

In-situ- und Operando-Spektroskopie zur Untersuchung von Mechanismen der Gaserkennung

Alexander Gurlo* und Ralf Riedel

Stichwörter:

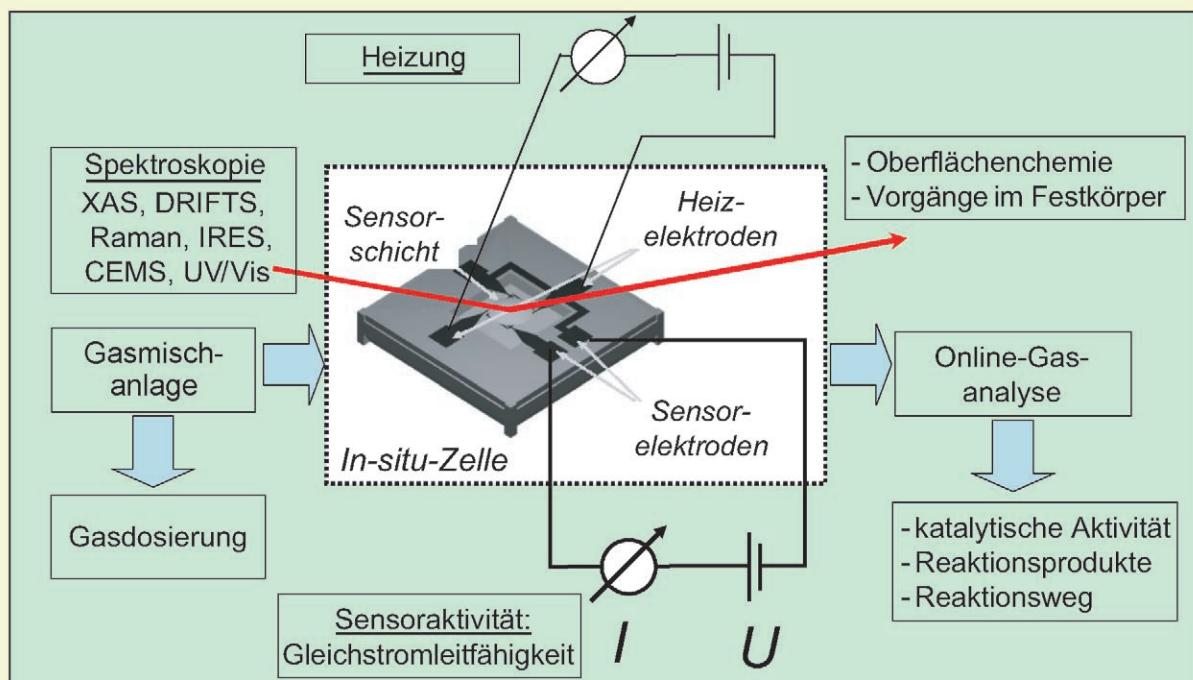
Halbleiter · Heterogene Katalyse ·

Oberflächenchemie ·

Schwingungsspektroskopie ·

Sensoren

Beobachtung der Gaserkennung...



... an „arbeitenden“ Sensoren

Der Mechanismus der Gaserkennung auf anorganischen, organischen und polymeren Materialien ist von großem wissenschaftlichem und technologischem Interesse. Die Aufklärung der Reaktionen an der Oberfläche und in der Volumenphase, die an der Gaserkennung beteiligt sind, wird zu einer selektiveren und empfindlicheren chemischen Bestimmung von Gasen und somit zur Entwicklung besserer Sensoren führen. In den vergangenen Jahren sind Methoden entwickelt worden, mit deren Hilfe physikochemische Prozesse in einem aktiven Sensor unter Arbeitsbedingungen und in Echtzeit verfolgt werden können. Damit ist das Verfolgen der Prozesse in arbeitenden Gassensoren heute kein unlösbares Problem mehr. Der vorliegende Aufsatz gibt einen Überblick zu diesen In-situ- und Operando-Spektroskopietechniken für Untersuchungen zum Mechanismus der Gaserkennung auf Festkörpern.

1. Einführung: In-situ- und Operando-Spektroskopie in der Gaserkennung

Seit den ersten Modellen für die prinzipielle Wirkungsweise von Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren^[1,2] ist der Mechanismus der Gaserkennung gründlich untersucht worden.^[3–5] In den vergangenen Jahren wurden dabei beachtliche Forschritte erzielt, es gibt aber noch Kontroversen in einigen Kernbereichen – z.B. im Hinblick auf das ungleiche Verhältnis von elektrischen und spektroskopischen Untersuchungen sowie das Fehlen stichhaltiger mechanistischer Beschreibungen der Oberflächenreaktionen bei der Gaserkennung. Um den Gaserkennungsmechanismus besser zu verstehen, wäre es erforderlich, die Gasempfindlichkeit (oder Sensorleistung) sowie die Vorgänge bei der Adsorption von Molekülen simultan zu untersuchen.^[6] Erfolgen kann eine solche Untersuchung entweder auf gereinigten, definierten Oberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) oder unter Temperatur- und Druckverhältnissen, die den Arbeitsbedingungen des echten Sensors nahe kommen („*in vitro*“^[7]). Bei diesen In-situ- bzw. Operando-Spektroskopietechniken waren in den letzten Jahren stetige Fortschritte zu verzeichnen.

Die Ausdrücke „*in situ*“ und „*operando*“ sind der heterogenen Katalyse entlehnt,^[8–11] in der unter „In-situ-Spektroskopie“ alle Spektroskopietechniken und Messverfahren zusammengefasst werden, die Katalysatoren *in situ* – unter Reaktions- oder ähnlichen Bedingungen – beschreiben.^[9] „Operando-Spektroskopie“ steht seit kurzem für Techniken, die einen „arbeitenden“ Katalysator charakterisieren. Diese Methode kombiniert die *in-situ*-spektroskopische Untersuchung mit der gleichzeitigen Messung der Katalysatorleistung (in einem und demselben Experiment an nur einer Probe).^[10,12–15] Ein „Operando“-Experiment kann als Schritt in Richtung auf ein „perfektes“^[9] oder „originalgetreues“^[11] In-situ-Experiment betrachtet werden, das gleichsam in einen industriellen Reaktor hineinsieht und die versteckten Details einer ober-

Aus dem Inhalt

1. Einführung: In-situ- und Operando-Spektroskopie in der Gaserkennung	3901
2. Metalloxidhalbleiter als Gassensoren	3903
3. Von Strukturprototypen zu arbeitenden Sensoren	3906
4. Die In-situ- und Operando-Methodik: Voraussetzungen und Einschränkungen	3908
5. Anwendungen der In-situ- und Operando-Spektroskopie bei der Untersuchung der Gaserkennung	3910
6. Die Korrelation der Sensoraktivität mit spektroskopischen Daten	3912
7. Der Mechanismus katalytischer Reaktionen: Erkenntnisse aus elektrischen Messungen?	3917
8. Zusammenfassung und Ausblick	3917

flächenchemischen Reaktion enthüllt, wobei es die Zusammensetzung des Katalysatorbetts mit einer simultanen Messung der Produktverteilung korreliert.^[9] Ein solches Experiment ermittelt die Katalysatorleistung zeitgleich mit den spektroskopischen oder strukturellen Eigenschaften.^[11]

Die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen In-situ- und Operando-Spektroskopie wurde in den vergangenen Jahren lebhaft diskutiert,^[10,12–17] und die Meinungen sind noch immer geteilt. Beispielsweise wurde der Ausdruck „*in situ*“ auch dann angewendet, wenn die Charakterisierung „für Katalysatoren im arbeitenden Zustand erfolgen sollte“^[11] oder an „einem arbeitenden Katalysator“ vorgenommen wurde (Vorwort in Lit. [10]). Die Bezeichnung In-situ-Spektroskopie ist zwar immer noch weiter verbreitet,^[8,9,11] der Ausdruck „Operando-Spektroskopie“, oder allgemeiner „Operando-Methodik“, wurde aber in den vergangenen Jahren zunehmend populärer.^[10,12,13,16,18–20] Die gleichzeitige Charakterisierung von Materialeigenschaften und der Funktion einer Baueinheit während ihres Betriebs wird überdies immer wichtiger auf anderen Teilgebieten der Materialwissenschaften (z.B. für Batteriematerialien^[21] und Brennstoffzellen).^[22,23]

[*] Dr. A. Gurlo, Prof. Dr. R. Riedel
Institut für Materialwissenschaften,
Fachgebiet Disperse Feststoffe
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-166-346
E-Mail: gurlo@materials.tu-darmstadt.de
Homepage: <http://www.tu-darmstadt.de/fb/ms/fg/df/index.html>

Der vorliegende Aufsatz stellt In-situ- und Operando-Spektroskopiestudien zum Mechanismus der Gaserkennung an Festkörper-Gassensoren (solid state sensors) vor. (Eine kurze Einführung zu Sensoren ist Lit. [4,5,24–26] zu entnehmen.) Im Sinne der obigen Diskussion werden wir zwischen den Begriffen „in situ“ und „operando“ gemäß Abbildung 1 differenzieren.^[27] Abbildung 2 verbildlicht den Unterschied zwischen einem typischen In-situ- und einem typischen Operando-Experiment:

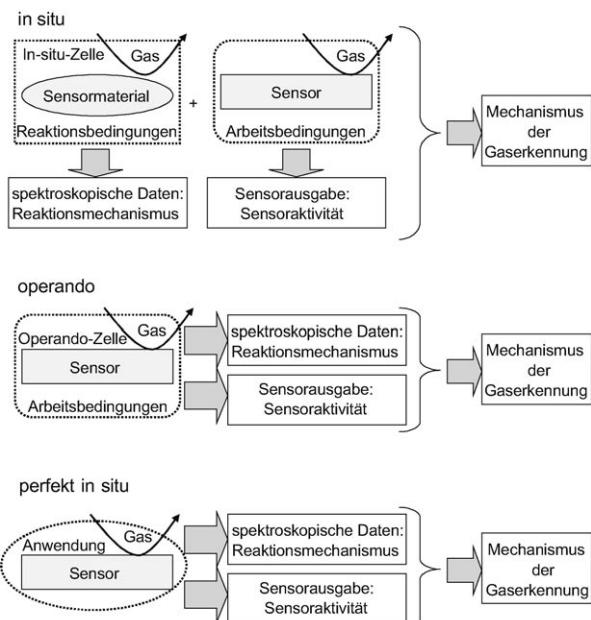


Abbildung 1. In-situ- und Operando-Methodik zur Untersuchung von Gassensoren.

- 1) In-situ-Spektroskopie: spektroskopische Charakterisierung eines Sensormaterials unter Arbeitsbedingungen oder ähnlichen Bedingungen; die sensorische Leistung dieses Materials wird in einem separaten Experiment oder überhaupt nicht charakterisiert.
- 2) Operando-Spektroskopie: spektroskopische Charakterisierung eines aktiven Sensors in Echtzeit unter Arbeitsbedingungen bei gleichzeitiger Erfassung von Sensoraktivität und Gaszusammensetzung.



Alexander Gurlo promovierte 1998 an der Weißrussischen Staatsuniversität (Minsk) in Chemie, wo er im Anschluss als Assistent mit Lehrauftrag am Lehrstuhl für anorganische Chemie arbeitete. 2001 wechselte er an das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen und schließlich 2006 an das Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. Dort arbeitet er an seiner Habilitation über die Synthese nanoskaliger Metalloxide, ihre Gaserkennungseigenschaften und ihre spektroskopische Charakterisierung.

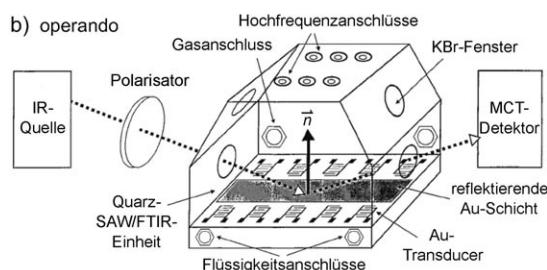
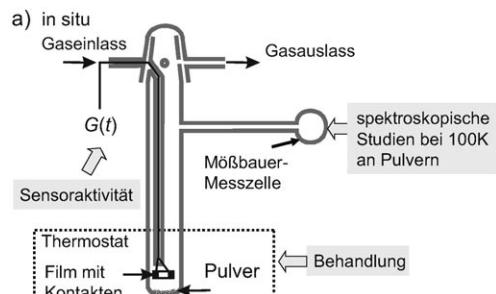


Abbildung 2. a) Der In-situ-Ansatz: Die Behandlung von Proben (Sensoren und Pulvern) und die elektrische Charakterisierung der Sensoren geschieht unter denselben („In-situ“) Bedingungen, die Spektren werden hingegen an Pulvern nach schnellem Abkühlen („quenching“) aufgenommen.^[35] $G(t)$ = zeitabhängige Leitfähigkeit. b) Der Operando-Ansatz: Eine In-situ-Zelle kombiniert die Messung von Oberschallwellen (surface acoustic waves, SAW) mit FTIR-Spektroskopie mit externer Reflexion (FTIR-ERS) und einer Beobachtung der Oberfläche der Sensorschicht in Gegenwart des Analyten; MCT: Quecksilber-Cadmium-Tellurid.^[29,36]

Diese Definition bestimmt die Bedingungen, unter denen ein „Operando“-Experiment durchzuführen ist:

- 1) Verwendung eines Sensors, der aus verschiedenen Komponenten aufgebaut ist: In Festkörper-Gassensoren befindet sich die Sensorschicht beispielsweise auf einem Substrat, an das Elektroden für die elektrische Erfassung angeschlossen sind („Transducer“, Signalwandler); um den Erkennungsmechanismus zu verstehen, sind daher unbedingt die Grenzflächeneffekte zu berücksichtigen.
- 2) In Echtzeit: Ein Sensor sollte schnellstmöglich auf Änderungen der Gasatmosphäre reagieren – daher kommen nur schnelle Spektroskopietechniken in Betracht.



Ralf Riedel promovierte 1986 in anorganischer Chemie. Anschließend forschte er am Max-Planck-Institut für Metallforschung und am Institut für anorganische Materialien der Universität Stuttgart. Er beendete seine Habilitation 1992 und ist seit 1993 Professor am Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. Er ist Fellow der American Ceramic Society, Träger der Dionyz-Stur-Goldmedaille für naturwissenschaftliche Leistungen, Mitglied der World Academy of Ceramics und Gastprofessor der Universität Jiangsu in Zhenjiang, China. Zurzeit erforscht er Keramiken auf Polymerbasis und die Ultrahochdrucksynthese neuer Materialien.

- 3) Unter Arbeitsbedingungen: Diese können von Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck) bis hin zu hohen Temperaturen und Drücken variieren.
- 4) Mit gleichzeitiger Erfassung der Sensoraktivität: Die zu bestimmende Gaskonzentration wird durch den Sensor in ein elektrisches oder anderes bequem erfassbares Ausgabesignal übersetzt, das sich je nach Funktionsweise des Sensors und der Signalwandlungstechnik unterscheidet (optisch, mechanisch, thermisch, magnetisch, elektronisch oder elektrochemisch).
- 5) Mit gleichzeitiger Erfassung der Gaszusammensetzung: Die Online-Gasanalyse spielt für Gassensoren eine doppelte Rolle: Ausgabezusammensetzungen und -konzentrationen liefern Daten zu Produkten und möglichen Reaktionswegen, und die Eingabekonzentration dient zur Verifizierung der Eingabedaten des Sensors (Konzentration der gesuchten Komponenten).

Unseres Wissens erschien die erste Operando-Studie zum Gaserkennungsmechanismus 1995.^[28] dort erfolgte die Charakterisierung durch FTIR-Spektroskopie mit diffuser Reflexion (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS) mit gleichzeitigen Widerstandsmessungen (Bestimmung der „Sensorleistung“). CdGeON-Gassensoren wurden bei ungefähr 200 °C und Atmosphärendruck unter Stickstoff mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen untersucht. Eine repräsentative Arbeit aus dem Jahr 1999 trägt den Titel „Reflectance Infrared Spectroscopy on Operating Surface Acoustic Wave Chemical Sensors during Exposure to Gas-Phase“^[29] und befasst sich mit der Anwendung von Operando-Methoden auf polymerbasierte Gassensoren für Oberflächenschallwellen bei Raumtemperatur (Abbildung 2 b).

Schon diese beiden Beispiele belegen, dass Unterschiede in den Materialien, im Aufbau und in den Arbeitsbedingungen von Sensoren deutlich verschiedene Messinstrumente, In-situ-Zellen und Spektroskopiemethoden erfordern. Alle Arten von Sensoren in einem Aufsatz abzudecken, wäre außerordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich – daher beschränken wir uns auf Gassensoren, in denen sich die Leitfähigkeit/der Widerstand eines Halbleiters ändert. Diese Sensoren werden auch als „gasempfindliche Widerstände“, „Chemoresistoren“,^[31] „Metalloxid-Gassensoren“,^[32] „Oxidhalbleiter-Gassensoren“^[33] oder einfach als „Halbleiter-Gassensoren“ bezeichnet.^[3,34] Alle diese Bezeichnungen betonen die Abhängigkeit der Eigenschaften (vornehmlich der Leitfähigkeit) der Materialien (hauptsächlich Oxide) von der Zusammensetzung des umgebenden Gasraums. In der Folge werden wir halbleitende Metalloxide („Metalloxid-Gassensoren“) behandeln. Wir haben diese Sensorart aus mehreren Gründen für diesen Aufsatz ausgewählt:

- 1) Sie sind die am besten untersuchte Sensorklasse; zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zeigen einerseits allgemeine Trends und lassen andererseits konzeptuelle Entwicklungen erkennen.
- 2) Sie gewinnen an Bedeutung für Anwendungen im Massenmarkt; die Aufklärung der Reaktionen, die bei der Gaserkennung an der Oberfläche und in der Volumen-

phase ablaufen, wird zur selektiveren und empfindlicheren chemischen Bestimmung von Gasen und zur Entwicklung besserer Sensoren führen.

- 3) Sie sind den Metalloxidkatalysatoren am ähnlichsten (abgesehen von kalorimetrischen Gassensoren, so genannten Pellistoren), da in beiden Fällen eine Chemisorption (etwa von Sauerstoff) erfolgt und die Erkennung oft eine katalytische Umwandlung einschließt (z.B. die Oxidation von CO). Aus diesem Grund kann man Sensoren und Katalysatoren mit ähnlichen Ansätzen untersuchen, und ein direkter Vergleich der In-situ- und Operando-Methodik für heterogene Katalyse und Gassensoren rückt in greifbare Nähe.

Der vorliegende Aufsatz ist wie folgt gegliedert: Abschnitt 2 informiert über Geschichtliches, den Aufbau von Metalloxid-Gassensoren und den Wissensstand zu ihrer Arbeitsweise. Abschnitt 3 führt unterschiedliche Ansätze ein, die das Feld der Gaserkennung in den vergangenen 50 Jahren geprägt haben; anhand dieser Entwicklung können wir nachvollziehen, wie es gelang, die physikochemischen Prozesse in Sensoren aufzuklären. In den Abschnitten 4–6 wird die Anwendung von In-situ- und Operando-Spektroskopie bei der mechanistischen Untersuchung der Gaserkennung beschrieben; grundlegende technische Voraussetzungen werden ebenso angesprochen wie der typische Aufbau von In-situ-Zellen und Messverfahren. Die Diskussion geht hier über Metalloxid-Gassensoren hinaus auf einige grundlegende Punkte zu Gaserkennungsstudien ein. Abschließend vergleichen wir spektroskopische Studien zur Gaserkennung und zu Katalysemechanismen auf Metalloxiden (Abschnitt 7), bevor wir in Abschnitt 8 das Potenzial für zukünftige Entwicklungen abwägen.

