

СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН.
ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL SENSORS.
OPTICAL, OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 541.135:546.78:535.417

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ 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,
Киев-142, пр. Палладина, тел. 424-22-80, факс 424-3070, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ ПЛЁНКИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

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

Аннотация. Проведено компьютерное моделирование эффекта ослабления полного внутреннего отражения в области границы раздела между стеклом и плёнкой WO_3 с тонким слоем катализатора (Pt, Pd) водородом в различной концентрации в смеси с воздухом. Разработана конструкция и изготовлен лабораторный образец оптического сенсора водорода на основе этого эффекта с большой чувствительностью к водороду в области малых концентраций этого газа в водород-воздушных смесях (до значения, менее 0,01об. % $[\text{H}_2]$). Существенное повышение чувствительности сенсора к водороду достигнуто за счет многократного отражения границей раздела стекло/ WO_3 ИК-света с длиной волны 940 нм при распространении его по стеклянному светопроводу.

Ключевые слова: оптические сенсоры водорода, плёнки оксида вольфрама

ВИСОКОЧУТЛИВИЙ ОПТИЧНИЙ СЕНСОР ВОДНЮ
НА ОСНОВІ ПЛІВКИ ОКСИДУ ВОЛЬФРАМУ

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

Анотація. Проведено комп'ютерне моделювання ефекту ослаблення повного внутрішнього відбиття в області границі розподілу між склом і плівкою WO_3 з тонким шаром каталізатора (Pt, Pd) воднем у різній концентрації в суміші з повітрям. Розроблено конструкцію й виготовлений лабораторний зразок оптичного сенсора водню на основі цього ефекту з великою чутливістю до водню в області малих концентрацій цього газу у воднево-повітряних сумішах (до значення менш, ніж 0,01об. % $[\text{H}_2]$). Істотне підвищення чутливості сенсора до водню досягнуто за рахунок багаторазового відбиття границею розподілу скло/ WO_3 ІЧ-світла з довжиною хвилі 940 нм при поширенні його уздовж скляного світлопроводу.

Ключові слова: оптичні сенсори водню, плівки оксиду вольфраму

OPTICAL HYDROGEN SENSOR WITH INCREASED SENSITIVITY BASED ON TUNGSTEN OXIDE FILM

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

Abstract. A computer simulation of the effect of frustration of total internal reflection in the region of the interface between glass and WO_3 film with thin catalyst (Pt, Pd) layer by hydrogen with different concentration in the hydrogen-air mixture has been performed. A design of optical hydrogen sensor has been developed, and its laboratory model has been made on the basis of this effect with high hydrogen sensitivity in the range of low hydrogen concentration in the hydrogen-air mixture (down to under 0.01 vol. % $[\text{H}_2]$). The substantial increase in the hydrogen sensitivity of the sensor has been achieved through the multiple reflection by the glass/ WO_3 interface of IR light with 940 nm wavelength in its propagation through glass light guide.

Keywords: optical hydrogen sensor, tungsten oxide films

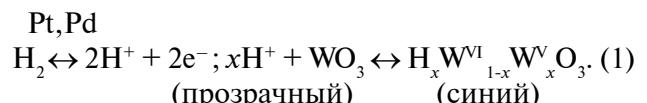
Введение

Для обеспечения безопасности перевозки, хранения и использования водорода необходим постоянный контроль его содержания в составе используемых газовых смесей и своевременное оповещение персонала о возникновении утечки водорода и появления его взрывоопасной концентрации в помещении [1,2]. В этой связи актуальной задачей является разработка сенсоров водорода, которые должны быть довольно чувствительными, компактными, дешевыми и работать при комнатных температурах. При этом первоочередной приоритет отдается безопасности при измерении его концентрации.

