

# Aufklärung des Sensormechanismus von chemoresistiven Metalloxidgassensoren mittels transienter IR-Spektroskopie am Beispiel von goldbeladenem Zinnoxid

*Maximilian Pfeiffer<sup>1</sup>, Christian Hess<sup>1</sup>*

*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Peter-Grünberg-Str. 8, 64287 Darmstadt, Deutschland*

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde transiente IR-Spektroskopie in Form von Modulations-Anregungs-Spektroskopie (engl. Modulation-Excitation Spectroscopy, MES) kombiniert mit phasensensitiver Detektion (PSD) zur mechanistischen Untersuchung von unbeladenem und goldbeladenem Zinnoxid als Sensormaterialien für chemoresistive Metalloxidgassensoren verwendet. In Kombination mit *ex situ*-Charakterisierung konnten unter *in situ*-Bedingungen Einblicke in die ablaufenden Oberflächenreaktionen und auftretenden Oberflächenadsorbate gewonnen werden und so neue Oberflächenmechanismen postuliert sowie bestehende Mechanismen weiter bestätigt werden. Dabei konnten Indizien für einen Sauerstoff-Spillover von Gold auf die Zinnoxid-Oberfläche anhand der Unterschiede in den IR-Spektren von unbeladenem und goldbeladenem Zinnoxid gefunden werden. Durch Anwendung der IR-MES konnten die aktiven Spezies der Sensorreaktionen gegenüber den Analyten Ethanol und CO identifiziert werden, als auch neue Oberflächenadsorbate wie CO adsorbiert auf partial negativ geladenen Goldnanopartikeln (CO-Au<sup>δ-</sup>) beobachtet werden. Für beide Sensormechanismen konnten die aktiven Sauerstoff-Spezies unter Zuhilfenahme der mittels PSD ermittelten Zeitwerte bestimmt werden. Darüber hinaus konnte anhand der Zeitwerte die Rolle von Carbonaten und Carboxylaten in den Sensormechanismen aufgeklärt werden. Diese sind nicht direkt in der primären Sensorreaktion beteiligt, sondern akkumulieren lediglich nach deren Ablauf auf der Oberfläche.

**Keywords:** Gassensorik, Zinnoxid, Infrarot-Spektroskopie, Transiente Methoden, Mechanistische Aufklärung

## 1 Einleitung

Zur Ermöglichung eines rationalen Designs auf Basis neuer als auch etablierter chemoresistiver Sensormaterialien ist ein tiefgreifendes Verständnis des zugrundeliegenden Sensormechanismus und dessen Beeinflussung durch Oberflächenbeladungen von großer Wichtigkeit. Für die Untersuchung von chemoresistiven Gassensoren auf Basis von Metalloxiden als Sensormaterial konnten verschiedene Ansätze der *in situ*- und *operando*-Spektroskopie [1,2] eingesetzt werden, um neue Einblicke in den Sensormechanismus von unbeladenen und beladenen Sensormaterialien wie SnO<sub>2</sub> [1,2], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3,4], CeO<sub>2</sub> [5] und LaFeO<sub>3</sub> [6,7] zu erhalten, wie vorherige Studien auf Basis von IR-, Raman- und UV-VIS-Spektroskopie, beispielsweise während der CO- und Ethanol-Gassensorik, gezeigt haben [1-3,7]. So konnten mittels *operando*-DRIFT-Spektroskopie während der CO-Gassensorik [2,8] und kombinierter *operando*-Raman/UV-VIS-Spektroskopie wäh-

rend der Ethanol-Gassensorik [1] wichtige Erkenntnisse zum Sensormechanismus von unbeladenem und goldbeladenem Zinnoxid als chemoresistivem Sensormaterial erlangt werden.

Trotz des großen Potentials etablierter *operando*-spektroskopischer Methoden ist es in vielen Fällen schwierig, die aktiven Oberflächenspezies, die zur einer schnellen, primären Sensorantwort führen, eindeutig anhand ihrer Schwingungsbanden in den IR- und Raman-Spektren zu identifizieren, da sie von sich akkumulierenden, nicht an der Sensorreaktion teilnehmenden, Oberflächenspezies überdeckt werden. Bereits etablierte *in situ*-spektroskopische Ansätze für die Untersuchung von chemoresistiven Gassensoren können jedoch durch transiente spektroskopische Methoden, wie der MES auf Basis von diffuser Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (engl. modulation excitation diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, ME-DRIFTS) ergänzt werden, um eben diese

verdeckten aktiven Oberflächenspezies zu isolieren und weitere Informationen über den Sensormechanismus zu erhalten [9]. Diese Oberflächenprozesse bestimmen maßgeblich die Interaktion zwischen der Gasphase und der Oberfläche des Sensormaterials (Rezeption) und sind somit integral zur Verbesserung von wichtigen Sensoreigenschaften wie Sensitivität, Reversibilität und insbesondere der Selektivität gegenüber dem nachzuweisenden Analytengas [10].

