



Konzepte zur Steigerung der Selektivität resistiver Metalloxid-basierter Gassensoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät der Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegt von

Dominik Baier

Paderborn, 08.04.2025

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit entstanden im Zeitraum von November 2020 bis Dezember 2024 an der Universität Paderborn in der Fakultät für Naturwissenschaften im Fach Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Tiemann.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Tiemann
 Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier
Tag der Disputation: 03.06.2025

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Dominik Baier, dass mir die geltende Promotionsordnung bekannt ist und ich die vorliegende Arbeit eigenständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe, abgesehen von der wissenschaftlichen Betreuung durch meinen Doktorvater Prof. Dr. Michael Tiemann. Teile der Arbeit wurden in den genannten Journals als wissenschaftliche Beiträge bereits veröffentlicht oder wurden zur Veröffentlichung eingereicht. Ich habe an keiner anderen Stelle eine Eröffnung des Promotionsverfahrens beantragt und die vorliegende Dissertation wurde von keinem anderen Fachbereich beziehungsweise keiner anderen Fakultät abgewiesen. Weiterhin erklärt der Autor, dass kein persönliches finanzielles Interesse an der Veröffentlichung dieser Arbeit vorliegt.

Paderborn, den 08.04.2025

Unterschrift

Danksagung

Mit der Abgabe der Arbeit geht ein sehr langes Projekt für mich zu Ende, das ohne die Unterstützung von vielen Menschen in der vorliegenden Art nicht möglich gewesen wäre. Aus diesem Grund möchte ich die Gelegenheit nutzen und mich für die schöne Promotionszeit bedanken.

Zuallererst gebührt mein Dank *Prof. Dr. Michael Tiemann* für die Möglichkeit, unter seiner Leitung promovieren zu dürfen. Vielen Dank für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und vor allem für deine Zeit. Ich hatte immer die Möglichkeit deinen Rat einzuholen und du hast mir geholfen, in der Fülle der Ergebnisse den Überblick nicht zu verlieren. Ebenso möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, meine Ergebnisse auf verschiedenen Tagungen und den Seminaren „Doktoranden der Gasmesstechnik“ vorstellen zu können. Neben den wissenschaftlichen Diskussionen werden mir auch unsere gemeinschaftlichen Aktivitäten außerhalb der Universität positiv in Erinnerung bleiben.

Ebenso möchte ich mich bei *Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier* für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ein weiterer Dank gilt den Mitgliedern der Prüfungskommission *Prof. Dr. Claudia Schmidt* und *Prof. Dr. Dirk Kuckling* für Ihren Prüfungsbeisitz.

Als Nächstes möchte ich meinen Dank an *Dr. Christian Weinberger* aussprechen. Vielen Dank für die regelmäßigen Projekttreffen „LaNoSe & Co“ zu Beginn meiner Promotion. Durch die Treffen und dein Feedback habe ich gelernt, wie wichtig gute Einleitungen bei Vorträgen sind. Außerdem bin ich dir für deine Ratschläge zu XRD und Physisorption sehr dankbar, wodurch ich viel lernen konnte.

Einen besonderen Dank gilt meinen Kollegen *Linda Kothe*, *Marvin Kloß*, *Tobias Wagner*, *Zhenyu Zhao*, *Maria Beyer* und *Sven Voth* sowie meinen ehemaligen Kollegen *Dominik Rengel*, *Ali Javed*, *Bertram Schwind* und *Josefin Klippstein*. Vielen Dank für die gemeinsamen Mittagspausen, die fachlichen Diskussionen im Labor und unsere Gemeinschaftsaktivitäten. Die gemeinsame Zeit mit euch werde ich vermissen.

Marvin Kloß gilt mein Dank für die Messung meiner PXRD-Proben und für die Bereitstellung der vielen MOF-Proben. Ohne deine Unterstützung hätte ich geeignete Materialien für meine Filterschichten nicht so schnell finden können. Des Weiteren bedanke ich mich auch für deine Expertise in der Synthese von MOFs. Gleichermaßen gilt für *Zhenyu Zhao*, ihr beide habt mir viel zur Synthese von MOFs beigebracht.

Auch vielen Dank an *Tobias Wagner* für die gemeinsame Laborzeit und die Messung meiner PXRD-Proben.

Vielen Dank an *Linda Kothe* für die tollen Erfahrungen auf unseren gemeinsam besuchten Tagungen und für die Organisation der Freizeitaktivitäten unserer Arbeitsgruppe.

Des Weiteren bedanke ich mich bei *Sven Voth*. Ich freue mich, dass mein Promotionsthema von dir weitergeführt wird und wünsche dir viel Spaß mit dem Projekt.

Vielen Dank an *Dr. Alexander Krüger* für die Erstellung des Skripts zum maschinellen Lernen „simple-ML“. Du hast mir einen Einblick in eine andere Thematik ermöglicht und mir neue Methoden zur Auswertung meiner Daten gezeigt. Vielen Dank dafür.

Vielen Dank auch an meine Abschlussstudierenden *Victoria Reichelt*, *Laureen Kieke* und *Sven Voth*. In euren Abschlussarbeiten habt ihr potenzielle Materialien für Filterschichten untersucht und diese optimiert. Dank euch konnte ich die Reproduzierbarkeit meines Systems sowie die Übertragbarkeit auf andere Metalloxide nachweisen.

Mein Dank gilt auch den technischen MitarbeiterInnen *Christiane Gloger*, *Jannik Breda* und *Andrea Harbarth*. Vielen Dank *Christiane Gloger* für die Messung meiner Sorptionsproben und deine Unterstützung während der Praktika. Auch wenn du selbst viel Arbeit hattest, hast du trotzdem versucht, mir etwas Praktikumsarbeit abzunehmen. Dafür bin ich dir sehr dankbar. Es hat immer Spaß gemacht, mit dir zusammenzuarbeiten.

Ebenfalls gilt mein Dank *Jannik Breda* für die Unterstützung bei den Praktika und den Laborsynthesen. Dank deiner Hilfe kenne ich für meine Beschichtungen die optimalen Parameter.

Vielen Dank auch an *Andrea Harbarth* für die schnelle Messung meiner FTIR-Proben und das gemeinsame Wechseln der Ar-Bündel. Über die Jahre sind wir ein eingespieltes Team geworden und der Wechsel war nach wenigen Minuten erledigt.

Ebenfalls gilt mein Dank *Nadine Buitkamp* und *Manuel Traut* für die vielen Stunden am Rasterelektronenmikroskop und die schönen Aufnahmen, die dabei entstanden sind.

Außerdem bedanke ich mich bei dem *Arbeitskreis Grundmeier* für die Möglichkeit, meine Proben selbstständig an deren Ellipsometer messen zu können.

Des Weiteren bedanke ich mich bei der *mechanischen Werkstatt* für die Beratung und Umsetzung neuer Messzellen. Vielen Dank, dass ihr euch die Zeit genommen habt, meine Skizzen zu verstehen und mir mit eurem Know-How geholfen habt.

Auch vielen Dank an die *Elektronikwerkstatt* für die Beratung zur elektrischen Kontaktierung meiner Sensoren und die schnelle Reparatur meiner Messzellen.

Auch vielen Dank an meine KooperationspartnerInnen *Tatiana Priamushko*, *Arpna Jaryal* und *Anjali Verma* für die Synthese der vielen interessanten Sensormaterialien. Weiterhin bedanke ich mich bei *Marten Huck* für die Schulung in GI-XRD und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse.

Außerdem gilt mein Dank *Dr. Franz Kröger* und *Friederike Warmt* für das Finden von hoffentlich allen Rechtschreibfehlern. Auch bei *Désirée Jesse* möchte ich mich für Ihre Unterstützung bei der Erstellung von den 3D-Modellen meiner Messzellen bedanken.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester (*Guido, Doris* und *Ann-Kathrin*). Ohne euch hätte ich nie die Möglichkeit gehabt, diese Promotion zu beginnen. Vielen Dank, dass ihr immer an mich geglaubt und mich während des gesamten Studiums und der Promotion unterstützt habt.

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	XIII
Abstract	XV
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Synthesemethoden nanostrukturierter Metalloxide.....	3
2.1.1 Sol-Gel Chemie	3
2.1.2 Strukturabformung	4
2.1.3 Tauchbeschichtung	6
2.2 Metalloxide in der resistiven Gassensorik.....	9
2.2.1 Indiumoxid	9
2.2.2 Zinnoxid	10
2.2.3 Wolframoxid.....	11
2.2.4 Ceroxid	12
2.3 Metallorganische Gerüstverbindungen.....	13
2.4 Resistive Gassensorik.....	15
2.4.1 Einleitung	15
2.4.2 Grundlagen	16
2.4.3 Lichtaktivierte Gassensorik	24
2.4.4 Selektive Gassensorik.....	27
2.4.4.1 Rolle der aktiven Zentren auf die Selektivität	27
2.4.4.2 Filterschichten	28
2.4.4.3 Maschinelles Lernen.....	33
3 Experimentalteil	37
3.1 Gasmischaufbau	37
3.2 Messzellen.....	39
4 Veröffentlichungen	43
4.1 Selective Discrimination between CO and H ₂ with Copper-Ceria	43
4.1.1 Gliederung und Ergebnisse.....	43

4.1.2	Manuskript.....	44
4.1.3	Details zu den veröffentlichten Daten	52
4.2	Machine Learning-Aided Classification of H ₂ and H ₂ O	61
4.2.1	Gliederung und Ergebnisse.....	61
4.2.2	Manuskript.....	62
4.2.3	Details zu den veröffentlichten Daten	76
4.3	Selective H ₂ Gas Sensing Using ZIF-71/In-SnO ₂ Bilayer Sensors: A Size-Selective Molecular Sieving Approach	81
4.3.1	Gliederung und Ergebnisse.....	81
4.3.2	Manuskript.....	82
4.3.3	Details zu den veröffentlichten Daten	92
5	Zusammenfassung der Dissertation.....	97
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	97
5.2	Ausblick.....	99
6	Literaturverzeichnis.....	101
7	Anhang	107
7.1	ZIF-Filterschichten auf Wolframoxid und Indiumoxid	107
7.1.1	Materialcharakterisierung.....	107
7.1.2	Sensorverhalten gegenüber reduzierenden Gasen	113
7.2	Studie über den Einfluss der thermischen Behandlung eines Metalloxids auf das Sensorverhalten	117
7.2.1	Ergebnisse der Studie	117
7.2.1.1	Temperatur und Widerstand.....	118
7.2.1.2	Zusammenhang zwischen thermischer Behandlung und Sensorantwort auf H ₂	119
7.2.1.3	Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte und Kohlenstoffmonoxid	121
7.2.2	Zusätzliche Daten	123
7.3	Liste von Veröffentlichungen	127
7.4	Vorträge	128
7.5	Liste von Posterbeiträgen	129

Abkürzungsverzeichnis

ads	Adsorbiert
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CMC	Kritische Mizellenbildungskonzentration
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EISA	Verdampfungsinduzierte Selbstorganisation
GI-XRD	Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall
knn	k-nächster Nachbar
M(OR) _n	Metall- oder Halbmetall-Alkoxid
MFC	Massenflussregler
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PTFE	Polytetrafluorethylen
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SOD	Sodalithkäfig
SVM	Support Vektor Maschine
TEOS	Tetraethylorthosilikat
UV	Ultraviolett
ZIF	Zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindung

Symbolverzeichnis

a	Kristallitgröße
c_1	Konstante
D	Breite
E	Proportionalitätskonstante
h_0	Schichtdicke
h_f	Schichtdicke nach dem Trocknen
k	Gleichgewichtskonstante
K	Konstante
k_i	Konstante
L	Debye-Länge
p	Partialdruck
R	Widerstand
S	Sensorantwort
U_0	Herausziehgeschwindigkeit
g	Erdbeschleunigung
γ	Oberflächenspannung
η	Viskosität
μ	Mobilität von Elektronen und Löchern
ρ	Dichte
σ	Dichte eines ionosorbierten Gases

Kurzfassung

Nachhaltige Energieträger, wie grüner Wasserstoff, sind ein Schlüssel zur Erreichung der Klimaneutralität. Zur zuverlässigen Überwachung der H₂-Konzentration haben Metalloxide als resistive Gassensoren vielversprechende Eigenschaften. Allerdings besteht die Herausforderung darin, einen selektiven Gassensor herzustellen, der spezifisch auf ein Gas reagiert und keine Querempfindlichkeit für andere Gase aufweist. Als Lösung für dieses Problem werden verschiedene Ansätze vorgestellt. Metalloidpartikel (CeO₂, In₂O₃) und dünne Metalloid-Schichten (In₂O₃, SnO₂, WO₃) werden synthetisiert und auf ihre Selektivität gegenüber reduzierenden Gasen (CO, H₂, H₂O) untersucht.

Der Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Sensorantwort wird am Beispiel von WO₃ untersucht. Dadurch können geringe H₂-Konzentrationen detektiert werden, ohne dass der Sensor mit einem Katalysator beladen werden muss. Hingegen werden für CeO₂ nur geringe Sensorantworten erhalten. Durch den Einbau von Cu wird die Sensorantwort verbessert, die Querempfindlichkeit gegenüber H₂O reduziert und die Selektivität für CO erhöht. Eine weitere Erhöhung der Selektivität wird durch mikroporöse Filterschichten erreicht. Sie werden als dünne Schichten auf SnO₂, WO₃ oder In₂O₃-Schichten abgeschieden, wodurch H₂ selektiv detektiert werden kann. Um eine simultane Detektion von H₂ und H₂O zu erreichen, wird maschinelles Lernen eingesetzt. Eine Support Vektor Maschine ordnet die Widerstände reproduzierbar den korrekten Gaskonzentrationen zu.

Abstract

Sustainable energy carriers such as green hydrogen are key to achieving climate neutrality. Metal oxides have promising properties as resistive gas sensors for monitoring H₂ concentrations effectively. However, the challenge is to produce a selective gas sensor that reacts specifically to one single gas and is not cross-sensitive to other gases. Various strategies are presented as a solution to this problem. Metal oxide particles (CeO₂, In₂O₃) and metal oxide films (In₂O₃, SnO₂, WO₃) are synthesized and investigated for their selectivity to reducing gases (CO, H₂, H₂O).

The influence of thermal pretreatment on the sensor response is investigated using WO₃ as an example. As a result, low H₂ concentrations can be detected without the sensor requiring to be catalytically loaded. In contrast, only low sensor responses are obtained for CeO₂. The incorporation of Cu improves the sensor response, reduces the cross-sensitivity to H₂O and increases the selectivity for CO. A further increase in selectivity is achieved by using microporous filter layers. They are deposited as films on SnO₂, WO₃ or In₂O₃ films, allowing H₂ to be detected selectively. Machine learning is used to achieve simultaneous detection of H₂ and H₂O. A support vector machine reproducibly assigns the resistances to the correct gas concentrations.

1 Einleitung

Die Verbrennung von fossilen Energieträgern treibt den Klimawandel kontinuierlich an, weshalb ein globaler Plan zum Klimaschutz erarbeitet wurde.^[1] Dieser Plan sieht eine Reduzierung der Treibhausgase (CO₂, O₃, CH₄) vor. Im Vergleich zum Jahr 1990 soll der Ausstoß von Treibhausgasen aller Staaten im Jahre 2030 um 40 % und im Jahre 2050 um bis zu 95 % reduziert sein. Um diese Ziele zu erreichen, werden erneuerbare Energien immer stärker ausgebaut. In Anwendungen, in denen der elektrische Strom nicht direkt genutzt werden kann, kann es sinnvoll sein, die Energie in Form von Biomasse oder Wasserstoff zu speichern. Da das Potential von nachhaltiger Biomasse allerdings begrenzt ist, wird Wasserstoff als ein vielversprechender Energieträger angesehen.^[1]

Wasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches ab einer Konzentration von 4 % in der Luft explosionsfähig ist.^[2] Aufgrund dieser Gefahr wird neben der Entwicklung von Brennstoffzellen auch die Forschung an einer sensitiven und selektiven Detektion von Wasserstoff unabdinglich. Hierzu werden Gassensoren eingesetzt, welche die Konzentration eines Gases in der Atmosphäre in ein elektrisches Signal übersetzen.^[3] Einer der am weitesten verbreiteten Sensortypen sind resistive Sensoren auf Basis von halbleitenden Metalloxiden, welche in Anwesenheit eines reaktiven Gases ihren Widerstand ändern. Die Widerstandsänderung wird als Messsignal ausgelesen und mit einer Gaskonzentration korreliert. Die Vorteile von Metalloid-Gassensoren sind ihre hohe Sensitivität, ihre geringe Detektionsgrenze sowie ihr geringer Preis. Zudem können Metalloxide zur Detektion von einer Vielzahl von Gasen eingesetzt werden.^[3,4] Damit verbunden ist eine geringe Selektivität gegenüber einem spezifischen Gas. Aus dem Messsignal eines Metalloid-Sensors kann daher die Art des Gases in der Atmosphäre nicht bestimmt werden.^[3] Lediglich eine Unterscheidung zwischen reduzierenden Gasen (wie zum Beispiel Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan)^[5–8] und oxidierenden Gasen (wie zum Beispiel Stickstoffmonoxid, Ozon und Schwefelwasserstoff)^[6,9] ist möglich.^[10]

Um die Selektivität der resistiven Sensoren zu erhöhen, werden in dieser Arbeit verschiedene Lösungsansätze vorgestellt, welche sich mit der Optimierung des Sensormaterials sowie der Auswertung des Messsignals beschäftigen.^[11–14]

Ein Schlüssel zur Steuerung der Sensitivität und Selektivität ist die Kontrolle der aktiven Zentren auf der Metalloidoberfläche, an welchen die reaktiven Gase detektiert werden. In einem Metalloid stellen Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter aktive Zentren für reaktive Gase dar, welche die Selektivität eines Gassensors beeinflussen können. Zusätzlich haben die Fehlstellen auch einen entscheidenden Einfluss auf die Sensitivität. Als Folge daraus ist die Kontrolle der Fehlstellen im Kristallgitter durch Optimierung der Syntheseparameter beziehungsweise durch thermische Behandlung des Sensormaterials von enormer Bedeutung für die Sensorleistung.^[15–17] Da Wolframoxid eine hohe Selektivität gegenüber Wasserstoff aufweist, könnte dieses ein geeignetes Material für einen selektiven

Wasserstoffsensor sein, weshalb in dieser Arbeit der Einfluss einer thermischen Behandlung von Wolframoxid auf die Sensorantwort und die Selektivität gegenüber Wasserstoff untersucht werden.^[2,18]

Auch nach der Optimierung der aktiven Zentren von Wolframoxid ist von einer Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen auszugehen, weshalb der Einfluss eines Katalysators auf die Selektivität untersucht wurde. Der Katalysator beschleunigt die Reaktion mit einem spezifischen Prüfgas und erhöht die Selektivität des Sensors.^[13] Für die verbreitetsten Metalloxide in der resistiven Gassensorik (Zinnoxid^[19,20], Indiumoxid^[5,13] und Wolframoxid^[2,21]) sind in der Literatur bereits zahlreiche Studien mit Katalysatoren zu finden. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit ein Ceroxid-Sensor mit Kupfer als Katalysator untersucht. Das System ist bereits in der Katalyse für die selektive Oxidation von Kohlenstoffmonoxid bekannt, weshalb das Material auf seine Eigenschaften in der resistiven Sensorik untersucht wird.^[22,23] Damit die Sensoren geringe Gaskonzentrationen detektieren können, wird geordnet-mesoporöses Ceroxid eingesetzt. Dieses wird durch Strukturabformung einer porösen Matrix erhalten.^[23,24]

Mit dieser Methode wird auch geordnet-mesoporöses Indiumoxid hergestellt und auf seine sensitiven Eigenschaften gegenüber Wasserstoff untersucht. Um einen energiesparenden Sensor herzustellen, wird die sensitive Schicht mit blauem Licht aktiviert, wodurch die Betriebstemperatur des Sensors reduziert wird. Zur Herstellung eines selektiven Sensors wird die sensitive Schicht klassischerweise zyklisch thermisch, oder zyklisch optisch aktiviert.^[14,25,26] Der Einsatz von mehreren sensitiven Schichten ist auch verbreitet.^[27] Die Messsignale werden durch maschinelles Lernen ausgewertet, um die Art und die Konzentration der Gase aus den Widerstandssignalen zu bestimmen.^[14,25,27] Hierzu werden die Messdaten durch einen Algorithmus vorverarbeitet, um die Größe des Datensatzes zu reduzieren.^[14] Dieser Datensatz wird durch maschinelles Lernen analysiert und die Gaskonzentrationen zugeordnet. In dieser Arbeit wird auf die Vorverarbeitung der Daten verzichtet, um Rückschlüsse auf gasspezifische Eigenschaften im Messsignal zu ermöglichen. Es wird die Zuordnung von der Wasserstoffkonzentration und relativer Feuchte untersucht. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen, werden fünf individuelle Sensoren analysiert.

Weiterhin werden mikroporöse Filterschichten eingesetzt, welche auf einer sensitiven Schicht abgeschieden werden. In der Literatur erweisen sich metallorganische Gerüstverbindungen (engl. *metal organic frameworks*; kurz MOFs) als vielversprechendes Material zur selektiven Wasserstoffsensorik, weil die Porengröße der Gerüstverbindung in der gleichen Größenordnung liegt wie der kinetische Durchmesser von Wasserstoff.^[12,28] Besonders hohe Selektivitäten werden durch Core-Shell-Partikel aus Zinkoxid und den mikroporösen zeolithisch Imidazolat-Gerüstverbindungen (engl. *zeolitic imidazolate frameworks*; kurz ZIFs) ZIF-71 beziehungsweise ZIF-8 erreicht.^[11,28,29] Aufgrund der Limitierung von Zinkoxid als sensitive Schicht bei der Herstellung der Core-Shell-Partikel wird in der vorliegenden Arbeit eine universelle Methode entwickelt, ZIF-71 und ZIF-8 auf einer gassensitiven Metalloxid-Schicht abzuscheiden und somit die Selektivität für Wasserstoff zu steigern.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Synthesemethoden nanostrukturierter Metalloxide

In der resistiven Gassensorik werden häufig halbleitende Metalloxide als sensitive Schicht eingesetzt, weil sie preiswert sind, eine hohe thermische Stabilität aufweisen und ein stabiles Widerstandssignal liefern.^[3,30-33] Zur Erhöhung der Sensitivität werden Metalloxide mit hoher Oberfläche verwendet, welche durch Nanostrukturierung der Metalloxide erreicht werden kann. Um eine hohe Porosität zu erreichen, wird das Sol-Gel-Verfahren beziehungsweise ein Templat-Verfahren verwendet, die im Nachfolgenden näher beschrieben werden.^[3,24]

2.1.1 Sol-Gel Chemie

Der Sol-Gel-Prozess ist eine etablierte Methode zur Synthese von Metalloxiden. Bei der Herstellung einer Beschichtung ermöglicht dieser Prozess die Verwendung eines flüssigen Sols, das auf einem Substrat langsam zu einem viskosen Gel wird. Als Präkursoren (auch Edukte genannt) kommen Metall- oder Halbmetall-Alkoxide ($M(OR)_n$) oder hydrolysierbare Metallsalze zum Einsatz, welche mit einem kontrollierten Volumen an Wasser und/ oder organischen Lösungsmitteln versetzt werden. Im ersten Schritt kommt es zu einer Hydrolyse und einer Polykondensationsreaktion des Präkursors, wodurch sich ein Sol aus Nanopartikeln mit einer Größe zwischen 1 – 100 nm bildet (siehe Abbildung 1 links). Die Nanopartikel liegen in der Lösung dispergiert vor und haben in der Regel eine repulsive elektrostatische Wechselwirkung untereinander, wodurch das Sol stabilisiert wird. Bei einer Destabilisierung des Sols tritt eine Gelierung ein. Diese kann beispielsweise durch eine pH-Wert-Änderung erreicht werden, welche die Oberflächenladung auf den Partikeln ändert und zur Aggregation der Partikel führt (siehe Abbildung 1 Mitte). Auch ohne die Änderung des pH-Wertes tritt eine Gelierung des Sols bei Tauchbeschichtungen (siehe Kapitel 2.1.3) auf, weil das Lösungsmittel verdampft, wodurch die Abstoßung der Partikel überwunden wird und es zur Aggregierung der Partikel kommt.^[34]

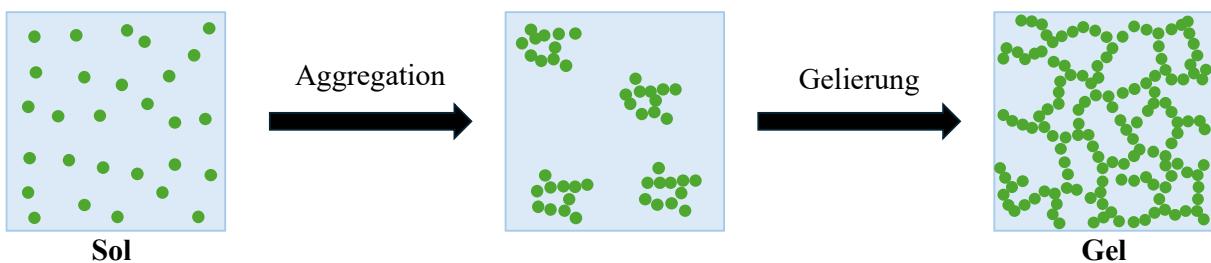


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses. Modifizierte Darstellung aus Referenz^[35]

Um die Hydrolyse des Präkursors zu beeinflussen, kann die Lösung erwärmt werden. Die Kondensationsgeschwindigkeit wird durch das Lösungsmittelverhältnis von Wasser und organischen

Lösungsmittel gesteuert. Durch die Kontrolle dieser beiden Geschwindigkeiten oder den Zusatz von Modifikatoren können die Schichtdicke sowie die Porosität eingestellt werden.^[36]

Das Verdunsten des Lösungsmittels hat eine Erhöhung der Konzentration des gelösten Präkursors zur Folge, wodurch der Gelierungsprozess des Sols eingeleitet wird (siehe Abbildung 1 rechts). Alternativ kann der Gelierungsprozess auch durch den Zusatz eines Polymers zu dem Sol erreicht werden. Das Gel wird durch Sedimentation oder Zentrifugation isoliert. Es enthält weiterhin Lösungsmittel, welches durch eine thermische Behandlung des Gels entfernt werden kann.^[36]

2.1.2 Strukturabformung

Der Sol-Gel Prozess kann dazu verwendet werden, mesoporöse Metalloxid-Partikel beziehungsweise mesoporöse Metalloxid-Schichten herzustellen. Die Poren werden durch den Einsatz von Porogenen (Tenside^[37,38] oder Blockcopolymere^[3,24]) erhalten (siehe Abbildung 2 links). Die Porogene sind in einem Lösungsmittel gelöst und sobald die Konzentration der Porogene oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (engl. *critical micelle concentration*; kurz CMC) liegt, ordnen sich diese zu Mizellen an (Schritt (a)). Bei einer weiteren Erhöhung der Porogen-Konzentration reduziert sich die Krümmung der Mizellenoberfläche und die Mizellen ordnen sich zu einem lyotropen Flüssigkristall an (Schritt (b)). Die Struktur, in welcher sich die Mizellen anordnen, ist von der Art und der Konzentration des Porogens, sowie den Umgebungsbedingungen (zum Beispiel pH-Wert, Temperatur sowie andere Zusätze) abhängig. Im nächsten Schritt (c) erfolgt die Reaktion des Präkursors in der kontinuierlichen Phase des Flüssigkristalls. Es entsteht ein Kompositmaterial aus dem Tensid und dem Produkt.^[39,40] Auch unterhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration kann sich ein Kompositmaterial bilden, wenn es zu einer kooperativen Selbstanordnung von dem Tensid und dem Präkursor kommt. Bei diesem Mechanismus bildet sich der Flüssigkristall erst nach der Zugabe von dem Präkursor.^[39]

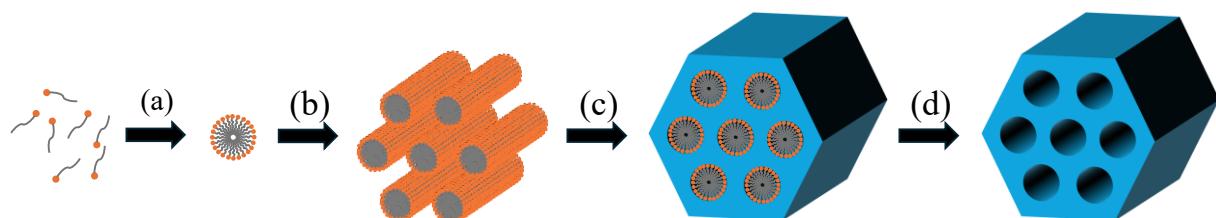


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Strukturabformung durch ein weiches Templat. In Orange ist der hydrophile Teil des Tensides, in Grau der hydrophobe Teil des Tensides und in Blau ist ein Metalloxid dargestellt. Modifizierte Darstellung aus Referenz^[39]

Im letzten Schritt (d) wird das Porogen aus dem Kompositmaterial entfernt, dazu kann dieses thermisch zersetzt oder mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert werden.^[39]

Diese Methode wird „soft templating“ genannt und kann sowohl zur Synthese von Partikeln wie auch zur Synthese von dünnen Schichten genutzt werden. Bei der Synthese von dünnen Schichten wird ein Substrat mit einer Lösung aus einem Präkursor und einem Porogen beschichtet (siehe Kapitel 2.1.3). Das Lösungsmittel verdunstet von dem Substrat, wodurch sich die Konzentration des Porogens erhöht

und es zur Ausbildung von Mizellen beziehungsweise einer flüssigkristallinen Phase kommt (siehe Abbildung 2).^[39]

Das „soft-template“-Verfahren kann neben Metalloxiden auch zur Synthese von mesoporösem Siliciumdioxid eingesetzt werden. In diesem Fall wird ein Siliciumdioxid-Präcursor, wie Tetraethylorthosilicat (kurz TEOS), eingesetzt. Das geordnet-mesoporöse Siliciumdioxid kann als hartes Templat verwendet werden, um mesoporöse Metalloxide abzuformen (siehe Abbildung 3). Aufgrund der Verwendung einer festen Strukturmatrix wird dieses Verfahren „hard-templating“ genannt.^[41]

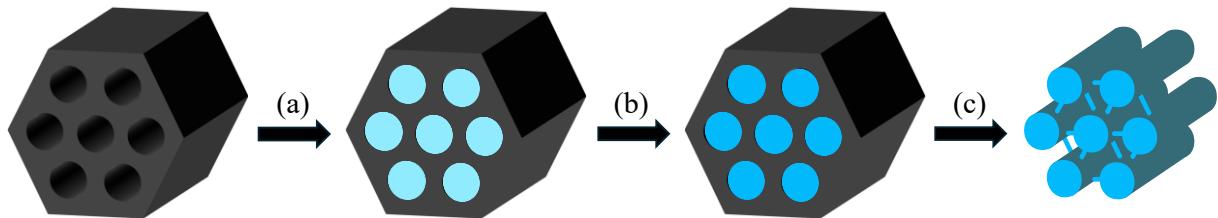


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Strukturabformung durch ein hartes Templat. In Grau ist die mesoporöse Silica-Matrix, in Hellblau der Metalloid-Präcursor und in Dunkelblau das Metalloid dargestellt. Modifizierte Darstellung aus Referenz^[40]

In Schritt (a) werden die Poren der Silica-Matrix selektiv mit dem Präcursor (meistens ein Metallsalz) gefüllt. Um eine hohe Porosität zu erreichen, sollte sich kein Präcursor außerhalb der Poren ablagnern, da dies zur Bildung von unstrukturiertem Material führen könnte. Gleichzeitig sollte ein großer Teil der Poren gefüllt sein, um eine stabile Struktur zu erzeugen. Um dieses zu erreichen, kann der Präcursor geschmolzen und in die Poren der Silica-Matrix gefüllt werden. Diese Methode wird „Schmelzimprägnierung“ genannt.^[41] Hohe Porenbeladungen können ebenfalls bei der „incipient wetness“-Imprägnierung erreicht werden. Hier wird die Silica-Matrix mit einer gesättigten Präcursorlösung imprägniert. Das Flüssigkeitsvolumen entspricht dem zuvor bestimmten absoluten Porenvolumen der Silica-Matrix.^[24]

Nach der Beladung der Poren mit einem Präcursor wird dieser im Schritt (b) thermisch zum Metalloid umgesetzt. Hierbei verringert sich die Beladung in den Poren, da Metalloxide eine höhere Dichte haben als ihre Präkursoren. Daher können mehrere Imprägnierungsschritte mit dem Präcursor notwendig sein.^[24,40,41] Sind die Poren weitgehend vollständig mit dem Metalloid gefüllt, wird die Silica-Matrix selektiv entfernt und das negative Replika der Strukturmatrix erhalten.^[24,40,41]

Anstelle einer geordnet-mesoporösen Silica-Matrix kann auch eine geordnet-mesoporöse Kohlenstoff-Matrix verwendet werden, um mesoporöse Metalloxide abzuformen. Der geordnet-mesoporöse Kohlenstoff wird analog zur Abbildung 3 aus einer Silica-Matrix hergestellt. Der Kohlenstoff wird dann mit dem Metalloid-Präcursor imprägniert und der Kohlenstoff später thermisch zersetzt, wodurch ein geordnet mesoporöses Metalloid erhalten wird.^[42]

2.1.3 Tauchbeschichtung

In dem Kapitel 2.1.1 wurde die Herstellung eines Sols beschrieben, das zur Beschichtung von Substraten eingesetzt werden kann. Neben einem Sol oder einer Lösung können auch Dispersionen größerer Partikel zur Beschichtung eingesetzt werden. Beim Tropfbeschichten wird ein Feststoff in einer Flüssigkeit dispergiert und auf einem Substrat abgeschieden. Das Lösungsmittel verdampft, wodurch sich der Feststoff auf dem Substrat abscheidet und es beschichtet.^[24] Über die Konzentration der Dispersion und das Volumen des Tropfens kann die Schichtdicke eingestellt werden. Ein großer Nachteil der Methode ist allerdings die Inhomogenität der Schichten, welche durch den sogenannten Kaffee-Ring-Effekt^[43] hervorgerufen werden.

Eine andere Methode, dünne Schichten auf einem Substrat abzuscheiden, ist die Tauchbeschichtung (engl. *dip coating*)^[44,45], welche eine der ältesten kommerziell verwendeten Methoden zur Beschichtung von Substraten ist.^[34,37] Die Beschichtungsmethode hat den Vorteil, dass große Substrate von allen Seiten in einem Beschichtungsprozess beschichtet werden können. Zudem ermöglicht die Tauchbeschichtung die Herstellung homogener Schichten unter gezielter Kontrolle der Struktur und der Dicke der Schichten. Außerdem können mit dem Prozess verschiedene Verbindungen aufeinander abgeschieden werden, welches in der Gassensorik beispielsweise für das Abscheiden von Filterschichten (siehe Kapitel 2.4.4.2) eine wichtige Eigenschaft ist.^[36,37]

Der Beschichtungsprozess kann in drei Schritte unterteilt werden (siehe Abbildung 4 (a)). Im ersten Schritt wird das Substrat vertikal (in Bezug zur Oberfläche der Präcursorlösung) mit einer konstanten Geschwindigkeit in die Präcursorlösung eingetaucht. In der Lösung verbleibt das Substrat für einen definierten Zeitraum, in welchem die Präcursorlösung mit dem Substrat interagiert und dieses vollständig benetzt (siehe Abbildung 4 (a) Mitte). Im nächsten Schritt (Abbildung 4 (a) rechts) wird das Substrat mit einer konstanten Geschwindigkeit aus der Präcursorlösung herausgezogen, wobei ein Teil der Präcursorlösung auf dem Substrat haftet und mitgenommen wird. Der Flüssigkeitsfilm teilt sich an der Oberfläche der Präcursorlösung in zwei Teile auf. In der Abbildung 4 (b) sind diese Bereiche durch den Punkt S gekennzeichnet. Die äußere Schicht läuft vom Substrat zurück in das Vorratsgefäß und die innere Schicht haftet an dem Substrat. Das Lösungsmittel verdampft, wodurch die nach oben gerichtete Strömung der Flüssigkeit am Punkt S ausgeglichen wird. Somit bleibt die Position und die Form des Filmprofils, in Bezug auf die Oberfläche der Präcursorlösung, konstant. Das Lösungsmittel des Films verdampft, wodurch die Konzentration der nicht flüchtigen Komponenten (in der Abbildung 4 (a) in Grün dargestellt) steigt. Dies führt zur Aggregation, Gelierung und schließlich zur Trocknung des Gels, wodurch eine definierte Trocknungslinie entsteht. Oberhalb dieser Trocknungslinie bildet sich eine Schicht aus nicht flüchtigen Komponenten aus. Diese abgeschiedenen Komponenten können zur Aushärtung beziehungsweise zur Erhöhung der Kristallinität thermisch behandelt werden.^[34,36]

Die Verdunstung des Lösungsmittels sowie der Herausziehprozess sind wichtige Faktoren, um die Beschaffenheit und die Dicke der Schicht zu kontrollieren, weshalb diese nachfolgend detaillierter behandelt werden.^[36,37]

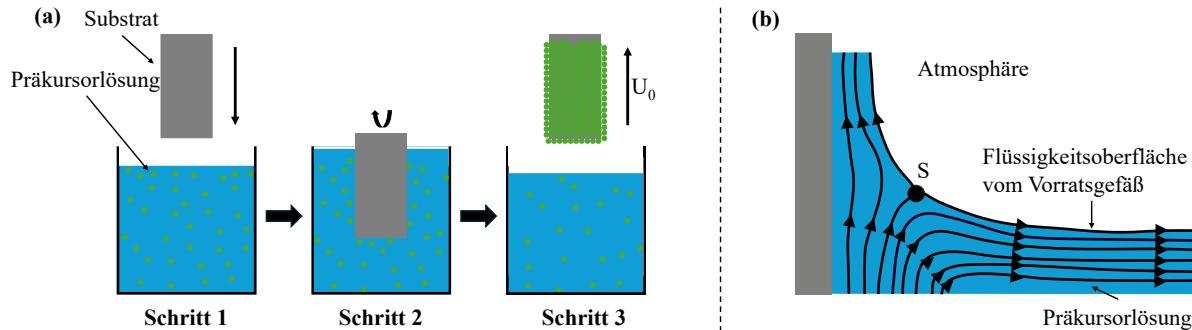


Abbildung 4: (a) Schematische Darstellung vom Tauchbeschichtungsprozess in drei Schritten (Eintauchen, Beneten der Oberfläche und Herausziehen). Der Präkursor ist in Grün und das Lösungsmittel Blau dargestellt; (b) Schematische Darstellung der Strömungslinien während des Herausziehens des Substrats. Modifizierte Darstellung aus Referenz^[34,36]

Um eine homogene Schicht auf einem Substrat abscheiden zu können, muss der Präkursor in einer stabilen Dispersion vorliegen. Gleichzeitig darf keine makroskopische Gelierung eintreten, weshalb zum Tauchbeschichten verdünnte Lösungen eingesetzt werden.^[34] Über die Konzentration und die Viskosität der Lösung kann beim Beschichtungsprozess die Schichtdicke eingestellt werden. Um ein Modell für die Berechnung der Schichtdicke zu entwickeln, müssen die Umgebungsbedingungen während des Beschichtungsvorgangs konstant sein. Dieses kann jedoch nicht gewährleistet werden, weil der Flüssigkeitsstand beim Herausziehen des Substrates kontinuierlich sinkt. Dieses hat eine Änderung in den Verdampfungsbedingungen des Lösungsmittels auf dem Substrat zur Folge, weshalb die Schichtdicke während des Trocknens kontinuierlich sinkt.^[37]

Wenn die Viskosität des Lösungsmittels η und die Herausziehgeschwindigkeit U_0 hoch genug sind (ca. 10 mm/s), kann die Schichtdicke h_0 durch die Gleichung (1) abgeschätzt werden, wobei sich der viskose Widerstand (ηU_0) und die Gravitationskraft (ρg) ausgleichen.^[34,46]

$$h_0 = c_1 \sqrt{\frac{\eta U_0}{\rho g}} \quad (1)$$

In der Gleichung ist c_1 eine Konstante, welche für newtonische Flüssigkeiten einen Wert von ungefähr 0,8 hat, ρ die Dichte der Lösung und g die Erdbeschleunigung.^[34]

Bei Flüssigkeiten mit niedrigen Viskositäten, wie sie häufig bei Sol-Gel-Filmabscheidungen auftreten, und langsamen Herausziehgeschwindigkeit (1-10 mm/s) kann die Schichtdicke aus dem Verhältnis des viskosen Widerstands und der Flüssigkeitsdampf-Oberflächenspannung (γ_{LV}) abgeschätzt werden. Sie wird durch die Gleichung von Landau und Levich beschrieben.^[34,47]

$$h_0 = 0,94 \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} \sqrt{\rho g}} \quad (2)$$

Bei einer weiteren Verringerung der Herausziehgeschwindigkeit ($U_0 < 0,1 \text{ mm/s}$) ist die Verdampfung des Lösungsmittels schneller als die Bewegung der Trocknungslinie, weshalb der Film kontinuierlich mit der Präkursorlösung versorgt wird. Die Schichtdicke nach dem Trocknen des Substrates kann, unter der Annahme einer konstanten Verdampfungsrate, durch die Gleichung (3) beschrieben werden.^[34,37]

$$h_0 = k_i \frac{E}{DU_0} \quad (3)$$

Hierbei beschreibt k_i eine Proportionalitätskonstante, E die Verdampfungsrate und D die Breite der abgeschiedenen Schicht.^[34] Bei der Anwendung der Gleichung ist zu beachten, dass die Schichtdicke bei geringen Herausziehgeschwindigkeiten auch von der Geometrie, dem Füllstand und der Größe des Vorratsgefäßes abhängt, weshalb diese Parameter zwischen mehreren Beschichtungsprozessen konstant gehalten werden sollten. Bei hohen Herausziehgeschwindigkeiten wird nur ein geringer Einfluss der Parameter auf die Schichtdicke beobachtet.^[37]

Nachdem auf den Abscheidungsprozess einer Schicht auf einem Substrat eingegangen wurde, werden Methoden zur Kontrolle der Mikro- und Mesostruktur der Schicht vorgestellt. Bei der Beschichtung eines Substrates kann die Struktur einer Schicht durch die Nanopartikelgröße in einem Sol eingestellt werden. Für ein nicht aggregiertes monodisperses Sol nimmt mit sinkender Partikelgröße der Porendurchmesser ab und die äußere Oberfläche zu.^[36] Weiterhin kann die Struktur der Schicht durch den EISA-Prozess (Verdunstungsinduzierte Selbstorganisation, engl. *Evaporation Induced Self-Assembly*) gesteuert werden, welche durch den Zusatz von amphiphilen Molekülen in die Präkursorlösung beeinflusst wird. Beim Beschichtungsprozess verdunstet das Lösungsmittel auf dem Substrat, wodurch die Konzentration der amphiphilen Moleküle in dem Lösungsmittel steigt und diese zu Mizellen aggregieren, wie es in dem Kapitel 2.1.2 bei der Verwendung eines weichen Templates detaillierter beschrieben wurde. Die Aggregate interagieren miteinander und bilden eine periodische Mesophase aus, welche bei weiterer Verdunstung des Lösungsmittels geliert, so dass die Mesostruktur gefestigt wird. Nach dem Entfernen der amphiphilen Moleküle aus der Schicht wird eine mesoporöse Schicht mit einer hohen inneren Oberfläche erhalten, welcher zur Detektion von Gasen eingesetzt werden kann.^[34]

2.2 Metalloxide in der resistiven Gassensorik

In der resistiven Gassensorik werden verschiedene Metalloxide mit unterschiedlicher Porosität und Morphologie eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich auf vier verschiedene Metalloxide fokussiert, weshalb im Folgenden näher auf die Eigenschaften der Metalloxide eingegangen wird.

2.2.1 Indiumoxid

Das Oxid des Indiums kommt in der Natur als Indium(III)-oxid vor, kristallisiert in der Wurtzit-Struktur und ist ein n-Halbleiter mit einer elektrischen Bandlücke zwischen 3,6 eV und 3,75 eV.^[48,49] Dadurch ist es im sichtbaren Bereich des Lichts transparent. Bei stöchiometrisch zusammengesetztem Indiumoxid ist eine geringe Konzentration an freien Ladungsträgern zu beobachten, was einem hohen spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich von $100 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ entspricht. In der Synthese von Indiumoxid wird keine stöchiometrische Zusammensetzung erreicht, was eine hohe Konzentration an freien Ladungsträgern ($10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) zur Folge hat und für einen geringen spezifischen Widerstand von bis zu $5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ sorgt.^[31] Aufgrund dieses geringen Widerstandes und der Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichts wird Indiumoxid beispielsweise in transparenten Elektroden, Fotodetektoren, Solarzellen und Gassensoren eingesetzt.^[48-50] In Gassensoren ist Indiumoxid besonders zur Detektion von oxidierenden Gasen geeignet, welche es bis zu einer unteren Detektionsgrenze von 10 ppb detektieren kann.^[5,50] Gleichzeitig zeigen Gassensoren aus Indiumoxid in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 150 °C lediglich eine geringe Querempfindlichkeit gegenüber reduzierenden Gasen, was die Herstellung von selektiven Sensoren ermöglicht.^[6,13] Durch die nichtstöchiometrische Zusammensetzung vom Indiumoxid kann dieses durch Licht mit einer Energie, die geringer ist als die Bandlücke, optisch aktiviert werden. Bei der Aktivierung mit rotem oder grünem Licht wird ein langsames Antwort- und Regenerationsverhalten auf 500 ppb Stickstoffdioxid erhalten. Allerdings wird die Sensorantwort bei einer Aktivierung mit grünem Licht vergrößert. Schnellere Sensorantworten und Regenerationen können durch die Aktivierung mit blauem Licht erreicht werden, ohne dabei die hohe Selektivität für oxidierende Gase zu verlieren.^[5]

Um die Sensitivität von Indiumoxid gegenüber reduzierenden Gasen zu erhöhen, können Katalysatoren, wie Platin^[13], Palladium^[13], Gold^[13] oder Nickeloxid^[51], eingesetzt werden. Für Platin, Palladium und Gold werden gesteigerte Sensorantwort gegenüber Kohlenstoffmonoxid festgestellt. Das beste Sensorverhalten gegenüber Kohlenstoffmonoxid wird mit einem Goldkatalysator in einem Temperaturbereich von 50 – 200 °C erreicht.^[13]

Im Gegensatz dazu kann Nickeloxid zur selektiven Detektion von Wasserstoff bei einer Temperatur von 100 °C eingesetzt werden. Hierbei verändert der Katalysator die Querempfindlichkeit gegenüber

anderen reduzierenden Gasen, wie Ethanol, Aceton oder Toluol, kaum, was ihn zum optimalen Katalysator zur selektiven Detektion von Wasserstoff macht.^[5,51]

2.2.2 Zinnoxid

Zinn kommt in der Natur als Oxid in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor. Zinn(II)-oxid (SnO) ist ein metastabiles Oxid und ein p-Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen 2,5 – 3,0 eV. Im Gegensatz dazu ist Zinn(IV)oxid (SnO_2) ein n-Halbleiter mit einer großen elektrischen Bandlücke von ungefähr 3,6 eV, weshalb das Oxid im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm transparent ist.^[16,31,49,52] Es kristallisiert in der Rutil-Struktur, wobei an der Oberfläche eines synthetisierten Partikels die Kristallflächen (110), (100) und (101) dominieren. Zinn(IV)oxid ist chemisch sowie mechanisch stabil, und besitzt eine hohe Konzentration an freien Ladungsträgern (10^{17} - 10^{19} cm^{-3}), was mit einem geringen spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ verbunden ist. Aus diesem Grund wird Zinn(IV)oxid in vielfältigen Anwendungen eingesetzt (beispielsweise Solarzellen, Flachbildschirmen, Mikrowellenfenstern und Gassensoren).^[7,48,49] Vor allem in der Gassensorik ist Zinn(IV)oxid (im Folgenden nur noch als Zinnoxid bezeichnet) ein sehr verbreitetes Metalloxid, weshalb seine Eigenschaften nachfolgend vorgestellt werden.^[49,53]

Zinnoxid reagiert auf eine Vielzahl von Gasen (zum Beispiel H_2 , CO , CO_2 , NH_3 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$) mit einer Widerstandsänderung und weist eine hohe thermische Stabilität auf.^[49,53,54] Um schnelle Sensorantworten von einem Zinn(IV)oxid-Sensor zu erhalten, wird der Sensor üblicherweise bei Temperaturen zwischen 100 °C und 450 °C betrieben.^[49] Diese Temperaturen können reduziert werden, indem das Zinnoxid durch Licht aktiviert wird. Aufgrund seiner großen Bandlücke ist für die Aktivierung von Zinnoxid UV-Licht notwendig. Dieses ermöglicht es, den Zinnoxid-Sensor bei Raumtemperatur zu betreiben. Hierbei wird eine Detektionsgrenze für Stickstoffdioxid von 100 ppb erreicht.^[55] Durch eine thermische Aktivierung können jedoch niedrigere untere Detektionsgrenzen von 600 ppt, bei einer Temperatur von 200 °C, erreicht werden.^[56] Im Gegensatz dazu liegt die untere Detektionsgrenze von Wasserstoff bei einer Temperatur von 160 °C nur bei 250 ppb, wenn das Zinnoxid mit Palladium beschichtet wurde. Durch den Einsatz des Palladiums kann ebenfalls die Betriebstemperatur um 150 °C gesenkt werden.^[19] Eine Steigerung der Selektivität für reduzierende Gase in Gegenwart von oxidierenden Gasen, wie Kohlenstoffmonoxid, konnte ebenfalls bei dem Einsatz des Katalysators erreicht werden. Neben Palladium hat sich auch Silber als geeigneter Katalysator zur Erhöhung der Selektivität herausgestellt.^[20] Um die Querempfindlichkeit von Zinnoxid gegenüber reduzierenden Gasen zu reduzieren, können großenselektive Filterschichten, wie Siliciumdioxid, eingesetzt werden. Große Moleküle, wie Ethanol, Aceton oder Benzol, können nicht durch die Schicht gelangen, wodurch die Selektivität für Wasserstoff erhöht wird.^[57]

2.2.3 Wolframoxid

Wolframoxid kommt in Form von zwei unterschiedlichen Oxiden vor. Das Wolfram(IV)oxid ist braun, metallisch leitend und kristallisiert in der Rutil-Struktur.^[52] Im Gegensatz dazu ist Wolfram(VI)oxid gelb, kristallisiert in der ReO_3 -Struktur und ist ein n-Halbleiter.^[2,49,52] Valenz- und Leitungsband sind durch eine Bandlücke von 2,7 eV voneinander getrennt.^[58] Durch seine physikalische und chemische Stabilität wird Wolfram(VI)oxid in vielfältigen Gebieten (beispielsweise Batterien, Photokatalyse, Elektrochemie, Gassensorik) eingesetzt.^[18,52,59] Aufgrund seines Einsatzes in der Gassensorik wird im Folgenden näher auf das letztere Metalloxid eingegangen und nur noch als Wolframoxid bezeichnet.

In der Gassensorik werden Wolframoxid-Sensoren meistens bei Temperaturen im Bereich von 200 °C betrieben.^[2,60] Die Syntheseroute zur Herstellung von Wolframoxid hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die optimale Betriebstemperatur, da die Sensorantworten sowohl von den Umsetzungstemperaturen, als auch von den Temperierungstemperaturen abhängig sind.^[17,60] Für Stickstoffdioxid als Prüfgas konnte gezeigt werden, dass die Sensorantwort durch längeres Temperieren und durch Temperieren bei höheren Temperaturen reduziert wird. Allerdings wird damit auch eine höhere Langzeitstabilität des Sensors erreicht.^[17]

Wolframoxid zeigt eine Sensitivität gegenüber einer Vielzahl an reduzierenden und oxidierenden Gasen.^[17,18] Oxidierende Gase, wie Stickstoffdioxid, können bei einer Temperatur von 150 °C bis zu einer unteren Detektionsgrenze von 1,6 ppb detektiert werden.^[61] Gegenüber reduzierenden Gasen, wie Wasserstoff, weist Wolframoxid ein höheres Detektionslimit von 1 ppm auf.^[18] Durch den Einsatz von Palladium als Katalysator kann das untere Detektionslimit von Wasserstoff auf 500 ppb reduziert werden, weshalb Wolframoxid besonders zur Detektion von Wasserstoff geeignet ist.^[2] Diese hohe Sensitivität tritt durch die Reaktion zwischen Wolframoxid und dem adsorbierten Sauerstoff sowie zwischen Wolframoxid und Wasserstoff auf. Bei dieser Reaktion wird Wolframbronze gebildet. Der Wasserstoff wird durch den Katalysator homolytisch gespalten (Reaktionsgleichung (I)) und reagiert anschließend mit dem adsorbierten Sauerstoffion zu Wasser (Reaktionsgleichung (II)), wie es in Kapitel 2.4.2 beschrieben wird.^[2,62]



Zusätzlich kann der Wasserstoff mit dem Wolframoxid zu Wolframbronze reagieren (Reaktionsgleichung (III)), wodurch der Widerstand des Metalloxids reduziert wird.^[2,62]



Die Beladung mit Palladium hat auch einen Einfluss auf die Sensitivität gegenüber anderen Gasen. So wird auch die Querempfindlichkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid, Ethanol und Aceton reduziert. Allerdings wird die Querempfindlichkeit gegenüber Methanol erhöht.^[21] Um dies zu vermeiden, kann

anstelle eines Katalysators auch die Morphologie vom Wolframoxid verändert werden. Dazu werden drei unterschiedliche Morphologien (Nanoröhren, Nanopartikel, Nanoblätter) von Wolframoxid, in Bezug zu dem Sensorverhalten gegenüber Wasserstoff, miteinander verglichen. Zweidimensionale Nanoblätter haben die größten Sensorantworten, sowie die kürzesten Antwort- und Regenerationszeiten, da das Wolframoxid in dieser Morphologie eine höhere spezifische Oberfläche hat. Daraus ergibt sich, dass eine optimale Sensoreigenschaften erreicht werden kann, wenn eine hohe spezifische Oberfläche mit einem Palladiumkatalysator kombiniert wird.^[63]

2.2.4 Ceroxid

Cer(IV)oxid ist das am besten untersuchte Oxid unter den Verbindungen von Seltenen Erden und wird im Folgenden als Ceroxid bezeichnet. Es kristallisiert in der Fluorit-Struktur und ist ein n-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,2 eV.^[49,64,65] Aufgrund seiner thermischen und mechanischen Stabilität wird es in der Katalyse, in Brennstoffzellen und als Gassensor eingesetzt.^[38,49,64,66] In der Gassensorik ist Ceroxid ein vielversprechendes Sensormaterial, da es weit verbreitet ist, und Partikel nach einer Synthese eine hohe Konzentration an Sauerstofffehlstellen haben, welche den elektrischen Widerstand des Materials verringern und die Sensorantwort vergrößern.^[16,64,65] Allerdings sind zur Aktivierung von Ceroxid Temperaturen im Bereich von 300 - 450 °C notwendig, um große Sensorantworten auf reduzierende Gase zu erhalten. In diesem Temperaturbereich können Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen bis zu einem unteren Detektionslimit von 20 ppm und Dimethylamin-Konzentrationen bis zu einem unteren Detektionslimit von 1 ppm gemessen werden.^[64,65] Oxidierende Gase, wie Stickstoffdioxid, können bereits bei einer Temperatur von 100 °C bis zu einer Konzentration von 20 ppm nachgewiesen werden.^[67]

Um die Sensorantwort zu vergrößern, kann das Wachstum eines Ceroxid-Einkristalls optimiert werden. Durch eine gezielte Synthese eines Einkristalls mit dominanter Netzebene (100) kann die Sensorantwort auf reduzierende Gase bis zu 14-fach vergrößert werden.^[65] Wird ein polykristallines Ceroxid eingesetzt, können das Detektionslimit und die Betriebstemperatur des Sensors durch den Einsatz von Katalysatoren, wie Kupferoxid, gesenkt werden. Auf diese Weise können oxidierende Gase, wie Stickstoffdioxid, bis zu einer Konzentration von 600 ppt nachgewiesen werden und die Betriebstemperatur zur Detektion von reduzierenden Gasen auf bis zu 100 °C gesenkt werden.^[67,68] In der Katalyse ermöglicht der Einsatz von Kupferoxid zusätzlich die bevorzugte Oxidation von Kohlenstoffmonoxid in Gegenwart von Wasserstoff. Dies könnte in der resistiven Gassensorik einen positiven Einfluss auf die Selektivität haben.^[68]

2.3 Metallorganische Gerüstverbindungen

In der resistiven Gassensorik werden metallorganische Gerüstverbindungen (engl. *metal organic frameworks*, MOFs) als Katalysator beziehungsweise als großenselektive Filterschicht eingesetzt (siehe Kapitel 2.4.4.2). Die Verbindungen haben eine hohe Porosität, eine sehr große spezifische Oberfläche und damit verbunden eine hohe katalytische Aktivität.^[44]



Abbildung 5: Schematische Darstellung einer metallorganischen Gerüstverbindung, die sich aus einem Metallion (grüne Kugel) und einem organischen Molekül (Linker; grauer Stab) selbstständig aufbaut.

