

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL, OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 541.135:546.78:535.417

ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПЛЁНКИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, С. С. Фоманюк

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
пр. Палладина 32/34, 03680, Киев-142, тел.424-22-80, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПЛЁНКИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, С. С. Фоманюк

Аннотация. Катодное осаждение оксида вольфрама в импульсном режиме, а также совместное его осаждение с некоторыми индикаторами (аурином, нейтральным красным, метиленовым голубым) позволило модифицировать наноструктуру полученных хемихромных плёнок WO_3/Pt для оптических сенсоров водорода и сместить максимум окрашивания таких сенсоров из ИК-области спектра в видимую область. Предложен способ быстрого периодического обесцвечивания оптического сенсора водорода путём кратковременного контакта плёнки WO_3/Pt с электролитом.

Ключевые слова: оптические сенсоры водорода, плёнки оксида вольфрама

ОПТИЧНИЙ СЕНСОР ВОДНЮ НА ОСНОВІ ПЛІВКИ ОКСИДУ ВОЛЬФРАМУ

Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, С. С. Фоманюк

Анотація. Катодне осадження оксиду вольфраму в імпульсному режимі, а також спільне його осадження з деякими індикаторами (аурином, нейтральним червоним, метиленовим блакитним) дозволило модифікувати наноструктуру отриманих хеміхромних плівок WO_3/Pt для оптичних сенсорів водню й змістити максимум забарвлення таких сенсорів з ІЧ-області спектра у видиму область. Запропоновано спосіб швидкого періодичного знебарвлення оптичного сенсора водню шляхом короткочасного приведення плівки WO_3/Pt в контакт із електролітом.

Ключові слова: оптичні сенсорі водню, плівки оксиду вольфраму

OPTICAL HYDROGEN SENSOR BASED ON TUNGSTEN OXIDE FILM

G. Ya. Kolbasov, S. V. Volkov, Yu. S. Krasnov, S. S. Fomanuk

Abstract. Cathodic deposition of tungsten oxide under pulse conditions and its codeposition with some indicators (aurin, neutral red, methylene blue) made it possible to modify the nanostructure of the chemochromic WO_3/Pt films obtained for optical hydrogen sensors and to displace the coloration maximum of such sensors from IR region of optical spectrum to the visible region. A method is proposed for the rapid periodical decoloration of optical hydrogen sensor with chemochromic WO_3/Pt film by bringing this film into short contact with electrolyte.

Keywords: optical hydrogen sensor, tungsten oxide films

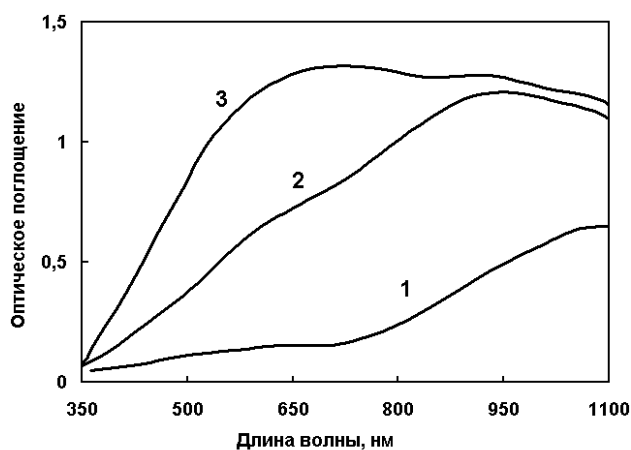
Оптические сенсоры водорода на основе хемихромных плёнок оксидов переходных металлов со слоем катализатора, таких, как оксид вольфрама (WO_3/Pt) или оксид молибдена (MoO_3/Pt), в наибольшей степени отвечают правилам техники безопасности, поскольку они не нуждаются в подведении электропитания. Такие сенсоры могут найти широкое применение при контроле за содержанием водорода в герметичных ёмкостях, для определения появления взрывоопасной концентрации водорода в замкнутых объёмах и производственных помещениях. Покрытые тонким каталитически активным слоем платины, эти пленки при действии молекулярного водорода приобретают синюю окраску, интенсивность которой в водород-воздушной смеси определяется концентрацией H_2 .