2. Metalloxidhalbleiter als Gassensoren

Metalloxid-Gassensoren ändern ihre Leitfähigkeit reversibel mit der Gaskonzentration und liefern auf diese Weise Informationen über die Zusammensetzung der Gasatmosphäre, in der sie sich befinden (Abbildung 3). Sie werden gewöhnlich bei 100–500 °C unter Umgebungsbedingungen betrieben (mit Atmosphärendruck und einer Sauerstoffkon-

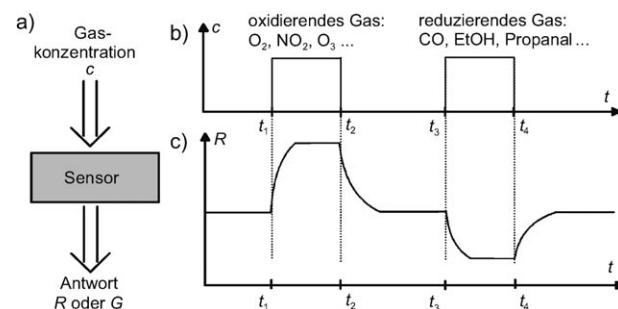


Abbildung 3. a) Metalloxid-Gassensor: Änderungen der Gaskonzentration (b; das Gas wird bei t_1/t_3 eingebracht und bei t_2/t_4 entfernt) führen zu Änderungen der Leitfähigkeit R oder des Widerstands R des Sensors (c; modifiziert aus Lit. [37]).

zentration um 20.5 Vol.-%). Die Sensoraktivität wird entweder als Antwort des Sensors (Änderung des Widerstands R) oder als Sensorsignal S ausgedrückt (relative Widerstandsänderungen $S = R_{\text{Gas}}/R_{\text{Luft}}$ bzw. $S = R_{\text{Luft}}/R_{\text{Gas}}$ für oxidierende bzw. reduzierende Gase; R_{Gas} und R_{Luft} bezeichnen den Widerstand des Sensors mit bzw. ohne Messgas).

2.1. Geschichtliches

Seit Anfang der 1920er Jahre haben zahlreiche Untersuchungen den Einfluss der Gasatmosphäre auf die Leitfähigkeit, die Ladungsträgerbeweglichkeit, das Oberflächenpotential und die Austrittsarbeit von Halbleitern bestätigt (Lit. [38–50] fassen ältere Arbeiten zusammen). Daraus folgte, dass die Oberfläche von Halbleitern hoch empfindlich auf chemische Reaktionen und Chemisorptionsprozesse anspricht,^[40,51–57] und dies führte schließlich zur „Theorie der Oberflächenzustände“ (Brattain und Bardeen^[58]), zur „Randschichttheorie der Chemisorption“ (Engell und Hauffe^[47,59,60] sowie Schottky^[61]) und zur „Elektronentheorie der Chemisorption und Katalyse auf Halbleitern“ (Wolkenstein^[42–44,62]). Hier sind auch die theoretischen Grundlagen der Metalloxid-Gassensoren zu suchen.

Obwohl es von diesen Beobachtungen bis hin zur Anwendung von Halbleitern als Gassensoren im Prinzip nur ein kleiner Schritt war,^[34] ließ die praktische Nutzung von Leitfähigkeitsänderungen in einem Metalloxidhalbleiter zum Nachweis von Gasen bis in die 1950er Jahre auf sich warten. Der erste schriftliche Hinweis stammt aus einer Diplomarbeit aus dem Jahr 1956,^[63] die in Erlangen unter Anleitung von Mollwo und Heiland^[64] ausgeführt wurde. Der Titel dieser Arbeit lautete „Sauerstoffnachweis in Gasen durch Leitfähigkeitsänderung eines Halbleiters (ZnO)“;^[65] die Resultate wurden später in Lit. [38,66] diskutiert. Heiland zeigte 1957, dass sich die leitfähige Oberflächenschicht von Zinkoxidkristallen zum empfindlichen Nachweis von Wasserstoffatomen eignet,^[67] und Myasnikov verwendete einen ZnO -Film zur hoch empfindlichen Sauerstoffanalyse.^[68,69] Die Bedingungen, unter denen ZnO als Sensormaterial eingesetzt werden konnte, unterschieden sich allerdings deutlich von den Umgebungsbedingungen (und waren somit weit von einer praktischen Anwendung entfernt): Eine Sensorwirkung wurde nur bei Einwirkung von Sauerstoff oder Wasserstoff im Vakuum und nach Aktivieren der Oberfläche durch Erhitzen unter H_2 und im UHV festgestellt.^[70]

Aus praktischer Sicht blieben Metalloxid-Gassensoren unter Umgebungsbedingungen uninteressant, bis Seiyama et al. 1962 beschrieben, dass ZnO -Filme entzündliche Gase in Luft detektieren können^[71] (siehe auch Lit. [72]), und Taguchi dasselbe für gesintertes SnO_2 behauptete^[73] (siehe Lit. [74] zur Entwicklung der Taguchi-Gassensoren (TGS)). Dieser erfolgreiche Ansatz führte zur Gründung des ersten Sensorherstellers (Figaro Engineering Inc.), der die TGS seit 1968 im großen Maßstab vertrieb (Abbildung 4a).

Seitdem wurden viele Metalloxide auf ihre Eignung als Sensormaterialien geprüft (Lit. [75] gibt einen Überblick), Zinnoxid (SnO_2), auch in aktivierter Form mit geringen Edelmetallzusätzen (Pd, Pt, Au), hat aber seine führende

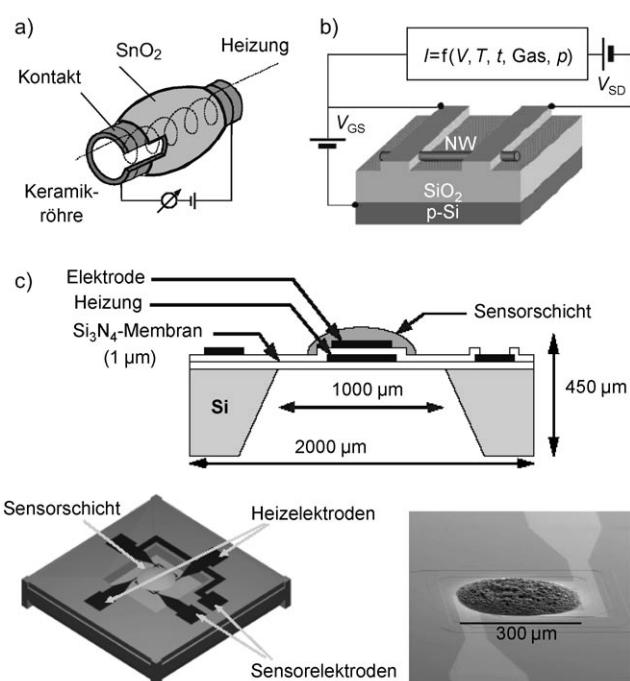


Abbildung 4. Typische Metalloxid-Gassensoren: a) der Figaro-Taguchi-Sensor (TGS); b) ein SnO_2 -Nanodraht(NW)-Gassensor in Feldeffekttransistor(FET)^[83]-Konfiguration (schematisch, Dicke der SiO_2 -Schicht: 300 nm; p-Si = p-dotiertes Silizium, V_{GS} = Gate-Source-Spannung, V_{SD} = Source-Drain-Spannung); c) ein mikromaschinell gefertigter Sensor; oben: Seitenansicht, links unten: dreidimensionale Ansicht, rechts unten: lichtmikroskopische Aufnahme des Sensors.^[84]

Rolle in kommerziellen Gassensoren^[76] und in der Grundlagenforschung zum Mechanismus der Gaserkennung behauptet.^[31,32,37,75–80]

2.2. Typischer Aufbau von Gassensoren

Die fortschrittlichsten Metalloxid-Gassensoren bestehen aus einer porösen Sensorschicht aus getemperten nanoskaligen Oxiden, die üblicherweise durch Sol-Gel-Prozesse, Fällung, Abscheidung aus der Gasphase (CVD) oder Flammensprühpyrolyse (FSP) erhalten werden^[31,75,81,82] und durch den Zusatz geringer Mengen eines Edelmetalls (Pd, Pt oder Au) an der Oberfläche modifiziert sind. In einem typischen Metalloxid-Gassensor wird die poröse Sensorschicht auf einer Signalwandler-Oberfläche (z. B. Si_3N_4 , Al_2O_3 , Si/SiO_x) aufgebracht, die mit den Elektroden verbunden ist (Abbildung 4b). Durch eine integrierte Heizung wird die Arbeitstemperatur von 100–500 °C erreicht. Metall-Elektroden (z. B. Au oder Pt) ermöglichen die Messung der Leitfähigkeit des Sensormaterials (Abbildung 4c).

Ein wichtiges Forschungsgebiet beschäftigt sich mit der Miniaturisierung von Metalloxid-Gassensoren. Die Tendenz geht hin zu vollständig integrierten Funktionseinheiten aus mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) und elektromechanischer Steuerung auf einem einzigen Chip, vorzugsweise mit komplementären Metalloxidhalbleitern (complementary metal-oxide semiconductors, CMOS).^[81,85] Die Fabrikation

mikroskopischer Sensoren setzt ca. 1 µm dünne Filme und Punktgrößen um 100 µm voraus, um den Bedarf an Sensormaterial zu minimieren. Ein weiteres Forschungsziel ist die Entwicklung eines „Nanosensors“, der aus einigen Nanopartikeln oder einem einzigen Nanodraht besteht (oder einem Nanogürtel – einer quasi-eindimensionalen (Q1D)-Nanostruktur^[86]). In diesem Fall bevorzugt man die Konfiguration als Feldeffekttransistor (FET, siehe Abbildung 4b) gegenüber der als Widerstand.

2.3. Mechanismen der Gasdetektion

Der Arbeitsmodus von Metalloxid-Gassensoren wird gegenwärtig mit zwei unterschiedlichen Modellen beschrieben. Das erste bezieht nur Raumladungseffekte/Änderungen des elektrischen Oberflächenpotentials durch die „Ionosorption“ von Gasmolekülen ein (Ionosorptionsmodell). Das zweite erklärt die Sensorwirkung mit Änderungen des Sauerstoffgehalts, also mit Schwankungen der Zahl an Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche und darunter und ihrer Ionisierung (Reduktions-Reoxidations-Mechanismus, Tabelle 1). Beide Modelle reichen bis in die 1950er Jahre zurück, in denen die Mechanismen von Reaktionen in Feststoffen und an Oberflächen beschrieben wurden;^[48,49] anschließend wurden sie wiederholt in mechanistischen Studien zur Gaserkennung diskutiert.^[2,66,87,88] Dabei sind immer die Einflüsse unterschiedlicher Materialien und Arbeitsbedingungen zu berücksichtigen (z.B. Temperatur, Zusammensetzung der Gasphase, Hydroxylierung der Oberfläche).

2.3.1. Das Ionosorptionsmodell

Entscheidend für diese mechanistische Beschreibung der Gaserkennung sind die „Sauerstoff-Ionosorption“ und die Reaktionen reduzierender Gase mit adsorbierten Sauerstoffionen. Auf einem n-Halbleiter wie SnO₂ entstehen diese durch Elektronentransfer aus dem Leitungsband (LB) und werden in Oberflächennähe elektrostatisch stabilisiert (Details hierzu liefert unsere Übersicht in Lit. [89]). Diese Überlegungen sind auf einen Temperaturbereich beschränkt,

in dem keine Diffusionsprozesse stattfinden. Die Arbeitsweise von SnO₂-Gassensoren wäre dann wie folgt: Atmosphärischer Sauerstoff adsorbiert auf SnO₂ in Form molekularer (O₂^(ads)) und einatomiger Ionen (O^(ads), O²⁻^(ads)), die Elektronen aus dem Leitungsband abziehen; reduzierende Gase wie CO reagieren mit den Sauerstoffionen (nach einem Eley-Rideal- oder Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) und setzen dadurch Elektronen frei, die wieder in das Leitungsband aufgenommen werden. Unter Sauerstoffausschluss wirkt CO als Elektronendonator, indem es als CO⁺ adsorbiert wird und ein Elektron in das Leitungsband überträgt. An allen genannten Prozessen sind Elektronen des Leitungsbands beteiligt, folglich muss sich die elektrische Leitfähigkeit ändern. Wenn man diese Überlegungen mit spektroskopischen Beobachtungen abgleicht, treten aber Widersprüche zutage. Ein genauer Blick auf die verfügbaren experimentellen Daten zeigt, dass dieses Modell hauptsächlich auf phänomenologischen Befunden basiert. Auch nach langjährigen Versuchen fehlen immer noch überzeugende spektroskopische Belege für die „Ionosorption“. Weder das Superoxidion O₂⁻ noch das einatomige Sauerstoffion O⁻, das Peroxidion O₂²⁻ oder CO⁺ wurden unter den Arbeitsbedingungen realer Sensoren nachgewiesen.^[89]

2.3.2. Das Sauerstoff-Fehlstellen-Modell (Reduktions-Reoxidations-Mechanismus)

Dieses Modell konzentriert sich auf Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche als den chemischen Faktor, der den Widerstand bestimmt.^[90] Zinn(II)-Oxid, das am besten untersuchte Sensormaterial, ist ein n-Halbleiter, dessen Sauerstoff-Fehlstellen als Elektronendonatoren wirken. Ein durch gasförmigen Sauerstoff verursachter Wechsel von Reduktion und Reoxidation der Oberfläche (Mars-van-Krevelen-Mechanismus) steuert die Oberflächenleitfähigkeit und somit das gesamte Sensorverhalten. In diesem Modell führt folgender Mechanismus zur CO-Detektion: 1) CO entfernt Sauerstoff von der Oberfläche; dabei entstehen CO₂ und eine Sauerstoff-Fehlstelle; 2) durch Ionisation zu V_O⁺ (oder V_O²⁺) werden Elektronen in das Leitungsband übertragen, und die Leitfähigkeit nimmt zu; 3) ist Sauerstoff vorhanden, füllt er

Tabelle 1: Mechanismus der Gaserkennung an SnO₂: Ionosorptions- und Sauerstoff-Fehlstellen-Modell.^[a]

Gas/Mischung	Ionosorptionsmodell	Sauerstoff-Fehlstellen-Modell
Sauerstoff	$O_2^{(ads)} + e^- \text{ (LB)} \rightleftharpoons O_2^{- \text{ (ads)}}$ $O_2^{- \text{ (ads)}} + e^- \text{ (LB)} \rightleftharpoons O_2^{2- \text{ (ads)}} \rightleftharpoons 2 O^{- \text{ (ads)}}$	$2 V_O^{\cdot} + O_2^{(gas)} + 2 e^- \text{ (LB)} \rightleftharpoons 2 O_O^{\cdot}$
CO/in Gegenwart von Sauerstoff	$CO_{(gas)} + O^{- \text{ (ads)}} \rightleftharpoons CO_2^{(gas)} + e^- \text{ (LB)}$	$CO_{(gas)} + O_O^{\cdot} \rightleftharpoons CO_2^{(gas)} + V_O^{\cdot}$
CO/in Abwesenheit von Sauerstoff	$CO_{(gas)} \rightleftharpoons CO^{+ \text{ (ads)}} + e^- \text{ (LB)}$	$V_O^{\cdot} \rightleftharpoons V_O^{2\cdot} + e^- \text{ (LB)}$
NO ₂	$NO_2^{(gas)} + e^- \text{ (LB)} \rightleftharpoons NO_2^{- \text{ (ads)}}$	$NO_2^{(gas)} + V_O^{\cdot} \rightleftharpoons NO_2^{- \text{ (ads)}} + V_O^{2\cdot}$ $2 NO_{(gas)} + O_2^{- \text{ (ads)}} + V_O^{\cdot} \rightleftharpoons 2 NO_3^{- \text{ (ads)}} + V_O^{2\cdot}$
Wasserdampf	$H_2O_{(gas)} + O^{- \text{ (ads)}} + 2 Sn_{Sn}^{x \cdot} \rightleftharpoons 2 (Sn_{Sn}^{x \cdot} \cdot OH) + e^- \text{ (LB)}$ $H_2O_{(gas)} + Sn_{Sn}^{x \cdot} + O_O^{\cdot} \rightleftharpoons (Sn_{Sn}^{x \cdot} \cdot OH) + OH_O^{\cdot} + e^- \text{ (LB)}$	$H_2O_{(gas)} + 2 Sn_{Sn}^{x \cdot} + O_O^{\cdot} \rightleftharpoons 2 (Sn_{Sn}^{x \cdot} \cdot OH) + V_O^{\cdot} + e^- \text{ (LB)}$

[a] LB: Leitungsband, V_O[·]: Sauerstoff-Fehlstelle. Die Kröger-Fink-Schreibweise wird verwendet, um die Ladungen der Gitteratome und -spezies (Sn, O, OH) anzugeben; für adsorbierte Spezies und Elektronen sind die „wirklichen“ Ladungen gezeigt. V_O^x: neutral (d.h. zwei Elektronen in einer Sauerstoff-Fehlstelle lokalisiert), V_O⁺: einfach ionisierte Sauerstoff-Fehlstelle, V_O²⁺: zweifach ionisierte Sauerstoff-Fehlstelle, Sn_{Sn}^x: Zinnion (Sn⁴⁺) auf einer Zinngitterposition, OH_O[·]: Hydroxidion (OH⁻) auf einer Sauerstoffgitterposition.

die Leerstelle; dieser Prozess zieht ein oder mehrere Elektronen aus dem Leitungsband ab und verringert die Leitfähigkeit.

Zahlreiche experimentelle und theoretische Studien haben das Sauerstoff-Fehlstellen-Modell der Gaserkennung abgewogen (beispielsweise Lit. [86, 90–95]), und es wird in nahezu allen spektroskopischen Studien herangezogen (so etwa in Lit. [35, 96–100]). Einige Probleme werden aber häufig außer Acht gelassen oder durch nicht realitätsgetreue experimentelle Bedingungen umgangen. Beispielsweise bei der CO-Detektion unter Ausschluss von Sauerstoff (mit abwechselndem CO/N₂- und N₂-Gasstrom): Was geschieht, wenn CO aus der Atmosphäre entfernt wird? Elektrische Messungen zeigen, dass der Widerstand des Sensors zum Anfangswert zurückkehrt (ebenso wie seine Leitfähigkeit). Der Reduktions-Reoxidations-Mechanismus sagt aber voraus, dass für die Rückreaktion (das Wiederauffüllen der Leerstellen) Sauerstoff erforderlich sein sollte. Dieses Problem wurde in den spektroskopischen Studien ausgeschlossen, indem abwechselnd CO/N₂(oder Ar)- und O₂/N₂(oder Ar)-Gasströme verwendet wurden; realistisch wäre die abwechselnde Einwirkung von CO/N₂(oder Ar)- und N₂(oder Ar)-Gasströmen.

