

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 Wafern 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 $\alpha\text{-PdH}_x$; auf diesem Effekt beruhen palladiumbasierte Gassensoren. Wegen der recht geringen Mischungslücke (unter 570 K) beobachtet man die maximale Wasserstofflöslichkeit für ein wasserstoffarmes $\alpha\text{-PdH}_x$ (x_{\max} um 0.01 für $\alpha\text{-PdH}_x$, 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 auf ca. 4.04 \AA (x_{\min} um 0.57 für $\beta\text{-PdH}_x$, β_{\min}). Erwartungsgemäß unterscheiden sich $\alpha\text{-PdH}_x$ und $\beta\text{-PdH}_x$ 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.

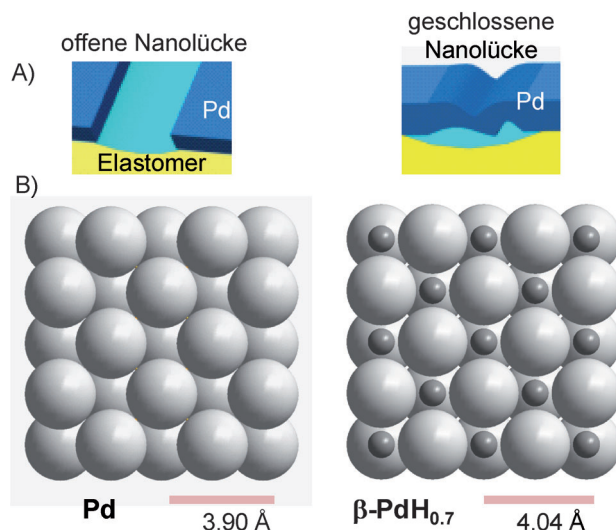


Abbildung 1. Schließen von Nanolücken (A) durch die Ausdehnung von Palladium nach Wasserstoffaufnahme (B). Zwei Grenzfälle werden betrachtet, nämlich die $\{100\}$ -Oberflächen von fcc-Pd (links) und $\beta\text{-PdH}_{0.7}$ (rechts). Die Balken zeigen kürzeste Abstände zwischen zwei Palladiumatomen 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.

-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. Villanueva, 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. Zaginichenko, 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.
-