

Neue Einblicke in die Struktur palladiumdotierter SnO₂ Gassensoren mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie

David Degler¹, Hudson W. Pereira de Carvalho², Jan-Dierk Grunwaldt², Udo Weimar¹ und Nicolae Barsan¹

¹ *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität, Tübingen/Deutschland;*

² *Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe/Deutschland*

Zusammenfassung

Diese Arbeit gibt Einblick in Struktur und Oxidationszustand palladiumdotierter Zinndioxidmaterialien unter Betriebsbedingungen wie sie typisch für Gassensorenanwendungen sind. Ziel ist es, die Auswirkungen unterschiedlicher Syntheserouten auf die Struktur und somit letztlich auf die Funktionsweise dotierter Sensormaterialien genauer zu untersuchen. An modernen Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführte Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine geeignete Methode selektiv die Struktur und den Oxidationszustand eines Elements unter realistischen Bedingungen zu untersuchen. Neben den spektroskopischen Untersuchungen wurden zusätzlich die Sensoreigenschaften gegenüber Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff untersucht, um so ein Maß für die Veränderung der Sensoreigenschaften zu erhalten. Die dabei gewonnen Erkenntnisse lassen einen ersten Zusammenhang zwischen Struktur und Verteilung des Palladiums einerseits und Sensoreigenschaften andererseits erkennen.

Stichworte: Gassensor, Imprägnierung, SnO₂, Palladium, Röntgenabsorptionsspektroskopie

Einleitung

Zinndioxid (SnO₂) ist kommerziell wie auch wissenschaftlich eines der bedeutsamsten und bestuntersuchtsten Materialien zur Detektion reduzierender Gase. Eine Methode zur Verbesserung seiner Sensoreigenschaften ist das Einbringen von Edelmetallen [1], beispielsweise durch Imprägnierung von SnO₂ mit Palladium (Pd). Bei der Imprägnierung lassen sich zwei Methoden unterscheiden: Bei der Gelimprägnierung wird frisch gefälltes und daher noch stark hydratisiertes SnO₂ mit der Vorstufe des Edelmetalls - häufig das entsprechende Metallchlorid - versetzt und anschließend durch Kalzinieren in SnO₂ umgewandelt. Dieser Kalzinierungsschritt bestimmt die Struktur und Korngröße des Materials [2]. Bei der Gel-imprägnierung wird allgemein angenommen, dass das entsprechende Edelmetall im Volumen und an der Oberfläche vorliegt. Bei der Pulverimprägnierung wird hingegen bereits kalziniertes SnO₂ mit der Edelmetallvorstufe versetzt. Es wird allgemein angenommen, dass bei der Pulverimprägnierung hauptsächlich die Oberfläche des SnO₂ beeinflusst wird.

In der Vergangenheit wurde die Struktur von gel-imprägniertem Pd : SnO₂ bereits ausführlich untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass für geringe Konzentrationen (0,2 %-gew.) Pd keine Palladiumoxidstruktur ausbildet sondern oxidiertes Pd sich nahezu atomar verteilt in das Kristallgitter des SnO₂ einbaut [3]. Für höhere Pd-Konzentration (> 2,0 %-gew.) konnte gezeigt werden, dass mittels XAS die Ausbildung einer Palladium-monoxidphase (PdO) detektiert werden kann. Diese ist mit herkömmlichen Methoden wie XRD und TEM jedoch nicht sichtbar. Ferner wurde für gelimprägnierte Materialien gezeigt, dass sich der Oxidationszustand des Pd in der Gegenwart reduzierender Testgase nicht verändert. Auch gibt es keine Anzeichen für die Ausbildung einer Palladiumhydroxidphase [3].

Für pulver-imprägniertes SnO₂ stellen sich nun folgende Fragen: Führt die Pulver-Imprägnierung ausschließlich zur Modifikation der SnO₂-Oberfläche? In welcher Struktur liegt das Pd vor? Und gibt es signifikante Unterschiede der Materialien in der Gegenwart reduzierender Gase?