Das zweite Problem ergibt sich daraus, dass der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche ein langsamer Prozess ist.^[101] Das dritte Problem betrifft die Ionisierung der Sauerstoff-Fehlstellen und folglich die Diffusionsprozesse im Sauerstoffuntergitter: Man geht z.B. davon aus, dass die Oberflächenfehlstellen in SnO₂ nicht als Elektronendonoren wirken; bevor sie ionisiert werden, müssen sie erst ein kleines Stück in das Festkörperinnere wandern.^[91] Die Diffusionskoeffizienten für diesen Prozess sind gering, und demnach sind die Fehlstellen unter den Arbeitstemperaturen ortsfest.^[92–95, 102, 103] An Korngrenzen und an der Oberfläche kann die Diffusion aber viel schneller verlaufen als im Festkörperinneren.^[49]

3. Von Strukturprototypen zu arbeitenden Sensoren

Die „crossing of interests“^[104] und die „bridges of physics and of chemistry across the semiconductor surface“^[105] prägten die angewendeten experimentellen Methoden für Gas-Halbleiter-Studien im Allgemeinen und für Gaserkennungsstudien im Besonderen im Laufe der letzten 50 Jahre. „The physicist's attention was drawn to it mainly due to the influence of the boundary on the behaviour of the atmosphere of electrical carriers, electrons and holes within the solid; [...] the chemist has been concerned with its influence on the atmosphere of atoms and molecules externally surrounding the solid“.^[105, 106]

Der Einfluss von adsorbierten Gasmolekülen auf die elektrischen Eigenschaften

wurde über die Leitfähigkeit, den Hall-Effekt, die Kontaktpotentialdifferenz (contact potential difference, CPD) und durch Feldeffektmessungen ermittelt. Diese Untersuchungen wurden mithilfe der Halbleitertheorie interpretiert, wobei ZnO (und in frühen Arbeiten auch Ge) als Modellverbindung diente.^[107] Fortschritte folgten aus der theoretischen Modellierung (z.B. dem ersten Modell für die Gaserkennung auf einem Metalloxidhalbleiter^[1]) sowie der Entwicklung neuer Methoden. Auch die Idee einer Kombination von zwei oder mehr (hier elektrischen) Techniken und ihrer gleichzeitigen Anwendung *in situ* geht auf diesen Ansatz zurück. Schon 1954 wurden kombinierte Messungen der Oberflächenleitfähigkeit, des Feldeffekts, der Photoleitfähigkeit und der CPD (Änderung der Austrittsarbeit) genutzt, um die Wechselwirkung von Sauerstoff mit einer Germaniumoberfläche unter wechselnder Atmosphäre zu verfolgen (Abbildung 5).^[108] Wenige Jahre später wurde anhand einer Kombination von CPD- und Leitfähigkeitsmessungen das Dipolmoment der Adsorbatmoleküle bestimmt, sodass sich die Adsorption neutraler Spezies von derjenigen geladener Spezies unterscheiden ließ^[109, 110] (siehe auch den Überblick in Lit. [50, 111, 112]). Später wurden folgende Punkte offensichtlich:

- 1) Polykristalline Materialien sind wesentlich aktiver als Einkristalle.^[38]
- 2) Die Aktivität polykristalliner Materialien hängt stark von ihrer Präparation und Vorbehandlung ab.^[38]
- 3) Es ist unmöglich, von Einkristallmessungen auf das Verhalten einer beliebigen polykristallinen Probe zu schließen.^[57]

Dementsprechend erkannte man, dass die Reaktionen und die Oberflächenleitfähigkeit von Halbleiterkatalysatoren

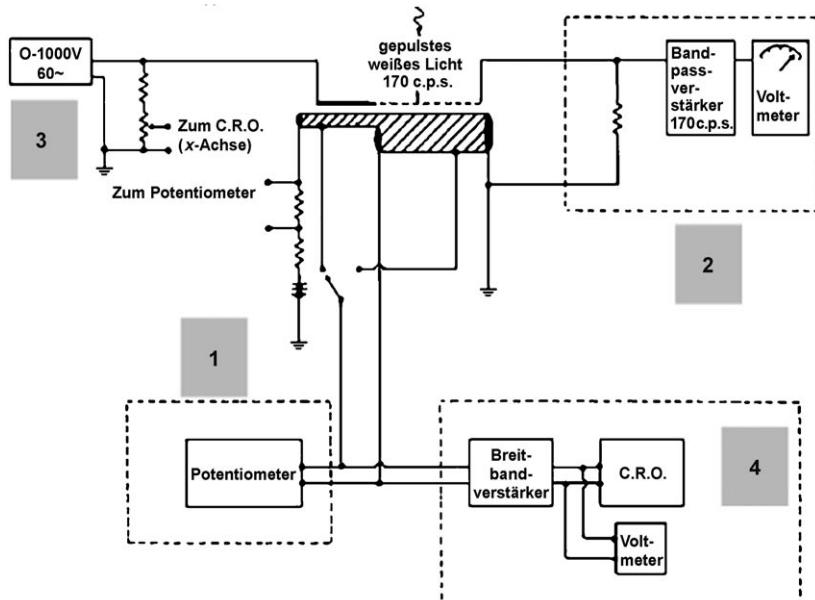


Abbildung 5. Apparativer Aufbau zur Ermittlung der Oberflächenleitfähigkeit (1), der Änderung der Austrittsarbeit (2), des Feldeffekts (3) und der Photoleitfähigkeit (4) an einer Oberfläche in Echtzeit in wechselnder Umgebung (1954).^[108] 60~: Wechselstrom (60 Hz), C.R.O.: Oszilloskop.

zeitgleich verfolgt werden sollten. Die einzige Schwierigkeit bestand darin, dass polykristalline Spezies wegen ihrer großen Oberfläche für die Adsorption und Katalyse vorteilhaft waren, wohingegen Einkristalle für präzise Messungen der Oberflächenleitfähigkeit unerlässlich waren.^[113] Daraus ergaben sich zwei unterschiedliche Vorgehensweisen; die erste, die auf der „Oberflächenwissenschaft“ beruhte, nutzte die spektroskopische und elektrische Charakterisierung von Chemisorption und katalytischen Reaktionen auf definierten Oberflächen^[113,114] (Einkristalle und gereinigte Oberflächen). Die zweite konzentrierte sich auf die Kombination von elektrischen Messungen mit spektroskopischen Untersuchungen an polykristallinen Materialien mit großer Oberfläche.

Die erste Vorgehensweise zielte auf die detaillierte Aufklärung des Ladungstransfers zwischen der Halbleiteroberfläche und den adsorbierten Partikeln auf atomarer Ebene^[115] durch Oberflächenanalysetechniken – thermische Desorption und Massenspektrometrie sowie Messungen der Leitfähigkeit und der Austrittsarbeit (Abbildung 6)^[114] an ein und demsel-

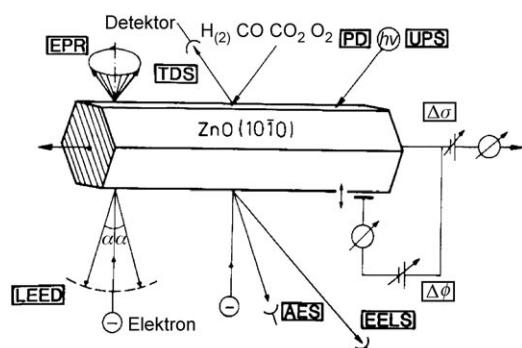


Abbildung 6. Experimentelle Techniken zur Erforschung von prototypischen Halbleiteroberflächen. EPR: Elektronenspinresonanz, TDS: Thermodesorptionsspektroskopie, PD: Photodesorption, UPS: UV-Photoemissionsspektroskopie, EELS: Elektronenenergieverlustspektroskopie, LEED: niederenergetische Elektronenbeugung, AES = Auger-Elektronenspektroskopie; Oberflächenleitfähigkeits- und Austrittsarbeitsmessungen.^[120] ($\Delta\sigma$ =Oberflächenleitfähigkeitsmessungen, $\Delta\phi$ =Austrittsarbeitsmessungen)

ben Kristall im Vakuum, meist sogar im Ultrahochvakuum.^[91,116] Bei den meisten dieser Untersuchungen erbrachten ZnO (z.B. in Lit. [116], Überblick in Lit. [115,117]), TiO₂ (z.B. in Lit. [118], Überblick in Lit. [115,117]) und SnO₂ (z.B. in Lit. [88,91,119]) neue Erkenntnisse zur Gas-Oxid-Wechselwirkung.

Das erste systematische Konzept zu Gassensoren wurde 1985 explizit formuliert („Entwicklung chemischer Sensoren: Empirische Kunst oder systematische Forschung?“)^[121] (siehe auch Lit. [115,122,123]). Durch das Studium der Oberfläche von Einkristallen unter definierten Bedingungen sollten dabei die Parameter aufgeschlüsselt werden, die die Eigenschaften von Gassensoren bestimmen.^[91] Die Reaktionen wurden durch oberflächenspektroskopische Methoden im UHV auf definierten Strukturprototypen beobachtet, die Sensorleistung wurde dagegen unter realistischen Messbedingungen an praxisnahen Proben („Sensoren“) ermittelt.

Dieser vergleichende Ansatz schuf die Wissensgrundlage zu Oberflächenreaktionen und zum Leitungsmechanismus bei der Gaserkennung, er zeigte aber auch die Grenzen der Oberflächenanalyse bei solchen Untersuchungen: Spektroskopische und elektrische Daten, die nicht gleichzeitig erhalten werden, müssen unter denselben Bedingungen an identischen Proben aufgenommen werden (Abbildung 7). Eine Beschreibung der Vorgänge auf der Oberfläche von SnO₂ aus dem Jahr 1989 beruhte auf gleichzeitiger TDS-Messung (reaktive Streuung eines Molekularstrahls) und Leitfähigkeitsbestimmung.^[91] So wurden SnO₂-Einkristalle und aufgedampfte dünne Filme, die mit bestimmten CH₃COOH-, CO- oder CH₄-Dosen behandelt wurden, im UHV bei der Arbeitstemperatur von Sensoren betrachtet.

Das Comeback der Oberflächenuntersuchungsmethoden – als „neuartiger experimenteller Ansatz zur mechanistischen Untersuchung der Gaserkennung“^[6] – liegt nicht lange zurück,^[6,124–127] und auch kürzliche Untersuchungen einzelner Q1D-Nanostrukturen (Einkristalle!) im Vakuum (z.B. in Lit. [128–130], Übersicht in Lit. [86]) sowie gleichzeitige Messungen der Leitfähigkeit und der temperaturgesteuerten Desorption (temperature-programmed desorption, TPD)^[131] können als Oberflächenuntersuchungen gewertet werden. Diese Studien ergeben zweifellos höchst detaillierte Resultate, eine Extrapolation der Daten für ideale Systeme auf reale Bedingungen ist aber nicht immer trivial und kann gar zu Fehlschlüssen führen.

Der zweite Ansatz kombinierte elektrische Messungen mit spektroskopischen Untersuchungen der Katalyse auf polykristallinen Halbleitermaterialien mit großer Oberfläche.^[46] Doch auch die meisten dieser Studien fanden unter Bedingungen statt, die mit den Arbeitsbedingungen realer Sensoren nur wenig zu tun hatten (Studien zu Metalloxidhalbleitern sind beispielsweise in Lit. [41,50,112] zusammengefasst). Neben spektroskopischen Untersuchungen und kinetischen Messungen katalytischer Prozesse [SnO₂: kinetische Studien zur CO-Oxidation,^[132] IR-spektroskopische Studien zur Adsorption von Wasser, CO₂ und CO^[133] (Überblick in Lit. [134]), EPR-Untersuchungen der Sauerstoffadsorption^[135] (Überblick in Lit. [136,137])] konzentrierte man sich auf die Verbesserung von Systemen und In-situ-Zellen für gleichzeitige (d.h. unter denselben Bedingungen an „identischen“ Proben stattfindende) elektrische, katalytische und spektroskopische Untersuchungen (Tabelle 2).

Diese Aktivitäten fanden zunächst keine Beachtung, da In-situ-Anwendungen zur elektrischen Charakterisierung realistischer, polykristalliner Oberflächen durch Messungen des Hall-Effekts (1982^[144]), der Änderung der Austrittsarbeit (CPD) nach der Kelvin-Methode (1983^[145]), Impedanzspektroskopie (1991^[146,147]) sowie der gleichzeitigen Ermittlung von Änderungen der Arbeitsfunktion und der Leitfähigkeit (1991^[148]) den Vorzug erhielten, um die Mechanismen arbeitender Sensoren zu beschreiben. Später wurde der Ansatz in einigen Arbeiten systematisch verfolgt (Übersichten in Lit. [32,149], aktuelle Beiträge in Lit. [150–154], zit. Lit.), um den Mechanismus der Gasdetektion auf SnO₂-Sensoren aufzuklären. Lokale elektronische Eigenschaften (wie die Zustandsdichte in der Nähe der Bandlücke) eines Sensormaterials wurden durch Rastertunnelmikroskopie und -spektro-

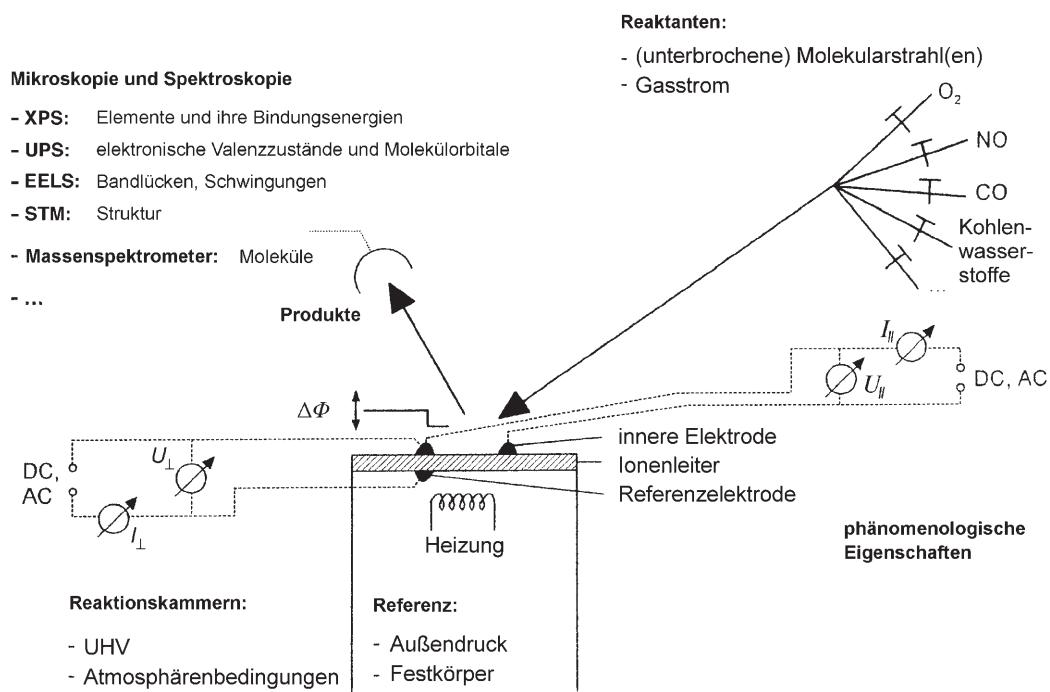


Abbildung 7. Experimentelle Beobachtung von Ladungstransferreaktionen an Grenzflächen in Berührung mit Gas im UHV oder unter Umgebungsdruck. Phänomenologische Eigenschaften: Wechsel(AC)- und Gleichstrom(DC)-Leitfähigkeit, Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ usw. Produktbildung: Massenspektrometrie.^[123]

Tabelle 2: Frühe Arbeiten zur Kombination von in-situ-spektroskopischen und phänomenologischen Techniken.

Jahr	Technik
1970	In-situ-Zelle für gleichzeitige IR-spektroskopische Untersuchungen und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (eines Nickel-films) bei RT in Kontakt mit CO und N ₂ . ^[138]
1975	Anwendung einer Spektroskopiemethode (EPR) und einer elektrischen Technik (Messung des Hall-Effekts) an identischen polykristallinen SnO ₂ -Proben (gleiche Vorbereitung unter In-situ-Bedingungen) bei der Untersuchung der Sauerstoffadsorption. ^[135]
1976	In-situ-Zelle für gleichzeitige IR-spektroskopische Untersuchungen und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Adsorbaten (aus H ₂ O) auf geheizten SiO ₂ -Proben. ^[139]
1978	Untersuchungen zum Mechanismus der CO-Detektion durch kombinierte Messung des katalytischen Umsatzes und der Leitfähigkeit bei Atmosphärendruck auf polykristallinen Co ₃ O ₄ -Proben, die auf dieselbe Weise vorbereitet wurden. ^[140]
1979	TPD-, EPR- und Leitfähigkeitsmessungen liefern Informationen zum Mechanismus der Gasdetektion (Einfluss von O ₂ , H ₂ O, H ₂) auf polykristallinen SnO ₂ -Proben, die auf dieselbe Weise unter In-situ-Bedingungen vorbereitet wurden. ^[141]
1981	Untersuchung des Mechanismus von Leitfähigkeitsänderungen in Metalloxiden hinsichtlich der Erfassung von Luftschadstoffen (CO-Detektion auf polykristallinem ZnO) durch gleichzeitige IR-spektroskopische und Leitfähigkeitsmessungen. ^[142]
1985	In-situ-CEMS ^[a] -Messungen des Umsatzes auf α - und γ -Fe ₂ O ₃ -Presslingen („Sensoren“) bei hoher Temperatur unter Gasatmosphäre sollen den Mechanismus der Gaserkennung aufklären. ^[143]

[a] CEMS: Konversionselektronen-Mößbauer-Spektroskopie.

skopie (STM-STS) im Vakuum^[155–157] oder unter N₂, CO und NO₂ bei Raumtemperatur ermittelt.^[158]

Ende der 1990er Jahre teilte man die Spektroskopietechniken für Gaserkennungsstudien nach den erforderlichen Messbedingungen ein, und zwar in solche, die in situ unter realistischen Arbeitsbedingungen von Sensoren angewendet werden können, und in solche, die ideale Voraussetzungen benötigen, die fernab der praktischen Bedingungen liegen.^[159] Diese Aufspaltung führte schließlich zur systematischen Kombination phänomenologischer und spektroskopischer Messtechniken unter den Arbeitsbedingungen von Sensoren^[32] und somit zur In-situ- und Operando-Methodik.

4. Die In-situ- und Operando-Methodik: Voraussetzungen und Einschränkungen

Die Operando-Methodik koppelt elektrische („phänomenologische“) und spektroskopische Techniken, um die Sensoraktivität mit spektroskopischen Daten zu korrelieren, die unter denselben Bedingungen an derselben Probe gemessen wurden (Abbildung 8). Im Idealfall erhält man vier Arten von Information: 1) zu Änderungen der Gasphasenzusammensetzung (und den Reaktionsprodukten) durch Online-Gasanalyse, 2) zu adsorbierten Spezies auf der Oberfläche, 3) zu Änderungen von Oxidoberfläche und -gitter sowie 4) zur Sensoraktivität. In der Praxis gelingt es aber selten, alle diese Informationen zu sammeln.

Wegen der Anwendungen, der Arbeitsweise und des Aufbaus von Sensoren erfordert ihre Untersuchung andere spektroskopische Methoden als Studien an Katalysatoren:

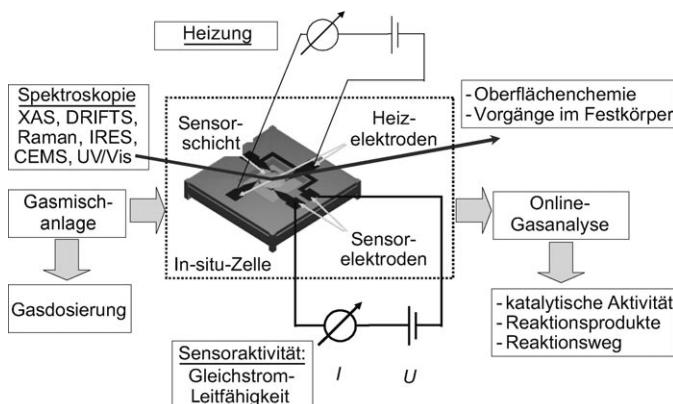


Abbildung 8. Aufbau zur gleichzeitigen spektroskopischen und elektrischen („phänomenologischen“) Charakterisierung von Metalloxidhalbleiter-Gassensoren.

- 1) Sensoren sind darauf ausgelegt, giftige Gase in niedrigen Konzentrationen zu detektieren (z.B. < 50 ppm für CO, < 1 ppm für NO₂ und < 0.1 ppm für O₃); dazu bedarf es empfindlicher Spektroskopiemethoden.
- 2) Ein Sensor ist eine komplexe Funktionseinheit. Die Untersuchungen sind (idealerweise) am kompletten Sensor vorzunehmen, doch einige physikochemische Effekte können die Interpretation der Ergebnisse von spektroskopischen und elektrischen Messungen erschweren. Im Fall eines porösen Metalloxids kann das Gas beispielsweise in die Sensorschicht eindringen und bis hinab zum Substrat und zu den Elektroden gelangen. Die Wechselwirkung mit dem Gas kann daher an folgenden Stellen stattfinden: a) an der Oberfläche einzelner Partikel, b) an den Korngrenzen, c) an der Grenzfläche zwischen Partikeln und Substrat, d) an der Grenzfläche zwischen Partikeln und Elektroden, e) an den Dreiphasengrenzflächen zwischen Partikeln, Elektroden und Substrat, f) an der Heizung und g) am Substrat (Abbildung 9). Die Situation wird noch komplizierter, wenn das Metalloxid mit kleinen Edelmetallpartikeln (Clustern) aktiviert ist. Der Einfluss dieser Effekte wurde in den spektroskopischen Studien zumeist unterschätzt.