## 2 Experimentaltteil

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde kommerzielles Zinn(IV)oxid  $\text{SnO}_2$  (Sigma Aldrich) verwendet. Die Goldbeladung erfolgte mittels Nass-impregnierung unter Verwendung von 1 mM wässriger  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung, sowie 30 mM wässriger Ammoniak-Lösung. Details der Synthese können Quelle [11] entnommen werden.

Für die Aufnahme der transienten DRIFT-Spektren wurde ein Vertex 70 IR-Spektrometer (Bruker; Messungen während der Ethanol-Gassensorik), sowie ein Invenio R IR-Spektrometer (Bruker; Messungen während der CO-Gassensorik), beide mit eingebautem Flüssigstickstoff-gekühlten MCT-Detektor, verwendet. Beide Spektrometer sind mit einer heizbaren Praying Mantis Gaszelle (Praying Mantis High Temperature, Harrick Scientific Products) ausgestattet, in der die Probe auf einem flachen Edelstahlriegel vorgelegt wird. Die Messzelle wird mit einer Kuppel gasdicht abgeschlossen, die mit einem Quarzglas-Fenster sowie zwei KBr-Fenstern ausgestattet ist. Der Gesamtvolumenstrom der zudosierten Gase ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , 1000 ppm CO in  $\text{N}_2$ , 1000 ppm Ethanol in  $\text{N}_2$ ) beträgt  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  für die Messungen mit Ethanol [11] und  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  für die Messungen mit CO.

Als Referenzspektrum für die Berechnung von  $-\log(R)$  wurde jeweils das Einkanal-spektrum bei Raumtemperatur (Ethanol) [11] oder  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (CO), jeweils in Syntheseluft (80 Vol.%  $\text{N}_2$ , 20 Vol.%  $\text{O}_2$ ), aufgenommen.

Im Vorfeld der zeitaufgelösten *in situ*-DRIFTS-Messungen und der *in situ*-ME-DRIFTS-Messungen werden die verwendeten  $\text{SnO}_2$ -Sensormaterialien in der Messzelle in Syntheseluft bei entweder  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Ethanol-Gassensorik) oder  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (CO-Gassensorik) für 20 min vorbehandelt, um kohlenstoffhaltige Rückstände vorheriger Messungen zu beseitigen. Anschließend wird langsam auf  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und mindestens 20 min bis zum Start der ME-DRIFTS-Messungen gewartet. Eine schematische Darstellung des

verwendeten experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 1 gezeigt.

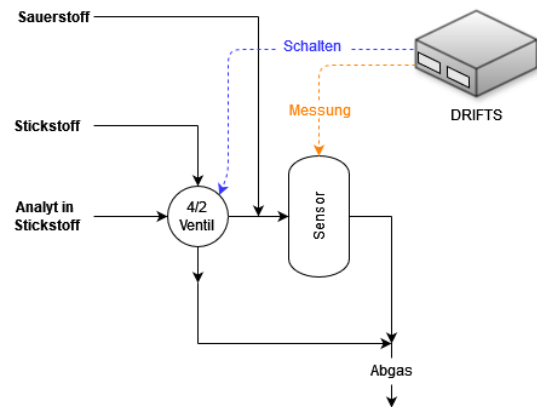


Abb. 1: Schematische Darstellung des verwendeten ME-DRIFTS-Aufbaus für die Untersuchung der Zinnoxid-Sensormaterialien. Die beiden Gas-mischungen, von denen eine den Analyten enthält, werden abwechselnd mithilfe des 4/2-Ventils in die Gaszelle mit dem Sensormaterial dosiert. Das Ventil wird durch das IR-Spektrometer gesteuert, dass gleichzeitig IR-Spektren aufnimmt.

Während der ME-DRIFTS-Messungen wird das Sensormaterial innerhalb eines Modulationszyklus jeweils gleichlang erst 500 ppm des entsprechenden Analyten Ethanol oder CO, je in Syntheseluft als Trägergas, ausgesetzt, gefolgt von Syntheseluft ohne den Analyten. Die Aufnahmegeschwindigkeit des IR-Spektrometers beträgt  $40 \text{ kHz}$ ; es werden 8 Scans pro Spektrum gemittelt, und 60 Spektren pro Modulationszyklus aufgenommen. Die Auflösung der Spektren während der Ethanol (CO)-Gassensorik betrug  $2 (0,5) \text{ cm}^{-1}$ . Daraus resultiert eine Periodendauer pro Modulationszyklus von  $T_{t,\text{EtOH}} = 133,33 \text{ s}$  beziehungsweise  $T_{t,\text{CO}} = 366,35 \text{ s}$ .