Theoretische Überlegungen

Nimmt man im Falle von 0,2 %-gew. Pd gel-imprägniertem SnO₂ eine homogene Verteilung des Pd im ganzen Material an ergibt sich eine Konzentration von 0,28 %-at. im Volumen und an der Oberfläche der SnO₂-Körner. Bringt man nun die gleiche absolute Menge Pd auf die Oberfläche eines 110 nm großen SnO₂-Korns so ergibt sich theoretisch eine lokale Konzentration von ca. 16 %-at. an der Oberfläche. Prinzipiell sind für die Struktur des Pd folgende Möglichkeiten denkbar:

1. Die Einlagerung von Pdⁿ⁺ anstelle Sn⁴⁺ in das Kristallgitter
2. Die Ausbildung einer oxidischen nanoskaligen Oxidphase von PdO (PtS-Struktur) oder PdO₂ (Rutil-Struktur).
3. Die Ausbildung einer metallischen Pd-Phase. Deren Existenz wurde jedoch bereits in der Vergangenheit durch XPS-Messungen ausgeschlossen [4].

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial für die Pulverimprägnierung wurde SnO₂ mittels eines Sol-Gel-Prozesses ausgehend von SnCl₄ (Merck) hergestellt. Das noch stark wasserhaltige Rohprodukt wurde durch Kalzinieren (1000 °C / 8 h) in polykristallines SnO₂ mit einer durchschnittlichen Korngröße von 110 nm umgewandelt [2]. Die gewünschte Menge der Pd-Vorstufe - PdCl₂ (99,999%, Sigma-Aldrich) - wurde zu einer wässrigen Suspension von SnO₂ zugegeben. Nach dem das Reaktionsgemisch für 48 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgt nach Abtrennung des wässrigen Überstands und Trocknung eine thermische Behandlung des Materials (450 °C / 1 h). Zur Herstellung der Sensoren wird das so gewonnene Pulver mit 1,2-Propandiol zu einer Paste verrührt und mittels Siebdrucktechnik auf ein Al₂O₃-Substrat aufgebracht das mit Elektroden und einem rückseitigem Widerstandsheizgeräat ausgestattet ist.

Die röntgenspektroskopischen Experimente wurden an der Undulator-Strahlenführung ID 26 der European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble (F) durchgeführt. Alle Spektren wurden an der Pd-K-Kante in Fluoreszenzgeometrie gemessen. Für die Messungen mit Sensoren wurde eine speziell angefertigte operando-Messzelle verwendet, siehe [3]. Zur Bestimmung des Oxidationszustands wurden Spektren der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur (engl. X-ray absorption near-edge structure, XANES) in verschiedenen Gasatmosphären von einem geheizten Sensor aufgenommen. Der Widerstand des untersuchten Sensors wurde während der

spektroskopischen Untersuchungen von einem Digitalmultimeter (Keithly 199) aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Struktur des Palladiums wurden Spektren der erweiterten Röntgen-Absorptionskanten-Feinstruktur (engl. extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) aufgenommen. Auf Grund der geringen Pd-Konzentration in der Probe konnten jedoch nur von Pulverproben erhobene Daten für die Strukturbestimmung verwendet werden. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen Athena und Artemis des IFEFFIT-Software-Paketes [5].

Neben den spektroskopischen Untersuchungen wurden auch die Sensoreigenschaften der Materialien untersucht. Die hierfür verwendete Infrastruktur bestand aus einer Gasmischanlage, einer geschlossenen Sensorkammer und einem Digitalmultimeter (Keithly 2000). Aufgezeichnet wurde Widerstandsänderung bei Testgasexposition in trockener und feuchter Luft (50 % rel. Luftfeuchtigkeit). Als Testgase dienten Wasserstoff (H₂) und Kohlenmonoxid (CO) in den Konzentration 5 bis 500 ppm.

Ergebnisse und Diskussion

Aufschluss über die Verteilung des Pd gibt die temperaturprogrammierte Reduktion (engl. Temperature Programmed Reduction, TPR), bei dem oxidiertes Pd in einer reduzierenden Atmosphäre entsprechend einer linearen Temperaturrampe bei höheren Temperaturen zu metallischen Pd umgesetzt wird. Geht man davon aus, dass oberflächennahes Pd leicht und im Volumen vorliegendes Pd nur schwer reduziert wird, hat man somit die Möglichkeit die Verteilung des Pd in der Probe zu bestimmen.