Die Verbindungen werden aus organischen und anorganischen Bildungseinheiten aufgebaut. Die anorganischen Komponenten sind dabei Metallatome oder Metallcluster und bilden die Knotenpunkte der Verbindung, welche durch organische Liganden (Linker) miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 5). Die Gerüstverbindungen bauen ein zwei- oder dreidimensionales Netzwerk auf und weisen, nach dem Entfernen von Lösungsmittelmolekülen, eine permanente Porosität von bis zu 50 % des Kristallvolumens auf. Die Gerüstverbindungen haben definierte Poren und Kanäle und werden durch einen selbstassemblierenden Prozess hergestellt. Dieses beschreibt den Prozess, bei welcher sich geordnete Strukturen, mit starken Bindungen zwischen den anorganischen und organischen Einheiten ausbilden.^[69,70] Aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten der anorganischen und organischen Bildungseinheiten können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der MOFs leicht verändert und für die Anwendung optimiert werden.^[44]

Wird zur Synthese eines MOFs als Linker ein Imidazol-Derivat verwendet und ein Metallion eingesetzt, das eine tetraedrische Koordination bevorzugt, bildet sich die Struktur aus, welche in der Abbildung 5 auf der rechten Seite dargestellt ist. Hier koordiniert das Metallion das Imidazol-Derivat tetraedrisch. Die dreidimensionale Netzwerkstruktur ist vergleichbar zu der Netzwerkstruktur von Zeolithen. Der Koordinationswinkel zwischen der M-Im-M Bindung ist mit 145 ° der gleiche, wie es auch bei der Si-O-Si Bindung in Zeolithen der Fall ist. Aus diesem Grund stellen diese Gerüstverbindungen eine Untergruppe der MOFs dar und werden zeolithische Imidazolat Gerüstverbindungen (kurz ZIFs) genannt, da sie Zeolith-analoge Kristall-Topologien aufweisen.^[11,69]

In der resistiven Gassensorik sind die Gerüstverbindungen ZIF-8 und ZIF-71 weit verbreitet.^[9,28,29] Die anorganische Baueinheit der Gerüstverbindungen ist ein Zinkkation, das tetraedrisch von den organischen Linkern 2-Methylimidazol beziehungsweise 4,5-Dichlorimidazol umgeben ist. Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten der organischen Bildungseinheit unterscheiden sich die beiden ZIFs in ihrem Porendurchmesser und ihrer Netzwerktopologie. ZIF-8 hat eine SOD-Zeolith-Struktur und eine kleine Porenöffnung von 3,4 Å und eine Porengröße von 11,6 Å. Im Vergleich dazu hat ZIF-71 eine RHO-Zeolith-Struktur mit einer größeren Porenöffnung von 4,8 Å und einer Porengröße von 16,8 Å.^[11]

Damit die mikroporösen Gerüstverbindungen in der Gassensorik genutzt werden können, werden sie als Partikel oder als dünne Schicht auf die sensitive Schicht eines Gassensors (siehe Kapitel 2.4) abgeschieden. Die Partikel werden dabei aus einer Lösung von einem Metallsalz und einem Linker erhalten. Durch die Wahl der Synthesebedingungen kann die Struktur, Größe und Kristallinität der Partikel beeinflusst werden.^[71] Diese Partikel können durch Tropfbeschichtung auf der sensitiven Schicht abgeschieden werden, wodurch dicke Schichten erhalten werden können. Die Schichtdicke kann über die Konzentration der verwendeten Dispersion eingestellt werden. Um dünneren Schichten einer Gerüstverbindung abscheiden zu können, können die Partikel auf der sensitiven Schicht durch Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*)^[12] oder Tauchbeschichtung abgeschieden werden. Durch die Verwendung von Partikeln werden inhomogene Schichten erhalten, welche Risse aufweisen können. Um dies zu vermeiden, können MOF-Schichten *in-situ* auf der Oberfläche eines Substrates abgeschieden werden. Dazu wird ähnlich vorgegangen wie bei der Partikelsynthese. Ein Substrat wird in eine Lösung aus einem organischen Linker und dem Metallsalz getaucht. Durch den selbstorganisierenden Mechanismus der Bildung der Gerüstverbindung scheidet sich ein ungefähr 10 nm dicken MOF-Schicht auf dem Substrat ab. Die Schichtdicke kann nur schwer kontrolliert werden, allerdings besteht die Möglichkeit, mehrere Schichten nacheinander abzuscheiden.^[9,44] Eine bessere Kontrolle der Schichtdicke ist bei ZIF-71 und ZIF-8 durch die Synthese von Core-Shell-Partikeln möglich. Hierzu ist in der Literatur^[11,28,29,72] die Synthese von Zinkoxid-Nanostäbchen verbreitet, welche anschließend zu einer Gerüstverbindung umgesetzt werden. Zunächst wird Zinkoxid in der benötigten Morphologie auf einer Oberfläche abgeschieden. Die Zinkoxid-Nanostäbchen werden in eine Linker-Lösung gelegt, in welcher das Zinkoxid von außen nach innen zu einem ZIF umgesetzt wird. Die Schichtdicke der Gerüstverbindung kann durch die Synthesezeit eingestellt werden.^[11,28,29,72] Diese Syntheseroute ist in der Literatur nur für ZIF-71 und ZIF-8 bekannt und auf Zinkoxid als gassensitive Schicht beschränkt. Daher ist der Einsatz von MOF-Schichten auf anderen gassensitiven Metalloxiden beschränkt.^[11,29]

2.4 Resistive Gassensorik

Nachdem die Eigenschaften von den Metalloxiden vorgestellt wurden, wird auf das Messprinzip der resistiven Gassensorik eingegangen. Dieses Kapitel ist in vier Unterkapitel unterteilt, welche eine Einführung in die resistive Gassensorik liefern, auf die Herausforderungen eingehen und mögliche Lösungsansätze darstellen.

2.4.1 Einleitung

Die Sensorik ist ein Bereich der Messtechnik und beschäftigt sich mit der Messung von physikalischen Eigenschaften und deren Übersetzung in zu meist elektrische Signale.^[3] Ein Unterbereich der Sensorik ist die Gassensorik, welche sich mit der Messung von gasförmigen Verbindungen und deren Konzentrationsbestimmung in einem Gasgemisch beschäftigt.^[3,32,73] Damit die Konzentration zuverlässig bestimmt werden kann, müssen die Sensoren eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen. Zudem muss ein Gassensor eine hohe Selektivität besitzen, um in einem Gasgemisch aus verschiedenen Gasen die Konzentration von ausschließlich einer Komponente zu bestimmen. Ebenso sind eine lange Lebensdauer sowie niedrige Detektionsgrenzen wichtige Eigenschaften eines Gassensors.^[74]

Eine hohe Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung kann durch akustische Sensoren erreicht werden. Zur Detektion der Gase wird häufig Ultraschall (10^6 - 10^9 Hz) eingesetzt und die Änderung der Schallgeschwindigkeit gemessen. Dazu wird die Schallgeschwindigkeit in zwei unterschiedlichen Gasen bestimmt (einem Referenzgas und einer Gasmischung). Aus der Differenz der Schallgeschwindigkeiten kann die Konzentration abgeleitet werden. Allerdings müssen für die Messung der beiden Schallgeschwindigkeiten die Umgebungsbedingungen konstant sein, was den Einsatz der Methode limitiert.^[4,75]

Im Gegensatz dazu sind optische Sensoren unabhängig von den Umgebungsbedingungen und bieten gleichzeitig eine hohe Sensitivität, Selektivität und Lebensdauer. Zur Übersetzung der Gaskonzentration in ein elektrisches Messsignal wird häufig die Absorptions- oder Emissionsspektroskopie verwendet. Die Intensität der Absorption beziehungsweise Emission ist abhängig von der Konzentration des Gases und wird für die Absorption durch das Lambert-Beer Gesetz beschrieben, wodurch Rückschlüsse auf die Konzentration möglich sind. Die Art des zu detektierenden Gases kann durch die verwendete Wellenlänge des Lichts eingestellt werden. Allerdings sind optische Sensoren teuer, weshalb nur wenige optische Sensoren kommerziell erhältlich sind.^[4]

Ebenfalls eine hohe Selektivität für ein Prüfgas haben kapazitive Sensoren. Hier wird die Änderung der Permittivität einer dielektrischen Schicht als Messsignal verwendet, welche durch die Interaktion mit einem Gas auftritt. Die Art des Gases kann durch eine gezielte Auswahl der Frequenz des Sensors bestimmt werden. Allerdings ist die Regenerierung der dielektrischen Schicht nach der Interaktion mit einem Prüfgas langsam, da die Sensoren häufig bei Raumtemperatur betrieben werden. Zur Optimierung

der Sensorleistung werden die Sensoren entweder durch Licht aktiviert oder mit Metallen modifiziert.^[74,76]

Auch in der resistiven Gassensorik tritt bei Raumtemperatur nur eine langsame Regeneration der sensitiven Schicht sowie eine langsame Sensorantwort auf. Hier wird die Änderung des elektrischen Widerstands durch die Interaktion mit reaktiven Gasen oder Dämpfen als Messsignal verwendet. Als sensitive Schicht werden typischerweise halbleitende Metalloxide und organische Halbleiter verwendet, da sie günstig sind, eine hohe Stabilität haben und eine einfache Elektronik zur Messung verwendet werden kann.^[3,32,33] Um die Sensorantwort und die Regeneration der sensitiven Schicht zu beschleunigen, werden die Sensoren häufig bei Temperaturen von mindestens 100 °C betrieben.^[13,49,56,61] Zur Reduzierung der Betriebstemperatur und Optimierung der Sensorleistung werden die Sensoren mit Licht aktiviert, wie es auch bei der kapazitiven Sensorik eingesetzt wird.^[8,55,77] Weiterhin haben Metalloxide hohe Sensitivitäten gegenüber einer Vielzahl von reaktiven Gasen, was gleichzeitig auch der Nachteil von Metalloxiden in der Gassensorik ist, da die Antwort eines Sensors nicht immer Rückschlüsse auf die Art des Gases ermöglicht.^[12,21] Die Ursache für dieses Problem sowie eine mechanistische Betrachtung der Oberflächenreaktionen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

2.4.2 Grundlagen

In der resistiven Gassensorik kommen häufig halbleitende Metalloxide als gassensitives Material zum Einsatz. Aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften lassen sich die Metalloxide nach dem Bändermodell in n- und p-Typ Halbleiter einteilen. Hierbei haben p-Halbleiter Akzeptorniveaus oberhalb des Valenzbandes und n-Halbleiter Donorniveaus unterhalb des Leitungsbandes. Bei Metalloxiden entstehen diese Niveaus durch Fehlstellen im Kristallgitter, da sie in der Regel nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sind, wie es bereits in Kapitel 2.2 erläutert wurde.^[30,31,73]

p-Halbleiter haben eine geringe Mobilität der Ladungsträger, da diese auf einen Einfang- und Freigabemechanismus beschränkt sind. Im Gegensatz dazu beruht die Leitfähigkeit von n-Halbleitern auf der Bewegung von Elektronen, welche sich ohne diese Einfangmechanismen bewegen können. Dadurch können sich Ladungen in n-Halbleitern schneller verteilen, wodurch die Antwort- und Regenerationszeiten reduziert werden und die Empfindlichkeit erhöht wird.^[78]

Bei allen halbleitenden Metalloxiden beruht die Sensorantwort auf der Adsorption, katalytischen Umsetzung und Desorption von Gasmolekülen an aktiven Zentren auf der Metalloxidoberfläche, was für n-Halbleiter durch das Ionosorptionsmodell beschrieben wird. Diese aktiven Zentren können aus koordinativ gebundenen, ungesättigten Kationen, Sauerstoff-Anionen und Defekten im Kristallgitter bestehen, welche intrinsische aktive Zentren genannt werden (siehe Abbildung 6 (a) und (b)). Zusätzlich können intrinsische aktive Zentren durch Adsorption von Wasser (aus der Luftfeuchtigkeit) auf der Oberfläche gebildet werden. Bei diesen Zentren handelt es sich um Hydroxygruppen, atomaren Wasserstoff oder adsorbierte Sauerstoff-Anionen (siehe Abbildung 6 (b)). Neben den intrinsischen aktiven Zentren können auf einer Metalloxidoberfläche auch extrinsische aktive Zentren gebildet

werden, wenn dem Metalloxid andere Elemente zugesetzt werden. Diese Zusätze können als isolierte Atome oder als Cluster im Metalloxid verteilt vorliegen, beziehungsweise als Nanopartikel auf dem Metalloxid (siehe Abbildung 6 (c)).^[15,16]

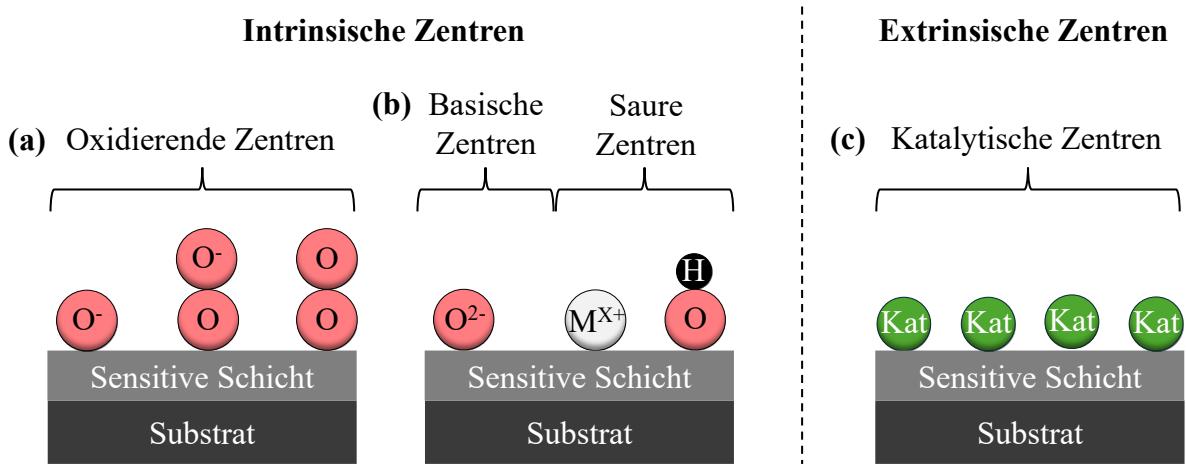


Abbildung 6: Schematische Darstellung von aktiven Zentren auf einer Metalloxidoberfläche: (a) Intrinsische Zentren aus chemisorbiertem Sauerstoff, intrinsische Zentren aus (b) ionosorbiertem Sauerstoff, ungesättigtem Metallkation und Hydroxylgruppen und (c) extrinsische Zentren aus katalytischen Metallpartikeln.

Da Gassensoren häufig in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre betrieben werden, spielen aktive Zentren aufgrund der Adsorption von Sauerstoff eine große Rolle in der resistiven Gassensorik. Wird ein Metalloxid-Halbleiter mit Sauerstoff in Kontakt gebracht, adsorbiert Sauerstoff auf der Oberfläche des Metalloxids (Reaktionsgleichung IV).^[79]



Bei einem p-Typ Halbleiter liegt der Sauerstoff neutral auf der Oberfläche vor.^[7] Im Gegensatz dazu werden bei einem n-Typ Halbleiter Elektronen vom Metalloxid an den adsorbierten Sauerstoff abgegeben und es bildet sich chemisorbierter Sauerstoff (Reaktionsgleichung (V) - (VII)) auf der Oberfläche. Inwieweit molekularer Sauerstoff auf der Oberfläche eines n-Typ Halbleiters gebunden ist, wird in der Forschung aktuell diskutiert. Die Wolkensteinetheorie geht davon aus, dass sowohl ionosorbierter Sauerstoff als auch neutraler molekularer Sauerstoff vorliegt, wohingegen das Ionosorptionsmodell nicht von molekularem Sauerstoff auf der Oberfläche eines Metalloxids ausgeht.^[79-81] Trotz der Unterschiede zwischen den beiden Theorien stimmen sie darin überein, dass sich die ionosorbierte Sauerstoffspezies auf der Oberfläche mit der Temperatur ändert.^[73,77,79]



In Abhängigkeit von der Temperatur nimmt der adsorbierte Sauerstoff eine unterschiedliche Anzahl an Elektronen auf. Bei geringen Temperaturen bis 150 °C dominiert auf der Oberfläche eines Metalloxids

chemisorbierter Sauerstoff beziehungsweise das O_2^- -Ion, das durch die Aufnahme eines Elektrons aus dem Leitungsband des Metalloxids entsteht (Reaktionsgleichung (IV)).^[79,82,83] Für Zinnoxid konnte mit DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass ein Sauerstoff-Ion bevorzugt auf der (110)- und der (101)-Fläche adsorbiert.^[84] Dieser chemisorbierte Sauerstoff reagiert mit dem Prüfgas, was eine Änderung der Elektronendichte im Leitungsband zur Folge hat, die als Messsignal detektiert wird. Wird die Temperatur auf bis zu 450 °C erhöht, nimmt der adsorbierte Sauerstoff ein weiteres Elektron auf und liegt als O^- - Ion vor.^[73,79,83] Diese Spezies ist auf der Oberfläche von Zinnoxid nur geringfügig stabil, verglichen mit dem O_2^- - Ion, und kommt daher nur in geringen Konzentrationen auf der Oberfläche vor. Oberhalb von 450 °C dominiert das O^{2-} -Ion, das durch die Aufnahme eines weiteren Elektrons entsteht und auch auf der Oberfläche von Zinnoxid eine höhere Stabilität aufweist. Im Gegensatz zu dem O_2^- -Molekül bindet das O^{2-} bevorzugt an die (100)-Fläche von Zinnoxid.^[79,83,84] Wird ein Metalloxid-Sensor bei Temperaturen über 600 °C betrieben, findet eine Reaktion zwischen dem Gittersauerstoff und dem Prüfgas statt.^[83] Durch die unterschiedliche Bindung der Sauerstoffspezies an den Kristallgitterebenen kann die Sensitivität eines Metalloxids durch ein optimiertes Wachstum der bevorzugten Kristallgitterebene erhöht werden.^[7] Eine Übersicht, in welchem Temperaturbereich welche Sauerstoffspezies auf der Metalloxidoberfläche vorkommt, ist in Abbildung 7 dargestellt.

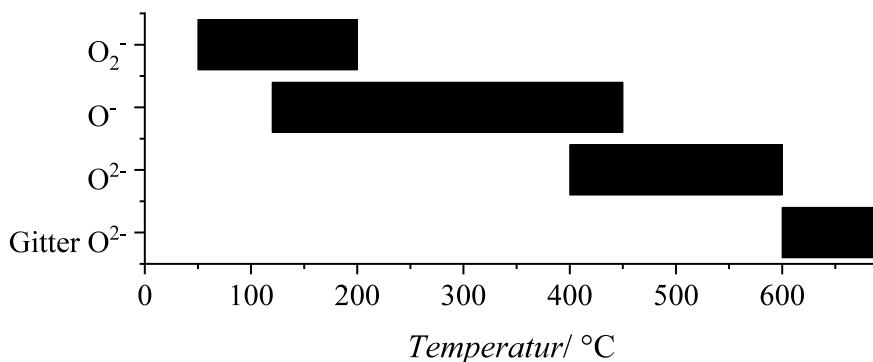


Abbildung 7: Sauerstoffspezies auf der Oberfläche von Metalloxiden in Temperaturbereichen von 20 – 700 °C.^[73,82,83]

Durch die Adsorption von Sauerstoff und die Aufnahme von Elektronen aus dem Leitungsband des Metalloxids entsteht an der Oberfläche eine Verarmung an Elektronen (siehe Abbildung 8; auch Elektronenverarmungsschicht genannt). Die Dicke der Schicht wird durch die Debye-Länge (L) beschrieben, welche in n-Halbleitern den Abstand angibt, über den eine Ladungstrennung stattfinden kann. Die Dicke der Elektronenverarmungsschicht, im Verhältnis zur Partikelgröße, hat einen starken Einfluss auf die Sensitivität eines Metalloxids gegenüber reaktiven Gasen, weshalb die Größe der Metalloxid-Partikel ein wichtiger Faktor für die Sensitivität eines Sensors ist. Bei einer hohen Partikelgröße nimmt die Elektronenverarmungsschicht nur einen kleinen Teil des Partikels ein und hat somit nur einen geringen Einfluss auf den Stromfluss entlang des Partikels (siehe Abbildung 8 (a)). Hier wird der Widerstand durch den Kontaktbereich zwischen zwei Partikeln bestimmt. Bei Verringerung der Partikelgröße nimmt die Elektronenverarmungszone einen größeren Teil des Partikels ein und die Leitfähigkeit entlang eines Partikels wird verringert. Der spezifische Widerstand ist somit höher. In der

Abbildung 8 (b) liegt die Partikelgröße im Bereich der doppelten Debye-Länge, es sind fast alle Elektronen auf der Oberfläche des Teilchens gebunden und es wird der maximale Widerstand gemessen. Hier ist eine geringe Änderung der Dichte der gebundenen Elektronen mit einer starken Änderung des elektrischen Widerstandes verbunden, was für eine hohe Sensitivität spricht.^[3,7,79]

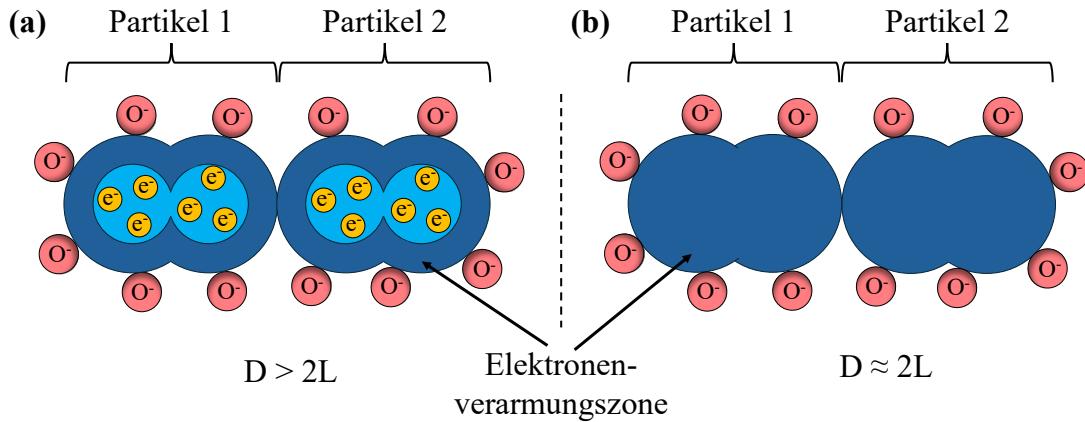


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ionosorptionsmodells von einem n-halbleitenden Metalloxid. Die elektronenarme Schicht ist in Dunkelblau und die nicht an Elektronen verarmte Schicht ist in Hellblau dargestellt. (a) Die Partikelgröße ist größer, als die Elektronenverarmungszone und in (b) entspricht die Partikelgröße der Größe der Elektronenverarmungszone. Modifizierte Darstellung aus Referenz^[3]

Neben der Partikelgröße hat auch der Partialdruck des Sauerstoffs einen Einfluss auf die Größe der Elektronenverarmungszone von n-halbleitenden Metalloxiden. Bei einem höheren Partialdruck wird eine höhere Konzentration an Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert, weshalb die Größe der Elektronenverarmungszone zunimmt, und der spezifische Widerstand des Metalloxids steigt. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom Partialdruck des Sauerstoffs kann durch die Gleichung (4) beschrieben werden, wenn angenommen wird, dass die Elektronendichte im Leitungsband größer ist als die Elektronendichte im Leitungsband in Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff. Wenn resistive Sensoren an Luft betrieben werden, kann diese Vereinfachung angenommen werden. Außerdem ist zu beachten, dass die Gleichung nicht zur Berechnung des Widerstands eines Sensors geeignet ist, weil nur der spezifische Widerstand des Materials berücksichtigt wird. Kontaktwiderstände zwischen Partikeln oder Kristalliten werden von der Gleichung vernachlässigt.^[81]

$$R_O = \frac{R_b}{a} k_0^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} + R_b \quad (4)$$

In der Gleichung ist R_O der Widerstand bei Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff und R_b der Widerstand bei Abwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff auf der Oberfläche. Die Ratenkonstante der Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche und der Bildung von O^- -Ionen ist auch zur Berechnung des Widerstandes notwendig und ist mit k_0 gekennzeichnet. Außerdem ist der Partialdruck des Sauerstoffs mit p_{O_2} gegeben. Ein zusätzlicher Parameter, der in die Gleichung einfließt, ist die Kristallitgröße a .^[81] Der Einfluss der Kristallitgröße auf die Elektronenverarmungszone und damit auf den Widerstand des Metalloxids wurde bereits in der Abbildung 8 beschrieben.

Um vollständige Elektronenverarmung zu erreichen, müssen Partikel eine Größe unter 100 nm oder eine hohe Porosität aufweisen. Durch die hohe Porosität vergrößert sich die Grenzfläche zwischen der Metalloxid-Oberfläche und der Luft. Das Metalloxid kann mehr Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbieren und demzufolge mehr Elektronen aus dem Leitungsband aufnehmen. Auf diese Weise kann eine vollständige Elektronenverarmung der Porenwände erreicht werden (siehe Abbildung 9 (a)). Die vollständige Elektronenverarmung der Porenwände ist mit einer verbesserten Sensorleistung verbunden. Neben Partikeln können auch Metalloxid-Schichten zur Sensorik verwendet werden, welche eine Schichtdicke von unter 100 nm haben, wodurch ebenfalls eine fast vollständige Elektronenverarmung stattfinden kann.^[3,24] Neben der Optimierung der Metalloxid-Partikelgröße ist auch der Einsatz von Katalysatoren möglich. Der Katalysator kann in das Metalloxid eingelagert werden oder auf der Metalloxidoberfläche verteilt vorliegen (siehe Abbildung 9 (c)). Hier sind die Katalysatorpartikel in grün dargestellt und stellen extrinsische aktive Zentren dar. Aufgrund der zusätzlichen aktiven Zentren liegt eine höhere Konzentration von adsorbiertem Sauerstoff vor, welches eine Vergrößerung der Elektronenverarmungszone zur Folge hat. Auf diese Weise können größere Partikel beziehungsweise dicke Schichten eine hohe Sensitivität in der Gassensorik erreichen.^[7,13,62]

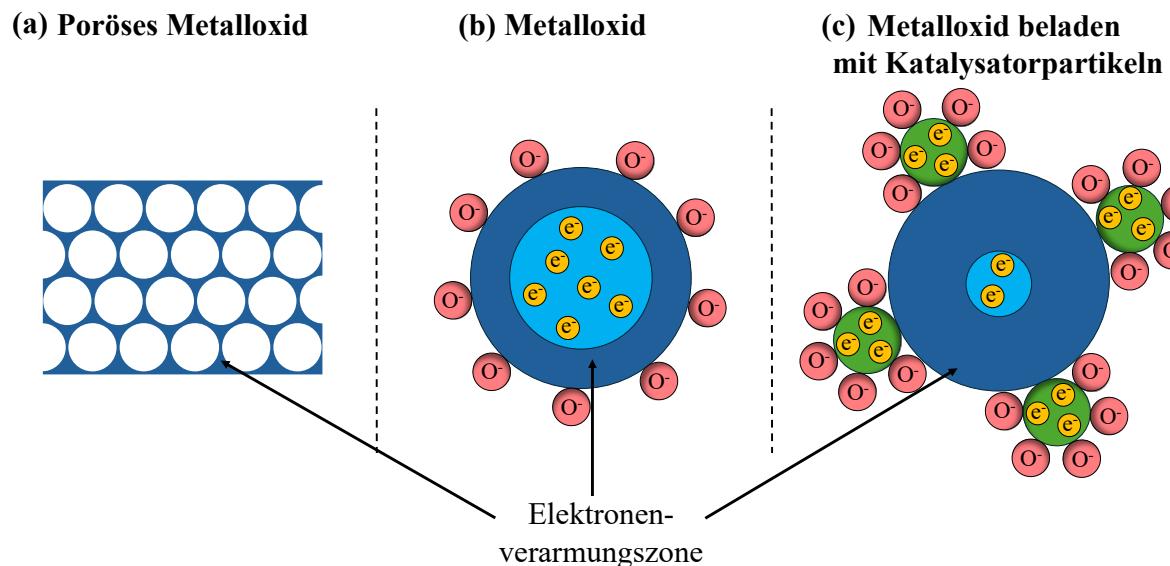


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Änderung der Elektronenverarmungszone eines Metalloxids (b) durch Nanostrukturierung (a) und durch den Einsatz eines Katalysators (c).

Damit ein Sensor eine Widerstandsänderung auf ein Prüfgas liefern kann, muss eine Reaktion zwischen der Metalloxid-Oberfläche beziehungsweise dem adsorbierten Sauerstoff und dem Prüfgas stattfinden. Aus der Widerstandsänderung kann die Sensorantwort S berechnet werden. Für n-halbleitende Metalloxide ist die theoretische Sensorantwort durch die Gleichungen (5) (Ionosorptionsmodell) beziehungsweise durch Gleichung (6) (Wolkenstein-Theorie) definiert.^[8,79,81]

$$S_{Ion} = \left(K_{Ion} \cdot \frac{p_A}{\sigma_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$S_{Wol} = \left(K_{Wol} \cdot \frac{p_A^2}{p_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Experimentell wird die Sensorantwort für ein reduzierendes Gas aus dem Quotienten von dem Widerstand in Anwesenheit eines Prüfgases (R_A) und dem Widerstand in Abwesenheit eines Prüfgases (R_O) bestimmt, wie es in Gleichung (7) und Gleichung (8) dargestellt ist.^[8,79,81]

$$S_{exp} = \frac{R_A}{R_O} \quad (7)$$

$$S_{exp'} = 1 - \frac{R_A}{R_O} \quad (8)$$

In der Gleichung (5) ist K_{Ion} eine Konstante, die sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Desorption von Sauerstoff und der Reaktion mit einem reduzierenden Gas zusammensetzt. Die Konstante K_{Wol} (Gleichung (6)) aus der Wolkenstein-Theorie setzt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption von Sauerstoff, der Dissoziation von molekularem Sauerstoff und der Reaktion mit einem reduzierenden Gas zusammen. Der Partialdruck eines reduzierenden Gases ist mit p_A und der Partialdruck von Sauerstoff mit p_{O_2} angegeben. Außerdem fließt die Dichte an ionosorbiertem Sauerstoff σ_s in die Sensorantwort von Gleichung (5) ein. Bei den Gleichungen ist hervorzuheben, dass die Sensorantwort auf Grundlage des Ionomisationsmodells unabhängig von dem Partialdruck des Sauerstoffes ist. Es fließt nur die Dichte an ionosorbiertem Sauerstoff in die Berechnung ein. Im Gegensatz dazu beeinflusst der Partialdruck des Sauerstoffes in der Wolkenstein-Theorie die Sensorantwort auf ein reduzierendes Gas.^[81] Experimentell konnte der Zusammenhang zwischen der Sensorantwort und dem Partialdruck des Sauerstoffes bestätigt werden.^[85] Bei der mechanistischen Betrachtung der Widerstandsänderung sind zwei Modelle verbreitet. Das erste Modell ist das Fehlstellenmodell, das die Änderung des elektrischen Widerstands durch die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie des Metalloxids erklärt. Bei der Reaktion eines n-Typ Metalloxid-Halbleiters mit einem reduzierenden Gas wird die Konzentration an adsorbiertem Sauerstoff auf der Oberfläche reduziert, da dieser mit dem reduzierenden Gas reagiert und das Reaktionsprodukt von der Oberfläche desorbiert. Die Reaktionsgleichung ist am Beispiel von Wasserstoff in der Reaktionsgleichung (VIII) dargestellt. Bei der Reaktion kommt es zu einer Änderung in der Sauerstoffstöchiometrie des Metalloxids, welches mit einer Änderung des Widerstandes verbunden ist.^[86]

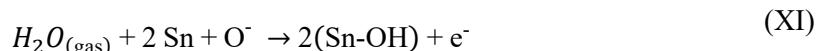


Das zweite Modell ist das weiter verbreitete Ionomisationsmodell, dass die Änderung des elektrischen Widerstandes eines n-halbleitenden Metalloxids in Verbindung mit der Elektronendichte in der Nähe der Oberfläche bringt. Wird ein Metalloid in Kontakt mit einem reduzierenden Gas gebracht, adsorbiert

dieses auf der Oberfläche des Metalloxids und reagiert mit dem adsorbierten Sauerstoff, wie es auch durch das Fehlstellenmodell beschrieben wird. Durch die Reaktion mit dem adsorbierten Sauerstoff werden Elektronen an das Metalloid abgegeben. Dieses verkleinert die Elektronenverarmungszone des Metalloxids (siehe Abbildung 10 (a)) und der Widerstand sinkt. Die Reaktion aus der Reaktionsgleichung (VIII) findet oberhalb von 100 °C auf einer Metalloidoberfläche statt. Als Reaktionsprodukt entsteht Wasser, das auf der Oberfläche adsorbiert vorliegt. Im Gegensatz dazu kann es bei einer Temperatur unterhalb von 100 °C auch zu einer Bildung von Metallhydriden kommen.^[62,83] Werden flüchtige organische Verbindungen als reduktive Gase betrachtet, entsteht bei der Reaktion mit einer Metalloidoberfläche (Reaktionsgleichung (IX)) ebenfalls Wasser. Bei Kohlenstoffmonoxid als reduktives Gas entsteht als Reaktionsprodukt Kohlenstoffdioxid (Reaktionsgleichung (X)).^[79,87]



Nach der Reaktion mit einem Prüfgas findet eine Regeneration der Oberfläche durch die Adsorption von Sauerstoff statt und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Reaktion mit einem reduzierenden Gas und der Adsorption von Sauerstoff ein.^[12,81,88] Auch das bei der Reaktion entstandene Wasser oder die Feuchtigkeit in der Atmosphäre können mit der Oberfläche des Metalloxids reagieren und zu einer Reduzierung des Widerstandes führen. In einem Temperaturbereich bis 200 °C findet eine Adsorption von Wasser auf der Oberfläche eines Metalloxids statt. Bei Temperaturen über 200 °C geht das Wasser eine Säure-Base-Reaktion ein, wodurch Hydroxylgruppen auf der Oberfläche entstehen, welche die Adsorptionszentren für das Prüfgas blockieren (Hydroxylvergiftung; siehe Abbildung 6b rechts). Der Mechanismus für diese Reaktion ist am Beispiel von Zinnoxid in der Reaktionsgleichung (XI) dargestellt.^[79,83,88,89]



Bei der Reaktion teilt die Hydroxylgruppe ihr Elektronenpaar mit dem Lewis-Säure-Zentrum des Metalloxids. Das Wasserstoffatom reagiert mit dem Gittersauerstoff des Metalloxids (Lewis-Base) oder mit adsorbiertem Sauerstoff. Bei dieser Reaktion wird ein Elektron an das Leitungsband abgegeben, weshalb eine Verringerung des Widerstandes in Anwesenheit von Feuchtigkeit festgestellt werden kann. Bei Temperaturen oberhalb von 250 °C beginnt der Desorptionsprozess der adsorbierten Hydroxylgruppen. Allerdings werden die Hydroxylgruppen auch bei Temperaturen von 500 °C und unter Vakuum nicht vollständig von der Oberfläche desorbiert. Im Gegensatz dazu findet eine vollständige Desorption von molekular adsorbierten Wasser bereits bei 150 °C unter Vakuum statt.^[79,83,88,89]

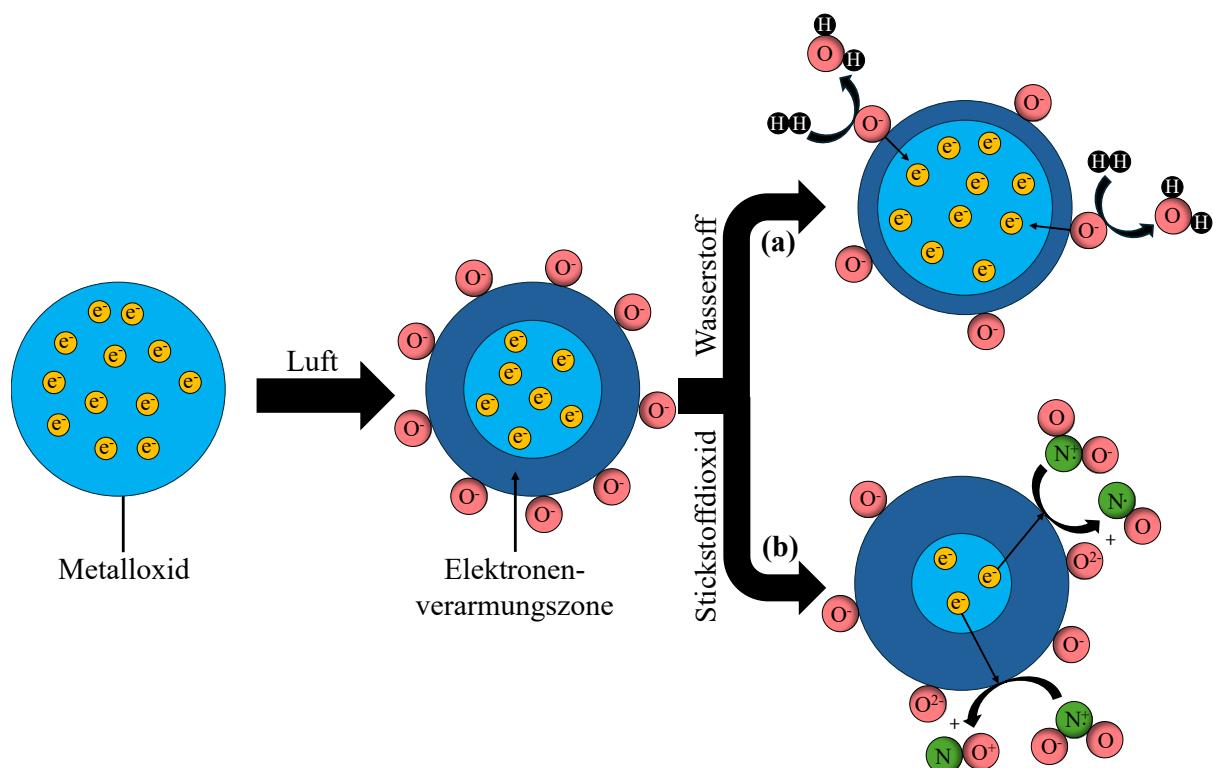
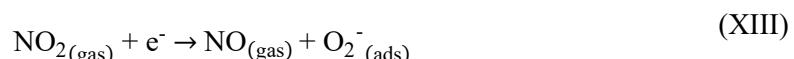
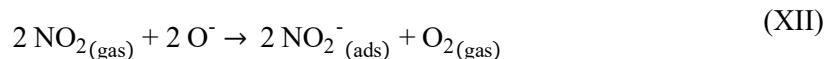


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Änderung der Elektronenverarmungszone eines n-halbleitenden Metalloxids in Anwesenheit von einem reduzierenden Gas (a) und von einem oxidierenden Gas (b).

Bei der Reaktion eines oxidierenden Prüfgases mit einem n-halbleitenden Metalloxid kann ebenfalls eine Reaktion mit dem adsorbierten Sauerstoff stattfinden (Reaktionsgleichung (XII)) oder eine Reaktion mit der Metalloxid-Oberfläche, bei welcher ein Elektron aus dem Leitungsband des Metalloxids aufgenommen wird (Reaktionsgleichung (XIII)).



Bei der Reaktion wird ein Sauerstoffanion auf der Oberfläche adsorbiert. Auf diese Weise nimmt die Breite der Elektronenverarmungszone zu (siehe Abbildung 10 (b)) und der Widerstand des Metalloxids steigt in Gegenwart von oxidierenden Gasen.^[5-8]

Damit beruht die Sensorantwort in der resistiven Gassensorik auf der Redoxreaktion eines Prüfgases mit der Oberfläche eines Metalloxids. Rückschlüsse auf die Art des Gases sind aus dem Widerstandssignal nicht direkt möglich. Es gibt Ansätze, maschinelles Lernen zur Identifizierung der Gasspezies zu nutzen. Hierzu sind allerdings die Signale von mehreren Sensoren gleichzeitig oder ein moduliertes Messsignal eines Sensors notwendig.^[25,27] Ein weiterer Ansatz nutzt Filterschichten, welche idealerweise Störgase herausfiltern, sodass selektiv nur ein Gas detektiert wird.^[29,56,90] Auf beide Methoden wird im Kapitel 2.4.4 genauer eingegangen.

2.4.3 Lichtaktivierte Gassensorik

In der resistiven Gassensorik werden die Metalloxide typischerweise auf Temperaturen von 150 – 500 °C erwärmt, um die chemischen Reaktionen auf der Oberfläche zu aktivieren und somit eine schnelle und starke Sensorantwort zu ermöglichen.^[2,49,64] Außerdem wird durch die hohe Betriebstemperatur die Desorption der Reaktionsprodukte beschleunigt, was eine schnellere Regeneration der Oberfläche ermöglicht. Zusätzlich reduziert die hohe Betriebstemperatur den elektrischen Widerstand, was die Messung des Sensors vereinfacht. Allerdings ist die Auswahl der Metalloxide limitiert, die unter der eingesetzten Temperatur stabil sind. Zur Reduzierung der Betriebstemperatur kann das Metalloxid zusätzlich mit Licht aktiviert werden. Auf diese Weise kann auch der Stromverbrauch des Sensors reduziert werden, was den Einsatz auf mobilen Geräten erweitert. Weiterhin kann die Lebensdauer eines Sensors durch eine geringere Betriebstemperatur verlängert werden, da es durch das Heizen und Abkühlen zur Deformation der sensiven Schicht kommen kann. Dies kann auftreten, da die sensitive Schicht und das Substrat verschiedene Ausdehnungskoeffizienten haben. Durch die Aktivierung mit Licht werden außerdem Sinterungs- und Diffusionsprozesse verringert, die zu einer Verschlechterung der Sensorleistung führen könnten.^[8,12,25]

Bei der Aktivierung eines Metalloxids mit Licht muss das Metalloxid die verwendete Wellenlänge des Lichts absorbieren. Dadurch nimmt der elektrische Widerstand ab, beziehungsweise die Leitfähigkeit zu. Dieses Verhalten ist auf Fehlstellen im Kristallgitter zurückzuführen, aus welchen die Elektronen in das Leitungsband angeregt werden.^[8,16] Diese Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ durch Lichtaktivierung ist für einen Einkristall-Halbleiter proportional zur Konzentration der Ladungsträger (siehe Gleichung (9)). Die Konzentration der Ladungsträger berechnet sich aus der Konzentration der Elektronen und Löcher (n und p) sowie deren Mobilität (μ_n und μ_p).^[8]

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (9)$$

Für einen Zinnoxid-Einkristall können Wellenlängen unter 430 nm verwendet werden, um diesen zu aktivieren. Für polykristallines Zinnoxid reicht bereits Licht mit einer höheren Wellenlänge von 520 nm zur Aktivierung aus, da Ladungsträger aus Defektstellen im Kristallgitter angeregt werden könnten oder es zu indirekten oder verbotenen Übergängen kommen könnte.^[8,16] Zusätzlich hat die Atmosphäre einen Einfluss auf die Lichtaktivierbarkeit von Metalloxiden. In einer inerten Atmosphäre findet unter Lichtaktivierung ein kontinuierlicher langsamer Anstieg der Leitfähigkeit statt, wie es am Beispiel von mesoporösem Indiumoxid dargestellt ist (siehe Abbildung 11 grüne Kurve). Die photogenerierten Löcher (h_{ph}^+) nehmen Elektronen von den adsorbierten Sauerstoffanionen auf und desorbieren langsam von der Oberfläche (Reaktionsgleichung (XIV)), weshalb ein langsamer Anstieg der Leitfähigkeit auftritt. Nach Ausschalten der Lichtquelle kommt es zu einer langsamen Relaxation und damit zu einer langsamen Regeneration.^[8]



Im Gegensatz zu einer inerten Atmosphäre finden in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre eine schnelle Reaktion und Relaxation auf das Licht statt, wie es durch die Messung von mesoporösem Indiumoxid bestätigt werden kann (siehe Abbildung 11 schwarze Kurve).^[8,91]

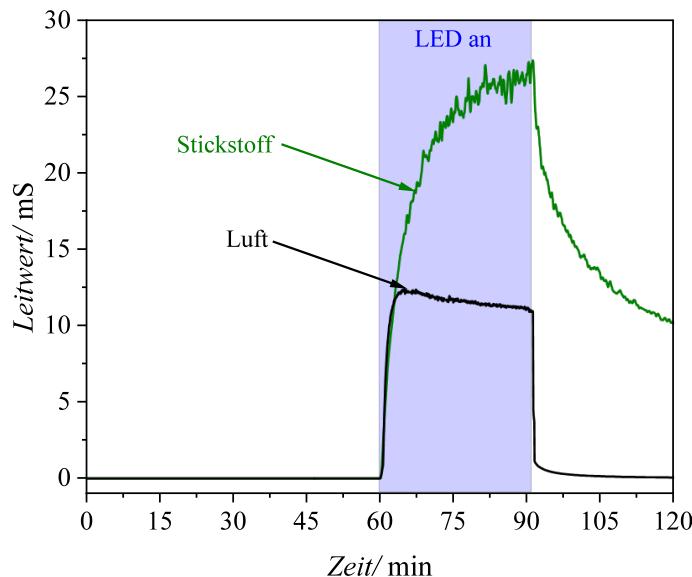
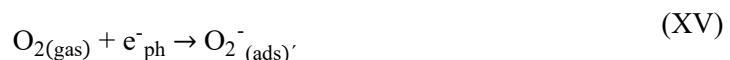


Abbildung 11: Leitfähigkeitsänderung von mesoporösem Indiumoxid bei Lichtaktivierung mit einer Wellenlänge von 375 nm. Die Messung wurde unter Luft (Schwarz) und Stickstoff (Grün) durchgeführt.

Die photoinduzierten Elektronen (e^-_{ph}) im Leitungsband werden von chemisorbierten Sauerstoff aufgenommen, wodurch anionische Sauerstoffspezies auf der Oberfläche vorliegen (Reaktionsgleichung (XV)).^[8,12]



Zusätzlich können unter UV-Licht auch atomar ionische Sauerstoffionen (O^-) auf der Oberfläche gebunden werden, da UV-Licht die Bindung von molekularem Sauerstoff spalten kann. Der atomare Sauerstoff nimmt ein Elektron aus dem Metalloxid auf und bindet an die Metalloxid-Oberfläche.^[12] Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Anregung von photoinduzierten Ladungen, der Adsorption von Sauerstoff sowie der Photodesorption ein. Die Bindung des photoinduzierten Sauerstoffs zur Oberfläche könnte schwächer sein, wodurch der Sauerstoff eine höhere Reaktivität hätte und auf diese Weise die Sensorantworten erhöht und beschleunigt werden könnten. Allerdings ist in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre die Erhöhung der Leitfähigkeit geringer (siehe Abbildung 11), da es zur Ionosorption von Sauerstoff kommt. Wird die Lichtquelle ausgeschaltet, findet eine Regeneration der Oberfläche statt. Diese Regeneration ist nicht an die Rekombination von Ladungsträgern durch Fehlstellen beschränkt, sondern kann durch Regeneration des chemisorbierten Sauerstoffs erreicht werden. Aus diesem Grund findet in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre eine schnellere Regeneration nach der Aktivierung mit Licht statt.^[8] Damit möglichst eine vollständige Aktivierung der sensiblen Schicht erreicht wird, ist eine Nanostrukturierung der sensiblen Schicht von Vorteil, da das Licht auf diese Weise auf eine größere Fläche der sensiblen Schicht trifft. Auch die zur

Aktivierung notwendige Energie des Lichts kann durch eine Nanostrukturierung beeinflusst werden.^[8,77] Weiterhin kann die optische Aktivierbarkeit von der thermischen Behandlung des Sensors abhängen, da diese einen Einfluss auf die Konzentration der Fehlstellen haben kann.^[8,16,17]

Eine weitere Möglichkeit, die optische Aktivierbarkeit von Metalloxiden zu optimieren, ist, die Lebenszeit der angeregten Ladungsträger zu erhöhen. Dazu können Komposite aus zwei n-halbleitenden Metalloxiden hergestellt werden. Zwischen den beiden Metalloxiden kommt es zu einem n-n-Heteroübergang, bei dem das Metalloid mit der kleineren Bandlücke das Licht absorbiert und somit als Photokatalysator wirkt. Bei einer geeigneten Wahl der Metalloxide werden die angeregten Elektronen auf das Metalloid mit der größeren Bandlücke, beziehungsweise die Löcher auf das Metalloid mit der kleineren Bandlücke übertragen. Durch die Trennung der angeregten Ladungsträger auf unterschiedliche Kristallite wird die Lebenszeit erhöht und damit die Wahrscheinlichkeit einer Interaktion mit adsorbierten Gasmolekülen erhöht.^[8] Allerdings kann Lichtaktivierung nur zur Detektion von oxidierenden Gasen oder reduzierenden Gasen, die kein Wasser als Reaktionsprodukt bilden, eingesetzt werden. Die Ursache dafür ist die hohe Aktivierungsenergie, die zur Bildung von Wasser notwendig ist. Die Energie von Licht (UV-Licht) reicht nicht aus, um diese Aktivierungsenergie zu überwinden, weshalb Lichtaktivierung nur zur Detektion von oxidierenden Gasen eingesetzt werden kann.^[77]

2.4.4 Selektive Gassensorik

Metalloxid-Gassensoren weisen hohe Sensitivitäten gegenüber einer Vielzahl an Gasen auf, weshalb sie als sensitive Schicht in der resistiven Gassensorik weit verbreitet sind. Der Nachteil dieser Materialklasse ist aber eine geringe Selektivität gegenüber jeweils einem spezifischen Gas, was auf das Messprinzip zurückzuführen ist. So kann ein Gassensor oftmals beispielsweise nicht zwischen dem giftigen Gas Kohlenstoffmonoxid und Luftfeuchtigkeit unterscheiden. Beide Gase sind reduzierende Gase und führen bei n-halbleitenden Metalloxiden zu einer Reduzierung des Widerstandes.^[8] Um die Unterscheidung von Gasen zu ermöglichen, wurden unterschiedliche Ansätze entwickelt, welche entweder auf der Modifizierung der Oberfläche (siehe Kapitel 2.4.4.1) der sensitiven Schicht oder auf der Verwendung einer Filterschicht (siehe Kapitel 2.4.4.2) basieren.^[15,21,29,90] Eine weitere Möglichkeit ist eine modulierte Aktivierung der sensitiven Schicht beziehungsweise der Einsatz von mehreren sensitiven Schichten. Die erzeugten Messsignale können durch maschinelles Lernen ausgewertet werden, was die Bestimmung der Konzentration von verschiedenen Gasen gleichzeigt ermöglicht (siehe Kapitel 2.4.4.3).^[25,27] Im Nachfolgenden wird näher auf die beschriebenen Methoden eingegangen.

2.4.4.1 Rolle der aktiven Zentren auf die Selektivität

Eine Möglichkeit, die Selektivität eines resistiven Metalloxid-Sensors zu erhöhen, ist die Optimierung der Adsorption eines Prüfgases (Gas, das selektiv detektiert werden soll) auf der Oberfläche. Somit blockiert das Prüfgas eine höhere Konzentration an aktiven Zentren auf der Oberfläche, weshalb die Querempfindlichkeit für Störgase (Gase, welche nicht detektiert werden sollen) reduziert wird. Die Sensitivität gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen steigt beispielsweise mit der Stärke der Metall-Sauerstoffbindung ($ZnO < In_2O_3 < SnO_2 < WO_3$), wohingegen die Sensitivität für Stickstoffdioxid abnimmt, weshalb die Selektivität durch die Wahl des Metalloxids beeinflusst werden kann.^[15] Weiterhin können die aktiven Zentren durch den Einsatz von gemischten Metalloxiden als sensitive Schicht beeinflusst werden. Mit diesem Prinzip kann für Wolframoxid eine erhöhte Sensitivität für reduzierende Gase erreicht werden, wenn Bismutwolframat eingesetzt wird. Dieses hat eine Schwächung der Metall-Sauerstoff-Bindung zur Folge, wie es durch Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nachgewiesen werden konnte. Durch die Schwächung der Bindung wird die Spaltung der Metall-Sauerstoffbindung während der Reaktion mit einem reduzierenden Gas erleichtert. Zusätzlich liegt in dem Bismutwolframat eine geringere Konzentration an Sauerstofffehlstellen vor, welche als aktive Zentren für oxidierende Gase, wie Stickstoffdioxid, fungieren. Die Reduzierung der Sauerstofffehlstellen in dem Bismutwolframat hat eine geringere Querempfindlichkeit gegenüber Stickstoffdioxid zur Folge.^[10]

Neben der Verwendung von Mischoxiden können auch Katalysatoren eingesetzt werden, welche nicht in das Kristallgitter des Metalloxids eingebaut werden, sondern als Partikel auf der Oberfläche der sensitiven Schicht vorliegen. Der Sensormechanismus ist dann durch die extrinsischen aktiven Zentren

dominiert, weshalb die Selektivität durch die Wahl des Katalysators beeinflusst wird.^[92] Welche Katalysatoren sich zur Detektion von bestimmten Gasen eignen und worauf bei der Verwendung von Katalysatoren geachtet werden sollte, wird im nächsten Abschnitt in Kapitel 2.4.4.2 behandelt.

