

Beobachtung von Gassensoren während des Betriebs: Operando-Raman-FTIR-Studie zur Ethanol-Detektion durch Indiumoxid**

Sandra Sänze, Aleksander Gurlo und Christian Hess*

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit für Zielgase und der einfachen Herstellungsweise sind Metalloxid-Halbleiter wie In_2O_3 als Gassensormaterialien sehr verbreitet.^[1-3] Ihre Funktionsweise basiert auf Änderungen ihrer elektrischen Leitfähigkeit als Folge der Adsorption von Gasmolekülen auf der Halbleiteroberfläche. Trotz einiger Fortschritte auf diesem Forschungsgebiet fehlt noch immer ein detailliertes mechanistisches Verständnis des Gassensorprozesses. Die gezielte Entwicklung von besseren Gassensoren mit höherer Selektivität und Empfindlichkeit wird aber entscheidend von der Entwicklung experimenteller Ansätze abhängen, die eine simultane Messung der Sensorantwort, Adsorbate, Änderungen des Metalloxidmaterials und Gasphasenzusammensetzung gestatten (Operando-Ansatz).^[4] Durch die Korrelation dieser Ergebnisse kann die Funktionsweise von Gas-sensoren entschlüsselt werden.

Um das Potenzial dieser Methode zu demonstrieren, präsentieren wir eine Operando-Raman-FTIR-Studie zur Ethanol-Detektion durch Bixbyit-Indiumoxid (c- In_2O_3). Mithilfe der sichtbaren Raman-Spektroskopie beobachten wir die Adsorbate und Änderungen des Indiumoxids während des Gassensorprozesses. Die Raman-Spektroskopie wurde ausgewählt, da mit dieser Methode potenziell sowohl Adsorbate (einschließlich anionischer Sauerstoffspezies) als auch Änderungen der Metalloxidstruktur erkannt werden können. Simultan aufgenommene Gasphasen-FTIR-Spektren ermöglichen die Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung. Über derartige Operando-Raman-Studien an Gassensoren wurde bisher in der Literatur nicht berichtet. Der hierzu entwickelte experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Die simultanen Raman-spektroskopischen und Widerstandsmessungen am In_2O_3 -Gassensor wurden in einer Teflonzelle mit optischem Quarzfenster realisiert, und die abgeführten Gase wurden mit FTIR-Spektroskopie analysiert.

Abbildung 2 zeigt repräsentative Raman-Spektren aus Operando-Experimenten bei 190 und 325°C, wobei die

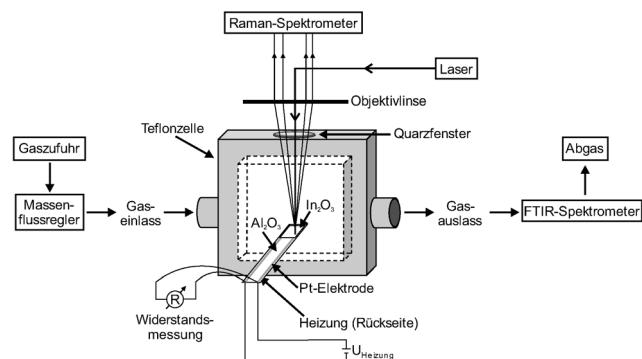


Abbildung 1. Operando-Raman-FTIR-Aufbau für die simultane Messung der Sensorantwort (elektrische Leitfähigkeit), der Raman-Spektren des Sensormaterials und der FTIR-Spektren der Gasphasenzusammensetzung.

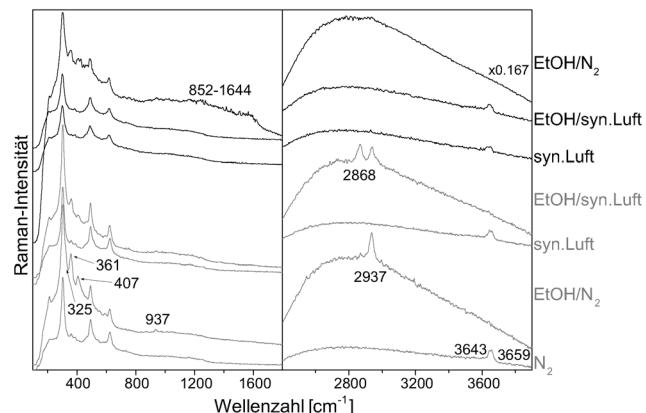


Abbildung 2. Operando-Raman-Spektren der Ethanolgassensorik von Indiumoxid bei 190°C (grau) und 325°C (schwarz). Die Spektren wurden der besseren Übersicht wegen versetzt dargestellt.

