

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ  
OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 541.135:546.78:535.417

ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЁННЫХ ПЛЁНОК  $WO_3$   
(За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

*Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, В. Н. Зайченко*

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского 03680, Киев-142,  
просп. Палладина, 32/34, тел. 424 — 22 — 80, E-mail: kolbasov @ ionc.kar.net

**Аннотация**

ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЁННЫХ ПЛЁНОК  $WO_3$

*Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, В. Н. Зайченко*

Исследован процесс хемихромного окрашивания в оптических сенсорах водорода планарной структуры на основе пленок аморфного оксида вольфрама, на которые нанесен тонкий слой платины. Пленки оксида вольфрама получали химическим и электрохимическим осаждением на прозрачный токопроводящий слой  $SnO_2$  на стекле. Измерены оптические характеристики таких сенсоров в зависимости от процентного содержания  $H_2$  в водородно-воздушной смеси.

**Ключевые слова:** оптические сенсоры водорода, плёнки оксида вольфрама

**Анотація**

ОПТИЧНИЙ СЕНСОР ВОДНЮ НА ОСНОВІ ХІМІЧНО І ЕЛЕКТРОХІМІЧНО  
ОСАДЖЕНИХ ПЛІВОК  $WO_3$

*Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, В. Н. Зайченко*

Досліджено процес хеміхромного забарвлення в оптичних сенсорах водню планарної структури на основі плівок аморфного оксиду вольфраму, на які нанесений тонкий шар платини. Плівки оксиду вольфраму одержували хімічним і електрохімічним осадженням на прозорий струмопровідний шар  $SnO_2$  на склі. Досліджені оптичні характеристики таких сенсорів в залежності від процентного вмісту  $H_2$  у воднево-повітряній суміші.

**Ключові слова:** оптичні сенсоры водню, плівки оксиду вольфраму

## Summary

OPTICAL HYDROGEN SENSOR BASED ON CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL DEPOSITED  $WO_3$  FILMS

G. Ya. Kolbasov, S. V. Volkov, Yu. S. Krasnov, V. N. Zaychenko

The chemochromic coloration process in optical hydrogen sensors of planar structure based on amorphous tungsten oxide films, covered with a thin layer of platinum, has been studied. The tungsten oxide films were produced by chemical and electrochemical deposition on a transparent conducting layer of  $SnO_2$  on glass. The optical characteristics of such sensors as a function of the percentage of  $H_2$  in hydrogen-air mixture have been measured.

**Keywords:** optical hydrogen sensors, tungsten oxide films

Плѐнки  $WO_3$  обладают уникальным свойством обратимо окрашиваться в присутствии водорода при контакте с металлом платиновой группы. Применительно к газовому анализу это свойство плѐнок  $WO_3$  менее изучено, чем явление электрохромизма, или обратимого окрашивания пленок под действием катодного тока в протонсодержащем электролите за счёт инъекции в них равного количества электронов из омического контакта и протонов из электролита [1]. Окрашивание плѐнок вызвано захватом инжестрированных электронов на свободные d-орбитали W(VI+)-центров с восстановлением их до W(V+)-центров, которые и являются центрами окраски  $WO_3$  [2]. Заряд этих электронов в объѐме плѐнки скомпенсирован подвижными протонами, которые располагаются вблизи атомов кислорода. Наличие в структуре аморфных электрохромных плѐнок  $WO_3$  пор с большим количеством адсорбированных молекул воды приводит к тому, что подвижным катионом является  $H_3O^+$ . Высокая подвижность  $H_3O^+$  по эстафетному механизму способствует быстрому совместному распространению носителей заряда ( $H_3O^+$  и электронов) на всю толщину слоя оксида.

В данной работе нами были изучены особенности функционирования оптических (а также визуальных) сенсоров водорода на основе плѐнок аморфного  $WO_3$ . Изготовленные нами сенсоры имели простую конструкцию, которая схематически показана на рис.1. Она включает корпус (1), слой аморфного оксида вольфрама (2) на подложке из стекла (3) с токопроводящим слоем  $SnO_2$  толщиной 0,2-0,3 мкм (4), тонкий, практически прозрачный слой платины (5), в виде густой сетки отдельных островков этого металла как катализатора ре-

акции окисления водорода и слой, рассеивающий свет (6). Такие оптические сенсоры имеют определённое преимущество по сравнению с традиционными газоанализаторами, так как регистрация контраста наведенного водородом окрашивания не требует подведения электропитания к газочувствительному элементу. Они более безопасны при контроле концентрации водорода и допускают возможность визуального определения содержания водорода в воздухе по степени окрашивания хемихромного слоя.

