

Niedertemperatur-Pellistoren aus mesoporösem Au-Pd@Co₃O₄

Xuemeng Lyu^{1,*}, Dr. Haitao Gao^{1,*}, Dr. Katrin Schmitt^{1,2}, Dr. Karina Tarantik², Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein^{1,2}

¹Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Universität Freiburg 79110 Freiburg i. Br.

²Fraunhofer Institut für physikalische Messtechnik IPM, 79110 Freiburg i. Br.

* Beide Autoren haben im gleichen Umfang zu dieser Arbeit beigetragen

Telefon: +49 761 203-97632, Email: haitao.gao@imtek.uni-freiburg.de

Zusammenfassung

Durch die Verwendung von mesoporösem Co₃O₄ als Trägermaterial für einen bimetalischen Au-Pd-Katalysator wird die Arbeitstemperatur von sogenannten Pellistoren für den Methannachweis von ca. 450 °C bei herkömmlichen Al₂O₃-Sensoren mit Pd-Katalysator auf 300 °C reduziert. Hierdurch werden die möglichen Vergiftungen der verwendeten Katalysatoren bei höheren Temperaturen, die bei herkömmlichen Pellistoren inhärent sind, verringert. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass mesoporöses Co₃O₄ vorteilhaft gegenüber kommerziell erhältlichem polykristallinem Co₃O₄ in Bezug auf die katalytische Umsetzung ist. Die Au-Pd-Bedeckung des Co₃O₄ beeinflusst das Verhalten des Sensors. Außerdem hat die Anzahl der mit einer Mikropipette (0,2 µL/Schicht) aufgetragenen Schichten Einfluss auf das Pellistorsignal. Die Entwicklung bimetalischer katalytischer Nanomaterialien auf Spinell-basierten Trägern für den Niedertemperaturnachweis brennbarer Gase verbessert den Explosionsschutz entscheidend, verringert die Heizleistungsaufnahme und verhindert die „Vergiftung“ des Katalysators durch Silane.

Keywords: Katalytischer Sensor, Pellistor, Methan, Niedertemperaturnachweis, Au-Pd@meso-Co₃O₄, mesoporös, Au-Pd

Einführung

Die frühzeitige Detektion explosiver Gasgemische ist hochrelevant und vermeidet die Gefährdung von Menschen und Schäden an Infrastrukturen. Millionen von katalytischen Sensoren für die Anwendung sogenannter Pellistoren werden jährlich neu installiert. Herkömmliche Pellistoren arbeiten bei hohen Temperaturen (> 500 °C), um sicherzustellen, dass die katalytische Reaktion stattfindet. Dies führt jedoch zu einigen Nachteilen, wie z. B. schlechter Stabilität, hoher Anfälligkeit gegenüber Katalysatorvergiftung und einem kleinen Messbereich [1]. Die katalytische Vergiftung ist die Hauptursache bei Sensorversagen, wobei vor allem Si-haltige Gase eine irreversible Hemmung der katalytischen Oxidation verursachen [2]. Als repräsentative organische Silikonverbindung ist Hexamethyldisiloxan (HMDSO) bis zu einer Temperatur von 300 °C stabil, d. h. weniger als 3,5 % der Sensoren mit dieser (oder einer geringeren Arbeitstemperatur) werden innerhalb eines Jahres vergiftet [3]. Um eine dauerhafte Vergiftung zu minimieren, ist es somit notwendig, die Betriebstemperatur der katalytischen Sensoren auf bis zu 300 °C zu

