

Mit Gold beladene WO₃ – Sensoren

Anna Staerz,¹ Nicolae Barsan¹ und Udo Weimar¹

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

² Institut/Klinik/Firma, Stadt, Land

Kontakt: anna.staerz@ipc.uni-tuebingen.de

Einleitung

WO₃ ist heute eines der am häufigsten verwendeten Materialien für Gassensoren, welche auf halbleitenden Metalloxiden (SMOx) basieren[1]. Um die Stabilität zu gewährleisten, wird bei kommerziellen WO₃-Sensoren meist mit einem edlen Metall beladen. Im Fall von Rhodium, Palladium und Platin wurde entdeckt, dass die Cluster in oxidischer Form auf der Oberfläche vorliegen. Dabei ist das Fermi-Niveau Kontrolle der dominierende Mechanismus, was dazu führt, dass die typischen Sensoreigenschaften von reinem WO₃ verschwinden und die Oberflächenchemie an den oxidierten Edelmetallclustern stattfindet [2–5]. In diesem Beitrag wird der Effekt der Beladung mit Gold auf die Sensoreigenschaften von WO₃ gezeigt. Anders als bei den vorher untersuchten Edelmetallen, liegen die Goldcluster an der Oberfläche in metallischer Form vor.

Methoden und Materialien

schlag wurde mit destilliertem Wasser gewaschen (zentrifugiert bei 10 000 rpm für 5 min) bis das Waschwasser einen pH Wert von 5.3 erreicht hatte. Der Feststoff wurde für 18 h bei 80 °C getrocknet und für 2 h bei 500 °C kalziniert.

Um die WO₃-Lamellen mit Gold zu beladen, wurde eine wässrige Harnstofflösung mit HAuCl₄ versetzt. Dazu wurden 0.12 g Harnstoff, 0.088 g (HAuCl₄*4H₂O) und 1 g WO₃ in 100 mL destillierten Wasser dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 80 °C gerührt und anschließend 4 Mal mit destilliertem Wasser gewaschen (zentrifugiert bei 10 000 rpm für 10 min). Der Feststoff wurde bei 50 °C über Nacht getrocknet und bei 500 °C für 2 h kalziniert.

Sensorherstellung

Das WO₃ Pulver [6] wurde mit 1,2-Propandiol (Sigma Aldrich; 99,5+ % A.C.S. Reagenz) zu einer Pas-

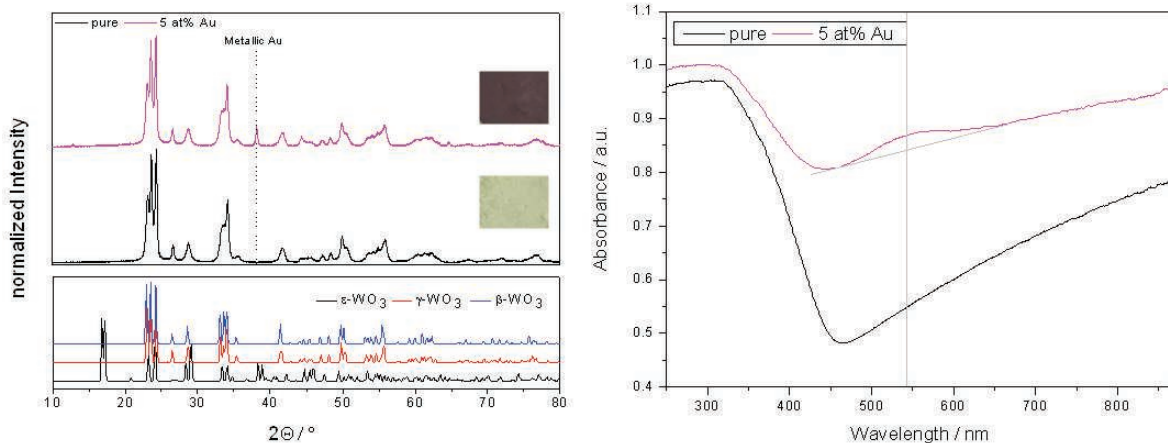


Abbildung 1: (links) XRD-Aufnahme und (rechts) UV/Vis-Spektrum der reinen und der mit 5 at% Gold beladenen Probe.

