

PACS numbers: 07.07.Df, 78.67.Pt, 81.16.Rf, 81.70.Fy, 82.45.Yz, 82.47.Rs, 82.80.-d

Наноструктура и хемихромные свойства гидратированных плёнок WO_3/Pd

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

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Из водных растворов вольфрамата натрия получены нанокристаллические плёнки и порошки вольфрамовых кислот $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 1$ и 2. Исследованы наноструктура, электрохимические, оптические и хемихромные свойства таких плёнок. На основе этих плёнок разработана конструкция и изготовлен лабораторный образец оптического сенсора водорода с большой чувствительностью к водороду в области малых концентраций этого газа в водород-воздушных смесях (до значения менее 0,01 об. % $[\text{H}_2]$).

З водних розчинів вольфрамату натрію одержано нанокристалічні плівки й порошки вольфрамових кислот $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з $n = 1$ і 2. Досліджено наноструктуру, електрохімічні, оптичні й хеміхромні властивості таких плівок. На основі цих плівок розроблено конструкцію і виготовлено лабораторний зразок оптичного сенсора водню з великою чутливістю до водню в області малих концентрацій цього газу у воднево-повітряних сумішах (до значення меншого за 0,01 об. % $[\text{H}_2]$).

The nanocrystalline films and powders of tungstic acids $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $n = 1$ and 2 are obtained from sodium tungstate aqueous solution. The nanoscale structure, electrochemical, optical, and chemichromic properties of these films are studied. A design of optical hydrogen sensor is developed, and its laboratory specimen is made on the base of these films with high hydrogen sensitivity in the range of low hydrogen concentration in the hydrogen-air mixture (down to under 0.01 vol. % $[\text{H}_2]$).

Ключевые слова: плёнки вольфрамовых кислот, наноструктура, оптический сенсор водорода.

(Получено 18 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

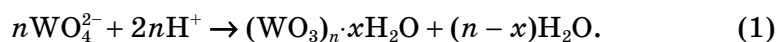
Плѐнки гидратированного оксида вольфрама при контакте с катализатором (Pt, Pd), обладают свойством обратимо окрашиваться молекулярным водородом. Это свойство плѐнок оксида вольфрама, или хемихромизм, менее изучено, чем их электрохромизм, или обратимое окрашивание под действием катодного тока в электролите, содержащем протоны. В обоих случаях такое окрашивание происходит за счёт инъекции в объѐм плѐнки равного количества электронов и протонов [1]. При этом электроны (в концентрации порядка 10^{21} см^{-3}) заполняют свободные d -орбитали $W(VI^+)$ -центров и восстанавливают их до $W(V^+)$ -центров, которые и являются центрами окраски оксида, где за счёт энергии поглощённого кванта света происходит «межвалентный переход» их избыточного электрона на соседний $W(VI^+)$ -центр [2]. Заряд таких электронов скомпенсирован в плѐнке подвижными протонами, в виде ионов H_3O^+ , и наличие в структуре оксида большого количества молекул воды способствует высокой подвижности таких ионов в объѐме плѐнки.

Хорошими электрохромными и хемихромными свойствами обладают аморфные плѐнки гидратированного оксида вольфрама, полученные катодным осаждением из перекисного электролита на основе вольфрамата натрия. На основе результатов исследования оптических и электрохимических свойств таких плѐнок [3, 4] нами были разработаны оптические сенсоры водорода с чувствительностью 1 об.% H_2 в смеси с воздухом [5, 6]. Однако, в отличие от электрохимического, химический метод позволяет, когда это необходимо, наносить плѐнку гидратированного оксида вольфрама непосредственно на поверхность стекла. Поэтому наноструктурированные плѐнки гидратированного оксида вольфрама были получены нами также химическим осаждением, из сернокислых растворов вольфрамата натрия с различными значениями pH. В данной работе приведены результаты исследования наноструктуры, оптических, электрохимических и хемихромных свойств таких плѐнок, на основе которых нами был изготовлен опытный образец оптического сенсора водорода, с повышенной (до $\approx 0,001$ об.%) чувствительностью в области малых концентраций H_2 .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы плѐнок гидратированного оксида вольфрама на стекле, а также на подложках из стекла с прозрачным токопроводящим слоем SnO_2 , были получены химическим методом [7], путѐм многократного кратковременного погружения в раствор WCl_6 в 98%-ном этаноле, с последующим обдувом воздухом, нагретым до $\approx 70^\circ\text{C}$. Химическое осаждение таких плѐнок выполняли также из водного