На сегодняшний день существует множество типов сенсоров водорода, используемых как для определения его содержания в газовых смесях, так и для обнаружения его утечки через возможные разуплотнения в аппаратуре. Однако разработанные к настоящему времени и применяемые для детектирования водорода каталитические, полупроводниковые и электрохимические сенсоры не удовлетворяют условиям безопасности. Из-за наличия в них токопроводников, в условиях сильных электромагнитных наводок (при разряде молнии, рядом с электросваркой и т.п.) нельзя исключить возможность появления искры, которая может вызвать возгорание анализируемой водород-воздушной смеси. Поэтому большое внимание исследователей сегодня уделяется поиску новых материалов для таких сенсоров и способов получения приборов, которые полностью удовлетворяют правилам техники безопасности. В наибольшей степени таким правилам отвечают оптические сенсоры водорода на

основе пленок оксидов переходных металлов, как WO_3 и MoO_3 с тонким слоем каталитически активного металла — Pt или Pd. Оптические сенсоры на основе таких пленок позволяют обеспечить непрерывный контроль концентрации этого газа в смеси с воздухом или кислородом, а также позволяют визуально обнаружить появление взрывоопасной концентрации водорода в помещении, либо следить за её появлением в составе газовой смеси в замкнутом объеме.

Покрытие тонким каталитически активным слоем платины или палладия, пленки гидратированного WO_3 при действии молекулярного водорода приобретают синюю окраску, интенсивность которой определяется концентрацией водорода в газовой смеси. Такое окрашивание пленок оксидов газами известно как хемихромный эффект, в отличие от электрохромного эффекта, который наблюдается у этих пленок под действием катодного тока в электрохимической ячейке. При контакте с катализатором, молекула H_2 диссоциирует на протоны, которые диффундируют в плёнку WO_3 с образованием соединения типа водород-вольфрамовой бронзы [3]:



В этом соединении атомы водорода существуют в виде пространственно разделённых протона и электрона, так как в структуре гидратированной пленки WO_3 электрон захватывается на свободную d-орбиталь атома вольфрама W^{VI} с восстановлением его до W^V . Соответственно, при образовании $\text{H}_{x-x}^{\text{W}^{VI}} \text{W}^V \text{O}_3$ изменяют-

ся электрохимические [4,5] и оптические [6] свойства пленки WO_3 , что дает возможность определить концентрацию водорода по степени ее окрашивания. При этом цвет WO_3 изменяется на синий, но хемихромная реакция (1) обратима, так как при действии кислорода на плёнку WO_3/Pt или WO_3/Pd атомы W^{V} окисляются до W^{VI} , по реакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ [7], и слой оксида снова становится прозрачным.

К недостаткам оптических сенсоров на основе тонких (100–200 нм) пленок WO_3/Pt или WO_3/Pd , предназначенных для визуального наблюдения за появлением взрывоопасной концентрации водорода в воздухе, а также в приборном исполнении, относится слабое окрашивание в видимой области оптического спектра. Повышение чувствительности такого сенсора к водороду можно достичь за счёт проведения измерений степени ослабления света в области максимума окрашивания плёнки $\text{WO}_3/\text{Pt}, \text{Pd}$, а также за счёт увеличения толщины слоя оксида до 1–2 мкм. При этом увеличение толщины слоя WO_3 приводит к существенному увеличению времени, затрачиваемого на его окрашивание и обесцвечивание при анализе газовых смесей с малым (≤ 4 об. %) содержанием водорода. Отсюда возникает необходимость поиска путей увеличения степени ослабления света такими хемихромными пленками и повышения чувствительности оптического сенсора к водороду в области малых его концентраций.

Значительное повышение чувствительности оптического сенсора с пленкой $\text{WO}_3/\text{Pt}, \text{Pd}$ к водороду (до значения, менее чем 0,01 об. % H_2 в смеси с воздухом) было достигнуто путем использования в нём эффекта ослабленного полного отражения (ОПО) света в области границы раздела стекло/ WO_3 , в сочетании с измерением степени ослабления этого света в области оптического спектра, на который приходится максимум окрашивания плёнок WO_3 (~1 мкм).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Предварительное компьютерное моделирование интенсивности света с длиной волны 1 мкм, отражённого границей раздела между стеклом и плёнкой WO_3 со слоем катализато-

ра, в зависимости от угла падения φ и объёмного содержания водорода в смеси с воздухом, проводилось по формулам Френеля, преобразованным для случая ОПО [8]. В моделировании использовались значения комплексного показателя преломления $n^* = n(1 - ik)$ поглощающего слоя WO_3 , полученные из величин действительного коэффициента преломления n и действительного показателя поглощения k , которые соответствуют установившемуся потенциальному E_o хемихромной структуры оксидная плёнка-катализатор при различном объёмном содержании водорода в смеси с воздухом.

