

Gas-Diffusionsstudien in porösen In_2O_3 Monolithen

D. Klawinski¹, D. Klaus¹, Christian Weinberger¹, Jan-Henrik Smått², M. Tiemann¹, T. Wagner¹

¹Fakultät für Naturwissenschaften, Department Chemie, Universität Paderborn, Paderborn, Deutschland

Kontakt: danielle.klawinski@upb.de

²Department of Physical Chemistry, Åbo Akademi University, Turku, Finland

Zusammenfassung

Poröse In_2O_3 -Monolithe wurden als Dickschicht-Halbleitersensoren mit Ozon als Prüfgas verwendet. Der Einfluss der Gasdiffusion auf das Sensorsignal der Monolithe konnte gemessen und durch ein vereinfachtes theoretisches Modell erklärt werden.

Schlagwörter

Gasdiffusion, poröse Materialien, Monolithe, Halbleitersensoren

Einleitung

Geordnet mesoporöses Indiumoxid (In_2O_3) ist ein vielversprechendes Material für die Herstellung von resistiven Dickschicht-Halbleitersensoren. Aufgrund seiner spezifischen Struktureigenschaften lässt sich geordnet mesoporöses In_2O_3 hervorragend als licht-aktivierter Gassensor einsetzen [1]. Dabei wird vermutet, dass Diffusionsprozesse innerhalb der Poren eines In_2O_3 -Partikels Einfluss auf das Ansprechverhalten des Sensors haben. Um diesen Effekt zu untersuchen sind poröse In_2O_3 -Monolithe als Modellsystem eingesetzt worden.

Methoden und Materialien

Herstellung poröser In_2O_3 -Monolithe

Die Herstellung der porösen Metalloxid-Monolithe erfolgt durch Strukturreplikation [2]. Als Strukturmatrix werden Silica-Monolithe mit multimodaler Porosität eingesetzt. Silica-Monolithe können mittels Sol-Gel-Prozess synthetisiert werden [3]. Anschließend werden die Monolithe mit einer Metallsalzlösung imprägniert und zum Metalloxid umgesetzt. Dabei bleibt die makroskopische Form der Strukturmatrix im Metalloxid-Monolithen erhalten.

Metalloxid-Monolithe als Halbleitersensoren

Halbleitende Metalloxide können bei resistiven Gassensormessungen als sensitive Schichten eingesetzt werden. Die chemische Interaktion der Gasmoleküle an der halbleitenden Oberfläche führt zu messbaren Änderungen des elektrischen Widerstandes [4]. Die Gas-Diffusion durch den Monolithen wurde daher über das transiente Leitwertverhalten von drei Segmenten des Monolithen bei Gasangebot abgeschätzt (Abb. 1).

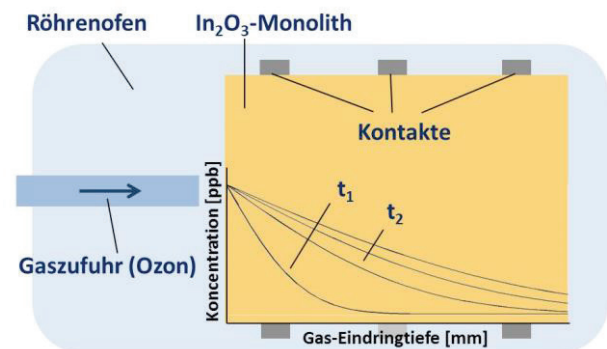


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Gasdiffusionsmessung mit Konzentrationsprofil von Ozon.

Die Gassensormessungen wurden bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Ozon wurde mit Konzentrationen von 260-350 ppb als Prüfgas und synthetische Luft als Trägergas eingesetzt. Die experimentellen Daten sind mit einem theoretischen Diffusionsmodell verglichen worden.

Modell zur Gasdiffusion

In dem Modell wird die Gasdiffusion eines binären Gasmischungs mit äquimolarer Gegenstromdiffusion in den Monolithporen abgeschätzt, um Zeiteffekte der Gasdiffusion in dem porösen Sensormaterial bestimmen zu können. Die Diffusion der Gaskomponenten i und j kann mit der instationären, eindimensionalen Diffusionsgleichung (2. Fick'sches Gesetz) abgeschätzt werden [5]. Die analytische Lösung lautet wie folgt:

$$y_i = (y_{i0} - y_{iw}) \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_e t}} \right) + y_{iw}$$

In porösen Materialien werden zwei Diffusionsarten berücksichtigt, molekulare und Knudsen Diffusion, die in realen Systemen zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten D_e zusammengefasst werden [6,7]:

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{1}{\frac{1}{D_{ki}} + \frac{1}{D_{ij}}}$$

Anhand der analytischen Lösung können Konzentrationsprofile (Abb. 1) für die Gaskomponenten erstellt werden, die das Diffusionsverhalten der Gase wiedergeben.

Ergebnisse

Aus porösen Silica-Monolithen konnten mittels Strukturreplikation poröse In_2O_3 -Monolithe hergestellt werden. Der BJH-Durchmesser der Mesoporen der Metalloxid-Monolithe liegt bei 8-9 nm bei einer BET-Oberfläche von etwa $30 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Porenvolumen von ca. $0,14 \text{ mL/g}$.

Die Gassensor-Messungen von Ozon (260-350 ppb) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 2) zeigen eine Verschiebung des Anfangsbereichs der Sensitivität (Messwiderstand R /Grundwiderstand R_0) an den drei Kontakten am Monolithen [8].