Im Rahmen der Datenverarbeitung werden je die ersten 10 Perioden verworfen, da sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hat. Die verbleibenden Perioden (15 für Ethanol, 20 für CO) werden gemittelt, einem Untergrundabzug unterworfen und mittels PSD gemäß Gl. (1) demoduliert und so mittels Fourier-Transformation von der Zeit- in die Phasendomäne überführt.

$$I(\tilde{\nu}, \Phi^{\text{PSD}}) = \frac{2}{T_t} \cdot \int_{t_{\text{cutoff}}}^{t_{\text{end}}} I(\tilde{\nu}, t) \cdot \sin(\omega \cdot t + \Phi^{\text{PSD}}) dt \quad (1)$$

Dabei ist  $\tilde{\nu}$  die Wellenzahl,  $\omega$  die Anregungsfrequenz,  $T_t$  die Periodenlänge und

$\Phi^{\text{PSD}}$  der Phasenwinkel. Die erhaltenen Phasenwinkel  $\varphi_{\text{max}}$  für maximale Bandenintensität können mittels Gl. (2) in Zeitwerte  $\Delta t$  überführt werden.

$$\Delta t = T_t \cdot \left(1 - \frac{\varphi_{\text{max}}}{360^\circ}\right) \quad (2)$$

Für die Berechnung von  $\Delta t$  wurden jeweils 360 PSD-Spektren berechnet, sodass PSD-Spektren im zeitlichen Abstand von 0,37 s (Ethanol) bzw. 1,02 s (CO) berechnet wurden. Für die so berechneten Zeitwerte für ein Bandenmaximum erfolgt eine Abschätzung der zeitlichen Unsicherheit mithilfe der Standardabweichung der Zeitwerte im Bereich von  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  um das Bandenmaximum herum. Sollte die Standardabweichung in diesem Bereich kleiner als der zeitliche Abstand zweier aufgenommener Spektren (2,2 s für Ethanol; 6,1 s für CO) sein, wird stattdessen der zeitliche Abstand zweier Spektren als zeitliche Unsicherheit verwendet.

### 3 Charakterisierung der verwendeten Sensormaterialien

Zur Charakterisierung der verwendeten Sensormaterial-Proben wurden diese mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Mittels ICP-OES wurde ein Massenanteil von 0,56 Gew.% Gold in der goldbeladenen Probe bestimmt. Mittels XPS wurde die Au 4f-Photoemission der 0,56 Gew.% Au/SnO<sub>2</sub>-Probe genauer auf den Oxidationszustand der Goldbeladung untersucht [11]. Peak-Fitting der erhaltenen Signale ergab, dass auf der Oberfläche lediglich metallisches Gold und keine kationischen Goldspezies vorliegen.

### 4 Transiente IR-Spektroskopie während der Ethanol-Gassensorik

Zur Untersuchung der Ethanol-Gassensorik auf SnO<sub>2</sub> und Au/SnO<sub>2</sub> wurden Messungen mittels zeitaufgelöster *in situ*-DRIFT-Spektroskopie und *in situ*-ME-DRIFTS durchgeführt. Während letztere im Folgenden im Detail diskutiert werden, sollen die Ergebnisse der zeitaufgelösten *in situ*-DRIFT-Spektroskopie lediglich kurz zusammengefasst werden. Eine tiefere Diskussion kann Quelle 11 entnommen werden.

Abbildung 2 zeigt Übersichtsspektren während der zeitaufgelösten *in situ*-DRIFTS-Messungen an Au/SnO<sub>2</sub>.

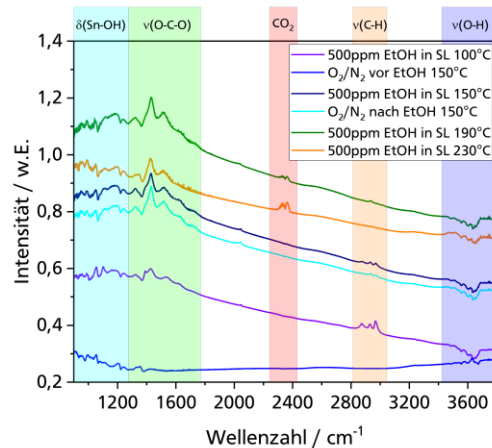


Abb. 2: DRIFT-Spektren einer 0,56 Gew.% Au/SnO<sub>2</sub>-Probe, aufgenommen vor, während und nach der Zudosierung von 500 ppm Ethanol in synthetischer Luft bei 150 °C, sowie während des Zudosierens von 500 ppm Ethanol in synthetischer Luft bei 100, 190 und 230 °C. Bereiche charakteristischer Schwingungsbänder sind farblich markiert; EtOH: Ethanol;

Vor der Zugabe von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft werden hauptsächlich Streck- und Deformationsschwingungen für Hydroxyl-Gruppen auf der Probenoberfläche beobachtet, Adsorbate wie Carbonate und Carboxylate liegen, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen vor (blaues Spektrum). Nach Zuschalten von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft werden Änderungen in allen Bereichen der charakteristischen Schwingungsbänder beobachtet (violettes Spektrum). Allem voran werden neue Banden im Bereich der C-H Streckerschwingungen beobachtet, die Ethanol und möglichen Adsorbaten wie Ethoxy-, Formiat- und Acetat-Spezies zugeordnet werden. Auch kommt es zur Bildung von Carbonaten und Carboxylaten. Dies geht einher mit einer Abnahme der Banden der terminalen und verbrückten Hydroxyl-Spezies. Diese Änderungen sind nach Ende der Zugabe von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft nicht vollständig reversibel (hellblaues Spektrum), es kommt jedoch zu einer leichten Abnahme der Intensität des Untergrunds, sowie der Bandenintensität der Adsorbate. Während bis 150 °C keine Bildung von CO<sub>2</sub> beobachtet wird, kommt es ab 190 °C zur Bildung von CO<sub>2</sub> bei gleichzeitigem Verschwinden der Banden für die Ethoxy-, Formiat- und Acetat-Spezies.

