

Optische Wasserstoffdetektion mit WO_3 Inversopalen als neuartige Gas-Transducer

Sabrina Amrehn, Danielle Klawinski, Simon Vetter, Xuyang Zhang, Xia Wu,
Thorsten Wagner, Universität Paderborn, Paderborn/Deutschland
 Kontakt: thorsten.wagner@upb.de

Zusammenfassung

Im Folgenden wird die Verwendung photonischer Kristalle (inverser Opale) aus Wolframoxid (WO_3) als neuartige optische Transducer für Gase vorgestellt. Photonische Kristalle sind Festkörper mit einer periodischen Variation des Brechungsindex. Liegt die Periodenlänge im Bereich des sichtbaren Lichtes, bilden sich durch diese Strukturierung typische Reflexionsbanden aus, die in einer strukturbedingten Farbgebung des Materials resultieren. Diese Farbgebung hängt neben der Strukturgröße auch empfindlich vom Brechungsindex des Materials ab. Durch kolorimetrische Messungen ist es somit einfach möglich, Rückschlüsse auf die Brechungseigenschaften und dadurch auf die elektronischen Eigenschaften des Materials zu ziehen. Prinzipiell ist es deshalb möglich, die Variation der Besetzung des Leitungsbandes des Metalloxides bei Gaskontakt optisch zu detektieren. Die Machbarkeit eines solchen, optisch auslesbaren Gassensors für Wasserstoff auf Basis von Platin dotiertem WO_3 in der inversen Opalstruktur wird gezeigt und erste Erklärungsansätze für den Sensormechanismus werden gegeben.

Schlagwörter

Optischer Gassensor, Photonische Kristalle, Wolframoxid, Wasserstoff, kolorimetrische Messung

Einleitung

Unter der Vielzahl an möglichen Detektionsprinzipien für Gase [1–3], wie z.B. resistiv auf Basis von Halbleiterschichten [1], potentio- oder amperometrisch mit elektrochemischen Zellen [4] oder thermochemisch mit Hilfe von Pellistoren, ist das Interesse an physikalisch-optischen Methoden in den letzten Jahren stetig gestiegen [2]. Dies ist zum einen durch die Fortschritte bei der Entwicklung leistungsfähigerer, günstiger optischer Komponenten wie Lichtquellen oder Detektoren bedingt. Zum anderen besitzen optische Messverfahren einige Vorteile, welche die Erschließung neuer Anwendungsfelder erlauben. Da die Signalgenerierung über die Wechselwirkung mit Licht stattfindet, erfolgen Messungen stromlos und es besteht die Möglichkeit der räumlichen Trennung von Messstelle und Signalerfassung. Somit ist der Einsatz in explosionsgeschützten Umgebungen oder unter harten Betriebsbedingungen möglich. Allerdings ist die Empfindlichkeit der physikalischen Messmethoden für viele Gase so gering, dass kleine Konzentrationen lediglich in Laborumgebungen mit hochpreisigen Messaufbauten detektiert werden können.

Der im Folgenden präsentierte Ansatz kombiniert die Signalerzeugung chemischer Sensoren (Halbleiter basiert) mit optischer Signalauslesung. Dazu werden sogenannte photonische Kristalle (PhC) aus Metalloxiden als neuartige Transducer-

materialien eingesetzt. Photonische Kristalle sind Festkörper mit im Raum periodisch moduliertem Brechungsindex mit einer Periodenlänge im Bereich der Wellenlänge von (sichtbarem) Licht. Aufgrund dieser besonderen Struktur kommt es zur Ausbildung einer sogenannten photonischen Bandstruktur mit verbotenen und erlaubten Moden des elektromagnetischen Spektrums innerhalb des Materials [5]. Makroskopisch bedeutet dies, dass das Material z.B. bestimmte Wellenlängenbereiche selektiv reflektiert und so ein Farbeindruck entsteht (Abb.1). Dieser Effekt ist unter anderem für das Farbenspiel natürlicher Opale [6] sowie für die Farbgebung verschiedener Tiere wie z.B. dem Chamäleon verantwortlich [7].