2.4.4.2 Filterschichten

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Methoden, welche die Selektivität durch Modifizierung der sensiblen Schicht optimieren, verhindern Filterschichten den Kontakt von Störgasen auf der sensiblen Schicht. Auf diese Weise kann ein Prüfgas selektiv detektiert werden.^[11,44]

Um zu verhindern, dass Störgase auf der Oberfläche der sensiblen Schicht eine Redox-Reaktion eingehen können, können Störgase zu inerten Spezies umgesetzt werden, bevor sie in Kontakt mit der sensiblen Schicht kommen. Dieses ist durch die Verwendung von Katalysatoren möglich, welche sich auf oder vor der sensiblen Schicht befinden.^[56,92] Das Prüfgas diffundiert durch die Katalysator-Filterschicht hindurch, ohne mit dieser zu reagieren und wird von der sensiblen Schicht selektiv detektiert (siehe Abbildung 12 (a)). Aufgrund des eingesetzten Katalysators werden die Filter auch katalytische Filter genannt werden. Häufig kommen Edelmetalle als Katalysator zum Einsatz, welche direkt auf der sensiblen Schicht abgeschieden werden.^[20,56] Um eine hohe Selektivität für ein reduzierendes Gas zu erreichen, sollten Störgase und Sauerstoff sowie Zwischenprodukte der Reaktion auf dem Katalysator adsorbieren. Gleichzeitig müssen die Reaktionsprodukte des Katalysators desorbieren. Dieses ist gegeben, wenn die Bindungsenergie von den Edukten und den Produkten zu dem Katalysator ausgeglichen ist. Die Elemente der Platingruppe eignen sich dafür hervorragend, da sie durch die fast vollständig gefüllten d-Orbitale sowohl als Elektronenakzeptor, als auch als Elektronendonator für das Adsorbat wirken können. Aus diesem Grund sind die Elemente Platin und Palladium als Katalysatoren weit verbreitet.^[2,13,62,92] Elemente mit weniger besetzten d-Orbitalen sind zu starke Elektronendonoren und adsorbieren Sauerstoff zu stark, wohingegen Elemente mit vollbesetzten d-Orbitalen eine zu geringe Adsorptionskapazität haben.^[15]

Bei der Auswahl des Katalysators muss zusätzlich darauf geachtet werden, dass der Katalysator nur mit den Störgasen reagiert und diese zu einer inerten Spezies umsetzt. Es sollten keine reaktiven Nebenprodukte entstehen, welche von der sensiblen Schicht detektiert werden könnten. Durch eine Optimierung der Betriebstemperatur können Nebenreaktionen verringert, die Aktivität des Katalysators verbessert und die Selektivität gesteigert werden.^[13,92] Ebenso kann die Katalysator-Filterschicht auch eine Reaktion mit dem Prüfgas eingehen und dieses zu einer reaktiveren Spezies umsetzen, wodurch die Sensitivität auf das Prüfgas gesteigert wird.^[13]

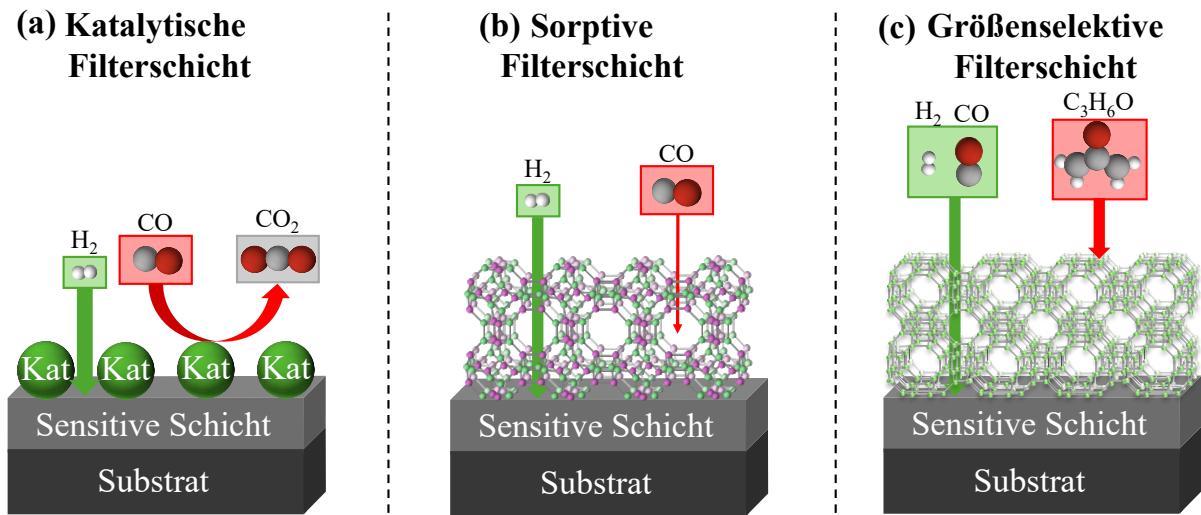


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer katalytischen Filterschicht (a), einer Sorptionsfilterschicht (b) und einer größenselektiven Filterschicht (c).

Bei der Abscheidung des Katalysators auf der sensitiven Schicht kann es zur Diffusion des Katalysators in die sensitive Schicht kommen, was die Eigenschaften der sensitiven Schicht verändert. Bei dünnen sensitiven Schichten kann der Katalysator einen elektrischen Kontakt zwischen den Interdigitalelektroden herstellen, was einen Kurzschluss des Sensors zur Folge hätte.^[92] Um dieses zu verhindern, werden isolierende Schichten zwischen sensitiver Schicht und dem Katalysator abgeschieden.^[93] Gleichzeitig kann die Einlagerung eines Katalysators in die sensitive Schicht auch die Sensorleistung verbessern. Wird Yttrium in Zinnoxid eingelagert, kann ein Sensor für Stickstoffdioxid erhalten werden, welcher die Konzentration unabhängig von der Feuchte detektieren kann.^[56] Diese Sensoreigenschaft ist hervorzuheben, weil Feuchtigkeit die aktiven Zentren eines Katalysators beziehungsweise einer sensitiven Schicht in den meisten Fällen reduziert.^[8,56] Neben Yttrium sind Gold, Silber, Platin und Palladium ebenfalls verbreitete Katalysatoren in der resistiven Gassensorik.^[13] Hierbei zeigt Yttrium eine besonders hohe Aktivität gegenüber Stickstoffdioxid, Gold ist besonders zur Oxidation von CO^[13] geeignet und Palladium wird zur Oxidation von Wasserstoff eingesetzt.^[2] Die hohe Selektivität eines Katalysators für wenige individuelle Gase ist damit ein Nachteil dieser Filterschichten. Um den Einsatzbereich von katalytischen Filterschichten zu erweitern, können mehrere Katalysatoren auf einem Sensor eingesetzt werden, wodurch die Filterschicht mit mehr Störgasen reagieren kann.^[8] Der Einsatzbereich von katalytischen Filtern bleibt trotzdem eingeschränkt, da die Filterschicht nur für eine geringe Anzahl von Störgasen eingesetzt werden kann und der Katalysator hohe Betriebstemperaturen benötigt.^[92]

Ein breiteres Einsatzgebiet haben Sorptionsfilter, welche die unterschiedliche Adsorption eines Gasmoleküls zur selektiven Detektion ausnutzen (siehe Abbildung 12 (b)). Die Trennung der Gase voneinander wird dabei auf Grundlage von Polarität^[57], Siedepunkt^[90], molarer Masse^[28] oder der Größe^[28,57] des Gases durchgeführt, weshalb sie einen flexiblen Einsatz mit hoher Selektivität ermöglichen. Unpolare Sorptionsfilter, wie Aktivkohle^[90], werden eingesetzt, um flüchtige organische Verbindungen aus einem Gasgemisch abzutrennen. Somit können ebenfalls unpolare Gase, wie H₂ oder CH₄, selektiv detektiert werden.^[94] Die Störgase werden auf dem unpolaren Adsorbens durch unspezifische Dispersionswechselwirkungen adsorbiert. Diese Kräfte sind proportional zur molekularen Masse der flüchtigen organischen Verbindung.^[95] Im Gegensatz dazu findet die Adsorption auf einem polaren Adsorbens (beispielsweise Silica^[57] und metallorganischen Gerüstverbindungen^[28]) über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindung statt, wodurch eine gezieltere Entfernung von Störgasen möglich ist.^[94,96] Ein Nachteil von Sorptionsfilterschichten ist ihre begrenzte Sorptionskapazität. Nachdem alle Sorptionsplätze auf dem Adsorbens besetzt sind, werden Störgase nicht weiter abgetrennt und von der sensitiven Schicht detektiert. Aus diesem Grund werden Sorptionsfilter mit einer Durchbruchzeit charakterisiert. Diese Zeit gibt an, wie viel Zeit vergeht, bis 5 % des Störgases durch die Filterschicht gelangen und von der sensitiven Schicht detektiert würden. Die Durchbruchzeit ist abhängig von der spezifischen Oberfläche des Adsorbens sowie der Größe des Störgases. Damit die Filterschicht eine möglichst hohe Sorptionskapazität hat, werden als Filtermaterial poröse Materialien eingesetzt. Nachdem alle Sorptionsplätze besetzt sind und der Filter gesättigt ist, ist ein Austausch beziehungsweise eine Regeneration der Filterschicht notwendig, welche beispielsweise durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur erreicht wird.^[90,94,97]

Das Prinzip der Adsorption eines Gases mit anschließender gezielter Desorption wird in der Gassensorik auch zur Steigerung der Sensitivität eingesetzt. Hierzu wird das Sorptionsmaterial neben der sensitiven Schicht platziert und sorbiert über einen definierten Zeitraum ein Prüfgas. Das Sorptionsmaterial wird dann erhitzt, wodurch die Desorption des Prüfgases stattfindet. Auf diese Weise kann eine bis zu 30-fach höhere Prüfgaskonzentration auf der sensitiven Schicht erreicht werden. Aufgrund des bekannten Sorptionsintervalls können aus der erhaltenen Sensorantwort Rückschlüsse auf die Prüfgaskonzentration in der Atmosphäre geschlossen werden. Mit dieser Methode können Gassensoren hergestellt werden, welche geringe Konzentrationen eines Prüfgases detektieren können.^[97]

Neben der Abscheidung von Sorptionsmaterialien auf einer sensitiven Schicht werden die Materialien auch in der resistiven Gassensorik in Säulen zur Gaschromatografie eingesetzt. Die Säule mit dem Sorptionsmaterial befindet sich vor der sensitiven Schicht und trennt unterschiedliche Gase voneinander, anstatt diese aus dem Gasstrom zu entfernen. Dazu wird das zu untersuchende Gas mit einem Trägergas (Helium oder Neon) über die Säule geleitet. Aufgrund von unterschiedlich starken Wechselwirkungen des Analysegases mit dem Sorptionsmaterial findet in der Säule eine Trennung des Gasgemisches statt. Bei Kenntnis der Retentionszeit eines Gases auf der Säule kann eine Zuordnung der Gase über die Zeit

erfolgen. Allerdings sind keine kontinuierlichen Messungen bei Verwendung einer Gaschromatografiesäule möglich.^[94]

Die Trennung der Gase in der Säulenchromatografie findet unter anderem durch die Größenunterschiede der Gasmoleküle statt. Diese Eigenschaft wird in der Gassensorik auch bei größenselektiven Filtern genutzt, welche aus porösen Materialien bestehen (siehe Abbildung 12 (c)). Sie können die Selektivität eines Sensors erhöhen. Im Gegensatz zu Sorptionsfiltern findet keine Sorption von Störgasmolekülen im Filter statt. Stattdessen erfolgt die Trennung der Gasmoleküle über deren Größe. Zur größenselektiven Trennung der Gase werden mikroporöse Materialien als Filtermaterial eingesetzt. Der Porendurchmesser dieser Materialien liegt in der gleichen Größenordnung wie der kinetische Durchmesser der Gasmoleküle. Das Filtermaterial wird vor der sensitiven Schicht oder auf der sensitiven Schicht abgeschieden (siehe Abbildung 12 (c)). Moleküle, die einen größeren kinetischen Durchmesser haben als der Porendurchmesser der Filterschicht, können nicht durch die Filterschicht gelangen und damit auch nicht von der sensitiven Schicht detektiert werden. Somit kann ein höchstselektiver Sensor erhalten werden, der nur Moleküle unter einer definierten Größe detektieren kann. Dieses ist gleichzeitig auch der Nachteil von größenselektiven Filtern, da kleine Moleküle nicht voneinander getrennt werden können.^[11,29]

Als Filtermaterial sind Zeolithe und metallorganische Gerüstverbindungen (siehe Kapitel 2.3) verbreitet, welche gleichzeitig als vielversprechendes Material für Membranen in Gassensoren gelten.^[12] Beide Materialien sind kristallin und porös. Zeolithe bestehen ausschließlich aus anorganischen Komponenten, während metallorganische Gerüstverbindungen Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Komponenten sind.

Zur Separation von Gasen sind zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen (ZIFs) besonders verbreitet, da sie chemisch und thermisch stabil sind und eine hohe Porosität aufweisen. Diese Faktoren spielen für die Anwendung in der Gassensorik eine wichtige Rolle, weil die Filterschicht nicht mit dem Prüfgas reagieren sollte und Sensoren häufig bei höheren Temperaturen betrieben werden.^[11,69]

Als größenselektive Filterschichten sind in der resistiven Gassensorik die Gerüstverbindungen ZIF-71^[29] und ZIF-8^[11,12] verbreitet. Beide ZIFs sind aus Zinkkationen aufgebaut. Als organischer Ligand wird für ZIF-71 4,5-Dichlorimidazol und für ZIF-8 2-Methylimidazol eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten am Imidazol-Molekül unterscheiden sich die beiden ZIFs in ihrem Porendurchmesser und ihrer Kristallstruktur, wie in Kapitel 2.3 näher beschrieben wird. ZIF-8 hat eine kleine Porenöffnung von 3,4 Å und ZIF-71 eine größere Porenöffnung von 4,8 Å.^[11] Aufgrund der unterschiedlichen Porengrößen können die Gerüstverbindungen zur Detektion von unterschiedlich großen Gasen eingesetzt werden. Der molekulare kinetische Durchmesser von unterschiedlichen Gasen ist in der Tabelle 1 aufgeführt. Durch die Poren einer Filterschicht aus ZIF-71 können Gase, wie Aceton und Ethanol, diffundieren und von der sensitiven Schicht detektiert werden. Wohingegen große Moleküle, wie Benzol, einen zu großen kinetischen Moleküldurchmesser haben und nicht durch die Poren von ZIF-71 passen. Wird stattdessen ZIF-8 als Filterschicht eingesetzt, können die genannten

Gase nicht durch die Filterschicht diffundieren und werden nicht detektiert. Es gelangen nur noch kleinere Gasmoleküle, wie Wasserstoff und Ammoniak, durch die Filterschicht und können damit selektiv detektiert werden.^[11] Auch kleine Moleküle, wie Kohlenstoffmonoxid, Ozon und Stickstoffdioxid, können nicht durch die Filterschicht diffundieren, weshalb ZIF-8 eine viel verwendete Filterschicht zur selektiven Detektion von Wasserstoff ist.^[12]

Tabelle 1: Molekularer kinetischer Durchmesser von verschiedenen Gasen.^[11,12,72,98]

Verbindung	kinetischer Durchmesser [Å]
Wasserstoff	2,89
Ammoniak	2,90
Stickstoffdioxid	3,64
Kohlenstoffmonoxid	3,76
Ozon	3,80
Ethanol	4,53
Aceton	4,60
Benzol	5,85

Auch die Selektivität von ZIF-71 Filterschichten kann zur Detektion von Wasserstoff optimiert werden, wenn in die Poren der Gerüstverbindung Silbernanopartikel eingelagert werden. Dadurch wird die Gerüstverbindung expandiert, ohne das Netzwerk zu zerstören. Die Poren werden mit den Silbernanopartikel blockiert, wodurch größere Moleküle, wie Aceton, nicht mehr durch die Gerüstverbindung diffundieren können. Die Sensorantwort auf Wasserstoff wird durch die Silbernanopartikel nicht beeinflusst und die Selektivität somit erhöht.^[29]

Bei den größenselektiven Filterschichten ist zu betonen, dass Schichtdicken im Bereich von 10 – 70 nm ausreichen, um die Selektivität auf Wasserstoff zu erhöhen, ohne dabei die Sensorantwort negativ zu beeinflussen.^[9,12] Die hohe Selektivität der größenselektiven Filterschichten ist jedoch auf die Detektion von kleinen Prüfgasmolekülen beschränkt. Es liegt weiterhin eine starke Querempfindlichkeit gegenüber anderen kleineren Prüfgasmolekülen vor. Außerdem ist die Antwortzeit des Sensors von der Diffusion des Prüfgases durch die Filterschicht abhängig, was die Reaktionszeit des Sensors verlangsamen kann.^[72] Damit ist der Einsatz der größenselektiven Filterschichten auf dünne Filterschichten und die Detektion von kleinen Gasmolekülen beschränkt.

2.4.4.3 Maschinelles Lernen

In dem vorherigen Kapiteln wurden Möglichkeiten vorgestellt, wie die Reaktion von Störgasen auf der sensiblen Schicht eines Sensors verhindert und auf diese Weise die Selektivität des Sensors erhöht werden kann. Diese Lösungsansätze sind allerdings auf die Detektion von jeweils einem Gas beschränkt, beziehungsweise können die Konzentrationen von Gasen nicht kontinuierlich bestimmen. Um kontinuierlich verschiedene Gase mit einem Sensor detektieren zu können, sind daher mehrere sensitive Schichten notwendig. Jede sensitive Schicht detektiert ein spezifisches Gas. Die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen ist hierbei allerdings weiterhin ein Problem in der Sensorik. Eine Lösung könnte maschinelles Lernen sein, was aus den Messsignalen von verschiedenen sensiblen Schichten, oder einem modulierten Messsignal (durch zyklische thermische, oder zyklische optische Aktivierung) einer sensiblen Schicht die Konzentration von mehreren Gasen vorhersagen kann.^[14,25,27] Hierzu ist ein Datensatz notwendig, welcher alle Messbedingungen enthält. Dieser Datensatz wird dazu verwendet, ein Modell zu trainieren, welches dem Messsignal die Messbedingungen zuordnet. Für die Modelle werden Algorithmen verwendet, wie die Hauptkomponentenanalyse (*principal component analysis* (PCA))^[63], die *Support Vector Maschine* (SVM) oder der k-nächste Nachbar (*k-nearest neighbor* (KNN))^[27]. Alternativ können auch Algorithmen, die auf einem neuronalen Netzwerk^[14,25,27] basieren, eingesetzt werden. Nachdem ein Modell trainiert wurde, ist die Gültigkeit dieses Modells mit einem unbekannten Datensatz zu untersuchen und zu bewerten.^[25-27]

Das Training der Algorithmen spielt daher beim maschinellen Lernen eine große Rolle. In Abhängigkeit von dem eingesetzten Algorithmus sind verschiedene Datensätze für das Training notwendig. In einem überwachten Training liegt ein Datensatz mit zugeordneten Gaskonzentrationen vor, um ein robustes Modell zwischen Eingangsdaten und Gaskonzentrationen zu erhalten. Dieses Training wird häufig für Klassifizierungs- und Regressionsanalysen eingesetzt. Überwachtes Training wird meist nur bei kleinen Datensätzen eingesetzt, da die Komplexität der Berechnung bei großen Datensätzen steigt und damit auch die Zeit für das Training. Aus diesem Grund wird bei größeren Datensätzen ein halbüberwachtes Training eingesetzt. Der Datensatz besteht in diesem Fall aus Eingangsdaten mit zugeordneter Gaskonzentration und aus Eingangsdaten ohne zugeordnete Gaskonzentration. In diesem Fall wird ein Modell zunächst mit den Eingangsdaten mit zugeordneten Gaskonzentrationen trainiert. Anschließend werden überwachte oder unüberwachte Methoden verwendet, um die übrigen Daten zuzuordnen. Sind in einem Datensatz keine Konzentrationen zugeordnet, wird das Training unüberwachtes Training genannt. In diesem Fall versucht das Modell aus den spezifischen Strukturen des Datensatzes zu lernen und Korrelationen beziehungsweise Beziehungen zwischen den Datenpunkten zu identifizieren.^[99,100]

In der resistiven Gassensorik kommen sowohl überwachte Trainingsmodelle als auch unüberwachte Trainingsmodelle zum Einsatz. Für unüberwachtes Lernen ist die Hauptkomponentenanalyse (engl.: *Principal Component Analysis*, kurz: PCA) eine verbreite Methode und wird dazu verwendet, die

Dimensionalität eines Datensatzes zu reduzieren.^[14] Gleichzeitig sollen durch die PCA so viele Informationen wie möglich erhalten bleiben. Dies wird erreicht, indem der Datensatz zu sogenannten Hauptkomponenten zusammengefasst wird. Dabei enthalten diese Hauptkomponenten die gleiche Varianz, wie der ursprüngliche Datensatz und sind untereinander nicht korreliert. Auf diese Weise wird die Gefahr von Überanpassung (das Modell passt sich zu stark an die Trainingsdaten an, was geringe Zuordnungsichten für unbekannte Daten zur Folge hat) reduziert. Die Hauptkomponente mit dem betragsmäßig höchstem Wert enthält die höchste Varianz und liefert damit den wichtigsten Beitrag unter den Dimensionen.^[101]

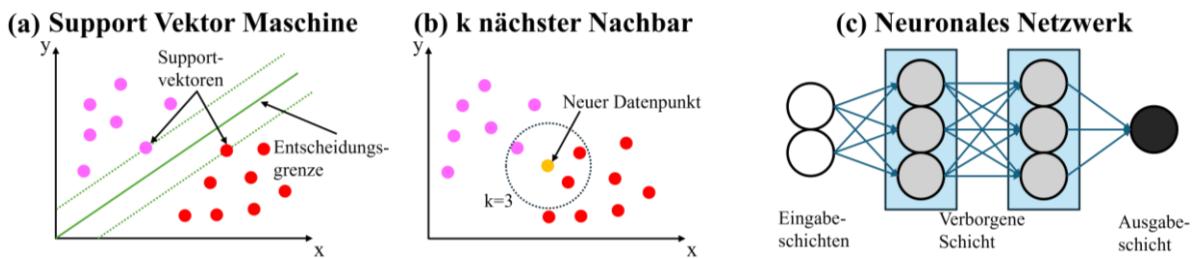


Abbildung 13: Schematische Darstellung von Algorithmen zum maschinellen Lernen mit zwei Klassen (Pink und Rot) und einem unbekannten Datenpunkt (Gelb) für eine Support Vektor Maschine (a) und einem k nächstes Nachbarn (b) sowie einem neuronalem Netzwerk mit zwei verborgenen Schichten (c). Modifizierte Darstellung aus Referenz^[102-104]

Nach der Reduktion des Datensatzes kann dieser zum überwachten Training von einem Algorithmus verwendet werden. Ein weit verbreiteter Algorithmus ist die Support Vektor Maschine (SVM), welche sowohl zur Regression als auch zur Klassifizierung verwendet werden kann. Dieser Algorithmus kann auch in einem hochdimensionalen Raum eingesetzt werden und ist ebenfalls für Datensätze geeignet, welche kleiner sind als ihre Dimensionalität. Dabei kann der Algorithmus die Daten zu zwei oder mehr Klassen zuordnen. Die Zuordnung wird erreicht, indem der Algorithmus eine Hyperebene zwischen die Datenpunkte legt und dabei den Abstand der Klassen zueinander maximiert (siehe Abbildung 13 (a)). Die Datenpunkte, die der Hyperebene am nächsten liegen, definieren dabei den Support-Vektor.^[99,102] Die Hyperebene kann sowohl linear als auch nichtlinear sein, wobei die lineare Hyperebene im maschinellen Lernen verbreiteter ist, da die meisten Klassifizierungen einen linearen Zusammenhang haben. In der resistiven Gassensorik wird der Algorithmus zur Klassifizierung von Gasen eingesetzt. Nach der Klassifizierung der Daten wird die Konzentration durch andere Algorithmen bestimmt. Allerdings kann die Support Vektor Maschine auch zur Konzentrationsbestimmung eingesetzt werden. Hierzu wird mit den klassifizierten Daten eine Regression von einem Support Vektor Regressor durchgeführt. In der Literatur konnten die Konzentration mit einem mittleren absoluten Fehler von 18,3 % bestimmt werden.^[26]

Eine vergleichbare Klassifizierungsgenauigkeit kann von dem Algorithmus „ k -nächster Nachbar“ erreicht werden. Dieser Algorithmus gehört ebenfalls zu den überwachten Lernalgorithmen und kann für Klassifizierungs- und Regressionsaufgaben eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Support Vektor Maschine bestimmt der Algorithmus „ k -nächster Nachbar“ die Distanz eines unbekannten Punktes zu den k -nächsten Nachbarn (in Abbildung 13 (b): $k=3$) aus dem Trainingsdatensatz. Die Klasse oder der

Wert des unbekannten Punktes wird dann aufgrund einer Mehrheitsentscheidung (Klassifizierung) oder über den Durchschnitt der k-Nachbarn (Regression) bestimmt. In dem Beispiel von Abbildung 13 wurde die Distanz zu den drei nächsten Nachbarn bestimmt, in welchen sich mehrheitlich die Kategorie „Rot“ befindet, weshalb der unbekannte Punkt dieser Kategorie zugeordnet wurde. In der Gassensorik konnten mit diesem Algorithmus acht unterschiedliche reduzierende Gase mit einer Genauigkeit von 99,86 % zugeordnet werden. Um die Dimensionalität des Datensatzes zu reduzieren, wurden die Daten vor der Klassifizierung vorverarbeitet. Die klassifizierten Messdaten wurden anschließend von einem neuronalem Netzwerk verarbeitet und quantitativ ausgewertet, wodurch die Konzentrationen mit einem mittleren absoluten Fehler von 2,58 % bestimmt werden konnten.^[27,104]

Die künstlichen neuronalen Netzwerke können neben der Regression auch zur Klassifizierung in einem hochdimensionalen Raum eingesetzt werden. Das Training von diesem Algorithmus kann teilüberwacht durchgeführt werden und die Funktionsweise ist vergleichbar mit einem biologischen neuronalen Netzwerk. Ein künstliches neuronales Netzwerk besteht aus einer Eingabeschicht, welche die Eingabedaten verarbeitet und gewichtet an die verborgene Schicht weiterleitet. Die verborgene Schicht kann aus beliebig vielen Schichten und Neuronen bestehen (in Abbildung 13 (c): drei Neuronen pro Schicht und zwei verborgene Schichten). In jeder verborgenen Schicht werden die Daten erneut gewichtet und an die nächste Schicht weitergegeben, bis sie zur Ausgabeschicht gelangen, welche das Ergebnis des Netzwerkes ausgibt. Beim Training eines künstlichen neuronalen Netzwerks wird jedem Neuron eine zufällige Gewichtung zugeordnet, welche in weiteren Schritten angepasst wird, so dass der Fehler der Ausgabeschicht minimiert wird. Somit ist die Wahl der Funktionen, die von den Neuronen ausgeführt werden, für die Qualität des Netzwerkes entscheidend. Nachdem ein Netzwerk trainiert wurde, kann dieses schnell Vorhersagen treffen, was für die Bestimmung von Gaskonzentrationen in der Atmosphäre relevant ist.^[103] Aus diesem Grund können neuronale Netzwerke zur Echtzeitbestimmung von Gaskonzentrationen eingesetzt werden. Bei der Klassifizierung von vier verschiedenen Gasen (zwei reduzierende Gase und zwei oxidierende Gase) können die Gase mit einer Genauigkeit von 93,9 % unterscheiden werden und ihre Konzentration mit einem Fehler von 19,8 % bestimmen. Bei dieser Analyse werden die Daten nicht vorverarbeitet, wodurch die physikalischen Informationen in den Daten erhalten bleiben.^[14,25] Durch die Verwendung eines neuronalen Netzwerkes können jedoch keine Rückschlüsse auf den Entscheidungsprozess von dem Algorithmus gezogen werden, weshalb die gasspezifischen Merkmale in dem Messsignal nicht identifiziert werden können.^[103]

3 Experimentalteil

In diesem Kapitel werden die individuellen experimentellen Aufbauten im Detail beschrieben, welche zur Messung von Widerständen unter definierten Temperaturen und Gaskonzentrationen eingesetzt wurden.

3.1 Gasmischaufbau

Zur Kontrolle der Konzentration von zwei Prüfgasen und der relativen Feuchte wird ein Gasmischaufbau eingesetzt, wie er schematisch in Abbildung 14 dargestellt ist. In dem Gasmischaufbau sind vier Massenflussregler (engl. *mass flow controller*; kurz: MFC; in Dunkelgrau dargestellt) eingebaut, welche die Kontrolle der Volumenströme von Prüf- und Trägergasen ermöglichen. Die Massenflussregler „MFC1“ und „MFC2“ können einen maximalen Volumenstrom von 1.000 mL/min ausgeben und sind durch Stahlrohre (in Schwarz dargestellt) mit einer Trägergas-Druckgasflasche (in Hellgrau dargestellt) verbunden. Der „MFC1“ regelt den Volumenstrom von dem trockenen Trägergas. Um die Messungen unter definierter relativer Feuchte durchführen zu können, wird das Trägergas durch „MFC2“ und anschließend durch eine Gaswaschflasche mit vollentsalztem Wasser geleitet. Auf diese Weise wird das Trägergas mit Feuchtigkeit angereichert. Anschließend wird der feuchte Trägergasstrom mit dem trockenen Trägerstrom vermischt. Die gezielte Einstellung der Volumenströme von „MFC1“ und „MFC2“ ermöglicht die Kontrolle der relativen Feuchte des Gasstroms.

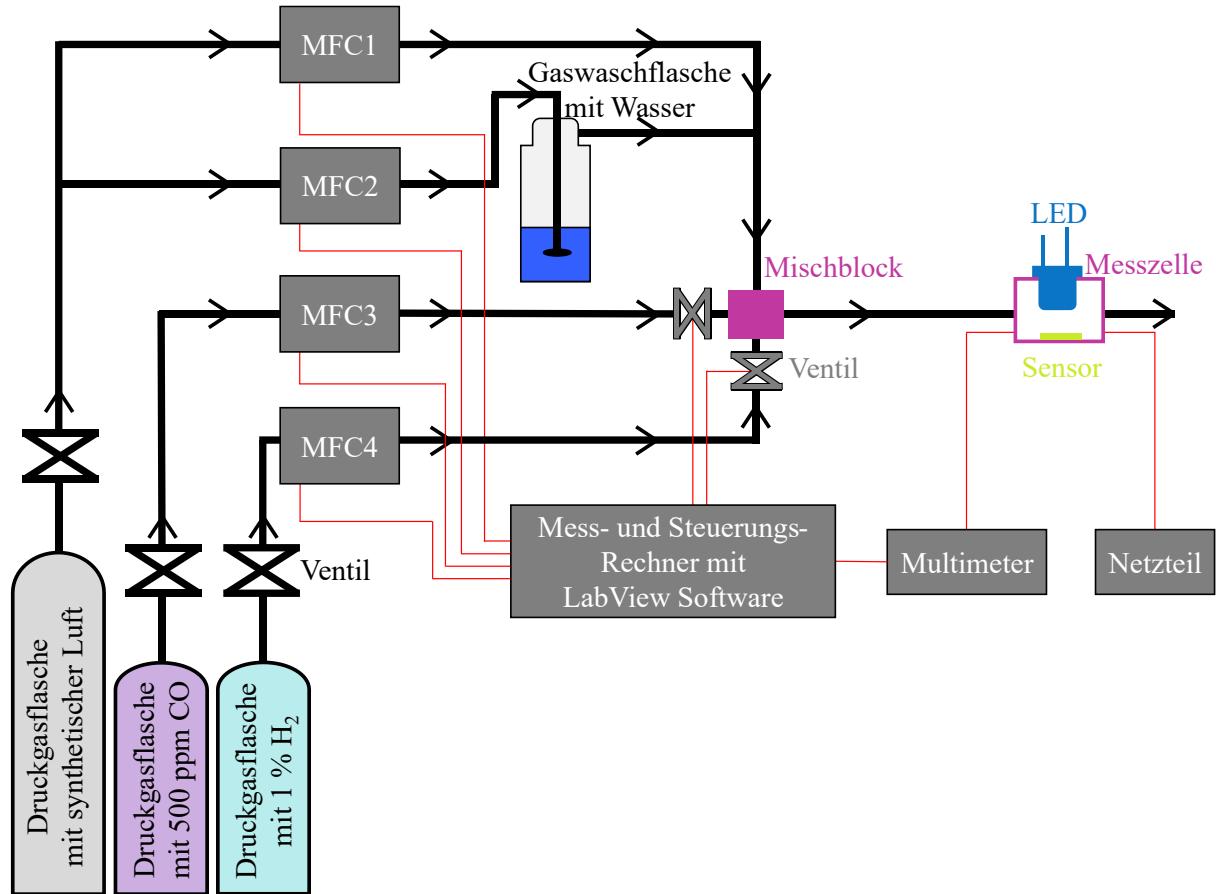


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des verwendeten Gasmischers. Die Prüfgasflaschen (Lila und Cyan) und die Trägergasflasche (Hellgrau) sind über Druckminderer (Schwarz) an Gasleitungen (Schwarz) angeschlossen. Elektrische Bauteile (Dunkelgrau) sind über Datenkabel (Rot) mit einem Computer/ Sensor verbunden.

Die Druckgasflaschen mit den Prüfgasen sind an „MFC3“ und „MFC4“ angeschlossen, hierbei kann „MFC3“ einen maximalen Volumenstrom von 100 mL/min und „MFC4“ einen maximalen Volumenstrom von 20 mL/min ausgeben. Alle Massenflussregler werden in einem Bereich von 5 – 90 % des maximalen Volumenstroms betrieben und über einen Computer mit LabView-Software gesteuert. Beim Hinzumischen von Prüfgasen zu dem Trägergasstrom wird der Gesamtvolumenstrom (Summe der Volumenströme von „MFC1“, „MFC2“, „MFC3“ und „MFC4“) von allen vier Massenflussreglern konstant gehalten. Wird Gas durch die Massenflussregler ausgegeben, kommt es in den ersten Sekunden nach Einschalten eines Volumenstroms zu Schwankungen des Volumenstroms. Um sicherzustellen, dass nur konstante Konzentrationen eines Prüfgases ausgegeben werden, wird der Volumenstrom an „MFC3“ und „MFC4“ bereits 60 s vor der Prüfgasabgabe eingestellt und an die Raumluft abgegeben. Dieses wird durch elektrisch angesteuerte Ventile (in Grau dargestellt) realisiert, die vor dem Mischblock (in Pink dargestellt) eingebaut sind. Nach der Einlaufzeit von 60 s werden die Ventile geschaltet, was den Gasstrom in den Mischblock leitet. In diesem Mischblock werden die Prüfgase mit dem Trägergas vermischt und anschließend in eine Messzelle (in Pink dargestellt; detaillierter Aufbau wird in Kapitel 3.2 beschrieben) geleitet.

3.2 Messzellen

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Messzelle zur Widerstandsmessung von pulverförmigen Proben weiterentwickelt und eine weitere Messzelle zur Widerstandsmessung von dünnen Metalloxid-Schichten bei Betriebstemperaturen von bis zu 200 °C entwickelt. Diese Messzellen ermöglichen, die entwickelten Sensormaterialien unter einer definierten Atmosphäre zu untersuchen.

Um den Widerstand von Metalloxid-Partikeln zu messen, werden die Metalloxide durch Tropfbeschichtung (siehe Kapitel 2.1.3) auf einem Sensorsubstrat mit Interdigitalelektroden von der Firma „Umwelt und Sensortechnik“ (kurz UST) aufgebracht. Die Sensorsubstrate sind in der Abbildung 15 in Grün dargestellt und besitzen ein integriertes Platin-Heizelement, das sich unter den Interdigitalelektroden befindet, womit die Temperatur der sensitiven Schicht während der Messung kontrolliert werden kann.

Um den Widerstand dieser Sensoren unabhängig von der Umgebungsatmosphäre zu messen, wird ein Würfel aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einer Kantenlänge von 2,3 cm eingesetzt, welcher auf jeder Seite eine durchgängige Bohrung hat und in der Abbildung 15 in Grau dargestellt ist. Auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Würfels (in der Abbildung 15 sind die Bohrungen vorne und hinten dargestellt) befindet sich eine Bohrung mit einem Durchmesser von 4,6 mm, welche es ermöglicht, den Würfel mit dem Gasmischer verbinden zu können. Auf den anderen vier Seiten des Würfels befinden sich Bohrungen mit einem Durchmesser von 7,6 mm. In diese Bohrungen können die Sensorsubstrate befestigt werden. Die Sensorsubstrate werden mit einer 3 mm dicken quadratischen Platte (in Abbildung 15 in Dunkelgrau dargestellt) fixiert. Ebenso kann die Messzelle genutzt werden, um die UST-Substrate mit Licht zu aktivieren, dazu wird in eine Bohrung eine 5 mm LED eingebaut, wie es schematisch in der Abbildung 14 auf der rechten Seite dargestellt ist. In diesen Fall kann die Messzelle nur mit einem Sensor betrieben werden. Alle Bohrungen können durch Stopfen aus PTFE verschlossen werden, falls sie nicht benötigt werden.

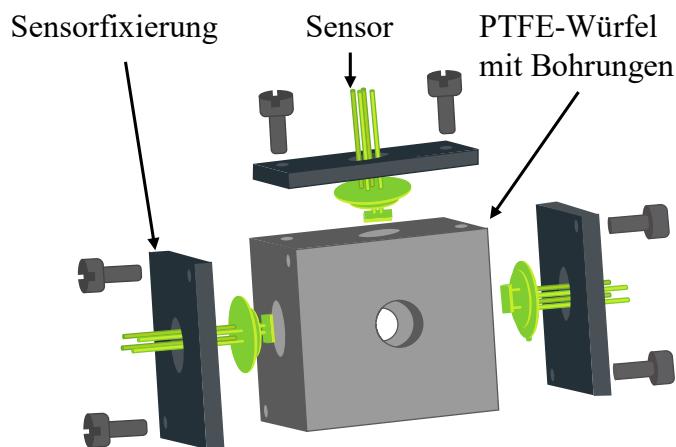


Abbildung 15: Messzelle zur Widerstandsmessung von Metalloxid-Partikeln. In Gelb sind die UST-Substrate und die Messzelle aus einem PTFE-Würfel (Hellgrau) mit Platten (Dunkelgrau) zur Fixierung der UST-Substrate dargestellt.

Werden anstelle von Metalloxid-Partikeln dünne Metalloxid-Schichten auf die gassensitiven Eigenschaften untersucht, müssen diese direkt auf den Interdigitalelektroden hergestellt werden. Diese Herstellung ist mit einer thermischen Umsetzung eines Metallsalzpräkursors zum Metalloxid verbunden, bei welcher die Sensorsubstrate von der Firma „Umwelt und Sensortechnik“ oxidiert würden. Aus diesem Grund werden Glassubstrate mit Interdigitalelektroden von der Firma „micrux“ eingesetzt. Aufgrund der abweichenden Form der Sensorsubstrate und dem fehlenden Heizelement im Sensorsubstrat wurde eine weitere Messzelle mit einem Heizelement entwickelt. Diese Messzelle ist in Abbildung 16 dargestellt und besteht aus drei Teilen, einer Bodenplatte mit Heizelement, und zwei Deckeln.

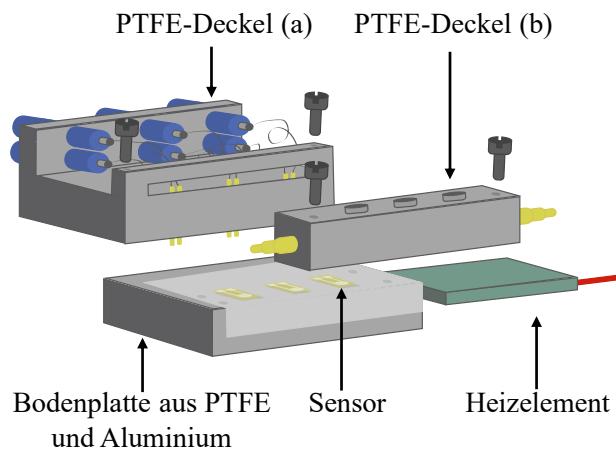


Abbildung 16: Messzelle zur Messung von dünnen Metalloxid-Schichten. In Gelb sind Federpins, Gasanschlüsse und Substrate von micrux dargestellt. In Grün ist ein Heizelement, in Blau sind Bananenstecker-Buchsen und in Grau sind die Komponenten aus PTFE dargestellt.

Die Bodenplatte ist in der Abbildung 16 unten dargestellt und besteht aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und Aluminium. Das PTFE dient zur thermischen Isolierung der Zelle von der Umgebung. Über der PTFE-Bodenplatte ist ein 12 V Heizelement von Zerodis (94 x 26 x 22 mm) mit einer Aluminiumplatte befestigt, welche eine konstante Temperatur während einer Messung sicherstellt. Um die Temperatur des Heizelements zu überwachen, ist die Aluminiumplatte von einer Seite nicht vom PTFE umgeben und ermöglicht die Messung der Temperatur mit einem Thermoelement. Auf der Oberseite des Aluminiums befinden sich drei Vertiefungen (10,4 mm x 6,2 mm) zur Platzierung der Sensorsubstrate. Die Vertiefungen sind 2 mm länger als die eingesetzten Sensorsubstrate, um eine elektrische Kontaktierung des Sensorsubstrates mit dem Aluminium zu verhindern. Auf der gegenüberliegenden Seite der Interdigitalelektroden der Substrate wird ein hohler Deckel (Volumen von 1,1 mL) befestigt, welcher mit dem Gasmischer verbunden wird. Auf diese Weise kann die Atmosphäre an den Interdigitalelektroden kontrolliert werden. Zusätzlich sind in dem Deckel drei durchgängige Bohrungen (5 mm), welche durch Stopfen verschlossen oder mit 5 mm LEDs bestückt werden können. Auf diese Weise sind bis zu drei simultane lichtaktivierte Messungen möglich. Um den elektrischen Widerstand der dünnen Metalloxid-Schichten auszulesen, werden die Elektroden von den Sensorsubstraten mit Federpins kontaktiert. Diese kontaktieren die Elektroden mit einer konstanten Kraft. Die Federpins sind

in einem weiteren Bauteil aus PTFE fixiert, welches eine elektrische Verbindung der Sensorsubstrate innerhalb der Zelle nach außen herstellt. Die Federpins werden mit Bananenstecker-Buchsen verbunden, um eine Verbindung mit einem Multimeter zu ermöglichen. Alle Bauteile der Zelle werden durch Verschraubungen fixiert.

3. Experimentalteil

4 Veröffentlichungen

4.1 Selective Discrimination between CO and H₂ with Copper-Ceria

4.1.1 Gliederung und Ergebnisse

In der resistiven Gassensorik müssen Gase in geringen Konzentrationen zuverlässig nachgewiesen werden. Um dies zu erreichen, werden poröse Sensormaterialien eingesetzt, welche mit Katalysatoren beladen werden können, um die Sensoreigenschaften zu verbessern.

Im Rahmen dieser Studie wird geordnet-mesoporöses Ceroxid sowie geordnet-mesoporöses Kupfer-Ceroxid hergestellt und mittels N₂-Physisorption, PXRD, REM und EDX charakterisiert. Die synthetisierten Materialien werden auf ihre sensitiven Eigenschaften gegenüber Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid untersucht. Geordnet mesoporöses Ceroxid hat sich als schlechtes Sensormaterial mit geringen Sensorantworten und einem hohen Widerstand herausgestellt. Durch den Zusatz von Kupfer wird der Widerstand des Sensors reduziert und die Sensorantwort gesteigert, so dass untere Detektionsgrenzen von 5 ppm Kohlenstoffmonoxid und 15 ppm Wasserstoff erreicht werden können. Es zeigen sich stärkere Sensorantworten auf Kohlenstoffmonoxid sowie eine höhere Selektivität in Gegenwart von Wasserstoff. Diese höhere Selektivität deckt sich mit den Untersuchungen aus der Katalyse, wo eine bevorzugte Oxidation von Kohlenstoffmonoxid festgestellt wurde. Hier ist Kupfer-Ceroxid für seine bevorzugte katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonoxid in Gegenwart von Wasserstoff bekannt und wird deshalb als CO-PROX-Katalysator eingesetzt.

Beteiligung an dieser Veröffentlichung

Dominik Baier, Christian Weinberger, und Michael Tiemann: Widerstandsmessungen, Auswertung, Verfassung und Überarbeitung des Manuskripts, Projektidee

Tatiana Priamushko, Freddy Kleitz: Synthese und Materialcharakterisierung, Verfassung und Überarbeitung von dem Manuskript

4.1.2 Manuskript

Downloaded via UNIV PADERBORN on January 2, 2025 at 20:19:31 (UTC).
 See <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> for options on how to legitimately share published articles.

ACS SENSORS

pubs.acs.org/acssensors Article

Selective Discrimination between CO and H₂ with Copper–Ceria-Resistive Gas Sensors

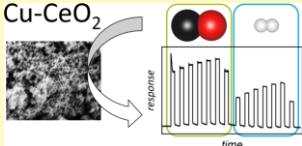
Dominik Baier, Tatiana Priamushko, Christian Weinberger, Freddy Kleitz,* and Michael Tiemann*

 Cite This: *ACS Sens.* 2023, 8, 1616–1623  Read Online

ACCESS |  Metrics & More |  Article Recommendations |  Supporting Information

ABSTRACT: The production of hydrogen and the utilization of biomass for sustainable concepts of energy conversion and storage require gas sensors that discriminate between hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO). Mesoporous copper–ceria (Cu–CeO₂) materials with large specific surface areas and uniform porosity are prepared by nanocasting, and their textural properties are characterized by N₂ physisorption, powder XRD, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The oxidation states of copper (Cu⁺, Cu²⁺) and cerium (Ce³⁺, Ce⁴⁺) are investigated by XPS. The materials are used as resistive gas sensors for H₂ and CO. The sensors show a stronger response to CO than to H₂ and low cross-sensitivity to humidity. Copper turns out to be a necessary component; copper-free ceria materials prepared by the same method show only poor sensing performance. By measuring both gases (CO and H₂) simultaneously, it is shown that this behavior can be utilized for selective sensing of CO in the presence of H₂.

KEYWORDS: *gas sensor, chemiresistor, carbon monoxide, hydrogen, nanostructure, mesoporous, CeO₂, Cu–CeO₂, CO-PROX, catalysis*



Carbon monoxide (CO) and hydrogen (H₂) are two of the most important chemicals in an increasing number of modern concepts of sustainable energy and resource management.¹ In particular, the utilization of hydrogen as a clean energy carrier, e.g., in H₂ fuel cells, is becoming more and more important. However, traces of CO (in low ppm concentrations) may compromise the performance of proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs), acting as a poison to the anode.^{2,3} The utilization of biomass for the production of hydrogen and other synthetic fuels as well as many other chemicals is also receiving increasing attention.^{4,5} In the latter context, both CO and H₂ occur simultaneously, such as in the water gas shift reaction.⁶ Carbon monoxide is also used for carbonylation of organic compounds or for the Fischer–Tropsch synthesis, to name just a few examples.^{7,8} In addition, H₂ can be used for selective reduction of carbon dioxide (CO₂) to CO (reverse water gas shift reaction), which offers new perspectives in CO₂ sequestration and valorization.^{9,10} For all these applications, there is a need for reliably monitoring of the concentrations of both H₂ and CO in chemical plants, in fuel cells, and in an ambient environment.

The obvious key requirements for a reliable gas sensor include high sensitivity, fast response, long-term performance stability, and, in particular, high selectivity to the target gas. Semiconductor-based resistive sensors are one of the most frequent types of gas sensors; they respond to surface-chemical reactions of the target gases by a change in electrical conductivity. They are usually operated at elevated temperature.^{11–13} In the case of CO and H₂, the discrimination of both gases poses a particular challenge since resistive sensors usually show strong response to both of them.^{13,14} In many

respects, several parallels between metal oxide-based resistive sensors and metal oxide-based heterogeneous catalysts for gas-phase reactions become apparent.^{15–17} Both processes (gas sensing and catalysis) involve similar steps, such as adsorption, surface reaction, desorption, and surface regeneration. Even though a potent catalyst may not necessarily turn out to be a satisfying gas sensor, it is still reasonable to combine both fields of research. Inspired by the strong potential of ceria-based materials (CeO₂) in catalysis,^{18–22,45} we investigate their utility as selective gas sensors. Ceria-based materials exhibit unique redox-chemical properties, which is why they play an important role as catalysts in the preferential oxidation of carbon monoxide (CO) in the presence of hydrogen (H₂). This process, termed CO-PROX, is essential for the purification of H₂-rich streams since CO in low quantities tends to act as a catalyst poison.²³ In particular, copper-modified ceria materials (Cu–CeO₂) are known to be highly effective CO-PROX catalysts at low temperature,^{24,25} especially when they exhibit large specific surface areas.^{26,27} Their performance is governed by the electron exchange between the redox pairs Cu²⁺/Cu⁺ and Ce⁴⁺/Ce³⁺, and the stabilization of Cu⁺ is one of the main reasons for selective oxidation of either CO or H₂.^{28–32} Cu⁺ is needed because it is an active site for CO oxidation;²⁸

Received: December 14, 2022

Accepted: March 24, 2023

Published: April 5, 2023



otherwise (i.e., in the case of Cu^{2+}), H_2 is oxidized.^{33–35} Furthermore, the significance of oxygen vacancies must be stressed, especially concerning the long-term stability of the catalyst.^{23,36}

Despite the comprehensive literature on ceria in the field of catalysis, its investigation as a resistive gas sensor is sparse. Roy et al. used ceria nanoparticles (50–60 nm) for CO sensing (10–30 ppm) at 250–500 °C and observed a low cross-sensitivity to formaldehyde, hydrogen sulfide, ammonia, and *n*-butane.³⁷ Li and Zhang investigated the potential of ceria nanospheres (with specific surface areas of ca. 20 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) in the detection of H_2 (200–4000 ppm) at 100 °C; they observed a certain selectivity to H_2 over CO, especially for large concentrations (5000 ppm).³⁸ Ortega et al. synthesized ceria particles decorated with Eu and La ($\{\text{Eu},\text{La}\}/\text{Ce}$ up to 8.5%) and observed an improved sensor response to CO.³⁹ Similar findings were obtained by Izu et al. for zirconia-modified ceria.^{40,41} Amoresi et al. investigated the impact of the sample morphology in Ni_2O_3 -decorated ceria nanostructures on the CO gas-sensing performance.⁴²

For surface-chemical reactions such as the ones occurring in gas-sensing or heterogeneous catalysis, large specific surface areas of the active material are obviously desirable if not compulsory. In this respect, nanoporous metal oxides prepared by nanocasting are particularly useful. The nanocasting approach is based on the utilization of porous structure matrices (mostly silica) and their structural replication at the nanometer scale.^{13,43–46} This method allows controlling the structural/textural properties of the products (surface area, pore size, and pore volume) by choice of various matrices. The utilization of a structure matrix yields products with a high degree of thermal stability. Most importantly, homogeneous doping or the preparation of mixed metal oxides is easy to achieve by varying the respective precursor composition. In addition, the phase purity and crystallinity of the (mixed) metal oxides can be controlled by varying the annealing conditions. Here, we present the CO and H_2 gas-sensing properties of nanoporous CeO_2 and $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ materials prepared by nanocasting from porous KIT-6 silica.⁴⁷ The materials are characterized with respect to their structural and textural properties, such as porosity, crystallinity, and chemical composition. In particular, the impact of copper incorporation in the ceria materials is investigated. Gas-sensing measurements focus on the selectivity to either of the two analyte gases (CO and H_2) and to the cross-sensitivity to humidity.

MATERIALS AND METHODS

Materials. Pluronic P123 block-copolymer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) Sigma-Aldrich, Germany), HCl (37%, Sigma-Aldrich, Germany), *n*-butanol (99%, Thermo Fisher Scientific, Germany), tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Thermo Fisher Scientific, Germany), ethanol (96%, Brenntag, Austria), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Thermo Fisher Scientific, Germany), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, Thermo Fisher Scientific, Germany), *n*-hexane (≥99%, Sigma-Aldrich, Germany), and NaOH pellets (85%, Thermo Fisher Scientific, Germany) were used as purchased.

Synthesis. Ordered mesoporous KIT-6 silica powder was synthesized according to Kleitz et al.^{47,48} Pluronic P123 block-copolymer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) served as the structure-directing agent. In a typical synthesis, 5.13 g of Pluronic P123 was dissolved in a solution of concentrated HCl (9.92 g, 37%) and distilled water (185.33 g). This mixture was stirred at 35 °C until complete dissolution of the polymer. Then, *n*-butanol (5.13 g), as the second structure-directing agent, was added at once, and the mixture was

stirred overnight at 35 °C. 11.03 g of TEOS was added to the solution in one shot, followed by stirring at 35 °C for 24 h. Afterward, the mixture was heated to 40 or 100 °C for 48 h in a convection oven (Binder, Germany). The resulting white solid product was filtered hot without washing and dried for 2 h at 100 °C and then overnight at 140 °C. Subsequently, the powder was extracted in a solution of 200 mL of ethanol with two drops of concentrated HCl (37%). Finally, the silica material was calcined in air at 550 °C for 3 h.

Ordered mesoporous metal oxides were synthesized using KIT-6 silica matrices with the one-step impregnation nanocasting method.⁴⁵ Metal nitrates were used as metal precursors. Typically, the nitrates (2.5 g for KIT-6 aged at 100 °C and 1.5 g for KIT-6 aged at 40 °C) were pre-mixed in stoichiometric proportion together with KIT-6 silica powder (1 g, vacuum-dried at 150 °C overnight) and ground in an agate mortar in the presence of *n*-hexane (10 mL) until a homogeneous mixture was formed. The resulting mixture was subsequently dispersed in *n*-hexane (30 mL) and stirred overnight under reflux at 80 °C. After cooling, the solid products were collected by filtration, air-dried at 70 °C, and then calcined at 500 °C for 5 h with a heating ramp of 1 °C min⁻¹ in air. The calcination conditions correspond to those used in the gas-sensing experiments, where synthetic air is used as the carrier gas at high temperature (see below). Then, the silica matrix was selectively removed by treating the powders twice with NaOH (2 M, 24 h at 80 °C). Finally, the samples were washed twice with distilled water and once with ethanol and air-dried at 70 °C overnight. Single CeO_2 and mixed $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ were synthesized using both templates. The samples are labeled CeO_2-X for ceria without copper and $\text{Cu}-\text{CeO}_2-X$ with copper. X stands for the hydrothermal treatment temperature (°C) employed for the synthesis of the respective KIT-6 silica that was used for the nanocasting of the metal oxide, i.e., 40 or 100 °C. The desired loading of Cu additives in mixed metal oxides was ≈30 wt % of the total CeO_2 .

Characterization. The porosity and textural properties of the products were analyzed using N_2 physisorption isotherms measured at –196 °C on an Anton Paar QuantaTech Inc. iQ2 instrument (Boynton Beach, FL, USA). The samples were outgassed under vacuum at 150 °C for 12 h before measurement. The specific surface area was calculated using the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation applied to data points measured in the relative pressure range $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.30$, and the pore volume was calculated at a relative pressure of 0.99. Pore size distribution was calculated by applying the non-local density functional theory (NLDFT) kernel on the (metastable) adsorption branch, considering an amorphous SiO_2 (oxide) surface and a cylindrical pore model. The calculations were carried out using the ASiQwin 5.2 software provided by Anton Paar QuantaTech Inc.

Wide-angle powder X-ray diffractograms were recorded on a PANalytical EMPYREAN diffractometer equipped with the PIXcel3D detector (Malvern PANalytical, United Kingdom) in reflection geometry (Bragg–Brentano HD). Low-angle diffraction data were collected in a transmission geometry (Focusing Mirror) using $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ radiation operated at a voltage of 45 kV and a tube current of 40 mA. Measurements were performed in the continuous mode with a speed of 93 s per $^{\circ}/2\theta$ and 120 s per $^{\circ}/2\theta$ for the reflection and transmission modes, respectively.

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken using a Verios 460 field emission scanning electron microscope (FEI) at an accelerating voltage of 5 kV and a decelerating voltage of 4 kV to have a landing voltage of 1 kV. The sample for SEM imaging was dispersed on a carbon tape and kept under vacuum for 1 h before imaging. Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using a Titan G2 ETEM (FEI) at an accelerating voltage of 300 kV. The sample for TEM imaging was prepared by dropping a small amount of ethanol containing a suspended powder sample on a holey carbon film-coated 300 mesh copper grid. Elemental mapping was performed using STEM combined with energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. For elemental mapping, a spot on the grid with no copper bar was chosen. Moreover, bulk EDX analysis was performed using an EDX detector (Oxford Instruments) as an additional equipment for a Zeiss Supra 55 VP SEM (Faculty Center

for Nanostructure Research, University of Vienna, Vienna, Austria). The samples were pressed into pellets before these measurements.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Nexas, Thermo-Scientific, Massachusetts, USA) was performed using an Al-K α radiation source operating at 72 W and an integrated flood gun. A pass energy of 200 eV, "Standard Lens Mode", CAE Analyzer Mode, and an energy step size of 1 eV for the survey spectrum were used. The diameter of the X-ray beam was 400 μ m. High-resolution spectra of C 1s, O 1s, Ce 3d, and Cu 2p were acquired with 50 passes at a pass energy of 50 eV and an energy step size of 0.1 eV. Routine XPS spectra analysis was performed on the Avantage software (Thermo Avantage v5.9922). The binding energy was calibrated using the C 1s peak (284.8 eV).

