

doi: 10.3788/gzxb20124109.1036

溶胶凝胶法制备 Pt/WO₃ 氢气敏感材料的研究

杨志¹, 杨明红¹, 代吉祥¹, 曹坤², 廖汉生², 张鹏程²

(1 武汉理工大学 光纤传感技术国家工程实验室, 武汉 430070)

(2 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621907)

摘 要:采用溶胶凝胶法制备纳米级 WO₃, 掺杂不同含量的氯铂酸并混合搅拌均匀, 再进行热处理, 将所得粉体均匀涂覆在光纤光栅周围, 制备出具有氢敏特性的光纤光栅传感器. 实验中, 通过改变氯铂酸掺杂量和热处理温度并进行 XRD 物相分析得: 随着 Pt:W 的降低以及热处理温度的升高, WO₃ 的结晶度不断提高; 通入不同浓度的氢气对传感器进行氢敏性能测试发现, 经过 300℃ 热处理, Pt:W 为 1:9 时, 对 4% 浓度的氢气能达到 15 s 的响应速度, 最高有 140 pm 的中心波长变化, 多次重复通氢气, 重复性良好; 当热处理温度达到 500℃ 时, 材料对氢气已经不敏感.

关键词:离子交换; Pt/WO₃; 晶体结构; 光纤光栅; 氢敏

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)09-1036-5

0 引言

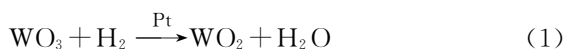
氢气是 21 世纪极具发展潜力的新能源之一. 它与氧气反应能产生巨大能量, 而且生成完全无污染的产物——水. 在如今倡导绿色环保的社会环境下, 各行各业都将目标瞄准了氢气这种洁净能源, 如石油加工、金属冶金、半导体制作、食品化工、航空航天等诸多领域. 但在利用氢气作为能源的同时, 也存在着很多问题. 众所周知, 氢气作为分子量最小的气体, 极易发生泄漏, 而氢气的化学性质又很活泼, 当空气中氢气达到一定浓度时, 极易引起爆炸. 因此在利用氢气的同时对氢气的实时监测就显得尤为重要, 而高性能氢气传感器是解决氢能安全性的重要手段. 目前工业中主要利用的是电化学氢气传感器^[1], 这种传感器在使用过程中容易产生电火花, 从而引起爆炸; 而光纤传感器主要通过光信号进行检测^[2-3], 具有本质防爆、体积小、重量轻、耐腐蚀、抗电磁干扰、灵敏度高、准确度高等优点, 十分适用于对氢气的监测.

三氧化钨因为具有稳定的化学特性和较高的氧空位扩散系数, 被认为是很好的气体敏感材料, 对多种气体具有优良的敏感特性^[4-9], 但其比较明显的缺点是响应速度较慢, 还有对氢气的选择性较差. 为了克服这两个问题, H. shanak 等人研究发现用磁控溅射掺杂 Pt 后, 能提高 WO₃ 对 H₂ 的敏感性^[10].

本文采取将 Pt/WO₃ 粉体均匀涂覆在光纤光

栅(Fiber Bragg Grating, FBG)上, 利用光纤光栅信号的易于监测, 灵敏精确度高, 结合 Pt/WO₃ 对氢气的极强灵敏性, 制成灵敏度高、稳定性好的光纤光栅氢气传感器. 同在 FBG 表面镀 Pt 相比较, 本文所用方法响应快速, 敏感材料与光纤光栅之间不存在脱落的问题, 能长期稳定重复地对低浓度氢气进行监测, 并且 FBG 的中心波长变化明显, 易于操作. FBG 镀 Pt 或 Pd 的优点是响应与恢复时间都比较快速, 但缺点是多次重复通入氢气后, 所镀的膜容易脱落, 并且光栅的中心波长变化较小, 需要用较高准确度的解调仪进行测量.

1 实验原理



在这个反应过程中, WO₃ 本身对氢气不敏感, 而 Pt 起到了催化剂的作用, 包覆于 WO₃ 表面的 Pt 对 H₂ 或 O₂ 有较好的吸附能力, 并使其分解得到氢离子或氧离子, 加速反应的进行, 也即提高了 WO₃ 对氢气的敏感程度.

