

Resistives Gasdosimeter auf Basis von PEDOT:PSS zur Detektion von NO und NO₂

Isabella Marr, Thomas Stöcker, Ralf Moos
 Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth
 funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Abstract

Durch Kombination des Dosimeter-Messprinzips mit einem leitfähigen Polymersystem als gassensitivem Material konnten erste Schritte hin zu einem selektiven NO_x-Sensor, der bei Raumtemperatur arbeitet, unternommen werden. Das akkumulierende Messverfahren ermöglicht die direkte Mengendetektion eines gasförmigen Analyten, da es die Gasmoleküle in der sensitiven Schicht irreversibel speichert. Dieses Verhalten konnte für das polymerbasierte Material PEDOT:PSS in NO_x-haltiger Atmosphäre gezeigt werden. Es ist aber noch ein sehr weiter Weg zu einem funktionsfähigen Sensorbauteil zu gehen.

Key Words: Gasdosimeter, Akkumulation, NO_x-Detektion, Mengendetektion, leitfähige Polymere

Motivation und Aufgabenstellung

Das akkumulierende Messverfahren (Dosimeterprinzip) eignet sich zur zuverlässigen Detektion kleinster Analytmengen. Im hier angewendeten Verfahren werden die Analytmoleküle irreversibel eingespeichert und jedes adsorbierte Molekül trägt zur Änderung des Sensorsignals „elektrischer Widerstand“ bei. Im idealen Fall ändert sich das Sensorsignal in Anwesenheit des Analytgases, wobei die zeitliche Ableitung von der Konzentration des Analyten abhängig ist. Im Gegensatz zu klassischen Gassensoren, findet in Abwesenheit des Analyten keine Erholung des Signals statt. Vielmehr bleibt das Sensorsignal ohne Analyt konstant, da es sich proportional zum zeitlichen Integral der Analytkonzentration verhält. Da nach genügend langer Analytexposition das sensitive Material gesättigt ist, was sich durch das Ende des linearen Messbereichs ankündigt, ist von Zeit zu Zeit eine Regeneration des Sensors notwendig [1], die z.B. thermisch oder optisch mit Hilfe eines Reduktionsmittels erfolgen kann.

Für karbonatbasierte Materialien, die bei 300 bis 400 °C betrieben werden müssen, konnte eine exzellente Funktionalität nachgewiesen werden, wie Abb. 1 (aus [2]) zeigt.

Man erkennt, wie sich die Kurve des Sensorsignals $|\Delta R|/R_0$ nahezu identisch zum Integral der NO₂-Konzentration über der Zeit verhält. Aus der zeitlichen Ableitung lässt sich auch über eine Dreiviertelstunde selbst im

Konzentrationsbereich zwischen 0,2 und 2 ppm noch die Konzentration ermitteln.

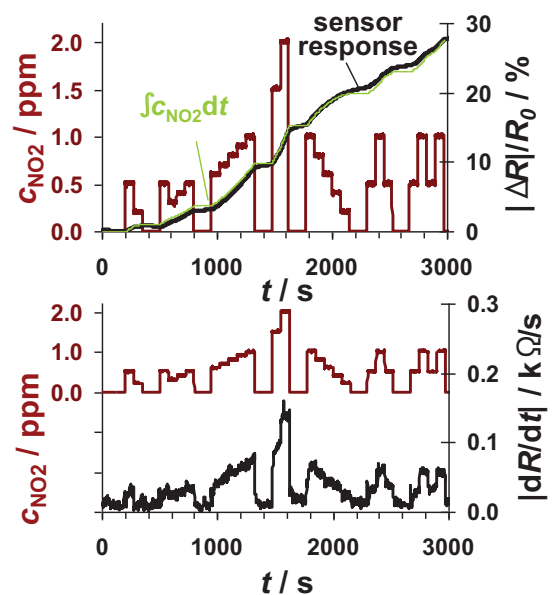


Abb. 1. Das Dosimeterprinzip mit der Auswertung der Widerstandsänderung als Sensorsignal aus [2].

Nun soll dieses positive Ergebnis auf Raumtemperatur übertragen werden. Da karbonatbasierte Materialien bei Raumtemperatur zu hochhohmig sind, wurden leitfähige Polymere (hier PEDOT:PSS) als NO_x-sensitive Materialien untersucht. Zur Regeneration wurde zunächst der Einfachheit halber NH₃ verwendet.