Gas Sensor Preparation and Measurement. For the preparation of gas sensors, 25 mg of the metal oxide was dispersed in 1 mL of water and sonicated for 5 min. 2 μ L of the dispersion was drop-coated on a sensor substrate with an interdigitated electrode array and an integrated 10 Ohm platinum heating element (UST Germany, substrate size 3 \times 3 mm, mounted in T039 base). The sensor was dried at room temperature. Before measurement, the sensors were first treated at 350 °C for 24 h and at the measurement temperature for an additional 24 h. Dry synthetic air (79.6% N₂ and 20.4% O₂, Air Liquide) was used as the carrier gas. CO (496 \pm 9.9 ppm, Air Liquide), H₂ (10060 \pm 200 ppm, Air Liquide), and H₂O vapor were dosed by using flowmeters and added separately or simultaneously. The overall gas flow was 350 mL min⁻¹ in all measurements. A constant gas flow was maintained by using a mass flow controller in a custom-built setup. The flow controllers adjust the flow of the dry and wet synthetic air and of the CO and H₂ gases. To obtain humid air, the dry synthetic air was passed through liquid water at room temperature (ca. 23 °C). The moist synthetic air was then mixed with dry synthetic air. The relative humidity of the gas flow was adjusted via the volume flows of the dry and humid synthetic air. The air stream was then mixed with the test gas. To ensure a constant volume flow of the test gas during the measurement, the volume flow of the test gas was set 1 min before the test gas was offered to the sensor and delivered to the room air. The test gas was then mixed with the carrier gas and fed to the sensor. The mass flow controller for the gas flow of carbon monoxide worked in the range of 10–100 mL, and the mass flow controller for hydrogen worked in the range of 2–20 mL. The resistance of the sensor was measured using a KEYSIGHT 34972A LXI Data Acquisition system. The relative humidity values always refer to room temperature (approx. 23 °C).

RESULTS AND DISCUSSION

Materials Characterization. We prepared two ordered mesoporous KIT-6 silica materials (KIT-6-40 and KIT-6-100) according to a previously reported procedure,^{47,48} applying two distinct aging temperatures during the synthesis (40 and 100 °C). The silicas then served as the structural molds for the preparation of CeO₂ and Cu–CeO₂ by nanocasting (see the Materials and Methods section). The aging temperature during the KIT-6 synthesis affects the pore wall thickness of the silica and, thus, the pore size of the respective metal oxide replica (nanocast) material. The resulting (silica-free) materials exhibit mesopore sizes of ca. 16–17 nm (nanocast from KIT-6-40) and ca. 10 nm (from KIT-6-100), as shown in Table 1. The corresponding N₂ physisorption isotherms and pore size distribution curves are shown in the Supporting Information section (Figure S1). The isotherms exhibit further uptake at relative pressures above 0.95, which can be attributed to interparticle porosity. This partly contributes to the specific pore volume but not so much to the specific surface area.

The porosity and the long-range periodic order of the mesopores of the Cu–CeO₂ materials can also be seen in the SEM images (Figure 1) and in the TEM images (Figure 2). The porous particles exhibit (agglomerated) particle sizes from several hundred nanometers to several micrometers. EDX

Table 1. Textural Parameters and Porosity of (Silica-Free) CeO₂ and Cu–CeO₂ Samples^a

sample	pore size/nm	$A_{\text{BET}}^b/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_p^c/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
CeO ₂ -40	16.4	148	0.95
CeO ₂ -100	10.1	125	0.69
Cu–CeO ₂ -40	16.7	175	0.81
Cu–CeO ₂ -100	10.1	153	0.69

^aNanocast from KIT-6-40 or KIT-6-100. ^bBET surface area. ^cPore volume.

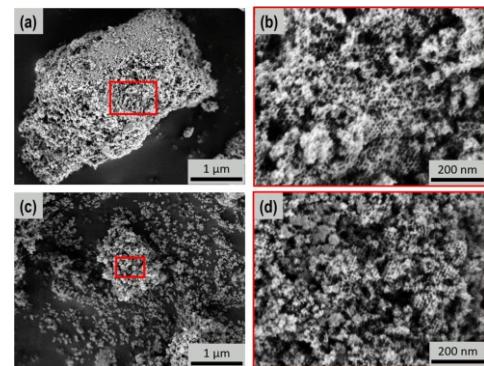
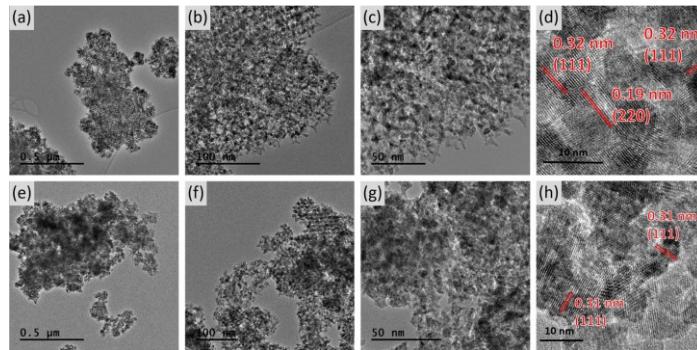
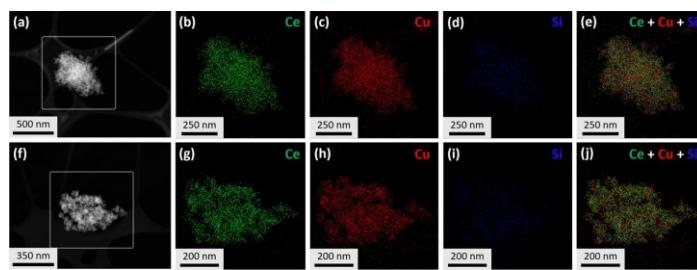


Figure 1. SEM images of (a,b) Cu–CeO₂-40 and (c,d) Cu–CeO₂-100.

mapping confirms a homogeneous dispersion of copper within the ceria network and only low amounts of residual silicon originating from the nanocasting process (Figure 3). Previous studies on Cu–CeO₂ materials prepared by the same method showed an increased density of oxygen vacancies (observed by Raman spectroscopy) due to the presence of copper, which further indicates its homogeneous distribution in the materials.²⁶

The periodic structure at the nanometer length scale is also apparent from the low-angle powder XRD patterns (Figure S2a). They exhibit an intense diffraction peak at low 2 θ values. Assuming a successful structure replication from the KIT-6 silica matrix, this reflection can be indexed as the (211) reflection of the Ia3d symmetry of the mesopore system. However, the absence of further reflections indicates a certain loss of structural order during the replication process, as frequently observed.²⁶ Furthermore, the crystalline nature at the atomic length scale is confirmed by the wide-angle powder XRD patterns (Figure S2b), which belong to the face-centered cubic Fm3m crystal structure of CeO₂. Only very small amounts of other oxide phases of copper are observed, which suggests that Cu species are highly dispersed or incorporated in the ceria lattice. This is agreement with the EDX data in Figure 3 and with our previous findings.²⁶ A shift in the lattice constant is not detectable.

Since the materials' surface composition is important for their sensing performance, we collected XPS spectra for all the elements present in the Cu–CeO₂ materials. The results are shown in Figure S3. The O 1s spectra of all samples look rather similar (Figure S3a,b) and consist of several peaks which are typically assigned to M–O bonds (O1), OH groups (O2), and adsorbed H₂O (O3). Additionally, there is a strong peak at

Figure 2. TEM images of Cu-CeO₂-40 (a–d) and Cu-CeO₂-100 (e–h).Figure 3. Elemental mapping (Ce, Cu, and Si) by EDX in Cu-CeO₂-40 (a–e) and Cu-CeO₂-100 (f–j).

higher binding energies in the case of Cu-CeO₂-40 sample. It may originate from the influence of chemisorbed water at the surface of the sample. Some researchers assign such oxygen peaks to the presence of vacancies, which in our case might be caused by the existence of Ce³⁺ at the surface of this sample.⁴⁹ Further analysis of the XPS spectra of Ce 3d highlights the difference between the samples. As expected, the oxidation state of Ce differs between the samples (Figure S3c,d). In the case of Cu-CeO₂-100, only Ce⁴⁺ species at the surface of the material are observed, while the Cu-CeO₂-40 sample exhibits multiple peaks that can be assigned to both Ce⁴⁺ and Ce³⁺.⁴⁹ This finding confirms the suggestion made for the fitting of O 1s spectra and explains the presence of the additional oxygen peak at higher binding energies.⁵⁰ (Similar observations apply to the copper-free CeO₂ samples; see Figure S4 in the Supporting Information section). The XPS analysis results of Cu 2p in Cu-CeO₂-40 and Cu-CeO₂-100 are shown in Figure S3e,f.⁵¹ They reveal the co-existence of Cu²⁺ and Cu⁺. The presence of Cu²⁺ is more obvious in the case of Cu-CeO₂-40, although strong Cu²⁺ satellite peaks look similar for both samples. It was not possible to calculate the ratio of Cu species at the sample surfaces due to the photoreduction of Cu, which can occur during the XPS analysis, and due to the overlap of the peaks originating from different possible compounds.^{52,53} The redox interplay of Cu⁺ + Ce⁴⁺ ⇌ Cu²⁺ + Ce³⁺ is widely accepted to be the reason for the performance of copper–ceria CO-PROX catalysts²³ and will be investigated further below in the context of CO and H₂ gas sensing.

CO and H₂ Gas-Sensing Studies. We investigated the carbon monoxide (CO) and hydrogen (H₂) gas-sensing

properties of both CeO₂ and Cu-CeO₂. Both materials act as chemiresistors, i.e., their electrical resistances change upon surface-chemical interaction with the target gas molecules. Both materials exhibit *n*-type semiconducting behavior, which means that reducing gases, such as CO and H₂, induces a decrease in resistance.^{54,55} However, both materials show generally quite high base resistances at low temperature. Below ca. 450 °C, the resistances turned out to be too high (>100 MΩ) for a reliable gas-dependent measurement.

Samples replicated from KIT-6-40 (CeO₂-40 and Cu-CeO₂-40) turned out to show stronger response to CO and H₂ than those obtained from KIT-6-100 (CeO₂-100 and Cu-CeO₂-100). This finding is consistent with the fact that these materials exhibit larger specific surface areas (see Table 1). Otherwise, both types of materials show similar sensing behavior, which is why, in the following, we will discuss only the CeO₂-40 and Cu-CeO₂-40 samples. The results for CeO₂-100 and Cu-CeO₂-100 are shown in the Supporting Information section (Figures S5–S9).

The most significant difference between CeO₂ and Cu-CeO₂ is their cross-sensitivity to humidity. Figure 4 shows the responses to CO gas in variable concentrations from 60 ppm to 135 ppm at 600 °C, both under dry conditions and with a relative humidity (r.h.) of 50%. The response is defined here as $1 - R/R_0$, where R is the measured electrical resistance in the presence or absence of the target gas and R_0 is the resistance before the first exposure. Obviously, Cu-CeO₂ shows a more stable baseline resistance, a stronger response to CO, and a substantially lower cross-sensitivity to humidity. Also, the baseline resistance R_0 of Cu-CeO₂ (ca. 4 MΩ under dry

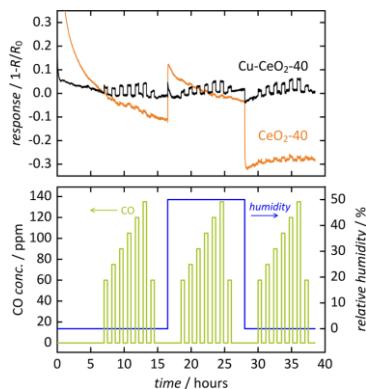


Figure 4. Response of CeO_2 -40 and $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ -40 to CO gas in variable concentration under dry and humid (50% r.h.) conditions at $600\text{ }^\circ\text{C}$.

conditions) is generally lower than that of CeO_2 (ca. $40\text{ M}\Omega$). For CeO_2 , temperatures lower than $600\text{ }^\circ\text{C}$ resulted in resistances too high to measure ($>100\text{ M}\Omega$), while $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ allowed lower temperatures, below $450\text{ }^\circ\text{C}$ (see below).

In the case of CeO_2 , the response to CO is barely stronger than statistical noise, both under dry and humid conditions. Humidity, however, has a very strong impact. In fact, the cross-sensitivity to humidity is much higher than the response to CO, which means that this material is unsuitable as a CO sensor. Contrary to that, the $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ material shows a much better response to CO and a weaker cross-sensitivity to humidity. Apparently, the presence of copper has a very favorable impact regarding the suitability of the material as a humidity-resilient CO sensor.

Next, we investigated the response of $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ to CO as well as to H_2 at temperatures lower than $600\text{ }^\circ\text{C}$ under dry conditions. We found that a minimum temperature of $450\text{ }^\circ\text{C}$ is required for sufficiently low base resistances (no greater than ca. $100\text{ M}\Omega$). This is the optimal working temperature, as any higher temperature results in lower response. Figure 5 shows the responses at 450 and $550\text{ }^\circ\text{C}$. Both target gases were offered consecutively (i.e., non-simultaneously). For each concentration, starting at 60 ppm , the respective gas was supplied for 30 min , followed by a period of no gas supply. The concentrations were increased in steps of 15 ppm up to 135 ppm . Then, another gas offer of 60 ppm was supplied to check if the sensor response is affected by the previously offered gas concentrations ("gas sensor memory"). This is the case only in a low degree, especially for H_2 .

The sensor shows a relative selectivity to CO over H_2 . For both gases, the response is significantly stronger at 450 than at $550\text{ }^\circ\text{C}$. Figure 6 shows a plot of the response values vs. gas concentrations, revealing an approximately linear relationship. Both the response and recovery after gas supply occur quite promptly, with the response/recovery time t_{90} (i.e., time until 90% of response/recovery) in the range of 10 s ($\pm 2\text{ s}$), which corresponds to the time delay of the gas mixing setup due to the dead volume at a gas flow rate of 350 mL min^{-1} . The strongest response signals (to CO at $450\text{ }^\circ\text{C}$) show an initial overshooting behavior (see Figure 5), i.e., an instantaneous peak that soon equilibrates, especially for the very first gas

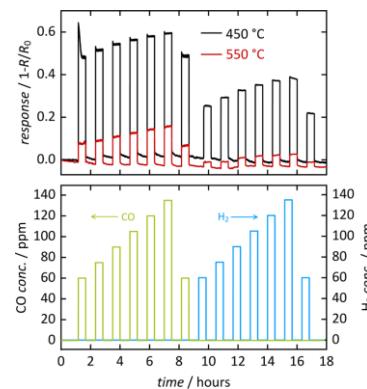


Figure 5. Response of $\text{Cu}-\text{CeO}_2$ -40 to CO and H_2 gas, offered consecutively in variable concentration at 450 and $550\text{ }^\circ\text{C}$, under dry conditions.

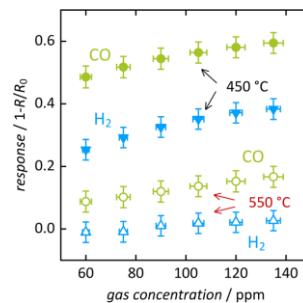


Figure 6. Response values from Figure 5 vs. gas concentration. (Green: response to CO, blue: response to H_2 , filled symbols: $450\text{ }^\circ\text{C}$, and hollow symbols: $550\text{ }^\circ\text{C}$; vertical error bars account for repeated measurements and signal noise and horizontal error bars account for uncertainties in gas pressure and flow controllers.)

supply; the response values in Figure 6 are the ones after those peaks. In addition to CO and H_2 , we also investigated the cross-sensitivity to carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4), which turned out to be negligible (see Figure S10 in the Supporting Information).

Standard models explain the impact of reducing gases (such as CO and H_2) on the electrical resistance of *n*-type semiconducting metal oxides by chemical reaction with surface-ionosorbed oxygen species.^{54,56} These oxygen species act as extrinsic surface acceptor states, thereby depleting the surface-near regions of electrons. They are removed upon oxidation of the target gas molecules (here, CO to CO_2 and H_2 to H_2O), which diminishes the depletion. In the case of CeO_2 and $\text{Cu}-\text{CeO}_2$, this oxidation of target gas molecules is obviously catalyzed by the presence of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ and $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox couples.^{37,41} The stronger response to CO than to H_2 suggests a generally higher reactivity under the conditions applied here.

The observed selectivity to CO over H_2 is consistent with the fact that copper–ceria-based materials are excellent PROX catalysts.^{21,24–26} CO is expected to be preferentially converted

as compared to H_2 , especially when large amounts of Cu^+ and low amounts of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ are present.^{23,28} To study this selectivity in more detail, we carried out gas-sensing measurements with simultaneous supply of both CO and H_2 , as shown in Figure 7. First, a continuous supply of 90 ppm H_2 was

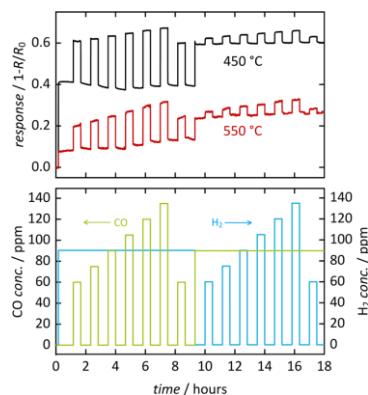


Figure 7. Response of $\text{Cu}-\text{CeO}_2-40$ to CO and H_2 gases offered simultaneously in variable concentration at 450 and 550 °C under dry conditions.

offered, while the CO concentration was varied in the same way as before. Then, the same scheme was applied in the opposite way, i.e., continuous supply of 90 ppm CO and variable H_2 concentration. Again, stronger responses are observed at 450 °C than at 550 °C. Extrapolation of these response values suggests lower detection limits of 5 ppm CO and 15 ppm H_2 , respectively (at 450 °C).

To compare the results obtained from consecutive (i.e., non-simultaneous) supply of both target gases (see Figure 5) and from simultaneous supply (see Figure 7), all response data vs gas concentrations are plotted in Figure 8. At a temperature of 450 °C, the response to CO in the absence of H_2 is stronger by a factor of ca. 1.5 than in the presence of H_2 . This effect is more pronounced for the opposite situation: The response to H_2 in the absence of CO is stronger by a factor of ca. 3 than in the presence of CO . These findings suggest that CO and H_2

compete for adsorption sites at the sensor's surface. When the competing gas is present, fewer adsorption sites are available, resulting in lower reaction rates and, thus, weaker response. CO shows a stronger tendency than H_2 to occupy the adsorption sites and, thus, to make them unavailable to the competing gas. However, at 550 °C, the reverse behavior is observed: The response to CO is now stronger in the presence of H_2 , and, likewise, the response to H_2 is now stronger in the presence of CO . Here, the differences are similar for both CO and H_2 and altogether less pronounced than at 450 °C. This observation is consistent with the fact that the adsorption of gas molecules to the sensor's surface is generally weaker at higher temperature. Apparently, the overall degree of active site blocking is now diminished, and competition for active sites is reduced.

CONCLUSIONS

Ordered mesoporous copper–ceria materials with large specific surface areas were synthesized by the nanocasting method. Cu is uniformly distributed in the products and present at the surface as both Cu^+ and Cu^{2+} . The materials are *n*-type semiconductors and can be used as resistive sensors for CO and H_2 gases in low concentration. Copper turns out to be a necessary component; copper-free ceria materials prepared by the same method show only poor sensing performance. Stronger response to CO than to H_2 is observed, consistent with previous findings for preferred catalytic oxidation of CO in the presence of H_2 (CO-PROX catalysis). The sensors are selective to CO over H_2 , as was observed when both gases were offered simultaneously. The two gases show a competitive behavior for active sites at the sensors' surface; CO shows a stronger tendency than H_2 to occupy the active sites, making them unavailable to the competing gas.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssensors.2c02739>.

N_2 physisorption analysis; powder XRD patterns; XPS spectra of $\text{Cu}-\text{CeO}_2$; XPS spectra of CeO_2 ; sensor response of $\text{CeO}_2-100/\text{Cu}-\text{CeO}_2-100$ to $\text{CO}/\text{humidity}$; sensor response of $\text{Cu}-\text{CeO}_2-100$ to CO/H_2 (consecutive); sensor response values from Figure S6 vs. gas concentration; sensor response of $\text{Cu}-\text{CeO}_2-100$ to CO/H_2 (simultaneous); sensor response values from Figures S6 and S8 vs. gas concentration; sensor response of $\text{Cu}-\text{CeO}_2-40$ to CO_2 and CH_4 ; sensor response of $\text{Cu}-\text{CeO}_2-100$ to 90 ppm CO/H_2 ; and performance stability (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Freddy Kleitz — Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry - Functional Materials, University of Vienna, Vienna 1090, Austria; orcid.org/0000-0001-6769-4180; Email: freddy.kleitz@univie.ac.at

Michael Tiemann — Faculty of Science, Department of Chemistry, Paderborn University, Paderborn 33098, Germany; orcid.org/0000-0003-1711-2722; Email: michael.tiemann@upb.de

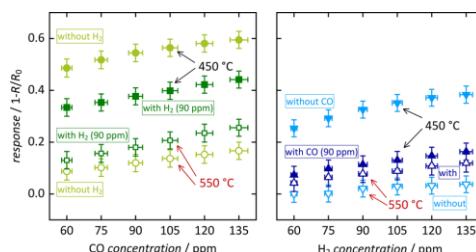


Figure 8. Response values from Figures 5 and 7 vs gas concentration. (Green: response to CO , blue: response to H_2 , filled symbols: 450 °C, and hollow symbols: 550 °C; vertical error bars account for repeated measurements and signal noise and horizontal error bars account for uncertainties in gas pressure and flow controllers.)

Authors

Dominik Baier — Faculty of Science, Department of Chemistry, Paderborn University, Paderborn 33098, Germany
Tatjana Priamushko — Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry - Functional Materials and Vienna Doctoral School in Chemistry (DoSChem), University of Vienna, Vienna 1090, Austria
Christian Weinberger — Faculty of Science, Department of Chemistry, Paderborn University, Paderborn 33098, Germany; orcid.org/0000-0002-2222-7527

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acssensors.2c02739>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

The authors (T.P. and F.K.) acknowledge the funding support of the University of Vienna, Austria.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

T.P. and F.K. thank Dipl.-Ing. Dr. Techn. Andreas Mautner from the Department of the Materials Chemistry of the University of Vienna, Austria, for performing XPS measurements. The authors acknowledge Dr. Jeongchul Kim (Center for Nanomaterials and Chemical Reactions, Institute for Basic Science (IBS), Republic of Korea) and Prof. Ryong Ryoo (KENTECH Institute for Environmental and Climate Technology, Korea Institute of Energy Technology (KENTECH), Republic of Korea) for the TEM, SEM, and STEM investigations.

REFERENCES

- (1) Chu, S.; Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **2012**, *488*, 294–303.
- (2) Brown, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *Int. J. Hydrog. Energy* **2001**, *26*, 381–397.
- (3) Song, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal. Today* **2002**, *77*, 17–49.
- (4) Dawood, F.; Andal, M.; Shafiqullah, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3847–3869.
- (5) Pal, D. B.; Singh, A.; Bhatnagar, A. A review on biomass based hydrogen production technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 1461–1480.
- (6) Chen, W.-H.; Chen, C.-Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. *Appl. Energy* **2020**, *258*, 114078.
- (7) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Rev* **2006**, *106*, 4044–4098.
- (8) Wang, W.; Wang, S. P.; Ma, X. B.; Gong, J. L. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727.
- (9) Lin, L.; Yao, S.; Liu, Z.; Zhang, F.; Li, N.; Vovchok, D.; Martínez-Arias, A.; Castañeda, R.; Lin, J.; Senanayake, S. D.; Su, D.; Ma, D.; Rodriguez, J. A.; Rodriguez, J. A. In Situ Characterization of Cu/CeO₂ Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation: Morphological Effects of Nanostructured Ceria on the Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12934–12943.
- (10) Sang, R.; Hu, Y.; Razzaq, R.; Mollaert, G.; Atia, H.; Bentrup, U.; Sharif, M.; Neumann, H.; Junge, H.; Jackstell, R.; Maes, B. U. W.; Beller, M. A practical concept for catalytic carbonylations using carbon dioxide. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4432.
- (11) Yamazoe, N.; Shimane, K. New perspectives of gas sensor technology. *Sens. Actuators B* **2009**, *138*, 100–107.
- (12) Bulemo, P. M.; Cheong, J. Y. Review on Porosity Control in Nanostructured Semiconducting Metal Oxides and Its Influence on Chemiresistive Gas Sensing. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 1027–1049.
- (13) Wagner, T.; Haffer, S.; Weinberger, C.; Klaus, D.; Tiemann, M. Mesoporous Materials as Gas Sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4036–4053.
- (14) Van den Broek, J.; Weber, I. C.; Günther, A. T.; Pratsinis, S. E. Highly selective gas sensing enabled by filters. *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 661–684.
- (15) Védrine, J. C. Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 577–588.
- (16) Müller, S. A.; Degler, D.; Feldmann, C.; Türk, M.; Moos, R.; Fink, K.; Studt, F.; Gerthsen, D.; Bärsan, N.; Grunwaldt, J.-D. Exploiting Synergies in Catalysis and Gas Sensing using Noble Metal-Loaded Oxide Composites. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 864–880.
- (17) Monter-Guzmán, J. Y. M.; Chu, X.; Comini, E.; Epifani, M.; Zanella, R. How Chemoresistive Sensors Can Learn from Heterogeneous Catalysis. Hints, Issues, and Perspectives. *Chemosensors* **2021**, *9*, 193.
- (18) Razmgar, K.; Altarawneh, M.; Oluwoye, I.; Senanayake, G. Ceria-Based Catalysts for Selective Hydrogenation Reactions: A Critical Review. *Catal. Surv. Asia* **2021**, *25*, 27–47.
- (19) Rodriguez, J. A.; Grinter, D. C.; Liu, Z.; Palomino, R. M.; Senanayake, S. D. Ceria-Based Model Catalysts: Fundamental Studies on the Importance of the Metal-Ceria Interface in CO Oxidation, the Water-Gas Shift, CO₂ Hydrogenation, and Methane and Alcohol Reforming. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1824–1841.
- (20) Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987–6041.
- (21) Konsolakis, M. The Role of Copper–Ceria Interactions in Catalysis Science: Recent Theoretical and Experimental Advances. *Appl. Catal. B* **2016**, *198*, 49–66.
- (22) Tang, W.-X.; Gao, P.-X. Nanostructured Cerium Oxide: Preparation, Characterization, and Application in Energy and Environmental Catalysis. *MRS Commun.* **2016**, *6*, 311–329.
- (23) Davó-Quinónero, A.; Baillón-García, E.; López-Rodríguez, S.; Juan-Juan, J.; Lozano-Castelló, D.; García-Melchor, M.; Herrera, F. C.; Pellegrin, E.; Escudero, C.; Bueno-López, A. Insights into the Oxygen Vacancy Filling Mechanism in CuO/CeO₂ Catalysts: A Key Step Toward High Selectivity in Preferential CO Oxidation. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6532–6545.
- (24) Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 439–520.
- (25) Martínez-Munuera, J. C.; Giménez-Maíogil, J.; Yeste, M. P.; Hungría, A. B.; Cauqui, M. A.; García-García, A.; Calvino, J. J. New Findings Regarding the Role of Copper Entity Particle Size on the Performance of Cu/Ceria-Based Catalysts in the CO-PROX Reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *575*, 151717.
- (26) Yen, H.; Seo, Y.; Kaliaguine, S.; Kleitz, F. Tailored Mesostructured Copper/Ceria Catalysts with Enhanced Performance for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2012**, *51*, 12032–12035.
- (27) Yang, P.; Zhou, S. Y.; Lei, J. H. Effect of Templates on Catalytic Activity of Ordered Mesoporous Ceria for CO Oxidation. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *1033–1034*, 95–98.
- (28) Martínez-Arias, A.; Gamarra, D.; Hungría, A.; Fernández-García, M.; Munuera, G.; Hornés, A.; Bera, P.; Conesa, J.; Cámaras, A. Characterization of Active Sites/Entities and Redox/Catalytic

- Correlations in Copper-Ceria-Based Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Streams. *Catalysts* **2013**, *3*, 378–400.
- (29) Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Soria, J.; Conesa, J. C. Spectroscopic Study of a Cu/CeO₂Catalyst Subjected to Redox Treatments in Carbon Monoxide and Oxygen. *J. Catal.* **1999**, *182*, 367–377.
- (30) Tang, X.; Zhang, B.; Li, Y.; Xu, Y.; Xin, Q.; Shen, W. CuO/CeO₂ Catalysts: Redox Features and Catalytic Behaviors. *Appl. Catal. A* **2005**, *288*, 116–125.
- (31) Wang, C.; Cheng, Q.; Wang, X.; Ma, K.; Bai, X.; Tan, S.; Tian, Y.; Ding, T.; Zheng, L.; Zhang, J.; Li, X. Enhanced Catalytic Performance for CO Preferential Oxidation over CuO Catalysts Supported on Highly Defective CeO₂ Nanocrystals. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *422*, 932–943.
- (32) Guo, X.; Qiu, Z.; Mao, J.; Zhou, R. Shape-Controlled Cu_xCe_{1-x}O₂ Nanorods Catalyst and the Active Components Functioned in Selective Oxidation of CO in Hydrogen-Rich Stream. *J. Power Sourc.* **2020**, *451*, 227757.
- (33) Martínez-Arias, A.; Hungria, A. B.; Munuera, G.; Gamarra, D. Preferential Oxidation of CO in Rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of Selectivity and Deactivation under the Reactant Stream. *Appl. Catal. B* **2006**, *65*, 207–216.
- (34) Polster, C. S.; Nair, H.; Baertsch, C. D. Study of Active Sites and Mechanism Responsible for Highly Selective CO Oxidation in H₂ Rich Atmospheres on a Mixed Cu and Ce Oxide Catalyst. *J. Catal.* **2009**, *266*, 308–319.
- (35) Yang, L.; Zhou, S.; Ding, T.; Meng, M. Superior Catalytic Performance of Non-Stoichiometric Solid Solution Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} Supported Copper Catalysts Used for CO Preferential Oxidation. *Fuel Proc. Technol.* **2014**, *124*, 155–164.
- (36) Lu, Z.; Yang, Z.; He, B.; Castleton, C.; Hermansson, K. Cu-Doped Ceria: Oxygen Vacancy Formation Made Easy. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *510*, 60–66.
- (37) Majumder, D.; Roy, S. Development of Low-ppm CO Sensors Using Pristine CeO₂ Nanospheres with High Surface Area. *ACS Omega* **2018**, *3*, 4433–4440.
- (38) Li, H.; Qu, Y.; Zhang, X. The Gas Sensor Utilizing CeO₂ Nanorods for the Low Temperature Detection of Hydrogen. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *130*, 108692.
- (39) Ortega, P. P.; Hangai, B.; Moreno, H.; Rocha, L.; Ramírez, M. A.; Ponce, M. A.; Longo, E.; Simões, A. Z. Tuning Structural, Optical, and Gas Sensing Properties of Ceria-Based Materials by Rare-Earth Doping. *J. Alloys Comp.* **2021**, *888*, 161517.
- (40) Izu, N.; Matsubara, I.; Itoh, T.; Shin, W. Performance of a Carbon Monoxide Sensor Based on Zirconia-Doped Ceria. *J. Asian Ceram. Soc.* **2016**, *4*, 205–208.
- (41) Izu, N.; Shin, W.; Murayama, N. Fast Response of Resistive-Type Oxygen Gas Sensors Based on Nano-Sized Ceria Powder. *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 449–453.
- (42) Ciola Amoresi, R. A.; Cristina de Oliveira, R.; Cichetto, L.; Desimone, P. M.; Aldao, C. M.; Ponce, M. A.; Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Longo, E.; Andres, J.; Simões, A. Z. Pure and Ni₂O₃-Decorated CeO₂ Nanoparticles Applied as CO Gas Sensor: Experimental and Theoretical Insights. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 14014–14025.
- (43) Tiemann, M. Repeated Templating. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 961–971.
- (44) Roggenbuck, J.; Schäfer, H.; Tsoncheva, T.; Minchev, C.; Hanss, J.; Tiemann, M. Mesoporous CeO₂: Synthesis by Nanocasting, Characterisation and Catalytic Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101*, 335–341.
- (45) Yen, H.; Seo, Y.; Guillet-Nicolas, R.; Kaliaguine, S.; Kleitz, F. One-Step-Impregnation Hard Templating Synthesis of High-Surface-Area Nanostructured Mixed Metal Oxides (NiFe₂O₄, CuFe₂O₄ and Cu/CeO₂). *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10473–10475.
- (46) Priamushko, T.; Guillet-Nicolas, R.; Kleitz, F. Mesoporous Nanocast Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *Inorganics* **2019**, *7*, 98.
- (47) Kleitz, F.; Hei Choi, S.; Ryoo, R. Cubic Ia3d Large Mesoporous Silica: Synthesis and Replication to Platinum Nanowires, Carbon Nanorods and Carbon Nanotubes. *Chem. Commun.* **2003**, 2136–2137.
- (48) Kim, T.-W.; Kleitz, F.; Paul, B.; Ryoo, R. MCM-48-Like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7601–7610.
- (49) Wang, B.; Zhu, B.; Yun, S.; Zhang, W.; Xia, C.; Afzal, M.; Cai, Y.; Liu, Y.; Wang, Y.; Wang, H. Fast Ionic Conduction in Semiconductor CeO₂-δ Electrolyte Fuel Cells. *NPG Asia Mater.* **2019**, *11*, 51.
- (50) Ho, C.; Yu, J. C.; Kwong, T.; Mak, A. C.; Lai, S. Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO₂ Nano- and Microstructures. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4514–4522.
- (51) Dan, Z.; Yang, Y.; Qin, F.; Wang, H.; Chang, H. Facile Fabrication of CuO Nanobelts in Ethanol on Nanoporous Cu and Their Photodegradation of Methyl Orange. *Materials* **2018**, *11*, 446.
- (52) Skinner, W. M.; Prestidge, C. A.; Smart, R. S. C. Irradiation Effects During XPS Studies of Cu(II) Activation of Zinc Sulphide. *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 620–626.
- (53) Priamushko, T.; Budiyanto, E.; Eshraghi, N.; Weidenthaler, C.; Kahr, J.; Jahn, M.; Tüysüz, H.; Kleitz, F. Incorporation of Cu/Ni in Ordered Mesoporous Co-Based Spinels to Facilitate Oxygen Evolution and Reduction Reactions in Alkaline Media and Aprotic Li-O₂ Batteries. *ChemSusChem* **2022**, *15*, No. e202102404.
- (54) Barsan, N.; Weimar, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J. Electroceram.* **2001**, *7*, 143–167.
- (55) Tiemann, M. Porous Metal Oxides as Gas Sensors. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8376–8388.
- (56) Yamazoe, N.; Sakai, G.; Shimane, K. Oxide semiconductor gas sensors. *Catal. Surv. Asia* **2003**, *7*, 63–75.

4.1.3 Details zu den veröffentlichten Daten

Supporting Information

Selective Discrimination between CO and H₂ with Copper-Ceria Resistive Gas Sensors

Dominik Baier ¹, Tatiana Priamushko ^{2,3}, Christian Weinberger ¹, Freddy Kleitz ^{2,*}, and Michael Tiemann ^{1,*}

¹ Paderborn University, Faculty of Science, Department of Chemistry, 33098 Paderborn, Germany

² University of Vienna, Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry - Functional Materials, 1090 Vienna, Austria

³ University of Vienna, Vienna Doctoral School in Chemistry (DoSChem), 1090 Vienna, Austria

* E-Mail: freddy.kleitz@univie.ac.at (F.K.); michael.tiemann@upb.de (M.T.)

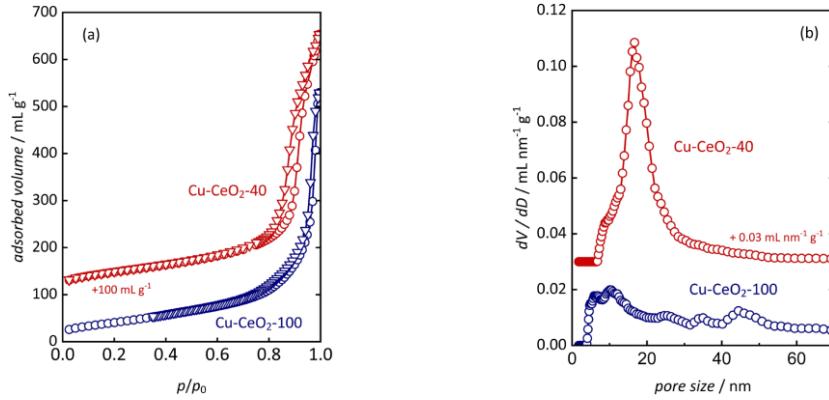


Figure S1. (a) N_2 physisorption isotherms measured at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (\circ adsorption; ∇ desorption) and (b) NLDFT pore size distribution of Cu-CeO₂-40 and Cu-CeO₂-100. The samples show type-IV isotherms with a capillary condensation step above $p/p_0 = 0.6$, as typically observed for mesoporous metal oxides prepared by hard-templating approaches [1,2]. Using silica templates with different pore sizes affords metal oxide nanocasts with different specific surface areas and pore sizes. As expected [3], the specific BET surface area, pore size and pore volume of the nanocast Cu-CeO₂-40 ($175\text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 16.1 nm , and $0.81\text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively) are larger compared to the values of Cu-CeO₂-100 ($153\text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 10.1 nm , $0.69\text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

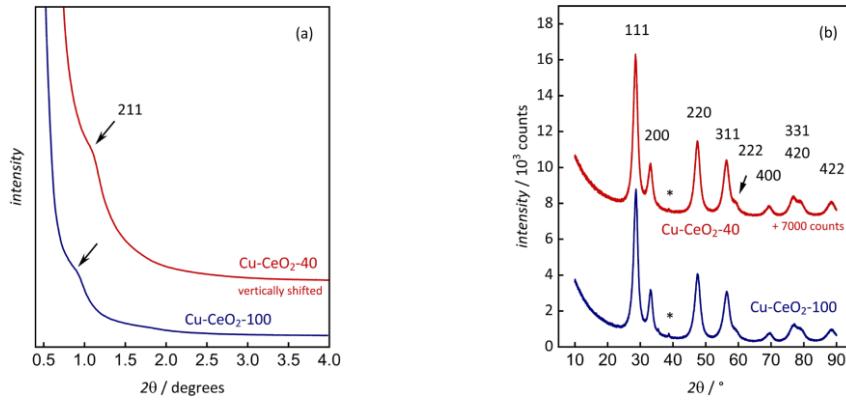


Figure S2. (a) Low-angle and (b) wide-angle powder XRD diagrams of Cu-CeO₂-40 and Cu-CeO₂-100. Ceria exhibits a face centered cubic structure ($Fm\bar{3}m$); * indicates potential CuO reflections.

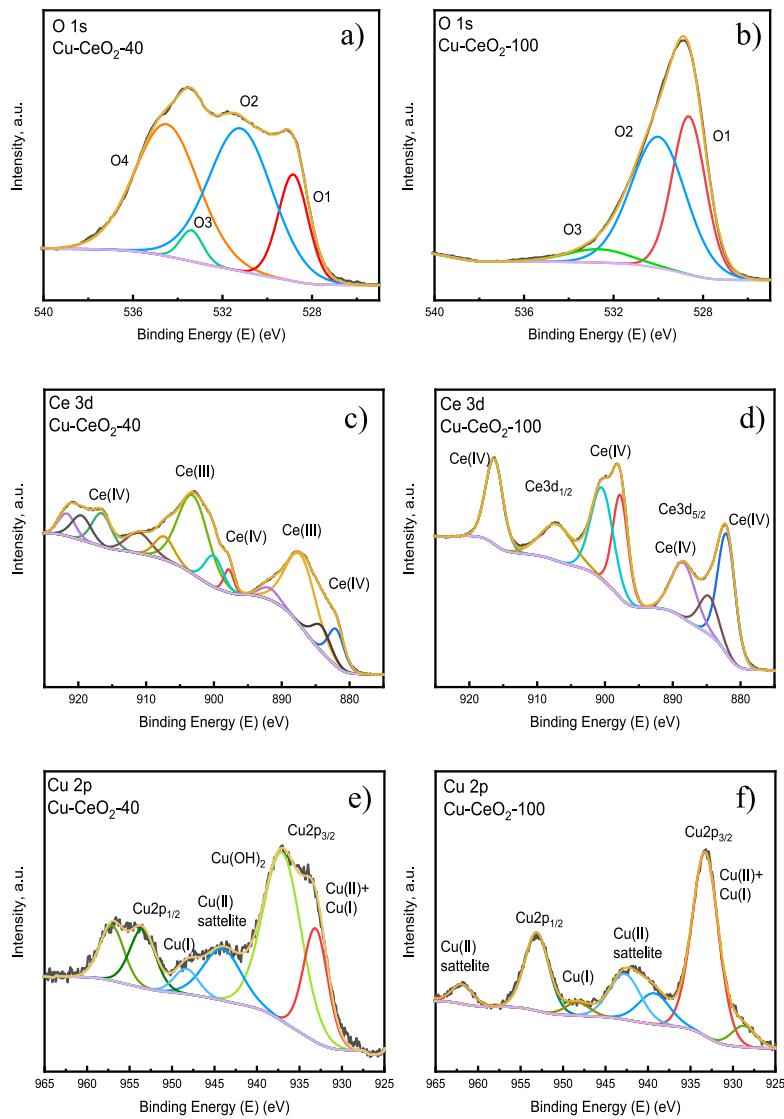


Figure S3. XPS spectra of Cu-CeO₂-40 and Cu-CeO₂-100: O 1s (a,b), Ce 3d (c,d), and Cu 2p (e,f).

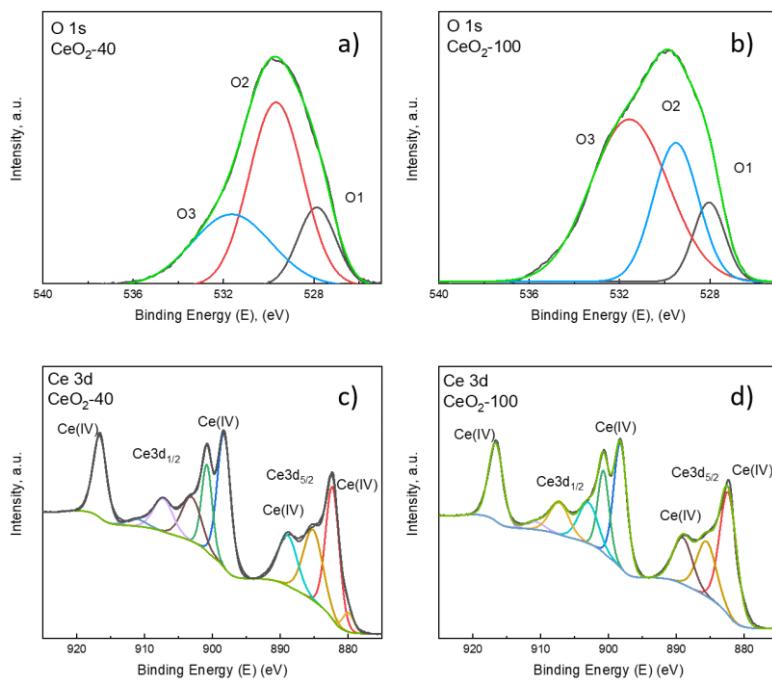


Figure S4. XPS spectra of CeO₂-40 and CeO₂-100 (without Cu): O 1s **(a,b)**, Ce 3d **(c,d)**. The 4+ oxidation state of Ce is almost identical for both materials, suggesting that the pore confinement does not play a role in the formation of CeO₂ in the absence of Cu. Moreover, the spectra look similar to the one of Cu-CeO₂-100.

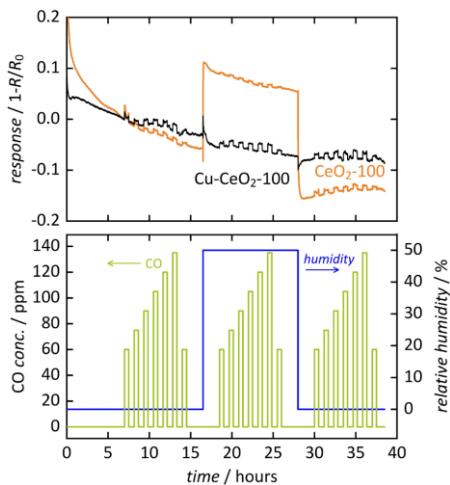


Figure S5. Sensor response of CeO₂-100 and Cu-CeO₂-100 to CO gas in variable concentration under dry and humid (50% r.h.) conditions, at 600 °C.

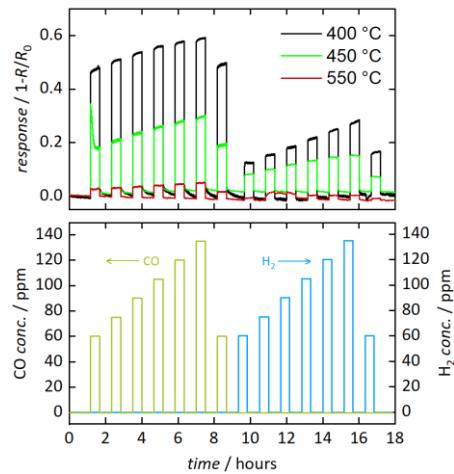


Figure S6. Sensor response of Cu-CeO₂-100 to CO and H₂ gas, offered consecutively in variable concentration at 400 °C, 450 °C, and 550 °C, under dry conditions.

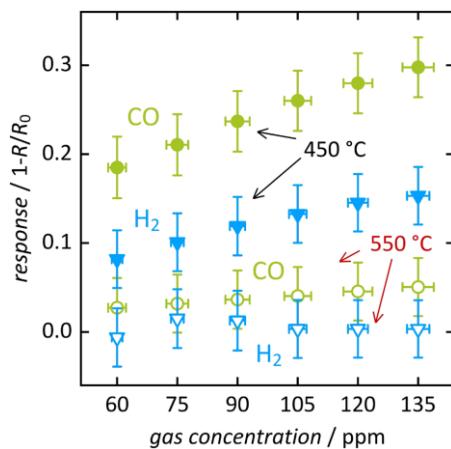


Figure S7. Sensor response values from Figure S6 vs. gas concentration. (Green: response to CO, blue: response to H₂, filled symbols: 450 °C, hollow symbols: 550 °C; vertical error bars account for repeated measurements and signal noise, horizontal error bars account for uncertainties in gas pressure and flow controllers).

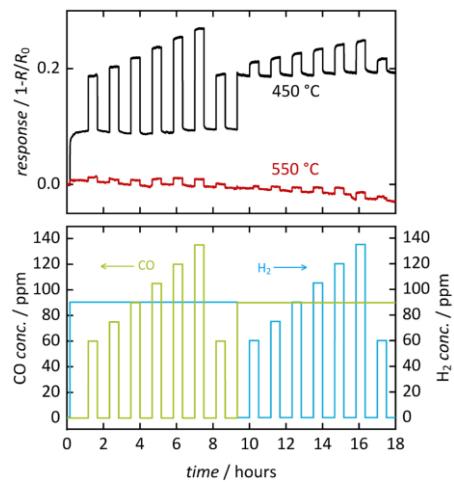


Figure S8. Response of Cu-CeO₂-100 to CO and H₂ gas offered simultaneously in variable concentration at 450 °C and 550 °C, under dry conditions.

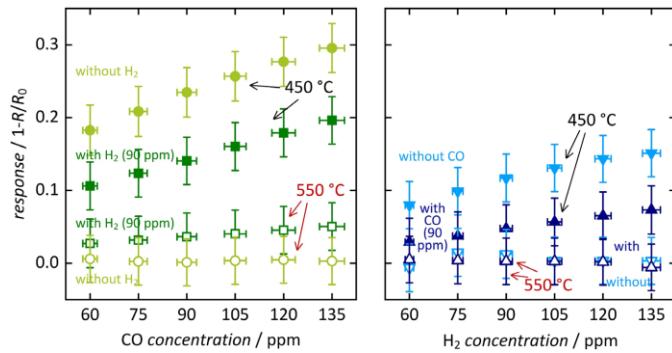


Figure S9. Response values from Figure S6 and Figure S8 vs. gas concentration. (Green: response to CO, blue: response to H_2 , filled symbols: 450 °C, hollow symbols: 550 °C; vertical error bars account for repeated measurements and signal noise, horizontal error bars account for uncertainties in gas pressure and flow controllers).

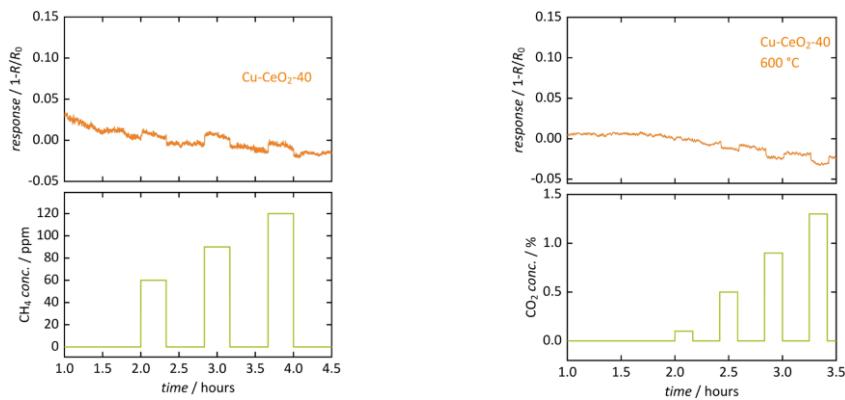


Figure S10. Sensor response of Cu-CeO₂-40 to CH₄ (left) and CO₂ (right).

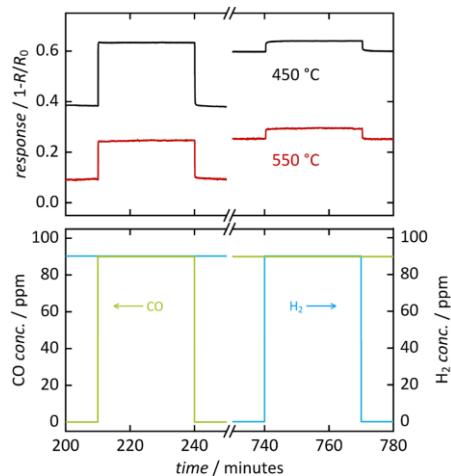


Figure S11. Response of Cu-CeO₂-100 to CO and H₂ gas offered simultaneously in the same concentration of 90 ppm at 450 °C and 550 °C, under dry conditions.

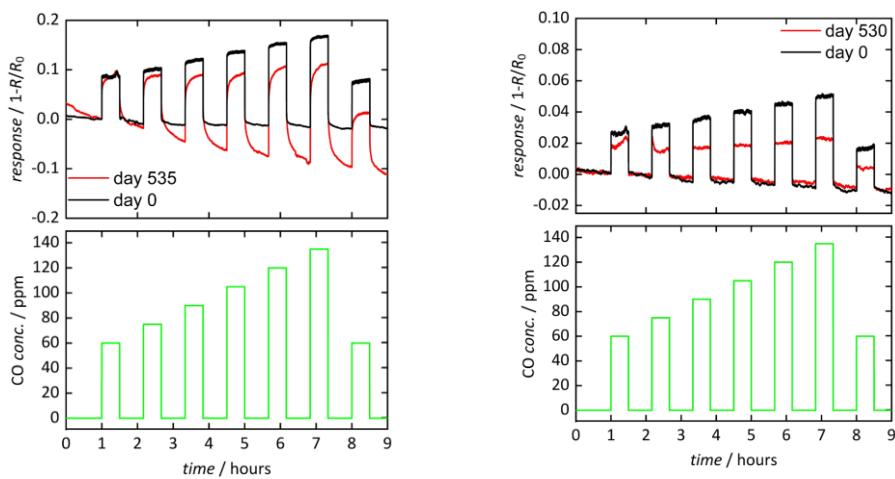


Figure S12. Performance stability after long-term storage of sensors under ambient conditions; response of Cu-CeO₂-40 (left) and Cu-CeO₂-100 (right) to CO at 550 °C before and after ca. 17 months.

References:

1. Yen, H.; Seo, Y.; Kaliaguine, S.; Kleitz, F. Tailored Mesostructured Copper/Ceria Catalysts with Enhanced Performance for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2012**, *51*, 12032–12035.
2. Yen, H.; Seo, Y.; Guillet-Nicolas, R.; Kaliaguine, S.; Kleitz, F. One-Step-Impregnation Hard Templating Synthesis of High-Surface-Area Nanostructured Mixed Metal Oxides (NiFe₂O₄, CuFe₂O₄ and Cu/CeO₂). *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10473–10475.
3. Kleitz, F.; Hei Choi, S.; Ryoo, R. Cubic *la3d* Large Mesoporous Silica: Synthesis and Replication to Platinum Nanowires, Carbon Nanorods and Carbon Nanotubes. *Chem. Commun.* **2003**, 2136–2137.

4.2 Machine Learning-Aided Classification of H₂ and H₂O

4.2.1 Gliederung und Ergebnisse

In der resistiven Gassensorik ist für die simultane Detektion von mehreren Gasen gleichzeitig der Einsatz von verschiedenen sensitiven Schichten notwendig, welche jeweils nur für ein Gas selektiv sind. Ein anderer Lösungsansatz ist die Analyse der Widerstandsdaten eines Sensors durch maschinelles Lernen. Dabei kann durch die Verwendung von Algorithmen die Konzentration und Art eines Gases in der Atmosphäre mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Studie wird geordnet-mesoporöses Indiumoxid als sensitive Schicht eingesetzt, um möglichst geringe Gaskonzentrationen zu detektieren. Das Indiumoxid wird durch N₂-Physisorption, PXRD, REM und EDX charakterisiert. Zur Differenzierung der Wasserstoff- und Feuchtekonzentrationen in der Atmosphäre wird eine Support-Vektor-Maschine eingesetzt, welche die Widerstandswerte eines zyklisch optisch aktivierte Indiumoxid-Sensors analysiert und mit einer Genauigkeit von $88,2 \pm 2,7\%$ klassifiziert. Wird der Datensatz in der Mitte geteilt sowie die Daten eines Zyklus (Lichtquelle ein- und ausschalten) normiert, werden deutlich geringere Zuordnungsichten erreicht, was die Limitierung des Modells zeigt.

Beteiligung an dieser Veröffentlichung

Dominik Baier, Thorsten Wagner, Michael Tiemann und Christian Weinberger: Materialsynthese, Charakterisierung, Widerstandsmessungen, Auswertung, Verfassung und Überarbeitung des Manuskripts, Projektidee

Alexander Krüger: Entwicklung der Modelle zum maschinellen Lernen

4.2.2 Manuskript



Article

Gas Sensing with Nanoporous In_2O_3 under Cyclic Optical Activation: Machine Learning-Aided Classification of H_2 and H_2O

Dominik Baier, Alexander Krüger, Thorsten Wagner, Michael Tiemann  and Christian Weinberger *

Department of Chemistry, Paderborn University, Warburger Str. 100, D-33098 Paderborn, Germany; thorsten.wagner@sewerin.com (T.W.)

* Correspondence: christian.weinberger@upb.de; Tel.: +49-5251-60-2496

Abstract: Clean hydrogen is a key aspect of carbon neutrality, necessitating robust methods for monitoring hydrogen concentration in critical infrastructures like pipelines or power plants. While semiconducting metal oxides such as In_2O_3 can monitor gas concentrations down to the ppm range, they often exhibit cross-sensitivity to other gases like H_2O . In this study, we investigated whether cyclic optical illumination of a gas-sensitive In_2O_3 layer creates identifiable changes in a gas sensor's electronic resistance that can be linked to H_2 and H_2O concentrations via machine learning. We exposed nanostructured In_2O_3 with a large surface area of $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to H_2 concentrations (0–800 ppm) and relative humidity (0–70%) under cyclic activation utilizing blue light. The sensors were tested for 20 classes of gas combinations. A support vector machine achieved classification rates up to 92.0%, with reliable reproducibility ($88.2 \pm 2.7\%$) across five individual sensors using 10-fold cross-validation. Our findings suggest that cyclic optical activation can be used as a tool to classify H_2 and H_2O concentrations.