Proben Herstellung

WO₃-Lamellen wurden nach der Syntheseroute von Kida et al. hergestellt [6]. 191 mL einer konzentrierten H₂SO₄ Lösung wurden zu 409 mL destilliertem Wasser gegeben. 16.40 g (Na₂WO₄*2H₂O) wurden in 100 mL destilliertem Wasser gelöst und tropfenweise zur aziden Lösung hinzugegeben (ein gelblich-weißer Feststoff hat sich gebildet). Die Lösung wurde über Nacht bei 30 °C gerührt. Der Nieder-

te verarbeitet. Es wurde mittels Siebdruckverfahren auf ein Al₂O₃-Substrat mit einer Pt-Elektrode auf der Vorder- und einem Pt-Heizelement auf der Rückseite aufgetragen (CermaTec GmbH). Die gassensitive WO₃-Schicht wurde mehrere Stunden bei Raumtemperatur und über Nacht bei 70 °C getrocknet, dann in einem Rohrofen bei 400 °C für 10 Minuten, bei 500 °C für 10 Minuten und nochmals bei 400 °C für 10 Minuten kalziniert.

Charakterisierung

Die SEM Bilder wurden mit einem JOEL JSM-6500F Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Die Proben wurden mit XRD (Rigaku MiniFlex) und UV/Vis untersucht.

Messungen

Fünf chemisch verschiedene Gase, welche für diverse Anwendungen relevant sind, wurden untersucht. Eine Konzentrationsmessung von Aceton (1.76 - 3.73 ppm) in Atem [7–9] könnte eine Blutentnahme zur Blutzuckermessung vermeiden. Toluol ist ein bedeutsames Gas im Bereich automatisierter Ventilationssysteme (unter 4 ppm) [10]. CO (30 bis 100 ppm) und NO₂ (2 bis 10 ppm) sind Automobilabgase und daher wichtig für Systeme zur Überwachung der Luftqualität [11]. Die meisten *n*-typ Metalloxide zeigen hohe Signale gegenüber Ethanol. Die verschiedenen Testgaskonzentrationen wurden mittels einer computergesteuerten Gasmischanlage mit Massenflussreglern eingestellt. Die Sensoren wurden jeweils zweistündigen Pulsen fünf verschiedener Testgaskonzentrationen ausgesetzt.

Zudem wurde die elektronische Kopplung zwischen der Beladung und dem Basismaterial mit Stickstoff-Sauerstoff-Messungen untersucht.

Um die Oberflächenreaktionen der Proben zu untersuchen, wurde die operando diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFT) verwendet. Der Aufbau bestand aus einem evakuierbaren FT-IR Spektrometer (Bruker VERTEX 80v), ausgestattet mit einem Interferometer, KBr Fenstern (Strahlenteiler), einer speziellen DRIFT Spektroskopie Kammer von Harrick („Praying Mantis“) und einem mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT (Quecksilber Cadmium Tellur)-Detektor. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Die Absorptionsspektren wurden nach der Theorie von Olinger und Griffiths durch Division zweier Einzelspektren berechnet [12]:

