

# OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

---

## ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

---

---

УДК 541.135:546.78:535.417

### ОПТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИСЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОКСИДОВ W И Ni ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ CO И H<sub>2</sub>

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

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, проспект  
Акад. Палладина 32/34, 03680, ГСП, Киев-142, Украина, тел.424-22-80, факс 424-3070,  
e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

### ОПТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИСЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОКСИДОВ W И Ni ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ CO И H<sub>2</sub>

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

**Аннотация.** Разработан оптический сенсор для определения концентраций H<sub>2</sub> и CO в смеси с воздухом. Сенсор имеет взрывобезопасное исполнение, которое достигается применением оптической схемы измерения. Испытания такого сенсора в режиме одновременного определения концентрации H<sub>2</sub> и CO показали высокую чувствительность и селективность оптических элементов на основе газохромных пленок WO<sub>3</sub>/Pd и NiOOH. Показано, что основное изменение пропускания света такими пленками наблюдается в области концентраций 0,1 - 4 об. % H<sub>2</sub> или CO в воздухе.

**Ключевые слова:** оптический сенсор, газохромные пленки, водород, монооксид углерода

### ОПТИЧНИЙ МУЛЬТИСЕНСОР НА ОСНОВІ ПЛІВОК ОКСИДІВ W І Ni ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ CO ТА H<sub>2</sub>

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

**Анотація.** Розроблено оптичний сенсор для визначення концентрацій H<sub>2</sub> і CO в суміші з повітрям. Сенсор має вибухобезпечне виконання, що досягається за рахунок застосування оптичної схеми вимірювання. Випробування такого сенсора в режимі одночасного визначення вмісту H<sub>2</sub> і CO показало високу чутливість та селективність оптичних елементів на основі

газохромних плівок  $WO_3/Pd$  та  $NiOOH$ . Визначено, що дані плівки найбільш чутливі до малих концентрацій водню та монооксиду вуглецю в повітрі. Основна зміна пропускання світла такими плівками спостерігається в межах 0,1 – 4 об.%  $H_2$  або  $CO$  в повітрі.

**Ключові слова:** оптичний сенсор, газохромні плівки, водень, оксид вуглецю

## OPTICAL MULTISENSOR BASED ON W AND Ni OXIDE FILMS FOR THE DETERMINATION OF CO AND $H_2$ CONCENTRATION

*G. Ya. Kolbasov, S. V. Volkov, Yu. S. Krasnov, S. S. Fomanyuk*

**Abstract.** An optical sensor for the determination of  $H_2$  and  $CO$  concentration in a mixture with air has been developed. The sensor has an explosion-proof design, which is achieved by the use of an optical measurement scheme. Tests of this sensor during the simultaneous determination of  $H_2$  and  $CO$  concentration showed a high sensitivity and selectivity of optical elements based on gasochromic  $WO_3/Pd$  and  $NiOOH$  films. It has been shown that the main change in light transmission range 0,1-4 vol. %  $H_2$  or  $CO$  in air

**Keywords:** optical sensor, gaschromic films, hydrogen, carbon monoxide

### Вступление

Для своевременного предупреждения возникновения опасных концентраций  $CO$  и  $H_2$  возникает необходимость мониторинга газовой атмосферы в рабочих помещениях и технологических емкостях, при возгорании ряда строительных и химических материалов, выделяющих  $CO$  и  $H_2$  [1], а также при осуществлении безопасного контроля смеси  $CO$  и  $H_2$  в ряде химических процессов [2]. Поэтому разработка технологии изготовления чувствительных и селективных газохромных материалов и сенсоров на их основе является важной задачей для решения этой проблемы.

