

# Wasserstoffdetektion mit Wolframoxid-Inversopalen

*Sabrina Amrehn, Xia Wu, Thorsten Wagner*  
 Universität Paderborn, Fakultät für Naturwissenschaften,  
 Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Deutschland  
 sabrina.amrehn@uni-paderborn.de

## Zusammenfassung

Wir stellen einen selektiven Wasserstoffsensoren für raue Umgebungen (*harsh environment*) und hohe Temperaturen vor. Das Funktionsprinzip beruht auf der Veränderung des Reflexionsspektrums sogenannter photonischer Kristalle aus Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) durch die selektive chemische Reaktion mit Wasserstoff. Das neuartige, optische Transducerkonzept erlaubt eine kontaktlose Signalauslesung und ermöglicht so den Einsatz in anspruchsvollen Umgebungen wie z.B. stark korrosiven Atmosphären. Neben einer Beschreibung des Wirkmechanismus präsentieren wir Wasserstoffmessungen im Konzentrationsbereich von 3000 ppm bis 10 % Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) in Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) bei Betriebstemperaturen von Raumtemperatur bis 500 °C. Weiterhin wird der Einfluss verschiedener Störgrößen wie z.B. Temperatur, Feuchte und Kohlenmonoxid gezeigt.

**Keywords:** photonische Kristalle, Wasserstoffsensoren, Fernauslese, raue Umgebungen

## Sensormechnismus

Photonische Kristalle, wie z.B. Inversopale, zeichnen sich insbesondere durch ihre strukturbedingte Farbe aus. Eine im Raum periodische Modulation des Brechungsindex mit einer Periodizität in der Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht führt zur Beugung des einfallenden Lichts an der Struktur. Bestimmte Wellenlängen interferieren in Folge destruktiv innerhalb des Materials und es bildet sich eine sogenannte photonische Bandlücke aus - Licht dieser Wellenlänge wird reflektiert. Diese bestimmt den Farbeindruck und somit das Reflexionsspektrum des photonischen Kristalls. Die photonische Bandlücke wird, neben anderen Parametern, durch den Brechungsindex-Kontrast bestimmt. Eine Variation des Brechungsindex-Kontrasts führt zur Änderung der photonischen Bandlücke bzw. zu einer Verschiebung des Reflexionsmaximums. [1]

Diese Verschiebung kann als Sensorsignal genutzt werden. Zum Beispiel führt die Interkalation von  $\text{H}_2$  in  $\text{WO}_3$  zu einer Änderung des Brechungsindex des  $\text{WO}_3$  und somit zu einer Verschiebung der photonischen Bandlücke. [2], [3]

Photonische Kristalle als Transducer bieten mehrere Vorteile:

- (1) Das Reflexionsspektrum kann fernausgelesen werden, es ist also keine Kontaktierung im Probenraum notwendig.
- (2) Durch die Wahl geeigneter Materialien, z.B. Metalloxide, kann in rauen

Umgebungen gemessen werden, da nur der Transducer selbst den Umgebungsbedingungen standhalten muss.

- (3) Eine Kontrolle der Struktur ist durch den strukturbedingten Farbeindruck einfach und schnell möglich.

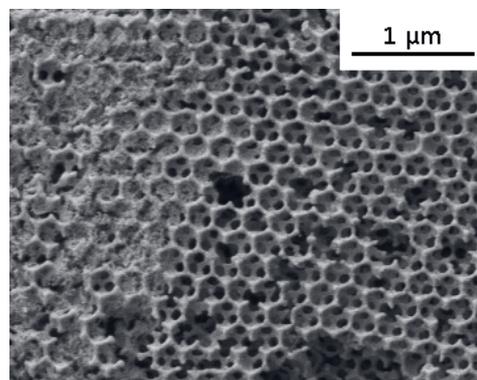


Abbildung 1: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme eines Wolframoxid-Inversopals mit Platinbeladung (Ablagerungen in den Poren, linke Bildseite)

## Wasserstoffsensoren mit $\text{WO}_3$ -Inversopalen

Mit Platin dotierte  $\text{WO}_3$ -Inversopale [4], [5] (Abbildung 1) wurden in Stickstoff-Atmosphäre unter verschiedenen Temperaturen mit  $\text{H}_2$  beaufschlagt. Die Bestimmung der Lage der Reflexionsbande (Abbildung 2) erfolgte mit Hilfe des Fano-Resonanz-Modells. [6] Beispielhaft ist eine Sensorkennlinie bei 400 °C Betriebstemperatur dargestellt (Abbildung 3). Eine deutliche Abhängigkeit der Bande von der  $\text{H}_2$ -

Konzentration ist zu beobachten. (Gasfluss 100 mL/min, 0 % relative Feuchte).

