

Hochempfindlicher Wasserstoffnachweis mithilfe von rissigen Palladiumfilmen auf nachgiebigen Substraten**

Aleksander Gurlo* und David R. Clarke

Palladium · Polymere · Sensoren · Wasserstoff

Die Entwicklung effizienter und selektiver Sensoren für den Wasserstoffnachweis ist von großer Bedeutung auf dem Weg zur „Wasserstoff-Wirtschaft“.^[1] Momentan verfügbare Sensoren auf der Grundlage von Wärmeleitfähigkeit, katalytische und elektrochemische Sensoren und Metalloxid-Chemiresistoren weisen ernste Nachteile auf, namentlich werden häufig Kreuzempfindlichkeiten beobachtet.^[1b,c] Wasserstoffsensoren auf Palladiumbasis sind hoch selektiv, aber noch nicht empfindlich genug für den Nachweis niedriger Wasserstoffkonzentrationen. Lee et al.^[2] und andere^[3] haben kürzlich einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung empfindlicherer palladiumbasierter Wasserstoffsensoren geleistet. Ihr Ziel erreichten sie durch eine Reihe von Neuerungen: 1) reversible Ausdehnung von Pd-Filme mit vielen Rissen, die als Nanolücken wirken,^[3a] 2) Elastomersubstrate als Träger, die die Ausdehnung der Palladiumfilme ermöglichen, 3) Pd-Ni-Legierungen mit großer Wasserstoffkapazität als Rezeptoren^[3c] und 4) Herstellung von Wafers mit Pd-Filmen und -Nanoschaltern.^[3a,b]

Fast alle Übergangs- und Seltenerdmetalle nehmen sehr leicht Wasserstoff unter Bildung nichtstöchiometrischer Hydride der allgemeinen Zusammensetzung MH_x auf ($x_{\max} = 3$ für LnX_3).^[4] Das System Palladium-Wasserstoff wurde hier am gründlichsten untersucht,^[4a] was zum Teil an der hohen spezifischen Aufnahmefähigkeit von Palladium für Wasserstoff liegt, die industriell im Zusammenhang mit der Wasserstoffreinigung mithilfe von Membranverfahren,^[5] Wasserstoffspeichermaterialien^[6] und Gassensoren genutzt wird. Die Wasserstoffatome in PdH_x besetzen Oktaederlücken in dem kubischen Palladiumgitter. Weil die Elementarzelle vier Pd-Atome und vier Oktaederlücken enthält, ergibt sich theoretisch eine maximale Zusammensetzung von PdH ($x = 1$). Das Auffüllen der interstitiellen Positionen durch Wasserstoffatome führt zu einer Aufweitung des Palladiumgitters, die

sich in einer Ausdehnung des Palladiums äußert (Abbildung 1). Bei niedrigem Wasserstoffgehalt ($H/Pd < 0.7$) steigt das Volumen um 2.8 \AA^3 pro H-Atom, bei hohem Wasserstoffgehalt ($H/Pd > 0.7$) um etwa $0.3\text{--}0.7 \text{ \AA}^3$ pro H-Atom. Weil eingelagerte Wasserstoffatome auch die Streuung von Leitungselektronen steigern, sinkt die Leitfähigkeit in α - PdH_x ; auf diesem Effekt beruhen palladiumbasierte Gas-sensoren. Wegen der recht geringen Mischungslücke (unter 570 K) beobachtet man die maximale Wasserstoffslichkeit für ein wasserstoffarmes α - PdH_x (x_{\max} um 0.01 für α - PdH_x , α_{\max}). Für $H/Pd > 0.01$ kommt es zu einem Übergang in die β -Phase, verbunden mit einer deutlichen Erhöhung der Gitterkonstante von ca. 3.90 \AA auf ca. 4.04 \AA (x_{\min} um 0.57 für β - PdH_x , β_{\min}). Erwartungsgemäß unterscheiden sich α - PdH_x und β - PdH_x bezüglich Wasserstoffgehalt, Gitterparameter, Leitfähigkeiten und mechanischer Eigenschaften. Weil die beiden Phasen für H/Pd -Verhältnisse zwischen 0.01 und 0.7 coexistieren, verändern sich die Eigenschaften von Palladium diskontinuierlich mit der Wasserstoffkonzentration, was die Anwendung von Pd in Nachweisverfahren einschränkt.