раствора вольфрамата натрия, при значениях pH в интервале от pH = 9 до pH = 1 за счёт добавления в него рассчитанного количества серной кислоты. Добавление в такие растворы при температуре 90–100°C оксалата натрия приводило к конденсации паравольфратных ионов с образованием метавольфрамовых кислот $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ по реакции [8]:



При этом образованные в растворе нанокристаллы этих кислот осаждались на поверхности стекла в виде плёнки гидратированного оксида вольфрама. Таким же химическим методом, как и в работах [9, 10], были получены также порошки моногидрата $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (жёлтой вольфрамовой кислоты) и дигидрата $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (белой вольфрамовой кислоты). Химическое нанесение каталитически активного к водороду тонкого слоя Pd на предварительно окрашенные в парах этанола плёнки гидратированного WO_3 выполнялось из 5%-го раствора PdCl_2 , за счёт протекания реакции электронно-ионного обмена.

Толщину и значение показателя преломления осажждённых плёнок гидратированного WO_3 в видимой области оптического спектра определяли на поляризационно-интерференционном микроскопе 'Biolar-PI'. Рентгенофазовый состав оксидных плёнок определяли на порошках, полученных удалением осадка со стеклянной подложки, на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение при $V = 30$ кВ). Размер кристаллитов в исследованных порошках оценивали из ширины рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера.

Измерения электрохимических характеристик плёнок, осажждённых на стекло со слоем SnO_2 , выполнялись в прозрачной электрохимической ячейке, заполненной 0.5M H_2SO_4 , с платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения (ХСЭ), относительно которого даны все приведённые значения потенциала (E). При этом зависимость оптических показателей преломления $n(E)$ и поглощения $k(E)$ на длине волны 1 мкм определяли из анализа интерферограмм, полученных в ходе электрохимического осаждения плёнки гидратированного WO_3 по методике, аналогичной уже описанной нами ранее в работе [3]. Осаждение выполнялось 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, выполнялась 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 0,4 В, 0,2 В, 0 В, –0,2 В и –0,4 В, которые периодически последовательно задавались на ка-

тоде при осаждении. Определение значений n и k плёнки WO_3 при каждом таком значении её потенциала выполнялось путём компьютерного анализа этих экспериментальных интерферограмм, с использованием приведённых в [11] уравнений для расчёта коэффициента отражения в оптической системе поглощающая плёнка на прозрачной, либо на поглощающей подложке.

Лабораторные испытания изготовленных оптических сенсоров водорода выполнялись с использованием прибора ППИГ для отбора проб газов, путём прокачивания водород-воздушных смесей с различным объёмным содержанием водорода через рабочий объём сенсора. Концентрацию водорода определяли с использованием выносного блока индикации, по показаниям ЖК-дисплея цифрового милливольтметра PAN.PM128 этого блока. В качестве источника света и фотоприёмника в оптическом сенсоре использовались ИК-светодиод L-934F3C и ИК-фототранзистор L-934P3C фирмы Kingbright (с максимумом излучения и фоточувствительности на $\lambda = 940$ нм).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены рентгенограммы, полученные нами для $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а, размер кристаллитов $\cong 200$ нм, орторомбическая структура, JCPDS №43-0679 [12]) и $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, б; размер кристаллитов $\cong 70$ нм; моноклинная структура из чередующихся плоских слоёв $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и молекул воды, JCPDS №18-1420 [8, 10, 13]), а также

