

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-259**
(22) Přihlášeno: **26.04.2019**
(40) Zveřejněno: **16.12.2020**
(Věstník č. 51/2020)
(47) Uděleno: **17.06.2021**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **28.07.2021**
(Věstník č. 30/2021)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 2017/193 223 A1; WO 2017/046 179 A1; US 2015/223 739 A1.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, CZ
Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem, Ústí nad Labem-centrum, CZ
Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň, Jižní
Předměstí, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Václav Švorčík, DrSc., Praha 7, CZ
Mgr. Elen Miliutina, Irkutsk, RU
Mgr. Oleksiy Lyutakov, Ph.D., Praha 4 - Kunratice,
CZ
Mgr. Olga Guselnikova, Tomsk, RU
doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D., Ústí nad Labem,
CZ
doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D., Stod, CZ
Ing. Robert Vík, Ph.D., Město Touškov, CZ
Ing. Robert Lovecký, Rožnov pod Radhoštěm, CZ

(54) Název vynálezu:
**Senzor vodíku na bázi plazmon-aktivních
vláken fukcionalizovaných porézní kovově-
organickou vrstvou pro "dálkovou"
neelektrickou detekci**

(57) Anotace:
Technické řešení se týká optického senzorového prvku pro detekci vodíku. Základem senzoru je plazmon-aktivní povrch optického vlákna s deponovanou vrstvou vysoce porézní kovově-organické látky s vysokou afinitou vůči vodíku. Takový senzor vodíku na bázi plazmon-aktivních vláken se skládá z multimodového vlákna, na které je nanesena vrstva plazmon aktivního kovu, která je modifikována diazoniou solí 4-amino-1,2-dithiolan-4-karboxylové kyseliny a kovově organickými 3-dimenzionálními rámcovými strukturami obsahující zinek a organický ligand s nenasycenými kyslíkovými, sírovými popřípadě dusíkovými centry. Jako plazmon aktivní kov je použito zlato, stříbro nebo měď o tloušťce vrstvy 10 až 50 nm.

Senzor vodíku na bázi plazmon-aktivních vláken funkcionalizovaných porézní kovově organickou vrstvou pro „dálkovou“ neelektrickou detekci

5 Oblast techniky

Vynález se týká optického prvku pro dálkovou detekci vodíku bez využití elektronických součástek a aktivní detekční oblasti. Je navržen detekční prvek na bázi plazmon-aktivních optických vláken s unikátní deponovanou vrstvou kovově-organických sítí s velkou afinitou k vodíku. Prvek je
 10 připraven pomocí tenké vrstvy plazmon-aktivního kovu, nanesené na jádro optického vlákna a následně funkcionalizované porézní kovově-organickou vrstvou. Struktura tohoto prvku zaručuje plazmonovou absorpci na vzduchu, vysokou selektivitu a afinitu vůči vodíku. Výsledky měření ukazují změny indexu lomu porézní vrstvy v důsledku sorpce vodíku a spektrální posun plazmonové absorpce. Navržený prvek prokazuje vysokou rychlost odezvy a regenerace,
 15 vynikající selektivitu vůči vodíku, velmi nízkou teplotní závislost, funkčnost při pokojové nebo snížené teplotě. Detekci vodíku neovlivňuje vlhkost prostředí. Navržený vodíkový senzor navíc vykazuje velmi dobrou reverzibilitu, reprodukovatelnost a dlouhodobou stabilitu. Předpokládaná aplikace prvku je dálková detekce přítomnosti/úniku vodíku v technologických prostředích, kde nelze použít běžné elektrické senzory.

