

## Operando-Spektroskopie

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201908871

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201908871

# Aufklärung des Mechanismus von SnO<sub>2</sub>-Gassensoren unter Betriebsbedingungen mittels kombinierter operando-UV-Vis-, Raman- und IR-Spektroskopie

Ann-Kathrin Elger und Christian Hess\*

**Abstract:** SnO<sub>2</sub> ist das am häufigsten verwendete Material für Metalloxid-Gassensoren, aber ein detailliertes Verständnis der Funktionsweise steht trotz der Relevanz noch immer aus. Um mechanistische Einblicke in SnO<sub>2</sub>-Gassensoren unter Arbeitsbedingungen zu erhalten, haben wir einen operando-Zugang entwickelt, der UV-Vis-, Raman- und FT-IR-Spektroskopie kombiniert, und es erstmals erlaubt, die Sensorantwort mit der Sauerstoffleerstellen-Konzentration im Metalloxid, der Art der Adsorbate und der Gasphasenzusammensetzung zu verknüpfen. Wir zeigen anhand der Ethanol-Gassensorik, dass der Sensorwiderstand direkt mit der Anzahl an Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche und der Art der Oberflächenspezies, insbesondere der Acetat- und Hydroxyspezies, korreliert ist. Unsere operando-Ergebnisse erlauben eine Beurteilung der in der Literatur vorgeschlagenen Modelle hinsichtlich der Arbeitsweise von Gassensoren. Aufgrund ihres fundamentalen Charakters sind sie auch für andere Metalloxid-Gassensoren von unmittelbarer Relevanz.

Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit und einfachen Herstellbarkeit haben Metalloxid-Halbleiter, wie z. B. SnO<sub>2</sub>, im Kontext von Gassensorik-Anwendungen viel Aufmerksamkeit erregt.<sup>[1–3]</sup> Ihre grundsätzliche Arbeitsweise basiert darauf, Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit zu detektieren, die durch die Adsorption der Zielmoleküle auf der Oberfläche des Halbleiters hervorgerufen werden. Für ein grundsätzliches Verständnis der Funktionsweise von Gassensoren, welches die Grundlage für ein rationales verbessertes Design darstellt, ist es von entscheidender Bedeutung, den Mechanismus von Gas-Sensoren zu identifizieren. Jedoch stellt die Verfolgung der gasinduzierten Oberflächenprozesse und ihre Beziehung zu den Leitfähigkeitsänderungen des Sensors eine enorme Herausforderung dar.<sup>[4–6]</sup> Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche operando-Ansätze auf Basis der IR-, Raman-, UV-Vis- und Röntgenabsorptions-Spek-