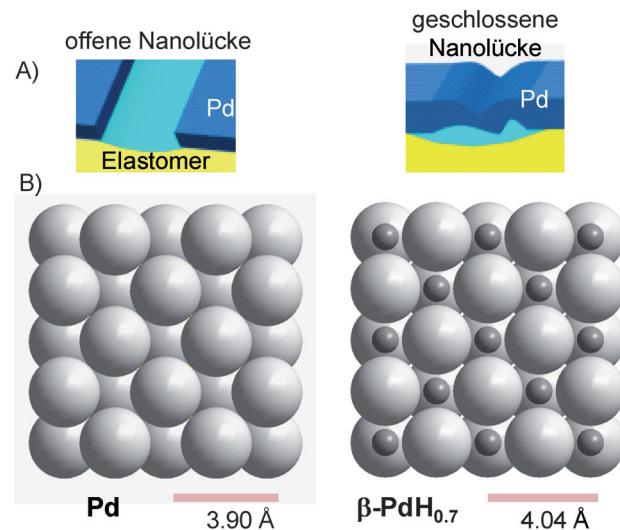


Abbildung 1. Schließen von Nanolücken (A) durch die Ausdehnung von Palladium nach Wasserstoffsauhnahme (B). Zwei Grenzfälle werden betrachtet, nämlich die {100}-Oberflächen von fcc-Pd (links) und β - $PdH_{0.7}$ (rechts). Die Balken zeigen kürzeste Abstände zwischen zwei Palladiumatomen an (den Gitterparametern entsprechend). Palladiumatome ($r_{\text{at}} = 120 \text{ pm}$) sind als große Kugeln, Wasserstoffatome ($r_{\text{at}} = 53 \text{ pm}$) als kleine Kugeln wiedergegeben.

[*] Dr. A. Gurlo, Prof. D. R. Clarke

School of Engineering and Applied Sciences
Harvard University, 29 Oxford Street
Cambridge, MA 02138 (USA)
E-Mail: agurlo@seas.harvard.edu
Homepage: <http://www.seas.harvard.edu>

Dr. A. Gurlo
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Technische Universität Darmstadt, Darmstadt (Deutschland)

[**] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Der Übergang von der α - in die β -Phase muss in Sensoren vermieden werden, um die lineare Beziehung zwischen elektrischem Widerstand und Wasserstoffkonzentration aufrechtzuerhalten. Hierzu gibt es drei Strategien: 1) Begrenzen der Wasserstoffgas-Konzentration auf einen Wert, der α_{\max} entspricht; 2) Einsatz kleinerer Pd-Partikel, die mehr Wasserstoff aufnehmen, eine kleinere Mischungslücke aufweisen und über eine größere Sievert-Konstante verfügen,^[7] was den H/Pd-Stabilitätsbereich für α -PdH_x erweitert und den Konzentrationsbereich für den Wasserstoffnachweis vergrößert (Abbildung 2),^[8] und 3) die Anwendung von Palladiumlegierungen (wie Pd-Ni) mit kleinerer Mischungslücke und größerer Wasserstofflöslichkeit.^[9]

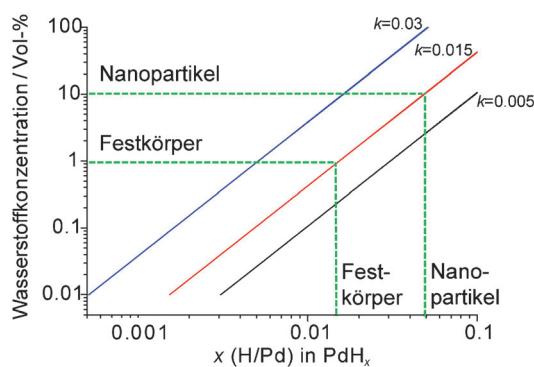


Abbildung 2. Durch den Einsatz von kleineren Pd-Partikeln mit höherer Wasserstoffkapazität (x_{\max} um 0.05) und größeren Sievert-Konstanten in den Adsorptionsisothermen $x = k p_{H_2}^{1/2}$ (k um $0.013 \text{ kPa}^{-1/2}$) können der H/Pd-Stabilitätsbereich für α -PdH_x und dadurch der Konzentrationsbereich für den Wasserstoffnachweis vergrößert werden.^[7,8]

Die reversible Ausdehnung von Pd bei der Wasserstoffaufnahme wurde bereits 2001 zum Nachweis von Wasserstoff genutzt.^[10] Frühere Anwendungen von Palladium zum Wasserstoff-Nachweis stießen aber wegen der irreversiblen Schädigung der Pd-Rezeptoren (Filme, Nanodrähte oder Nanokristalle) an ihre Grenzen. Nach Langzeitbetrieb kam es zum Abblättern von starren Substraten (z. B. Silicium) infolge des wiederholten Quellens und Schrumpfens von Palladium bei der Wasserstoffaufnahme und -abgabe.

