
ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL, OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 541.135:546.78:535.417

ВІЗУАЛЬНИЙ ОПТИЧНИЙ СЕНСОР ВОДНЮ НА ОСНОВІ ПЛІВКИ WO_3 І ШАРУ КАТАЛІЗАТОРА

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

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, проспект Акад.
Палладіна 32/34, 03680, ГСП, Київ-142, Україна, тел.424-22-80, факс 424-3070,
e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

ВІЗУАЛЬНИЙ ОПТИЧНИЙ СЕНСОР ВОДНЮ НА ОСНОВІ ПЛІВКИ WO_3 І ШАРУ КАТАЛІЗАТОРА

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

Анотація: Катодне осадження плівки WO_3 в імпульсному режимі сприяло зменшенню розміру нанокластерів в структурі плівки і зміщенню максимуму забарвлення при її відновленні з ІЧ-області оптичного спектру у видиму область. Це дозволило підвищити чутливість візуального оптичного сенсора водню з такою плівкою й тонким шаром каталізатора (Pt, або Pd) до 1–2 об.% H_2 . Показано, що при використанні дрібнодисперсного шару каталізатора у візуальному сенсорі з планарною структурою $SnO_2-WO_3-Sb_2O_5-Pd$ можна зменшити час його забарвлення від 3 хвилин до 1-3 с.

Ключові слова: оптичні сенсори водню, плівки оксиду вольфраму

VISUAL OPTICAL HYDROGEN SENSOR ON THE BASIS OF WO_3 FILM AND A CATALYST LAYER

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

Abstract: The cathodic deposition of WO_3 film by pulsed mode makes for decrease in the size of nanoclusters in the structure of the film and facilitates the shift of its coloration maximum from the IR region of the optical spectrum to the visible region on reduction. This made it possible to increase the sensitivity of optical hydrogen sensor with such a film and a thin layer of catalyst (Pt or Pd) to 1-2 vol % H_2 . It has been shown that using a thicker fine-grained catalyst layer in visual sensor with planar $SnO_2-WO_3-Sb_2O_5-Pd$ structure, one can reduce the sensor coloration time from 3 minutes to 1–3 seconds.

Keywords: optical hydrogen sensor, tungsten oxide films

ВИЗУАЛЬНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПЛЁНКИ WO₃ И СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА

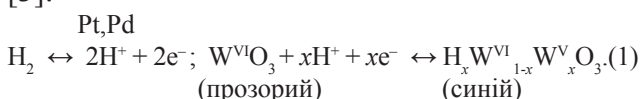
Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, С. С. Фоманюк

Аннотация: Катодное осаждение плёнки WO₃ в импульсном режиме способствовало уменьшению размера нанокластеров в структуре плёнки и смещению максимума окрашивания при её восстановлении из ИК-области оптического спектра в видимую область. Это позволило увеличить чувствительность визуального оптического сенсора водорода с такой плёнкой и тонким слоем катализатора (Pt или Pd) до 1-2 об.% H₂. Показано, что при использовании мелкодисперсного слоя катализатора в визуальном сенсоре с планарной структурой SnO₂-WO₃-Sb₂O₅-Pd можно уменьшить время его окрашивания от 3 минут до 1-3 с.

Ключевые слова: оптические сенсоры водорода, плёнки оксида вольфрама

Для виконання вимог безпеки перевезення, зберігання й використання водню необхідний постійний контроль його вмісту в складі використовуваних газових сумішей і своєчасне оповіщення персоналу про виникнення витoku водню й появи його вибухонебезпечної концентрації в приміщенні [1,2]. У зв'язку з цим актуальною є розробка сенсорів водню, які повинні бути компактними, дешевими і працювати при кімнатних температурах. Певні технічні вимоги висуваються також до чутливості й швидкодії таких сенсорів, їхньої надійності й терміну служби в реальних умовах навколишнього середовища.