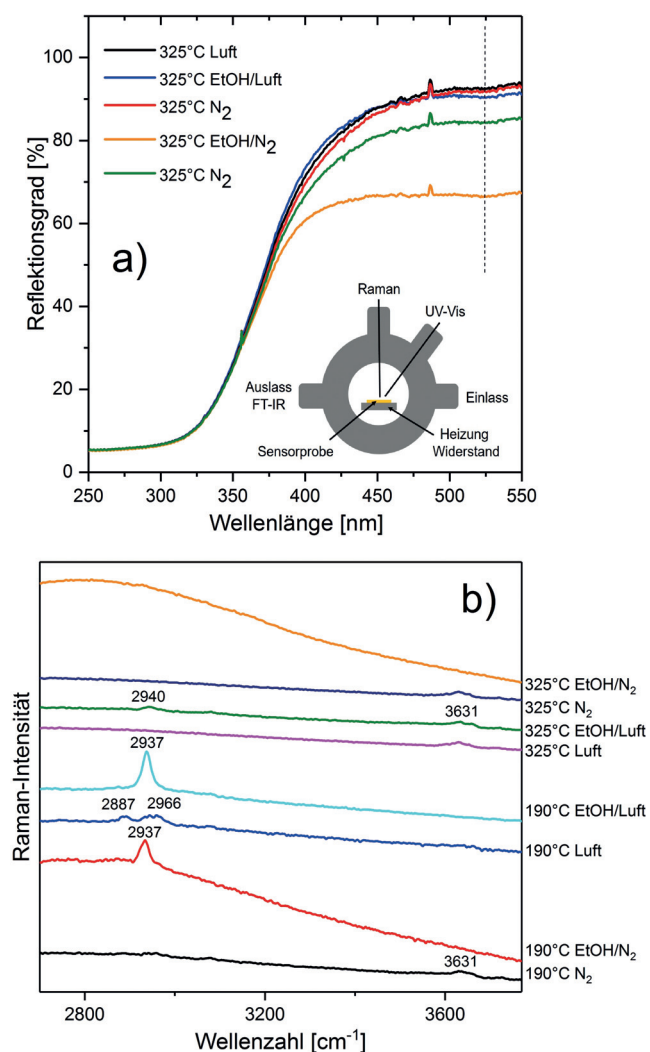
trokopie entwickelt,<sup>[6–12]</sup> die es ermöglichen, die Sensorantwort direkt unter Arbeitsbedingungen mit den strukturellen Änderungen in Beziehung zu setzen. In diesen Studien wurde der Einfluss von Sauerstoffleerstellen und Hydroxygruppen auf das Gassensorikverhalten von SnO<sub>2</sub> zwar vorgeschlagen, aber keine direkte Korrelation zwischen Struktur und Aktivität etabliert.<sup>[7,11]</sup> Frühere operando-Arbeiten zeigen zudem, dass es aufgrund der Komplexität von Metalloxid-Gassensoren wünschenswert wäre, eine Kombination von Techniken anzuwenden, um ihre Arbeitsweise aufzuklären. In diesem Beitrag stellen wir einen neuen operando-spektroskopischen Ansatz vor, der erstmals Widerstandsmessungen mit drei spektroskopischen Techniken (UV-Vis-, Raman, Fourier Transform-IR (FT-IR)) in einem experimentellen Aufbau kombiniert (Abbildung 1). In diesem Mehrfach-Spektroskopie-Experiment ermöglichen es UV-Vis-Spektren die Anzahl der Sauerstoffleerstellen in SnO<sub>2</sub> zu detektieren, während Ramanspektren die Gegenwart von Adsorbaten und Hydroxygruppen und simultan aufgenommene FT-IR-Spektren die Gasphasenzusammensetzung während der Ethanol- (EtOH) Gassensorik erfassen. Durch eine systematische Variation der Gasatmosphäre und Temperatur können wir die SnO<sub>2</sub>-Sensorantwort mit den spektroskopischen Änderungen in Beziehung setzen und auf diese Weise neue fundamentale Erkenntnisse zur Funktionsweise von Metalloxid-Halbleiter-Gas-Sensoren erhalten.

Abbildung 1a stellt typische Reflektionsspektren der SnO<sub>2</sub>-Gassensoren bei 325 °C in verschiedenen Gasumgebungen dar. Für Details zur Präparation und Charakterisierung der SnO<sub>2</sub>-Gassensoren sowie die UV-Vis-Spektren bei höheren Wellenlängen sei auf die Hintergrundinformationen verwiesen (Abbildung S1). Wie schon zuvor gezeigt werden konnte, verursacht die Gegenwart von Sauerstoffleerstellen, d. h. die Reduktion von SnO<sub>2</sub>, durch die zunehmende Probenabsorption eine Abnahme des Reflektionsgrades von SnO<sub>2</sub> im sichtbaren Bereich.<sup>[13]</sup> Im Einklang damit zeigt Abbildung 1, dass zunehmend reduzierende Gasumgebungen (Luft → N<sub>2</sub> → EtOH/Luft → EtOH/N<sub>2</sub>) als Folge der Absorptionzunahme zu einer systematischen Abnahme des Reflektionsgrades führen, wie es z. B. durch das Verhalten bei 525 nm (gestrichelte Linie) angedeutet ist. Es sei darauf hingewiesen, dass die Legende die Reihenfolge der Experimente widerspiegelt. Beim Umschalten von EtOH/N<sub>2</sub> auf reinen Stickstoff nimmt der Reflektionsgrad aufgrund eingeschränkter Sauerstoffverfügbarkeit (wie weiter unten diskutiert wird) wieder zu (grünes Spektrum), aber nicht auf das ursprüngliche Niveau (rotes Spektrum). Zusammenfassend kann der Reflektionsgrad im Sichtbaren als empfindlicher

[\*] A.-K. Elger, Prof. Dr. C. Hess  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt (Deutschland)  
E-Mail: hess@pc.chemie.tu-darmstadt.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.201908871> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.



**Abbildung 1.** Operando-Spektren des  $\text{SnO}_2$ -Gassensors. a) UV-Vis-Spektren bei 325 °C, welche den Reflektionsgrad in Abhängigkeit von den dargestellten Gaszusammensetzungen zeigen. Das Signal bei 487 nm ist ein Artefakt des Spektrometers. Die Legende spiegelt die Reihenfolge der Experimente wider. Der Einsatz zeigt ein Schema des multiplen operando-Spektroskopie-Aufbaus. b) Ramanspektren, welche unter 514.5 nm Anregung, und wie angedeutet, bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Gaszusammensetzungen aufgenommen wurden. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben.

