

# Optisch auslesbare Gassensoren auf Basis von Photonischen Kristallen: Optische Wasserstoffdetektion mit $\text{WO}_3$ Inversopalen

*Sabrina Amrehn, Danielle Klawinski, Simon Vetter, Xuyang Zhang, Xia Wu, Thorsten Wagner*  
 Universität Paderborn, Fakultät für Naturwissenschaften, Department Chemie  
 Warbuger Straße 100, 33098 Paderborn, Deutschland

## Zusammenfassung

In vielen industriellen und chemischen Anlagen sowie im Verkehrswesen sind Hochtemperatur-Prozesse für etwa 85 % des Energieumsatzes und somit gleichzeitig auch für den größten Teil anthropogener  $\text{CO}_2$ -Emissionen verantwortlich. Für die effiziente Regelung dieser Prozesse ist eine möglichst genaue Erfassung von Prozessparametern, insbesondere der Prozessgase, notwendig. Für diesen Zweck werden vor allen Dingen stabile Gassensoren benötigt. Einen möglichen Lösungsansatz bietet eine neue Klasse von Transducer-Materialien, die sogenannten photonischen Kristalle aus Metalloxiden. Diese Materialien kombinieren die Signalerzeugung chemischer Sensoren (resistiv, Halbleiter basiert) mit optischer Signalauslesung. Im Folgenden wird ein erster Machbarkeitsnachweis mit Hilfe von photonischem Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) präsentiert. Durch Strukturierung in der inversen Opalstruktur besitzt das photonische  $\text{WO}_3$  eine strukturspezifische Reflexionsbande bzw. Farbe. Es wird gezeigt, dass diese Farbe sich bei Kontakt mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) in verschiedenen Konzentrationen (20-55 %  $\text{H}_2$  in Luft) reversibel verändert. Die Konzentration kann somit kontaktlos durch eine optische Messung detektiert werden. Die Notwendigkeit der elektrischen Kontaktierung entfällt und erlaubt somit prinzipiell die Messung der Gas-Spezies bis an die Stabilitätsgrenze des Transducers ohne Beschränkung durch die Kontaktierung. Neben den ersten Ergebnissen der  $\text{H}_2$ -Messungen werden auch erste Untersuchungen zu möglichen Quereinflüssen vorgestellt.

**Keywords:** optischer Gassensor, photonische Kristalle, Hochtemperaturanwendung, Wasserstoffsensoren

## Einleitung

Periodisch geordnet makroporöse Strukturen aus im sichtbaren Bereich transparenten dielektrischen Materialien mit einer Periodizität im Bereich einiger hundert Nanometer besitzen besondere optische Eigenschaften. Diese, üblicherweise als photonische Kristalle (PhCs) bezeichneten Materialien, bilden auf Grund der räumlichen Modulation des Brechungsindex sogenannte photonische Bandlücken (Stoppbänder) aus. Licht mit Wellenlängen (bzw. Energien) innerhalb dieser Lücken wird reflektiert und es entsteht ein strukturbedingter Farbeindruck (Abb. 1). Die wohl bekanntesten Vertreter natürlicher PhCs sind Opale. Die Schmucksteine zeigen ein winkelabhängiges Farbspiel, welches durch die verschiedenen Stoppbänder entlang der unterschiedlichen Kristallrichtungen erzeugt wird. Neben diesen 3D-periodischen Strukturen gibt es auch PhCs mit geringerer Dimension, z.B. im eindimensionalen die sogenannten Bragg-

Spiegel. Details zu diesem Thema finden sich in den entsprechenden Fachbüchern (u.a. [1]).

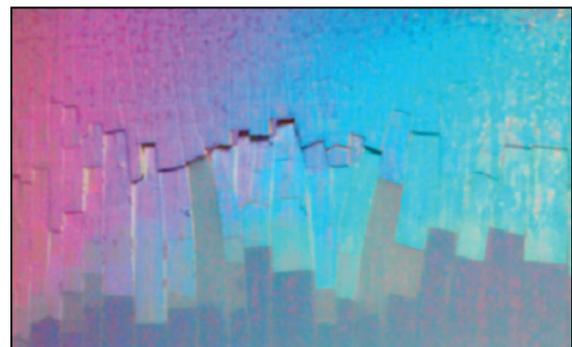


Abb. 1: Künstlicher Opal aus Polymerpartikeln (PMMA,  $d=324$  nm) auf einer gekrümmten Oberfläche. Der Farbverlauf entsteht durch die unterschiedlichen Betrachtungswinkel.