Большинство современных газовых сенсоров, таких как резистивные и электрохимические сенсоры, поддаются влиянию электромагнитных полей, которые могут приводить к их ошибочному срабатыванию, или к появлению взрывоопасной ситуации в процессе измерений [3]. В оптических сенсорах нет таких ограничений; при этом измерения оптических характеристик, таких как коэффициент преломления или поглощения света [4,5] позволяют с хорошей точностью определять концентрацию взрывоопасных газов за счет увеличения оптического пути прохождения света [3,5]. Использование нескольких селективных к тому или другому газу материалов, нанесенных на световод или прозрачную подложку,

которые изменяют параметры световых лучей (их спектральный состав, или интенсивность) в определенном участке оптического спектра, создает основу для разработки оптических мультисенсоров взрывоопасных (водород) и токсичных (угарный газ) газов в воздухе. При этом пленки ряда оксидных соединений, в частности, оксида вольфрама и гидроксида никеля, могут быть перспективными для применения в таких мультисенсорах.

### Методика эксперимента

Нанесение пленки  $WO_3$  на поверхность стеклянного световода проводилось путем многократного кратковременного погружения его рабочей поверхности в раствор гексахлорида вольфрама в 98%-ном этаноле, который был получен растворением 1 г  $WCl_6$  в 50 мл  $C_2H_5OH$ . Каждый раз после вытаскивания из раствора, световод обдувался потоком воздуха, нагретого до  $70^\circ C$ , что способствовало быстрому испарению молекул этанола и протеканию химической реакции с участием остаточных молекул воды [6]:



с образованием на поверхности световода тонкого слоя оксида вольфрама. Изменение скорости вытаскивания световода из раствора от 1 мм/с на начальном этапе нанесения, до

10 мм/с на его конечной стадии, разрешало получить равномерное покрытие световода пленкой гидратированного  $WO_3$  с развитой поверхностью.

Последующее химическое нанесение тонкого каталитически активного слоя (Pt или Pd) на поверхность  $WO_3$  проводили погружением световода в водный раствор 5%  $PdCl_2$  или  $H_2[PtCl_6]$  на предварительно окрашенной в этаноле пленке  $WO_3$  при температуре  $\sim 60^\circ C$ . При этом на поверхности пленки  $WO_3$  происходило восстановления этих соединений и образование тонкого слоя Pd или Pt, за счет окисления окрашенного соединения  $H_xW(VI+)_{1-x}W(V+)_xO_3$  к бесцветному состоянию  $W(VI+)O_3$ .

Пленки гидроксида никеля получали методом катодного осаждения в гальваностатическом режиме током плотностью от 0,1 до 1 мА/см<sup>2</sup> из раствора 1М нитрата никеля. Подложкой служил токопроводящий слой  $SnO_2$  на стекле. Вольт-амперометрические и интерферометрические исследования процессов катодного осаждения пленок гидроксида никеля из нитратных растворов показали, что более равномерные покрытия осаждаются катодным током величиной  $\sim 0,3$  мА/см<sup>2</sup>. Для измерения толщины и показателя преломления таких пленок в ходе их роста использовался метод двулучевой интерферометрии. Метод основан на одновременной регистрации в процессе осаждения пленки двух интерферограмм, которые образуются лучами монохроматического света с разными углами падения  $\psi_1$  и  $\psi_2$  [7,8]. Усредненное значение оптического показателя преломления составляло  $n = 1,5$ , что намного меньше, чем показатель преломления кристаллического оксида никеля ( $n = 2,37$ ). Такое же значение  $n$  было получено при измерении показателя преломления катодно-осажденной пленки гидроксида никеля методом эллипсометрии [9]. Это связано с тем, что катодно осажденные оксидно-никелевые пленки имеют пористую структуру и содержат химически связанную воду. Регистрация ИК-спектров осадков проводилась на спектрофотометре Specord M80 в кюветах, изготовленных из КВг. Изучение микроструктуры поверхности осажденных пленок оксида никеля проводилось на сканирующем электрон-

