

Das Elektrosponnen von halbleitenden Zinndioxidfasern für die Detektion von Wasserstoff

Anna Bungart, Peter Kaul

Institut für Sicherheitsforschung, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, Deutschland

Kontakt: anna.bungart@h-brs.de, peter.kaul@h-brs.de

Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von dünnen keramischen Fasern als halbleitendes Sensormaterial zum Nachweis von Wasserstoff, möglichst bei Raumtemperatur. Die elektrische Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide ändert sich durch die Einwirkung von oxidierenden und reduzierenden Gasen auf die Oberfläche des Metalloxids. Dieser Effekt kann zur Messung der Gaskonzentration genutzt werden. Die Reaktion von Zinn(IV)-oxid mit Wasserstoff basiert auf der Reduktion des Zinn(IV)-oxids zum Zinn, wobei die Elektronen des Zinn(IV)-oxids im metallischen Zinn verbleiben und dort im nicht gebundenen Zustand zu einer Leitfähigkeitserhöhung beitragen. Die Reaktion des Wasserstoffes kann sowohl mit den Sauerstoffatomen des Oxids als auch mit adsorbierten Sauerstoffatomen an der Oxidoberfläche stattfinden.[6] Da die Reaktionen an der Oberfläche des Oxids stattfinden, sollten Sensoren mit einer großen Oberfläche im Vergleich zu metalloxidischen Bulkmaterialien eine höhere Empfindlichkeit aufweisen. [3] Die Verwendung von Fasern anstelle von Dünn- oder Dickschichten führt dabei zu einer besseren Sensitivität gegenüber Gasen. [3] So konnten Cho et al zeigen, dass amorphe InGaZnO_4 -Nanofasern eine 3,7-fach höhere Sensitivität gegenüber Stickoxiden im Vergleich zu Dünnfilmen haben. [2] [3] Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass metalloxidische Fasern im Vergleich zu Dünn- und Dickschichten eine höhere Leitfähigkeit haben. [3]

Methoden und Materialien

Elektrosponnen

Für die Herstellung der Fasern wird das Elektrosponnenverfahren eingesetzt. Beim Elektrosponnen werden dünne Polymerfäden durch die Induzierung eines elektrischen Feldes zwischen zwei Elektroden über das Anlegen einer Hochspannung an den Elektroden, erzeugt. [10] Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau und das Prinzip des Elektrosponnens. Der Aufbau einer Elektrosponningapparatur besteht aus einer Kapillare, durch die die verwendete Lösung zur Spinnnadel geleitet wird, die gleichzeitig die erste Elektrode darstellt. Die gegenüberliegende Elektrode ist die Gegenelektrode an der die Fasern aufgefangen werden. Durch Integration eines Sensorsubstrates in die Gegenelektrode ist es möglich, den Spinnfaden direkt auf eine Interdigitalstruktur des Substrates zu applizieren. Abb. 2 zeigt den Aufbau der eingesetzten Gegenelektrode.

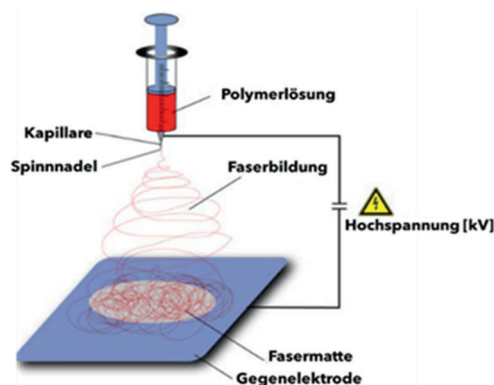


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau und Funktionsprinzip des Elektrosponnens. Die Faserbildung findet zwischen den Elektroden durch das Anlegen der Hochspannung statt.[5]

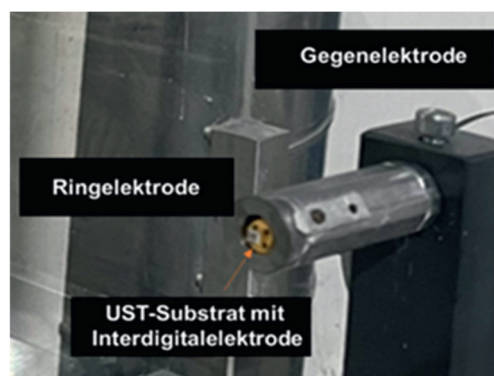


Abb. 2: Aufbau der eingesetzten Gegenelektrode mit Ringelektrode und integriertem Sensorsubstrat das die Interdigitalstruktur auf der Oberfläche enthält.