senken. Dies erfordert die Untersuchung neuer Materialsysteme, die eine höhere katalytische Aktivität und zudem eine große Oberfläche oder Porosität aufweisen und gleichzeitig robust gegenüber Vergiftungen sind. Kürzlich wurde über mesoporöses Co₃O₄ als Trägermaterial für einen bimetalischen Au-Pd-Katalysator (Au-Pd@Co₃O₄) zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bei der Methanverbrennung berichtet [4]. In der Veröffentlichung wurden einige Materialkombinationen beschrieben, bei denen ein Methanumsatz von 50 % bei 280 °C und von 90 % bei 324 °C erreicht wurde. Tatsächlich liegen diese Ergebnisse sehr nahe an der Temperatur, bei der siliziumhaltige Gase stabil bleiben. Sie sind deshalb aussichtsreiche funktionelle Materialien für die Realisierung von Pellistoren mit deutlich niedrigeren Betriebstemperaturen. Nachfolgend stellen wir unsere Forschungsergebnisse zu mesoporösem Au-Pd@Co₃O₄ vor, das für Pellistoren mit niedriger Arbeitstemperatur eine der vielversprechendsten Materialkombinationen darstellt.

Herstellung

Abbildung 1 veranschaulicht schematisch den Herstellungsprozess von $\text{Au-Pd}@Co_3O_4$. Drei-dimensionales mesoporöses KIT-6 Siliziumdioxid wurde im Autoklaven als Matrizie hergestellt [5]. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde mit dem KIT-6 in Toluol gemischt. Nach der Filtration wurde das feste Gemisch vier Stunden bei 600 °C kalziniert. Das Siliciumdioxid-Template wurde durch heißes NaOH (70 °C) entfernt. Das verbleibende Meso- Co_3O_4 wurde zu einer Au-Pd-Legierungskolloidlösung ($\text{Au-Pd}@PVA$) gegeben, die durch die Reduktion von Au- und Pd-Salzen ($\text{Au}:\text{Pd} = 1:2$) mittels NaBH_4 in verdünnter Polyvinylalkohol-Lösung (PVA, als Oberflächenstabilisator) hergestellt wurde. Nach der Filtration wurde das Material $\text{Au-Pd}@PVA@\text{meso-Co}_3\text{O}_4$ bei 400 °C getempert, wodurch $\text{Au-Pd}@meso-Co}_3\text{O}_4$ nach der thermischen Entfernung von PVA gebildet wurde. Das Endprodukt wurde in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 15 g/L dispergiert, um die Tinte des Funktionsmaterials zu erhalten. Dann wurde die hergestellte Tinte auf einem Keramiksubstrat (Abb. 2(a)) mittels einer Mikropipette (0,2 μL /Schicht) abgeschieden. Je nachdem, wie viele Schichten gewünscht wurden, wurde die Abscheidung wiederholt.

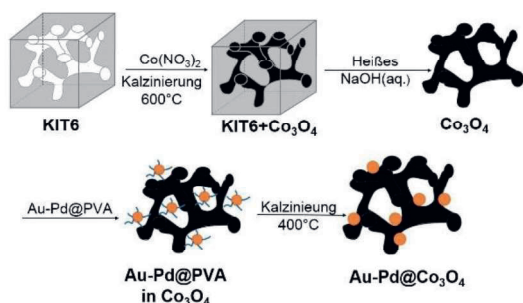


Abb. 1: Schematische Darstellung des Synthesevorgangs.

Der fertige Chip (Abb. 2(b)) wurde schließlich auf einen TO39-Sockel montiert. Der fertiggestellte Chip ist in Abb. 2(c) gezeigt.

