Aktivierung der SnO₂-Oberfläche durch O₂-Spill-Over an Gold - Leistungsoptimierung des Sensors durch die Elektrode

Sven Rank¹, Nicolae Barsan¹, Udo Weimar¹

¹ Tübingen University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Germany

Abstract

SnO₂ Dickschicht Sensoren mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wurden hinsichtlich ihrer sensitiven Eigenschaften gegenüber CO und H₂ in trockener Umgebung getestet. Elektrische Messungen zeigen einen deutlichen Unterschied im Antwortverhalten der Sensoren. Je nach verwendetem Elektrodenmaterial – entweder Gold oder Platin – konnte durch gezielte Variation der Sauerstoffkonzentration eine starke Abhängigkeit der Interaktion von Sauerstoff an der Oberfläche gemessen werden. Spektroskopische Messungen an den MOX Schichten bestätigten diese Annahme. Beobachtungen dieser Art führen zu dem Schluss, dass ein von dem Elektrodenmaterial abhängiges Adsorptionsverhalten von Sauerstoff, sowie eine an der Elektrode direkte, katalytische Umwandlung von Prüfgasen, die Leistungsmerkmale der Sensoren stark beeinflusst.

Key words: SnO₂, Elektrode, DRIFTS, Spillover, Sauerstoff

1. Einleitung

Bereits seit der Entwicklung von MOX-Gassensoren in den späten 1960er Jahren [1], stehen das Transducer Design sowie das Verständnis des Einflusses der verschiedenen Bauteile eines Sensors im Zeichen der Forschung. Besonders die Elektrode, welcher ein maßgeblicher Einfluss zugeschrieben wird, wurde bereits in zahlreichen Publikationen studiert. Während der Einfluss der Geometrie einer Elektrode klar beschrieben werden konnte – der Abstand der Elektrode bestimmt die Anzahl an Korn-Korn-Grenzen [2] und die durch den Elektrodenkontakt hervorgerufenen Änderungen des elektrischen Widerstandes sind während des Betrieb zu vernachlässigen [3] – steht die Wirkung auf die Oberflächenchemie weiterhin zur Diskussion.

Es konnte gezeigt werden, dass je nach verwendetem Elektrodenmaterial, sich das Antwortverhalten eines SnO₂ Sensors signifikant unterscheidet [4,5]. Um das Leistungsvermögen dieser Art von Sensoren zu verbessern, ist es unabdingbar die durch das Elektrodenmaterial hervorgerufenen Einflüsse im Detail zu verstehen. Hierzu zählen zum Beispiel die Beeinflussung der Reaktion einzelner Gase an der Oberfläche, im speziellen an der Dreiphasengrenze zwischen Elektrode/Metalloxid/Atmosphäre. Gold und

Platin, der aktuelle Standard an Elektrodenmaterialien, sowie zahlreiche andere Edelmetalle, sind für ihre katalytischen Eigenschaften bekannt. Kappler et al. haben den Umsatz von Kohlenmonoxid an den verschiedenen Bauteilen eines Sensors untersucht und dabei einen deutlichen Umsatz an der Pt-Elektrode feststellen können [6]. Ein direkter Umsatz an der Elektrode führt natürlich zu einer Verringerung des zur Detektion am Metalloxid zur Verfügung stehenden Gases. Daher ist es zwingend notwendig den Grundumsatz der im Einzelnen verwendeten Materialien zu kennen. Da wir uns im betrachteten Sensorsystem jedoch im Grenzbereich zwischen Elektrode und sensitiver Schicht befinden, ist von weiteren Effekten auszugehen, welche die Sensorcharakteristik verändern können. Bislang wurden eine Reihe selbst produzierter SnO₂ Dickschicht Sensoren einer elektrischen Charakterisierung in verschiedenen Umgebungsbedingungen unterzogen, um einen statistisch belegten Trend der verschiedenen Elektrodenmaterialien aufzuzeigen. Im Wesentlichen erhält man durch Widerstandsmessungen ein klares Bild der Sensor-Charakteristik, während Informationen bezüglich der Arbeitsweise des Sensors, physikalisch und chemisch, weiter im Dunkeln liegen. In der letzten Zeit konnten an zahlreichen Beispielen gezeigt werden, dass