20

Dosavadní stav techniky

Využití vodíku, jako čistého a udržitelného zdroje energie, v poslední době exponenciálně narůstá na celém světě [1]. Klíčovým problémem je, že vodík je bezbarvý plyn bez zápachu, extrémně
 25 hořlavý a výbušný (dolní mez výbušnosti vodíku je 4 % obj. ve vzduchu). Proto je pro snížení nebezpečí výbuchu způsobeného únikem vodíku při jeho výrobě, skladování, přepravě a použití nezbytný vývoj spolehlivých sensorových prvků pro zjištění stopových množství vodíku. Moderní vodíkové senzory musí splňovat následující požadavky: musí vykazovat velmi rychlou odezvu, vysokou citlivost, selektivitu vůči vodíku a také nízké detekční limity [2]. V posledních desetiletích
 30 byly vyvinuty různé typy senzorů vodíku včetně polovodičových [3], termoelektrických [4], optických [5] nebo povrchově-akustických [6]. Právě optické senzory poskytují řadu výhod, v porovnání s jinými, a to především jednoduchost, nízké náklady a efektivitu výroby a provozu, vysokou citlivost, elektrické izolační prostředí, možnost dálkového snímání a malý rozměr zařízení. Předností je i možnost jednoduché integrace s jinými zařízeními [7]. V současné době
 35 bylo navrženo několik struktur vodíkových senzorů na bázi optických vláken a jejich různých uspořádání, jako např. Fabry-Perotův interferometr [8] a Braggovy mřížky [9]. Tyto senzory vykazují velký rozsah detekce, obvykle však nízkou citlivost. Alternativní přístup spočívá ve využití senzorů na bázi plazmonem aktivních vláken, který vede ke zvýšení citlivosti vůči vodíku [10].

40 V současných senzorech na bázi plazmon-aktivních vláken se používá dodatečná depozice vrstvy na plazmon aktivní povrch, která mění index lomu v přítomnosti vodíku, což vede ke zjevnému posunu absorpčního pásu plazmonu [28]. Běžně jsou používány citlivé kovové vrstvy na bázi paladia nebo platiny, které obvykle poskytují rychlou odezvu, ale jejich použití je ekonomicky nákladné [11]. Alternativní řešení spočívá ve využití oxidů přechodných kovů, jako je např. TiO_2 ,
 45 NiO_x a WO_3 . V tomto případě zůstává velkou otázkou jejich selektivita vůči vodíku, zejména v přítomnosti vlhkosti, oxidačního plynu a kolísání teploty [12]. Navíc v oblasti detekce vodíku na bázi optických vláken existuje celá řada dalších problémů, jako je nelineární výstup odezvy senzoru, nízká rychlost odezvy, vysoké teplotní rušení, velký vliv vlhkosti [12]. V našem návrhu jsou tyto zmíněné problémy do velké míry vyřešeny díky použití pokročilého designu senzitivní
 50 vrstvy na bázi porézní kovově-organické vrstvy.

Reference

(1) Wang, Z.; Li, Z.; Jiang, I.; Xu, X.; Wang, C. Ultrasensitive I Hydrogen Sensor Based on PdO-

- Loaded SnO₂ Electrospun Nanofibers at Room Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5 (2) Tsai, J.-H.; Niu, J.-S. Hydrogen Sensing Characteristics of AlGaInP/InGaAs Enhancement/Depletion-Mode Co-Integrated Doping-Channel Field-Effect Transistors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019, 44 (3), 2053-2058.
- (3) Fahad, H. M.; Gupta, N.; Han, R.; Desai, S. B.; Javey, A. Highly Sensitive Bulk Silicon Chemical Sensors with Sub-5 Nm Thin Charge Inversion Layers. *ACS Nano* 2018, 12 (3), 2048-2054.
- (4) Kim, S.; Song, Y.; Lim, IL-R.; Kwon, Y.-T.; Hwang, T.-Y.; Song, E.; Lee, S.; Lee, Y.-L.; Cho, H.-B.; Choa, Y.-H. Fabrication and Characterization of Thermochemical Hydrogen Sensor with Laminated Structure. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42 (1), 740-756.
- (5) Wu, B.; Zhao, C.; Xu, B.; Li, Y. Optical Fiber Hydrogen Sensor with Single Sagnac Interferometer Loop Based on Vernier Effect. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2018, 255, 3011-3016.
- (6) Percz-Cortes, L.; Hernandez-Rodriguez, C.; Mazingue, T.; Lomello-Tafm, M. Functionality of
- (7) Li, Z.; Yan, S.; Wu, Z.; Li, H.; Wang, J.; Shen, W.; Wang, Z.; Fu, Y. Hydrogen Gas Sensor Based on Mesoporous In₂O₃ with Fast Response/Recovery and Ppb Level Detection Limit. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (50), 22746-22755.
- (8) Samsudin, M. R.; Shcc, Y. G.; Adikan, F. R. M.; Razak, B. B. A.; Dahari, M. Liber Bragg Gratings Hydrogen Sensor for Monitoring the Degradation of Transformer Oil. *IEEE Sensors Journal* 2016, 16 (9), 2993-2999.