Keywords: resistive gas sensor; chemiresistor; semiconductor; metal oxide; In_2O_3 ; mesoporous; hydrogen; humidity; machine learning; support vector machine



Citation: Baier, D.; Krüger, A.; Wagner, T.; Tiemann, M.; Weinberger, C. Gas Sensing with Nanoporous In_2O_3 under Cyclic Optical Activation: Machine Learning-Aided Classification of H_2 and H_2O . *Chemosensors* **2024**, *12*, 178. <https://doi.org/10.3390/chemosensors12090178>

Academic Editor: Simonetta Capone

Received: 9 July 2024

Revised: 7 August 2024

Accepted: 29 August 2024

Published: 3 September 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Over the past decade, a growing emphasis on sustainable energy solutions has led to a surge in research and development in the field of hydrogen-based technologies. As part of this trend, the European Union's hydrogen strategy for a climate-neutral Europe has highlighted the increasing need for reliable and efficient hydrogen detection technologies [1]. At the core of these technologies are semiconducting metal oxides, which have the remarkable property of changing their electrical resistance upon exposure to reactive gas species. A detailed description of the resistance changes of semiconductors (in particular In_2O_3) upon gas exposure is described in the literature [2,3]. Metal oxides with a large surface area are attractive for gas sensing applications, such as mesoporous Indium(III) oxide (In_2O_3), due to the large number of surface adsorption sites that amplify the resistance change compared to non-porous materials. When the metal oxide is synthesized by a structure replication process on the nanometer scale (i.e., nanocasting), it possesses a well-defined structure enabling specific, target-oriented applications [4]. In nanocasting, ordered mesoporous silica is used as a mold, infiltrated with an indium oxide precursor (indium nitrate in this case), that is thermally converted to the oxide. After selective removal of the silica mold, nanostructured In_2O_3 remains [5].

Indium(III) oxide is a well-known n-type semiconductor with a surprisingly high charge carrier concentration of up to 10^{10} cm^{-3} [6]. Its large electrical conductivity is attributed to oxygen deficiency in the lattice and many intrinsic defects under a reducing atmosphere [7]. Therefore, In_2O_3 is a great candidate for low-temperature gas measurements. Illumination with sub-bandgap energy (e.g., blue LED, 472 nm, 2.6 eV) can be

utilized because of the above-mentioned defects (In_2O_3 bandgap values reported in the literature range from 2.1 eV to 3.7 eV [8–10]) to increase sensor response and kinetics. Upon illumination, desorption of oxygen adsorbates and photo-reduction are two of several reasons why the electronic resistance of In_2O_3 changes [6,11–13]. These effects can also be used in photocatalytic applications [14,15].

Despite these advantages, resistive gas sensors might suffer from a lack of selectivity, meaning their inability to differentiate between different gases simultaneously [16,17]. To increase selectivity, various approaches can be pursued, such as adding barrier (filter) layers [18], catalysts [19–21], variation of measurement voltage [22], or temperature cycling [23–27] to create multi-signals [28–31]. Temperature cycling can be conducted in sub-second cycles when using appropriate sensor systems [32]. It should be noted that the sensor's chemical response may be the rate-determining step [23,33,34] when using optical activation. Optical activation might not affect the whole sensing layer because the penetration depth of, e.g., UV light in dense In_2O_3 is around 10 nm [35,36]. This fact emphasizes the need for nanostructured metal oxides for optical activation in gas sensing because the radiation can penetrate deeper into the material due to the porosity. Materials synthesized by nanocasting are particularly interesting because their wall thickness is in the range of small mesopores (2–15 nm) and, therefore, in the same dimensions as the penetration depth of (UV-)light. Also, particle size and the sensing layer thickness need to be considered [37]. Constant optical activation, i.e., permanent illumination of a gas sensor by a light source, is already well-investigated and summarized in review articles [2,12,38]. However, transient optical activation is a novel trend in the resistive gas sensor community [39–42].

The forced change in sensor conductivity by variable illumination helps overcome the conductivity drifts that are often observed in resistive gas sensors due to the equilibration of the sensor, which can take from minutes to days [13,43]. If a gas sensor is exposed to discrete gas concentrations, and these are used for learning and prediction, a classification algorithm is a common tool of choice. Therefore, a support vector machine (SVM; e.g., a classifier) was utilized in this study to classify the gas concentration by means of resistance value changes upon illumination [44]. Ten-fold cross-validation was utilized for learning and classification. The application of machine learning techniques is becoming more and more popular to overcome challenges in physical chemistry and gas sensor measurements in particular [13,45–47].

Recently, Schmuker et al. investigated the limitations of machine learning in gas sensing due to baseline drift [48,49]. They discussed baseline changes in the data that are limiting the usability of machine learning for concentration classification. For this reason, Ge et al. extracted the gas-specific features from the data and used them for gas identification. In this way, the aging effects of the sensor as well as changes in the environmental conditions could be suppressed in the training data [50]. Siadat et al. describe the utilization of sample set partitioning (SPXY) to select their training data and an SVM regression for monitoring air pollution [51]. Their calibration method proved to be quite efficient and reliable compared to classical direct standardization. SVM methods seem to address the quantification and differentiation between different gas species quite well. As shown by Yang et al., zinc oxide in different morphologies can create an array of gas sensors differentiating methanol, ethanol, propanol, acetone, formaldehyde, and ammonia [52]. A linear ridge classifier underperformed compared to the SVM classifier, which was correct in 99% of gas classifications. Furthermore, concentration classification for ethanol showed a strong performance of 98%.

Yoon and Park introduced transient illumination with UV light when using an In_2O_3 sensor decorated with gold nanoparticles to classify gas types (acetone, NO_2 , ethanol, methanol, and air) and concentration (0–100 ppm). The pseudo-random change in illumination intensity led to electronic resistance changes that could be analyzed by a deep neural network. Gas-type classification resulted in an accuracy of 96% for a single gas sensor [13].

This study explores whether cyclic optical activation can be used to classify discrete H_2 and H_2O concentrations via an SVM. High surface area In_2O_3 without dopants is used as a

gas-sensitive layer and is exposed to varied hydrogen gas (0–800 ppm) and water (0–70%) concentrations in synthetic air. Five individual sensors were utilized to test for classification reproducibility. Both H_2 and H_2O lower the electronic resistance of nanostructured In_2O_3 , posing differentiation challenges that might occur in stationary power or an automotive context [53].

2. Materials and Methods

Synthesis of mesoporous silica: Ordered mesoporous silica number 6 from Korean Institute of Technology (KIT-6) [54] was synthesized by dissolving block co-polymer Pluronic P-123 (8.0 g, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA, $M_n \sim 5800$) in deionized water (240 mL), hydrochloric acid (28.6 g mL, 35%, Stockmeier, Bielefeld, Germany), and butan-1-ol (8.0 g, Stockmeier, Bielefeld, Germany) at 35 °C. After the addition of tetraethyl orthosilicate (16 g, 98%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), the solution is stirred for 24 h (35 °C), followed by hydrothermal treatment at 80 °C for 24 h in a glass-lined autoclave. After filtration and washing (three times) with water, the white precipitate is dried at 60 °C for 24 h. Finally, the polymer is thermally decomposed in a furnace at 550 °C for 5 h (2.5 °C min⁻¹).

Synthesis of mesoporous In_2O_3 : Ordered mesoporous In_2O_3 was structurally replicated from cubic KIT-6 silica according to the procedure outlined in the literature [55]. A mortar, pestle, and silica were warmed to 100 °C in a drying cabinet. The amount of indium nitrate pentahydrate (99.99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) was calculated by multiplying the silica mass with the pore volume of silica and the density of the molten precursor (around 2.4 mL g⁻¹), aiming to fill the pores completely. The indium nitrate was added to the preheated mortar as well as the preheated silica. Both components were homogenized and treated at 85 °C for 24 h. The composite was heated in an open vessel in a furnace under air to a temperature of 300 °C with a heating rate of 2 °C min⁻¹ for 2 h to convert the indium nitrate to the indium oxide.

The silica matrix is removed by leaching with a NaOH solution (5 mol L⁻¹, Stockmeier, Bielefeld, Germany) at a temperature of 60 °C for one hour. After centrifugation (4000 rpm for 15 min), the liquid phase is removed. This procedure was repeated three times. The remaining solid was washed with deionized water until a pH value of 7 was reached. The indium oxide was dried at a temperature of 60 °C for 24 h prior to further usage.

Material characterization: N_2 physisorption measurements were conducted at -196 °C after degassing the samples at 120 °C for 12 h in a vacuum using an Autosorb 6 (Quantachrome Instruments, Boca Raton, FL, USA). Surface areas were calculated using the Brunauer–Emmet–Teller (BET [56]) approach in a relative pressure region of 0.1–0.3, meeting the Rouquerol requirements [57]. Pore size distributions were calculated from the desorption branch, utilizing the Barrett–Joyner–Halenda model [58] as well as non-local density functional theory (NLDFT) kernel for cylindrical silica pores. The total pore volume was calculated at the penultimate adsorption point.

Diffraction data were collected on a AXS D8 advance (Bruker, Karlsruhe, Germany) with Cu K α radiation (40 kV, 40 mA) with a step size of 2 θ of 0.0075° (below 5°) and a step time of 300 s, and a step size of 0.02° (above 5°) with a step time of 3 s, respectively.

Particle size of In_2O_3 was determined by averaging over 25 particles collected on a Neon 40 scanning electron microscope (SEM, Zeiss, Oberkochen, Germany).

A Ultra Dry detector (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) determined residual silica content and In:O ratio from energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The UV-vis spectrum was measured on a Lambda 650 (PerkinElmer, Waltham, MA, USA).

Gas sensor preparation and measurement: Mesoporous indium oxide (25 mg) was dispersed in deionized water (1 mL) and treated for 5 min in an ultrasonic bath. Then, 2 μ L of the dispersion was dropped onto interdigitated electrodes (UST, sensor substrate 3 × 3 mm with IDS, 10 Ohm platinum heating element, mounted on T039 base, Geratal, Germany) and the sensor was dried at room temperature. Five individual sensors were prepared. Prior to the measurements, the sensors were first treated at 350 °C for 24 h and then at the measurement temperature of 150 °C for an additional 28 d. Resistance

measurements (measured with 10 Hz) were performed under a constant gas flow of 500 mL min⁻¹ with different concentrations of hydrogen (0–800 ppm; Air Liquid) and relative humidity (0–70%) in synthetic air (20.5% O₂, 79.5% N₂, Air Liquid). Humidity values refer to carrier gas at a temperature of 22 °C. The sensor substrates were illuminated using a blue LED (InGaN, clear, 4.9 mm diameter, 8.6 mm height, peak wavelength 472 nm, FWHM = 40 nm, Luckylight, LL-504BC2E-B4-2GC) utilizing a square-wave voltage of 2.72 V. The distance of the LED to the gas sensor substrate was 10.7 mm with a radiation angle of 15°, leading to a light power of around 49 mW cm⁻². A so-called cycle contains an illumination period (5 s), followed by 5 s without illumination, and therefore lasts 10 s in total.

Machine learning analysis: The machine learning analysis serves the purpose of analyzing resistance changes of the gas sensor upon illumination that then can be correlated to experimental conditions, i.e., discrete gas concentrations. The experimental data (i.e., electronic resistance and gas concentrations) were used without any data clean-up or preprocessing for the discussion in Section 3.3. Subsets of the data were used as described in Section 3.4. and Section 3.5. Additionally, the normalization of data cycles was investigated as discussed in Section 3.4. Data analysis was performed using the Scikit-learn package [59]. A support vector machine with a linear kernel was used (regularization parameter $C = 0.01$). An unequal sample size was dealt with by undersampling. Ten-fold cross-validation was used for training and learning.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Ordered Mesoporous In₂O₃

In₂O₃ is nanocasted from mesoporous silica (for characterization see Figures S1 and S2; physisorption raw data are available in .aif format [60] in the Electronic Supplementary Information Section) and characterized by N₂ physisorption, as depicted in Figure 1. The metal oxide exhibits a surface area of 95 m² g⁻¹ and a total pore volume of 0.62 cm³ g⁻¹ (see Table 1). These values are larger compared to bulk metal oxides, especially when considering the apparent density of In₂O₃.

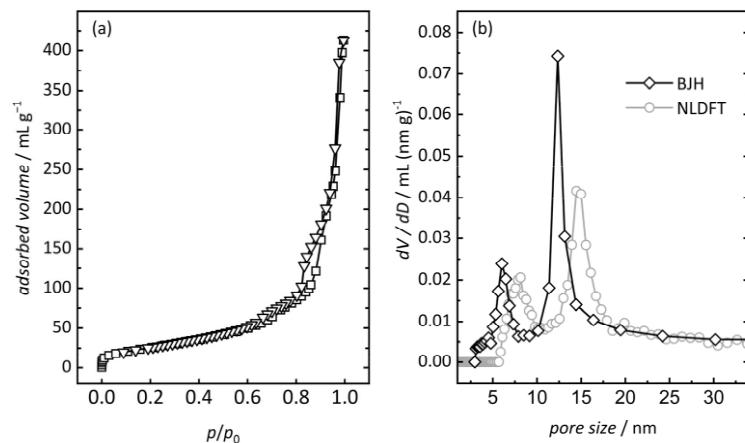


Figure 1. (a) N₂ physisorption isotherm and (b) pore size distribution (BJH black diamonds, NLDFT gray circles) of mesoporous In₂O₃.

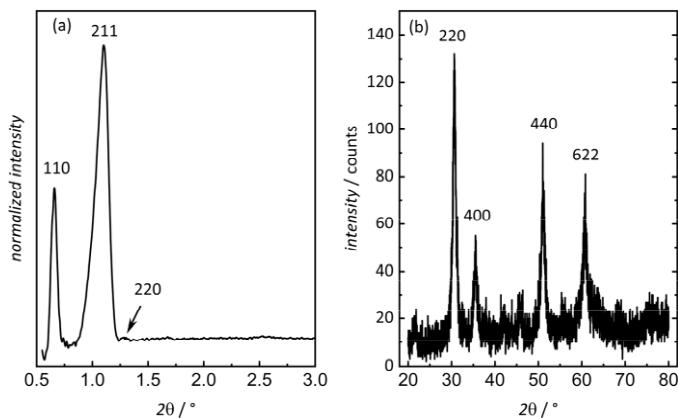
Table 1. N₂ physisorption derived values of the silica matrix and the nanostructured In₂O₃.

Sample	Pore Size ^(a) nm	Pore Size ^(b) nm	Surface Area ^(c) m ² g ⁻¹	Pore Volume ^(d) mL g ⁻¹
silica	5.1	6.6	550	0.83
In ₂ O ₃	6.0; 12.3	8.1; 14.5	95	0.62

^(a) derived from BJH model (desorption branch); ^(b) derived from NLDFT model (desorption branch), ^(c) BET surface area; ^(d) total pore volume.

A type IV isotherm with two steps in a relative pressure region between 0.6 and 0.92 and small hysteresis can be observed. The isotherm and hysteresis shape indicate a successful nanocasting procedure and a mesoporous material with two maxima in the pore size distribution (Figure 1b). The smaller pore mode (6.0 nm BJH, 8.1 nm NLDFT) originates from the replication of the silica matrix. The larger mesopore (12.3 nm BJH, 14.5 nm NLDFT) is attributed to a partial displacement of the two interpenetrating pore networks, as described in the literature [55,61].

The displacement results in a lower symmetry of the metal oxide ($I4_1/a$ or lower) compared to the silica ($Ia\bar{3}d$), which is supported by the appearance of 110 in the low-angle diffractogram (Figure 2a), which is symmetry forbidden in $Ia\bar{3}d$ [61]. Reflections at larger angles are not visible anymore, which is due to the reduced degree of pore ordering or can be attributed to accidental extinction depending on the diameter of the metal oxide rods. The wide-angle diffraction pattern in Figure 2b confirms a successful synthesis of polycrystalline (cubic bixbyite structure, $Ia\bar{3}$) In₂O₃. The crystallite size of around 11 nm was determined via the Scherrer method, based on the 220 reflection. This fits well with the determined pore size, which restricts the unimpeded crystal growth of In₂O₃, thereby limiting the crystallite size [62].

**Figure 2.** (a) Low-angle and (b) wide-angle powder X-ray diffraction patterns of mesoporous In₂O₃.

The In₂O₃ particles exhibit a spherical shape with an average particle size of around 95 ± 5 nm (Figure 3), and the cubic pore structure is clearly visible. The atomic ratio of In to O is 0.59 ± 0.08 :1 which, with respect to the error of the measurement, resembles In₂O₃. The remaining silica content is around 3.4 ± 0.94 wt.%, which might be one reason for the atomic ratio of In to O showing a slight excess of oxygen. The synthesized In₂O₃ exhibits a direct bandgap of 3.83 ± 0.002 eV (see Figure S3).

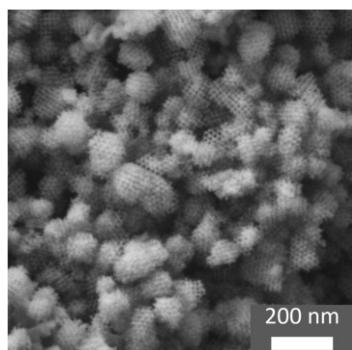


Figure 3. A representative SEM image of mesoporous In_2O_3 , after removing the silica matrix, indicates the cubic symmetry of the pore system.

3.2. Resistance Changes during Cyclic Optical Activation and Gas Exposure

Cyclic optical activation was performed by illuminating a gas-sensitive In_2O_3 layer with light from a blue LED for five seconds, leading to a decrease in electronic resistance that bounces back after the LED is switched off for five seconds, which is repeated throughout the entire measurement and therefore referred to as cyclic optical activation.

A representative part of the resistance over time measurement at a constant atmosphere is shown in Figure 4. Illumination of the metal oxide layer on top of the interdigital electrode leads to oxygen desorption, photoreduction, and therefore a drop in resistance [6,11,12]. The electronic resistance depends on the atmosphere during the measurement and lies in a range between 100 $\text{k}\Omega$ and 340 $\text{k}\Omega$ for this particular gas sensor.

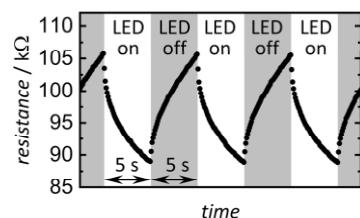


Figure 4. Representative part of the electric resistance changes over time of mesoporous In_2O_3 at 150 $^{\circ}\text{C}$ in dependence of LED status (white area LED on, gray area LED off), constant concentration of H_2 (0 ppm), and r. H. (50%).

The sensor exhibits an electric resistance of around 230 $\text{k}\Omega$ at the start of the measurement that drops down to about 80 $\text{k}\Omega$ at the beginning of the first illumination cycle (as shown in Figure 5). The sensor's resistance increases afterward because the dry synthetic air removes adsorbed water from the surface of the metal oxide.

Resistive gas sensors can take from minutes to days to achieve a stable baseline [43]. Fifteen minutes after starting the measurement, hydrogen (200 ppm) is added even though the baseline is still changing (i.e., the sensor is operated under non-equilibrium conditions for a fast concentration readout). A total of five sensors were prepared, four of which are shown in the Supplementary Information Section (Figure S4).

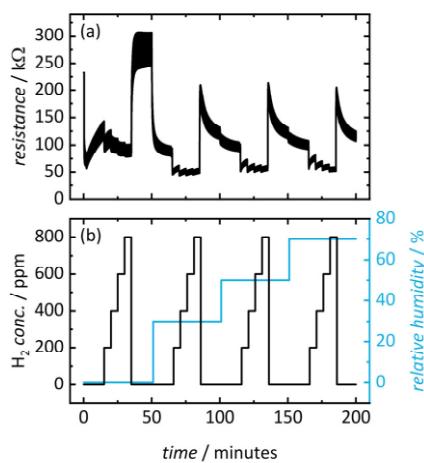


Figure 5. (a) Resistance of mesoporous In_2O_3 measured at $150\text{ }^\circ\text{C}$ upon exposure (b) to hydrogen (0 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, and 800 ppm) and relative humidity (0%, 30%, 50%, and 70%). Duration of illumination is 5 s, followed by no illumination for 5 s. Illumination cycling is repeated throughout the entire measurement.

Adding a reducing gas leads to a decrease in electric resistance in an n-type semiconductor. Here, the hydrogen concentration was increased every 5 min in steps of 200 ppm until 800 ppm was reached. Afterward, the hydrogen addition was stopped, increasing resistance up to around $310\text{ k}\Omega$. Increasing the relative humidity to 30% reduces the resistance due to the adsorption of water on the sensor's surface [63]. This general trend can be observed for all humidity levels. The sensor was exposed to five different concentrations of hydrogen (0 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, and 800 ppm) and four relative humidity values (0%, 30%, 50%, and 70%), leading to a total of 20 different classes of gas concentrations.

Classical approaches to interpreting a gas sensor's resistance typically wait for a stable baseline and a stable signal after a change of atmosphere. The change in resistance R (or response, which is resistance divided by base resistance R_0) is then associated with specific gas concentrations. As mentioned above, these processes can take a long time, especially at low temperatures. Therefore, we refrain from long waiting times and utilize machine learning to classify the resistance data, even though the sensors are far from reaching equilibrium.

3.3. Gas Concentration Classification

The gas sensor was exposed to discrete amounts of hydrogen (five concentrations: 0 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, and 800 ppm) and relative humidity (four concentrations: 0%, 30%, 50%, and 70%) and the changes in the electronic resistance upon gas and light exposure (full cycle for a total of 10 s with a resistance measurement frequency of 10 Hz) were used for learning and evaluation of the classes. No gas concentrations between the aforementioned classes were added or evaluated, so we chose a classification algorithm. The actual concentrations (i.e., classes) versus the classification made by the machine learning algorithm are depicted in a confusion matrix in Figure 6. Cycles located on the diagonal (from bottom left to top right) are correctly classified sets, while deviations from the diagonal are wrongly associated. The best sensor (out of five) exhibits a correct classification of 92.0%, which is comparable to the literature values (see Table 2).

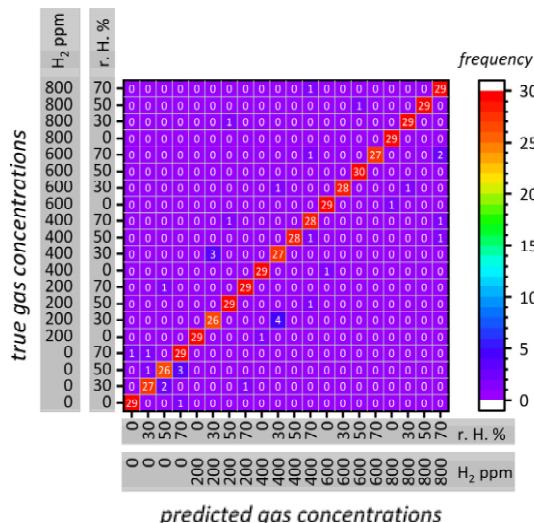


Figure 6. Confusion matrix of the In_2O_3 gas sensor measurements shown in Figure 5 comparing the predicted classes to the actual classes of hydrogen concentration (0 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, and 800 ppm) and relative humidity (0%, 30%, 50%, and 70%).

Four more sensors were prepared, measured, and evaluated in the same way to estimate the method's reliability. It turns out that the accuracy of the gas concentration classification and discrimination between hydrogen and humidity was $88.2 \pm 2.7\%$ over five individual sensors, which is a little below the literature data (see Table 2). However, not many studies compare several sensors in parallel as we did in this study. Static and dynamic temperatures can lead to higher classification rates than our data; however, one must consider the semiconductors and gases investigated. The results presented by Yoon and Park et al. are the closest to our study (utilizing In_2O_3 decorated with Au particles), where a single sensor was investigated, leading to a classification rate of 96.53% using transient illumination and deep-learning [13].

Prior to the detailed analysis of the data using SVM, we conducted a brief screening utilizing other methods to see which approach potentially leads to the best classification rates. We investigated decision tree ($62.0 \pm 11.6\%$), k -nearest neighbor ($67.8 \pm 10.0\%$), multilayer perceptron (50 hidden layers, $21.0 \pm 5.7\%$), and Gaussian process model analysis ($39.0 \pm 11.1\%$) for the presented five individual gas sensors. Furthermore, we conducted a principal component analysis. A full illumination–darkness cycle was split into half, and then both parts separately fitted against a power function to reduce dimensionality (from 100 to 4; e.g., analysis of slope and curvature for both half cycles) followed by classification. The classification rate was $50.75 \pm 7.5\%$. When performed effectively, target-oriented dimensionality reduction can lead to enhanced sensor performance, which can be an interesting direction for future data evaluation [64]. A regression-based assessment is shown in the Supplementary Information section (Figure S5) for comparison. Due to the classification rate success of utilizing SVM, we decided to evaluate the data further.

Table 2. Classification rate based on literature results compared to this study.

	Faleh et al. [65]	Tonezzer, Van Duy et al. [27]	Kim, Shin et al. [66]	Ge et al. [50]	Yoon, Park et al. [13]	This Study
material	WO ₃	SnO ₂ + Ag, Pt	ZnO	commercial	In ₂ O ₃ + Au	In ₂ O ₃
no. sensor(s)	4	4	1	1	1	5
operation mode	static T^a	static T^a	cyclic T^a	cyclic T^a	time-variant illumination	cyclic illumination
data analysis	SVM	SVM	CNN ^b	SVM	CNN ^b	SVM
data pre-processing	yes	no	yes	yes	yes	no
classification rate/%	93.03	100	93.9	95.4	96.53	92.0

^a T = temperature, ^b CNN = convolutional neural networks.

3.4. Single-Gas Concentration Classification and Cycle Normalization

In the analysis so far, both offered gases were taken into account when it comes to the classification of concentrations. The group-based approach described in this subsection assesses the model's robustness by testing its ability to generalize to new data combinations. When only using constant H₂ concentrations, e.g., 0 ppm and training with 0–75% r. H. (the second column in Table 3 shows the classification rate from data collected during $t = 0$ –15 min, 35–65 min, 85–115 min, 135–165 min, and 185–200 min), the classification rate of H₂O was around $79.8 \pm 8.5\%$, which is comparably low compared to the other classes (see Table 3). This effect might be related to a substantial drift in electronic resistance as the setup, including heating and gasflow, was switched on at $t = 0$ min, which is usually uncommon for resistive gas measurements. It is quite widespread that resistive gas sensors are kept at constant conditions (temperature and atmosphere) for periods ranging from minutes up to several hours to avoid influencing data interpretation. This might be the reason why the classification rate is higher for constant H₂ concentrations of 200–800 ppm, as sensor drift might affect these regions less because the sensor had a longer operation period.

Table 3. Classification rate of H₂O at constant concentrations of H₂.

constant H ₂ concentration [ppm]	0	200	400	600	800
H ₂ O classification	79.8 ± 8.5	96.6 ± 1.7	96.2 ± 1.5	99.0 ± 1.3	99.4 ± 0.8

When only constant H₂O concentrations (e.g., 0% r. H. which is shown in column two in Table 4) were taken into account, classification levels were between around 95–98%, as summarized in Table 3.

Table 4. Classification rate of H₂ at constant concentrations of H₂O.

constant H ₂ O concentration [%]	0	30	50	70
H ₂ classification	97.8 ± 1.7	96.4 ± 0.8	97.0 ± 1.7	95.1 ± 1.0

Furthermore, a model was used where the training data consisted of relative humidity values except for 50%, which was then tested for. The classification rate was about $72.3 \pm 4.0\%$. When doing the same for H₂ concentrations (learning with 0 ppm, 200 ppm,

600 ppm, and 800 ppm of H_2) and testing for 400 ppm, the algorithm was correct in $41.5 \pm 10.3\%$. We tested how cycle normalization between 0 and 1 affected the results to elucidate the importance of absolute electric resistance on the classification rate. The classification rate after normalization (of each individual cycle) drops to $31.6 \pm 5.7\%$ over all five sensors. These results lead to the assumption that the absolute resistance plays a significant role in the classification process. This might also explain why it is not possible with our approach to learn with four individual sensors and classify the gas concentrations of the fifth sensor (see also ESI Figure S4.) and why PCA was less reliable when testing on the data set. The results indicate that overfitting by the algorithm is an issue that surfaces via the cross-validation. In this approach, the training data always contain similar gas concentration values compared to the data that is to be classified. Therefore, the algorithm struggles to interpret unknown data, which can be seen in the group-based approach.

3.5. Classification Success for Different Stages of the Optical Activation Process

We tried to test whether parts of the illumination (or darkness) cycle lead to similar classification rates. Therefore, the data were divided into subsets to identify the importance of certain parts of the measurement for the classification algorithm. Figure 7 shows four different kinds of (sub)datasets.

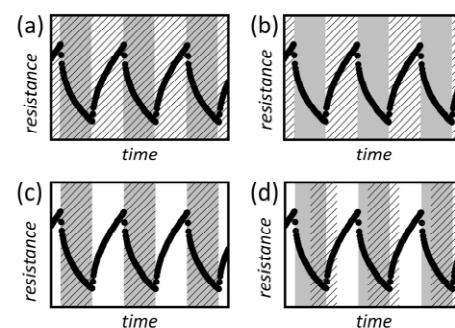


Figure 7. Data chosen from Figure 5 utilized for classification (white area LED on, gray area LED off, and hatched area shows data utilized for machine learning), (a) full cycle, (b) illumination cycle, (c) darkness cycle, (d) 2.5 s of darkness followed by 2.5 s of illumination. Illumination and darkness periods are set to 5 s each.

As already discussed, if the entire measurement is utilized (LED on and off for 5 s each, 10 s total) the gas concentration classification accuracy is 88.4% (Figure 7a). The accuracy reduces to $80.4 \pm 4.5\%$ if the data were utilized from when the LED is on for 5 s (b) and $81.2 \pm 6.0\%$ when the LED is off for 5 s (c), respectively. If the data for classification are chosen from the middle part of the darkness–illumination cycle (2.5 darkness, 2.5 s illumination) as depicted in (d), accuracy is about $86.6 \pm 4.5\%$, as summarized in Table 5.

Table 5. Classification rate depending on the utilized dataset.

Dataset	LED Status	Duration of			Classification Rate %
		... s	Illumination	Darkness	
(a)	on-off	5	5	5	88.4 ± 3.0
(b)	on	5	0	5	80.4 ± 4.5
(c)	off	0	5	5	81.2 ± 6.0
(d)	off-on	2.5	2.5	5	86.6 ± 4.5

The evaluation of the subset of data shows that a data reduction, i.e., using 5 s of a cycle, slightly decreases when the data is split into half (10 s total illumination–darkness cycle for (a) and only 5 s for every case form (b)–(d)). Therefore, it seems that the necessary information for the classification can be found in every subset investigated above, which again points towards the influence of absolute resistance on the classification rate. However, overfitting needs to be taken into account, as discussed previously.

4. Conclusions

This study successfully demonstrates a unique approach of integrating machine learning with resistive gas sensing, utilizing cyclic optical illumination to classify H_2 (0 ppm–800 ppm) and H_2O (0–70%) concentrations. Using a gas-sensitive In_2O_3 layer, cyclically illuminated with sub-bandgap energy, enabled us to employ a linear support vector machine for classification. This method achieved a classification rate of up to 92.0% using 10-fold cross-validation, maintaining high accuracy across five individual sensors ($88.2 \pm 2.7\%$).

However, we observed a decrease in accuracy when splitting learning data into half, and a strong decrease when normalizing individual cycles. While these aspects present limitations in our current model, they offer valuable insights for further investigations. Notably, our findings underline the substantial potential of combining cyclic optical activation and machine learning for gas sensing. A careful balance between the complexity of the model and the available data is required.

Increasing the amount of training data and reducing dimensionality could enhance classification rates in future studies. Furthermore, we would vary the illumination frequency, light intensity, and activation wavelength to investigate the classification rate and feature extraction, and potentially differentiate between other gases and gas concentrations at a time, especially with the rising interest in the global H_2 market. This aspect could be particularly interesting for industrial applications such as fuel cell monitoring or catalytic conversion of CO (e.g., PROX process). Moreover, unraveling the underlying mechanism of identifying and associating features to gas concentrations could improve the sensor system. The integration of artificial intelligence with traditional sensing technologies, as shown in our study, indicates a promising and exciting pathway for future research in the field of gas sensing.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/chemosensors12090178/s1>. Figure S1: N_2 physisorption isotherm and pore size distribution (of mesoporous KIT-6 silica; N_2 physisorption raw data for mesoporous silica and mesoporous In_2O_3 are attached as well; Figure S2: Low-angle X-ray diffraction pattern of mesoporous KIT-6 silica with double gyroidal structure; Figure S3: Transmission spectrum and Tauc plot of mesoporous In_2O_3 ; Figure S4: resistance changes over time for four resistive gas sensors; Figure S5: k -nearest neighbor regression. The raw data of the gas sensor measurements are available as well.

Author Contributions: D.B.: methodology, software, validation, formal analysis, investigation, data curation, writing—review and editing, visualization; A.K.: methodology, software, validation, formal analysis, investigation, data curation, writing—review and editing; M.T.: conceptualization, resources; T.W.: conceptualization, resources, funding acquisition; C.W.: conceptualization, methodology, writing—original draft, visualization, supervision, project administration. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF, 13XP5024B). We highly appreciate the support.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgments: The authors thank Gerald Njio for setting up the measurement hardware.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- European Commission. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economics and Social Committee and the Committee of the Regions: A Hydrogen Strategy for Climate-Neutral Europe. Available online: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf (accessed on 3 July 2024).
- Xu, F.; HO, H.-P. Light-Activated Metal Oxide Gas Sensors: A Review. *Micromachines* **2017**, *8*, 333. [\[CrossRef\]](#)
- Li, Z.; Yan, S.; Wu, Z.; Li, H.; Wang, J.; Shen, W.; Wang, Z.; Fu, Y. Hydrogen gas sensor based on mesoporous In_2O_3 with fast response/recovery and ppb level detection limit. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 22746–22755. [\[CrossRef\]](#)
- Wagner, T.; Haffer, S.; Weinberger, C.; Klaus, D.; Tiemann, M. Mesoporous materials as gas sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4036–4053. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Gu, D.; Schüth, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313–344. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Kohl, C.-D.; Wagner, T.; Dickert, F.L.; Dickert, F.L. (Eds.) *Gas Sensing Fundamentals*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2014; ISBN 978-3-642-54518-4.
- Shah, S.; Hussain, S.; Din, S.T.U.; Shahid, A.; Amu-Darko, J.N.O.; Wang, M.; Tianyan, Y.; Liu, G.; Qiao, G. A review on In_2O_3 nanostructures for gas sensing applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12*, 112538. [\[CrossRef\]](#)
- Xirouchaki, C.; Kiriakidis, G.; Pedersen, T.F.; Fritzsche, H. Photoreduction and oxidation of as-deposited microcrystalline indium oxide. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 9349–9352. [\[CrossRef\]](#)
- Matinò, F.; Persano, L.; Arima, V.; Pisignano, D.; Blyth, R.I.R.; Cingolani, R.; Rinaldi, R. Electronic structure of indium-tin-oxide films fabricated by reactive electron-beam deposition. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 85437. [\[CrossRef\]](#)
- Spencer, J.A.; Mock, A.L.; Jacobs, A.G.; Schubert, M.; Zhang, Y.; Tadjer, M.J. A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga_2O_3 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , NiO , CuO , and Sc_2O_3 . *Appl. Phys. Rev.* **2022**, *9*, 011315. [\[CrossRef\]](#)
- Wagner, T.; Kohl, C.D.; Morandi, S.; Malagù, C.; Donato, N.; Latino, M.; Neri, G.; Tiemann, M. Photoreduction of Mesoporous In_2O_3 : Mechanistic Model and Utility in Gas Sensing. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8216–8223. [\[CrossRef\]](#)
- Espid, E.; Taghipour, F. UV-LED Photo-activated Chemical Gas Sensors: A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2017**, *42*, 416–432. [\[CrossRef\]](#)
- Cho, I.; Lee, K.; Sim, Y.C.; Jeong, J.-S.; Cho, M.; Jung, H.; Kang, M.; Cho, Y.-H.; Ha, S.C.; Yoon, K.-J.; et al. Deep-learning-based gas identification by time-variant illumination of a single micro-LED-embedded gas sensor. *Light Sci. Appl.* **2023**, *12*, 95. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Lu, Y.; Shao, L.; Deng, S.; Lu, Z.; Yan, R.; Ren, D.; Huang, Y.; Liu, H. Synthesis of C- In_2O_3 /BiOI composite and its enhanced photocatalytic degradation for methyl blue. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *100*, 56–59. [\[CrossRef\]](#)
- Wang, Y.; Zhang, J.; Balogun, M.-S.; Tong, Y.; Huang, Y. Oxygen vacancy-based metal oxides photoanodes in photoelectrochemical water splitting. *Mater. Today Sustain.* **2022**, *18*, 100118. [\[CrossRef\]](#)
- Eranna, G.; Joshi, B.C.; Runthala, D.P.; Gupta, R.P. Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *29*, 111–188. [\[CrossRef\]](#)
- Schultealbert, C.; Amann, J.; Baur, T.; Schütze, A. Measuring Hydrogen in Indoor Air with a Selective Metal Oxide Semiconductor Sensor. *Atmosphere* **2021**, *12*, 366. [\[CrossRef\]](#)
- van den Broek, J.; Weber, I.C.; Güntner, A.T.; Pratsinis, S.E. Highly selective gas sensing enabled by filters. *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 661–684. [\[CrossRef\]](#)
- Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B* **2018**, *229*, 206–217. [\[CrossRef\]](#)
- Ueda, T.; Boehme, I.; Hyodo, T.; Shimizu, Y.; Weimar, U.; Barsan, N. Enhanced NO_2 -Sensing Properties of Au-Loaded Porous In_2O_3 Gas Sensors at Low Operating Temperatures. *Chemosensors* **2020**, *8*, 72. [\[CrossRef\]](#)
- Weber, I.C.; Güntner, A.T. Catalytic filters for metal oxide gas sensors. *Sens. Actuators B* **2022**, *356*, 131346. [\[CrossRef\]](#)
- Sauerwald, T.; Skiera, D.; Kohl, C.-D. Selectivity enhancement of gas sensors using non-equilibrium polarisation effects in metal oxide films. *Appl. Phys. A* **2007**, *87*, 525–529. [\[CrossRef\]](#)
- Gramm, A.; Schütze, A. High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification. *Sens. Actuators B* **2003**, *95*, 58–65. [\[CrossRef\]](#)
- Lee, A. Temperature modulation in semiconductor gas sensing. *Sens. Actuators B* **1999**, *60*, 35–42. [\[CrossRef\]](#)
- Semancik, S.; Cavicchi, R.E.; Wheeler, M.C.; Tiffany, J.E.; Poirier, G.E.; Walton, R.M.; Suehle, J.S.; Panchapakesan, B.; DeVoe, D.L. Microhotplate platforms for chemical sensor research. *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 579–591. [\[CrossRef\]](#)
- Leidinger, M.; Sauerwald, T.; Reimringer, W.; Ventura, G.; Schütze, A. Selective detection of hazardous VOCs for indoor air quality applications using a virtual gas sensor array. *J. Sens. Sens. Syst.* **2014**, *3*, 253–263. [\[CrossRef\]](#)
- Thai, N.X.; Tonezzer, M.; Masera, L.; Nguyen, H.; van Duy, N.; Hoa, N.D. Multi gas sensors using one nanomaterial, temperature gradient, and machine learning algorithms for discrimination of gases and their concentration. *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1124*, 85–93. [\[CrossRef\]](#)
- Smulko, J.; Trawka, M.; Ionescu, R.; Annanouch, F.E.; ETSE-DEEEA, E.L.; Granqvist, C.G.; Kish, L.B. New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: A review. *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.* **2014**, *7*, 1–6. [\[CrossRef\]](#)

29. Güney, S.; Atasoy, A. Multiclass classification of n-butanol concentrations with k-nearest neighbor algorithm and support vector machine in an electronic nose. *Sens. Actuators B* **2012**, *166–167*, 721–725. [\[CrossRef\]](#)
30. Reimann, P.; Schütze, A. Sensor Arrays, Virtual Multisensors, Data Fusion, and Gas Sensor Data Evaluation. In *Gas Sensing Fundamentals*; Kohl, C.-D., Wagner, T., Dickert, F.L., Dickert, F.L., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2014; pp. 67–107. ISBN 978-3-642-54518-4.
31. Dorst, T.; Schneider, T.; Eichstädt, S.; Schütze, A. Influence of measurement uncertainty on machine learning results demonstrated for a smart gas sensor. *J. Sens. Sens. Syst.* **2023**, *12*, 45–60. [\[CrossRef\]](#)
32. Ankara, Z.; Kammerer, T.; Gramm, A.; Schütze, A. Low power virtual sensor array based on a micromachined gas sensor for fast discrimination between H₂, CO and relative humidity. *Sens. Actuators B* **2004**, *100*, 240–245. [\[CrossRef\]](#)
33. Prades, J.D.; Jimenez-Diaz, R.; Hernandez-Ramirez, F.; Barth, S.; Cirera, A.; Romano-Rodriguez, A.; Mathur, S.; Morante, J.R. Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires. *Sens. Actuators B* **2009**, *140*, 337–341. [\[CrossRef\]](#)
34. Njio, G.; Wagner, T. P2AR.3—Virtual Gas Sensor Array by Cyclic Optical Activation: Optimization of Activation Profile by Machine Learning. In Proceedings of the 17th International Meeting on Chemical Sensors—IMCS 2018, Vienna, Austria, 15–19 July 2018; AMA Service GmbH: Wunstorf, Germany, 2018; pp. 905–906.
35. Agoston, P.; Albe, K. Formation entropies of intrinsic point defects in cubic In₂O₃ from first-principles density functional theory calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3226–3232. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. Bender, M.; Katsarakis, N.; Gagoudakis, E.; Hourdakis, E.; Douloufakis, E.; Cimalla, V.; Kiriakidis, G. Dependence of the photoreduction and oxidation behavior of indium oxide films on substrate temperature and film thickness. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5382–5387. [\[CrossRef\]](#)
37. Klaus, D.; Klawinski, D.; Amrehn, S.; Tiemann, M.; Wagner, T. Light-activated resistive ozone sensing at room temperature utilizing nanoporous In₂O₃ particles: Influence of particle size. *Sens. Actuators B* **2015**, *217*, 181–185. [\[CrossRef\]](#)
38. Chizhov, A.; Rumyantseva, M.; Gaskov, A. Light Activation of Nanocrystalline Metal Oxides for Gas Sensing: Principles, Achievements, Challenges. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 892. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
39. Nasriddinov, A.; Tokarev, S.; Fedorova, O.; Bozhev, I.; Rumyantseva, M. In₂O₃ Based Hybrid Materials: Interplay between Microstructure, Photoelectrical and Light Activated NO₂ Sensor Properties. *Chemosensors* **2022**, *10*, 135. [\[CrossRef\]](#)
40. Nasriddinov, A.; Rumyantseva, M.; Konstantinova, E.; Marikutsa, A.; Tokarev, S.; Yaltsheva, P.; Fedorova, O.; Gaskov, A. Effect of Humidity on Light-Activated NO and NO₂ Gas Sensing by Hybrid Materials. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 915. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
41. Rumyantseva, M.; Nasriddinov, A.; Krivetskiy, V.; Gaskov, A. Light-Assisted Low Temperature Formaldehyde Detection at Sub-ppm Level Using Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Proceedings* **2019**, *14*, 37. [\[CrossRef\]](#)
42. Rumyantseva, M.; Nasriddinov, A.; Vladimirova, S.; Tokarev, S.; Fedorova, O.; Krylov, I.; Drozdov, K.; Baranchikov, A.; Gaskov, A. Photosensitive Organic-Inorganic Hybrid Materials for Room Temperature Gas Sensor Applications. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 671. [\[CrossRef\]](#)
43. Lee, D.-Y.; Yu, J.-B.; Byun, H.-G.; Kim, H.-J. Chemoresistive Sensor Readout Circuit Design for Detecting Gases with Slow Response Time Characteristics. *Sensors* **2022**, *22*, 1102. [\[CrossRef\]](#)
44. Dulhare, U.; Ahmad, K.; Bin Ahmad, K. *Machine Learning and Big Data*, 1st ed.; Wiley-Scrivener; Safari: Boston, MA, USA, 2020; ISBN 9781119654742.
45. Yaqoob, U.; Younis, M.I. Chemical Gas Sensors: Recent Developments, Challenges, and the Potential of Machine Learning—A Review. *Sensors* **2021**, *21*, 2877. [\[CrossRef\]](#)
46. Ferguson, A.L.; Hachmann, J.; Miller, T.F.; Pfandtner, J. The Journal of Physical Chemistry A / B / C Virtual Special Issue on Machine Learning in Physical Chemistry. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 24033–24038. [\[CrossRef\]](#)
47. Prezhdo, O.V. Advancing Physical Chemistry with Machine Learning. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 9656–9658. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
48. Dennler, N.; Rastogi, S.; Fonollosa, J.; van Schaik, A.; Schmuker, M. Drift in a popular metal oxide sensor dataset reveals limitations for gas classification benchmarks. *Sens. Actuators B* **2022**, *361*, 131668. [\[CrossRef\]](#)
49. Vergara, A.; Fonollosa, J.; Mahiques, J.; Trincavelli, M.; Rulkov, N.; Huerta, R. On the performance of gas sensor arrays in open sampling systems using Inhibitory Support Vector Machines. *Sens. Actuators B* **2013**, *185*, 462–477. [\[CrossRef\]](#)
50. Ge, H.; Liu, J. Identification of gas mixtures by a distributed support vector machine network and wavelet decomposition from temperature modulated semiconductor gas sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2006**, *117*, 408–414. [\[CrossRef\]](#)
51. Laref, R.; Loisson, E.; Sava, A.; Siadat, M. Support Vector Machine Regression for Calibration Transfer between Electronic Noses Dedicated to Air Pollution Monitoring. *Sensors* **2018**, *18*, 3716. [\[CrossRef\]](#)
52. Wang, T.; Ma, H.; Jiang, W.; Zhang, H.; Zeng, M.; Yang, J.; Wang, X.; Liu, K.; Huang, R.; Yang, Z. Type discrimination and concentration prediction towards ethanol using a machine learning-enhanced gas sensor array with different morphology-tuning characteristics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 23933–23944. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
53. Boon-Brett, L.; Bousek, J.; Black, G.; Moretto, P.; Castello, P.; Hübner, T.; Banach, U. Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 373–384. [\[CrossRef\]](#)
54. Kleitz, F.; Hei Choi, S.; Ryoo, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2003**, *17*, 2136–2137. [\[CrossRef\]](#)

55. Klaus, D.; Amrehn, S.; Tiemann, M.; Wagner, T. One-step synthesis of multi-modal pore systems in mesoporous In_2O_3 : A detailed study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *188*, 133–139. [[CrossRef](#)]
56. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. [[CrossRef](#)]
57. Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? In *Studies in Surface Science and Catalysis Characterization of Porous Solids VII, Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26–28 May 2005*; Llewellyn, P.L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007; pp. 49–56. ISBN 0167-2991.
58. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380. [[CrossRef](#)]
59. Pedregosa, F.; Varoquaux, G.; Gramfort, A.; Michel, V.; Thirion, B.; Grisel, O.; Blondel, M.; Prettenhofer, P.; Weiss, R.; Dubourg, V.; et al. Scikit-learn: Machine Learning in Python. *J. Mach. Learn. Res.* **2011**, *12*, 2825–2830.
60. Evans, J.D.; Bon, V.; Senkovska, I.; Kaskel, S. A Universal Standard Archive File for Adsorption Data. *Langmuir* **2021**, *37*, 4222–4226. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
61. Kim, T.W.; Solovyov, L.A. Synthesis and characterization of large-pore ordered mesoporous carbons using gyroidal silica template. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1445–1455. [[CrossRef](#)]
62. Haffer, S.; Waitz, T.; Tiemann, M. Mesoporous In_2O_3 with Regular Morphology by Nanocasting: A Simple Relation between Defined Particle Shape and Growth Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2075–2081. [[CrossRef](#)]
63. Suematsu, K.; Ma, N.; Watanabe, K.; Yuasa, M.; Kida, T.; Shimanoe, K. Effect of Humid Aging on the Oxygen Adsorption in SnO_2 Gas Sensors. *Sensors* **2018**, *18*, 254. [[CrossRef](#)]
64. Jia, W.; Sun, M.; Lian, J.; Hou, S. Feature dimensionality reduction: A review. *Complex Intell. Syst.* **2022**, *8*, 2663–2693. [[CrossRef](#)]
65. Faleh, R.; Gomri, S.; Aguir, K.; Kachouri, A. A new combined transient extraction method coupled with WO_3 gas sensors for polluting gases classification. *Sens. Rev.* **2021**, *41*, 437–448. [[CrossRef](#)]
66. Kim, T.; Kim, Y.; Cho, W.; Kwak, J.-H.; Cho, J.; Pyeon, Y.; Kim, J.J.; Shin, H. Ultralow-Power Single-Sensor-Based E-Nose System Powered by Duty Cycling and Deep Learning for Real-Time Gas Identification. *ACS Sens.* **2024**, *9*, 3557–3572. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

4.2.3 Details zu den veröffentlichten Daten

Supplementary Information Section

Gas Sensing with Nanoporous In_2O_3 Under Cyclic Optical Activation: Machine Learning-Aided Classification of H_2 and H_2O

Dominik Baier, Alexander Krüger, Thorsten Wagner, Michael Tiemann, Christian Weinberger *

Department of Chemistry, Paderborn University, Warburger Str. 100, D-33098 Paderborn, Germany
 * Correspondence: christian.weinberger@upb.de; Tel.: +49-5251-60-2496

Keywords: resistive gas sensor; chemiresistor; semiconductor; metal oxide; In_2O_3 ; mesoporous; hydrogen; humidity; machine learning; support vector machine

Characterization of ordered mesoporous Silica KIT-6

Ordered mesoporous KIT-6 silica shows a type IV (a) isotherm (Figure S 1 (a)) with H1 hysteresis which is typical for mesoporous materials with cylindrical-like pores with a diameter above 4 nm. The BJH pore size distribution (Figure S 1 (b)) indicates a pore size of around 5.1 nm and 6.6 nm when using an NLDFT kernel (cylindrical silica pores, desorption branch), respectively. The material exhibits a BET surface area of around $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a total pore volume of $0.68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

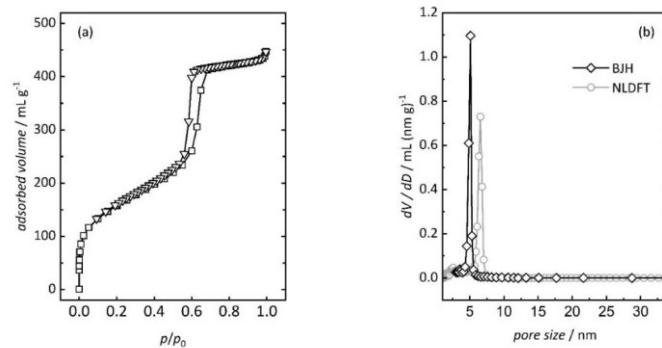


Figure S 1. (a) N₂ physisorption isotherm and (b) pore size distribution (BJH black diamonds, NLDFT gray circles, both desorption branch) of mesoporous KIT-6 silica.

KIT-6 silica has amorphous pore walls, but they are arranged with cubic symmetry ($Ia\bar{3}d$). Therefore, the 211 reflection at around $1.12^\circ 2\theta$ is the most prominent peak (Figure S 2). Also, 220, 420 and 332 reflections are visible leading to the conclusion of a high-quality soft matter templating process with a lattice constant of 19.3 nm.

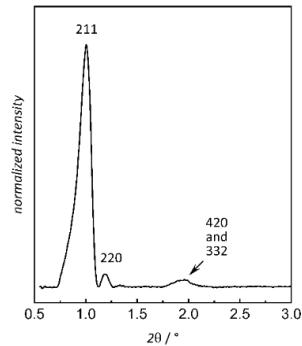


Figure S 2. Low-angle X-ray diffraction pattern of mesoporous KIT-6 silica with double gyroidal structure.

Band gap determination of mesoporous In_2O_3

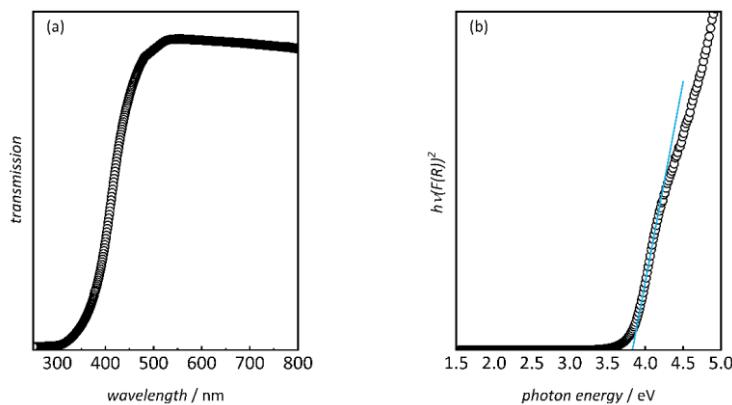


Figure S 3. Transmission spectrum (a) and Tauc plot (b) of mesoporous In_2O_3 . A linear fit is used to determine the direct band gap (blue line).

Resistance Changes during Cyclic Optical Activation and Gas Exposure

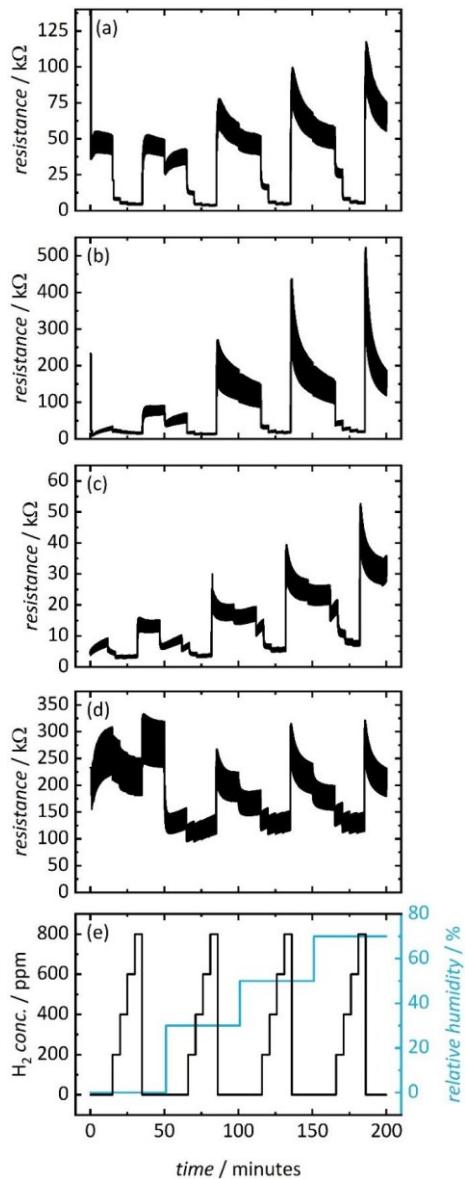


Figure S 4. (a) Resistance of four individual sensors (a-d) made with mesoporous In₂O₃ as gas sensitive layer, measured at 150 °C upon exposure to hydrogen (0 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm) and relative humidity (0%, 30%, 50%, 70%) shown in (e). Duration of illumination 5 s, followed by no illumination for 5 s. Illumination cycling is repeated throughout the entire measurement.

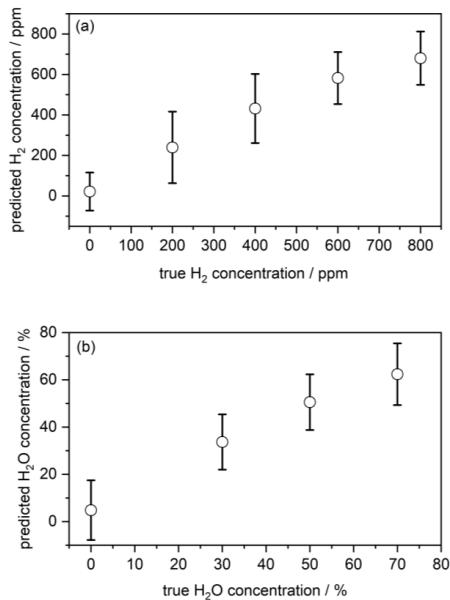
k-Nearest Neighbor Regression

Figure S 5 k -nearest neighbor regression over five individual sensors for H_2 (a) and H_2O (b).

