

Eine systematische Untersuchung von der Wechselwirkung zwischen Wolframtrioxid Gassensoren und Luftfeuchtigkeit

Anna Staerz¹, Mauro Epifani, Susanne Wicker¹, Nicolae Barsan¹ und Udo Weimar¹

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

²*Consiglio Nazionale delle Ricerche-Istituto per la Microelectronica e Microsistemi (CNR-Imm),
Lecce, Italy*

Zusammenfassung:

In früheren Untersuchungen hatte Wolframtrioxid (WO_3) sich als viel versprechend für die Atemgasanalyse erwiesen. Deshalb wurden in dieser Studie die Eigenschaften zweier WO_3 Proben verglichen. Durch das Siebdruckverfahren wurden die WO_3 Sensoren auf einem Al_2O_3 -Substrat mit Platinelektrode gedruckt. Die Sensorsignale dieses Materials wurden gegenüber CO , NO_2 , Toluol und Aceton für verschiedene Temperaturen zwischen 250 °C und 400 °C gemessen. Um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit zu bestimmen, wurden die Messungen jeweils in trockener synthetischer Luft und in 30 % und 80 % relativer Feuchtigkeit (RH) gemessen. Unsere Untersuchungen weisen darauf hin, dass insbesondere eines der beiden WO_3 Materialien zur selektiven Detektion von Aceton in der Atemanalyse geeignet ist.

Schlagwörter: Gassensor, WO_3 , Atemgasanalyse, Acetone, und Widerstandsmessung

Einleitung

Bereits 1970 entdeckte Linus Pauling, dass der menschliche Atem mehr als 200 gasförmige Substanzen enthält [1]. Davon können viele als Biomarker dienen um Rückschlüsse auf den klinischen Zustand eines Patienten zu schließen. Atemgasanalyse könnte deshalb eine vielversprechende Methode sein Krankheiten zu diagnostizieren. Hierfür bieten sich anorganische Metalloxid-Halbleiter (MOX) Gassensoren an. Sie sind kompakt, günstig in der Herstellung und sensitiv [2]. Wolframtrioxid (WO_3) ist heute – neben SnO_2 – eines der am wichtigsten Materialien in MOX Gassensoren [3]. Mehrere Publikationen haben hohe Sensorsignale von WO_3 gegenüber Aceton beschrieben. Dies deutet auf eine vielversprechende Nutzung in der Atemgasanalyse hin. Eine Konzentrationsmessung von Aceton (1.76 - 3.73 ppm) im Atem [4] könnte eine Blutentnahme zur Blutzuckermessung vermeiden.

Obwohl ein WO_3 Atemgasdetektorprototyp existiert [2], ist die Wechselwirkung zwischen Aceton und der WO_3 -Oberfläche unbekannt. Diese wurde hier mit DC-Widerstandsmessungen an verschiedenen WO_3 -Materialien untersucht. Die Luftfeuchtigkeit des menschlichen Atems ist gesättigt. Deshalb ist es wichtig die Wechselwirkung zwischen der

WO_3 -Oberfläche und der Luftfeuchtigkeit zu bestimmen. Alle Messungen wurden sowohl in trockener als auch in feuchter Luft durchgeführt. Bevor WO_3 als Aceton-Sensor eingesetzt werden kann, muss die Wechselwirkung mit anderen relevanten Gasen untersucht werden. Beispielsweise enthält Atem eine erhöhte Konzentration von Toluol bei Lungenkrebs [5]. In dieser Studie wurde neben dem aromatischen Toluol, NO_2 als ein Beispiel für ein oxidierendes Gas verwendet. CO wurde wegen seiner einfachen Molekülstruktur als ein Beispiel für ein reduzierendes Gas gemessen.