ном микроскопе JSM 6700F. Испытания газохромных покрытий  $WO_3$  и  $NiOOH$  проводили на разработанном нами лабораторном образце оптического сенсора с цифровым блоком индикации и сенсорной головкой для определения  $H_2$  и  $CO$ . Конструктивно такой сенсор включает две камеры, в которых измерение концентрации водорода и монооксида углерода проводится независимо друг от друга. При этом прокачка анализируемой газовой пробы проводится отдельно для  $H_2$  и  $CO$ , но, при необходимости, внешнее соединение входов и выходов для этих газов может быть параллельное, или последовательное. В этом случае такой сенсор можно рассматривать как прибор с отдельным определением содержания  $H_2$  и  $CO$  путем переключения тумблера выносного блока, где разные отделения выполняют роль отдельных сенсорных головок для определения  $H_2$  и  $CO$ . На рис.1 (а) показан эскиз сенсорного элемента для измерения содержания  $H_2$ . По пластиковому оптоволокну на него из выносного измерительного блока подается инфракрасный свет ( $\lambda=940$  нм) который, после прохождения по световоду с внешним покрытием  $WO_3/Pt$ , поступает на фотоприемник этого блока. Другие детали, показанные на этом рисунке, защищают световод от внешнего света. На рис.1(б) показан вид камеры для определения содержания  $CO$ . Пластиковое оптоволокну имеет здесь разрыв, куда вставлено стекло с пленкой  $Ni(OH)_2$ , которая частично окрашена до  $NiOOH$ . Пропускание смеси 30% озона с воздухом ускоряет процесс окраски и приводит к полному преобразованию  $Ni(OH)_2$  в  $NiOOH$ . Оптические свойства пленок гидрооксид никеля показали, что при комнатной температуре такая пленка, окрашенная в темно-коричневый цвет, устойчива на воздухе. Но при контакте в газовой среде с  $CO$  происходит ее обесцвечивания до предела, который зависит от концентрации этого газа. При этом прозрачность пленки  $NiOOH$  в области света вблизи 500 нм возрастает в зависимости от концентрации  $CO$  в рабочем объеме. Прокачка газовых смесей для окраски пленки и для анализа  $CO$  осуществлялось с помощью мини компрессора АСН-4 через патрубки (позиция-4 на схеме сенсорного элемента, рис.1(б)).

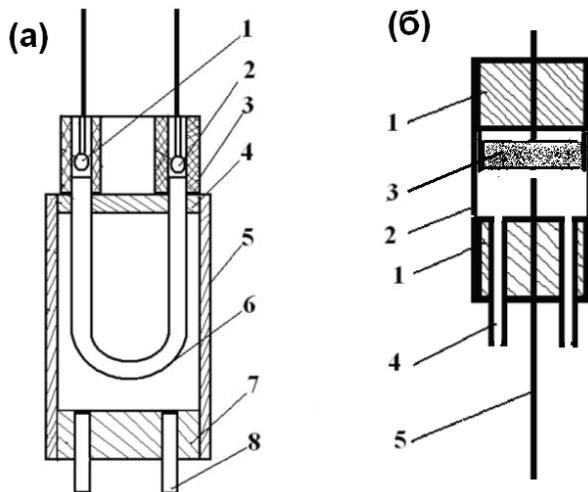


Рис. 1(а): Схема рабочей камеры оптического элемента сенсора для определения водорода, где 1,2 - пластиковое оптоволокно, 3-манжеты, 4 - пробка, 5 - корпус, 6 - стекло с покрытием  $WO_3/Pt$ , 7- пробка, 8 - патрубок для ввода или вывода анализируемой газовой смеси., (б): Схема камеры рабочего элемента сенсора для определения содержания  $CO$ , где 1 - пробки, 2 - корпус, 3 - пленка  $Ni(OH)_2$ , 4 - патрубок для ввода и выхода газовой смеси, 5 - пластиковое оптоволокно.

### Экспериментальные результаты и их обсуждения

Покрытые тонким каталитически активным слоем платины или палладия, электроосажденные пленки  $WO_3$  при действии молекулярного водорода приобретают синюю окраску, интенсивность которой определяется концентрацией водорода в газовой смеси [10-13]; в отсутствие водорода пленка обесцвечивается [14, 15]. В водородно-воздушной среде на катализаторе устанавливается равновесный потенциал, который отвечает равенству на ее поверхности тока окисления водорода, по реакции  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$  и тока восстановления кислорода, по реакции [16].



