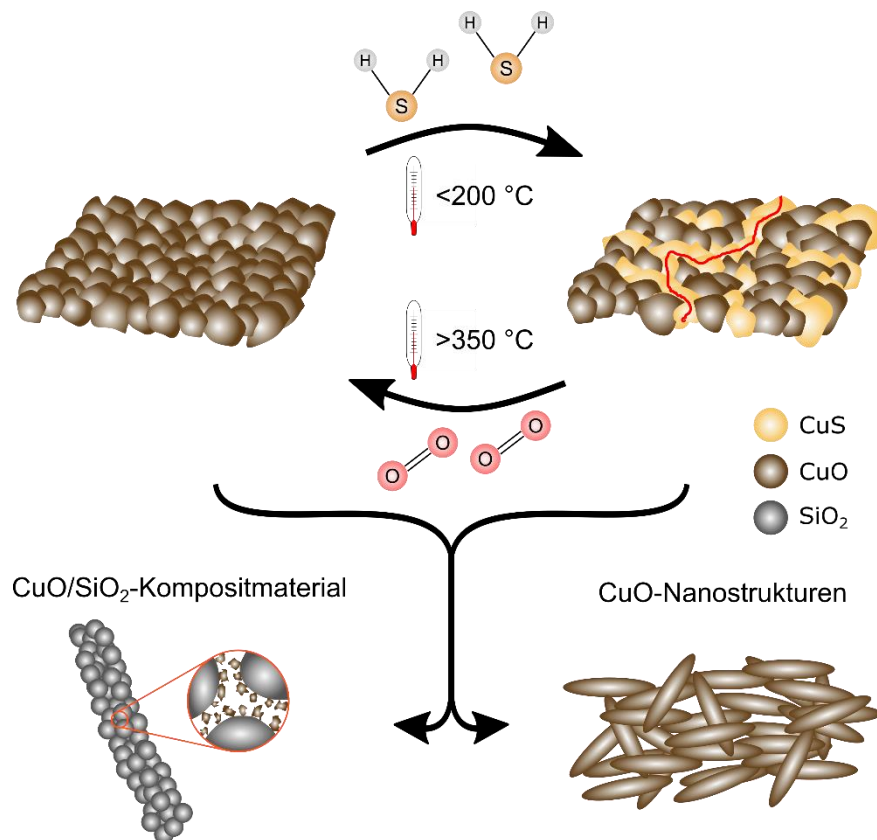


CuO-basierte Nanostrukturen als Gasdosimeter in der H₂S-Detektion



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

“Doctor rerum naturalium”

- Dr. rer. nat. -

eingereicht am Fachbereich 08

Biologie und Chemie

der Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Sebastian Werner

März 2022

Jede letzte Tatsache ist nur die erste einer neuen Reihe.

Ralph Waldo Emerson

Danksagung

Zunächst möchte ich allen Personen danken, welche mich in meiner akademischen Laufbahn unterstützt haben und mit denen ich zusammenarbeiten durfte. Durch viele Begegnungen konnte ich mein fachliches Wissen ausbauen, meine Kreativität ausleben und hilfreiche Erfahrungen sammeln. Besonders hervorheben möchte ich folgende Personen:

- Prof. Dr. Bernd M. Smarsly: Seit 2014 durfte ich bei dir in der Arbeitsgruppe forschen und zunächst meine Abschlussarbeiten (Bachelorthesis und Masterthesis) anfertigen und dann auch seit 2017 an meiner Dissertation arbeiten. Ich möchte dir danken für die vielen Ideen, Hilfestellungen und Diskussionen und auch dafür, dass deine Tür für Fragen immer offen stand. Außerdem möchte ich dir für die Möglichkeit danken, dass ich mein fachliches Wissen in vielen Bereichen ausbauen konnte.
- Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum: Vielen Dank für die Erstellung und Erarbeitung des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit.
- Prof. Dr. Peter J. Klar und Apl. Prof. Dr. Dr. Dirk Walter: Vielen Dank für die Bereitschaft meiner Prüfungskommission anzugehören und während meiner Disputation als Prüfer aufzutreten.
- Dr. Kai Maaß: Die Finanzierung über das Nebenfachpraktikum hat mir ermöglicht, meine Promotion an der Justus-Liebig-Universität Gießen zu machen. Auch wenn es manchmal ziemlich stressig im Nebenfach war, hat die persönliche Arbeit mit Nebenfach-Studierenden und auch die Arbeit mit dem gesamten Nebenfach-Team und dir als Chef sehr viel Spaß gemacht. Zusätzlich konnte ich an dieser Aufgabe wachsen und die Grundlagen in der Chemie gut vertiefen. Vielen Dank für die Möglichkeit und die Unterstützung in der gesamten Zeit.
- Pascal Cop: Du hast mich seit meinem ersten Bachelorsemester begleitet. Anfangs waren unsere Berührungspunkte nur minimal und wir haben uns nur gelegentlich über Übungen unterhalten. Erst in den letzten Jahren, während dem Master und besonders im Doktor ist eine sehr gute Freundschaft entstanden. Durch deine Fähigkeit, zu vernetzen und andere Menschen zu integrieren habe ich wertvolle Erfahrungen gesammelt, ob bei der Betreuung von internationalen Studenten oder bei der gemeinsamen Tagung in Lissabon. Ich hatte viel Spaß und bin dir sehr dankbar für all deine Hilfe und Unterstützung.

- Kevin Turke: Auch du hast mich seit meinem ersten Semester begleitet. Erstmals sind wir uns in der Einführungswoche begegnet. Seitdem haben wir während des Studiums fast jede Übung und jedes Praktikum gemeinsam gemacht. In der Promotionszeit waren wir dann gemeinsam im Phys-Team und auf einigen Phys-Workshops, DZT's und auch auf einer „Messzeit“ (Naja fast ... zumindest waren wir in Berlin). Durch dein hohes Allgemein- und auch Fachwissen sowie dein exzellentes Gedächtnis konnte ich bei Fragen immer zu dir kommen. Genossen habe ich auch die gemeinsamen Kaffeerunden. Vielen Dank für die Hilfe, Unterstützung und auch für die entstandene Freundschaft. Es hat Spaß gemacht.
- Felix Badaczewski: Gemeinsam im Phys-Team waren wir auf Phys-Workshops, haben Phys-Probleme behoben und zahlreiche Messungen durchgeführt. Du hattest immer einen Gag vorbereitet und hast die Situation dadurch häufig erheitert. Zusätzlich konnte man bei wissenschaftlichen Fragen immer zu dir kommen und du hast mir gerne geholfen und mich unterstützt. Vielen Dank dafür.
- Rafael Meinus: Als Bürokollege und Techniker bei uns in der AG möchte ich dir für die stetige Hilfe bei spontanen wissenschaftlichen oder organisatorischen Fragen und die Unterstützung bei technischen Problemen im Labor herzlich danken. Bei Problemen konnte man immer zu dir kommen und auf deine Hilfe zählen.
- Fabian Schmitz: Seit kurz vor dem Cyberangriff sind wir nun Sitznachbarn. Vielen Dank, dass ich dich jederzeit mit Fragen „nerven“ konnte und auch für die Unterstützung bei der Gasversorgung unserer AG. Unsere regelmäßigen Abschweifungen freitagnachmittags haben immer sehr viel Spaß gemacht.
- Oliver Osswald, die vierte Person bei uns im Büro in den letzten Jahren. Danke für die Unterstützung bei der Messzeit und auch für die Hilfe bei Computer oder XRD-Problemen.
- Lysander Wagner und Raoul Brand: Danke für wissenschaftliche Diskussionen und eure Unterstützung bei Problemen. Auch Danke für die Besprechungen nach Feierabend und die Barbesuche in den letzten 2 Jahren. Es hat Spaß gemacht und man konnte einfach mal abschalten.
- Eric Prates Da Costa: Durch ähnliche technische Interessen an 3D-Druck über 3D-Software und Programmierung bis hin zu Phys-Problematiken sind bei uns in den letzten Jahren zahlreiche interessante und informative Gespräche entstanden. Ich danke dir, dass ich durch dich mein technisches

Wissen ausbauen und vertiefen konnte. Außerdem danke ich dir für die Unterstützung während der letzten Jahre.

Zusätzlich möchte ich meinen Studenten (Trung Nghia Nguyễn Lê, Thomas Kasper, Bianca Helm, Clarissa Glaser, Lukas Specht, Nina Hermann, Chantal Glatthaar) ganz herzlich danken. Ein Teil von euch hat an meinem Thema gearbeitet und viele interessante Entdeckungen gemacht, welche ich vertiefen konnte und mein Promotionsprojekt vorangetrieben haben. Der andere Teil von euch hat sich mit anderen Thematiken beschäftigt, wodurch ich mein Fachwissen in diesen Bereichen vertiefen und auch andere Blickwinkel kennenlernen durfte. Vielen Dank!

Ein Dank gilt auch allen weiteren Mitgliedern der AG Smarsly für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Antonella D'Ambrosio und Gabi Scheller für die Hilfe und Unterstützung bei organisatorischen Fragen und Problemen.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich während meiner akademischen Laufbahn stets unterstützt, mir geholfen und mir Halt gegeben haben. Vielen Dank!

Zusammenfassung

Schwefelwasserstoff (H_2S) ist ein farbloses, hoch toxisches und korrosives Gas, das schon bei geringen Konzentrationen ein hohes Gefahrenpotential für den Menschen darstellt. Der Einsatz von Gassensoren, welche H_2S bereits bei sehr geringen Konzentrationen im Bereich von 5 ppm (maximale Arbeitsplatz-Konzentration in Deutschland) selektiv detektieren, ist unabdingbar.

Nanomaterialien aus Kupfer(II)oxid (CuO) können zur Präparation von Gasdosimetern zur H_2S -Detektion verwendet werden. Unterhalb von 200 °C bildet sich bei H_2S -Exposition ein leitfähiger Pfad bestehend aus Kupfer(II)sulfid (CuS), wodurch ein Leitwertanstieg des Materials hervorgerufen wird. Bei höheren Temperaturen (> 350 °C) kann der Sensor wieder zu CuO regeneriert werden und der mehrfache Einsatz wird ermöglicht. Nach einigen Sensorzyklen (Detektion und Regeneration) bricht die Sensoraktivität allerdings ab.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zunächst mit der detaillierten Analyse der für den Abbruch der Sensoraktivität verantwortlichen Mechanismen. Zum einen führen strukturelle Unterschiede zwischen CuO und CuS während der Sensorzyklen zu starken morphologischen Änderungen und verhindern auf Grund von beispielsweise einer Rissbildung die erneute Ausbildung eines leitfähigen Pfades in höheren Zyklenzahlen, sodass das Sensorsignal ausbleibt. Zum anderen treten Nebenreaktionen auf, wie z.B. die Bildung von Kupfer(II)sulfat (CuSO_4), wodurch inaktives, nicht regenerierbares Material auf dem Sensor akkumuliert.

Es werden Strategien entwickelt, um diesen Problematiken entgegenzuwirken. Durch das Einbringen von CuO in eine stabilisierende poröse Matrix aus Silizium(IV)oxid (SiO_2) werden die morphologischen Veränderungen auf einen begrenzten Raum beschränkt, sodass das Material ein reproduzierbares Sensorverhalten in einer hohen Zahl an Sensorzyklen zeigt. Mit Hilfe von definierten CuO - und CuS -Nanomaterialien und gängigen Analysemethoden (Raman-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie) wird der Sensormechanismus im Detail untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse geben tiefere Einblicke in den zugrunde liegenden Mechanismus und die Kombination mit thermodynamischen Berechnungen ermöglicht zusätzlich die Entwicklung von Strategien zur Verringerung der CuSO_4 -Bildung und zur Erhöhung der Langzeitstabilität der Sensoren. Zusammenfassend ermöglichen beide Ansätze die Präparation von CuO -basierten Gasdosimetern mit einer gesteigerten Langzeitstabilität in über 100 Sensorzyklen.

Abstract

Hydrogen sulfide (H_2S) is a colourless gas with high toxicity, being harmful to living organisms and highly corrosive for different types of equipment. Therefore, the precise detection of H_2S is of great importance and requires reliable sensitivity and specificity of sensors even at minute concentrations of as low as 5 ppm, the value corresponding to typical exposure limits.

Gas dosimeters based on copper(II)oxide (CuO) nanomaterials represent a viable strategy for H_2S sensing. Below 200 °C the sensitive material CuO reacts in a specific reaction with H_2S , resulting in the formation of well conductive copper(II)sulfide (CuS), accompanied by a steep increase in conductance used as sensor signal. Higher temperatures (> 350 °C) lead to the reverse reaction of CuS back to CuO enabling the regeneration of the sensitive material and the preparation of a sensor with long-term stability in many sensing cycles (detection and regeneration). However, sensors can only be regenerated for certain number of sensing cycles.

The focus of this work is the in-depth analysis of issues resulting in a loss of sensor activity after several sensing cycles and the elaboration of optimization possibilities for improving the long-term stability. On the one hand, as known in literature, morphological changes based on structural differences between CuO and CuS lead to the complete degradation of the tenorite structure after several sensing cycles. On the other hand it is important to unveil the mechanism and all chemical reactions behind the mentioned sensing mechanism to avoid possible side reactions, i. e. copper(II)sulfate (CuSO_4) formation.

Porous CuO/SiO_2 composite materials were prepared to increase the long-term stability. SiO_2 stabilizes the sensitive CuO and counteracts the morphological changes, resulting in an increased long-term stability. CuO and CuS nanostructures were used for a detailed analysis (Raman spectroscopy, electron microscopy and X-ray diffraction analysis) of the sensing material during the ongoing sensing mechanism, resulting in in-depth insight of the ongoing chemical reactions during H_2S sensing. The findings combined with thermodynamic calculations allowed us to develop strategies to reduce CuSO_4 formation and therefore to optimize sensing properties. Both preparation approaches for H_2S sensors showed sensing activity in a quasi-continuous and dosimetric mode with an increased long-term stability in more than 100 sensing cycles.

Publikationen und Beiträge

Die Dissertation basiert auf den beiden folgenden Publikationen:

- 1) *Porous SiO₂ Nanofibers Loaded with CuO Nanoparticles for the Dosimetric Detection of H₂S*
S. Werner, C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, B. M. Smarsly, ACS Appl. Nano Mater. **2021**, 4, 5, 5004-5013
- 2) *H₂S Dosimetry by CuO: Towards Stable Sensors by Unravelling the Underlying Solid-State Chemistry*
S. Werner, C. Glaser, T. Kasper, T. N. Nguyen Le, S. Gross, B. M. Smarsly, Chem. Eur. J. **2021**, 28, e202103437, 1-15

Weitere Publikationsbeiträge sind in der Promotionszeit von 2017 – 2022 entstanden:

- 1) *Sustainable and surfactant-free high-throughput synthesis of highly dispersible zirconia nanocrystals*
C. Suchomski, D. J. Weber, P. Dolcet, A. Hofmann, P. Voepel, J. Yue, M. Einert, M. Möller, **S. Werner**, S. Gross, I. Derdj, T. Brezesinski, B. M. Smarsly, *Journal of Materials Chemistry A - Materials for energy and sustainability* **2017**, 5, 16296-16306
- 2) *Electrospun CuO Nanofibre Assemblies for H₂S Sensing*
C. Seitz, **S. Werner**, R. Marschall, B. M. Smarsly, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2019**, 233, 105-116
- 3) *Mesoporous Poly(divinylbenzene) Fibers Based On Crosslinked Nanoparticles*
J. Migenda, **S. Werner**, R. Ellinghaus, B. M. Smarsly, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, 219, 1700471
- 4) *Oxygen storage capacity versus catalytic activity of ceria-zirconia solid solutions in CO and HCl oxidation*
Y. Sun, C. Li, I. Djerdj, O. Khalid, P. Cop, J. Sann, T. Weber, **S. Werner**, K. Turke, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over, *Catalysis Science & Technology* **2019**, 9, 2163-2172,
- 5) *Comparison of In-Plane Stress Development in Sol–Gel- and Nanoparticle-Derived Mesoporous Metal Oxide Thin Films*
P. Cop, **S. Werner**, K. Hess, R. Meinius, B. M. Smarsly, H. Kozuka, *Langmuir* **2019**, 35, 50, 16427-16437
- 6) *Peering into the Formation of Cerium Oxide Colloidal Particles in Solution by in-situ Small-Angle X-ray Scattering*
E. Özkan, F. Badaczewski, P. Cop, **S. Werner**, A. Hofmann, M. Votsmeier, H. Amentisch, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2020**, 36, 31, 9175–9190,
- 7) *Comprehensive Characterization of a Mesoporous Cerium Oxide Nanomaterial with High Surface Area and High Thermal Stability*
E. Özkan, A. Hofmann, M. Votsmeier, W. Wang, X. Huang, C. Kübel, F. Badaczewski, K. Turke, **S. Werner**, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2021**

Auf folgenden Veranstaltungen wurden die Ergebnisse präsentiert:

- 1) *CuO-loaded porous SiO₂ fibers for H₂S detection*

S. Werner, C. Seitz, T. Wagner, B. M. Smarsly

30. Deutsche Zeolith-Tagung / Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Adsorption, 2018, Kiel

Posterpräsentation

- 2) *CuO-loaded porous SiO₂ fibers for H₂S detection*

S. Werner, C. Seitz, B. M. Smarsly

17th International Meeting on Chemical Sensors 2018, Wien, Österreich

Posterpräsentation (Posterpreis)

- 3) *CuO nanostructures during H₂S sensing*

S. Werner, T. N. Nguyen Le, B. M. Smarsly

31. Deutsche Zeolith-Tagung, 2019, Dresden

Posterpräsentation

- 4) *CuO nanofibers for H₂S sensing*

S. Werner, T. N. Nguyen Le, B. M. Smarsly

6th Nano Today Conference, 2019, Lissabon, Portugal

Posterpräsentation

Inhaltsverzeichnis

<i>Selbstständigkeitserklärung</i>	<i>I</i>
<i>Danksagung</i>	<i>III</i>
<i>Zusammenfassung</i>	<i>VII</i>
<i>Abstract</i>	<i>IX</i>
<i>Publikationen und Beiträge</i>	<i>XI</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>XV</i>
<i>1. Einleitung</i>	<i>1</i>
<i>2. Gasdetektion</i>	<i>9</i>
2.1 Schwefelwasserstoffdetektion	9
2.2 Nanostrukturierung in der Gassensorik	13
2.3 Gasdosimeter	13
<i>3. Kupferoxide in der Gassensorik</i>	<i>17</i>
3.1 Kupferoxide	17
3.2 Kupferoxide als Gassensor	18
3.3 Kupferoxid als Gasdosimeter in der Schwefelwasserstoffdetektion	19
3.4 Detektion	20
3.5 Kupfersulfide	21
3.6 Regeneration	23
3.7 Morphologische Änderungen und Nebenphasen	24
<i>4. Forschungsprojekt 1</i>	<i>27</i>
4.1 Porous SiO ₂ Nanofibers Loaded with CuO Nanoparticles for the Dosimetric Detection of H ₂ S	27
4.2 Stabilisierung von CuO durch eine Matrix aus SiO ₂ -Nanofasern	29
<i>5. Forschungsprojekt 2</i>	<i>41</i>
5.1 Dosimetry by CuO: Towards Stable Sensors by Unravelling the Underlying Solid- State Chemistry	41
5.2 CuO-Nanostrukturen in der H ₂ S-Detektion	43
<i>6. Fazit und Ausblick</i>	<i>61</i>
<i>7. Referenzen</i>	<i>63</i>
<i>8. Anhang</i>	<i>69</i>

1. Einleitung

Biogas wird durch Vergärung von Bioabfällen, Gülle oder Energiepflanzen in Biogasanlagen gewonnen. Aufgrund der höheren Nachfrage von erneuerbaren Energien ist die Anzahl dieser Anlagen in Deutschland in den letzten 20 Jahren signifikant gestiegen (Abbildung 1).^[1]

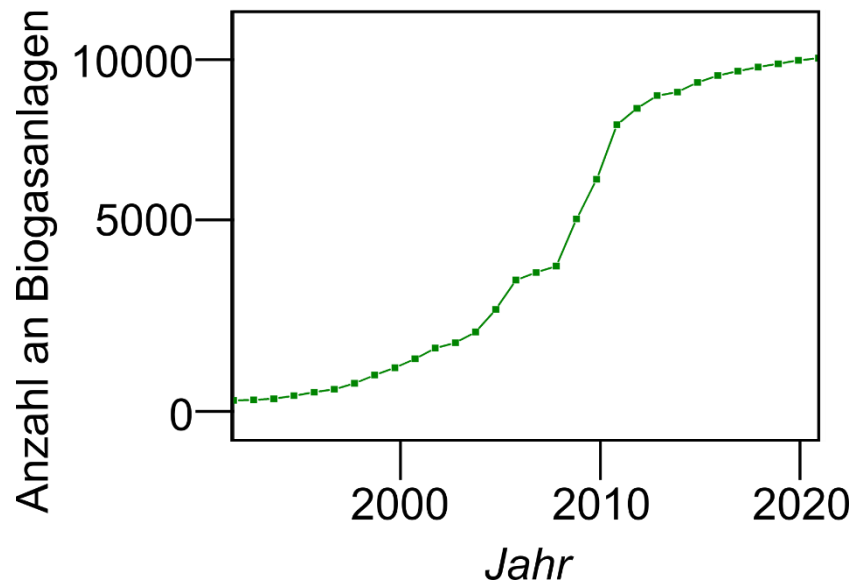


Abbildung 1: Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland seit 1992.^[1]

Biogasanlagen stellen allerdings auch ein erhebliches Gefährdungspotential dar, da große Mengen extrem entzündbarer, klimaschädlicher oder auch toxischer Gase gespeichert und umgesetzt werden. Im Durchschnitt kam es in den letzten 10 Jahren zu 3,5 bis 5,5 Unfällen pro Jahr an rund 1000 Biogasanlagen. Ein Großteil der berichteten Unfälle geht mit einer Stofffreisetzung einher: Gase werden freigesetzt, wodurch Brände (über 40% der Unfälle) oder Explosionen entstehen können oder Gülle tritt aus („Gülle-Tsunami“), sodass Gebäude geflutet oder Fischsterben in Gewässern ausgelöst wird oder Schutzgebiete geschädigt werden.^[2] Da Gase sich sehr schnell verbreiten und häufig nicht direkt wahrnehmbar sind, werden Leckagen und Gasaustritte verzögert und meist zu spät bemerkt. Dieses Gefahrenpotential erfordert die Verwendungen von Gassensoren, welche austretendes Gas oder gefährliche Gaskonzentrationen bereits frühzeitig detektieren können. Neben Methan (CH_4) und anderen Brandgasen entsteht in Biogasanlagen auch Schwefelwasserstoff (H_2S).^[3]

Während der Zersetzung der Biomasse, wie z.B. tierische Abfälle, kommt es durch mikrobielle aerobe Prozesse zur Umwandlung von Sulfaten und organischen Schwefelverbindungen wie Proteinen und Aminosäuren in H_2S . Dieser Prozess tritt

sowohl in Biogasanlagen als auch bei der Zersetzung von organischer Materie in der Natur auf. Sonstige Quellen von H₂S sind vulkanische Aktivität oder in der chemischen Industrie bei der Schwefelherstellung, in Ölraffinerien, bei der Herstellung von Fasern wie Viskose, zur Enthaarung von Tierfellen in Gerbereien und bei der Herstellung von Papier und Pappen.^[3–6]

H₂S ist ein hochtoxisches und farbloses Gas mit dem typischen Geruch nach faulen Eiern:

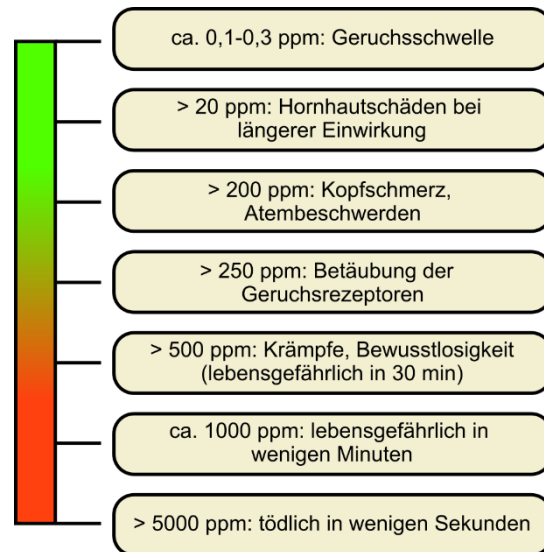


Abbildung 2: Toxizität von H₂S in Abhängigkeit der Konzentration.^[7]

Bei Exposition mit H₂S wird der rote Blutfarbstoff zerstört, wodurch die intrazelluläre Atmung gelähmt wird. Zusätzlich kommt es zu Schäden am zentralen und ggf. auch am peripheren Nervensystem. Diese Giftwirkung führt bei höheren Konzentrationen direkt zum Tod. Ein großes Problem stellt dabei die Betäubung der Geruchsrezeptoren ab 250 ppm dar, da das Gas ab dieser Konzentration von einem Menschen nicht mehr direkt wahrgenommen werden kann und die eintretende lebensgefährliche Giftwirkungen nicht bemerkt wird.^[7–9]

Neben der hochtoxischen Wirkung ist H₂S auch leicht entflammbar und explosiv, was ein zusätzliches Gefahrenpotential darstellt. Zudem handelt es sich um ein sehr korrosives Gas, welches in Anwesenheit von Sauerstoff von Sulfurikanten zu Sulfat oder Schwefelsäure umgesetzt werden kann und bei längerer Exposition starke Schäden an Stahl, Beton und Maschinen verursacht.^[6,10] Zur Vermeidung von Schäden an Maschinen, werden daher in der Industrie Filter (z.B. Aktivkohlefilter) eingesetzt, um H₂S zu adsorbieren und aus der Atmosphäre zu entfernen.^[6]

Da H_2S in höheren Konzentrationen nicht mehr wahrgenommen werden kann, ist eine zuverlässige Detektion unabdingbar, um Menschen vor den toxischen Eigenschaften und Maschinen durch Überwachung der Filterwirkung zu schützen. Bleiacetat-Papier stellt einen der ersten Sensoren zur H_2S -Detektion dar. Die Exposition von farblosem Bleiacetat-Papier mit H_2S führt zur Bildung von braunem Bleisulfid, wodurch H_2S mithilfe eines Farbumschlags nachgewiesen werden kann.^[11] Aufgrund der Toxizität von Bleiverbindungen wird diese Methode allerdings nur noch selten angewandt.

Mittlerweile existieren zahlreiche Methoden zur zuverlässigen Detektion und Überwachung von H_2S , wie z.B. elektrochemische Zellen, optische Gassensoren, piezoelektrische Gassensoren, oder Gassensoren basierend auf Metalloxidhalbleitern.^[5] Vier Hauptaspekte spielen bei Gassensoren eine entscheidende Rolle für die industrielle Anwendung:

1. **Selektivität:** Die Eigenschaft eines Gassensors, nur auf ein ausgewähltes Gas zu reagieren und bei anderen Gasen kein Sensorsignal zu zeigen.
2. **Sensitivität:** Die Sensitivität definiert das untere Detektionslimit und den Detektionsbereich.
3. **Langzeitstabilität:** Die Langzeitstabilität bestimmt, ob ein Sensor mehrfach oder nur einfach verwendet werden kann und in welchem Zeitraum ein Sensor ein zuverlässiges Sensorsignal liefert.
4. **Produktionskosten:** Bei einer hohen Zahl von Anwendungsgebieten sollte ein Sensor kostengünstig und einfach in der Produktion sein.

Einige der oben genannten Methoden zeigen Defizite in einem oder mehreren der vier Aspekte. Teilweise werden komplexe und aufwendige Apparaturen benötigt, welche hohe Kosten hervorrufen. Metalloxidhalbleiter-Gassensoren hingegen sind günstig in der Produktion, zeigen aber häufig eine fehlende Selektivität zu einem spezifischen Gas oder ein verändertes Sensorverhalten in Anwesenheit von Luftfeuchte, wodurch die industrielle Anwendung erschwert wird (Überblick, Einordnung und Funktionsweise der einzelnen Gassensor-Methoden siehe Kapitel 2.1).^[5] Gasdosimeter basierend auf z.B. Metalloxidhalbleitern stellen eine besondere Kategorie an Gassensoren dar, bei denen nicht die Gaskonzentration, sondern die Gasmenge (Dosis) gemessen werden kann. Die Sensoraktivität beruht dabei nicht auf dem klassischen Metalloxidhalbleiter-Sensormechanismus

(Beschreibung, Kapitel 2.1), sondern auf der Annahme eines Dosimetermechanismus. Sie bieten die Vorteile von Metalloxidhalbleitern und können dennoch eine Selektivität zu einem spezifischen Gas zeigen. Allerdings unterscheiden sich bei Gasdosimetern die Anforderungen, welche an das sensitive Material gestellt werden (Einführung in Gasdosimeter, Kapitel 2.3).^[12]

Kupfer(II)oxid (CuO) ist ein Metalloxidhalbleiter und kann bei Temperaturen unterhalb von 200 °C als Gasdosimeter zur H₂S-Detektion eingesetzt werden. Während der Exposition von CuO mit H₂S entsteht das leitfähige Kupfer(II)sulfid (CuS) (1) und es kommt zu einem Leitwertanstieg.^[13–16]



Durch diese chemische Reaktion und die einfach messbare Änderung einer physikalischen Größe (Leitwert) kann H₂S nachgewiesen werden (Ausführliche Beschreibung der Methode, Kapitel 3).



Bei höheren Temperaturen (> 350 °C) kann die Reaktion umgekehrt werden (2), damit CuO regeneriert und der Sensor wiederverwendet werden kann. CuO bietet somit die Möglichkeit, H₂S sensitiv und selektiv zu detektieren und wegen der möglichen Regeneration des Sensormaterials, kann CuO zusätzlich ein reproduzierbares und langzeitstabiles Sensorverhalten zeigen.^[17,18]

Mehrere Veröffentlichungen beschäftigen sich bereits mit CuO-Materialien in der H₂S-Sensorik, welche auf dem durch Gleichung (1) und (2) beschriebenen Dosimetermechanismus basieren. Beispielsweise werden CuO-Dünnschichten und CuO-Nanofasern verwendet, die H₂S bis zu einem unteren Detektionslimit von 1 ppm erfassen.^[13,14] Diese Sensoren zeigen allerdings erhebliche Defizite in der Langzeitstabilität. Bei der Verwendung von CuO-Strukturen verändern sich diese im Laufe der Anwendung morphologisch, wodurch das Sensorsignal keine reproduzierbaren Werte zeigt und die Sensoraktivität nach einigen Sensorzyklen stoppt, sodass der Gassensor nicht wiederverwendet werden kann.^[19,20]

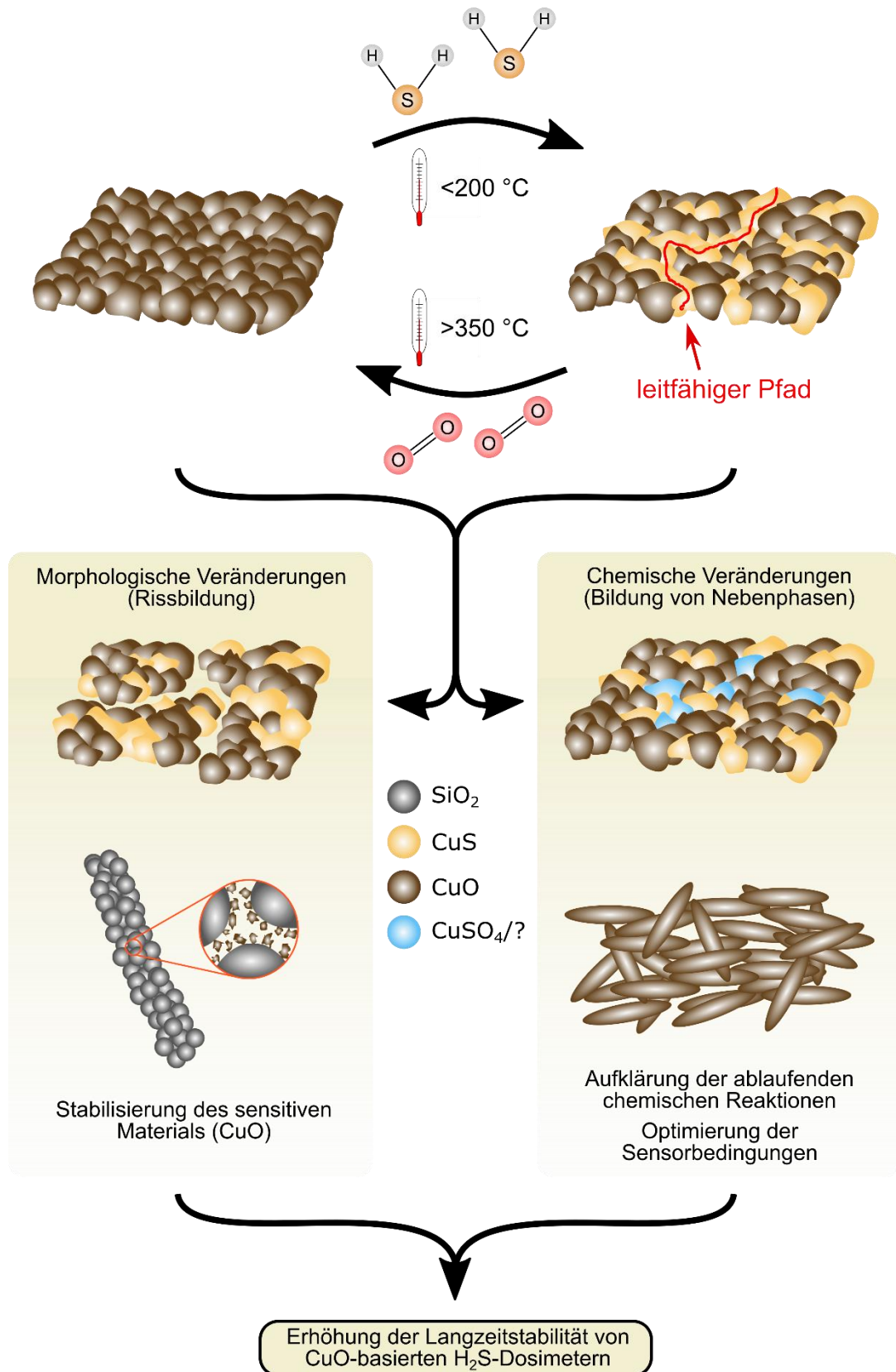


Abbildung 3: Thematische Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit.