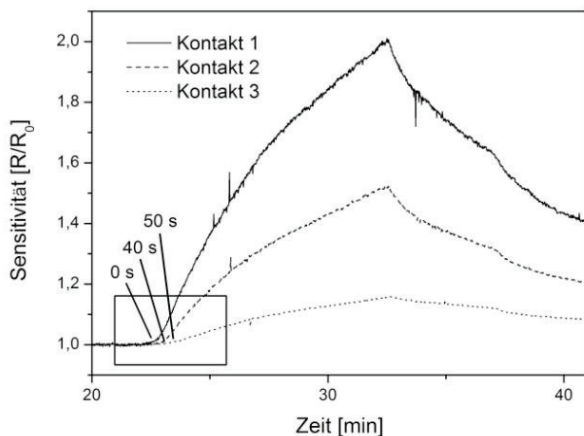


Abbildung 2: Sensitivität vs. Zeit eines porösen In_2O_3 -Monolithen bei Gasangebot von 350 ppb Ozon und $50 \text{ }^\circ\text{C}$; Anfangsverhalten markiert.

Die Zeitverschiebung zwischen den Kontakten wird als Reaktionszeit bezeichnet.

Das Modell zur Gasdiffusion liefert effektive Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Porendurchmesser. Bei einem Porendurchmesser von 8 nm wird unter bestimmten Annahmen ein effektiver Diffusionskoeffizient von $0,91 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ erhalten. Daraus kann ein Konzentrationsprofil für Ozon im Monolithen erstellt werden (Abb. 3). Die Reaktionszeit wird durch den markierten Bereich (Abb. 3) erhalten.

Diskussion

Die Reaktionszeiten aus der Gassensormessung lassen sich durch den Schnittpunkt zwischen einem linearen fit an den Anfangsbereich der Sensitivität (Abb. 2, markiert)

und der Basislinie angeben. Sie liegt bei 0 s für Kontakt 1 und im Bereich von 40-50 s an den Kontakten 2 und 3.

Die Reaktionszeiten aus dem Modell können mit Hilfe der Konzentrationsprofile (Abb. 3) erhalten werden und betragen an Kontakt 1 per Definition 0 s, sowie an Kontakten 2 und 3 etwa 20-40 s.

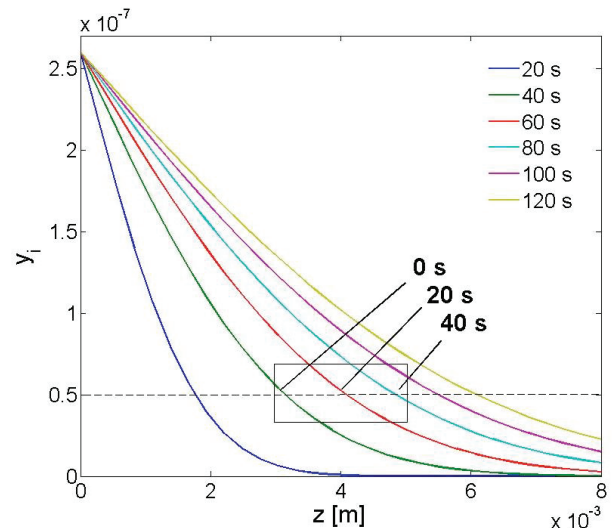


Abbildung 3: Konzentrationsprofil von Ozon im In_2O_3 -Monolithen. Reaktionszeitraum durch Kasten markiert.

Die unterschiedlichen Reaktionszeiten an den Kontakten lassen sich folglich durch Gas-diffusionseffekte erklären. Wenn Ozon-Moleküle durch die Poren des Monolithen diffundieren und mit der Metalloxid-Oberfläche wechselwirken, führt dieses zu einem Konzentrationsgradienten im Inneren des Porensystems und zum anderen zu einer Verzögerung der Sensorreaktionen an den Kontakten.

Danksagung

Wir möchten uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Fkz. WA 2977/1-1) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF Fkz. 13N12969) für die Finanzierung bedanken.

Quellen

- [1] D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner, Light-activated resistive ozone sensing at room temperature utilizing nanoporous In_2O_3 particles: Influence of particle size, Selected Papers from the 15th International Meeting on Chemical Sensors, 16-19 March 2014, Buenos Aires, Argentina 217 (2015) 181–185.
- [2] J.-H. Smätt, C. Weidenthaler, J.B. Rosenholm, M. Lindén, Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths Prepared by the Nanocasting Route, Chemistry of Materials 18 (2006) 1443–1450.

- [3] K. Nakanishi, Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation, *Journal of Porous Materials* 4 (1997) 67–112.
- [4] M. Tiemann, Porous Metal Oxides as Gas Sensors, *Chemistry – A European Journal* 13 (2007) 8376–8388.
- [5] H.D. Baehr, K. Stephan, Wärme- und Stoffübertragung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [6] E.N. Fuller, K. Ensley, J.C. Giddings, Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections, *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) 3679–3685.
- [7] R.B. Evans, G.M. Watson, E.A. Mason, Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure, *The Journal of Chemical Physics* 35 (1961) 2076–2083.
- [8] D. Klawinski, D. Klaus, C. Weinberger, J.-H. Smått, M. Tiemann, T. Wagner, Gas Diffusion in Mesoporous In_2O_3 Monoliths, *Sensors and Actuators B: Chemical* (in Vorbereitung).