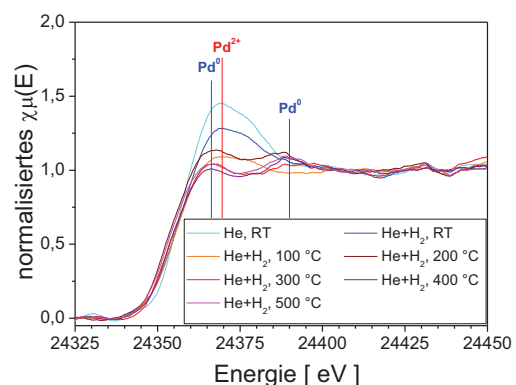


Abb. 1. Geglättete XANES Spektren eines 0,2 %-gew. Pd beladenen Sensors während eines TPR-Experiments.

Abbildung 1 zeigt den Verlauf des TPR-Experiments für einen 0,2 %-gew. Pd-

beladenen Sensor in einer reduzierenden Atmosphäre (0,5 %-vol. H₂ in He). Es wird deutlich, dass bereits bei Raumtemperatur ein Effekt feststellbar ist. Passt man Referenzspektren durch Linear-kombination (engl. Linear Combination Fitting, LCF) an die gemessenen Spektren an, so zeigt sich, dass unter reduzierenden Bedingungen bei 300 °C 90 % des Pd metallisch vorliegen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Pd nur an der Oberfläche der SnO₂-Körner vorliegt.

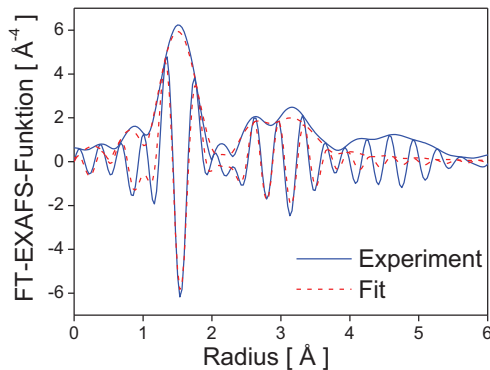


Abb. 2. Real- und Imaginärteil der Fourier-transformierten EXAFS-Funktion (durchgezogene Linie) und dazugehörige Fit-Funktion (gestrichelte Linie) des Spektrums eines 0.2 %-gew. Pd : SnO₂ - Bornitird-Presslings.

Zwischen der erweiterten Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante und der lokalen Struktur um das absorbierende Zentrum besteht ein direkter Zusammenhang [6]. Zur Analyse wird die extrahierte EXAFS-Funktion an theoretisch berechnete Rückstreupfade angepasst. Diese gibt Aufschluss über die Bindungsabstände, Koordinationsnummer und die Art des benachbarten Atome um das absorbierende Atom. Der Real- und Imaginärteil der extrahierten Fourier-transformierten EXAFS-Funktion und die zugehörige Fit-Funktion sind in Abb. 2 dargestellt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht stimmt die Struktur mit der für PdO überein. Abweichungen insbesondere für weiter außenliegende Koordinationssphäre gehen auf die geringe Dimension (Nanoregime) der PdO-Cluster zurück, da als Referenzen kristalline Materialien genutzt wurden.

Abbildung 3 zeigt XANES-Spektren eines Sensors in bei Raumtemperatur bzw. 300 °C in synthetischer Luft und bei 300 °C in einer Testgasatmosphäre mit 50 ppm H₂. Alle drei Spektren zeigen, dass Pd oxidiert vorliegt. Die bei dem bei Raumtemperatur aufgenommen Spektrum auftretende Schulter deutet auf ein eventuelles Vorliegen von metallischem Pd hin,

eine eindeutige Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Unter den für die Sensoranwendung entscheidenden Bedingungen ist das Pd vollständig oxidiert.

