

Gold-Aerogele zur Detektion von elementarem Quecksilber in der Gasphase

A. Gehl^a, A. Schlosser^b, M. Allers^a, A. Freytag^b, N. Bigall^b, S. Zimmermann^a

^a *Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik, Appelstraße 9A, 30167 Hannover, Germany*

^b *Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Callinstraße 3A, 30167 Hannover, Germany*

* *Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Schneiderberg 39, 30167 Hannover, Germany*

Einleitung

Quecksilber wird in großen Mengen durch industrielle Prozesse freigesetzt. Da Quecksilber sehr toxisch ist, werden zum Schutz des Menschen Sensoren benötigt, welche in der Lage sind, geringe Quecksilberkonzentrationen zu detektieren. Die Anforderungen an solch einen Sensor sind vielseitig. Zum einen sollte der Sensor klein und leicht zu transportieren sein, zum anderen sind eine hohe Sensitivität und eine schnelle Regeneration notwendig. Weiterhin muss der Sensor eine niedrige Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen in der Luft aufweisen.

In der Literatur lassen sich verschiedene Verfahren zur Quecksilberdetektion in Luft finden. Kommerziell erhältliche Geräte basieren auf der direkten Messung von Quecksilber anhand von Atomabsorptionsspektroskopie [1]. Mit diesen Geräten können sehr geringe Quecksilbermengen nachgewiesen werden, allerdings sind sie durch ihre Komplexität und Größe nicht für einen Einsatz im Feld geeignet. Ein weiterer Nachteil ist die Querempfindlichkeit beispielsweise gegenüber Ozon, SO₂ und Kohlenwasserstoffen.

Andere Sensoren nutzen die Bildung eines Amalgams beim Kontakt von Quecksilber mit Gold als Messeffekt aus und detektieren eine Masse- bzw. Widerstandsänderung. Beispiele hierfür stellen Quarzkristall-Mikrowaagen [2], Akustische-Oberflächenwellen-Sensoren [3], Cantilever [4] oder resistive Sensoren [5] dar. Das Messprinzip der resistiven Sensoren basiert auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Sensors bei Quecksilberexposition. Durch den größeren spezifischen Widerstand des bei Quecksilberexposition auf der Sensoroberfläche gebildeten Amalgams wird erwartet, dass die elektrische Leitfähigkeit sinkt.

Untersuchungen zur Amalgambildung zeigen allerdings, dass die Eindringtiefe von Quecksilberatomen bei einer Einwirkdauer von 30 Minuten und Quecksilberkonzentrationen im µg/m³ Bereich lediglich 5–6 nm beträgt [6]. Um eine möglichst hohe Sensitivität, d.h. eine möglichst große Widerstandsänderung, zu erreichen, ist daher ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis erstrebenswert. Hierfür werden in der Literatur mehrere Ansätze verfolgt. Beispielsweise nutzen [7] und [8] mikrosystemtechnisch hergestellte Goldleiterbahnen als Quecksilbersensoren. Außerdem verwenden [9] Goldnanodrähte und [10] mit Goldpartikeln dekorierte Kohlenstoffnanoröhren.

Zur weiteren Erhöhung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis wird im Rahmen dieses Projekts der Widerstand von selbsttragenden Aerogelen aus kolloidalen Goldnanopartikeln bei Quecksilberexposition vermessen, welche eine hochporöse Struktur aufweisen.

Herstellung der Aerogele

Aerogele aus Goldnanopartikeln lassen sich einfach und schnell über das Verfahren der Kryogelierung herstellen [11]. Dabei wird eine wässrige Lösung der zu gelierenden Nanopartikel zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren und das gefrorene Wasser anschließend durch Gefriertrocknung entfernt. Werden ausreichend hoch konzentrierte Nanopartikellösungen (Nanopartikelanteil >0,1 Vol%) eingesetzt, kann eine Schrumpfung während des Gefriertrocknens vermieden werden, wodurch hochporöse, monolithische Strukturen entstehen. Diese Strukturen sind in den in **Abbildung 1** gezeigten Aufnahmen mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) gut zu erkennen.

