

C3. Gassensorik

Aluminiumvanadat als Sensormaterial zur Bewertung der Luftgüte

Projektleiter: Prof. Dr. H. Meixner, Siemens AG

Hochschulpartner: Universität München (LMU)
Institut für Physikalische Chemie
Prof. Dr. H. Knözinger

Projektbearbeiter: Dr. M. Seidl (Siemens)
Dipl. Chem. G. Flingelli (LMU, Siemens)
Dipl. Chem. B. Leyer (LMU)

1. Zielsetzung

Mit der immer weiter steigenden Bedeutung des Umweltschutzes ergibt sich die Notwendigkeit immer größerer Anstrengungen u.a. zur Reinhaltung der Luft. Dabei ist vor allem auf die Emissionen von Kraftfahrzeugen zu achten, die mit Ruß, CO, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden erheblich zur Verschlechterung der Luftqualität beitragen. Neben der Vermeidung dieser Schadstoffe kommt dem Schutz vor diesen Schadstoffen große Bedeutung zu. Dies setzt einen Sensor voraus, der erhöhte Konzentrationen zuverlässig erkennt. Siemens entwickelt u.a. Luftgütesensoren für die Überwachung der Atemluft im PKW-Innenraum. Mit dem Sensorsignal soll dann die Luftklappe gesteuert und so z.B. das Eindringen unerwünschter Schadstoffe in die Fahrgastzelle verhindert werden.

Als wesentliche Eigenschaften von leistungsfähigen Sensoren sind hohe Empfindlichkeit, Selektivität und Genauigkeit zu fordern, daneben Stabilität und lange Lebensdauer sowie ein kleiner, einfacher Aufbau bei gleichzeitig billiger Herstellung. Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide zeigen dabei gegenüber anderen Sensorkonzepten Vorteile. Durch die Wechselwirkung von Gasmolekülen mit der Metalloxydoberfläche kommt es zu einer meßbaren Widerstandsänderung. Das Sensorelement enthält eine Substratplatte mit Elektroden zur Widerstandsmessung der darüberliegenden Schicht aus dem jeweiligen gassensitiven Material.

AlVO_4 wurde als Sensormaterial ausgewählt aufgrund einer Veröffentlichung von T. Ishihara, welche die mögliche Sensitivität eines 1:1-Gemisches von V_2O_5 und Al_2O_3 für NO bei gleichzeitiger Unempfindlichkeit gegenüber CO und CO_2 verspricht. Zunächst wurden Oxidschichten hergestellt, indem abwechselnd V_2O_5 und Al_2O_3 im Sandwichverfahren auf Sensorsubstrate aufgestäubt wurden. Dabei wird u.a. AlVO_4 gebildet und die Schichten zeigten eine erhöhte NO-Empfindlichkeit.

Nach zunächst guten Fortschritten bei der Entwicklung von AlVO_4 als Sensormaterial, (s. 1. Status-Bericht, 1995), mußte man erkennen, daß der Sensor durch Salzkristalle während der Wintermonate zerstört wird. Dieses Problem sollte durch einen geeigneten mechanischen Schutz beseitigt werden. Dabei zeigte sich, daß es nicht möglich war, den Sensor

reproduzierbar mit der damals verwendeten Sputtertechnik herzustellen. Vor allem nicht kontrollierbare Verunreinigungen in der Sputteranlage und eine Veränderung der Sputtertargets scheinen hierfür verantwortlich zu sein. Eine alternative Herstellung von AlVO_4 - Schichten mit Hilfe der Sol-Gel-Methode kombiniert mit der Spin-Coating-Technik wurde ebenfalls im 1. Status-Bericht, 1995 beschrieben. Auf diese Weise hergestellte Sensoren zeigten aber keine befriedigende Sensitivität, speziell bei der Detektion von Stickoxiden. Eine mögliche Lösung des Problems liegt in der Dotierung des Materials mit Fremdatomen.

2. Ergebnisse

2.1 Aluminiumvanadat

Zur Charakterisierung des AlVO_4 wurden unter anderem ESR Messungen, ICP Analysen und FTIR Messungen mit Sondenmolekülen durchgeführt. Ferner gelang es einen verbesserten ICDD Powder Diffraction Standard für das Material zu ermitteln.

