

# Impedimetrische Gassensoren auf Basis von Fe-MFI, Fe- $\beta$ und Fe-SAPO-5 zur $\text{NH}_3$ - oder $\text{NO}_x$ -Detektion

Daniela Schönauer-Kamin<sup>1</sup>, Ina Sichert<sup>1</sup>, Daniel Forberg<sup>1</sup>, Michael Schwidder<sup>2</sup>, Ralf Moos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Technische Chemie, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 39016 Magdeburg

## Abstract

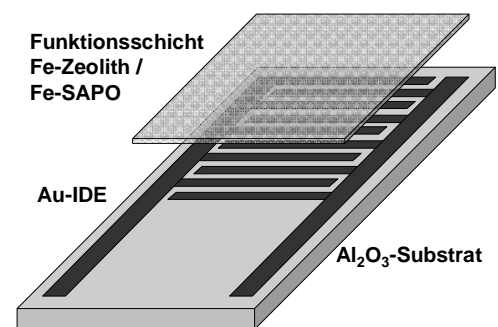
Zeolithen wird ein großes Potential als sensitive Schicht für impedimetrische Abgassensoren zugeschrieben. Sie weisen als bekannte Katalysatormaterialien die notwendige Stabilität auf und durch ihre Adsorptionseigenschaften kann eine Vielzahl von Molekülen adsorbiert werden wodurch eine Änderung der elektrischen Eigenschaften denkbar ist. In der vorliegenden Arbeit werden die elektrischen Eigenschaften der SCR-Katalysatoren Fe-MFI, Fe-Beta und des hydrothermal stabileren Fe-SAPO-5 in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung untersucht. Dabei soll die Eignung der Materialien als selektive  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NO}_2$ -Gassensoren quantifiziert werden.

## 1 Einleitung

Zeolithe sind in der Literatur als sensitive Schichten für konduktometrische Sensoren bekannt [1, 2]. Die Änderung der ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Gasadsorption und der Gaskonzentration wird detektiert. Zudem werden Zeolithe aufgrund der hervorragenden katalytischen Aktivität und Selektivität in der Katalyse eingesetzt. Im Bereich der Abgasnachbehandlung zur Minimierung von  $\text{NO}_x$ -Emissionen hat die selektive katalytische Reduktion (SCR), bei der  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  selektiv zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt wird, zunehmend an Bedeutung gewonnen. Als SCR-Katalysatoren werden neben  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$  (VWT) verstärkt Cu- und Fe-haltige Zeolithe (Cu- u. Fe-ZSM5 (MFI)) diskutiert [3]. Der SCR-Mechanismus basiert auf der  $\text{NH}_3$ -Adsorption und den selektiv ablaufenden Umsatzreaktionen unter  $\text{NO}_x$ -Beteiligung. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit Fe-haltigen Silico-Alumophosphaten (SAPO) als SCR-Katalysatoren [4], die bei vergleichbarer katalytischer Aktivität eine bessere hydrothermale Stabilität besitzen. Im Folgenden soll untersucht werden, ob sich die SCR-Katalysatoren Fe-MFI, Fe-Beta und Fe-SAPO-5 als sensitive Schichten für impedimetrische Sensoren zur Detektion von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NO}_x$  eignen. VWT wurde in [5] und [6] bereits positiv als Sensorschicht zur  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{SO}_2$ -Detektion charakterisiert

## 2 Experimentelles

In **Bild 1** ist der Sensoraufbau impedimetrischer Sensoren zur Charakterisierung der gassensitiven Eigenschaften schematisch gezeigt. Auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat befinden sich Gold-Interdigitalelektroden (Au-IDE, 20/20  $\mu\text{m}$ ) die mit einer siebgedruckten porösen Sensorschicht (Fe-MFI oder Fe- $\beta$  (Südchemie), Fe-SAPO-5) bedeckt sind. Die Sensorcharakterisierung erfolgt mittels Impedanzspektroskopie (10 MHz – 1 Hz, Amplitude 1 V) bei einer Sensortemperatur im Bereich von 300 °C bis 500 °C in magerem Grundgas (10 %  $\text{O}_2$ , 6,5 %  $\text{CO}_2$ , 2,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) unter Zugabe von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_x$ .