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu spočívá v designu a optimalizaci inovativní struktury vodíkového senzoru s plazmon-aktivní vrstvou, funkcionalizovanou kovově-organickou porézní vrstvou. Plazmonové odezvy je dosaženo nanosením tenké vrstvy ušlechtilého kovu na jádro optického vlákna. Posun plazmonové rezonance umožňuje sledovat změny v blízkém prostředí optického vlákna (tj. změny indexu lomu). V dalším kroku bylo dosaženo selektivní citlivosti vůči vodíku prostřednictvím povrchově stimulovaného růstu kovově-organické vrstvy s vysokou afinitou k vodíku. Typ kovově-organické vrstvy byl vybrán z následujících důvodů: vysoký specifický povrch, vysoká kapacita vůči adsorpci vodíku (velký objem pórů), vysoká selektivita vůči vodíku, relativně levné kovy/sloučeniny pro přípravu. Tloušťka kovově-organické vrstvy byla optimalizována pro dosažení prokazatelné plazmonové rezonance na vzduchu.

Vzhledem k tomu že vybrané vrstvy mají vysoce aktivní povrch, který je výhodný pro zachycení vodíku, v přítomnosti vodíku dochází k výrazným změnám jejich indexu lomu. Tyto změny vedou k výraznému posunu plazmonové absorpce a tím umožňují detekci vodíku měřením transmisních spekter optického vlákna. Navíc výsledky charakterizace tohoto nově připraveného prvku ukazují, že v přítomnosti vodíku se plazmonová absorpce řádově zvyšuje, což umožňuje detekci pomocí „jedné“ vlnové délky. Vzhledem k tomu, že optické změny jsou závislé na koncentraci vodíku, je rovněž možné přesné stanovení jeho koncentrace. Pozorované změny na koncentraci vodíku mají lineární závislost, což řeší jeden z výrazných a klíčových problémů - nelineární odezvu v doposud navržených optických vodíkových senzorech. Minimální detekovatelná koncentrace byla zjištěna 1,5 % obj. vodíku ve vzduchu. Při koncentraci vodíku větší než 20 % obj. docházelo k saturaci sensorové odezvy. Pozorovaná hodnota posunu plazmonového piku dosáhla 77 nm, což výrazně převyšuje „vědecké nebo komerční“ využití analogické struktury. Navíc, výsledky testování některých „dostupných“ sensorových prvků ukázaly jejich nízkou citlivost vůči přítomnosti vlhkosti, oxidačních plynů a teplotní závislosti.

Objasnění výkresů

Obr. 1

5

Schéma přípravy struktury senzoru na bázi plazmonové rezonance a senzitivní kovově-organické vrstvy.

Obr. 2

10

Testy funkcionality senzoru: spektrální propustnost jako funkce koncentrace vodíku.

Obr. 3

15

Reprodukovatelnost použití senzoru, demonstrace sledování rychlosti jeho odezvy a regenerace.

Obr. 4

20

Stanovení a porovnání „nízké“ citlivost senzoru vůči přítomnosti dalšího plynu.

Obr. 5

Testy vlivu vlhkosti na odezvu vodíkového senzoru.

25

Obr. 6

Testy vlivu teploty na odezvu vodíkového senzoru.

30

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

35

Z komerčně dostupného multimodového vlákna (průměr 800/400 μm - obal/jádro) byl odstraněn obal po délce 1,5 cm. Na jádro optického vlákna byla deponována naprašováním vrstva zlata o tloušťce 50 nm. Na povrch zlata byla roubována diazoniová sůl 4-amino-1,2-dithiolan-4-karboxylové kyseliny (ADT-COOH) a následně kovově organická struktura IRMOF-20 o tloušťce 35 nm. Konce vlákna byly napojeny na širokospektrální zdroj světla a spektrální analyzátor přes SMA (SubMiniature version A) konektory. Struktura byla použita jako senzor vodíku s citlivou oblastí 1,5 cm pro vzdálenou detekci.

40

Příklad 2

45

Z komerčně dostupného multimodového vlákna (průměr 800/400 μm - obal/jádro) byl odstraněn obal po délce 1,2 cm. Na jádro vlákna byla deponována naprašováním vrstva stříbra o tloušťce 40 nm. Na povrch stříbra byla roubována diazoniová sůl ADT-COOH a následně kovově organická struktura zinek plus PCN-12 o tloušťce 25 nm. Konce vlákna byly napojeny na širokospektrální zdroj světla a spektrální analyzátor přes SMA konektory. Struktura byla použita jako senzor vodíku s citlivou oblastí 1,2 cm pro vzdálenou detekci.