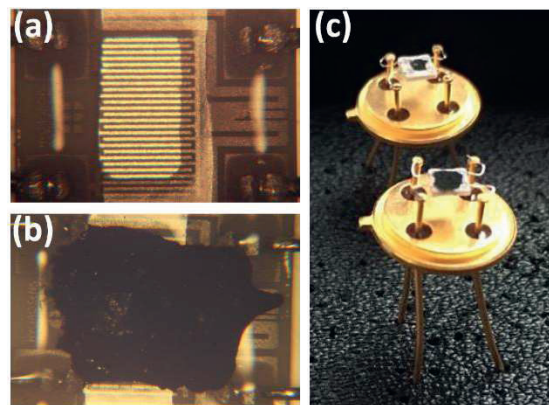


Abb. 2: (a) Unbeschichtetes Keramiksubstrat bestehend aus Pt-Heizer und Interdigitalelektroden. (b) Keramiksubstrat, bedeckt mit dem Funktionsmaterial $\text{Au-Pd}@Co_3O_4$. (c) Die fertigen Chips wurden auf einem TO39-Sockel montiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die synthetisierten Au-Pd-Partikel mit PVA-Oberflächenstabilisator wurden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) charakterisiert. Die durchschnittliche Größe der Au-Pd-Partikel liegt bei $9,4 \pm 1,1$ nm (Abb. 3).

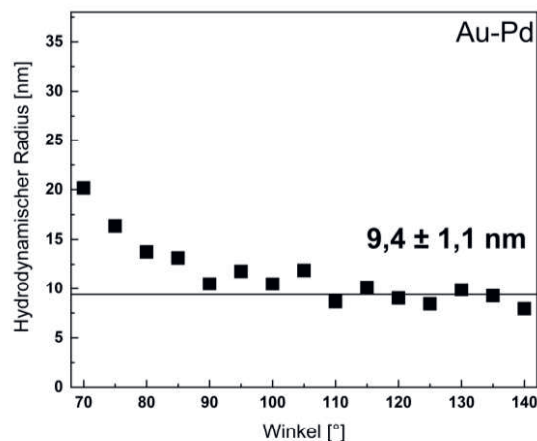


Abb. 3: DLS-Ergebnis für Au-Pd-Legierung zeigt, dass der durchschnittliche Durchmesser bei $9,4 \pm 1,1$ nm liegt.

Die Pulver-XRD-Messung wurde für Meso- Co_3O_4 und $\text{Au-Pd}(12 \text{ Gew.}\%)@\text{meso-Co}_3\text{O}_4$ (nominaler Gehalt an Au-Pd) durchgeführt. Die Pulver-XRD Daten (Abb. 4) zeigen, dass Meso- Co_3O_4 (JCPDS 42-1467) phasenrein ist und eine durchschnittliche Größe von 12,1 nm aufweist, die mit Hilfe der Scherrer-Gleichung geschätzt wurde. Die Au-Pd-Phase ist in $\text{Au-Pd}@meso-Co}_3\text{O}_4$ nicht nachweisbar, sowohl

aufgrund der geringen Menge (7,5 % Au-Pd, Gew.% ermittelt aus der REM-EDX Analyse) als auch aufgrund des breiten Reflexes, der sich aus seiner Nanogröße ergibt. Daher ist nur Co_3O_4 in der XRD-Gesamtpulvermessung sichtbar.

Das REM-Bild in Abb. 5(a) zeigt, dass das Material im Allgemeinen hochporös ist. Im vergrößerten Bild Abb. 5 (b) liegt die Partikelgröße unter $1\ \mu\text{m}$. Die Größe der Edelmetallpartikel liegt im Bereich von wenigen Nanometern [4]. Daher ist es schwierig, sie mittels REM-Untersuchungen aufzulösen. Die EDX-Analyse zeigt, dass der tatsächliche Gehalt an Au-Pd in $\text{Au-Pd}(12\ \text{Gew.}\%)\text{@meso-Co}_3\text{O}_4$ 7,5% beträgt.

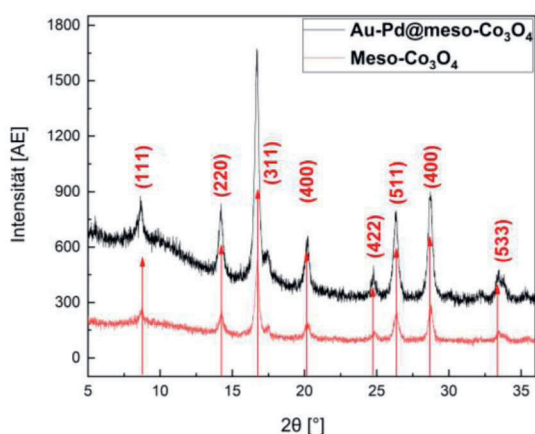


Abb. 4: XRD-Ergebnisse für $\text{Au-Pd@meso-Co}_3\text{O}_4$ (schwarz) und $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4$ (rot). Die Au-Pd-Partikel werden aufgrund eines geringen Anteils (4,9 Gew.% nach REM-EDX Analyse) nicht detektiert.