Bei PEDOT:PSS handelt es sich um ein p-leitendes polymeres System aus den Bestandteilen Poly(3,4-ethyldioxythiophen)

(=PEDOT) und Polystyrolsulfonat (=PSS). Das System besitzt aufgrund des PEDOT eine gute elektrische Leitfähigkeit, da dieses zur Gruppe der intrinsisch leitfähigen Polymere gehört. PSS fungiert zum einen als Gegenion, zum anderen ist es wasserlöslich und sorgt dafür, dass PEDOT:PSS im Wässrigen als Mikrodispersion vorliegt [3]. Leitfähige Polymere, darunter auch PEDOT, wurden seit Anfang 1980 als sensitive Materialien in der Gassensorik untersucht. Bei einigen polymerbasierten Materialien wurde eine irreversible Reaktion mit dem zu detektierenden Gas beobachtet [4]. Daher wurde die Eignung von PEDOT:PSS für das akkumulierende Messprinzip untersucht. Erste Messungen zeigen, dass PEDOT:PSS sich möglicherweise zur Detektion von NO und NO₂ eignet und dabei das gewünschte dosimeterartige Verhalten zeigt.

Synthese und Sensorherstellung

Die Herstellung der PEDOT:PSS-Dispersion erfolgte analog zu [5]. EDOT wurde zunächst in Wasser vorgelegt und mit einer 10 wt%igen PSS-Lösung unter Rühren im gewünschten Gewichtsverhältnis von PEDOT:PSS=1:6 versetzt. Als Oxidationsmittel wurde Natriumpersulfat zugegeben und als Initiator wurde Eisen(III)sulfat verwendet. Um eine vollständige Polymerisation sicherzustellen wurde die Dispersion 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die dunkelblaue Färbung des Polymer-systems die erfolgreiche Synthese anzeigt.

Um die gassensitiven Eigenschaften von PEDOT:PSS zu untersuchen, wurde das Material durch Tauchbeschichtung auf ein mit Goldelektroden versehenes Substrat (96 %iges Al₂O₃) aufgebracht (s. Abb. 1) und getrocknet.

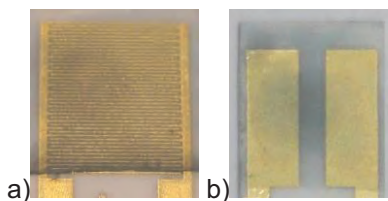


Abb. 2. PEDOT:PSS durch Tauchbeschichtung auf 96 %iges Al₂O₃ aufgebracht mit a) interdigitalen (Strukturbreite 100 µm) und b) unstrukturierten Goldelektroden.

Ergebnisse

Der Widerstand R des PEDOT:PSS-basierten Sensors wurde bei Raumtemperatur in einer Grundgasatmosphäre bestehend aus 20 % O₂ in N₂ untersucht. Zunächst wurden Sensoren mit unstrukturierten Elektroden mit NO und NO₂ beaufschlagt. Um den Einfluss des

PEDOT:PSS-Verhältnis zu untersuchen, wurde ein Sensor mit einem Verhältnis von 1:2 und ein weiterer mit PEDOT:PSS=1:6 tauchbeschichtet. Die Widerstandsänderung wurde während NO_x-Dosierung gemessen (Abb. 3). Bei alternierender Zudosierung von 2000 ppm NO, in drei Schritten jeweils eine Stunde lang, ist eine Abnahme des normiertes Sensorsignals R/R_0 gemäß dem dosimeterartigen Verhalten zu beobachten (Abb. 3a+b). Ein Einfluss des PEDOT:PSS-Verhältnisses ist kaum zu bemerken, lediglich ist die Änderung für 1:2 (Abb. 3a) etwas geringer als für 1:6 (Abb. 3b). Anders zeigt sich das Verhalten bei alternierender Dosierung von 200 ppm NO₂: bei einem PEDOT:PSS-Verhältnis von 1:2 ist nur eine sehr geringe Signalabnahme messbar und auch eine Erholung des Signals zu beobachten (Abb. 3c), was nicht erwünscht ist. Bei dem Sensor mit einer Beschichtung von PEDOT:PSS=1:6 ist die Signaländerung deutlicher, allerdings erfolgt auch hier ein gewisser Signlrückgang (Abb. 3d). Auf Grund der langen Dosierdauer 1 h tritt bei allen in Abb. 3 gezeigten Messungen eine Sättigung des Signals auf, die sich in einer Nichtlinearität (gekrümmte Kennlinie trotz konstanter Analytkonzentration) äußert. Die Abnahme des Widerstands stimmt mit den Erwartungen überein. Da es sich bei PEDOT:PSS um ein p-leitendes System handelt, dem durch NO und NO₂ zusätzlich Elektronen entzogen werden, erhöht sich die Leitfähigkeit unter NO_x-Beprobung.