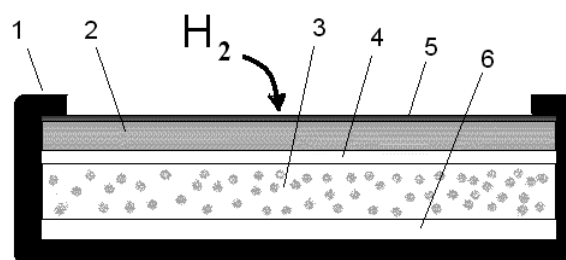


Рис.1 Схематическое изображение конструкции индивидуального оптического сенсора водорода.

Плѐнки аморфного  $WO_3$  были получены нами двумя наиболее простыми и экономичными методами — катодным осаждением на стекло с прозрачным токопроводящим слоем  $SnO_2$  из водного перекисного электролита на основе вольфрамата натрия, а также химическим осаждением из коллоидного раствора  $WO_3 \cdot 2H_2O$ . При этом конструкция прозрачной ячейки позволяла проводить интерферометрический контроль процесса осаждения плѐнок  $WO_3$  путѐм регистрации временной зависимости интенсивности монохроматического света с заданной длиной волны  $\lambda$ , либо интенсивности лучей гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632,8$  нм), отражѐнных поверхностью электрода. Компьютерный анализ полученных интерферог-

рам позволял отдельно определять текущие значения толщины растущей пленки оксида  $d(t)$  и значение её оптического показателя преломления  $n$  [3]. По величине ослабления интенсивности света, отражаемого поверхностью растущей плёнки, можно было также следить за появлением неоднородностей этой поверхности в виде рассеивающих свет выступов и углублений. Из-за наличия большого количества пор с молекулами воды плотность катодно и химически осаждённых плёнок составляла  $\leq 0,5$  от плотности кристаллического  $WO_3$ , что подтверждается также низким значением  $n$ , равным у обесцвеченных плёнок  $\sim 1,6$ . Эффективность окрашивания таких плёнок, как отношение изменения их оптической плотности  $D = \log(J_0/J)$  на длине волны 625 нм к величине введенного заряда  $Q$  составляла  $\sim 50$  см<sup>2</sup>/Кл. По данным рентгеновской дифрактометрии, полученные плёнки рентгеноаморфны, но, в зависимости от состава и рН исходного электролита, а также от плотности тока осаждения на катоде, осадок имеет разную наноструктуру. Анализ интерферограмм и микрофотографий, полученных с помощью растрового электронного микроскопа JEM-5, показал, что плёнки, осаждённые при плотности тока 1 мА/см<sup>2</sup>, выглядят достаточно однородными, с гладкой поверхностью, однако при большей плотности тока на катоде образуется менее плотный осадок, со структурой в виде конгломерата шароподобных кластеров размером порядка ста нанометров [3].

В качестве катализатора нами использовалась платина, которая имеет достаточно большой ток обмена реакции окисления-восстановления водорода, что необходимо для быстрого установления потенциала при изменении концентрации водорода в газовой фазе. Слой платины на поверхность плёнок  $WO_3$  наносили методом электроосаждения из электролита на основе платинохлористоводородной кислоты. Толщину слоя определяли кулонометрически с учётом выхода по току. При таком электроосаждении каталитически активной платины на поверхности слоя оксида образуются пористые осадки с сильно развитой поверхностью. Большая площадь поверхности контакта такого катализатора с газовой средой способствовала увеличению потока носителей заряда (электронов и протонов) совместно диффундирующих от него в плёнку  $WO_3$ .

В водородно-воздушных средах на платине устанавливается смешанный потенциал, который отвечает равенству тока окисления водорода, по реакции  $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e$ , и тока восстановления кислорода, по реакции  $O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$ , или  $O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$  [4]. Приравнивая эти токи, получаем для стационарного потенциала платинового водородно-воздушного электрода:

$$E = E^* + [RT/(1 - \alpha_0)F] \ln[O_2] - [RT/(1 - \alpha_0)F] \ln[H_2], \quad (1)$$

где  $\alpha_0$  – коэффициент переноса. При комнатной температуре и относительно небольших, не более нескольких процентов по объёму, концентрациях водорода в воздухе, уравнение 1 приводит к линейной зависимости  $E$  от  $\lg[H_2]$  с наклоном  $0,059/(1 - \alpha_0)$ , где, как и для процесса ионизации кислорода на платине в растворах  $H_2SO_4$ ,  $\alpha_0 \approx 0,5$ . При наличии омического контакта между платиной и плёнкой оксида этот стационарный потенциал в равновесных условиях устанавливается и в слое  $WO_3$ , чему соответствует также определённая степень его окрашивания.