In der Literatur wird V^{4+} als möglicher Adsorptionsplatz für NO beschrieben. Dies würde bedeuten, daß durch eine Erhöhung der Konzentration der V^{4+} Ionen an der Oberfläche eine verbesserte Sensitivität erwartet werden kann. Die V^{4+} Konzentration kann mit Hilfe der ESR Spektroskopie ermittelt werden. Bereits bei stöchiometrischem Aluminiumvanadat, d.h. ohne Dotierung, läßt sich ein ESR-Signal erkennen. Dies deutet auf ein Sauerstoffdefizit in der Verbindung AlVO_{4-x} hin, wenn V^{5+} teilweise durch V^{4+} ersetzt wird.

Abbildung 1 zeigt ein ESR-Spektrum von AlVO_4 , das drei Komponenten für drei unterschiedliche chemische Umgebungen von V^{4+} niedriger Symmetrie enthält. Das simulierte Spektrum einer dieser Komponenten ist in Abbildung 1 ebenfalls gezeigt. Im Rahmen der Entwicklung von getragenen V_2O_5 Katalysatoren entdeckte man, daß

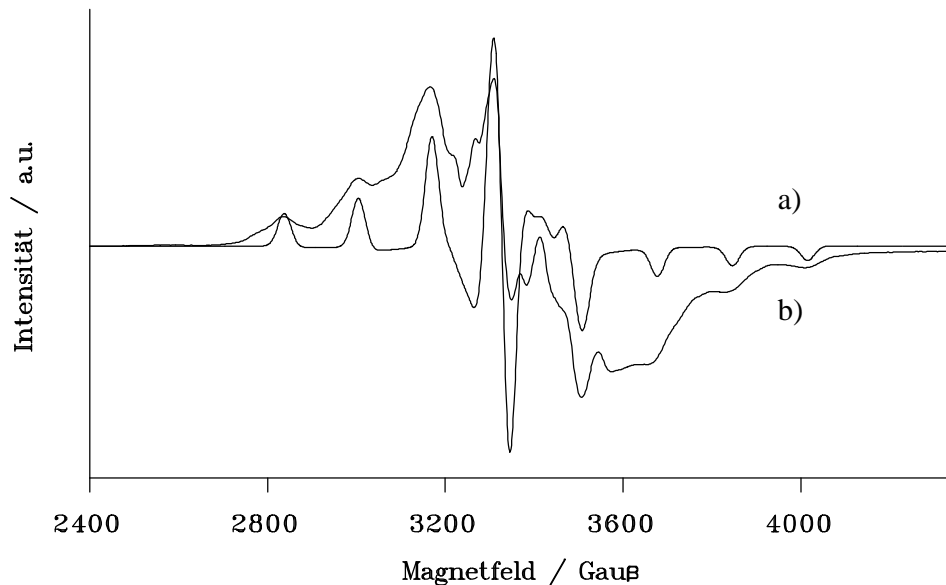


Abbildung 1: ESR Spektren von AlVO_4 , Simulation (a) und Messung (b)

durch den Zusatz von Sb^{3+} die Oxidationsstufe des Vanadiums von V^{5+} auf V^{4+} , bei gleichzeitiger Oxidation des Sb^{3+} zu Sb^{4+} reduziert wird. Deshalb wurden Versuche einer Dotierung des AlVO_4 mit Antimon unternommen. Hierzu wurde Sb in verschiedenen Mengen bei variierenden Vanadiumkonzentrationen dem System beigefügt. In keinem Fall konnte allerdings eine verbesserte Sensitivität erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von V^{4+} besteht in dem Einbau von W^{6+} auf V^{5+} -Positionen. Zum Ausgleich der entstehenden positiven Überschussladung wird V^{5+} im Gitter zu V^{4+} reduziert. Versuche mit verschiedenen W^{6+} Anteilen zeigten dann auch deutliche Unterschiede in der V^{4+} Konzentration.

In Abbildung 2 erkennt man eine Abhängigkeit der V^{4+} Konzentration von der Wolframkonzentration und der Kalzinierungsdauer. Mit steigendem Wolframgehalt erhöht sich auch die V^{4+} Konzentration. Bis zu 10 Mol% Wolfram kann dabei weder mittels Ramanspektroskopie noch mit Röntgendiffraktometrie die Bildung von WO_3 nachgewiesen werden, was den Einbau von W^{6+} ins Gitter vermuten läßt. Mit steigenden Kalzinierungsdauern an Luft nimmt die V^{4+} Konzentration bei gleicher Wolframkonzentration wieder ab, was auf die Reoxidation des V^{4+} hindeutet. Sensoren aus diesem dotierten Material zeigten aber keine verbesserten Sensitivitäten für NO. Hierfür lassen sich zwei