Methoden und Materialien

Sensorherstellung:

Das von Epifani et al. synthetisierte WO_3 Pulver [6] wurde mit 1,2-Propandiol (Sigma Aldrich; 99,5+ % A.C.S. Reagenz) zu einer Paste verarbeitet. Es wurde mittels Siebdruckverfahren auf ein Al_2O_3 -Substrat mit einer Pt-Elektrode und ein Pt-Heizelement aufgetragen (Abb. 1). Die gassensitive WO_3 -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.

Zum Vergleich wurde mit einem weiteren kommerziellen WO_3 -Pulver (Sigma-Aldrich > 100 nm Teilchengröße) ebenso verfahren.

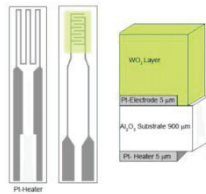


Abb. 1. Aufbau eines WO_3 -Sensors.

Messungen

Der Sensorwiderstand wurde mit einem Keithley 199 Elektrometer gemessen. Die verschiedenen Testgaskonzentrationen von CO, NO_2 , Toluol und Aceton wurden mittels einer computergesteuerten Gasmischanlage mit Massenflussreglern bereitgestellt. Zweistündige Pulse von fünf verschiedenen Testgaskonzentrationen wurden gemessen. Zwischen den verschiedenen Testgasen wurde das System mit synthetischer Luft gespült. Das folgende Messprogramm wurde jeweils in trockener syn. Luft, 30 % RH und 80 % RH gemessen.

Tab. 1: Messprogramm für DC-Widerstandsmessungen in trockener syn. Luft.

Zeit	Gas	Zeit	Gas
>5h	syn. Luft	>5h	syn. Luft
2h	5 ppm CO	2h	0,1 ppm Toluol
2h	10 ppm CO	2h	0,15 ppm Toluol
2h	15 ppm CO	2h	0,25 ppm Toluol
2h	30 ppm CO	2h	0,5 ppm Toluol
2h	45 ppm CO	2h <td 1,4 ppm Toluol	
>5h	syn. Luft	>5h	syn. Luft
2h	0,75 ppm Aceton	2h	0,25 ppm NO_2
2h	1,5 ppm Aceton	2h	0,5 ppm NO_2
2h	2 ppm Aceton	2h	0,75 ppm NO_2
2h	2,5 ppm Aceton	2h	0,9 ppm NO_2
2h	5 ppm Aceton	2h	2 ppm NO_2

Diese Messungen wurden in 50 °C-Schritten in einem Temperaturbereich von 250 – 400 °C durchgeführt. Es wurden je zwei WO_3 -Sensoren desselben Materials gleichzeitig vermessen. Das jeweilige Sensorsignal wurde mit der folgenden Formel 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 und Diskussion

Die Messreihe bei 350 °C wird für die jeweiligen WO_3 Proben gezeigt.

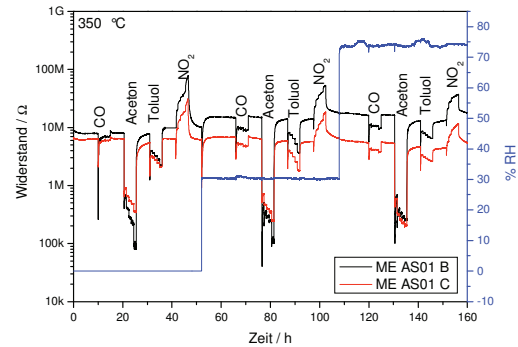


Abb. 2: DC-Widerstandsmessung bei 350 °C von zwei Sensoren siebgedruckt mit WO_3 Pulver von Epifani et al.

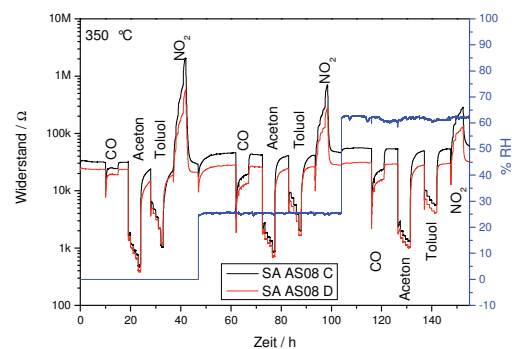


Abb. 3: DC-Widerstandsmessung bei 350 °C von zwei Sensoren siebgedruckt mit WO_3 Pulver von Sigma Aldrich.