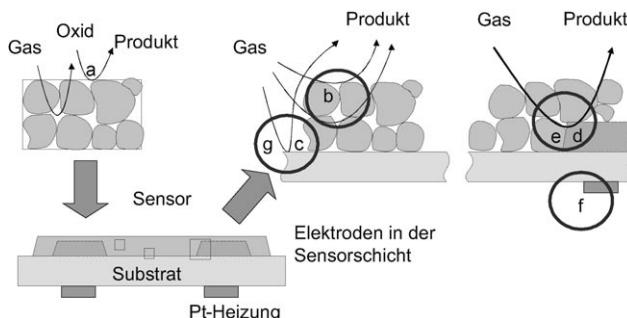


Abbildung 9. Möglichkeiten der Wechselwirkung eines Gases mit einer porösen Metalloxid-Sensorschicht (siehe Text für Details; modifiziert aus Lit. [32]).

- 3) Ein Sensor enthält eine begrenzte Menge an Sensormaterial: In Mikrosensoren hat die poröse Sensorschicht einen Durchmesser von etwa 300 µm bei 1 µm Dicke und kann deshalb nur mithilfe leistungsfester Spektroskopiemethoden und In-situ-Zellen untersucht werden. Die Entwicklung ausgereifter In-situ- und Operando-Methoden für Sensoren aus einem einzigen Nanodraht dürfte eine anspruchsvolle Aufgabe werden.

Wegen dieser technischen und instrumentellen Probleme wurden in vielen spektroskopischen Studien zum Mechanismus der Gaserkennung Vereinfachungen vorgenommen (Tabelle 3, Abbildung 10). Beim „Pressling“-Ansatz erfolgen die spektroskopischen und elektrischen Messungen gleichzeitig an einem Pressling aus dem Sensormaterial. Beim parallelen Ansatz werden die spektroskopischen und elektrischen Messungen unter identischen Bedingungen (aber nicht gleichzeitig) an identischen Proben (den „Sensoren“)

Tabelle 3: Spektroskopische Gaserkennungsstudien.

Elektrische Messungen	Spektroskopie	Modus	Ansatz
Sensoren		gleichzeitig	Operando
Presslinge		gleichzeitig	Operando-Presslinge
Sensoren		parallel an identisch vorbereiteten Proben unter identischen Bedingungen	Parallel-Sensoren
Sensoren	Pulver, Filme, Presslinge	parallel an unterschiedlichen Proben unter identischen Bedingungen	Parallel
		parallel an unterschiedlichen Proben, die unter identischen Bedingungen vorbereitet wurden; spektroskopische Messungen nach Abkühlen auf tiefe Temperaturen	Parallel-Abbruch

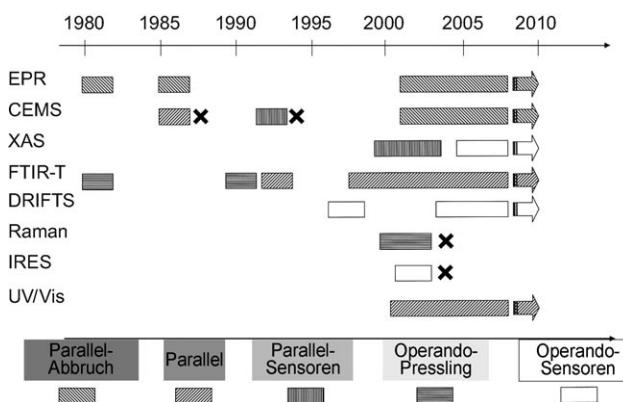


Abbildung 10. Entwicklung der In-situ- und Operando-Techniken für Gaserkennungsstudien an Metalloxidhalbleitern. Kreuze: keine weiteren Arbeiten.

vorgenommen. Für eine einfachere Version werden die Proben identischen Bedingungen ausgesetzt, die elektrischen Messungen erfolgen jedoch an den Sensoren/Filmen und die spektroskopischen an Pulvern/Presslingen. Bei der Methode des Reaktionsabbruchs („quenching“) finden sowohl die Probenbehandlung als auch die elektrische Charakterisierung der Filme oder Sensoren unter In-situ-Bedingungen statt. Die Spektren werden direkt nach dem Abbruch bei tiefen Temperaturen (-196°C) oder Raumtemperatur an Pulvern aufgenommen.

Über die Jahre hin wurden entsprechend viele Zellen für In-situ- und Operando-Untersuchungen entwickelt, die aber zwei Grundvoraussetzungen erfüllen mussten: Zum einen die Möglichkeit zum Ablesen des Sensors und zum Erhitzen der Probe durch elektrische Verbindungen zu den Sensorelektroden sowie zur Heizung; die elektrischen Anschlüsse und die Messungen sollten die gleichzeitige spektroskopische Charakterisierung nicht beeinträchtigen. Zum anderen die Möglichkeit, in situ hohe Temperaturen zu erzeugen und unter diesen Bedingungen in einer einstellbaren Gasatmosphäre spektroskopische Messungen auszuführen. Einige typische Zellen für In-situ- und Operando-Untersuchungen wurden bereits in Abbildung 2 vorgestellt, eine Diskussion liefert der folgende Abschnitt.

5. Anwendungen der In-situ- und Operando-Spektroskopie bei der Untersuchung der Gaserkennung

Die Anwendung unterschiedlicher Spektroskopiemethoden führte zu unserem derzeitigen mechanistischen Bild der Gaserkennung (Tabelle 4).

Tabelle 4: Spektroskopietechniken für Gaserkennungsstudien.

Spezies/Prozesse	Methode ^[a]
Sauerstoffionen	EPR, Schwingungsspektroskopie
Molekular adsorbiertes Wasser und Hydroxygruppen	Schwingungsspektroskopie
Adsorbate (Carbonate, Carboxylate usw.)	Schwingungsspektroskopie, NMR
Sauerstoff-Fehlstellen (einfach ionisiert, paramagnetisch)	EPR
Sauerstoff-Fehlstellen (einfach und doppelt ionisiert)	DR-UV/Vis/NIR
Metallkationen in niedrigen Oxidationsstufen (Sn^{2+} , Sn^{3+} , Mo^{5+} usw.)	CEMS, XAS, DR-UV/Vis/NIR, EPR
Reaktionsprodukte	Gassensoren, MS, PAS, Gas-FTIR, spezifische Gasanalysatoren, DRIFTS/IRES in den Poren des Sensormaterials

[a] IRES: IR-Emissionsspektroskopie, DR-UV: UV-Spektroskopie mit diffuser Reflexion, PAS: photoakustische Spektroskopie, XAS: Röntgenabsorptionsspektroskopie.

5.1. Schwingungsspektroskopie

Weil sie vergleichsweise einfach und auf viele Prozesse an Metallocidoberflächen anwendbar sind (z.B. in Lit. [160]), wurden schwingungsspektroskopische Methoden am häufigsten zur Untersuchung der Gaserkennung mit simultanen Leitfähigkeits/Widerstands-Messungen kombiniert: IR-Spektroskopie (Transmission-Absorption) an Presslingen,^[142, 161, 162] Raman-Spektroskopie an Presslingen,^[163, 164, 165] FTIR-Spektroskopie mit diffuser Reflexion (DR-IPTS)^[28, 166–170] sowie IR-Emissionsspektroskopie (IRES)^[99, 171] an dicken Filmen des Sensormaterials (Abbildung 11).

Bei Transmissions-Absorptions-Messungen nach Gaseinwirkung im Vakuum^[142, 162] oder unter Atmosphärendruck^[161] mit einer Zweistrahlzelle wurden die IR-Absorptionen von Gasphasenspezies herausgemittelt. Über die Beobachtung von Prozessen an der Oberfläche und die Identifizierung von aktiven Zentren, Reaktionsintermediaten und unbeteiligten Spezies hinaus kann die FTIR-Spektroskopie Informationen zur Absorption durch bewegliche Ladungsträger in Metalloxidhalbleitern liefern.^[172]

DRIFTS und IRES haben gegenüber FTIR einen entscheidenden Vorteil: Sie können direkt am geheizten Sensor angewendet werden, sodass die spektroskopischen und elektrischen Daten gleichzeitig und direkt (am dicken Film der Sensorschicht) erhalten werden. Mit DRIFTS gelingt es überdies, Gasmoleküle in den Poren des Sensormaterials zu beobachten,^[168, 170] sodass die Online(In-situ)-Analyse eventueller Reaktionsprodukte möglich wird. IRES nutzt die Strahlung des geheizten Sensors als IR-Quelle. Durch Beschränkung auf eine kleine Fläche (ca. 0.25 mm^2) wird sichergestellt, dass die Temperatur im betrachteten Abschnitt der Probenoberfläche homogen ist. Derselbe Vorteil kennzeichnet die Raman-Spektroskopie (Mikro-Raman),^[163–165] durch die verschiedene Probenstellen schnell charakterisiert werden können, um Vorgänge an den Grenzflächen (z.B. Elektrode/Sensormaterial) zu erkennen.

5.2. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS, Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS, und X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) zählt zu den wichtigsten Methoden, wenn es darum geht, Informationen über elektronische (Oxidationsstufen) oder strukturelle Eigenschaften (Koordinationsumgebung) von Atomen im Sensormaterial zu erhalten (Abbildung 12 a). Besonders nützlich ist sie beim Erfassen von Änderungen der chemischen Reaktivität von Oberflächenadditiven (wie Pt, Pt und Au). Im Fluoreszenzmodus wurden diese Verfahren für die In-situ-Charakterisierung von Sensoren eingesetzt (bei Atmosphärendruck und Arbeitstemperatur unter Gaseinwirkung): Die weiße Pt-L₃-Linie wurde betrachtet,^[173, 174] während elektrische Messungen an derselben Probe beim Abkühlen^[173, 174] oder gleichzeitig ausgeführt wurden.^[175] Die Sn-L- und die Pd-K-Kante wurden zeitgleich mit Messungen der Leitfähigkeit und der katalytischen Umsetzung verfolgt.^[176]

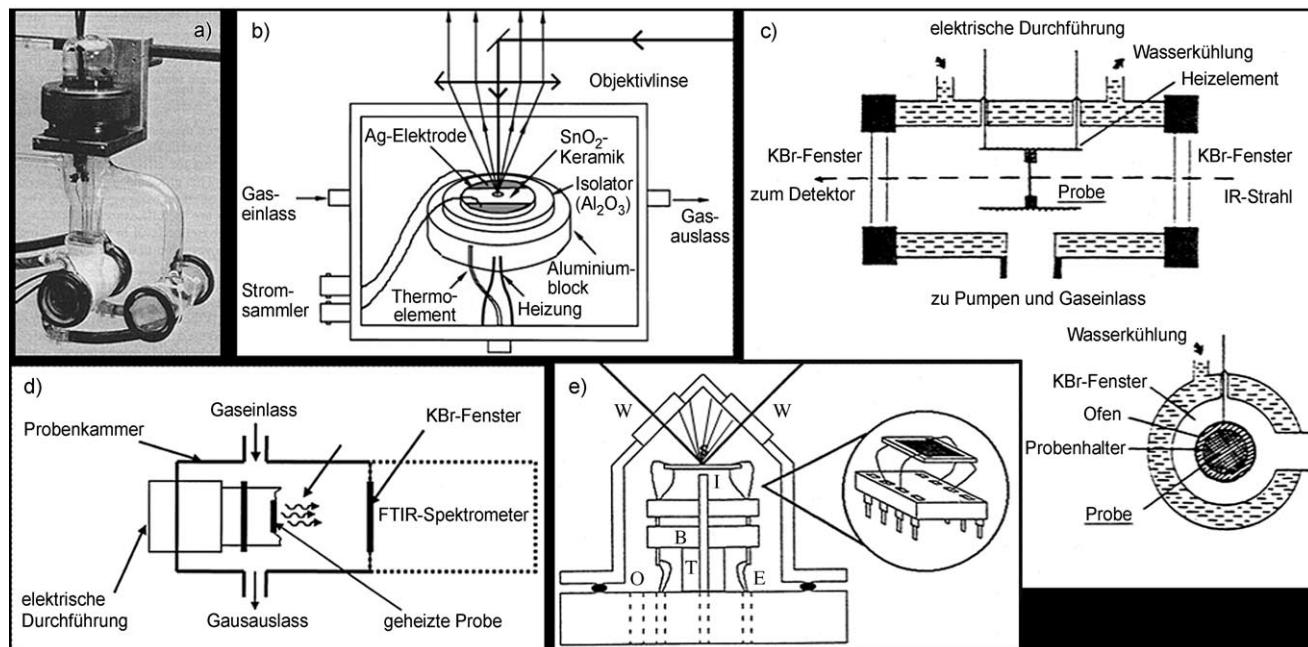


Abbildung 11. In-situ- und Operando-Zellen für gleichzeitige elektrische Messungen und spektroskopische Charakterisierung: a) In der Zweistrahlezelle werden die IR-Absorptionen von Gasphasenspezies herausgemittelt; Transmissions-Absorptions-FTIR-Spektroskopie an Presslingen;^[161] b) Raman-Spektroskopie an Presslingen;^[163] c) Transmissions-Absorptions-FTIR-Spektroskopie an Presslingen;^[162] d) DRIFTS an Sensoren;^[28] e) IRES an Sensoren.^[171] I: Gaseinlass, O: Gasauslass, B: Stecker für den Probenhalter, E: elektrische Durchführung, T: Abstandhalter aus Keramik, W: ZnSe-Fenster, S: Probe.

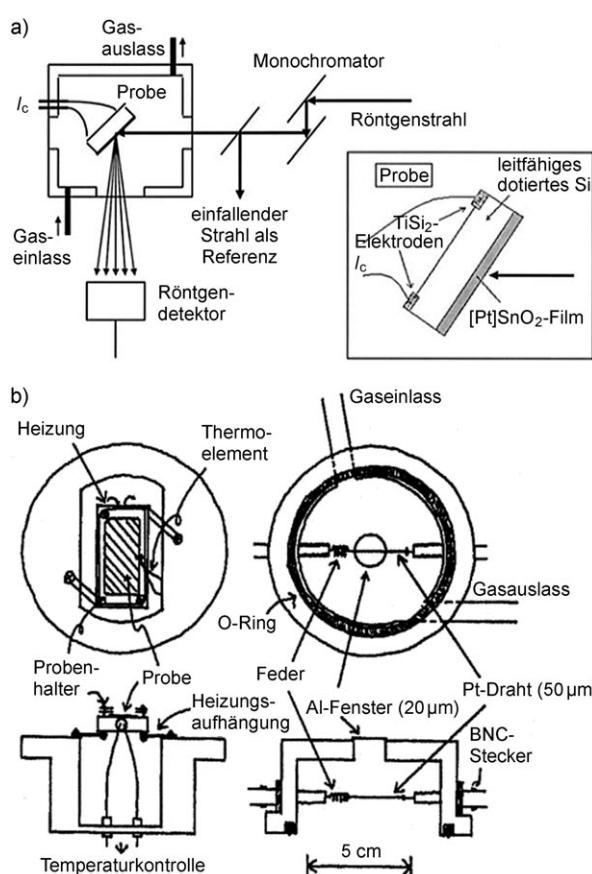


Abbildung 12. In-situ-Zellen für die kombinierte spektroskopische und elektrische Charakterisierung von Sensoren durch a) XAS^[173,174] (I_c = Strom zum Heizen des leitenden Siliciumsubstrats) und b) CEMS.^[143]

5.3. Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie kann genutzt werden, um Oxidationsstufen und die Reaktionskinetik von Sensormaterialien zu bestimmen. Der größte Vorzug der Mößbauer-Spektroskopie für In-situ-Studien besteht im Durchdringungsvermögen der γ -Photonen,^[177] ihre Anwendung ist aber auf die wenigen Elemente beschränkt, die einen Mößbauer-Effekt zeigen. Dazu zählen unter anderem die Isotope ¹¹⁹Sn, ⁵⁷Fe und ¹⁸²W, sodass Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen an den wichtigen Gassensormaterialien SnO₂, Fe₂O₃ und WO₃ möglich sind. Die In-situ-Mößbauer-Transmissionsspektroskopie an SnO₂-Pulver^[35] gab beispielsweise Aufschluss über die Kinetik der Leitfähigkeitsänderung in Gegenwart reduzierender Gase. Die Proben wurden als Filme unter In-situ-Bedingungen vorbereitet und elektrisch charakterisiert; die ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektren wurden nach schnellem Abkühlen bei -173°C an Pulvern gemessen. Die Entwicklung eines Gasstrom-Proportionalitätszählers ermöglichte Konversionselektronen-Mößbauer-Spektroskopie-CEMS-Studien (in Rückstreuung) an Sensoren in situ bei hohen Temperaturen.^[143,178,179] Die Detektion der Konversionselektronen liefert aussagekräftige Informationen über die chemische Beschaffenheit der Oberfläche (Abbildung 12b).^[7,180]

5.4. Elektronenspektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Spektroskopie liefert Informationen zu elektronischen Übergängen. Interessant für die Gaserkennung sind Übergänge, an denen Sauerstoff-Fehlstellen be-

teiligt sind (z. B. Ionisationsprozesse), sowie d-d- und Charge-Transfer-Übergänge in Übergangsmetallociden wie WO_3 und MoO_3 . Zur Untersuchung von Pulvern und dicken Filmen in Gassensorstudien bot sich die Spektroskopie mit diffuser Reflexion an (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS). Die Proben (MoO_3 , WO_3 und Mischungen,^[97,181,182] Chromzinnoxide^[183]) wurden unter In-situ-Bedingungen vorbereitet (bei Arbeitstemperatur unter Gaseinwirkung), die Spektren wurden aber bei Raumtemperatur aufgenommen. Die elektronischen Daten wurden separat an dicken Filmen ermittelt.

5.5. EPR-Spektroskopie

Die Elektronenspinresonanz(EPR)-Spektroskopie gilt als besonders nützlich für die Untersuchung der Gaserkennung,^[96] da mit dieser Methode zum einen geladene molekulare und einatomige adsorbierte Sauerstoffspezies ($\text{O}_2^-_{\text{ads}}$ und O^-) detektiert werden können, zum anderen aber auch paramagnetische Sauerstoff-Fehlstellen (V_O^\cdot), die entscheidend für die elektronische Antwort von Metallociden wie SnO_2 sein sollen. Diese paramagnetischen Spezies können aber nicht unter Operando-Bedingungen (am Sensor in Sauerstoffatmosphäre bei Arbeitstemperatur) nachgewiesen werden. Daher wurden Pulver oder Filme zunächst unter In-situ-Bedingungen (Arbeitstemperatur, Gaseinwirkung) vorbereitet, bevor die Spektren nach schnellem Abkühlen bei -196°C oder Raumtemperatur aufgenommen wurden. Eine Arbeit von Chang^[184] wird im Zusammenhang mit der In-situ-EPR-Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff mit SnO_2 am häufigsten zitiert, sie ist jedoch nicht konsistent mit den übrigen EPR-Studien und scheint eine Fehlinterpretation der EPR-Resultate zu enthalten (siehe dazu auch unsere Übersicht^[89]).

5.6. Online- und Offline-Gasanalyse

Der erste Versuch, einen Nachweismechanismus experimentell durch Korrelieren einer Leitfähigkeitsänderung mit der katalytischen Aktivität von Metallociden abzuleiten, stammt aus dem Jahr 1978.^[140] Um den Mechanismus des CO-Nachweises auf Co_3O_4 aufzuklären, wurden dabei der katalytische Umsatz (an Pulvern) und die Leitfähigkeit (an Filmen) ermittelt. Gasproben vor Eintritt in den Reaktor und nach Austritt aus dem Reaktor wurden chromatographisch analysiert. 1989 fasste Kohl^[91] die Oberflächenreaktionen und die elektronische Antwort von SnO_2 -Gassensoren zusammen, die bestimmten Dosen CH_3COOH , CO oder CH_4 ausgesetzt waren. Diese UHV-Studien kombinierten eine verbesserte Massenspektrometrie-technik, die reaktive Streuung eines Molekularstrahls an der auf Arbeitstemperatur befindlichen Sensoroberfläche, mit einer gleichzeitigen Messung der Oberflächenleitfähigkeit.