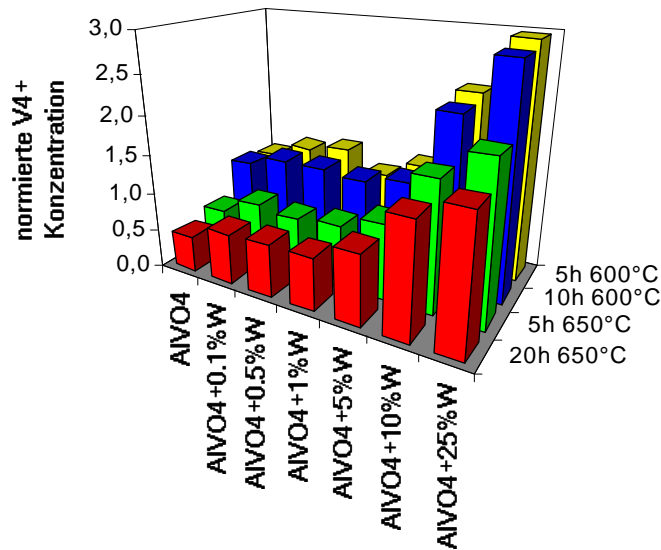


Abbildung 2: V^{4+} Konzentration in Aluminiumvanadat in Abhängigkeit vom Wolframgehalt und der Kalzinierungsdauer

Erklärungen finden. Entweder ist die Adsorption von NO an V^{4+} kein entscheidender Beitrag zur Sensitivität, oder die erzeugten V^{4+} Zentren sind hauptsächlich im Volumen des Materials lokalisiert.

Da die Dotierung des Aluminiumvanadats mit Fremdatomen keine verbesserten Sensoreigenschaften bewirkte, mußte das Material weiter modifiziert werden. Zunächst wurde die Zusammensetzung der erhaltenen Proben mittels ICP Messungen überprüft. Dabei zeigte sich, daß bei der Synthese ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Vanadiums verloren geht. Genauere Untersuchungen zeigten, daß dies nicht während des Kalzinierungsschrittes, sondern bereits bei der Synthese geschieht. Hierfür verantwortlich sind flüchtige Vanadiumverbindungen, die bei der Entfernung des Lösungsmittels an der Vakuumanlage ebenfalls aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Tabelle 1

Synthese	Analyse
$Al_1V_1O_x$	Al/V = 1.09/1
$Al_{0.95}V_1O_x$	Al/V = 0.995/1
$Al_{0.9}V_1O_x$	Al/V = 0.958/1

Tabelle 1: Vergleich der V/Al Verhältnisse der Edukte und Produkte

zeigt den Unterschied der Al/V Verhältnisse der Edukte im Vergleich mit dem Produkt.

Messungen an Sensoren mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten zeigten eine verbesserte Sensitivität bei höherem Vanadiumgehalt. Ein Optimum liegt bei einem geringen stöchiometrischen Vanadiumüberschuß von etwa 1-2%. Dies bedeutet, daß die Zusammensetzung für die Synthese mit einem 7-8%igen Überschuß an Vanadium gewählt werden muß. Trotz einer Verbesserung der Sensitivität durch die Einführung eines Vanadiumüberschusses sind die erreichten Empfindlichkeiten, vor allem für NO noch nicht ausreichend. Eine weitere Möglichkeit bietet sich durch die Erhöhung der Zahl der reaktiven Zentren. Dies geschieht am einfachsten durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Materials. Auch hier bietet die Herstellung des AlVO_4 über den Sol-Gel-Prozess deutliche Vorteile gegenüber der Sputtertechnik. Gelingt es, einen Teil der großen Oberfläche, die ein Gel besitzt, während der Kalzinierung zu erhalten, so werden Produkte mit höheren Oberflächen erhalten.

Abbildung 3a zeigt die REM Aufnahme einer Probe, die nicht über die



Abb.3a: AlVO_4 ohne Gelvorstufe

Vorstufe eines Gels erzeugt wurde. Neben den Kristalliten des AlVO_4 erkennt man deutlich die Nadeln des überschüssigen Vanadiumoxids. Entscheidend sind aber die Kristallitgrößen des AlVO_4 . Sie betragen in etwa $1\mu\text{m}$. Erfolgt die Darstellung des AlVO_4 über die Vorstufe eines Gels, so erhält man eine deutlich andere Kristallitgrößenverteilung (Abb.3b). Hier betragen die durchschnittlichen Durchmesser nur etwa $0.1\mu\text{m}$. Diese Strukturen sind sehr ähnlich denen, die durch Sputtern der Schichten erzeugt wurden. Wie erwartet, zeigt sich eine

deutliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche. Für die Probe aus Ab-