Indikator für das Ausmaß der Reduktion des  $\text{SnO}_2$ -Gassensors angesehen werden.<sup>[9,14]</sup>

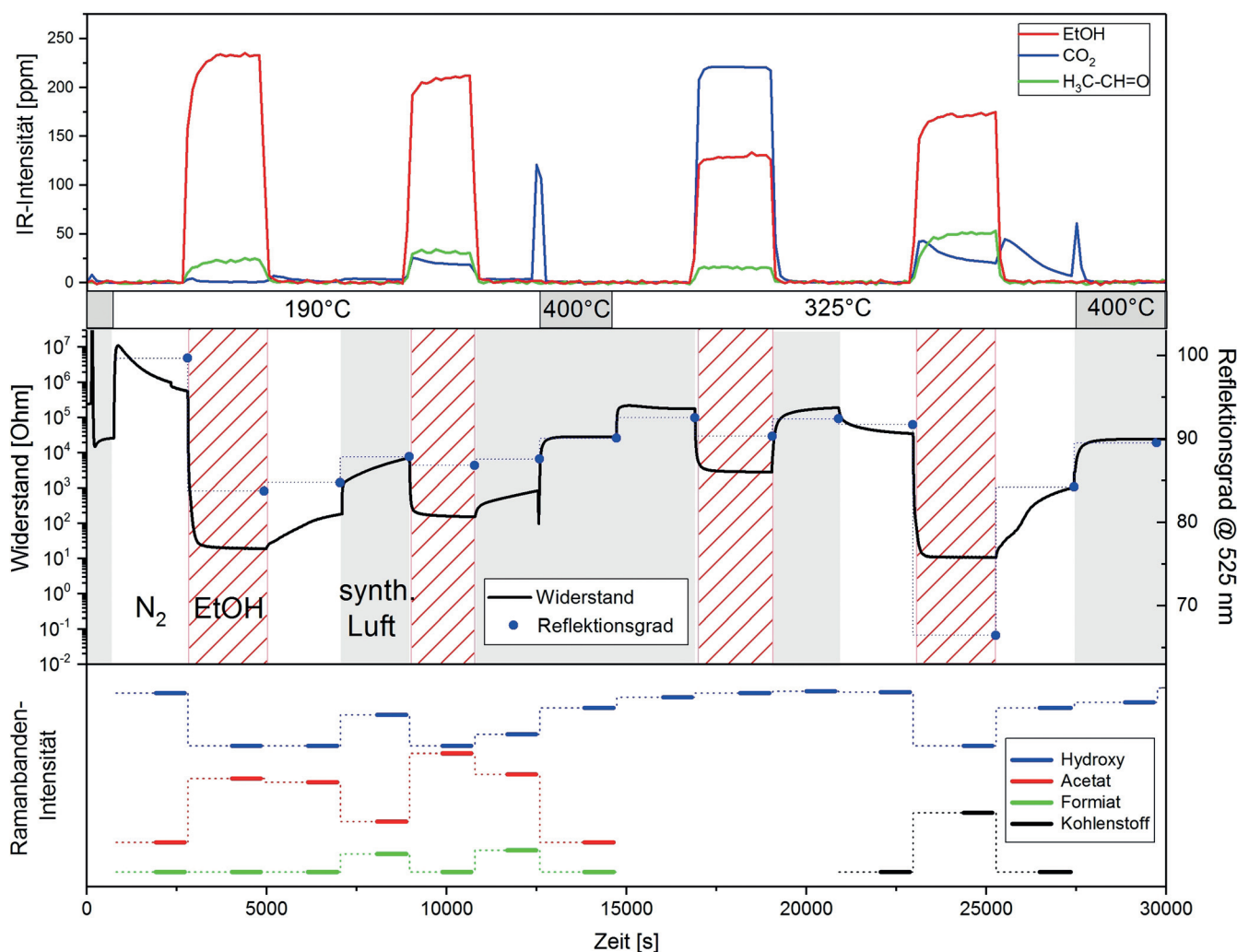
Abbildung 1 b stellt sichtbare Ramanspektren des  $\text{SnO}_2$ -Gassensors in verschiedenen Gaszusammensetzungen bei 190 °C (untere Hälfte) und 325 °C (obere Hälfte) dar. Für die zugehörigen Spektralbereiche niedrigerer Frequenzen wird auf Abbildung S2 verwiesen. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben. Beginnend wir bei den unteren Spektren, so weist das  $\text{SnO}_2$ -Spektrum in Stickstoff bei 190 °C charakteristische Ramansignale bei 3631 und 3660  $\text{cm}^{-1}$  auf, die auf Hydroxygruppen zurückgehen.<sup>[14]</sup> Eine detaillierte Analyse zeigt zusätzliche Signale um 3550 und 3720  $\text{cm}^{-1}$ , die basierend auf früheren