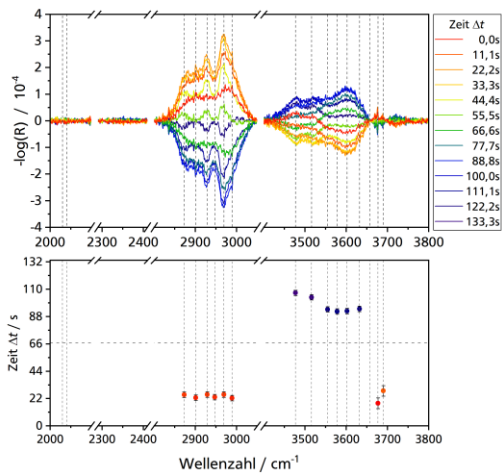


Abb. 3: Ausschnitt der PSD-Spektren mit Untergrundabzug von 2000-3800  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{SnO}_2$  während des periodischen Zudosierens von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft bei 150 °C (oben) sowie der Zeitwerte  $\Delta t$  mit zeitlicher Unsicherheit (unten).

Diese Ergebnisse werden durch die ME-DRIFTS-Ergebnisse für  $\text{SnO}_2$  und 0,56 Gew.%  $\text{Au/SnO}_2$  ergänzt. Sie dienen insbesondere dazu, die aktiven Oberflächenspezies der Ethanol-Gassensorik, die unmittelbar auf die Exposition zu 500 ppm Ethanol periodischen reagieren, zu identifizieren, sowie einen tieferen Einblick in die zeitliche Abfolge deren Bildung zu erhalten.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die PSD-Spektren im Bereich von 2000-3800  $\text{cm}^{-1}$  während des periodischen Zudosierens von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft bei 150 °C. Für beide Proben werden während der ersten Halbperiode zunehmende Schwingungsbanden für Ethanol und seine Adsorbate (2850-3050  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie zunehmende als auch abnehmende Banden für Hydroxyl-Gruppen beobachtet. Banden für  $\text{CO}_2$  (2300-2400  $\text{cm}^{-1}$ ) werden für beide Proben nicht beobachtet. Im Gegensatz zu  $\text{SnO}_2$  zeigt 0,56 Gew.%  $\text{Au/SnO}_2$  zwei überlappende Schwingungsbanden bei 2030 und 2040  $\text{cm}^{-1}$ , welche unter stationären Bedingungen während der zeitaufgelösten DRIFT-Spektroskopie nicht beobachtet werden konnten, sondern lediglich unter den hier verwendeten periodisch wechselnden Bedingungen. Sie können CO adsorbiert auf partial negativ geladenen Goldnanopartikeln ( $\text{CO-Au}^\delta$ ) zugeordnet werden [12-14] und stellen ein Oberflächenadsorbat dar, dass zuvor für die Ethanol-Gassensorik nicht beobachtet wurde. Zeitlich weist diese Bande ihr Maximum in der zweiten Halbperiode nach etwa 100,0 s auf, während der kein Ethanol zugegen ist.

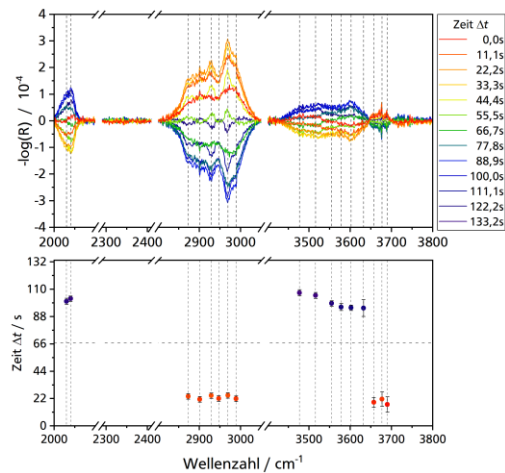


Abb. 4: Ausschnitt der PSD-Spektren mit Untergrundabzug von 2000-3800  $\text{cm}^{-1}$  für 0,56 Gew.%  $\text{Au/SnO}_2$  während des periodischen Zudosierens von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft bei 150 °C (oben) sowie der Zeitwerte  $\Delta t$  mit zeitlicher Unsicherheit (unten).