Trotz der vielfältigen Herstellungsverfahren künstlicher photonischer Kristalle werden nur wenige PhCs in kommerziellen Anwendungen

eingesetzt, z.B. in Tinten (<http://opalux.com/>) oder photonischen Lichtleiterfasern (<http://www.nktphotonics.com/>).

In den vergangenen Jahren ist im speziellen im Bereich der Sensorik das Interesse an den photonischen Kristallen gestiegen. [2] Da die optischen Eigenschaften der PhCs stark von der Struktur sowie den Grenzflächen abhängen, können Wechselwirkungen mit Zielspezies Einfluss auf die Reflektivität und Transmission nehmen. Ändert sich z.B. der Brechungsindexkontrast zwischen Wandmaterial und Fluid in den Poren eines inversen Opals (siehe weiter unten), so ist dies über eine Verschiebung der photonischen Bandlücke und einer Änderung der reflektierten Farbe messbar. [3] Dieser Effekt kann genutzt werden, um einen photonischen Kristall als Flüssigkeitssensor zu nutzen. [4]

In der vorliegenden Arbeit wird die spektrale Verschiebung der Stoppbänder in Abhängigkeit eines Zielgases als Messsignal verwendet. Der Brechungsindex eines Metalloxids ( $\text{WO}_3$ ) kann durch eine Gasreaktion verändert werden. Auch dies führt, wie im Fall des zuvor beschriebenen Flüssigkeitssensors, zu einer Änderung des Brechungsindexkontrastes und somit zu einer Verschiebung des reflektierten Wellenlängenbereichs. [5]

Um die beschriebenen photonischen Eigenschaften zu erhalten, wird das hier verwendete Wolframoxid in der sogenannten inversen Opalstruktur strukturiert. Diese ist ein negatives Replikat einer Anordnung von dichtest gepackten Kugeln (Abb. 2) und bietet auf Grund der gut vernetzten, sphärischen Poren eine sehr gute Gaszugänglichkeit kombiniert mit einer relativ einfachen Herstellungsmethode über einen Abformungsprozess (vgl. [6]). Als Strukturmatrix für die Abformung dient üblicherweise ein künstlicher Opal aus Polymer-Partikeln. In die Zwischenräume der Kugeln des Opals wird eine chemische Vorstufe des späteren Metalloxids gefüllt. Nach anschließender Umsetzung der Vorstufe zum Oxid und Entfernung der Matrix entsteht die inverse Struktur (Abb. 2). Die so hergestellten inversen Opale aus Wolframoxid dienen als optische Transducer für die im Folgenden präsentierten Untersuchungen.

Dieses Sensorkonzept hat den großen Vorteil, dass das Signal (das reflektierte Licht) kontaktlos erfasst werden kann. Es steht also nur der photonische Kristall in direktem Kontakt mit dem zu untersuchenden Medium. Dies ermöglicht Messungen in schwierigen Umgebungen, z.B. bei hohen Temperaturen, unter denen die üblichen Technologien häufig versagen.

## Experimentelles

Die Synthese der Inversopale aus Wolframoxid besteht aus einem mehrstufigen Abformungsprozess (Abb. 2). Zunächst werden sphärische PMMA-Partikel synthetisiert, mit deren Hilfe über einen Selbstorganisationsprozess Opalfilme auf Glassubstraten hergestellt werden.

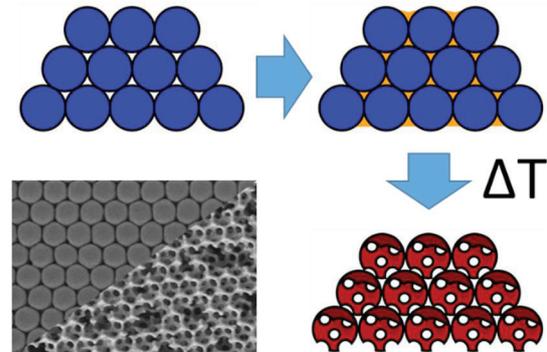


Abb. 2: Schematische Darstellung des Abformungsprozesses eines Opals (blau) zur Synthese eines Inversopals (rot). Bild: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Opals (oben) und Inversopals (unten).