Arbeiten<sup>[14]</sup> jeweils verbrückenden und terminalen Hydroxygruppen zugeordnet werden können. Wird die Probe Ethanol ausgesetzt, erscheint bei 2937  $\text{cm}^{-1}$  eine neue Ramanbande, während keine Hydroxysignale mehr beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor für  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Gassensoren berichtet,<sup>[6,15]</sup> und auf die Bildung von Acetatspezies ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) zurückgeführt, die bei der Reaktion zwischen (adsorbiertem) Ethanol und Oberflächenhydroxygruppen gebildet werden. In Gegenwart von Luft erfolgt eine starke Abnahme der Bande bei 2937  $\text{cm}^{-1}$ , die nun als Teil eines breiten Signals um 2950  $\text{cm}^{-1}$  erscheint. Eine detailliertere Analyse ergibt, dass dieses Signal durch zwei Beiträge bei 2937 und 2966  $\text{cm}^{-1}$  beschrieben werden kann. Zudem erscheint bei 2887  $\text{cm}^{-1}$  eine neue Ramanbande, die zusammen mit der Bande bei 2966  $\text{cm}^{-1}$  ein Indiz für die Gegenwart von Formiat ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) ist,<sup>[15]</sup> und daher auf die teilweise Zersetzung von Acetat zu Formiat hindeutet. Daneben werden bei 3631 und 3660  $\text{cm}^{-1}$  kleinere Hydroxysignale beobachtet. Wird die Probe anschließend einer EtOH/Luft-Atmosphäre ausgesetzt, verschwinden außer der Acetatbande bei 2937  $\text{cm}^{-1}$  alle weiteren Adsorbatsignale und das Spektrum spiegelt das in EtOH/ $\text{N}_2$  erhaltene wider.

Im Falle der 325 °C-Spektren sind die Adsorbatsignale ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) aufgrund der schnelleren Oberflächenprozesse grundsätzlich schwächer als bei 190 °C. Während das Spektrum von  $\text{SnO}_2$  in Luft durch terminale Hydroxysignale bei 3631 und 3660  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert ist, wird bei EtOH-Exposition zusätzlich eine kleine Acetatbande bei 2940  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die Abwesenheit von Sauerstoff hat einen dramatischen Effekt auf die in Gegenwart von EtOH aufgenommenen Ramanspektren. Es werden breite Banden von Kohlenstoffspezies bei 850–1650  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die von der Zersetzung von Adsorbaten herrühren (Abbildung S2). Die Gegenwart einer solchen Kohlenstoffschicht hat zur Folge, dass Hydroxy- und/oder Adsorbat-Ramanbanden ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) nicht mehr beobachtet werden können. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die operando-Ramanspektren Informationen über die Anwesenheit von Adsorbaten und Hydroxygruppen während der EtOH-Gassensorik liefern, welche für die jeweilige Temperatur und Gaszusammensetzung charakteristisch sind.

Abbildung 2 stellt die Ergebnisse der gleichzeitigen Messung des Sensorwiderstands, des Reflektionsgrades (bei 525 nm), der Ramanbanden-Intensitäten und der FT-IR-Spektren der Gasphasenprodukte dar. Auf Basis dieses Datensatzes kann der Sensorwiderstand unter Arbeitsbedingungen mit den spektroskopischen Charakteristika korreliert werden und wird im Folgenden im Detail diskutiert. Die Zuordnung der IR-Gasphasenbanden ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Wie in Abbildung 2 dargestellt ist, führt ein Wechsel der Gasatmosphäre von Stickstoff zu 250 ppm EtOH/ $\text{N}_2$  aufgrund der Abgabe von Elektronen in das Leitungsband von  $\text{SnO}_2$  zu einer starken Abnahme des Widerstands, wie es für einen n-Typ-Halbleiter in Gegenwart reduzierender Gase erwartet wird. Als Reaktionsprodukte werden Kohlenstoffdioxid, Acetaldehyd und Wasser (nicht gezeigt) detektiert, deren Konzentrationen mit Hilfe von Kalibrierkurven quantifiziert wurden. In früheren Arbeiten wurde vorgeschlagen,<sup>[15,16]</sup> dass die Bildung von Acetaldehyd über die Dehydrierung von



**Abbildung 2.** Zeitliche Korrelation der spektroskopischen Daten und des Sensorwiderstands, die während der Ethanol-Gassensorik von  $\text{SnO}_2$  durch ein kombiniertes operando-UV-Vis-, Raman- und IR-Experiment aufgenommen wurden. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. Die Ramanbanden-Intensitäten der Hydroxy- und Acetatspezies sind der besseren Übersicht wegen vertikal gegeneinander verschoben.