anhand von *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy* tiefgreifende Erkenntnisse bezüglich der Oberflächenchemie von Sensoren, im speziellen Informationen über die Art der Zwischenzustände und Reaktionsmechanismen einzelner zu detektierenden Gasen wie zum Beispiel CO oder H₂, gewonnen werden können [7]. Die Tatsache, dass das zu untersuchende System der Dreiphasengrenze im Falle von gedruckten Dickschichtsensoren unter der sensitiven Schicht liegt, stellt eine besondere Herausforderung für eine spektroskopische Herangehensweise dar. Anhand einer Mischung aus SnO₂-Pulver sowie mikroskaliertes Pt- bzw. Au-Pulver, einem Modellsystem bei welchem die effektive Fläche der Dreiphasengrenze erhöht und deutlich zugänglicher ist, konnten wir vielversprechende Einblicke in die ablaufenden chemischen Prozesse der einzelnen Gase an der Grenze zwischen Elektrode und sensibler Schicht gewinnen.

2. Versuchsaufbau

2.1. Probenvorbereitung

2.1.1. Sensorherstellung

Das sensitive Material wurde über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt [8]. Das so erhaltene SnO₂-Pulver hat eine definierte Korngröße von etwa 120 nm ± 20 nm, welche durch XRD-Messungen bestimmt wurde [9]. Das Pulver wurde mit einem organischen Bindemittel zu einer druckbaren Paste gemischt und mittels Siebdruck auf Keramiksubstrate aufgebracht. Die Substrate selbst enthalten auf der bedruckten Seite eine interdigitale Elektrodenstruktur aus Gold bzw. Platin. Auf der Rückseite sind sie mit einem Heizer ausgestattet, welcher ein Aufheizen auf die gewünschte Arbeitstemperatur erlaubt. Nach dem Druckvorgang wurden die Sensoren über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und daraufhin in einem Zonen-Bandofen (400 °C – 500 °C – 700 °C – 550 °C) annealiert. Durch die Herstellung aller Sensoren aus einer Charge an SnO₂-Pulver und den identischen Produktionsschritten, kann davon ausgegangen werden, dass die Sensoren sich nur durch das Elektrodenmaterial unterscheiden.

2.1.2. Pulvermischungen

Um ein Modellsystem der aktiven Sensorstruktur zu entwickeln, welches jedoch eine erhöhte Anzahl an Kontaktpunkten zwischen Elektrode und sensibler Schicht aufweist, wurde das wie zuvor beschrieben hergestellte SnO₂-Pulver mit 5 wt % Gold bzw.

5 wt % Platin gemischt und auf die beschriebenen Keramiksubstrate aufgebracht. Die Pulvermischungen wurden des Weiteren für katalytische Umsatzmessungen verwendet. Da die spezifische Oberfläche des gedruckten SnO₂ größer ist als die der Elektrode, wurde das Verhältnis auf das Modellsystem übertragen, indem hierfür kommerziell erhältliches mikroskaliertes Au / Pt-Pulver der Firma Ferro ©, mit einer definierten Partikelgröße von 4 µm ± 2 µm, verwendet wurde.

2.2. Messaufbau

2.2.1. Elektrische Messungen

Die elektrische Charakterisierung erfolgte über die Messung der Änderung des Gesamtwiderstands der Sensoren anhand eines Multimeter (Keithley DMM199). Getestet wurden jeweils 4 Sensoren in einer Teflonkammer mit Gasein- und auslaß bei 200 °C, 250 °C, 300 °C und 350 °C. Jede Messung bestand aus zwei Expositionen gegenüber steigenden Gas-Sequenzen (30, 50, 100, 200 ppm H₂ & 25, 75, 125, 250 ppm CO in trockener synthetischer Luft). Zu Beginn jeder Messung wurden die Sensoren unter konstantem Trägergasfluss 3 h stabilisiert.