Um keramische Fasern herstellen zu können, wird eine Polymerlösung verwendet, in die Zinn (IV)-chlorid Pentahydrat gegeben wird. In der folgenden Auflistung sind die getesteten Spinnlösungen mit den zugehörigen Spinnparametern und den Umgebungsbedingungen gelistet.

1. Spinnlösung (1): 3,0315g. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 6,0261g 25%tiger Polyvinylacetat ($M_w=500.000\text{g/mol}$) Aceton Lösung. Eingesetzte Spinnparameter: 3 $\mu\text{L/min}$ als Flussrate, 6,8kV Spannung, 10cm Elektrodenabstand, 57% relative Luftfeuchte, 22°C Umgebungstemperatur.
2. Spinnlösung (2): 0,9522g Polyvinylacetat ($M_w=500.000\text{g/mol}$) und 1,7489g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 0,6792g Ethanol und 3,0353g Aceton. Eingesetzte Spinnparameter: 25 $\mu\text{L/min}$ als Flussrate, 8,6kV Spannung, 15cm Elektrodenabstand, 53% relative Luftfeuchte, 22,3°C Umgebungstemperatur.

Sintern

Ziel des Sinterns ist es zum einen das Zinn (IV)-chlorid Pentahydrat zu Zinn (IV)-oxid umzusetzen und

zum anderen das Polymer und Lösemittelreste aus den Fasern zu entfernen. Das Sintern der Fasern erfolgt direkt auf dem Sensorsubstrat über das Anlegen verschiedener Spannungen an das Platinheizelement des Substrates (unbeschichtete Gassensoren der Firma UST, TO-39, mikrostrukturiertes Al_2O_3 Substrat mit Platinheizer und Platininterdigitalstruktur, Abmessung $2 \times 2,3 \text{ mm}^2$). Die verwendeten Platinelemente sind Pt_{10} Heizer. Die Temperatur des Heizelements ist mit einer von UST empirisch ermittelten Formel in Abhängigkeit von der Heizspannung bestimmbar. [15] Für das Sintern werden zwei Heizkurven eingesetzt.

1. Heizkurve (1): Aufheizen der Fasern mit einer Heizrate von $50^\circ\text{C}/\text{min}$ mit anschließendem Sintern bei 530°C an der Luft für 5 Stunden.
2. Heizkurve (2) Sintern der Fasern bei 600°C für 15 Minuten an der der Umgebungsluft.

Gasmischermessungen

Für die Bestimmung der Wasserstoffsensitivität der Fasern, wird ein Gasmessaufbau verwendet (Abb. 3). Der Gesamtfluss sowie die relative Luftfeuchte ($rH = 10\text{--}95\%$) wird über die Massflowcontroller (MFC) fünf und sechs eingestellt, der Gesamtfluss wird bei allen Messungen konstant auf 200 sccm gehalten. Im gezeigten Aufbau wird an MFC1 ein Testgas mit einer 100% Wasserstoffkonzentration angeschlossen (für die Ergebnisse, die hier gezeigt werden).

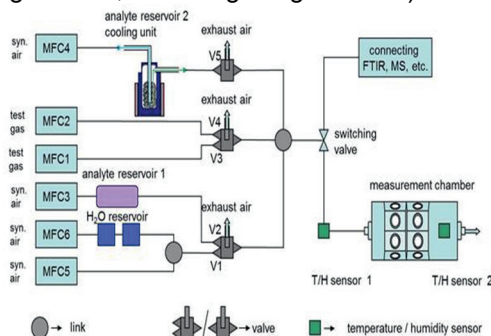


Abb. 3: Schematischer Aufbau des verwendeten Gasmessaufbaus mit 6 Massflowcontrollern.

Die Konzentration des Testgases in der Messkammer ergibt sich aus der Konzentration des angeschlossenen Testgases und dem Verhältnis aus dem eingestellten Fluss des Testgases und dem Gesamtfluss.

$$C_{\text{Testgas, Messkammer}} = \frac{C_{\text{Testgas, Flasche}} \cdot F_{\text{Testgas}}}{F_{\text{Ges}}}$$

Die Steuerung der Ventile und das Einstellen der Flüsse und Konzentrationen erfolgt über ein Labview Programm des Gasmessaufbaus.

Mikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Vermessung der gesinterten Fasern werden zwei Digitalmikroskope von Keyence VHX 7000 mit maximal 2500-facher Vergrößerung verwendet. Um eine Aussage über die Morphologie der Fasern und deren Kontaktierung auf, an und zwischen den Elektroden der Interdigitalstruktur

machen zu können werden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit einem FE-SEM ZEISS Ultra 55 erstellt. Die Aufnahmen der Fasern erfolgen direkt auf den Substraten. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls wird mit 15,00kV und 7kV eingestellt.