**Tabelle 1:** Zuordnung der IR-Gasphasenbanden von Ethanol (EtOH), Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Acetaldehyd ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$ ), die für die Korrelation in Abbildung 2 verwendet wird.

| Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Gas                                     |
|---------------------------------|---|
| 2903                            | EtOH                                    |
| 2361                            | $\text{CO}_2$                           |
| 2733                            | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$ |

adsorbierten Ethoxyspezies erfolgt. Während der Gassensor  $\text{EtOH}/\text{N}_2$  ausgesetzt ist, nimmt der Reflektionsgrad infolge der Bildung von Sauerstoffleerstellen, d. h. der Reduktion von  $\text{SnO}_2$ , von 100 % auf 84 % ab.<sup>[13]</sup> Daneben zeigen die Ramanergebnisse im unteren Teil von Abbildung 2 die Bildung von Acetatspezies als Folge der Reaktion von (adsorbiertem) Ethanol mit Oberflächenhydroxygruppen, wie es im Zusammenhang mit Abbildung 1 diskutiert wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass die Intensitäten der Ramanbanden in Abbildung 2 auf Basis von Ramanspektren erhalten

wurden, die jeweils eine Messzeit von 10 Minuten benötigten (wie es durch die Balken angedeutet ist), während die UV-Vis-Spektren innerhalb 1 Minute direkt im Anschluss an die Ramanspektren aufgenommen wurden. Das Zurückschalten auf reinen Stickstoff führt zu einem kleinen Anstieg des Widerstands und Reflektionsgrades (auf 85 %), während die Acetat-Ramanbande eine kleine Abnahme aufweist. Mit diesem Verhalten konsistent ist die Beobachtung in den IR-Gasphasenspektren, dass  $\text{CO}_2$  von der Sensoroberfläche desorbiert, was auf die teilweise Zersetzung der Acetatspezies hindeutet. Das beschriebene Verhalten des Widerstands und der Ramansignale in Stickstoff spiegelt dasselbe Verhalten wider, welches zuvor für die Ethanol-Gassensorik von  $\text{In}_2\text{O}_3$  beobachtet und auf die Bildung stabiler Acetatadsorbate in  $\text{EtOH}/\text{N}_2$  zurückgeführt wurde. Letztere verhindern dabei, dass der Sensor in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.<sup>[6,15]</sup>

Beim Hinzufügen von Sauerstoff wird erst ein schlagartiger und dann ein langsamerer Anstieg des Sensorwiderstands beobachtet, der durch die Reoxidation der Sensor-

oberfläche erklärt werden kann, bei der Elektronen aus dem Leitungsband entfernt werden. Der spektroskopische Nachweis der Oberflächen-Reoxidation erfolgt einerseits durch die UV-Vis-Spektroskopie, die eine Zunahme des Reflektionsgrades (auf 88 %) zeigt, andererseits durch die Raman-spektren, die eine Abnahme des Acetat- und eine Zunahme des Formiat-signal aufweisen und dadurch die partielle Zersetzung von Acetat zu Formiat andeuten. Darüber hinaus bestätigt die Gegenwart von  $\text{CO}_2$  in der Gasphase, dass Acetat zum Teil vollständig oxidiert wurde. Der Widerstand nimmt ab, sobald der Sensor 250 ppm Ethanol in Luft ausgesetzt wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die Widerstandsabnahme geringer als in  $\text{EtOH}/\text{N}_2$  ausfällt, da die Gegenwart von Sauerstoff für eine permanente Reoxidation sorgt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der beobachteten Abnahme des Reflektionsgrades (auf 87 %), die den insgesamt geringeren Reduktionsgrad des Gassensors bestätigt. Die Analyse der Ramandaten zeigt die Bildung von Acetatspezies, wobei Hydroxygruppen, wie oben diskutiert wurde, verbraucht werden. Als Reaktionsprodukte werden Acetaldehyd, Kohlendioxid und Wasser beobachtet. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, wird das Hauptprodukt Kohlendioxid schneller als in  $\text{EtOH}/\text{N}_2$  gebildet, was zu einem größeren Ethanolumsatz führt. Nach Umschalten zurück auf Luft erfolgt ein sofortiger Anstieg des Widerstands, der von einem langsameren Anstieg abgelöst wird. Dieses Verhalten kann der Reoxidation der Oberfläche zugeordnet werden, wie durch die Zunahme des Reflektionsgrades auf 88 %, die teilweise Zersetzung von Acetat zu Formiat und die Bildung von  $\text{CO}_2$  in der Gasphase belegt wird.