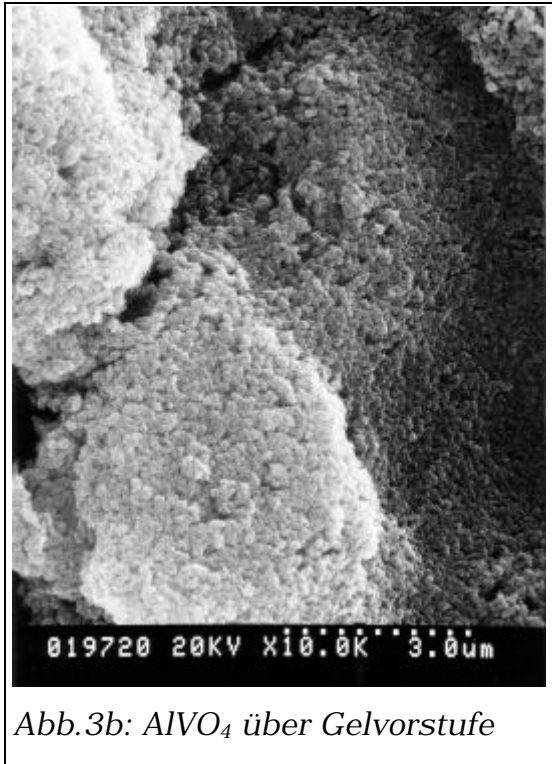


Abb.3b: $AlVO_4$ über Gelvorstufe

bildung 3a werden typischerweise Oberflächen von $15\text{m}^2/\text{g}$ gemessen. Proben, die über die Gelvorstufe hergestellt wurden besitzen dagegen Oberflächen von ca. $30\text{m}^2/\text{g}$. Diese Erhöhung äußerte sich auch in einer verbesserten Sensitivität der erhaltenen Sensoren.

Mit Hilfe von Infrarotspektroskopie von adsorbierten Molekülen (NO , NO_2 und CO) konnten einige Hinweise auf die Oberfläche und deren reaktive Zentren gewonnen werden. So zeigt sich, daß NO_2 , aber auch NO als „ NO_2 “ Spezies auf der Oberfläche adsorbiert

werden. Dies deutet auf die Oxidation des NO an der Oberfläche des Sensormaterials hin. Bei Anwesenheit von NO_2 werden Banden des Dimeren (N_2O_4) detektiert. Erkennen läßt sich auch eine Wechselwirkung von NO/NO_2 mit einer OH -Gruppe der Oberfläche. Bei Adsorption von CO beobachtet man eine Verschiebung der OH Bande von ca. 180 cm^{-1} . Dies deutet auf eine relativ acide OH -Gruppe hin. Eine Koordination von CO an ein V^{4+} -Atom läßt sich nicht zweifelsfrei erkennen, die Adsorption an V^{5+} wurde bisher in der Literatur nicht erwähnt. Eine schwache Wechselwirkung zwischen Al^{3+} und CO ist aber detektierbar. Drei weitere Banden von adsorbiertem NO/NO_2 können nicht eindeutig zugeordnet werden. Man erkennt also eine Vielzahl von verschiedenen Interaktionen der Probenmoleküle mit der Sensoroberfläche. Einschränkend muß erwähnt werden, daß alle Adsorptionen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, um detektierbare Intensitäten der adsorbierten Spezies zu erhalten, wohingegen der Sensor bei ca. 500°C betrieben wird.

Röntgendiffraktogramme von pulverförmigen $AlVO_4$ Proben ließen sich wie in der Literatur beschrieben, triklin indizieren. Dabei fiel auf, daß die in der Literatur bekannten ICDD Standards (18-74, 39-276 und 31-34) sich

nicht gut in Übereinstimmung mit den Experimenten bringen lassen. Aus diesem Grund wurde versucht, mittels einer Rietveld-Verfeinerung eine Optimierung durchzuführen. Hierzu wird ein Datensatz benötigt, welcher der realen Struktur bereits sehr ähnlich ist. Durch eine Optimierung der Parameter läßt sich dieser Datensatz dann an das Experiment angleichen. Da die Struktur des FeVO_4 bekannt ist und der Struktur des AlVO_4 sehr ähnlich ist, eignen sich die Daten des FeVO_4 sehr gut zur Optimierung. Tatsächlich konnte auf dieser Basis eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt werden. Als Ergebnis erhält man alle Parameter zum Aufbau der Einheitszelle. Hieraus lassen sich sämtliche Bindungswinkel und Abstände bestimmen. Vergleicht man die Strukturen von FeVO_4 und AlVO_4 , so sind diese nur leicht unterschiedlich verzerrt. In Abbildung 3 ist ein Strukturausschnitt dargestellt. Man erkennt eine Polyederkette aus 4 Oktaedern und 2 pentagonalen Bipyramiden.

