

Der Einfluss von PtO_x auf WO_3 MOx- Gassensoren

Uğur Geyik¹, Udo Weimar¹ und Nicolae Bârsan¹

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

Kontakt: ugur.geyik@ipc.uni-tuebingen.de

Einleitung

Gassensoren, die auf anorganischen Metalloxid-Halbleitern (MOx) basieren, haben sich durch ihre Selektivität, Sensitivität und vor allem durch ihre Preiswürdigkeit durchgesetzt. Meist wird in der Anwendung kein reines Metalloxid eingesetzt, sondern solche, welche mit unterschiedlichen Additiven beladen sind. Als Additive kommen zum Beispiel Edelmetalle wie Platin, Palladium, Rhodium und Gold zum Einsatz. Diese Edelmetalle haben einen signifikanten Einfluss auf die Sensoreigenschaften. Schon der erste kommerzielle Metalloxid-Halbleiter basierende Gassensor, TGS 109 von N. Taguchi, basierte auf mit Palladium beladenem Zinndioxid. Die Additive verbessern die Stabilität, Sensitivität oder verändern die Selektivität, indem sie den Sensormechanismus der Gassensoren verändern [1]. Wolfram(VI)-oxid ist neben Zinndioxid einer der am häufigsten eingesetzten Metalloxidhalbleitern für kommerzielle, chemoresistive Gassensoren. In dieser Studie wurde untersucht, welchen Einfluss das Additiv PtO_x (5 at.%) auf WO_3 hat und welcher Sensormechanismus (Spill-Over oder Fermi-Level Kontrolle) hierbei dominiert [2], [3].

Methoden und Materialien

Probenvorbereitung

Als Ausgangssubstanz wurde Wolfram(VI)-oxid (Sigma Aldrich, Tungsten(VI)oxide nanopowder, < 100 nm particle size (TEM)) mit einer bestimmten Menge Platin(IV)-chlorid (Sigma Aldrich, Platinum(IV)chloride, $\geq 99,99\%$ trace metal basis) in 15 mL deionisiertem Wasser suspendiert. Ein pH-Wert von 1 wurde mit konz. Salzsäure eingestellt und bei 80 °C für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Das Produkt wurde gemörsert und erneut mit 15 mL deionisiertem Wasser versetzt. Daraufhin wurde die Probe wieder bei 80 °C für zwei Stunden gerührt und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Im weiteren Verlauf wurde das Pulver wieder gemörsert und bei 500 °C für eine Stunde in einem Rohrofen kalziniert. Das Verfahren wurde ebenfalls auf reines WO_3 ohne Zusatz von PtCl_4 angewandt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Sensorherstellung

Zunächst wurden die zwei hergestellten Pulver mit 1,2-Propandiol zu einer Paste verarbeitet. Anschließend wurden sie per Siebdruckverfahren auf Aluminiumoxidsubstrate aufgebracht. Eine Skizze des Sensors ist in Abbildung 1 zu sehen. Nach dem Bedrucken wurden die Sensoren über die Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend für 4 h im Trockenschrank bei 80 °C. Die Sensoren wurden jeweils für 10 Minuten bei 400 °C, 500 °C und 400 °C kalziniert.

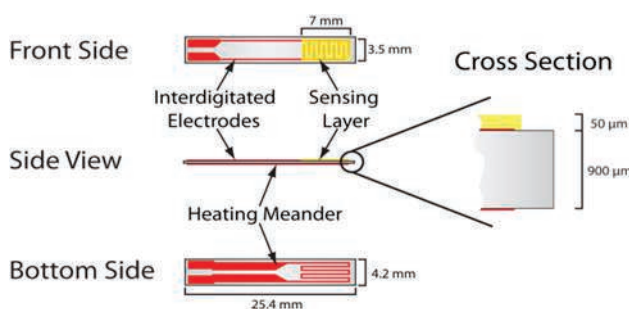


Abbildung 1: Skizze des Sensors

Messungen

Um den Einfluss des PtO_x auf die WO_3 -Gassensoren zu bestimmen, wurden Gleichstromwiderstandsmessungen durchgeführt. Zudem wurden operando DRIFT (Diffuse Reflexions-Fouriertransformation) Spektren mit einem Bruker Vertex 70v Spektrometer aufgenommen.