Vor Beginn der Experimente bei 325 °C, wurde der  $\text{SnO}_2$ -Sensor auf 400 °C erhitzt, um alle auf der Oberfläche verbliebenen Adsorbate zu entfernen. Die Zersetzung und/oder Desorption der Adsorbate führt zu der Ausbildung eines scharfen  $\text{CO}_2$ -Signals in den FT-IR-Spektren. Als Konsequenz der Adsorbaterzersetzung steigt der Widerstand beim Heizen auf 400 °C an und nimmt seinen anfänglichen Wert (d. h. den Wert vor den Experimenten bei 190 °C) an; der Reflektionsgrad und die Intensitäten der Ramanadsorbate kehren ebenfalls zu ihren Anfangswerten zurück.

Im Einklang mit dem typischen Verhalten eines Halbleiters führt die Verringerung der Temperatur von 400 °C auf 325 °C zu einem Anstieg des Widerstands. Nach dem Umschalten auf 250 ppm Ethanol in Luft bei 325 °C wurde eine wesentlich höhere  $\text{CO}_2$ -Konzentration als bei 190 °C beobachtet, während die Acetaldehydkonzentration vergleichbar war. Der Widerstand nahm geringfügig ab, kehrte aber beim Zurückschalten auf Luft zu seinem Wert vor der  $\text{EtOH}$ -Exposition zurück. Dem Widerstandsverhalten folgend nahm der Reflektionsgrad beim Wechsel auf  $\text{EtOH}/\text{Luft}$  zunächst von 93 % auf 90 % ab und kehrte beim Zurückschalten auf Luft wieder auf 93 % zurück. Unter diesen Bedingungen können keine Adsorbate durch Ramanspektroskopie nachgewiesen werden, was im Einklang mit der schnelleren Produktbildung bei 325 °C steht. Beim Umschalten von Luft auf Stickstoff nimmt der Widerstand geringfügig ab. Einer Zunahme an Sauerstoffleerstellen entsprechend wird diese Widerstandsänderung von einer Abnahme des Reflektionsgrades auf 92 % begleitet.

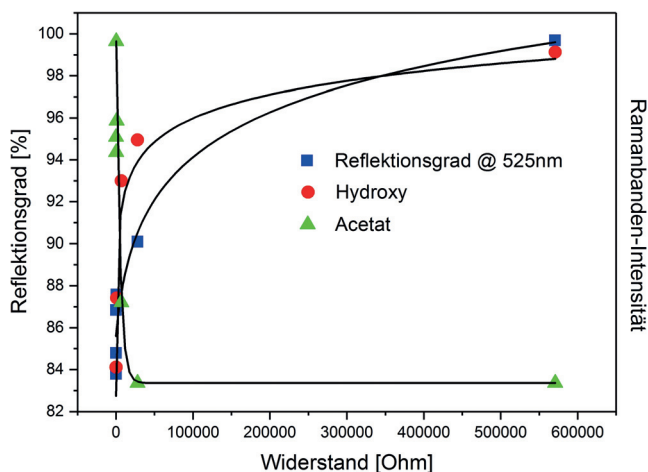
Durch den Wechsel der Gasatmosphäre zu 250 ppm  $\text{EtOH}/\text{N}_2$ , nimmt der Widerstand deutlich stärker als in  $\text{EtOH}/\text{Luft}$  ab, da aufgrund des fehlenden Sauerstoffs keine Reoxidation erfolgen kann. Es wird im Vergleich zu Ethanol in Luft bei 325 °C ein geringerer Ethanolumsatz und ein deutlich größerer Anteil an Acetaldehyd in den Produkten detektiert, was die geringere Verfügbarkeit von Oberflächensauerstoff widerspiegelt. Der Sauerstoffmangel des Gassensors äußert sich auch im Verlauf des Reflektionsgrades, der eine starke Abnahme von 91 % auf 67 % aufweist. Unter diesen reduzierenden Bedingungen treten um 1350 und 1575  $\text{cm}^{-1}$  neue Ramanbanden auf, die in der Literatur jeweils der D- und G-Bande von Kohlenstoff zugeordnet wurden und die Zersetzung von Ethanol an der Sensoroberfläche andeuten (Abbildung S2). Wie oben diskutiert wurde, können als Folge der Gegenwart von Kohlenstoff keine Hydroxy- und/oder Adsorbatbanden ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) in den Ramanspektren detektiert werden. Zudem wird ein Beitrag der Kohlenstoffspezies an der großen Abnahme des Reflektionsgrades erwartet.

