

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 0,01 об. % $[H_2]$). 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 катализатора (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 0,01 об. % $[H_2]$). 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 сенсоры водню, плівки оксиду вольфраму

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 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$ [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 $WO_3/Pt, Pd$, 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 $WO_3/Pt, Pd$ 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 потенциалу E_0 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 $E_0 - \log [H_2]$. Она была получена для плёнки WO_3/Pt , нанесенной на слой SnO_2 , путём экстраполяции по экспериментальным точкам, где потенциал E_0 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.

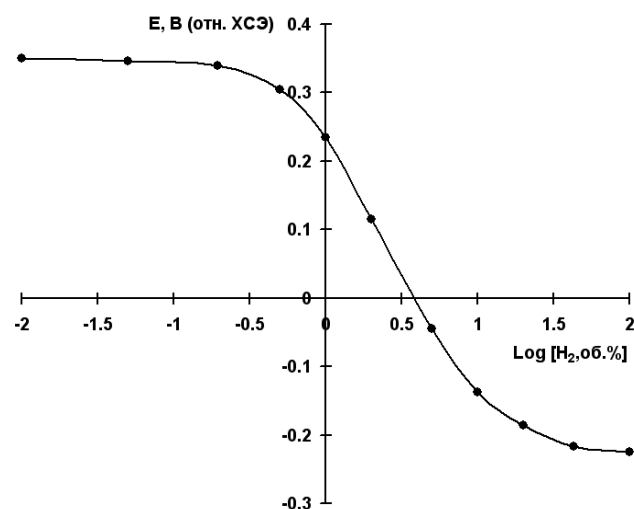


Рис. 1. Зависимость потенциала хемихромной плёнки WO_3/Pt от объёмного содержания водорода в смеси с воздухом

На рис. 2 приведены зависимости $n(E_0)$ и $k(E_0)$ 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.

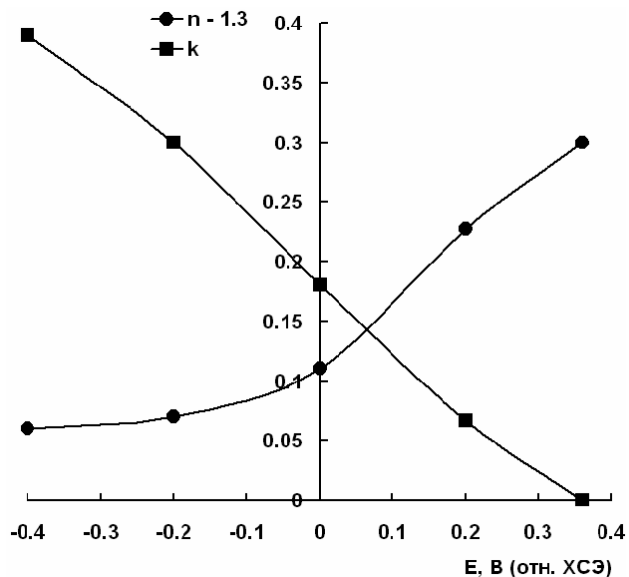


Рис. 2. Значения n (уменьшенные на 1,3) и k на длине волны 1 мкм у плёнки гидратированного WO_3 , в зависимости от её потенциала

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 $E_0([H_2])$, $n(E_0)$ и $k(E_0)$, которые показаны на рис.1 и рис.2.