Spektren in gemessener Reihenfolge von unten nach oben dargestellt sind. In Übereinstimmung mit Bixbyit- In_2O_3 sind bei 190°C in Stickstoffatmosphäre Banden bei 304, 361, 493 und 624 cm^{-1} zu sehen.^[5] Die Raman-Banden bei 304 und 361 cm^{-1} werden der Biegeschwingung des Oktaeders ($\delta(\text{InO}_6)$) bzw. der In-O-In-Steckschwingung ($\nu(\text{In-O-In})$) zugeordnet. Die Banden bei 493 und 624 cm^{-1} gehören zu Strettschwingungen des Oktaeders ($\nu(\text{InO}_6)$).^[6,7] Der hochfrequente Bereich des Raman-Spektrums ist durch zwei Banden bei 3643 und 3659 cm^{-1} charakterisiert, die verbrückten Oberflächen-Hydroxyspezies zugeschrieben werden.^[8] Es wurden keine anionischen Sauerstoffspezies wie $\text{O}_2^-_{\text{ads}}$ auf der Oberfläche detektiert.

[*] S. Sänze, Prof. Dr. C. Hess

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt (Deutschland)
E-Mail: hess@pc.chemie.tu-darmstadt.de
Homepage: <http://www.chemie.tu-darmstadt.de/hess>

Dr. A. Gurlo
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt (Deutschland)

[**] Die Autoren danken Karl Kopp für die technische Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207258> zu finden.

Bei der Einwirkung von 250 ppm Ethanol in Stickstoff (EtOH/N₂; Flussgeschwindigkeit: 40 mL min⁻¹) bei 190°C steigt die Intensität der Bande bei 361 cm⁻¹ an, und eine neue Bande und eine Schulter erscheinen bei 407 bzw. 325 cm⁻¹.^[9,10] Laut Literatur^[12] resultieren die letzteren beiden Signale aus oberflächennahen reduzierten Indiumoxidspezies, da sie in Sauerstoff wieder verschwinden (Abbildung 2). Dieses Verhalten zeigt, dass oberflächennahe Regionen reversibel zwischen einem oxidierten und reduzierten Zustand wechseln können. Dagegen können reduzierte In₂O₃-Spezies in den tieferen Regionen der Indiumoxidkristalle bei dieser Temperatur nicht wieder oxidiert werden.^[12] Wie in Abbildung 2 gezeigt, verschwindet in Gegenwart von Ethanol die Hydroxybande bei 3659 cm⁻¹, während die Bande bei 3643 cm⁻¹ schwächer wird, was auf eine Reaktion mit Ethanol zu Acetat zurückzuführen ist. Letztere Adsorbspezies ist durch neue Raman-Banden bei 937 cm⁻¹ (ν (C-C), symmetrische C-C-Streckschwingung) und 2937 cm⁻¹ (ν (CH), symmetrische CH₃-Streckschwingung) gekennzeichnet.^[13] Ein Beitrag von adsorbiertem Ethanol zur Bande bei 2937 cm⁻¹ kann nicht ausgeschlossen werden.^[14] Beide Banden wurden unter denselben Bedingungen auch während der Reaktion von Acetaldehyd mit Indiumoxid beobachtet. Wird die Ethanolzufuhr abgeschaltet, sinken die Intensitäten der Banden bei 937 und 2937 cm⁻¹ und die der Hydroxybanden steigen wieder an. Wie in Abbildung 3 gezeigt wird, sind diese Intensitätsänderungen wegen der Stabilität der adsorbierten Acetatspezies bei 190°C langsam.