При контакте с катализатором молекулярный водород на его поверхности диссоциирует на протоны и электроны, которые одновременно диффундируют в пленку WO_3 [1]. При этом максимум поглощения пленок, напыленных в вакууме, или пленок, катодно осаждённых из водного электролита на основе вольфрамата натрия, обычно приходится на ближнюю ИК-область оптического спектра, тогда как для визуального обнаружения наличия водорода в газовых смесях желательнее, чтобы этот максимум находился в видимой области. Этого удалось достичь, используя импульсное катодное осаждение плёнок оксида вольфрама, а также путем их осаждения одновременно с некоторыми органическими индикаторами, такими как аурин, нейтральный красный и метиленовый голубой.

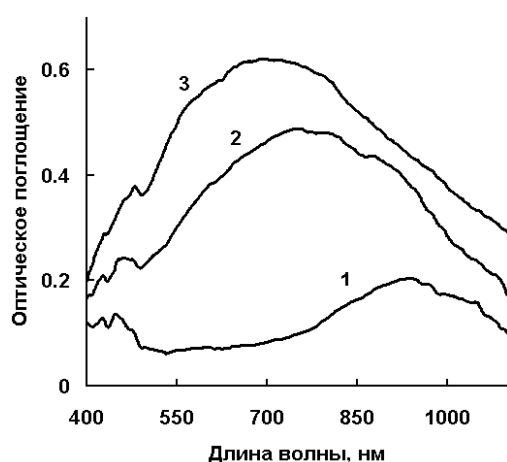
Осаждение WO_3 проводилось на прозрачный токопроводящий слой SnO_2 из электролита, приготовленного на основе Na_2WO_4 (60г/л), с добавлением 30%-го раствора перекиси водорода (15г/л) и H_2SO_4 (до pH=1). При катодном осаждении пленок WO_3 в гальваностатическом

режиме максимум их окрашивания приходится на $\sim 1\mu m$ [2], но в импульсном режиме нами были получены плёнки, которые при окрашивании характеризуются оптическим поглощением, максимум которого оказывается смещенным в область видимого света. На рис.1,а приведены спектры хемихромного окрашивания плёнки WO_3/Pt , в которой слой оксида вольфрама был осаждён на катоде в импульсном режиме при постоянном значении тока величиной 6 mA/cm^2 с периодическим, через каждые 10 с, изменением направления его протекания. По мере увеличения содержания водорода в воздухе поглощение света такой хемихромной плёнкой характеризуется значительным сдвигом в видимую область света, что может быть связано с уменьшением размера нанокластеров, доминирующих в структуре таких пленок, до нанокластеров, которые имеют размер порядка одного нанометра и представляют собой анионы поливольфраматов [3]. Такие же изменения в наноструктуре плёнок WO_3 обнаруживаются и при введении в них органических индикаторов. На рис.1,б показано спектральное распределение поглощения света хемихромной плёнкой WO_3/Pt с введенным в нее во время осаждения молекулами аурина. Максимум окрашивания этой пленки водородом находится в видимой области спектра. Нами было также исследовано окрашивание плёнок оксида вольфрама, в которые при осаждении вводились молекулы окислительно-восстановительных индикаторов — нейтрального красного и метиленового голубого. При увеличении содержания водорода окрашивание слоя WO_3 сопровождается уменьшением его потенциала, что одновременно приводит к соответствующим обратимым изменениям окраски индикатора, молекулы которых встроены в хемихромную плёнку. В оптическом спектре плёнок WO_3

с нейтральным красным исчезает интенсивная полоса поглощения с максимумом при ~ 500 нм, а в плёнках с метиленовым голубым — полоса с максимумом при ~ 600 нм. Такие пленки перспективны для использования в оптических сенсорах, в которых изменение цвета окрашивания зависит от концентрации водорода.



а)



б)

Рис. 1. Спектральное распределение поглощения света хемихромной пленкой WO_3/Pt , осажденной в импульсном режиме электролиза (а) и осажденной одновременно с молекулами аурина (б), в водород-воздушной смеси с объемным содержанием H_2 4% (1), 30% (2) и 100% (3).