На рис. 1 показана зависимость потенциала структуры WO_3/Pt от объёмного содержания водорода в водород-воздушной смеси, приведенная в масштабе $E_o - \log [\text{H}_2]$. Она была получена для плёнки WO_3/Pt , нанесенной на слой SnO_2 , путём экстраполяции по экспериментальным точкам, где потенциал E_o для ряда значений процентного содержания H_2 был измерен относительно потенциала хлорсеребряного электрода сравнения в протонсодержащем водном электролите (0,1н H_2SO_4), путём частичного погружения в него одного из концов этой плёнки.

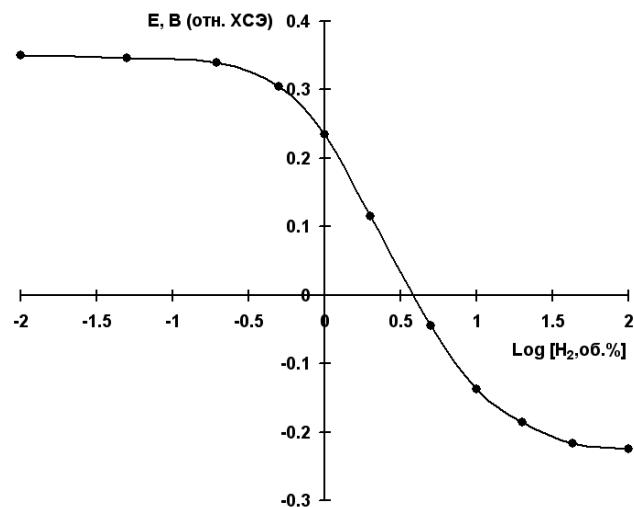


Рис. 1. Зависимость потенциала хемихромной плёнки WO_3/Pt от объёмного содержания водорода в смеси с воздухом

На рис. 2 приведены зависимости $n(E_o)$ и $k(E_o)$ гидратированного оксида вольфрама на длине волны 1 мкм, определённые нами из анализа интерферограмм, полученных в ходе электрохимического осаждения плёнки WO_3 по методике, аналогичной уже описанной нами ранее в работе [9]. В соответствии с этой

методикой, осаждение плёнки WO_3 из водного перекисного электролита на основе вольфрамата натрия проводилось в условиях, когда от потенциостата, управляемого персональным компьютером, на катоде задавались циклически повторяющиеся импульсы ступенчатого потенциала. При этом регистрация интенсивности света, отражённого от поверхности катода проводилась в момент окончания промежутка времени в 10 секунд, которое затрачивалось на каждую такую «ступеньку». Это позволило получить в ходе осаждения одновременно несколько интерферограмм, в виде множества экспериментальных точек для значений потенциала 0,4В, 0,2В, 0В, -0,2В и -0,4В, которые периодически последовательно задавались на катоде при осаждении. Определение значений n и k плёнки WO_3 при каждом таком значении её потенциала проводилось путём компьютерного анализа этих экспериментальных интерферограмм, с использованием приведенных в [10] уравнений для расчёта коэффициента отражения в оптической системе поглощающая плёнка на прозрачной, либо поглощающей подложке.

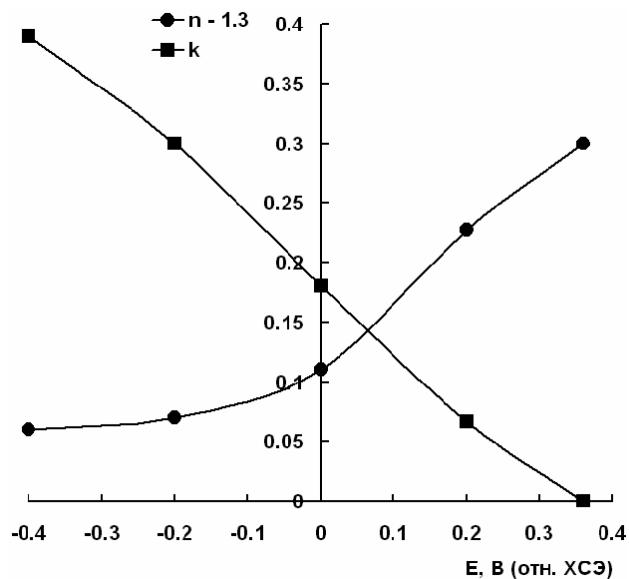


Рис. 2. Значения n (уменьшенные на 1,3) и k на длине волны 1 мкм у плёнки гидратированного WO_3 , в зависимости от её потенциала