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

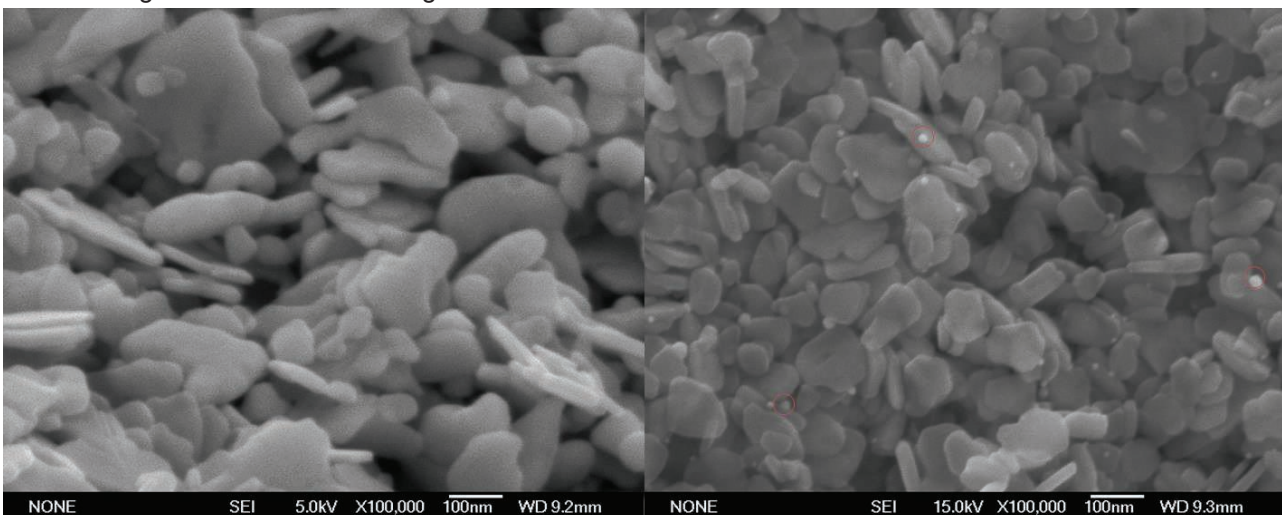


Abbildung 1: SEM Bilder von reinem WO₃ (links) und der mit Gold beladenen Probe (rechts).

Zwischen den verschiedenen Testgasen wurde das System mit synthetischer Luft gespült. Die Messung wurde jeweils in trockener synthetischer Luft, 30 % RH und 80 % RH durchgeführt. Der Sensorwiderstand wurde mit einem Keithley 199 Elektrometer gemessen.

Mit der folgenden Formel wurden die Sensorsignale für reduzierende Gase (inverses Verhältnis für oxidierende Gase) ermittelt.

$$S_{\text{Reduzierendes Gas}} = \frac{R_o}{R_{\text{Reduzierendes Gas}}} \geq 1 \quad (1)$$

Ergebnisse

Die erhaltene, mit Gold beladene Probe wies eine Färbung auf (Abb. 1, links). In UV/Vis-Messungen ist bei 540 nm die typische Absorptionsbande von Goldnanopartikeln zu sehen (Abb. 1, rechts) [13].

In den SEM Aufnahmen der mit Gold beladenen Probe sind neben den Nanolamellen zusätzlich kleine (ca. 5-20 nm), helle Partikel sichtbar. Insgesamt deutet die Probencharakterisierung auf die erfolgreiche Oberflächenbeladung der WO₃ Nanolamellen hin.

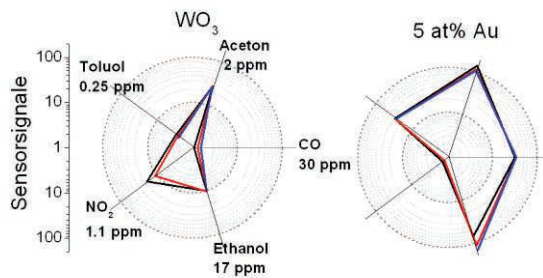


Abbildung 2: Sensorprofile der reinen (links) und der beladenen Probe (rechts).

Schon in den 80ern, wurden zwei unterschiedliche Erklärungen publiziert um die Änderung des Sensorverhaltens aufgrund der Oberflächenbeladung mit Edelmetallen zu erklären: Fermi-Niveau Kontrolle und Spillover Effekt [14,15]. Im Falle der Beladung mit oxidischen Edelmetallclustern, wurde experimentell die Fermi-Niveau Kontrolle als dominierender Mechanismus identifiziert [2,16,17].

Die Änderung im Sensorverhalten gibt schon erste Hinweise auf einen Mechanismus. Die inhärenten Eigenschaften des Metalloxids deuten darauf hin, dass, für die Detektion mit WO_3 , die Fähigkeit ausschlaggebend ist, Gase in eine Leerstelle an der Oberfläche zu adsorbieren. Deshalb zeigt das reine WO_3 normalerweise nur schwache Signale, wenn es Gasen wie CO und Toluol exponiert wird. Durch Oberflächenbeladung mit Gold, nehmen die Signale zu CO und Toluol am signifikantesten zu. Das deutet darauf hin, dass die Goldcluster die direkte Reaktion zwischen Oberflächen-Sauerstoff und Gasen begünstigt. Dieses Verhalten wird weiter bestätigt durch die signifikante Abnahme der Reaktion mit dem einzigen oxidierenden Gas, NO_2 .