В найбільшій мірі всім вимогам правил безпеки задовольняють оптичні сенсорні водню, які мають безсумнівну перевагу в порівнянні з сенсорами, що потребують електричних вимірів. В якості чутливого елемента оптичного сенсора водню можуть бути використані плівки WO₃ з тонким шаром катализатора на основі Pt, або Pd. При контакті з катализатором молекула H₂ дисоціює на протони, які, разом з електронами, дифундують у плівку WO₃ з утворенням сполуки типу воднево-вольфрамової бронзи [3]:



При цьому колір WO₃ змінюється на синій, але хеміхромна реакція (1) оборотна, тому що у відсутності водню при дії на катализатор кисню повітря, за рахунок протікання на його поверхні реакції O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ ↔ 2H₂O [4,5],

атоми W^V окислюються до W^{VI} і шар оксиду знову стає прозорим. Це дозволяє використовувати такі плівки у візуальних оптичних сенсорах, призначених для своєчасного виявлення персоналом вибухонебезпечної концентрації водню в робочому приміщенні, або у складі газової суміші в певному замкненому об'ємі.

У виготовлених нами лабораторних зразках таких оптичних сенсорів використані плівки WO₃, що були електрохімічно осаджені з сірчанокислового електроліту на склі з прозорим струмопровідним шаром SnO₂. Використання імпульсного режиму електролізу дозволило одержати дрібнодисперсні, гладкі та однорідні плівки WO₃. На відміну від плівок, одержаних в гальваностатичному режимі, максимум оптичного поглинання цих плівок при їх відновленні припадає на видиму область оптичного спектру. Для підвищення швидкодії візуального оптичного сенсора водню з плівкою WO₃ використана система з шаром твердого протонпровідного електроліту на основі Sb₂O₅.

Методика експерименту

Осадження плівок WO₃ в імпульсному режимі проводилося з водного електроліту на основі Na₂WO₄ (60г/л) з додаванням 30%-го перекису водню (15г/л) і H₂SO₄ (до pH=1). Як катод використовували прозорий струмопровідний шар SnO₂, який був нанесений на скляні підкладки (методом розпилення розчину SnCl₄·5H₂O, при температурі підкладок 450-480°C). Осадження проводилося при температурі 23-25°C у прозорій електрохімічній комірі з AgCl-електродом порівняння (ХСЕ) і анодом із платинової фоль-

ги, з використанням потенціостата EP-21, на вхід якого надходили прямокутні імпульси напруги від генератора Г6-26. Конструкція електрохімічної комірки дозволяла проводити інтерферометричний контроль процесу осадження плівок WO_3 шляхом реєстрації часової залежності інтенсивності монохроматичного світла із заданою довжиною хвилі (променя гелій-неонового з $\lambda = 632,8$ нм, або напівпровідникового з $\lambda = 656$ нм лазерів), відбитого поверхнею електрода. У деяких випадках реєстрація таких інтерферограм проводилася одночасно для двох променів гелій-неонового лазера, з різними кутами падіння на поверхню електрода. З використанням методики, описаної нами в [6], це дозволяло провести роздільне визначення товщини (d) і оптичного показника заломлення (n) плівки WO_3 безпосередньо в ході її осадження.

Дослідження структури поверхні осаджених плівок $\alpha-WO_3$ проводилося на оптичному мікроскопі й скануючому електронному мікроскопі JSM 6700F. Структуру і склад катодного осаду досліджували за допомогою дифрактометра (ДРОН-2), методами TG-DTA і ІЧ-спектроскопії (Specord M80). Вихідний порошок для цих досліджень був отриманий з товстих (2-5мм) осадів, утворених на катоді при тривалому осадженні $\alpha-WO_3$. При виготовленні таблеток для вимірів інфрачервоних спектрів до складу порошку додавався тонкоподрібнений KBг.

Каталітично активний до водню тонкий шар Pt, або Pd також наносили на поверхню отриманих плівок методом електроосадження. Осадження проводили з електроліта на основі платинохлористоводневої кислоти, або хлориду паладію, а товщину шару каталізатора визначали кулонометрично, з урахуванням виходу по струму. При цьому більша площа активної поверхні каталізатора сприяла збільшенню потоку носіїв заряду (електронів і протонів), що спільно дифундують від нього в плівку WO_3 .

Реєстрація зміни світлопропускання і оптичних спектрів отриманих хеміхромних плівок WO_3/Pt проводилася в прозорій герметичній комірці, через яку пропускала газова суміш.

Використовувалася оптична схема вимірів зі спектрофотометром С-302, джерелом випромінювання – галогеновою лампою, кремнієвим фотоприймачем і цифровим вольтметром В7-23, з'єднаним з персональним комп'ютером. Джерелом водню служив електролізер, а вміст водню в суміші водню з повітрям задавався об'ємним методом, за допомогою приладу ППГ з системою з'єднаних мірних циліндрів.