Für weitere Messungen wurde PEDOT:PSS im Verhältnis 1:6 auf interdigitale Goldelektroden aufgebracht. In vier Schritten wurden jeweils 200 ppm NO eine Stunde lang zudosiert. Während der NO-Dosierung ist eine Abnahme des normierten Sensorsignals R/R_0 gemäß dem dosimeterartigen Verhalten zu beobachten. Da auch hier eine Sättigung des Signals deutlich wird, erfolgt durch Zugabe von 250 ppm NH₃ (1 h lang) eine Regeneration des Sensorsignals. Anschließend wurde der Sensor mit vier NO₂-Schritten (200 ppm, je 1 h) beaufschlagt, was zu einer wesentlich stärkeren Widerstandsänderung führte als bei der Beaufschlagung mit NO. Allerdings blieb das Sensorsignal nach Abschalten des NO₂ nicht gänzlich konstant. Hier muss das Material noch weiter optimiert werden, damit NO₂ vollständig sorbiert bleibt. Auch hier entspricht die Widerstandsänderung den Erwartungen, da NO_x dem System Elektronen entzieht und somit die Ladungsträgerkonzentration erhöht. Da NO zwar thermodynamisch bevorzugt nicht aber kinetisch begünstigt in NO₂ konvertiert wird, ist der Effekt auf NO deutlich geringer als auf NO₂. Für einen Sensor, der NO_x (NO + NO₂) messen

soll, wäre ein Katalysator, der bei Raumtemperatur arbeitet (z.B. [6]) geeignet.

NH_3 hingegen stellt dem p-leitenden System Elektronen zur Verfügung, was sich in einer Widerstandszunahme äußert.

Zusammenfassung und Ausblick

Das p-leitende Polymersystem PEDOT:PSS ist grundsätzlich als Material zum Aufbau eines NO_x -sensitiven Gasdosimeters geeignet. Es

verhält sich zwar erwartungsgemäß, allerdings bleiben noch viele Fragen offen. So ist die Haltefähigkeit (Desorption) zu verbessern, diese scheint nur bei kleinen Konzentrationen gegeben. Zudem ist der Signalhub recht klein. Die Regeneration konnte zwar erfolgreich mit NH_3 durchgeführt werden, aber für praktische Anwendungen muss ein praktikablerer Weg gefunden werden.