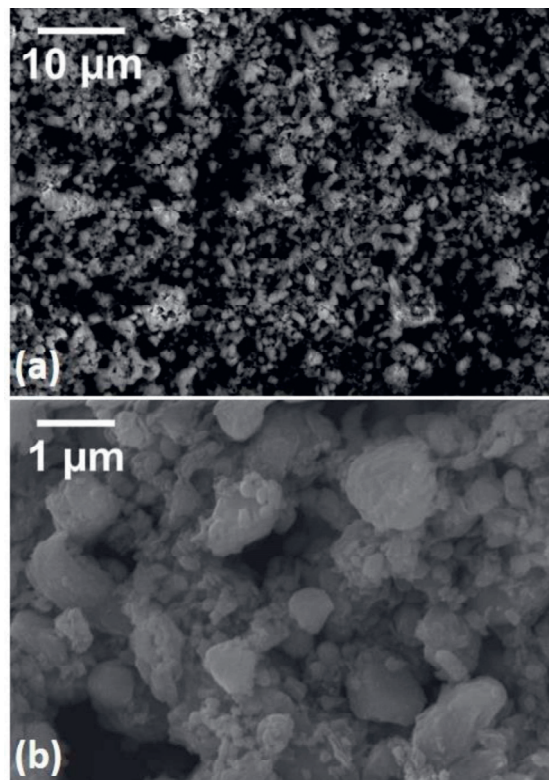


Abb. 5: REM-Aufnahmen der $\text{Au-Pd}(12\ \text{Gew.}\%)\text{@meso-Co}_3\text{O}_4$ -Schicht (a) Übersicht (in 2000-facher Vergrößerung), (b) in 18000-facher Vergrößerung.

Um die Struktur von $\text{Au-Pd@meso-Co}_3\text{O}_4$ und die Verteilung der Au-Pd-Partikel zu untersuchen, wurden TEM-Messungen durchgeführt (Abb. 6). Drei Tinten wurden verglichen: Au-Pd (4 Gew.%) auf kommerziellen Co_3O_4 Partikeln, $\text{Au-Pd}(4\ \text{Gew.}\%)\text{@meso-Co}_3\text{O}_4$ und $\text{Au-Pd}(12\ \text{Gew.}\%)\text{@meso-Co}_3\text{O}_4$. Die Bedeckung von kleinen Au-Pd-Partikeln auf der Co_3O_4 -Oberfläche ist in allen drei Tinten deutlich zu sehen. Die Größenverteilung ist ähnlich, die Größe der Au-Pd-Teilchen ist durchschnittlich $3,18 \pm 0,55\ \text{nm}$ für $\text{Au-Pd}(4\ \text{Gew.}\%)\text{@kommerzielles Co}_3\text{O}_4$ und $2,91 \pm 0,66\ \text{nm}$ für $\text{Au-Pd}(4\ \text{Gew.}\%)\text{@meso-Co}_3\text{O}_4$ und $3,13 \pm 0,62\ \text{nm}$ für $\text{Au-Pd}(12\ \text{Gew.}\%)\text{@meso-Co}_3\text{O}_4$. Diese Werte sind aufgrund der Oberflächenstabilisatorwirkung von PVA auf die Lichtstreuung geringer, als die mit der DLS-Messung ermittelten. Die Morphologie des kommerziellen Co_3O_4 unterscheidet sich von der des $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4$. Das kommerzielle Co_3O_4 besteht aus großen "bulk" Co_3O_4 -Partikeln mit einer Größe von mehr als $50\ \text{nm}$ und seine Oberfläche ist mit kleinen Au-Pd-Partikeln bedeckt (Abb. 6(a) und (b)). Das $\text{Meso-Co}_3\text{O}_4$ bildet dahingegen ein dreidimensionales