Приравняв эти токи, получаем уравнение стационарного потенциала платинового водородно-воздушного электрода:

$$E = E^* + [RT/(1-\alpha)F] \ln[O_2] - [RT/(1-\alpha)F] \ln[H_2], \quad (3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса. При комнатной температуре и относительно небольших, не более нескольких процентов по объему, концентрациях водорода в воздухе, уравнения (3) приобретает линейную зависимость  $E$  от  $\log[H_2]$  с наклоном  $0,059/(1-\alpha)$ , где, как и для ионизации кислорода на платине в растворе  $H_2SO_4$ ,  $\alpha \approx 0,5$ . При наличии контакта между платиной и пленкой  $WO_3$ , за счет совместной диффузии электронов и протонов в оксиде устанавливается стационарный потенциал  $E$ , который отвечает определенной степени ее окрашивания. Как и при электрохромной окраске пленок  $WO_3$  за счет инжекции электронов из омического контакта, и протонов - из электролита [8], избыточные электроны заполняют свободную d-орбиталь атомов вольфрама с образованием центров  $W(V^+)$ , являющихся центрами окраски  $WO_3$ , поскольку так называемый «межвалентный переход» избыточного электрона на соседний свободный атом вольфрама происходит с поглощением оптического кванта. Введенные избыточные электроны (в концентрации порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) частично заполняют зону проводимости  $WO_3$ , образованную свободными d- орбиталями атомов вольфрама, что сопровождается смещением уровня Ферми по шкале энергий вглубь зоны проводимости и сдвигом в катодном направлении электрохимического потенциала оксида [8].

Определение потенциала пленки  $WO_3/Pt$  относительно потенциала хлор-серебряного электрода (ХСЕ) после окраски ее водородно-воздушной смесью с разным объемным содержанием водорода, проводили с использованием жидкостного контакта с этим электродом сравнения через водный электролит (0,1н  $H_2SO_4$ ). Полученная при этом зависимость потенциала пленки  $WO_3/Pt$  от содержания водорода в смеси с воздухом приведено на рис.2

Лабораторные испытания газохромных пленок оксида вольфрама показали, что их чувствительность и быстроедействие определяются также толщиной и количеством платины, нанесенной на их поверхность. Полученные при этом временные зависимости окраски пленок  $WO_3/Pt$  газовыми пробами с разным содержанием водорода показали, что оптимальная толщина пленки  $WO_3$  для осуществ-

вления мониторинга газовых смесей с водородом составляла 500 - 800 нм, а слоя платины или палладия - 20-30 нм. При этом скорость окрашивания водородом пленки  $WO_3/Pt$  менялась от 40 до 5 с в зависимости от содержания водорода в воздухе (1- 10 об%). Зависимость величины пропускания света для пленки  $WO_3/Pd$  от содержания водорода в смеси с воздухом показана на рис.3. Восстановление пленки  $WO_3/Pd$  (за счет окисления на воздухе окрашенной формы  $H_xWO_3$ ) происходило за время от 10 с до 2 минут в зависимости от степени окрашивания водородом при 1 и 10 об% соответственно.

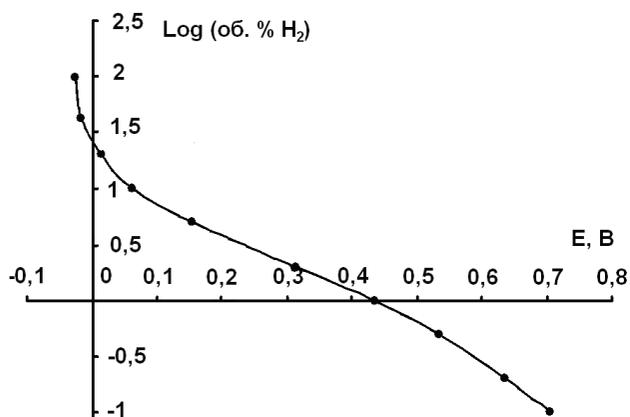


Рис. 2 Зависимость потенциала пленки  $WO_3/Pt$  от содержания водорода в смеси с воздухом.