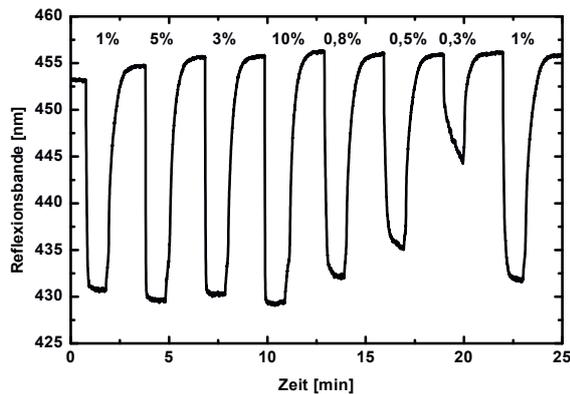


Abbildung 2: Verschiebung der Reflexionsbande des  $WO_3$ -Inversopals in Abhängigkeit von der  $H_2$ -Konzentration (Angaben in %) bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  in Stickstoffatmosphäre

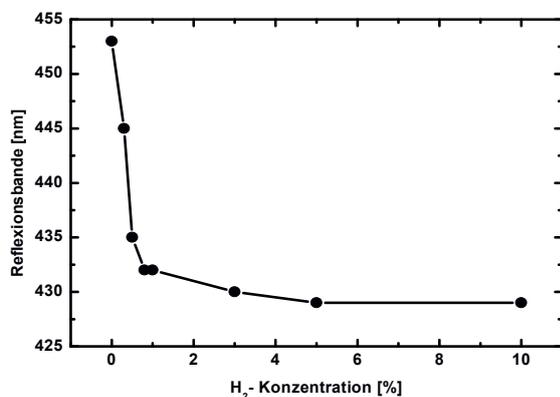
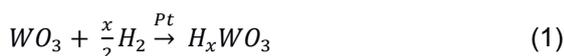


Abbildung 3: Kennlinie des photonischen Wasserstoffsensors bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$

Eine detaillierte Beschreibung der Sensorreaktion auf  $H_2$  findet sich an anderer Stelle [4], im Folgenden erfolgt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse. Das Verhalten des Sensors und die Form der Kennlinien deuten auf drei Temperaturregime hin. [4] Die Hinreaktion des Wolframoxids mit Wasserstoff ist dabei in allen drei Temperaturbereichen die Interkalation von Wasserstoff in das Wolframoxid-Gitter und somit die Bildung von Wolframbronze (1):

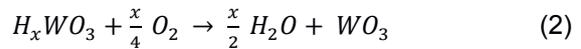


Durch die Interkalation des Wasserstoffs in das Wolframoxid-Gitter ändert sich der Brechungsindex des Wolframoxids und die photonische Bandlücke wird zu kleineren Wellenlängen verschoben.

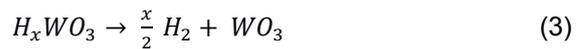
Die Rückreaktion und Regeneration des Sensors jedoch verläuft temperaturabhängig. Dabei bildet sich bei stabilem Sensorsignal ein

Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion aus.

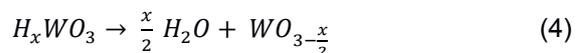
Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca.  $175\text{ }^\circ\text{C}$  kann die Wolframbronze nur oxidiert werden (2):



Bei Temperaturen ab ca.  $175\text{ }^\circ\text{C}$  findet zusätzlich zur Oxidation (2) auch eine Zersetzungsreaktion statt (3):



Oberhalb von ca.  $336\text{ }^\circ\text{C}$  wird weiterhin die Disproportionierung der Wolframbronze beobachtet (4):



Durch die Disproportionierung entsteht Wolframoxid mit Sauerstofffehlstellen. Diese Phase hat einen deutlich niedrigeren Brechungsindex im Vergleich zu stöchiometrischem Wolframoxid. [7] Dies erklärt das veränderte Sensorverhalten oberhalb von  $336\text{ }^\circ\text{C}$ . [4]

### Querempfindlichkeiten

Der photonische Sensor wurde im mittleren Temperaturbereich ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) hinsichtlich Querempfindlichkeiten auf Feuchte (Abbildung 4) und Kohlenmonoxid (Abbildung 5) getestet.

Dabei zeigt die Feuchte im getesteten Bereich von 20 bis 80 % relativer Feuchte bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  keinen Einfluss auf das Wasserstoffsignal.

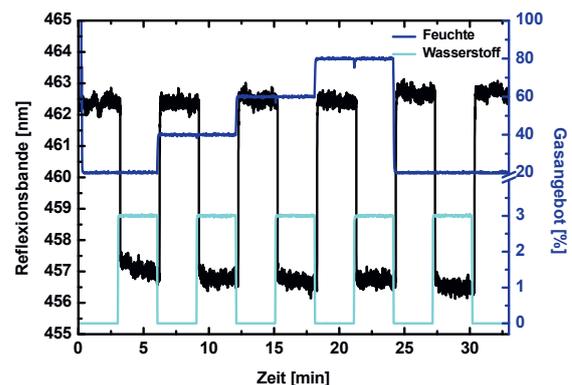


Abbildung 4: Verschiebung der Reflexionsbande eines Wolframoxid-Inversopals bei der Beaufschlagung mit Wasserstoff für unterschiedliche relative Feuchtigkeit bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  in Stickstoff

Bei der Beaufschlagung des Wolframoxid-Inversopals mit Kohlenmonoxid ist eine geringe Verschiebung der Reflexionsbande zu beobachten (100 mL/min,  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 0 % relative Feuchte). Diese Verschiebung ist mit 0,8 nm bei

1 % CO jedoch deutlich geringer als bei der Beaufschlagung mit Wasserstoff. Dabei wird die photonische Bandlücke bei einer Beaufschlagung mit 0,3 % Wasserstoff um 7 nm verschoben (bei 200 °C).