Из рис.2 видно, что область отрицательных значений потенциала характеризуется ослаблением зависимости $n(E)$, тогда как значение k продолжает расти. Это вызвано смещением максимума растущего оптического поглощения плёнки WO_3 в область более коротких длин

волн (до ~700 нм) по мере уменьшения её потенциала до -0,4В [11], что для зависимости $n(E)$ на длине волны 1 мкм соответствует началу постепенного перехода в область аномальной дисперсии.

На рис. 3 приведен результат компьютерного моделирования ОПО для луча света с длиной волны 1 мкм, в зависимости от угла падения на границу раздела между стеклом с $n = 1,65$ и плёнкой WO_3 с катализатором (Pt или Pd), находящейся в водород-воздушной смеси с различным процентным содержанием $[H_2]$. При этом необходимые для проведения такого моделирования значения n и k плёнки WO_3 , соответствующие различному процентному содержанию $[H_2]$, были определены из зависимостей $E_o([H_2])$, $n(E_o)$ и $k(E_o)$, которые показаны на рис.1 и рис.2.

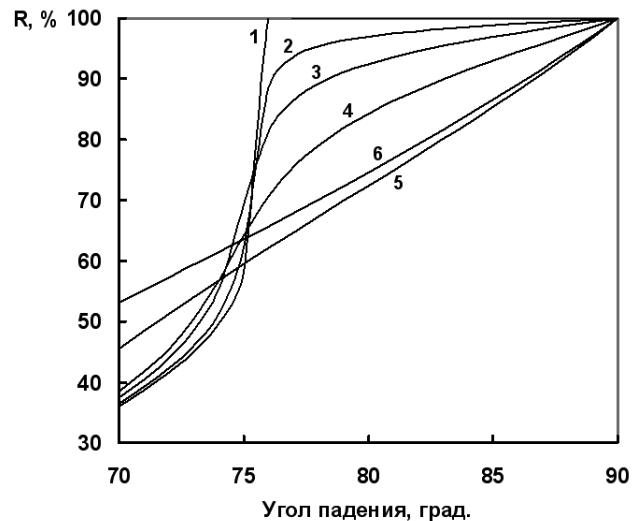


Рис. 3. Зависимость коэффициента однократного отражения света с длиной волны 1 мкм от угла падения на границу раздела между стеклом с $n = 1.65$ и плёнкой WO_3 с катализатором при значениях объёмного содержания водорода в смеси с воздухом: 0 % (1); 0,01 % (2); 0,05 % (3); 0,2 % (4); 1 % (5); 10 % (6)

Результаты моделирования, приведенные на рис.3, указывают на возможность создания оптического сенсора водорода на основе ОПО с высокой чувствительностью в области малых концентраций $[H_2]$, которая была реализована в изготовленном нами экспериментальном образце такого сенсора. Основная рабочая часть этого сенсора схематично показана на рис.4. Она состоит из оптического светопровода в виде согнутой палочки из стекла марки пирекс с нанесенной на её поверхность плёнкой WO_3 ,