Експериментальні результати і їх обговорення

Осадження зразків плівок WO_3 в імпульсному режимі проводилось з використанням прямокутних знакозмінних імпульсів струму щільністю ± 6 мА/см² з періодом 300 мс. Використання методу двопрменевої лазерної інтерферометрії для контролю процесу осадження дозволило установити, що імпульсний режим осадження WO_3 , як і гальваностатичний, характеризується сталою швидкістю росту товщини плівки. При цьому її оптичний показник заломлення в обезбарвленому стані становить $n \approx 1,7$ що значно менше, ніж його значення $n = 2,5$ в кристалічному WO_3 . Це відповідає низькій щільності таких плівок, що знаходиться в межах між 0,4 і 0,5 від щільності кристалічного WO_3 (визначено нами шляхом зважування осаду на катоді), за рахунок їх високої пористості і великого вмісту у таких нанопорах молекул води.

На присутність молекул води в структурі катодного осаду вказує також наявність у спектрах інфрачервоного поглинання чітко вираженої смуги при 1635 см⁻¹ (Рис.1,а). Ця смуга відноситься до деформаційних коливань молекул води, об'єднаних водневим зв'язком у великі асоціати. Друга, більш широка й несиметрична смуга в області частот 2900-3650 см⁻¹, з максимумом при 3450 см⁻¹, характеризує валентні коливання гідроксильних груп цих молекул води. Широка асиметрична смуга в області 450-1100 см⁻¹ характеризує валентні коливання груп W—O, а наявність вузької смуги з максимумом при 950 см⁻¹ свідчить про присутність у структурі плівок подвійних зв'язків (типу W=O) атомів вольфраму з кінцевими атомами кисню. Більша частка води випаровується з одержаних

плівки WO_3 вже при 23-24°C. Дериватографічний аналіз (Рис.1,б) показав, що видалення після цього залишкової кількості хемісорбованої води відповідає додатковій втраті ваги (до 20%) в широкому інтервалі температур, від ~50°C до 600°C, причому до ~350°C осад рентгеноаморфний, але після ~400°C виявляє чітко виражену полікристалічну структуру.

Як видно з мікрофотографій осадів, наведених на рис.2, що були отримані на плівках, одержаних у гальваностатичному і в імпульсному режимі, використання імпульсного режиму осадження сприяє зменшенню розміру кластерів, які домінують у структурі таких плівок. Якщо при безперервному осадженні розмір нанокластерів становив ~300 нм, то при імпульсному осадженні він зменшувався до ~60 нм. На дифрактограмі отриманого осаду, окрім широкого гало при $2\theta = 22^\circ$ виявляється також інтенсивний розмитий максимум в області $2\theta = \sim 10^\circ$. Його поява вказує на присутність у плівці нанокластерів розміром порядку одного нанометра. Близький розмір нанокластерів ~1,3 нм був отриманий також з розрахунків по формулі Шеррера, що може відповідати аніонам полівольфраматів, з яких у осадованому WO_3 утворені асоціати більшого розміру.

Після нанесення на поверхню WO_3 тонкого (2-3 нм) шару Pt реєстрація оптичних спектрів поглинання отриманих хеміхромних плівок WO_3/Pt проводилася в залежності від вмісту водню в суміші з повітрям. На рис.3,а наведено оптичний спектр поглинання світла катодно осадованою плівкою WO_3 (при сталій щільності струму 1 мА/см₂) з тонким шаром Pt, де максимум поглинання приходить на ближню ІЧ - область оптичного спектра. Але для візуального виявлення наявності водню в газових сумішах бажано, щоб цей максимум приходився на видиму область. Цього вдалося досягти, використовуючи в оптичному сенсорі плівки WO_3 , які були осадовані імпульсами струму ± 6 мА/см² з періодом 300 мс. З ростом вмісту водню в суміші з повітрям максимум поглинання оптичного сенсора з такою плівкою WO_3/Pt , як це показано на рис.3,б, поступово зміщується в область видимого світла. Застосування у візуальному сенсорі водню (рис.4)