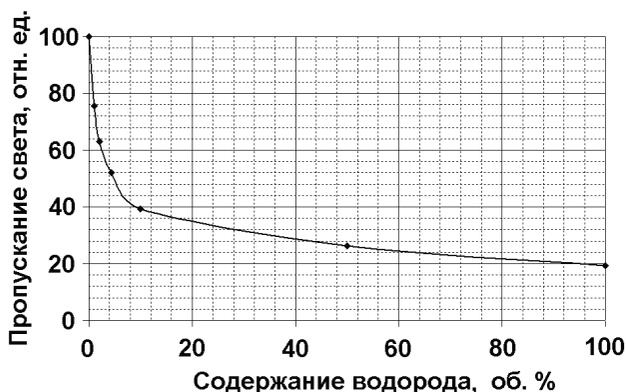


Рис. 3 Зависимости пропускания ИК-света с длиной волны 940 нм от объемного содержания водорода в смеси с воздухом.

Для определения содержания  $CO$  в газовой смеси по изменению оптического пропускания видимого света использовали тонкие пленки гидроксида никеля. Такие пленки селективно

взаимодействуют с  $CO$  и уже при его содержании в воздухе 0,5-1 об.% интенсивность их окраски за время 40-50 с существенно уменьшается. Пропускание смеси 30% озона с воздухом приводит к полному преобразованию пленки  $Ni(OH)_2$  в  $NiOOH$ , за счет чего в течении 20-40 с она окрашивается в темно-коричневый цвет и снова готова к определению  $CO$  в воздухе. Из микрофотографии поверхности такой пленки, приведенной на рис.4, видно, что она пористая и состоит из хаотически соединенных между собою шарообразных зерен размерами 100 - 150 нм.

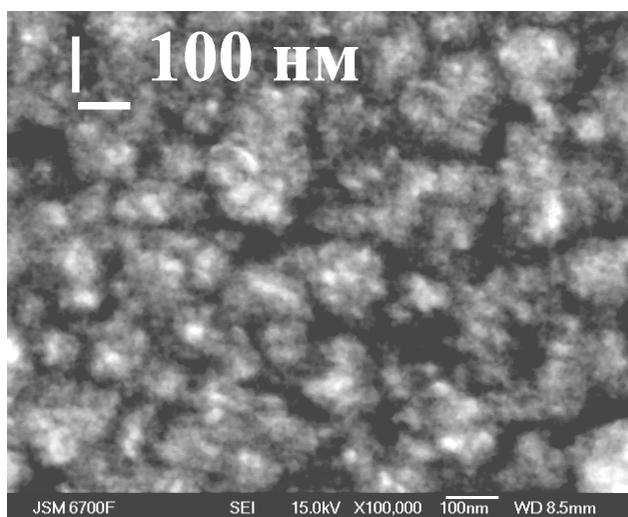


Рис. 4. Микрофотография поверхности пленки оксида никеля толщиной 600 нм, полученной катодным осаждением током 0,35  $mA/cm^2$  на  $SnO_2$  из раствора 1M  $Ni(NO_3)_2$ .

Механизм газохромного обесцвечивания пленки  $Ni(OH)_2$  заключается в том, что при обесцвечивании пленки  $NiOOH$  равновесие смещается в сторону прозрачного  $Ni(OH)_2$  за счет увеличения концентрации протонов, образованных в результате химического взаимодействия  $CO$  с  $H_2O$  и диффундирующих в объеме пленки [17].