Ergebnisse

N_2 - Syn. Luft Messung

Um eine elektrische Kopplung zwischen dem Additiv und WO_3 zu quantifizieren, wurde der Widerstand beider Sensoren (beladenes und unbeladenes WO_3) unter Stickstoffexposition bei 300 °C gemessen. Während der Dosierung von Stickstoff wird angenommen, dass die absorbierten Sauerstoffspezies vernachlässigbar sind und folglich nur die Bandverbiegung zwischen PtO_x und WO_3 verbleibt. In Abbildung 2 ist deutlich zu erkennen, dass der Widerstand des beladenen Sensors unter Stickstoffatmosphäre erheblich größer ist als der Widerstand

des unbeladenen Sensors. Mit der Gleichung $e\Delta V_s = kT \cdot (R_{\text{beladen}, N_2} / R_{\text{rein}, N_2})$ kann die Oberflächenbandverbiegung berechnet werden. Dabei ist eV_s die Oberflächenbandverbiegung, T die Temperatur in Kelvin, k die Boltzmann-Konstante und R steht für den Widerstand des beladenen bzw. unbeladenen Sensors in Stickstoff [4]–[7]. Es wurde eine Bandverbiegung von 233 meV zwischen PtO_x und WO_3 errechnet. Dies weist auf eine sehr starke elektronische Kopplung zwischen dem Additiv und unserem WO_3 hin.

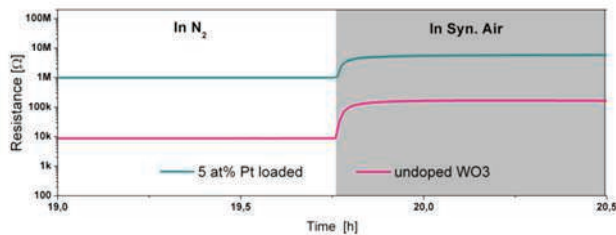


Abbildung 2: Widerstandsmessung der Sensoren in reinem Stickstoff und Synthetischer Luft

DRIFTS Messungen

Mit Hilfe von operando DRIFT-Spektren sollen Oberflächenspezies untersucht werden. Die Spektren wurden bei 300 °C bei 50 ppm Sauerstoffkonzentration aufgenommen, wobei das reduzierende Gas Kohlenstoffmonoxid in verschiedenen Konzentrationen (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm und 200 ppm) dosiert wurde. Gleichzeitig wurde auch eine Gleichstromwiderstandsmessung durchgeführt. Abbildung 3 zeigt den Widerstand für das reine Wolframoxid. Es ist zu erkennen, dass der Widerstand während der Dosierung von CO sinkt. Jedoch verändert sich der Widerstand kaum bei höheren CO Konzentrationen. Wird das DRIFT Spektrum dazu betrachtet, findet bei der niedrigsten Konzentration von CO eine Reduktion des WO_3 statt. Diese sind an den zwei Reduktionsbanden bei 1855 cm^{-1} und 2061 cm^{-1} zu erkennen [8].