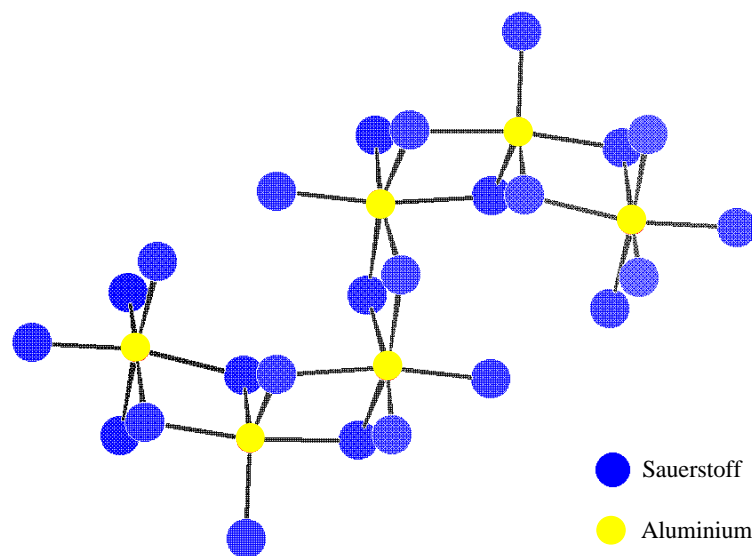


Abbildung 3: Strukturausschnitt des AlVO_4

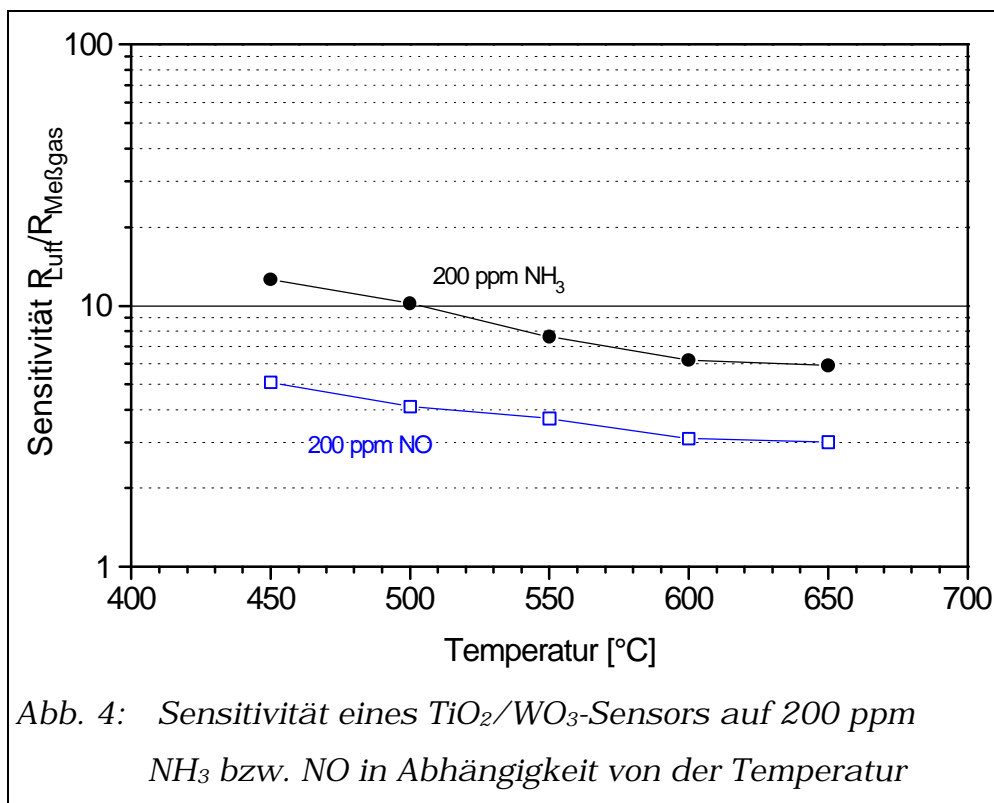
Solche Ketten werden dann von drei chemisch verschiedenen, verzerrten VO_4 Tetraedern zu der 3-dimensionalen Struktur vervollständigt.