Ramanmikrospektroskopie

Zur Charakterisierung der Fasern wird ein Ramanmikroskop Bruker Senterra verwendet. Die Raman-spektren geben Auskunft über mögliche Verunreinigungen in den Fasern und können zur Bewertung der kristallinen Zusammensetzung herangezogen werden. Die eingesetzten Messparameter sind 20mW Laserstärke mit 532nm Laserwellenlänge. Die Integrationsdauer beträgt 10s pro Messpunkt, die Scanzahl ist mit 3 Scans pro Messpunkt ausgewählt. Der wellenlängendispersive Detektor wird auf Wellenzahlen im Bereich von 50cm^{-1} bis 1550cm^{-1} eingestellt. Der Laserspot auf der Messstelle beträgt ca. $1\mu\text{m}$ im Durchmesser. Mit dem Ramanmikroskop können so Spektren punktweise auf der Faser aufgenommen werden. Der Laserstrahl wird durch das Objektiv auf die Probe eingekoppelt und das gestreute Licht durch das Objektiv zum Detektor geleitet. Die Auswahl der Messpunkte sowie die Auswertung der Spektren erfolgt über die Bruker-Software- „Opus“.

Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln sind exemplarisch einige Ergebnisse der Arbeit gelistet, da alle Ergebnisse den Umfang dieses Beitrags überschreiten würden. Insgesamt konnten mit verschiedenen Spinn- und Sinterparametern 14 Sensoren erfolgreich hergestellt und untersucht werden.

Herstellung der Fasern

Abb. 4 zeigt exemplarisch mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugte Fasern auf den Interdigitalelektroden des Sensorsubstrats bei 350x-facher Vergrößerung. Der Mittelwert der gemessenen Faserdurchmesser beträgt $2,3 \pm 0,6\mu\text{m}$. Durch Variation der Spinnlösung können Fasern mit mittleren Durchmessern zwischen $1,2\mu\text{m}$ und $4,0\mu\text{m}$. realisiert werden. Abb. 5 zeigt die Fasern aus Abb. 4 bei 1000x-facher Vergrößerung. Die Fasern sind nach dem Sintern erhalten und mit den Elektroden verbunden. Aus den Aufnahmen ist gut zu erkennen, dass die Fasern nach dem Sintern gleichmäßig und durchgehend über die Finger der Interdigitalstruktur ausgerichtet sind. Abb. 6 zeigt die Fasern bei 800-facher Vergrößerung im Elektronenmikroskop. Zu sehen ist die Verbindung der Fasern zwischen, auf und an den Elektroden der Interdigitalstruktur. Die Fasern hängen als keramische Fasern zwischen den erhöhten Elektroden und haben keinen Kontakt mit dem Sensorsubstrat. Durch den Sinterprozess sind die Fasern an den Rändern der Elektroden festgesintert.

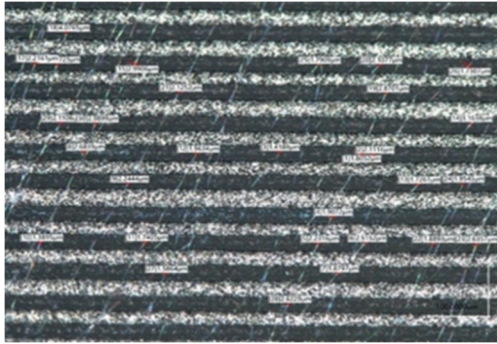


Abb. 4: Mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) hergestellte Fasern (350-fach Vergrößert).

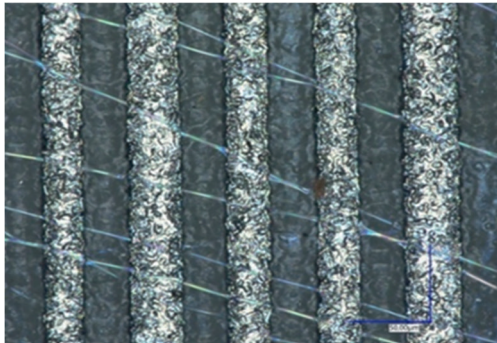


Abb. 5: Ausschnittvergrößerung von Abb. 4 bei 1000-facher Vergrößerung.