In der Folge wurde vielfach versucht, die katalytische Aktivität (als „Verbrennung“ oder „Umsatz“), die durch Online- oder Offline-Analyse der Reaktionsprodukte erhalten wurde, mit der Sensoraktivität in Zusammenhang zu setzen. Die Online-Gasanalyse erfolgte durch Massenspek-

trometrie,^[91,185–187] durch FTIR-Spektroskopie oder photoakustische Spektroskopie (PAS) in der Gasphase,^[169,170,188,189] durch Gassensoren (z. B. elektrochemische Sauerstoffsensoren oder kapazitive Feuchtigkeitsanalysatoren)^[146,190] oder durch spezifische Gasanalysatoren (NO_x -Chemolumineszenzanalysatoren oder Ozon-UV-Analysatoren).^[191]

Die geringe Menge an Sensormaterial begrenzt die Empfindlichkeit. Um dies zu verbessern, wurde ein instrumenteller Aufbau für Umsetzungsmessungen vorgeschlagen, bei dem anhand eines vorgesetzten Sensors die Sensoraktivität vermessen wurde, bevor sechs bis zehn weitere Sensoren in einer darauf folgenden Kammer zur Messung des katalytischen Umsatzes dienten (Abbildung 13 a). Die Zusammensetzung des Gasraums vor und nach Passieren der Sensoren wurde zeitgleich mit Widerstandsmessungen erfasst.^[189,190]

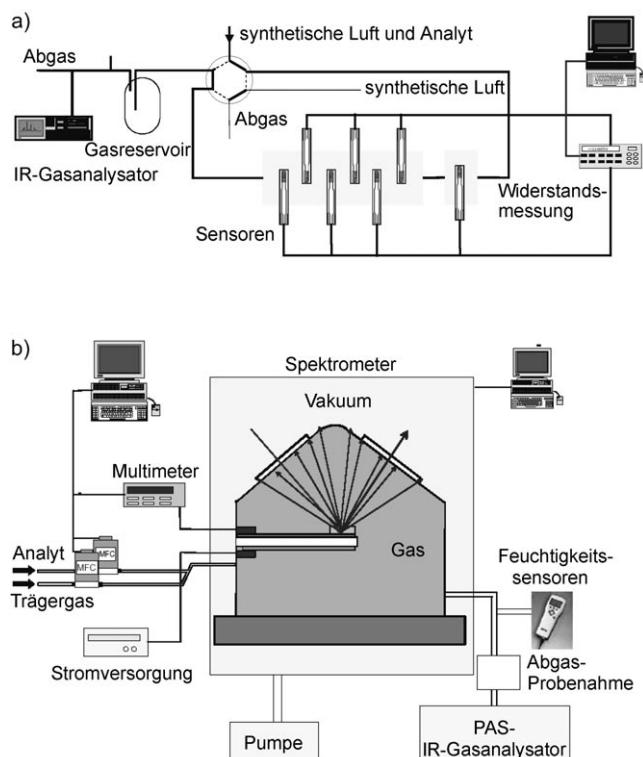


Abbildung 13. Online-Gasanalyse. a) Aufbau für Umsetzungsmessungen: Der Einsatz mehrerer Sensoren erhöht den Umsatz und ermöglicht es, zwischen einströmendem und ausströmendem Gas umzu-schalten.^[189] b) Aufbau für simultane DRIFTS-Untersuchungen, elektrische Messungen und Online-Gasanalyse an einem Sensor.^[169,170]

Zur Offline-Gasanalyse wurden zwei Methoden eingesetzt: 1) die Kondensation einer großen Menge des strömenden Gases mit anschließender NMR-spektroskopischer Analyse und 2) die Headspace-Analyse mit GC-MS.^[192]

6. Die Korrelation der Sensoraktivität mit spektroskopischen Daten

Spektroskopische Daten aus Operando- oder In-situ-Untersuchungen müssen mit der Sensoraktivität – ausge-

drückt als Sensorantwort oder Sensorsignal – korreliert werden. Die Untersuchungen kann man unter stationären (Abbildung 14a,b) oder transienten Bedingungen durchführen; letztere erfordern zeitauf lösende Spektroskopiemethoden (Abbildung 14c,d). Wir werden Beispiele für spektroskopische In-situ- und Operando-Untersuchungen der Wechselwirkung von Sauerstoff, Wasser und CO („Detektion“) mit unterschiedlichen Metalloxiden als Sensoren anführen. Tabelle 5 fasst weitere Modellstudien zusammen.

Zahlreiche spektroskopische Studien zur Wechselwirkung von Sauerstoff und Wasser mit Metalloxid-Gassensoren unter realistischen Bedingungen [Atmosphärendruck, ca. 20.5 Vol.-% O₂ (wie in Luft) bzw. ca. 1.5 Vol.-% H₂O (50% relative Luftfeuchtigkeit, RH) bei 20°C] bilden die Grundlage der mechanistischen Beschreibung der Gaserkennung durch Metalloxid-Gassensoren. Mechanistische Studien zum CO-Nachweis in Luft oder Stickstoff sind ein weiterer wichtiger Aspekt der Charakterisierung.

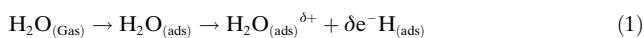
Tabelle 5: Beispiele für In-situ- und Operando-Gaserkennungsstudien an Metalloxidhalbleitern.

Ansatz	Methode	Oxide	Gase	wichtigste Ergebnisse
Operando	IRES	Ga ₂ O ₃ ^[171]	1) H ₂ O, 2) C ₂ H ₄ , Aceton, Ethanol	1) Ionosorption von Wasser, als molekulare Spezies oder dissoziativ; 2) vollständige Oxidation organischer Verbindungen; molekular adsorbiertes Wasser an der Oberfläche
	DRIFTS	WO ₃ , AlVO ₄ und Co ₃ O ₄ ^[99] SnO ₂ ^[170,193]	O ₂ in N ₂ , C ₃ H ₆ und Aceton in Luft	Ionisierung von Sauerstoff-Fehlstellen
		Pd/SnO ₂ ^[168]	1) O ₂ und H ₂ O in N ₂ ; 2) Propan und trockene oder feuchte Luft	1) Wasserspaltung durch ionosorbierten Sauerstoff; 2) Reaktion von Propan mit ionosorbiertem Sauerstoff
		CdGeON ^[28,166]	CO/trockene oder feuchte Luft O ₂ in N ₂	Rolle der Hydroxygruppen an der Oberfläche bei der CO-Oxidation; Reaktion von CO mit ionosorbiertem Sauerstoff Auffüllen von Sauerstoff-Fehlstellen; Änderungen in der Koordinationszahl von Ge
	XAS	SnO ₂ und Pd/SnO ₂ ^[176,194]	CO und H ₂ in N ₂	Reduktion von Sn ⁴⁺ und Pd ²⁺ als Nebenreaktionen, Oxidation von CO und H ₂ durch ionosorbierten Sauerstoff
	XAS	Pt/SnO ₂ ^[175]	CO in N ₂ , H ₂ S	Unterschiedliche Oxidationsstufen von Pt in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
Parallel-Sensoren	XAS	SnO ₂ ; Pt/SnO ₂ ^[173,174]	Luft, CO/Luft, CO/N ₂ , O ₂	Unterschiedliche Oxidationsstufen von Pt in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
	CEMS	Bi ₂ O ₃ /SnO ₂ ^[178,179]	He, CO/He, CH ₄ /He	Oxidation durch Gitter-Sauerstoffatome, Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen
	CEMS	α- und γ-Fe ₂ O ₃ ^[143]	CO ₂ /He, i-C ₄ H ₁₀ /He	Reduktion von γ-Fe ₂ O ₃ zu Fe ₃ O ₄
Operando-Presslinge	FTIR-T	TiO ₂ , SnO ₂ , In ₂ O ₃ , WO ₃ ^[162,172,195-198]	CO ₂ , CO, O ₂ , O ₃ , NO _x	Schwankungen der Ladungsträgerdichte
	FTIR-T	SnO ₂ ^[161]	Luft, CO, H ₂ O	Sauerstoffadsorption an Oberflächendefekten oder dehydroxihierten Stellen
	Raman	WO ₃ ^[165]	trockene Luft, 10% CH ₄ /H ₂ , 1.8% CO/N ₂ , NO _x /N ₂	Oxidation von aktivem Kohlenstoff, der beim katalytischen CH ₄ -Cracken an der Oberfläche entsteht
		CuO/SnO ₂ ; SnO ₂ ^[163,164]	trockene Luft, H ₂ S/Ar	Bildung von Cu ₂ S oder SnS _x
Parallel	FTIR	SnO ₂ ^[98,199]	O ₂ /N ₂ , CO/Luft, He/Luft	Photoionisierung von ionisierten Sauerstoff-Fehlstellen mit steigendem Sauerstoffgehalt
		SnO ₂ , MoO _x /SnO ₂ , Pd/SnO ₂ , WO _x /SnO ₂ ^[200-204]	O ₂ , CO, NO, NO ₂	Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen und deren Ionisierung
	DRIFTS	Cr-dotiertes WO ₃ ^[205]	Luft, NH ₃	Reaktion von NH ₃ mit W=O-Zentren, Reduktion von W
	DR-UV/ Vis	SnO ₂ ^[206]	O ₂ , Hydrazin	Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen und deren Ionisierung
Parallel-Abbruch	CEMS	SnO ₂ und Ru, Pt, Pt/SnO ₂ ^[207,208]	NO/Ar, Luft	Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen und deren Ionisierung
		SnO ₂ und Pd/SnO ₂ ^[35]	CO/N ₂ , Luft	Bildung von Sn ^{II} als Indikator für Sauerstoff-Fehlstellen
	EPR	SnO ₂ und Ru, Pt, Pt/SnO ₂ ^[96,207-209]	trockene oder feuchte Luft, CO in Luft und N ₂ , NO/Ar, H ₂	Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen und deren Ionisierung
	DR-UV/ Vis	MoO ₃ , WO ₃ und MoO ₃ /WO ₃ ^[97,182] Cr ₂ O ₃ -SnO ₂ ^[183]	O ₂ , CO/O ₂ , NO ₂ /O ₂ , Ethanol, NH ₃	elektronische Übergänge durch Sauerstoff-Fehlstelle

Wir wollen im Folgenden zwei typische Messmethoden ausführlicher besprechen: 1) gleichzeitige IRES- und Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessungen der Wechselwirkung von Wasser mit einem Ga_2O_3 -Sensor als Beispiel für den Operando-Ansatz (Abbildung 14)^[167,171] sowie 2) Mößbauer-^[35] und EPR-Studien^[207] nach Reaktionsabbruch („quenching“; Abbildung 15).

1) Operando-Ansatz: Abbildung 14 a zeigt Emissionspektren für die Adsorption von H_2O auf Ga_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen. Die Banden in den IRE-Spektren sind molekular adsorbiertem Wasser (3476 cm^{-1} und die breite Bande bei $1700\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) sowie den Strettschwingungen von einfach und verbrückend gebundenen OH-Gruppen zuzuordnen (3720 bzw. 3653 cm^{-1}). Die Integration der Bereiche unter den Kurven in den Emissionsspektren ergab, dass mit zunehmender Temperatur mehr OH-Gruppen verbrückend gebunden werden, wohingegen weniger molekular adsorbiertes Wasser und einfach gebundene OH-Gruppen vorlagen (Abbildung 14 b). Diese Änderungen wurden mit den beobachteten Änderungen des Sensorsignals abgeglichen. Einige konkurrierende Effekte erklären das Verhalten:^[167,171]

a) Die Ionosorption von Wasser und ein „partieller Ladungstransfer“ von molekular adsorbiertem Wasser senken den Widerstand des Sensors [Gl. (1)].



b) Wasserdampf reagiert mit Sauerstoff im Gitter zu zwei Arten von Oberflächen-Hydroxygruppen [Gl. (2) und (3)].



c) Wasser reagiert mit ionosorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche [Gl. (4)].



d) Die Ionosorption von Hydroxygruppen erhöht den Widerstand [Gl. (5)].

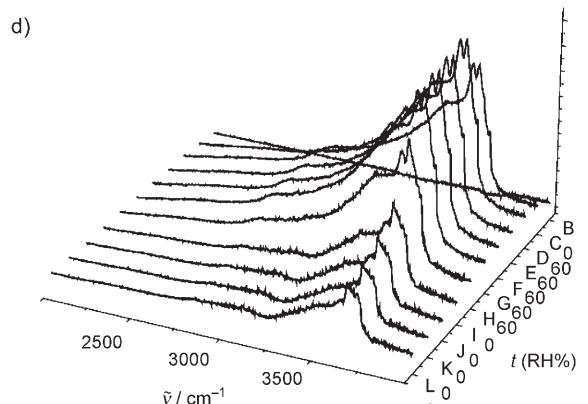
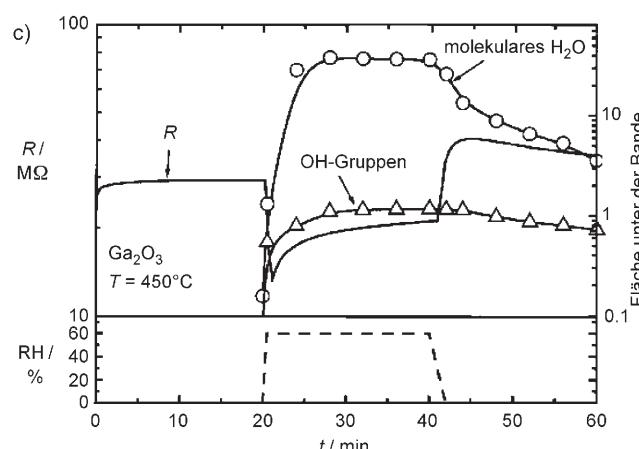
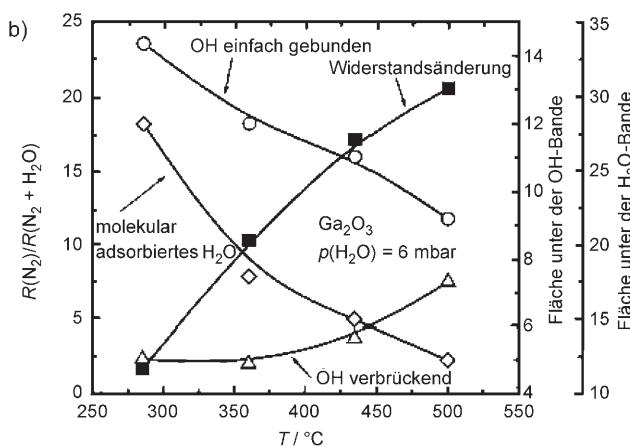
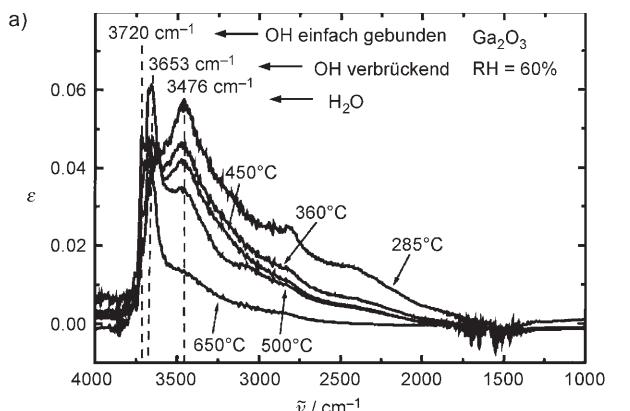


Abbildung 14. Resultate von einer Operando-IRES-Studie und von Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessungen zur Wechselwirkung von H_2O mit Ga_2O_3 -Sensoren:^[167,171] a) Emissionsspektren, b) Widerstandsänderungen und Flächen unter den Banden, c) Änderungen des Widerstands und der Flächen unter den Banden in trockener Luft beim Befeuchten mit 15 % relativer Luftfeuchtigkeit (RH) und d) Spektren des Sensors nach unterschiedlich langem Kontakt (zu den Zeitpunkten B–L; Feuchtepulse von 60 % relativer Luftfeuchtigkeit in synthetischer Luft; die Spektren wurden in einem zeitlichen Abstand von 3 min aufgenommen) bei 450°C . Siehe Text für Details.

Aus den zeitaufgelösten Spektren (Abbildung 14c,d) und den simultanen Messungen des elektrischen Widerstands ergab sich, dass die Einwirkung von Wasserdampf zu einer schnellen Abnahme des Widerstands führt, was auf die Adsorption von molekularem Wasser zurückgeführt wurde [Gl. (1)]. Daraufhin steigt der Widerstand durch die Ionosorption von OH-Gruppen [Gl. (5)] wieder an; dieser Prozess verläuft allerdings deutlich langsamer. Bei Abbruch der Wasserzufuhr beobachtet man ein ähnliches Verhalten: Auf einen schnellen Anstieg des Widerstands durch Desorption von Wasser folgt ein langsamer Rückgang durch Dehydroxylierung der Oberfläche. Dieser Vorschlag für den Mechanismus kann leider nicht als Beweis für eines der beiden Modelle der Gaserkennung betrachtet werden.

2) In-situ-Ansatz („quenching“): Abbildung 15 a,b zeigt die Änderungen der elektrischen Antwort bei unterschiedlichen Sn^{II}-Konzentrationen, die aus In-situ-Mößbauer-Spek-

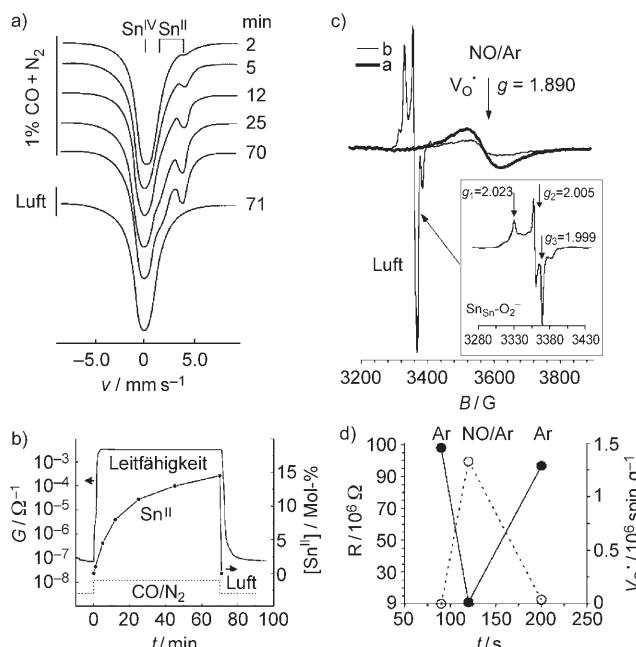
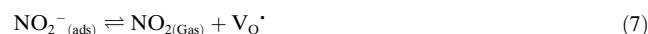
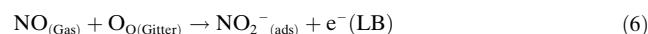


Abbildung 15. a) Mößbauer-Spektren von SnO_2 in 1% CO/N_2 , gefolgt von trockener Luft bei 380°C .^[35] b) Elektrische Antwort von SnO_2 bei der Änderung der Sn^{II} -Konzentration in 1% CO/N_2 und trockener Luft bei 380°C (Gasstrom 4 L h^{-1}).^[35] c) EPR-Spektren zeigen $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot+}$ -Defekte (Linie a) und $\text{Sn}_{\text{Sn}}\text{O}_2^-$ -Zentren (Linie b). Im Einschub sind die Signale der $\text{Sn}_{\text{Sn}}\text{O}_2^-$ -Zentren vergrößert gezeigt. d) Widerstand von dünnen Filmen (\circ) und Konzentration von $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot+}$ -Defekten (\bullet) in Pulverproben bei 350°C .^[207] Siehe Text für Details.

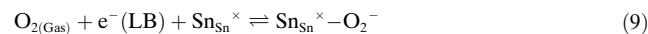
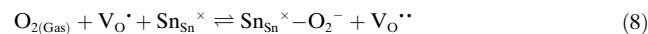
turen für nanokristallines SnO_2 in Gegenwart von CO und trockener Luft bei 380°C abgeleitet wurden. Die Leitfähigkeit ändert sich dabei gleichzeitig mit der Oxidationsstufe des Zinns (die wiederum die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen anzeigt). Nach dem Einleiten von CO in den Reaktor stieg die Sn^{II} -Konzentration schnell deutlich an; umgekehrt verschwand die Sn^{II} -Komponente binnen 1 min nach Zugabe von Luft. Schon ein geringer Sn^{II} -Gehalt (1 Mol-%) erwies sich als ausreichend, um die Leitfähigkeit um den Faktor 1000 zu

steigern, eine Erhöhung der Sn^{II} -Konzentration auf 14 Mol-% durch CO-Zugabe hatte keine weiteren Auswirkungen.