Die Poren der Opale werden mit einer Wolframsalz-Lösung gefüllt. Dem so entstandenen Komposit wird dann im ersten Schritt das Lösemittel entzogen bevor schließlich die thermische Umsetzung des Wolframsalzes zum Oxid erfolgt. Gleichzeitig werden die PMMA-Partikel thermisch zersetzt. Nach Dotierung mit Platin kann der photonische Kristallfilm für gassensorische Messungen verwendet werden.

### PMMA-Partikel

In einer beispielhaften Synthese wurden in einem Zweihals-Rundkolben 400 mL Wasser vorgelegt und im Stickstoffstrom unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abstellen des Stickstoffstroms und Abdichten der Apparatur wurde dann das destabilisierte Monomer (Methylmethacrylat, 21,3 mL, 0,5 mol/L, Merck, 99 %, abfiltriert über basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und der destabilisierte Vernetzer (Ethylenglycol-dimethacrylat, 0,57 mL, Merck, 97,5 %, abfiltriert über basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) über ein Septum zugegeben. Nach weiteren 20 min Rühren erfolgte die Zugabe des Initiators ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 27 mg gelöst in 1 mL Wasser, Bayer). Die Polymerisation wurde nach 2 h Rühren bei 100 °C durch Öffnen der Apparatur und Abkühlen der Dispersion beendet. Abschließend wurden Aggregate über einen Faltenfilter entfernt.

### Opale

Mit Ethanol und Aceton gereinigte Glassubstrate (Objektträger) wurden auf einer Heizplatte platziert und auf 60 °C erwärmt.

Anschließend wurde jeweils ein 40 µL-Tropfen der zuvor beschriebenen PMMA-Partikel-Dispersion auf die Substrate getropft. Die Substrate wurden so lange auf 60 °C temperiert, bis das Lösemittel vollständig abgedampft war. Während dieses Prozesses entstehen die künstlichen Opalfilme (PMMA-Opale), die im Folgenden als Strukturmatrix zur Herstellung der Inversopale dienen.

#### *Inversopale aus Wolframoxid*

Die Poren der künstlichen Opalfilme wurden mit Ammoniummetawolframat-Hydrat (Sigma-Aldrich, 99,99 %) infiltriert. Dazu wurde zunächst eine Lösung aus 0,200 g Ammoniummetawolframat-Hydrat in 80 µL Wasser hergestellt. Anschließend wurden 20 µL dieser Lösung mit 80 µL Ethanol und 20 µL Wasser verdünnt und dann je ein 2 µL-Tropfen dieser verdünnten Lösung auf die Opalfilme gesetzt. Nach der Trocknung des Komposit für 3 h bei 60 °C erfolgte die Umsetzung zum Oxid im Veraschungs-Ofen (400 °C, 0,5 °C/min, 5 h).

Um die Reaktion des Wasserstoffs mit dem Wolframoxid zu katalysieren, erfolgte zusätzlich eine Dotierung des Wolframoxids mit Platin. Dazu wurde ein 2 µL-Tropfen einer wässrigen Hexachloridoplatinsäure-Hydrat-Lösung (0,0500 g in 100 µL Wasser, Sigma Aldrich, 99,9%) auf den inversen Opal getropft und anschließend im Veraschungs-Ofen zu Platin umgesetzt (300 °C, 0,5 °C/min, 2 h).

#### *Gassensorische Messungen*

Das Verhalten der photonischen Kristalle bei Gasbeaufschlagung wurde mit Hilfe eines selbst entwickelten Messaufbaus untersucht. Dieser ist so konzipiert, dass die Proben ohne weitere Prozessierung direkt unter Einfluss verschiedener Gasatmosphären und Temperaturen optisch charakterisiert werden können. Für die hier vorgestellten Messungen wurde eine Temperatur der Sensorschichten von 120 °C gewählt. Die Temperatur ist in der aktuellen Version des Aufbaus durch die Temperaturbeständigkeit der zur optischen Messung verwendeten Reflexionssonde (QR200-7-VIS-BX, Ocean Optics) begrenzt, da diese für ausreichende Signalstärke in einem Abstand von ca. 2 mm über der Probe fixiert werden musste. Die Proben wurden mit einer Krypton-Lichtquelle (ecoVis, Ocean Optics) beleuchtet und die Reflexionsspektren dann mit einem Spektrometer (USB2000+VIS-NIR-ES, Ocean Optics) erfasst. Um die zeitliche Änderung der optischen Eigenschaften der photonischen Kristalle zu erfassen wurden drei Spektren pro Sekunde im Bereich von 350 nm - 900 nm aufgenommen. Die Normierung erfolgte durch Vergleich mit einem Silizium-Wafer bekannter Reflektivität.