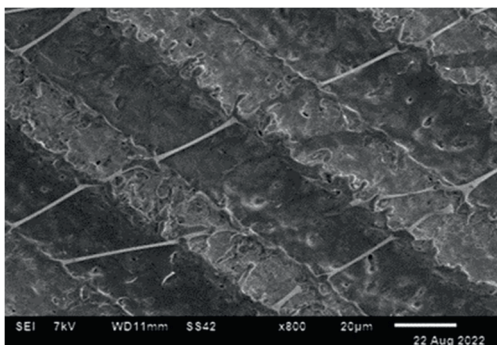


Abb. 6: Mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugte Fasern bei 7kV und 800-facher Vergrößerung.

Abb. 7 zeigt die morphologische Struktur der mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugten Fasern. Die Fasern zeigen eine glatte Oberfläche mit einzelnen Riffeln. Eine Ausprägung von einzelnen Körnern mit versinterten Korn-Korn-Übergängen konnte nicht beobachtet werden. Sensoren, die mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) erzeugte Fasern enthalten, weisen deutlich kleinere Durchmesser von $0,73 \pm 0,16 \mu\text{m}$ auf. Die Fasern liegen hier nicht mehr geordnet über die Elektroden und sind untereinander vernetzt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Fasern teilweise eine eher flache Struktur haben. Die Fasern bleiben auch hier nach dem Sintern erhalten und hängen in der Luft zwischen den Fingern der Interdigitalstruktur.

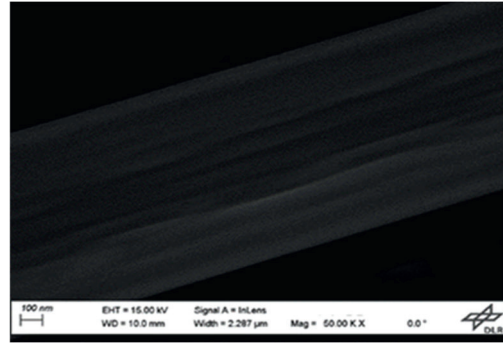


Abb. 7: Morphologie der mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugten Fasern bei 50.000-facher Vergrößerung.

Sintern

Abb. 8 zeigt den zeitlichen Verlauf des Widerstands von Fasern, die mit Spinnlösung (2) hergestellt wurden, während dem Sintervorgang mit Heizkurve (1). Die ursprünglich nicht leitfähigen Fasern gehen ab einer Temperatur von etwa 340°C in den leitfähigen Zustand über. Der Abfall bis zur endgültigen Sintertemperatur deutet darauf hin, dass sich das ursprüngliche Salz in das Oxid umwandelt und dass eine miteinander verbundene kristalline Struktur aus SnO_2 gebildet wird, die das typische halbleitende Verhalten über der Temperatur zeigt.

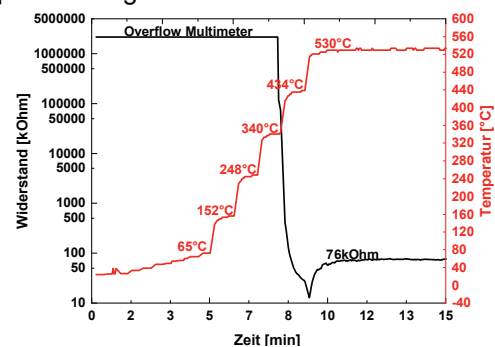


Abb. 8: Zeitlicher Widerstandsverlauf (schwarze Kurve) von mit Spinnlösung (2) hergestellten ursprünglich nicht leitfähigen Fasern während dem Sintern mit Heizkurve (1) mit eingezeichneter Temperatur/Zeitkurve (rot).

Gasmessungen

Abb. 9 zeigt einen Ausschnitt aus dem Widerstandsverlauf der mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) gesinterten Fasern bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurve dient der Erstellung der Arrheniuskurve. Auffällig sind hier die bereits bei niedrigen Temperaturen vorhandenen kleinen Widerstandswerte (im Vergleich zu polykristallinen Dünn- oder Dickschichtsensoren), obwohl die Elektroden der Interdigitalstruktur nur mit wenigen Fasern belegt sind.

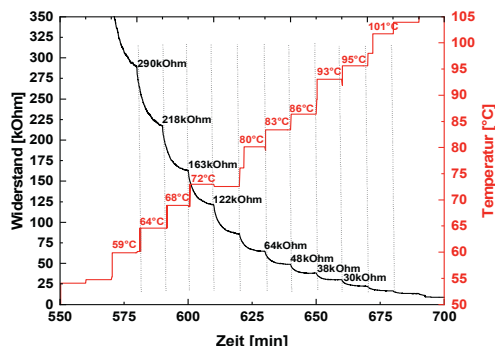


Abb. 9: Widerstandsverlauf (Ausschnitt, schwarze Kurve) von mit Spinnlösung (2) hergestellten und mit Heizkurve (1) gesinterten Fasern bei verschiedenen Temperaturen (rote Kurve).