2.2 Wolframoxide

Orientierende Untersuchungen wurden durchgeführt hinsichtlich des Einsatzes von WO_3 -basierten Sensoren für die Detektion von NH_3 , NO_x und Kohlenwasserstoffen. Neben der Anwendung dieser Materialien als Luftgütesensoren, können sie auch Anwendung finden für die Regelung der

NH₃-Einspritzung in Dieselfahrzeugen mit DeNO_x-Katalysator: Der hohe Stickoxidausstoß von Dieselmotoren kann durch Umsetzung der Stickoxide mit Ammoniak an einem geeigneten Katalysator vermindert werden. Um die eingespritzte NH₃-Menge der NO_x-Konzentration anzupassen, die je nach Lastzustand und Drehzahl des Motors schwankt, wird ein Sensor benötigt, der entweder die NO_x-Konzentration oder den NH₃-Schlupf mißt.

Um die thermische Stabilität zu erhöhen, kann WO₃ durch Imprägnation aus wäßriger Lösung auf einen geeigneten Träger, z. B. TiO₂ aufgebracht werden. Das entstehende Mischoxid verbindet hohe Sensitivität auf NH₃, NO_x und Kohlenwasserstoffe mit verminderter Neigung zur Sublimation des WO₃. An einem Dieselmotor wurde die Sensitivität von TiO₂/WO₃-Sensoren auf NH₃ und NO in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Abbildung 4 zeigt, daß das Maximum der Sensitivität für beide



Gase bei tiefen Temperaturen < 450°C liegt. Der Betrieb bei tiefen Temperaturen hat den Vorteil der geringeren thermischen Belastung, die zur Sinterung des Materials mit Verkleinerung der Oberfläche führen könnte. Bei zu tiefen Temperaturen ist andererseits eine Verlangsamung der Sensorantwort und eine höhere Empfindlichkeit hinsichtlich der

Rußbelastung zu befürchten. Bei 500°C weisen TiO₂/WO₃-Sensoren ausreichend hohe Sensitivität und Schnelligkeit auf (Abb. 5).

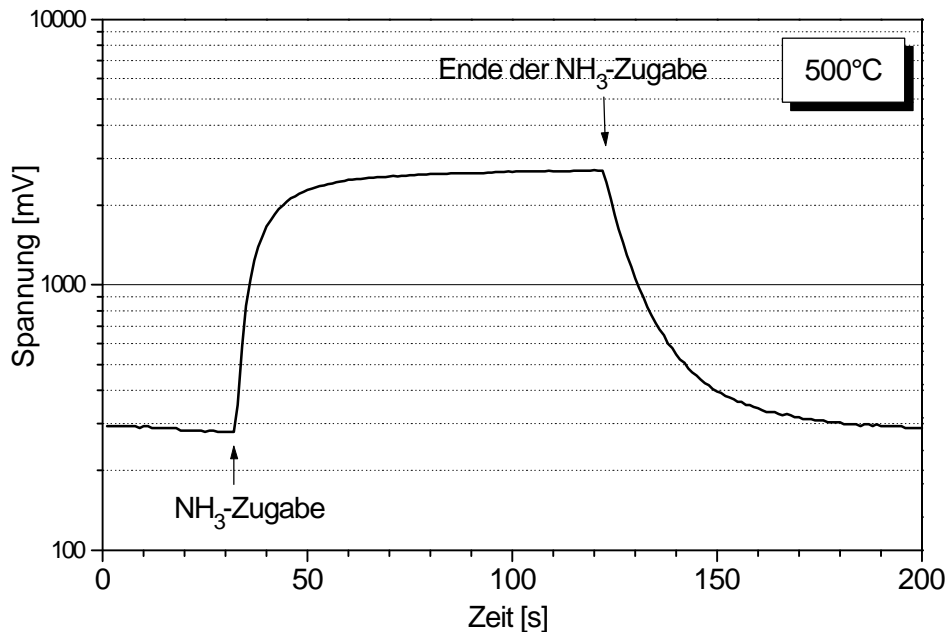
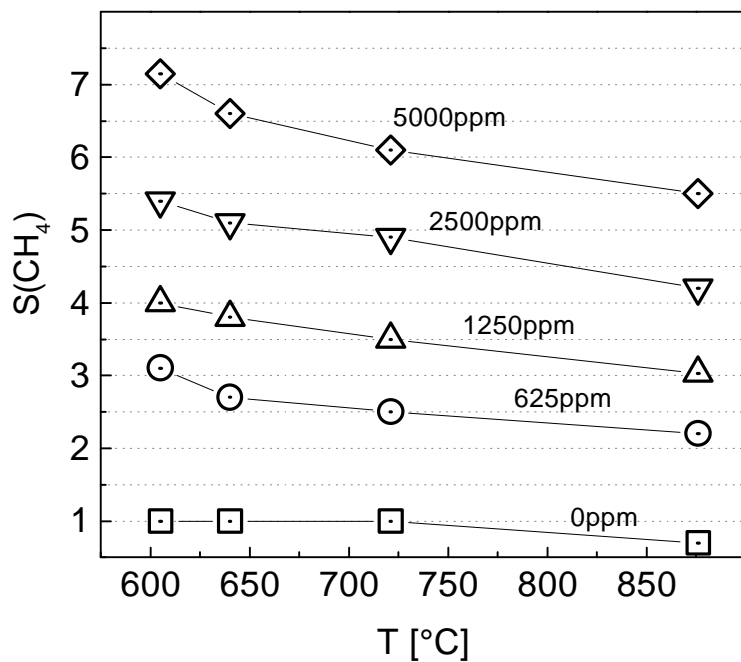