根据光纤耦合模理论, FBG 中心反射波长与光纤有效折射率 n_{eff} 和折射率调制的空间周期 Λ 有关, 其表达式为

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda \quad (3)$$

基金项目: 中国工程物理研究院表面物理与化学国家重点实验室开放基金(No. SPC201005)资助

第一作者: 杨志(1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光纤氢气传感. Email: yangzhi2007@126.com

导师(通讯作者): 杨明红(1975—), 男, 教授, 主要研究方向为薄膜光电子器件及光纤传感器. Email: minghong.yang@whut.edu.cn

收稿日期: 2012-01-19; 修回日期: 2012-03-29

λ_B 为 FBG 的中心波长, n_{eff} 为 FBG 的有效折射率(折射率调制幅度大小的平均效应), Λ 为 FBG 的周期(折射率调制的空间周期)

对式(3)取微分得

$$\Delta\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Delta\Lambda + 2\Delta n_{\text{eff}}\Lambda \quad (4)$$

从式(4)中可以看出,当光栅周围的温度、应变、应力或其它待测物理量发生变化时,导致光栅周期 Λ 或纤芯折射率 n_{eff} 发生变化,从而改变光纤光栅的中心波长,通过检测光纤光栅中心波长的变化量,即可确定待测参量的变化情况^[11-14]. 在本文中,WO₃ 在被氢气还原的时候放出大量的热,将 Pt/WO₃ 涂覆在光纤光栅上,可以利用反应产生的热改变光栅周围的温度,进而影响光栅的中心波长.

2 Pt/WO₃ 氢气敏感传感器的制备

采用离子交换法配制 WO₃ 溶胶,静置一段时间使其成为凝胶状,并用离心机在 8 000 r/min 的转速下离心 2 min 以去除其中的杂质离子,重复 10 次;按一定的 Pt : W 比加入氯铂酸,混合搅拌均匀,放入高温炉中进行热处理,使氯铂酸分解,得到 Pt 均匀包覆在 WO₃ 颗粒上的粉体样品;将所制样品按 Pt : W 比分为 1 : 9, 1 : 12, 1 : 18, 按热处理温度分为 300 °C、400 °C、500 °C.

取一块洁净的载玻片用氢氟酸腐蚀中间使呈有一定深度的凹槽,将剥去涂覆层的光栅部分嵌入其中,取一定量的上述所制粉体填满凹槽,并均匀分布在光栅周围使光栅被完全包覆. 所制样品如图 1.

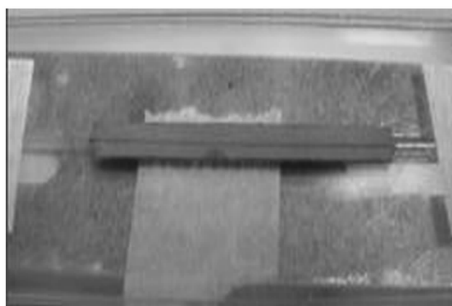


图 1 光纤光栅氢气传感探头

Fig. 1 The hydrogen sensing probe of fiber Bragg grating

3 测试结果与分析

图 2 是同一铂钨比的不同热处理温度的 WO₃ 粉体的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction)谱图. 从图中可以很容易看出,随着热处理温度的提高,WO₃ 的晶相随之发生改变,经过 JADE 软件分析得到,当温度从 300 °C 升到 500 °C 时,WO₃ 由斜方晶相逐渐