Abb. 1. DC-Messung in synthetischer Luft (0% r.h.) -30, 50, 100, 200 ppm H₂ & 25, 75, 125, 250 ppm CO

Abb. 1 zeigt anhand eines Messbeispiels den typischen Verlauf einer DC Messung mehrerer Sensoren bei verschiedenen Temperaturen. Der gleiche Aufbau wurde verwendet, um die Sensoren gegenüber der Exposition verschiedener O₂-Konzentrationen zu untersuchen. Die Messungen wurden in trockenem Stickstoff durchgeführt, wobei alle 24 h die Sauerstoffkonzentration erhöht wurde (0 ppm – 200 ppm – 500 ppm O₂). Die Sauerstoffkonzentration wurde mittels einer elektrochemischen Zelle (ZIROX SGM O₂ Analysator) überwacht.

2.2.2. Katalytische Umsatzmessungen

Um den direkten Umsatz von CO zu CO₂ zu ermitteln, wurde die Pulvermischungen aus SnO₂ + 5wt% Au und SnO₂ + 5wt% Pt sowie die reinen Substanzen (SnO₂, Pt, Au) in einem speziell dafür aufgebauten Katalyse-Reaktor untersucht. Das Abgas der zuvor anhand einer Gasmischanlage über die Probe (1mg) geleiteten Konzentration an CO, wurde mittels eines photo-akustischen Gasanalysators (INNOVA 1312) auf den Restgehalt an Kohlenmonoxid sowie CO₂ geprüft.

2.2.3. Spektroskopische Messungen

Die spektroskopische Untersuchung der mittels Siebdruck aufgetragenen Schichten der Pulvermischungen erfolgten an einem Vertex80v Spektrometer (Bruker) mit einer spektralen Auflösung von 4 cm⁻¹. Alle 15 Minuten wurde ein Einkanalspektrum aus 1024 Einzelscans aufgenommen. Die eigens dafür angefertigte Probenkammer, in welcher die Schichten vermessen wurden, erlaubt es eine definierte, austauschbare Gasatmosphäre zu gewährleisten. Die Probenkammer ist wiederum in einer Messkammer (Harrick® Praying Mantis) verbaut, in welcher durch eine spezielle Spiegelanordnung nur die diffus gerichtete Strahlung aufgenommen werden kann. In diesem Experiment wurden H₂O, D₂O, H₂, D₂ und CO in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Als Trägergas wurde N₂ bei einem konstanten Fluss von 200 sccm verwendet.

3. Ergebnisse & Diskussion

3.1. Elektrische Messungen

Die elektrische Charakterisierung – eine zeitabhängige Widerstandsmessung (Abb. 1) der undotierten SnO₂ Sensoren mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Au und Pt) zeigt eine typische Arbeitsweise der Sensoren in Abhängigkeit von der Temperatur und dem gewählten Elektrodenmaterial. Abb. 3 zeigt das Sensorsignal – das Verhältnis zwischen dem Grundwiderstand R₀ und dem Widerstand unter einer bestimmten Konzentration des Prüfgases – in Abhängigkeit von den gemessenen Temperaturen, für beide Arten von Elektroden, unter Einwirkung von 250 ppm CO bzw. 200 ppm H₂. Für CO zeigen die Sensoren mit Au-Elektroden ein höheres Antwortverhalten bei Arbeitstemperaturen von 200 °C und 250 °C als die Sensoren mit Pt-Elektroden. Über 250 °C gleichen sich die Signale beider Sensoren an. Auch die Messungen an H₂ zeigen einen höheren Effekt für die mit Au-Elektroden ausgestatteten Sensoren bei tieferen Temperaturen, wobei die