Abb. 5: Zeitverhalten der Sensorspannung bei Zugabe von 200 ppm NH₃ bei 500°C

2.3 Katalytische Filter

Ga₂O₃-Schichten eignen sich als Sensormaterialien für die Methandetektion. Ein Anwendungsgebiet für diese Sensoren ist die Überwachung der Raumluft in Haushalten mit Erdgasversorgung.

Wesentlicher Gesichtspunkt bei einer zuverlässigen Detektion von Methan ist es, mögliche Querempfindlichkeiten gegen störende Gase zu unterdrücken. Wie AlVO₄ reagiert auch Ga₂O₃ weniger auf ein bestimmtes Gas als auf Gase mit oxidierenden oder reduzierenden Eigenschaften. Bei der Raumluft in Haushalten, speziell in Küchen (Gasherde), ist mit einer Vielzahl auftretender Dämpfe und Gase in teilweise die Methandetektion störenden Konzentrationen zu rechnen.



Gerade Ethanoldämpfe (aus Haushaltsreinigern, beim Flambieren) bergen die Gefahr, am Sensor einen Fehlalarm auszulösen, zumal Ethanol im Vergleich zu Methan einen um ein Mehrfaches größeren Effekt am Sensor hervorruft. Es ist deshalb wünschenswert, einen selektiven Katalysator zu

finden, der vor dem Sensor unerwünschte Störgase zu Produkten oxidiert, auf die der Sensor wenig querempfindlich reagiert, für die Oxidation von Methan jedoch keine Aktivität aufweisen soll. Ga_2O_3 -Katalysatoren zeigen hohe Selektivität bezüglich der Ethanoloxidation und die Präparation eines Sensor-Katalysatorelements ist im wesentlichen realisierbar.