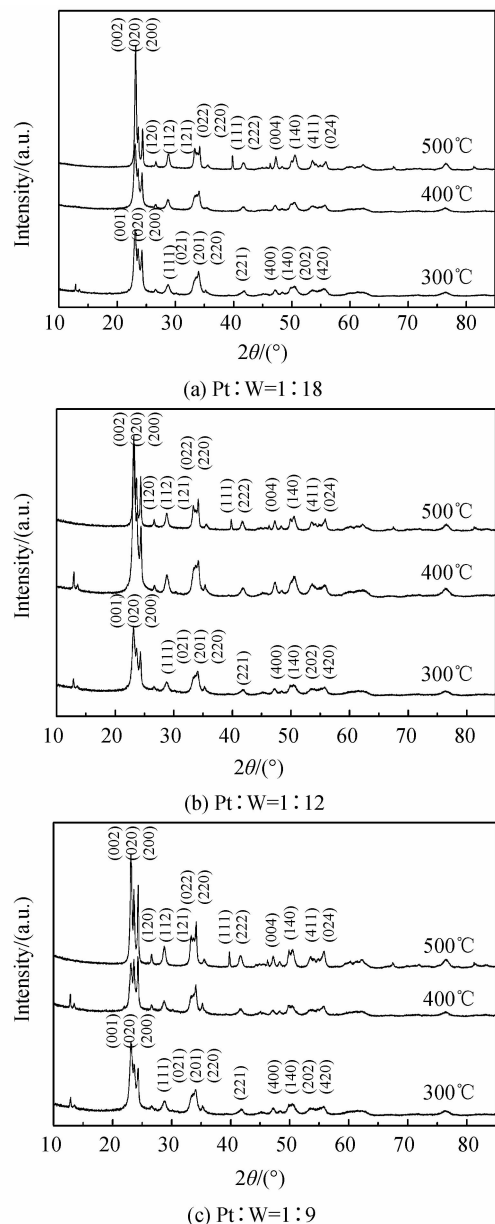


图 2 同一 Pt : W 比下的温度梯度的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of WO₃ which include the same ratio of Pt annealed with different temperatures

转变为单斜晶相. 同时图中 500 °C 的曲线标注的晶面指数(111)代表纯 Pt 相,而 300 °C 及 400 °C 的未发现此相,表明氯铂酸随着热处理温度的不断升高逐渐分解完全,由较低温度的 PtCl₂ 相逐渐变为 Pt 相.

由图 3 可以看出随着铂钨比的不断升高,较低含量的样品呈现出较尖锐的衍射峰,WO₃ 的晶化程度不断降低,在 300 °C 和 400 °C 时,谱图的 2θ 约为 12° 的地方存在 PtCl₂ 的相,由此可以看出只有在大于 400 °C 时氯铂酸才分解完全,同时在 400 °C 铂钨比最小时 PtCl₂ 的相消失,说明铂钨比较低对纯 Pt 相的产生较为有利.

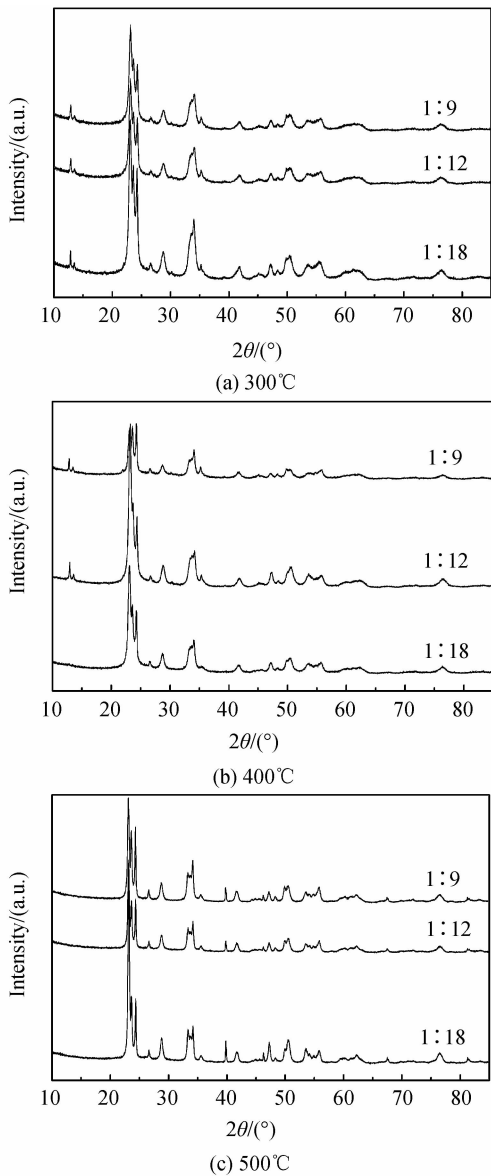


图3 同一温度下的 Pt:W 比梯度的 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of different Pt/W with the same temperature

4 氢敏性能测试与分析

4.1 测试系统

图4是实验所用测试装置原理图,包括光纤光

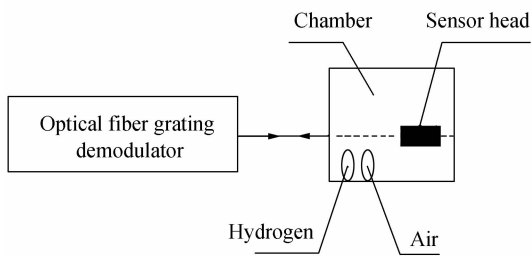


图4 光纤光栅氢气传感器检测原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of an optical fiber sensor for hydrogen concentration measurement

栅解调仪、气体流量控制阀、气室和计算机等. 将制作完成的传感器探头密封在气室中,向气室中通入配比好的一定浓度的氢气,用光纤光栅解调仪实时监测光纤光栅中心波长的变化. 用专用软件连续记录下解调仪接收到的光纤光栅反射回的中心波长;将数据导入 Origin 软件中进行数据处理.