Abb. 10 gibt die Arrheniuskurve der Widerstandstemperaturwerte aus Abb. 9 an. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Steigung der Kurve zu $E_A = 1,45\text{eV}$. Die Kurve wurde mit der linearen Fitfunktion mit Origin ermittelt.

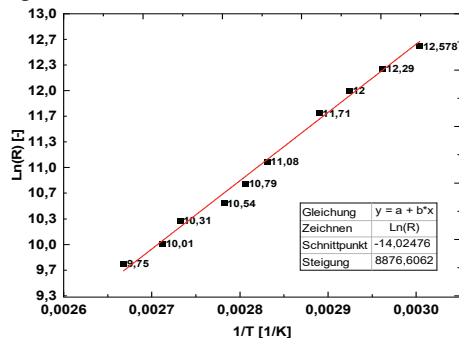


Abb. 10: Arrheniuskurve der in Abb. 9 gemessenen temperaturabhängigen Widerstandswerte.

Abb. 11 zeigt den zeitlichen Widerstandsverlauf von mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) hergestellten Fasern bei steigenden Temperaturen und 20.000ppm Wasserstoffzugabe.

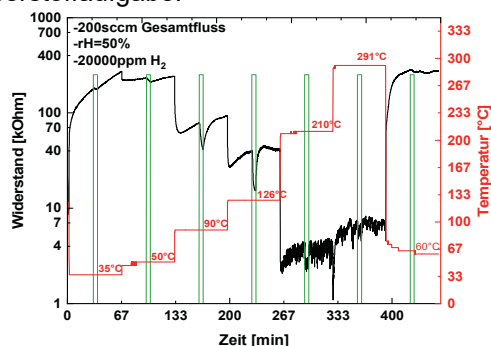


Abb. 11: Widerstandsverlauf (schwarze Kurve) der mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) erzeugten Fasern bei 20.000ppm Wasserstoff über 5 Minuten (grüner Balken) bei 200sccm Gesamtfluss und $rH = 50\%$, bei verschiedenen Temperaturen (rote Kurve).

Solange der Widerstandswert der Fasern oberhalb von etwa $10\text{k}\Omega$ liegt, sind bei den verschiedenen Temperaturen deutlich Abnahmen der Widerstände bei Wasserstoffzugabe erkennbar. Unterhalb von Wi-

derstandswerten von $4\text{k}\Omega$ nimmt das Rauschen deutlich zu und es können die Änderungen nicht mehr sinnvoll gemessen werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass erstens auch niedrige Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 10ppm bei höheren Temperaturen bei allen Sensoren gemessen werden können und zweitens deutliche Signale bei Wasserstoffzugabe erkannt werden, wenn die Widerstandswert oberhalb von $10\text{k}\Omega$ bleibt. Aus Platzgründen können die Ergebnisse hier aber nicht mehr dargestellt werden. Bei allen Messungen ist das starke Ansteigen des Widerstandes auffällig, wenn die Temperatur im letzten Schritt von ca. 290°C wieder auf nahe Zimmertemperatur gesenkt wird. Abb. 12 zeigt die Sensitivitätskurve für die Widerstandsänderung $(R-R_0)/R_0$ der Fasern bei 20.000ppm Wasserstoff an. Die Sensitivität steigt mit zunehmender Temperatur, durchläuft zwischen 125°C und 175°C ein Maximum und sinkt darauf wieder.

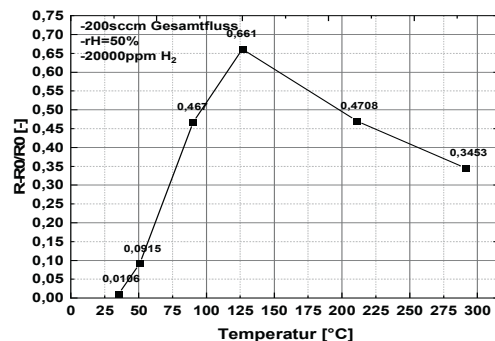


Abb. 12: Sensitivitätsverlauf der Fasern bei steigender Temperatur mit 20.000ppm Wasserstoff. Die Fasern wurden mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) hergestellt.

Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren wurden auf den Fasern an unterschiedlichen Stellen gemessen. Abb. 13 gibt die gemessenen Punkte in farbiger Darstellung mit nummerierten Messpunkten an, deren Spektren in Abb. 14 dargestellt sind.