Wird der Gassensor bei 190°C 250 ppm Ethanol in synthetischer Luft (EtOH/syn. Luft) ausgesetzt, führt dies im Vergleich zum Zustand in EtOH/N₂ zu einem geringeren Reduktionsgrad des Indiumoxids (angedeutet durch die niedrigere Intensität bei 407 und 325 cm⁻¹). Neben den Banden bei 937 und 2937 cm⁻¹ erscheint in Gegenwart von Sauerstoff zusätzlich eine neue starke Raman-Bande bei 2868 cm⁻¹ (ν (CH)), die in Übereinstimmung mit der Literatur der symmetrischen C-H-Streckschwingung einer Formiatähnlichen Spezies zugeordnet wird.^[15] Im Gegensatz zum Verhalten in reinem Stickstoff waren die durch die Gegenwart von Ethanol hervorgerufenen spektroskopischen Änderungen in synthetischer Luft komplett reversibel, einschließlich der Wiederherstellung der ursprünglichen Hintergrundintensität des Spektrums.

Die Operando-Raman-Spektren im oberen Teil von Abbildung 2 wurden bei 325°C aufgenommen. Das Spektrum in synthetischer Luft ähnelt dem zuvor diskutierten Spektrum bei 190°C. Die Beimischung von 250 ppm Ethanol zum Gasfluss führt zu keinen nennenswerten spektralen Änderungen. Dagegen hat die Abwesenheit von Sauerstoff einen drastischen Effekt auf die Raman-Spektren in Ethanol: Die Intensität der Signale bei 325 und 407 cm⁻¹ nimmt als Folge der Reduktion von Indiumoxid zu.^[9] Des Weiteren werden sowohl breite Banden von Kohlenstoffspezies bei 852–1644 cm⁻¹ als auch CH₃-Banden zwischen 2670 und 2958 cm⁻¹ beobachtet, die durch den Adsorbatabbau entstehen. Diese Schlussfolgerung wird durch temperaturabhängige Spektroskopie unterstützt.^[16] Aufgrund der Anwesenheit einer Kohlenstoffschicht sind die Hydroxy-Raman-Banden nicht mehr sichtbar. Im Gegensatz zur Reaktion bei 190°C waren die

durch Ethanol hervorgerufenen spektralen Änderungen in reinem Stickstoff reversibel.

Simultan zu den Raman-Messungen wurden FTIR-Spektren der Gasprodukte aufgenommen sowie der Sensorwiderstand gemessen. Wie im Folgenden detailliert diskutiert wird, existiert ein zeitlicher Zusammenhang zwischen Sensorwiderstand und spektroskopischer Bandenintensität (Abbildung 3). Die Zuordnung der relevanten Raman- und IR-Banden ist in Tabelle 1 bzw. 2 aufgeführt. Details zum Ethanolumsatz und die Konzentrationen der Gasphasenprodukte sind in Tabelle S1 der Hintergrundinformationen zusammengefasst. Wie in Abbildung 3 gezeigt, bewirkt das Umschalten der Gasatmosphäre von Stickstoff auf 250 ppm EtOH/N₂ bei 190°C, dass Indiumoxid reduziert wird, die verbrückten Oberflächen-Hydroxygruppen verschwinden

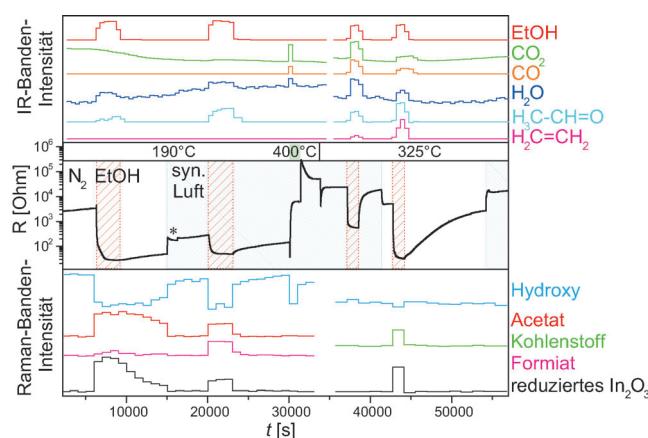


Abbildung 3: Zeitliche Korrelation der spektroskopischen Daten und des Sensorwiderstands des Operando-Raman-FTIR-Experiments der Ethanolgassensorik von Indiumoxid. *: 10% O₂ + 90% N₂.

Tabelle 1: Zuordnung der Raman-Banden aus Abbildung 2, die für die Korrelation in Abbildung 3 verwendet wurden.