4.3 Selective H₂ Gas Sensing Using ZIF-71/In-SnO₂ Bilayer Sensors: A Size-Selective Molecular Sieving Approach

4.3.1 Gliederung und Ergebnisse

Aus den vorherigen Ergebnissen geht hervor, dass die Beeinflussung der Selektivität in der resistiven Gassensorik eine große Rolle spielt, da Metalloxide nur eine geringe Selektivität gegenüber einem spezifischen Gas haben. Um die Selektivität von Metalloxiden gegenüber dem Prüfgas Wasserstoff zu erhöhen, muss verhindert werden, dass Störgase die sensitive Schicht erreichen. Das Wasserstoffmolekül hat einen geringen kinetischen Durchmesser, weshalb mikroporöse Filterschichten einen vielversprechenden Kandidaten zur Erhöhung der Selektivität darstellen.

In dieser Studie werden zwei mikroporöse Filterschichten (ZIF-8 und ZIF-71) untersucht, die auf der sensitiven Schicht aus Indiumoxid modifizierten Zinnoxid abgeschieden werden. Dazu wird auf der sensitiven Schicht eine Zinkoxid-Schicht abgeschieden, welche zu einer mikroporösen Gerüstverbindung umgesetzt wird. Die Schicht wird durch GI-XRD, REM, EDX auf seine Oberflächenbeschaffenheit und Kristallinität sowie mit N₂-Physisorption auf seine Porosität untersucht. In der resistiven Gassensorik zeigen die Filterschichten eine hervorragende Filterleistung gegenüber Kohlenstoffmonoxid und eine deutlich reduzierte Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte im Vergleich zu einem resistiven Gassensor ohne Filterschicht. Mit steigender Schichtdicke konnte die Selektivität erhöht werden, jedoch zeigt sich auch eine erhöhte Antwort- und Regenerationszeit, weshalb für die Filterschicht aus ZIF-71 eine optimale Schichtdicke von 57 nm identifiziert wurde.

Beteiligung an dieser Veröffentlichung

Dominik Baier, Laureen Kieke, Sven Voth, Marvin Kloß und Michael Tiemann: Materialsynthese, Charakterisierung, Widerstandsmessungen, Auswertung, Verfassung und Überarbeitung des Manuskripts, Projektidee

Marten Huck, Hans-Georg Steinrück: Auswertung der Röntgendiffraktometrie-Messungen, Überarbeitung des Manuskripts

4.3.2 Manuskript

Selective H₂ Gas Sensing Using ZIF-71/In-SnO₂ Bilayer Sensors: A Size-Selective Molecular Sieving Approach

Dominik Baier ¹, Laureen Kieke ¹, Sven Voth ¹, Marvin Kloß ¹, Marten Huck ^{2,3}, Hans-Georg Steinrück ^{2,3}, and Michael Tiemann ^{1,*}

¹ Paderborn University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Germany
² Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute for a Sustainable Hydrogen Economy (INW), 52428 Jülich, Germany
³ RWTH Aachen University, Institute of Physical Chemistry, 52074 Aachen, Germany
* Correspondence: michael.tiemann@upb.de

KEYWORDS: *gas sensor, chemiresistor, hydrogen, carbon monoxide, metal-organic framework (MOF), zeolitic imidazolate framework (ZIF), molecular sieve*

ABSTRACT: A universal method for creating selective hydrogen (H₂) gas sensors through the integration of microporous zeolitic imidazolate framework (ZIF) filter layers on metal oxide sensing layers is presented. The sensor design consists of an indium-modified tin oxide (In-SnO₂) layer as the gas-sensitive component, topped by a size-selective ZIF filter layer. The ZIF layer is generated by first depositing zinc oxide (ZnO) of variable thickness (20–48 nm) onto the In-SnO₂ layer, followed by in-situ conversion to either ZIF-8 or ZIF-71 through solvothermal methods. The resulting bilayer structures are characterized using scanning electron microscopy (SEM), grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), and N₂ physisorption analysis. Gas sensing measurements at 180 °C reveal that a 57 nm thick ZIF-71 filter layer enhances the sensor response to H₂ while simultaneously suppressing interference from carbon monoxide (CO) through molecular sieving, as the kinetic diameter of H₂ is significantly smaller than that of CO. The sensor maintains stable performance under varying humidity conditions (25–75% relative humidity). This work demonstrates a promising approach for achieving selective H₂ detection through rational design of microporous filter layers with defined pore apertures.

Hydrogen (H₂) is becoming increasingly important as a sustainable energy carrier. However, since concentrations of H₂ in air above 4% form explosive mixtures ^[1,2], there are risks in its production and transport ^[3,4]. For this reason, it is important to be able to reliably measure H₂ concentrations in the gas phase with high selectivity for H₂ over other gases. Carbon monoxide (CO) often occurs as an interfering gas in H₂ detection, for example in connection with the (reverse) water-gas shift reaction/chemical CO₂ reduction ^[5–7] or in H₂ fuel cells ^[8,9]. Metal oxides are widely used in gas sensing technology as sensitive materials ^[10–13] due to their low cost, high stability and pronounced sensitivity to the respective target gases. For example, tin oxide (SnO₂) ^[14], indium oxide (In₂O₃) ^[15], tungsten oxide (WO₃) ^[16], zinc oxide (ZnO) ^[17], and iron oxide (Fe₂O₃) ^[18] are known for the detection of H₂. These resistive sensors react when in contact with the target gas, resulting in a change of electrical resistance, which can be measured and used to determine the gas concentration ^[19–21]. However, metal oxides tend to have only low selectivity towards specific gases, which limits their application. ^[22–25]

This selectivity problem can be overcome by surface modification ^[26] or by certain morphologies, such as hollow nanofibers ^[27] or ordered porosity ^[28]. For example, Yang *et al.* developed a sensor with a bilayer structure consisting of a pure SnO₂ layer and highly dispersed palladium (Pd) nanoparticles to improve the H₂ sensing properties of the SnO₂ layer ^[26]. Thai *et al.* used a comparable bilayer system with a pure SnO₂ layer, and a second catalytic layer made of platinum (Pt), which showed improved selectivity for H₂ and for ammonia (NH₃) ^[29].

Instead of catalytic overlayers, size-selective filter layers can be used to separate gas molecules based on their kinetic diameter (molecular sieves). Such filters are promising candidates to increase the selectivity of sensor materials towards H₂, since the H₂ molecule exhibits a very small kinetic diameter ^[30–34]. Size-selective filter layers are positioned above the sensitive metal oxide layer to prevent the diffusion of larger molecules ^[34–37]. Microporous materials are particularly suitable for this purpose, as their pore diameter roughly corresponds to the kinetic diameters of the relevant gas molecules. An example of microporous molecular sieves are metal-organic frameworks (MOFs), a

class of porous, inorganic-organic coordination networks^[38]. These crystalline, porous materials are characterized by a periodic network structure formed by self-organizing reaction mechanisms^[39]. Some MOFs are known for a high thermal and chemical stability as well as for their large accessible surface area and pore volumes – properties that are crucial for filter layers in resistive gas sensors^[40]. For example, microporous MIL-100 has been used to separate NH₃ from ethanol, acetone, toluene, and CO. The material was applied as a microporous filter layer on ZnO^[37]. Some zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)^[41-43], a sub-class of MOFs, also have high thermal stabilities and are therefore also used to separate gases. Lv *et al.* showed that a microporous ZIF-8 filter layer keeps interfering gases such as ethanol and acetone away from the sensitive layer, thus providing a selective sensor for H₂^[17]. In addition, smaller gases such as CO, ozone (O₃) and nitrogen dioxide (NO₂) can also be separated from the sensitive layer by a filter layer made of ZIF-8^[34]. The highest selectivity was observed for a layer thickness of 130 nm^[17]. To further increase the selectivity, Zhou *et al.* incorporated silver nanoparticles (Ag) into the pores of ZIF-71, thereby reducing the pore diameter and increasing the selectivity for H₂ over acetone^[36]. In most studies, core-shell structures were prepared, where ZnO was the core materials and the microporous framework was the shell^[17,36,39]. Another method for creating ZIF layers on top of the sensor-active material is based on chemical vapor precipitation (CVD)^[44].

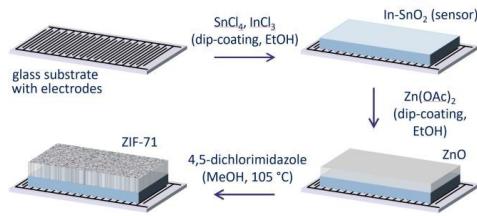


Figure 1. Schematic representation of the synthesis route.

Here we present a universal method for generating microporous ZIF filter layers (ZIF-8^[45] and ZIF-71^[46]) on a sensor-active metal oxide layer. This is done by first preparing a crack-free metal oxide layer as the gas-sensitive component by dip coating, followed by the creation of a ZnO layer on top of it. The ZnO is then converted *in situ* to the microporous ZIF material by a standardized solvothermal synthesis, resulting in a selective, resistive H₂ gas sensor (Figure 1).

Materials and Methods

Synthesis of an indium oxide-modified tin oxide layer. 0.2 g of Pluronic P123 (Sigma Aldrich) was dissolved in 10 mL of absolute ethanol (Berkel), 0.43 mL of anhydrous tin(IV) chloride (99%; Acros Organics) and 0.08 g of indium(III) chloride (99.999%; Sigma Aldrich) were added to the solution. The solution was stirred in a closed vessel for 30 minutes. Then 1.43 mL of deionized water was added and the solution was stirred in a closed vessel overnight.

Silicon wafers were washed with isopropyl alcohol (Stockmeier), ethyl acetate (Stockmeier) and ethanol (Stockmeier). Glass slides and interdigital electrodes from Micrux (ED-IDE1-Pt; without insulating layer US8) were washed with ethanol (Stockmeier) and acetone (Stockmeier). The substrates were treated with plasma for 20 minutes and then used for dip coating. The substrates were coated with a dip coater (SOLGELWAY ACEdip 2.0) and dipped into the solution at a speed of 2.56 mm/s, left in the solution for 60 s and then pulled out of the solution at a speed of 1.25 mm/s. The substrates were dried for 30 min in a nitrogen atmosphere at a relative humidity of 20 % and a temperature of 30 °C. The layer was then converted to the metal oxide using an oven (Nabertherm; L 1/12 - LT 40/12). For this purpose, the layers were heated to 100 °C at a heating rate of 1 °C/min and the temperature was held for 12 h. Then the temperature was increased to 200 °C at a heating rate of 3 °C/min and the temperature was held for 2 h, and in a second step the temperature was increased to 600 °C at a heating rate of 3 °C/min and the temperature was held for 1 h.

Synthesis of a zinc oxide layer. In 10 mL of absolute ethanol (Berkel), 1.32 g of zinc acetate dihydrate (> 99%; Acros Organics) was dispersed over a period of 2 h at a temperature of 50 °C in a closed vessel. 1.45 g of diethanolamine (Merck) was added to the dispersion and the dispersion was stirred until a colorless solution was seen. Then 0.32 mL of deionized water was added and the solution was stirred overnight at room temperature. The metal oxide coated substrates were coated with a second layer of zinc oxide by dip coating. For this purpose, the substrates were cleaned in the same way as described in the previous chapter and treated with plasma for 20 min. The substrates were immersed in the solution at an immersion speed of 5.00 mm/s, left in the solution for 60 s and then pulled out of the solution at a constant speed. The rate depends on the thickness of the zinc oxide layer (0.0525 mm/s for 20 nm; 0.283 mm/s for 25 nm; 0.477 mm/s for 40 nm and 0.87 mm/s for 48 nm). The substrates were dried for 30 min in a nitrogen atmosphere with a relative humidity of 20% and a temperature of 30 °C and converted to the oxide in an oven. For this purpose, the layers were heated to 100 °C at a heating rate of 1 °C/min and the temperature was held for 6 h. Then the temperature was increased to 500 °C at a heating rate of 2 °C/min and the temperature was held for 1 h.

Conversion of zinc oxide to ZIF-71. The zinc oxide layer was converted to ZIF-71 by a modified synthesis from the literature.^[47] A solution of 0.28 g of 4,5-dichlorimidazole (98%; Alfa Aesar) and 20 mL of methanol (Stockmeier) was prepared. The layer was placed in a PTFE autoclave insert (45 mL) with the coated side facing up and covered with the solution. The sealed autoclave (Parr Instruments) was kept at 105 °C for 12 hours. The layer was washed with methanol and dried at 60 °C for 24 h.

Conversion of zinc oxide to ZIF-8. To synthesize a layer from ZIF-8, a modified synthesis from the literature^[2]

was used [33]. A solution of 2-methylimidazole (97%; abcr) and 20 mL dimethylformamide (Stockmeier) was prepared. The layer was placed with the coated side facing up in a PTFE autoclave insert (45 mL) and covered with the solution. The sealed autoclave was heated at 100 °C for 96 h. The layer was washed with dimethylformamide and methanol and then dried for 1 h at 60 °C.

Structural Characterization. N₂ physisorption analysis was performed using a Quantachrome Autosorb 6B at 77 K. The specific surface area was calculated using the BET equation [48], applied to data points measured in the relative pressure range 0.009 ≤ p/p₀ ≤ 0.15. Wide-angle grazing incident X-ray diffraction (GI-XRD) was recorded using a Bruker D8 DiscoverPlus multi-purpose diffractometer system. A copper source ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, operated at 40 kV and 40 mA) was utilized with a Goebel mirror focusing optic, a Ni k_{β} -filter, a 0.1 mm slit, and a scatter guard on the primary beam path. The secondary beam path consisted of 0.3° equatorial Soller slits and an EIGER2 R 500k detector in 0D mode using a 300x300px ROI. The angle of incidence of the X-rays was 0.6°. For the metal oxides, the detector was moved in an angular range of 20 - 80° with a step speed of 30 s. For the ZIF layers, the detector was moved in an angular range of 2 - 45° with a step speed of 100 s. For all measurements, a step size of 0.025° was used and the continuous mode was used. The background was subtracted using the Bruker DIFFRAC.EVA software. SEM and EDX measurements were performed on a Zeiss Neon 40. A working current of 2.0 kV was used for the SEM measurements and a working current of 7.0 kV for the EDX measurements.

Gas sensor preparation and measurement. For the resistance measurements, the sensors were initially tempered for 48 hours at 120 °C and then for an additional 18 hours at the measuring temperature. Dry synthetic air (79.5% N₂ and 20.5% O₂, Wöhning Gas) was used as the carrier gas. H₂ (1.038 ± 0.021 vol.%, Air Liquide), CO (516 ± 10) ppm, Air Liquide), CO (0.999 ± 0.020) vol.%, Air Liquide) and water vapor were added in a custom-made setup using mass flow controllers. The total gas flow was constant at 200 mL/min for all measurements. The flow controllers regulated the flow of dry and moist synthetic air as well as the test gases CO and H₂. To generate the moist air, dry synthetic air was forced through liquid water at room temperature (22 °C) and then mixed with the dry air gas flow. The relative humidity is controlled during the measurement by adjusting the dry and moist air gas flow. To maintain a constant volume flow, the test gas was released into the ambient air 1 minute before the gas was supplied to the sensor. The gas flow of the test gas was then mixed with the gas flow of the carrier gas and supplied to the sensor. The mass flow meter for CO operates in a range of 10 - 100 mL/min and the mass flow meter for H₂ operates in a range of 2 - 20 mL/min. The resistance of the sensors was recorded by a KEYSIGHT 34972A LXI data acquisition system. All humidity values refer to room temperature (approx. 22 °C). To calculate the sensor response, the average between 10 min and 30 min of the test gas supply was calculated as $1-R/R_0$ where R is the calculated average and R_0 is the base resistance before the first test

gas supply and at a relative humidity of 25%. The baseline at 25% relative humidity was extended linearly to determine the sensor responses of all gas supplies. The sensor responses shown include the error between two different sensors, the reproduction error of a measurement, and the standard deviation from the mean.

Results and Discussion

We prepared indium-modified tin oxide (In-SnO₂) as the gas-sensitive layer on a Si wafer substrate by dip-coating, because this material shows a better sensor performance at low operation temperatures. The synthesis is described in the Materials and Methods section. Scanning electron microscopic (SEM) images show a smooth and crack-free layer (**Figure 2a**); the thickness is $80 \pm 7 \text{ nm}$, as determined by focused ion beam (FIB) analysis (see Supplementary Material, **Figure S1**). Grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD) is used to analyze the crystallinity of the layer; the background-corrected pattern is shown in **Figure 4a** as the black solid line. All reflections are assignable to the hexagonal **P4₂mm** structure of SnO₂ [CCDC 1486061], with no indication of In₂O₃. The homogeneous incorporation of indium in the SnO₂ lattice (*ca.* In/Sn = 8/100) is confirmed by EDX element mapping (see below).

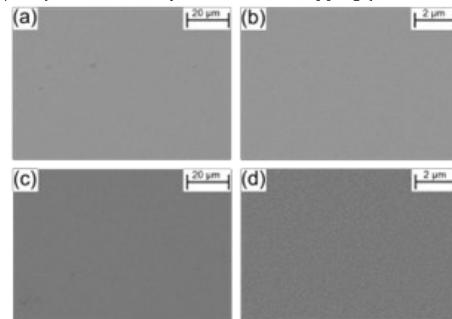


Figure 2. Scanning electron microscopic (SEM) images of (a,b) the 80 nm In-SnO₂ layer and (c,d) a 20 nm ZnO layer on top.

For the fabrication of the filter layers, we first created zinc oxide (ZnO) layers of variable thickness (20 nm, 25 nm, 40 nm, and 48 nm) on top of the sensitive In-SnO₂ layer. The ZnO layers are later converted to microporous ZIF layers (see below). The morphologies of the deposited ZnO layers were investigated by SEM. Images of a layer with a thickness of 20 nm are shown as examples in **Figure 2b**, confirming a smooth and crack-free texture. (SEM images of a ZnO layer with a thickness of 48 nm are provided in the Supporting Information, **Figure S2**.) The thicknesses of the ZnO layers were determined by focused ion beam (FIB) analysis (see Supplementary Material, **Figure S1**); results are listed in **Table 1**. Element mapping by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) shows a homogeneous distribution of Zn, Sn, In, and O (**Figure 3**). The GI-XRD patterns of the resulting ZnO/In-SnO₂ bilayer structures are shown in **Figure 4b-e**. They exhibit reflec-

tions that can be attributed to the underlaying SnO_2 layer as well as additional reflections that correspond to the hexagonal $P6_3mc$ structure of ZnO [CCDC 1671116]. This indicates the successful deposition of ZnO at the surface of the SnO_2 layer.

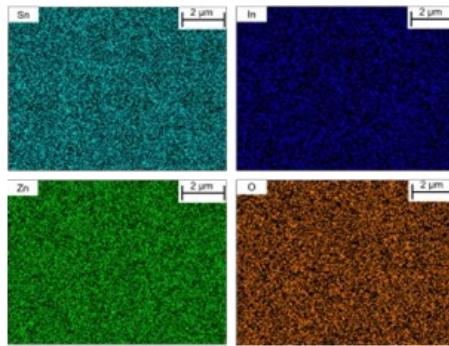


Figure 3. Element mapping (Sn, In, Zn, and O) by EDX of a 20 nm thick ZnO layer on top of an In- SnO_2 layer.

Table 1. Thicknesses of the ZnO , ZIF-8, and ZIF-71 layers (determined by FIB) and BET surface areas of the ZIF-8 and ZIF-71 layers.

	layer thickness (nm)			BET surface area [m^2/cm^2]
ZnO	ZIF-71	ZIF-8		
20 ± 4	32 ± 6	(-) ^(a)	(-) ^(b)	
25 ± 5	57 ± 7	(-) ^(a)	(-) ^(b)	
40 ± 7	72 ± 9	(-) ^(a)	0.010	
48 ± 6	90 ± 8		0.038	
48 ± 6		40 ± 6	0.027	

(a) ZIF-8 synthesis from ZnO films thinner than 48 nm not successful;

(b) BET analysis not possible due to low sample quantity.

The prepared ZnO layers were subsequently converted *in situ* to microporous ZIF-8^[45] and ZIF-71^[46] frameworks. For this purpose, the substrates with the layers were submerged in a solution that contained 2-methylimidazole (for ZIF-8, $\text{Zn}(\text{mIM})_2$) or 4,5-dichloroimidazole (for ZIF-71, $\text{Zn}(\text{dclIM})_2$), respectively, followed by solvothermal reaction. The two resulting framework structures are composed of Zn^{2+} cations that are tetrahedrally coordinated by the imidazolate ligands, each ligand bridging two adjacent Zn^{2+} centers. This leads to cage-like micropores, with methyl (ZIF-8) or chlorine functions (ZIF-71) pointing into the pores. In ZIF-8, neighboring cages (1.16 nm diameter) are connected by windows with an aperture of 0.34 nm^[49], while in ZIF-71, the cages are larger (1.68 nm diameter) and connected by windows with larger aperture of 0.48 nm^[50]. Considering the small molecular kinetic diameter of the H_2 molecule (0.289 nm^[33]) as compared to other molecules (Table 2), we can expect a molecular sieve

ing effect, *i.e.*, preferential diffusion of H_2 through the ZIF layers.

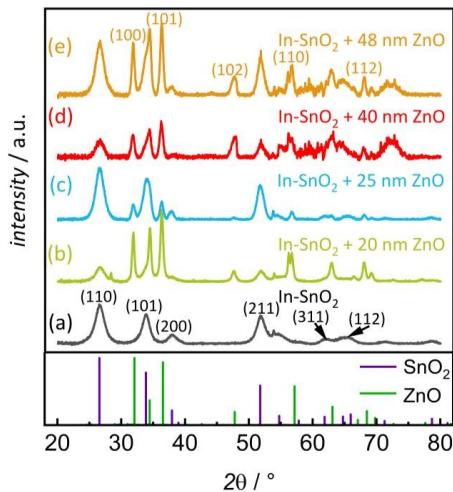


Figure 4. Grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD) patterns of an In- SnO_2 layer (a) without and (b-e) with ZnO layers of variable thickness.

Table 2. Molecular kinetic diameters of various gases and aperture sizes of ZIF-8 and ZIF-71 molecular sieves.

	molecular kinetic diameter (nm) ^[33,51,52]	pore aperture (nm)
H_2O	0.27	
H_2	0.29	
O_2	0.35	
N_2	0.37	
CO	0.38	
ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mIM})_2$) ^(a)		0.34 ^[49]
ZIF-71 ($\text{Zn}(\text{dclIM})_2$) ^(b)		0.48 ^[50]

^(a) mIM = 2-methylimidazolate;

^(b) dclIM = 4,5-dichloroimidazolate

Figure 5 shows SEM images of a 40 nm thick ZIF-8 layer and a 32 nm thick ZIF-71 layer as examples (additional images are provided in the Supplementary Materials, **Figure S3**). All layers show a crack-free, mostly homogeneous texture with only a few grain-like objects on top. (Some scratches are visible in case of the ZIF-8 layer that may reach deep enough to disrupt the continuous layer.) Element mapping by EDX (**Figure 6**) confirms that the elements contained in the ZIF layers, (*i.e.*, Zn, C, N as well as Cl in case of ZIF-71) are homogeneously distributed, as

are Sn and In, belonging to the underlying layer. (Further data are shown in **Figure S4** in the Supplementary Materials.) Film thicknesses were determined by FIB analysis (see Supplementary Material, **Figure S5**); results are listed in **Table 1**. The ZIF-71 layers are approximately 1.6 - 2.2 times thicker than the corresponding ZnO layers from which they were formed, which can be explained by the resulting porosity (increase in volume). However, the ZIF-8 layer turns out to be slightly thinner than the ZnO layer. Also, the ZIF-8 synthesis from ZnO layers thinner than 48 nm was not successful. These results suggest that some of the ZnO is not converted to ZIF-8 (as confirmed by GI-XRD, see below) and/or that some of the ZIF-8 may have been lost due to the film partially detaching from the substrate (i.e. dissolved and remaining in solution) [53]. N₂ physisorption analysis allowed for the determination of the surface areas of some of the porous ZIF layers; results are listed in **Table 1**. The BET surface area is given as the specific surface area per geometric area of the porous layers (in m² per cm²). ZIF-8 exhibits a higher BET area than ZIF-71 (when normalized to the layer thickness), due to the smaller micropore size in ZIF-8. (Surface areas could not be determined for the ZIF-71 layers thinner than 72 nm.)

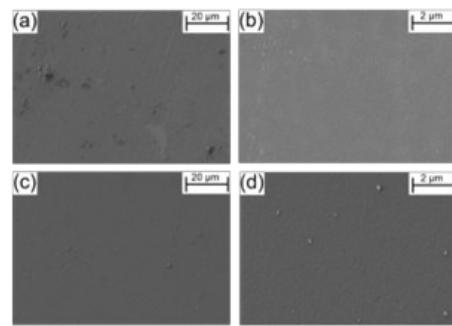


Figure 5. Scanning electron microscopic (SEM) images of (a,b) a 40 nm ZIF-8 layer and (c,d) a 32 nm ZIF-71 (on top of the underlying In-SnO₂ layer).

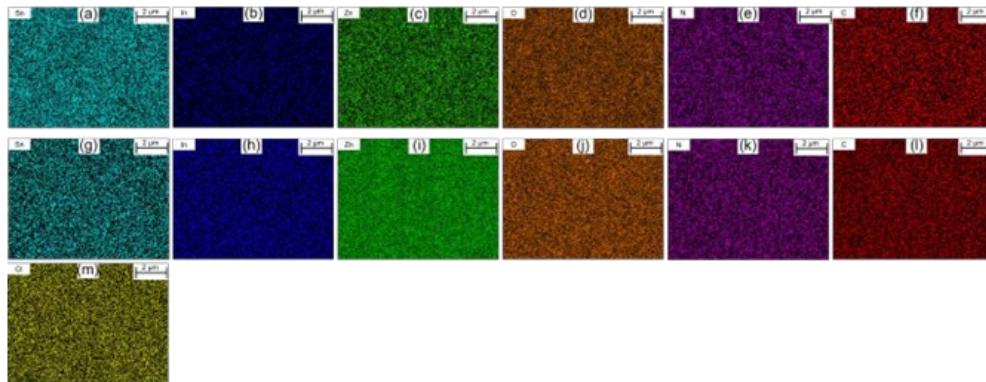


Figure 6. Elemental mapping by EDX of (a-f) a 40 nm thick ZIF-8 layer and (g-m) a 32 nm ZIF-71 layer on top of the underlying In-SnO₂ layer.

Figure 7 shows the GI-XRD patterns of the ZIF-8/In-SnO₂ and ZIF-71/In-SnO₂ bilayer structures. The patterns are dominated by the underlying (non-porous) 80 nm thick In-SnO₂ layer. The signatures of the porous ZIF layers are much weaker; only the ZIF-8 layer (40 nm) and the thicker ZIF-71 layers show any GI-XRD reflections of significant intensity. Here, the reflections show a shift to lower angles compared to powdered ZIF-8 (CCDC 947064) or ZIF-71 (671080). This could be due to the tetragonal strain, which is already known in literature for thin films [54,55]. For ZIF-8, reflections from ZnO are still present, confirming that the conversion of ZnO to ZIF-8 is not quantitative. In case of ZIF-71, residual ZnO is observed only for the sample with the thickest ZIF-71 layer because the ZnO film is converted to ZIF from top to bottom. The linker must diffuse through the ZIF film in order to react with

further ZnO. The reaction is therefore limited by the diffusion of the linker through the ZIF.

Figure 8 shows the response of three sensors to H₂ gas in variable concentration (in synthetic air: 79.5% N₂, 20.5% O₂) and at variable relative humidity (r. h.). The operating temperature was 180 °C, which has proven to be the optimum temperature, as the response and recovery kinetics are faster than at lower temperature; at temperatures higher than 180 °C, the ZIF layers are structurally unstable (see Supplementary Materials, **Figures S6**). The sensor response is defined here as 1 - R/R₀, where R is the electrical resistance in the presence of the analyte gas and R₀ is the resistance in its absence immediately before gas exposure. All three sensors contain an In-SnO₂ layer of the same thickness (80 nm) as the sensor-active compo-5

ment, with or without a microporous ZIF filter layer on top. The sensor with no filter layer ('bare' sensor) shows a response that is nearly linear with the H_2 concentration (90 - 240 ppm). The sensor reacts instantaneously. For example, at 90 ppm H_2 and 25% r. h., its t_{90} response time (*i.e.*, time until 90% of the final response value is reached) is 2.9 minutes; a similar value (1.7 minutes) is observed for the signal recovery after switching off the H_2 supply.

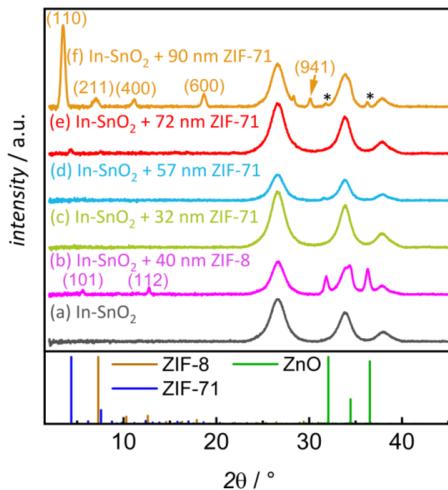


Figure 7. GI-XRD patterns an In-SnO_2 layer without (a) and with (b-f) ZIF-8 (b) or ZIF-71 layers (c-f). The * indicates ZnO reflections.

When a microporous ZIF filter layer is placed over the sensor layer (layer thicknesses: 32 nm for ZIF-71, 40 nm for ZIF-8), the response is significantly slower; neither the response nor the recovery reach constant values within the measurement periods (30 minutes H_2 exposure, 40 minutes between exposures). This delay is explained by the inhibited molecular diffusion of H_2 through the micropores of the ZIF layers to reach the underlying In-SnO_2 layer. In addition, since the sensor response is based on the conversion of H_2 to H_2O by reaction with lattice oxygen and/or chemisorbed oxygen at the In-SnO_2 surface [56-58], water molecules also need to diffuse through the filter layer in the opposite direction. This may further inhibit a fast sensor response. Interestingly, the response is stronger with the ZIF-71 layer than without any filter layer. This may be due to the lower kinetic diameter of H_2 as compared to N_2 and O_2 (see Table 2), resulting in preferred diffusion of H_2 through the ZIF-71 layer; the H_2 concentration at the sensing layer is thus effectively higher than in the feed gas. Also, the amount of H_2O molecules adsorbed to the sensing layer (blocking adsorption sites for H_2) may be lower than in the absence of a ZIF-71 filter layer, as the hydrophilic pores in ZIF-71 may promote the removal of H_2O molecules from the underlying sensing layer.

Figure 8 also shows the impact of varying the relative humidity (25%, 50%, 75%). The 'bare' sensor and the sensor with a ZIF-71 layer both respond to an increase in

humidity by an upward shift of the signal baseline, *i.e.*, they show a certain cross sensitivity to water. However, the response to H_2 remains approximately the same, independent of the humidity. The finding that both sensors show a similar behavior indicates that the ZIF-71 layer does not inhibit diffusion of H_2O molecules more than that of H_2 molecules. This is consistent with the smaller kinetic diameter of the H_2O molecule than that of the H_2 molecule (see Table 2).

The sensor with the ZIF-8 layer shows a weaker (and even slower) response than both other sensors. This is consistent with the smaller pore size of ZIF-8 compared to ZIF-71 (see Table 2) and to the above-described incomplete conversion of ZnO to ZIF-8. Both factors indicate a strong steric barrier effect of the ZIF-8 layer on the diffusion of gases. No humidity-induced upward shift of the baseline is observed; the overall cross-sensitivity to water seems low. Again, this behavior is consistent with a stronger steric barrier effect of the smaller micropores of ZIF-8 (compared to ZIF-71). In addition, the methyl-decorated pores of ZIF-8 are more hydrophobic than the chlorine-decorated pores of ZIF-71, which further inhibits H_2O diffusion. However, given the very slow dynamics of the sensing behavior, the sensor with the ZIF-8 seems unsuitable for practical application and will therefore no longer be considered in this study in the following.

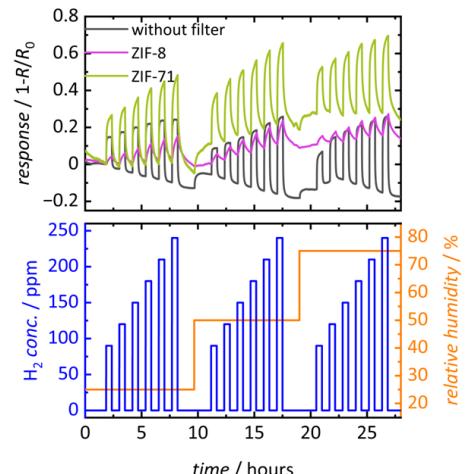


Figure 8. H_2 gas response of In-SnO_2 with and without ZIF filter layers (32 nm ZIF-71, 40 nm ZIF-8) at variable relative humidity (180 °C operating temperature).

To further investigate the effect of the ZIF-71 filter layers on the H_2 response and H_2O cross-sensitivity, we prepared four sensors with varying filter layer thicknesses (see Table 1). Their sensing behavior is shown in **Figure 9** (see also Supplementary Materials, **Figure S7**). The above-described positive effect of the 32 nm thick layer on the response to H_2 is even more pronounced in case of the 57 nm thick layer, supporting the hypothesis that H_2 gets concentrated by diffusion through the ZIF-71 layer. However, when the ZIF-71 layer thickness is further increased

(72 nm, 90 nm), altogether weaker responses are observed; apparently, the steric barrier is then generally too high. More specifically, the overall gas diffusion is increasingly slowed down by thicker ZIF-71 layers, which, at some point, results in altogether weaker responses (far away from saturation). It should be noted that the thicker ZIF-71 layers seem to reduce the cross-sensitivity to humidity, but this positive effect is overcompensated by the weaker/slower response.

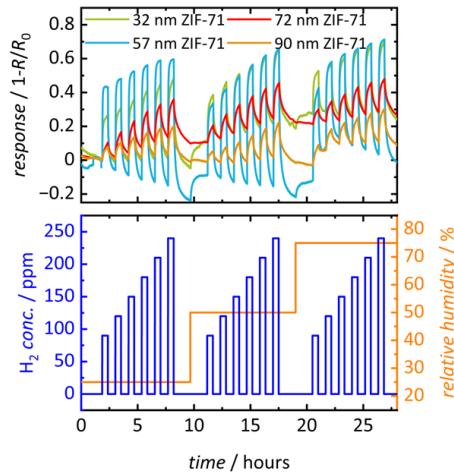


Figure 9. H_2 gas response of In-SnO₂ with and without ZIF-71 filter layers of variable thickness.

Thus far, we have demonstrated that a ZIF-71 layer of suitable thickness (57 nm) enhances the sensor response to H_2 . The next step is to investigate whether the ZIF-71 layer acts as a filter to suppress the sensor response to CO. Such a filtering effect is to be expected, since the kinetic diameter of the CO molecule is noticeably larger than that of the H_2 molecule (see Table 2); the filtering effect is based on molecular sieving. **Figure 10** shows the response to CO in the same concentration range (90 - 240 ppm) as for the H_2 measurements shown above. The 'bare' sensor with no filter layer shows a strong and fast response, comparable to the response to H_2 . When a ZIF-71 filter layer is present, the response to CO is clearly reduced, especially for higher CO concentrations. This applies to all filter layer thicknesses; the thickest layer (90 nm) even completely eliminates the sensor reaction. The ZIF layer obviously represents an effective steric barrier for CO. This also applies to CO concentrations higher than 240 ppm (see Supplementary Materials, **Figure S8**).

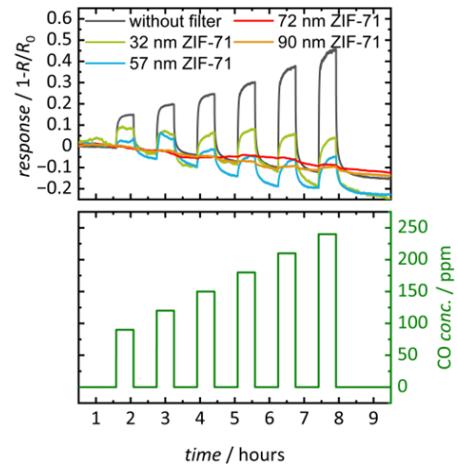


Figure 10. CO gas response of In-SnO₂ with and without ZIF-71 filter layers of variable thickness (25% r. h.).

These findings suggest that the filter layers are capable of providing selectivity of the sensors for H_2 in the presence of CO, which is desirable for numerous applications [25]. Therefore, we offered both gases simultaneously. To this end, a constant concentration of CO was maintained (90 ppm or 240 ppm, respectively), while the H_2 concentration was varied, as shown in **Figure 11** (see also Supplementary Material, **Figure S10**). The sensor with no filter layer shows the expected strong reaction to the CO gas. When H_2 is offered in addition, the response is additively superimposed. A 57 nm thick ZIF-71 filter layer reduces the reaction to CO, so that the response to H_2 becomes much more pronounced. With a 90 nm thick ZIF-71 layer, this effect is even more extreme; the CO gas is not detected at all (as expected from the findings above), while the sensor shows a clear and unchanged response to H_2 (compared to a measurement without CO as an interfering gas; see Supplementary Material, **Figure S10**), although this response is rather weak and slow. (Measurements with the sensors equipped with 32 nm and 72 nm thick ZIF-71 filter layers are shown in the Supplementary Materials, **Figure S9**.) In summary, the sensors equipped with ZIF-71 filter layers may be considered as highly selective for H_2 over CO.

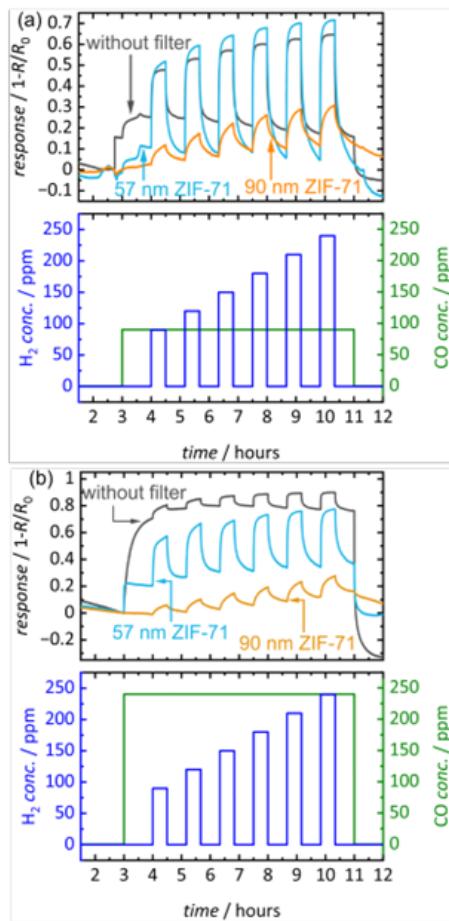


Figure 11. H_2 gas response of In-SnO₂ with and without ZIF-71 filter layers (57 nm and 90 nm thickness) in the presence of CO at constant concentrations of (a) 90 ppm and (b) 240 ppm (25% r. h.).

Conclusion

This study establishes a straightforward strategy for creating selective H_2 gas sensors by combining metal oxide sensing layers with microporous ZIF filter layers. ZIF-71 layers of optimized thickness (57 nm) not only enhance the sensor response to H_2 but also effectively suppress interference from CO through size-selective molecular sieving. While thicker ZIF-71 layers (>70 nm) provide better selectivity, they significantly slow down the overall sensing response. ZIF-8 layers prove less suitable due to incomplete conversion from ZnO and overly restricted gas diffusion. The successful separation of H_2 from CO suggests potential applications in H_2 -based energy systems where selective gas detection is crucial for safety monitoring.

Data availability

GIXRD raw data, corresponding experimental settings, and Python Jupyter Notebook computer code to process, analyze, and generate the GIXRD plots in this manuscript and its Supporting Information are provided on Zenodo (XYZ.XYZ/zenodo.XYZ).

Acknowledgement

M. H. and H.-G. S. acknowledge the funding by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) and the Ministry of Economic Affairs, Industry, Climate Action and Energy of the State of North Rhine-Westphalia through the project HC-H2, and from the BMBF via Project 05K22PP1 and 05K24CJ1.

REFERENCES

- (1) Hsu, C.-S.; Chen, H.-I.; Chou, P.-C.; Liou, J.-K.; Chen, C.-C.; Chang, C.-F.; Liu, W.-C. Hydrogen-Sensing Properties of a Pd/AlGaN/GaN-Based Field-Effect Transistor Under a Nitrogen Ambience. *IEEE Sensors J.* **2013**, *13*, 1787–1793.
- (2) Hashtroodi, H.; Atkin, P.; Mackinnon, I.; Shafei, M. Low-operating temperature resistive nanostructured hydrogen sensors. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 26646–26664.
- (3) Wang, K.; Zhang, X.; Miao, Y.; He, B.; Wang, C. Dispersion and behavior of hydrogen for the safety design of hydrogen production plant attached with nuclear power plant. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 20250–20255.
- (4) Mait, G. W.; Thomas, S.; Schalau, B.; Wang, B. Safety criteria for the transport of hydrogen in permanently mounted composite pressure vessels. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 12577–12593.
- (5) Wang, W.; Wang, S. P.; Ma, X. B.; Gong, J. L. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727.
- (6) Sang, R.; Hu, Y.; Razzaq, R.; Mollaert, G.; Atia, H.; Bentrup, U.; Sharif, M.; Neumann, H.; Junge, H.; Jackstell, R.; Maes, B. U. W.; Beller, M. A practical concept for catalytic carbonylations using carbon dioxide. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4432.
- (7) Len, T.; Luque, R. Addressing the CO_2 challenge through thermocatalytic hydrogenation to carbon monoxide, methanol and methane. *Green Chem.* **2022**, *25*, 490–521.
- (8) Baschuk, J. J.; Li, X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Energy Res.* **2001**, *25*, 695–713.
- (9) Cheng, X.; Shi, Z.; Glass, N.; Zhang, L.; Zhang, J.; Song, D.; Liu, Z.-S.; Wang, H.; Shen, J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources* **2007**, *165*, 739–756.
- (10) Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Mater. Sci. Engin. B* **2007**, *139*, 1–23.
- (11) Batzill, M.; Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. *Progr. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47–154.
- (12) Kim, I.-D.; Rothschild, A.; Tuller, H. L. Advances and new directions in gas-sensing devices. *Acta Mater.* **2013**, *61*, 974–1000.
- (13) Ali, F. A.; Mishra, D. K.; Nayak, R.; Nanda, B. Solid-state gas sensors: sensing mechanisms and materials. *Bull. Mater. Sci.* **2022**, *45*.
- (14) Abinaya, M.; Pal, R.; Sridharan, M. Highly sensitive room temperature hydrogen sensor based on undoped SnO₂ thin films. *Solid State Sci.* **2019**, *95*, 105928.

- (15) Qin, W.; Lu, B.; Xu, X.; Shen, Y.; Meng, F. Metal organic framework-derived porous Ni-doped In_2O_3 for highly sensitive and selective detection to hydrogen at low temperature. *Sens. Actuators B* **2024**, *417*, 136123.
- (16) Lei, G.; Lou, C.; Liu, X.; Xie, J.; Li, Z.; Zheng, W.; Zhang, J. Thin films of tungsten oxide materials for advanced gas sensors. *Sens. Actuators B* **2021**, *341*, 129996.
- (17) Lv, R.; Zhang, Q.; Wang, W.; Lin, Y.; Zhang, S. $\text{ZnO}@\text{ZIF-8}$ Core-Shell Structure Gas Sensors with Excellent Selectivity to H_2 . *Sensors* **2021**, *21*.
- (18) Karuppasamy, K.; Sharma, A.; Vikraman, D.; Lee, Y.-A.; Sivakumar, P.; Korvink, J. G.; Kim, H.-S.; Sharma, B. Room-temperature response of MOF-derived $\text{Pd}@\text{PdO}$ core shell/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microcubes decorated graphitic carbon based ultrasensitive and highly selective H_2 gas sensor. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *652*, 692–704.
- (19) Si, R.; Li, Y.; Tian, J.; Tan, C.; Chen, S.; Lei, M.; Guo, X.; Zhang, S. The stability of SnO_2 and In_2O_3 gas sensors to water under temperature modulation mode. *Sens. Actuators B* **2023**, *393*, 134222.
- (20) Cai, Z.-X.; Li, H.-Y.; Ding, J.-C.; Guo, X. Hierarchical flower-like WO_3 nanostructures assembled by porous nanoflakes for enhanced NO gas sensing. *Sens. Actuators B* **2017**, *246*, 225–234.
- (21) Kumar, M.; Bhatt, V.; Kim, J.; Abhyankar, A. C.; Chung, H.-J.; Singh, K.; Cho, Y. B.; Yun, Y. J.; Lim, K. S.; Yun, J.-H. Holey engineered 2D ZnO -nanosheets architecture for supersensitive ppm level H_2 gas detection at room temperature. *Sens. Actuators B* **2021**, *326*, 128839.
- (22) Gu, H.; Wang, Z.; Hu, Y. Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures. *Sensors* **2012**, *12*, 5517–5550.
- (23) Su, S.; Wu, W.; Gao, J.; Lu, J.; Fan, C. Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18101.
- (24) Raut, B. T.; Godse, P. R.; Pawar, S. G.; Chougule, M. A.; Bandgar, D. K.; Patil, V. B. Novel method for fabrication of polyaniline-CdS sensor for H_2S gas detection. *Measurement* **2012**, *45*, 94–100.
- (25) Baier, D.; Priamushko, T.; Weinberger, C.; Kleitz, F.; Tiedemann, M. Selective Discrimination between CO and H_2 with Copper-Ceria-Resistive Gas Sensors. *ACS Sens.* **2023**, *8*, 1616–1623.
- (26) Yang, L.; Yin, C.; Zhang, Z.; Zhou, J.; Xu, H. The investigation of hydrogen gas sensing properties of SAW gas sensor based on palladium surface modified SnO_2 thin film. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **2017**, *60*, 16–28.
- (27) Cho, H.-J.; Kim, Y. H.; Park, S.; Kim, I.-D. Design of Hollow Nanofibrous Structures using Electrospinning: An Aspect of Chemical Sensor Applications. *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 1014–1027.
- (28) Dai, Z.; Liang, T.; Lee, J.-H. Gas sensors using ordered macroporous oxide nanostructures. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 1626–1639.
- (29) Thai, N. X.; van Duy, N.; van Toan, N.; Hung, C. M.; van Hieu, N.; Hoa, N. D. Effective monitoring and classification of hydrogen and ammonia gases with a bilayer Pt/ SnO_2 thin film sensor. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 2418–2428.
- (30) Zhang, C.; Lively, R. P.; Zhang, K.; Johnson, J. R.; Karvan, O.; Koros, W. J. Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate framework-8. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2130–2134.
- (31) Huang, A.; Liu, Q.; Wang, N.; Zhu, Y.; Caro, J. Bicontinuous zeolitic imidazolate framework ZIF-8@GO membrane with enhanced hydrogen selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14686–14689.
- (32) Jo, Y.-M.; Jo, Y. K.; Lee, J.-H.; Jang, H. W.; Hwang, I.-S.; Yoo, D. J. MOF-Based Chemiresistive Gas Sensors: Toward New Functionalities. *Advanced Mater.* **2023**, *35*, e2206842.
- (33) Drobek, M.; Kim, J.-H.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Julbe, A.; Kim, S. S. MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8323–8328.
- (34) Huang, W.-C.; Li, Y.; Chang, N.-H.; Hong, W.-J.; Wu, S.-Y.; Liao, S.-Y.; Hsueh, W.-J.; Wang, C.-M.; Huang, C.-Y. Highly stable and selective H_2 gas sensors based on light-activated a-IGZO thin films with ZIF-8 selective membranes. *Sens. Actuators B* **2024**, *417*, 136175.
- (35) van den Broek, J.; Weber, I. C.; Güntner, A. T.; Pratsinis, S. E. Highly selective gas sensing enabled by filters. *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 661–684.
- (36) Zhou, T.; Qin, Z.; Wang, X.; Wu, C.; Tang, X.; Zhang, T.; Wang, H.; Xie, C.; Zeng, D. Molecular sieving property adjusted by the encapsulation of Ag nanoparticles into $\text{ZnO}@\text{ZIF-71}$ nanorod arrays. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11045–11048.
- (37) Amouzesh, S. P.; Khodadadi, A. A.; Mortazavi, Y.; Saris, S.; Asgari, M. MIL-100(Fe)/ ZnO nanocomposite sensors: An enhanced ammonia selectivity and low operating temperature. *Sens. Actuators B* **2024**, *399*, 134791.
- (38) Shah, M.; McCarthy, M. C.; Sachdeva, S.; Lee, A. K.; Jeong, H.-K. Current Status of Metal-Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2179–2199.
- (39) Yao, M.-S.; Tang, W.-X.; Wang, G.-E.; Nath, B.; Xu, G. MOF Thin Film-Coated Metal Oxide Nanowire Array: Significantly Improved Chemiresistor Sensor Performance. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5229–5234.
- (40) Thompson, J. A.; Blad, C. R.; Brunelli, N. A.; Lydon, M. E.; Lively, R. P.; Jones, C. W.; Nair, S. Hybrid Zeolitic Imidazolate Frameworks: Controlling Framework Porosity and Functionality by Mixed-Linker Synthesis. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1930–1936.
- (41) Brown, A. J.; Brunelli, N. A.; Eum, K.; Rashidi, F.; Johnson, J. R.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S. Interfacial microfluidic processing of metal-organic framework hollow fiber membranes. *Science* **2014**, *345*, 72.
- (42) Qiu, S.; Xue, M.; Zhu, G. Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6116–6140.
- (43) Pan, Y.; Li, T.; Lestari, G.; Lai, Z. Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. *J. Membr. Sci.* **2012**, *390*–391, 93–98.
- (44) Cruz, A. J.; Stassen, I.; Krishtab, M.; Marcoen, K.; Stassin, T.; Rodríguez-Hermida, S.; Teyssandier, J.; Pletinckx, S.; Verbeke, R.; Rubio-Giménez, V.; Tatay, S.; Martí-Gastaldo, C.; Meerschaut, J.; Vereecken, P. M.; De Feyter, S.; Hauffman, T.; Ameloot, R. Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 9462–9471.
- (45) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO_2 Capture. *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- (46) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 10186.
- (47) Li, Y.; Wee, L. H.; Martens, J. A.; Vankelecom, I. F. J. ZIF-71 as a potential filler to prepare pervaporation membranes for biogas alcohol recovery. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10034–10040.
- (48) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (49) Hobday, C. L.; Woodall, C. H.; Lennox, M. J.; Frost, M.; Kamenev, K.; Düren, T.; Morrison, C. A.; Moggach, S. A. Understanding the adsorption process in ZIF-8 using high pressure crystallography and computational modelling. *Nat. Commun.*

2018, 9, 1429.

(50) Lively, R. P.; Dose, M. E.; Thompson, J. A.; McCool, B. A.; Chance, R. R.; Koros, W. J. Ethanol and water adsorption in methanol-derived ZIF-71. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8667–8669.

(51) Ercakir, G.; Aksu, G. O.; Keskin, S. Understanding CO adsorption in MOFs combining atomic simulations and machine learning. *Sci. Rep.* **2024**, 14, 24931.

(52) Matteucci, S.; Yampolskii, Y.; Freeman, B.D.; Pinnau, I. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, **2006**, pp. 1–47.

(53) Campagnol, N.; van Assche, T.R.C.; Li, M.; Stappers, L.; Dincă, M.; Denayer, J.F.M.; Binnemans, K.; Vos, D.E. de; Fransaer, J. On the electrochemical deposition of metal–organic frameworks. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 3914–3925.

(54) Martinschitz, Klaus J.; Eiper, Ernst; Keckes, Jozef. Stress Factors and Absolute Residual Stresses in Thin Films Determined by the Combination of Curvature and $\sin^2\psi$ Methods. In *Materials science forum*. **2006**, pp 711–715.

(55) Ahamed, E.I.; Yamahara, H.; Sarker, M.S.; Li, H.; Morikawa, K.; Yamagami, K.; Kobayashi, M.; Seki, M.; Tabata, H. Strain-Induced Reduction of Centrosymmetry in Rare-Earth Iron Garnet Thin Films. *Adv. Electron. Materials* **2025**, 2400735.

(56) Korotcenkov, G.; Brinzari, V.; Cerneavscu, A.; Ivanov, M.; Cornet, A.; Morante, J.; Cabot, A.; Arbiol, J. In_2O_3 films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO , H_2) gases. *Sens. Actuators B* **2004**, 98, 122–129.

(57) Posada-Borbón, A.; Grönbeck, H. Hydrogen adsorption on $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ and $\text{In}_2\text{O}_3(110)$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 16193–16202.

(58) Tang, M.; Qin, C.; Sun, X.; Li, M.; Wang, Y.; Cao, J.; Wang, Y. Enhanced H_2 gas sensing performances by Pd-loaded In_2O_3 microspheres. *Appl. Phys. A* **2024**, 130, 741.

4.3.3 Details zu den veröffentlichten Daten

Selective H₂ Gas Sensing Using ZIF-71/In-SnO₂ Bilayer Sensors: A Size-Selective Molecular Sieving Approach

Dominik Baier ¹, Laureen Kieke ¹, Sven Voth ¹, Marvin Kloß ¹, Marten Huck ^{2,3}, Hans-Georg Steinrück ^{2,3}, and Michael Tiemann ^{1,*}

¹ Paderborn University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Germany

² Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute for a Sustainable Hydrogen Economy (INW), 52428 Jülich, Germany

³ RWTH Aachen University, Institute of Physical Chemistry, 52074 Aachen, Germany

* Correspondence: michael.tiemann@upb.de

SUPPORTING INFORMATION

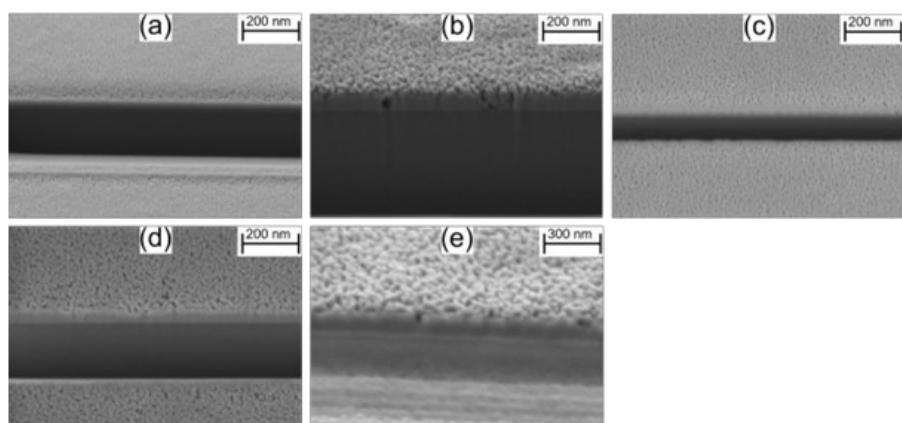


Figure S1. SEM images of an FIB cut of an In-SnO₂ layer without **(a)** and with ZnO layers with thicknesses of 20 nm **(b)**, 25 nm **(c)**, 40 nm **(d)**, 48 nm **(e)**.

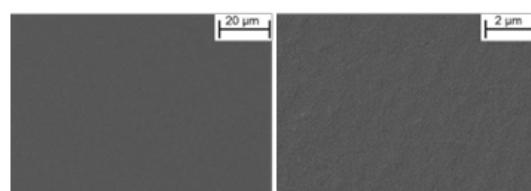


Figure S2. SEM images of a 48 nm ZnO layer (on top of the underlying In-SnO₂ layer).

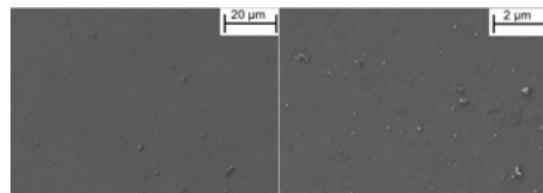


Figure S3. SEM images of a 90 nm ZIF-71 layer (on top of the underlying In-SnO₂ layer).