Annäherung an die Sensoren mit Pt-Elektroden bei einer etwas tieferen Temperatur als im Falle von CO erfolgt. Zusammenfassend formuliert spricht eine sensitive Schicht aus undotiertem SnO₂ mit Au-Elektroden gegenüber den Testgasen CO und H₂ bei tieferen Temperaturen besser an, als eben die selbe Schicht mit Pt-Elektroden, während bei höheren Temperaturen alle Arten von Sensoren/Elektroden analoge Ergebnisse aufweisen. Es soll des Weiteren darauf hingewiesen werden, dass alle Messungen mindestens zwei Mal wiederholt wurden. Die hier gezeigten Ergebnisse stellen die Mittelwert dieser Messungen dar.

Abb. 3. Sensorsignale (R_0/R_{gas}) in Abhängigkeit von der Temperatur für 250 ppm CO & 200 ppm H₂

Es ist bekannt, dass pre-adsorbierter O₂ der Reaktionspartner der Wahl bei Reaktionen reduzierender Gase wie CO und H₂ ist [10]. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass das Vorhandensein von mehr Sauerstoffspezies auf der Oberfläche von Sensoren mit Au Elektroden bzw. das Vorliegen in einer reaktiveren Form, eine mögliche Erklärung für diese Effekte sein kann. Arbeiten von Montmeat et al. zeigten bereits Tendenzen in diese Richtung [11]. Wie bereits erwähnt, wurde des Weiteren darüber berichtet, dass Pt-Elektroden sehr effektiv Katalysatoren für den direkten Umsatz von CO zu CO₂ sind [6]. Dementsprechend sollen hier beide Möglichkeiten näher untersucht werden.

Zur Klärung der ersten Frage wurde die Änderung des Widerstands zweier Sensoren mit Au- und Pt-Elektroden unter Erhöhung der O₂-Konzentration gemessen. Hierbei wurden neu hergestellte Sensoren verwendet, um etwaige Memory-Effekte auszuschließen. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse der berechneten Sensorsignale (R_0 / R_{gas}) der Messung, wonach die Sensoren mit Au-Elektroden bei 200 °C das höchste Antwortverhalten gegenüber einer

Erhöhung der Sauerstoffkonzentration aufweisen. Mit steigenden Temperaturen fällt das Sensorsignal für Gold stark ab. Sensoren mit Platin zeigen einen in Abhängigkeit der Temperatur ähnlichen Trend, wobei der Rückgang des Sensorsignals mit steigender Temperatur nicht so ausgeprägt ist.

Abb. 4. Sensorsignale bei verschiedenen Elektrodenmaterialien gegenüber einer Erhöhung der O₂-Konz. in Abhängigkeit der Temperatur

Die Annahme, dass die Änderung des Widerstandes während dieser Messungen nur von dem adsorbierten Sauerstoff beeinflusst wird, impliziert eine höhere Rate an Sauerstoffspezies an der Oberfläche bzw. eine höhere Aktivierung an der Au-Elektrode (Spillover-Effekt) [12] bei niedrigeren Temperaturen. In diesem niedrigeren Temperaturbereich ist also die Dissoziation des Sauerstoffs am Edelmetall, sowie die weitere Diffusion des ionosorbierten O₂ durch die höhere Aktivität der Au-Elektrode wesentlich effizienter als im Falle der Pt-Elektrode. Mit steigenden Temperaturen ist dieser Effekt nicht weiter von Bedeutung.

3.2. Katalytische Umsatzmessungen

Es ist allgemein bekannt, dass ein wesentlicher Anteil des zu messenden Gases direkt an der Elektrode umgesetzt werden kann, ohne einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der sensitiven MOX Schicht zu haben. Abb. 5 zeigt den Vergleich der Umsatzmessungen von reinem SnO₂, Pt und Au sowie deren Mischungen. Die Umsatzzahlen ergeben sich jeweils aus dem Quotient des eingesetzten CO und des gebildeten CO₂ im Abgas. Wie erwartet zeigen die Proben mit Platinanteil einen wesentlich höheren Umsatz im Vergleich zu den Goldproben. Die Messung an reinem Pt-Pulver zeigt bereits bei der niedrigsten gemessenen Temperatur einen Umsatz von 100 %. Die Messung an Goldproben – reines Gold und Au/SnO₂ Mischung – sowie an reinem SnO₂ zeigen eine viel stärker ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Betrachtet