Durch Auswertung der zeitlichen Feinstruktur der überlappenden Banden von 2850-3050  $\text{cm}^{-1}$  konnten sechs einzelne Banden isoliert werden, die unterschiedliche Zeitwerte zeigen. Für 0,56 Gew.%  $\text{Au/SnO}_2$  zeigen je drei etwa gleiche Zeitwerte von  $24,2 \pm 2,1$  s und  $21,8 \pm 2,1$  s. Da die Zeitwerte nicht im Fehlerbereich des jeweils anderen Zeitwerts liegen, können die Banden unterschiedlichen Spezies zugeordnet werden, die nacheinander gebildet werden. So können die Banden bei 2901, 2947 und 2989  $\text{cm}^{-1}$  den C-H-Streckschwingungen von adsorbiertem Ethanol zugeordnet werden, die Banden bei 2873, 2929 und 2969  $\text{cm}^{-1}$  den Streckschwingungen von Ethoxy-, Formiat- und Acetat-Spezies [1,3,12,15]. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass im Rahmen der Adsorption von Ethanol und der Bildung oxidierter Adsorbate (Formiat, Acetat) Protonen auf Sauerstoff-Spezies übertragen werden. Gleichzeitig werden jedoch auch verbrückte und terminale Hydroxyl-Spezies verbraucht (3477-3632  $\text{cm}^{-1}$ ) [16-19], da sie Maxima in der zweiten Halbperiode aufweisen. Bei Verwendung einer Sinusfunktion während der PSD liegen die entsprechenden Minima in der ersten Halbperiode bei  $\sim 28$ -40 s, also auf der gleichen Zeitskala wie die Bildung von Oberflächenadsorbaten aus Ethanol. Dabei werden terminale Hydroxyl-Spezies vor verbrückten Hydroxyl-Spezies verbraucht.

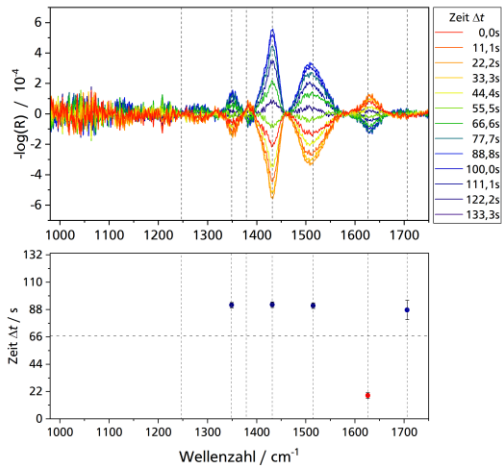


Abb. 5: Ausschnitt der PSD-Spektren mit Untergrundabzug von 980-1800  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{SnO}_2$  während des periodischen Zudosierens von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft bei 150 °C (oben) sowie der Zeitwerte  $\Delta t$  mit zeitlicher Unsicherheit (unten).

Ergänzend zum Bereich von 2000-3800  $\text{cm}^{-1}$  zeigen die Abbildungen 5 und 6 den Bereich von 980-1800  $\text{cm}^{-1}$ , in dem neben einer Bande für physisorbiertes Wasser (1626  $\text{cm}^{-1}$ ) [20] und Acetaldehyd (1706  $\text{cm}^{-1}$ ) [15] hauptsächlich Carbonate und Carboxylate beobachtet werden. Die beiden Banden bei 1379 und 1432  $\text{cm}^{-1}$  können Carbonaten [20-22] zugeordnet werden, die Banden bei 1349 und 1515  $\text{cm}^{-1}$  Carboxylaten [21,22]. Zeitlich liegen sie in der zweiten Halbperiode vor der Bande bei 2030  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{CO-Au}^{\delta-}$  und der Regenerierung der meisten verbrückten und terminalen Hydroxyl-Spezies.

Das beobachtete Zeitverhalten weist darauf hin, dass diese nicht auf direktem Weg während der Reaktion von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Au/SnO}_2$  mit Ethanol gebildet werden, sondern als Zersetzungsprodukte von Ethoxy-, Formiat- als auch Acetat-Spezies, welche wiederum basierend auf den erhaltenen Zeitwerten zu  $\text{CO}_2$  dissoziieren können. Auch scheinen sie in der Nähe von Goldnanopartikeln unter Bildung von Hydroxyl-Gruppen zu  $\text{CO}$  zu dissoziieren, wie die Bande bei 2030  $\text{cm}^{-1}$  zeigt. Da  $\text{CO}$  nicht in der Gasphase beobachtet wird, wird das so gebildete  $\text{CO}$  nicht in die Gasphase freigesetzt, sondern nur nach vorheriger Oxidation als  $\text{CO}_2$  desorbiert. Der Vergleich der Intensitäten ausgewählter Banden der PSD-Spektren beider Proben zeigt, dass das goldbeladene Zinnoxid geringere Änderungen der Intensitäten der Ethoxy-, Formiat- und Acetat-Spezies sowie der Hydroxyl-Gruppen zeigt.

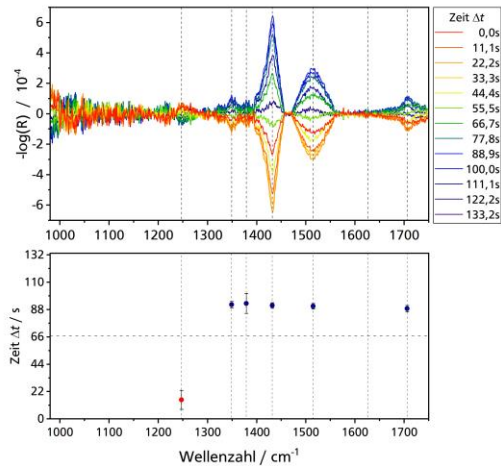


Abb. 6: Ausschnitt der PSD-Spektren mit Untergrundabzug von 980-1800  $\text{cm}^{-1}$  für 0,58 Gew.%  $\text{Au/SnO}_2$  während des periodischen Zudosierens von 500 ppm Ethanol in Syntheseluft bei 150 °C (oben) sowie der Zeitwerte  $\Delta t$  mit zeitlicher Unsicherheit (unten).