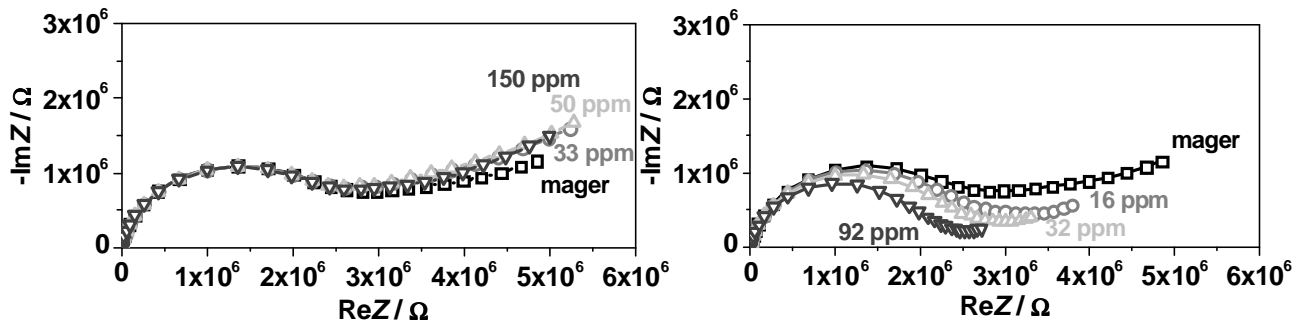
**Bild 1** Schema Sensoraufbau

## 3 Charakterisierung von Fe-MFI und Fe-Beta als Gassensor

Im ersten Teil werden die gassensitiven Eigenschaften einer Fe-MFI- und einer Fe- $\beta$ -Funktionsschicht untersucht. Anschließend werden die  $\text{NO}$ - und die  $\text{NH}_3$ -Empfindlichkeiten der Materialien und der gegenseitige Einfluss von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  auf das Sensorsignal charakterisiert.

### 3.1 Fe-Beta

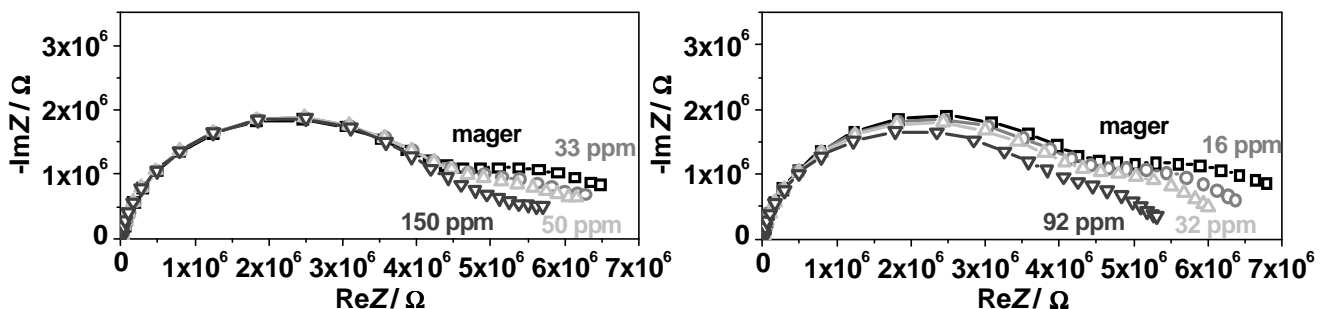
In **Bild 2** sind die Ortskurven eines Fe- $\beta$ -Sensors mit einer 20/20  $\mu\text{m}$  IDE-Struktur, aufgenommen bei 500  $^{\circ}\text{C}$ , aufgetragen. Die Kurven zeigen deutliche Halbkreise im hochfrequenten Bereich, die eine RC-Parallelschaltung repräsentieren, und einen niederfrequenten Elektrodenanteil. Das RC-Parallelglied setzt sich aus der Kapazität der Elektrode und der Zeolithschicht und dem Widerstand der Zeolithschicht zusammen. Im linken Teil ist der Einfluss der NO-Konzentration  $c_{\text{NO}}$ , die stufenweise von 0 auf 150 ppm erhöht wurde, dargestellt. Der Halbkreis ist unbeeinflusst von der NO-Konzentration, nur der Elektrodenanteil ändert sich leicht. Der Einfluss der  $\text{NH}_3$ -Konzentration dagegen ist deutlich erkennbar (Bild 2, rechts), der Halbkreis wird mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration kleiner. Dies korreliert mit einer Widerstandsabnahme durch die Adsorption von  $\text{NH}_3$  an der Fe- $\beta$ -Zeolithschicht. Der Sensor reagiert bei 500  $^{\circ}\text{C}$  folglich sehr deutlich auf die Zugabe von  $\text{NH}_3$  wobei keine NO-Störempfindlichkeit vorliegt.