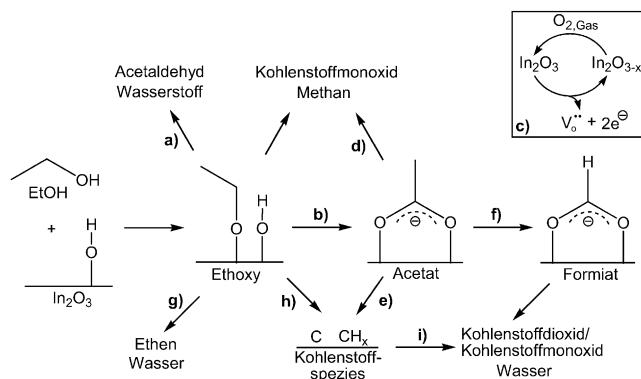
Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Zuordnung
407		reduziertes In ₂ O ₃ ^[12]
937	ν (C-C)	Acetat
852–1644		Kohlenstoff
2868	ν (CH)	Formiat, ^[15] adsorbiertes Ethanol ^[14]
2937	ν (CH)	Acetat, ^[13] adsorbiertes Ethanol ^[14]
3659	ν (OH)	verbrückte Hydroxygruppen ^[8]

Tabelle 2: Zuordnung der IR-Gasphasenbanden, die für die Korrelation in Abbildung 3 verwendet wurden.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Gas
2903	EtOH
2361	CO ₂
2178	CO
3902	H ₂ O
2733	H ₃ C-CH=O
3140	H ₂ C=CH ₂

und adsorbierte Acetatspezies erscheinen. Wegen des geringen Umsatzes bei 190°C liegen die Konzentrationen der Reaktionsprodukte in der Nähe der FTIR-Detektionsgrenze.

Deshalb waren unter diesen Bedingungen Acetaldehyd und Wasser die einzigen detektierten Gasprodukte.^[17] Basierend auf diesen Beobachtungen schlagen wir folgenden Reaktionsmechanismus vor (Schema 1).^[18] Nach Adsorption auf



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der Ethanolgassensorik von Indiumoxid. Siehe Text für Details.

der Indiumoxidoberfläche dissoziiert Ethanol zu Ethoxy, welches entweder über Dehydrierung als Acetaldehyd von der Oberfläche desorbieren (Schema 1a) oder mit Oberflächen-Hydroxygruppen zu Acetat reagieren kann (Schema 1b). Während der Reaktion freiwerdender Wasserstoff kann mit Wasserstoffatomen, Sauerstoffatomen oder Hydroxygruppen gasförmigen Wasserstoff, Oberflächen-Hydroxygruppen oder Wasser bilden.

Im Zuge der Redoxreaktion wird Indiumoxid reduziert (Schema 1c). Diese Änderungen werden von einem starken Abfall des Sensorwiderstands begleitet. Gemäß der Literatur^[4] wird die Sensorantwort entweder durch Änderungen des elektrischen Oberflächenpotentials, welche als Folge der „Ionosorption“ der Gasmoleküle (Ionosorptionsmodell) resultieren, oder durch die Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie, d.h. durch die Variation der Menge an Sauerstoff-Fehlstellen in der Oberflächenregion und deren Ionisierung (Reduktions-Reoxidations-Mechanismus), erklärt.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass Ethanol durch Indiumoxid zu adsorbiertem Acetat oxidiert wird, wobei Elektronen an das Leitungsband abgegeben werden und folglich der Widerstand sinkt. Das reduzierte In_2O_3 nahe der Oberfläche deutet auf die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen und deren Ionisierung hin (Schema 1c), wodurch die Leitfähigkeit steigt. Ein weiterer Grund für die starke Sensorantwort und den geringen Ethanolumsatz ist die Acetatstabilität, die das Sensormaterial davon abhält, seinen ursprünglichen Oberflächenzustand zu erreichen. Dies wird beim Ausschalten von Ethanol ersichtlich, da Indiumoxid nur langsam reoxidiert wird und sich die Intensitäten der Adsorbat- bzw. Oberflächen-Hydroxybanden kaum ändern (Abbildung 3). In Abwesenheit von Ethanol sind die Änderungen der Gasphasenzusammensetzung zu gering, um nachgewiesen werden zu können. Der Widerstand nimmt aufgrund von Spuren an

Luftsauerstoff im Stickstoffgas und/oder in der Rohrleitung sehr langsam zu. Diese führen zur Oxidation von Indiumoxid und folglich zur Abnahme der Zahl an Sauerstoff-Fehlstellen (Schema 1c). Der thermische Zerfall des Acetats (Schema 1d,e) ermöglicht es dem Sensor, mit der Rückkehr in den ursprünglichen Oberflächenzustand zu beginnen.