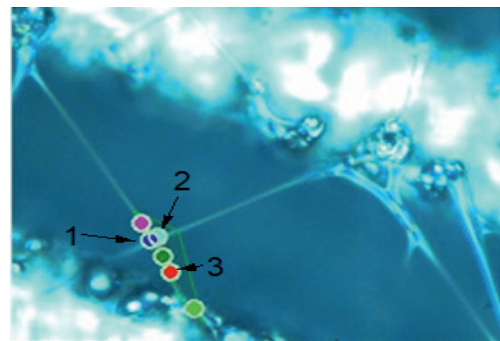


Abb. 13: Auf den Fasern gemessene Punkte. Die Spektren der nummerierten Messpunkte sind in Abb. 14 dargestellt. Die Spektren wurden mit Fasern aufgenommen, die aus Spinnlösung (2) bestehen und mit Heizkurve (1) gesintert wurden.

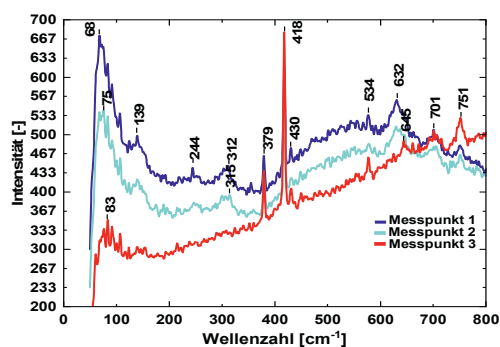


Abb. 14: Raman-Spektren der nummerierten Messpunkte aus Abb. 13 mit eingetragenen Wellenzahlen der Peaks.

In Abb. 14 sind die wichtigsten Peaks markiert, die Diskussion der Ergebnisse erfolgt im nächsten Kapitel. Der wesentliche Unterschied der Spektren 1 und 2 zum Vergleich zu 3 ist das Vorhandensein des Peaks bei 632cm^{-1} , der immer an den Stellen erscheint, an denen zwei Fasern zusammengesintert sind und mehr Bulk-Material im Vergleich zur reinen Faser aufweisen. Verunreinigungen durch das verwendete Polymer oder das Salz konnten nicht gefunden werden.

Diskussion

Über die getesteten Spinnlösungen konnten Fasern erzeugt werden, die auch nach dem Sintern sowohl mit Heizkurve (1) als auch (2) erhalten geblieben sind. Die Spinnlösungen ergeben Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern und Durchmesserverteilungen. Die mit Spinnlösung (2) gesponnenen Fasern ergeben mit den verwendeten Spinnparametern und der eingesetzten Heizkurve (1) deutlich kleinere Durchmesser mit höherem Vernetzungsgrad. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen sowohl die Kontaktierung als auch die Oberflächenmorphologie der Fasern. Die Fasern zeigen, anders als in anderen Arbeiten (Abb. 15) [18] [11], keine porösen Körner, sondern eine glatte Struktur mit vereinzelt Riffeln (Abb. 7).

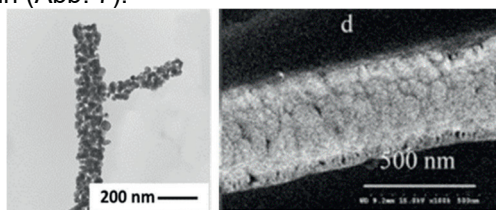


Abb. 15: TEM-Aufnahme von Zinndioxidfasern aus $6,8\%$ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $17,2\%$ PVP und $75,8\%$ DMF (links) und SEM-Aufnahme von Zinndioxidfasern aus Polyvinylalkohol (PVA) und $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Fasern zeigen eine poröse Struktur mit Korn-Korn Übergängen. [16] [18]

Die Art des verwendeten Polymers, Lösemittels sowie die Art der Vorläufersubstanz und eingesetzter Mengenanteil scheint einen Einfluss auf die Morphologie der Fasern zu haben. So zeigen die in dieser Arbeit hergestellten Fasern mit $33,4\%$ und $27,26\%$