In Abbildung 15c,d ist die EPR-spektroskopische Untersuchung zum Mechanismus des NO-Nachweises auf SnO_2 wiedergegeben. Nach dem Erhitzen der SnO_2 -Proben an Luft wurden keinerlei paramagnetische Spezies detektiert. Nach Überleiten eines NO/Ar-Stroms erschien ein symmetrisches Signal bei $g = 1.890$, das Elektronen an einfach ionisierten Sauerstoff-Fehlstellen, $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot+}$, zugeordnet wurde. Folglich wurde als Mechanismus des NO-Nachweises die Reaktion von NO mit Sauerstoff im Gitter vorgeschlagen [Gl. (6) und (7)].^[207]



Als Zahl dieser paramagnetischen Defekte wurde $10^{16} \text{ spin g}^{-1}$ ermittelt; dieser Wert stieg mit Erhöhung der Temperatur bei der NO-Behandlung. Wurden die Proben anschließend bei 25°C einem Luftstrom ausgesetzt, nahm die Intensität der $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot+}$ -Signale stark ab, und neue Signale bei $g_1 = 2.023$, $g_2 = 2.005$ und $g_3 = 1.999$ waren zu erkennen, die typisch für $\text{Sn}_{\text{Sn}}\text{O}_2^-$ -Zentren sind [Gl. (8), (9)]:



Die Abnahme des Widerstands der dünnen Filme entsprach dem Auftreten und der Konzentration von $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot+}$ -Defekten in Pulverproben.^[207]

Oft ist der Zusammenhang zwischen Sensoraktivität und spektroskopischen Daten nicht so klar. Überdies scheinen Spektroskopie und Online-Gasanalyse zuweilen Nebenreaktionen zu erfassen, die mit dem Erkennungsvorgang nichts zu tun haben. Wir zeigen dies anhand zweier Beispiele: zum einen für Operando-XAS-Daten, zum anderen an einem typischen Problem der Online-Gasanalyse. Abbildung 16a,b^[176] zeigt die Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Oxidationsstufe von Pd und Sn in einem Pd-SnO_2 -Film, der einem Gasgemisch mit varierendem H_2 - und O_2 -Anteil ausgesetzt wurde. Die Leitfähigkeit ändert sich bei 100°C ohne Variation der Oxidationsstufen von Pd und Sn. Bei höheren Temperaturen schwankt die Oxidationsstufe von Pd merklich je nach der Zusammensetzung der Gasatmosphäre, es besteht aber keine direkte Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und den Oxidationsstufen von Pd und Sn. Auch bei 300°C ändert sich die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen, ohne dass eine Änderung der Oxidationsstufen beider Metalle messbar wäre. Diesen Ergebnissen zufolge sind die Oxidation und Reduktion von Pd-Nanopartikeln und SnO_2 -Matrix Nebenreaktionen, die nicht zur Empfindlichkeit der H_2 -Erkennung beitragen.

Analog ist die Sensoraktivität nicht zwangsläufig mit den Resultaten von Online-Gasanalysen korrelierbar (siehe z. B. Lit. [170, 189, 210–212]). In Abbildung 16c,d sind das Sensorsignal bzw. die Umsetzung unterschiedlicher Gase gemäß einer Online-Gasanalyse wiedergegeben: Bei 200°C ist die Sensoraktivität in der C_3H_8 -Detektion vergleichsweise hoch (Signal bei 6–400 ppm), der Verbrennungsprozess ist aller-

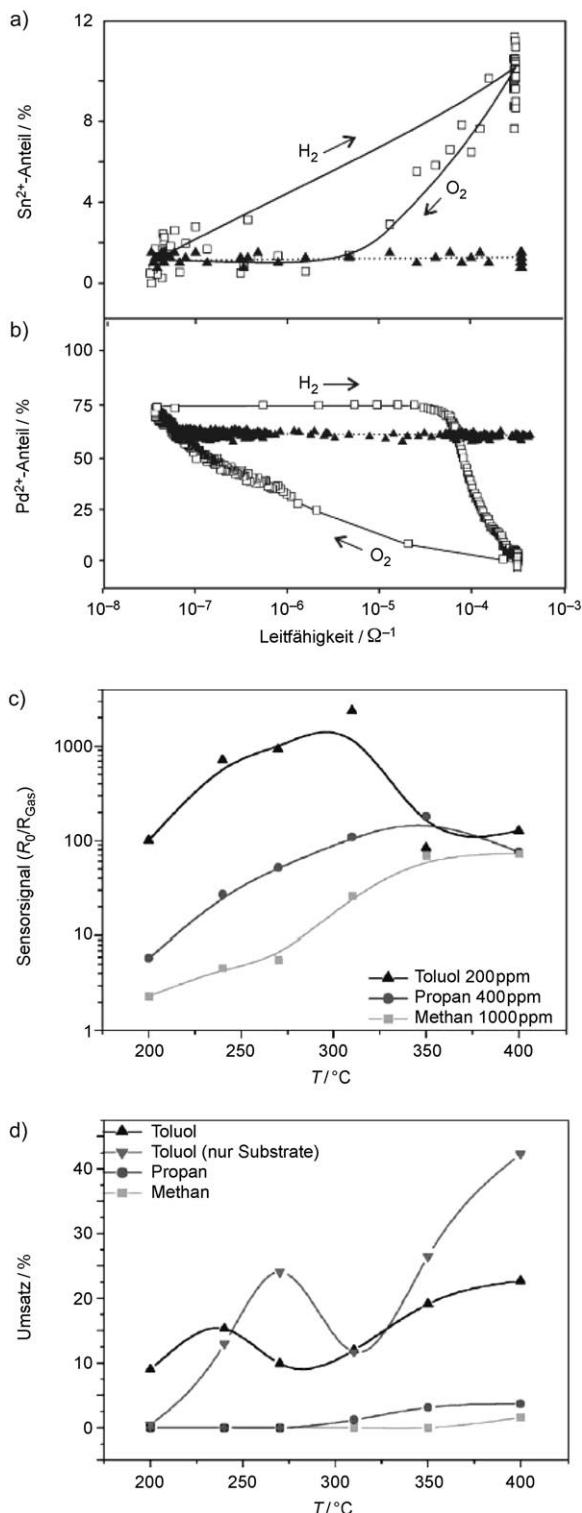


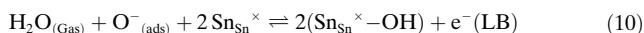
Abbildung 16. Nebenreaktionen, die nicht zur Gaserkennung beitragen. a,b) Operando-XAS- und Leitfähigkeitsstudien. Die Korrelation zwischen der Leitfähigkeit eines Pd-SnO₂-Films und den Oxidationsstufen von Zinn (a) und Palladium (b) bei 300°C (□, —) und 100°C (▲,). Pd²⁺-Anteil: Konzentration von Pd²⁺ in den Pd²⁺/Pd⁰-Mischungen; Sn²⁺-Anteil: Konzentration von Sn²⁺ in der Sn²⁺/Sn⁴⁺-Mischung. Die Pfeile zeigen an, wie sich das System in Kontakt mit H₂ und O₂ verändert.^[176] c,d) Online-Gasanalyse. c) Signal von SnO₂-Sensoren in Gegenwart unterschiedlicher Analyte in trockener Luft bei verschiedenen Arbeitstemperaturen und d) gesamte Gasverbrennung gemäß Online-PAS.^[189] Siehe Text für Details.

dings vernachlässigbar.^[189] Dies gilt auch für höhere Temperaturen und andere Analyte. Weitere Arbeiten haben kürzlich bestätigt, dass die Sensorantwort von SnO₂, TiO₂ und ähnlichen Materialien nicht direkt mit der CO₂-Produktion (als Maß für die katalytische Aktivität) korreliert ist.^[188, 211, 212]

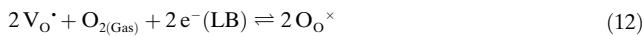
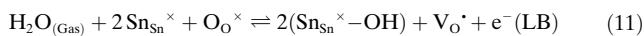
In den obigen Beispielen liefern die Operando- und In-situ-Spektroskopie Argumente für und gegen beide Modelle der Gaserkennung (Ionosorption und Sauerstoff-Fehlstellen). Die Interpretation der spektroskopischen Daten wird daher durch die Auswahl eines der mechanistischen Modelle im Vorfeld bestimmt.

Ionosorbiertes Sauerstoff konnte nie in Operando- und In-situ-Studien an Metalloxid-Gassensoren unter Arbeitsbedingungen beobachtet werden.^[98, 99] Operando- und In-situ-Spektroskopie liefern dagegen deutliche Hinweise auf die Reaktion und Ionisierung von Sauerstoff-Fehlstellen in arbeitenden Sensoren.^[35, 96–99] In-situ-FTIR-Studien^[98, 199] an SnO₂ bei 375 und 450°C ergaben eine Intensitätszunahme der breiten Bande bei 2300–800 cm⁻¹ (X-Bande) mit steigendem Sauerstoffgehalt. Die Lage der Absorptionskante nahe der Ionisierungsenergie des zweithöchsten Niveaus von Sauerstoff-Fehlstellen (1400–1500 cm⁻¹, also 170–180 meV) spricht für einen elektronischen Übergang von diesem Niveau in das Leitungsband (eine Photoionisierung von V_O[•] zu V_O^{•+}).^[204] Dadurch dient diese Bande als Indikator für die Elektronenkonzentration in der Nähe der Sauerstoff-Fehlstellen von SnO₂. Ähnliche Effekte treten auch auf Ga₂O₃, AlVO₄ und WO₃ auf.^[99] Diese Interpretation scheint aber früheren elektrophysikalischen Messungen an SnO₂ zu widersprechen,^[169] denen zufolge die Donorniveaus in SnO₂ um 30 meV und 150 meV unterhalb des Leitungsbands liegen und unter den Arbeitsbedingungen des Sensors vollständig ionisiert sein sollten.^[213, 214]

Der indirekte spektroskopische Hinweis auf adsorbierten Sauerstoff^[193] kann mit beiden Modellen erklärt werden. So wurde entdeckt, dass Sauerstoff die Dissoziation von Wasserdampf an SnO₂ bei 330–400°C fördert.^[193] Eine Konzentrationszunahme an Hydroxygruppen (Banden um 3640 cm⁻¹) trat schon bei niedrigen Sauerstoff- und Wasserdampfkonzentrationen (2000 bzw. 3 ppm) auf und wurde zur Sättigung hin ausgeprägter. Dieser Effekt ist mit der Reaktion in Gleichung (10) erklärbar.



Zunächst scheint dies ein Beleg für das Ionosorptionsmodell zu sein, doch die erhöhte Konzentration von Hydroxygruppen in Gegenwart von Sauerstoff kann auch auf ganz andere Prozesse zurückgeführt werden, die dem Sauerstoff-Fehlstellenmodell entstammen: Ein EPR-Signal für einfach ionisierte Sauerstoff-Fehlstellen (V_O[•]) bei g = 1.89 wurde für SnO₂ beobachtet, das feuchter Luft bei 200°C ausgesetzt worden war.^[215] Der Einfluss von Wasser und Sauerstoff kann daher mit den Gleichungen (11) und (12) beschrieben werden.



Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die gängigen Modelle zur Gaserkennung noch nicht alle Effekte erklären können, die an arbeitenden Metalloxid-Gassensoren beobachtet werden. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen Operando-Spektroskopie und elektrische Charakterisierung kombiniert werden.

7. Der Mechanismus katalytischer Reaktionen: Erkenntnisse aus elektrischen Messungen?

Können elektrische Techniken wie die Wechselstrom-Leitfähigkeitsspektroskopie oder die Gleichstrom-Impendanzspektroskopie bei der Aufklärung der Mechanismen von (photo)katalytischen Reaktionen helfen? – die Antwort auf diese Frage ist weder ein klares „Ja“ noch ein klares „Nein“. Offensichtlich sind diese Methoden auf (halb-)leitende Materialien beschränkt, und zudem können nur katalytische Reaktionen betrachtet werden, bei denen bewegliche Ladungsträger auftreten (Elektronen und Defektelelektronen in elektronischen Materialien, Ionen in gemischten und Ioneneitern^[216]). Dennoch hat das elektrische Verfolgen von Prozessen *in situ* eine beachtliche Anwendungsbreite beim Studium von Katalysatoren unter Arbeitsbedingungen (Übersicht in Lit. [217], siehe auch Lit. [218, 219]). Es liefert Informationen über den Mechanismus des Ladungstransfers zwischen dem Katalysator und den adsorbierten Spezies – und dadurch zur gesamten katalytischen Reaktion – und beleuchtet Prozesse an der Oberfläche und im Inneren eines Katalysators, aus denen auf die Ursachen von Katalysatorvergiftung und -desaktivierung geschlossen werden kann.

Die erste mögliche Anwendung findet sich in den mechanistischen Studien zur Photokatalyse auf dem n-Halbleiter TiO₂. Die Änderungen der Wechselstromleitfähigkeit und der Austrittsarbeit ergeben eine – zu EPR-^[220, 221] und IR-Spektroskopie^[222, 223] komplementäre – Untersuchungsmethode für photochemische Reaktionen auf TiO₂, da am Ladungstransfer zu den adsorbierten Molekülen sowohl Ti³⁺-Ionen als auch Leitungsbandedelektronen beteiligt sind.^[222, 223]

Das zweite potenzielle Anwendungsgebiet sind Studien zu Oxidationsprozessen, bei denen Elektronen zwischen den reagierenden Molekülen und einem festen Oxidkatalysator übertragen werden. Gemäß der Elektronentheorie der Katalyse können Gitterdefekte als Lokalisierungszentren für Leitungsbandedelektronen (oder -defektelelektronen) dienen und Donor- und Acceptor niveaus an der Oberfläche bereitzustellen, die sich innerhalb der Bandlücke befinden. Sie vermitteln außerdem den Elektronentransfer zwischen dem Festkörper und den adsorbierten Molekülen, der bei Oxidationsprozessen geschwindigkeitsbestimmend ist (z.B. für die Spaltung einer C-H-Bindung).^[224]

Eine dritte Anwendung zeichnet sich bei der Untersuchung von Desaktivierungsvorgängen wie Sintern, Katalysatorvergiftung, Phasenübergängen oder Festphasenreaktionen zwischen den Komponenten ab. Die elektrischen Techniken bieten sich als hoch empfindliche und recht einfache Methoden zum Studium dieser Prozesse unter realistischen Bedingungen an.^[217, 219]

Somit gelingt auch der Brückenschlag zwischen heterogener Katalyse und Gaserkennung: Die aktuellen Modelle der Gaserkennung gehen formal auf die „Elektronentheorie der Katalyse“,^[42–44] und speziell auf die Randschichttheorie der Chemisorption zurück.^[45, 46] Der Elektronenaustausch zwischen Katalysatoren und gasförmigen Ausgangsverbindungen, Intermediaten und Produkten ist oft entscheidend für die heterogene Katalyse,^[60] sodass sich die Bestimmung von Fermi-Potentialen und Raumladungen in Katalysatoren sowie die Messung der Austrittsarbeit und der am Ladungstransfer beteiligten Niveaus als weitere Untersuchungsmethoden für Katalysemechanismen anboten.^[60] Die elektrischen Techniken wurden dabei nicht einfach nur als zusätzliche Charakterisierungsmethoden für die Katalysatoren genutzt,^[225, 226] sondern trugen auch zu mechanistischen Studien katalytischer Reaktionen unter *In-situ*-Bedingungen bei. Verschiedene Messtechniken für Änderungen der Austrittsarbeit und des Oberflächenpotentials sowie der (Photo-)Leitfähigkeit wurden in einer der ersten Monographien zu experimentellen Methoden der Katalyseforschung aufgenommen.^[227] Aus Änderungen der Austrittsarbeit und des Oberflächenpotentials wurden beispielsweise die Dipolmomente adsorbierter Moleküle abgeleitet, und Leitfähigkeitsmessungen lieferten auf einfache Weise Informationen zur Adsorption, die weit genauer waren als Werte aus volumetrischen Messungen.^[40]

Die Ergebnisse elektrischer Untersuchungen an Metalloxiden aus über 60 Jahren sind in zahlreichen Übersichtsartikeln und Büchern zusammengefasst (z. B. Lit. [41, 43, 44, 48–50, 112], zit. Lit.). Wenn man dies bedenkt, überraschen jüngere Behauptungen, denen zufolge keine Studien zum Effekt von Leitfähigkeit oder Defekten auf das Verhalten von Katalysatoren vorliegen^[228] oder dass es eine dringliche Aufgabe sei, die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit eines Festkörpers und der seiner Oberfläche besser zu verstehen, um den Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und den katalytischen Kenngrößen klarer zu erkennen.^[216]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die heute anerkannten Modelle der Gaserkennung erklären nicht alle Effekte, die an arbeitenden Metalloxid-Gassensoren beobachtet werden. Für weitere Fortschritte bedarf es einer Beschreibung des Mechanismus, die auf Experimenten und theoretischer Modellierung gründet. Zu diesem Zweck ist eine Methodik zu entwickeln, mit deren Hilfe physikochemische Prozesse in arbeitenden Sensoren in Echtzeit verfolgt werden können. Vor allen zukünftigen Forschungen stehen also die Ausarbeitung der *In-situ*-Spektroskopietechniken und ihre Kombination mit einer elektrischen Charakterisierung. Außerdem sind quantenchemische Methoden zu entwickeln, die Oberflächenstrukturen und -reakтивitäten für Metalloxid-Gassensoren in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung vorherzusagen.

So können die physikochemischen Prozesse in aktiven Sensoren unter Arbeitsbedingungen aufgeklärt und Einsichten in den Mechanismus der Gas-Festkörper-Wechselwirkung

erhalten werden; das Potenzial dieser Methoden wird jedoch noch nicht allgemein erkannt. In den kommenden Jahren sind Fortschritte bezüglich der Aufklärung des Mechanismus, der theoretischen Beschreibung und der Methodik zu erwarten.

8.1. Aufklärung des Mechanismus der Gaserkennung – grundsätzliche Probleme

Die In-situ- und Operando-Spektroskopie kann dazu beitragen, viele offene Fragen zur mechanistischen Beschreibung der Gaserkennung zu beantworten.

8.1.1. Die Rolle der Elektroden

Das Elektrodenmaterial ist entscheidend für die Gesamtleistung eines Sensors: Beispielsweise ergibt Pt ein deutlich höheres Sensorsignal für CO als Au.^[149] Diese Beobachtung wurde auf die katalytische Aktivität des Elektrodenmaterials zurückgeführt. Kürzlich wurde auch vorgeschlagen, dass die Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Sensorschicht gasförmigen Sauerstoff aktiviert und dadurch die Sensoraktivität verstärkt;^[229] dieser Effekt wurde aber nie experimentell belegt. Dagegen zeigten kinetische Studien, dass CO an Pt aktiviert wurde, Sauerstoff aber an SnO₂.^[230] Gleichzeitige XAS(EXAFS,XANES)- und Leitfähigkeitsbestimmungen können dabei helfen, diesen strittigen Punkt zu klären.

8.1.2. Spektroskopische Belege für adsorbierte Sauerstoffspezies auf Sensoren unter Arbeitsbedingungen

Hier stößt man auf eine der wichtigsten, und kompliziersten, Fragestellungen bei der Gaserkennung. Gemäß dem Ionosorptionsmodell (Abschnitt 2.3.1) adsorbiert Sauerstoff auf der Oxidoberfläche in delokalizierter Form. Unter Einfang von Elektronen aus dem Leitungsband entstehen geladene molekulare (O₂⁻_(ads)) und einatomige Spezies (O⁻_(ads) und O²⁻_(ads)), die in der Nähe von Metallkationen an der Oberfläche elektrostatisch stabilisiert sind. Dies soll auch unter den Arbeitsbedingungen von Sensoren geschehen – also bei 100–450 °C, Atmosphärendruck und mit 20.5 Vol.-% Sauerstoff –, spektroskopische Beweise konnten aber trotz vieler Versuche nie vorgelegt werden. Weder das Superoxidion O₂⁻ noch O⁻ oder das Peroxidion O₂²⁻ wurden je auf SnO₂ unter Arbeitsbedingungen beobachtet.^[89] Jeder spektroskopische Beweis und jede theoretische Modellierung, die für diesen Mechanismus sprechen – oder auch dagegen –, werden das grundlegende Verständnis der Gaserkennung deutlich verbessern.