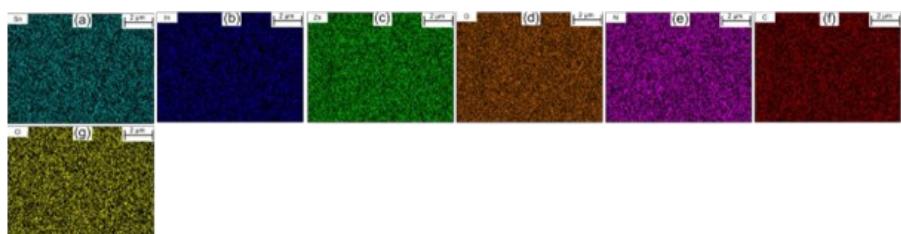


Figure S4. Elemental mapping (Sn, In, Zn, O, N, C and Cl) by EDX of a 90 nm thick ZIF-71 layer (on top of the underlying In-SnO₂ layer).

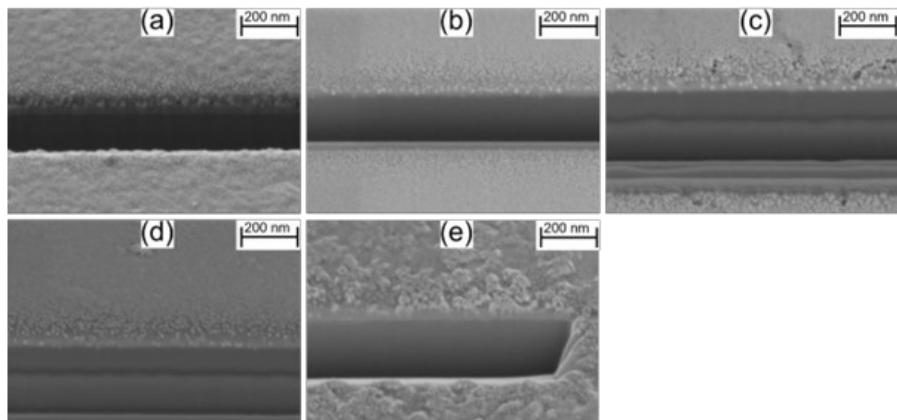


Figure S5. SEM images of an FIB cut of an In-SnO₂ layer with (a) a 32 nm ZIF-71 layer, (b) a 57 nm ZIF-71 layer, (c) a 72 nm ZIF-71 layer, (d) 90 nm ZIF-71 layer and (e) a 40 nm ZIF-8 layer.

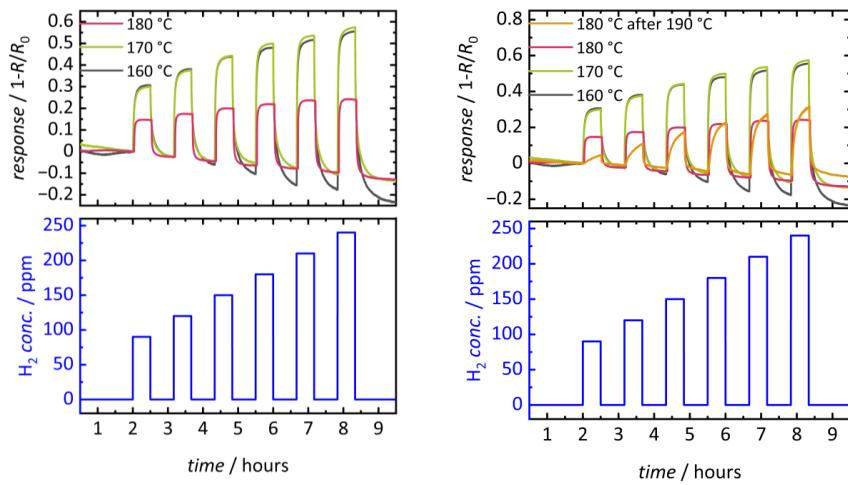


Figure S6. **(a)** Sensor response of a sensor without a filter layer in the temperature range of 160–180 °C. With increasing temperature, the response becomes weaker but faster. The t_{90} response time is approx. 8.5 minutes at 160 °C and 2.9 minutes at 180 °C. Likewise, the recovery time after switching off the H₂ gas supply is accelerated by an increase in temperature. **(b)** Sensor response of a sensor with a 57 nm ZIF-71 filter layer. The same trends are observed as for the sensor without a filter layer, but both the response and recovery times are longer.

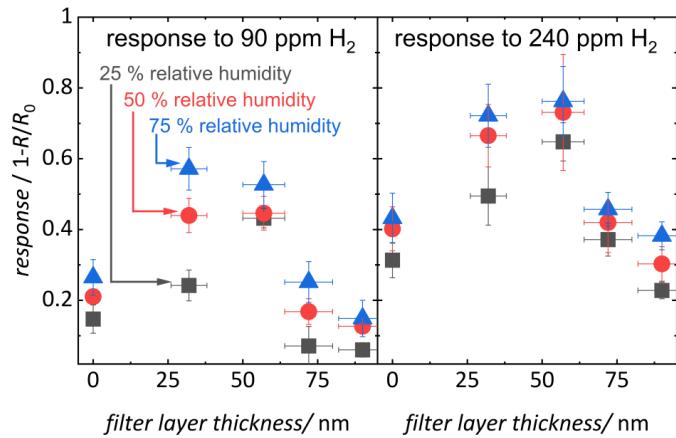


Figure S7. Response of all sensors (without or with ZIF-71 layer) to (a) 90 ppm H₂ and (b) 240 ppm H₂ at 25% (black symbols), 50% (red symbols), and 75% relative humidity (blue symbols) in dependence of the ZIF-71 filter layer thickness. (Error bars result from repeated measurements of individually prepared sensors.)

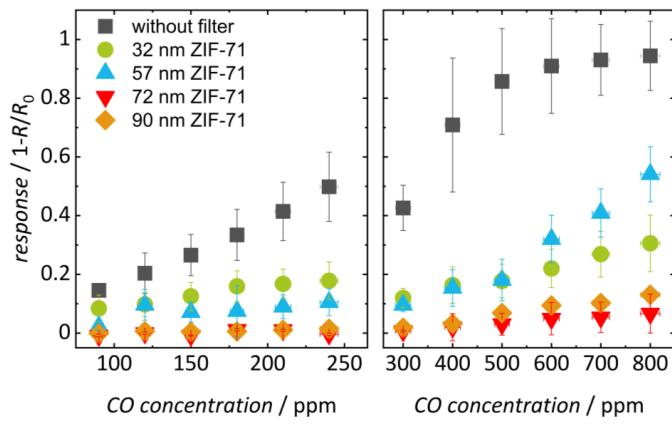


Figure S8. Response to CO gas in the entire concentration range measured. (Error bars result from repeated measurements of individually prepared sensors.)

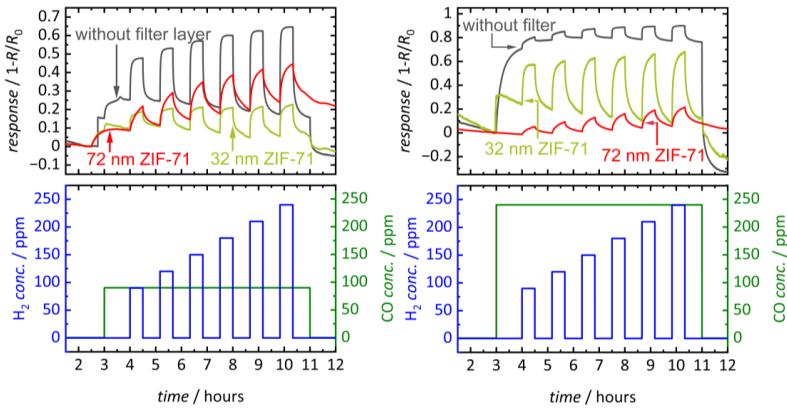


Figure S9. H₂ gas response of In-SnO₂ with and without ZIF-71 filter layers (32 nm and 72 nm thickness) in the presence of CO at constant concentrations of (a) 90 ppm and (b) 240 ppm (25% r. h.).

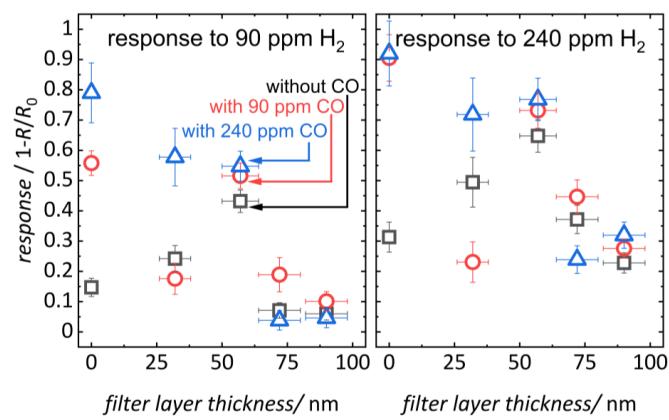


Figure S10. Response of all sensors (without or with ZIF-71 layer) to (a) 90 ppm H₂ and (b) 240 ppm H₂ without CO (black symbols), with 90 ppm CO (red symbols), and with 240 ppm CO (blue symbols) in dependence of the ZIF-71 filter layer thickness. (Error bars result from repeated measurements of individually prepared sensors.)

5 Zusammenfassung der Dissertation

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Diese Arbeit liefert einen Überblick über die Herausforderungen in der resistiven Gassensorik und stellt einige neuartige Lösungsansätze vor. Der Fokus liegt auf der Untersuchung der Selektivität von resistiven Gassensoren auf reduzierende Gase. Hierzu werden die gassensitiven Eigenschaften eines Katalysators (Kupfer) auf Ceroxid untersucht, das bisher nur selten in der Gassensorik eingesetzt wurde. Weiterhin wird maschinelles Lernen eingesetzt, um simultan die Konzentration von zwei Gasen (Wasserstoff und Feuchte) mit einem Sensor zu bestimmen. In einem weiteren Teil der Arbeit werden neue Beschichtungen aus mikroporösen Filterschichten (ZIF-8 und ZIF-71) entwickelt, die auf einer sensitiven Schicht abgeschieden werden, um die Selektivität gegenüber Wasserstoff zu steigern. Im letzten Teil der Arbeit wird der Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Selektivität und Sensitivität von Wolframoxid untersucht.

Damit ein Sensor eine möglichst geringe Konzentration eines Gases nachweisen kann, ist eine hohe Konzentration an aktiven Zentren auf der Oberfläche notwendig. Diese kann durch eine hohe Porosität der sensitiven Schicht erreicht werden, weshalb in dieser Arbeit unter anderem geordnet-mesoporöse Metalloxide als sensitive Schicht eingesetzt wurden. Aufgrund der hohen Porosität des Materials bietet es für Gasmoleküle eine hohe Oberfläche zur Adsorption und Reaktion, weshalb es zur Gassensorik optimal geeignet ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher geordnet-mesoporöses Indiumoxid und geordnet-mesoporöses Ceroxid als gassensitives Metalloid eingesetzt. Dabei zeichnet sich das Ceroxid durch einen sehr hohen Grundwiderstand, geringe Sensorantworten auf Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid und eine hohe Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte aus, weshalb es bisher kaum als sensitives Material in der resistiven Gassensorik eingesetzt wurde. Durch den Einsatz von Kupfer als Katalysator kann der Widerstand des Materials und die Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte stark reduziert werden und die Detektionsgrenze von 100 ppm Kohlenstoffmonoxid auf 5 ppm reduziert werden. Beim Vergleich der Sensorantworten auf Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff wird eine erhöhte Selektivität für Kohlenstoffmonoxid festgestellt. Werden beide Gase gleichzeitig angeboten, findet eine bevorzugte Detektion von Kohlenstoffmonoxid statt, was mit den Ergebnissen aus der Katalyse übereinstimmt. Im Bereich der Katalyse ist Ceroxid bereits ein verbreitetes Metalloid. Durch die hervorragenden Sensoreigenschaften kann das Einsatzgebiet von Ceroxid auf die resistive Gassensorik erweitert werden.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass ein Katalysator die Selektivität verbessert, aber weiterhin Sensorantworten auf Störgase auftreten. Deshalb erfolgt die Unterscheidung der Gase durch maschinelles Lernen. Hierzu wird geordnet-mesoporöses Indiumoxid als sensitive Schicht eingesetzt,

das anstelle der herkömmlichen thermischen Aktivierung durch eine innovative Kombination aus thermischer und optischer Aktivierung (blaues Licht) angeregt wird. Dadurch wird die Sensortemperatur von den üblichen 300 °C bis 500 °C auf 150 °C gesenkt. In der Literatur werden Sensoren typischerweise zyklisch thermisch betrieben oder es werden verschiedene sensitive Schichten eingesetzt, um ein dynamisches Messsignal zu generieren, das durch maschinelles Lernen analysiert wird. Eine zyklische optische Aktivierung generiert jedoch ebenfalls ein dynamisches Messsignal, das sich bei einem Gasangebot verändert. Eine Support-Vektor-Maschine hat sich als robuster Algorithmus zur Klassifizierung dieses Messsignals herausgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Algorithmus Wasserstoff- und Feuchtekonzentrationen mit bis zu 92% Genauigkeit den 20 Gasbedingungen zuordnen kann. Dies stellt eine effiziente Methode dar Gase mit nur einer sensitiven Schicht zu klassifizieren. Der trainierte Algorithmus ist jedoch auf die Auswertung eines Sensors beschränkt und kann nicht auf einen anderen Sensor übertragen werden.

Weiterhin werden homogene und rissfreie Metalloxid-Schichten (SnO_2 , In_2O_3 und WO_3) auf einem Substrat abgeschieden und als sensitive Schicht in der resistiven Gassensorik eingesetzt. Um die Selektivität der Sensoren zu erhöhen, wird eine Zinkoxid-Schicht auf der sensitiven Schicht abgeschieden und unter solvothermalen Bedingungen zu einer mikroporösen Filterschicht (ZIF-71 beziehungsweise ZIF-8) umgesetzt. Mit dieser Methode können die mikroporösen Gerüstverbindungen erstmals auf anderen Metalloxiden abgeschieden werden, die nicht aus Zinkoxid bestehen. Dadurch wird es möglich, die hervorragende Filterleistung von ZIF-71 und ZIF-8 auf unterschiedlichen Metalloxid-Schichten zu untersuchen. ZIF-8 wurde erfolgreich auf SnO_2 beziehungsweise WO_3 abgeschieden. Im Gegensatz dazu konnte ZIF-71 in hoher Qualität zusätzlich auf einer weiteren Metalloxid-Schicht (In_2O_3) abgeschieden werden. Die mikroporösen Filterschichten ermöglichen eine selektive Detektion von Wasserstoff in Gegenwart von anderen Störgasen. Sensoren mit ZIF-71 beziehungsweise ZIF-8 als Filterschicht haben eine reduzierte Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte und Kohlenstoffmonoxid. Mit steigender Schichtdicke wird die Sensorantwort auf Störgase reduziert. Allerdings verlangsamt sich ebenfalls die Antwortzeit des Sensors, weshalb für ZIF-71 eine optimale Schichtdicke von 57 nm identifiziert wurde. Diese Schicht kann auch bei simultaner Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff die Wasserstoffkonzentration zuverlässig bestimmen.

Schließlich werden die Sensorantworten, sowie die Selektivität von Wolframoxid durch eine thermische Vorbehandlung optimiert. Bei dieser Studie zeigt sich, dass der Widerstand von Wolframoxid von der Temperatur bei der thermischen Behandlung abhängt und der geringste Widerstand nach einer thermischen Behandlung von 500 °C erhalten wird. Neben dem Widerstand ist auch die Sensorantwort stark von der Temperatur der thermischen Vorbehandlung abhängig und zeigt die stärksten Sensorantworten nach dem Temperieren bei 500 °C. Unabhängig von der Vorbehandlung zeigt Wolframoxid eine geringe Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte. Bei einer Sensortemperatur von

maximal 300 °C liegt zusätzlich eine geringe Querempfindlichkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid vor. Beides sind wichtige Eigenschaft für einen Gassensor. Durch die Optimierung der thermischen Vorbehandlung konnte damit auf gängige Katalysatoren verzichtet werden und ein sensitiver und selektiver Wasserstoffsensor entwickelt werden.

5.2 Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass die Selektivität eines Metalloxid-Sensors durch verschiedene Methoden beeinflusst werden kann. Die mikroporösen Filterschichten ermöglichen eine hohe Selektivität für Wasserstoff, allerdings nur langsame Sensorantworten und Regenerationen, wodurch die Anwendung als Gassensor limitiert ist. Um eine schnellere Reaktion des Sensors auf ein reduzierendes Gas zu erhalten, könnte die Betriebstemperatur des Sensors erhöht werden, was allerdings eine Zersetzung der Filterschicht zur Folge haben könnte. Daher sollte eine Kombination aus thermischer und optischer Aktivierung eingesetzt werden, um die Reaktionszeiten des Sensors zu reduzieren. Des Weiteren konnte in dieser Arbeit die Ursache für die hohe Filterleistung gegenüber Kohlenstoffmonoxid nicht identifiziert werden, weshalb dieses weiter untersucht werden sollte.

Im Übrigen wird in dieser Arbeit nur das Sensorverhalten gegenüber reduzierenden Gasen untersucht. Auch in der Literatur gibt es nur wenige Studien, die sich mit der Selektivität von Metalloxiden auf oxidierende Gase beschäftigen, weshalb dieses näher untersucht werden sollte.

Weiterhin hat sich maschinelles Lernen als geeignet erwiesen, um Widerstandsmessdaten den Wasserstoff- und Feuchtekonzentrationen zuordnen. Es konnte jedoch nicht identifiziert werden, wo sich die gas- und konzentrationsspezifischen Informationen in den Messdaten befinden, weshalb es weiterer Untersuchungen bedarf.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesregierung Deutschland, *Klimaschutzplan 2050 der Bundesregierung. Kabinettsbeschluss vom 14. November 2016*, **2016**.
- [2] S. Zhu, Q. Tian, G. Wu, W. Bian, N. Sun, X. Wang, C. Li, Y. Zhang, H. Dou, C. Gong, X. Dong, J. Sun, Y. An, Q. Jing, B. Liu, *Int. J. Hydrogen Energie* **2022**, *47*, 17821.
- [3] Y. Deng, *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*, Springer, Singapore, **2019**.
- [4] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, *Sensors* **2012**, *12*, 9635.
- [5] X.-X. Wang, H.-Y. Li, X. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 14482.
- [6] M. Ivanovskaya, A. Gurlo, P. Bogdanov, *Sens. Actuators B* **2001**, *77*, 264.
- [7] K. V. Sopiha, O. I. Malyi, C. Persson, P. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 33664.
- [8] A. Chizhov, M. Rumyantseva, A. Gaskov, *Nanomaterials* **2021**, *11*.
- [9] Y. Zhou, T. Zhou, Y. Zhang, L. Tang, Q. Guo, M. Wang, C. Xie, D. Zeng, *Solid State Ionics* **2020**, *350*, 115278.
- [10] A. Marikutsa, L. Yang, A. N. Kuznetsov, M. Rumyantseva, A. Gaskov, *J. Alloys Compd.* **2021**, *856*, 158159.
- [11] T. Zhou, Y. Sang, X. Wang, C. Wu, D. Zeng, C. Xie, *Sens. Actuators B* **2018**, *258*, 1099.
- [12] W.-C. Huang, Y. Li, N.-H. Chang, W.-J. Hong, S.-Y. Wu, S.-Y. Liao, W.-J. Hsueh, C.-M. Wang, C.-Y. Huang, *Sens. Actuators B* **2024**, *417*, 136175.
- [13] J. Hwang, H. Jung, H.-S. Shin, D.-S. Kim, D. S. Kim, B.-K. Ju, M. Chun, *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 4903.
- [14] T. Kim, Y. Kim, W. Cho, J.-H. Kwak, J. Cho, Y. Pyeon, J. J. Kim, H. Shin, *ACS Sens.* **2024**, *9*, 3557.
- [15] A. Marikutsa, M. Rumyantseva, E. A. Konstantinova, A. Gaskov, *Sensors* **2021**, *21*.
- [16] F. Lipsky, A. F. Gouveia, F. R. Sensato, M. Oliva, E. Longo, M. A. San-Miguel, J. Andrés, *J. Mater. Chem. A* **2025**, *13*, 918.
- [17] C. Cantalini, L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, *IEEE Sens. J.* **2003**, *3*, 171.
- [18] G. Lei, C. Lou, X. Liu, J. Xie, Z. Li, W. Zheng, J. Zhang, *Sens. Actuators B* **2021**, *341*, 129996.
- [19] F. Wang, K. Hu, H. Liu, Q. Zhao, K. Wang, Y. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energie* **2020**, *45*, 7234.
- [20] G. Korotcenkov, B. K. Cho, V. Brinzari, L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, *Ferroelectrics* **2014**, *459*, 46.
- [21] Y. Zeng, Z. Hua, X. Tian, X. Li, Z. Qiu, C. Zhang, M. Wang, E. Li, *Sens. Actuators B* **2018**, *273*, 1291.
- [22] J. C. Martínez-Munuera, J. Giménez-Mañogil, M. P. Yeste, A. B. Hungría, M. A. Cauqui, A. García-García, J. J. Calvino, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *575*, 151717.
- [23] H. Yen, Y. Seo, S. Kaliaguine, F. Kleitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12198.
- [24] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, M. Tiemann, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 653.

- [25] I. Cho, K. Lee, Y. C. Sim, J.-S. Jeong, M. Cho, H. Jung, M. Kang, Y.-H. Cho, S. C. Ha, K.-J. Yoon, I. Park, *Light. Sci. Appl.* **2023**, *12*, 95.
- [26] N. X. Thai, M. Tonezzer, L. Masera, H. Nguyen, N. van Duy, N. D. Hoa, *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1124*, 85.
- [27] Z. Li, J. Yu, D. Dong, G. Yao, G. Wei, A. He, H. Wu, H. Zhu, Z. Huang, Z. Tang, *Sens. Actuators B* **2023**, *380*, 133289.
- [28] R. Lv, Q. Zhang, W. Wang, Y. Lin, S. Zhang, *Sensors* **2021**, *21*.
- [29] T. Zhou, Z. Qin, X. Wang, C. Wu, X. Tang, T. Zhang, H. Wang, C. Xie, D. Zeng, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11045.
- [30] D. Meena, M. Jain, M. C. Bhatnagar, *J. Mater. Sci.* **2024**, *59*, 12177.
- [31] J. Stankiewicz, F. Villuendas, R. Alcalá, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*.
- [32] F. A. Ali, D. K. Mishra, R. Nayak, B. Nanda, *Bull. Mater. Sci.* **2022**, *45*.
- [33] M. Kumar, V. Bhatt, J. Kim, A. C. Abhyankar, H.-J. Chung, K. Singh, Y. B. Cho, Y. J. Yun, K. S. Lim, J.-H. Yun, *Sens. Actuators B* **2021**, *326*, 128839.
- [34] C. J. Brinker in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (Hrsg.: T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne), Springer, Vienna, **2013**, S. 233–261.
- [35] U. Schubert, *Chem. Unserer Zeit* **2018**, *52*, 18.
- [36] E. C. Nwanna, P. E. Imoisili, T.-C. Jen, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2020**, *111*, 2809.
- [37] E. Bindini, G. Naudin, M. Faustini, D. Grosso, C. Boissière, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14572.
- [38] D. Majumder, S. Roy, *ACS omega* **2018**, *3*, 4433.
- [39] S. Che, *Mesoporous Silica*, de Gruyter, **2020**.
- [40] H. Yu, M. Liu, Q. Lu, Y. Yu, D. Zhao, X. Li, *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 19945.
- [41] D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *188*, 133.
- [42] M. Tiemann, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 961.
- [43] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, R. G. Compton, *Electrochim. Commun.* **2020**, *121*, 106867.
- [44] Y.-M. Jo, Y. K. Jo, J.-H. Lee, H. W. Jang, I.-S. Hwang, D. J. Yoo, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, e2206842.
- [45] L. Sarango, L. Paseta, M. Navarro, B. Zornoza, J. Coronas, *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *59*, 8.
- [46] L. E. Scriven, *MRS Proc.* **1988**, *121*, 717.
- [47] L. Landau, B. Levich in *Dynamics of Curved Fronts*, Elsevier, **1988**.
- [48] Y. M. Yiming Mi, H. O. Hidefumi Odaka, S. I. Shuichi Iwata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3453.
- [49] S. Mahajan, S. Jagtap, *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100483.
- [50] N. Sui, P. Zhang, T. Zhou, T. Zhang, *Sens. Actuators B* **2021**, *336*, 129612.
- [51] W. Qin, B. Lu, X. Xu, Y. Shen, F. Meng, *Sens. Actuators B* **2024**, *417*, 136123.
- [52] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [53] Y. Masuda, *Sens. Actuators B* **2022**, *364*, 131876.

- [54] a) M. Abinaya, R. Pal, M. Sridharan, *Solid State Sci.* **2019**, *95*, 105928; b) Y. Bing, Y. Zeng, S. Feng, L. Qiao, Y. Wang, W. Zheng, *Sens. Actuators B* **2016**, *227*, 362; c) T. Waitz, B. Becker, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, M. Tiemann, *Sens. Actuators B* **2010**, *150*, 788.
- [55] B. Liu, Y. Luo, K. Li, H. Wang, L. Gao, G. Duan, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*.
- [56] K. Kim, J. K. Park, J. Lee, Y. J. Kwon, H. Choi, S.-M. Yang, J.-H. Lee, Y. K. Jeong, *J. Hazard. Mater* **2022**, *424*, 127524.
- [57] X. Meng, Q. Zhang, S. Zhang, Z. He, *Sensors* **2019**, *19*, 2478.
- [58] J. Warmer, R. Breuch, M. J. Schöning, P. Wagner, P. Kaul, *Phys. status solidi* **2024**.
- [59] C.-M. Wu, S. Naseem, M.-H. Chou, J.-H. Wang, Y.-Q. Jian, *Front. Mater.* **2019**, *6*.
- [60] J. Kukkola, J. Mäkin, N. Halonen, T. Kyllönen, G. Tóth, M. Szabó, A. Shchukarev, J.-P. Mikkola, H. Jantunen, K. Kordás, *Sens. Actuators B* **2011**, *153*, 293.
- [61] C. S. Prajapati, N. Bhat, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 6590.
- [62] A. Boudiba, P. Roussel, C. Zhang, M.-G. Olivier, R. Snyders, M. Deblliquy, *Sens. Actuators B* **2013**, *187*, 84.
- [63] T. Wang, H. Ma, W. Jiang, H. Zhang, M. Zeng, J. Yang, X. Wang, K. Liu, R. Huang, Z. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 23933.
- [64] W. Zhang, N. Zhao, Y. Liu, B. Li, *J. Sens.* **2022**, *2022*, 1.
- [65] H. Bi, L.-X. Zhang, Y. Xing, P. Zhang, J.-J. Chen, J. Yin, L.-J. Bie, *Sens. Actuators B* **2021**, *330*, 129374.
- [66] H. Abed, H. Atia, T. H. Vuong, S. Bartling, N. Rockstroh, U. Armbruster, A. Brückner, J. Rabeah, *Int. J. Hydrogen Energie* **2024**, *58*, 1053.
- [67] H. Fang, E. Shang, D. Wang, X. Ma, B. Zhao, C. Han, C. Zheng, *Sens. Actuators B* **2023**, *393*, 134277.
- [68] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, *Appl. Catal. A* **2008**, *348*, 42.
- [69] V. M. Aceituno Melgar, J. Kim, M. R. Othman, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *28*, 1.
- [70] C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366.
- [71] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-S. Ahn, *Chem. Eng. J.* **2015**, *271*, 276.
- [72] M. Drobek, J.-H. Kim, M. Bechelany, C. Vallicari, A. Julbe, S. S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8323.
- [73] N. Yamazoe, K. Shimanoe, *Sens. Actuators B* **2008**, *128*, 566.
- [74] P. K. Panigrahi, B. Chandu, N. Puvvada, *ACS omega* **2024**, *9*, 3092.
- [75] A. Kumar, R. Prajesh, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2022**, *339*, 113498.
- [76] Z. Zhai, X. Zhang, X. Hao, B. Niu, C. Li, *Adv. Materials Technologies* **2021**, *6*.
- [77] J. M. Suh, T. H. Eom, S. H. Cho, T. Kim, H. W. Jang, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 827.
- [78] a) H. Ji, W. Zeng, Y. Li, *Nanoscale* **2019**, *11*, 22664; b) A. Sett, T. Rana, U. Rajaji, R. Sha, T.-Y. Liu, T. K. Bhattacharyya, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2022**, *338*, 113507.
- [79] N. Barsan, U. Weimar, *J. Electroceram.* **2001**, *7*, 143.

- [80] K. Hauffe, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 189.
- [81] D. A. Mirabella, C. M. Aldao, *ACS Sens.* **2024**, *9*, 1938.
- [82] S. Lenaerts, J. Roggen, G. Maes, *Spectrochim. Acta A* **1995**, *51*, 883.
- [83] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.* **1979**, *86*, 335.
- [84] X. Wang, H. Qin, Y. Chen, J. Hu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28548.
- [85] P. M. Desimone, F. Schipani, R. Procaccini, D. A. Mirabella, C. M. Aldao, *Sens. Actuators B* **2022**, *370*, 132387.
- [86] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 3826.
- [87] A. Marikutsa, A. Novikova, M. Rumyantseva, N. Khmelevsky, A. Gaskov, *Sens. Actuators B* **2021**, *326*, 128980.
- [88] K. Suematsu, N. Ma, K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, *Sensors* **2018**, *18*.
- [89] G. Heiland, D. Kohl, T. Seiyama, *Ceramics for Chemical Sensing* **1988**, *1*, 15.
- [90] X. Ma, L. Yang, H. Wu, *J. Clean. Prod.* **2021**, *302*, 126925.
- [91] S.-L. Gao, L.-P. Qiu, J. Zhang, W.-P. Han, S. Ramakrishna, Y.-Z. Long, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2024**, *6*, 1542.
- [92] I. C. Weber, A. T. Güntner, *Sens. Actuators B* **2022**, *356*, 131346.
- [93] G. G. Mandayo, E. Castaño, F. J. Gracia, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, *Sens. Actuators B* **2002**, *87*, 88.
- [94] J. van den Broek, I. C. Weber, A. T. Güntner, S. E. Pratsinis, *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 661.
- [95] A. Stone, *The theory of intermolecular forces*, oUP Oxford, **2013**.
- [96] H.-J. Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*, John Wiley & Sons, **2018**.
- [97] M. Leidinger, M. Rieger, T. Sauerwald, C. Alépée, A. Schütze, *Sens. Actuators B* **2016**, *236*, 988.
- [98] A. Huang, Q. Liu, N. Wang, Y. Zhu, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14686.
- [99] D. Karakaya, O. Ulucan, M. Turkan, *Int. J. Autom. Comput.* **2020**, *17*, 179.
- [100] S. Vieira, W. H. Lopez Pinaya, A. Mechelli in *Machine Learning*, Elsevier, **2020**, S. 1–20.
- [101] a) S. V. Kozyrev, I. A. Lopatin, A. N. Pechen, *Entropy* **2024**, *26*; b) F. Kherif, A. Latypova in *Machine Learning*, Elsevier, **2020**, S. 209–225.
- [102] D. A. Pisner, D. M. Schnyder in *Machine Learning*, Elsevier, **2020**, S. 101–121.
- [103] S. Vieira, W. H. Lopez Pinaya, R. Garcia-Dias, A. Mechelli in *Machine Learning*, Elsevier, **2020**, S. 157–172.
- [104] S. Zhang, D. Cheng, Z. Deng, M. Zong, X. Deng, *Pattern Recogn. Lett.* **2018**, *109*, 44.
- [105] J. Shieh, H. M. Feng, M. H. Hon, H. Y. Juang, *Sens. Actuators B* **2002**, *86*, 75.
- [106] M. Reidinger, M. Rydzek, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster, J. Manara, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3096.
- [107] S. Hwan Cho, J. Min Suh, B. Jeong, T. Hyung Lee, K. Soon Choi, T. Hoon Eom, T. Kim, H. Won Jang, *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 136862.

- [108] V. Khatko, S. Vallejos, J. Calderer, I. Gracia, C. Cané, E. Llobet, X. Correig, *Sens. Actuators B* **2009**, *140*, 356.

7 Anhang

7.1 ZIF-Filterschichten auf Wolframoxid und Indiumoxid

7.1.1 Materialcharakterisierung

In Kapitel 4.3 wird eine Syntheseroute vorgestellt, um mikroporöse Gerüstverbindungen (ZIF-8 und ZIF-71) auf Indiumoxid modifiziertes Zinnoxid abzuscheiden, um sie als größenselektive Filterschicht in der resistiven Gassensorik zu verwenden. In der Synthese wird eine Zinkoxid-Schicht auf der modifizierten Zinnoxid-Schicht abgeschieden und in einer solvothermalen Reaktion in die mikroporöse Gerüstverbindung umgewandelt. Um zu untersuchen, ob die Gerüstverbindungen auch auf anderen Metalloxid-Schichten abgeschieden werden können, werden dünne Nickel modifizierte Wolframoxid-Schichten^[105] und dünne Indiumoxid-Schichten^[106] nach modifizierten Literaturvorschriften durch Tauchbeschichtung hergestellt. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (siehe Abbildung 17 (a-d)) zeigen für beide Metalloxide eine homogene rissfreie Schicht, ohne die Bildung von Partikeln auf der Oberfläche. Die Wolframoxid-Schicht hat eine Dicke von 100 nm und die Indiumoxid-Schicht hat eine Dicke von 70 nm.

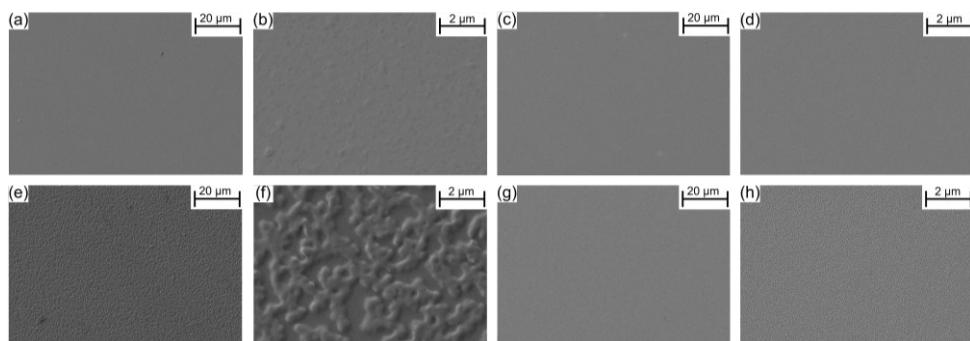


Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von (a, b) einem 100 nm dicken Ni-WO_3 -Schicht und (c, d) von einer 70 nm dicken In_2O_3 -Schicht. Auf der (e, f) Ni-WO_3 -Schicht und auf der (g, h) In_2O_3 -Schicht wird jeweils eine 25 nm dicke ZnO -Schicht abgeschieden.

Die Kristallinität der dünnen Metalloxid-Schichten wurde durch Röntgendiffraktometrie (GI-XRD) untersucht und die hintergrundkorrigierten Diffraktogramme sind in der Abbildung 18 dargestellt. Beide Metalloxide sind kristallin. Bei der Nickel modifizierten Wolframoxid-Schicht lassen sich alle Reflexe einer triklinen $P\bar{1}$ Struktur [CCDC 1591700] und bei der Indiumoxid-Schicht einer kubischen $I2_13$ Struktur [CCDC 1606402] zuordnen. Bei dem Diffraktogramm von Wolframoxid können keine zusätzlichen Reflexe von Nickeloxid identifiziert werden. Auch bei einer Bestimmung der Verteilung der Elemente in der Schicht (EDX-Mapping) können keine Signale für Nickel identifiziert werden. Dies ist auf den geringen Anteil des Nickels von 1,5 mol% und die geringen Schichtdicke zurückzuführen.

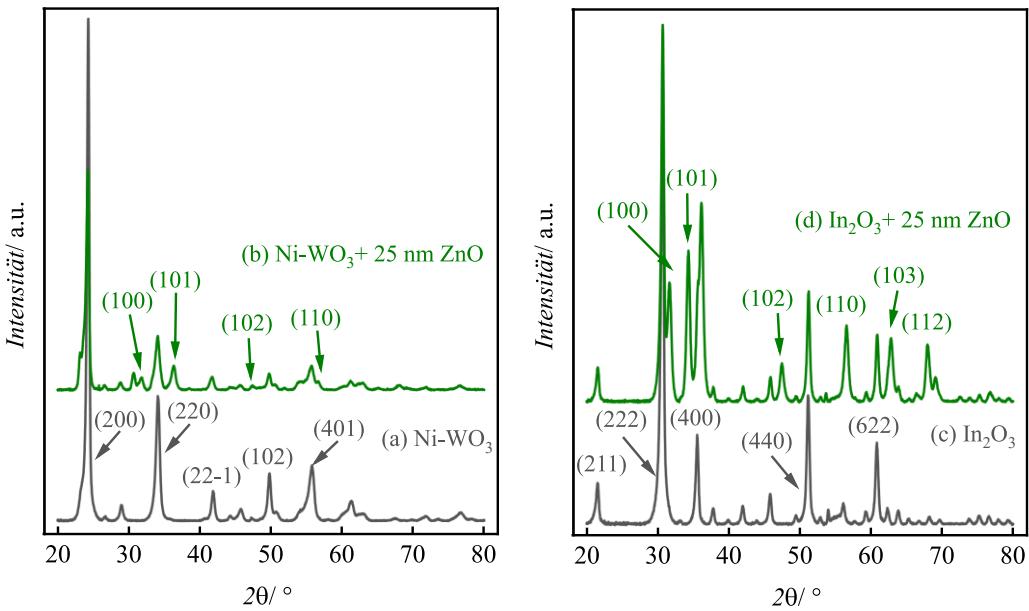


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramm unter streifenden Einfall (GI-XRD) einer (a, b) Ni-WO_3 -Schicht und einer (c, d) In_2O_3 -Schicht (a, c) ohne und (b, d) mit einer 25 nm ZnO -Schicht.

Auf die beiden homogenen Metalloxid-Schichten wird eine Zinkoxid-Schicht mit einer Schichtdicke von 25 nm abgeschieden. Dazu werden die Metalloxid-Schichten durch Tauchbeschichtung mit einer Zinksalz-Lösung beschichtet und diese anschließend thermisch zu Zinkoxid umgesetzt. Die Morphologie der Zinkoxid-Schicht wird durch REM-Aufnahmen untersucht. In der Abbildung 17 e-f ist die Zinkoxid-Schicht dargestellt, welche auf Wolframoxid abgeschieden wurde. Beide Aufnahmen zeigen eine inhomogen abgeschiedene Schicht. Bei einer 10.000-fachen Vergrößerung (Abbildung 17 f) ist eine inhomogen dicke Schicht zu erkennen. Trotz der inhomogenen Struktur der Schicht haben sich keine Partikel auf der Oberfläche gebildet und es liegt eine kontinuierliche Zinkoxid-Schicht vor, wie es durch ein EDX-Mapping (Abbildung 19 a-c) nachgewiesen werden kann. Es ist zu erkennen, dass die Elemente Zink und Sauerstoff nicht gleichmäßig auf der Wolframoxid-Schicht vorliegen, welches durch eine ungleichmäßige Schichtdicke begründet werden kann.

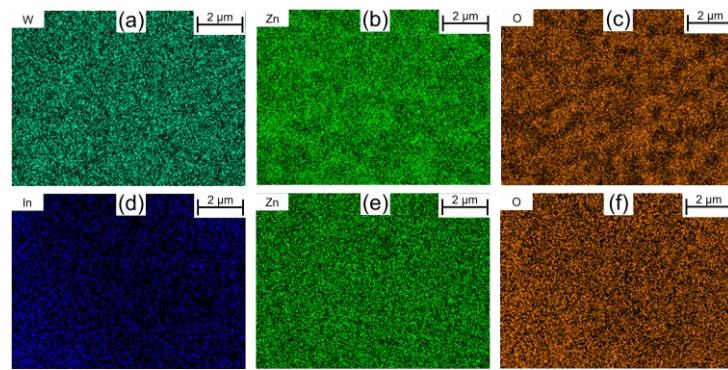


Abbildung 19: Die Verteilung von Elementen (W, Zn, O, In) von einer 25 nm dicken ZnO -Schicht auf einer (a-c) Ni-WO_3 -Schicht beziehungsweise auf einer (d-f) In_2O_3 -Schicht.

Hingegen wird bei der Abscheidung von Zinkoxid auf Indiumoxid eine homogene und rissfreie Schicht erhalten (Abbildung 17 g, h). Auch ein EDX-Mapping (Abbildung 19 d-f) liefert eine gleichmäßige

Verteilung der untersuchten Elemente (In, Zn, O). Daher kann eine kontinuierliche Zinkoxid-Schicht auch auf einer Indiumoxid-Schicht in hoher Qualität abgeschieden werden.

Die GI-XRD-Diffraktogramme der Schichten sind in der Abbildung 18 b, d dargestellt und zeigen Reflexe, die der sensitiven Schicht (Ni-WO_3 beziehungsweise In_2O_3) und einer hexagonalen $P6_3mc$ Struktur von Zinkoxid [CCDC 1671116] zugeordnet werden können. Damit wurde die erfolgreiche Abscheidung von einer Zinkoxid-Schicht auf einer Nickel modifizierten Wolframoxid-Schicht beziehungsweise auf einer Indiumoxid-Schicht nachgewiesen und die Schichten können im weiteren Syntheseschritt zu den mikroporösen Gerüstverbindungen ZIF-8 beziehungsweise ZIF-71 umgesetzt werden.

Dazu werden die Schichten in einer Lösung aus 2-Methylimidazol (für ZIF-8) beziehungsweise 4,5-Dichlorimidazol (für ZIF-71) gelegt und unter solvothermalen Bedingungen zu den Gerüstverbindungen umgesetzt. Die Schichten der mikroporösen Gerüstverbindungen werden durch REM-Aufnahmen auf ihre Morphologie untersucht.

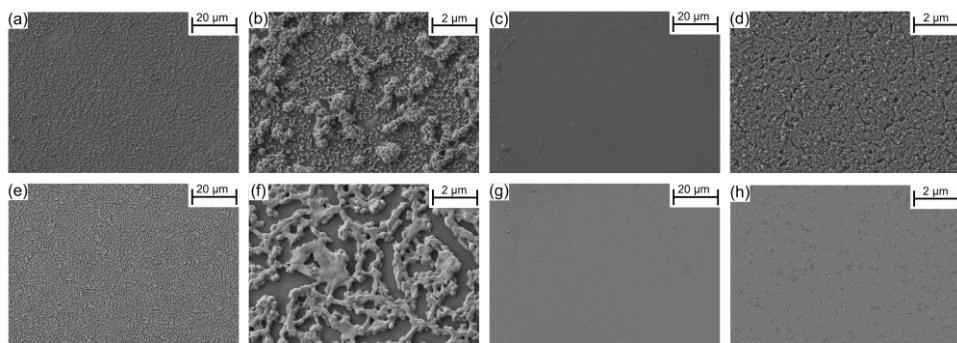


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von (a-d) einer 40 nm dicken ZIF-8 Schicht und (e-h) einer 57 nm dicken ZIF-71 Schicht, welche auf (a, b, e, f) einer Ni-WO_3 -Schicht beziehungsweise auf (c, d, g, h) einer In_2O_3 -Schicht abgeschieden wurden.

Die ZIF-8 und ZIF-71 Schichten, welche auf Wolframoxid abgeschieden wurden (Abbildung 20 a-d), haben eine inhomogene Struktur. Die ZIF-8 Schicht (Abbildung 20 a, b) hat zusätzlich runde Partikel (62 ± 19 nm) auf der Oberfläche. Unterhalb der inhomogenen Struktur ist eine kontinuierliche und homogene Schicht erkennbar. Durch ein EDX-Mapping (Abbildung 21) wurde die Verteilung der Elemente in der Schicht untersucht und es wird gezeigt, dass in der ZIF-8 Schicht (Abbildung 21 a-e) die untersuchten Elemente (W, Zn, O, N, C) über der gesamten Schicht verteilt sind. Ebenfalls sind für die ZIF-71 Schicht (Abbildung 21 f-k) die untersuchten Elemente (W, Zn, O, N, C, Cl) über die ganze Schicht verteilt. Damit kann eine kontinuierliche Schicht aus den beiden Gerüstverbindungen auf Wolframoxid hergestellt werden. Für beide Gerüstverbindungen ist jedoch eine ungleichmäßige Verteilung von Wolfram und Sauerstoff zu erkennen. Eine erhöhte Konzentration von Sauerstoff wird in den Strukturen auf der homogenen Schicht identifiziert. Dieses weist auf Zinkoxid in den Strukturen hin. Durch die Strukturen auf der Oberfläche wird ebenfalls eine ungleichmäßige Verteilung von Wolfram gemessen.

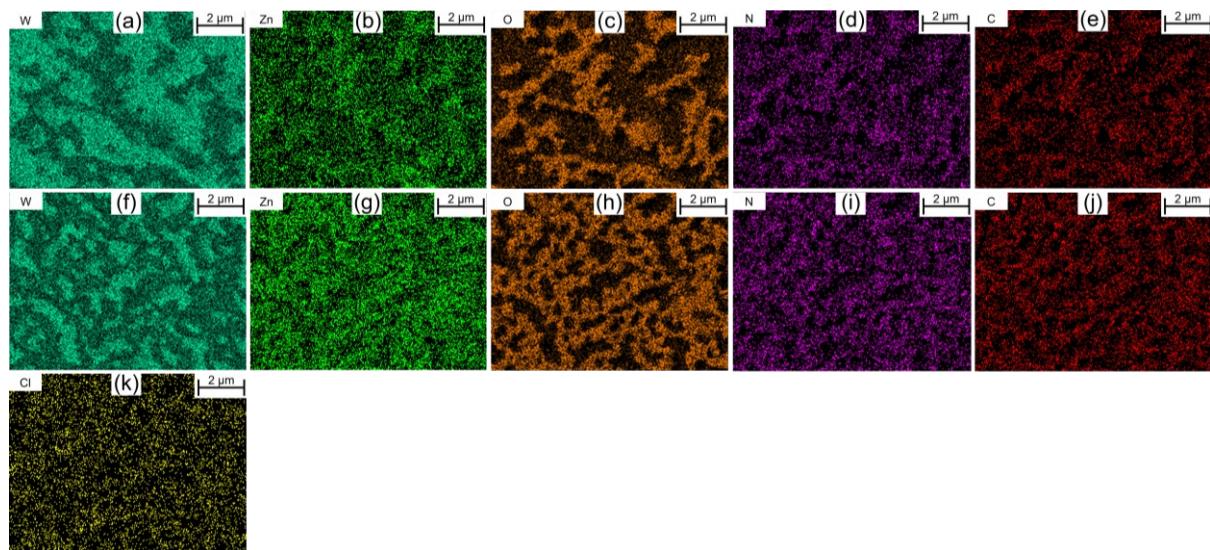


Abbildung 21: Elementverteilung mittels EDX von (a-e) einer 40 nm dicken ZIF-8 Schicht und (f-k) einer 57 nm dicken ZIF-71 Schicht, welche auf einer darunterliegenden Ni-WO₃-Schicht abgeschieden wurden.

Aufgrund der inhomogenen Dicke der Zinkoxid-Schicht (siehe Abbildung 17 c, d) auf der Wolframoxid-Schicht könnte sich das Zinkoxid in den dickeren Bereichen der Schicht nicht vollständig zu der Gerüstverbindung umgesetzt haben, weshalb weiterhin Zinkoxid vorliegen könnte. Die Elemente Stickstoff und Kohlenstoff (und Chlor (ZIF-71)) sind jedoch homogen in der Schicht verteilt, weshalb die Strukturen auf der Oberfläche von den Gerüstverbindungen ummantelt sind und der Untergrund in der Abbildung 20 (a, b, e, f) ebenfalls aus den Gerüstverbindungen bestehen könnte. Die Strukturen auf der Oberfläche könnten, während der solvothermalen Reaktion entstehen, wenn sich das Zinkoxid teilweise als Zn²⁺-Ionen löst und sich nicht als Schicht abscheidet. Um die Anwesenheit der Gerüstverbindungen zu überprüfen, werden die Schichten durch Röntgendiffraktometrie auf ihre kristalline Phase untersucht (Abbildung 22 b, c).

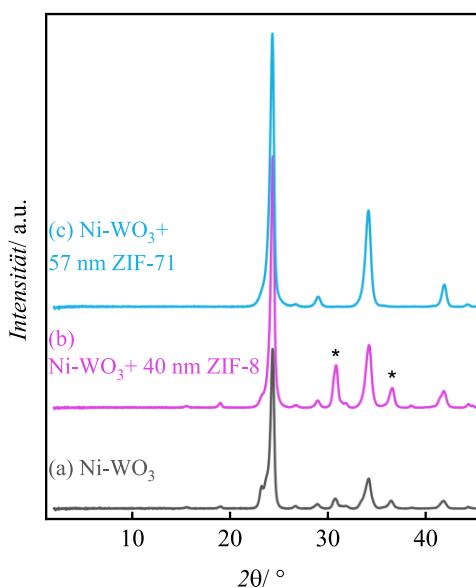


Abbildung 22: GI-XRD-Diffraktogramm von einer Ni-WO₃-Schicht (a) ohne und (b) mit ZIF-8 (b) oder (c) ZIF-71 Schichten. Das * kennzeichnet ZnO-Reflexe.

Bei der ZIF-71 Schicht (Abbildung 22 c) lassen sich alle Reflexe der unteren Schicht aus Nickel-Wolframoxid zuordnen. Es kann keine Verunreinigung von Zinkoxid festgestellt werden. Ebenfalls lassen sich keine Reflexe dem ZIF-71 zuordnen, weshalb nicht nachgewiesen werden kann, dass es sich um ZIF-71 auf der Oberfläche handelt.

Bei der ZIF-8 Schicht (Abbildung 22 b) werden zusätzliche Reflexe identifiziert, die Zinkoxid zugeordnet werden können. Die Strukturen auf der Oberfläche könnten sich ebenfalls aus der inhomogenen Dicke der Zinkoxid-Schicht und durch das teilweise Lösen von Zn^{2+} -Ionen gebildet haben. Im Unterschied zu der ZIF-71 Schicht wird das Zinkoxid nicht vollständig aufgelöst beziehungsweise zu der Gerüstverbindung umgesetzt, weshalb eine kristalline Zinkoxid-Phase im Röntgendiffraktogramm identifiziert werden konnte. Auch bei dieser Schicht kann nicht bestätigt werden, dass es sich um ZIF-8 auf der Oberfläche handelt.

Neben der Abscheidung der ZIF-Schichten auf einer Nickel modifizierten Wolframoxid-Schicht wird auch die Abscheidung auf einer Indiumoxid-Schicht untersucht. Es wurde bereits gezeigt, dass eine kristalline und homogene Zinkoxid-Schicht auf Indiumoxid abgeschieden werden kann (siehe Abbildung 18 d). Diese Schicht wird auf die gleiche Weise zu den Gerüstverbindungen umgesetzt, wie die beschichtete Nickel modifizierte Wolframoxid-Schicht. In der Abbildung 20 sind die REM-Aufnahmen von der ZIF-8 Schicht (c, d) und der ZIF-71 Schicht (g, h) dargestellt. In den Aufnahmen hat die ZIF-8 Schicht eine homogene Oberfläche (Abbildung 20 c). Es sind vereinzelte Partikel auf der Schicht zu erkennen. Bei einer höheren Vergrößerung (Abbildung 20 d) können Risse in der Schicht identifiziert werden. Damit die Risse näher untersucht werden können, wird ein EDX-Mapping durchgeführt (Abbildung 23 a-e).

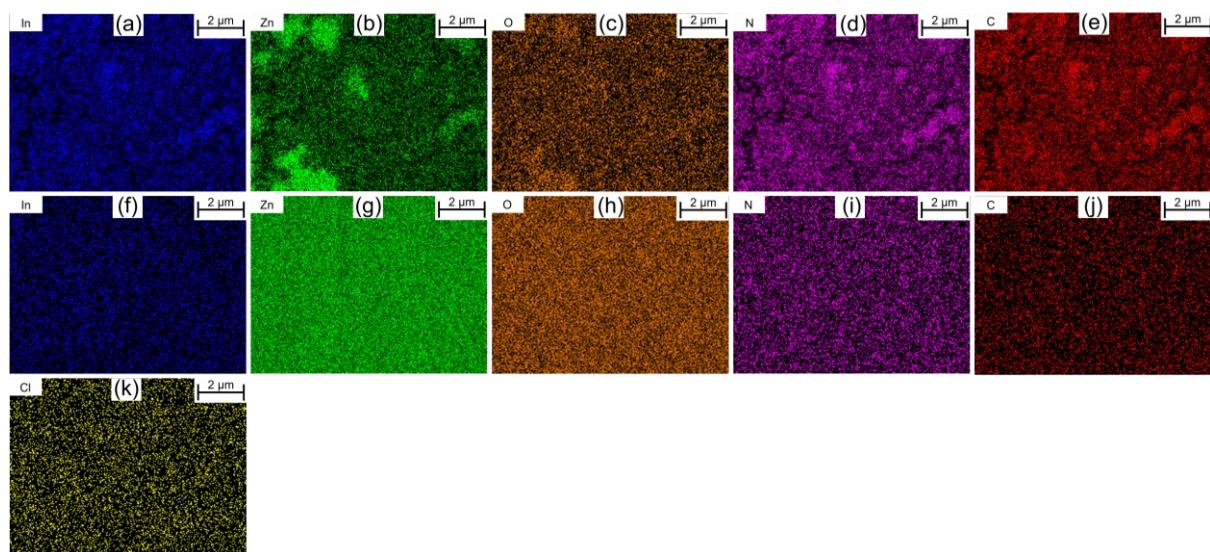


Abbildung 23: Elementverteilung mittels EDX von (a-e) einer 40 nm dicken ZIF-8 Schicht und (f-k) einer 57 nm dicken ZIF-71 Schicht, welche auf einer darunterliegenden In_2O_3 -Schicht abgeschieden wurden.

Die untersuchten Elemente (In, Zn, O, N, C) sind über die ganze Schicht verteilt. Die Elemente Stickstoff und Kohlenstoff liegen homogen verteilt vor. Allerdings wird eine inhomogene Verteilung von Zink festgestellt. Dieses könnte darauf hindeuten, dass während der solvothermalen Reaktion ebenfalls Zn^{2+} -Ionen in Lösung gehen und sich nicht als eine Schicht abscheiden. In den Bereichen mit einer höheren Konzentration von Zink wird ebenfalls eine höhere Sauerstoffkonzentration festgestellt. Dies könnte auf die Anwesenheit von Zinkoxid hindeuten. Aufgrund der homogenen Verteilung von Stickstoff und Kohlenstoff und der gleichzeitigen inhomogenen Verteilung von Zink könnte eine dünne ZIF-8 Schicht auf der Oberfläche vorliegen. In einem Röntgendiffraktogramm (Abbildung 24 b) lassen sich keine Reflexe ZIF-8 zuordnen, weshalb die Anwesenheit von ZIF-8 nicht nachgewiesen werden kann. Alle Reflexe lassen sich Indiumoxid und Zinkoxid zuordnen. Damit stimmen die Ergebnisse von der ZIF-8 Synthese auf Indiumoxid mit den Ergebnissen auf dem Nickel modifizierten Wolframoxid überein.

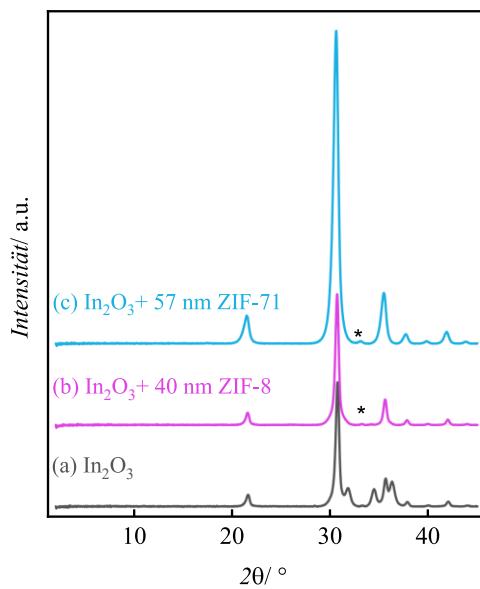


Abbildung 24: GI-XRD-Diffraktogramm von einer In_2O_3 -Schicht (a) ohne und mit (b) ZIF-8 oder (c) ZIF-71 Schichten. Das * kennzeichnet ZnO -Reflexe.