Wird auf reinen Stickstoff zurückgeschaltet, steigt der Widerstand langsamer als in Gegenwart von Sauerstoff, bei 325 °C aber schneller als bei 190 °C, an. Die durch die Ethanolexposition verursachten Änderungen in den UV-Vis- und Ramanspektren sind weitgehend reversibel. Der Reflektionsgrad steigt auf 84 % an. Parallel verschwinden die durch den Kohlenstoff verursachten Ramanbanden, während die der Hydroxygruppen wieder erscheinen. Das beobachtete Verhalten deutet darauf hin, dass Sauerstoffdiffusionsprozesse vom Volumen an die Oberfläche bei 325 °C (im Gegensatz zu 190 °C) schnell genug sind, um eine Reoxidation des Sensors und die Oxidation des übrigen Kohlenstoffs zu ermöglichen. Als Folge davon wird  $\text{CO}_2$  als Gasphasenprodukt mittels IR-Spektroskopie beobachtet (Abbildung 2). Dies unterstreicht die Bedeutung der gleichzeitigen Gasphasenanalyse, die die Detektion geringer Konzentrationen an Adsorbaten (auch unterhalb der Detektionsgrenze der Ramanspektroskopie) ermöglicht.

Hinzufügen von Sauerstoff bewirkt einen sofortigen Anstieg des Widerstands auf seinen anfänglichen Wert in synthetischer Luft. Dieses Verhalten wird durch die schnelle Reoxidation der Oberfläche verursacht, die zu der Abgabe von Elektronen aus dem Leitungsband führt. Als spektroskopischer Nachweis der Reoxidation der Oberfläche steigt der Reflektionsgrad auf 90 % an. Die Reoxidation wird des Weiteren von der Zersetzung und Oxidation von Adsorbaten begleitet, die sich durch ein intensives aber schmales  $\text{CO}_2$ -Signal äußert. Die kleinere Fläche im Vergleich zu dem entsprechenden  $\text{CO}_2$ -Signal bei 190 °C kann durch den bei höheren Temperaturen größeren Umsatz und die sich daraus ergebende geringere Anzahl an Adsorbaten auf der Oberfläche erklärt werden.

In der Literatur werden zur Erklärung der Sensorantwort verschiedene Mechanismen vorgeschlagen: Beim Ionosorptionsmodell resultiert die Sensorantwort aus Änderungen des elektrischen Oberflächenpotentials durch die „Ionosorption“ von Gasmolekülen. Dagegen ändert sich beim Reduktions-Reoxidations-Mechanismus die Sauerstoffstöchiometrie, d. h. die Sensorantwort basiert auf Variation der Anzahl der Sau-

erstoffleerstellen im (Sub-)Oberflächenbereich sowie deren Ionisierung. Ein direkter mechanistischer Nachweis steht aber noch aus. In dieser Arbeit demonstrieren wir anhand eines SnO<sub>2</sub>-Gassensors im Kontext der Ethanol-Gassensorik, dass die Sensorantwort mit der Anzahl an Sauerstoffleerstellen, der Art der Adsorbate und der Gegenwart von Oberflächenhydroxygruppen korreliert ist. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 3 dargestellt, die die Reflektion



**Abbildung 3.** Reflektionsgrad und Intensitäten der Ramanbanden von Hydroxy- und Acetatspezies als Funktion des Sensorwiderstands, sowie die Anpassungen (least-square fits) an die experimentellen Daten von Abbildung 2.

und die Intensitäten der Ramanbanden von Hydroxy- und Acetatspezies als Funktion des Sensorwiderstands, sowie die Anpassungen (least-square fits) an die experimentellen Daten von Abbildung 2, wiedergibt. Abbildung 3 zeigt, dass der Widerstand abnimmt, wenn die Anzahl der Sauerstoffleerstellen und die Bildung von adsorbiertem Acetat, die wiederum mit dem Verbrauch an Hydroxygruppen zusammenhängt, zunimmt. Die hier beobachtete Abhängigkeit der Sensorantwort von der Gegenwart von Adsorbaten war schon zuvor für In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gassensoren berichtet worden.<sup>[6]</sup> Demnach führt eine Zunahme der Acetatkonzentration zu einer Abnahme des Widerstands. Unsere Ergebnisse zeigen daher, dass die Ionosorption von allgemeinerer Bedeutung für die (Ethanol-)Gassensorik ist. Darüber hinaus demonstrieren wir erstmals unter operando-Gassensorikbedingungen, dass der Widerstand direkt mit der Konzentration an Sauerstoffleerstellen korreliert ist. Die Spezifizierung ihrer Lage wird durch die Berücksichtigung der Ergebnisse jüngerer Ramanstudien an Gas-Sensoren auf Basis von CeO<sub>2</sub> möglich.<sup>[17,18]</sup> Hiernach hat die Sauerstoffleestellendynamik im Suboberflächenbereich für die Gassensorik keine Relevanz. Die Übertragung dieses Wissens auf SnO<sub>2</sub>-Gassensoren legt nahe, dass die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Korrelation zwischen dem Widerstand und dem Reflektionsgrad Sauerstoffleerstellen zugeordnet werden kann, die sich an der Oberfläche des Sensors befinden. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen demonstrieren, dass die operando-Raman- und UV-Vis-Spektroskopie strukturelle Änderungen des Metalloxid-

