135 °C.

In dem in Abb. 3 grau schattierten Zeitraum wurden operando DRIFTS-Messungen des bei 135 °C gealterten Sensors durchgeführt. Ein Vergleich mit einem ebenso „alten“ aber bei Raumtemperatur gelagerten Sensors zeigt, dass sich die Oberflächenstruktur des Sensors

durch die Lagerung bei 135 °C verändert hat. Es lässt sich daraus schließen, dass die erhöhte Temperatur eine Umstrukturierung der Oberfläche bedingt. Wie in Abb. 4 erkennbar ist, sind im Falle des bei Raumtemperatur gealterten Sensors die einzelnen OH-Banden deutlich erkennbar. Wohingegen bei dem bei 135 °C gealterten Sensor nur noch eine breite OH-Bande auftritt, welche zu etwas niedrigeren Wellenlängen verschoben ist.

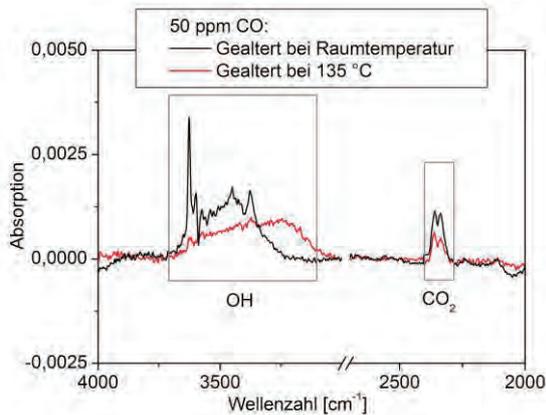


Abb. 4. Operando DRIFTS Messungen zweier, bei unterschiedlichen Temperaturen gealterter Co_3O_4 -Sensoren unter Exposition von 50 ppm CO.

Weitere Experimente mit D_2O zeigten, dass bei beiden Sensoren die OH-Gruppen durch OD-Gruppen ausgetauscht werden können (nicht dargestellt).

Die beschriebenen operando DRIFTS Messungen wurden bei 0 % rel. F. bzw. bei sehr geringer Feuchtigkeit durchgeführt. Die darauffolgende Widerstandsmessung - den Langzeitstabilitätsmessungen folgend - zeigt eine schwache Regeneration des Sensors. Dies bedeutet, dass nicht nur der Temperatur, sondern auch der rel. F. im Alterungsprozess eine wesentliche Rolle zukommt und eine stärkere Regeneration des Sensors durch längerdauernde Lagerung bei 0 % rel. F. scheint möglich.

Vergleich mit SnO_2

Um Co_3O_4 hinsichtlich seiner gassensorischen Eigenschaften besser einordnen zu können, wurden, wie im Folgenden gezeigt, die Sensorsignale der beiden undotierten Materialien (Co_3O_4 , SnO_2) gegenüber verschiedenen CO-Konzentrationen bei 0 % rel. Feuchtigkeit verglichen. (Das verwendete SnO_2 wurde hergestellt nach [8].) Hierbei wurden die auftretenden Widerstandsänderungen von Co_3O_4 bei bereits 100 °C mit denen von SnO_2 bei dessen optimalen Arbeitstemperatur von 300 °C verglichen.

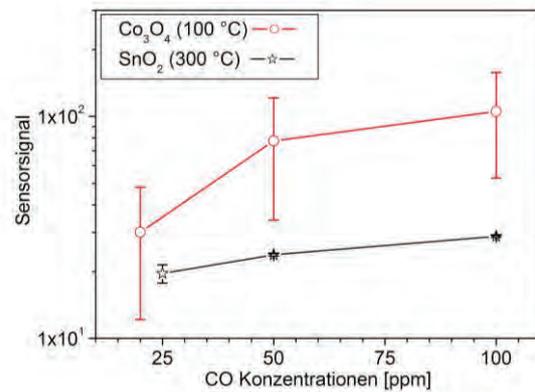


Abb. 5. Sensorsignale von SnO_2 (300 °C) und Co_3O_4 (100 °C) bei CO Exposition.

Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, sind die Sensorsignale gegenüber CO für Co_3O_4 etwa 3-4 mal so hoch wie für SnO_2 - bei deutlich geringerer Temperatur.

Um weitere Einblicke in die ablaufenden Oberflächenreaktionen zu erhalten, wurden operando DRIFTS-Messungen an SnO_2 (300 °C) und Co_3O_4 (135 °C) durchgeführt (s. Abb. 6). In beiden Absorptionsspektren ist die Bildung von gasförmigem CO_2 zu erkennen. Bei undotiertem SnO_2 ist weiterhin bekannt, dass CO mit Wasser um den an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff (O_{ad}) konkurriert [9]. In Abb. 6 kann dieser Prozess mit der Abnahme der OH-Gruppen-Konzentration bei gleichzeitiger Zunahme von gasförmigen CO_2 beobachtet werden. Allerdings ist dies nicht der Fall bei Co_3O_4 . Hier nimmt sowohl die Absorptionsbande von gasförmigen CO_2 als auch die der OH-Gruppen zu, was bedeuten muss, dass Wasser und CO verschiedene Adsorptionsstellen oder Sauerstoffspezies bevorzugen. Folglich, liegen mit Co_3O_4 und SnO_2 zwei völlig verschiedene Systeme vor.