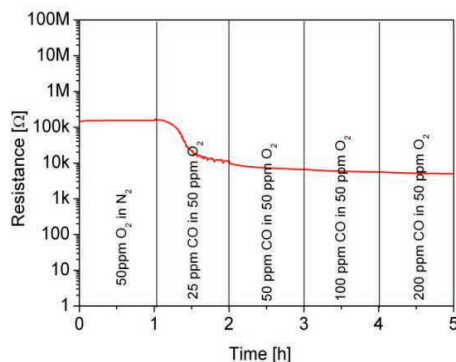


Abbildung 3: DC Widerstandsmessung für das pure WO_3 Sensor

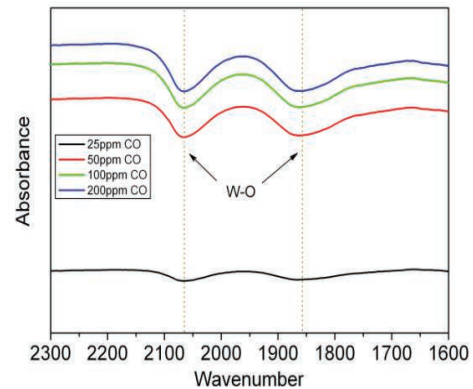


Abbildung 4: DRIFT Spektrum für das reine WO_3

Für das mit 5 at. % PtO_x beladene WO_3 (Abbildung 6) hingegen sind bei niedrigen CO Konzentrationen keine Reduktionsbanden für das WO_3 zu erkennen. Erst bei einer Konzentration von 200 ppm sind diese deutlich sichtbar. Weiterhin fällt auf, dass bei 100 ppm CO-Exposition Pt^{n+} und Pt^0 Carbonylbanden auftreten. Ab 200 ppm ist nur noch eine metallische Pt-CO Bande erkennbar [9]. Bei Betrachten des Widerstandes (Abbildung 5) fällt dieser zunächst schwach und ändert sich kaum bei höheren CO Konzentrationen. Erst bei einer Konzentration von 200 ppm fällt der Widerstand signifikant ab. Die DRIFT Spektren und Widerstandsmessungen deuten bei der beladenen Probe darauf hin, dass zunächst das Platinoxid durch das Kohlenstoffmonoxid reduziert wird bis es metallisch vorliegt. Erst nachdem das Platin metallisch vorliegt, wird das WO_3 reduziert.

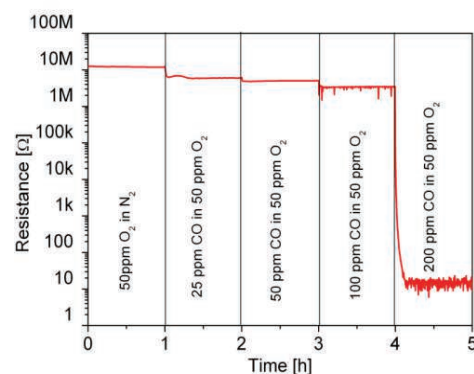


Abbildung 5: DC Widerstandsmessung für das PtO_x beladene WO_3 Sensor

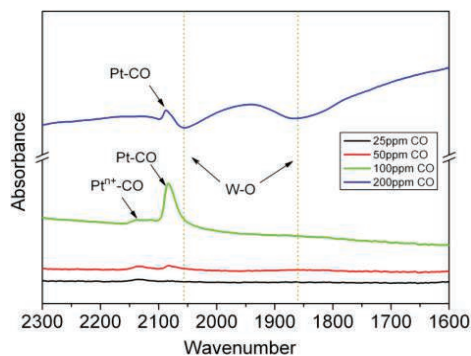


Abbildung 6: DRIFT Spektrum für das PtO_x beladene WO_3

PtO_x zeigt, dass es eine sehr starke elektrische Kopplung zum WO_3 besitzt und bei niedriger Sauerstoffkonzentration zunächst das Platinoxid reduziert wird bis metallisches Platin vorliegt. Danach reduziert das CO die Wolframoxidoberfläche. Dies sind Anzeichen dafür, dass beim PtO_x beladenem WO_3 Sensor ein Fermi-Level-Mechanismus dominiert.

Literatur

- [1] N. Taguchi, "Gas detecting device," *US Pat.*, vol. 3, no. 631, p. 436, 1971.
- [2] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 4, no. C, pp. 283–289, 1983.
- [3] S. R. Morrison, "Selectivity in Semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 12, pp. 425–440, 1987.
- [4] A. Staerz *et al.*, "Rhodium Oxide Surface-Loaded Gas Sensors," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, p. 892, 2018.
- [5] D. Wang *et al.*, "Platinum loaded tin dioxide: a model system for unravelling the interplay between heterogeneous catalysis and gas sensing," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 5, pp. 2034–2046, 2017.
- [6] A. Staerz, T. H. Kim, J. H. Lee, U. Weimar, and N. Barsan, "Nanolevel control of gas sensing characteristics via p-n heterojunction between Rh_2O_3 clusters and WO_3 crystallites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 39, pp. 24701–24706, 2017.
- [7] N. Bârsan, M. Hübner, and U. Weimar, "Conduction mechanisms in SnO_2 -based polycrystalline thick film gas sensors exposed to CO and H_2 in different oxygen backgrounds," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 157, no. 2, pp. 510–517, 2011.
- [8] M. Hübner, C. E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, and U. Weimar, "CO sensing mechanism with WO_3 based gas sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 151, no. 1, pp. 103–106, 2010.
- [9] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Wiley VCH, 2003.

{Bibliography}