Калибровку сенсорного элемента на  $CO$  проводили в воздушной атмосфере с известным содержанием монооксида углерода. В соответствии с результатами измерений оптического пропускания света с длиной волны 500 нм в зависимости от концентрации  $CO$  в рабочем объеме ячейки, для пленки гидроксида никеля толщиной 250 нм наибольшая часть

такого обесцвечивания приходится на область малых концентраций CO (рис.5). Как и в случае пленки  $WO_3/Pt$ , степень окраски пленки NiOOH определяется равновесным потенциалом, который зависит от концентрации CO в воздухе, поэтому в изготовленной нами модели сенсора для одновременного определения CO и  $H_2$  гистерезиса показаний при его калибровке сначала малыми, а затем большими (и наоборот) концентрациями этих газов не наблюдалось.

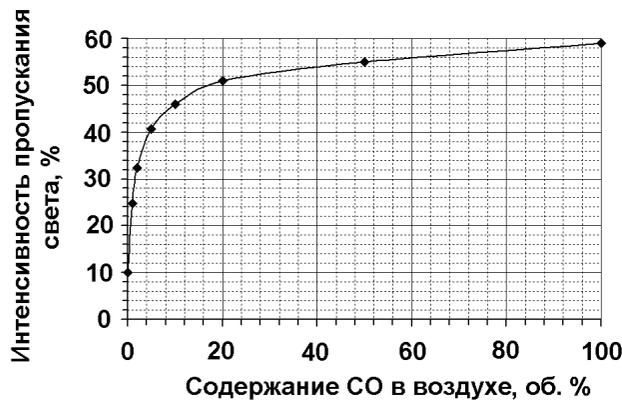


Рис. 5. Интенсивность пропускания света для  $\lambda=500$  нм в зависимости от концентрации CO в рабочем объеме сенсора для пленки гидроксида никеля толщиной 250 нм при значении влажности (50%).

Использование сенсора в режиме одновременного определения  $H_2$  и CO достигалось при подаче синтез-газа к обеим головкам сенсора, измеряющим концентрации  $H_2$  и CO. Измерение концентрации газов проводили поочередно, переключая положение переключателя в цифровом блоке сенсора. При одновременном определении мы использовали типичное соотношение для двух крайних границ объемного содержания CO: $H_2$  - от 1:1 до 1:3. По графикам, приведенным на рис. 3 и рис. 5, определяли зависимости интенсивности пропускания света пленками  $WO_3/Pd$  и NiOOH (на длинах волн 940 и 500 нм) от содержания CO и  $H_2$  в смеси. Результаты определения концентрации  $H_2$  и CO при их объемном соотношении 1:1 и 1:3 представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты нескольких измерений объемного содержания  $H_2$  и CO при их соотношении в анализируемой газовой смеси 1:1 и 1:3.

№ пробы	$H_2$ , об. %	CO, об. %	$H_2$ измер., об. %	CO измер., об. %
1	49,5÷50,5	49,5÷50,5	48,6	52,1
2	“-“	“-“	51,2	49,1
3	“-“	“-“	47,9	51,9
1	24,5÷25,5	74,5÷75,5	24,4	73,5
2	“-“	“-“	22,2	77,2
3	“-“	“-“	27,1	73,9

Как видно из таблицы, отклонение измеренной концентрации компонент синтез газа, от их концентрации в газовой смеси, составляло не более  $1 \div 2$  об. %

## Выводы

Предложена методика изготовления сенсорных элементов на основе пленок  $WO_3/Pd$  и NiOOH для одновременного определения объемного содержания  $H_2$  и CO. Испытание этих пленок в оптическом мультисенсоре при комнатной температуре и среднем значении влажности (50%) показало его высокую чувствительность к водороду и монооксиду углерода. Из анализа концентрационной зависимости пропускания света пленками  $WO_3/Pd$  и NiOOH установлено, что почти 60 % изменения пропускания света происходит в области концентраций водорода и CO в воздухе от 0 до 4 об. %. Таким образом, эти пленки целесообразно использовать в качестве оптических элементов для мультисенсора  $H_2$  и CO.