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu den Fasern aus der Literatur mit $6,8\%$ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $6,25\%$ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eine glatte Oberfläche mit Riffeln. Es liegen aufgrund der großen Menge des $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ möglicherweise auch sehr feine Körner vor, die bei gezeigter Vergrößerung und auch bei maximal möglicher Vergrößerung nicht sichtbar gemacht werden konnten. Die Riffeln in den Fasern (Abb. 7) resultieren dabei sehr wahrscheinlich aus dem Herstellungsprozess und/oder dem Sintervorgang. Die Raman-Spektren (Abb. 14) zeigen in Abhängigkeit vom Messpunkt leichte Verschiebungen in den Peaks im Vergleich zu Literaturwerten, was auf das Vorhandensein unterschiedliche Kristallinitäten hindeutet. [13]. Der Peak mit der Wellenzahl 632cm^{-1} entspricht jedoch dem A_{1g} Modus von rutilen Zinndioxid. [4] Die Gittervibrationsmoden für rutilen Zinndioxid betragen nach der Gruppentheorie $\Gamma = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$, wobei nur die $1B_{1g}$, $1E_g$, $1A_{1g}$, und $1B_{2g}$ Raman-aktive Moden sind. [4] Die Wellenzahlen der einzelnen Moden betragen 479cm^{-1} (E_g), 632cm^{-1} (A_{1g}) und 776cm^{-1} (B_{2g}) (experimentelle Werte). [13] Wenn alle drei Peaks im Spektrum vorliegen, dann weist dies auf eine rutil Kristallstruktur des Zinndioxids hin. [13] Vibrationsmoden bei 315cm^{-1} und 690cm^{-1} sind IR-aktive Zinndioxidmoden, die bei Zinndioxid Nanostäben aufgrund der geringen Größe aufgrund quantenmechanischer Effekte, sogenannter „Nanoeffekte“ Raman-aktiv werden können [13]. Die Spektren der Fasern (Abb. 14) zeigen Peaks bei 632cm^{-1} und 313cm^{-1} die dem Zinndioxid zugeordnet werden können. Die Peaks bei 417cm^{-1} können dem A_{1g} Modus von Aluminiumoxid und somit dem Material zwischen bzw. unter den ID-Fingern der Substrate zugeordnet werden. [7] An den Stellen, an denen sich die Fasern in Abb. 13 überschneiden werden die Aluminiumoxidpeaks schwächer, während die Peaks des Zinndioxids bei 632cm^{-1} und 313cm^{-1} stärker werden. Der Widerstandsverlauf der Fasern während dem Sintern weist zusätzlich darauf hin, dass in den Fasern eine Umwandlung ab circa 340°C des Salzes zum Oxid stattfindet (plötzliches Abfallen des Widerstands in Abb. 8). Die Fasern zeigen bei der Anwesenheit von 20.000ppm Wasserstoff bereits ab 50°C eine gut messbare Sensorantwort. Unter den gemessenen Bedingungen haben die Fasern bei 130°C ihre größte Sensitivität gegenüber Wasserstoff. Dieses Ergebnis lässt sich mit den Ergebnissen von Ab Kadir et al [1] vergleichen, die hohle Zinndioxidfasern aus Polyacrylnitril, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und DMF mit einem Sensitivitätsmaximum gegenüber Wasserstoff von 150°C hergestellt haben. Die Modelle für die Widerstandsabnahme bei Kontakt von Metalloxiden mit reduzierenden Gasen entspricht den bereits publizierten Ergebnissen [6] [17] [1] [17], so dass hier davon ausgegangen wird, dass der Sensormechanismus sich nicht unterscheiden wird. Die Bandlücke von tetragonal rutilen elektrogesponnenen Zinndioxidfasern

wurde in der Literatur mit 3,59eV, die von tetragonal rutilen-amorphen im Bereich von 3,3-3,9eV bestimmt. [9] Die hier bestimmte Bandlücke beträgt dagegen nur 1,45eV, Phuoc, Hung et al. konnten für elektrogesponnene Zinndioxidfasern mit 0,61eV ebenfalls eine kleinere Bandlücke bestimmen [12] und Meng et al. messen in ihren rutilen Zinndioxidnanostäben mit 2,41eV einen ebenfalls kleineren Wert und erklären dies über die nanoskalige Morphologie der Fasern [13]. Die geringere Bandlücke erklärt auch die hohe Leitfähigkeit der Sensoren bereits bei Zimmertemperatur. Weiterführende Arbeiten werden sich mit Zugabe von Dotierstoffen wie Palladium [14], das Verwenden von Mischoxiden zur Verbesserung der Sensitivität und Selektivität gegenüber Wasserstoff sowie mit einer weiteren Analyse der Modifikation und Morphologie der Fasern beschäftigen. [8]