man den zusätzlich ermittelten theoretischen Umsatzwert der Mischungen, ist ein weiterer Trend zu erkennen. Der theoretisch, rein additive Wert der Goldmischung liegt unter dem experimentell ermittelten Wert, wonach von einem positiven Synergismus ausgegangen werden kann. Im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften von Gold und Platin, scheint Pt also der schon bei tieferen Temperaturen weitaus bessere Katalysator zu sein und verringert dadurch die effektiv nachweisbare Konzentration des vorgegebenen Gases. Andererseits kann eine Aktivierung der Reaktionspartner in der Gasphase an Gold für möglich gehalten werden.

Abb. 5. Umsatz von CO zu CO₂ in Abhängigkeit der Temperatur für SnO₂, Au, Pt, SnO₂+5wt%Au, SnO₂+5wt%Pt

3.3. Spektroskopische Messungen

Nachdem ein klares Bild bezüglich der elektrischen und katalytischen Eigenschaften der beiden zu untersuchenden Systeme vorliegt, sollen nun spektroskopische Messungen Aufschluss über mögliche Unterschiede in der Oberflächenchemie gebe.

Großmann et al. zeigten in ihren Arbeiten über Isotopen-Austauschexperimente, dass für die Reaktion von Wasser und ionosorbiertem Sauerstoff zu OH-Gruppen, ein dynamisches Gleichgewicht nach Gl. 1 vorliegt.

Des Weiteren wurde der Einfluss reduzierender Gase wie CO und H₂ beschreiben. Ein Gas, welches mit dem pre-adsorbierten O₂ reagiert (Gl. 2), wird durch den Verbrauch der Sauerstoffspezies das Gleichgewicht auf die linke Seite verschieben, was zu einer Abnahme von OH-Gruppen führt [13]

Basierend auf den Überlegungen eines aktiven Spillover-Effekts an Gold, durch welchen mehr ionosorbierter Sauerstoff an der SnO₂ Oberfläche vorhanden ist, sollten anhand

spektroskopischer Messungen ein Unterschied in der Bildung bzw. der Abnahme von OH-Gruppen zu erkennen sein.

Abb. 6. Absorptionsspektrum unter 250 ppm D₂ in N₂ (Referenz: N₂)

Abb. 6 zeigt die Spektren der Reaktion von 250 ppm D₂ in N₂ bei 200 °C für SnO₂/Au und SnO₂/Pt Mischungen. Die Goldprobe zeigt neben dem Peak bei 3720 cm⁻¹ weitere Peaks bei 3475 cm⁻¹ und 3627 cm⁻¹, während für die Probe mit Platingehalt nur der Peak bei 3720 cm⁻¹ deutlich zu erkennen ist. Primet et. al zeigten in ihrer Arbeit über Infrarot-Untersuchungen der Titandioxid-Oberfläche – ein Material, welches durch seine Rutilstruktur und derselben reduzierten [110]-Oberfläche durchaus mit SnO₂ vergleichbar ist – die Existenz eines bei einer höheren Frequenz liegenden Peaks, welcher einer terminalen OH-Gruppe zugeordnet werden kann. Zwei weitere Peaks, welche hin zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind, deuten auf durch Wasserstoffbrücken wechselwirkende benachbarter OH-Gruppen hin [14].