Wenn Sauerstoff hinzugefügt wird, nimmt die Raman-Bandenintensität von reduziertem In_2O_3 ab; die der Oberflächen-Hydroxygruppen steigt stark an und erreicht schließlich ihren Ausgangszustand vor der Reaktion mit Ethanol (Abbildung 3). Auch die Adsorbatbanden verschwinden sofort, was auf den Zerfall und die weitere Oxidation des Acetats zurückzuführen ist. Auf Basis der spektroskopischen Beobachtung von Formiat-ähnlichen Spezies in EtOH/syn. Luft bei 190°C schlagen wir im Einklang mit der Literatur^[19] vor, dass Acetat durch Reaktion mit coadsorbiertem Sauerstoff zu Formiat-ähnlichen Spezies zerfällt, wodurch CO_2 frei wird (Schema 1f). Der weitere Zerfall der Formiat-ähnlichen Spezies zu CO_2 senkt die Zahl der Adsorbate unter die spektroskopische Nachweisgrenze. Der umgehende Anstieg des Sensorwiderstands bei Sauerstoffexposition wird durch die schnelle Reoxidation von Indiumoxid erklärt, die zur Entfernung von Elektronen aus dem Leitungsband führt. Da bei 190°C einige Adsorbspezies auf der Oberfläche verbleiben, kehrt der Widerstand nicht auf seinen Ausgangswert zurück.

Im Gegensatz zum Zustand in EtOH/N_2 ist die Indiumoxidreduktion in Gegenwart von 250 ppm Ethanol in synthetischer Luft wegen der unmittelbaren Reoxidation durch den Sauerstoff weniger ausgeprägt. Ähnlich wie in EtOH/N_2 verschwindet ein Großteil der Oberflächen-Hydroxygruppen, wohingegen sich bezüglich der Adsorbat-Raman-Banden Unterschiede ergeben: In EtOH/syn. Luft wird weniger Acetat beobachtet, da dieses partiell zu Formiat-ähnlichen Spezies zerfällt. Als Reaktionsprodukte wurden Acetaldehyd, Kohlenstoffdioxid und Wasser detektiert. Verglichen mit der Reaktion in EtOH/N_2 kann Acetaldehyd in höherem Maße gebildet werden, da eine größere Zahl an freien Reaktionszentren vorhanden ist, die aus der niedrigeren Acetatstabilität in Gegenwart von Sauerstoff resultieren.^[19] Wie bereits erwähnt, wird als Mechanismus der Zerfall zu CO_2 über Formiat-ähnliche Spezies vorgeschlagen (Schema 1f). Die Tatsache, dass der Widerstand nicht so stark sinkt wie in EtOH/N_2 kann durch die permanente Reoxidation von Indiumoxid erklärt werden, die einen insgesamt kleineren Reduktionsgrad zur Folge hat. Zudem könnte auch die Anwesenheit verschiedener stabiler Adsorbate eine Rolle spielen.

In synthetischer Luft sind die durch die Ethanolreaktion verursachten Änderungen in den Raman-Spektren größtenteils reversibel, d.h. Indiumoxid wird oxidiert, die Hydroxygruppen werden wiederhergestellt und die Adsorbatbanden verschwinden. Im Vergleich zum Umschalten von Stickstoff auf synthetische Luft bei 190°C zeigt der Widerstand nach der Ethanolreaktion in synthetischer Luft nur einen langsamem Anstieg, der mit der nach Schema 1f langsam abnehmenden CO_2 -Bildung korreliert. Obwohl unter diesen Bedingungen keine adsorbierten Spezies in den Raman-Spektren nachgewiesen werden, findet noch immer CO_2 -Desorption von der Sensoroberfläche statt. Diese Beobachtung betont die Wich-

tigkeit der simultanen Gasphasenanalyse, um die Interpretation der Sensoraktivität im Fall von Adsorbatkonzentrationen unterhalb der Raman-Detektionsgrenze zu ermöglichen. Abbildung 3 zeigt, dass diese verbleibenden Adsorbatspezies den Widerstand, welcher maßgeblich unterhalb seines Ausgangswerts liegt, stark beeinflussen.