Netzwerk, bestehend aus mesoporösen Co_3O_4 - und Au-Pd-Partikeln (Abb. 6(c) und (d)). Die dunkleren Edelmetallpartikel sitzen entweder auf der Oberfläche des Co_3O_4 oder in den Mesoporen des Netzwerks. Abb. 6(e) und (f) zeigen Meso- Co_3O_4 mit nominal 12 Gew.% Au-Pd. Die Bedeckung mit Au-Pd-Partikeln im Au-Pd(12 Gew.%)-@meso- Co_3O_4 -System ist hoch im Vergleich zum Au-Pd(4 Gew.%)-@meso- Co_3O_4 -System (Abb. 6(c) und (d)). Es wird angenommen, dass sich die zusätzlichen Au-Pd-Partikel hauptsächlich in den Poren befinden, was zu einer höheren Füllung führt.

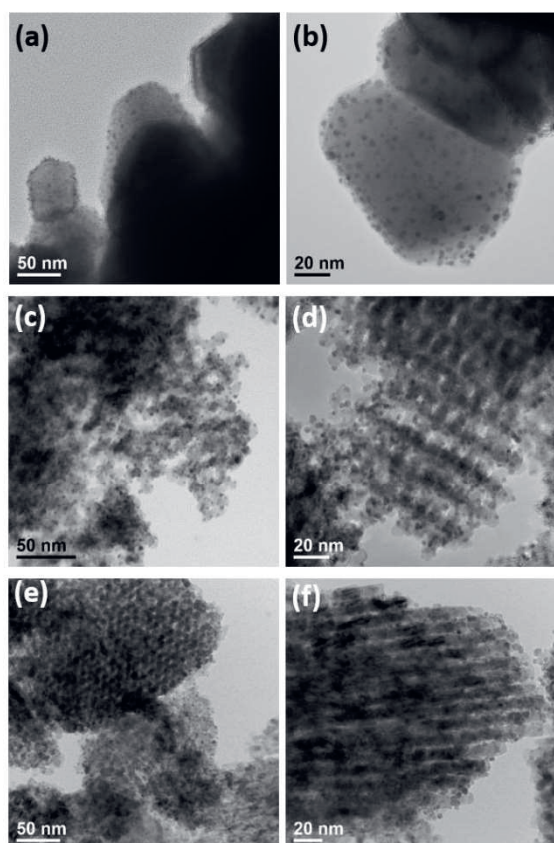


Abb. 6: TEM-Aufnahmen für drei verschiedene Tinten: (a) und (b) zeigt Au-Pd(4 Gew.%)@kommerzielles- Co_3O_4 . (c) und (d) Au-Pd(4 Gew.%)@meso- Co_3O_4 . (e) und (f) Au-Pd(12 Gew.%)@meso- Co_3O_4 .

Die Elementverteilung von Au, Pd, Co und O im Au-Pd(12 Gew.%)@meso- Co_3O_4 -System wurde unter Verwendung eines STEM-EDX analysiert (Abb. 7). Die Elementverteilungen von Au und Pd überlappen sich, was auf eine scheinbare Phasentrennung hindeutet. Darüber hinaus sind die Au-Pd-Partikel auf der Oberfläche des Meso- Co_3O_4 ungefähr gleichmäßig verteilt, woraus man schließen

kann, dass das Au-Pd keine Mischung, sondern eine Bimetallegierung aus Au und Pd ist.