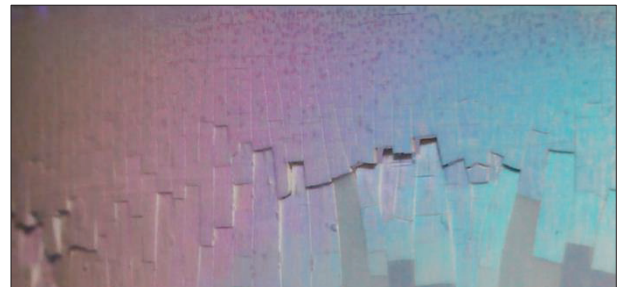


Abbildung 1: Fotografische Aufnahme eines künstlichen Opals aus Polymethylmethacrylat (PMMA)-Kugeln ($d=324$ nm) auf einer gekrümmten Oberfläche. Der Farbverlauf entsteht durch die unterschiedlichen Betrachtungswinkel.

Die Erforschung der PhCs als Transducer für die optische Gasdetektion ist ein relativ junges Gebiet.

Neben den Strukturierungsmöglichkeiten, z.B. 1D-, 2D- oder 3D-Strukturen aus Oxiden oder Polymeren, können verschiedene Eigenschaften der PhCs zur Detektion genutzt werden. [8,9]

Eine grobe Kategorisierung ist die Aufteilung in direkte und indirekte Mechanismen. Bei direkten Mechanismen wird die Änderung einer Eigenschaft des PhC erfasst, z.B. kann es zu einer Variation der photonischen Bandstruktur/Bandlücke aufgrund einer Gasreaktion kommen. Zum Beispiel hängt die Lage der Stoppbänder nicht nur von der Struktur sondern auch von den Brechungsindizes der beteiligten Materialien und der Beschaffenheit der Grenzflächen ab. Eine solche Änderung hat meist eine Farbänderung (Verschiebung der maximalen spektralen Reflektivität) zur Folge. [10]

Indirekte Mechanismen nutzen den PhC als Verstärkungselement. Ein Beispiel hierfür ist die Nutzung des sogenannten *slow-light-effects*. Die Wechselwirkung von Licht mit Gas, welches sich in dem PhC befindet, wird dadurch verstärkt. Der PhC kann somit z.B. als Verstärkerelement für bekannte Messmethoden wie FT-IR Spektroskopie eingesetzt werden. [11]

Der in der vorliegenden Arbeit betrachtete Effekt ist direkter Natur. Die Verschiebung der maximalen spektralen Reflektivität eines mit Platin dotierten invers-Opals aus Wolframoxid (WO_3) wird als optisch auslesbarer Transducer-Mechanismus für Wasserstoff vorgestellt.

Experimentelles

Herstellung Photonischer Kristalle

Die Herstellung der inversen Opale erfolgt in einem mehrstufigen Abformprozess (Abb. 2). Zuerst wurde ein künstlicher Opal aus Polymethylmethacrylat (PMMA) hergestellt und dieser als Strukturmatrix für den inversen Opal aus Metalloxid verwendet.

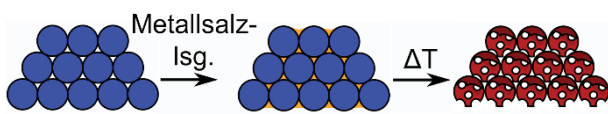


Abbildung 2: Herstellungsprozess der inversen Opale: ein künstlicher Opal aus PMMA (links) wird mit einem Metalloxid imprägniert (Mitte); Nach thermischer Umsetzung und Verbrennung des PMMA entsteht der inverse Opal (rechts).

Monodisperse sphärische PMMA-Partikel wurden mittels emulgatorfreier Emulsionspolymerisation [12] synthetisiert. Nach der Charakterisierung der entstandenen Dispersion mit Hilfe dynamische Lichtstreuung (Malvern Zetasizer Nano) wurden mit Hilfe eines einfachen *drop-coating*-Prozesses künstliche Opale auf Glassubstraten abgeschieden. Dazu wurden typischerweise 40 μL der wässrigen Dispersion auf ein gereinigtes und auf 60 $^{\circ}\text{C}$ vorgewärmtes Glassubstrat getropft. Während das

Lösemittel abdampft, bildet sich durch selbstorganisierte Sedimentation eine geordnete Opalstruktur aus.