Регистрация изменений светопропускания хемихромного сенсора водорода в прозрачной герметичной ячейке, через которую пропускалась газовая смесь, проводилась с использованием оптической схемы измерений с источником монохроматического излучения и фотоприёмником. Источником водорода служил аппарат Киппа, а процентное содержание водорода при испытаниях сенсоров в смеси водорода с воздухом задавалось объёмным методом, с помощью системы сообщающихся мерных сосудов. На рис.2 (кривая 1) представлена зависимость оптического пропускания сенсора  $T = (I/I_0) \cdot 100\%$  на длине волны гелий-неонового лазера (632,8 нм) от толщины слоя  $WO_3$   $d_1$  в условиях воздействия 100 % молекулярного водорода. Здесь  $I$  и  $I_0$  – интенсивности монохроматического светового потока, проходящего через оптический сенсор водорода в окрашенном и обесцвеченном состоянии, соответственно.

Полученная экспериментальная зависимость подчиняется эмпирическому уравнению

$$T = \exp(-1,95 \cdot d_1) \cdot 100\%, \quad (2)$$

согласно которому значение  $K$  изменяется от 100% (при  $d_1 \rightarrow 0$ ) до 0% (для  $d_1 \rightarrow \infty$ ). При этом толщина слоя платинового металла  $d_2$  не ска-

зывается на величине  $T$ , но определяет степень дополнительного ослабления светового потока  $L$ , связанного с поглощением видимого света непрозрачным слоем металла. Экспериментальная зависимость  $L$  от толщины слоя платинового металла  $d_2$  представлена на рис.2 (кривая 2). Эмпирически нами был установлен закон, которым можно описать зависимость  $L(d_2)$ :

$$L = \exp(-12,2 \cdot d_2) \cdot 100\% . \quad (3)$$

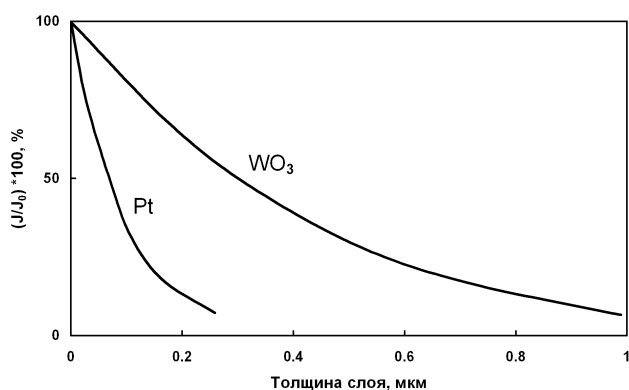


Рис.2 Степень ослабления света с длиной волны 632,8 нм слоем  $WO_3$  в условиях воздействия 100% молекулярного водорода и слоем Pt от их толщины.

На рис.3 приведена зависимость оптического пропускания сенсора со слоем  $WO_3$  толщиной 0,5 мкм для света с различной длиной волны в интервале 400-1000 нм от объёмного содержания водорода в смеси водорода с воздухом. Из рис.3 видно, что оптический сенсор можно использовать для определения объёмного содержания водорода в воздухе, начиная примерно с одного процента, причём для приборных измерений в области изменения  $[H_2]$  от 1% до ~10% можно рекомендовать использование света с длиной волны в ближней ИК-области, где изменение светопропускания больше. При увеличении содержания водорода в смеси с воздухом свыше 10% поглощение ИК-света слоем катодно осаждённого  $WO_3$  обнаруживает тенденцию к насыщению, а поглощение его в видимой области оптического спектра продолжает расти. Детальные исследования зависимости спектрального распределения оптического поглощения плёнок  $WO_3$  от концентрации водорода и потенциала позволили нам установить присутствие в этих спектрах нескольких полос поглощения, с максимумами в области 1,2-1,3 эВ, 1,6 эВ и 2 эВ [5]. Наиболее чётко эти