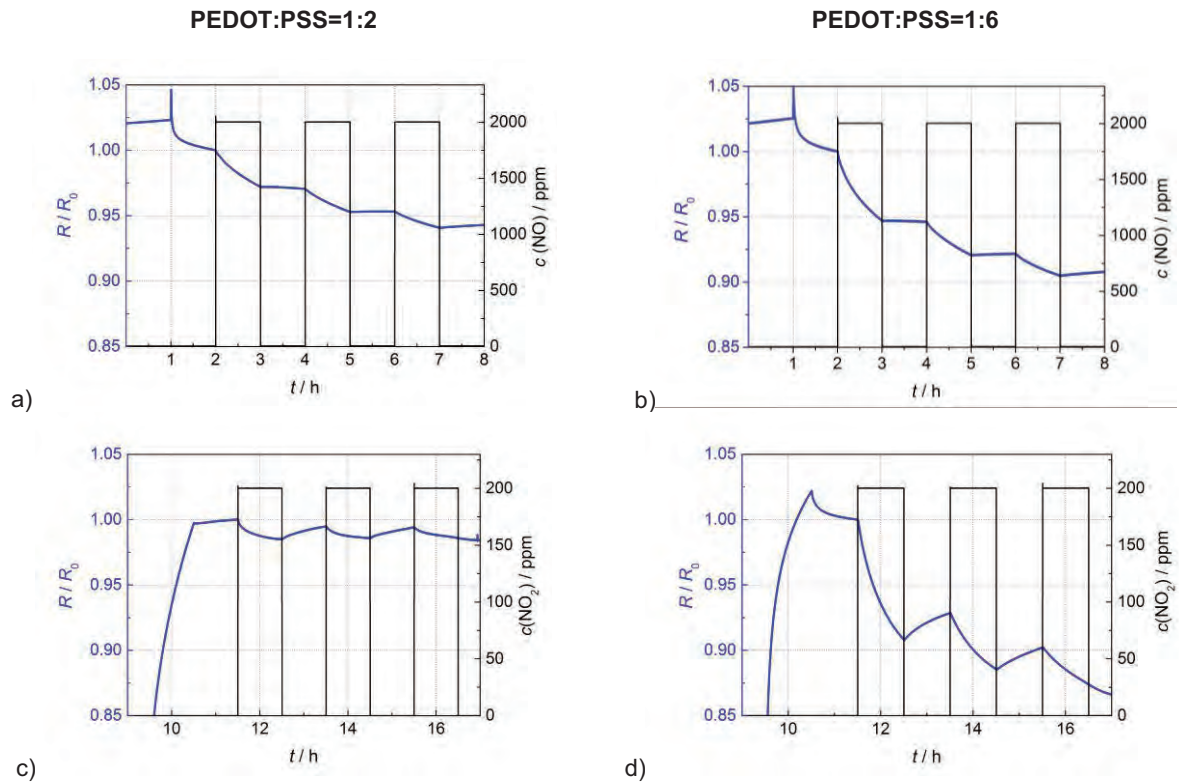


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf des normierten Sensorsignals R/R_0 von mit PEDOT:PSS=1:2 und 1:6 tauchbeschichteten Sensoren mit unstrukturierten Goldelektroden während der Zudosierung von a)+b) 2000 ppm NO und c)+d) 200 ppm NO_2 .

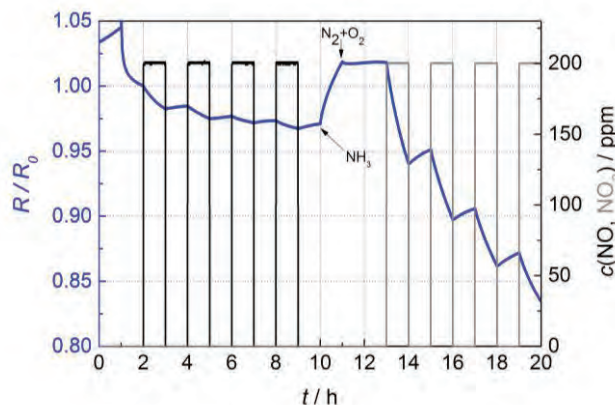


Abb. 4. Normiertes Sensorsignal R/R_0 eines mit PEDOT:PSS (1:6) tauchbeschichteten Sensors mit Goldinterdigitalelektroden während der Zudosierung von 200 ppm NO (4 Schritte), 250 ppm NH_3 und 200 ppm NO_2 (4 Schritte) jeweils 1 h lang über die Zeit t .

Literatur

- [1] A. Geupel, D. Schönauer, U. Röder-Roith, D.J. Kubinski, S. Mulla, T.H. Ballinger, H.-Y. Chen, J.H. Visser, R. Moos, Integrating nitrogen oxide sensor: A novel concept for measuring low concentrations in the exhaust gas, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145, 756-761 (2010) doi: 10.1016/j.snb.2010.01.036
- [2] A. Groß, G. Beulertz, I. Marr, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R. Moos, Dual Mode NO_x Sensor: Measuring Both the Accumulated Amount and Instantaneous Level at Low Concentrations, *Sensors* 12, 2831-2850 (2012); doi: 10.3390/s120302831
- [3] S. Kirchmeyer, K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Materials Chemistry* 15, 2077-2088 (2005); doi: 10.1039/b417803n
- [4] H. Bai, G. Shi, Gas Sensors Based on Conducting Polymers, *Sensors* 7, 267-307 (2007); doi: 10.3390/s7030267
- [5] T. Stöcker, A. Köhler, R. Moos, Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 50, 976-983 (2012); doi: 10.1002/polb.23089
- [6] E. Magori, K. Hiltawsky, M. Fleischer, E. Simon, R. Pohle, O. von Sicard, A. Tawil, Fractional exhaled nitric oxide measurement with a handheld device, *ournal of Breath Research*, 5, 027104 (2011); doi: 10.1088/1752-7155/5/2/027104