50

Příklad 3

55

Z komerčně dostupného multimodového vlákna (průměr 150/5 μm - obal/jádro) byl odstraněn obal po délce 0,7 cm. Na jádro vlákna byla deponována vrstva mědi o tloušťce 10 nm. Na povrch mědi byla roubována diazoniová sůl ADT-COOH a následně kovově organická struktura zinek plus

UiO-65 o tloušťce 30 nm. Konce vlákna byly napojeny na LED (emisní vlnová délka 630 nm) a p-n detektor světelné intenzity. Struktura byla použita jako senzor vodíku s citlivou oblastí 0,7 cm pro vzdálenou detekci.

5 Příklad 4

Senzorový prvek byl umístěn v prostředí obsahující postupně se zvyšující koncentraci vodíku. Výsledky transmisních optických měření jsou uvedeny na obr. 2 v reálném čase při teplotě místnosti (24 °C). Je zřejmé, že v přítomnosti vodíku se plazmonové absorpční pásmo posouvá a současně se zvyšuje jeho intenzita. Hodnoty odezvy jsou silně závislé na koncentraci vodíku, se zvyšující se koncentrací vodíku dochází k většímu posunu. I při 2 % obj. koncentraci vodíku je plazmonový pás posunut o 9 nm. Při 4 % obj. koncentraci vodíku (což odpovídá „dolní“ mezi výbušnosti) je posun 22 nm, což poskytuje vynikající možnost detekce právě pro tuto kritickou koncentraci. Jak je zřejmé, konstrukce snímače poskytuje vynikající možnost měření koncentrace vodíku v rozmezí 0 až 20 % obj.. Po dosažení 20 % obj. koncentrace vodíku byla pozorována saturace. V případě vyšší koncentrace vodíku může být přítomnost vodíku detekována kvalitativně.

Příklad 5

20 Senzorový prvek byl umístěn v prostředí obsahující postupně se zvyšující koncentraci oxidu uhličitého. Výsledky transmisních optických měření jsou uvedeny na obr. 3 v reálném čase při teplotě místnosti (24 °C). Senzor nevykazoval žádnou odezvu na postupně zvyšující se koncentraci oxidu uhličitého. Lze říct, že senzor vykazuje vysokou citlivost pouze pro přítomnost vodíku a tím je možné detekovat přítomnost vodíku na pozadí jiného technicky-relevantního plynu.

25

Příklad 6

Senzorový prvek byl umístěn v prostředí obsahující postupně koncentraci 8 % obj. a 0 % obj. vodíku. Výsledky transmisních optických měření jsou uvedeny na obr. 4 v reálném čase při teplotě místnosti (24 °C). Sledované charakteristické odezvy prvku byly reprodukovatelně opakovatelné v sedmi testovaných cyklech, což znamená, že senzor vykazuje dobrou reprodukovatelnost pro detekci vodíku s maximální odchylkou pod 3 %. Stabilita senzoru plynného vodíku byla také testována měřením odezvy zařízení během 2 měsíců (s krokem 1 den) a výsledky jsou rovněž uvedeny v pravé části obr. 4. Senzor vykazoval konstantní odezvu nezávislou na vnějším prostředí a podmínkách skladování.

35

Příklad 7

40 Senzorový prvek byl umístěn v prostředí obsahující střídavě nulovou, a naopak postupně se snižující koncentraci vodíku. Výsledky transmisních optických měření jsou uvedeny na obr. 4 v reálném čase při teplotě místnosti (24 °C). Je zřejmé, že senzor vykazoval prokazatelné odezvy na všechny měřené koncentrace vodíku a vystavení senzoru vyšší koncentraci (spojené s následnou obnovou senzoru) neovlivňuje měření nižší koncentrace. Lze tedy konstatovat, že navrhovaná konstrukce senzoru má vynikající reprodukovatelnost a stabilitu.

45

Příklad 8

50 Senzorový prvek byl umístěn v prostředí obsahující konstantní koncentraci vodíku (4 % obj. a 20 % obj.). Výsledky transmisních optických měření jsou uvedeny na obr. 4 v reálném čase při různých teplotách. Jak je patrné, senzor vykazuje stabilní odezvu v rozsahu teplot 0 až 50 °C. Kolísání teploty „téměř“ neovlivňuje odezvu senzoru v případě vyšší koncentrace vodíku a vede k mírnému posunu (2 %) odezvy senzoru v případě nižší koncentrace. Na rozdíl od běžného sensorového systému je citlivost navržené konstrukce senzoru nezávislá na změně teploty, a navíc umožňuje přímé měření koncentrace vodíku při pokojové teplotě a taktéž při nízké teplotě.