**Bild 2** Nyquist-Spektren eines Fe- $\beta$ -Zeolithen bei 500  $^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit von  $c_{\text{NO}}$  (links) und  $c_{\text{NH}_3}$  (rechts).

### 3.2 Fe-MFI

Die Ergebnisse des Fe-MFI-Sensors bei 500  $^{\circ}\text{C}$  sind in **Bild 3** dargestellt. Auch mit Fe-MFI als Funktionsschicht werden charakteristische Ortskurven, bestehend aus Halbkreis und Elektrodenanteil, erhalten. Im linken Teil ist die NO-Empfindlichkeit, im rechten das  $\text{NH}_3$ -Sensorsignal dargestellt. Im gemessenen Halbkreis wird durch die Zugabe von NO keine Veränderung hervorgerufen während durch die Zudosierung von  $\text{NH}_3$  der Durchmesser des Halbkreises kleiner wird. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration zu und der Betrag der komplexen Impedanz  $|Z|$  sinkt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Fe- $\beta$ -Sensoren (Bild 2) und mit [2]. Die Adsorption von  $\text{NH}_3$  führt zu einer mit der  $\text{NH}_3$ -Adsorption proportional ansteigenden Protonenleitfähigkeit, wodurch die Leitfähigkeit erhöht wird. Dagegen wirkt sich die Adsorption von NO am Zeolithen vermutlich nicht auf die Leitfähigkeit aus.

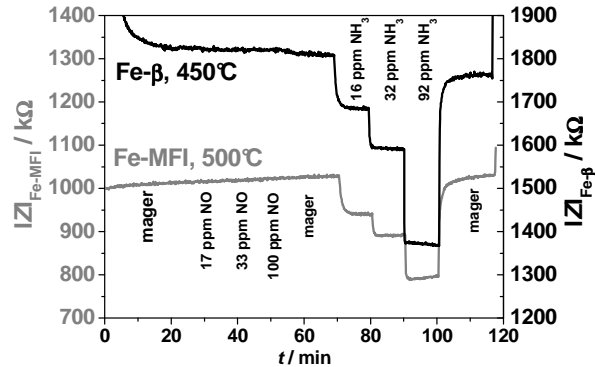


**Bild 3** Nyquist-Spektren eines Fe-MFI-Zeolithen bei 500  $^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit von  $c_{\text{NO}}$  (links) und  $c_{\text{NH}_3}$  (rechts).

### 3.3 Materialvergleich

Für eine genauere Analyse der Sensoreigenschaften wurden ein Fe- $\beta$ - und ein Fe-MFI-Sensor mit konstanter Frequenz ( $f = 600$  Hz, jeweils im R||C-Bereich) bei 450  $^{\circ}\text{C}$  bzw. 500  $^{\circ}\text{C}$  vermessen. Der Betrag der komplexen Impedanz  $|Z|$  der beiden Sensoren bei Beaufschlagung mit NO und  $\text{NH}_3$  in magerem Grundgas ist in **Bild 4** gegenübergestellt.