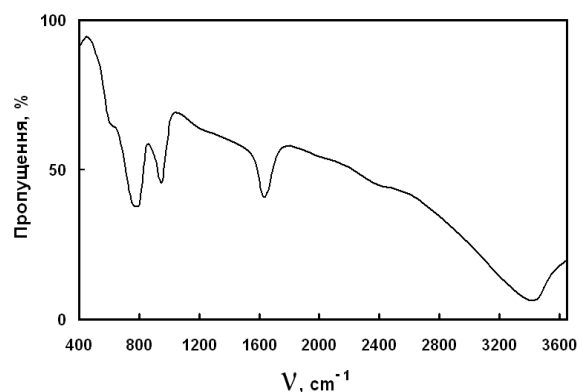


Рис.1,а

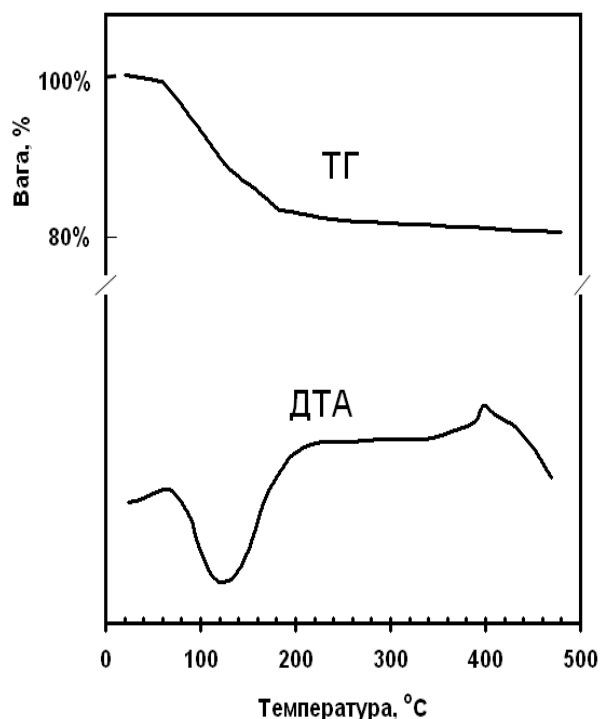


Рис.1,б

Рис. 1 Інфрачервоний спектр (а) і дериватограма (б) WO_3 , осадованого в імпульсному режимі.

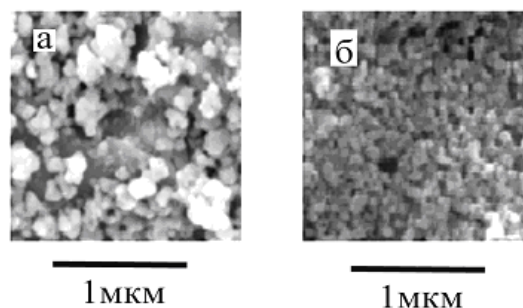


Рис. 2 Електронні мікрофотографії плівок WO_3 , отриманих на катоді при постійному струмі (а) та осадовані знаковмінними імпульсами з періодом 300 мс (б).

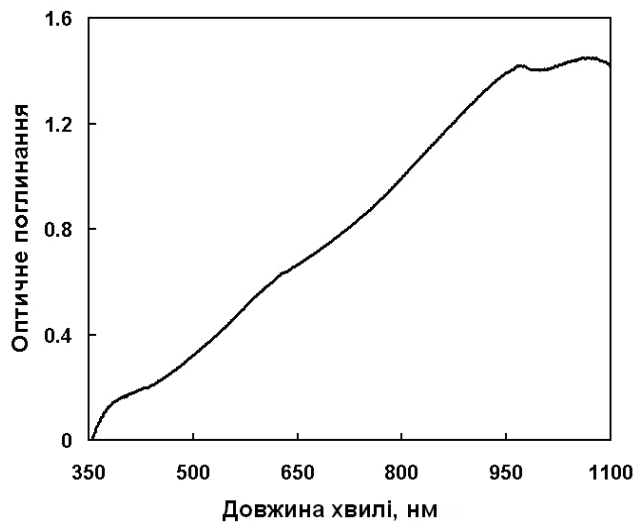
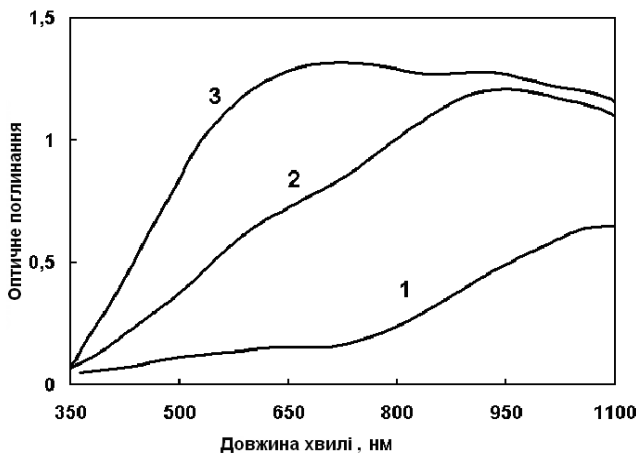