55

Příklad 9

5 Sensorový prvek byl umístěn v prostředí obsahující konstantní koncentraci vodíku (4 % obj. resp. 20 % obj.). Výsledky transmisních optických měření jsou uvedeny na obr. 5 v reálném čase při pokojové teplotě a zvýšené teplotě s postupně se zvyšující vlhkostí, jako proměnnou. Jak je patrné, odezva senzoru zůstává nezávislá na vlhkosti i na okolní teplotě. Konkrétně, jak poloha, tak tvar absorpčního pásu plazmonu, zůstávaly stejné. To dokazuje, že tato navržená konstrukce senzoru významně překonává aktuálně dostupné senzory z hlediska jejich necitlivosti vůči vlhkosti.

10

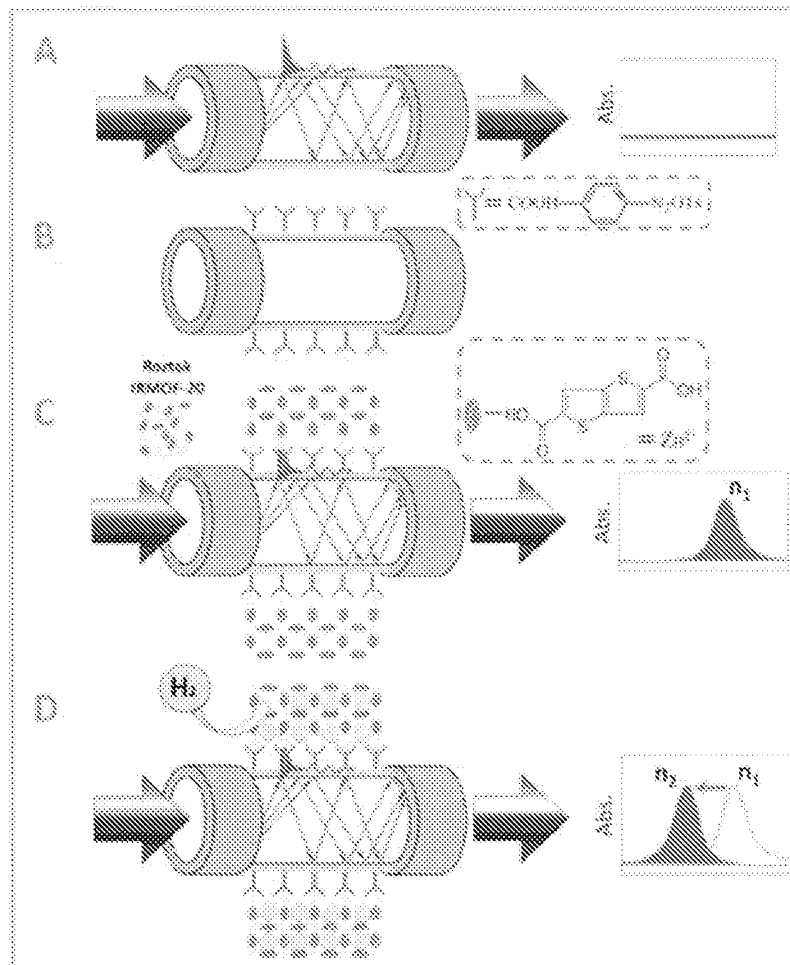
Průmyslová využitelnost

15 Vynález je využitelný pro výrobu optických vodíkových senzorů pro širokou oblast oborů zahrnující jeho využití např. v technologii výroby vodíku, bezpečného skladování vodíku a využití vodíku v různých technologických procesech. Vynález umožňuje vzdálenou detekci vodíku s parametry přesahujícími v současnosti aktuální dostupné senzory.