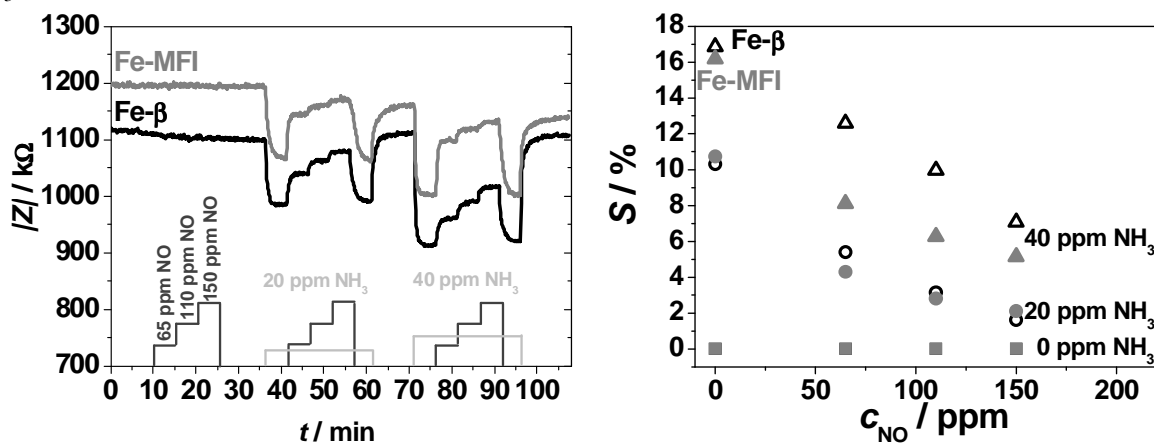
Beide Sensoren zeigen bei der Beaufschlagung mit NO keinen Sensoreffekt,  $|Z|$  ist unabhängig von  $c_{\text{NO}}$ . Bei  $\text{NH}_3$ -Zugabe zeigt sich eine deutliche Impedanzänderung,  $|Z|$  sinkt mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration ab. Der Vergleich der Sensorantworten ( $S = |Z_0| - |Z_{\text{Gas}}| / |Z_0|$ , wobei  $|Z_0|$  die komplexe Impedanz im Grundgas und  $|Z_{\text{Gas}}|$  der Wert mit Testgas ist) bei 98 ppm  $\text{NH}_3$  liefert 21 % für Fe-MFI und 26 % für Fe- $\beta$ . Die  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Störempfindlichkeiten sind vernachlässigbar, die Sensorantworten liegen bei 0 % ( $\text{NO}$ ) bzw. -2 % ( $\text{NO}_2$ ). Die  $\text{NO}_x$ -Empfindlichkeit ist damit deutlich geringer als für VWT [5].



**Bild 4** Sensorsignal  $|Z|$  auf  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  von Fe-MFI- und Fe- $\beta$ -Zeolith bei 500 °C bzw. 450 °C.

Der Grund für die starke  $\text{NH}_3$ -Empfindlichkeit liegt vermutlich an der starken  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsfähigkeit an den saueren Brönsted-Zentren und der damit verbundenen Erhöhung der Protonenleitfähigkeit. Dies korreliert mit dem in [2] diskutierten Mechanismus für H- $\beta$ -Zeolithe.  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  werden dagegen vermutlich weniger stark adsorbiert und die Adsorption trägt im untersuchten Temperaturbereich nicht zu einer Leitfähigkeitsänderung bei.