Рис. 3 Спектри оптичного поглинання структур скло/SnO₂/WO₃/Pt: а) з плівкою WO₃, осадженою при постійному струмі 1 мА/см², в атмосфері водню;



б) з плівкою WO₃, осадженою в імпульсному режимі, при дії воднево-повітряною суміші з об'ємним вмістом H₂ 4% (1), 30% (2) и 100% (3). Товщина плівок WO₃ 1 мкм.

плівки WO₃, осадженої в імпульсному режимі до товщини ~1 мкм, дозволило виявляти помітне синє забарвлення сенсора вже при появі водню в концентрації понад 1-2%.

Конструкція такого візуального сенсора включає корпус (1), плівку оксиду вольфраму (2) на підкладці зі скла (3) з струмопровідним шаром SnO₂ (4), тонкий прозорий шар платини (5). У відсутності водню світло в плівці WO₃ не поглинається і завдяки тильному шару білої фарби (6), що розсіює світло, робоча поверхня сенсора виглядає білою. Такий сенсор може

забезпечити своєчасну візуальну індикацію появи вибухонебезпечної концентрації водню в робочому приміщенні. Для візуального визначення вибухонебезпечної концентрації водню в замкнутому об'ємі, наприклад, в акумуляторних відсіках, цистернах, нами були виготовлені сенсори, конструкція яких передбачала можливість встановлення їх в технологічному отворі випробовуваної ємності. Оптичний

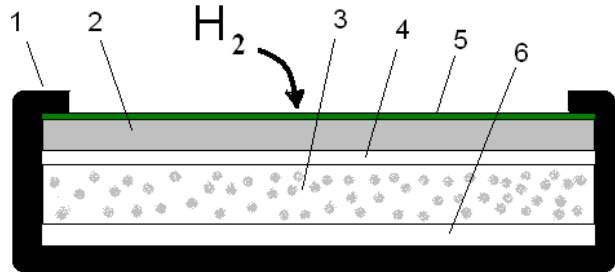


Рис. 4 Схематичне зображення конструкції візуального оптичного сенсора водню, а також фотографія сенсора, призначеного для візуального виявлення вибухонебезпечної концентрації водню в повітрі при відсутності зовнішнього освітлення.

сенсор водню з тильним підсвічуванням від світлодіода для візуального спостереження за появою водню в повітрі в умовах відсутності освітлення показаний на рис.4.

Дослідження часової залежності забарвлення плівок WO₃ з різною кількістю Pt показали,

що осадження більшої кількості каталітично активної платини приводить до більш швидкого хеміхромного забарвлення, але при цьому виникає додаткове ослаблення світла, викликане поглинанням світла кластерами каталітично активного металу. Для оптичних сенсорів, зображених на рис.4, найбільш оптимальне співвідношення між величиною пропущеного світла при знебарвленні та інтенсивністю забарвлення плівок воднем відповідає шару Pt 0,2-0,3 мкг/см². Певним недоліком таких сенсорів є те, що по мірі зменшення концентрації водню в оточуючому газовому середовищі швидкість забарвлення плівки WO₃/Pt істотно знижується і при об'ємному вмісті водню 5% і товщині шару оксиду 1 мкм його час становить вже більше трьох хвилин.

Підвищення швидкодії оптичного сенсора для візуальної оцінки концентрації H₂ можна досягти за рахунок істотного збільшення кількості дрібнодисперсного каталізатора. Такий шар каталізатора практично вже не буде пропускати видиме світло і тому конструкція візуального сенсора (рис.5) відрізняється від конструкції, представленої на рис.4. У ній застосована електрохімічна система з твердим протонпровідним електролітом Sb₂O₅. У якості