Wie die Messungen bei 350 °C beispielhaft zeigen, erhöht sich der Grundwiderstand, in beiden Fällen, mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit. Dies steht im Gegensatz zu den Erwartungen, da Wasser in der Regel reduzierend wirkt [7]. Folglich liegt ein anderer Reaktionsweg zwischen der WO_3 -Oberfläche und Wasser vor, als normalerweise für ein n-typ Halbleiter angenommen wird. Dieser Trend ist bei den verschiedenen Temperaturen beobachtbar. Nicht nur die Grundwiderstände, sondern auch die Sensorsignale sind abhängig von der relativen Feuchtigkeit. Abb. 4 und 5 zeigen eine Übersicht über die Sensorsignale und dessen Abhängigkeit von der Feuchtigkeit.

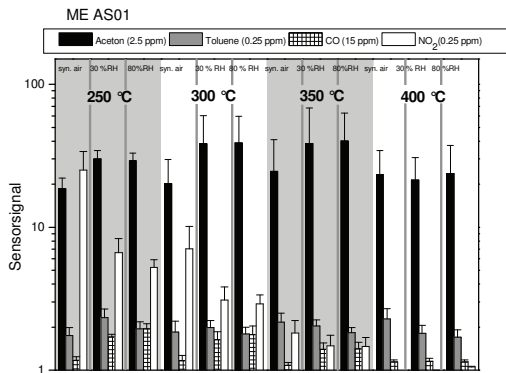


Abb. 4: Ein Übersicht die gemittelten Sensorsignale von zwei Sensoren siebgedruckt mit WO_3 Pulver von Epifani et al.

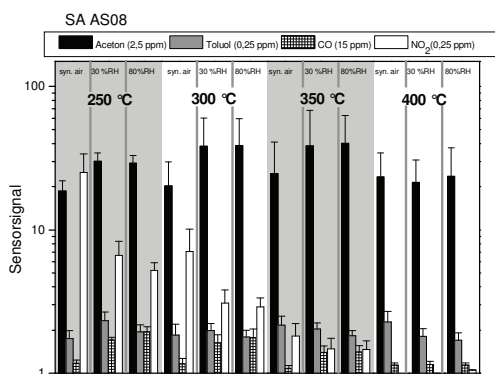


Abb. 5: Ein Übersicht die gemittelten Sensorsignale von zwei Sensoren siebgedruckt mit WO_3 Pulver von Sigma-Aldrich.

Die Sensorsignale für CO sind in beiden Fälle niedrig, nehmen aber außer bei 400 °C mit steigender Feuchtigkeit zu. Ein gegenteiliges Verhalten ist für SnO_2 -Sensoren berichtet worden [7]. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Wasser nicht mit CO auf der WO_3 -Oberfläche konkurriert.

Die Sensorsignale für NO_2 nehmen in beiden Fällen mit steigender Feuchtigkeit ab. Dies deutet drauf hin, dass Feuchtigkeit die Wechselwirkung zwischen NO_2 und der Oberfläche hemmt. Bei der Probe von Epifani et al. sind die Signale für NO_2 bei niedrigen Temperaturen hoch. Bei 350 °C sind die Sensorsignale für NO_2 bei beiden Proben niedrig, während die Signale für Aceton hoch waren. Will man diese Sensoren selektiv zu Acetondetektion in menschlichen Atem verwenden, so scheint eine Messtemperatur von 350 °C gut geeignet zu sein.