Die Gasbeaufschlagung erfolgte durch einen Ringspaltverteiler (Abb. 3) bzw. mit einer Kapillare direkt neben der Messsonde. Die Art der Gasbeaufschlagung hat auf Grund des offenen Aufbaus großen Einfluss auf das Sensorsignal (siehe Ergebnisteil) und ist momentan Inhalt weiterer Untersuchungen.

#### *Datenauswertung*

Zur Erzeugung eines transienten Sensorsignals wird jedem normierten Spektrum ein Reaktionswert zugeordnet. Für die gezeigten Messungen ist die Response wie folgt definiert:

$$\text{Reaktion}_{\text{Gasart}} = \frac{\text{Reflektivität (425 nm)}}{\text{Reflektivität (505 nm)}}$$

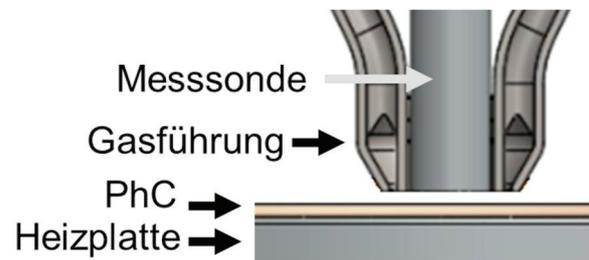


Abb. 3: Schematische Darstellung des Messaufbaus: Die optische Messsonde wird über dem photonischen Kristall fixiert. Das Gas wird durch den Ringspaltverteiler auf die Probe gegeben.

Die Punkte wurden symmetrisch um das Maximum der Reflektivität ohne Zielgas gewählt (Abb. 5, rote Linien). Dieses Verhältnis ist zum einen sensitiv auf die Verschiebung des Reflexionsmaximums. Zum anderen werden durch dieses Vorgehen Schwankungen der Intensität z.B. durch die Lichtquelle ausgeglichen. Mit Hilfe dieser Reaktion kann jetzt weiterhin eine Sensitivität des Sensors definiert werden:

$$\text{Sensitivität} = \frac{\text{Reaktion}_{\text{Gas}}}{\text{Reaktion}_{\text{syn.Luft,20\% rel.F.}}} - 1$$

Dieses einfache Verfahren erlaubt eine Datenauswertung in Echtzeit, da keine komplexen Kurvenanpassungen o.ä. notwendig sind.

#### **Ergebnisse und Diskussion**

Sowohl die Opale als auch die Inversopale aus  $\text{WO}_3$  weisen jeweils eine intensive Farbgebung auf, die mit der theoretischen Erwartung für die photonischen Strukturen übereinstimmt (Abb. 4). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) zeigen die dichtest

gepackten PMMA-Kugeln sowie die zugehörige inverse Struktur im Falle des Wolframoxids.

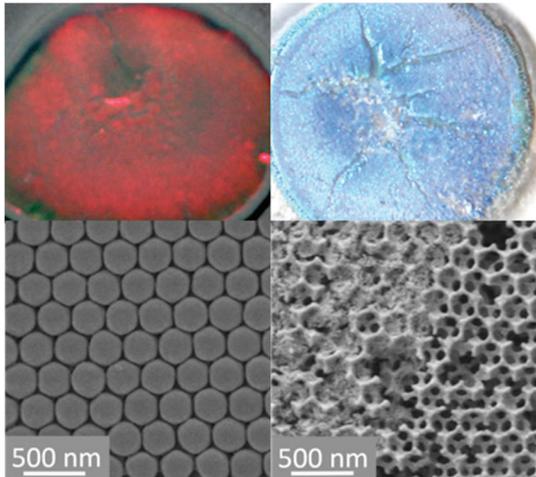


Abb. 4: Fotografien (oben) und REM-Aufnahmen (unten) eines PMMA-Opals (links) und eines mit Platin dotiertem Inversopals aus Wolframoxid (rechts).