8.1.3. Sauerstoff-Fehlstellen

Die Rolle von Sauerstoff-Fehlstellen kann in Modellstudien zum Mechanismus der CO-Detektion in An- oder Abwesenheit von Sauerstoff untersucht werden. Laut dem Ionosorptionsmodell wirkt CO unter Ausschluss von Sauerstoff (und wenn überdies kein Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert ist) als Elektronendonator, indem es als CO⁺ adsor-

biert und ein Elektron ins Leitungsband abgibt. Beim Reduktions-Reoxidations-Mechanismus (dem Sauerstoff-Fehlstellen-Modell) entfernt CO unter Bildung von CO₂ Sauerstoff aus der Gitteroberfläche und bildet dadurch eine Sauerstoff-Fehlstelle. Den Widerspruch zwischen den Befunden kinetischer^[132,230] und spektroskopischer^[35,96,173,174] Studien an SnO₂ und den Resultaten von Untersuchungen an Sensoren^[210,211,231] könnte schon ein vergleichsweise einfaches Operando-Experiment ausräumen, das einen Zusammenhang zwischen der Sensoraktivität und den Reaktionsprodukten („CO₂“), dem Ausmaß der Reduktion der Oberfläche (Zahl der Sauerstoff-Fehlstellen) und den adsorbierten Spezies – CO, „CO⁺“, Carbonate und Carboxylate – aufdeckt. In einem solchen Experiment sind der Beitrag von Grenzflächen (Heizung, Elektroden, Sensormaterial) und Einschränkungen durch die geringe Menge an Sensormaterial aber sorgsam zu berücksichtigen.

8.2. Fortschritte bei theoretischen Methoden

Bislang wurden quantenchemische Rechnungen für die Wechselwirkung von Gasen mit Metalloxiden wie SnO₂ beim absoluten Nullpunkt und einem Druck von 0 bar ausgeführt (z. B. in Lit. [89,127], zit. Lit.). Diese Methoden (eine Kombination von Ab-initio-Rechnungen mit thermodynamischen Modellen) können nun auch angewendet werden, um die Oberflächenstruktur und -reakтивität von Metalloxiden in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Gasphase zu berechnen^[232,233] und um die Gleichgewichtszusammensetzung und -struktur einer Oberfläche in einer bestimmten Umgebung bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck vorherzusagen.^[234,235] So kann die Adsorption von Molekülen auf der Oberfläche unter Arbeitsbedingungen simuliert und direkt mit experimentellen (z. B. schwingungsspektroskopischen) Daten verglichen werden, die unter In-situ-Bedingungen erhalten wurden.

Diese theoretischen Methoden werden dazu beitragen, den Mechanismus der Gaserkennung genauer zu beschreiben und die Grundlagen der Gas-Festkörper-Wechselwirkungen besser zu verstehen.

8.3. Fortschritte der Methodik

Die allgemeinen Trends auf dem Gebiet der Operando- und In-situ-Charakterisierung von Katalysatoren umfassen 1) die Kombination mehrerer Techniken, um „der Operando-Spektroskopie eine dritte Dimension hinzuzufügen“,^[236,237] 2) die Entwicklung von Verfahren, um einzelne Moleküle aufzuspüren und spektroskopisch zu beobachten (dies könnte mit „Reportermolekülen“ gelingen,^[238] siehe auch Lit. [13,239]). Diese Herangehensweise an Gassensoren ist aber sehr ambitioniert; ein Nahziel wäre die weitere Anpassung von spektroskopischen Techniken und Zellen für In-situ- und Operando-Studien (Tabelle 6).

Die In-situ-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie unter Flussbedingungen^[240,241] (MAS = magic angle spinning) wird beispielsweise nützliche Informationen zur Detektion orga-

Tabelle 6: Entwicklungsmöglichkeiten der Operando- und In-situ-Methoden für mechanistische Studien zur Gaserkennung.

Methode	aktuell	mögliche Operando-Studien
FTIR (Transmission)	Operando-Presslinge	↑Operando
DRIFTS	Operando	=
IRES	Operando	=
Raman	-	↑Operando
DR-UV/Vis	Parallel-Abbruch	↑Operando
CEMS	Parallel-Sensoren ^[a]	↑Operando
EPR	Parallel-Abbruch	↑Parallel-Sensoren
XAS	Operando	=
NMR	-	↑Parallel-Sensoren

[a] ↑: Potenzial für weitere Entwicklung.

Charakterisierungstechniken wird grundlegende Einblicke in den Mechanismus der Gaserkennung liefern und so zur Entwicklung besserer Sensoren führen. Darin erschöpfen sich die Forschungsaktivitäten aber nicht: Der Lebenszyklus eines Sensors umfasst seine Präparation, Aktivierung, Arbeitsleistung unter Desaktivierung und – wenn möglich – seine Regenerierung. Mit dem Wissen um die Reaktions- und Leitfähigkeit hat man daher nur einen Teil des gesamten Sensors erfasst.^[91]

nischer Verbindungen liefern. Abbildung 17a zeigt den Mechanismus der $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Detektion auf SnO_2 -Sensoren, wie er vor über 15 Jahren vorgeschlagen,^[91] aber nie unter realistischen Bedingungen bestätigt wurde. Demnach wären die Bildung der Oberflächen-Ethoxygruppen und ihre Umwandlung in Acetaldehyd Schlüsselschritte der Detektion von Ethanol auf SnO_2 . Die Entstehung von Acetaldehyd wurde FTIR-spektroskopisch anhand der Änderungen im Spektrum der Gasphase belegt (Abbildung 17b^[183]), Schwingungsmoden für chemisorbierte Spezies waren aber nicht detektierbar. Was geschieht also an der Oberfläche? Der Ausschnitt aus einem $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von SnO_2 , das in EtOH mit UV-Licht bestrahlt wurde (Abbildung 17c^[242]), lässt keinen Zweifel daran, dass der Mechanismus der Detektion von Ethanol auf SnO_2 aufgeklärt werden kann. In folgenden $^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}$ -REDOR-Studien wurde die Bildung von Ethoxid auf SnO_2 ($^{119}\text{Sn}-\text{O}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$) bei der Wechselwirkung mit Ethanol nachgewiesen. Als alternative Methoden stehen ^{119}Sn - und ^{17}O -MAS-NMR-Spektroskopie zur Verfügung (siehe z. B. Lit. [243]). Es ist also nur eine Frage der Zeit, wann die In-situ-MAS-NMR-Spektroskopie in Gaserkennungsstudien Einzug hält.

Die Kombination spektroskopischer und elektrischer

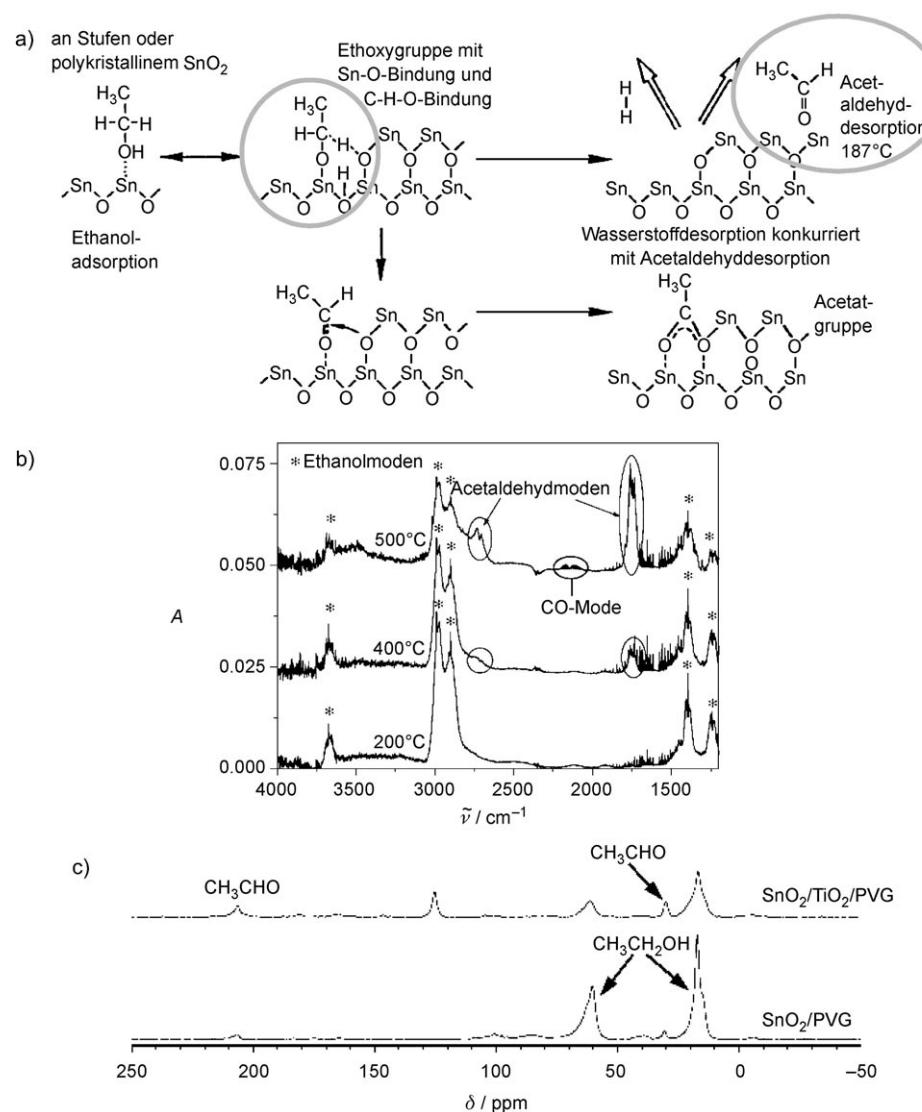


Abbildung 17. Einsatz der NMR-Spektroskopie bei In-situ-Untersuchungen zum Mechanismus der Gaserkennung: a) Vorschlag für den Mechanismus der $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Detektion auf SnO_2 -Sensoren.^[91] b) FTIR-Spektren des Gasraums bei der Detektion von Ethanol auf SnO_2 .^[183] c) Protonen-entkoppelte ^{13}C -Bloch-Decay-Spektren nach 315 min In-situ-UV-Bestrahlung auf $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{PVG}$ (oben) und SnO_2/PVG (unten); PVG: poröses Vycorglas.^[242]

Wir danken Dr. Miguel Banares (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, Spanien) und allen Organisatoren von „Operando-II: Second International Congress on Operando Spectroscopy: Fundamental and Technical Aspects of Spectroscopy of Catalysts under Working Conditions“ (23.–27. April 2006, Toledo, Spanien). Wir sind Dr. Olga Safonova (ESRF, Grenoble, Frankreich) für die Erlaubnis zur Wiedergabe eines Aufbauschemas von kombinierten elektrischen und Mößbauer-spektroskopischen Studien zu Dank verpflichtet. Wir danken Viola Gancarz-Tiefel (Physik-Bibliothek der Universität Erlangen-Nürnberg), die uns die Diplomarbeit von A. Kefeli zugänglich machte. Die sprachliche Bearbeitung dieses Aufsatzes durch Karen Böhling sei ebenfalls hervorgehoben. A.G. möchte Dr. Nicolae Barsan und Dr. Udo Weimar vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen für ihre Unterstützung während seiner Zeit in Tübingen seine Wertschätzung ausdrücken.

Eingegangen am 29. Juni 2006,
veränderte Fassung am 8. November 2006
Online veröffentlicht am 20. April 2007

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- [1] H. Windischmann, P. Mark, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 627.
- [2] M. Schulz, E. Bohn, G. Heiland, *Tech. Mess.* **1979**, *46*, 405.
- [3] D. E. Williams in *Solid State Gas Sensors* (Hrsg.: P. T. Moseley, B. C. Totfield), Hilger, Philadelphia, **1987**, S. 71.
- [4] M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, San Diego, **1989**.
- [5] *Gas Sensors* (Hrsg.: G. Sberveglieri), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 409.
- [6] M. Batzill, U. Diebold, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, L129.
- [7] N. A. Bell, J. S. Brooks, S. D. Forder, J. K. Robinson, S. C. Thorpe, *Polyhedron* **2002**, *21*, 115.
- [8] M. Hunger, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3040–3059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2954–2971.
- [9] *In-Situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: J. F. Haw), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [10] *In-Situ Spectroscopy of Catalysts* (Hrsg.: B. M. Weckhuysen), American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, **2004**.
- [11] R. Schlögl in *Basic Principles in Applied Catalysis* (Hrsg.: M. Baerns), Springer, Heidelberg, **2004**, S. 323.
- [12] B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2002**, 97.
- [13] B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4351.
- [14] A. Brückner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4461.
- [15] M. A. Banares, *Catal. Today* **2005**, *100*, 71.
- [16] M. O. Guerrero-Perez, M. A. Banares, *Catal. Today* **2006**, *113*, 48.
- [17] B. M. Weckhuysen in *In-Situ Spectroscopy of Catalysts* (Hrsg.: B. M. Weckhuysen), American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, **2004**, S. 1.
- [18] ISOSCAT: *In situ and Operando Spectroscopy for Catalysis*, 18.–21. Juli **2004**, Caen, Frankreich.
- [19] Operando-II, *Second International Congress on Operando Spectroscopy: Fundamental and Technical Aspects of Spectroscopy of Catalysts under Working Conditions*, 23.–27. April **2006**, Toledo, Spanien.
- [20] *Operando Spectroscopy of Working Catalysts, ACS Symposium, 232nd ACS National Meeting*, 10.–14. September **2006**, San Francisco, CA.
- [21] C. Baehtz, T. Buhrmester, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1647.
- [22] C. Roth, N. Benker, T. Buhrmester, M. Mazurek, M. Loster, H. Fuess, D. C. Koningsberger, D. E. Ramaker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14607.
- [23] C. Roth, N. Benker, M. Mazurek, F. Scheiba, H. Fuess, *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7*, 952.
- [24] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, Springer, Berlin, **1989**.
- [25] *Chemical and Biochemical Sensors (Sensors: A Comprehensive Survey, Vol. 2, Pt. 1)* (Hrsg.: W. Göpel, T. A. Jones, M. Kleitz, J. Lundström, T. Seiyama), VCH, Weinheim, **1991**, S. 514.
- [26] P. Gründler, *Chemische Sensoren. Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Springer, Berlin, **2004**.
- [27] Diese Definition grenzt auch gegenüber der althergebrachten Verwendung des Ausdrucks „*in situ*“ ab, die Spektren einer Probe in derjenigen Umgebung, in der sie synthetisiert wurde, bezeichnet.
- [28] J. J. Benitez, M. A. Centeno, O. M. Merdignac, J. Guyader, Y. Laurent, J. A. Odriozola, *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49*, 1094.
- [29] R. C. Thomas, A. Hierlemann, A. W. Staton, M. Hill, A. J. Ricco, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3615.
- [30] D. E. Williams, *Sens. Actuators B* **1999**, *57*, 1.
- [31] M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *2*, 36.
- [32] N. Barsan, U. Weimar, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R813.
- [33] G. Heiland, D. Kohl in *Chemical Sensor Technology*, Vol. 1 (Hrsg.: T. Seiyama), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 15.
- [34] S. R. Morrison, *Sens. Actuators* **1982**, *2*, 329.
- [35] O. Safonova, I. Bezverkhy, P. Fabrichnyi, M. Rumyantseva, A. Gaskov, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1174.
- [36] A. Hierlemann, A. J. Ricco, K. Bodenhofer, W. Göpel, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3022.
- [37] A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar in *Metal Oxides: Chemistry and Applications* (Hrsg.: J. L. G. Fierro), CRS, Boca Raton, FL, **2006**, S. 683.
- [38] G. Heiland, E. Mollwo, F. Stockmann, *Solid State Phys.* **1959**, *8*, 191.
- [39] A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, **1971**.
- [40] S. R. Morrison, *Adv. Catal.* **1955**, *7*, 259.
- [41] S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York, **1977**.
- [42] T. Vol'kenshtein (Wolkenstein), *Adv. Catal.* **1960**, *12*, 189.
- [43] T. Wolkenstein, *Electronic Processes on the Surface of Semiconductors During Chemisorption*, Consult. Bureau, New York, **1987**.
- [44] T. Wolkenstein, *Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern*, VEB, Berlin, **1964**.
- [45] K. Hauffe, *Adv. Catal.* **1955**, *7*, 213.
- [46] K. Hauffe, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 189.
- [47] H. J. Engell, K. Hauffe, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **1953**, *57*, 762.
- [48] K. Hauffe, *Reaktionen in und an Festen Stoffen*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1955**.
- [49] K. Hauffe, *Reaktionen in und an Festen Stoffen*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1966**.
- [50] V. F. Kiselev, O. V. Krylov, *Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis on Semiconductors and Dielectrics*, Springer, Berlin, **1987**.
- [51] S. Z. Roginskii, *Probl. Kinet. Katal.* **1949**, *6*, 9.
- [52] C. Wagner, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 69.
- [53] D. J. M. Bevan, J. S. Anderson, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 238.
- [54] M. Boudart, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1531.
- [55] P. B. Weisz, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1531.
- [56] S. R. Morrison, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 860.
- [57] C. G. B. Garrett, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 966.
- [58] W. H. Brattain, J. Bardeen, *Bell Syst. Tech. J.* **1953**, *32*, 1.
- [59] H. J. Engell, *Halbleiterprobleme* **1954**, *1*, 249.