Zur Verbesserung der Langzeitstabilität verwenden Paul *et al.* ein poröses Material (KIT-6) basierend auf sensor-inaktivem Silizium(IV)oxid (SiO₂), um CuO zu stabilisieren und damit den morphologischen Änderungen entgegenzuwirken.^[17,18] Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit einem analogen Ansatz. Ein Verfahren zur Präparation eines CuO/SiO₂-Hybridmaterials, basierend auf einem porösen SiO₂-Nanofasernetzwerk infiltriert mit CuO, soll entwickelt und das Material als Gasdosimeter in der H₂S-Sensorik getestet werden. Stabilisiert durch die inerte SiO₂-Matrix können die morphologischen Änderungen des CuO-Materials nur noch in einem begrenzten Raum stattfinden, wodurch die Langzeitstabilität des Sensors erheblich gesteigert werden soll. Im Vergleich zu KIT-6 (Paul *et al.*^[17,18]) zeigt das poröse SiO₂-Nanofasernetzwerk neben Mesoporen durch die lose Anordnung auch Makroporen, sodass die Zugänglichkeit sowohl für das Infiltrationsreagenz als auch für das Analysegas verbessert wird. Zusätzlich ermöglicht die definierte Nanofasermorphologie eine präzise Analyse von morphologischen Veränderungen während Infiltration und Gasdetektion.

In diesem Forschungsprojekt konnte die Bildung der Nebenphase Kupfer(II)sulfat (CuSO₄) nachgewiesen werden. Inaktives CuSO₄ stellt in Bezug auf die Langzeitstabilität ein weit größeres Problem dar. Es handelt sich um ein Material, welches unter den gegebenen Bedingungen nicht regeneriert werden kann, im Sensormaterial akkumuliert und ab einem gewissen Zeitpunkt die Sensoraktivität stoppt.

Basierend auf diesen beiden Problematiken (CuSO₄-Bildung und morphologische Änderungen während der Sensorzyklen) beschäftigt sich das zweite Forschungsprojekt mit dem zugrundeliegenden Sensormechanismus bzw. den ablaufenden chemischen Reaktionen. Anhand definierter CuO- und CuS-Nanostrukturen soll die Detektion von H₂S in den einzelnen Sensorphasen detailliert analysiert und Korrelationen zwischen den morphologischen Veränderungen, der Bildung der Nebenphasen und den einzelnen Sensorphasen untersucht werden. Ein besseres Verständnis für die tatsächlich ablaufenden chemischen Reaktionen soll helfen, Möglichkeiten zur Vermeidung von Nebenphasen, zur Minimierung der morphologischen Veränderungen und zur Erhöhung der Langzeitstabilität dieser Sensoren zu erarbeiten.

Die beiden Teilziele arbeiten daraufhin, CuO-Nanostrukturen als selektives und sensitives Gasdosimeter in der H₂S-Sensorik zu etablieren, das in reversiblen Sensorzyklen eine hohe Langzeitstabilität aufweist.

In den nachfolgenden Kapiteln wird der momentane Stand der H₂S-Sensorik in den Bereich der Gassensorik eingeordnet (Kapitel 2), welcher als Ausgangspunkt dient. Zudem werden die Eignung von CuO-Nanostrukturen für H₂S-Sensoren und die Einflussfaktoren auf Selektivität, Sensitivität und Langzeitstabilität aufgezeigt (Kapitel 3).

2. Gasdetektion

2.1 Schwefelwasserstoffdetektion

Neben H_2S existieren viele weitere toxische, explosive oder korrosive Gase, wie zum Beispiel Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffmonoxid (NO), Wasserstoff (H_2) oder leichtflüchtige organische Komponenten (VOC, engl. volatile organic compounds), welche in zahlreichen Bereichen auftreten und vom Menschen nicht direkt wahrgenommen werden können. Zum Schutz von Personen und industriellen Anlagen werden daher Gassensoren benötigt. Die am häufigsten verwendeten Konzepte in der Gassensorik von H_2S sind elektrochemische Zellen (ECs, engl. electrochemical cells), optische Methoden, piezoelektrische Sensoren und Metalloxid-Halbleitersensoren (Abbildung 4).^[5] Diese Konzepte können auch bei anderen Gasen angewandt werden, wobei sich der zugrundeliegende Mechanismus bei unterschiedlichen Gasen jeweils ähnelt.

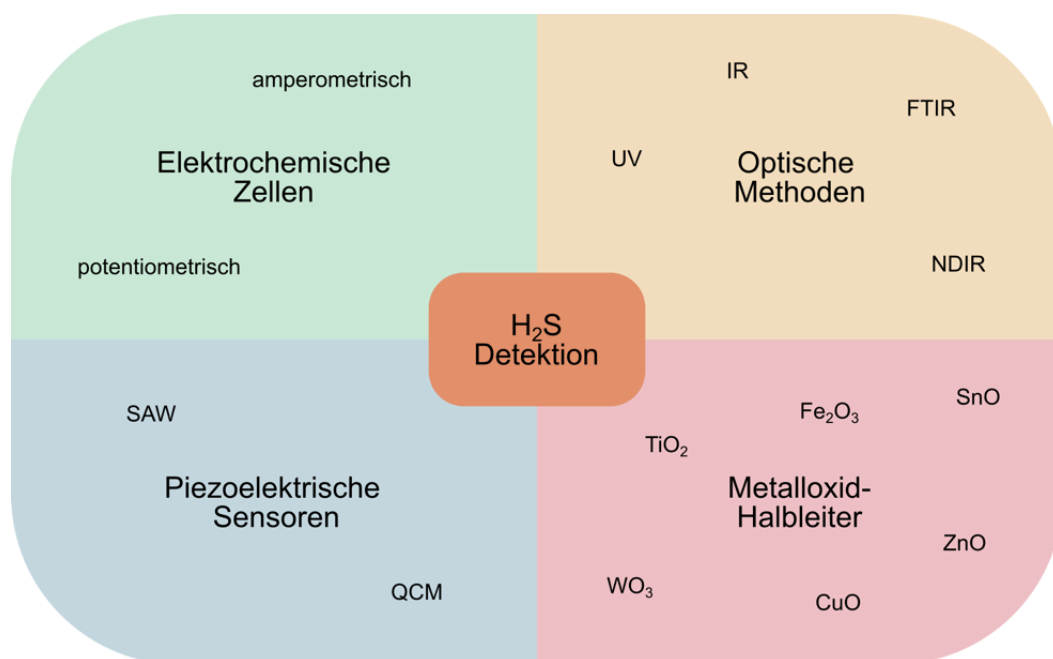


Abbildung 4: Überblick über verschiedene Gassensor-Methoden in der H_2S -Detektion.

Seit der ersten Nutzung von **ECs** zur Detektion von Sauerstoff in den frühen 1950er Jahren wurden sie stetig weiterentwickelt und sind seit Mitte der 1980er Jahre eines der bekanntesten Konzepte zur Überwachung von toxischen Gasen. ECs wechselwirken mit dem Analysegas und erzeugen eine Stromantwort, die proportional zur Konzentration des Gases ist. Dabei wird zwischen potentiometrischen (Potentialantwort) und amperometrischen (Stromantwort) Sensoren unterschieden. Zusätzlich können sowohl flüssige als auch feste

Elektrolyte verwendet werden. ECs zeichnen sich durch eine hohe Sensitivität und Selektivität aus und wurden daher schon vielfach in Langzeittests eingesetzt.^[21] Liang *et al.* entwickeln einen Sensor basierend auf einem Natriumsuperionenleiter mit einer Elektrode aus Zinn(II)oxid (SnO) dotiert mit Praseodym(III,IV)oxid (Pr₆O₁₁). Dieser Sensor zeigt ein unteres Detektionslimit im Bereich von 5-50 ppm und ist unempfindlich gegenüber Wasserdampf.^[22] Yu *et al.* können mit einer mit H₂SO₄ behandelten Nafionmembran und einer Goldelektrode die Selektivität gegenüber H₂S erhöhen und erreichen einen Detektionsbereich von 1 – 100 ppm.^[23] Ein großer Nachteil von ECs ist die aufwändige und teure Herstellung, häufig verbunden mit der Verwendung von teuren Edelmetall-Elektroden (Au, Pt, etc.).^[5]

Optische Methoden basieren auf der Wechselwirkung von Licht mit dem Analysegas und verwenden absorptions- und emissions-spektroskopische Analysen als Sensorsignal. Es wird zwischen direkten und indirekten Methoden unterschieden.^[24] Bei den direkten Methoden wird das Gas direkt über Analysetechnologien wie Infrarot (IR)-^[25], Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-^[26] oder Ultraviolett (UV)^[27]-absorptions-spektroskopische Methoden untersucht. Varga *et al.* verwenden einen Sensor basierend auf photoakustischer Spektroskopie und erreichen ein unteres Detektionslimit von 0,5 ppm H₂S.^[28] Indirekte optische Detektionsmethoden gründen sich auf der Wechselwirkung des Gases mit einem weiteren Medium, welches anschließend über eine optische Methode analysiert wird. Diese Methoden ermöglichen es, H₂S-Konzentrationen im Bereich zwischen 50 ppb und 50 ppm zu detektieren. Auch bei dieser Detektionsmethode stellen die hohen Kosten der Apparaturen ein großes Problem dar.^[5]

Piezoelektrischen Sensoren können bei hohen Temperaturen (> 800 °C) betrieben werden und sind daher besonders interessant für die Raumfahrt, Automobilindustrie, Kraftwerke und die Stromindustrie.^[29] Der Detektionsmechanismus basiert auf der Massenänderung bei Wechselwirkung mit dem Analysegas. Es wird dabei zwischen zwei Analysemethoden unterschieden: Akustische-Oberflächenwellen (SAW, engl. Surface Acoustic Wave)- und Quarzkristall-Mikrowaagen (QCM, engl. Quartz Crystal Microbalance)-Sensoren.^[5] Bei den SAW-Sensoren wird die Verschiebung der Rayleigh-Wellen über die Oberflächen- oder Oszillations-Frequenz beobachtet, die bei jeder

Massenänderung auftritt.^[30] QCM-Sensoren hingegen verwenden die Frequenz-Verschiebung, welche antiproportional zu der adsorbierten Masse des Gases ist.^[31] Die Nachteile dieser Sensoren sind die hohen Temperaturen, die in anderen Anwendungsgebieten nicht erwünscht sind, der niedrige Spannungsausgang und die Verwendung von Kristallen mit hoher Impedanz, was zu teuren, hoch komplexen Apparaturen führt.^[5]

Metalloxid-Halbleiter wurden vor 50 Jahren in der Gasdetektion entdeckt und gehören mittlerweile zu den am häufigsten untersuchten Materialien in der Gasüberwachung.^[32] Sensoren basierend auf diesen Materialien zeichnen sich durch geringe Kosten, kleine einfache Aufbauten, ein geringes Gewicht und ein niedriges Detektionslimit aus.^[5] In der Vergangenheit wurden zahlreiche Metalloxidhalbleiter in der H₂S-Detektion untersucht: Eisen(III)oxid (Fe₂O₃)^[33], Zink(II)oxid (ZnO)^[34], Indium(IV)oxid (In₂O₃)^[35], Zinn(II)oxid (SnO)^[36], Tellur(IV)oxid (TeO₂)^[37], Titan(IV)oxid (TiO₂)^[38], WO₃ oder WO₃-basierte Materialien^[39], Bariumtitanat (BaTiO₃)^[40], Kupfer(II)oxid (CuO)^[15,41,42], Cadmiumoxid (CdO)^[43] und Ferrite (Spinelle)^[44]. All diese Materialien zeigen ein vielversprechendes Verhalten in der H₂S-Detektion mit einem Detektionslimit im unteren ppm-Bereich. TeO₂-Dünnschichten auf Aluminium-Substraten zeigen eine Sensitivität gegenüber H₂S-Konzentrationen im Bereich von 0,1 ppm.^[37] Der Sensormechanismus von herkömmlichen Metalloxid-Halbleiter-Sensoren beruht auf der Leitwertänderung, welche durch Wechselwirkung mit einem entsprechenden Analysegas auftritt. Man unterscheidet dabei zwischen n- und p-Typ Halbleitern und zwischen reduzierenden und oxidierenden Analysegasen. Im Folgenden wird der Sensormechanismus anhand von einem p-Typ Halbleiter und der Wechselwirkung mit einem reduzierenden Gas wie H₂S beschrieben.^[45–47]

Wenn ein p-Typ Halbleiter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (zum Beispiel Luft) ausgesetzt ist, kommt es zur Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche und eine Bandverbiegung des Valenz-Bandes tritt ein. Der Sauerstoff nimmt Elektronen aus dem Valenzband auf und bildet adsorbierte Sauerstoff-Ionen.

An der Oberfläche des Materials bildet sich eine Akkumulationszone von Löchern, welche die Leitfähigkeit des Materials beeinflusst (Abbildung 5, links).

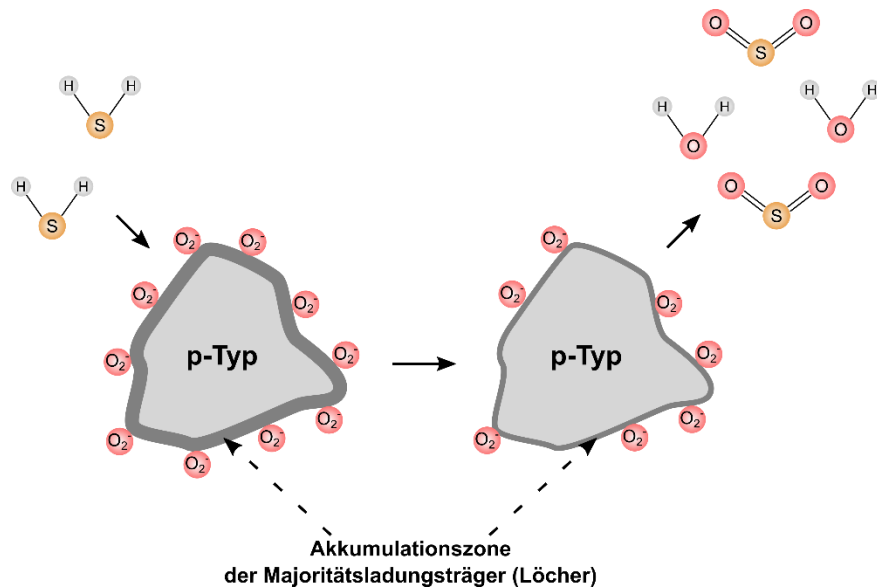
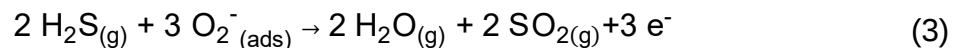


Abbildung 5: Detektionsmechanismus eines p-Typ Halbleiters bei Exposition mit H₂S.

Kommt es nun zur Exposition mit einem reduzierenden Gas wie H₂S, reagiert der adsorbierte Sauerstoff mit dem Gas und es werden Elektronen frei (3).



Die freiwerdenden Elektronen rekombinieren mit den Löchern in der Akkumulationszone im p-Typ Halbleiter und die Akkumulationszone der Majoritätsladungsträger wird kleiner, verbunden mit einer Verringerung des Leitwerts (Abbildung 5, rechts). Diese Leitwertänderung wird gemessen und dient als Detektionssignal. Bei oxidierenden Gasen tritt der gegenteilige Fall ein. Durch die Aufnahme von weiteren Elektronen aus dem Material wird die Akkumulationszone größer und der Leitwert des Materials steigt. N-Typ Halbleiter hingegen zeigen den gegenteiligen Effekt bei reduzierenden und oxidierenden Analysegasen.^[45–47] Dieses Verhalten verdeutlicht den größten Nachteil von Metalloxidhalbleiter-Sensoren. Häufig zeigen Metalloxidhalbleiter keine Selektivität zu einem spezifischen Gas, da ähnlichen Reaktionen mit verschiedenen reduzierenden oder oxidierenden Gasen eintreten.

Alle genannten Sensorkonzepte zeigen Defizite in verschiedenen Bereichen, die die Anwendung in realen Gebieten erschweren. Verschiedene Konzepte wurden entwickelt, um die Sensoreigenschaften zu optimieren und den genannten Defiziten entgegenzuwirken.^[5]

2.2 Nanostrukturierung in der Gassensorik

In den letzten Jahren finden Nanomaterialien in immer mehr Bereichen Anwendung und sind von besonderem Interesse für Forschung und Entwicklung, da sie die Möglichkeit zur Einstellung verschiedener physikochemischer Eigenschaften, wie zum Beispiel Schmelzpunkt, elektrische und thermische Leitfähigkeit oder katalytische Aktivität bieten und sich dadurch von den jeweiligen Bulkmaterialien unterscheiden.^[48] Allgemein handelt es sich um Nanomaterialien, wenn die Strukturen mindestens in einer Achse eine Länge im Bereich 1 – 100 nm aufweisen.^[49]

Auch im Bereich der Gassensorik ist die Nanostrukturierung bedeutend und häufig Gegenstand von Untersuchungen. Nanomaterialien besitzen ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, wodurch die Anzahl an reaktiven Stellen im Material erhöht und die chemische Reaktivität verstärkt wird. Letztere resultiert häufig in einer höheren Sensitivität und folglich einem geringeren Detektionslimit.^[50] Verschiedene Nanomaterialien wie z.B. CuO^[14,16,51], ZnO^[52] oder WO₃^[39] werden in der H₂S-Detektion untersucht.^[53] Es können H₂S-Konzentrationen in einem Bereich von 10 ppb bis 1500 ppm detektiert werden. Steinhauer *et al.* verwenden CuO-Nanodrähte und können sehr kleine Konzentrationen toxischer Gase detektieren: CO (10 ppm) und H₂S (10 ppb).^[42] Neben der hohen Sensitivität zeigt die mögliche Detektion beider Gase allerdings wieder die fehlende Selektivität. Zusätzlich wurden in den letzten Jahren auch immer häufiger anorganisch-organische Hybridnanomaterialien für die H₂S-Detektion untersucht. In einer Arbeit von Joshi *et al.* wird elektropolymerisiertes Polycarbazol mit einer 1 nm Schicht Gold überzogen, sodass die Selektivität zu H₂S gegenüber NH₃ um den Faktor 7,5 erhöht werden kann.^[54] Shirsat *et al.* können mit einem Hybridmaterial basierend auf PANi-Nanofasern beschichtet mit Gold Nanopartikeln H₂S in einem Bereich von 0,1 ppb bis 800 ppm detektieren.^[55] Neben der Nanostrukturierung existieren aber auch noch weitere Konzepte, die zur Optimierung der Sensoreigenschaften führen.

2.3 Gasdosimeter

Wie bereits erwähnt ist ein häufiger Nachteil bei Metalloxidhalbleitern in der Gassensorik eine fehlende Selektivität. Aber auch eine mangelnde Langzeitstabilität oder eine langsame Sensor-Kinetik spielen häufig eine

entscheidende Rolle.^[12] Für spezielle Anwendungen, wie zum Beispiel die Detektion gefährlicher Konzentrationen, werden kurze Detektionszeiten im Bereich von wenigen Sekunden benötigt, welche von Metalloxidhalbleitern erreicht werden können. Hohe Regenerationszeiten stellen dabei kein Problem dar. In dem Bereich der Emissions- oder Immissionsregularien werden maximal erlaubte Konzentrationen aber häufig in Konzentrationen gemittelt über die Zeit oder kumulierte Mengen (Dosis) angegeben, wie z.B. in der Luftqualitätsüberwachung (jährliche oder stündliche Mengen). Um diese Werte mit den erwähnten Sensoren zu ermitteln, muss das Sensorsignal über die Zeit integriert werden, was aufgrund der hohen Regenerationszeiten fehlerbehaftet ist. Der Grenzwert für NO₂ in der Luft wird laut den deutschen Luft-Qualitäts-Standards in einem mittleren jährlichen Wert von 40 µg m⁻³ angegeben, wobei ein stündlicher Wert von 200 µg m⁻³ maximal 18-mal erreicht werden darf und ein Alarmwert von 400 µg m⁻³ in drei aufeinanderfolgenden Stunden entsteht. Der Wert von 200 µg m⁻³ entspricht einer Konzentration von 0,1 ppm.^[56] Um diese geringen integrierten Konzentrationen mit herkömmlichen Metalloxidhalbleiter-Sensoren zu bestimmen, müssen komplexe Verfahren wie das ständige Wechseln zwischen reiner Luft und Analysegas verwendet werden.^[57]

In diesen Bereichen sind Gasdosimeter eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen Gassensoren, da bei einem Gasdosimeter nicht die Gaskonzentration, sondern direkt die Dosis an Analysegas gemessen werden kann. Aufgrund einer starken Sorption oder einer chemischen Reaktion zwischen Analysegas und Rezeptor kommt es zu einer Änderung der Materialeigenschaften des Sensormaterials, welche als Sensorsignal dient. Häufig handelt es sich dabei um eine elektrische Eigenschaft, die relativ einfach gemessen werden kann.^[12]

Zur Verwendung eines Materials als Gasdosimeter, muss das entsprechende Material die folgenden Anforderungen erfüllen:^[58]

1. Selektive Sorption eines Analysegas: Adsorption sollte nur mit einem Gas auftreten, damit ein selektives Gasdosimeter vorliegt.
2. Sorptionsstärke: Die Adsorptionsrate des Analysegas sollte um ein Vielfaches höher sein als die Desorptionsrate, damit die Akkumulation im sensitiven Material garantiert wird und keine Desorption in Abwesenheit von Analysegas stattfindet.

3. Änderung von mindestens einer elektronischen Eigenschaft in Abhängigkeit von der Sorption des Analysesegases.
4. Sorptionsrate muss unabhängig von bereits adsorbiertem Analysegas sein
5. Möglichkeit zur Regeneration muss bestehen, da andernfalls ein Einmal-Sensor vorliegt.

Zahlreiche Materialien, wie organische Halbleiter, Metalloxide, Zeolithe oder Kohlenstoffnanoröhren werden mit verschiedenen Analysegasen in der Anwendung als Gasdosimeter untersucht.^[12] Diese Materialien wurden bereits erfolgreich als Speicherkomponenten, zum Beispiel in Filtersystemen oder Katalysatoren, verwendet. Ein weiteres Beispiel sind NO_x-Speicher-Katalysatoren, welche auf Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcarbonaten basieren. Diese können als NO_x-Gasdosimeter in einem Bereich zwischen 300 °C und 400 °C verwendet werden. Manche Erdalkalimetallcarbonate, wie Bariumcarbonat (BaCO₃), wirken aber auch als Sorptionsmaterialien für andere Gase (z.B. Schwefel(IV)oxid(SO₂)), wodurch neben der Möglichkeit in der Anwendung als SO₂-Gasdosimeter auch eine NO_x/SO₂-Kreuzselektivität entsteht.^[59,60] Auch mit Metalloxid beschichtete Kohlenstoffnanoröhren zeigen eine Gasspeicherkapazität, die durch die Messung des elektrischen Widerstandes überwacht werden kann. Kohlenstoffnanoröhren beschichtet mit SiO₂ zeigen konventionelles Gasdetektionsverhalten gegenüber H₂O, O₂ und CO₂, jedoch in Verbindung mit Ammoniak (NH₃) ein Gasdosimeterverhalten, was zu einer Selektivität auf NH₃ führt.^[61] Ähnlich verhalten sich andere Materialien, wie Kohlenstoffnanoröhren beschichtet mit SnO₂, welche ein konventionelles Sensorverhalten gegenüber diversen Gasen zeigen aber ein Dosimeterverhalten gegenüber NO₂.^[62]

Allgemein arbeiten Gasdosimeter mit einem anderen Detektionsprinzip und bieten einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Gassensoren, da die Dosis direkt gemessen wird und aufgrund des spezifischen Detektionsmechanismus häufig eine Selektivität mit einhergeht.^[12]

3. Kupferoxide in der Gassensorik

3.1 Kupferoxide

Zu den am häufigsten vorkommenden kristallinen Kupferoxid-Phasen gehören die drei Mineralien: Tenorit (CuO) mit einer monoklinen Kristallstruktur, Cuprit (Cu_2O) mit einer kubischen Kristallstruktur und metastabiles Paramelaconit (Cu_4O_3) mit einer tetragonalen Kristallstruktur in der Kupfer in den Oxidationsstufen +I und +II vorliegt.^[63,64] Es handelt sich um Materialien mit einem p-typischen Halbleiterverhalten. Der große Vorteil dieser Verbindungen ist, dass sie leicht zugänglich und nicht toxisch sind und in simplen günstigen Verfahren hergestellt werden können. Zahlreiche Syntheserouten zur Präparation von CuO -Nanostrukturen mit definierten Formen und Größen sind bereits bekannt und ermöglichen die Untersuchung in diversen Anwendungsgebieten: Gassensoren, Photovoltaik, Lithiumionenbatterien, (Photo)katalyse, Elektrochromie, Superkondensatoren, (Bio)sensoren, etc.^[63,65–68]

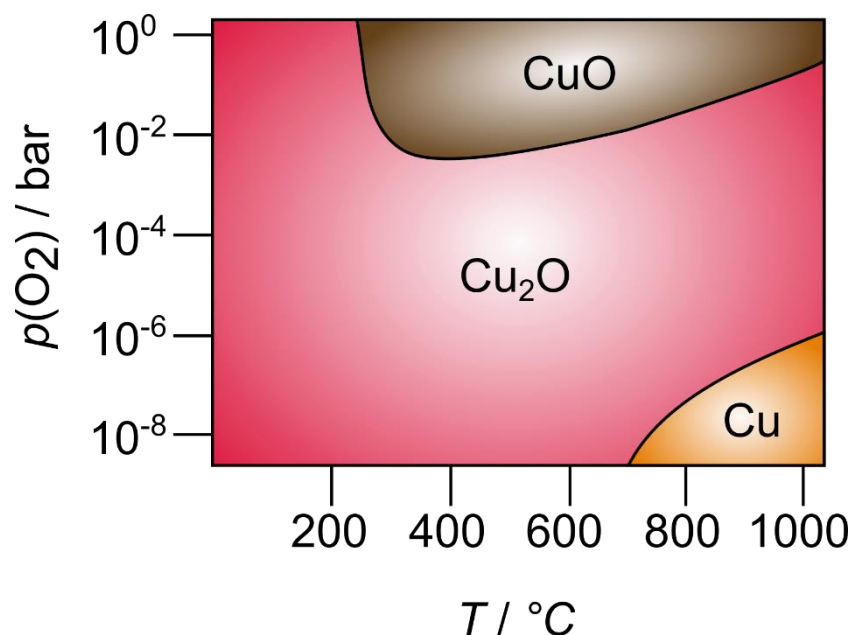


Abbildung 6: Phasendiagramm der Kupferoxide in Abhängigkeit von Sauerstoffatmosphäre und Temperatur. (Nach ^[70])

In Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur können die beiden Phasen CuO und Cu_2O durch Sauerstoffdiffusion ineinander umgewandelt werden (Abbildung 6). Unterhalb von 250 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck, der in der Atmosphäre herrscht (0,21 bar), ist die Cu_2O -Phase stabil. Höhere Temperaturen (250 °C – 1028 °C) führen bei gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck zur Bildung der CuO -Phase. Eine Verringerung des

Sauerstoffpartialdrucks unterhalb von 0,02 bar führt im gesamten Temperaturbereich zur Bildung der Cu₂O-Phase.^[69–71]

Neben der Phasenzusammensetzung lassen sich auch physikalische Eigenschaften durch den Sauerstoffanteil in Kupferoxiden beeinflussen. Meyer *et al.* präparieren Dünnschichten der einzelnen Kupferoxid-Phasen mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen durch Hochfrequenzmagnetronspütern bei unterschiedlichen O₂-Flüssen. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils innerhalb der einzelnen Phasen führt zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und der spezifische Widerstand wird dadurch verringert. In der CuO-Phase führt eine Steigerung des O₂-Flusses zu einer Verringerung des spezifischen Widerstands von ca. 100 Ωcm auf ca. 1 Ωcm.^[72]

3.2 Kupferoxide als Gassensor

Das folgende Kapitel konzentriert sich auf die beiden Kupferoxide CuO und Cu₂O, da sie in Bezug auf Gassensorik, im Vergleich zu Cu₄O₃, die höchste Relevanz haben. Bei CuO und Cu₂O handelt es sich um p-Typ Halbleiter, wobei der Sensormechanismus in den meisten Fällen, wie zuvor erwähnt, auf der Wechselwirkung zwischen dem Analysegas und dem auf dem Halbleiter adsorbierten Molekülen und der damit verbundenen Leitwertänderung beruht.^[73]

VOCs werden in zahlreichen anthropogenen Quellen erzeugt und sind häufig als toxisch und teilweise sogar kanzerogen eingestuft. Manche VOCs führen schon nach Exposition im sub-ppb Bereich zu Gesundheitsschäden.^[74] Kupferoxid-Nanostrukturen ermöglichen dabei die Detektion verschiedener VOCs (z.B. Formaldehyd oder Ethanol) mit einem Detektionsbereich bis hin zu einem unteren Detektionslimit im zweistelligen ppb-Bereich.^[75,76] Im Vergleich zwischen CuO- und Cu₂O-Dünnschichten bei der Ethanol-Detektion weisen CuO-Dünnschichten eine höhere Sensitivität mit geringeren Detektionstemperaturen und besseren Detektionszeiten auf. Allerdings sind die Kristallitgrößen in den Cu₂O-Dünnschichten auch doppelt so groß wie in den CuO-Dünnschichten. Ein direkter Vergleich dieser beiden Kupferoxide (CuO und Cu₂O) untereinander ist schwierig, da ihre Sensitivität von den unterschiedlichen Syntheserouten und damit von der Größe und Morphologie des Nanomaterials zusätzlich beeinflusst wird.^[76,77]

Aber auch andere Gase wie z.B. H₂S^[78], Kohlenstoffmonoxid (CO)^[79], Stickstoffdioxid (NO₂)^[80] oder Wasserstoff (H₂)^[81,82] können mit CuO-

Nanostrukturen detektiert werden, wobei Detektionsbereiche mit einem Detektionslimit im unteren ppb-Bereich erreicht werden können. Tabelle 1 gibt einen Überblick über verschiedene Analyse gases und die entsprechenden Detektionsparameter und -grenzen.