Da es sich bei den Materialien um SCR-Katalysatoren handelt, die auch bei Temperaturen um 500 °C noch SCR-aktiv sind und  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  konvertieren, ist neben den Sensorantworten auch die gegenseitige Beeinflussung von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  von Bedeutung. Der Einfluss von  $\text{NO}$  auf das  $\text{NH}_3$ -Sensorsignal ist in **Bild 5** für beide Sensoren, gemessen bei 450 °C und 600 Hz, gezeigt. Liegt kein  $\text{NH}_3$  im Gas vor, so ist  $|Z|$  unabhängig von der  $\text{NO}$ -Konzentration. Werden 20 ppm  $\text{NH}_3$  zugegeben, sinkt  $|Z|$  ab, die Sensorantwort beträgt 11 %. Durch die Zugabe von  $\text{NO}$  sinkt die Sensorantwort für Fe-MFI auf 4,3 % (65 ppm  $\text{NO}$ ) bzw. 2,1 % (150 ppm  $\text{NO}$ ) ab. Der Fe- $\beta$ -Sensor weist einen etwa gleichgroßen  $\text{NO}$ -Einfluss auf. Mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration nimmt der  $\text{NO}$ -Einfluss leicht ab.

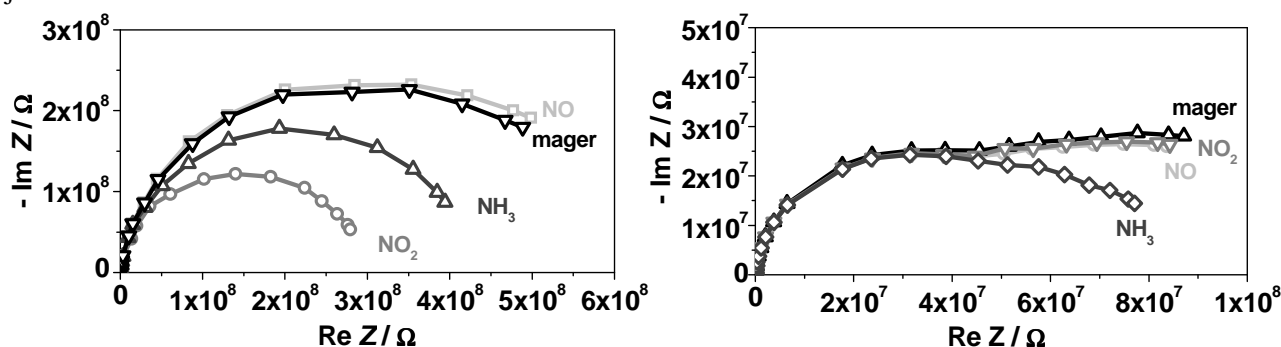


**Bild 5**  $\text{NO}$ -Einfluss auf das  $\text{NH}_3$ -Sensorsignal  $|Z|$  (links) und auf die Sensorantwort  $S$  (rechts) für einen Fe-MFI- und Fe- $\beta$ -Zeolith bei 450 °C.

Das  $\text{NH}_3$ -Signal wird bei beiden Materialien deutlich von der  $\text{NO}$ -Konzentration beeinträchtigt, die Sensorantwort auf  $\text{NH}_3$  nimmt ab. Dies ist auf die SCR-Aktivität der Zeolithe zurückzuführen, denn das adsorbierte  $\text{NH}_3$ , das für den Sensoreffekt verantwortlich ist, wird mit gasförmigen  $\text{NO}$  umgesetzt und kann somit nicht mehr zur Änderung der Leitfähigkeit beitragen. Die Sensorantwort nimmt folglich ab.