Dieses Problem lösten Lee et al. mit einer innovativen Idee. Normalerweise versucht man, die Bildung von Rissen in Strukturen, elektronischen Funktionseinheiten oder Stromkreisen um jeden Preis zu verhindern. So wurde die Entwicklung eines ganzen Fachgebiets, der Bruchmechanik, über die vergangenen fünfzig Jahre durch das Bestreben angetrieben, die Bedingungen vorhersagen zu können, unter denen sich Risse bilden und vergrößern – um genau dies zu verhindern. Lee et al. machten just das Gegenteil: Auf der Grundlage von bemerkenswerten Beobachtungen aus dem Bereich der Bruchmechanik erzeugten sie eine dichte Anordnung aus parallelen schmalen Rissen, die sie in einem Gassensor als elektrische Bruchkontakte nutzten. Der Grundgedanke von Lee et al. war es, dass sich das Pd in dem rissigen Film in Gegenwart von Wasserstoff seitlich ausdehnt und dadurch die Breite der Risse, und folglich auch die elektrische Leitfähigkeit des Pd-Films verändert.

Die Rissbildung ist ein Problem aus dem Bereich der Mechanik, das mit der Freisetzung von Spannungsenergie zu tun hat, wie sie von Filmen auf Substraten erzeugt wird; Beispiele sind Abscheidungsphänomene, Matrices in gespannten Faserkompositen und das Trocknen von Farbanstrichen oder von Schlamm. In allen Fällen wird eine Differenzialspannung im Film oder Substrat erzeugt, die beim Erreichen einer kritischen Spannungsenergiedichte zum Bruch der am wenigsten nachgiebigen Komponente führt. Allgemein anerkannte Gleichungen verknüpfen den durchschnittlichen Abstand der Risse mit den Dicken von Film und Substrat, ihren Elastizitätsmoduln und der Differenzialspannung.^[11] Ein erstaunlicher Aspekt der Rissbildung besteht darin, dass die Risse in scheinbar kollektiver Weise gebildet werden, und dass bei anhaltender Spannung Risse in immer kleineren Abständen resultieren können. Die Ursache für die Rissbildung ergibt sich aus der Art und Weise, wie die steigende Spannungsenergie über die Komponenten verteilt und übertragen wird. Der Schlüsselparameter dabei ist die Scherfestigkeit der Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten – ein Faktor, der durch die zwischen ihnen vorliegende Bindung bestimmt wird. Bildet sich ein Riss, so wird ein gewisses Materialvolumen in seiner unmittelbaren Umgebung entlastet, sodass dort nicht noch ein Riss entstehen wird. In größerer Entfernung bleibt die Spannungsenergie pro Volumeneinheit jedoch unverändert, sodass später anderswo im Material ein weiterer Riss folgen kann. Dieser Prozess verläuft stochastisch und hört erst dann auf, wenn der durchschnittliche Abstand der Risse ungefähr der doppelten Lastverlagerungsstrecke entspricht.

Normalerweise bildet sich eine zweidimensionale Rissanordnung, doch wenn die mechanische Belastung nur in eine Richtung wirkt, wie im Beispiel von Lee et al., oder wenn alle Fasern in einer spröden Kompositmatrix parallel laufen, dann erhält man eine Anordnung aus parallelen Rissen. Lee et al. verwendeten einen Film aus Pd, das unter schwächerer Spannung bricht als das Elastomersubstrat darunter. Nach dem Entlasten kehrt das Elastomer in seinen ursprünglichen Zustand zurück, und die Risse im aufliegenden Pd-Film schließen sich; an jedem Riss verbleiben aber zahlreiche potenzielle Bruchkontakte. Um ein Ablösen des Pd-Films zu vermeiden, muss dieser gut an dem Elastomer anhaften.^[12]

Ein solcher rissiger Pd-Film kann dann als Wasserstoffsensor eingesetzt werden. In Gegenwart von Wasserstoff dehnt sich das Pd im Film seitlich aus, drückt Kontaktpunkte von beiden Seiten der Risse zusammen und steigert dadurch die Leitfähigkeit des Films; nach dem Entfernen des Wasserstoffs nimmt der Film seine vorherige Form an, und die Risse öffnen sich wieder. Das Elastomer wird von der Gegenwart von Wasserstoff nicht beeinflusst; es dehnt sich nicht und schrumpft nicht, sondern dient vielmehr als nachgiebiges Substrat, mit dessen Hilfe altbekannte Probleme wie das Abblättern von Pd-Filmen von starren Substraten gelöst werden konnten.