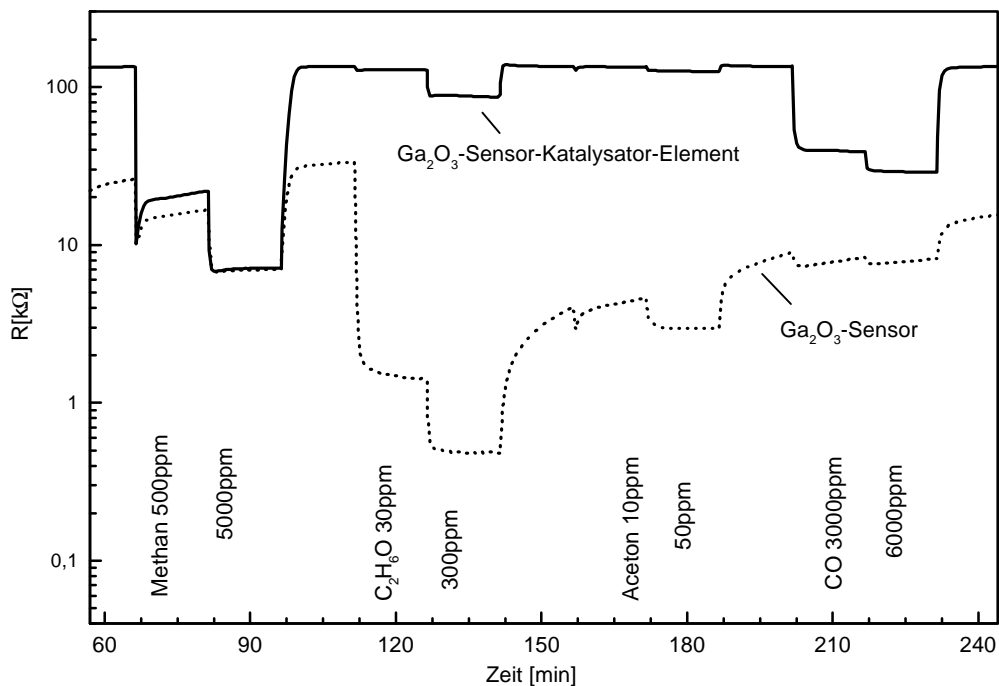


Abb. 7: Sensorverhalten mit und ohne katalytische Gasvorbehandlung in Anwesenheit verschiedener Gase

Abbildung 7 zeigt den Verlauf der Sensorwiderstände eines normalen Sensors und eines Sensor-Katalysator-Elements im Vergleich bei Anwesenheit von Methan, Ethanol, Aceton und CO. Während die Methansensitivität nicht negativ beeinträchtigt wird, setzt der Katalysator störendes Ethanol und Aceton um, nicht jedoch CO.

3. Schlußfolgerung

Die Darstellung von AlVO_4 über die Sol-Gel-Technik konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Methode stellt ferner eine einfache Möglichkeit dar, um die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (z. B. Dotierung) gezielt zu variieren. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die reproduzierbare und kostengünstige Herstellung. Neben der Kopräzipitation der Edukte lassen sich Proben mit höherer spezifischer Oberfläche erhalten, wenn die Synthese über ein Gel als Zwischenstufe läuft. Die Erzeugung dünner Schichten erfolgt durch Siebdruck der pulverförmigen Proben, bzw. spin-coating des Sols oder Gels. Durch Optimierung der sensitiven Schicht ließen sich prinzipiell funktionstüchtige Sensoren mit guten Empfindlichkeiten für Kohlenwasserstoffe erhalten. Einzig für die Detektion von Stickoxiden sind die erhaltenen Sensoren zu wenig sensitiv. Eine Alternative zur Überwachung der Luftgüte stellt das getragene System aus WO_3 auf TiO_2 dar. Ferner könnte hiermit zusätzlich die Steuerung der NH_3 -Einspritzung für Dieselfahrzeuge realisiert werden. Vorversuche zeigen bisher positive Ergebnisse, wenn auch noch Optimierungen nötig sind. Auch die Entwicklung der katalytischen Filter scheint vielversprechend um die Selektivität von Sensoren zu verbessern. Hier bleibt aber noch viel Raum für Detailverbesserungen.

4. Publikationen

1. B. Leyer, H. Knözinger, H. Schmelz, H. E. Göbel,
Improved Crystal Data and XRPD Intensities from Stoichiometric
AlVO₄, Powder Diffraction, Vol. 12, 1997, in Vorbereitung.
2. B. Leyer, H. Knözinger, H. Schmelz, H. E. Göbel,
Rietveld Refinement of Triclinic AlVO₄,
45th Annual Denver X-ray Conference, August 3-8, 1996;
Adv. X-Ray Analysis, Vol. 40, Plenum Press, 1997, in Druck.
3. B. Leyer, H. Schmelz, H. Göbel, H. Meixner, T. Scherg, H. Knözinger,
Preparation of AlVO₄-Films for Sensor Application via a Sol-Gel/Spin
Coating Technique, Thin Solid Films, eingereicht.

5. Vorträge

1. Vortrag: G. Flingelli, T. Scherg, H. Meixner, „AlVO₄ als gassensitives
Material für die Überwachung der Luftqualität in Kraftfahrzeugen“,
VDI/VDE-Gesellschaft Meß- und Automatisierungstechnik - Sensoren
und Meßsysteme; Bad Nauheim, 11.-13.3.1996, VDI-Berichte 1255

6. Patentanmeldungen

1. Eingereichte Erfindung, 17.1.97, Akt.-Z.:19701493.3,
„CO-Sensor für Raumluftüberwachung“,
T. Schwebl, G. Flingelli, M. Fleischer, H. Meixner.
2. Eingereichte Erfindung,
„Präparation von AlVO₄ Sensoren zur Luftgütebestimmung“,
H. Meixner, T. Scherg, H. Knözinger, B. Leyer.