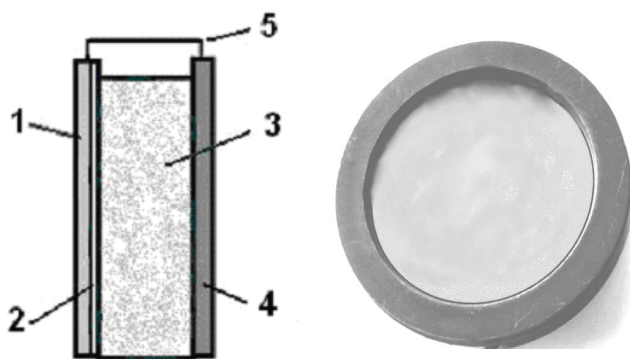


Рис. 5 Схематичне зображення швидкодіючого оптичного сенсора для візуального виявлення вибухонебезпечної концентрації водню в повітрі, а також фотографія виготовленого зразка такого сенсора. 1 — скло з токопровідним шаром SnO₂, 2 — плівка WO₃, 3 — Sb₂O₅, 4 — Pd, 5 — провід з'єднання між SnO₂ і Pd.

каталізатора використовували дрібнодисперсний порошок паладію, який спресовували з таблеткою Sb₂O₅; такий електрод був високопористий та електропровідний.

Плівку WO₃ на струмопровідний шар SnO₂ наносили методом електрохімічного осадження. У такому сенсорі обидва електроди (плівка WO₃ на SnO₂ та шар дрібнодисперсного Pd) з'єднані між собою. При контакті шару паладію з воднево-повітряним середовищем на ньому встановлюється змішаний потенціал, що відповідає рівності струму окислювання водню, по реакції $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, і струму відновлення кисню, по реакції $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$, або $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ [7]. Відмінність цього потенціалу від потенціалу обезбарвленої плівки WO₃ приводить до появи в таблетці Sb₂O₅ електричного поля, що викликає транспорт через неї протонів від каталізатора до плівки WO₃, тоді як кількість електронів, необхідна для збереження електронейтральності оксиду вольфраму, надходить із шару SnO₂. Після завершення процесу забарвлення на плівці WO₃ встановлюється такий же потенціал, що і на шарі паладію, з відповідною до значення цього потенціалу ступеню хеміхромного забарвлення. Виготовлений нами лабораторний зразок оптичного сенсора водню показав перспективність його застосування для своєчасного виявлення вибухонебезпечної (від 2% і більше) концентрації водню в повітрі. Швидкодія забарвлення сенсора у воднево-повітряній суміші при 2-4 об.% H₂ складала 1-3 с, а час його обезбарвлення становив ~10 с.

Висновки

Використання катодного осадження плівок WO₃ в імпульсному режимі дозволило змістити максимум їх забарвлення воднем при наявності тонкого каталітичного шару Pt або Pd з ІЧ-області оптичного спектру у видиму область. Використання їх в оптичних сенсорах водню, призначених для візуальної оцінки концентрації H₂, дозволило підвищити чутливість таких сенсорів. Запропонована конструкція швидкодіючого візуального сенсора водню, у якому транспорт протонів від каталізатора до плівки WO₃ здійснюється крізь

шар протонпровідного твердого електроліту на основі Sb_2O_5 . Виготовлено зразок такого сенсора з часом забарвлення 1-3 с при концентрації водню 2-4 об. %.

Список використаної літератури

1. Козин Л. Ф., Волков С. В., Водородная энергетика и экология.— Киев : «Наукова думка» — 2002. — 336 с.
2. Rifkin J., The Hydrogen Economy.— Tacher Publishin, 2003. — 304 p.
3. Hsu Wen-Chia, Chan Chin-Chien, Peng Chia-Hsiang, Chang Chung-Chieh, Hydrogen sensing characteristics of an electrodeposited WO_3 thin film gasochromic sensor activated by Pt catalyst. // Thin Solid Films. — 2007. — V.516. — P.407–411.
4. Lee K. H., Fang Y. K., Lee W. J., Ho J. J., Chen K. H., Liao K. C., Novel electrochromic devices (ECD) of tungsten oxide (WO_3) thin film integrated with amorphous silicon germanium photodetector for hydrogen sensor. // Sens. Actuators.— 2000. — V.B 69. — P.96-99.
5. S. Nakagomi, K. Okuda, Y. Kokubum, Electrical properties dependent on H_2 gas for new structure diode of Pt–thin WO_3 –SiC // Sens. Actuators — 2003. — V.B 96.— P.364-371
6. 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.
7. Е. А. Укше, Л. С. Леонова, Потенциометрический водородный сенсор с протонным твёрдым электролитом. // Электрохимия — 1992. — Т.28, №10. — С.1427-1437.