Die so hergestellten künstlichen Opale dienen wiederum als Strukturmatrix zur Herstellung der inversen Opalstruktur aus Metalloxid. Dazu wurden die Opale typischerweise mit 2 μL einer Ammoniummetawolframat-Lösung imprägniert (100 mg $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}$ gelöst in 40 μL Wasser, davon 20 μL verdünnt in 20 μL Wasser und 80 μL Ethanol) und das Komposit 3 h bei 60 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Anschließend erfolgte die Umsetzung des Wolframats zum Oxid im Veraschungs-ofen für 2 h bei 400 $^{\circ}\text{C}$ (Heizrampe 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Weiter Infos zur Herstellung der inversen Opale finden sich in [13].

Die Dotierung mit Platin erfolgte durch Imprägnierung der inversen Opale aus Wolframoxid mit 2 μL einer Lösung aus 0,05 g Hexachloridoplatinsäure ($\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in 0,1 mL Wasser und thermischer Umsetzung zu Platin (300 $^{\circ}\text{C}$, 2 h, 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Herstellung Referenzproben

Für Referenzmessungen wurden sowohl ungeordnet-makroporöse Filme als auch nicht-makroporöse Filme aus Wolframoxid synthetisiert.

Die ungeordnet makroporösen Filme wurden analog zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen inversen Opalen hergestellt. Als Strukturmatrix kam jedoch eine ungeordnete Anordnung der PMMA-Partikel zum Einsatz.

Für die nicht-makroporösen Filme wurde ebenfalls analog zur vorherigen Synthese vorgegangen, auf den Einsatz von Strukturmatrizes wurde jedoch verzichtet.

Optische und strukturelle Charakterisierung

Sämtliche Zwischenstufen der Synthese der inversen Opalen wurden sowohl optisch (Bruker Vertex 70 mit Messbereichserweiterung für den vis-Bereich und Hyperion 1000 Mikroskop) als auch strukturell (Elektronenmikroskop Zeiss Neon 40; Pulverdiffraktometer Bruker D8 Advance) charakterisiert. Die Normierung der optischen Spektren erfolgte mit einem Silicium-Wafer bekannter Reflektivität.

Gassensorische Messungen

Die Proben wurden mit Hilfe einer selbstentwickelten Gasmischanlage und einem speziellen Messaufbau zur Gasaufnahme und optischen Signalaufnahme (Abb. 3) hinsichtlich Gasempfindlichkeit charakterisiert. Dazu wurden die Proben mit Hilfe einer Heizplatte auf 130 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 120 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und das Reflexionsspektrum (350 bis 1000 nm, Integrationszeit 80 ms) über eine Reflexionssonde (QR200-7-VIS-BX, Ocean Optics) mit einem Spektrometer (USB2000+VIS-NIR-ES, Ocean Optics) unter Gasangebot gemessen. Als

Lichtquelle diente eine Kryptonlampe (ecoVis, Ocean Optics).

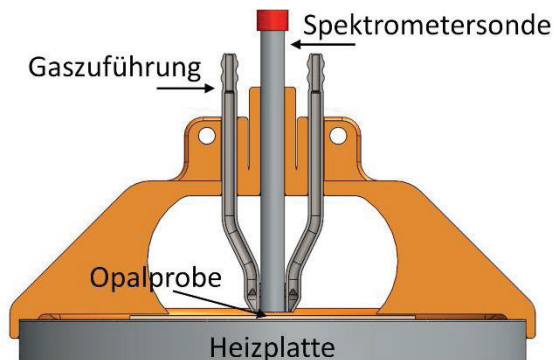


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Laboraufbaus zur optischen Charakterisierung der inversen Opale unter Gasangebot.

Der Gasfluss betrug für alle gezeigten Messungen konstant 100 mL/min mit einer relativen Feuchte von 20 %.

Die Normierung der Spektren erfolgte mit einem Silicium-Wafer bekannter Reflektivität.

Datenaufbereitung

Zur Erzeugung transientser Signale wurden die Spektren mit Hilfe eines Tiefpassfilters geglättet und jeweils das Intensitätsmaximum bestimmt. Die zum Maximum gehörige Wellenlänge wurde als Maß für die Verschiebung der photonischen Bandlücke gegen die Zeit aufgetragen. Dieses einfache Verfahren erlaubt eine Datenauswertung in Echtzeit, da keine komplexen Kurvenanpassungen o.ä. notwendig sind.

Ergebnisse

Photonische Kristalle

Die für die Opalsynthese verwendeten PMMA-Partikel weisen laut dynamischer Lichtstreuung einen Durchmesser von 282 nm und eine Dispersität von kleiner 0,1 auf.