Bei der Beladung von SnO_2 mit metallischem Gold wurde der Spillover Effekt als dominanter Mechanismus identifiziert [18]. In diesem Fall wurde die Reaktion mit Sauerstoff begünstigt. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob das auch der Fall ist für Goldbeladungen auf WO_3 .

Dafür wurden Stickstoff-Sauerstoff Messungen mit beiden Proben durchgeführt.

Der Grundwiderstand der WO_3 -Sensoren zeigt nach der Oberflächenbeladung mit Gold keine signifikante Änderung. Das deutet darauf hin, dass keine starke elektronische Kopplung zwischen Gold und WO_3 vorliegt. Zudem ist die Änderung des Widerstands der beiden Proben bei der Änderung des Hintergrundgases von Stickstoff auf synthetische Luft vergleichbar. Das bedeutet, dass, anders als bei der mit Gold beladenen SnO_2 -Probe, die Interaktion mit Sauerstoff nicht signifikant verstärkt wird.

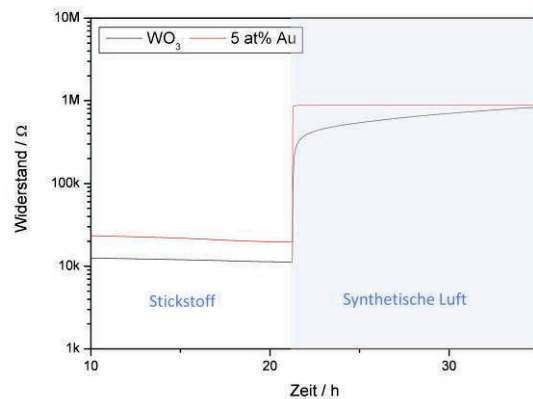


Abbildung 3: Stickstoff-Synthetische Luft Messung.

Insgesamt reagiert aber der mit Gold beladene Sensor schneller auf die Zugabe von Sauerstoff, was auf einen katalytischen Effekt von Gold zurückzuführen sein könnte.

Um zu verstehen, ob die Beladung mit Gold zu einer Änderung der Oberflächenreaktionen führt, wurden operando DRIFT Spektren aufgenommen.

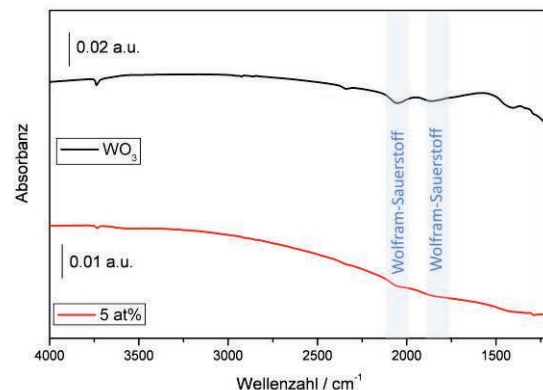


Abbildung 4: DRIFT Spektren unter Aceton-Exposition.

Die DRIFT Spektren, sowohl von der reinen Probe als auch der beladenen Probe, die während der Aceton-Exposition aufgenommen wurden, zeigen nur die Abnahme von Wolfram-Sauerstoff Banden. Obwohl die Widerstandsänderung für die mit Gold beladene Probe viel stärker ausgeprägt ist, ist in den DRIFT Spektren die Reduktion in diesem Fall viel schwächer erkennbar. Dies deutet eigentlich darauf hin, dass die Oberfläche der beladenen Probe stärker oxidiert ist (höhere initiale Bandverbiegung) und aufgrund dessen eine weniger starke Reduktion eine stärkere Änderung im Widerstand zur Folge hat. Zusätzlich sind keine Adsorptionsprodukte von Aceton auf der Oberfläche von Gold sichtbar, was auf einen Spillover des Testgases auf Gold hinweisen würde.

Basierend auf diesen Ergebnissen, ist es deutlich, dass die Beladung von WO_3 mit Gold zu einem Spillover Effekt führt. Allerdings wird aus diesen Ergebnissen nicht ersichtlich, ob es sich um einen Spillover des Sauerstoffs handelt (worauf die DRIFT Spektren hinweisen) oder des Testgases Aceton (worauf die elektrischen Ergebnisse hinweisen). Weitere Messungen sind also notwendig um den Spillover Effekt bei dieser Probe zu verstehen.