и тонкого слоя палладия. Этот светопровод, за исключением его концов, расположен внутри герметичной камеры, с двумя трубками, по которым через эту камеру прокачивалась анализируемая газовая смесь. В таком оптическом сенсоре пучок света от ИК-светодиода, на пути прохождения по стеклянному светопроводу до ИК-фототранзистора испытывает многократное полное внутреннее отражение от границы раздела стекло/ WO_3 . При этом угол падения ИК-света на эту границу определяется радиусом в области изгиба и поперечным диаметром светопровода. В качестве источника ИК-света в сенсоре использован светодиод L-934F3C фирмы Kingbright (на основе GaAs, с максимумом излучения на длине волны 940 нм), а в качестве фотоприемника — фототранзистор L-934P3C этой же фирмы, длина волны которого в максимуме чувствительности тоже приходится на 940 нм. Питание светодиода и фототранзистора обеспечивалось за счет протекания тока по проводникам, которыми сенсор соединен с внешним блоком индикации. Объемное содержание водорода в анализируемых газовых пробах определялось по показаниям ЖК-дисплея этого блока, причем в отсутствие водорода в газовой камере сенсора на четырехзначащих цифрах этого дисплея устанавливалось значение 100,0. Взрывобезопасность проведения измерений концентрации водорода таким сенсором обеспечивалась нами за счет удаления светодиода и фототранзистора от рабочей камеры с анализируемой газовой смесью и соединения их с концами стеклянного светопровода пластиковым световолокном с поперечным диаметром 0,5 мм.

Нанесение плёнки WO_3 на поверхность стеклянного светопровода проводилось путём многократного кратковременного погружения его рабочего участка в раствор хлорида вольфрама в 98 %-ном этаноле, полученный растворением 1 г WCl_6 в 50 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Каждый раз, после извлечения из раствора, светопровод обдувался потоком воздуха, нагревatedo $\sim 70^\circ\text{C}$, что способствовало испарению молекул этанола и протеканию химической реакции с участием остаточных молекул воды [12]:



с образованием на поверхности светопровода тонкого слоя оксида вольфрама. При этом изменение скорости извлечения из раствора

от 1 мм/с на начальном этапе нанесения, до 10 мм/с на его конечной стадии позволяло получить равномерное покрытие светопровода плёнкой гидратированного WO_3 с развитой поверхностью. Последующее химическое нанесение тонкого каталитически активного слоя (Pt или Pd) на поверхность плёнки WO_3 проводили предварительно окрасив её этанолом при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$, после чего рабочую часть светопровода окунали в водный раствор 5 % PdCl_2 , или $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. При этом на поверхности пленки WO_3 происходило восстановление этих соединений и образование тонкого слоя Pt или Pd, за счёт окисления окрашенного соединения $\text{H}_x\text{W}^{\text{VI}}_{1-x}\text{W}^{\text{V}}_x\text{O}_3$ до бесцветного $\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_3$.