Tabelle 1: Überblick über verschiedene CuO- und Cu₂O-Nanostrukturen, welche zur Detektion von diversen Analyse gases verwendet werden können.

Nanomaterial Morphologie	Syntheseroute	Anwendungs-temperatur	Analyse gas	Detektionsbereich
CuO-Nanoblumen [75]	Sol-Gel	160-320 °C	VOC – Formaldehyd	0,05 – 1 ppm
CuO- und Cu₂O-Dünnschichten [76]	Mikrowellen Sputtern	120-320 °C	VOC – Ethanol	12,5 – 500 ppm
CuO-Nanopartikel [78]	Hydrothermal	20-120 °C	H ₂ S	0,0001 – 1 ppm
Oktaedrische Cu₂O-Partikel [79]	Nasschemisch	50-120 °C	CO	1 – 800 ppm
CuO/Cu₂O-nanocrystalle (Zn dotiert) [81]	Nasschemisch	100-450 °C	H ₂	10 – 100 ppm
Cu₂O/CuO Nanoblumen [80]	Nasschemisch	Raumtemperatur	NO ₂	0,001 – 50 ppm

Allgemein können CuO-Nanomaterialien zur Präparation von Gassensoren mit einer hohen Sensitivität gegenüber zahlreichen toxischen Gasen, natürlichen Schadstoffen oder anderen Gasen hergestellt werden. Allerdings zeigen auch Kupferoxide wie andere Metalloxidhalbleiter häufig eine geringe oder keine Selektivität gegenüber einem spezifischen Gas.

3.3 Kupferoxid als Gasdosimeter in der Schwefelwasserstoffdetektion

In der H₂S-Detektion wird CuO seit mehr als 20 Jahren untersucht. Zunächst wurde es nur als Dotierungsreagenz in einem Halbleiter-Gassensor basierend auf z.B. SnO oder ZnO verwendet, um die Sensitivität gegenüber H₂S zu erhöhen.^[83,84]

In den letzten Jahren beschäftigen sich jedoch immer mehr Veröffentlichungen mit reinem CuO als H₂S-Sensor. Verschiedene CuO-Nanostrukturen wie z.B. Nanopartikel oder Nanoplättchen werden verwendet, um sehr geringe Mengen H₂S (ppb-Bereich) zu detektieren.^[53,78,85] Wie zuvor erwähnt verwenden Steinhauer *et al.* CuO-Nanodrähte und können H₂S-Konzentrationen von bis zu

10 ppb detektieren. Zusätzlich können sie bei der H₂S-Detektion je nach Temperatur unterschiedliche Vorgänge beobachten. Bei Temperaturen von 325 °C tritt der typische Metalloxid-Halbleitermechanismus ein, während es bei Temperaturen von 150 °C zur irreversiblen Bildung von CuS und dem Abbruch der Sensoraktivität kommt.^[42] Neuere Veröffentlichungen verwenden einen perkulationsbasierten Dosimetermechanismus, welcher auf dieser Bildung von CuS aus CuO bei Exposition mit H₂S unterhalb von 200 °C beruht. CuO-Nanostrukturen (z.B. Nanodrähte, Nanofasern oder Dünnschichten) ermöglichen dabei die Präparation von Gasdosimetern zur H₂S-Detektion im ppm-Bereich.^[14,19,41,86] CuO zeigt dabei die Vorteile eines Gasdosimeters und es entsteht eine Selektivität gegenüber H₂S.^[51] Die Rückreaktion von CuS zu CuO bei höheren Temperaturen ermöglicht dabei die Regeneration des Sensors und sorgt für ein langzeitstabiles Sensorverhalten.^[17,18]

3.4 Detektion

Kommt es bei einem CuO-Gassensor zur Exposition mit H₂S unterhalb von 200 °C, tritt eine Phasenumwandlung zu CuS ein. Diese Phasenumwandlung resultiert in einer Leitwertänderung über mehrere Größenordnungen, die mit relativ simplen Messaufbauten erfasst werden kann. Im Gegensatz zu herkömmlichen Sensoren, tritt die Leitwertänderung allerdings nicht kontinuierlich ein, sondern erst nach einer gewissen Zeit bzw. Dosis an H₂S. Dieses Phänomen kann mit einem perkulationsbasierten Dosimeterverhalten erklärt werden.^[12] Gasdosimeter basierend auf Perkolationseffekten stellen einen besonderen Fall der Gasdosimeter da. Bei diesen Dosimetern korreliert die Sensorantwort nicht direkt mit der Sorption des entsprechenden Analyse-gases. Die Sensorantwort tritt erst ein, wenn eine Perkolationsschwelle bei einer definierten Dosis überschritten wird.^[13,19] Bei „Perkulations-Effekt“ oder „Perkulations-Theorie“ handelt es sich allgemein um die mathematische Beschreibung eines Systems, in dem durch die Verbindung kleinerer Objekte wie Atome, Körner oder Bindungen eine zusammenhängende Struktur gebildet wird.^[87] Angewandt auf das verwendete System hilft sie die Sorption von H₂S an CuO darzustellen und somit das

Sensorsignal (z.B. Leitwertentwicklung) nach einer bestimmten Dosis bei der Sensormessung genauer zu verstehen.^[13,19]

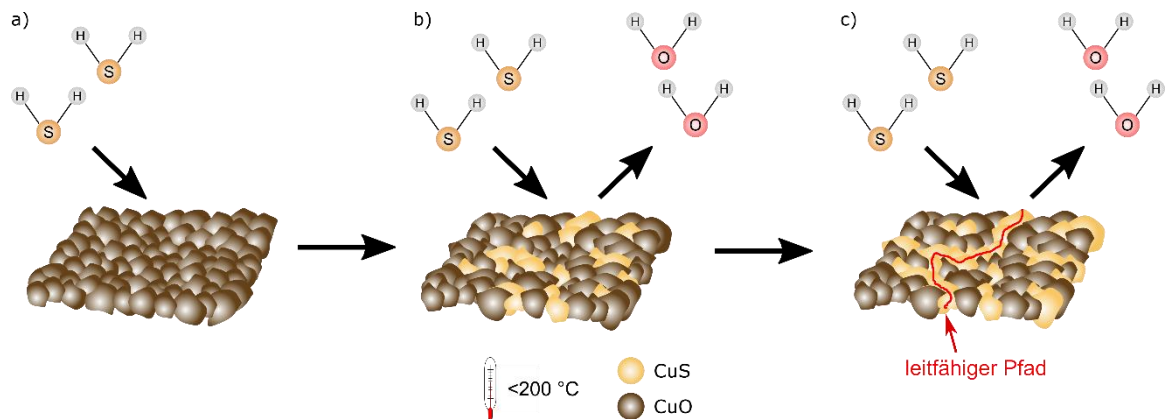


Abbildung 7: Detektion von H₂S in einer partikelbasierten Kupferoxidschicht bei Temperaturen unterhalb von 200 °C.

Bei der Exposition von CuO mit H₂S (Abbildung 7 a) bilden sich zunächst nur an vereinzelten Stellen kleine Inseln aus CuS (Abbildung 7 b). Die Leitwertänderung in diesem Moment wird maßgeblich durch die Oberflächenreaktionen (siehe Kapitel 2.1) hervorgerufen und die gebildeten CuS-Cluster beeinflussen den Leitwert nur geringfügig. Bei fortschreitender Exposition bildet sich zu einem gewissen Zeitpunkt (nach einer bestimmten Dosis H₂S) nun ein durchgehendes Cluster aus CuS (Abbildung 7 c). Dieser Zeitpunkt wird auch Perkolationschwelle genannt. Dieses durchgehende CuS-Cluster bildet einen leitenden Pfad, sodass es zu einem sprunghaften Anstieg des Leitwertes kommt. Die Zeitspanne bis zu diesem signifikanten Leitwertanstieg korreliert dabei mit der Dosis an H₂S dem die Probe ausgesetzt war und kann zur Berechnung der Konzentration verwendet werden.^[13,19]

3.5 Kupfersulfide

Kupfersulfide treten in der Natur in unterschiedlichen Kupfer-zu-Schwefel-Verhältnissen auf: das kupferreiche Chalkosin (Cu₂S), Djurleit (Cu_{1,94-1,97}S), Digenit (Cu_{1,76-1,90}S), Anilit (Cu_{1,75}S) und das schwefelreiche Covellin (CuS).^[88] Bei diesen unterschiedlichen Kupfersulfid-Phasen besitzen Chalkosin und Covellin die größte Relevanz und werden insbesondere im Bereich der Solarzellen häufig untersucht.^[89-91]

Die kupferreicheren Kupfersulfide zeigen ein p-typisches Halbleiterverhalten, wobei die Majoritätsladungsträger (hier: Löcher) durch Kupferfehlstellen

hervorgerufen werden. Schwach gebundene Kupferionen können aus dem Gitter entfernt werden und resultieren in einer Erhöhung der Lochkonzentration in der schwefelreichen Phase.^[92] Martinson *et al.* zeigen, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerkonzentration und der vorliegenden Kupfersulfidphase Cu_{2-x}S in Abhängigkeit der Kupferfehlstellen x besteht. Mit erhöhter Ladungsträgerkonzentration steigt auch der spezifische Leitwert der Materialien. Die Leitwerte sind vergleichbar mit den Leitwerten der Kupferoxid-Phasen.^[93]

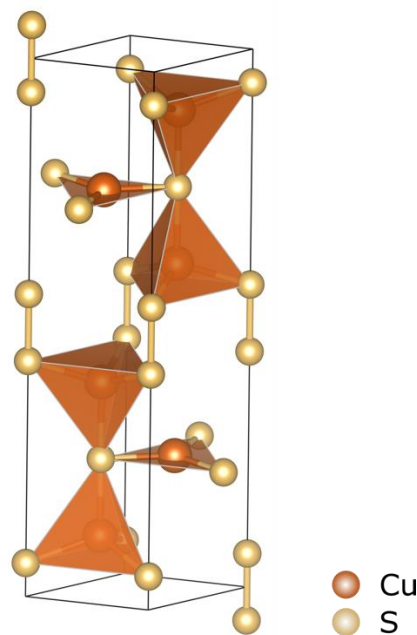


Abbildung 8: Hexagonale Kristallstruktur von Covellin (CuS).

Im Gegensatz zu den kupferreicheren Kupfersulfid-Phasen zeigt das hexagonale Covellin (Abbildung 8) ein besonderes Leitwertverhalten mit einem annähernd metallischen Charakter. Diese hohe Leitfähigkeit im Bereich von 10^4 S cm^{-1} basiert auf partiell gefüllten $3p$ -Orbitale der S^{2-} -Ionen in einer CuS-Schicht.^[89,91,94]

In der Kristallstruktur nehmen die Kupferionen zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen ein. Ein Drittel der Kupferionen ist trigonal-planar von S^{2-} -Ionen koordiniert. Diese CuS₃-Einheiten sind eckenverknüpft und bilden die CuS-Schicht senkrecht zur c -Achse. Die übrigen Kupferionen befinden sich in CuS₄-Tetraedern und bilden Cu₂S₂-Schichten senkrecht zur c -Achse. Die einzelnen CuS₄-Tetraeder sind an der einen Seite über Disulfidbrücken und an der anderen Seite über die S^{2-} -Ionen aus der CuS-Schicht mit weiteren CuS₄-Tetraedern verbunden. Basierend auf dieser Struktur ergibt sich, dass ein

Drittel des Schwefels als S^{2-} -Ionen und zwei Drittel als Disulfid-Anionen (S_2^-) vorliegen und dass Kupfer in der thermodynamisch stabileren Version der Cu^+ -Ionen vorliegt. Daraus ergibt sich für Covellin die Summenformel $(Cu^+)_3(S^{2-})(S_2^-)$ und diese hohe Leitfähigkeit, welche für die H_2S -Sensorik als Sensorsignal verwendet wird.^[88,91,94]

3.6 Regeneration

Höhere Temperaturen ($> 350\text{ °C}$) führen zur thermischen Umsetzung von CuS und ermöglichen die Regeneration der CuO basierten Gasdosimeter. In verschiedenen Veröffentlichungen wird die direkte Umwandlung von CuS in CuO bei Temperaturen $> 350\text{ °C}$ angenommen. Durch Erhöhung der Temperatur in den Sensoren werden die leitenden Pfade gebrochen, wodurch der Leitwert sinkt und der Sensor einen Zustand erreicht, welcher wieder durch das weniger leitende CuO definiert wird (Abbildung 9). Der Sensor wird regeneriert und die Möglichkeit zur zyklischen Verwendung dieser Sensoren wird erhalten. Somit entsteht ein wiederverwendbarer Sensor.

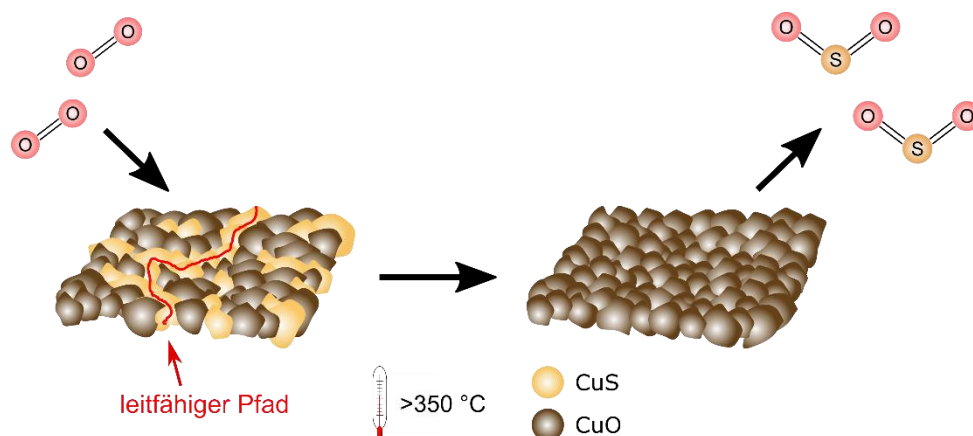


Abbildung 9: Regeneration von CuS in einer partikelbasierten Kupferoxidschicht bei Temperaturen über 350 °C .

Die Bildung von CuS aus CuO während der Detektion und die reversible Reaktion während der Regeneration stellen den Idealfall für einen Sensorzyklus dar und ermöglichen die Präparation eines langzeitstabilen Sensors, der H_2S reproduzierbar in mehreren 100 Zyklen detektieren sollte. In der Anwendung treten allerdings einige Probleme auf, welche die Präparation eines langzeitstabilen Sensors verhindern.^[17,18]

3.7 Morphologische Änderungen und Nebenphasen

Strukturelle Veränderungen während der Sensorzyklen führen zu Problemen in der Langzeitstabilität. Aufgrund unterschiedlicher struktureller Eigenschaften von CuO und CuS kommt es während der Detektion von H₂S und der anschließenden Regeneration zu morphologischen Veränderungen. Bei Dünnschichten entsteht zum Beispiel nach mehrmaliger Verwendung eine Rissbildung, welche bei höheren Zyklen die erneute Bildung eines leitfähigen Pfades verhindert und zum Abbruch der Sensoraktivität führt (Abbildung 10).^[19,20]

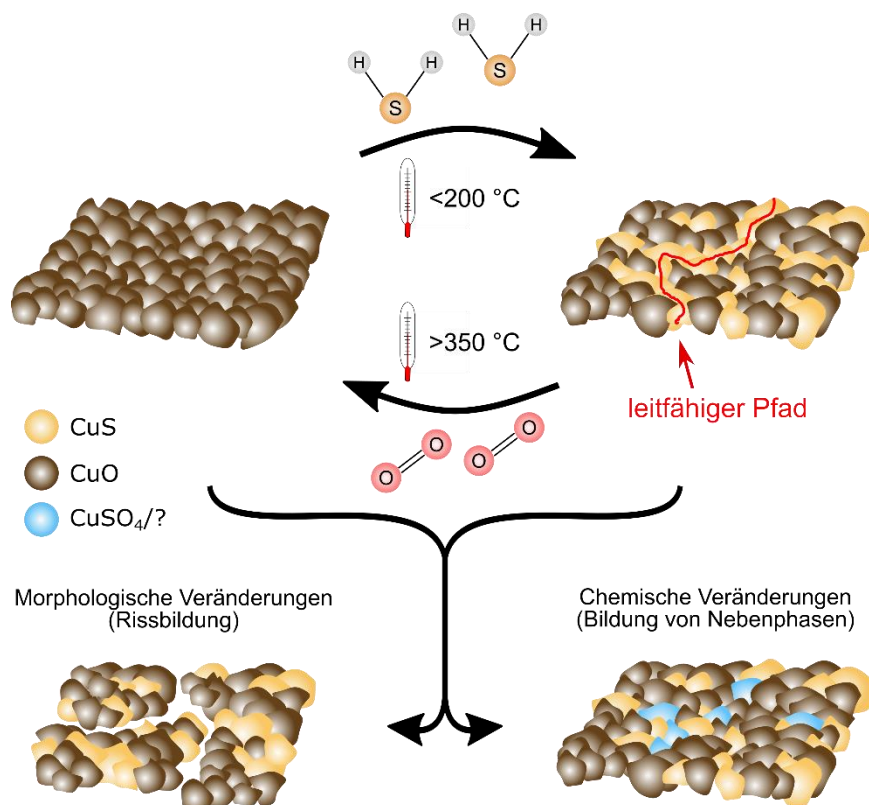
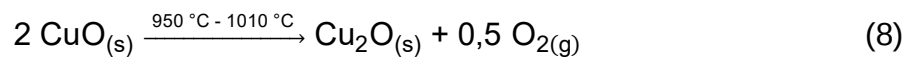
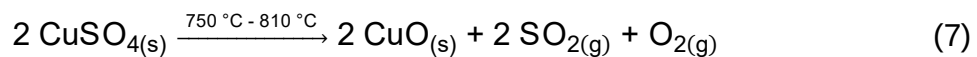
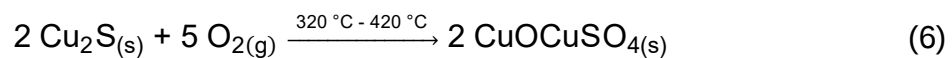
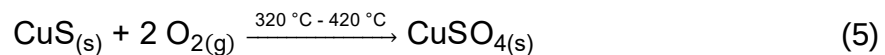
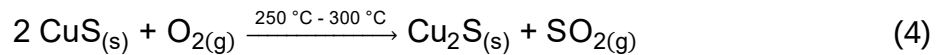


Abbildung 10: Morphologische Veränderung während mehrerer Detektionszyklen (Detektion + Regeneration).

Auch bei CuO-Nanofasern treten innerhalb von 100 Detektionszyklen starke morphologische Änderungen auf, welche nach mehr als 500 Detektionszyklen zum Abbruch der Sensoraktivität führen.^[20] Neben morphologischen Änderungen wurde im ersten Forschungsprojekt auch die Bildung von Kupfersulfat beobachtet. Die Entstehung von CuSO₄ ist ein großes Problem in der H₂S-Sensorik, da es sich um ein inaktives Material handelt, das unter den gegebenen Umständen nicht in CuO umgewandelt werden kann. Es akkumuliert auf dem Sensor und sorgt für den Abbruch der Sensoraktivität nach einigen Sensorzyklen.

Nafees *et al.* zeigen, dass es sich bei der thermischen Umsetzung von CuS um einen komplexen Prozess handelt, welcher stark von experimentellen Gegebenheiten, wie zum Beispiel Temperatur und Gaszusammensetzung in der Atmosphäre abhängt. Anhand von DSC/TG-Messung (Dynamische Differenzkalorimetrie/Thermogravimetrische Analyse) an CuS-Nanosphären konnten für einzelne Temperaturbereiche während der thermischen Zersetzung von CuS folgende Reaktionen angenommen werden: [95][96]



Der thermische Umsetzungsprozess von CuS kann dabei, abhängig von der Temperatur, in vier aufeinanderfolgende Hauptschritte unterteilt werden: [95,96]

1. Bildung von Sulfiden niedrigerer Schwefel-Stöchiometrie (4)
2. Oxidation der vorhandenen Sulfide zu (Oxy-)Sulfaten (5+6)
3. Zersetzung der (Oxy-)Sulfaten (falls entstanden) zu CuO (7)
4. Bildung von Cu₂O aus CuO (8)

Auffällig ist, dass in dem Temperaturbereich 300 °C – 450 °C, welcher für die Regeneration relevant ist, die Bildung von CuSO₄ während der Sensorzyklen durch die Entstehung von CuSO₄ oder CuOCuSO₄ während der thermischen Zersetzung erklärt werden kann.

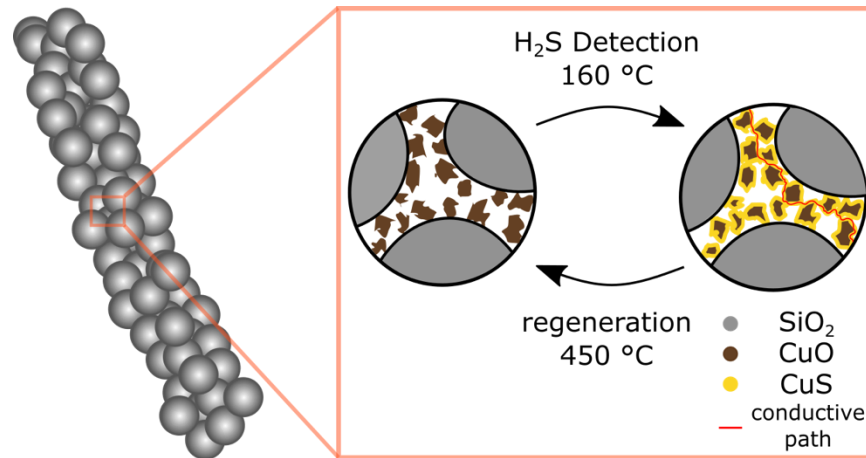
Ter Maat *et al.* zeigen, dass die thermische Umsetzung von Cu₂S neben der Temperatur auch von der Atmosphäre, in der sie stattfindet, abhängt. So ist es möglich, durch Verringerung des Sauerstoffgehaltes die Produktzusammensetzung zu verändern. Bei einem Sauerstoffanteil von nur 5 Vol.-% in der Atmosphäre kann man bei 550 °C die direkte Umwandlung in Cu₂O beobachten und es tritt keine Sulfat-Bildung mehr ein. [97]

Diese Untersuchungen zeigen die Möglichkeit, durch Verringerung des Sauerstoffanteils in der Atmosphäre, die Sulfat-Bildung zu verhindern.

In der H₂S-Sensorik mit CuO könnte folglich durch Variation der Messatmosphäre (Verringerung des Sauerstoffanteils), die unerwünschte CuSO₄-Bildung umgangen werden und CuS während der Regeneration im Temperaturbereich von 350 °C bis 450 °C in Cu₂O umgewandelt werden. Durch einen zweiten Tempersschritt in einer Atmosphäre mit höherem Sauerstoffanteil könnte das Cu₂O dann in CuO umgewandelt werden. Folglich könnte durch Variation der Messatmosphäre die Langzeitstabilität der Sensoren gesteigert werden.

4. Forschungsprojekt 1

4.1 Porous SiO_2 Nanofibers Loaded with CuO Nanoparticles for the Dosimetric Detection of H_2S



Reprinted with Permission from

S. Werner, C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, B. M. Smarsly, *Porous SiO_2 Nanofibers Loaded with CuO Nanoparticles for the Dosimetric Detection of H_2S* , ACS Appl. Nano Mater. **2021**, 4, 5, 5004-5013,
Copyright 2022 American Chemical Society

S. Werner:	Experimentator, Datenanalyse und -interpretation, Erstellung des Manuskripts
C. Seitz:	Experimentator, Datenanalyse und -interpretation
G. Beck:	Projektidee, Projektvorarbeiten
J. Hennemann:	Projektidee, Projektvorarbeiten, Manuskriptbearbeitung
B. M. Smarsly:	Projektidee, Dateninterpretation, Manuskriptbearbeitung

4.2 Stabilisierung von CuO durch eine Matrix aus SiO₂-Nanofasern

Untersuchungen von Paul *et al.* zeigen die Eignung von Kompositmaterialien aus CuO in einer porösen SiO₂-Matrix zur H₂S-Detektion. Die SiO₂-Matrix stabilisiert CuO, wirkt den strukturellen Veränderungen während der Sensorzyklen entgegen und führt zu einer Erhöhung der Langzeitstabilität der CuO-basierten H₂S-Sensoren. Das Modellsystem KIT-6, ein mesoporöses SiO₂-Material, wird als stabilisierende Matrix verwendet. Mit diesem Material können Paul *et al.* H₂S-Konzentrationen von 5 ppm und 10 ppm in einer hohen Zyklenzahl mit stabilen Detektionszeiten detektieren.^{[17][18]}

Ein ähnliches Verfahren wird im ersten Forschungsprojekt der vorliegenden Arbeit verwendet. Partikelbasierte SiO₂-Nanofasern stellen die stabilisierende Matrix dar. Via Elektrosponnen werden reproduzierbar SiO₂-Nanofasern mit einem Durchmesser von ca. 100 nm und einer Oberfläche von ca. 200 m² g⁻¹ hergestellt. Die makroporöse Struktur des SiO₂-Nanofasernetzwerks (Zwischenraum zwischen den Fasern) bietet eine gute Zugänglichkeit für den Infiltrationspräkursor und ermöglicht eine gleichmäßige Infiltration. Gleichzeitig schafft die Porosität gute Gasdurchflussbedingungen für die H₂S-Detektion sowie die hohe Oberfläche eine große Anzahl an reaktiven Stellen, wodurch die Sensitivität des Sensors gesteigert wird. Das entstandene Nanofasernetzwerk wird mit einem Kupferpräkursor infiltriert, welcher durch einen Tempersschritt in CuO umgewandelt wird.

Konzentrationsabhängige Sensortests zeigen die Möglichkeit mit diesem Kompositmaterial Konzentrationen von 5 ppm und 10 ppm H₂S in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft mit 30% relativer Luftfeuchte in mehreren Zyklen reproduzierbar zu detektieren. Das Sensorsignal (Detektionszeit) korreliert dabei mit der Konzentration. Zusätzlich werden in einem Langzeittest mit 10 ppm H₂S mehr als 160 Sensorzyklen (Detektion + Regeneration) erreicht. Der Sensor zeigt dabei ein reproduzierbares und stabiles Sensorverhalten mit Detektionszeiten in einem vergleichbaren Bereich zu anderen Veröffentlichungen. Eine detaillierte chemische Analyse nach dem Sensortest ergibt die Bildung von CuSO₄ während der Langzeitmessung. Bei CuSO₄ handelt es sich um ein inertes Material, das unter den gegebenen Bedingungen nicht zu CuO regeneriert werden kann, auf dem Sensor akkumuliert und schließlich zum Abbruch der Sensoraktivität führt.

Die Ergebnisse zeigen, dass CuO durch ein partikelbasiertes SiO₂-Nanofasernetzwerk stabilisiert werden kann und darauf basierend Sensoren

präpariert werden können, die H₂S-Konzentrationen in einem für zum Beispiel Biogasanlagen relevanten Konzentrationsbereich detektieren. Erstmals wird allerdings auch die Bildung von CuSO₄ nach einigen Zyklen beobachtet, welche die Sensoraktivität stoppt und die Notwendigkeit weiterer Optimierungsschritte aufzeigt.

Porous SiO₂ Nanofibers Loaded with CuO Nanoparticles for the Dosimetric Detection of H₂S

Sebastian Werner, Christoph Seitz, Giuliana Beck, Jörg Hennemann, and Bernd M. Smarsly*

Cite This: *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, 4, 5004–5013

Read Online

ACCESS |

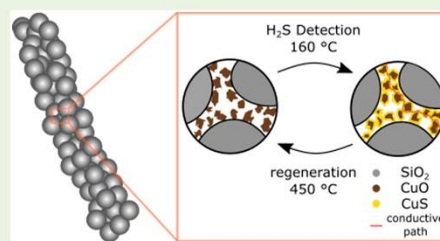
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Mesoporous SiO₂ nanofibers were prepared by electrospinning dispersions of preformed SiO₂ nanoparticles and infiltrated with soluble Cu compounds, forming CuO/SiO₂ nanocomposites after heat treatment in ambient air. These composites were used as sensor material in H₂S dosimeters, which is based on the formation of conductive CuS, allowing for the dosimetric detection of H₂S via the significant increase in conductance. The use of CuO/SiO₂ nanocomposites targeted the improvement of the morphological stability of CuO nanostructures during the H₂S detection, being confined in a rigid nanoscopic scaffold. Also, we aimed at understanding the parameters determining the decrease in sensing performance commonly observed for CuO-based H₂S sensors. As a main result, these CuO/SiO₂ nanofibers can be used for gas sensing of H₂S in a quasi-continuous and dosimetric detection mode for up to 130 cycles for a concentration of 5 ppm, which exceeds the performance of pure CuO materials. As a concentration of 5 ppm is regarded as a level above which H₂S is considered to be harmful, the materials show potential for H₂S sensors with long-term stability. The deterioration in the sensing properties is attributed to the irreversible formation of CuSO₄. Building on these insights, our study indicates strategies to further improve CuO-based sensors for H₂S.

KEYWORDS: gas sensors, hydrogen sulfide, composite nanofibers, copper oxide, gas dosimeters



1. INTRODUCTION

Hydrogen sulfide (H₂S) is a colorless gas with high toxicity and corrosive nature, which leads to harm of man and machine. It is present in diverse chemical processes as unwanted byproduct in the production of biogas or in natural gas sources. Also, H₂S might lead to damage to metal surfaces, poisoning of catalysts and sensor surfaces. Therefore, the detection and quantification of H₂S are of great importance in diverse areas, i.e. industry, biomass transformation, etc.^{1–3}

In general, three major detection concepts for detecting H₂S are used, namely electrochemical sensors, metal oxide semiconductors, and dosimeter-type sensors, which are briefly summarized in the following, in order to highlight the advantages of the here-used nanomaterial-based dosimeter concept. Electrochemical sensors (ECs) are commercially used for H₂S detection due to relatively low cost, low energy consumption, and high selectivity. However, the inevitable utilization of liquid electrolytes results in a comparably low maximum operating temperature.^{4,5} Semiconducting metal oxides such as SnO₂, WO₃, ZnO, or CuO are used in an alternative sensor concept.^{6–11} Here, the sensing mechanism is based on the interaction between H₂S and adsorbed oxygen on the semiconductor surface accompanied by a measurable change in conductance, due to alterations of the space charge region.