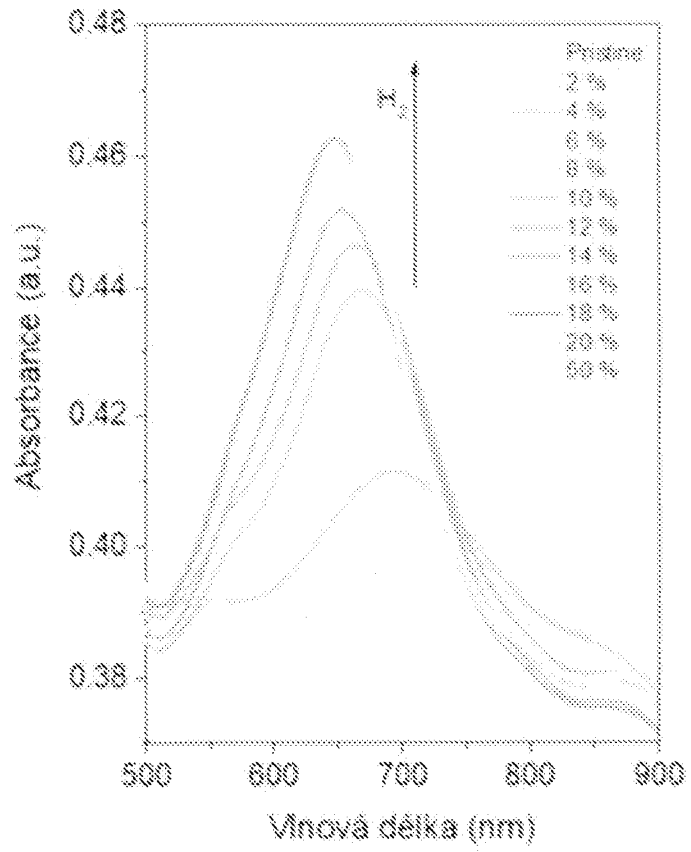
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Senzor vodíku na bázi plazmon-aktivních vláken, **vyznačující se tím**, že sestává z multimodového vlákna o průměru 800/400 μm nebo 150/5 μm obal/jádro, na které je nanese-
vrstva plazmon aktivního kovu, která je modifikována diazoniovou solí 4-amino-1,2-dithiolan-4-
karboxylové kyseliny a kovově organickými 3-dimenzionálními rámcovými strukturami
obsahující zinek a organický ligand s nenasycenými kyslíkovými, sírovými popřípadě dusíkovými
centry.
- 10 2. Senzor vodíku podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako plazmon aktivní kov je použito
zlato, stříbro nebo měď o tloušťce vrstvy 10 až 50 nm.
- 15 3. Senzor vodíku podle nároku 1 a 2, **vyznačující se tím**, že jako selektivní vrstva je použita
kovově organická rámcová struktura, s vysokou afinitou vůči vodíku a tloušťkou 5 až 500 nm.