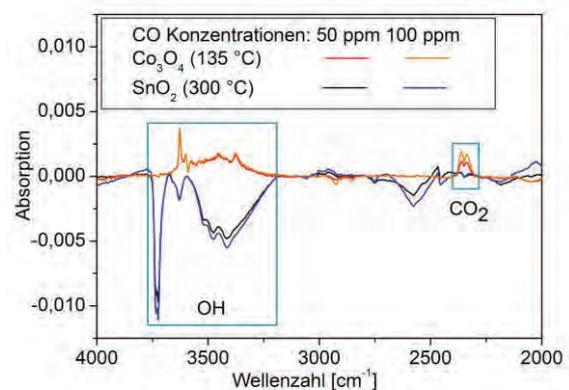


Abb. 6. Operando DRIFT Spektroskopie Messung: Vergleich der Reaktion von CO an der Oberfläche von SnO_2 (300 °C) bzw. von Co_3O_4 (135 °C).

Zusammenfassung und Ausblick

Die untersuchten gassensorischen und katalytischen Eigenschaften von Co_3O_4 zeigten, dass Co_3O_4 sehr hohe Sensorsignale bei bereits niedrigen Temperaturen (100 °C) und einen sprunghaften Anstieg des katalytischen Umsatzes für EtOH und CO vorweist. Allerdings wurde deutlich, dass sich Co_3O_4 nur leidlich zur Detektion von CH_4 (kaum/keine Widerstandsänderung / katalytischer Umsatz) im gemessenen Temperaturbereich eignet.

Bei der Betrachtung der Sensorleistung über die Zeit, zeigte sich, dass sich diese drastisch verschlechtert. Dies könnte auf die beobachtete Umstrukturierung an der Oberfläche von Co_3O_4 zurückzuführen sein. Jedoch zeigte sich auch eine Regeneration der Sensoreigenschaften bei kurzzeitiger Lagerung in 0 % rel. F.

Im direkten Vergleich mit SnO_2 wies Co_3O_4 bei CO-Exposition höhere Sensorsignale auf. Ein DRIFT-Spektrenvergleich zeigte, dass mit SnO_2 und Co_3O_4 zwei völlig unterschiedliche Reaktionssysteme vorliegen.

Für die Zukunft sind weitere Experimente bezüglich der Langzeitstabilität / Regeneration der Co_3O_4 -Sensoren geplant. Ebenso werden weitere operando DRIFTS-Messungen und katalytische Umsatzmessungen folgen – v.a. auch in Abwesenheit von Sauerstoff – um nähere Erkenntnisse über die ablaufenden Oberflächenreaktionen zu gewinnen.

Literatur

- [1] N. Taguchi, Gas Detecting Device, U.S. Patent 3,631,436 (1971).
- [2] P. Herve, T. Ngamou, N. Bahlawane, Influence of the arrangement of the octahedrally coordinated trivalent cobalt cations on the electrical charge transport and surface reactivity, *Chemistry of Materials* 22, 4158-4165 (2010); doi: 10.1021/cm1004642
- [3] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 252, 7487-7492 (2006); doi: 10.1016/j.apsusc.2005.09.004
- [4] S. Royer, D. Duprez, Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides, *ChemCatChem* 3, 24-65 (2011); doi: 10.1002/cctc.201000378
- [5] J. Wöllenstein, M. Burgmair, G. Plescher, T. Sulima, J. Hildenbrand, H. Böttner, I. Eisele, Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures, *Sensors and Actuators B* 93, 422-448 (2003); doi: 10.1016/S0925-4005(03)00168-0
- [6] C. Sun, X. Su, F. Xiao, C. Niu, J. Wang, Synthesis of nearly monodisperse Co_3O_4

nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties, *Sensors and Actuators B* 157, 681-685 (2011); doi: 10.1016/j.snb.2011.05.039

- [7] S. Wicker, K. Großmann, N. Barsan, U. Weimar, Co_3O_4 -A systematic investigation of catalytic and gas sensing performance under variation of temperature, humidity, test gas and test gas concentration, *Sensors and Actuators B* 185, 644-650 (2013); doi: 10.1016/j.snb.2013.05.057
- [8] A. Cabot, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, N. Barsan, Influence of the catalytic introduction procedure on the nano- SnO_2 gas sensor performances Where and how stay the catalytic atoms?, *Conf. Proc. IMCS 7/2000*, Basel (Switzerland) and *Sens. Actuators B* 79, 98-103 (2001); doi: 10.1016/S0925-4005(01)00854-1
- [9] K. Großmann, S. Wicker, U. Weimar, N. Barsan, Impact of Pt additives on the surface reactions between SnO_2 , water vapour, CO and H_2 ; an operando investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics* (im Druck).