Die maximale Reflektivität von 25 % der inversen Opale aus WO_3 liegt bei einer Wellenlänge von 462 nm. Simulationen (MIT Photonic-Bands, [14]) zeigen eine gute Übereinstimmung mit der aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 4) bestimmten Periodenlänge (240 nm) bei einem Brechungsindex für WO_3 von 2,31 [13,15]. Im Vergleich zu den Opalen kommt es zu einer deutlichen Blauverschiebung der Reflexionsbanden.

Referenzmaterialien

Wie erwartet zeigen die Referenzmaterialien keine ausgeprägten Reflexionsbanden (hier nicht gezeigt). Eine ausgeprägte Farbgebung ist nach der Imprägnierung mit Platin nicht wahrnehmbar. Auch

bei Angebot der Testgase bei erhöhter Temperatur sind keine signifikanten Änderungen im sichtbaren Spektrum messbar.

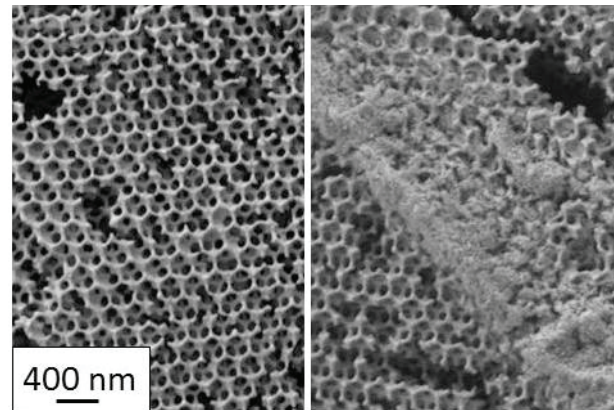


Abbildung 4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) eines inversen Opals aus WO_3 vor (links) und nach der Dotierung mit Platin (rechts).

Gassensorische Charakterisierung

Die Einzelmessung (Abb. 5) der Lage der Reflexionsbande der Pt-dotierten inversen Opale aus WO_3 bei 130 °C und Angebot von reinem Wasserstoff zeigt eine Blauverschiebung von 30 nm im Vergleich zur Lage in synth. Luft. Gleichzeitig nimmt die Reflektivität um ca. 5 % ab.

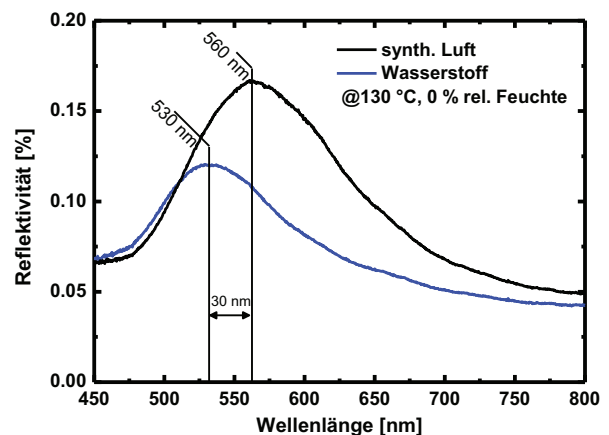


Abbildung 5: Blauverschiebung der Reflexionsbande des Platin-dotierten inversen Opals aus WO_3 bei Angebot von 100 % H_2 .

Die transienten Messungen (Abb. 6) bei 120 °C zeigen je nach Gasangebot eine Reaktionszeit zwischen $t_{90,;60\%H_2} < 24 \text{ s}$ bzw. $t_{90,;50\%H_2} < 2 \text{ s}$. Während des Angebots von Wasserstoff weist das Signal ein starkes Rauschen auf. Unterhalb einer H_2 -Konzentration von 30 % ist keine Gasreaktion im optischen Signal erkennbar, obwohl der Signalthub bei 30 % noch 8 nm beträgt. Die Regenerationszeit nach Abschalten des Gasangebots liegt im Bereich von 2 s. Ein Driften der Grundlinie ist über die Zeit der bisher durchgeführten Messungen nicht zu beobachten.