Bemerkenswert ist außerdem, dass bei beiden Proben sind die absoluten Widerstandswerte für eine gegebene Acetonkonzentration in dem für die Atemanalyse relevanten Bereich (30 bis 80 % RH) feuchtigkeitsunabhängig sind. Der Unterschied zwischen den Widerstandswerten liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Tab. 2: Absolute Widerstandswerte für die Probe von Epifani et al.

ME AS01	30 % RH	80 % RH
0,75	605000 ±148492	625000±63640
1,50	410000 ±70711	355000 ±63640
2,00	340000 ±70711	295000 ±49497
2,50	305000 ±77782	255000 ±49497

Tab. 3: Absolute Widerstandswerte für die Probe von Sigma-Aldrich.

SA AS08	30 % RH	80 % RH
0,75	2440± 438	2560±537
1,50	1660±296	1750±311
2,00	1400±226	1455±261
2,50	1225±190	1290±240

Aus diesem Grund könnten Acetonkonzentrationen direkt ohne Referenz gemessen werden. Die Probe von Epifani et al. scheint sich besser zum Detektieren von Aceton zu eignen, da bei 350 °C die Sensorsignale für Toluol niedriger als die der Sigma-Aldrich Probe sind.

Die Wechselwirkung zwischen der WO_3 -Oberfläche und weiteren Atemanalyse relevanten Gasen wird als Nächstes untersucht. Zudem wird die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und Feuchtigkeit mit diffusen Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) Messungen untersucht. Um mögliche Mechanismen für die Wechselwirkung ableiten zu können.

Literatur

- [1] L. Pauling, A. Robinson, R. Teranishi, P. Cary, Quantitative Analysis of Urine Vapor and Breath Gas by Gas-Liquid Partition Chromatography, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 10, 2374-2376 (1971); doi: 10.1073/pnas.68.10.2374
- [2] M. Righettoni, A. Tricoli, S. Gass, A. Schmid, S. Pratsinis, A. Amann, Si: WO_3 Sensors for Noninvasive Diabetes Diagnosis by Breath Analysis, *Analytica Chimica Acta*, 69-75 (2012); doi: 10.1016/j.aca.2012.06.002

- [3] M. Hübner, C. Simion, A. Haensch, N. Barsan, U. Weimar, CO Sensing Mechanism with WO₃ Based Gas Sensors, *Sensors and Actuators B*, 103–106, (2010); doi: 10.1016/j.snb.2010.09.040
- [4] I. Lee, S. J. Choi, K. M. Park, S. S. Lee, S. Choi, I. D. Kim, C. O. Park, The Stability, Sensitivity and Response Transients of ZnO, SnO₂ and WO₃ Sensors under Acetone, Toulene and H₂S Environments, *Sensors and Actuators B*, 300-307 (2014); doi: 10.1016/j.snb.2014.02.043
- [5] K. I. Choi, S. Hwang, Z. Dai, Y. Kang, J. Lee, Supporting Information: Rh-Catalyzed WO₃ with Anomalous Humidity Dependence of Gas Sensing Characteristics, *Royal Society of Chemistry*, 4, 53130-531369 (2014); doi: 10.1039/C4RA06654E
- [6] M. Epifani, T. Andreau, J. Arbiol, R. Diaz, P. Siciliano, J. Morante, Chloro-Alkoxide Route to Transition Metal Oxides Synthesis of WO₃ Thin Films and Powders from a Tungsten Chloro-Methoxide, *Chemistry of Materials*, 14, 5215-5221 (2009); doi: 10.1016/j.aca.2012.06.002
- [7] K. Grossmann, R. Pavelko, N. Barsan, U. Weimar, Interplay of H₂, Water Vapor and Oxygen at the Surface of SnO₂ Based Gas Sensors – An Operando Investigation Utilizing Deuterated Gases, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 787-793 (2012); doi: 10.1016/j.snb.2012.03.075
- [8] N. Barsan und U. Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, 3, 143-147 (2001); doi: 10.1023/A:1014405811371