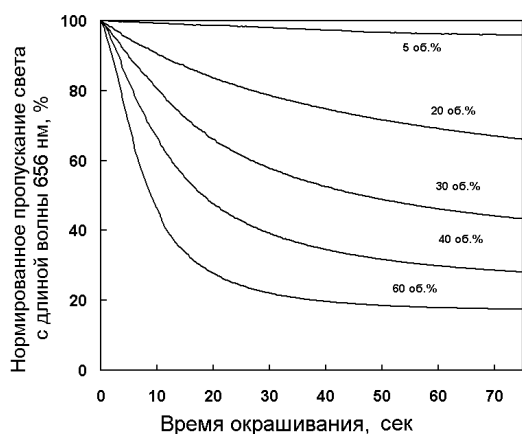
Раньше нами было установлено [4], что скорость хемихромного окрашивания оптического сенсора водорода в водород-воздушной смеси определяется соотношением толщины слоя катализатора d_1 и толщины пленки WO_3 d_2 . Быстродействие окрашивания такого сенсора в условиях воздействия молекулярного водорода удовлетворительно описывается соотношением $t = 0,076 d_1/d_2$ (с), где t — время достижения

максимального контраста хемихромного окрашивания. При этом совместная диффузия протонов и электронов в пленке $\alpha\text{-WO}_3$ на всю ее толщину является одной из стадий хемихромного процесса, которая может лимитировать время установления показаний сенсора.

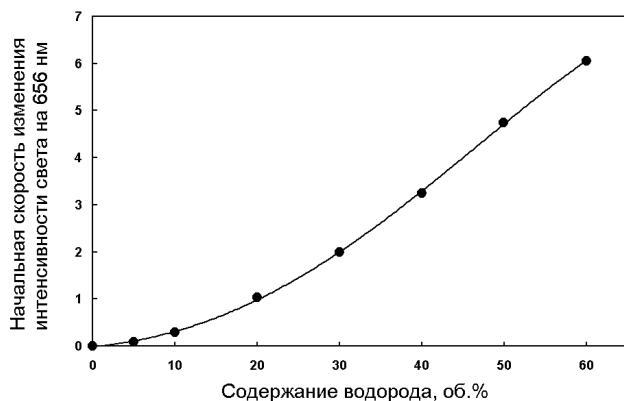
В отличие от пленок, напыленных в вакууме, катодно осажденные пленки $\alpha\text{-WO}_3$ не имеют потенциального барьера для протонов на границе раздела с электролитом. Согласно проведенным нами измерениям эффективного коэффициента диффузии протонов и электронов в катодно осажденном WO_3 , его величина составляет порядка 10^{-8} $\text{см}^2/\text{с}$ [3]. При толщине пленки 0,5 мкм это отвечает времени совместного распространения протонов и электронов на всю ее толщину порядка нескольких десятых долей секунды. После напуска водорода окрашивание сенсора происходит за время, которое на 2-3 порядка больше, поскольку стадией, которая лимитирует этот процесс, является скорость протекания окислительно-восстановительных реакций на поверхности катализатора.

Определение быстродействия изготовленных образцов оптических сенсоров проводилось с использованием управляемой от персонального компьютера измерительной схемы, которая включала сенсор в прозрачной ячейке с двумя отверстиями для подачи анализируемой газовой смеси, полупроводниковый лазер с длиной волны 656 нм и в качестве фотоприемника — кремниевый фотодиод. Процентное содержание водорода в смеси с воздухом задавалось объемным методом с помощью системы сообщающихся мерных сосудов. При этом экспериментальную зависимость скорости изменения светопропускания сенсора от содержимого H_2 определяли по величине уменьшения интенсивности светопропускания пленки WO_3/Pt за определенный период времени после напуска газовой смеси в ячейку. На рис.2,а показана зависимость пропускания сенсором света полупроводникового лазера от времени действия на него водород-воздушной смеси с разным содержанием водорода. Из приведенных зависимостей видно, что даже при значительном содержании водорода (80%) окрашивание сенсора происходит за несколько десятков секунд и увеличивается по мере уменьшения содержимого H_2 . По начальному наклону приведенных на рис.2,а зависимостей содержание водорода в анализируемой газовой смеси можно опреде-

лить за намного более короткое время, порядка нескольких секунд, что и было использовано нами при разработке нового способа определения содержания водорода оптическим сенсором с пленкой WO_3/Pt . На рис.2,б приведена зависимость скорости изменения оптического пропускания сенсора за короткий период времени после напуска водород-воздушной смеси в ячейку, от концентрации водорода, позволяющая определять концентрацию водорода за время, существенно меньшее завершения процесса полного окрашивания сенсора.



а)



б)

Рис. 2. Относительное уменьшение интенсивности светопропускания пленки WO_3/Pt в зависимости от времени действия водород-воздушной смеси с разным содержанием водорода (а) и зависимость скорости начального, измеренного в первые 2 с, окрашивания сенсора от содержания водорода в смеси с воздухом (б).