Wird die Abscheidung von ZIF-71 auf Indiumoxid betrachtet, ist auf den REM-Aufnahmen (Abbildung 20 g) eine homogene rissfreie Schicht zu erkennen. Vereinzelt haben sich Partikel auf der Oberfläche gebildet. Bei einer höheren Vergrößerung (Abbildung 20 h) kann eine gleichmäßige Verteilung von Partikeln auf der Oberfläche beobachtet werden. Diese könnten sich durch das Lösen von Zn^{2+} -Ionen und das anschließende Ausfallen von ZIF-71 Partikeln auf der Indiumoxid-Schicht abscheiden. Die Verteilung der Elemente in der Schicht wurde durch ein EDX-Mapping untersucht (Abbildung 23 f-k). Es wird eine homogene Verteilung von allen untersuchten Elementen (In, Zn, O, N, C, Cl) festgestellt, was auf die homogene Bildung von ZIF-71 hindeutet. In einer Röntgendiffraktometrie-Messung (GI-XRD) (Abbildung 24 c) können die Reflexe Indiumoxid zugeordnet werden. Der (101)-Reflex vom Zinkoxid kann zusätzlich bei beiden Schichten mit geringer Intensität identifiziert werden, dieses deutet auf eine nicht quantitative Umsetzung vom Zinkoxid hin. Auch bei der Indiumoxid-Schicht fehlen

Reflexe von den Gerüstverbindungen, weshalb die Anwesenheit der Gerüstverbindungen nicht nachgewiesen werden kann.

7.1.2 Sensorverhalten gegenüber reduzierenden Gasen

Die hergestellten Schichten werden im Folgenden auf ihre Eigenschaften als Filterschicht in der resistiven Gassensorik untersucht.

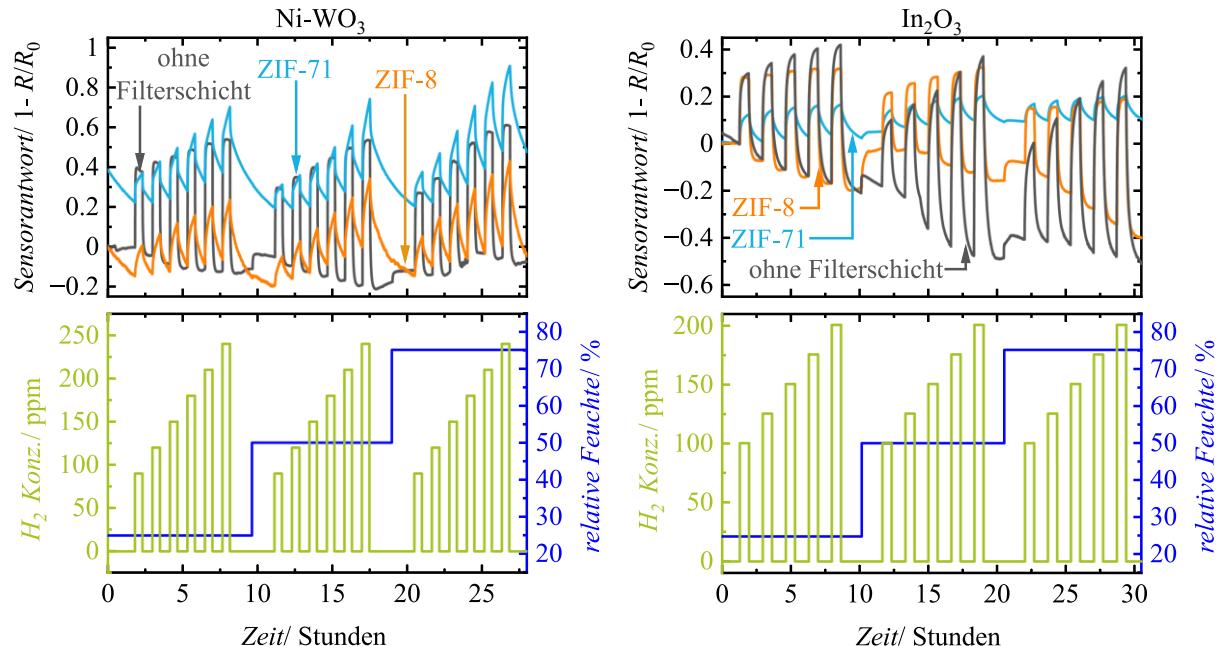


Abbildung 25: Sensorantwort auf H_2 von einer $Ni-WO_3$ -Schicht (links) und einer In_2O_3 -Schicht (rechts) mit und ohne ZIF-Filterschichten (57 nm ZIF-71, 40 nm ZIF-8) bei variabler relativer Feuchte (180 °C Betriebstemperatur).

In der Abbildung 25 ist auf der linken Seite die Sensorantwort (siehe Seite 21 Gleichung (8)) von einem Nickel modifizierten Wolframoxid-Sensor und auf der rechten Seite die Sensorantwort von einem Indiumoxid-Sensor dargestellt. Zusätzlich zu den Metalloxid-Sensoren wurden die Sensoren mit ZIF-8 (Orange) beziehungsweise ZIF-71 (Cyan) beschichtet, um die Selektivität zu erhöhen. Die Sensoren werden in synthetischer Luft bei einer Temperatur von 180 °C betrieben und es werden unterschiedliche Konzentrationen von Wasserstoff angeboten, sowie die relative Feuchte variiert. Beide Metalloxide zeigen große Sensorantworten auf das Angebot von Wasserstoff ($Ni-WO_3$: 0,39 (90 ppm); In_2O_3 : 0,30 (100 ppm)). Beim Nickel modifizierten Wolframoxid sind eine schnelle Sensorantwort (Zeit bis zum Erreichen von 90 % der Sensorantwort t_{90} : 3,7 min (90 ppm)), eine schnelle Regeneration (t_{90} : 1,7 min (90 ppm)) und eine stabile Basislinie zu beobachten, wohingegen Indiumoxid langsamere Sensorantworten (t_{90} : 6,3 min (100 ppm)), langsamere Regenerationen (t_{90} : 22,1 min (100 ppm)) und keine stabile Basislinie ausweist. Wird ZIF-8 als Filterschicht auf die Metalloxide abgeschieden, ist beim Nickel modifizierten Wolframoxid ein langsameres Antwort- und Regenerationsverhalten festzustellen, wodurch während des Wasserstoffangebotes keine konstante Sensorantwort erhalten wird und sich das

Widerstandssignal nicht regeneriert. Dieses Verhalten kann durch die gehinderte Diffusion von Wasserstoff und Wasser durch das ZIF-8 Netzwerk erklärt werden. Beim Indiumoxid hingegen hat sich die Antwort- und Regenerationszeiten (t_{90} : 4,3 min beziehungsweise 10,7 min (100 ppm)) verkürzt. Das deutet darauf hin, dass sich ZIF-8 nicht als kontinuierliche Schicht auf Indiumoxid gebildet hat und stimmt mit den Ergebnissen der EDX-Messungen (Abbildung 23 a-e) überein. Die kürzeren Antwortzeiten könnten durch eine katalytische Wirkung von Zinkoxid auf Indiumoxid, oder durch die zusätzliche thermische Behandlung (zur Umsetzung des Zinksalzes zum Zinkoxid) entstehen.

Wird hingegen eine Schicht aus ZIF-71 auf die Metalloxide abgeschieden, wird für beide Metalloxide ein langsameres Antwort- und Regenerationsverhalten festgestellt. Es stellt sich keine konstante Sensorantwort ein und es findet keine vollständige Regeneration des Widerstandes statt. Dieses deutet darauf hin, dass erfolgreich ein mikroporöses Netzwerk auf die Metalloxide abgeschieden wurde.

Wird die relative Feuchte während der Messung erhöht, reagieren beide Metalloxide mit einer positiven Sensorantwort auf die Veränderung der Feuchte. Die Filterschichten reduzieren diese Querempfindlichkeit (außer ZIF-8 auf Indiumoxid), da Wasser einen höheren kinetischen Durchmesser und eine höhere Polarität als Wasserstoff hat^[12,94]. Die Filterschichten auf dem Nickel modifizierten Wolframoxid zeigen keine Sensorantwort auf die Feuchte, weshalb ein höchstselektiver Wasserstoffsensor hergestellt werden konnte. Im Gegensatz dazu zeigt der Sensor mit der ZIF-71 Schicht auf der Indiumoxid-Schicht weiterhin eine geringe Sensorantwort und der Sensor mit der ZIF-8 Schicht eine starke Sensorantwort auf die Feuchte. Die starke Sensorantwort mit der ZIF-8 Schicht kann durch die unkontinuierliche Schicht begründet werden. Die geringe Sensorantwort bei der ZIF-71 Schicht hingegen deutet auf eine geringere Schichtdicke (verglichen mit der ZIF-71 Schicht auf Wolframoxid) hin. Dieses könnte auch die schnellere Sensorantwort auf Wasserstoff (verglichen mit der ZIF-71 Schicht auf Nickel modifiziertem Wolframoxid) erklären. Die geringere Schichtdicke kann durch die inhomogene Zinkoxid-Schicht auf dem Wolframoxid, beziehungsweise auf eine Ablösung der ZIF-71 Schicht während der solvothermalen Reaktion erklärt werden.

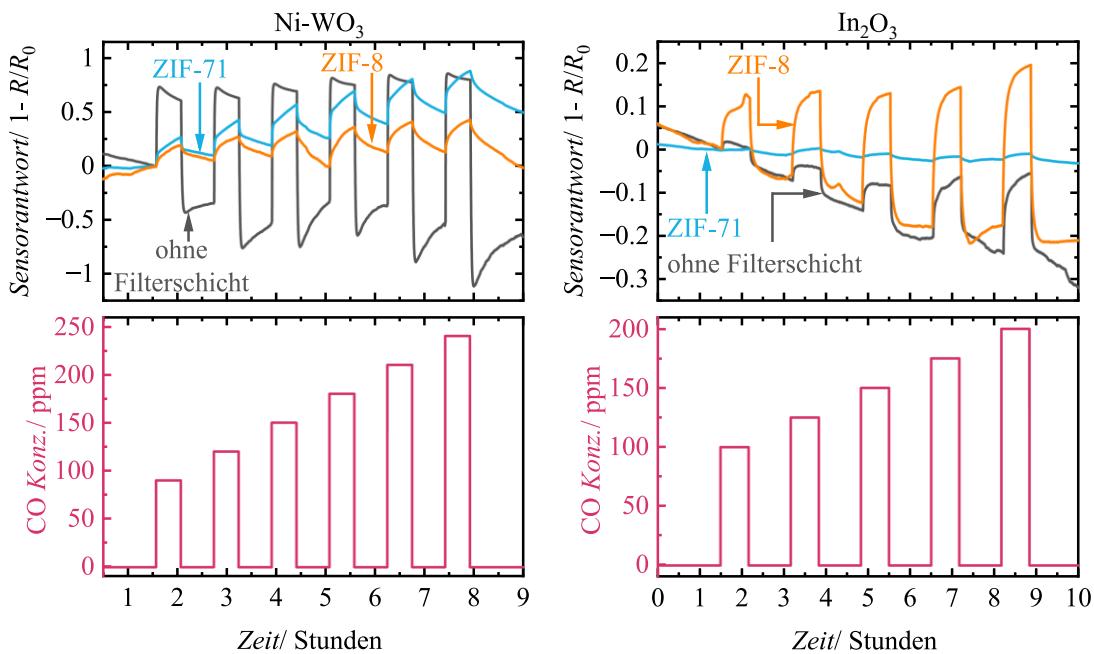


Abbildung 26: Sensorantwort auf CO von Ni-WO_3 (links) und In_2O_3 (rechts) mit und ohne ZIF-71 und ZIF-8 Filterschicht (180 °C Betriebstemperatur, 25% relative Feuchte).

Nachdem das Sensorverhalten gegenüber Wasserstoff und Feuchte diskutiert wurde, wird die Querempfindlichkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht. Dazu werden die gleichen Kohlenstoffmonoxid-Konzentrationen angeboten, wie zuvor auch bei den Messungen mit Wasserstoff. Die Sensoren ohne Filterschicht zeigen starke Sensorantworten auf Kohlenstoffmonoxid. Das Nickel modifizierte Wolframoxid hat eine Sensorantwort von 0,63 auf 90 ppm und Indiumoxid hat eine Sensorantwort von 0,28 auf 100 ppm Kohlenstoffmonoxid. Durch die Abscheidung von ZIF-8 auf die das Nickel modifizierte Wolframoxid wird die Querempfindlichkeit um 68 % reduziert. Die ZIF-8 Schicht auf Indiumoxid zeigt keine Filterleistung für Kohlenstoffmonoxid, da die ZIF-8 Schicht nicht kontinuierlich abgeschieden werden konnte. Hingegen wird für die ZIF-71 Schicht auf beiden Metalloxiden eine starke Reduzierung der Sensorantwort gegenüber Kohlenstoffmonoxid festgestellt (ZIF-71 + Ni-WO_3 : 0,25 (90 ppm); ZIF-71 + In_2O_3 : 0,01 (100 ppm)). Damit stellt ZIF-71 für beide Metalloxide eine effektive Barriere für Kohlenstoffmonoxid dar und ermöglicht es einen höchstselektiven Sensor für Wasserstoff herzustellen.

Diese Studie demonstriert, dass die Abscheidung von Zinkoxid auf einer Metalloid-Schicht die Herstellung von Filterschichten aus ZIF-8 und ZIF-71 für die resistive Gassensorik ermöglicht. Bemerkenswerterweise ist diese Syntheseroute nicht auf ein Metalloid als sensitive Schicht beschränkt, sondern wurde erfolgreich auf bis zu drei unterschiedlichen Metalloxiden (In-SnO_2 , Ni-WO_3 , In_2O_3) angewendet. Mit der Syntheseroute ist es somit möglich die hervorragende Filterleistung von ZIF-8 und ZIF-71 auf weitere Metalloid-Gassensoren zu erweitern.

7.2 Studie über den Einfluss der thermischen Behandlung eines Metalloxids auf das Sensorverhalten

Die thermische Behandlung eines Metalloxids hat einen starken Einfluss auf die Sensitivität und Selektivität von einem resistiven Gassensor, weshalb es eine wichtige Komponente zur Herstellung eines sensitiven Sensormaterials ist. Wolframoxid ist ein vielversprechendes Metalloid zur selektiven Detektion von Wasserstoff, da es eine hohe Sensitivität gegenüber Wasserstoff aufweist, weshalb der Einfluss einer thermischen Behandlung auf das Sensorverhalten von diesem Metalloid studiert wird. Damit die thermische Behandlung gezielt untersucht werden kann, wird das Wolframoxid unter solvothermalen Bedingungen hergestellt und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelt. In der resistiven Gassensorik zeigt sich, dass Wolframoxid nach einer thermischen Behandlung von 500 °C die höchste Sensitivität auf Wasserstoff aufweist, kurze Antwort- und Regenerationszeiten auf das Prüfgas zeigt sowie eine geringe Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte hat.

Beteiligung an diesem Projekt

Dominik Baier, Michael Tiemann: Widerstandsmessungen, Auswertung, Projektidee

Arpna Jaryal, Anjali Verma, Kamalakannan Kailasam: Materialsynthese

7.2.1 Ergebnisse der Studie

Zusätzlich zu den dargestellten Veröffentlichungen wurde untersucht, welchen Einfluss eine thermische Vorbehandlung eines Metalloxids auf die Sensoreigenschaften hat. Die Studie wurde an Wolframoxid durchgeführt, weil dieses Metalloid, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, große Sensorantworten auf geringe Konzentrationen an Wasserstoff gezeigt hatte und damit ein vielversprechendes Metalloid zur sensitiven Detektion von Wasserstoff ist. Um den Einfluss einer thermischen Behandlung auf das Sensorverhalten untersuchen zu können, wurde Wolframoxid durch eine solvothermale Reaktion bei 200 °C hergestellt und anschließend bei Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C thermisch behandelt. Das temperierte Wolframoxid wurde durch Tropfbeschichtung auf UST-Substrate aufgetragen, für 18 h bei Raumtemperatur und für weitere 48 h bei 150 °C getrocknet. Auf dem UST-Substrat wurde das Wolframoxid ein weiteres Mal für 48 h bei Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C thermisch behandelt und anschließend auf seine sensitiven Eigenschaften gegenüber Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Feuchte untersucht. Die thermisch behandelten Wolframoxide sind im Folgenden mit $WO_x @ Z^\circ C$ abgekürzt, wobei für „Z“ die Temperatur der thermischen Behandlung eingesetzt wird.

7.2.1.1 Temperatur und Widerstand

Bevor das Verhalten des Sensors auf reduzierende Gase untersucht werden kann, wird die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur des Sensors untersucht. Die Widerstände werden bei einem konstanten Volumenstrom von 300 mL/min synthetischer Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 25 % bestimmt.

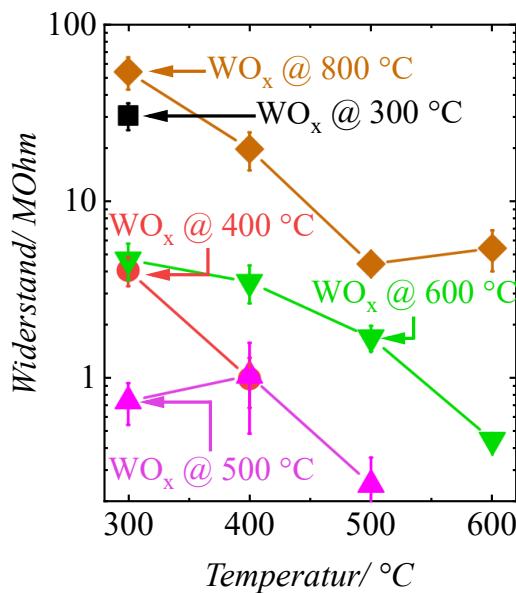


Abbildung 27: Widerstand von Wolframoxid, das bei Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C temperiert wurde und in einem Temperaturbereich von 300 °C - 600 °C gemessen wurde.

In Abbildung 27 ist der elektrische Widerstand der Wolframoxide logarithmisch gegen die Sensortemperatur aufgetragen. Die Abbildung zeigt, dass der Sensor WO_x @ 300 °C nur einen Messpunkt bei 300 °C und WO_x @ 400 °C nur zwei Messpunkte aufweisen. Dies ist auf die thermische Vorbehandlung des Wolframoxids zurückzuführen. Das WO_x @ 300 °C wurde vor der Messung auf 300 °C temperiert, weshalb der Sensor für die Messung nicht oberhalb dieser Temperatur betrieben werden kann. Gleichermaßen gilt für den Sensor WO_x @ 400 °C, der nicht über einer Temperatur von 400 °C betrieben werden kann.

Werden die Widerstände der Sensoren betrachtet, ist auffällig, dass der Sensor WO_x @ 800 °C bei 300 °C einen hohen Widerstand von 73 MΩ und ein verrausches Signal (Abbildung 31 in Kapitel 7.2.2) aufweist. Aus diesem Grund ist der Sensor bei einer Temperatur von 300 °C nicht als Gassensor geeignet. Der hohe Widerstand des Wolframoxids könnte auf eine geringe Konzentration an Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter hindeuten, welche auch mit einer geringen Konzentration an aktiven Zentren auf der Oberfläche verbunden sein könnte. Mit steigender Betriebstemperatur des Sensors ist bei allen Sensoren eine Abnahme des elektrischen Widerstandes zu erkennen, weil eine höhere Anzahl an Elektronen in das Leitungsband angeregt werden. Der Sensor WO_x @ 500 °C hat den geringsten Widerstand (1,1 MΩ bei 300 °C) von den untersuchten Sensoren, was auf geringe Kontaktwiderstände und eine hohe Konzentration an Sauerstofffehlstellen zurückgeführt werden könnte. Durch eine Erhöhung der Temperatur bei der thermischen Vorbehandlung könnte die

Konzentration der Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter reduziert werden, welche eine Erhöhung des Widerstandes zur Folge hätte, wie es auch bei den Sensoren beobachtet wurde. Der Anstieg des Widerstandes der Sensoren bei einer Reduzierung der Temperatur bei der thermischen Vorbehandlung könnte durch eine geringere Kristallitgröße erklärt werden. Dieses hätte eine höhere Anzahl an Korn-Korn-Grenzen zur Folge, wodurch der Widerstand des Sensors steigen würde, wie es am Beispiel von Zinnoxid in der Literatur gezeigt wurde.^[81] Bei einer thermischen Vorbehandlung von 500 °C könnte daher das optimale Verhältnis aus einer hohen Konzentration an Sauerstofffehlstellen und einer hohen Kristallitgröße erreicht werden, weshalb der Widerstand des Sensors WO_x @ 500 °C am geringsten wäre.

7.2.1.2 Zusammenhang zwischen thermischer Behandlung und Sensorantwort auf H_2

Nachdem der Widerstand vom Wolframoxid diskutiert wurde, werden die Sensoreigenschaften von Wolframoxid auf Wasserstoff in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung untersucht. Alle temperierten Wolframoxide ändern ihren elektrischen Widerstand durch eine Wechselwirkung des Prüfgases mit der Wolframoxid-Oberfläche. In Anwesenheit eines reduzierenden Gases, wie Wasserstoff, ist eine Reduzierung des elektrischen Widerstandes zu beobachten, was dem Verhalten eines n-Typ-Halbleiters entspricht.^[2,18,107]

Die Sensoren werden in 100 °C - Schritten in einem Bereich von 300 °C bis 500 °C auf ihr Sensorverhalten gegenüber Wasserstoff untersucht. Das Prüfgas Wasserstoff wird den Sensoren für 30 min angeboten und die Änderung des elektrischen Widerstands gemessen. Anschließend wird für 40 min synthetische Luft mit einer relativen Feuchte von 25 % angeboten, um die Oberfläche zu regenerieren, bevor ein weiteres Angebot von Wasserstoff erfolgt. In Abbildung 28 wird die Reaktion des Sensors auf Wasserstoff bei einer Konzentration zwischen 100 – 600 ppm untersucht. Das Sensorverhalten bei einer Betriebstemperatur von 300 °C ist links, bei einer Betriebstemperatur von 400 °C in der Mitte und bei einer Betriebstemperatur von 500 °C auf der rechten Seite dargestellt. Bei allen Messungen ist eine schnelle Reaktion auf Wasserstoff zu erkennen. Die Antwort der Sensoren auf das Wasserstoffangebot nimmt über die Zeit geringfügig ab und erreicht bei WO_x @ 300 °C, WO_x @ 400 °C, WO_x @ 500 °C und WO_x @ 800 °C ein konstantes Signal. Dies ist eine wichtige Voraussetzung, um die Wasserstoffkonzentration zuverlässig bestimmen zu können.

Die schnelle Reaktion der Sensoren auf Wasserstoff und die anschließende Verringerung der Sensorantwort über die Zeit ist auf die Bildung von Wolframbronze (H_xWO_3) zurückzuführen. Wenn Wasserstoff angeboten wird, bildet sich aus Wolframoxid Wolframbronze (siehe Reaktionsgleichung (III) in Kapitel 2.2.3). Die an der Oberfläche gebundenen Sauerstoff-Ionen oxidieren den Wasserstoff zu Wasser (siehe Reaktionsgleichung (II)), wodurch sich die

Elektronenverarmung an der Oberfläche und der Widerstand verringern. Das bedeutet, die Sensorantwort wird erhöht. Das gebildete Wasser wird von der Oberfläche des Sensors desorbiert. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Wolframbronze und Wolframoxid ein. Weiterer Sauerstoff wird an der Oberfläche adsorbiert, weshalb der Widerstand des Sensors zunimmt und die Sensorantwort des Sensors bei konstantem Wasserstoffangebot abnimmt. Nach dem Ende des Wasserstoffangebotes wird wieder synthetische Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 25 % angeboten. Die Wolframbronze reagiert zu Wolframoxid und Sauerstoff adsorbiert an der Oberfläche, wodurch sich der Widerstand des Sensors erhöht. Durch das feuchte Trägergas und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Wolframoxids dissoziiert das Wasser in H^+ - und HO^- -Ionen, die als leitende Spezies dienen, den gemessenen Widerstand des Sensors verringern und somit zu einer Erhöhung der Basislinie führen. Dieses Verhalten ist bei allen Messungen in unterschiedlichem Ausmaß zu beobachten und ist in der Literatur bereits bekannt, wo eine detaillierte Beschreibung des Mechanismus zu finden ist.^[2,62]

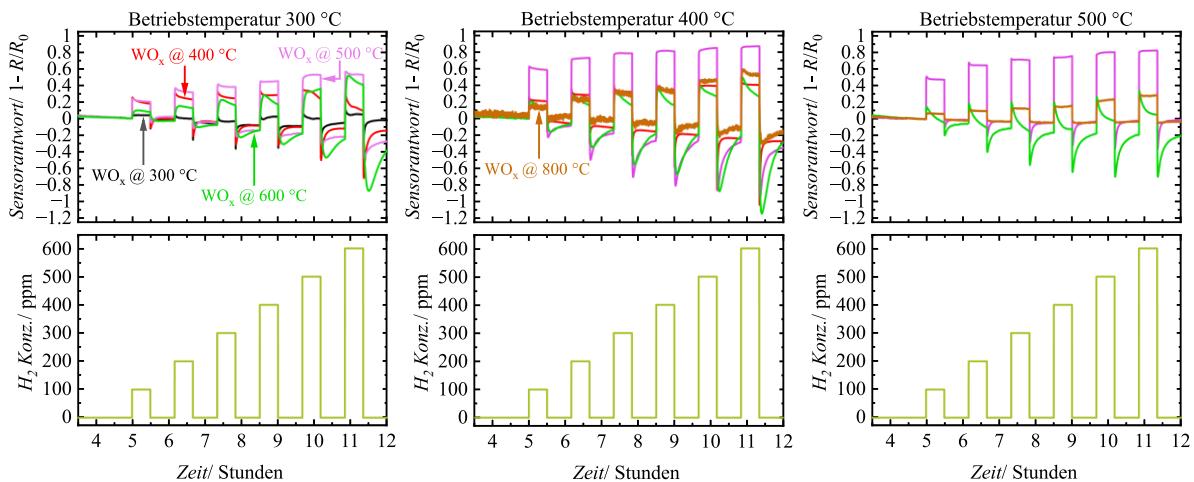


Abbildung 28: Sensorantwort von Wolframoxid auf Wasserstoff, welches in einem Konzentrationsbereich von 100 – 600 ppm, bei einer relativen Feuchte von 25 % und bei Temperaturen von 300 °C (links), 400 °C (Mitte) und 500 °C (rechts) angeboten wird.

Beim Vergleich der Sensorantworten untereinander wird festgestellt, dass $WO_x @ 500 °C$ bei jeder untersuchten Betriebstemperatur die größten Sensorantworten liefert. Bei einer Konzentration von 100 ppm und einer Temperatur von 300 °C wird eine konstante Sensorreaktion von $21 \pm 4 \%$ innerhalb von 18 ± 3 s (Zeit bis zum Erreichen von 90 % der Sensorantwort) erzielt, bei 400 °C eine Sensorantwort von $58 \pm 7 \%$ innerhalb von 12 ± 3 s und bei 500 °C eine Sensorantwort von $47 \pm 10 \%$ innerhalb von 9 ± 3 s. Die Sensorantwort nimmt bei einer Erhöhung der Betriebstemperatur von 300 °C auf 400 °C zu und erreicht bereits bei einer Konzentration von 300 ppm Wasserstoff die Sättigung. Eine weitere Erhöhung der Betriebstemperatur auf 500 °C führt zu einer verringerten Sensorantwort. Im Gegensatz dazu nimmt die Regenerationszeit mit steigender Betriebstemperatur ab, was auf eine schnellere Oberflächenkinetik zurückzuführen ist. Bei allen untersuchten Wolframoxiden ist eine Zunahme der Sensorantwort mit steigender Betriebstemperatur von 300 °C auf 400 °C zu beobachten.^[108] Je niedriger jedoch die thermische Vorbehandlung des Sensors war, desto geringer ist die Sensorantwort. Bei einer Erhöhung der Temperatur der thermischen Vorbehandlung über 500 °C nimmt die Sensorreaktion wieder zu.

ab, weshalb Wolframoxid die größten Sensorantworten nach einer thermischen Behandlung bei 500 °C liefert.

7.2.1.3 Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte und Kohlenstoffmonoxid

Nachdem die Sensorantwort auf Wasserstoff diskutiert wurde, wird die Querempfindlichkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid und Feuchte untersucht. Dazu wird die relative Feuchte während den Wasserstoffangeboten zwischen 25 % und 75 % variiert und die Abhängigkeit der Sensorantwort auf Wasserstoff von der relativen Feuchte untersucht.

Zunächst werden die Sensorantworten gegenüber der Feuchtigkeit erörtert. In der Abbildung 29 ist das Sensorverhalten bei 25 %, 50 % und 75 % relativer Feuchte für WO_x @ 500 °C dargestellt. Das Sensorverhalten der anderen getesteten Wolframoxide ist analog (siehe Abbildung 32).

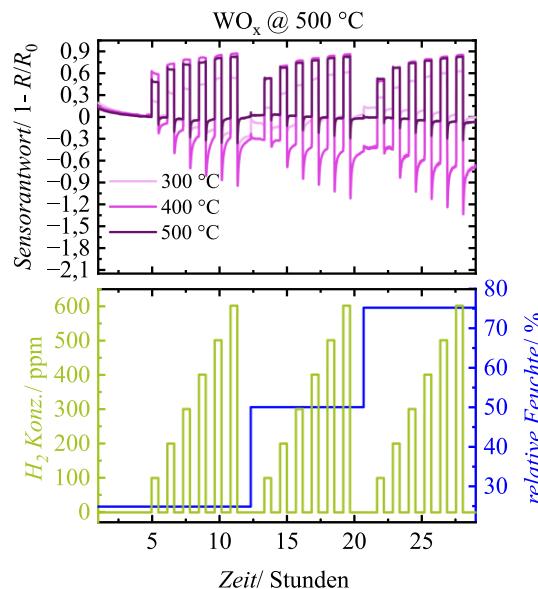


Abbildung 29: Sensorantwort von Wolframoxid auf Wasserstoff in einem Konzentrationsbereich von 100 – 600 ppm, bei einer relativen Feuchte zwischen 25 % und 75 % und bei einer Temperatur von 300 °C, 400 °C und 500 °C.

In der Abbildung 29 ist für jede untersuchte relative Feuchte eine Sensorantwort auf Wasserstoff festzustellen. Bei einer Betriebstemperatur von 300 °C und einer relativen Feuchte von 25 % wird auf 100 ppm Wasserstoff eine Sensorantwort von 21 ± 4 % erreicht. Die Erhöhung der relativen Feuchte auf 50 %, ist mit einer positiven Sensorantwort von 18 ± 3 % verbunden. Dies deutet darauf hin, dass das Wasser in der Atmosphäre auf der Oberfläche des Wolframoxids adsorbiert. Das beeinträchtigt allerdings nicht die Sensorantwort auf Wasserstoff. Erst ab einer relativen Feuchte von 75 % ist eine Reduzierung der Sensorantwort auf Wasserstoff auf 10 ± 1 % festzustellen. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass Wasserstoff und Wasser an den gleichen Adsorptionszentren auf der Wolframoxid-Oberfläche adsorbieren. Bei einer hohen relativen Feuchte sind die Adsorptionszentren auf der Oberfläche durch Wasser blockiert, weshalb die Sensorantwort auf Wasserstoff reduziert wird.

Durch Erhöhung der Betriebstemperatur des Sensors auf 400 °C oder 500 °C kann die Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte reduziert werden. Wird die relative Feuchte auf 50 % erhöht, ist bei den beiden Betriebstemperaturen eine Sensorantwort auf die Feuchtigkeit von $2 \pm 1 \%$ festzustellen. Gleichzeitig ist die Sensorantwort auf Wasserstoff mit einem Wert von $53 \pm 4 \%$ unabhängig von der relativen Feuchtigkeit. Damit kann ab einer Temperatur von 400 °C die Sensorantwort auf Wasserstoff unabhängig von der relativen Feuchte bestimmt werden. Dasselbe Verhalten wurde auch bei den anderen untersuchten Wolframoxiden beobachtet (siehe Abbildung 32).

Nachdem die Querempfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit untersucht wurde, wird die Querempfindlichkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid diskutiert. Um einen Vergleich der Selektivität von Wolframoxid gegenüber einem der beiden reduzierenden Gase zu ermöglichen, wurden beide Gase im gleichen Konzentrationsbereich von 65 – 140 ppm angeboten. Die Sensorantworten von WO_x @ 500 °C wurden berechnet und in der Abbildung 30 grafisch dargestellt. Die Sensorantworten der anderen untersuchten Wolframoxide sind in Abbildung 33 und Abbildung 34 dargestellt.

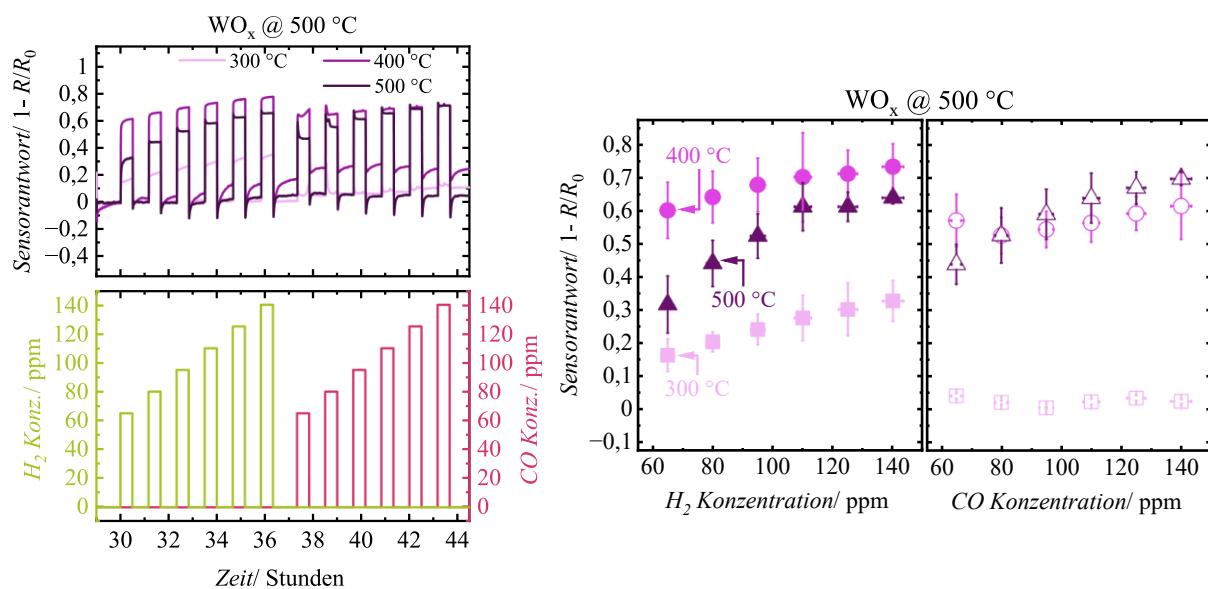


Abbildung 30: Sensorantwort (links) und Werte der Sensorantwort (rechts) von Wolframoxid auf Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, welches nacheinander in einem Konzentrationsbereich von 65 – 140 ppm, bei einer relativen Feuchte von 25 % und bei einer Temperatur von 300 °C, 400 °C und 500 °C angeboten wird. Geschlossene Symbole beziehen sich auf die Sensorantworten von Wasserstoff und offene Symbole auf die Sensorantworten von Kohlenstoffmonoxid (vertikale Fehlerbalken berücksichtigen wiederholte Messungen und Signalrauschen, horizontale Fehlerbalken berücksichtigen Unsicherheiten bei Gasdruck- und Durchflussreglern).

Bei einer Betriebstemperatur von 300 °C werden für Wasserstoff Sensorantworten von bis zu 30 % erreicht. Im Gegensatz dazu wird bei dieser Betriebstemperatur Kohlenstoffmonoxid nicht detektiert, weshalb Wolframoxid bei 300 °C ein selektiver Wasserstoffsensor ist. Dieses Verhalten lässt sich auf die geringe CO-Oxidationsaktivität der Wolframoxid-Oberfläche bei dieser Temperatur zurückführen.^[21] Bei einer Erhöhung der Betriebstemperatur auf 400 °C wird die Oberflächenaktivität von Wolframoxid erhöht und es wird sensitiv gegenüber Kohlenstoffmonoxid. Bei dem Sensor WO_x @ 500 °C wird

Wasserstoff bei 400 °C mit einer 1,2-mal stärkeren Sensorantwort detektiert als Kohlenstoffmonoxid. Wird die Sensortemperatur auf 500 °C erhöht, wird die Selektivität für Wasserstoff weiter verringert. Bei dieser Temperatur wird Wasserstoff nur mit einer 0,9-mal stärkeren Sensorreaktion detektiert. Die höhere Sensorreaktion auf Wasserstoff bei Temperaturen unter 500 °C könnte durch die Kombination der Reaktion mit dem ionosorbierten Sauerstoffspezies und der Bildung von Wolframbronze erklärt werden, welche die Sensorantwort erhöht. Kohlenstoffmonoxid hingegen wird nur durch die Reaktion mit den ionosorbierten Sauerstoffspezies auf der Oberfläche nachgewiesen, weshalb eine geringere Sensorantwort auftreten könnte.

Damit ist Wolframoxid bei Sensortemperaturen oberhalb von 300 °C ein geeignetes Sensormaterial, um Wasserstoff unabhängig von der Luftfeuchtigkeit zu detektieren. Allerdings ist Wolframoxid bei dieser Temperatur sensitiv gegenüber Kohlenstoffmonoxid.

7.2.2 Zusätzliche Daten

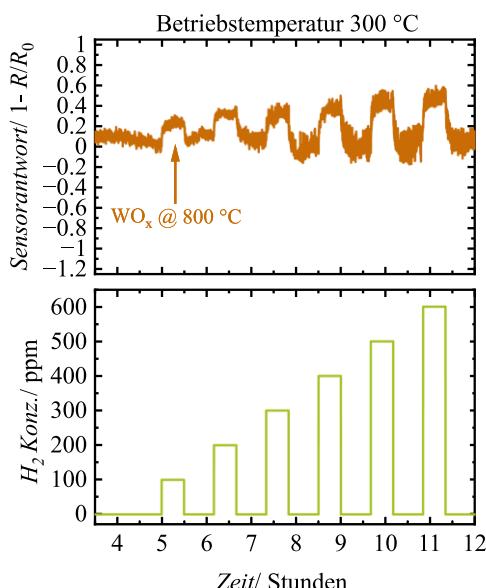


Abbildung 31: Sensorantwort von WO_x @ 800 °C auf Wasserstoff und Feuchte in einem Konzentrationsbereich von 100 – 600 ppm, bei einer relativen Feuchte von 25 % und bei einer Temperatur von 300 °C.

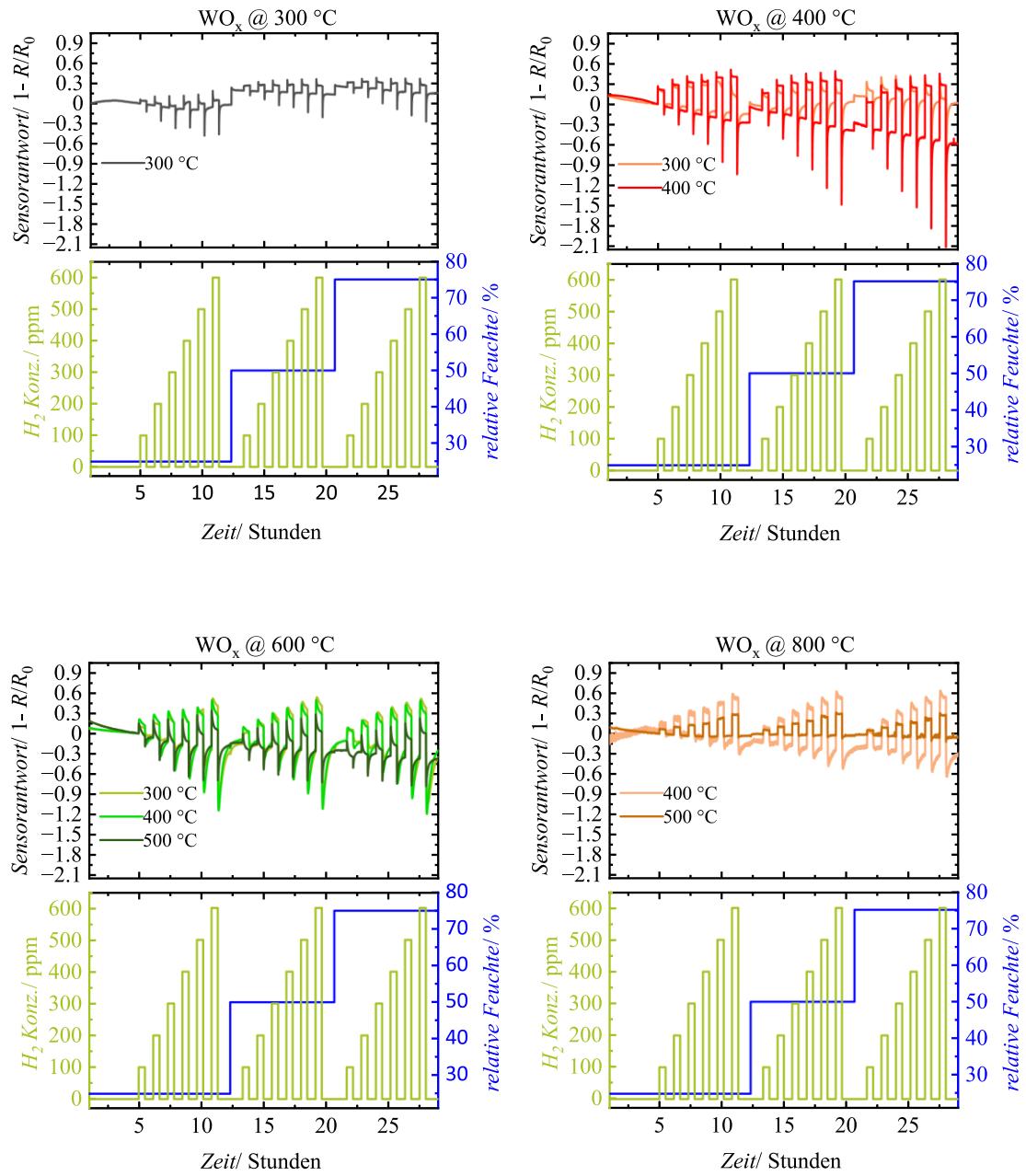


Abbildung 32: Sensorantwort von Wolframoxid auf Wasserstoff in einem Konzentrationsbereich von 100 – 600 ppm, bei einer relativen Feuchte zwischen 25 % und 75 % und bei einer Temperatur von 300 °C, 400 °C und 500 °C. Die Sensorantwort für $WO_x @ 300 °C$ und $WO_x @ 400 °C$ sind in der oberen Reihe und für $WO_x @ 600 °C$ und $WO_x @ 800 °C$ in der unteren Reihe dargestellt.

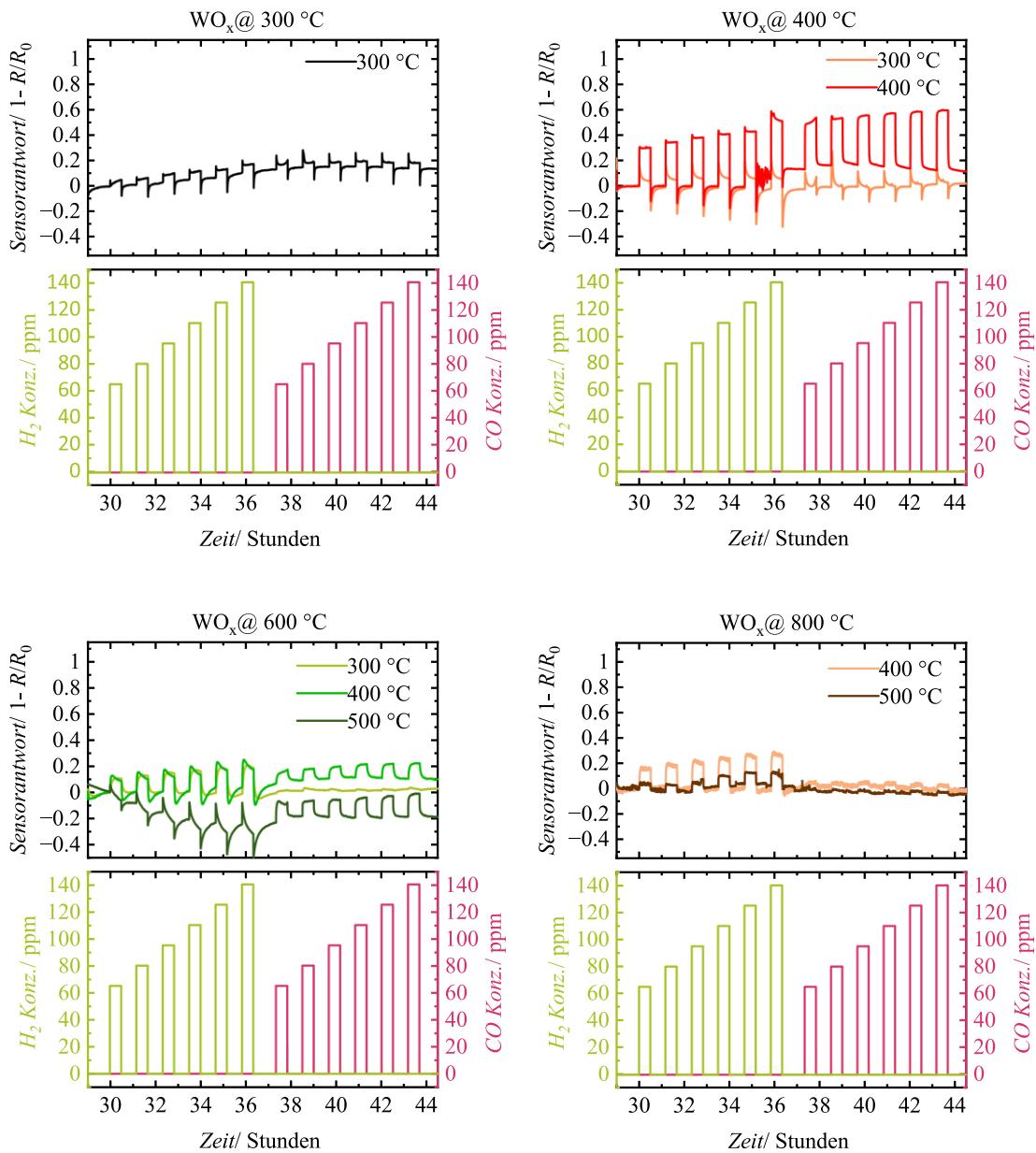


Abbildung 33: Sensorantwort von Wolframoxid auf Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, welches in einem

Konzentrationsbereich von 60 – 140 ppm, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 25 % und bei Temperaturen von 300°C , 400°C und 500°C angeboten wird. Die Sensorreaktionen für WO_x @ 300°C und WO_x @ 400°C sind in der oberen Reihe und für WO_x @ 600°C und WO_x @ 800°C in der unteren Reihe dargestellt.

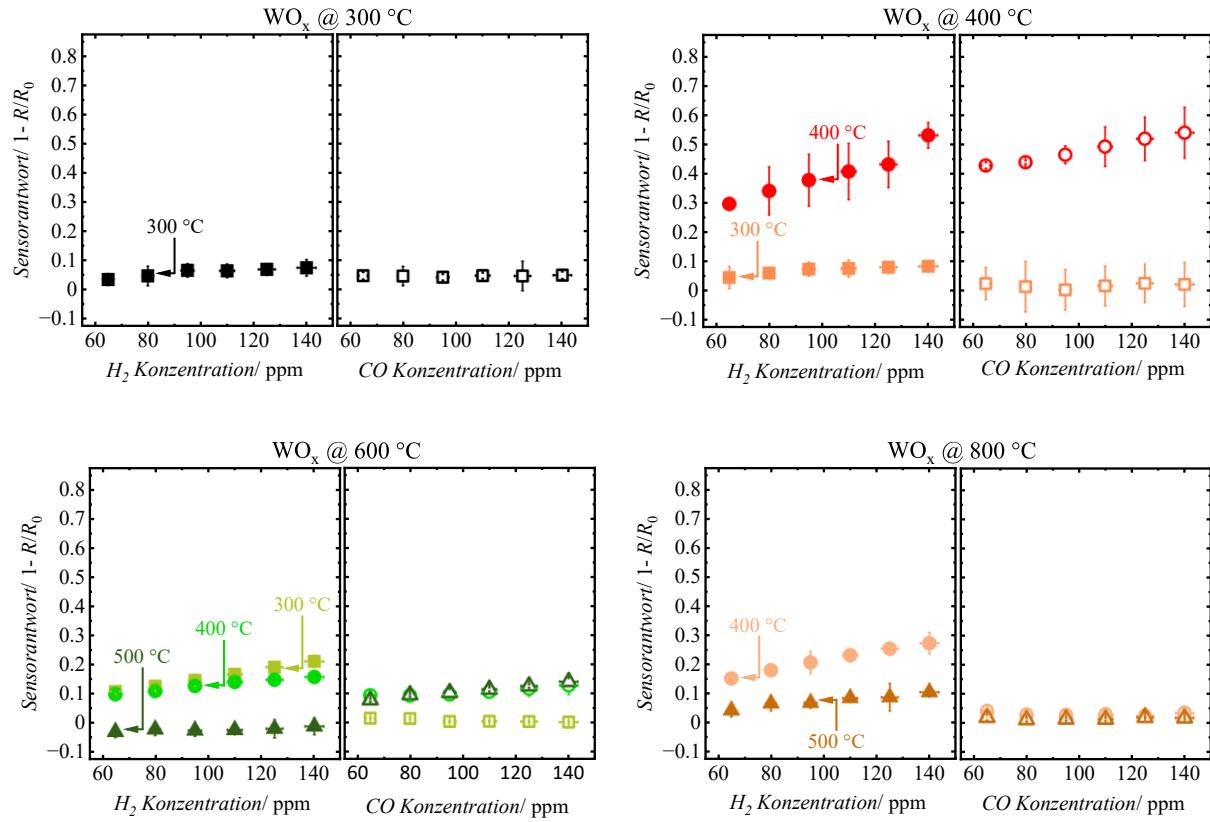


Abbildung 34: Werte der Sensorantwort aus Abbildung 33 in Abhängigkeit von der Gaskonzentration. Geschlossene Symbole beziehen sich auf die Sensorantwort von Wasserstoff und offene Symbole auf die Sensorantwort von Kohlenstoffmonoxid (vertikale Fehlerbalken berücksichtigen wiederholte Messungen und Signalrauschen, horizontale Fehlerbalken berücksichtigen Unsicherheiten bei Gasdruck- und Durchflussreglern). Die Sensorantwort für WO_x @ 300°C und WO_x @ 400°C sind in der oberen Reihe und für WO_x @ 600°C und WO_x @ 800°C in der unteren Reihe dargestellt.

7.3 Liste von Veröffentlichungen

2025	Disaggregation at High Volume Exclusion: an ‘Over-Crowding’ Effect due to Spherical Crowders Leon Koch, <u>Dominik Baier</u>, Satyendra Rajput, Benedikt König, Michael Tiemann, Simon Ebbinghaus, Divya Nayar, Klaus Huber <i>The Journal of Physical Chemistry</i> , eingereicht
2025	Selective H₂ Gas Sensing Using ZIF-71/In-SnO₂ Bilayer Sensors: A Size-Selective Molecular Sieving Approach <u>Dominik Baier</u>, Laureen, Kieke, Sven, Voth, Marvin Kloß, Marten Huck, Hans-Georg Steinrück, Michael Tiemann <i>ACS Sensors</i> , eingereicht
2024	Gas Sensing with Nanoporous In₂O₃ under Cyclic Optical Activation: Machine Learning-Aided Classification of H₂ and H₂O <u>Dominik Baier</u>, Alexander Krüger, Thorsten Wagner, Michael Tiemann, Christian Weinberger <i>Chemosensors</i> 2024, 12, 178, doi:10.3390/chemosensors12090178
2024	Understanding Hydration in CPO-27 Metal-Organic Frameworks: Strong Impact of the Chemical Nature of the Metal (Cu, Zn) Marvin Kloß, Michael Beerbaum, <u>Dominik Baier</u>, Christian Weinberger, Frederik Zysk, Hossam Elgabarty, Thomas Kühne, Michael Tiemann <i>Advanced Materials Interfaces</i> 2024, 2400476, doi:10.1002/admi.202400476
2023	Hard carbon microspheres with bimodal size distribution and hierarchical porosity via hydrothermal carbonization of trehalose Martin Wortmann, Waldemar Keil, Elise Diestelhorst, Michael Westphal, René Haverkamp, Bennet Brockhagen, Jan Biedinger, Laila Bondzio, Christian Weinberger, <u>Dominik Baier</u>, Michael Tiemann, Andreas Hütten, Thomas Hellweg, Günter Reiss, Claudia Schmidt, Klaus Sattler, Natalie Frese <i>RSC advances</i> 2023, 13, 14181–14189, doi:10.1039/d3ra01301d
2023	Selective Discrimination between CO and H₂ with Copper-Ceria-Resistive Gas Sensors <u>Dominik Baier</u>, Tatiana Priamushko, Christian Weinberger, Freddy Kleitz, Michael Tiemann <i>ACS Sensors.</i> 2023, 8, 1616–1623, doi:10.1021/acssensors.2c02739

7.4 Vorträge

2023	Mesoporous Copper-Ceria (Cu-CeO₂) Gas Sensors: Selectivity to CO over H₂ <u>Dominik Baier, Tatiana Priamushko, Christian Weinberger, Freddy Kleitz, Michael Tiemann</u> 34. Deutsche Zeolith-Tagung, Universität Wien, Österreich
------	---

7.5 Liste von Posterbeiträgen

2025	Optimization of thermal treatment of tungsten oxide for sensitive and selective hydrogen detection <u>Dominik Baier, Arpna Jaryal, Anjali Verma, Kamalakannan Kailasam, Michael Tiemann</u> JCF Postersession, Universität Paderborn, Deutschland
2025	Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as filter layer for selective H ₂ sensing Sven Voth, <u>Dominik Baier, Marvin Kloß, Michael Tiemann</u> 36. Deutsche Zeolith-Tagung, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland
2024	Microporous frameworks as filter layer for selective hydrogen sensing <u>Dominik Baier, Marten Huck, Laureen Kieke, Sven Voth, Marvin Kloß, Hans-Georg Steinrück, Michael Tiemann</u> 22. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2024
2024	Thin Zeolitic Imidazolate Frameworks Films For Selective Hydrogen Gas Sensing <u>Dominik Baier, Marten Huck, Marvin Kloß, Laureen Kieke, Hans-Georg Steinrück, Michael Tiemann</u> JCF Postersession, Universität Paderborn, Deutschland
2023	Small Changes, Huge Impact: Adsorption of Water and its behavior inside the One-dimensional Pore System of CPO-27 <u>Marvin Kloß, Dominik Baier, Christian Weinberger, Michael Tiemann</u> 35. Deutsche Zeolith-Tagung, Universität Jena, Deutschland
2022	The Effect of the Metal Center on the Adsorption of Water in the CPO 27(M) Framework Series <u>Marvin Kloß, Dominik Baier, Christian Weinberger, Michael Tiemann</u> International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 2022, Dresden, Deutschland
2022	Selective Discrimination between CO and H ₂ in Mesoporous Copper-Ceria Gas Sensors <u>Dominik Baier, Tatiana Priamushko, Christian Weinberger, Freddy Kleitz, Michael Tiemann</u> JCF Postersession, Paderborn, Deutschland