Literatur

- [1] Ab Kadir, R., Li, Z., Sadek, A. Z., Abdul Rani, R., Zoofakar, A. S., Field, M. R., Ou, J. Z., Chrimes, A. F., and Kalantar-zadeh, K. 2014. *Electrospun Granular Hollow SnO₂ Nanofibers Hydrogen Gas Sensors Operating at Low Temperatures*. *J. Phys. Chem. C* 118, 6, 3129–3139.
- [2] Cho, N. G. and Kim, I.-D. 2011. *NO₂ gas sensing properties of amorphous InGaZnO₄ submicron-tubes prepared by polymeric fiber templating route*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 160, 1, 499–504.
- [3] Christoph Seitz, D. *Kupferoxid-Modellsysteme zur Untersuchung von perkolation-basierter H₂S-Detektion*. http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2018/13820/pdf/SeitzChristoph_2018_10_05.pdf. Accessed 13 October 2022.
- [4] Dharmaraj, N., Kim, C. H., Kim, K. W., Kim, H. Y., and Suh, E. K. 2006. *Spectral studies of SnO₂ nanofibres prepared by electrospinning method*. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and bio-molecular spectroscopy* 64, 1, 136–140.
- [5] Dipl. Chem. Ulrike Wangerheim. 2011. *Untersuchung von physikalisch-chemischen Einflüssen auf die Morphologie elektrogesponnener Nanofasern und deren Anwendung*. Dissertation. <https://www.repo.uni-hannover.de/handle/123456789/7828>. Accessed 13 October 2022.
- [6] Elbel, T., Ed. 1996. *Mikrosensorik*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [7] K R NAGABHUSHANA, B N LAKSHMINA-RASAPPA* and FOURAN SINGH†. *Photoluminescence and Raman studies in swift heavy ion irradiated polycrystalline aluminum oxide*. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12034-009-0076-y.pdf>. Accessed 25 October 2022.
- [8] Lee, J.-H., Kim, J.-H., Kim, J.-Y., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S. 2019. *ppb-Level Selective Hydrogen Gas Detection of Pd-Functionalized In₂O₃-Loaded ZnO Nanofiber Gas Sensors*. *Sensors (Basel, Switzerland)* 19, 19.
- [9] Matysiak, W., Tański, T., Smok, W., and Polishchuk, O. 2020. *Synthesis of hybrid amorphous/crystalline SnO₂ 1D nanostructures: investigation of morphology, structure and optical properties*. *Scientific reports* 10, 1, 14802.
- [10] N. Laar, S. Köppl, E. Wintermantel. *Electrospinning*. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-540-93936-8_19.pdf. Accessed 30 March 2022.
- [11] Park, J. Y., Asokan, K., Choi, S.-W., and Kim, S. S. 2011. *Growth kinetics of nanograins in SnO₂ fibers and size dependent sensing properties*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 152, 2, 254–260.
- [12] Phuoc, P. H., Hung, C. M., van Toan, N., van Duy, N., Hoa, N. D., and van Hieu, N. 2020. *One-step fabrication of SnO₂ porous nanofiber gas sensors for sub-ppm H₂S detection*. *Sensors and Actuators A: Physical* 303, 111722.
- [13] Sun, S., Meng, G., Zhang, G., Gao, T., Geng, B., Zhang, L., and Zuo, J. 2003. *Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders*. *Chemical Physics Letters* 376, 1-2, 103–107.
- [14] Wang, Z., Li, Z., Jiang, T., Xu, X., and Wang, C. 2013. *Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pd(0)-loaded SnO₂ electrospun nanofibers at room temperature*. *ACS applied materials & interfaces* 5, 6, 2013–2021.
- [15] www.ust.de. *MOX-Gassensoren Funktionsprinzip*. <https://www.umweltsensortechnik.de/gassensoren/mox-gassensor-funktionsprinzip.html>. Accessed 12 October 2022.
- [16] Xu, X., Sun, J., Zhang, H., Wang, Z., Dong, B., Jiang, T., Wang, W., Li, Z., and Wang, C. 2011. *Effects of Al doping on SnO₂ nanofibers in hydrogen sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 160, 1, 858–863.
- [17] Zhang, H., Li, Z., Liu, L., Xu, X., Wang, Z., Wang, W., Zheng, W., Dong, B., and Wang, C. 2010. *Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd–SnO₂ composite nanofibers*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 147, 1, 111–115.
- [18] Zhang, Y., Li, J., An, G., and He, X. 2010. *Highly porous SnO₂ fibers by electrospinning and oxygen plasma etching and its ethanol-sensing properties*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 144, 1, 43–48.

Danksagung

Durch die Flutkatastrophe im Juli 2022 in Rheinbach standen leider wichtige Untersuchungsmethoden wie μ -XRD und FE-SEM nicht zur Verfügung. Unser Dank gilt dem DLR-WF und DLR-PI, die die REM-Aufnahmen unkompliziert ermöglicht haben.