Die strukturelle Stabilität des Inversopals aus  $WO_3$  wurde bis zu einer Temperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  nachgewiesen (Ergebnisse sind Teil einer separaten Veröffentlichung). Bei höheren Temperaturen kommt es zu einem Phasenwechsel des Wolframoxids und dadurch zu einer starken strukturellen Veränderung. Da die Stabilität für die geplante Anwendung im Bereich hoher Betriebstemperaturen von entscheidender Bedeutung ist, werden in weiteren Arbeiten auch andere Oxidsysteme, wie z.B. Indiumoxid, getestet. Diese weisen eine deutlich höhere Stabilität auf.

Das Reflexionsspektrum des gezeigten Wolframoxid-Inversopals (Abb. 5, blaue Linie) weist unter Beaufschlagung mit synthetischer Luft (20 % rel. Feuchte,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) ein Reflexionsmaximum bei  $462\text{ nm}$  auf. Die hohe Reflektivität von bis zu 25 % spricht für die hohe Qualität des Abformprozesses und der Porenordnung.

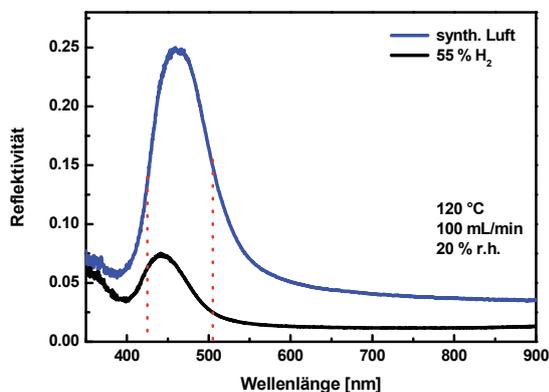


Abb. 5: Reflexionsspektren des Wolframoxid-Inversopals nach einer Minute

*Beaufschlagung mit Luft bzw. 55 % Wasserstoff in synthetischer Luft, jeweils bei 20 % relativer Feuchte.*

Abbildung 5 zeigt weiterhin ein Reflexionsspektrum (schwarze Linie) der gleichen Probe bei Beaufschlagung mit Wasserstoff (55 %  $H_2$  in synthetischer Luft; 20 % rel. Feuchte,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ). Unter diesem Gasangebot kommt es zu einer reversiblen Verschiebung des Reflexionsmaximums zu einer Wellenlänge von  $441\text{ nm}$  sowie einer Verminderung der Reflektivität. Diese Verschiebung ist spezifisch für die inverse Opalstruktur. Ein ungeordnet poröser Referenzfilm, der ansonsten mit der gleichen Methode hergestellt wurde, zeigt diese Verschiebung nicht (Daten nicht gezeigt).

Um zu überprüfen, ob die Änderung im Reflexionsspektrum auf die Anwesenheit von Wasserstoff zurückzuführen ist, werden im Folgenden verschiedene weitere mögliche Einflussfaktoren untersucht und diskutiert. Dazu wird, wie im Experimententeil beschrieben, nicht mehr jeweils das komplette Spektrum sondern nur noch die Sensitivität betrachtet.

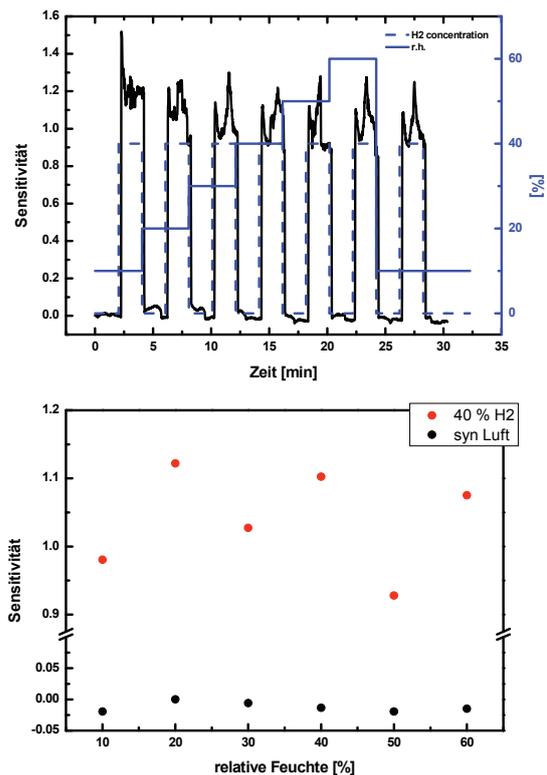


Abb. 6: Sensitivität der inversen Opalschicht aus  $WO_3$  bei der Aufgabe von Wasserstoffpulsen (40 %  $H_2$  in synthetischer Luft) mit verschiedenen relativen Feuchten (10 – 60 rel. F.).