Tab. 1: Ergebnisse der EXAFS-Analyse (K = Koordinationssphäre N = Koordinationsnummer, R = Bindungsabstand) im Vergleich mit PdO und PdO₂ (ICSD 24692 bzw. 647283):

Material	K	Atom	N	R / Å
Fit für 0.2 %- gew. Pd : SnO ₂	1	O	3,5 ± 0,3	2,01 ± 0,02
	2	Pd	2,4 ± 1,5	3,12 ± 0,09
	3	Pd	3,8 ± 3,0	3,41 ± 0,06
PdO	1	O	4	2,01
	2	Pd	4	3,03
	3	Pd	8	3,42
PdO ₂	1	O	2 / 4	1,93 / 1,98
	2	Pd	2	3,10
	3	O	4	3,40

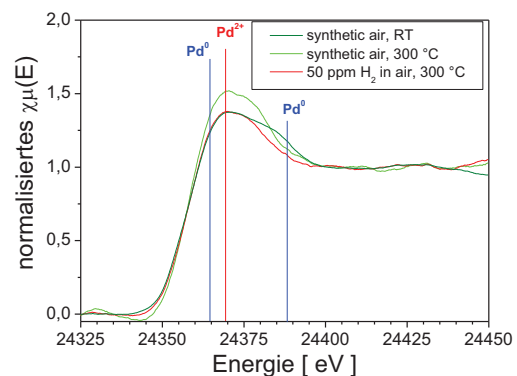


Abb. 3. Geglättete XANES Spektren eines Sensors (0.2 %-gew. Pd : SnO₂) bei Raumtemperatur und unter Betriebsbedingungen.

Zusammenfassend ergab die Untersuchung der Struktur des mittels Pulverimprägnierung Pd-dotierten Sensormaterials, dass Pd ausschließlich als Monoxid (EXAFS-Analyse) an der Oberfläche (LCF der XANES) des SnO₂ vorliegt. Die Struktur unterscheidet sich deutlich von der gel-imprägnierter Materialien mit einer nahezu atomaren Verteilung der Pd-Atome im Kristallgitter der SnO₂-Körner [3]. Unter Betriebsbedingungen weist keines der beiden Materialien metallisches Pd auf.

Zur Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Pd-Strukturen auf die Sensoreigenschaften wurden die Sensorsignale für CO und H₂ über einen weiten Konzentrationsbereich von 5 bis 500 ppm bestimmt (Abb. 4). Bei der Betrachtung der CO-Sensorsignale in trockener Luft, zeigt sich, dass das undotierte

Material die höchsten Sensorsignale aufweist. Das pulverimprägnierte Material zeigt Signale in

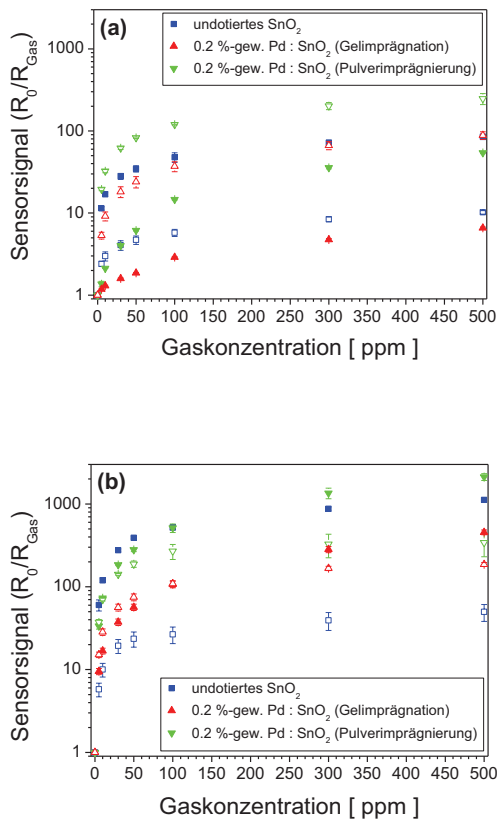


Abb. 4. Sensorsignale verschiedener Sensoren (blau: undotiert, rot: gelimprägniert, grün: pulverimprägniert) gegenüber CO (a) und H_2 (b) in trockener Luft (gefüllte Symbole) und in 50 % relativer Luftfeuchtigkeit (leere Symbole).