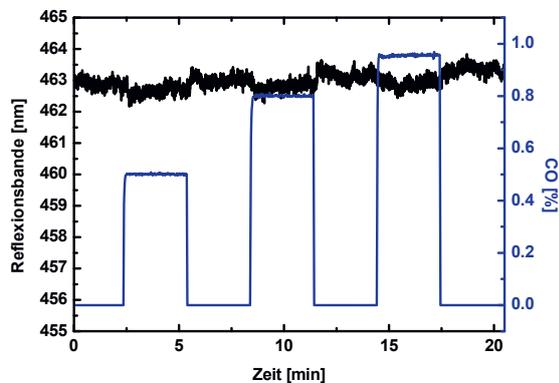


Abbildung 5: Verschiebung der Reflexionsbande eines Wolframoxid-Inversopals bei der Beaufschlagung mit Kohlenmonoxid bei 200 °C in Stickstoff

Neben der technischen Relevanz der geringen Querempfindlichkeit ist diese auch ein weiteres Indiz für den postulierten Reaktionsmechanismus basierend auf Wasserstoff-Interkalation. Für ein Chemisorptionsmodell, wie es typischerweise für leitwertbasierte Metalloxid-Gassensoren zur Anwendung kommt, ist keine inhärente Selektivität auf verschiedene reduzierende Gase zu erwarten.

### Zusammenfassung

Photonische Kristalle aus Metalloxiden als gassensitive Schichten eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten für Gassensoren, insbesondere für raue Umgebungsbedingungen. Die chemische Beständigkeit der Metalloxide wird dabei nicht durch die Substrattechnologie und Kontaktierung limitiert. Die Signalauswertung kann kontaktlos erfolgen. Dieses Sensorprinzip wurde am Beispiel eines wasserstoffsensitiven Wolframoxid-Inversopals demonstriert.

Die Änderung der photonischen Bandlücke eines Wolframoxid-Inversopals durch die Reaktion mit Wasserstoff kann spektroskopisch ausgelesen werden. Die Farbänderung dabei ist so deutlich, dass sie auch mit dem menschlichen Auge wahrgenommen werden kann (Abbildung 6).

Die chemische Selektivität des Interkalationsmechanismus von Wasserstoff in Wolframoxid resultiert direkt in einer hohen Selektivität des Sensors auf verschiedene Quereinflüsse, zum

Beispiel hinsichtlich Kohlenmonoxid und Feuchte.

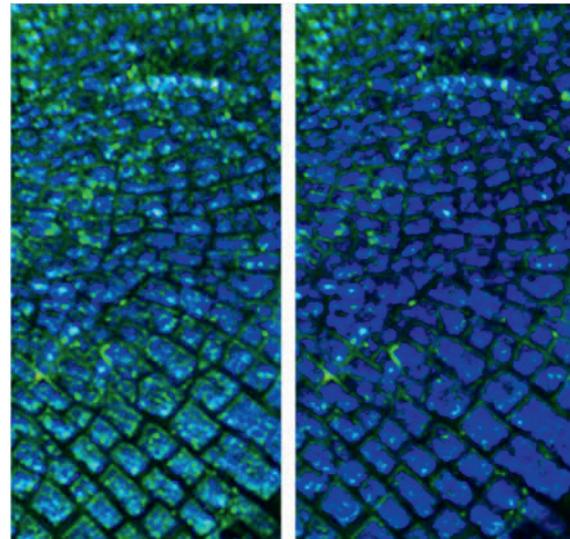


Abbildung 6: Fotografien eines Wolframoxid-Inversopals in Luft (links) und während der Beaufschlagung mit Wasserstoff (rechts)

### Literaturnachweis

- [1] John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn, and Robert D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, second ed., Princeton University Press, Princeton, 2008.
- [2] Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura, A. Roos, *Journal of Applied Physics* 103 (2008). 10.1063/1.2887931.
- [3] Z. Xie, H. Xu, F. Rong, L. Sun, S. Zhang, Z.-Z. Gu, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4063–4067. 10.1016/j.tsf.2012.01.027.
- [4] S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner, „Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing“, *ACS Sensors* (2017) in der Begutachtung
- [5] S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 1266–1272.
- [6] U. Fano, *Phys. Rev.* 124 (1961), 1866–1878.
- [7] F. Mehmood, R. Pachter, N. R. Murphy, W. E. Johnson; C. V. *Journal of Applied Physics* 120 (2016) 233105. 10.1063/1.4972038.