Um alle Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen, wurde der Sensor auf 400°C geheizt. Aufgrund des thermischen Zerfalls bilden sich bei der Desorption der verbliebenen Adsorbate, wie mit FTIR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, CO, CO₂ und H₂O (Schema 1d-f). Im Gegensatz zu normalem Halbleiterverhalten, d.h. einem Widerstandsabfall während des Erhitzen, wurde wegen der Adsorbatdesorption ein Widerstandsanstieg beobachtet. Nachdem die Temperatur wieder auf 190°C reduziert wurde, war der Widerstand beträchtlich höher als vor dem Ausheizen bzw. der Adsorbatentfernung; schließlich führte ein erneutes Erhitzen auf 325°C zu einem normalen Halbleiterverhalten, d.h. einer Abnahme des Widerstands.

Bei 325°C wurden in EtOH/syn.Luft bedeutend höhere Gasproduktkonzentrationen als bei 190°C nachgewiesen. Als Reaktionsprodukte wurden CO₂, H₂O, Acetaldehyd, Ethen und CO detektiert. Die Acetaldehydbildung verläuft nach Schema 1a, wohingegen Ethen und Wasser aus der Dehydratisierung von Ethoxy resultieren (Schema 1g). CO₂ und CO entstehen durch den Acetat/Ethoxy-Zerfall über Formiat und/oder Kohlenstoff (Schema 1e,f,h).^[19] Die erhöhte Produktbildung bei 325°C deutet auf viel schnellere Oberflächenprozesse hin, weshalb keine Adsorbate auf der Sensoroberfläche beobachtet werden können. Zudem zeigen die Raman-Spektren kein reduziertes Indiumoxid, was eine permanente Indiumoxid-Reduktion und -Reoxidation jedoch nicht ausschließt.

Bei 325°C nähert sich der Widerstand nach dem Umstellen des Gasflusses auf synthetische Luft seinem Anfangswert. Die Raman-Spektren zeigen keine Änderungen, und die Konzentrationen der Gasprodukte sinken auf null. Das Umschalten von syn.Luft auf Stickstoff führt zu einer Abnahme des Widerstands, die durch einen Anstieg der Sauerstoff-Fehlstellenkonzentration erklärt werden kann.

Wegen der fehlenden Reoxidation durch Sauerstoff sinkt der Widerstand bei 325°C in EtOH/N₂ stärker als in EtOH/syn.Luft (Abbildung 3). Die Raman-Spektren zeigen, dass Indiumoxid wie bei 190°C in EtOH/N₂ reduziert wird (Schema 1c). Bei 325°C können keine Hydroxybänder beobachtet werden, da durch die Ethanolzersetzung Kohlenstoffablagerungen auf der Oxidoberfläche entstehen (Schema 1e,h). Verglichen mit 190°C wurde ein höherer Ethanolumsatz gemessen. Als Gasprodukte wurden CO₂, H₂O, Acetaldehyd, Ethen und CO detektiert, die nach dem bereits diskutierten Mechanismus gebildet werden (Schema 1a,g,i).^[20]

Bei 325°C bewirkt das Zurückschalten auf reinen Stickstoff einen Anstieg des Widerstands, der zwar langsamer erfolgt als in Gegenwart von Sauerstoff, aber schneller als bei 190°C. Der Widerstand kehrt fast zu seinem Ausgangswert zurück. Die durch die Ethanolexposition verursachten Änderungen in den Raman-Spektren waren ebenfalls reversibel: Die Banden von reduziertem Indiumoxid und abgelagertem

Oberflächenkohlenstoff verschwinden, während die der Hydroxygruppen wieder erscheinen (Schema 1c,i). Dies deutet darauf hin, dass im Gegensatz zum Verhalten bei 190°C die Diffusionsprozesse aus dem Inneren zur Oberfläche in Indiumoxid bei 325°C schnell genug sind, um Sauerstoff für die Indiumoxid-Reoxidation und die Oxidation des Kohlenstoffrückstands zu liefern. In reinem Stickstoff verschwinden die Gasprodukte mit Ausnahme von CO₂, das langsamer abnimmt als in synthetischer Luft, da die Oxidation des Oberflächenkohlenstoffs zu CO₂ durch die Sauerstoffspuren oder das Indiumoxid als weitere Sauerstoffquelle begrenzt wird. Wenn am Ende Sauerstoff hinzugeschaltet wird, steigt der Widerstand wegen des Wiederauffüllens der Sauerstoff-Fehlstellen sofort auf seinen Anfangszustand in syn.Luft an.