Gassensormaterials sehr empfindlich nachweisen kann. Frühere Studien haben einerseits das Potential von röntgenbasierten Methoden erkennen lassen, den Zustand von metallischen Dopanden und potentiellen Elektrodenbeiträgen aufzuklären,<sup>[8,10,12]</sup> andererseits das Potential der IR-Spektroskopie zur Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit gezeigt.<sup>[11]</sup> Es ist daher vorstellbar, dass mit den verfügbaren Techniken in naher Zukunft wichtige Aspekte technischer Halbleiter-Gassensoren direkt unter Arbeitsbedingungen überprüft werden können.

Zusammengefasst liefern wir neue Erkenntnisse hinsichtlich der Arbeitsweise von weitverbreiteten SnO<sub>2</sub>-Gassensoren, indem wir den Zusammenhang zwischen der Sensorantwort, der Anzahl an Oberflächensauerstoffleerstellen und der Art der Adsorbate mittels eines neuen mehrfachspektroskopischen Aufbaus aufzeigen. Wir erwarten, dass unsere Ergebnisse auch für andere Metalloxid-Gassensoren von direkter Relevanz sind. Sie unterstreichen die Bedeutung neuer operando-Methoden für die detaillierte spektroskopische Analyse unter Arbeitsbedingungen.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, HE-4515/6-1) gefördert. Die Autoren danken Silvio Heinschke für die Durchführung von Stickstoffadsorptions/Desorptionsexperimenten, Kathrin Hofmann für die XRD-Experimente und Karl Kopp für die XPS-Analyse und technische Unterstützung.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Ethanol · Gas-Sensor · Mechanismus · Operando-Spektroskopie · SnO<sub>2</sub>

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15057–15061  
*Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15199–15204

- [1] D. E. Williams, *Sens. Actuators B* **1999**, *57*, 1–16.
- [2] G. Korotcenkov, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *139*, 1–23.
- [3] A. Dey, *Mater. Sci. Eng. B* **2018**, *229*, 206–217.
- [4] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3826–3848; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3900–3923.
- [5] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2007**, *121*, 18–35.
- [6] S. Sänze, A. Gurlo, C. Hess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3607–3610; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3694–3698.
- [7] D. Degler, S. Wicker, U. Weimar, N. Barsan, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11792–11799.
- [8] D. Koziej, M. Hübner, N. Barsan, U. Weimar, M. Sikora, J.-D. Grunwaldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8620–8625.
- [9] D. Degler, N. Barz, U. Dettlinger, H. Peisert, T. Chasse, U. Weimar, N. Barsan, *Sens. Actuators B* **2016**, *224*, 256–259.
- [10] M. Hübner, D. Koziej, M. Bauer, N. Barsan, K. Kvashnina, M. D. Rossell, U. Weimar, J.-D. Grunwaldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2841–2844; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2893–2896.

- [11] S. Wicker, M. Guiltat, U. Weimar, A. Hémerlyck, N. Barsan, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25064–25073.
- [12] A. Gurlo, R. Riedel, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 79–82.
- [13] D. Amalric Popescu, J.-M. Herrmann, A. Ensuque, F. Bozon-Verduraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2522–2530.
- [14] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Today* **2001**, *70*, 139–154.
- [15] S. Sänze, C. Hess, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25603–25613.
- [16] D. Kohl, *Sens. Actuators* **1989**, *18*, 71–113.
- [17] A.-K. Elger, J. Baranyai, K. Hofmann, C. Hess, *ACS Sens.* **2019**, *4*, 1497–1501.
- [18] Es sei darauf hingewiesen, dass die Anwendung der Raman-spektroskopie, wie sie in Ref. [17] diskutiert wird, auf CeO<sub>2</sub>-Materialien beschränkt ist. Die Verwendung der UV-Vis-Spektroskopie, wie in dieser Arbeit beschrieben wird, erlaubt jedoch einen allgemeineren Zugang zu den relevanten Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche.

Manuskript erhalten: 16. Juli 2019

Akzeptierte Fassung online: 26. August 2019

Endgültige Fassung online: 12. September 2019