Literatur

- Huebner, M. (2011) New Approaches for the Basic Understanding of Semiconducting Metal Oxide Based Gas Sensors : Sensing , Transduction and Appropriate Modeling.
- Staerz, A., Boehme, I., Degler, D., Bahri, M., Doronkin, D., Zimina, A., Brinkmann, H., Herrmann, S., Junker, B., Ersen, O., Grunwaldt, J.-D., Weimar, U., and Barsan, N. (2018) Rhodium Oxide Surface-Loaded Gas Sensors. *Nanomaterials*, **8** (11), 892.
- Staerz, A., Kim, T.-H., Lee, J.-H., Weimar, U., and Barsan, N. (2017) Nanolevel Control of Gas Sensing Characteristics via p-n Heterojunction between Rh_2O_3 Clusters and WO_3 Crystallites. *J. Phys. Chem. C*, **121** (44), 24701–24706.
- Staerz, A., Liu, Y., Geyik, U., Brinkmann, H., Weimar, U., and Zhang, T. (2019) The effect of platinum loading on WO_3 based sensors. *Sens. Actuators B. Chem.*, **291**, 378–384.
- Staerz, A., Somacescu, M.S., Epifani, M., Russ, T., Weimar, U., and Barsan, N. (2018) WO_3 Based Gas Sensors. *Proceedings*, **2** (826), 826.
- Hua, Z., Yuasa, M., Kida, T., Yamazoe, N., and Shimanoe, K. (2014) H_2 sensing mechanism of Pd-loaded WO_3 nanoparticles gas sensors. *Chem. Lett.*, **2**, 3–6.
- Righettoni, M., and Pratsinis, S.E. (2014) Annealing dynamics of WO_3 by in situ XRD. *Mater. Res. Bull.*, **59**, 199–204.
- Righettoni, M., Tricoli, A., and Pratsinis, S.E. (2010) Thermally stable, silica-doped $\epsilon\text{-WO}_3$ for sensing of acetone in the human breath. *Chem. Mater.*, **22** (10), 3152–3157.
- Wang, L., A., T., Pratsinis, S.E., and Gouma, P.I. (2008) Ferroelectric WO_3 Nanoparticles for Acetone Selective Detection. *Chem. Mater.*, **20** (15), 4794–4796.
- Government of Canada (2018) Residential Indoor Air Quality Guidelines., **3**.
- Nakagawa, H., Okazaki, S., Asakura, S., Fukuda, K., Akimoto, H., Takahashi, H., and Shigemori, S. (2000) An automated car ventilation system. *Sensors Actuators B*, 133–137.
- Olinger, J.M., and Griffiths, P.R. (1988) Quantitative Effects of an Absorbing Matrix on Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Anal. Chem.*, **60** (21), 2427–2428.
- Reyes-Esqueda, J.A., Salvador, A.B., and Zanella, R. (2008) Size Control of Au Nanoparticles on TiO_2 and Al_2O_3 by DP Urea: Optical Absorption and Electron Microscopy as Control Probes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (8), 3843–3850.
- Morrison, S.R. (1987) Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators B*, **12**, 425–440.
- Yamazoe, N. (1991) New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators B*, **5**, 7–19.
- Staerz, A., Kim, T.-H., Lee, J., Weimar, U., and Barsan, N. Nano-level Control of Gas Sensing Characteristics via p-n Heterojunction between Rh_2O_3 Clusters and WO_3 Crystallites. *J. Phys. Chem. C*.
- Degler, D., Müller, S.A., Doronkin, D.E., Wang, D., Grunwaldt, J.-D., Weimar, U., and Barsan, N. (2018) Platinum Loaded Tin Dioxide: A Model System for Unravelling the Interplay between Heterogeneous Catalysis and Gas Sensing. *J. Mater. Chem. A*, (5).
- Degler, D., Rank, S., Müller, S., Pereira de Carvalho, H.W., Grunwaldt, J., Weimar, U., and Barsan, N. (2016) Gold-Loaded Tin Dioxide Gas Sensing Materials: Mechanistic Insights and the Role of Gold Dispersion. *ACS Sensors*, **1** (11), 1322–1329.

Danksagung

Danke an die Japan Society for the Promotion of Science für die Finanzielle Unterstützung und an Prof. Kida von der Kumamoto Universität in Japan.