Bezüglich der Reaktion von H₂O und der daraus resultierenden Bildung von OH-Gruppen findet man drei verschiedene Reaktionen:

- 1) Die Dissoziation von Wasser und die Reaktion mit adsorbiertem Sauerstoff zu zwei terminalen OH-Gruppen [15] (Gl. 3):

- 2) Die Dissoziation von Wasser und die Reaktion mit einem Gittersauerstoff zu zwei terminalen OH-Gruppen [15] (Gl. 4):

- 3) Die Dissoziation von Wasser und die Reaktion mit einem Gittersauerstoff zu einer terminalen und einer verbrückten OH-Gruppe [16] (Gl. 5):

Erwägt man die Bildung von sich zwei benachbarten Hydroxyl-Gruppen, welche über Wasserstoffbrücken wechselwirken, scheint nur die erste Möglichkeit für angemessen, da die Bildung von zusätzlichen Sauerstofffehlstellen und die damit einhergehende Reduktion des Metalloxids bei diesen Temperaturen ausgeschlossen werden kann [17]. Infolgedessen können benachbarte, wechselwirkende OH-Gruppen, welche den Peaks bei 3475 cm⁻¹ und 3627 cm⁻¹ in Abb. 6 zugeschrieben werden können, nur durch eine ausreichende Menge an pre-adsorbiertem Sauerstoff an der SnO₂-Oberfläche gebildet werden.

Fig. 7. Absorptionsspektrum unter 250 ppm D₂ + 1000 ppm O₂ in N₂ (Referenz: N₂ + 250 ppm D₂)

Abb. 7 zeigt die Spektren der Reaktion von 250 ppm D₂ in N₂ nach einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration um 1000 ppm. Im Bereich zwischen 2800 cm⁻¹ und 2400 cm⁻¹ ist eine Erhöhung der äquivalenten deuterierten Gruppen (-OD) zu erkennen. Laut Gleichung 2 reagiert D₂ in Gegenwart von O₂ zu D₂O, welches anschließend an der SnO₂ Oberfläche zu der Bildung von OD-Gruppen führt (siehe Gleichung 3-5). Ferner ist die Bildung eben dieser OD-Gruppen als Zwischenstufen der Reaktion in Gl. 2 wahrscheinlich. Während also für die Au-Probe ein Anstieg mehrerer Peaks analog zu der vorherigen Abnahme im OH-Bereich sichtbar ist, und dadurch die Bildung von mehreren terminalen, mit sich wechselwirkenden OD-Gruppen aufgrund einer erhöhten Anzahl an ionosorbiertem Sauerstoff verifiziert werden kann, ist im Falle der Pt-Probe wiederum nur ein deutlicher Peak in diesem Bereich zu verzeichnen. Messungen bei höheren Temperaturen zeigen ab 300°C keine signifikanten Unterschiede mehr. Sowohl SnO₂-Au als auch SnO₂+Pt zeigen nur noch den Peak bei 3720 cm⁻¹ (-OH) bzw. 2744 cm⁻¹ (-OD)

Anhand dieser Ergebnisse konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die gemessenen Pulverproben welche Gold beinhalten, durch

eine größere Anzahl an ionosorbiertem Sauerstoff einen signifikant höheren Anteil an OH/OD-Gruppen ausbilden können. Dies wiederum beweist indirekt, dass durch den Einsatz von Gold als Elektrodenmaterial eine unterstützende Aktivierung von Sauerstoff stattfindet.

4. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten wichtige Erkenntnisse bezüglich der Vorgänge an der Dreiphasengrenze von MOX Sensoren, welche mit verschiedenen Elektrodenmaterialien ausgestattet sind, gewonnen werden. Im Wesentlichen können so die gemessenen Unterschiede im Sensorsignal der beiden Sensortypen erklärt werden. Auf der einen Seite steht der direkte katalytische Umsatz eines Gases, welcher an Pt-Elektroden einen höheren Anteil ausmacht und generell nicht von der Temperatur abhängt. Auf der anderen Seite ist der Spillover-Effekt während der Sauerstoffadsorption an Au-Elektroden einer der dominierenden Faktoren bei niedrigeren Temperaturen. Obwohl die wichtigsten, für die unterschiedlichen Leistungscharakteristika verschiedener Elektrodenmaterialien verantwortlichen Faktoren, aufgeklärt werden konnten, sollte man weiterhin in Betracht ziehen, dass durch die Erhöhung der Arbeitstemperatur der MOX-Schicht zahlreiche Veränderungen auftreten. Demnach ist durch die gewonnenen Erkenntnisse eine vollständige Quantifizierung des Sensorverhaltens nicht möglich. Interessant wäre eine Überprüfung, inwiefern die hier gewonnenen Erkenntnisse auch auf applikationsnahe Systeme übertragen werden können. Eine Reduzierung der Arbeitstemperatur bei gleichbleibender Leistungscharakteristik durch die richtige Wahl des Elektrodenmaterials könnte zu einer ressourcenschonenderen Alternativen führen.