Dies kann durch den postulierten Sauerstoff-Spillover in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der zeitaufgelösten *in situ*-DRIFTS-Messungen erklärt werden.

Auf Grundlage der spektroskopischen Ergebnisse für die beobachteten Oberflächen-spezies kann daher der in Abbildung 7 dargestellte Mechanismus vorgeschlagen werden. [11]

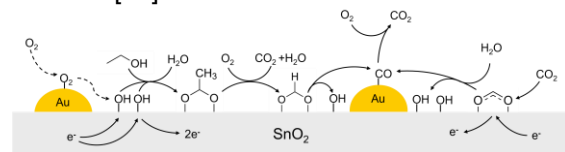


Abb. 7: Vorgeschlagener Mechanismus für die Ethanol-Gassensorik über goldbeladenem Zinnoxid.

Nach diesem Mechanismus adsorbiert Sauerstoff aus der Gasphase auf den metallischen Goldnanopartikeln und wird unter Aufnahme von zwei Elektronen durch einen Sauerstoff-Spillover auf das Zinnoxid transferiert, wo es in Form von Hydroxyl-Gruppen oder mit Hydroxyl-Gruppen in Interaktion stehenden Sauerstoff-Spezies vorliegt. Durch die Aufnahme von Elektronen aus dem Leitungsband kommt es zu einem Anstieg des Sensorwiderstand. Die so gebildeten Sauerstoff-Spezies reagieren mit Ethanol unter Bildung von Wasser und  $\text{CO}_2$  zu Formiaten und Acetaten, wobei es zu einer erneuten Freisetzung von Elektronen kommt, und der Sensorwiderstand abnimmt. Diese Adsorbate können in der Nähe von Goldnanopartikeln zu  $\text{CO}$  und Hydroxyl-Gruppe

dissoziieren, wobei CO nicht in die Gasphase freigesetzt wird, sondern auf Gold adsorbiert, bevor es nach Oxidation als CO<sub>2</sub> in die Gasphase desorbiert. CO<sub>2</sub> selbst kann als Carbonat oder Carboxylat readsorbieren, wodurch erneut Elektronen aus dem Leitungsband gebunden werden, der Sensorwiderstand zunimmt und so die Regeneration des Sensormaterials maßgeblich beeinflusst werden kann [11].

## 5 Transiente IR-Spektroskopie während der Gassensorik: Analytenabhängigkeit

Vor kurzem haben wir die *in situ*-ME-DRIFT-Spektroskopie ebenfalls auf die CO-Gassensorik angewendet. Erste Ergebnisse demonstrieren die Verallgemeinerungsfähigkeit, wie im Folgenden diskutiert wird. Wie schon für Ethanol erläutert, wurde dabei periodisch 500 ppm CO in Syntheseluft zudosiert, um die aktiven Oberflächenspezies zu identifizieren sowie die zeitliche Abfolge dieser zu untersuchen. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die PSD-Spektren von SnO<sub>2</sub> und 0,56 Gew.% Au/SnO<sub>2</sub> bei 150 °C im Bereich von 2000-3800 cm<sup>-1</sup>.

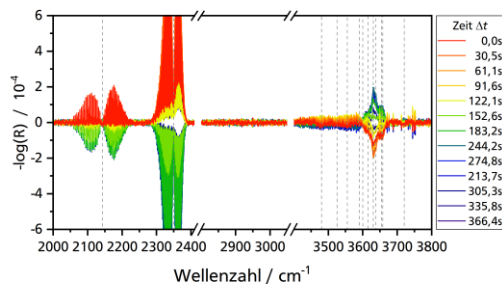


Abb. 8: Ausschnitt der PSD-Spektren mit Untergrundabzug von 2000-3800 cm<sup>-1</sup> für SnO<sub>2</sub> während des periodischen Zudosierens von 500 ppm CO in Syntheseluft bei 150 °C.

Beide PSD-Spektren zeigen bei 150 °C klare Gasphasensignale von CO bei 2140 cm<sup>-1</sup> und CO<sub>2</sub> bei 2350 cm<sup>-1</sup> [8,19], welche nacheinander in der ersten Halbperiode bei 18,0±6,1 s bzw. 20,3±12,4 s (CO) und bei 40,5±6,1 s bzw. 31,2±6,1 s (CO<sub>2</sub>) auftreten. Der Vergleich der Zeitwerte und Intensitäten für CO<sub>2</sub> zeigt, dass in Gegenwart von Gold auf der Oberfläche mehr CO<sub>2</sub> entsteht und dieses schneller gebildet wird. Ebenso ist die Intensität von CO für die goldbeladene Probe geringer, im Einklang mit den Banden für CO<sub>2</sub>. Im Gegensatz zur Ethanol-Gassensorik wurden keine neuen Banden für Formiate und Acetate beobachtet.