Изменение интенсивности светопропускания при обесцвечивании оптического сенсора воздухом показана на рис.3,а. Видно, что обесцвечивание сенсора происходит за несколько десятков минут. Этот процесс ограничен вре-

менем установления потенциала, соответствующего равенству токов окисления водорода и восстановления кислорода на Pt [5], что препятствует быстрому мониторингу содержания водорода в анализируемой газовой смеси. Отсюда возникает необходимость поиска пути повышения быстродействия оптических сенсоров водорода на основе пленок аморфного оксида вольфрама. Нами был разработан способ быстрого обесцвечивания оптического сенсора путем введения в его конструкцию вспомогательного электрода (рис.4). Использовалась прозрачная ячейка (рис.4), которая содержала чувствительную к водороду пленку WO_3/Pt (1), нанесенную на стекло с токопроводящим слоем SnO_2 , омический контакт к которому соединён внешним электрическим проводником со вспомогательным графитовым электродом (2). Ячейка оборудована тремя отверстиями, два сверху для ввода — вывода газа и одно снизу (3) для подачи раствора электролита (4). Чувствительная к водороду пленка (1) такого оптического сенсора обесцвечивалась периодическим приведением ее в контакт с раствором 0,1 н H_2SO_4 . Как и при обесцвечивании электрохромных плёнок WO_3 , быстрое обесцвечивание газочувствительной пленки WO_3/Pt в электролите происходит за счет перехода электронов по внешнему проводнику на вспомогательный электрод, тогда как протоны переходят в электролит. Такое обесцвечивание пленки WO_3/Pt не нуждается в наличии кислорода в газовой смеси и потому не сдерживается низкой скоростью протекания реакции восстановления кислорода на поверхности катализатора. За счет больших значений электропроводности и коэффициента диффузии протонов в пленках WO_3 высокая скорость обесцвечивания позволяет здесь больше, чем на порядок, уменьшить время проведения анализа газовой смеси. Из-за малой толщины пленки (меньше, чем 1мкм) поглощение водорода из пробы газа составляло не больше, чем $1,3 \cdot 10^{-6}$ мл на $1cm^2$ образца пленки WO_3 .

Сравнение времени обесцвечивания пленки после ее контакта с водородом как при взаимодействии с воздушной средой, так и за счёт разряда на противоэлектрод при погружении ее в электролит, приведены, соответственно, на рис.3,а и рис.3,б. Согласно рис.3,а, полное обесцвечивание сенсора в контакте с воздухом, в котором отсутствовал водород,

происходит за 20 мин, а при использовании контакта с электролитом — за ~5 с (рис.4,б), т.е. в 240 раз быстрее.