- [60] K. Hauffe in *Semiconductor Surface Physics* (Hrsg.: R. H. Kingston), University of Pennsylvania Press, Philadelphia, **1956**, S. 259.
- [61] „Die von uns durch gemeinsame Diskussionen mit Schottky entwickelte ‚Randschichttheorie der Chemisorption‘ ...“ (H. J. Engell, K. Hauffe, in Lit. [47]). „The following views have been influenced and considerably aided by discussions with Prof. W. Schottky, Erlangen“ (K. Hauffe, in Lit. [60]).
- [62] F. F. Vol'kenshtein, *Probl. Kinet. Katal.* **1949**, 6, 66.
- [63] „Setzt man eine Zinkoxidschicht nach Erhitzen auf 500 K im Hochvakuum einem konstanten Sauerstoffdruck aus, so sinkt die Leitfähigkeit anfangs sehr schnell und später dann langsam ab. Wenn man den Sauerstoffdruck plötzlich erhöht, beobachtet man einen Ausschlag im Leitfähigkeits-Zeit-Verlauf. Die Steigungen direkt vor und nach diesem Punkt sind proportional zum Sauerstoffpartialdruck [...] Dieser Effekt kann genutzt werden, um von einer bekannten auf eine unbekannte Sauerstoffkonzentration zu schließen – selbst dann, wenn ein Gasgemisch vorliegt.“ (Übersetzt aus Lit. [38], S. 277.)
- [64] faszinierter ihn das Auftreten der oxidischen Gassensoren. Er hat den Beginn der Halbleiter-Gassensorik in Deutschland initiiert“ (H. Ibach, D. Kohl, H. Lüth, W. Sander, *Phys. J.* **2005**, 4, 65).
- [65] A. Kefeli, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Erlangen, **1956**.
- [66] G. Heiland, *Sens. Actuators* **1982**, 2, 343.
- [67] G. Heiland, *Z. Phys.* **1957**, 148, 15. Originalzitat: „.... well-conducting surface layer on zinc oxide crystals provides a new, very sensitive test for atomic hydrogen“.
- [68] I. A. Myasnikov, *Zh. Fiz. Khim.* **1957**, 31, 1721.
- [69] Später entwickelte er dies zu der Methode der „Halbleitersonden“ fort, um Prozesse mit freien Radikalen zu studieren, freie aktive Partikel zu detektieren und ihre Konzentration unter stationären und nichtstationären Bedingungen in Gasen und Flüssigkeiten zu messen („Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies“: *Handbook of Sensors and Actuators, Vol. 4* (Hrsg.: L. Y. Kupriyanov), Elsevier, Amsterdam, **1996**).
- [70] Zur Regenerierung des Detektors muss der Kristall entweder im Vakuum kurz auf 327°C erhitzt werden, oder Luftsauerstoff muss bei Raumtemperatur auf die Spezies einwirken (Lit. [67]).
- [71] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.* **1962**, 34, 1502.
- [72] T. Seiyama, S. Kagawa, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1069.
- [73] N. Taguchi, Jpn Pat 45-38200, **1962**.
- [74] A. Chiba in *Chemical Sensor Technology, Vol. 4* (Hrsg.: S. Yamauchi), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 1.
- [75] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, R. P. Gupta, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, 29, 111.
- [76] K. Ihokura, J. Watson, *Stannic Oxide Gas Sensors, Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, **1994**.
- [77] N. Barsan, U. Weimar, *J. Electroceram.* **2001**, 7, 143.
- [78] S. Ahlers, G. Müller, T. Doll, *Sens. Actuators B* **2005**, 107, 587.
- [79] C. O. Park, S. A. Akbar, *J. Mater. Sci.* **2003**, 38, 4611.
- [80] G. Korotcenkov, *Sens. Actuators B* **2005**, 107, 209.
- [81] M. Graf, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, A. Hierlemann, *J. Nanoparticle Res.* **2006**, 8, 823.
- [82] L. Mädler, A. Roessler, S. E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2006**, 114, 283.
- [83] Y. Zhang, A. Kolmakov, S. Chretien, H. Metiu, M. Moskovits, *Nano Lett.* **2004**, 4, 403.
- [84] M. Blaschke, T. Tille, P. Robertson, S. Mair, U. Weimar, H. Ulmer, *IEEE Sens. J.* **2006**, 6, 1298.
- [85] M. Graf, D. Barretino, S. Taschini, C. Hagleitner, A. Hierlemann, H. Baltes, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 4437.
- [86] A. Kolmakov, M. Moskovits, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, 34, 151, zit. Lit.
- [87] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 1323.
- [88] H. J. Michel, H. Leiste, K. D. Schierbaum, J. Halbritter, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 126, 57.
- [89] A. Gurlo, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2041.
- [90] J. N. Zemel, *Thin Solid Films* **1988**, 163, 189.
- [91] D. Kohl, *Sens. Actuators* **1989**, 18, 71. Originalzitat: „Sensors have a ‚life cycle‘ consisting of preparation, activation, operation with deactivation and, possible, regeneration. Thus, understanding the performance in terms of reaction and conductance mechanisms is only a part of the total understanding of a sensor“.
- [92] J. Maier, W. Göpel, *J. Solid State Chem.* **1988**, 72, 293.
- [93] W. Göpel, K. Schierbaum, H. D. Wiemhofer, J. Maier, *Solid State Ionics* **1989**, 32–3, 440.
- [94] B. Kamp, R. Merkle, R. Lauck, J. Maier, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3027.
- [95] B. Kamp, R. Merkle, J. Maier, *Sens. Actuators B* **2001**, 77, 534.
- [96] L. Armelao, D. Barreca, E. Bontempi, C. Canevali, L. E. Depero, C. M. Mari, R. Ruffo, R. Scotti, E. Tondello, F. Morazzoni, *Appl. Magn. Reson.* **2002**, 22, 89.
- [97] S. Morandi, G. Ghiootti, A. Chiorino, E. Comini, *Thin Solid Films* **2005**, 490, 74.
- [98] S. Lenaerts, J. Roggen, G. Maes, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, 51, 883.
- [99] R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, *Sens. Actuators B* **2001**, 78, 133.
- [100] N. Sergent, P. Gelin, L. Perier-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 72, 1117.
- [101] G. K. Boreskov, *Adv. Catal.* **1964**, 15, 285.
- [102] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion. Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*, Teubner, Stuttgart, **2000**.
- [103] J. Maier, *Physical chemistry of ionic materials. Ions and electrons in solids*, Wiley-VCH, Chichester, **2005**.
- [104] T. Wolkenstein in *Symposium on Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors* (Hrsg.: K. Hauffe, T. Wolkenstein), Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1969**, S. 67.
- [105] P. B. Weisz in *Semiconductor Surface Physics* (Hrsg.: R. H. Kingston), University of Pennsylvania Press, Philadelphia, **1956**, S. 247.
- [106] G. Heiland, *Fortschr. Phys.* **1961**, 9, 393.
- [107] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag, *Phys. J.* **2006**, 5, 33; A. W. Lohmann, *Phys. Bl.* **1994**, 50, 1158.
- [108] J. Bardeen, S. R. Morrison, *Physica* **1954**, 20, 873.
- [109] S. M. Kogan, V. B. Sandomirskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1959**, 1854.
- [110] E. N. Figurovskaya, V. F. Kiselev, F. F. Vol'kenshtein, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1965**, 161, 1142.
- [111] V. F. Kiselev, *Z. Chem.* **1967**, 7, 369.
- [112] V. F. Kiselev, O. V. Krylov, *Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces I*, **1985**.
- [113] G. Heiland, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, No. 28, 168.
- [114] G. Heiland, *Fortschr. Phys.* **1961**, 9, 393.
- [115] W. Göpel, *Prog. Surf. Sci.* **1985**, 20, 9.
- [116] W. Göpel, *Ber. Bunsen-Ges.* **1978**, 82, 744.
- [117] W. Göpel, *Festkoerperprobleme* **1980**, 20, 177.
- [118] W. Göpel, G. Rocker, R. Feierabend, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 3427.
- [119] D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semancik, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 2072.
- [120] W. Goepel, *Festkoerperprobleme* **1980**, 20, 177.
- [121] „Entwicklung chemischer Sensoren: Empirische Kunst oder systematische Forschung?“: W. Göpel, *Techn. Mess.* **1985**, 52, 47–58, S. 92–105, S. 175–182.

- [122] W. Göpel in *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol. 2 (Hrsg.: W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel), VCH, Weinheim, **1991**, S. 61.
- [123] W. Göpel, G. Reinhardt in *Sensors Update*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse), **1996**, S. 49.
- [124] M. Batzill, A. M. Chaka, U. Diebold, *Europhys. Lett.* **2004**, 65, 61.
- [125] M. Batzill, W. Bergermayer, I. Tanaka, U. Diebold, *Surf. Sci.* **2006**, 600, L29.
- [126] M. Batzill, K. Katsiev, J. M. Burst, U. Diebold, A. M. Chaka, B. Delley, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 165414/1.
- [127] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* **2005**, 79, 47.
- [128] A. Kolmakov, Y. X. Zhang, G. S. Cheng, M. Moskovits, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 997.
- [129] Y. Zhang, A. Kolmakov, Y. Lilach, M. Moskovits, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1923.
- [130] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, *Nano Lett.* **2005**, 5, 667.
- [131] S. Saukko, U. Lassi, V. Lantto, M. Kroneld, S. Novikov, P. Kuivalainen, T. T. Rantala, J. Mizsei, *Thin Solid Films* **2005**, 490, 48.
- [132] M. J. Fuller, M. E. Warwick, *J. Catal.* **1973**, 29, 441.
- [133] E. W. Thornton, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1975**, 71, 461.
- [134] P. G. Harrison in *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. G. Harrison), Blackie, Glasgow, **1989**.
- [135] Y. Mizokawa, S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1975**, 14, 779.
- [136] M. Che, A. J. Tench, *Adv. Catal.* **1982**, 31, 77.
- [137] M. Che, A. J. Tench, *Adv. Catal.* **1983**, 32, 1.
- [138] A. M. Bradshaw, O. Vierle, *Ber. Bunsen-Ges.* **1970**, 74, 630.
- [139] G. A. Galkin, *Zh. Fiz. Khim.* **1976**, 50, 2979.
- [140] J. R. Stetter, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 65, 432.
- [141] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.* **1979**, 86, 335.
- [142] P. T. Walsh, S. J. Gentry, A. Jones, T. A. Jones, *J. Phys. E* **1981**, 14, 309.
- [143] M. Fujinami, Y. Ujihira, *J. Mater. Sci.* **1985**, 20, 1859.
- [144] H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe, *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 4448.
- [145] J. Mizsei, J. Harsanyi, *Sens. Actuators* **1983**, 4, 397.
- [146] K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski, *Sens. Actuators B* **1991**, 3, 205.
- [147] J. Gutierrez, L. Ares, M. C. Horillo, I. Sayago, J. Agapito, L. Lopez, *Sens. Actuators B* **1991**, 4, 359.
- [148] J. Mizsei, V. Lantto, *Sens. Actuators B* **1991**, 4, 163.
- [149] J. Kappler, *Characterization of high-performance SnO₂ gas sensors for CO detection by in-situ techniques* (Dissertation, Universität Tübingen), Shaker, Aachen, **2001**.
- [150] A. Oprea, E. Moreton, N. Barsan, W. J. Becker, J. Wollenstein, U. Weimar, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100.
- [151] T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2006**, 118, 78.
- [152] T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, L. Madler, *Thin Solid Films* **2005**, 490, 43.
- [153] A. Gurlo, N. Barsan, A. Oprea, M. Sahm, T. Sahm, U. Weimar, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 2280.
- [154] A. Gurlo, M. Sahm, A. Oprea, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2004**, 102, 291.
- [155] P. R. Dunstan, T. G. G. Maffeis, M. P. Ackland, G. T. Owen, S. P. Wilks, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, 15.
- [156] T. G. G. Maffeis, G. T. Owen, C. Malagu, G. Martinelli, M. K. Kennedy, F. E. Kruis, S. P. Wilks, *Surf. Sci.* **2004**, 550, 21.
- [157] T. G. G. Maffeis, M. Penny, K. S. Teng, S. P. Wilks, H. S. Ferkel, G. T. Owen, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 234, 82.
- [158] J. Arbiol, P. Gorostiza, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, *Sens. Actuators B* **2001**, 78, 57.
- [159] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 365, 287.
- [160] A. A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, Wiley, Chichester, **2003**.
- [161] M. J. Willett in *Techniques and Mechanism in Gas Sensing* (Hrsg.: P. T. Moseley, J. O. Norris, D. E. Williams), Hilger, Bristol, **1991**, S. 61.
- [162] M. I. Baraton, *High Temp. Chem. Processes* **1994**, 3, 545.
- [163] T. Pagnier, M. Boulova, A. Galerie, A. Gaskov, G. Lucaleau, *J. Solid State Chem.* **1999**, 143, 86.
- [164] T. Pagnier, M. Boulova, A. Galerie, A. Gaskov, G. Lucaleau, *Sens. Actuators B* **2000**, 71, 134.
- [165] M. Boulova, A. Gaskov, G. Lucaleau, *Sens. Actuators B* **2001**, 81, 99.
- [166] J. J. Benitez, M. A. Centeno, C. Louis dit Picard, O. Merdignac, Y. Laurent, J. A. Odriozola, *Sens. Actuators B* **1996**, 31, 197.
- [167] R. Pohle, Dissertation, Technische Universität München, **2000**. <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ph/2000/pohle.pdf>.
- [168] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, *Thin Solid Films* **2003**, 436, 76.
- [169] S. Harbeck, Dissertation, Universität Tübingen, **2005**. <http://w210.ub.uni-tuebingen.de/dbt/volltexte/2005/1693/>.
- [170] D. Koziej, N. Barsan, V. Hoffmann, J. Szuber, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2005**, 108, 75.
- [171] R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, *Sens. Actuators B* **2000**, 68, 151.
- [172] M.-I. Baraton, L. Merhari, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2005**, 35, 733.
- [173] M. Gaidi, M. Labeau, B. Chenevier, J. L. Hazemann, *Sens. Actuators B* **1998**, 48, 277.
- [174] M. Gaidi, J. L. Hazemann, I. Matko, B. Chenevier, M. Rumyantseva, A. Gaskov, M. Labeau, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 3131.
- [175] M. Gaidi, B. Chenevier, M. Labeau, J. L. Hazemann, *Sens. Actuators B* **2006**, 120, 313.
- [176] O. V. Safonova, T. Neisius, A. Ryzhikov, B. Chenevier, A. M. Gaskov, M. Labeau, *Chem. Commun.* **2005**, 5202.
- [177] J. W. Niemantsverdriet, W. N. Delgass, *Top. Catal.* **1999**, 8, 133.
- [178] S. S. Sharma, K. Nomura, Y. Ujihira, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 2000.
- [179] K. Nomura, S. S. Sharma, Y. Ujihira, *Nucl. Instrum. Methods B* **1993**, 76, 357.
- [180] N. A. Bell, J. S. Brooks, J. K. Robinson, S. C. Thorpe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 3155.
- [181] C. Malagu, M. C. Carotta, S. Morandi, S. Gherardi, G. Ghiotti, A. Giberti, G. Martinelli, *Sens. Actuators B* **2006**, 118, 94.
- [182] S. Morandi, G. Ghiotti, A. Chiorino, B. Bonelli, E. Comini, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **2005**, 111, 28.
- [183] S. Morandi, E. Comini, G. Faglia, G. Ghiotti, *Sens. Actuators B* **2006**, 118, 142.
- [184] S.-C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* **1980**, 17, 366.
- [185] D. Kohl, W. Thoren, U. Schnakenberg, G. Schüll, G. Heiland, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2647.
- [186] R. Bene, G. Hars, I. V. Perczel, F. Reti, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 69, 3314.
- [187] W. Schmid, N. Papamichail, N. Barsan, U. Weimar, *The 8th International Meeting on Chemical Sensors*, Basel, Schweiz, **2000**, S. 109.
- [188] L. Delabie, M. Honore, S. Lenaerts, G. Huyberechts, J. Roggen, G. Maes, *Sens. Actuators B* **1997**, 44, 446.
- [189] W. Schmid, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2003**, 89, 232.
- [190] J. Kappler, A. Tomescu, N. Barsan, U. Weimar, *Thin Solid Films* **2001**, 391, 186.
- [191] A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, *Proceedings of the 16th European Conference on Solid-State Transducers (Eurosensors XVI)*, 15.–18. September **2002**, Prag, S. 970 (CD-ROM).

- [192] B. P. J. D. Costello, R. J. Ewen, P. R. H. Jones, N. M. Ratcliffe, R. K. M. Wat, *Sens. Actuators B* **1999**, *61*, 199.
- [193] D. Koziej, N. Barsan, U. Weimar, J. Szuber, K. Shimano, N. Yamazoe, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *410*, 321.
- [194] O. V. Safonova, T. Neisius, B. Chenevier, I. Matko, M. Labeau, A. Gaskov, in *13th International Congress on Catalysis*, 11.–16. Juli **2004**, Paris.
- [195] M.-I. Baraton, L. Merhari, *Nano-Micro Interface* **2004**, 227.
- [196] M.-I. Baraton, *Sens. Actuators B* **1996**, *31*, 33.
- [197] M. I. Baraton, L. Merhari, H. Ferkel, J. F. Castagnet, *Mater. Sci. Eng. C* **2002**, *10*, 315.
- [198] M. I. Baraton, L. Merhari, P. Keller, K. Zweicker, J. U. Meyer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *536*, 341.
- [199] S. Lenaerts, M. Honore, G. Huyberechts, J. Roggen, G. Maes, *Sens. Actuators B* **1994**, *19*, 478.
- [200] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M. C. Carotta, C. Malagu, G. Martinelli, *Sens. Actuators B* **2001**, *78*, 89.
- [201] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M. C. Carotta, M. Gallana, G. Martinelli, *Sens. Actuators B* **1999**, *59*, 203.
- [202] A. Chiorino, G. Ghiotti, M. C. Carotta, G. Martinelli, *Sens. Actuators B* **1998**, *47*, 205.
- [203] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M. C. Carotta, G. Martinelli, M. Merli, *Sens. Actuators B* **1997**, *44*, 474.
- [204] G. Ghiotti, A. Chiorino, F. Bocuzzi, *Sens. Actuators* **1989**, *19*, 151.
- [205] I. Jimenez, M. A. Centeno, R. Scotti, F. Morazzoni, J. Arbiol, A. Cornet, J. R. Morante, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2412.
- [206] D. A. Popescu, J. M. Herrmann, A. Ensuque, F. Bozon-Verdúraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2522.
- [207] C. Canevali, C. M. Mari, M. Mattoni, F. Morazzoni, R. Ruffo, R. Scotti, U. Russo, L. Nodari, *Sens. Actuators B* **2004**, *100*, 228.
- [208] C. Canevali, C. M. Mari, M. Mattoni, F. Morazzoni, L. Nodari, R. Ruffo, U. Russo, R. Scotti, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7195.
- [209] F. Morazzoni, C. Canevali, N. Chiodini, C. Mari, R. Ruffo, R. Scotti, L. Armelao, E. Tondello, L. E. Depero, E. Bontempi, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4355.
- [210] S. H. Hahn, N. Barsan, U. Weimar, S. G. Ejakov, J. H. Visser, R. E. Soltis, *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 17.
- [211] W. Schmid, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2004**, *103*, 362.
- [212] P. K. Dutta, M. F. De Lucia, *Sens. Actuators B* **2006**, *115*, 1.
- [213] C. G. Fonstad, R. H. Rediker, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 2911.
- [214] S. Samson, C. G. Fonstad, *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 4618.
- [215] P. Di Nola, F. Morazzoni, R. Scotti, D. Narducci, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3711.
- [216] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* **1992**, *12*, 1.
- [217] A. A. Dulov, L. A. Abramova, *Itogi Nauki Tekh., Ser. Kinet. Katal.* **1984**, *12*, 144.
- [218] A. Ovenston, J. R. Walls, *Sens. Actuators* **1987**, *12*, 159.
- [219] A. Ovenston, J. R. Walls, *J. Catal.* **1993**, *140*, 464.
- [220] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T. L. Thompson, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6061.
- [221] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, *ChemPhys-Chem* **2005**, *6*, 2104.
- [222] T. L. Thompson, J. T. Yates, Jr., *Top. Catal.* **2005**, *35*, 197.
- [223] D. A. Panayotov, J. T. Yates, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *410*, 11.
- [224] J. Haber, M. Witko, *J. Catal.* **2003**, *216*, 416.
- [225] T. J. Gray in *Chemistry of the Solid State* (Hrsg.: W. E. Garner), Butterworths, London, **1955**, S. 123.
- [226] T. J. Gray, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 331.
- [227] R. B. Anderson, *Experimental Methods in Catalytic Research*, Academic Press, New York, **1968**.
- [228] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* **2000**, *58*, 1.
- [229] P. Montmeat, J. C. Marchand, R. Lalauze, J. P. Viricelle, G. Tournier, C. Pijolat, *Sens. Actuators B* **2003**, *95*, 83.
- [230] K. Grass, H. G. Lintz, *J. Catal.* **1997**, *172*, 446.
- [231] G. S. V. Coles, G. Williams, B. Smith, *J. Phys. D* **1991**, *24*, 633.
- [232] C. Arrouvel, H. Toulhoat, M. Breysse, P. Raybaud, *J. Catal.* **2004**, *226*, 260.
- [233] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54.
- [234] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 354061.
- [235] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045407/1.
- [236] A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, K. Kervinen, M. A. Newton, B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2005**, 3015.
- [237] A. Brückner, E. Kondratenko, *Catal. Today* **2006**, *113*, 16.
- [238] M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, H. Uji-i, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, J. Hofkens, *Nature* **2006**, *439*, 572.
- [239] B. M. Weckhuysen, *Nature* **2006**, *439*, 548.
- [240] M. Hunger, J. Weitkamp in *In-Situ Spectroscopy of Catalysts* (Hrsg.: B. M. Weckhuysen), American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, **2004**, S. 177.
- [241] M. Hunger, W. Wang, *Adv. Catal.* **2006**, *50*, 149.
- [242] S. Pilkenton, D. Raftery, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2003**, *24*, 236.
- [243] L. A. O'Dell, S. L. P. Savin, A. V. Chadwick, M. E. Smith, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1836.