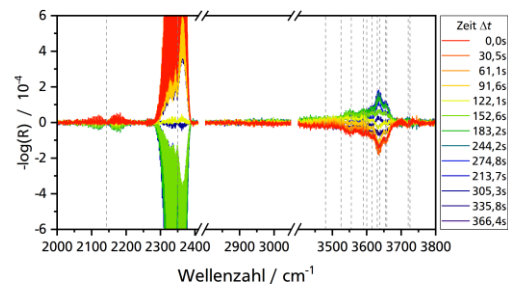


Abb. 9: Ausschnitt der PSD-Spektren mit Untergrundabzug von 2000-3800 cm<sup>-1</sup> für 0,56 Gew.% Au/SnO<sub>2</sub> während des periodischen Zudosierens von 500 ppm CO in Syntheseluft bei 150 °C.

Änderungen in den Hydroxyl-Gruppen werden jedoch auch während der CO-Gassensorik beobachtet, dominiert von den Änderungen der terminalen Hydroxyl-Gruppen bei hohen Wellenzahlen (3630-3658 cm<sup>-1</sup>) [16-18,20]. Für beide Sensormaterialien liegen die Zeitwerte der Maxima dieser Hydroxyl-Gruppen zu Beginn der zweiten Halbperiode, während die Zeitwerte der Minima in der ersten Halbperiode zwischen den Zeitwerten von CO und CO<sub>2</sub> liegen. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass diese Hydroxyl-Gruppen im Rahmen der Reaktion mit CO direkt oder indirekt verbraucht werden. Die verbrückten Hydroxyl-Spezies deutlich niedrigerer Intensität hingegen liegen zeitlich in der Mitte der ersten Halbperiode (SnO<sub>2</sub>), oder im Bereich des Phasenwechsels (0,56 Gew.% Au/SnO<sub>2</sub>). Damit werden sie nicht im Zeitrahmen der Sensorreaktion von CO zu CO<sub>2</sub> verbraucht. Die Zeitwerte weisen vielmehr darauf hin, dass diese Hydroxyl-Gruppen, insbesondere für unbeladenes SnO<sub>2</sub>, durch den Verbrauch anderer Oberflächensauerstoff-Spezies, wie beispielsweise Gittersauerstoff, gebildet werden.

Während der CO-Gassensorik konnten wie schon während der Ethanol-Gassensorik im Bereich von 980-1800 cm<sup>-1</sup> mehrere Schwingungsbanden für verschiedene Carbonate und Carboxylate beobachtet werden. Diese liegen zeitlich nach den Zeitwerten von CO und CO<sub>2</sub>. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Oberflächenadsorbate nicht als Intermediate an der Bildung von CO<sub>2</sub> im Rahmen des Sensormechanismus beteiligt sind, da sie erst nach der Bildung von CO<sub>2</sub> auftreten. Diese können zwar durch ihren Verbleib auf der Sensoroberfläche wie schon für Ethanol die Regeneration des Sensormaterials nach Ende der CO-Exposition

beeinträchtigen, führen jedoch nicht zur primären Sensorantwort. Neben den Oberflächenadsorbaten können für die CO-Gassensorik auch mehrere Banden für Sn-O-Gitterschwingungen beobachtet werden, wobei für 0,56 Gew.% Au/SnO<sub>2</sub> zusätzliche Gitterschwingungen beobachtet werden konnten. Die Anwesenheit zusätzlicher Banden für die goldbeladene Probe ist erneut ein Hinweis darauf, dass die Goldbeladung zu einer stärkeren Oxidation der Probenoberfläche und der Bildung neuer Sauerstoff-Spezies auf der Oberfläche führt. Dies ist auch im Einklang mit den höheren Intensitäten aller beobachteten Gitterschwingungen für die goldbeladene Probe.

Die Zeitwerte der Maxima der Gitterschwingungen liegen zeitlich in der zweiten Halbperiode leicht vor denen der terminalen Hydroxyl-Gruppen, und damit im Bereich vor CO bis zum Maximum von CO<sub>2</sub>. Somit können sie mittels transientspektroskopie eindeutig als Reaktionspartner von CO bei der Bildung von CO<sub>2</sub> identifiziert werden [2,8]. Hydroxyl-Gruppen zeigen ebenfalls eine Änderung im etwa gleichen Zeitbereich, sodass sie entweder auch in der Oxidation von CO direkt beteiligt sind oder mit den Gittersauerstoffatomen in einem Gleichgewicht stehen.