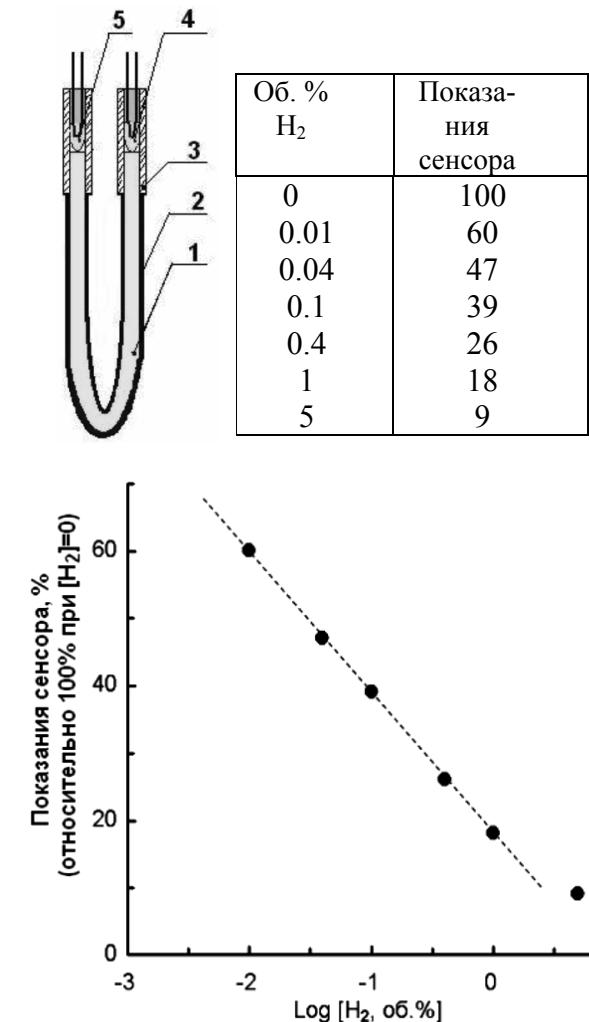


Рис. 4. Схематическое изображение рабочей части оптического сенсора водорода :1 — стеклянный светопровод ; 2 — тонкая хемихромная пленка WO_3/Pd ; 3 — фиксирующие трубы ; 4 — ИК-светодиод ; 5 — ИК-фототранзистор, а также зависимость показаний сенсора от объёмного процентного содержания H_2 в смеси с воздухом (таблица) и график зависимости этих показаний от $\log[\text{H}_2]$

В таблице на рис. 4 приведен результат калибровки оптического сенсора по показаниям на блоке индикации при разных значениях объемного содержания водорода в смеси с воздухом. Из этой таблицы видно, что уменьшение интенсивности ИК-света в сенсоре не пропорционально объёмному содержанию водорода в смеси с воздухом и приходится, в основном, на область от 0 % до 5 %. Поэтому приведенный на рис. 4 калибровочный график сенсора представлен в полулогарифмическом масштабе, в виде зависимости показаний блока индикации от $\log[H_2]$, близкой к линейной в области изменения $[H_2]$ от 0,01 % до 1 %. Аналогичная зависимость, с уменьшением величины полного внутреннего отражения от R=100 % до ~60 % при об.[H_2] = 0,01 % и до ~10 % при об.[H_2] = 1 %, была получена нами компьютерным моделированием для случая семикратного отражения света с длиной волны 1 мкм при значениях угла падения, близких к 76°. Следует указать, что использование более короткого оптического светопровода, с меньшим поперечным диаметром, позволит сделать такой сенсор миниатюрным, уменьшит рабочий объем для анализируемой газовой смеси и упростит соединение концов светопровода со световолокном, которым сенсор может быть соединен с удаленным блоком индикации.

Выводы

Определены значения оптических показателей n и k ($\lambda=1000$ нм) для плёнок WO_3 со слоем катализатора (Pt или Pd), находящихся в водород-воздушной смеси с различным процентным содержанием [H_2]. Проведено компьютерное моделирование степени ослабления водородом интенсивности света при его многократном внутреннем отражении от границы

раздела стекло/плёнка в зависимости от угла падения. Использование этого эффекта позволило изготовить лабораторный образец оптического сенсора с пленкой WO_3/Pd с чувствительностью к водороду до значения, менее чем 0,01об. % H_2 в смеси с воздухом.

Литература

1. Л. Ф. Козин, С. В. Волков Водородная энергетика и экология. — Киев : «Наукова думка» — 2002. — 336 с.
2. J. Rifkin // The Hydrogen Economy. — Tacher Publishin — 2003. — 304 p.
3. Wen-Chia Hsu, Chin-Chien Chan, Chia-Hsiang Peng, Chung-Chieh Chang // Thin Solid Films — 2007. — V.516. — P.407–411.
4. K. H. Lee, Y. K. Fang, W. J. Lee, J. J. Ho, K. H. Chen, K. C. Liao // Sens. Actuators . — 2000. — V.B 69. — P.96–99.
5. S. Nakagomi, K. Okuda, Y. Kokubum // Sens. Actuators — 2003. — V.B 96. — P.364–371.
6. R. Sivakumar, R. Gopalakrishnan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja // Optical Mater. — 2007. — V 29. — P.679–687.
7. Е. А. Укше, Л. С. Леонова // Электрохимия — 1992. — Т.28. — С.1427–1437.
8. В. И. Якутин, О. Г. Струков // Успехи химии — 1972. — Т.16, № 8. — С.1504–1535.
9. Yu.S. Krasnov, G.Ya. Kolbasov. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 . // Electrochimica Acta — 2004. — V.49, № 15. — P.2425–2433.
10. М. М. Колтун Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии. — М: «Наука» -1979. — 215 с.
11. 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.
12. J. M. Ortega, A. I. Martinez, D. R. Acosta, C. R. Magana // Solar Energy Materials — 2006. — V.90. — P. 2471–2479.