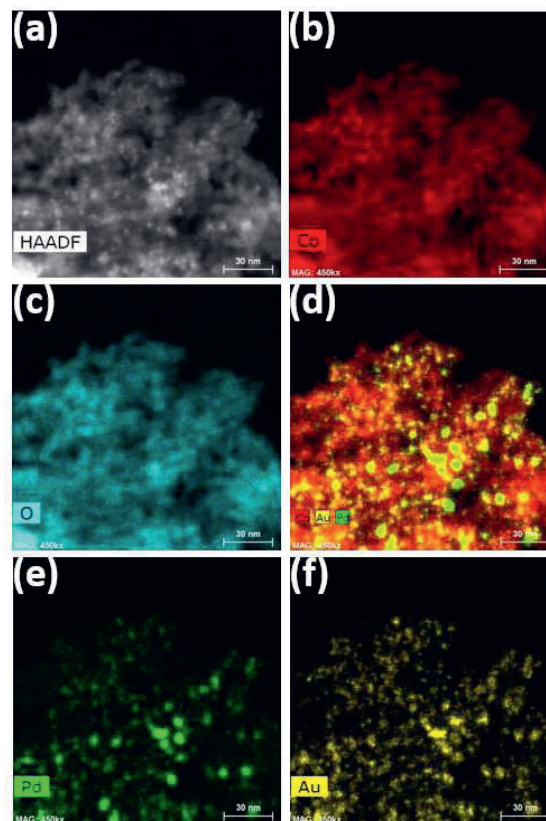


Abb. 7: EDX-Analyse des Au-Pd (12 Gew.%)@meso- Co_3O_4 . (a) HAADF-Bild. In (b), (c), (e) und (f) sind die Verteilungen von Co, O, Pd bzw. Au zu sehen. (d) zeigt die Verteilung der drei Metalle: Co, Au und Pd.

Für die gasabhängigen Charakterisierungen wurden Pellistoren mit 15 Lagen aus Au-Pd(12 Gew.%)@meso- Co_3O_4 ausgewählt. Die Messungen fanden mittels einer Wheatstone-Brücke statt. Die Messgröße ist die Brückenspannung. Als Referenzsensor wurde dabei ein leeres Keramiksubstrat mit Pt-Heizer verwendet. Ein weiteres Keramiksubstrat, das mit den katalytischen Funktionsmaterialien beschichtet ist, dient als aktiver gassensitiver Sensor. Die Messungen wurden bei Methankonzentrationen von 1 %, 0,7 %, 0,5 %, 0,3 %, 0,1 % in synthetischer Luft bei 300 °C bzw. 250 °C durchgeführt. Die Gasmessergebnisse sind in Abb. 8 dargestellt. Mit Ausnahme eines kleinen Signals bei 250 °C für 0,1 % sind sämtliche Sensorantworten auf die unterschiedlichen Konzentrationsstufen bei beiden Temperaturen deutlich zu sehen. Da bei einer Arbeitstemperatur von 300 °C schon ein deutliches Sensorsignal zu beobachten ist, ist

von einem so aufgebauten Pellistor zu erwarten, dass er erheblich weniger anfällig gegenüber Vergiftungen ist und somit eine höhere Lebensdauer besitzt.

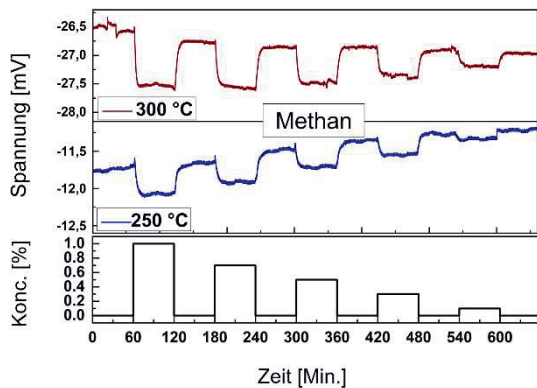


Abb. 8: Gasmessungen eines Pellistors mit 15 Lagen Au-Pd(12 Gew.%)@meso-Co₃O₄. Der Pellistor wurde mit Methankonzentrationen von 1 %, 0,7 %, 0,5 %, 0,3 % und 0,1 % in synthetischer Luft beaufschlagt. Die Betriebstemperaturen betrugen 300 °C und 250 °C.