Wie in vorherigen Arbeiten gezeigt wurde, ist die Lage der photonischen Stoppbänder sensitiv auf das jeweilige Porenfluid. Insbesondere der Wechsel von Gas zu

Flüssigkeit und die damit große Änderung des Brechungsindex führen zu einer Farbänderung des Inversopals [4]. Aus diesem Grund soll zunächst der Einfluss von Feuchteänderungen auf die Verschiebung des Reflexionsmaximums überprüft werden.

Abbildung 6 zeigt im oberen Teil das Ergebnis von H<sub>2</sub>-Angeboten (40 % in synth. Luft) bei variierender relativer Feuchte von 10-60 %. Eine Detailauswertung ergibt (Abb. 6, unten), dass die Lage des Stoppbands unempfindlich gegenüber Feuchteänderungen ist (schwarze Punkte). Außerdem ist kein systematischer Einfluss der Feuchte auf das H<sub>2</sub>-Signal zu beobachten (rote Punkte). (Die Schwankungen unter Gasangebot werden im Moment der mangelnden Stabilität der Gasaufgabe in dem offenen Testaufbau zugeschrieben.) Dieses Ergebnis zeigt, dass es möglich ist, über die optischen Eigenschaften des Inversopals aus WO<sub>3</sub> Rückschlüsse auf das Gasangebot zu ziehen.

Ein weiterer bekannter Störfaktor für Gassensoren sind Änderungen der Flussrate. Aus diesem Grund wurde die Abhängigkeit der Sensitivität von der Flussrate untersucht. Dazu wurde wiederum eine H<sub>2</sub>-Konzentration von 40 % angeboten, jedoch bei gleichzeitiger Variation des Gesamtgasflusses im Bereich von 50 mL/min bis 200 mL/min (Abb.7). Anhand der Messwerte ist zu erkennen, dass die Sensorantwort unabhängig vom Gasfluss ist, solange dieser einen bestimmten Wert nicht unterschreitet. Bei einem Fluss von 50 mL/min ist ein deutliches Abfallen der Sensitivität zu beobachten.

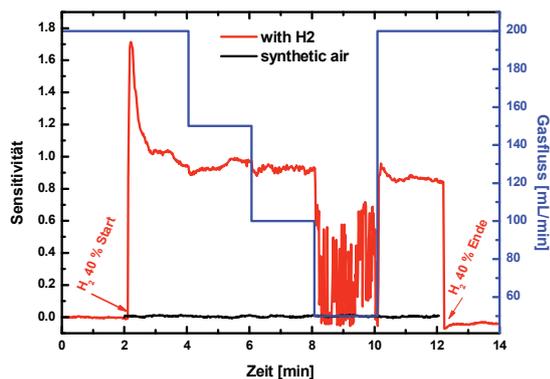


Abb. 7: Sensorantwort bei Beaufschlagung mit Wasserstoff (40 % H<sub>2</sub> in synthetischer Luft) für Flussraten zwischen 200 mL/min und 50 mL/min.

Dies kann allerdings auf eine unzureichende Anströmung des photonischen Kristalls zurückgeführt werden. Der in den ersten Messungen verwendete offene Aufbau mit Ringspaltverteiler benötigt einen gewissen Mindestfluss zur Erzeugung stabiler Signale. Für die weiteren Messungen wurde deshalb

eine punktuelle Gaszuführung mit Hilfe einer Kapillare gewählt.