полосы проявляются в спектрах электропоглощения (Рис.4), регистрация которых проводилась нами в условиях, когда на  $WO_3$ -электроду задавался потенциал с наложением на его постоянную составляющую  $E_5$  переменного сигнала амплитудой 0,1В на частоте 20Гц. Тонкими линиями на рис.4 в этих спектрах выделены отдельные полосы поглощения гауссовой формы. Оптические характеристики большей части образующихся при этом  $W(V+)$ -центров окраски  $WO_3$  и различие их по величине окислительно-восстановительного потенциала такие же, как и у  $W(V+)$ -центров у восстановленных изо- и гетерополианионов вольфрама со структурой Кеггина [6,7]. Как и полученные нами плёнки аморфного  $WO_3$ , изо- и гетерополикислоты с такими анионами обычно сильно гидратированы и могут содержать до 50 молекул воды на анион. В обоих случаях наблюдаемые полосы поглощения соответствуют межвалентному переносу заряда на один из ближайших  $W(VI+)$ -центров. Это даёт основание предположить, что полученные нами плёнки имеют нанокластерную структуру, в которой преобладают кластеры размером порядка одного нанометра, в виде поливольфрамат-ионов со структурой Кеггина. При этом интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 1,2-1,3 эВ, которая появляется в оптическом спектре на начальном этапе окрашивания этих плёнок, соответствует фотовозбуждению переноса электрона между атомами вольфрама в нанокластерах несколько большего размера. Данная полоса присутствует и в спектрах окрашивания аморфных плёнок, полученных, например, вакуумным напылением [1].

Характерной особенностью катодно и химически осаждённого  $WO_3$  при окрашивании в ближней инфракрасной и видимой областях оптического спектра является обратимое коротковолновое смещение края собственного поглощения. Поэтому в области собственного поглощения, при энергии квантов более, чем 3,1 эВ, окрашивание этих плёнок сопровождается их просветлением, что соответствует смене знака величины изменения их оптической плотности. Аналогичный эффект просветления при этих же значениях энергии квантов обнаруживают также растворы поливольфраматов со структурой Кеггина и Доусона [7], при их восстановлении с образованием так называемой "вольфрамовой сини". Установлено, что такое

“просветление” вызвано уменьшением интенсивности полосы переноса заряда на вольфрам от атома кислорода. Переносу электрона от кислорода на вольфрам за счёт поглощения кванта с энергией большей, чем ширина запрещённой зоны (в электроосаждённом  $\text{WO}_3$  — 3,1 эВ), в оксиде вольфрама соответствует также оптический переход валентного электрона в зону проводимости.

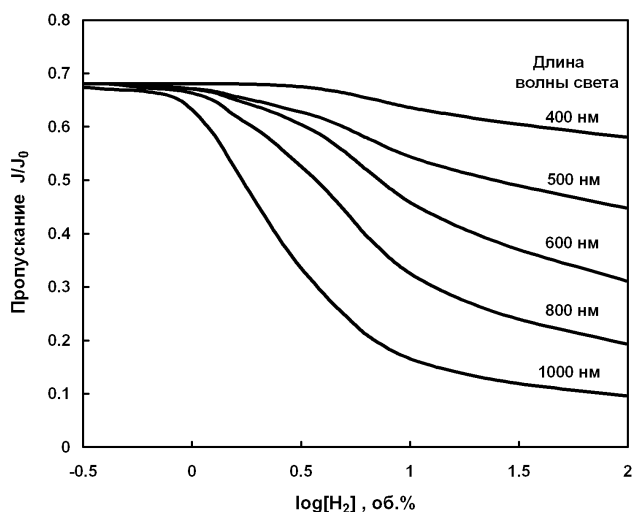


Рис.3 Зависимость оптического пропускания света с различной длиной волны планарным сенсором со слоем  $\text{WO}_3$  толщиной 0,5 мкм от объёмного содержания  $\text{H}_2$  в смеси с воздухом.