Eine Analyse von Gasmessungen mit Pellistoren, die mit allen Tinten beschichtet wurden, welche auch mittels TEM analysiert wurden, ist in Abb. 9 dargestellt. Die Sensorreaktion des Pellistors wird anhand der Differenz der Brückenspannungen mit und ohne CH₄-Beaufschlagung bewertet. Das Sensorsignal, des mit Meso-Co₃O₄ beschichteten Sensors im Vergleich zu dem mit kommerziellen Co₃O₄ beschichteten Sensors ist ca. eine Größenordnung größer. Die höhere Bedeckung mit Au-Pd-Partikeln auf dem Meso-Co₃O₄ führt zu einer starken Verbesserung der Pellistoreigenschaften bei verschiedenen Methankonzentrationen.

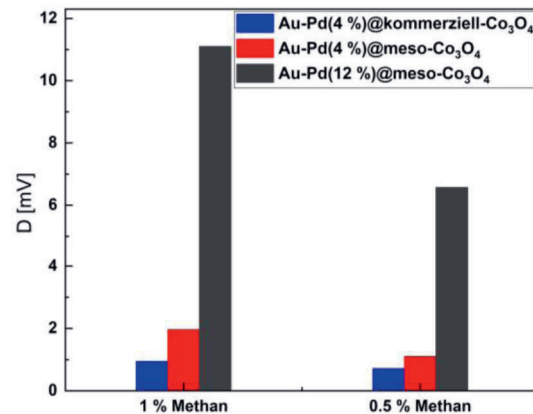


Abb. 9: Datenanalyse der Ergebnisse von Gasmessungen bei 400 °C Betriebstemperatur mit Pellistoren, die mit drei verschiedenen Tinten hergestellt wurden: Au-Pd(4 Gew.%)@kommerzielle-Co₃O₄ (schwarz), Au-Pd(4 Gew.%)@meso-Co₃O₄ (rot) und Au-Pd(12 Gew.%)@meso-Co₃O₄ (blau).

Der Einfluss der Anzahl der abgeschiedenen Schichten auf die Sensoreigenschaften wurde anhand von Pellistoren aus Au-Pd(12 Gew.%)@meso-Co₃O₄ und der Reaktion mit 1 % CH₄ untersucht (Abb. 10). Das Ergebnis zeigt, dass bei einer Schichtzahl von 15 das Sensorsignal am höchsten ist. Das Sensorsignal bei 15 Schichten ist deutlich größer als bei 5 Schichten, da mehr Schichten mehr aktive Stellen bieten, die eine effizientere Methanverbrennung gewährleisten. Im Gegensatz dazu verringert sich das Sensorsignal bei 30 Schichten im Vergleich zu 15 Schichten, ist aber noch deutlich größer als bei 5 Schichten. Dies ist wahrscheinlich auf den Temperaturgradienten vom Boden des Substrats zur Oberfläche der Schichten zurückzuführen, was zu einer verringerten Oberflächentemperatur führt. Der Effekt des Temperaturgradienten dominiert gegenüber dem der erhöhten aktiven Zentren. Der Einfluss der Anzahl der funktionalen Schichten auf die Sensoreigenschaften ist temperaturabhängig. Bei niedrigeren Temperaturen ist der Einfluss der Schichtanzahl auf die Sensorreaktion geringer.