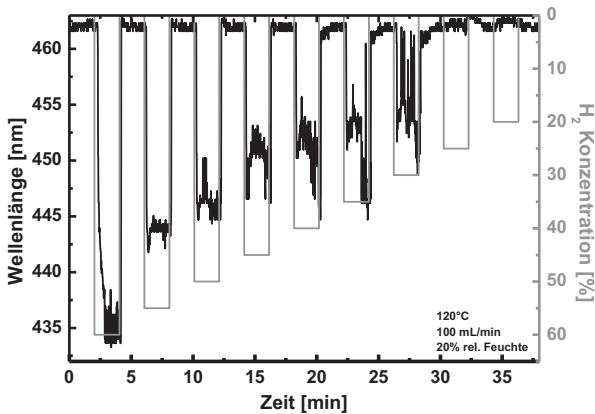


Abbildung 6: Verschiebung des Reflexionsmaximums (Wellenlänge) in Abhängigkeit der H_2 -Konzentration.

Diskussion

Wie die Ergebnisse zur Materialherstellung zeigen, können mit Hilfe des vorgestellten Abformverfahrens mit relativ geringem Aufwand inverse Opale aus Metalloxid hergestellt werden. Die Proben weisen zwar makroskopische Risse und Fehlstellen auf, die Qualität ist jedoch momentan für den hier vorgestellten, neuartigen Transducer-Typus nicht der limitierende Faktor.

Die Gasmessungen zeigen eine deutliche Korrelation der Verschiebung der Reflexionsbande des inversen Opals mit der angebotenen Gaskonzentration. Die Signale bei Gasangebot sind jedoch von einem relativ starken Rauschen überlagert, welches deutlich über dem Rauschen der Grundlinie liegt. Dieses Rauschen kann mehrere Gründe haben. Zum einen ist die Gasführung in der hier verwendeten Version des Messaufbaus offen, d.h. das System ist anfällig für externe Gasströmungen. Dies macht sich besonders bei Zielgasangebot bemerkbar, da dann eine zufällige Verdünnung mit Umgebungsluft großen Einfluss auf das Signal hat. Eine vernünftige Abschätzung der maximalen Empfindlichkeit ist somit nicht möglich. Außerdem ist die Reaktions-temperatur von 120 °C für die Wasserstoffreaktion relativ gering. Diese ist jedoch momentan durch den Messaufbau bzw. durch die verwendete Fasersonde limitiert. Beide Probleme werden in zukünftigen Versionen des Messaufbaus behoben.

Der zu Grunde liegende Mechanismus basiert auf einer elektronischen Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem WO_3 -Halbleiter. Strukturelle Änderungen können auf Grund der Reversibilität und Geschwindigkeit sowie der Richtung der Bandverschiebung ausgeschlossen werden.

In Anlehnung an die Literatur wird folgender Mechanismus vorgeschlagen [16]:

Wasserstoff chemisorbiert und dissoziiert auf der Platinoberfläche [17]. Dieser Vorgang ist exotherm

und liefert die Aktivierungsenergie für eine Oberflächendiffusion der Wasserstoffatome (siehe z.B. [18]).

Anschließend sind drei Mechanismen denkbar:

- I. Die Wasserstoffatome diffundieren zu den Sauerstoffatomen des Wolframoxids und bilden dabei O-H-Bindungen aus. Dadurch wird ein Elektron an das Leitungsband des WO_3 abgegeben.
- II. Wurde Luftsauerstoff auf der Oberfläche des Wolframoxids als O^{2-} gebunden und Wasserstoffatome reduzieren dies, so wird Wasser desorbiert. Die beiden Elektronen des Sauerstoffanions gehen dabei ins Leitungsband des Wolframoxids über.
- III. Außerdem können Wasserstoffatome an ein Gittersauerstoffatom des Wolframoxids binden und so die Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wolframatom schwächen. Es bildet sich ein lokalisiertes Wassermolekül. Dadurch wird das Sauerstoffatom von seinem Gitterplatz entfernt und eine Sauerstofffehlstelle wird ausgebildet. Anschließend desorbiert das Wasser.

Von den betrachteten Mechanismen führen (I) und (II) zu einer direkten Erhöhung der Zahl an Leitungsbandelektronen. Dies kann zu einer effektiven Vergrößerung der Bandlücke (Burstein-Moss Effekt) durch Auffüllen der unteren Leitungsbandniveaus führen. Bei n-leitenden Materialien kommt es dadurch zu einer Verkleinerung des Brechungsindex im transparenten Bereich [19].