## 5 Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Oberflächenmechanismen

Der direkte Vergleich der Messungen mittels transientspektroskopie verdeutlicht mechanistische Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede zwischen dem Oberflächenmechanismus der Ethanol- und der CO-Gassensorik bei Verwendung der gleichen Sensormaterialien, Zinnoxid und goldbeladenem Zinnoxid. Während die Ethanol-Gassensorik durch die Bildung und den Verbrauch von Hydroxyl-Gruppen und die Bildung von Formiat und Acetat als Oberflächenadsorbate charakterisiert ist, basiert die CO-Gassensorik vorrangig auf einem Redoxmechanismus unter Verbrauch von oberflächennahem Gittersauerstoff und der Bildung von CO<sub>2</sub>. Carbonate und Carboxylate spielen zwar in beiden Sensormechanismen eine Rolle, sind jedoch nicht an der primären Sensorreaktion und -antwort beteiligt, sondern akkumulieren nach Ablauf der Sensorreaktion, beispielsweise durch Readsorption von CO<sub>2</sub>.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Unsere Ergebnisse zeigen das große Potenzial transientspektroskopischer Methoden zur Untersuchung der Oberflächenreaktion chemoresistiver Gassensoren, neue Erkenntnisse über die Funktionsweise von Metalloxid-

Gassensoren zu gewinnen. Die vorgestellten Ergebnisse zur Untersuchung von goldbeladenem Zinnoxid während der Ethanol- und CO-Gassensorik zeigen, dass transiente Ansätze auf Grundlage von *in situ*-Spektroskopie zur Untersuchung von chemoresistiven Gassensoren für verschiedene Analytgase, von CO bis hin zu leicht brennbaren organischen Dämpfen wie Ethanol, wertvolle Informationen über die ablaufenden Oberflächenprozesse liefern, die als Grundlage für das rationale Design von chemoresistiven Gassensoren mit verbesserten Sensoreigenschaften dienen können.

## 7 Literaturnachweis

- [1] A.-K. Elger, C. Hess, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 15057 (2019); doi: 10.1002/anie.201908871
- [2] D. Degler, S. Wicker, U. Weimar, N. Barsan, *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 21 (2015); doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04082
- [3] S. Sänze, A. Gurlo, C. Hess, *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 3607-3610 (2013); doi: 10.1002/anie.201207258
- [4] I. Boehme, U. Weimar, N. Barsan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 326, 129004 (2021); doi: 10.1016/j.snb.2020.129004
- [5] A.-K. Elger, J. Baranyai, C. Hess, *ACS Sensors*, 4, 6, 1497-1501 (2019); doi: 10.1021/acssensors.9b00521
- [6] A. Alharbi, B. Junker, M. Alduraibi, A. Algarni, U. Weimar, N. Barsan, *Sensors*, 21, 8462 (2021); doi: 10.3390/s21248462
- [7] M. Pfeiffer, C. Hess, *Journal of Physical Chemistry C*, 127, 46, 22726-22732 (2023); doi: 10.1021/acs.jpcc.3c05195
- [8] D. Degler, S. Rank, S. Müller, H. W. Pereira de Carvalho, J.-D. Grunwaldt, U. Weimar, N. Barsan, *ACS Sensors*, 1, 1322-1329 (2016); doi: 10.1021/acssensors.6b00477
- [9] R. G. Pavelko, J.-K. Choi, A. Urakawa, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 5, 2554-2563 (2014); doi: 10.1021/jp4108766
- [10] A. Staerz, U. Weimar, N. Barsan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 358, 131531 (2022); doi: 10.1016/j.snb.2022.131531
- [11] M. Pfeiffer, C. Hess, *Journal of Physical Chemistry C*, 126, 8, 3980-3992 (2022); doi: 10.1021/acs.jpcc.1c10384
- [12] T.H. Tan, J. Scott, Y.H. Ng, R.A. Taylor, K.-F. Aguey-Zinsou, R. Amal, *ACS Catalysis*, 6, 8021 (2016); doi: 10.1021/acscatal.6b01833
- [13] J. Wang, V.F. Kispersky, W. N. Delgass, F.H. Ribeiro, *Journal of Catalysis*, 289, 171 (2012); doi: 10.1016/j.jcat.2012.02.008
- [14] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabokova, *Journal of Catalysis*, 188, 176 (1999); doi: 10.1016/j.jcat.1999.2636
- [15] J. Raskó, A. Hancz, A. Erdőhelyi, *Applied Catalysis A: General*, 269, 13 (2004); doi: 10.1016/j.apcata.2004.03.053

- [16] D. Degler, B. Junker, F. Allmendinger, U. Weimar, N. Barsan, *ACS Sensors*, 5, 3207 (2020); doi: 10.1021/acssensors.0c01493
- [17] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catalysis Today*, 70, 139 (2001); doi: 10.1016/S0920-5861(01)00414X
- [18] M. Ivanovskaya, E. Ovodok, T. Gaevskaya, D. Kotsikau, V. Kormosh, V. Bilanych, M. Micusik, *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123858 (2021); doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123858
- [19] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, V. Hofmann, *Thin Solid Films*, 436, 76 (2003); doi: S0040-6090(03)00512-1
- [20] D. Koziej, K. Thomas, N. Barsan, F. Thibault-Starzyk, U. Weimar, *Catalysis Today*, 126, 211 (2007); doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.011
- [21] P.G. Harrison, A. Guest, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85, 1897 (1989); doi: 10.1039/F19898501897
- [22] S. Wicker, M. Guilat, U. Weimar, A. Hémerlyck, N. Barsan, *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 25064 (2017); doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06253