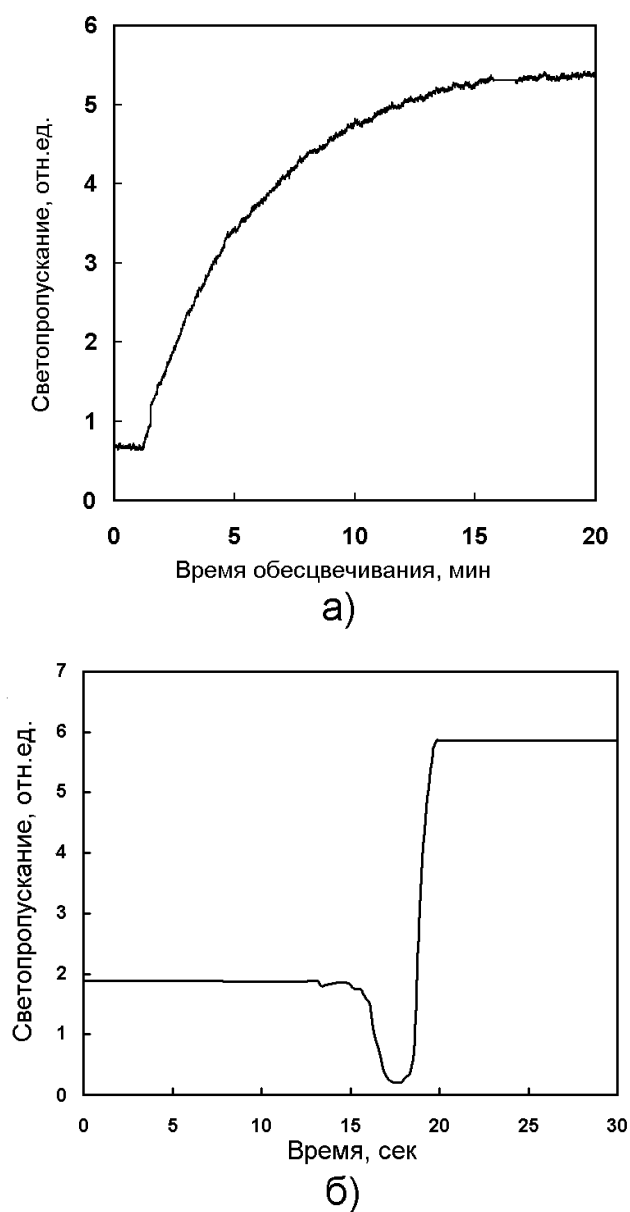


Рис. 3. Время обесцвечивания плёнки WO_3/Pt на воздухе (а) и в электролите (б) для света с длиной волны 656 нм.

Таким образом, предложенный способ определения содержания водорода в газовой смеси оптическим сенсором с пленкой WO_3/Pt позволяет больше чем на два порядка сократить время, затрачиваемое на обесцвечивание сенсора. В сочетании со способом определения содержания водорода по начальной скорости окрашивания сенсора такая система обеспечивает возможность периодического быстрого мониторинга концентрации H_2 в смеси с кис-

лородом (воздухом) или другими газами. При этом введение в структуру осадённого WO_3 органических индикаторов позволяет модифицировать наноструктуру хемихромной пленки оптического сенсора, что приводит к смещению максимума окрашивания сенсора водорода в видимую область света и изменению его цвета в зависимости от содержания водорода.

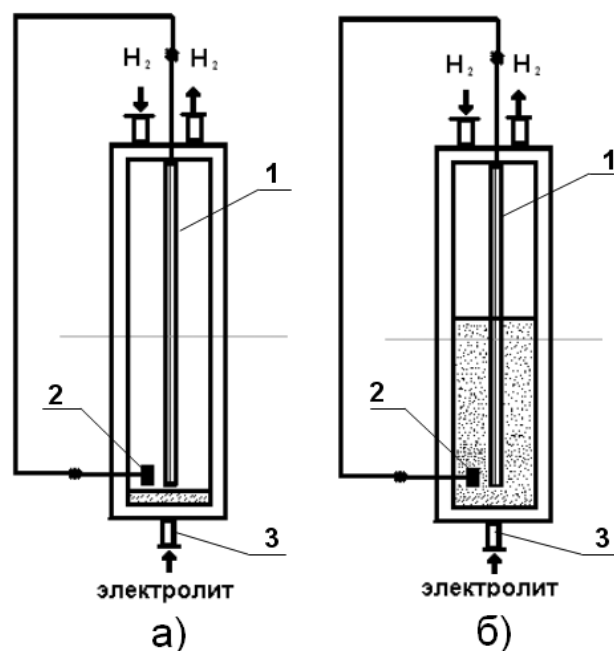


Рис. 4. Схематическое изображение конструкции оптического сенсора водорода, в котором быстрое обесцвечивание пленки WO_3/Pt происходит в момент её контакта с электролитом : а) — уровень электролита опущен ; б) — уровень электролита поднят. 1 — пленка WO_3/Pt на стекле с токопроводящим слоем SnO_2 ; 2 — вспомогательный графитовый электрод; 3 — отверстие для напуска электролита.

Литература

1. A. Georg, W. Graf, R. Neumann, V. Wittwer // *Thin Solid Films* — 2001. — V.384. — P.269–275.
2. E.A. Meulenkamp // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — V. 144, N.5. — P. 1664-1671.
3. Yu.S. Krasnov, S.V. Volkov, G.Ya. Kolbasov. Optical and kinetic properties of cathodically deposited amorphous tungsten oxide films // *Journal of Non-Crystalline Solids* — 2006. — V.352. — P.3995-4002.
4. Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, В. Н. Зайченко. Оптический сенсор водорода на основе химически и электрохимически осадённых плёнок WO_3 . // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. — 2006. — №3. — С.40-45.
5. Е.А. Укше, Л.С. Леонова // *Электрохимия* — 1992. — Т.28, №10 — С.1427-1437.