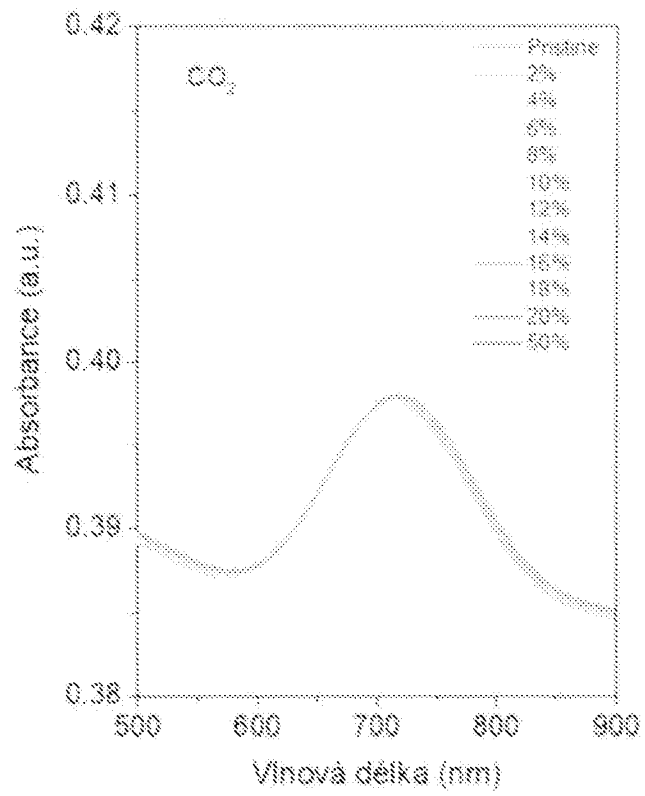
6 výkresů



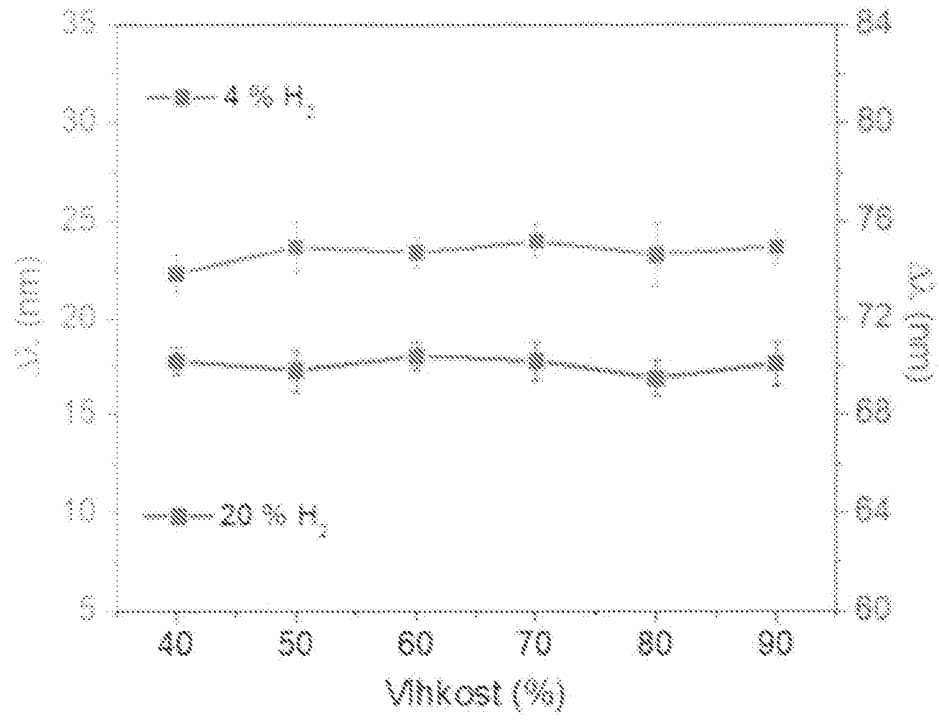
Obr. 1



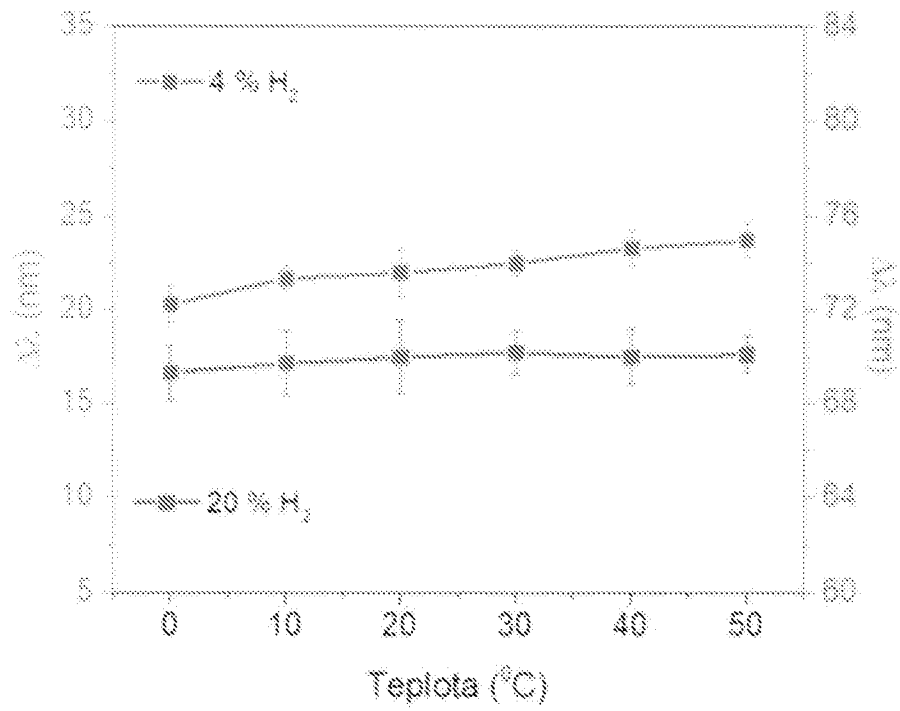
Obr. 2



Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6