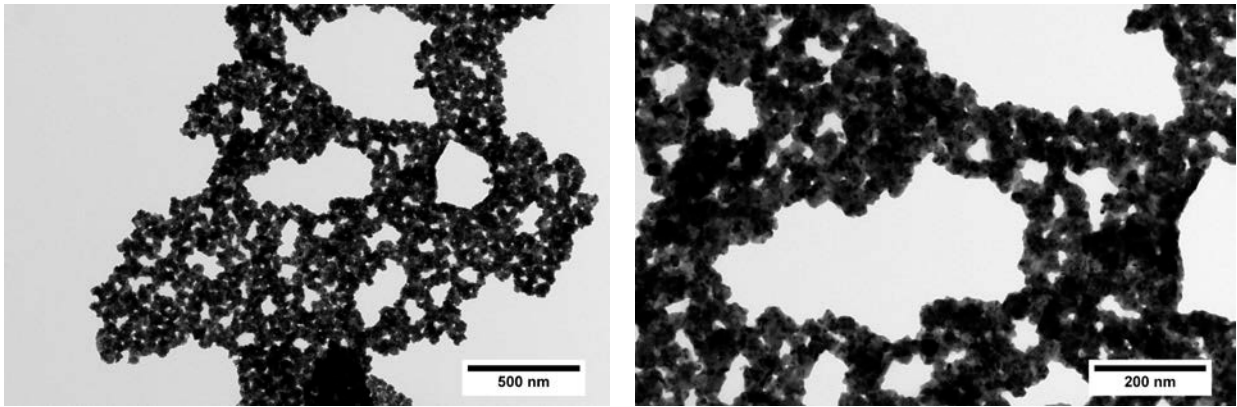


Abbildung 1: TEM-Aufnahmen der Struktur eines Gold-Aerogels in niedrigerer (links) und höherer (rechts) Vergrößerung. Das Gold-Aerogel wurde aus Goldpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 4 nm hergestellt. Da die Nanopartikel im Aerogel in direktem Kontakt zueinander stehen, zeichnen sich die entstehenden Strukturen durch eine gute elektrische Leitfähigkeit aus.

Experimenteller Aufbau

Der Quecksilbersensor besteht aus zwei Kupferelektroden auf einer Leiterplatte, zwischen denen in einem Spalt das Aerogel aufgebracht ist (siehe **Abbildung 2**). Der Spaltabstand beträgt ca. 1 mm.

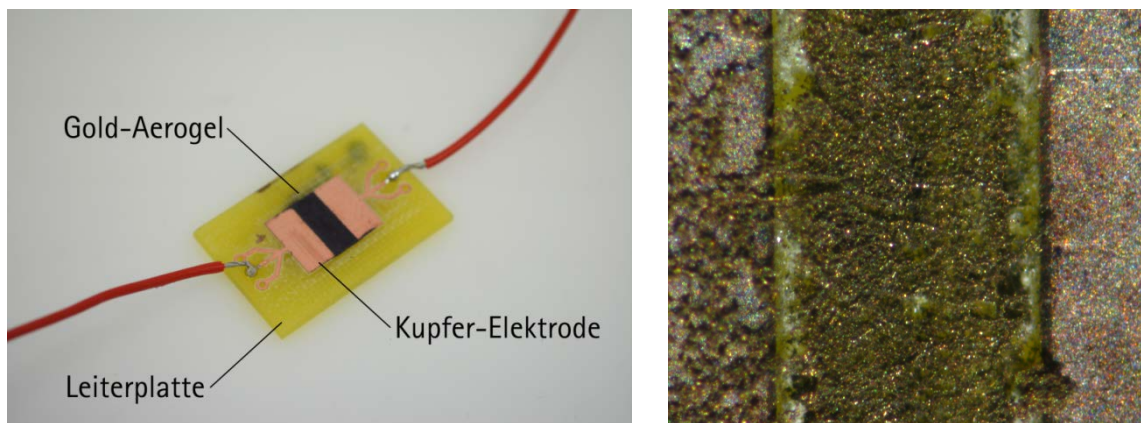


Abbildung 2: Erste Version des Quecksilbersensors (links), Gold-Aerogel im Spalt zwischen den Kupfer-Elektroden (rechts)

Zur Vermessung des elektrischen Widerstands wird zwischen den Elektroden eine Spannung von 10 mV angelegt und gleichzeitig der Strom durch die Struktur gemessen. Der Widerstand der Struktur liegt in der Regel zwischen 10 Ohm und 100 Ohm. Der Sensor befindet sich in einem Gefäß mit einem Volumen von 100 mL, welches durchgängig von gereinigtem, trockenem Stickstoff durchströmt wird. Zum diesem Gasstrom lässt sich quecksilberhaltiger Stickstoff hinzumischen, so dass definierte Quecksilberkonzentrationen zwischen 0 und 1,5 mg/m³ eingestellt werden können.

Erste Ergebnisse und Ausblick

Für erste Messungen wurde durch die Messkammer zunächst ein Gasstrom von 50 ml/min reinem Stickstoff geleitet. Anschließend wurde der Anteil an quecksilberhaltigem Stickstoff stufenweise auf bis zu 50 ml/min erhöht und gleichzeitig der Anteil an reinem Stickstoff entsprechend verringert, so dass der Gesamtgasstrom bei 50 ml/min konstant blieb. Abschließend wird der quecksilberhaltige Gasstrom wieder ausgeschaltet und das Regenerationsverhalten des Sensors betrachtet. Das Ergebnis dieser Messung ist in **Abbildung 3** zu sehen.