Using a solid oxide phase thus allows for a higher thermal stability compared to electrochemical cells. Yet, this sensor type exhibits a particular shortcoming in the detection of H₂S, as the used semiconducting metal oxides show a similar change in conductance upon exposure to various reductive gases and thus do not offer inherent selectivity to sulfur-containing gases, if compared to ECs. Meanwhile, several different approaches for increasing the sensitivity and selectivity of semiconductor gas sensors have been investigated. For instance, the enlargement of the sensitive surface area by using mesoporous or nanostructured metal oxides leads to a higher sensitivity.^{12–15} Using Co₃O₄ single walled carbon nanotubes results in a high response H₂S sensor with no response to NH₃, CH₄, or H₂.¹⁶ Also, composite materials are studied to increase the sensitivity and selectivity. Doping of polycrystalline tin oxide (SnO₂) with CuO increases the sensitivity to H₂S by more than 3 orders of magnitude.^{17–19} Additionally, by using pure CuO micro-

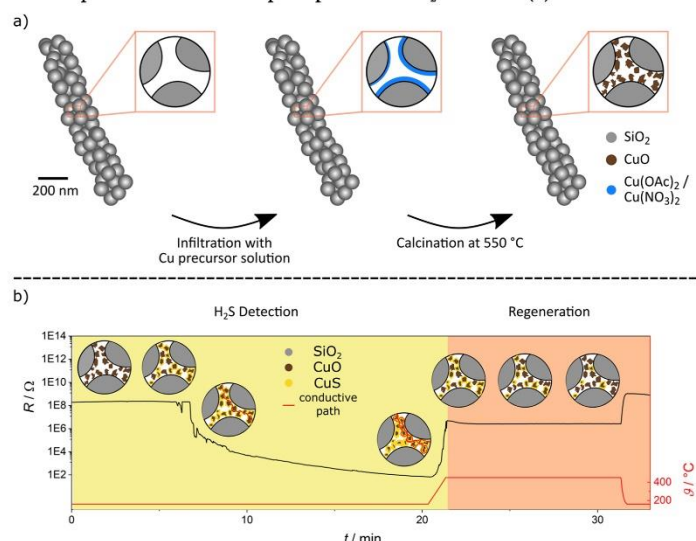
Received: February 19, 2021

Accepted: April 19, 2021

Published: May 6, 2021



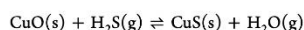
Scheme 1. Schematic Depiction of the Preparation of Nanoporous SiO₂ Fibers Containing CuO Nanoparticles (a) and of the Working Principle of Sensors Based on the Formation of Percolation-Induced Sharp Changes in Conductance Due to Networks of Conductive CuS Nanoparticles within the Mesopore Space of the SiO₂ Nanofibers (b)



structures or CuO/Pd nanocomposites, the sensitivity and selectivity to H₂S can be increased.^{20,21} However, the combination of both, high sensitivity and high selectivity at the same time is still difficult to accomplish.

Gas dosimeters, as used in the present study, are based on a possible strategy to overcome such detection limitations. They operate in accumulation mode; that is, strong analyte sorption takes place, or as in the present case, the sensitive material reacts in a specific chemical reaction with the gas resulting in changes of electrical properties.^{22–24}

CuO can be used for H₂S detection in gas dosimeter mode based on percolation effects enabling high sensitivity and selectivity.^{25–28} The approach builds on the chemical reaction between CuO and H₂S and forms CuS at elevated temperature (>100 °C), with CuS possessing considerable conductance (10⁴ S/cm), while CuO is a low conducting p-type semiconductor:



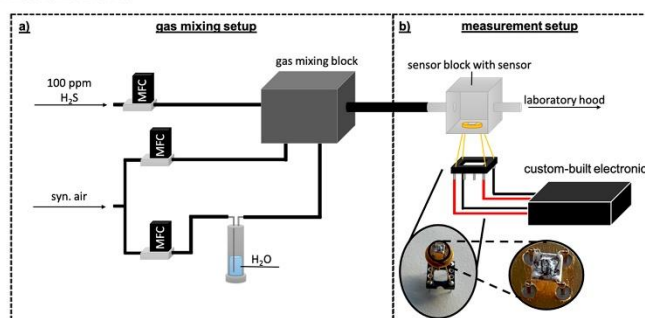
The ongoing reaction of copper oxide with H₂S continuously forms CuS within the sensor material, and at a certain point a continuous path of CuS is formed resulting in a strong reduction in the electrical resistance. Cu₂S might be generated too, which possesses a quite high conductivity as well. Thus, CuO-based sensors determine the elapsed time until the sudden increase of conductance takes place which can be correlated to the concentration of H₂S in the gas phase. The application of higher temperatures triggers the reverse reaction, i.e. converting CuS and Cu₂S into CuO under atmospheric conditions, and enables the regeneration of the sensor after H₂S detection, thus potentially allowing for continuous operation and a long life span of such CuO-based sensors.²⁶

However, the sensitivity and cycling stability of such sensors are impeded by the drastic change in specific molar volume upon the reaction of CuO to CuS (and also possibly Cu₂S) and the reverse reactions, associated with alterations in the (nano)-structure.²⁹ In each detection cycle (CuS formation followed by a regeneration step), the conduction paths may continuously change and repeated morphological alterations can occur. Such massive transformations in the sensor material can obviously alter the relationship between the onset of the increase in conductance and the H₂S concentration, and they are thereby a serious hindrance for the practicality of this dosimeter-type sensor concept. Recently, we demonstrated that CuO fibers can be used for H₂S sensing, but significant morphological changes resulted in an irreversible breakdown of the sensing performance.³⁰

To overcome this severe shortcoming, a possible concept is the usage of CuO and CuS nanoparticles being spatially confined in a nanoporous rigid matrix, the pore space of which contains a 3D network of nanoscale pores (mesopores) allowing for a continuous conductive path of CuS nanoparticles. In this study we prepare nanocomposite materials based on mesoporous silica (SiO₂) nanofibers being infiltrated with an aqueous solution of copper compounds (Cu(OAc)₂ or Cu(NO₃)₂ in water) being converted into CuO in a heat treatment step (Scheme 1a).

The working principle of sensors containing such CuO/SiO₂ nanocomposites is shown in Scheme 1b. The reaction between CuO and H₂S now takes place within the SiO₂ nanofibers and forms a conductive path of CuS/Cu₂S accompanied by a significant decrease in resistance. Since SiO₂ does not react with H₂S or other gases, the mesoporous SiO₂ nanofibers only act as a stabilizing scaffold and will not chemically interfere with the

Scheme 2. Schematic Depiction of (a) the Gas Mixing Setup and (b) the Teflon-Sensor-Block with Mounted Gas Sensor Substrate and Measurement Electronic Device



sensing itself. Note that this reaction is quite exothermic, and hence the detection needs to be performed at moderate temperature following Le Chatelier's principle in order to shift the equilibrium toward the product side. However, in order to achieve an acceptable reaction rate and diffusion through the porous SiO_2 fibers, a temperature of 160°C is used, still guaranteeing a quite negative free reaction enthalpy $\Delta_r G \approx -70$ kJ/mol of (1). A temperature of 450°C was identified as most suitable for the back conversion of CuS to CuO , as on the one hand lower temperatures do not ensure a sufficient conversion in terms of the free enthalpy of the corresponding endergonic reaction and on the other hand higher temperature may cause severe structural transformations. Importantly, a temperature of 450°C does not affect the mesoporosity in SiO_2 materials. Hence, after cooling down the initial state in the high resistance region, ideally only CuO nanoparticles are present within the mesopores of the SiO_2 nanofibers and should not have undergone significant sintering or morphological rearrangement due to the spatial confinement.^{27,28,31,52} Thereby a stable sensor performance even upon multiple cycling might be reached by using such CuO/SiO_2 nanocomposites. Paul et al. have already reported using a CuO/SiO_2 nanocomposite with KIT-6 as host SiO_2 material, and a stable H_2S gas-sensing composite material has been developed.^{4,33}

Instead, in the present study mesoporous SiO_2 nanofibers are used with a diameter in the range of ca. 300 nm, possessing large voids between the nanofibers, which might be particularly suitable for H_2S sensing, because the diffusion limitation is reduced compared to a compact powder of mesoporous SiO_2 .

The used mesoporous SiO_2 material nanofibers are generated by electrospinning and possess a substantial mesoporosity. Such nanofibers were chosen as host material for CuO nanoparticles by a solution containing a Cu compound, while other types of mesoporous SiO_2 consist of compact particles suffering from diffusion limitations. Second, the nanofiber morphology (high aspect ratio and diameters of above ca. 200 nm) allows for a straightforward detection of structural transformation upon the formation of CuS as well as the back reaction (formation of CuO), e.g. by scanning electron microscopy (SEM). Hence, the impact of the formation of CuS and back reaction to CuO on the morphological stability can be studied in a straightforward way. Third, SiO_2 nanofibers consisting of SiO_2 nanoparticles and

loaded with CuO nanoparticles possess a high specific surface area which leads to a high sensitivity to H_2S .

At first glance, the generation of mesoporous SiO_2 nanofibers seems straightforward, but here we aimed at a synthesis without the need for template-assisted mesopore formation. The synthesis of suitable mesoporous SiO_2 nanofibers was achieved by electrospinning, using a dispersion of preformed, commercialized SiO_2 nanoparticles (Ludox AS-30). While these spherical nanoparticles themselves possess low intrinsic mesoporosity, interparticular voids lead to significant mesoporosity within the fibers. These nanofibers and also the composites with CuO were subjected to an in-depth structural characterization, using diverse methods such as nitrogen physisorption, SEM, element mapping, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction. Sensing experiments were performed to test the applicability of such SiO_2/CuO composite fibers and to assess if this conceptual methodology might be a strategy to overcome the aforementioned challenges in the H_2S sensing with CuO -based sensors.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals. All chemicals were of analytical grade and used as received: poly(ethylene oxide) (PEO, $M_w = 10^6$ g mol⁻¹, Alfa Aesar), Ludox AS-30 dispersion (Aldrich), copper(II)acetate-monohydrate ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), copper(II)nitrate-trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), distilled water (H_2O), and ethanol (Fisher Scientific).

2.2. Fiber Preparation. For the electrospinning experiment a solution of PEO and LUDOX AS-30 dispersion in water was prepared. First 230 mg of PEO and 8970 mg of water were mixed and shaken until the polymer was completely dissolved. Subsequently 800 mg of the LUDOX AS-30 dispersion was added and shaken until a homogeneous solution occurred.

In the next step a homemade electrospinning chamber was used for preparing fibers. The precursor solution was put in a syringe (10 mL, BI Braun, inner diameter 16.00 mm) and mounted in a syringe pump (Havard Apparatus, 11 Plus MAI 70-2208). After putting a needle (Braun, inner diameter 4.73 mm) on the syringe and placing a circular counter electrode ($\varnothing$ 10 cm) covered with aluminum in front of the needle, both were connected to a high-voltage supply (Scientific Instruments, TSI-HV). For a stable electrospinning process a solution flow rate of 0.4 mL/h, an applied voltage of 15 kV (-2 kV at collector vs 13 kV at needle), and a tip-to-collector distance of 30 cm were used. The experiment was performed by applying a relative humidity of 30% in the chamber.

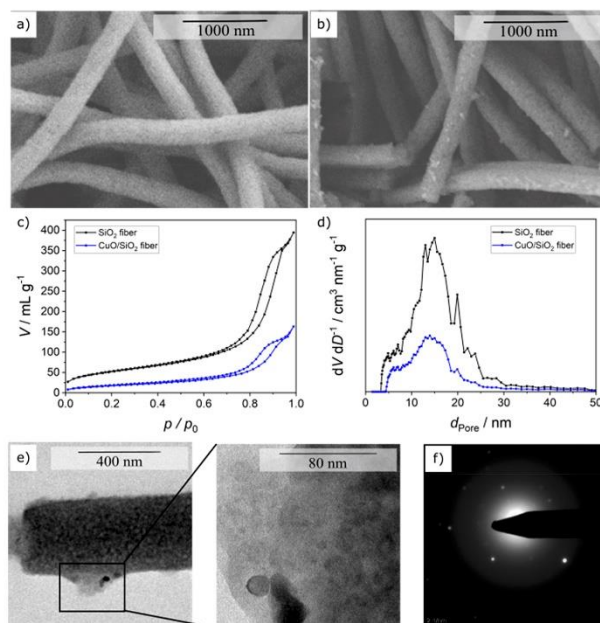


Figure 1. SEM images from noninfiltrated (a) and an infiltrated, calcined (b) fiber mat, using an aqueous solution of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, nitrogen physisorption isotherms (77 K, c), and pore size distributions (d) determined by the desorption branch using an NLDFT method (see Materials and Methods), and transmission electron microscopy in low (left) and high (middle) (e) magnification of an infiltrated SiO_2 fiber mat, and the corresponding SAED pattern (f) of the high magnification section.

For removing the polymer, the fibers were heated up to 550 °C with 2 °C min^{-1} , holding this temperature for 2 h in ambient air. These porous silica fibers were then infiltrated with a saturated, aqueous copper(II)-acetate or copper(II)nitrate solution. For further infiltration studies the infiltration steps were repeated two times after drying at 80 °C in a vacuum drying oven.

2.3. Fiber Characterization. After drying at 120 °C under vacuum for a minimum of 12 h the porous silica fibers and the infiltrated fibers were analyzed with a Quadrasorb-Evo instrument from Quantachrome for nitrogen physisorption measurements at 77 K using the calculation model “N₂ at 77 K on silica (cylindrical pore, NLDFT equilibrium model)”. Further characterization was done with a “Merlin” instrument by Zeiss for scanning electron microscopy (SEM) images with an acceleration voltage of 3 kV and a current of 100 pA, and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements and X-ray diffraction (XRD) was performed with a X’Pert Pro from PANalytical using a Cu K α radiation with an acceleration voltage of 40 kV and an emission current of 40 mA. The Scherrer equation was used for the calculation of crystallite size.

2.4. Sensor Preparation. The gas sensing measurements were carried out with commercial 3 mm $\times$ 3 mm alumina gas sensor substrates from UST-GmbH (Geschwenda/Germany). A platinum interdigital structure (IDS, gap width 25 μm) on top for electrical read out and a 10 Ω platinum built-in heater are integrated in these substrates. A small piece of infiltrated silica fibers was applied on the sensor substrate, and the built in heater was used for calcination at 550 °C in synthetic air. Therefore, a programmable laboratory power supply “K3005P” (by KORAD) utilization was used. During the calcination the oxidation to CuO takes place.

2.5. Analysis. In a homemade gas sensing setup (Scheme 2, see also the video as part of the Supporting Information) the prepared sensors were tested. The sensors were mounted in a custom-made Teflon chamber. In this chamber, defined atmospheres containing H₂S were supplied by a gas mixing station with mass flow controllers (MKS). Flow rates were adjusted to 120 sccm dry and 60 sccm humid synthetic air (PRAXAIR) with 20 sccm of diluted H₂S in nitrogen (100 ppm) which results in an atmosphere of 30% relative humidity containing 10 ppm of H₂S. For a change of the resulting H₂S concentration dry synthetic air is compensated by the same amount like H₂S gas is increased or reduced.

For the electrical read out and the heater control during sensing, a custom-built electronic device is used. The measurements are done with electrical pulses of 1 V for 100 ms each second to suppress electromigration effects. The data is recorded by a Lab View program.

Further characterization on the sensor substrates after a sensing test was done with a “Merlin” instrument by Zeiss for scanning electron microscopy (SEM) images and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements, and a PHI VersaProbe II instrument was used for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. The transmission electron microscopy (TEM) images and selected area electron diffraction (SAED) were carried out on a Philips CM30 at 300 kV acceleration voltage.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Infiltration of Mesoporous SiO₂ Fibers with Solutions of Cu Compounds. The pristine SiO₂ fibers (Figure 1a) possess an average diameter of about 300 nm with quite small variations. Physisorption measurements (Figure 1c)

reveal a BET area of around 200 m²/g and a cumulative pore volume of 0.6 cm³/g with mesopore diameters in the range between 4 and 25 nm (Figure 1d). After infiltration with a saturated, aqueous solution of Cu(OAc)₂ and calcination, there are no significant differences in the fiber morphology (Figure 1b), the fiber diameter being unchanged, while nanometer-sized particles are seen on the fibers, which can be interpreted as CuO. The physisorption measurements show a decrease in BET area (100 m²/g) and cumulative pore volume (0.4 cm³/g), although the shape of the mesopore size distribution does not change significantly. These results indicate that the copper compound only fills a certain fraction of the mesopores which is indicated by the decay in the mesopore volume. It is probably also deposited on the external surface of the fibers, possibly blocks a certain fraction of the mesopores, and thereby increases the mass, which in turn reduces the pore volume and surface area normalized to the fiber mass. Hence, a fraction of the apparent reduction in mesopore volume and BET surface area is attributable to the normalization of the pore volume and not to filling of mesopores. Transmission electron microscopy (TEM) images (Figure 1e) and selected area electron diffraction (SAED) patterns (Figure 1f) of such an infiltrated nanofiber mat confirm the presence of CuO.

The TEM image shows small agglomerates attached to the external surface of a fiber, and these agglomerates exhibit the characteristic SAED patterns of CuO. The SAED analysis of other parts of the fiber does not show any signature of CuO, which supports the interpretation that CuO particles are present on the external surface as well as within the internal mesopores. EDX mapping experiments reveal a homogeneous element distribution of Cu on the SiO₂ fibers on the micrometer scale (Figure S1), which should lead to a working sensor during H₂S sensing experiments.

By repeating the infiltration procedure, the amount of CuO within the fibers can be increased accompanied by a pronounced decrease in BET area and cumulative mesopore volume (Table 1). Even higher amounts of CuO can be achieved by changing

Table 1. BET Surfaces and Cumulative Pore Volumes from Physisorption Measurements, and Si/Cu Ratios from EDX Measurements before and after Infiltration with Cu(OAc)₂ and Cu(NO₃)₂^a

	Si/CuO ratio	<i>S</i> _{BET} /m ² /g	<i>V</i> _{pore} /cm ³ /g
SiO ₂		196	0.67
Cu(OAc) ₂ (1x)	10/1	102	0.37
Cu(OAc) ₂ (2x)	10/2.5	82	0.26
SiO ₂		187	0.59
Cu(NO ₃) ₂ (1x)	10/20	33	0.10
Cu(NO ₃) ₂ (2x)	10/60	25	0.08

^aIn both cases, a drying step in a vacuum oven at 80 °C was applied prior to the heat treatment at 550 °C.

the infiltration compound from Cu(OAc)₂ to Cu(NO₃)₂, which is due to the higher solubility in water of the latter. Similarly to Cu(OAc)₂, the fibers were infiltrated with an aqueous solution of Cu(NO₃)₂ two times (see Figure 2).

Yet, these high amounts of CuO achieved by infiltration with Cu(NO₃)₂ are accompanied by an inhomogeneous distribution of CuO along the fibers (see Figure 2). After the first infiltration, CuO forms spots, growing during the second infiltration step, while the CuO content increases also in the rest of the fiber, as evidenced by SEM/EDX analysis. We believe the inhomoge-

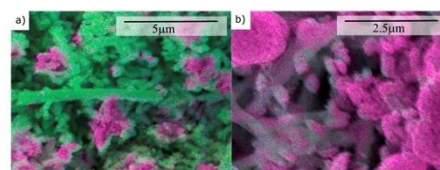


Figure 2. Element distribution obtained from EDX measurements with Cu (pink) and Si (green) after the first (a) and second (b) infiltration with Cu(NO₃)₂.

neous distribution of CuO is caused by sintering during the drying and calcination process. Given the wide pore size distribution, in a possible scenario, a certain fraction of CuO nanoparticles or even clusters gets trapped in small mesopores of, e.g., 5 nm in size and therefore gets isolated in the course of the migration of CuO clusters.

The heat treatment temperature applied to the infiltrated SiO₂ nanofibers (550 °C) was selected in relation to the decomposition of the Cu compound as well as the regeneration temperature (oxidizing CuS back to Cu oxides). Thermogravimetric analysis (Figure S3) shows a complete transformation of the copper compound to CuO at 300 °C. Therefore, a high temperature of 550 °C was chosen for the calcination step, stabilizing the SiO₂/CuO nanocomposite and also preventing morphological changes during the regeneration at 450 °C. As revealed by physisorption (Figure 1), a temperature of 550 °C does not affect the nanoscaled porosity of the SiO₂ nanofibers.

All X-ray diffraction (XRD) measurements of the infiltrated fibers obtained after calcination show characteristic reflections of crystalline CuO (monoclinic phase) (Figure S2) and no other crystalline compounds are observed. A crystallite size of 27 nm was calculated by applying the Scherrer equation on the (−202) reflection; that is, CuO is present in the form of nanoparticles. Since the CuO-containing spots observed by SEM and EDX are larger than the crystallite size determined from XRD, we conclude CuO forms agglomerates consisting of single CuO nanocrystallites. There are no reflections from SiO₂ because of its amorphous structure, of course. These CuO/SiO₂ composite fibers were then studied in their sensing properties with respect to H₂S exposition.

3.2. Gas Detection Measurements with Different Concentrations. The as-prepared SiO₂/CuO composite fibers were used for concentration-dependent gas detection measurements. One of the major relevant parameters in H₂S sensing is the minimum concentration which can be reliably detected. Hence, a sensing measurement was performed on one particular sample, i.e. using the same sensor, with subsequent, varying concentrations of H₂S (10, 5, and 1 ppm, Figure 3). Synthetic air with 30% relative humidity was used to simulate realistic environmental conditions, applying 60 cycles in total. The impact of the humidity will be subjected to a separate study but is probably only moderate, in particular for larger humidity values; for example, the sensing behavior was unchanged for a relative humidity of 50%.

Figure 3a shows the entire set of measurements. During cycles 1–10 and 31–40 a concentration of 10 ppm was applied, during which repetitive cycles with conductance increases of around 3 orders of magnitude were observed. Cycles 11–20 and 41–50, exposing the sensor to 5 ppm of H₂S, show a rise in conductance of more than 2 orders of magnitude, and the conductance

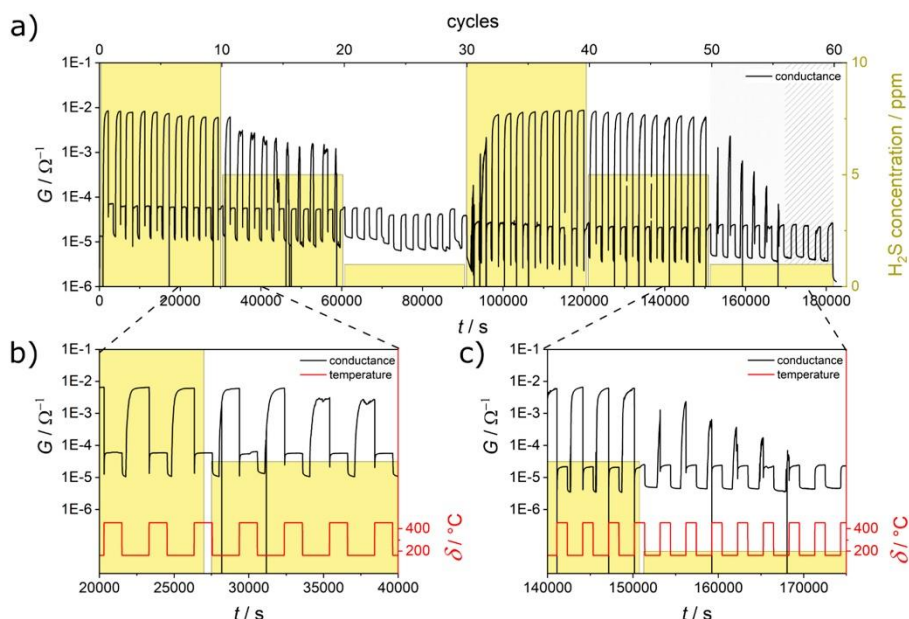


Figure 3. Long-term measurement with SiO₂/CuO composite fibers on a sensor substrate applying different H₂S concentrations (10 ppm, 5 ppm, 1 ppm) in synthetic air with 30% humidity.

decreases accordingly in the regeneration step at 450 °C, which is supposed to convert CuS into CuO. This behavior suggests that indeed the expected reaction of CuO to CuS takes place and is reversed upon the regeneration step. Having a closer look on the transition from 10 to 5 ppm (Figure 3b) reveals that at both concentrations a steep increase in conductance is visible but there is a change in the sensing time which is typical of a gas dosimeter. The time-period prior to the sharp increase in conductance at 160 °C is longer at the lower concentration, which is reasonable in the light of the underlying chemical reaction. During cycles 21–30 (only 1 ppm of H₂S) the increase in conductance is relatively small, being below 1 order of magnitude. Here, at 160 °C during the sensing period no conductance changes are observable and after heating up to 450 °C the conductance increases only due to typical semiconductor behavior. Hence, a concentration of 1 ppm of H₂S is too low for a percolation-induced increase in conductance and thereby for a timely detection of H₂S during the time of one cycle. Interestingly, after changing the concentration to 1 ppm of H₂S after the exposures to 10 and 5 ppm (Figure 3c, cycles 51–60) there is a rise in conductance above 1 order of magnitude at the beginning of the cycling (Figure 3a, gray region, cycles 51–56). However, the last four cycles (Figure 3a, gray region with stripes, cycle 57–60) again only show temperature-dependent conductance changes.

A more detailed analysis of the sensing time and the maximal conductance in each cycle is presented in Figure 4. This summary demonstrates reproducible sensing times after cycle 4 upon exposure at 10 ppm of H₂S, and the average sensing time

substantially increases for the lower concentrations (5 ppm, 1 ppm). Additionally, it can be seen that the applied sensing time is insufficient for gas detection at 1 ppm of H₂S (cycles 20–30). In contrast, in the second set of experiments applying 10 ppm (cycles 30–40), 5 ppm (cycles 40–50), and 1 ppm (cycles 50–60) of H₂S, the sensing times are shorter, and 1 ppm is sufficient for observing a conductance jump, at least until cycle 56. The last four cycles again show no sensor activity. This observation confirmed that the used regeneration time is insufficient to achieve a sufficient conversion of CuS to CuO at a regeneration temperature of 450 °C for 1 ppm of H₂S.

These experiments indicate that a significant amount of CuS is still present after the final regeneration (5 ppm), so that the formation of a sufficiently conductive path of CuS is possible even for the subsequent exposure to 1 ppm of H₂S (Figure 4c, cycles 50–60). However, due to the low concentration of H₂S, the sensing times are longer than for 5 and 10 ppm. Additionally, in the course of the cycling, probably more and more CuSO₄ forms, which cannot be converted to CuO under these conditions and which is chemically inactive and an insulator (see section 3.3). Thereby after cycle 56 a low concentration of 1 ppm of H₂S again is insufficient for the detection of H₂S.

This experiment shows the correlation between concentration and time until the conductance change takes place which provides the basis for a further development of these prototypes into an operable sensor. For quantifying the H₂S concentration the regeneration temperature and time need to be optimized to guarantee a precise determination of the H₂S concentration. Ideally, the initial state has to be the same before every cycle,

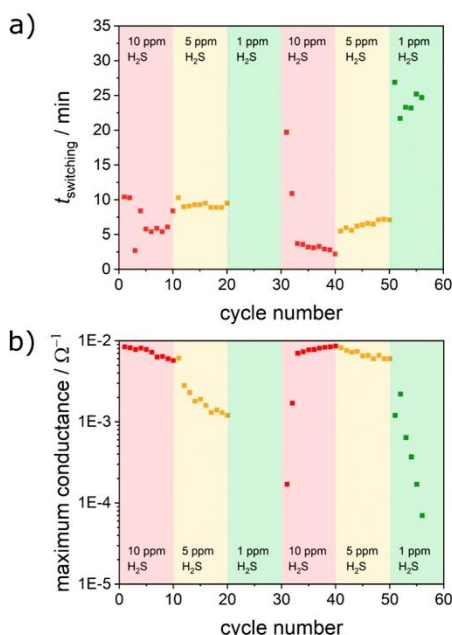


Figure 4. Sensing time and maximal conductance for each cycle during the measurement at different H_2S concentrations.

which is difficult to achieve because of irreversible processes such as the formation of CuSO_4 . Also, different amounts of CuS after regeneration lead to different sensing times and thus hinder the exact estimation of concentration. The gas dosimeter mode enables the detection of low concentrations of H_2S because of the accumulation of CuS , but the sensing time is increased significantly. More than half an hour is needed for the detection of 1 ppm of H_2S , which appears too long for a sensor designed for rapid detection, but which might be suitable for long-term monitoring of low concentrations. Hence, we regard a concentration of 5 ppm as a realistic minimum level of H_2S which can be reliably detected. This detection limit is reasonable in terms of using this sensor concept, as the occupational exposure limits for H_2S are 5 ppm (Germany, USA) or larger (UK: 10 ppm).

3.3. Long-Term Gas Detection Measurements. In a second set of experiments the long-term stability of a sensor containing the SiO_2/CuO composite fibers was subjected to detailed investigation. Figure S4 shows a measurement with more than 120 detection cycles upon exposure to H_2S (10 ppm).

Within the long-term measurement, different time regions were analyzed in detail, in particular the switching at the beginning (first 7 cycles, $t = 0$ –250 min) in comparison with the end (last 7 cycles, $t = 3750$ –4000 min) of the measurement. The first marked conductance increase above 4 orders of magnitude takes place in the third cycle (Figure S4b). After heating up the sensor to 450 °C, the conductance decreases, which is an evidence for successful regeneration, i.e. the back reaction of

CuS to CuO . After cycle 4 the sensor exhibits a repetitive periodic behavior with conductance increases due to H_2S exposition at 160 °C after similar times, and the conductance decreases due to regeneration at 450 °C. Some cycles show spikes with conductance declines before rising to high conductance values (example in Figure S4b, gray circle), which can be explained by the nanostructure of fiber morphology: When the conductive path is built in a low amount of fibers the current flow results in local heating and thus regeneration, i.e. the back-conversion into CuO , which is undesired, of course. Yet, upon prolonged exposure to H_2S more and more CuO is converted into CuS , and thus finally a conductive path in a larger number of fibers is achieved so that the current flow is distributed and no subsequent regeneration takes place. An overview scan of the entire measurement (Figure S4a) shows a change in the shape of the conductance signal over time. Having a closer look on the last four cycles (Figure S4c) reveals that there are no significant percolation-induced conductance changes anymore. During regeneration at 450 °C the conductance increases due to a typical semiconductor behavior. However, at the sensing operation temperature of 160 °C, no significant conductance changes take place any longer, which means that the sensor is unable to detect H_2S .

The changes during total sensor lifetime are summarized in Figure 5, presenting the time until the percolation-induced conductance increase (“switching time”) occurs at 160 °C (Figure 5a) and the maximal conductance (Figure 5b) for each cycle. The first 70 cycles exhibit similar sensing times ranging between 2 and 5 min, confirming a stable sensor behavior for

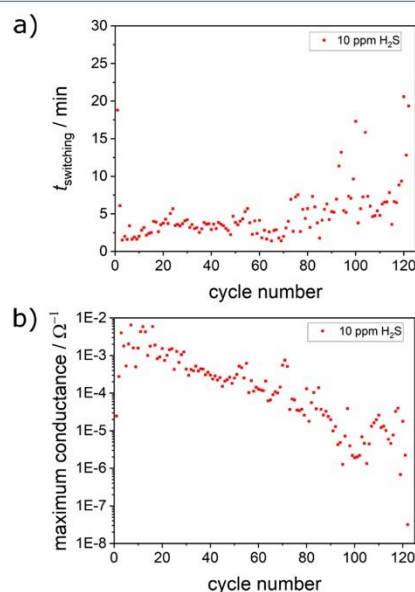


Figure 5. Sensing time (a) and maximal conductance (b) for each cycle during the long-term measurement, performed with a concentration of 10 ppm of H_2S .

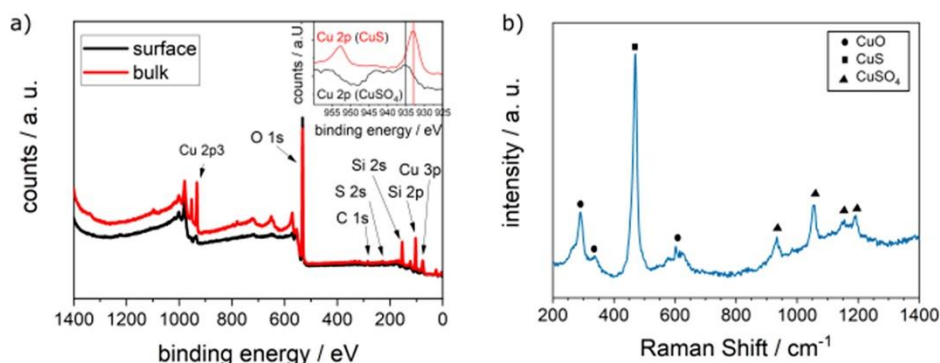


Figure 6. XPS measurement (a) and Raman measurement (b) of the sensor substrate and the SiO₂/CuO composite fiber after the measurement shown in Figure S4. The inset (a) shows a magnification of the XPS signal of the sulfur species.

quite prolonged operation. In contrast, there are larger variations in the sensing time in the last cycles. The same trend is observed for the maximal conductance. While the first 70 cycles show a continuous small decrease in maximal conductance to $10^{-4} \Omega$, there are substantial variations between $10^{-4} \Omega$ and $10^{-6} \Omega$ after cycle number 70.