## Список использованной литературы

1. Н.И. Зенков. Строительные материалы и их поведение в условиях пожара. М. ВИПТШ МВД СССР, 176 с. (1974).
2. А.Л. Лapidус, А.Ю. Крилова. О механизме образования жидких углеводородов из CO и  $H_2$  на кобальтовых катализаторах // Рос. хим. журн., XLIV(1), С. 43-56 (2000).
3. G. Korotcenkov Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our

- choice? // *Mater. Sci. Eng. B*, V.139, pp. 1-23 (2007).
4. S. Sumida, S. Okazaki, S. Asakura, H. Nakagawa, H. Murayama, T. Hasegawa. Distributed hydrogen determination with fiber-optic sensor // *Sensors and Actuators B*, V.108, pp. 508-514 (2005).
  5. J. Dakin, B. Culshaw (Eds.), *Optical Fiber Sensors: Principles and Components*, vol. 1. Artech House, Boston, 344 p. (1988).
  6. J.M. Ortega, A.I. Martinez, D.R. Acosta, C.R. Magana. // *Solar Energy Materials*, 90, pp. 2471-2479 (2006).
  7. А.Т. Васько, Ю.С. Краснов, Ф.Н. Пацюк, С.М. Чумак. Контроль осаждения оптически неоднородных плёнок методом двухлучевой лазерной интерферометрии // *Укр. хим. журн.*, 51(2), с.152-157 (1985).
  8. 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*, 49(15), pp. 2425-2433 (2004).
  9. G. Fu, Z. Hu, L. Xie, X. Jin, Y. Xie, Y. Wang, Z. Zhang, Y. Yang, H. Wu. Electrodeposition of Nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor // *International Journal of Electrochemical science*, 4, pp.1052-1062 (2009).
  10. Г.Я. Колбасов, С.В. Волков, Ю.С. Краснов, С.С. Фоманюк. Высококочувствительный оптический сенсор водорода на основе плёнки оксида вольфрама. // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології Т. 2(8), №3 с. 29-34 (2011).*
  11. K.H. Lee, Y.K. Fang, W.J. Lee, J.J. Ho, K.H. Chen, K.C. Liao. Novel electrochromic devices (ECD) of tungsten oxide ( $WO_3$ ) thin film integrated with amorphous silicon germanium photodetector for hydrogen sensor // *Sensors and Actuators B*, 69(1-2), pp. 96-99 (2000).
  12. S. Nakagomi, K. Okuda, Y. Kokubum. Electrical properties dependent on  $H_2$  gas for new structure diode of Pt-thin  $WO_3$ -SiC // *Sensors and Actuators B*, 96(1-2), pp. 364-371 (2003).
  13. R. Sivakumar, R. Gopalakrishnan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja. Preparation and characterization of electron beam evaporated  $WO_3$  thin films // *Optical Materials.*, 29(6) pp. 679-687 (2007).
  14. Г.Я. Колбасов, С.В. Волков, Ю.С. Краснов, С.С. Фоманюк. Оптический сенсор водорода на основе плёнки оксида вольфрама // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 4, с.27- 32 (2008).*
  15. Yu.S. Krasnov, G.Ya. Kolbasov, V.N. Zaychenko, S.S. Fomanyuk. Optical hydrogen sensor based on tungsten oxide film // *Proceedings of CAOL 2008, 4-th International Conference "Advanced Optoelectronics and Lasers"*, September 28 – October 4, 2008, Alushta, Crimea, Ukraine. pp. 444-446.
  16. Е.А. Укше, Л.С. Леонова. Потенциометрический водородный сенсор с протоном твердым электролитом // *Электрохимия. 28(10), с.1427-1437 (1992).*
  17. С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, Ю.С. Краснов, В.Н. Зайченко. Електрохромні та газохромні властивості тонких плівок гідрооксиду нікелю // *Металлофізика и новейшие технологии. 33 спец. вып., с. 297-306 (2011).*

Стаття надійшла до редакції 07.07.14