4.2 结果分析

图5显示了通氢前后的对比照片,发现 WO_3 由淡黄色逐渐转变为深蓝色,即与 H_2 结合生成钨青铜物质,且反应过程有大量的水生成.

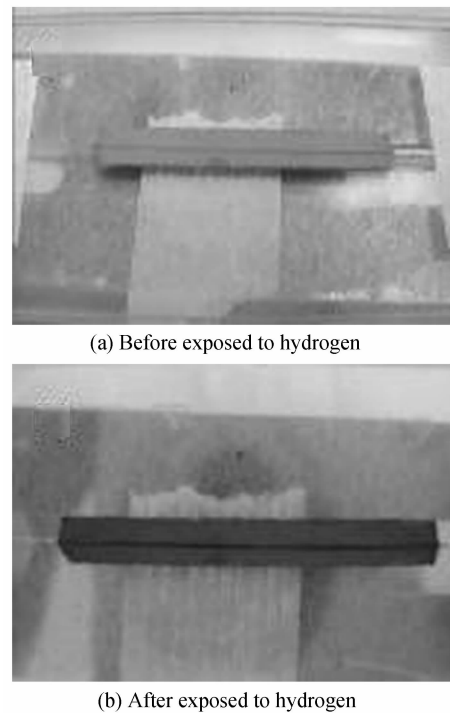


图5 Pt/ WO_3 通氢前后对比图

Fig. 5 The comparison chart of Pt/ WO_3 before and after exposed to hydrogen

图6是光纤光栅氢气传感器在重复通入4%浓度的氢气后光栅波长的变化曲线,在300°C时, WO_3 对氢气的敏感性随着铂钨比的升高而增强,铂含量最高的光栅中心波长变化量约为140 pm;图6(b)显示在400°C时,铂钨比为1:12的样品对氢气敏感性最差,其次是1:18,最好的仍为1:9,有大约120 pm的变化量,此处400°C中间含量的样品发生突变的原因可能为图3(b)可以看出400°C Pt:W为1:12的粉体衍射峰强度明显高于其他两种含量的粉体,由此可以推断出随着 WO_3 结晶度的升高,其对氢气的敏感程度逐渐降低. 通过对500°C的样品进行氢气敏感性测试,发现光栅的中心波长没有发生明显改变,分析其原因,可能由于 WO_3 的晶型发生改变导致对氢气丧失敏感性.