These observations indicate possible chemical changes or morphological deformations in the sensing material, which was analyzed by SEM (Figure S5) and EDX measurements after the last regeneration step, which ideally should convert all of the CuS back to CuO.

The SEM images (Figure S5) do not reveal any significant morphological deformation upon sensing. Due to vibrations of the sensor substrate during SEM measurement, the internal mesopore structure cannot be seen, and the image is blurred, which is an inevitable shortcoming of performing the SEM analysis directly on the sensor. However, fibers with similar size and shape as prior to the exposure can be clearly seen, implying that the chemical reactions have not altered the overall nanofiber morphology.

EDX, XPS, and Raman spectroscopy measurements were used to investigate the changes during long-term sensing measurements. EDX analysis reveals that despite regeneration at 450 °C there is sulfur left on the sensor, which suggests an incomplete regeneration. However, nonregenerated CuS cannot be the reason for these changes, because it would lead to a higher conductance and shorter sensing times. Moreover, in further experiments with longer H₂S exposition (over 2 h) at 160 °C, no increase in conductance takes place.

Further analyses were performed by XPS (Figure 6a) to identify the sulfur compounds. Sputter experiments were performed to differentiate between sulfur in the bulk (red curve) and on the surface (black curve). The inset in Figure 6a shows a magnification of the copper 2P signals. The red curve (bulk) shows a copper signal at 933 eV which can be attributed to nonregenerated CuS.³⁴ However, CuS might lead to a variation in the sensing times but should not result in the absence of a conductance increase as mentioned before. By contrast, copper located on the surface (signal at 935 eV) can be attributed to copper as part of CuSO₄.³⁴ During the long-term measurement, CuSO₄ is formed which decreases the conductance, prevents the formation of conductive paths (CuS),

and leads to the absence of sensor activity after around 130 cycles.

A Raman spectroscopy measurement of the sensor after the sensing measurements confirms the XPS study (Figure 6b), in that both CuS and CuSO₄ are detected for the long-term measurement. Since the formation of CuSO₄ from CuO and H₂S in the presence of O₂ is exothermic and exergonic, its conversion into CuO in the regeneration step is therefore unlikely in spite of the elevated temperature. Hence, CuSO₄ accumulates during the sensing experiment and cannot be converted back to CuO and thereby affects the lifetime of the sensor.

3.4. Comparison of Switching Times. The aforementioned experiments indicate that the novel CuO/SiO₂ nanofiber composite can be utilized as an active material for the design of selective and sensitive gas sensors. By decreasing the H₂S concentration, the switching time ("sensor signal") is increased, as expected. As our experiments revealed a stable mean value for the switching time of 3.5 ± 1.3 min (Figure S4) in 10 ppm of H₂S even for more than 50 cycles, it is interesting to compare these results with other studies using CuO/SiO₂ nanocomposites (Table 2). It is seen that the switching times lie in a similar range

Table 2. Comparison of Switching Times with the Literature^a

$t_{\text{switching}}/\text{min}$	literature
3.5 ± 1.3	CuO/SiO ₂ nanofiber
11.9 ± 1	CuO/Kit6 ⁴
1.8 ± 0.8^b	CuO nanofiber ³⁰
5.5^b	CuO thin film ²⁹
0.3 ± 0.2^b	CuO layer ³⁵

^aAll measurements were done with 10 ppm of H₂S in air. ^bCalculated from the presented measurements.

of several minutes, while the here presented composite using mesoporous SiO₂ fibers possesses a comparably low switching time for 10 ppm, which is only slightly longer than pure CuO fibers (see ref 30).

While pure CuO is therefore superior in terms of the detection time, so far such pure CuO materials suffer from severe chemical and morphological transformations and thus a low longevity, preventing the use in sensors. In this respect, the use of CuO/SiO₂ nanocomposites with an optimized porosity of the SiO₂

material seems to be a promising concept in H₂S sensing. Additionally, the different switching times enable the adjustment of a sensor with defined switching times by using different morphologies and compositions.

Future work will therefore focus on modification of switching time, by optimization of the electrode structure and significant reduction of the deposited amount of material on each sensing element. Additionally, a detailed analysis of the underlying reaction (CuO to CuS) will be performed to increase sensor lifetime, by avoiding the formation of CuSO₄.

4. CONCLUSIONS

CuO/SiO₂ composite nanofibers were prepared by infiltration of electrospon porous SiO₂ nanofibers with soluble Cu compounds (copper nitrate and acetate). As a main result, these nanofibers can be used for gas sensing of H₂S in a quasi-continuous and dosimetric detection mode. After reaching a critical H₂S dose, the percolation-induced conductance increase takes place within a narrow time window of a few minutes only. Thereby, a stable sensing behavior over more than 100 sensing cycles is reached for concentrations of 5 and 10 ppm, which is quite promising for the development of sensors based on this concept. The switching times of ca. 3–4 min are in a similar range or even shorter compared to literature values for CuO/SiO₂ composites, which in combination with the stability is a further advancement in the direction of reliable sensor concepts. Additionally, the observed, stable switching times allow for the detection of H₂S levels which are in the range of the short-term tolerable concentrations and below the occupational exposure limits (5 ppm, 10 ppm).³⁶ We attribute this stability in the sensing performance to the SiO₂ matrix preventing the CuO nanoparticles from extensive sintering and morphological changes during the phase transition to and from CuS. Yet, after more than 130 sensing cycles, a change in chemical composition leads to the absence of sensor signals in further cycles.

Since XPS and raman analyzes suggest the presence of CuSO₄ upon repeated cycling, its accumulation can explain the deterioration of the sensing performance. Importantly, these results indicate that the difficulties in achieving a stable sensing behavior might be predominantly caused by the accumulation of CuSO₄ and not only due to structural alterations owing to the difference in volume of CuO and CuS. In this respect, the presented CuO/SiO₂ nanofiber composite offers the opportunity for further detailed investigations on the impact of different conditions (temperature, water concentration in the gas, etc.) on the sensing of H₂S, as one particular sensor can be used for extensive measurements with reliable results for more than 100 sensor cycles. Hence, CuO/SiO₂ fiber nanocomposites constitute a novel conceptual methodology in the elucidation of the fundamental physicochemical and inorganic processes taking place in gas sensors used for the detection of H₂S.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.1c00518>.

SEM images and EDX measurements; XRD measurements; TG measurement and additional sensing experiments (PDF)

Video of the homemade gas sensing setup (MP4)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Bernd M. Smarsly – Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany; Center for Materials Research, Justus-Liebig University, D-35392 Giessen, Germany; orcid.org/0000-0001-8452-2663; Email: bernd.smarsly@phys.chemie.uni-giessen.de

Authors

Sebastian Werner – Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany; Center for Materials Research, Justus-Liebig University, D-35392 Giessen, Germany; orcid.org/0000-0002-8584-539X

Christoph Seitz – Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany; orcid.org/0000-0002-8151-9933

Giuliana Beck – Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany

Jörg Hennemann – Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.1c00518>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This project was supported by the Center for Materials Research (LaMa) of the Justus-Liebig-University Giessen, Germany. We would like to thank Joachim Sann for his assistance in the evaluation of the XPS measurements.

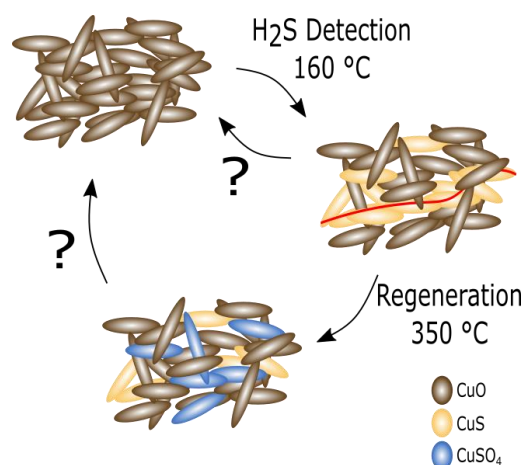
■ REFERENCES

- (1) Pipatmanomai, S.; Kaewluan, S.; Vitidsant, T. Economic Assessment of Biogas-to-Electricity Generation System with H₂S Removal by Activated Carbon in Small Pig Farm. *Appl. Energy* **2009**, *86* (5), 669–674.
- (2) Fremerey, P.; Jess, A.; Moos, R. Is It Possible to Detect in Situ the Sulfur Loading of a Fixed Bed Catalysts with a Sensor? *J. Sens. Sens. Syst.* **2015**, *4* (1), 143–149.
- (3) Korotcenkov, G.; Cho, B. K. Instability of Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors and Approaches to Stability Improvement (Short Survey). *Sens. Actuators, B* **2011**, *156* (2), 527–538.
- (4) Paul, A.; Schwind, B.; Weinberger, C.; Tiemann, M. Gas Responsive Nanoswitch: Copper Oxide Composite for Highly Selective H₂S Detection. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, DOI: 10.1002/adfm.201904505.
- (5) Data Sheet of DrägerSensor® XS EC H₂S 100 ppm-68 09 110. 2–5.
- (6) Mirzaei, A.; Kim, S. S.; Kim, H. W. Resistance-Based H₂S Gas Sensors Using Metal Oxide Nanostructures: A Review of Recent Advances. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *357*, 314–331.
- (7) Tamaki, J.; Maekawa, T.; Miura, N.; Yamazoe, N. CuO - SnO₂ Element for Highly Sensitive and Selective Detection of H₂S *. *Sens. Actuators, B* **1992**, *9*, 197–203.
- (8) Ponzoni, A.; Comini, E.; Sberveglieri, G.; Zhou, J.; Deng, S. Z.; Xu, N. S.; Ding, Y.; Wang, Z. L. Ultrasensitive and Highly Selective Gas Sensors Using Three-Dimensional Tungsten Oxide Nanowire Networks. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (20), 29–31.
- (9) Kim, J.; Yong, K. Mechanism Study of ZnO Nanorod-Bundle Sensors for H₂S Gas Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7218–7224.
- (10) Vuong, D. D.; Sakai, G.; Shimanoe, K.; Yamazoe, N. Hydrogen Sulfide Gas Sensing Properties of Thin Films Derived from SnO₂ Sols Different in Grain Size. *Sens. Actuators, B* **2005**, *105* (2), 437–442.

- (11) Steinhauer, S.; Brunet, E.; Maier, T.; Mutinati, G. C.; Köck, A.; Freudenberg, O.; Gspan, C.; Grogger, W.; Neuhold, A.; Resel, R. Gas Sensing Properties of Novel CuO Nanowire Devices. *Sens. Actuators, B* **2013**, *187*, 50–57.
- (12) Wagner, T.; Kohl, C. D.; Fröba, M.; Tiemann, M. Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous SnO₂. *Sensors* **2006**, *6* (4), 318–323.
- (13) Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Adv. Mater.* **2004**, *16* (14), 1151–1170.
- (14) Greiner, A.; Wendorff, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46* (30), 5670–5703.
- (15) Ding, B.; Wang, M.; Yu, J.; Sun, G. Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers. *Sensors* **2009**, *9* (3), 1609–1624.
- (16) Moon, S.; Vuong, N. M.; Lee, D.; Kim, D.; Lee, H.; Kim, D.; Hong, S. K.; Yoon, S. G. Co₃O₄/SWCNT Composites for H₂S Gas Sensor Application. *Sens. Actuators, B* **2016**, *222*, 166–172.
- (17) Datta, N.; Ramgir, N. S.; Kumar, S.; Veerender, P.; Kaur, M.; Kailasaganapathi, S.; Debnath, A. K.; Aswal, D. K.; Gupta, S. K. Role of Various Interfaces of CuO/ZnO Random Nanowire Networks in H₂S Sensing: An Impedance and Kelvin Probe Analysis. *Sens. Actuators, B* **2014**, *202*, 1270–1280.
- (18) Liang, X.; Kim, T. H.; Yoon, J. W.; Kwak, C. H.; Lee, J. H. Ultrasensitive and Ultrasensitive Detection of H₂S Using Electrospun CuO-Loaded In₂O₃ nanofiber Sensors Assisted by Pulse Heating. *Sens. Actuators, B* **2015**, *209* (x), 934–942.
- (19) Katoch, A.; Choi, S. W.; Kim, J. H.; Lee, J. H.; Lee, J. S.; Kim, S. S. Importance of the Nanograin Size on the H₂S-Sensing Properties of ZnO-CuO Composite Nanofibers. *Sens. Actuators, B* **2015**, *214*, 111–116.
- (20) Wu, K.; Zhang, C. Facile Synthesis and ppb-Level H₂S Sensing Performance of Hierarchical CuO Microflowers Assembled with Nano-Spindles. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, *31* (10), 7937–7945.
- (21) Hu, X.; Zhu, Z.; Chen, C.; Wen, T.; Zhao, X.; Xie, L. Highly Sensitive H₂S Gas Sensors Based on Pd-Doped CuO Nanoflowers with Low Operating Temperature. *Sens. Actuators, B* **2017**, *253*, 809–817.
- (22) Marr, L.; Groß, A.; Moos, R. Overview on Conductometric Solid-State Gas Dosimeters. *J. Sens. Syst.* **2014**, *3* (1), 29–46.
- (23) Vasiliev, R. B.; Rumyantseva, M. N.; Ryabova, L. I.; Akimov, B. A.; Labeau, M.; Langlet, M.; Gaskov, A. M. Memory Effect and Its Switching by Electric Field in Solid-State Gas Sensors. *Mater. Sci. Eng., B* **2000**, *77* (1), 106–109.
- (24) Maier, K.; Helwig, A.; Müller, G. Sensors and Actuators B: Chemical Room-Temperature Dosimeter-Type Gas Sensors with Periodic Reset. *Sens. Actuators, B* **2017**, *244*, 701–708.
- (25) Steinhauer, S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review. *Chemosensors* **2021**, *9* (3), 51.
- (26) Hennemann, J.; Sauerwald, T.; Kohl, C. D.; Wagner, T.; Bognitzki, M.; Greiner, A. Electrospun Copper Oxide Nanofibers for H₂S Dosimetry. *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209* (5), 911–916.
- (27) Sauerwald, T.; Hennemann, J.; Kohl, C.-D.; Wagner, T.; Russ, S. H₂S Detection Utilizing Percolation Effects in Copper Oxide. *AMA Conf.* **2013**, *2013*, 656–660.
- (28) Hennemann, J.; Kohl, C. D.; Smarsly, B. M.; Metelmann, H.; Rohnke, M.; Janek, J.; Reppin, D.; Meyer, B. K.; Russ, S.; Wagner, T. Copper Oxide Based H₂S Dosimeters - Modeling of Percolation and Diffusion Processes. *Sens. Actuators, B* **2015**, *217*, 41–50.
- (29) Hennemann, J.; Kohl, C. D.; Smarsly, B. M.; Sauerwald, T.; Teissier, J. M.; Russ, S.; Wagner, T. CuO Thin Films for the Detection of H₂S Doses: Investigation and Application. *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212* (6), 1281–1288.
- (30) Seitz, C.; Werner, S.; Marschall, R.; Smarsly, B. M. Electrospun CuO Nanofibre Assemblies for H₂S Sensing. *Z. Phys. Chem.* **2018**, *233*, 105.
- (31) Ramgir, N. S.; Ganapathi, S. K.; Kaur, M.; Datta, N.; Muthe, K. P.; Aswal, D. K.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V. Sub-Ppm H₂S Sensing at Room Temperature Using CuO Thin Films. *Sens. Actuators, B* **2010**, *151* (1), 90–96.
- (32) He, Y. B.; Polity, A.; Österreicher, I.; Pfisterer, D.; Gregor, R.; Meyer, B. K.; Hardt, M. Hall Effect and Surface Characterization of Cu₂S and CuS Films Deposited by RF Reactive Sputtering. *Phys. B* **2001**, *308–310*, 1069–1073.
- (33) Paul, A.; Weinberger, C.; Tiemann, M.; Wagner, T. Copper Oxide/Silica Nanocomposites for Selective and Stable H₂S Gas Detection. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 3335–3338.
- (34) Krylova, V.; Andrulevičius, M. Optical, XPS and XRD Studies of Semiconducting Copper Sulfide Layers on a Polyamide Film. *Int. J. Photoenergy* **2009**, *2009* (11), 1.
- (35) Kneer, J.; Knobelspies, S.; Bierer, B.; Wöllestein, J.; Palzer, S. New Method to Selectively Determine Hydrogen Sulfide Concentrations Using CuO Layers. *Sens. Actuators, B* **2016**, *222*, 625–631.
- (36) World Health Organization. International Programme on Chemical Safety. Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects. 2003.

5. Forschungsprojekt 2

5.1 Dosimetry by CuO: Towards Stable Sensors by Unravelling the Underlying Solid-State Chemistry



Reprinted with Permission from

S. Werner, C. Glaser, T. Kasper, T. N. Nguyen Le, S. Gross, B. M. Smarsly, *H₂S Dosimetry by CuO: Towards Stable Sensors by Unravelling the Underlying Solid-State Chemistry*, Chem. Eur. J. **2021**, 28, e202103437, 1-15,

Copyright 2022 the Authors, Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH; Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 License

S. Werner:	Experimentator, Datenanalyse und -interpretation, Erstellung des Manuskripts
C. Glaser:	Experimentator, Datenanalyse und -interpretation
T. Kasper:	Experimentator, Datenanalyse und -interpretation
T. N. Nguyen Le:	Experimentator, Datenanalyse und -interpretation
S. Gross:	Projektidee, Dateninterpretation, Manuskriptbearbeitung
B. M. Smarsly:	Projektidee, Dateninterpretation, Manuskriptbearbeitung

5.2 CuO-Nanostrukturen in der H₂S-Detektion

Im zweiten Forschungsprojekt werden verschiedene CuO- und CuS-Nanostrukturen (CuO-Nanostäbe, mikroporöse CuO-Partikel, CuS-Nanopartikel) verwendet, um den Sensormechanismus im Detail aufzuklären und tiefere Einblicke in die für den Abbruch der Sensoraktivität verantwortlichen Vorgänge zu erhalten.

Zunächst werden nach einer Synthese von Yang *et al.* CuO-Nanostäbchen präpariert.^[98] Definierte CuO-Nanostrukturen ermöglichen es, kleinste strukturelle Änderungen zu analysieren und die lose Anordnung bildet ein makroporöses Netzwerk mit guten Gasdurchflussbedingungen. Zudem vereinfacht reines CuO im Gegensatz zu Kompositmaterialien die Analyse der chemischen Zusammensetzung.

Basierend auf diesen CuO-Nanostäbchen kann ein Sensor mit einem stabilen Sensorverhalten in über 100 Sensorzyklen präpariert werden. Der Sensor zeigt stabile Detektionszeiten, wobei sich der Regenerationswiderstand mit der Zeit stark erhöht. Eine detaillierte Analyse der einzelnen Sensorphasen mit Hilfe von SEM-Bildern und Raman-Spektroskopie-Messungen zeigt, dass morphologische Veränderungen bereits in den ersten Zyklen eintreten, aber nicht zum Abbruch der Sensoraktivität führen. Durch das makroporöse Netzwerk bleibt das Sensorverhalten stabil und morphologische Änderungen führen nicht zur Rissbildung, welche einen leitfähigen Pfad verhindern und zum Abbruch der Sensoraktivität führen würde. Allerdings kann erneut CuSO₄ nachgewiesen werden, das auf dem Sensor akkumuliert, die Erhöhung des Regenerationswiderstandes erklärt und die Sensoraktivität nach 100 Zyklen stoppt. Die Messungen lassen vermuten, dass die CuSO₄-Bildung während der Regeneration eintritt. Zur genaueren Analyse der chemischen Reaktionen während der Sensormessung werden die ablaufenden Reaktionen in größerem Maßstab reproduziert. Die Reaktionsprodukte werden mit XRD-Methoden charakterisiert und über eine Rietfeld-Strukturverfeinerung analysiert und quantifiziert. In den Regenerationsexperimenten werden CuS-Materialien erhitzt, wodurch die Ergebnisse von Nafees *et al.* belegt werden können, welche eine Umwandlung von CuS in CuSO₄ bei 350 °C annehmen.^[95] Bei höheren Temperaturen (mindestens 450 °C) kann allerdings eine Mischung aus CuO und CuSO₄ beobachtet werden. Messungen mit CuS als H₂S-Sensor bei einer Regenerationstemperatur von 450 °C belegen diese Vermutung und zeigen in 20

Sensorzyklen ein stabiles Sensorverhalten. Während der Regeneration bei 450 °C wurden CuO und CuSO₄ gebildet, sodass der leitfähige Pfad unterbrochen wird und der Leitwert sinkt. Der Anteil an CuO ist allerdings ausreichend hoch, demzufolge sich während der nächsten Detektion erneut ein leitfähiger Pfad bilden kann. Die ablaufenden Reaktionen werden mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen belegt. Diese Berechnungen zeigen zusätzlich die Möglichkeit, den Anteil an gebildetem CuSO₄ zu verringern, indem der Sauerstoffanteil in der Atmosphäre reduziert wird. Durch weitere Regenerationsexperimente mit CuS-Materialien kann dieses Verhalten bestätigt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Variation von Detektions- und Regenerationszeit dar. Durch Verringerung der Detektionszeit wird weniger CuS in der Detektion gebildet, welches dann in der Regeneration in CuSO₄ umgewandelt werden kann. Zusammenfassend ermöglicht dieses Forschungsprojekt die Lokalisierung der CuSO₄-Bildung während der Regeneration, wobei diese in der Detektion allerdings nicht ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich werden drei Möglichkeiten aufgezeigt, die den Anteil an gebildetem CuSO₄ reduzieren und somit die Langzeitstabilität des Sensors erhöhen. Durch höhere Regenerationstemperaturen und kürzere Detektionszeiten können schließlich aus den anfänglich untersuchten CuO-Nanostäbchen Sensoren mit einer gesteigerten Langzeitstabilität (> 250 Sensorzyklen) mit reproduzierbaren Detektionszeiten präpariert werden.

H₂S Dosimetry by CuO: Towards Stable Sensors by Unravelling the Underlying Solid-State Chemistry

Sebastian Werner,^[a] Clarissa Glaser,^[a] Thomas Kasper,^[a] Trung Nghia Nguyễn Lê,^[a, c]
Silvia Gross,^[c] and Bernd M. Smarsly^{*,[a, b]}

Abstract: The precise detection of the toxic gas H₂S requires reliable sensitivity and specificity of sensors even at minute concentrations of as low as 10 ppm, the value corresponding to typical exposure limits. CuO can be used for H₂S dosimetry, based on the formation of conductive CuS and the concomitant significant increase in conductance. In theory, at elevated temperature the reaction is reversed and CuO is formed, ideally enabling repeated and long-term use of one sensor. Yet, the performance of CuO tends to drop upon cycling. Utilizing defined CuO nanorods we thoroughly elucidated the associated detrimental chemical changes

directly on the sensors, by Raman and electron microscopy analysis of each step during sensing (CuO→CuS) and regeneration (CuS→CuO) cycles. We find the decrease in the sensing performance is mainly caused by the irreversible formation of CuSO₄ during regeneration. The findings allowed us to develop strategies to reduce CuSO₄ formation and thus to substantially maintain the sensing stability even for repeated cycles. We achieved CuO-based dosimeters possessing a response time of a few minutes only, even for 10 ppm H₂S, and prolonged life-time.

Introduction

Hydrogen sulfide (H₂S) is a colourless, highly toxic and corrosive gas which is present in diverse chemical processes, as unwanted by-product in the production of biogas and in natural gas sources. It can lead to damages on metal surfaces, poisoning of catalysts and sensor surfaces.^[1] Also, it can be lethal at quite low concentrations (500 ppm within 30–60 minutes) and causes harm at even lower concentration.^[2] Since biogas and the involved anaerobic digestion of biomasses gains increasing importance as sustainable and renewable energy source, the number of biogas facilities grows accord-

ingly, and consequently corrosion and intoxication with H₂S is a concern of growing significance.^[3] In the light of the marked toxicity of H₂S, in many countries the maximum tolerable occupational exposure limit lies at 5 ppm (Germany, USA) or 10 ppm (UK), which is quite low on an absolute scale and, as a severe requirement for a sensor, needs permanent monitoring. In the latter regard, the strong corrosive nature of H₂S represents a particular challenge for sensors being permanently exposed to H₂S, even at small concentrations.^[4] Therefore, a practical sensor should possess a long lifetime, ideally on the order of months, for a reliable monitoring of quite small H₂S concentrations at any instant. The stability of the detection signal under prolonged harsh conditions is therefore strongly determined by the detection principle and, in turn, the chemical compounds involved, which may suffer from corrosion and transformation.

Hence, there are three key properties which determine the quality of a gas sensor and still represent challenges in designing gas-sensing materials: the sensitivity, the selectivity as well as the signal and chemical stability.^[5] Currently, chemiresistors and electrochemical cells (ECs) are frequently used for H₂S detection and in a variety of other sensing applications (see ref. for an overview).^[6] Chemiresistors, based on metal oxides such as SnO₂, WO₃ or ZnO exhibit a certain shortcoming, as these metal oxides may interact similarly with other reductive gases, which lowers the selectivity towards H₂S.^[7] Additionally, CuO can be used as chemiresistor in H₂S sensing, showing a high sensitivity and an improved selectivity, due to a special adsorption behaviour of H₂S on CuO.^[8] Moreover, sol-gel derived CuO films can be used in novel sensing methods like surface acoustic wave sensing of H₂S, resulting in a better sensing performance at high relative humidity.^[9] Another strategy to combine high selectivity with

[a] S. Werner, C. Glaser, T. Kasper, T. N. N. Lê, Prof. Dr. B. M. Smarsly
Institute of Physical Chemistry
Justus-Liebig University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen (Germany)
E-mail: bernd.smarsly@phys.chemie.uni-giessen.de

[b] Prof. Dr. B. M. Smarsly
Center for Materials Research
Justus-Liebig University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen (Germany)

[c] T. N. N. Lê, Prof. Dr. S. Gross
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
Via Marzolo 1, 35131 Padova
and
INSTM, UdR di Padova
(Italy)

Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/chem.202103437>

© 2021 The Authors. Chemistry – A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

high sensitivity is the usage of composite materials, for example doping with other metal oxides or carbon, but achieving selectivity still represents a challenge.^[10] Another feasible strategy for improving H₂S sensing is the concept of gas dosimetry.^[11] Such sensors generally work in accumulation mode, i.e. the sensitive material reacts in a specific chemical reaction with the gas resulting in changes of electrical properties, which themselves depend on the accumulation level of the analyte. Hence, gas dosimeters measure the time to reach a defined conversion state exceeding a certain percolation threshold, at which the conductance increases steeply, i.e. if the required gas dose is reached. Based on the elapsed time span, the mean gas concentration can be calculated.^[12]

The exergonic reaction of CuO with H₂S forming CuS is such a reaction enabling a strategy for dosimeter-type H₂S detection:



Compared to CuO, CuS has a few orders of magnitude higher charge carrier concentration. Next to CuS also Cu₂S is possibly formed, which contributes to the detection of H₂S, as Cu₂S possesses a markedly higher conductance than CuO, too. Hence, after continuous exposure to H₂S, a percolation threshold of conductive pathways of copper sulfides is exceeded, resulting in a steep, sudden decrease in resistance as macroscopic parameter. If performed below 200 °C, this reaction is both sufficiently exergonic to be thermodynamically favourable and fast enough to reach the percolation threshold within a feasible time on the order of minutes, as described recently.^[13] The elapsed time until this decrease takes place is used as sensor signal and can be correlated to the concentration of H₂S in the gas. As a main advantage of CuO-based H₂S sensing, reaction (1) can be reversed at elevated temperature according to the principle of Le Chatelier, allowing for repeated usage of the same sensor.^[14] Also, the following reaction is used in the regeneration step:



The principle of H₂S detection and regeneration of such sensors is illustrated in Figure 1. One of the challenges of CuO-based H₂S sensors is the stability in two important parameters of such dosimeter-type H₂S sensors, upon repeated sensing (CuS formation) and regeneration (heating to transform CuS/Cu₂S to CuO), namely the response time t_{res} and the regeneration resistance R_{reg} . The response time t_{res} (Figure 1, turquoise bar) is the time until the decrease in resistance takes place and represents the main sensing parameter, as it varies depending on the H₂S concentration. t_{res} so far takes several minutes using CuO-based dosimetry for the detection of relevant concentrations (5 ppm, 10 ppm).^[15] Further relevant parameters, which can be potentially varied, are the detection time period t_{detect} and the regeneration time t_{reg} (see Figure 1, and see chapter 2.3). Ideally, the resistance of copper oxide (high resistance) and that of copper sulfides (low resistance) should remain constant even after multiple cycling, or at least their relative difference. In spite of the elegance of this detection principle, in particular the stability of the sensor still impedes practical use. It is assumed that the drastic change in specific molar volume upon the transformation between CuO and CuS (and also possibly Cu₂S) causes alterations in the (nano)structure and therefore results in a continuous decay in sensing performance, i.e. by a steady, irreversible increase in the resistance of the CuS material.^[16] A recently introduced concept is the confinement of CuO within nanoporous scaffolds, i.e. mesoporous SiO₂, in order to prevent structural rearrangement and also to achieve a faster detection owing to a large surface area. For instance, Paul et al. demonstrated that ordered mesoporous CuO/KIT-6 silica composite materials can be used for prolonged H₂S sensing.^[17] In a similar approach we used CuO/SiO₂ composites nanofibers showing a stable cycling behaviour in more than 100 sensing and regeneration cycles.^[13] However, the preparation of such

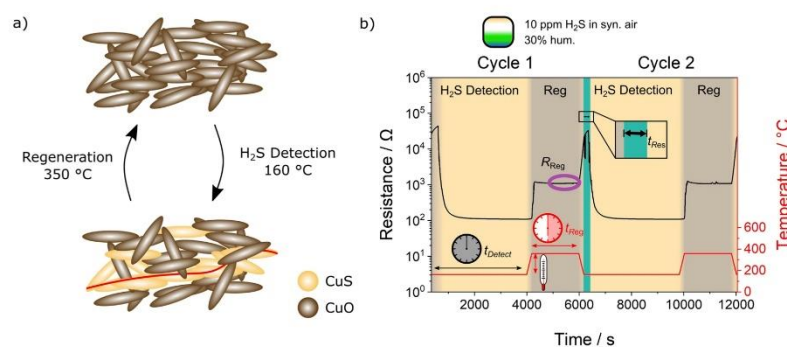


Figure 1. a) Schematic presentation of a sensor cycle during H₂S sensing with CuO nanorods and b) the associated resistance behaviour with specific sensor settings (detection time t_{detect} ; black clock; regeneration time t_{reg} ; red clock; regeneration temperature: thermometer) and sensing parameters (regeneration resistance R_{reg} ; violet circle and response time t_{res} ; turquoise bar).

composites is complex, and furthermore the sensing performance decreases after a certain number of cycles.

Our recent study suggested the deterioration of the sensing performance might be caused by the formation and continuous accumulation of undesired CuSO_4 .^[13]

The inevitable regeneration step can involve oxidation by oxygen and thus might spur the formation of CuSO_4 through the oxidation of CuS and Cu_2S :



As this reaction is highly exergonic ($\Delta_r G^\circ \approx -608 \text{ kJ/mol}$), CuSO_4 cannot be converted into CuO (or Cu_2O) by means of practical regeneration conditions. For instance, the standard free enthalpy of the reaction



has a value of $\Delta_r G^\circ \approx +180 \text{ kJ/mol}$ at 25°C . Based on the Gibbs-Helmholtz equation and assuming, to a first approximation, $\Delta_r S^\circ$ and $\Delta_r H^\circ$ being temperature-independent, a temperature of ca. 2240 K is needed to reverse equation (3) from a thermodynamic point of view, which is practically unfeasible. Thus, the almost complete irreversibility of the CuSO_4 formation is inevitably a fundamental dilemma and may cause a decay in the sensing performance after a certain number of detection/regeneration steps. A practical CuO -based dosimeter-type sensor should be reliably operable without the need of replacement over a possibly long exposure time to H_2S , at least on the order of several weeks or ideally months. Such prolonged usage involves a large number of regeneration steps, for instance in biogas facilities, and therefore we regard the accumulation of CuSO_4 as a crucial challenge. Yet, the formal thermodynamic preference for CuSO_4 according to Equation (2–4) based on the corresponding standard free reaction enthalpies alone is insufficient for assessing the relevance of CuSO_4 for such CuO -type dosimeters: first, several other possible reactions in addition to Equation (1–3) need to be taken into account into a thermodynamic treatment. Also, the standard free enthalpy refers to a pressure of 1 bar , while under sensing conditions the partial pressures of the involved gases might be orders of magnitude different. Hence, one needs to compare free reaction enthalpies $\Delta_r G^\circ$ as a function of the partial pressures of all gaseous components, which might be substantially different from the $\Delta_r G^\circ$ values. Second, the kinetics of the involved reactions might have a strong influence on the reaction rates, for example preventing the formation of thermodynamically favoured compounds.

