

# The Influence of the Electrode Material on the Sensor Characteristics of SnO<sub>2</sub> Thick Film Gas Sensors

## Dissertation

der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Sven Rank  
aus Bad Friedrichshall

Tübingen  
2014

Tag der mündlichen Prüfung:

10.10.2014

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Udo Weimar

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Günter Gauglitz

Berichte aus der Chemie

**Sven Rank**

**The Influence of the Electrode Material  
on the Sensor Characteristics of  
SnO<sub>2</sub> Thick Film Gas Sensors**

D 21 (Diss. Universität Tübingen)

Shaker Verlag  
Aachen 2014

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Tübingen, Univ., Diss., 2014

Copyright Shaker Verlag 2014

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3230-7

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Kurzfassung

### Einfluss des Elektrodenmaterials auf die sensitiven Eigenschaften eines SnO<sub>2</sub> Dickschicht Gas Sensors

Obwohl SnO<sub>2</sub> das am besten untersuchte Material für chemoresistive Gassensoren darstellt, gibt es immer noch Lücken im grundlegenden Verständnis der Funktionsweise. Dies betrifft unter anderem die Wechselwirkung an der Dreiphasengrenze – Elektrode, sensitive Schicht & Atmosphäre. Die elektrische Charakterisierung von SnO<sub>2</sub> Dickschicht-Sensoren mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Gold (Au) & Platin (Pt)) zeigen je nach Typ charakteristische sensitive Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter Verwendung von Goldelektroden ist eine größere Änderung des zu messenden Widerstands (höheres Sensorsignal) gegenüber Exposition der reduzierenden Gase H<sub>2</sub> und CO bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen. Bekanntermaßen ist adsorbierter Sauerstoff auf der Metalloxid-Oberfläche der Reaktionspartner für die Oxidation von CO & H<sub>2</sub>. Demnach könnte eine erhöhte Oberflächenbeladung mit ionosorbierten Sauerstoff an SnO<sub>2</sub> mit Gold-Zugabe diese Effekte erklären.

Unter Verwendung eines Operando-Messaufbaus (kombinierte Messungen in realen Arbeitsbedingungen des Sensors) konnten phänomenologische und spektroskopische Erkenntnisse gekoppelt werden. So zeigen Widerstandsmessungen der mit Au Elektroden betriebenen Sensoren bei tieferen Temperaturen unter Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration im Vergleich zu Sensoren mit Platinelektroden ein höheres Sensorsignal. Unter der Annahme, dass die Variation der Sauerstoffkonzentration - bei konstanter Temperatur der Probe - als einziger Faktor der Widerstandsänderung angenommen werden kann, liegt ein deutlicher Hinweis für eine Aktivierung der Sauerstoffadsorption an der Au/SnO<sub>2</sub> Grenzfläche (Spill-over Effekt) vor. Des Weiteren wurde mittels Umsatzmessungen an Pulvermischungen gezeigt, dass ein erhöhter Umsatz (Oxidation) von CO & H<sub>2</sub> auf der Platinelektrode den Anteil des zu detektierenden Gases signifikant verringern kann und somit nicht mehr für eine Reaktion auf der sensitiven Schicht zur Verfügung steht.

Um die Annahme der Aktivierung der Sauerstoffadsorption (Spillover Effekt) genauer zu untersuchen wurde mittels DRIFT-Spektroskopie in Isotopenaustausch-Experimenten die Bildung von OH/OD-Gruppen untersucht. In Abhängigkeit der Temperatur konnte in diesen Messungen ein quantitativer sowie qualitativer Unterschied in der Bildung von OH/OD Gruppen gezeigt werden; wobei bei Proben mit Goldanteil bei niedrigeren Temperaturen (200 °C) ein deutlich höherer Anteil an

gebildeten OH/OD-Gruppen, bedingt durch eine erhöhte Verfügbarkeit von preadsorbiertem Sauerstoff, nachzuweisen war. Proben mit Platinanteil hingegen zeigen bei diesen Temperaturen einen wesentlich geringeren Anteil an OH/OD-Gruppen. Mit steigender Temperatur relativieren sich diese Abweichungen, da anzunehmen ist, dass die direkte Adsorption von Sauerstoff auf  $\text{SnO}_2$  dominiert und somit die Bedeutung des Spillover-Effekts nachlässt.

---

# Contents

---

<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Definition of Sensors	2
1.2 Historical development of gas sensors	4
1.3 Technical Development of SnO <sub>2</sub> MOX sensors - a brief review	6
1.4 Current situation in research & How to meet the market demand	9
1.5 Future Prospects	14
<b>2 General Aspects of SnO<sub>2</sub> Gas Sensors</b>	<b>17</b>
2.1 Bulk properties of SnO <sub>2</sub>	18
2.1.1 Crystalline structure	18
2.1.2 Electrical bulk properties	18
2.1.3 Conductivity of the material	20
2.2 The reactive SnO <sub>2</sub> surface [110]	21
2.2.1 Interaction with the surface	22
2.2.2 Oxygen	24
2.2.3 Water	25
2.2.4 Carbon monoxide	27
2.2.5 Hydrogen	28
2.3 Working principle	29
<b>3 Motivation</b>	<b>33</b>
3.1 Scientific point-of-view	35
3.2 The sensors investigated in this work	42
<b>4 Experimental</b>	<b>45</b>
4.1 Material preparation and sensor fabrication	46
4.1.1 SnO <sub>2</sub> Synthesis	46

---

4.1.2	Sensor fabrication . . . . .	48
4.1.3	SnO <sub>2</sub> + Au / SnO <sub>2</sub> + Pt powder mixtures . . . . .	52
4.2	Measurement techniques . . . . .	52
4.2.1	Gas mixing system . . . . .	54
4.2.2	Electrical measurements . . . . .	54
4.2.3	DRIFTS . . . . .	55
4.2.4	Catalytic conversion . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Results &amp; Discussion</b>	<b>61</b>
5.1	Sample overview . . . . .	62
5.2	Electrical measurements I . . . . .	63
5.2.1	Results . . . . .	63
5.2.2	Discussion & Summary . . . . .	68
5.3	Electrical measurements II . . . . .	72
5.3.1	Results . . . . .	72
5.3.2	Discussion & Summary . . . . .	76
5.4	Electrical measurements III . . . . .	78
5.4.1	Results . . . . .	78
5.4.2	Discussion & Summary . . . . .	81
5.5	Catalytic conversion measurements . . . . .	82
5.5.1	Test conditions & Results . . . . .	82
5.5.2	Discussion & Summary . . . . .	84
5.6	DRIFTS measurements I . . . . .	87
5.6.1	Results . . . . .	89
5.6.2	Discussion & Summary . . . . .	94
5.7	DRIFTS measurements II . . . . .	96
5.7.1	Results . . . . .	96
5.7.2	Discussion & Summary . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>Outlook</b>	<b>115</b>
	<b>Bibliography</b>	<b>119</b>



---

<b>Appendix</b>	<b>153</b>
<b>Publications</b>	<b>153</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>155</b>