5. Referenzen

- [1] N. Taguchi, US Patent No. 3631436, 1971.
- [2] U. Jain, A.H. Harker, A.M. Stoneham & D.E. Williams, Effect of electrode geometry on sensor response, *Sensors and Actuators B* 2, 111–114 (1990); doi: 10.1016/0925-4005(90)80019-V
- [3] N. Barsan, U. Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *J. of Electroceramics* 7, 143ff (2001); doi: 10.1023/A:1014405811371
- [4] S. Saukko, V. Lantto, Influence of electrode material on properties of SnO₂-based gas sensor; *Thin Solid Films* 436, 137ff (2003); doi: 10.1016/S0040-6090(03)00509-1
- [5] S. Capone, Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol–gel thin film, *Sensors and Actuators B* 77, 503ff (2001); doi: 10.1016/S0925-4005(01)00754-7
- [6] J. Kappler, A. Tomescu, N. Barsan, U. Weimar, CO consumption of Pd doped SnO₂ based sensors, *Thin Solid Films* 391, 186ff (2001); doi: 10.1016/S0040-6090(01)00980-4
- [7] S. Emiroglu, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂, *Thin Solid Films*, Volume 391, Issue 2, 176ff (2001); doi: 10.1016/S0040-6090(01)00979-8
- [8] J. Kappler, Characterization of high-performance SnO₂ gas sensors for CO detection by in situ techniques, Dissertation, University of Tuebingen, Shaker Verlag (2001)
- [9] M. Schweizer-Berberich, Gas sensors based on stannic oxide, Dissertation, University of Tuebingen, Shaker Verlag (1998)
- [10] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report, *Fresenius J Anal Chem* 365, 287ff (1999); doi: 10.1007/s002160051490
- [11] P. Montmeat, J.-C. Marchand, R. Lalauze, J.-P. Viricelle, G. Tournier, C. Pijolat, Physico-chemical contribution of gold metallic particles to the action of oxygen on tin dioxide sensors, *Sensors and Actuators B* 95, 83ff (2003); doi: 10.1016/S0925-4005(03)00410-6
- [12] D. Kohl, The Role of Noble Metals in the Chemistry of Solid-state Gas Sensors, *Sensors and Actuators B* 1, 158ff (1990); doi: 10.1016/0925-4005(90)80193-4
- [13] K. Grossmann, R. G. Pavelko, N. Barsan, U. Weimar, Interplay of H₂, water vapor and oxygen at the surface of SnO₂ based gas sensors – An operando investigation utilizing deuterated gases, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volumes 166–167, 787ff (2012); doi: 10.1016/j.snb.2012.03.075
- [14] M. Primet, P. Pichat, M. V. Mathieu, Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxides I. Hydroxyl Groups, *J. Phys. Chem.* 75, 1216ff (1971); doi: 10.1021/j100679a007
- [15] V.E. Heinrich, P.A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, first ed., Cambridge University Press, Cambridge (1994); doi:
- [16] G. Heiland, D. Kohl, in *Chemical Sensor Technology*, Vol.1
- [17] K. Großmann, Detection mechanism of reducing gases and influence of water on SnO₂ based gas sensors, Dissertation, University of Tuebingen, Shaker Verlag (2012)