Hence, in this study we aim at elucidating the chemical parameters determining stable H_2S detection using CuO as a sensor material and particularly at addressing the CuSO_4 formation and its impact on sensing. Building on such insight, we target strategies for inhibiting the CuSO_4 generation. The methodology of this study was designed along the following considerations: on the one hand the copper compounds on the sensor themselves need to be studied, in order to correlate the performance of a specific sensor with possible transformations,

i.e. by studying the sensor material after different steps in the detection/regeneration cycle. On the other hand, the amount of material deposited on the sensors is so small, being below 1 mg , that standard solid-state chemical analysis (elemental analysis, X-Ray Diffraction) is not feasible to identify specific compounds. Therefore, we use Raman spectroscopy, especially a Raman microscope, as main method to determine copper compounds directly on the sensors used. A major challenge to be addressed is the determination of the significance of reaction (3) for the CuSO_4 formation on the basis of the sample amounts on the sensors.

Therefore, our study is based on two conceptual methodologies. First, two types of CuO nanoparticles possessing a well-defined shape are used for sensing, and the material on the sensors is studied by post-mortem analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Second, CuS nanoparticles are used in sensing experiments, accompanied by ex situ oven treatment in different atmospheres corresponding to the gaseous environment surrounding the sensors. To start with CuS instead of CuO provides additional insight, as the thermal evolution of CuS represents the crucial regeneration step within the sensor cycling. Commercial and home-made spherical CuS nanoparticles of small dimension (diameter $10\text{--}20 \text{ nm}$) are used, from which the impact of different interaction surface areas on the CuSO_4 formation is assessed. A detailed analysis of this conversion by thermogravimetric analysis (TG) coupled with X-ray diffraction (XRD) experiments and Rietveld analysis, applying different gas atmospheres, is applied to pursue a deeper insight into the regeneration step (2). In order to understand if the different compounds possibly formed and detected follow their relative thermodynamic stability, we calculate the free reaction enthalpies $\Delta_r G^\circ$ of various possibly relevant reactions, as function of partial pressures especially of O_2 and H_2S , and for different temperatures, thoroughly taken into account the temperature-dependence of $\Delta_r G^\circ$.

Building on the insights obtained from these systematic analyses, we then infer strategies to prevent the formation of CuSO_4 , namely by variation of the gas atmosphere, applied temperatures and times, i.e. straightforward parameters, and hence to improve the sensing performance of H_2S dosimeter-type sensors. Hence, the present study is dedicated to gain a deeper insight in the detection of H_2S with low-cost pure CuO or CuS nanomaterials on the level of the chemical conversions taking place during the sensing mechanism, aiming at improving the sensing stability in combination with good sensitivity.

Results and Discussion

CuO nanorods - synthesis and characterization

A synthetic approach of Yang et al. is used to generate CuO nanorods with defined shape and in reproducible way.^[18] Such nanorods are chosen as sensing material for two reasons. First, the loose ensemble of nanorods forms a porous network, which should enable a stable cycling behaviour over a substantial

number of sensing/regeneration cycles, as the significant morphological alterations due to the different molar volumes of CuO and CuS can be accommodated. Second, the defined particle shape allows for a straightforward detection of morphological changes, for example by scanning electron microscopy (SEM), even on the sensing substrate. The material is characterised by SEM, TEM, XRD and Raman spectroscopy.

Figure 2a) shows the XRD pattern of the CuO particles, which can be assigned to the monoclinic CuO phase (JCPDS card files no. 48-1548). No other signals are detected, indicating the product is rather pure. An average crystallite size of 27 nm is calculated by applying the Scherrer equation on the (–202) reflection, i.e. CuO is present in the form of nanocrystallites.

Raman spectroscopy analysis of the CuO particles compared to a commercial CuO material confirms that CuO is the only detected phase, in agreement with XRD (Figure 2b). Three signals are observed which can be attributed to the A_g and B_g modes of CuO, while two further signals can be assigned to the substrate.

The CuO particles (Figure 2c) possess a flat rod-like structure with an average diameter of about 50 nm and quite narrow distribution, and a length between 100 nm and 500 nm. The transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) patterns (Figure 2e) confirm the presence of flat CuO nanorods. Since the CuO nanorods observed by SEM and TEM are larger than the crystallite size determined by XRD, we conclude that the CuO rods consist of smaller CuO nanocrystallites. The BET area is determined by Kr physisorption and amounted to 15 m²/g, indicating no internal

porosity within the CuO nanorods. The as-prepared CuO nanorods are then studied with regard to their sensing properties towards H₂S exposition.

CuO nanorods during H₂S sensing

First, the long-term stability of a sensor containing CuO nanorods is investigated. A measurement probing 10 ppm of H₂S in synthetic air with 30% relative humidity is performed spanning 100 detection and regeneration cycles (Figure 3). Within this long-term measurement, the first 10 cycles are shown in detail (Figure 3b). The first marked resistance decrease above three orders of magnitude takes place in the first cycle (Figure 3b) after around 150 s. This behaviour suggests that the expected conversion of CuO to CuS takes place and a conductive path of CuS is formed. After heating up the sensor to 360 °C the conductance decreases, which is evidence for successful regeneration, i.e. the back reaction of CuS to CuO. After cycle 2, the sensor exhibits repetitive periodic conductance increases due to H₂S exposition at 160 °C after similar times, and the conductance decreases upon treatment at 360 °C. After the long-term sensing measurement, the same sensor was tested in a subsequent sensing measurement in the same atmosphere in 10 sensing cycles (Figure 3c). The sensor does not show sensing activity anymore. Instead, the resistance increases in the regeneration step and decreases in the detection step, which corresponds to the typical temperature-

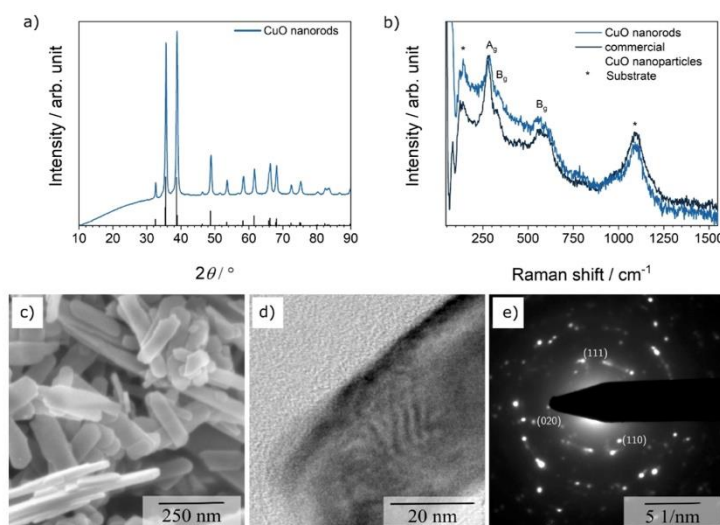


Figure 2. XRD pattern (a), Raman spectra (b), SEM images (c), Transmission electron microscopy (d) and the corresponding SAED pattern (e) of as-synthesized CuO nanorods.

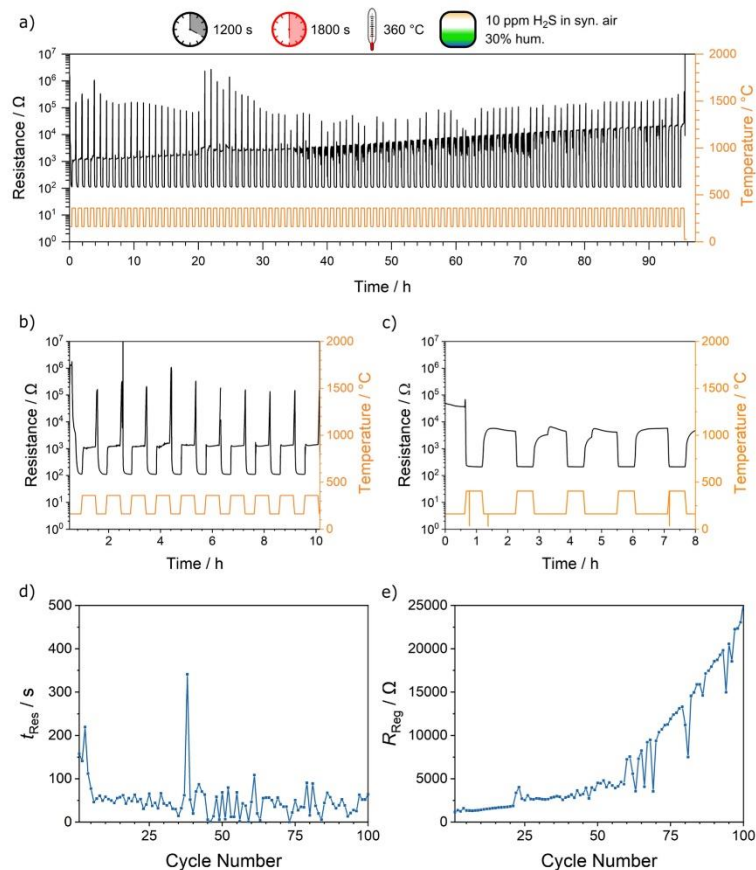


Figure 3. Long-term measurement with CuO nanorods on a sensor substrate applying 10 ppm H₂S in synthetic air with 30% relative humidity (a) with a magnification of the first 10 cycles (b). The same sensor was tested in a subsequent sensing measurement applying the same atmosphere in 10 sensing cycles after the long-term measurement (c). Response time (d) and regeneration resistance (e) for each cycle during the long-term measurement.

dependent resistance behaviour of semiconductors, but not to the desired chemical reactions of CuO and CuS.

Additionally, an overall continuous increase in the resistance in the regeneration state by one order of magnitude is detected (Figure 3a, blue arrow). The long-term behaviour is analysed in more detail by determining two characteristic sensing parameters, the response time t_{res} , and the regeneration resistance R_{reg} (see Figure 1). Lower gas concentrations result in longer times for building a conductive path of CuS and thus longer response times t_{res} . The regeneration resistance R_{reg} (Figure 1, violet circle) is mainly determined by the chemical composition of the sensing material and therefore reflects chemical alterations in the course of the regeneration. The trend of these two

characteristic sensing parameters is shown in Figure 3d) + e). After cycle 5 the sensor demonstrates reproducible response times t_{res} of around 50 ± 10 s in the first 35 cycles (Figure 3d), which is quite short and thus a practical range given the low concentration (10 ppm).

At higher cycle numbers the sensing time exhibits substantial fluctuation and a moderate increase, which is probably caused by chemical or morphological changes. Compared to t_{res} , the R_{reg} (Figure 3e) exhibits a substantial increase at higher cycle numbers, up to around 25000 Ω , suggesting marked alterations.

Such monotonic rise in resistance above one order of magnitude can hardly be explained in terms of the reversible

transformation between CuS and CuO or morphological changes (see Figure 4). By contrast, the formation of CuSO₄ is discussed as serious and disadvantageous side-reaction assuming that in the course of the sensor cycling more and more CuSO₄ forms, which is chemically inactive and an electric insulator.^[13] Thereby, the regeneration resistance would raise during prolonged cycling, and at a certain point a high amount of CuSO₄ prevents the formation of a conductive path of CuS, impeding sensor activity. Still, the here-applied CuO nanorods enable the detection of 10 ppm H₂S in gas dosimeter mode in 100 sensing and regeneration cycles with stable sensing times of around 50 s ± 50 s, which we attribute to the loose particle network, allowing for efficient conversion of CuO into CuS and vice versa. Compared to literature values, the variations and sensing times are thus in a similar range.^[19] In this respect, the use of CuO nanorods seems to be a promising concept in H₂S sensing, but the longevity and the cycling stability represents a major and fundamental obstacle. In order to elucidate the decrease in sensing performance in relation to chemical transformations, we investigate the sensing material during the different parts of one cycling period and after prolonged cycling in fine detail, which is described in the following.

After different steps during the cycling experiment, the sensor is analysed by SEM and Raman spectroscopy measurements (Figure 4). Note that these analyses are conducted on the very same material used on the sensor device, i.e. these characterizations can be regarded as a post-mortem analysis and thus reveal the state of the material on the sensor.

In the initial state, the sensing material consists of well-defined CuO nanorods (Figure 4 a), which were then heated up to 160 °C and exposed to 10 ppm H₂S.

At a certain time, a conductive path of CuS is formed and the resistance decreases by more than one order of magnitude (Figure 4b, after first detection). The SEM image (Figure 4b) performed on the samples after the first detection step does not reveal any significant morphological deformation; nanorods with similar dimensions and morphology compared to the initial state can be observed and Raman spectroscopy reveals solely the signals of CuO. Although the decrease in resistance is certainly due to a network of conductive paths beyond the percolation threshold, CuS is not detected by Raman spectroscopy, probably because the amount formed during the first sensing cycle is below the detection limit of the Raman spectrometer, and the conductive CuS path is formed only on the particle surface. In the next step the sensor is heated up to 360 °C for regeneration, causing the back reaction from CuS to CuO, and after cooling down to 160 °C the resistance turns back to the initial state (Figure 4c). During this regeneration step, the morphology of the sensing material changes significantly, as seen by aggregated rods, but retaining their shape. The Raman spectroscopy measurement (Figure 4c, right) indicates a complete chemical transformation into CuO. During the next detection step (Figure 4d), the morphology of the sensing material undergoes a continuous change, with SEM revealing a rough surface consisting of small particles, speaking for substantial chemical transformation.

The material shows marked morphological changes, and Raman spectroscopy now reveals three different compounds: next to CuO, the signal at 470 cm⁻¹ indicates CuS, and additionally CuSO₄ is detected. Being an insulator, continuously generated CuSO₄ results in an increase in the *R*_{reg}. However, despite side reactions such as the formation of CuSO₄ during detection or regeneration, a sufficient amount of CuO remains for the detection of H₂S, as demonstrated in Figure 4e), presenting SEM and Raman spectroscopy analyses after 10 sensing and detection cycles. SEM indicates that particles located on the nanorods grow and the amount of CuSO₄ increases as well suggesting that these particles can be interpreted as CuSO₄ on the particles' surface. A small signal ascribed to CuS is still visible in Raman spectroscopy, further indicating that CuS cannot be fully converted to CuO (or Cu₂O) during regeneration steps.

These studies also unveil that CuS accumulates in the sensing material in the course of multiple sensing cycles, but the degree of conversion of CuS still is sufficient for the breakdown of the conductive path, as seen by the steep increase in resistance in each step. Yet, such leftovers of CuS as well as CuSO₄ can be a reason for the stark fluctuation in switching time in higher cycling numbers (Figure 3d). On the one hand, the accumulation of CuSO₄ on the particles' surface hinders the formation of a conductive path and hence the response time increases. On the other hand, non-regenerated CuS paths leads to smaller switching times in a subsequent H₂S exposure. The measurements and analyses after 100 sensing cycles (Figure 4f) confirm these trends: the rod-like particle structures have disappeared, and CuS and CuSO₄ accumulate in the sensing material. Since the morphology change and the CuS accumulation should not lead to a breakdown of the sensor even after 100 sensing cycles, it is rather the continuous formation of chemically inactive CuSO₄ which reduces sensing activity after repeated cycling.

In order to further verify the role of CuSO₄ and to exclude a strong impact of the morphology of CuO, in a second set of experiments such measurements are performed using isotropic CuO nanoparticles, possessing a relatively high BET area of 120 m²/g (Figure S1). Compared to the CuO nanorods, these CuO nanoparticles undergo a much more severe morphological transformation, and substantial formation of CuSO₄ can be observed during the sensing measurements, disturbing and finally eliminating sensing activity in lower cycle numbers compared to CuO nanorods. The more drastic changes can be attributed to the larger surface area, which apparently spurs the formation of CuSO₄. In summary, this comparison suggests that the ongoing accumulation of CuSO₄ is the main problem in the long-term H₂S sensing using CuO materials. Hence, any CuO material should be usable for detecting H₂S in the dosimeter mode, as long as the formation of a continuous path is possible, i.e. as long as the amount of CuSO₄ remains small. Thus, in the following the formation of CuSO₄ is subjected to detailed investigation, finally aiming at a strategy to prevent excessive CuSO₄ formation and thus for a stable H₂S dosimeter-type sensor enabling long-term usage.

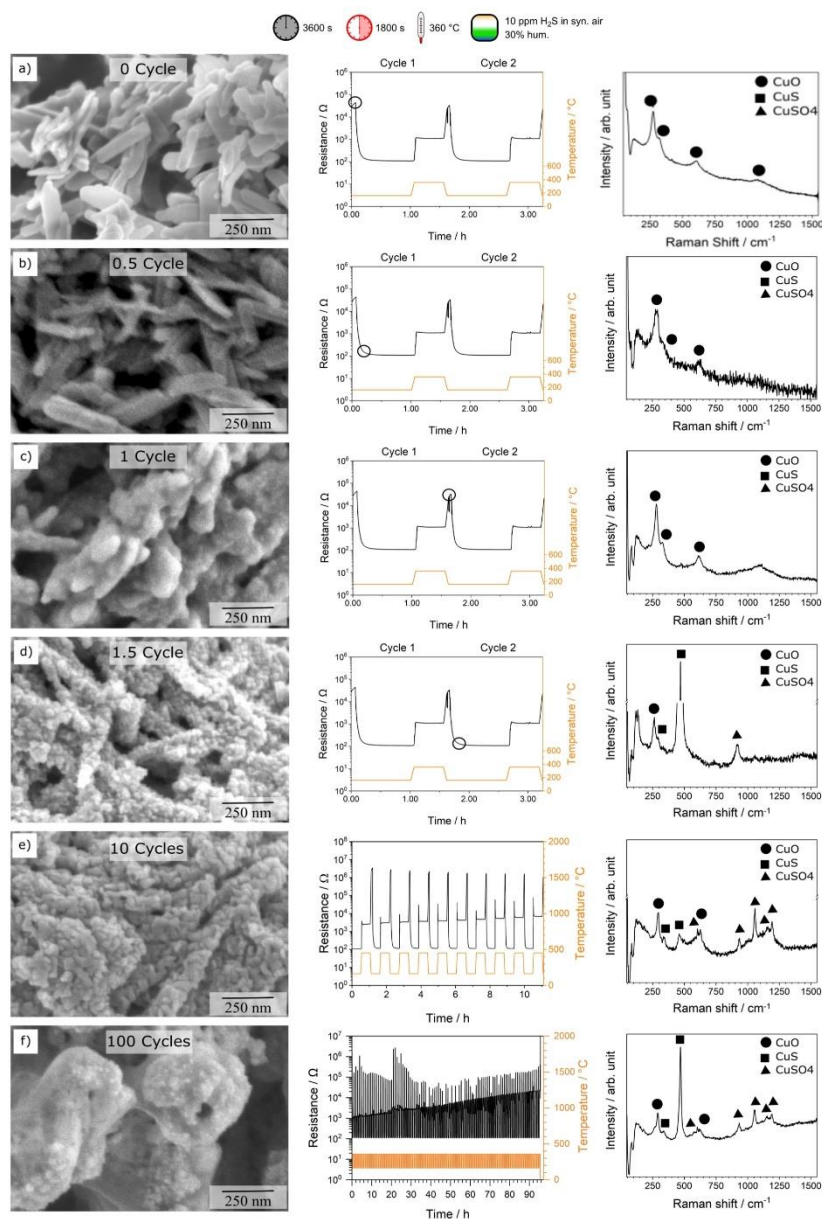
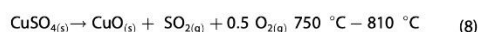
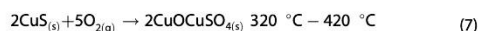
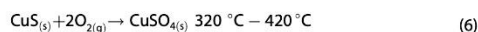


Figure 4. Detailed analyses of H_2S sensing using CuO nanorods applying SEM (first column) and Raman spectroscopy (third column) measurements. Different states during the sensing cycles were investigated: initial state (a), after first detection (b), after first regeneration (c), after second detection (d), after 10 cycles (e) and after 100 cycles (f). The second column illustrates the state during cycling at which SEM and Raman spectroscopy was performed on the material used on the sensor device.

In-depth investigation of CuSO₄ formation

Assuming, that the decrease in H₂S sensing performance is mainly attributable to the regeneration step, which ideally starts from CuS (or possibly from Cu₂S), commercial CuS nanoparticles are heated up in air with 30% relative humidity up to 1000 °C, and the accompanying chemical transformations are studied by TG coupled with mass spectrometry (TG-MS) and XRD. The XRD data are analysed by Rietveld refinement, thus providing the fraction of possible reaction products such as CuO, Cu₂O, CuSO₄, etc. (Figure 5). In the TG-MS experiment (Figure 5a), the relative mass stayed constant until 300 °C. Subsequently, a mass loss of around 15% takes place up to 400 °C. Reaching ca. 550 °C, the sample mass shows an increase of around 40% staying constant until the temperature reaches around 700 °C. Afterwards, the mass declines by around 40% and reaches the final relative mass of 85% in relation to the initial mass, at around 800 °C. By heating up to 1000 °C, no further changes take place. A similar behaviour was reported in literature.^[20]

The first decrease in relative mass can be correlated to the formation of copper(I)sulfide Cu₂S (see reaction 5). By further heating (320 °C – 420 °C) CuSO₄ and copper(II)oxysulfate (CuOCuSO₄) are formed resulting in an increase in relative mass (6 + 7). Above 750 °C the reaction to CuO takes place (8).



In order to further elucidate the composition, we carry out XRD measurements of CuS heated up in a separate oven and exposed to synthetic air with 30% relative humidity (Figure 5c). Note that the minute sample amount usually put on the sensors does not allow for studying this very same material by XRD, as larger quantities (i.e. ca. 100 mg) are required to obtain meaningful quantitative XRD analyses.

The phase compositions calculated by Rietveld refinement confirm the observations from literature.^[20] Below 300 °C, only CuS and a small amount of Cu_{1.8}S are detected. Between 300 °C and 350 °C, the reactions (4) and (5) take place and indeed Cu_{1.8}S, Cu₂S and CuSO₄ are observed. At higher temperatures (450 °C and 550 °C), the complete decomposition of CuS and Cu₂S takes place and result in a mixture of CuSO₄, CuOCuSO₄ and CuO. The amount of CuOCuSO₄ increases at 550 °C compared to 450 °C. Above 800 °C, CuSO₄ decomposes completely and CuO is formed. Thus, it appears that on such macroscopic scale, i.e. using CuS powders, the regeneration temperature (350 °C) is insufficient for the formation of CuO, as only at 450 °C a small amount of CuO forms during regeneration, and even higher temperatures (800 °C) are required for obtaining CuO. Yet, the sensor substrates do not withstand such high temperatures upon prolonged cycling, and the thermal stress could result in further problems in cycling

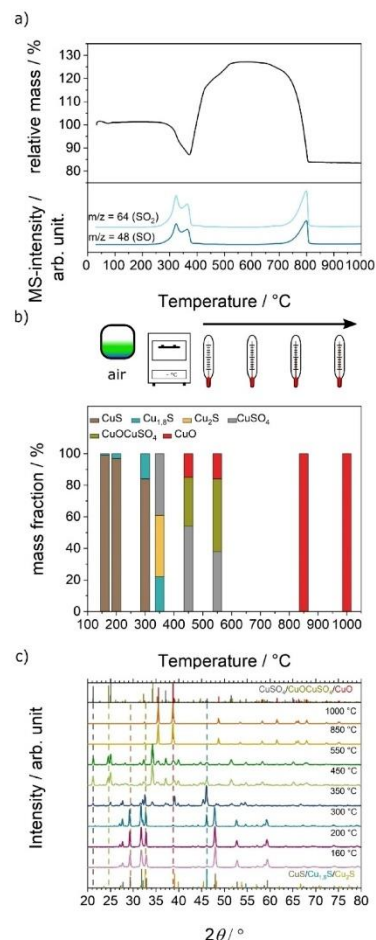


Figure 5. TG measurement (in air) coupled with MS of commercial CuS (a) and compositions (b) determined from XRD data with reference (reference database see supporting Information file) (c) after heating up CuS to elevated temperatures corresponding to chemical transformations according to the TG measurement.

stability. Hence, based on these insights, we decide to heat the sensors to 450 °C instead of 350 °C in the regeneration step and checked the applicability of commercial CuS as sensor material, instead of CuO. Such CuS-based sensor indeed exhibits a well-defined and stable sensing behaviour over ten sensing and regeneration cycles (Figure S2), proving the reversible formation of a sufficient amount of CuO.

In order to clarify the impact of the morphology of the used CuS material, additionally small CuS nanoparticles (below

20 nm in diameter, Figure 6b) are prepared by a recently optimized low-temperature synthesis^[21] (see Experimental Section) and tested in sensing experiments (Figure 6c+d) under the same conditions as the commercial CuS nanopowder. The nanoparticles exhibit a well-defined ellipsoidal shape and a significantly larger BET surface area (35 m²/g), and hence should result in a faster kinetics of the aforementioned relevant reactions. These nanoparticles consist of a mixture of CuS and Cu_{1.8}S, as revealed by XRD, and interestingly exhibit the same sensing behaviour as the commercial CuS material, which means that Cu_{1.8}S exerts no significant impact on sensing properties. This material shows stable sensing behaviour in 20 sensing and regeneration cycles, too (Figure 6c). Hence, during regeneration sufficient CuS is decomposed and a sufficient amount of CuO is formed for the detection of H₂S in a next cycle. Yet, the regeneration resistance increases as well (Figure 6d), indicating the accumulation of CuSO₄ in these measurements. The regeneration of these particles also is investigated by TG-MS and oven experiments combined with XRD measurements (Figure S3), both performed in air, revealing a similar behaviour as commercial CuS with the exception of two significant differences. There is no steep mass loss visible in the TG-MS measurement at around 350 °C. Due to the presence of Cu_{1.8}S already in the initial sample the formation Cu_{1.8}S and

Cu₂S via reaction (5) is less pronounced at temperatures between 100 °C and 300 °C. Additionally, a small amount of CuO is present at 350 °C, probably because the small size and the higher BET area of the CuS nanoparticles result in a shift of the reactions to lower temperatures.

In order to rationalize and understand the generation of CuSO₄ and other compounds as a function of the regeneration temperature in terms of thermodynamics, the standard free reaction enthalpy $\Delta_R G^\circ$ is calculated for those reactions being relevant in the regeneration step as suggested by the TG-MS analysis, for temperatures of 350 °C and 450 °C (Eq. (5)–(7)). In the calculations of $\Delta_R G^\circ$, using the Gibbs-Helmholtz equation $\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$, the temperature dependence of the reaction enthalpies and reaction entropies are taken into account. (Table 1, see Supporting Information file for details of the calculation).

The formation of CuSO₄ and CuOCuSO₄ is highly exergonic and the $\Delta_R G^\circ$ values are much more negative than for the reaction from CuS directly to CuO (7). By contrast, the decomposition of CuSO₄ to CuO is endergonic. At higher temperature (450 °C), the $\Delta_R G^\circ$ values change compared to the standard regeneration temperature (350 °C), of course strongly depending on the magnitude of the entropy term in the Gibbs-Helmholtz equation. Note that the differences in $\Delta_R G^\circ$ among

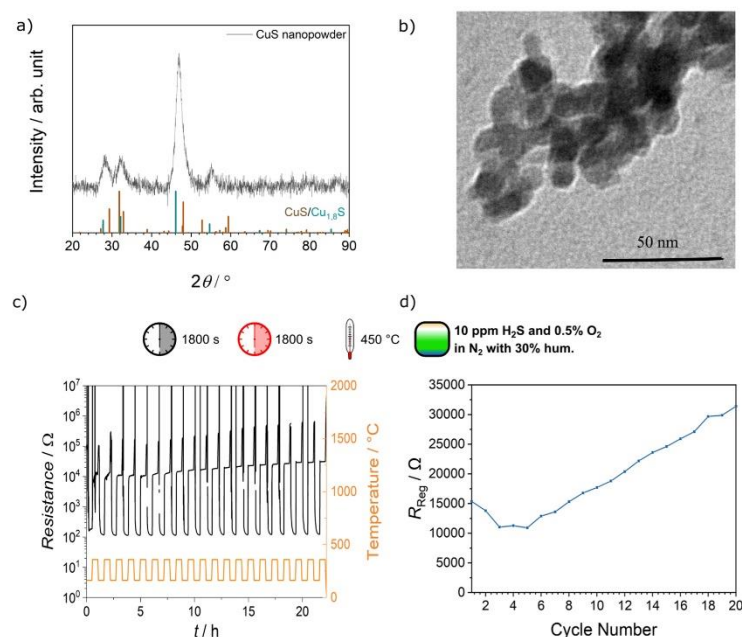


Figure 6. XRD (a) and TEM (b) measurement of CuS nanoparticles prepared by a low temperature method. Sensing measurement with these CuS nanoparticles on a sensor substrate applying a regeneration temperature of 450 °C in 10 ppm H₂S in synthetic air with 30% humidity (c) and response time (d) for each cycle during the measurement.

Table 1. Standard free enthalpy $\Delta_r G^\circ$ calculated for the regeneration reactions (2) and (5–8) by the Gibbs-Helmholtz equation for 350 °C and 450 °C, taking into account the temperature dependence of the reaction enthalpies and reaction entropies (see Supporting Information).

Reaction	$\Delta_r G^\circ$ (350 °C) [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_r G^\circ$ (450 °C) [kJ mol ⁻¹]
$\text{CuS}_{(s)} + 1.5 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	-344	-334
$2\text{CuS}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	-288	-290
$\text{CuS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CuSO}_{4(s)}$	-488	-450
$\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + 2.5\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CuOCuSO}_{4(s)}$	-549	-501
$\text{CuSO}_{4(s)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)} + 0.5 \text{O}_{2(g)}$	+140	+112

the reactions are still significant also at 450 °C. While in principle the product composition might also be determined by kinetic effects, these substantial differences in $\Delta_r G^\circ$, favouring Cu sulfates from a thermochemical point of view, are in good conformity with the composition as determined by XRD (see Figure 5). This good agreement is reasonable as these elevated temperatures allow activation barriers to be overcome, which leads to the equilibrium composition. However, as the temperature stability of typical low-cost sensor substrates is quite limited, applying sufficiently high regeneration temperatures, spurring the decomposition of CuSO₄ into CuO, does not appear as a feasible strategy towards a sensor with long-term cycling stability.