Zur Abschätzung der maximalen Sensitivität des photonischen Kristallsensors wurden verschiedene Konzentrationen Wasserstoff (20-55 %) bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen angeboten. Abbildung 9 zeigt den daraus bestimmten Sensitivitätsverlauf und die zugehörige Kennlinie. Im Bereich von 25 bis 55 % ist die Änderung der Sensitivität nahezu linear (rote Linie). Bei einer Konzentration von 20 % H<sub>2</sub> weist der Sensor eine negative Sensitivität auf. Dies entspricht einer Verschiebung des Reflexionsmaximums hin zu höheren Wellenlängen, die mit dem momentanen Kenntnisstand des Mechanismus nicht erklärt werden kann. Die Identifizierung des Mechanismus ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

### Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, mit Hilfe eines photonischen Kristalls aus Wolframoxid, dotiert mit Platin, einen optisch auslesbaren Wasserstoffsensoren herzustellen.

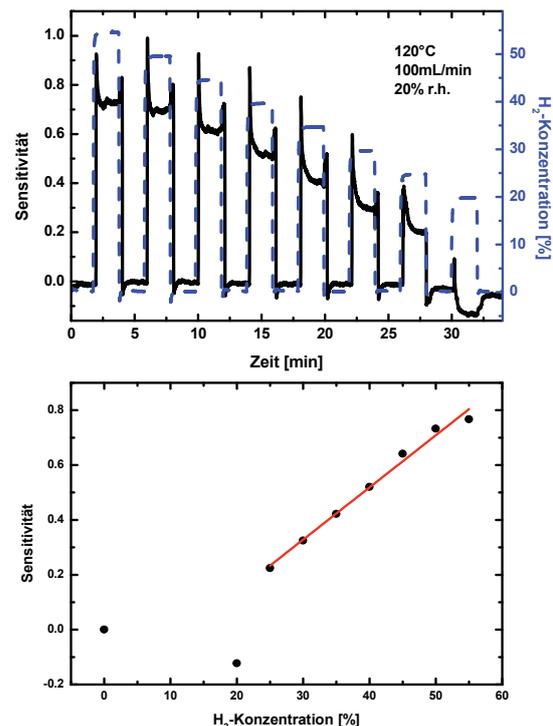


Abb. 9: Sensorantwort eines photonischen Kristalls aus Wolframoxid (Pt-dotiert) bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen (120 °C, 20 % r.h.) (oben) und die Kennlinie (unten).

In ersten Testmessungen wies das System eine nahezu lineare Sensitivität im Bereich von 25 % bis 55 % Wasserstoff in synthetischer Luft auf. In diesem Bereich ist die Verschiebung der photonischen Bandlücke konzentrations-

abhängig. Weiterhin ist das Sensorsignal unabhängig von Änderungen der relativen Feuchte des Gasstroms in einem Bereich von 10 bis 60 % und oberhalb von 50 mL/min unabhängig von der Flussrate.

Weitere Untersuchungen zur Klärung des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus sind notwendig. Dazu sind unter anderem Messungen bei verschiedenen Betriebstemperaturen geplant.

Durch die Möglichkeit der kontaktlosen Auslesung des Signals eröffnet das vorgestellte Konzept zukünftig neue Anwendungsmöglichkeiten metalloxidbasierter Gassensorik. Im speziellen ist der Einsatz in rauen Umgebungsbedingungen geplant.

### Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Fkz. 13N12969) und die Unterstützung durch den Projektträger (VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf).

### Literaturnachweis

- [1] J.D. Joannopoulos, Photonic crystals: Molding the flow of light, 2nd ed., Princeton University Press, Princeton, 2008, ISBN: 9780691124568
- [2] R.V. Nair, R. Vijaya, *Progress in Quantum Electronics* 34, 89 (2010);  
doi:10.1016/j.pquantelec.2010.01.001
- [3] Blanford, C. F., Schroden, R. C., M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* 13 (2001) 26–29;  
doi:10.1002/1521-4095(200101)13:1<26::AID-ADMA26>3.0.CO;2-S
- [4] S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 1266–1272;  
doi:10.1002/pssa.201431875
- [5] Z. Xie, H. Xu, F. Rong, L. Sun, S. Zhang, Z.-Z. Gu, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4063–4067;  
doi:10.1016/j.tsf.2012.01.027
- [6] S. Amrehn, D. Berhoff, A. Nikitin, M. Reichelt, X. Wu, T. Meier, T. Wagner, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications (2016); angenommenes Manuskript*;  
doi:10.1016/j.photonics.2016.02.005