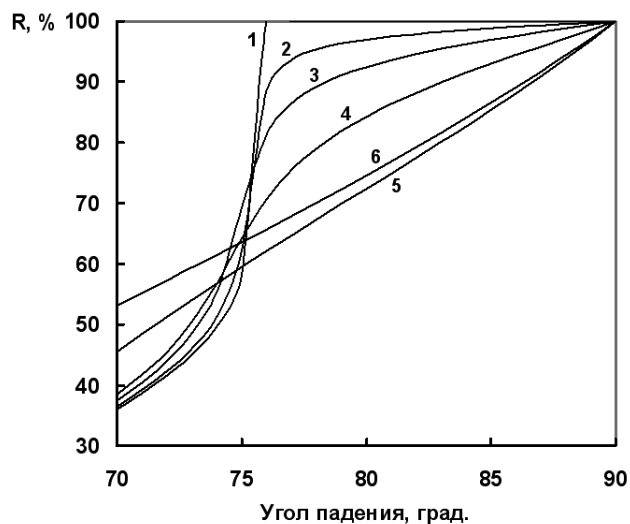


Рис. 3. Зависимость коэффициента однократного отражения света с длиной волны 1 мкм от угла падения на границу раздела между стеклом с $n = 1,65$ и плёнкой WO_3 с катализатором при значениях объёмного содержания водорода в смеси с воздухом: 0 % (1); 0,01 % (2); 0,05 % (3); 0,2 % (4); 1 % (5); 10 % (6)

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

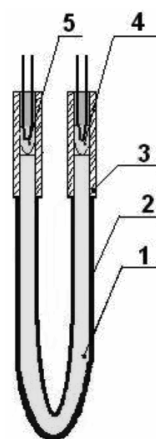
и тонкого слоя палладия. Этот светопровод, за исключением его концов, расположен внутри герметичной камеры, с двумя трубками, по которым через эту камеру прокачивалась анализируемая газовая смесь. В таком оптическом сенсоре пучёк света от ИК-светодиода, на пути прохождения по стеклянному светопроводу 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, причём в отсутствие водорода в газовой камере сенсора на четырёх значащих цифрах этого дисплея устанавливалось значение 100,0. Взрывобезопасность проведения измерений концентрации водорода таким сенсором обеспечивалось нами за счёт 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 50мл C_2H_5OH . Каждый раз, после извлечения из раствора, светопровод обдувался потоком воздуха, нагретого до $\sim 70^\circ C$, 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 $\sim 60^\circ C$, после чего рабочую часть светопровода окунали в водный раствор 5 % $PdCl_2$, или $H_2[PtCl_6]$. При этом на поверхности пленки WO_3 происходило восстановление этих соединений и образование тонкого слоя Pd или Pt, за счёт окисления окрашенного соединения $H_xW^{VI}_{1-x}W^V_xO_3$ до бесцветного $W^{VI}O_3$.



Об. % H_2	Показания сенсора
0	100
0.01	60
0.04	47
0.1	39
0.4	26
1	18
5	9

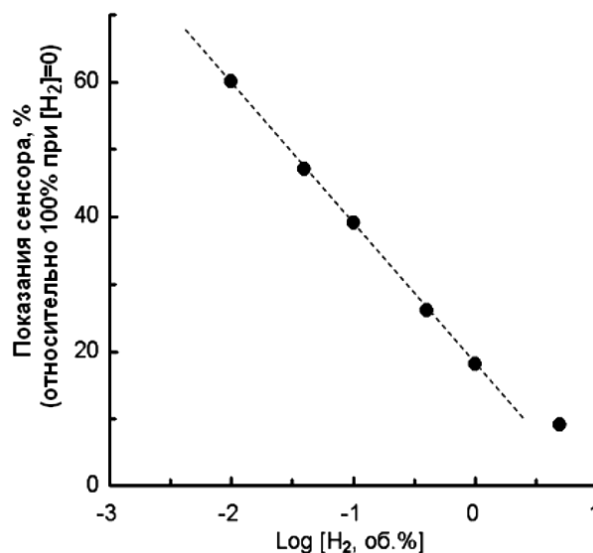


Рис. 4. Схематическое изображение рабочей части оптического сенсора водорода :1 — стеклянный светопровод ; 2 — тонкая хемихромная пленка WO_3/Pd ; 3 — фиксирующие трубки ; 4 — ИК-светодиод ; 5 — ИК-фототранзистор, а также зависимость показаний сенсора от объёмного процентного содержания H_2 в смеси с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

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 удалённым 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 0,01 об. % 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.