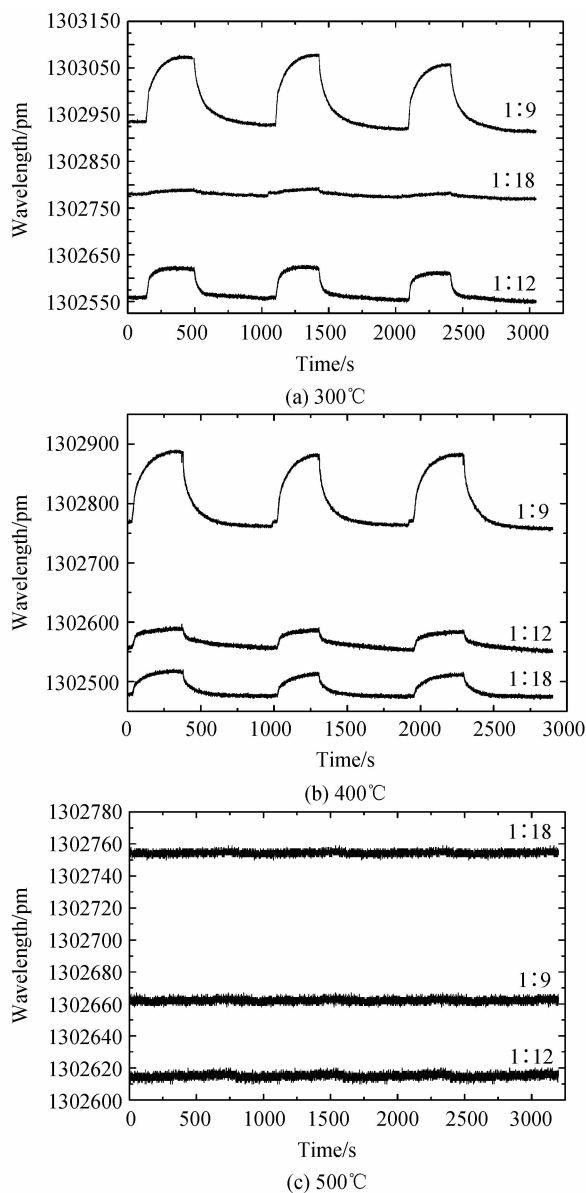


图6 同一温度下的 Pt:W 比梯度的氢气测试
Fig.6 Hydrogen test of different Pt/W with the same temperature

图7是首先通入4%的氢气后重新通入空气,后逐渐通入1%~4%不同浓度的氢气,然后再重新

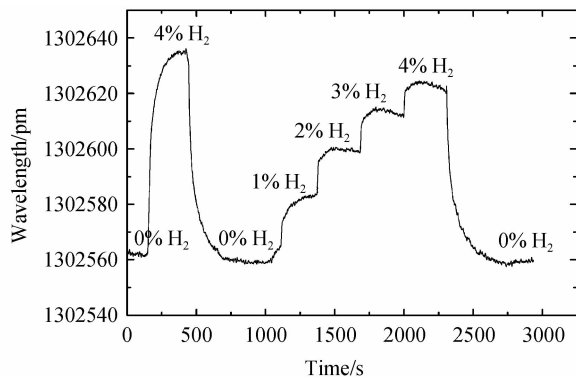


图7 400°C热处理且 Pt:W 比为 1:9 的不同氢气浓度测试
Fig.7 Hydrogen test of sensors under different concentration annealed with 400°C (Pt:W = 1:9)

通入空气.由图可知敏感物质对氢气的响应速度很快,不超过 15 s,但其恢复较慢,需约 5~6 min,又由图 6(a)、(b)的周期性变化可见敏感物质的重复性非常好,在重复通入相同浓度的氢气后,波长的漂移值基本相同,如此就对标定氢气浓度的变化提供了实验基础.

由上述实验可以看出,本文采用的溶胶凝胶法制备的 Pt/WO₃ 光纤光栅氢气传感器具有优异的氢敏性能,可采取一定措施将其封装起来防止材料脱落,响应时间能在 15 s 以内,并具有良好的可重复性,恢复时间需要约 5 min,可以通过控制敏感材料在光纤光栅表面的涂覆厚度来减少所需要的恢复时间.

5 结论

本实验采用离子交换法制备 WO₃,并掺杂不同含量的氯铂酸,在不同温度下进行热处理,并将所制样与光纤光栅结合制成氢气传感器探头.在不同的氢气浓度下,传感探头具有良好的响应性与重复性,在 4% 浓度氢气环境下,光纤光栅传感探头的中心波长漂移值最大达到 140 pm. 300°C 和 400°C 热处理过的样品对氢气均有较好的响应,当温度达到 500°C,WO₃ 丧失对氢气的敏感能力,总的来说是较低热处理温度和较高氯铂酸掺杂有利于提高氢敏性能.

氢敏材料的制备是开发高性能氢气传感器的关键,在后续的研究中,需要进一步对 WO₃ 的结构形貌进行分析,以了解其结构与性能之间的关系,同时也要从原理上更好揭示掺 Pt 对 WO₃ 吸收氢气的影响,为制备出氢敏性能更好的敏感材料提供理论依据和技术支持.