Also, the composition of the atmosphere is an important parameter affecting the generation of CuSO₄: small concentrations of oxygen should, along the theory of chemical equilibrium as well as kinetics, suppress the formation of copper sulfate compounds. In order to further elucidate the impact of the gas composition on the CuSO₄ formation, the dependency of $\Delta_r G^\circ$ for several relevant reactions involving CuS on the partial pressures are calculated using the well-known relationship (9), assuming that the activities a_i can be replaced by p_i/p_0 of the involved gases i:

$$\Delta_r G(p) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[p_C/p^\circ]^{v_C} [p_D/p^\circ]^{v_D}}{[p_A/p^\circ]^{v_A} [p_B/p^\circ]^{v_B}} \quad (9)$$



For example, for reaction (6) the dependence of $\Delta_r G$ on the partial pressure of oxygen $p(\text{O}_2)$ is given by

$$\Delta_r G(p_{\text{O}_2}) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{1}{[p_{\text{O}_2}/p^\circ]^2} \quad (11)$$

For the reactions generating SO₂, the value of the relative pressure $p(\text{SO}_2)$ to be entered in the corresponding Equation (9) is, unfortunately, too small to be determined and thus as a quite small constant value ($p(\text{SO}_2) = 10^{-10}$ bar) is chosen for the respective equations, as SO₂ generated in the experiment is constantly removed by the applied gas flow. The calculation of $\Delta_r G$ of the reactions (2) and (5)–(7) as a function of $p(\text{O}_2)$, for 350 °C, reveals interesting trends (Figure 7a). In ambient atmosphere, i.e. for $p(\text{O}_2) \approx 0.19$ bar, the reactions leading to CuSO₄ or CuOCuSO₄ are clearly thermodynamically favoured, as

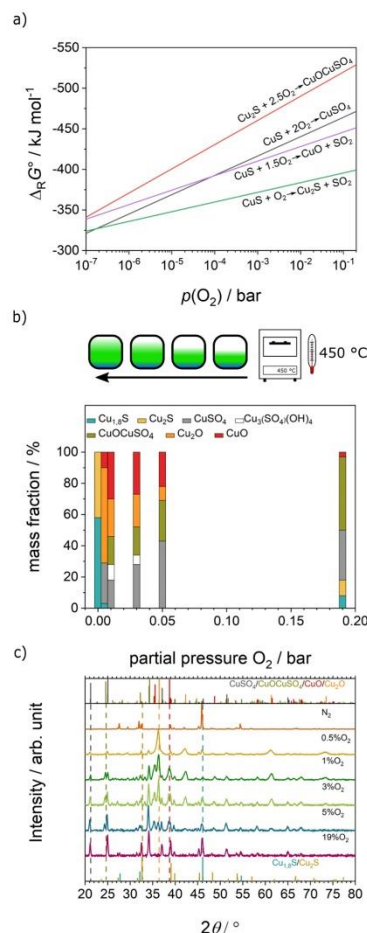


Figure 7. $\Delta_r G$ values of relevant regeneration reactions depending on the partial pressure of O₂ at 350 °C (a) and compositions (b) determined from XRD data with reference (reference database see supporting Information) (c) after heating up CuS to 450 °C in atmospheres with reduced partial pressure of O₂.

seen by the lowest $\Delta_r G$ values. By contrast, with decreasing $p(\text{O}_2)$ the free reaction enthalpies of the different regeneration reactions increase and converge. At very low pressures ($< 10^{-7}$ bar) $\Delta_r G$ of the formation of CuO from CuSO₄ (Eq. (8)) even exceeds those of the other reactions and the formation of CuO should be preferred, which is in agreement with the principle of Le Chatelier. Applying the higher regeneration temperature (450 °C) shows a similar trend (Figure S4).

Consequently, based on these calculations (Figure 7a), it should be possible to reduce the amount of CuSO_4 by reducing the partial pressure of O_2 , which is experimentally tested by heating up commercial CuS to 450°C in atmospheres with $p(\text{O}_2)$ ranging between 0 bar and 0.19 bar. The resulting compositions are investigated by XRD measurements (Figure 7b) followed by Rietveld analysis (Figure 7c). The experimentally determined compositions are qualitatively in excellent agreement with the $\Delta_r G$ calculations (Figure 7c): by decreasing

$p(\text{O}_2)$ to as low as 0.005 bar, the amount of CuSO_4 and CuOCuSO_4 decreases and even vanishes, while the fractions of CuO and Cu_2O raise. Heating experiments without any O_2 result in a mixture of $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ and Cu_2S as expected. Cu_2O might be converted into CuO applying a second heating step with increased $p(\text{O}_2)$. Building on this insight, a sensor measurement was conducted applying a reduced amount of oxygen (0.5%) in the gas flow (Figure 8).

The material shows a stable sensing behaviour in 10 sensing and regeneration cycles (Figure 8a), and after the regeneration step of the tenth cycle the Raman spectroscopy data show no other signals beside CuO (Figure 8b). These promising cycling tests prove it is possible to suppress the formation of detrimental CuSO_4 by using a low atmospheric O_2 concentration. The reduced amount of oxygen has no influence on the quality on the sensing behaviour, providing a strategy for a long-lasting H_2S sensor, for example by exposing the sensor to an oxygen-deficient atmosphere in the regeneration step. Yet, the application of an atmosphere with low $p(\text{O}_2)$ might be technically unpractical. However, these experiments studying the heterogeneous reaction of copper compounds under variation of temperature and gas atmosphere clearly give insight which can be transferred to optimize the sensor performance.

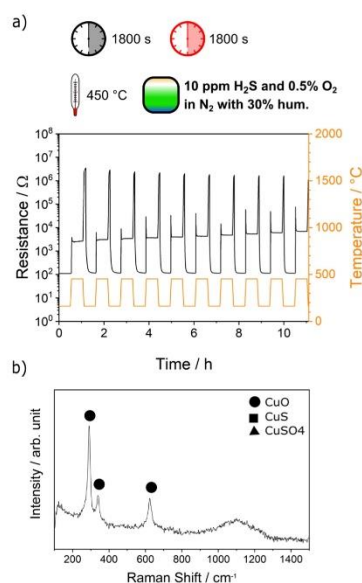


Figure 8. Sensing measurement with CuO nanorods on a sensor substrate applying a reduced amount of oxygen (10 ppm H_2S and 0.5% O_2 in N_2 with 30% hum) (a) and a Raman spectroscopy measurement of the sensing material after ten cycles (b).

Optimization of sensing settings

In spite of the promising sensing and stability properties, the variation of atmospheric composition is not feasible for practicable application of these sensors. Therefore, alternatively we study modified sensing settings to improve the sensing stability, a summary of which is shown in Figure 9, applied on CuO nanorods.

For each variation, a measurement with 10 sensing and regeneration cycles was performed coupled with Raman spectroscopy analysis of the sensing material after completion of the respective sensing tests, i.e. stopping after a regeneration step.

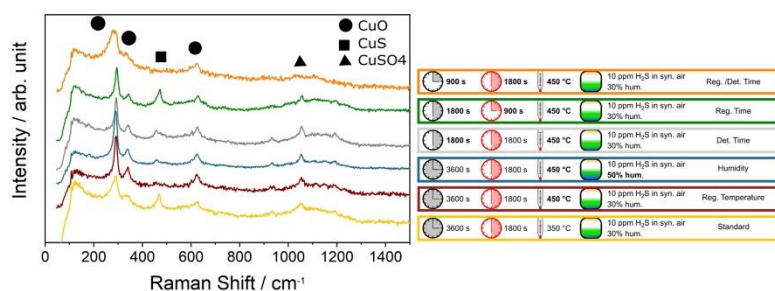


Figure 9. Raman spectroscopy measurements of sensor substrates after measuring H_2S in 10 sensing and regenerations cycles under variation of technical settings, namely time, temperature and humidity.

First, the measurement is conducted using standard settings (i.e. a volume fraction of oxygen of 20%) serving as a reference in this series (Figure 9, yellow curve). Indeed, CuSO₄ is formed and CuS is not completely converted into CuO. By raising the regeneration temperature to 450 °C, whilst keeping the same atmosphere, CuSO₄ is still formed during sensing measurement.

However, the CuS signal disappears, which means that this higher temperature results in a complete decomposition of CuS during regeneration indicating the formation of an increased amount of CuO. Therefore, the elevated regeneration temperature of 450 °C is used in the subsequent sensing experiments. In the next experiment (Figure 9, blue curve) the relative humidity is increased to 50%, without a significant effect on the Raman spectroscopy pattern and sensing (Figure S5). It is therefore possible to detect H₂S in an environment with higher relative humidity, but the CuSO₄ formation and sensing behaviour are unaffected. Repeated sensing experiments in atmospheres with high relative humidity values (50% and 80%) are possible (Figure S6). The material shows the typical sensing behaviour with stable sensing and regeneration cycles (Figure S6). Subsequently, the detection and regeneration times are decreased to $t_{\text{Detect}} = 1800$ s (detection) and $t_{\text{Reg}} = 900$ s (regeneration) (Figure 9, green curve). CuSO₄ is still visible in the Raman spectroscopy data, and the signal of CuS reappears after the measurement. Thus, a regeneration time of $t_{\text{Reg}} = 900$ s is insufficient for the complete decomposition of CuS, which is formed during cycling with $t_{\text{Detect}} = 1800$ s. Next, the regeneration time t_{Reg} is increased to 1800 s and t_{Detect} is decreased to 900 s (Figure 9, orange curve). Interestingly, after ten sensing cycles pure CuO is present after the measurement, owing to a

complete decomposition of CuS without the emergence of CuSO₄. Hence, as an important finding, the amount of formed CuSO₄ during 10 sensing cycles can be decreased by reducing t_{Detect} without changing t_{Reg} . Certainly, for lower concentrations the detection and regeneration time have to be adjusted, due to the decrease in response time for lower H₂S concentrations.

Building on this promising insight, these optimized sensing parameters are used in a long-term sensing measurement with CuO nanorods, i.e. applying $t_{\text{Detect}} = 900$ s as detection time, $t_{\text{Reg}} = 1800$ s and a regeneration temperature of 450 °C in 10 ppm H₂S in synthetic air with 30% relative humidity.

The sensing material now shows a stable sensing pattern in over 250 detection and regeneration cycles (Figure 10). In nearly each cycle the resistance decreases over several orders of magnitude due to the formation of a conductive path of CuS and significantly increases afterwards because of the regeneration at 450 °C. Notably, this sensor also demonstrates reproducible response times of around 100 s (Figure 10b). At higher cycle numbers the variations in t_{Res} increase due to chemical or morphological changes. The regeneration resistance (Figure 10c) exhibits an increase in resistance from 2500 Ω to 12500 Ω during the measurement. Compared to the previously applied setting, featuring a longer detection time, the increase in resistance during the whole measurement is smaller and the sensing material exhibits a stable sensing behaviour in a larger number of cycles.

These observations therefore indicate a reduced formation of CuSO₄ during the measurement. By decreasing the detection time, a reduced amount of CuS is formed during the detection mode, in turn resulting in a decreased formation of CuSO₄.

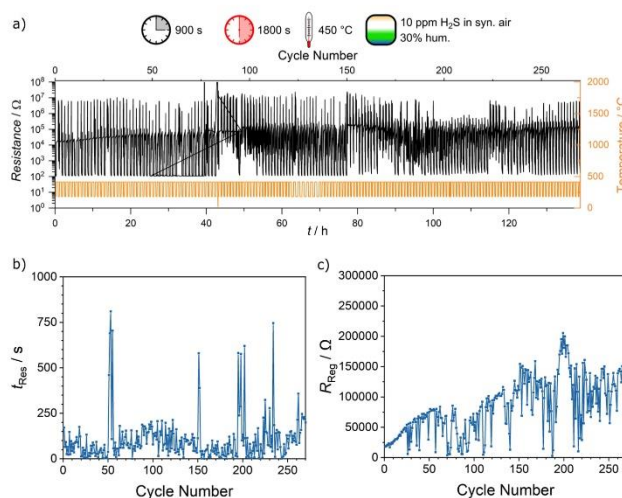


Figure 10. Long-term measurement with CuO nanorods on a sensor substrate applying 10 ppm H₂S in synthetic air with 30% relative humidity, 900 s sensing time, 1800 s regeneration time and a regeneration temperature of 450 °C (a). Response time (b) and regeneration resistance (c) for each cycle during the long-term measurement.

during regeneration. Therefore, a shorter detection time coupled with a higher regeneration temperature result in an increased stability with a sensing activity in over 250 cycles. Certainly, the formation of CuSO_4 cannot be entirely prevented, as described in the previous section, but the sensing stability can be improved significantly by optimizing these sensing settings.

Conclusion

The use of CuO materials for H_2S dosimetry, exploiting the formation of conductive $\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$ paths and the steep increase in conductance when the percolation threshold is reached, is a potentially feasible sensor concept. In principle, this type of CuO sensors allows for long-term and low-cost dosimetric detection of H_2S , even for low concentrations in the range of the maximum allowed exposure limits, i.e. 5 ppm or 10 ppm. Yet, the occasionally observed continuous decay in the sensing performance under permanent exposure to H_2S is a hindrance. Here we focus the underlying chemical reactions during sensing to improve the long-term stability of these sensors.

As main conceptual methodology we used CuO nanorods of well-defined shape and studied chemical and morphological alterations at the different steps of the sensing cycles (see Figure 1), in order to identify the process(es) resulting in loss in sensing performance. While the morphological were easily detectable by SEM images of the material deposited on the sensor, the composition of the solid material was analysed by Raman spectroscopy on the very same sensor. Together with the corresponding sensor signal, we were thus able to correlate the conductance with both, morphological and chemical transformations on one particular sensor. As main result from this concerted elaborate analysis, we conclude that the formation of CuSO_4 occurs predominantly during the regeneration step, i.e. during heating CuS under atmosphere conditions. As such on-the-sensor analysis can hardly quantify the composition, CuO and CuS were heated under controlled conditions (temperature, gas composition) in an oven, enabling larger sample quantities and thereby quantitative analysis by XRD, providing the exact composition by Rietveld refinement. These experiments were confirmed with calculation of the Gibbs Free Enthalpy of various possible reactions. Indeed, experimental analysis and thermodynamics consistently prove the dilemma that not CuO, but CuSO_4 is favoured under these conditions, thereby counteracting the reusability of such sensors. In essence, our study proves that extensive, irreversible formation and accumulation of CuSO_4 is a chemical process leading to continuous decline in sensing performance, as CuSO_4 is an insulator.

Building on this insight, we concluded that a chemical strategy avoiding the CuSO_4 formation must take advantage of kinetics as well. Hence, keeping other sensing parameters constant, we reduced the detection time shorter detection time coupled with a higher regeneration temperature result. Indeed, less CuSO_4 was generated, on the one hand because of the shorter time for converting CuS into CuSO_4 , and on the other hand the formation of CuSO_4 thermodynamically is less

preferential at elevated temperature. The concept to minimize CuSO_4 formation in terms of a kinetic principles is supported by the observation that CuS nanoparticles, possessing an overall high surface area undergo a more severe decline after a series of sensing cycles. Evidently, a higher interaction area between CuS and the oxygen-containing atmosphere is detrimental, resulting in a higher reaction rate of the CuS oxidation. We would like to note that this result also shows that a nanostructure is not always beneficial for sensing. Instead, for CuO-based dosimetry the particles should rather be of a dimension beyond the nanoscale.

Based on these systematic studies, finally H_2S sensors based on CuO nanorods with a stable sensing behaviour in more than 250 detection cycles can be achieved. This advancement was possible by approaching the sensing problems from a chemical point of view, which is translated into a longer lifetime of the sensor.

Hence, our study demonstrates that rigorous analysis of the chemical reactions taking place between solids and gases provides distinct insight into the failure of CuO-based dosimeters. Guided by general principles of kinetics and thermodynamics it is possible to reduce the formation of detrimental CuSO_4 and thus to substantially improve the life-time and thus overall sensing performance. We believe that this conceptual methodology might be applied to advance the performance of other types of dosimeters building on chemical transformations.

Experimental Section

Chemicals: All chemicals are of analytical grade and used as received: copper(II)acetate-monohydrate ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), copper(II)nitrate-trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), copper(II)chloride-dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), sodium sulfide-nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), deionized water (H_2O) and ethanol (EtOH , Fisher Scientific).

CuO nanorod preparation: The CuO nanorods are prepared by a hydrothermal approach reported by Yang et al.^[18] First a solution of 0.5 M copper(II)nitrate in absolute ethanol is prepared. Subsequently this solution (5 mL, 2.5 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) is added to 10 M sodium hydroxide solution (10 mL, 0.1 mol NaOH). The mixture is transferred into a Teflon-lined hydrothermal synthesis autoclave (45 mL, Parr Instrument Company, Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel) and treated for 12 h in a drying oven at 100 °C. Afterwards, the particles are separated via centrifugation (7500 rpm) and washed three times with demineralized water and three times with ethanol. Finally, the dark brown powder is dried at 60 °C in a vacuum oven for 3 h. Characterization is performed with a "Merlin" instrument by Zeiss for scanning electron microscopy (SEM) images and a Philips CM30 instrument equipped with a LaB6 cathode (300 kV) for transmission electron microscopy (TEM). X-ray diffraction (XRD) measurements are performed with a X'Pert Pro from PANalytical using $\text{CuK}\alpha$ radiation for and a step size of $2\theta = 0.026^\circ$, and a time per step of 150 s in a range of $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ and a "Senterra" Raman microscope from Bruker with a 532 nm laser was used for Raman measurements.

Synthesis of CuS nanoparticles: The CuS nanoparticles are prepared by adapting a low-temperature batch method.^[21] First a 0.1 M aqueous copper(II)chloride solution (25 mL) and a 0.2 M aqueous Na_2S solution (25 mL) are prepared. Both precursor solutions are cooled to 0 °C in an ice bath and the synthesis is

performed at constant temperature (0 °C). While dropping the copper chloride solution to the sulfide solution under constant stirring, a dark-brown-black precipitation is observed. Subsequently, the suspension is centrifuged at 8000 rpm for 15 min and a powder is obtained, which is washed 5 times with Milli Q water without adjusting the pH value. The resulting product is dried under vacuum in a desiccator for 12 h at room temperature. The nanoparticles are characterized by XRD, TEM and Raman measurements.

Sensor preparation: Gas sensing measurements are done with commercial 3 mm x 3 mm alumina gas sensor substrates from UST-GmbH (Geschwenda/Germany). A platinum interdigital structure (IDS, gap width 25 µm) on top for electrical read out and a 10 Ω platinum built-in heater is integrated in these substrates. Small amounts of CuO particles are applied on the sensor substrate and fixed with one droplet of water.

Sensing experiments: The prepared sensors are mounted in a custom-made Teflon chamber (volume: 2 mL) and tested in a home-made gas sensing setup (similar to reference).^[13] In this chamber defined gas mixtures containing H₂S are supplied by mass flow controllers (MKS). Flow rates are adjusted to 120 sccm dry and 60 sccm humid synthetic air (PRAXAIR) with 20 sccm of diluted H₂S in nitrogen (100 ppm) resulting in an atmosphere of 30% relative humidity containing 10 ppm H₂S.

For the electrical read-out a Keithley multimeter is used and the heater is controlled by a programmable laboratory power supply "K3005P" (by KORAD). Further characterization on the sensor substrates after sensing test is done by SEM and Raman measurements.

Investigation of the regeneration of CuS: For a detailed analysis of the regeneration during sensing experiments, commercial CuS is analysed by thermo gravimetric analysis (TG) on a STA 409PC thermoscale (Netzsch) in combination with a QMG421 quadrupole mass spectrometer (MS) by heating up the sample to 1000 °C with a heating rate of 5 °C/min. Additionally, the sample is heated up to 1000 °C in a furnace. At several temperature (160 °C, 200 °C, 300 °C, 350 °C, 450 °C, 550 °C, 850 °C, 1000 °C) a small amount of sample is removed from the furnace and characterized by XRD. For regeneration experiments in an atmosphere with a reduced amount of oxygen a home-made gas mixing setup is combined with a furnace. A curved glass tube is placed in a furnace and connected to a gas mixing setup based on four different mass flow controllers (see Supporting Information file, Figure S7). By decreasing the amount of synthetic air and increasing the amount of N₂ low oxygen concentrations are obtained. CuS is heated up to 450 °C in atmospheres containing a reduced partial pressure of O₂ (0.19 bar, 0.05 bar, 0.03 bar, 0.01 bar, 0.005 bar, 0 bar) in N₂ with 30% relative humidity. The samples are characterized by XRD measurements.

Acknowledgements

This project was supported by the Center for Materials Research of the Justus-Liebig-University Giessen, Germany. T. N. N. Lê, S. Gross and B. M. Smarsly acknowledge the double degree programme on Master's level in Chemistry/Materials Science between the Faculty of Biology and Chemistry of the Justus Liebig University, Giessen, Germany, and the Department of Chemical Sciences of the University of Padova, Italy. DAAD is acknowledged for a scholarship for T. N. N. Lê and supporting mutual visits. S. Gross thanks Dr. Nicola Dengo (University of Insubria, Italy) for his support in the optimization of the low

temperature synthesis of CuS nanostructures. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: copper oxide · copper sulfide · gas dosimeters · gas sensors · hydrogen sulfide

- [1] a) O. A. Habeeb, R. Kanthasamy, G. A. M. Ali, S. Sethupathi, R. B. M. Yunus, *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *34*, 837-854; b) A. G. Georgiadis, N. D. Charisiou, M. A. Goula, *Catalysts* **2020**, *10*, 1-36.
- [2] a) R. J. Reiffenstein, W. C. Hulbert, S. H. Roth, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1992**, *32*, 109-134; b) A. Aroca, C. Gotor, D. C. Bassham, L. C. Romero, *Antioxidants* **2020**, *9*, 1-23.
- [3] a) S. Pipatmanomai, S. Kaewluan, T. Vitidsant, *Appl. Energy* **2009**, *86*, 669-674; b) P. Fremerey, A. Jess, R. Moos, *J. Sensors Sens. Syst.* **2015**, *4*, 143-149; c) G. Korotcenkov, B. K. Cho, *Sens. Actuators B* **2011**, *156*, 527-538.
- [4] M. Elwood, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 1-17.
- [5] A. Paul, B. Schwind, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1904505.
- [6] a) Technical White Paper: Detecting Hydrogen Sulfide Gas and Understanding Its Danger in the Field. *Rosemount Anal. Inc.* **2015**; b) A. Mirzaei, S. S. Kim, H. W. Kim, *J. Hazard. Mater.* **2018**, *357*, 314-331.
- [7] a) A. Mirzaei, S. S. Kim, H. W. Kim, *J. Hazard. Mater.* **2018**, *357*, 314-331; b) J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1992**, *9*, 197-203; c) A. Ponzoni, E. Comini, G. Sberveglieri, J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, Y. Ding, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 29-31; d) J. Kim, K. Yong, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7218-7224; e) D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **2005**, *105*, 437-442; f) S. Steinhauer, *Chemosensors* **2021**, *9*, 1-20; g) S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, A. Köck, O. Freudenberg, C. Gspan, W. Grogger, A. Neuhold, R. Resel, *Sens. Actuators B* **2013**, *187*, 50-57.
- [8] D. Li, Y. Tang, D. Ao, X. Xiang, S. Wang, X. Zu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 3985-3992.
- [9] D. Li, X. Zu, D. Ao, Q. Tang, Y. Q. Fu, Y. Guo, K. Bilawal, M. B. Faheem, L. Li, S. Li, Y. Tang, *Sens. Actuators B* **2019**, *294*, 55-61.
- [10] a) N. Datta, N. S. Ramgiri, S. Kumar, P. Veerender, M. Kaur, S. Kailasaganapathi, A. K. Debnath, D. K. Aswal, S. K. Gupta, *Sens. Actuators B* **2014**, *202*, 1270-1280; b) X. Liang, T. H. Kim, J. W. Yoon, C. H. Kwak, J. H. Lee, *Sens. Actuators B* **2015**, *209*, 934-942; c) A. Katoch, S. W. Choi, J. H. Kim, J. H. Lee, J. S. Lee, S. S. Kim, *Sens. Actuators B* **2015**, *214*, 111-116.
- [11] S. Steinhauer, *Chemosensors* **2021**, *9*, 1-20.
- [12] a) I. Marr, A. Groß, R. Moos, *J. Sensors Sens. Syst.* **2014**, *3*, 29-46; b) S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, A. Köck, *Sens. Actuators B* **2013**, *186*, 550-556; c) K. Maier, A. Helwig, G. Müller, *Sens. Actuators B* **2017**, *244*, 701-708.
- [13] S. Werner, C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, B. M. Smarsly, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 5004-5013.
- [14] a) J. Hennemann, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Wagner, M. Bognitzki, A. Greiner, *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209*, 911-916; b) C. Seitz, S. Werner, R. Marschall, B. M. Smarsly, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2018**, *233*, 105-116; c) J. Hennemann, C.-D. Kohl, B. M. Smarsly, H. Metelmann, M. Rohnke, J. Janek, D. Reppin, B. K. Meyer, S. Russ, T. Wagner, *Sens. Actuators B* **2015**, *217*, 41-50.
- [15] a) K. Maier, A. Helwig, G. Müller, *Sens. Actuators B* **2017**, *244*, 701-708; b) S. Werner, C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, B. M. Smarsly, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 5004-5013; c) J. Hennemann, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Wagner, M. Bognitzki, A. Greiner, *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209*, 911-916; d) J. Hennemann, C.-D. Kohl, B. M. Smarsly, T. Sauerwald, J.-M. Teissier, S. Russ, T. Wagner, *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 1281-1288; e) J. Hennemann, C. D. Kohl, B. M. Smarsly, H. Metelmann, M. Rohnke, J. Janek, D. Reppin, B. K. Meyer, S. Russ, T. Wagner, *Sens. Actuators B* **2015**, *217*, 41-50; f) C. Seitz, S. Werner, R. Marschall, B. M. Smarsly, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2018**, *233*, 105-116; g) A. Paul, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 3335.

- [16] C. Seitz, S. Werner, R. Marschall, B. M. Smarsly, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2018**, 233, 105–116.
- [17] a) A. Paul, B. Schwind, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1904505; b) A. Paul, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 3335–3338.
- [18] Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu, S. Tang, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 1390–1396.
- [19] a) A. Paul, B. Schwind, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1904505; b) A. Paul, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 3335–3338; c) S. Werner, C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, B. M. Smarsly, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 5004–58013; d) C. Seitz, S. Werner, R. Marschall, B. M. Smarsly, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2018**, 233, 105–116; e) J. Hennemann, C. D. Kohl, B. M. Smarsly, T. Sauerwald, J. M. Teissier, S. Russ, T. Wagner, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2015**, 212, 1281–1288.
- [20] a) M. Nafees, S. Ali, S. Idrees, K. Rashid, M. A. Shafique, *Appl. Nanosci.* **2013**, 3, 119–124; b) C. M. Simonescu, V. S. Teodorescu, O. Carp, L. Patron, C. Capatina, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 88, 71–76.
- [21] N. Dengo, A. Faresin, T. Carofiglio, M. Maggini, L. Wu, J. P. Hofmann, E. J. M. Hensen, P. Dolcet, S. Gross, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8707–8710.

Manuscript received: September 20, 2021
 Accepted manuscript online: November 3, 2021
 Version of record online: December 4, 2021

6. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten CuO/SiO₂-Hybridmaterialien und CuO-Nanomaterialien für den Einsatz als selektive und sensitive Gasdosimeter mit reversiblen Sensorzyklen und hoher Langzeitstabilität in der H₂S-Sensorik präpariert werden.

Insbesondere ist die Präparation von CuO/SiO₂-Hybridmaterialien ein geeigneter Weg, um die Langzeitstabilität solcher Sensoren zu erhöhen. Durch das Einbringen von CuO in ein makroporöses Netzwerk aus SiO₂-Nanofasern konnte die strukturelle Stabilität des sensitiven Materials (CuO) erheblich gesteigert werden. Im Verlauf der Sensorzyklen akkumulierte allerdings CuSO₄ auf dem Sensor und führte zu einem Abbruch der Sensoraktivität nach einigen Sensorzyklen.

Wegen der Bildung von CuSO₄ wurden mit Hilfe von reinen CuO- und CuS-Nanomaterialien die chemischen Reaktionen während der Sensorzyklen untersucht, in größerem Maßstab reproduziert und im Detail analysiert, wodurch tiefergehende Informationen zum ablaufenden Sensormechanismus gewonnen werden konnten. Anhand von thermodynamischen Berechnungen konnten die identifizierten chemischen Reaktionen während Detektion und Regeneration belegt werden. Die Sulfatbildung konnte in der Regeneration lokalisiert werden, wobei eine zusätzliche Bildung in der Detektion aber bisher nicht ausgeschlossen werden kann. In Kombination mit thermodynamischen Berechnungen und kinetischen Überlegungen konnten drei Optimierungsstrategien erarbeitet werden, um die CuSO₄-Bildung zu minimieren und die Langzeitstabilität zu steigern: Erhöhung der Regenerationstemperatur, Verringerung der Detektionszeit und Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks während der Regeneration.

Ein nächster Schritt in der Sensoroptimierung wäre nun die Kombination der in den beiden Forschungsprojekten erarbeiteten Möglichkeiten zur Steigerung der Langzeitstabilität. Zum einen stabilisiert eine poröse SiO₂-Matrix das sensitive Material (CuO), um morphologischen Veränderungen entgegenzuwirken und zum anderen kann durch höhere Regenerationstemperaturen und kürzere Detektionszeiten die Bildung von unerwünschten Nebenphasen minimiert werden. Die Kombination dieser beiden Methoden sollte es ermöglichen, die Langzeitstabilität weiter zu steigern. Zusätzlich könnte ein kostengünstiger Aufbau erarbeitet werden, welcher den Sauerstoffanteil während der Regeneration

minimiert, um Nebenreaktion weiter zu reduzieren bzw. auszuschließen und dadurch ebenso die Langzeitstabilität weiter zu steigern.

Weiterhin müsste die Detektion näher betrachtet werden. Die Konzentration der gewählten H₂S-Mischungen war zu gering, um die Detektion mit Hilfe von CuO-Nanomaterialien in größerem Maßstab zu reproduzieren und einen mit den gängigen Analysemethoden (Raman, XRD, EDX) detektierbaren Umsatz zu erreichen. Es müssten höhere H₂S-Konzentrationen verwendet werden, welche aufgrund der hohen Toxizität allerdings spezielle Apparaturen mit besseren Sicherheitsvorkehrungen benötigen.

Zudem wurde für ein besseres Verständnis der ablaufenden chemischen Reaktionen gesorgt, die Regeneration in größerem Maßstab reproduziert und *ex situ* analysiert. Dabei konnten Rückschlüsse auf einzelne Produkte geschlossen werden, welche in einzelnen Sensorschritten entstehen. Sowohl Kinetik als auch Thermodynamik könnten aufgrund der geringen aktiven Sensormasse in einem definierten Gasfluss allerdings erheblich davon abweichen und während der einzelnen Reaktionen könnten auch noch weitere Zwischenphasen auftreten. Um einen tieferen Einblick in die tatsächlich ablaufenden chemischen Reaktionen mit allen Zwischenphasen zu erhalten, müssten *in situ* Experimente in verschiedenen Gasatmosphären an kleinen Probenmengen durchgeführt werden. Durch *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) der CuO- und CuS-Materialien in verschiedenen Gasatmosphären könnte die chemische Umgebung von Kupfer (Cu) überwacht und die tatsächlich ablaufenden Reaktionen untersucht werden.

Zusammenfassend führen beide in dieser Arbeit entwickelten Ansätze zu einer Steigerung der Langzeitstabilität und ermöglichen die Präparation von Sensoren, welche 10 ppm H₂S in synthetischer Luft mit 30% relativer Luftfeuchte selektiv in über 100 (CuO/SiO₂-Komposit) bzw. 200 (CuO-Nanostäbe) Sensorzyklen reproduzierbar detektieren und dabei mit der Literatur vergleichbare Detektionszeiten liefern. Die untersuchten Ansätze führen zu einem tieferen Verständnis für den ablaufenden Sensormechanismus und sind essenziell für die Etablierung von CuO-basierten Nanostrukturen als Gasdosimeter in der H₂S-Detektion.