## 4 Fe-SAPO-5 als impedimetrischer Gassensor

Fe-SAPO sind nach [4] hydrothermal stabilere Alternativen zu Fe-MFI-basierten SCR-Katalysatoren. Erste Ergebnisse der impedimetrischen Charakterisierung von Fe-SAPO-5 mit einem 15/15  $\mu\text{m}$  IDE sind in **Bild 6** dargestellt. Zum mageren Grundgas wurden bei 400 °C (Bild 6, links) und 500 °C (Bild 6, rechts) 475 ppm NO, 385 ppm NO<sub>2</sub> oder 370 ppm NH<sub>3</sub> zugegeben. Bei 400 °C ändert sich die komplexe Impedanz in Abhängigkeit vom Testgas sehr deutlich. Die größte Änderung wird durch NO<sub>2</sub> hervorgerufen, die Impedanz nimmt deutlich ab. Auch durch NH<sub>3</sub> wird die Impedanz verringert, während NO keinen Einfluss hat. Bei 500 °C zeigt sich keine Änderung im Halbkreis, er ist unabhängig von der Gaszusammensetzung. Nur im niederfrequenten Bereich ist bei NH<sub>3</sub>-Zugabe eine Änderung erkennbar. Der Effekt bei 400 °C wird der Adsorption von NO<sub>2</sub> bzw. NH<sub>3</sub> am Fe-SAPO-5 zugeschrieben und einer dadurch veränderten Leitfähigkeit. Für die Änderung im niederfrequenten Anteil bei 500 °C könnten Elektrodeneffekte verantwortlich sein, die jedoch noch detaillierter untersucht werden müssen.



**Bild 6** Ortskurven eines Fe-SAPO-5-Sensors bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts) in Abhängigkeit von NO, NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> in magerem Grundgas, IDE 15/15  $\mu\text{m}$ .

## 5 Zusammenfassung

Der Vergleich der komplexen Impedanzen der untersuchten Materialien zeigt, dass der Fe-SAPO-5 die geringste Leitfähigkeit besitzt, während Fe-MFI und Fe- $\beta$  gleichgroße Leitfähigkeiten aufweisen. Die impedimetrischen Sensoren auf Fe-Zeolith-Basis reagieren auf NH<sub>3</sub> ausgesprochen empfindlich. Der Betrag der komplexen Impedanz  $|Z|$  nimmt mit steigender NH<sub>3</sub>-Konzentration ab, d.h. die Leitfähigkeit des Zeolithen wird durch die Adsorption von NH<sub>3</sub> erhöht. Die NO<sub>x</sub>-Störempfindlichkeit dagegen ist vernachlässigbar. Jedoch wird das NH<sub>3</sub>-Signal deutlich von der NO<sub>x</sub>-Hintergrundkonzentration beeinflusst, was auf die SCR-Aktivität der Fe-Zeolithe zurückzuführen ist. Erste Ergebnisse zum Einsatz von hydrothermal stabileren Fe-SAPO-5 als Sensorschicht zeigen bei 400 °C, nicht aber bei 500 °C, eine NO<sub>2</sub>- und NH<sub>3</sub>-Abhängigkeit. Die verschiedenen SCR-Katalysatormaterialien eignen sich als funktionelle Sensorschichten, jedoch sind weitere Untersuchungen zum gassensitiven Verhalten und der Stabilität notwendig.

## Literatur

- [1] K. Alberti, F. Fetting, Zeolites as sensitive materials for dielectric gas sensors, *Sensors and Actuators B* 21 (1994) 39-50.
- [2] U. Simon, U. Flesch, W. Maunz, R. Müller, C. Plog, The effect of NH<sub>3</sub> on the ionic conductivity of dehydrated zeolites Na-beta and H-beta, *Microporous Mesoporous Materials* 21 (1998) 111-116.
- [3] O. Kröcher, Martin Elsener, Combination of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Fe-ZSM5, and Cu-ZSM5 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 8588-8593.
- [4] M. Schwidder, P. G. W. A. Kompio, W. Grünert, F. Scheffler, Iron-modified SAPOs as Hydrothermally Stable Catalysts for DeNO<sub>x</sub> Applications, *Proceedings 22. Deutsche Zeolith-Tagung München* (2010) 158-159.
- [5] D. Schönauer, I. Sichert, R. Moos, Vanadia doped tungsten-titania SCR catalysts as functional materials for exhaust gas sensor applications, *Sensors and Actuators B* 155 (2011) 199-205.
- [6] N. Izu, G. Hagen, D. Schönauer, U. Röder-Roith, R. Moos, Application of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for Resistive-Type SO<sub>2</sub> Sensors, *Sensors* 11 (2011) 2982-2991.