derselben Größenordnung während das gelimprägnierte Material deutlich schwächere Signale gegenüber CO zeigt. In der Gegenwart von Luftfeuchtigkeit werden die Sensorsignale des undotierten Materials stark verringert, während die Signale beider dotierten Materialien steigen. Im Falle von H_2 als Testgas zeigen in trockener Luft das undotierte und das pulverimprägnierte Material vergleichbare Sensorsignale, die deutlich über denen des

gelimprägnierten Materials liegen. Bei allen drei Materialien führt die Gegenwart von Luftfeuchtigkeit zu einem Rückgang der Sensorsignale, der für das undotierte Material am stärksten ausfällt, während das gelimprägnierte Material am wenigsten beeinflusst wird. Allgemein lassen sich für die dotierten Materialien vergleichbare Tendenzen feststellen, so sind die Sensorsignale in feuchter Luft verglichen mit dem undotierten Material bei den Pd-dotierten Materialien deutlich verbessert. Hierbei fällt jedoch auf, dass das pulverimprägnierte Material stets höhere Sensorsignale aufweist als das gelimprägnierte Material.

Fazit und Ausblick

Es konnte erfolgreich die Struktur von Pd-dotierten SnO_2 , das durch Pulverimprägnation hergestellt wurde, beschrieben werden. Die Struktur und die Sensoreigenschaften wurden mit denen eines gelimprägnierten Materials verglichen. Dabei wurde gezeigt, dass eine Beladung der Oberfläche mit PdO-Clustern (Pulverimprägnation) zu besseren Sensoreigenschaften führt als die homogene Verteilung von Pd (Gelimprägnation). Dies legt im Falle pulverimprägnierter Materialien nahe, dass Pd in erster Linie durch eine Veränderung der chemischen Reaktivität des SnO_2 eine gesteigerte Sensorleistung hervorruft. Wohingegen bei gelimprägnierten Materialien Pd^{2+} im Volumenmaterial der SnO_2 Körner als Elektronenakzeptor fungiert und so die Zahl der Elektronen die für die Ionosorption von Sauerstoff zur Verfügung stehen reduziert [7]. Was wiederum der durch Pd erhöhten Oberflächenreaktivität entgegenwirkt.

Wie sich die unterschiedliche Pd-Struktur auf die Oberflächenchemie auswirkt soll in Zukunft mittels zu XAS komplementären spektroskopischen Techniken wie beispielsweise Diffuser Reflektions Infrarot FT Spektroskopie (DRIFTS) untersucht werden. Darüber hinaus sollen auch die Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Sensormaterials mittels Austrittsarbeitsmessung (Kelvinsonde) näher erforscht werden.

Quellen

- [1] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sens. Act. B.* 4, 283-289 (1984); doi: 10.1016/0250-6874(83)85034-3
- [2] J. Kappler, Characterisation of high-performance SnO_2 gas sensor for CO detection by in situ techniques, Dissertation, University of Tuebingen (2001); ISBN-10: 3826590406
- [3] D. Koziej, M. Hübner, N. Barsan, U. Weimar, M. Sikora, J.-D. Grunwaldt, Operando X-ray absorption spectroscopy studies on Pd- SnO_2 based sensors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 38, 8620-8625 (2009), doi: 10.1039/b906829e
- [4] J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, A. Diéguez, J. L. Alay, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, W. Göpel, Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and the gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO_2 based gas sensors,

- Fresenius J. Anal. Chem. 361, 110-114 (1998);
doi: 10.1007/s00216005084
- [5] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, J. Synch. Rad. 12, pt4, 537-541 (2005);
doi: 10.1107/S0909049505012719
- [6] Y. Iwasawa, X-ray absorption fine structure for catalysts and surfaces, World Scientific, Singapore, 1996. ISBN-10: 9812830839
- [7] M. Hübner, N. Barsan, U. Weimar, Influences of Al, Pd and Pt additives on the conduction mechanism as well as the surface and bulk properties of SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors, Sens. Act. B 171-172, 172-180 (2012); doi: 10.1016/j.snb.2012.02.080