7. Referenzen

- [1] Fachverband Biogas e.V., *Branchenzahlen 2020 und Prognose der Branchenentwicklung 2021*, **2021**.
- [2] Umweltbundesamt (UBA), *Biogasanlagen – Sicherheitstechnische Aspekte und Umweltauswirkungen*, **2019**.
- [3] W. Ahmad, S. Sethupathi, G. Kanadasan, L. C. Lau, R. Kanthasamy, *Reviews in Chemical Engineering* **2021**, 37, 407–431.
- [4] S. L. Malone Rubright, L. L. Pearce, J. Peterson, *Nitric Oxide - Biology and Chemistry* **2017**, 71, 1–13.
- [5] F. I. M. Ali, F. Awwad, Y. E. Greish, S. T. Mahmoud, *IEEE Sensors Journal* **2019**, 19, 2394–2407.
- [6] O. A. Habeeb, R. Kanthasamy, G. A. M. Ali, S. Sethupathi, R. B. M. Yunus, *Reviews in Chemical Engineering* **2018**, 34, 837–854.
- [7] T. L. Guidotti, *International journal of toxicology* **2010**, 29, 569–581.
- [8] P. C. Ng, T. B. Hendry-Hofer, A. E. Witeof, M. Brenner, S. B. Mahon, G. R. Boss, P. Haouzi, V. S. Bebartha, *Journal of Medical Toxicology* **2019**, 15, 287–294.
- [9] J. Jiang, A. Chan, S. Ali, A. Saha, K. J. Haushalter, W. L. M. R. Lam, M. Glasheen, J. Parker, M. Brenner, S. B. Mahon, H. H. Patel, R. Ambasudhan, S. A. Lipton, R. B. Pilz, G. R. Boss, *Scientific Reports* **2016**, 6, DOI 10.1038/srep20831.
- [10] M. Ozekmekci, G. Salkic, M. F. Fellah, *Fuel Processing Technology* **2015**, 139, 49–60.
- [11] R. Narayanaswamy, F. Sevilla, *Zeitschrift für Analytische Chemie* **1988**, 329, 789–792.
- [12] I. Marr, A. Groß, R. Moos, *Journal of Sensors and Sensor Systems* **2014**, 3, 29–46.
- [13] J. Hennemann, C. D. Kohl, B. M. Smarsly, H. Metelmann, M. Rohnke, J. Janek, D. Reppin, B. K. Meyer, S. Russ, T. Wagner, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, 217, 41–50.
- [14] J. Hennemann, C. D. Kohl, B. M. Smarsly, T. Sauerwald, J. M. Teissier, S. Russ, T. Wagner, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **2015**, 212, 1281–1288.
- [15] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, A. Köck, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 186, 550–556.
- [16] K. Henzler, A. Heilemann, J. Kneer, P. Guttman, H. Jia, E. Bartsch, Y. Lu, S. Palzer, *Scientific Reports* **2015**, 5, DOI 10.1038/srep17729.

- [17] A. Paul, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *ACS Applied Nano Materials* **2019**, 2, 3335–3338.
- [18] A. Paul, B. Schwind, C. Weinberger, M. Tiemann, T. Wagner, *Advanced Functional Materials* **2019**, 29, DOI 10.1002/adfm.201904505.
- [19] C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, C. Kandzia, K. P. Hering, A. Polity, P. J. Klar, A. Paul, T. Wagner, S. Russ, B. M. Smarsly, *Journal of Sensors and Sensor Systems* **2017**, 6, 163–170.
- [20] C. Seitz, S. Werner, R. Marschall, B. M. Smarsly, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2019**, 233, 105–116.
- [21] W. Yourong, Y. Heqing, W. E'feng, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 497, 163–167.
- [22] X. Liang, Y. He, F. Liu, B. Wang, T. Zhong, B. Quan, G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 125, 544–549.
- [23] C. Yu, Y. Wang, K. Hua, W. Xing, T. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, 86, 259–265.
- [24] C. McDonagh, C. S. Burke, B. D. MacCraith, *Chemical Reviews* **2008**, 108, 400–422.
- [25] J. Flávio da Silveira Petrucic, P. R. Fortes, V. Kokoric, A. Wilk, I. M. Raimundo, A. A. Cardoso, B. Mizaikoff, *Analyst* **2014**, 139, 198–203.
- [26] C. Oppenheimer, P. Francis, M. Burton, A. J. H. Maciejewski, L. Boardman, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **1998**, 67, 505–515.
- [27] E. A. Guenther, K. S. Johnson, K. H. Coale, *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 3481–3487.
- [28] A. Varga, Z. Bozóki, M. Szakáll, G. Szabó, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2006**, 85, 315–321.
- [29] X. Jiang, K. Kim, S. Zhang, J. Johnson, G. Salazar, *Sensors* **2013**, 14, 144–169.
- [30] S. K. Pandey, K. Kim, K. Tang, *International journal of research in* **2012**, 32, 87–99.
- [31] X. Wang, B. Ding, J. Yu, M. Wang, F. Pan, *Nanotechnology* **2010**, 21
- [32] C. Cobianu, A. Stratulat, S. Bogdan, M. Berezeanu, O. Buiu, *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Science and Technology of Information* **2016**, 9, 5–12.
- [33] J. Ma, L. Mei, Y. Chen, Q. Li, T. Wang, Z. Xu, X. Duan, W. Zheng, *Nanoscale* **2013**, 5, 895–898.
- [34] C. Wang, X. Chu, M. Wu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 113, 320–323.

-
- [35] M. Hanada, H. Koda, K. Onaga, K. Tanaka, T. Okabayashi, T. Itoh, H. Miyazaki, *Analytica Chimica Acta* **2003**, 475, 27–35.
- [36] S. v Manorama, C. V. G. Reddy, V. J. Rao, *Nanostructures Materials* **1999**, 11, 643–649.
- [37] S. Sen, V. Bhandarkar, K. P. Muthe, M. Roy, S. K. Deshpande, R. C. Aiyer, S. K. Gupta, J. v. Yakhmi, V. C. Sahni, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 115, 270–275.
- [38] H.-M. Lin, T.-Y. Hsu, C.-Y. Tung, C.-M. Hsu, *NanoStructured Materials* **1995**, 6, 1001–1004.
- [39] H. M. Lin, C. M. Hsu, H. Y. Yang, P. Y. Lee, C. C. Yang, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1994**, 22, 63–68.
- [40] H. M. Huang, H. Y. Li, X. X. Wang, X. Guo, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, 238, 16–23.
- [41] S. Steinhauer, A. Chapelle, P. Menini, M. Sowwan, *ACS Sensors* **2016**, 1, 503–507.
- [42] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, A. Köck, O. Freudenberg, C. Gspan, W. Grogger, A. Neuhold, R. Resel, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 187, 50–57.
- [43] T. V. S. Sarma, S. Tao, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 127, 471–479.
- [44] V. D. Kapse, S. A. Ghosh, F. C. Raghuwanshi, S. D. Kapse, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 113, 638–644.
- [45] N. S. Ramgir, S. K. Ganapathi, M. Kaur, N. Datta, K. P. Muthe, D. K. Aswal, S. K. Gupta, J. v. Yakhmi, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 151, 90–96.
- [46] H. Ji, W. Zeng, Y. Li, *Nanoscale* **2019**, 11, 22664–22684.
- [47] Z. Guo, G. Chen, G. Zeng, L. Liu, C. Zhang, *RSC Advances* **2015**, 5, 54793–54805.
- [48] E. Llobet, A. Pauly, A. Ndiaye, C. Varenne, *Sensors* **2017**, 17, 1–19.
- [49] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2018**, 9, 1050–1074.
- [50] Y. Jiang, S. Decker, C. Mohs, K. J. Klabunde, *Journal of Catalysis* **1998**, 180, 24–35.
- [51] J. Hennemann, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Wagner, M. Bognitzki, A. Greiner, *Physica Status Solidi A* **2012**, 209, 911–916.
- [52] C. Wang, X. Chu, M. Wu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 113, 320–323.
- [53] R. El-Shaheny, F. Belal, Y. El-Shabrawy, M. El-Maghrabey, *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2021**, 31, e00133.

- [54] N. Joshi, V. Saxena, A. Singh, S. P. Koiry, A. K. Debnath, M. M. Chehimi, D. K. Aswal, S. K. Gupta, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *200*, 227–234.
- [55] M. D. Shirsat, M. A. Bangar, M. A. Deshusses, N. v. Myung, A. Mulchandani, *Applied Physics Letters* **2009**, *94*.
- [56] Bundesministerium der Justiz sowie des Bundesamts für Justiz, *Neununddreißigste Verordnung Zur Durchführung Des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung Über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV)*, **2010**.
- [57] A. Schütze, N. Pieper, J. Zacheja, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1995**, *23*, 215–217.
- [58] A. Groß, G. Beulertz, I. Marr, D. J. Kubinski, J. H. Visser, R. Moos, *Sensors* **2012**, *12*, 2831–2850.
- [59] F. Rettig, R. Moos, C. Plog, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, *93*, 36–42.
- [60] A. Groß, D. Hanft, G. Beulertz, I. Marr, D. J. Kubinski, J. H. Visser, R. Moos, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *187*, 153–161.
- [61] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *81*, 32–41.
- [62] S. Mubeen, M. Lai, T. Zhang, J. H. Lim, A. Mulchandani, M. A. Deshusses, N. V. Myung, *Electrochimica Acta* **2013**, *92*, 484–490.
- [63] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O’Mullane, K. Kalantar-Zadeh, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 5247–5270.
- [64] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2012**, *249*, 1487–1509.
- [65] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, *Progress in Materials Science* **2014**, *60*, 208–337.
- [66] L. Chabane, N. Zebbar, M. L. Zeggar, M. S. Aida, M. Kechouane, M. Trari, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, *40*, 840–847.
- [67] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi, *Solar Energy* **2014**, *105*, 206–217.
- [68] A. Rydosz, *Coatings* **2018**, *8*, DOI 10.3390/coatings8120425.
- [69] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J. W. Mayer, K. N. Tu, *Journal of Applied Physics* **1991**, *69*, 1020–1029.
- [70] W. Gao, H. Gong, J. He, A. Thomas, L. Chan, S. Li, *Materials Letters* **2001**, *51*, 78–84.

-
- [71] M. Deutsch, F. Horvath, C. Knoll, D. Lager, C. Gierl-Mayer, P. Weinberger, F. Winter, *Energy and Fuels* **2017**, *31*, 2324–2334.
- [72] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2012**, *249*, 1487–1509.
- [73] S. Steinhauer, *Chemosensors* **2021**, *9*, 1–20.
- [74] A. Mirzaei, S. G. Leonardi, G. Neri, *Ceramics International* **2016**, *42*, 15119–15141.
- [75] H. Deng, H. rong Li, F. Wang, C. xin Yuan, S. Liu, P. Wang, L. zhen Xie, Y. zhe Sun, F. zhi Chang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, *27*, 6766–6772.
- [76] A. S. Zoolfakar, M. Z. Ahmad, R. A. Rani, J. Z. Ou, S. Balendhran, S. Zhuiykov, K. Latham, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *185*, 620–627.
- [77] O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, N. Ababii, O. Polonskyi, V. Kaidas, F. Schütt, Y. K. Mishra, E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Strunskus, F. Faupel, R. Adelung, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *224*, 434–448.
- [78] D. Li, Y. Tang, D. Ao, X. Xiang, S. Wang, X. Zu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 3985–3992.
- [79] L. Wang, R. Zhang, T. Zhou, Z. Lou, J. Deng, T. Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *239*, 211–217.
- [80] J. Hu, C. Zou, Y. Su, M. Li, Y. Han, E. S. W. Kong, Z. Yang, Y. Zhang, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 17120–17131.
- [81] V. Cretu, V. Postica, A. K. Mishra, M. Hoppe, I. Tiginyanu, Y. K. Mishra, L. Chow, N. H. de Leeuw, R. Adelung, O. Lupan, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 6527–6539.
- [82] O. Lupan, V. Postica, N. Ababii, M. Hoppe, V. Cretu, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Pauporté, B. Viana, R. Adelung, *Microelectronic Engineering* **2016**, *164*, 63–70.
- [83] A. Khanna, R. Kumar, S. S. Bhatti, *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 4388–4390.
- [84] C. Fan, F. Sun, X. Wang, M. Majidi, Z. Huang, P. Kumar, B. Liu, *Journal of Materials Science* **2020**, *55*, 7702–7714.
- [85] J. Miao, C. Chen, J. Y. S. Lin, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *309*, 127785.
- [86] J. Kneer, S. Knobelspies, B. Bierer, J. Wöllenstein, S. Palzer, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2016**, *222*, 625–631.

- [87] A. Bunde, H. E. Roman, *Physik in unserer Zeit* **1996**, 246–256.
- [88] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1983**, 4, 254–271.
- [89] Y. B. He, A. Polity, Ö. I., D. Pfisterer, R. Gregor, B. K. Meyer, M. Hardt, *Physica B* **2001**, 308–310, 1069–1073.
- [90] L. D. Paratain, R. A. Schneider, L. F. Donaghey, P. S. McLeod, *Journal of Applied Physics* **1985**, 57, 5056–5065.
- [91] K. Tezuka, W. C. Sheets, R. Kurihara, Y. J. Shan, H. Imoto, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, *Solid State Sciences* **2007**, 9, 95–99.
- [92] L. Hmurcik, L. Allen, R. A. Serway, *Journal of Applied Physics* **1982**, 53, 9063–9072.
- [93] A. B. F. Martinson, S. C. Riha, E. Thimsen, J. W. Elam, M. J. Pellin, *Energy and Environmental Science* **2013**, 6, 1868–1878.
- [94] W. Liang, M. H. Whangbo, *Solid State Communications* **1993**, 85, 405–408.
- [95] M. Nafees, S. Ali, S. Idrees, K. Rashid, M. A. Shafique, *Applied Nanoscience (Switzerland)* **2013**, 3, 119–124.
- [96] C. M. Simonescu, V. S. Teodorescu, O. Carp, L. Patron, C. Capatina, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 88, 71–76.
- [97] H. Ter Maat, J. A. Hogendoorn, G. F. Versteeg, *Separation and Purification Technology* **2005**, 43, 199–213.
- [98] Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu, S. Tang, *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180, 1390–1396.

8. Anhang

Supporting Information

Porous SiO₂ Nanofibers Loaded with CuO Nanoparticles for the Dosimetric Detection of H₂S

Sebastian Werner^{a,b}, Christoph Seitz^a, Giuliana Beck^a, Jörg Hennemann^a, Bernd M.

Smarsly^{a,b}*

^aInstitute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 17, D-
35392 Giessen, Germany;

^bCenter for Materials Research, Heinrich-Buff-Ring 16, Justus-Liebig University, D-35392
Giessen, Germany

E-Mail: bernd.smarsly@phys.chemie.uni-giessen.de

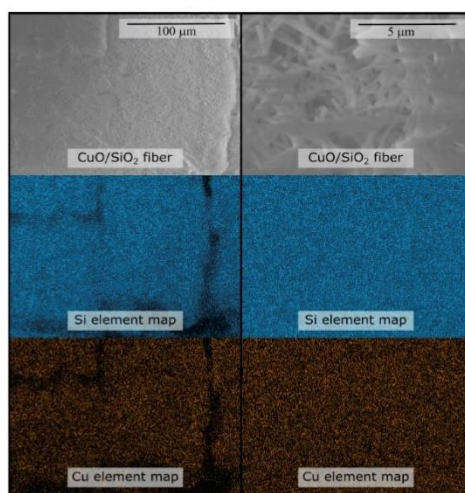


Figure S1: SEM images and element distribution from EDX measurements of the infiltrated SiO₂ fibers at two different magnifications.

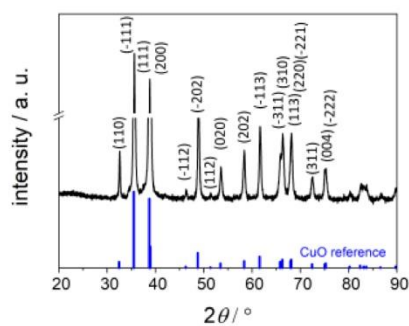


Figure S2: XRD patterns of the SiO₂ fibers (black) infiltrated with Cu(OAc)₂ after calcination. In addition, the reference pattern (JCPDS 00-045-0937) of CuO (blue) is shown.

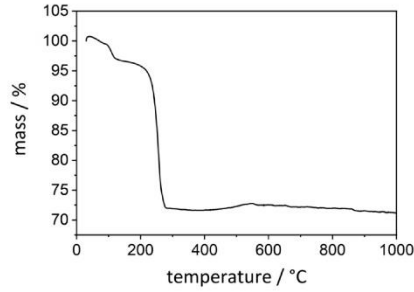


Figure S3: TGA analysis of the SiO₂ fibers (black) infiltrated with an aqueous solution of Cu(OAc)₂.

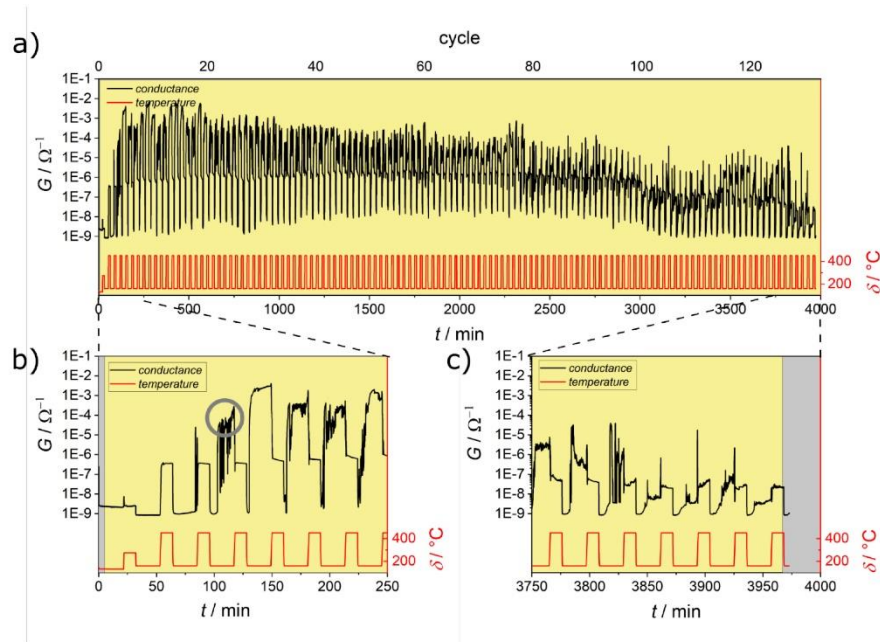


Figure S4: Long-term measurement with SiO₂/CuO composite fibers deposited on a sensor substrate applying 10 ppm H₂S in synthetic air with 30% humidity (a); b) shows the sensing behavior at the beginning, c) at the end of the long-term sensing study.

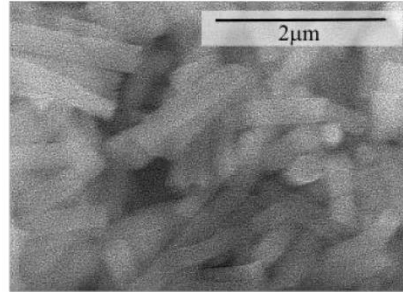


Figure S5: SEM image of the SiO₂/CuO composite fiber mat on the sensor substrate after the measurement. The SEM image is blurred due to vibration during SEM measurement, which were performed directly on the sensor substrate.

Chemistry–A European Journal

Supporting Information

H₂S Dosimetry by CuO: Towards Stable Sensors by Unravelling the Underlying Solid-State Chemistry

Sebastian Werner, Clarissa Glaser, Thomas Kasper, Trung Nghia Nguyễn Lê, Silvia Gross, and Bernd M. Smarsly*

Author Contributions

S.W. Formal analysis:Lead; Investigation:Lead; Software:Lead; Writing – original draft:Equal

C.G. Data curation:Supporting; Investigation:Equal

T.K. Investigation:Supporting; Validation:Supporting

T.N. Formal analysis:Supporting; Investigation:Supporting

S.G. Project administration:Supporting; Supervision:Equal; Validation:Supporting; Writing – review & editing:Supporting

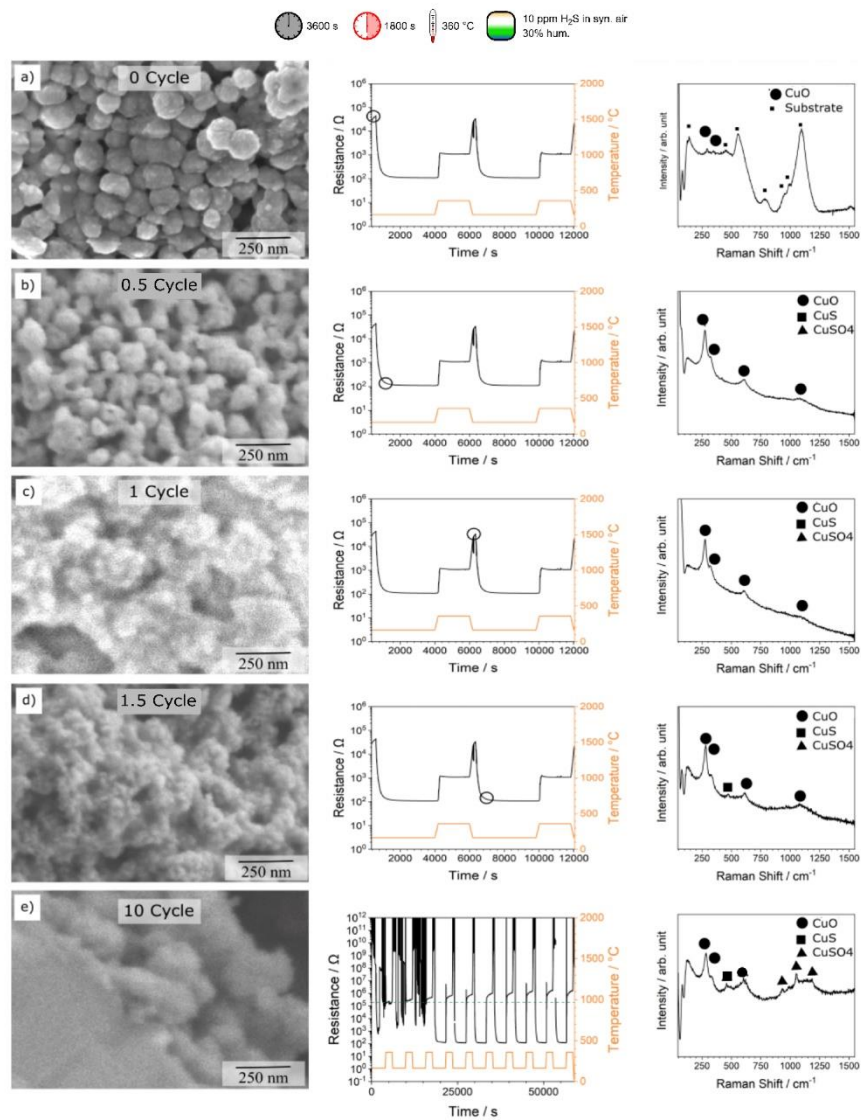


Figure S1: Detailed analyses of the sensing mechanism of CuO nanorods with SEM (first column) and Raman (third column) measurements. Different states during the sensing cycles were investigated: initial state (a), after first detection (b), after first regeneration (c), after second detection (d), after 10 cycles (e). The second column represents the different states during cycling.

Table S1: References of different substances for XRD analysis.

Substance	Reference
CuS	ICSD 98-006-7581
Cu _{1.8} S	ICSD 98-005-7213
Cu ₂ S	ICSD 98-001-6550
CuSO ₄	ICSD 98-016-6100
CuOCuSO ₄	ICSD 98-003-4649
Cu ₂ O	ICSD 98-026-1853
CuO	ICSD 98-062-8615

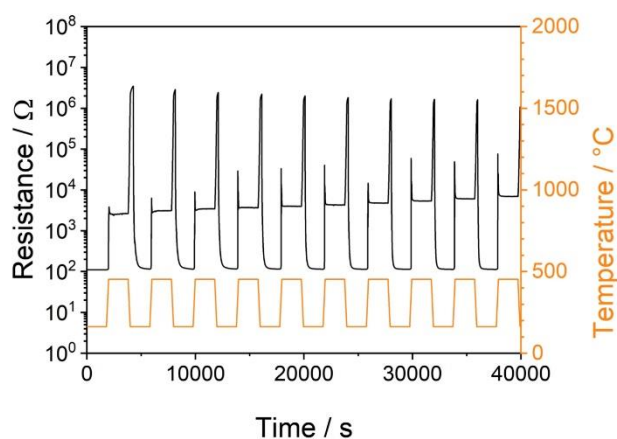


Figure S2: Sensing measurement with CuS powder on a sensor substrate applying an increased regeneration temperature of 450 °C in 10 ppm H₂S in synthetic air with 30% hum.

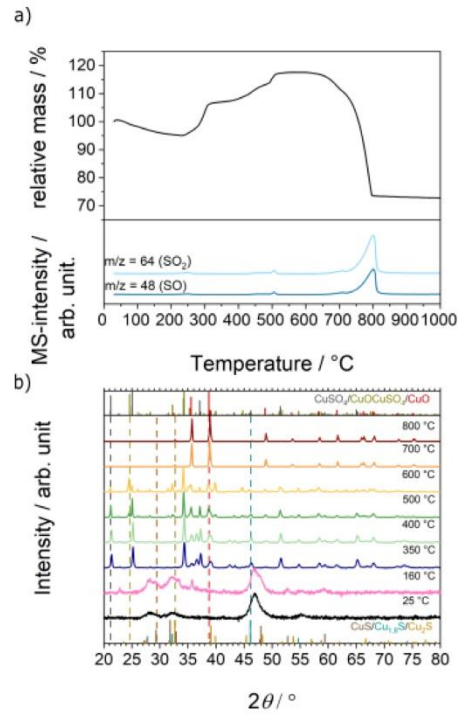


Figure S2: TGA measurement coupled with MS of CuS nanoparticles (a) and XRD data (b) after heating up CuS to specific temperatures corresponding to transformations according to the TGA measurement.

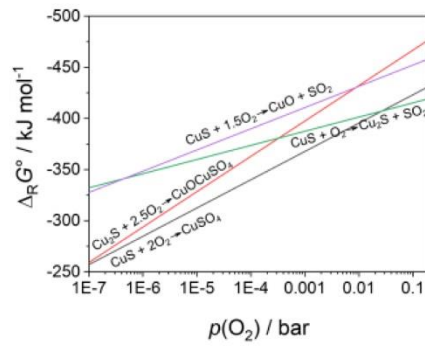


Figure S4: $\Delta_R G^\circ$ values of relevant regeneration reactions depending on the partial pressure of O_2 at 450 °C

Table S2: Enthalpy $\Delta_B H^\circ$, entropy $\Delta_B S^\circ$ and molar heat capacity c_p from the educts and products of the different reactions.

Substance	$\Delta_B H^\circ$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	S° $\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	c_p $\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	Reference
CuS	-53,1	66,5	47,8	¹
Cu ₂ S	-79,5	120,9	76,3	¹
CuSO ₄	-771,4	109,0	98,8	¹
CuOCuSO ₄	-927,6	157,3	140,2	¹
Cu ₂ O	-168,6	93,1	63,6	¹
CuO	-157,3	42,6	42,3	¹
O ₂	0	205,2	29,4	¹
SO ₂	-296,8	248,2	39,8	¹

Table S3: Calculated thermodynamic values for different reactions taking into account the temperature-dependence of the reaction enthalpies and reaction entropies.

Reaction	Temperature / °C	$\Delta_R H^\circ$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta_R S^\circ$ $\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	Δc_p $\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	$\Delta_R H^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta_R S^0$ $\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	$\Delta_R G^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$2\text{CuS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	350	-270	31	-9	-274	23	-288
$\text{CuS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CuSO}_{4(s)}$	350	-718	-368	-7	-720	-373	-488
$2\text{CuS}_{(s)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CuOCuSO}_{4(s)}$	350	-848	-476	-9	-851	-483	-549
$\text{CuS}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	350	-401	-83	-10	-404	-90	-344
$\text{CuSO}_{4(s)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)} + 0.5 \text{O}_{2(g)}$	350	317	28	-3	316	282	140

Table S4: Standard free enthalpy calculated for the regeneration reactions (2) and (5-7) by the Gibbs-Helmholtz equation for 350 °C, taking into account the temperature-dependence of the reaction enthalpies and reaction entropies and the pressure-dependence of the free enthalpy at different $p(\text{O}_2)$ with a $p(\text{SO}_2)$ of 10^{-10} bar.

Reaction	$\text{CuS}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow$ $\text{CuO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	$2\text{CuS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow$ $\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	$\text{CuS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow$ $\text{CuSO}_{4(s)}$	$2\text{CuS}_{(s)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightarrow$ $2\text{CuOCuSO}_{4(s)}$	$p(\text{O}_2)$ bar
$\Delta_R G$ kJ mol	-450	-398	-470	-528	$1,9 \cdot 10^{-1}$
	-446	-395	-464	-519	$1 \cdot 10^{-1}$
	-410	-371	-416	-460	$1 \cdot 10^{-3}$
	-374	-347	-368	-401	$1 \cdot 10^{-5}$
	-338	-324	-321	-341	$1 \cdot 10^{-7}$

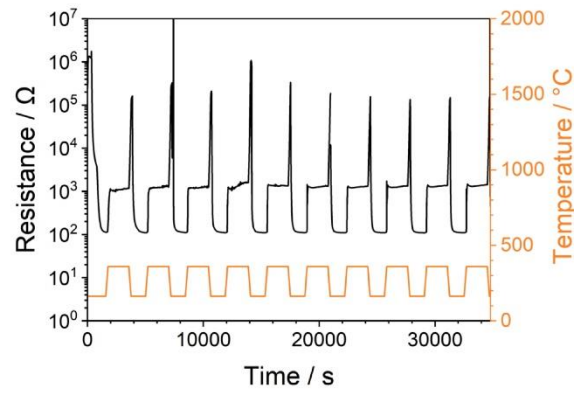


Figure S5: Sensing measurement with CuO nanorods on a sensor substrate applying an increased humidity in the sensing atmosphere (10 ppm H_2S in synthetic air with 50% hum).

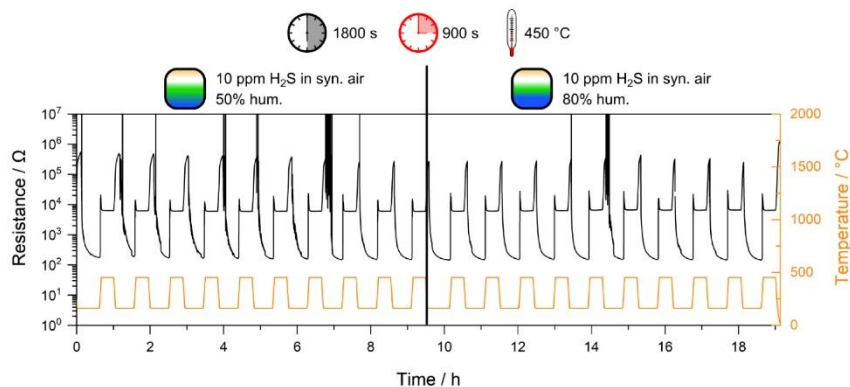


Figure S6: Sensing measurement with CuO nanorods on a sensor substrate applying variations in humidity in the sensing atmosphere (10 ppm H₂S in synthetic air with 50% hum and 10 ppm H₂S in synthetic air with 80% hum).

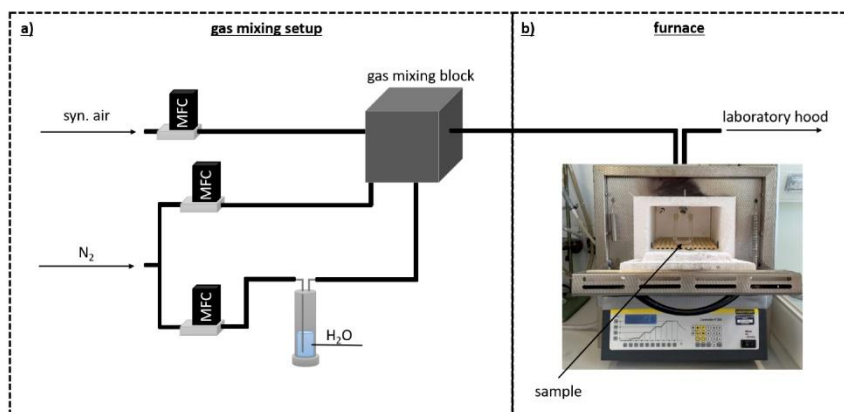


Figure S7: Schematic depiction of a) the gas mixing setup combined with a furnace where the CuS heated up to 450 °C in different gas atmospheres b).

Reference

- (1) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005. <https://doi.org/10.1002/jctb.280500215>.