In dieser Studie wurde gezeigt, dass die Operando-Raman-FTIR-Spektroskopie neue Einblicke in die Funktionsweise von Metallocidgassensoren liefern kann. Insbesondere die Raman-Spektroskopie ermöglicht es, Änderungen der Sensoreigenschaften (Oxidationszustand), der Oberflächen-Hydroxygruppen und der Adsorbate zu beobachten. Im Fall der Ethanolgassensorik hängt der Mechanismus stark von der Gasumgebung und der Temperatur ab, die beide die nachgewiesenen Oberflächenspezies beeinflussen. Das Sensorsignal korreliert mit der Art der Adsorbate, der Präsenz von Oberflächen-Hydroxygruppen und dem Oxidationszustand des Indiumoxids, wobei die Oberflächen-Hydroxygruppen die Sensorantwort entweder direkt und/oder als Reaktionspartner für die Adsorbatbildung beeinflussen können. Ein Gassensormechanismus, der ausschließlich auf der Bildung/Ionisierung und Wiederauffüllung der Sauerstoff-Fehlstellen beruht, kann ausgeschlossen werden. Unsere Studie belegt, dass die detaillierte spektroskopische Analyse unter Betriebsbedingungen wesentlich ist, um die Funktionsweise eines Gassensors zu entschlüsseln.

Eingegangen am 7. September 2012,
veränderte Fassung am 6. November 2012
Online veröffentlicht am 19. Februar 2013

Stichwörter: Gassensoren · Indiumoxid · Oberflächenchemie · Operando-Studien · Raman-Spektroskopie

-
- [1] D. E. Williams, *Sens. Actuators B* **1999**, *57*, 1–16.
 - [2] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2007**, *121*, 18–35.
 - [3] G. Korotcenkov, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *139*, 1–23.
 - [4] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem. **2007**, *119*, 3900–3923; Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3826–3848.
 - [5] C. Y. Wang, Y. Dai, J. Pezoldt, B. Lu, T. Kups, V. Cimalla, O. Ambacher, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1257–1260.
 - [6] W. Yin, J. Su, M. Cao, C. Ni, S. G. Cloutier, Z. Huang, X. Ma, L. Ren, C. Hu, B. Wei, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19493–19499.
 - [7] Zusätzliche Banden wurden bei 213 und 388 cm⁻¹ beobachtet.
 - [8] A. N. Kharlanov, O. A. Turakulova, V. V. Lunin, *Kinet. Catal.* **2004**, *45*, 260–265.
 - [9] Der Anstieg der Hintergrundintensität im hochfrequenten Bereich wird Oberflächen- und/oder Adsorbat-induzierter Fluoreszenz zugeordnet.

- [10] Die Bildung von In(OH)_3 (142, 186, 208, 227, 309, 376, 660, 670 cm^{-1})^[11] oder InO(OH) (1333, 1569 cm^{-1})^[11] wird ausgeschlossen.
- [11] J. Yang, R. L. Frost, W. N. Martens, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *100*, 109–116.
- [12] T. Bielz, H. Lorenz, W. Jochum, R. Kaindl, F. Klauser, B. Klötzter, S. Penner, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9022–9029.
- [13] R. D. Yang, S. Tripathy, Y. Li, H. Sue, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 150–154.
- [14] W. Zhang, S. T. Oyama, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10759–10767.
- [15] S. Schrödle, F. G. Moore, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8050–8059.
- [16] Diese Experimente zeigen beginnend bei etwa 300°C eine Korrelation zwischen dem Verschwinden der Adsorbat-Banden und dem Erscheinen der Kohlenstoff- und CH_x -Banden.
- [17] Andere Produkte neben Acetaldehyd, z.B. Ethen, sind nicht ausgeschlossen, aber wegen ihrer geringeren IR-Aktivität schwieriger nachzuweisen.
- [18] D. Kohl, *Sens. Actuators* **1989**, *18*, 71–113.
- [19] A. G. Sault, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4723–4725.
- [20] Aceton wurde zudem mithilfe von Massenspektrometrie in separaten Experimenten identifiziert.