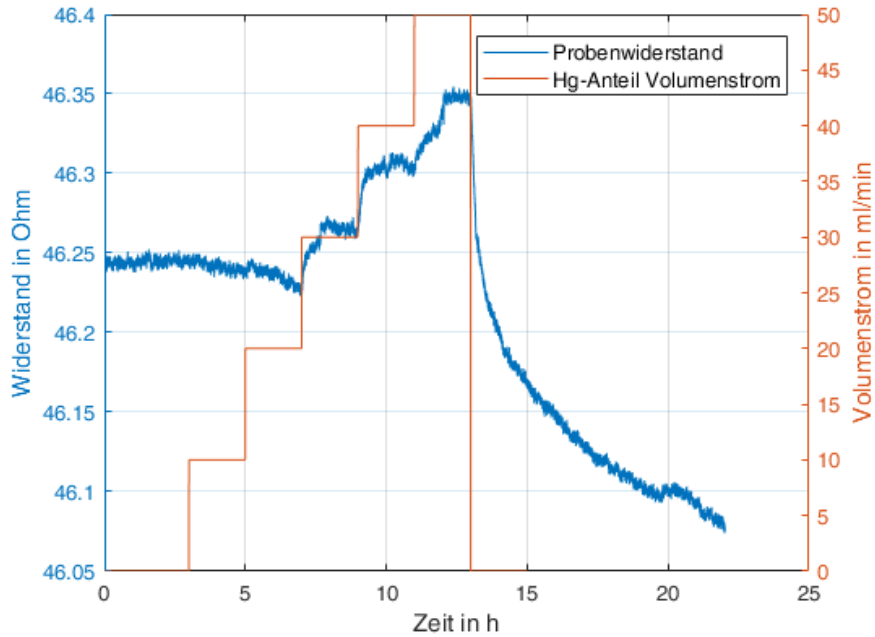


Abbildung 3: Gold-Aerogel-Sensor bei Quecksilberexposition

Deutlich zu erkennen ist der Anstieg des ohmschen Widerstands bei Quecksilberexposition. Dieser tritt jedoch erst ab einem größeren Anteil quecksilberhaltigen Stickstoffs im Gasgemisch ein. Außerdem ist vor diesem Anstieg ein Drift des Widerstandswerts nach unten zu sehen, der sich nach Ausschalten des Quecksilbergasstroms fortsetzt. Der Widerstandsanstieg bei Quecksilberexposition lässt sich durch eine Amalgamation der Goldpartikel erklären. Im Widerspruch hierzu steht jedoch die vollständige Reversibilität des Messeffekts auch ohne Erhitzen der Probe.

Neben einer Optimierung des Sensoraufbaus ist daher die genauere Untersuchung der Quecksilberadsorption an das Gold-Aerogel ein Schwerpunkt dieses Projekts.

References

- [1] N. B. French, S. J. Priebe, W. J. Haas, and Jr, "Product Reviews: State-of-the-Art Mercury CEMs," (eng), vol. 71, no. 13, 470A-5A, 1999.
- [2] Y. M. Sabri *et al.*, "Investigation of Hg sorption and diffusion behavior on ultra-thin films of gold using QCM response analysis and SIMS depth profiling," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 39, p. 20929, 2012.
- [3] Kabir, K M Mohibul *et al.*, "Mercury Sorption and Desorption on Gold: A Comparative Analysis of Surface Acoustic Wave and Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors," (eng), *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 31, no. 30, pp. 8519-8529, 2015.
- [4] J. Drelich, C. L. White, and Z. Xu, "Laboratory Tests on Mercury Emission Monitoring with Resonating Gold-coated Silicon Cantilevers," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 6, pp. 2072-2078, 2008.
- [5] K. Schambach, K. Eden, K. Schumacher, and G. Wiegleb, "Micromachined Mercury Sensor," in *Solid-State Device Research Conference, 2002. Proceeding of the 32nd European: IEEE, 2002*, pp. 443-446.
- [6] C. Battistoni *et al.*, "Interaction of mercury vapour with thin films of gold," *Applied Surface Science*, vol. 103, no. 2, pp. 107-111, 1996.
- [7] B. Mazzolai *et al.*, "A microfabricated physical sensor for atmospheric mercury monitoring," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 113, no. 3, pp. 282-287, 2004.
- [8] M. J. Griffin *et al.*, "A Nanoengineered Conductometric Device for Accurate Analysis of Elemental Mercury Vapor," (eng), *Environmental science & technology*, vol. 50, no. 3, pp. 1384-1392, 2016.
- [9] S. Keebaugh, A. K. Kalkan, W. J. Nam, and S. J. Fonash, "Gold Nanowires for the Detection of Elemental and Ionic Mercury," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 9, H88, 2006.
- [10] T. P. McNicholas *et al.*, "Sensitive Detection of Elemental Mercury Vapor by Gold Nanoparticle Decorated Carbon Nanotube Sensors," (eng), *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces*, vol. 115, no. 28, pp. 13927-13931, 2011.
- [11] A. Freytag *et al.*, "Versatile Aerogel Fabrication by Freezing and Subsequent Freeze-Drying of Colloidal Nanoparticle Solutions" *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, p. 1200-1203, 2015.