Mit Hilfe einer einfachen Abschätzung der Lage der Bandlücke nach [20]:

$$\lambda = \frac{2d}{m} \cdot \varphi \cdot n_{Wand} + \frac{2d}{m} \cdot (1 - \varphi) \cdot n_{Fluid}$$

(mit dem Ebenenabstand des Kristalls d , der Ordnung der Reflexion m und dem Feststoffanteil φ)

folgt, dass die Lage des Reflexionsmaximums für den betrachteten Fall proportional zum Brechungsindex des Wandmaterials ist ($\lambda \sim n_{Wand}$). Die beobachtete Blauverschiebung der Reflexionsbande kann somit durch die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem WO_3 erklärt werden. Um diesen Mechanismus auch für das betrachtete System zu verifizieren, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Mit der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die Machbarkeit eines optisch auslesbaren Metalloxidsensors auf Basis einer Strukturierung als photonischer Kristall zu zeigen. In folgenden Arbeiten gilt es nun, das so gefundene Konzept auf weitere Zielgas-Oxid Kombinationen zu übertragen

und die jeweiligen Material- und Betriebsparameter zu optimieren.

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).

Quellen

- [1] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A Survey on Gas Sensing Technology, *Sensors* 12 (2012) 9635.
- [2] J. Hodgkinson, R. Tatam, Optical gas sensing: a review, *Measurement Science and Technology* 24 (2013) 012004.
- [3] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, Mesoporous materials as gas sensors, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4036–4053.
- [4] J.R. Stetter, J. Li, Amperometric Gas Sensors: A Review, *Chem. Rev.* 108 (2008) 352–366.
- [5] J.D. Joannopoulos, Photonic crystals: Molding the flow of light, 2nd ed., Princeton University Press, Princeton, 2008, ISBN: 9780691124568.
- [6] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, Opals: Status and Prospects, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 6212–6233.
- [7] J. Teyssier, S.V. Saenko, van der Marel, Dirk, M.C. Milinkovitch, Photonic crystals cause active colour change in chameleons, *Nat Commun* 6 (2015).
- [8] R.V. Nair, R. Vijaya, Photonic crystal sensors: An overview, *Progress in Quantum Electronics* 34 (2010) 89–134.
- [9] H. Xu, P. Wu, C. Zhu, A. Elbaz, Z.Z. Gu, Photonic crystal for gas sensing, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 6087–6098.
- [10] Z. Xie, H. Xu, F. Rong, L. Sun, S. Zhang, Z.-Z. Gu, Hydrogen activity tuning of Pt-doped WO₃ photonic crystal, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4063–4067.
- [11] C. Kraeh, A. Popescu, J. Martinez-Hurtado, J. Finley, Photonic Microstructures for Gas Detection in the MIR, *Proceedings SENSOR 2015* (2015) 668–673.
- [12] M. Egen, R. Zentel, Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Various Methacrylates: Towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 1479–1488.
- [13] S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner, Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 1266–1272.
- [14] S. Johnson, J. Joannopoulos, Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis, *Opt. Express* 8 (2001) 173.
- [15] T. Nishide, F. Mizukami, Control of refractive index of sol-gel tungsten oxide films, *J Sol-Gel Sci Technol* 6 (1996) 263–267.
- [16] L.F. Zhu, J.C. She, J.Y. Luo, S.Z. Deng, J. Chen, N.S. Xu, Study of Physical and Chemical Processes of H₂ Sensing of Pt-Coated WO₃ Nanowire Films, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15504–15509.
- [17] S.J. Gentry, J.G. Firth, A. Jones, Catalytic oxidation of hydrogen over platinum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 70 (1974) 600–604.
- [18] M. Horprathum, T. Srichaiyaperk, B. Samransuksamer, A. Wisitsoraat, P. et al., Ultrasensitive Hydrogen Sensor Based on Pt-Decorated WO₃ Nanorods Prepared by Glancing-Angle dc Magnetron Sputtering, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 22051–22060.
- [19] B.R. Bennett, R.A. Soref, del Alamo, J. A., Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* 26 (1990) 113–122.
- [20] Blanford, C. F., Schroden, R. C., M. Al-Daous, A. Stein, Tuning Solvent-Dependent Color Changes of Three-Dimensionally Ordered Macroporous (3DOM) Materials Through Compositional and Geometric Modifications, *Adv. Mater.* 13 (2001) 26–29.