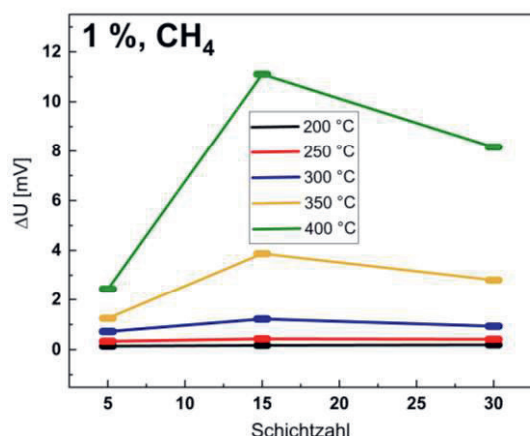


Abb. 10: Einfluss der Anzahl der abgeschiedenen Schichten aus Au-Pd(12 Gew.%)@meso-Co₃O₄ auf die Pellistoreigenschaften.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Materialsystem mesoporöses Co₃O₄ als Trägermaterial mit einem bimetalischen Au-Pd-Katalysator wurde auf seine Eignung als funktionales Material von Pellistoren zum Niedertemperaturnachweis von Methan untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion der Arbeitstemperatur des Pellistors auf 300 °C möglich ist, wodurch mögliche dauerhafte Vergiftungen durch Si-haltige organische Verbindungen vermieden werden können. Das untersuchte Material besitzt einen dreidimensionalen mesoporösen Aufbau, was im Vergleich zu Au-Pd@kommerziell-Co₃O₄ zu verbesserten Pellistoren-Eigenschaften führt. Ein hoher Anteil an Au-Pd-Legierungspartikeln wirkt sich ebenfalls positiv auf das Pellistorenverhalten aus. Die Anzahl der abgeschiedenen Schichten bzw. die Schichtdicke hat ebenfalls Einfluss auf die Sensoreigenschaften. Die Absenkung der Arbeitstemperatur unter Verwendung einer mesoporösen 3D-Basis in Kombination mit einem Edelmetall-Nanokatalysator verbessert zudem den Explosionsschutz entscheidend und verringert die Heizleistungsaufnahme der Pellistoren.

Langzeitmessungen und Untersuchungen mit anderen Materialsystemen werden derzeit durchgeführt. Es wird erwartet, dass dies den Weg zur Entwicklung robuster Pellistoren mit verbesserten Eigenschaften ebnet wird.

Danksagung

Die Autoren danken Dr. Yuechen Jia für die REM-Analyse, Dr. Marcel Werner für DLS-Messungen, Dr. Thilo Ludwig für XRD, Andreas Kürzinger für die Montage der Pellistoren und Laura Engel für die Unterstützung bei der

Tintenabscheidung. Die TEM-Untersuchungen wurden von Patrick Diehle am Fraunhofer IMWS in Halle durchgeführt. Die durchgeführten Arbeiten wurden zum Teil von der Fraunhofer Gesellschaft im Rahmen des Projektes FLUMEMS finanziert.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Wang, M. M. Tong, D. Zhang, and Z. Gao, *Sensors*, vol. 11, no. 1, pp. 19–31, (2010); doi: 10.3390/s110100019
- [2] J. B. Miller, *IEEE Sens. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 88–93, (2001); doi: 10.1109/JSEN.2001.923591
- [3] M. Preißinger, and D. Brüggemann, "Thermal Stability of Hexamethyldisiloxane (MM) for High-Temperature Organic Rankine Cycle (ORC)," *Energies*, vol. 9, no. 3, p. 183, (2016); doi: 10.3390/en9030183
- [4] Z. Wu *et al.*, "Three-dimensionally ordered mesoporous Co₃O₄-supported Au-Pd alloy nanoparticles: High-performance catalysts for methane combustion," *J. Catal.*, vol. 332, pp. 13–24, (2015); doi: 10.1016/j.mcat.2017.09.002
- [5] F. Kleitz, S. Hei Choi, and R. Ryoo, "Cubic *la3d* large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes," *Chem. Commun.*, vol. 0, no. 17, p. 2136, (2003); doi: 10.1039/B306504A