Die Arbeit von Lee und Mitarbeitern macht deutlich, dass das System Palladium-Wasserstoff immer noch überraschen kann. Es bietet auch weiterhin Raum für grundlegende Studien und technische Neuerungen. Auch nach Fortschritten beim Wasserstoffnachweis mit Palladiumnanodrähten und

-filmen^[2,3] sowie mechanistischen Studien zur Wasserstoffaufnahme durch winzige Palladiumpartikel, wobei Phasenübergänge^[7b,13] und die Entwicklung von Spannungen betrachtet wurden,^[14] ist der Zusammenhang zwischen der Menge an eingelagertem Wasserstoff, Leitfähigkeit, Volumenzunahme, Phasenübergängen und der Größe der Pd-Partikel noch nicht etabliert. Hinzu kommen einige weitere Fragen, etwa zum Beitrag der Wärmeentwicklung^[15] oder der Bedeutung von Fehlstellen^[16] und des Metall-Isolator-Übergangs^[17] zum Sensorverhalten. Ein solches tiefgehendes Verständnis ist außerordentlich wichtig für Fortschritte bei der Speicherung, Reinigung und Detektion von Wasserstoff, wo palladiumbasierten Materialien auch in Zukunft vielfältige Anwendungsmöglichkeiten offenstehen.

Eingegangen am 6. Juni 2011

Online veröffentlicht am 4. August 2011

-
- [1] a) W. J. Buttner, M. B. Post, R. Burgess, C. Rivkin, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2462; b) L. Boon-Brett, J. Bousek, P. Moretto, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 562; c) L. Boon-Brett, J. Bousek, P. Castello, O. Salyk, F. Harskamp, L. Aldea, F. Tinaut, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 7648.
 - [2] J. Lee, W. Shim, J. S. Noh, W. Lee, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5413–5417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5301–5305.
 - [3] a) T. Kiefer, A. Salette, L. G. Villanueva, J. Brugger, *J. Micromech. Microeng.* **2010**, *20*, 105019; b) T. Kiefer, L. G. Vil-
 - lanueva, F. Fargier, F. Favier, J. Brugger, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 505501; c) E. Lee, J. M. Lee, E. Lee, J. S. Noh, J. H. Joe, B. Jung, W. Lee, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 880.
 - [4] a) F. A. Lewis, *The Palladium-Hydrogen System*, Academic Press, London, **1967**; b) Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer, Berlin, **1993**.
 - [5] N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4078.
 - [6] V. A. Vons, H. Leegwater, W. J. Legerstee, S. W. H. Eijt, A. Schmidt-Ott, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5479.
 - [7] a) J. A. Eastman, L. J. Thompson, B. J. Kestel, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 84; b) D. G. Narehood, S. Kishore, H. Goto, J. H. Adair, J. A. Nelson, H. R. Gutierrez, P. C. Eklund, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 952.
 - [8] F. Yang, S. C. Kung, M. Cheng, J. C. Hemminger, R. M. Penner, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5233.
 - [9] T. B. Flanagan, C. N. Park, *J. Alloys Compd.* **1999**, *295*, 161.
 - [10] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, *Science* **2001**, *293*, 2227.
 - [11] J. W. Hutchinson, Z. Suo, *Adv. Appl. Mech.* **1992**, *29*, 63.
 - [12] a) N. S. Lu, X. Wang, Z. G. Suo, J. Vlassak, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*; b) T. Li, Z. Suo, *Int. J. Solids Struct.* **2006**, *43*, 2351.
 - [13] W. Vogel, W. He, Q. H. Huang, Z. Q. Zou, X. G. Zhang, H. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 8609.
 - [14] C. Lemier, J. Weissmuller, *Acta Materialia* **2007**, *55*, 1241.
 - [15] F. Yang, D. K. Taggart, R. M. Penner, *Small* **2010**, *6*, 1422.
 - [16] a) S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, L. O. Teslenko, A. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1152; b) T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Nature* **2003**, *422*, 705.
 - [17] J. L. Zou, K. S. Iyer, C. L. Raston, *Small* **2010**, *6*, 2358.
-