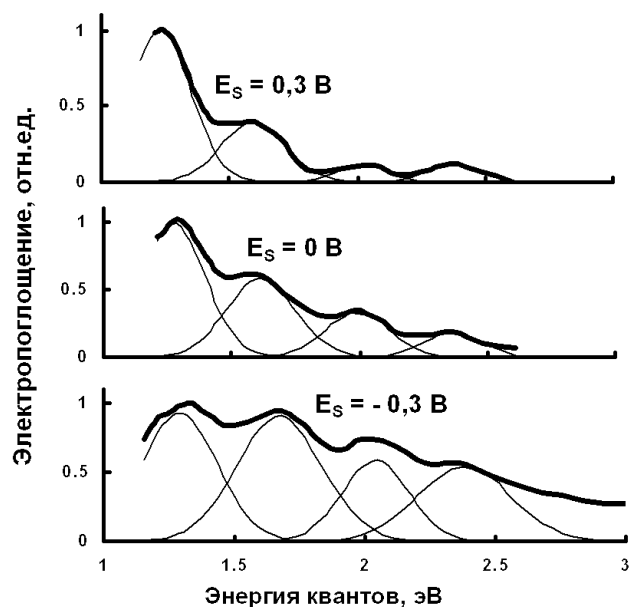


Рис.4 Спектры электропоглощения тонкой (80 нм) электроосаждённой плёнки  $\text{WO}_3$  при трёх значениях постоянной составляющей задающего потенциала  $E_s$ .

На рис.5 представлены временные зависимости оптического пропускания планарной структуры  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  при различной толщине слоя платины и фиксированной толщине слоя оксида. На основании полученных зависимостей было установлено, что быстродействие окрашивания такого сенсора в атмосфере водорода определяется соотношением  $d_1/d_2$ , по зависимости, которая близка к линейной и удовлетворительно описывается соотношением

$$t = 0,076 d_1/d_2 (c), \quad (4)$$

где  $t$  — время достижения максимального контраста хемихромного окрашивания.

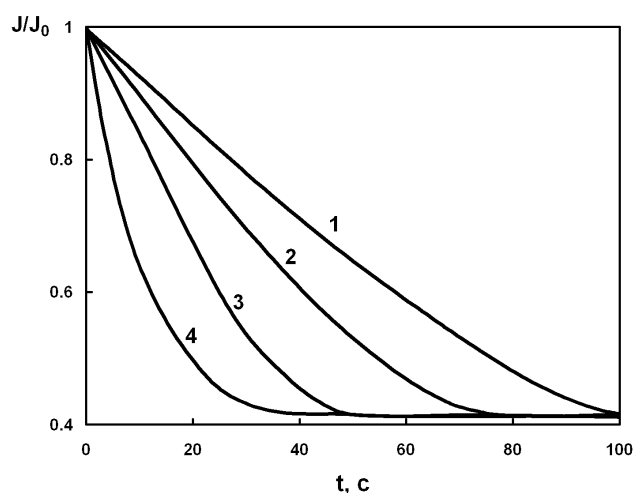


Рис.5 Кинетические зависимости нормированного оптического пропускания планарных сенсоров водорода на длине волны 632,8 нм при хемихромном окрашивании плёнки  $\text{WO}_3$  толщиной 0,45 мкм для различной толщины слоя платинового металла: 1 — 450 нм; 2 — 100 нм; 3 — 20 нм; 4 — 6 нм.

Полученные соотношения (2)—(4) можно использовать при создании различных типов сенсоров водорода на основе плёнок аморфного оксида вольфрама, получаемых простыми методами катодного и химического осаждения. Условия такого осаждения позволяют в широких пределах изменять толщину активных слоёв и получать оптические сенсоры водорода с высоким контрастом наведенного окрашивания при максимальном быстродействии. В этом отношении перспективной представляется также реализация оптической схемы измерений пропускания или отражения сенсором света в ближней ИК-области, что позволит существенно понизить нижнюю границу диапазона измеряемых концентраций водорода.

### Список литературы

1. Granqvist C.G., Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. — Elsevier, Amsterdam, 1995. — 452p.
2. Lee Se-H., Cheong H.M., Liu P., Smith D., Tracy C.E., Marsarenhas A., Pitts J.R., Deb S.K. Raman spectroscopic studies of gasochromic  $\alpha$ -WO<sub>3</sub> thin films. // *Electrochim. Acta.* — 2001. — V.46. — P.1995-1999.
3. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO<sub>3</sub>. // *Electrochim. Acta.* — 2004. — V.49, №15. — P.2425-2433.
4. Укше Е.А., Леонова Л.С. Потенциометрический водородный сенсор с протонным твёрдым электролитом. // *Электрохимия.* — 1992. — Т.28, №10. — С.1427-1437.
5. Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.. Оптические характеристики и структура электрохромных пленок аморфного триоксида вольфрама, полученных электроосаждением из водных электролитов // *Журн. прикладной химии.* — 2002. — Т. 75, №2. — С. 231- 236.
6. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты, Пер. с англ. — Новосибирск: Наука — 1990. — 227с.
7. Varga G.M., Papaconstantinou E., Pope M.T. // *Inorg. Chem.* — 1970. — V.9, №3. — P.662-669.