参考文献

- [1] KOROTCENKOV G, HAN S D, STETTER J R. Review of electrochemical hydrogen sensors [J]. *Chemistry Reviews*, 2009, **109**(3): 1402-1433.
- [2] LEE J, KIM J H, HAN Y G, *et al.* Investigation of Raman fiber laser temperature probe based on fiber Bragg gratings for long-distance remote sensing applications[J]. *Optics Express*, 2004, **12**(8): 1747-1752.
- [3] LIN Qiao, CHEN Liu-hua, LI Shu, *et al.* Optical fiber bending sensor based on michelson interferometer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 251-254.
林巧,陈柳华,李书,等.基于迈克尔逊干涉的光纤弯曲传感器[J]. *光子学报*, 2011, **40**(2): 251-254.
- [4] HE X L, LI J P, GAO X G, *et al.* NO₂ sensing characteristics of WO₃ thin film microgas sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, **93**(2): 463-467.
- [5] STANKOVA M, VILANOVA X, CALDERER J, *et al.* Detection of SO₂ and H₂ sin CO₂ stream by means of WO₃-based micro-hotplate sensors [J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, **102**(2): 219-225.

- [6] BLO M, CAROTTA M C, GALLIERA S, *et al.* Synthesis of pure and loaded powders of WO_3 for NO_2 detection through thick film technology[J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, **103**(2): 213-218.
- [7] STANKOVA A, VILANOVA X, LLOBET E, *et al.* Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of RF sputtered WO_3 thin-film sensors [J]. *Sensors and Actuators B*, 2005, **105**(2): 271-277.
- [8] STOLZE M, CAMIN B, GALBERT F, *et al.* Nature of substoichiometry in reactively DC-sputtered tungsten oxide thin films and its effect on the maximum obtainable colouration by gasses[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **409**(2): 254-264.
- [9] YANG Xiao-hong, WANG Xin-qiang, TANG Yi-ke, *et al.* Study on optical and hydrogen sensing properties of nanocrystalline WO_3 films[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2006, **25**(11): 12-14.
杨晓红,王新强,唐一科,等. 纳米 WO_3 薄膜的光学性质及氢敏特性研究[J]. *传感器与微系统*, 2006, **25**(11): 12-14.
- [10] SHANAK H, SCHMITT H, NOWOCZIN J, *et al.* Effect of Pt-catalyst on gasochromic WO_3 films: optical, electrical and AFM investigations[J]. *Solid State Ionics*, 2004, **171**(2): 99-106.
- [11] HILL K O, MELTZ G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview[J]. *IEEE Journal of Lightwave Technology*, 1997, **15**(8): 1263-1276.
- [12] ZHOU Jin-long, DONG Xiao-peng, SHI Zhi-dong. The theoretical and experimental research on the bending sensitivity of d-shaped fiber bragg grating[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(11): 1734-1737.
周金龙,董小鹏,石志东. D形光纤 Bragg 光栅弯曲灵敏度的理论和实验研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(11): 1734-1737.
- [13] DAI Ji-xiang, YANG Ming-hong, CHEN Yun, *et al.* Hydrogen sensor based on D-shaped fiber bragg grating coated with WO_3 -Pd composite films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(7): 1003-1007.
代吉祥,杨明红,程芸,等. 基于 WO_3 -Pd 复合膜的 D 型光纤光栅氢气传感器[J]. *光子学报*, 2011, **40**(7): 1003-1007.
- [14] LIU Hong-liang, YANG Ming-hong, DAI Ji-xiang, *et al.* Research on characteristic of fiber optic hydrogen sensor based on palladium and its composite films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3398-3402.
刘宏亮,杨明红,代吉祥,等. 基于钯及其复合膜的光纤氢气传感器特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3398-3402.

Characteristics of Pt/ WO_3 Hydrogen Sensitive Material Prepared by Sol-gel Method

YANG Zhi¹, YANG Ming-hong¹, DAI Ji-xiang¹, CAO Kun², LIAO Han-sheng², ZHANG Peng-cheng²

(¹ Centre for Optical Sensing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(² China Academy Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621907, China)

Abstract: Nanostructured WO_3 mixed with chloroplatinic acid was prepared by sol-gel method. Fiber Bragg grating was coated with the hybrid material. The as-prepared powder was mixed with different ratio of chloroplatinic acid and annealed at different temperatures and their structures were characterized by X-ray diffraction. The results show that the crystallinity of WO_3 increases with the decrease of chloroplatinic acid and the increase of thermal treating temperature. The experiment demonstrates that after being annealed under 30°C with the Pt : W ratio of 1 : 9, the sensor has good repeatability, can reach the response speed of 15 s to 4% Hz, and has 140 pm central wavelength change. The sensor shows no sensibility with further increase of temperature up to 500°C.

Key words: Ion exchange; Pt/ WO_3 ; Crystal structure; FBG; Hydrogen sensitivity