

CO₂ gas sensors based on rare earth oxycarbonates

Dissertation

der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Alexander Haensch

aus Ratzeburg

Tübingen

2016

Tag der mündlichen Prüfung:

16.06.2016

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Udo Weimar

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

Berichte aus der Chemie

Alexander Haensch

**CO₂ gas sensors based on rare earth
oxycarbonates**

D 21 (Diss. Universität Tübingen)

Shaker Verlag
Aachen 2016

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., 2016

Copyright Shaker Verlag 2016

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 978-3-8440-4690-8

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 • e-mail: info@shaker.de

Kurzfassung

CO₂ Gassensoren basierend auf Seltenerd-Oxycarbonaten

Bisher basieren kommerziell verfügbare CO₂ Gassensoren auf teuren und komplizierten Messverfahren. Diese Arbeit stellt ein neues Sensormaterial vor, welches als Grundlage für chemoresistive CO₂ Gassensoren dienen kann. Chemoresistive Gassensoren sind einfach zu benutzen und günstig in der Herstellung. Zur Charakterisierung der Seltenerdoxycarbonate als Sensormaterial wurden Widerstandsmessungen mit verschiedenen Testgasen, Temperaturen und Hintergrundatmosphären durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass Feuchtigkeit eine essentielle Rolle für die CO₂ Reaktion an der Oberfläche spielt. Es können keine großen CO₂ Signale in trockener Atmosphäre erreicht werden. Die untersuchten Oxycarbonat Materialien zeigen die besten Ergebnisse bei 300°C Betriebstemperatur. Im Anschluss wurden Kombinationsmaterialien aus Zinndioxid und La₂O₂CO₃ untersucht. Diese zeigen eine gute Sensorleistung bei einer Beladung von 10 Massen Prozent La₂O₂CO₃ auf SnO₂. Um die Reaktionen an der Oberfläche zu verstehen, wurde operando DRIFT Spektroskopie angewendet. Mit dieser kann gezeigt werden, dass es keine Reaktion von Sauerstoff an der Oberfläche des Oxycarbonates gibt. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen an Zinnoxid, welches eine starke Reaktivität mit Sauerstoff zeigt. Darüber hinaus wurden schwache Reaktionen mit NO₂ und H₂ gefunden. NO₂ reagiert in einer Säure-Base Reaktion mit der Oberfläche. Die Reaktion von H₂ entspricht in etwa jener von Wasser, da H₂ unter den gegebenen Bedingungen zu Wasser oxidiert werden kann. Wasser hat einen deutlichen Einfluss auf die Oberfläche und auf die elektrischen Eigenschaften der Oxycarbonate. Durch das Wasser werden Hydroxylgruppen an der Oberfläche gebildet. Diese reagieren zum Teil mit den an der Oberfläche befindlichen Carbonaten. Genauer wurde die Reaktion von CO und CO₂ auf das Oxycarbonat untersucht. Hier zeigt sich eine ähnliche Reaktivität bei CO wie auch bei CO₂.

Es ist ebenfalls zu beobachten, dass CO unter den gegebenen Bedingungen zu CO₂ überführt wird. Die Moleküle reagieren mit Hydroxylgruppen an der Oberfläche. Durch die Reaktion werden Carbonatgruppen gebildet, welche durch eine Säure-Base Reaktion über eine Hydrogencarbonat Zwischenstufe entstehen. Des Weiteren kann bestätigt werden, dass Sauerstoff keinen Einfluss auf die Reaktionen an der Oberfläche hat. Bei der Untersuchung der Kombinationsmaterialien kann eine Absorption der freien Ladungsträger beobachtet werden. Dies weist auf eine geeignete elektronische Kopplung der beiden Materialien hin. Die elektronischen Effekte auf das Oxycarbonat und die Kombination aus Oxycarbonat und Zinnoxid wurden mit Hilfe von operando Kelvin-Sonden Messungen untersucht. Es wurde herausgefunden, dass CO₂ die Elektronenaffinität des Materials ändert. Sobald Feuchtigkeit zugegen ist, wird zusätzlich eine Bandverbiegung sichtbar. Die Bandverbiegung dominiert dann die Austrittsänderungen. Durch die Verbindung von Oxycarbonat und Zinnoxid kann die Austrittsänderung des Oxycarbonates auf das Zinnoxid übertragen werden. Mit den gesammelten Daten kann eine grundlegende Vorstellung der Funktionsweise von einem aus zwei Materialien bestehenden Gassensors präsentiert werden.

Contents

1	Introduction	1
1.1	Motivation	1
1.2	Scope of the work	3
2	Basic aspects and survey	5
2.0.1	CO ₂ in the outdoor atmosphere	5
2.0.2	Indoor air quality	5
2.1	CO ₂ properties and consequences for sensing	12
2.2	State of the art in CO ₂ sensing	13
2.3	Chemoresistive gas sensors	14
2.3.1	Semiconductor band energies	15
2.3.2	Construction of a semiconductor heterojunction	16
3	Experimental tools and setups	19
3.1	Sensor preparation	19
3.2	scanning electron microscopy (SEM) and FIB layer characterization and X-ray Diffraction (XRD)	21
3.3	DC resistance measurements	22
3.4	Infrared measurements	26
3.4.1	Basic concepts of infrared measurements	26

3.4.2	Setup in the laboratory	30
3.5	Work function	34
3.5.1	Basic concepts	34
3.5.2	Data evaluation	37
4	Material characterization	39
4.1	Basic aspects of rare earth oxycarbonates	39
4.2	Rare earth hydroxide	41
4.3	Conversion to oxycarbonate	41
4.4	Neodymium oxycarbonate	42
4.5	Lanthanum oxycarbonate	43
4.5.1	SEM of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - nano	43
4.5.2	SEM of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - ipc	43
4.5.3	SEM of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - large	44
4.6	Mixtures of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ with SnO_2	46
5	Experimental part	47
5.1	Resistance measurements	48
5.1.1	Influence of humidity on CO_2 sensing	48
5.1.2	Influence of temperature on CO_2 sensing on pure rare earth oxycarbonates	49
5.1.3	Size effects on pure rare earth oxycarbonates	52
5.1.4	Mixtures of rare earth oxycarbonates with metal oxides	53
5.2	Infrared measurements	54
5.2.1	Motivation	54
5.2.2	Influence of oxydizing gases to $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	57
5.2.3	Influence of humidity in DRIFTS	67

5.2.4	Influence of CO in DRIFTS	82
5.2.5	Influence of CO ₂ in DRIFTS	94
5.2.6	The reaction of CO ₂ on La ₂ O ₂ CO ₃	104
5.2.7	Reaction mechanism	118
5.3	Work function measurements	122
5.3.1	Motivation	122
5.3.2	Influence of humidity on work function	124
5.3.3	Influence of CO ₂ on work function	124
5.3.4	Conclusion on work function measurements	131
5.3.5	Work function transfer working principle	131
6	Summary and conclusion	139
6.1	Resistance measurements	139
6.2	Surface chemistry	140
6.3	Work function transfer	141