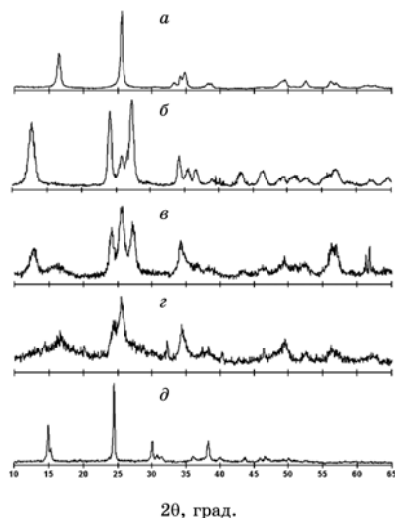


Рис. 1. Рентгенограммы порошков жёлтой $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и белой $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б) вольфрамовых кислот, а также осадков на стекле из водных сернокислых растворов Na_2WO_4 с $\text{pH} = 1$ (в), 3 (г) и 6 (д).

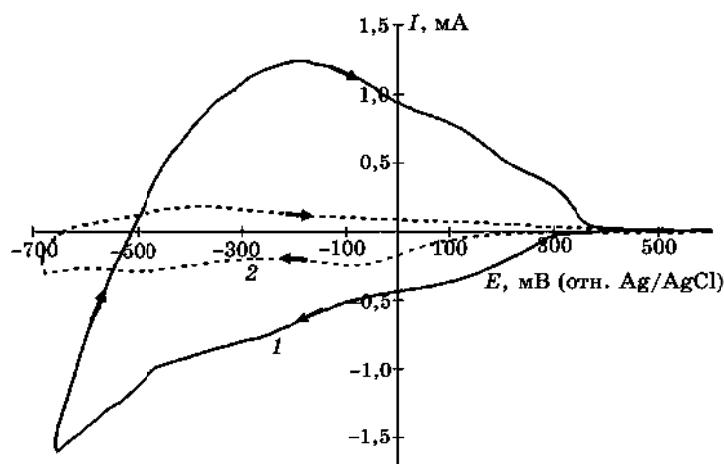


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы плёнок, осаждённых на стекло со слоем SnO_2 (до толщины $\cong 300$ нм на площади 3 см^2) из раствора с $\text{pH} = 3$ (1) и $\text{pH} = 1$ (2).

рентгенограммы осадка на стекле из сернокислых растворов вольфрамата натрия с $\text{pH} = 1, 3$ и 5 (рис. 1, ε – δ). Из их сопоставления видно, что в структуре плёнок, осаждённых на стекло из растворов с $\text{pH} = 1$ и $\text{pH} = 3$, имеются нанокристаллиты гидратов обоих типов, но в первом случае в плёнке доминируют кристаллиты $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ размером $\cong 70$ нм, а во втором — кристаллиты $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ размером $\cong 100$ нм. Рефлексы, которые имеются на рентгенограмме осадка, полученного из раствора с $\text{pH} = 5$, не соответствуют моно- и дигидрату оксида вольфрама, но их можно отнести к одной из форм гидрата $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с $x < 1$, в виде кристаллитов размером $\cong 320$ нм. Рентгенограммы с теми же рефлексами были получены и для осадка из раствора с $\text{pH} = 9$, с размером кристаллитов $\cong 400$ нм.

Из циклических вольтамперограмм, приведённых на рис. 2, видно, что количество носителей заряда (электронов и протонов), которые могут быть инжектированы в плёнку, при её осаждении из раствора с $\text{pH} = 3$, примерно в 3 раза больше, чем в плёнку, осаждённую при $\text{pH} = 1$.

Такое различие связано с низкой электронной проводимостью белой вольфрамовой кислоты, которая доминирует в осадке при $\text{pH} = 1$. Наличие в структуре этой кислоты слоёв из молекул воды способствует её высокой протонной проводимости, но препятствует электронной проводимости. Поэтому белая вольфрамовая кислота, в отличие от жёлтой, практически не обладает электрохромным, а также хемихромным эффектом. На рисунке 3 приведены спектры электрохромного окрашивания плёнок, полученных из растворов с $\text{pH} = 1$ и 3 . На длине волны 1000 нм степень окрашивания плёнки с большим

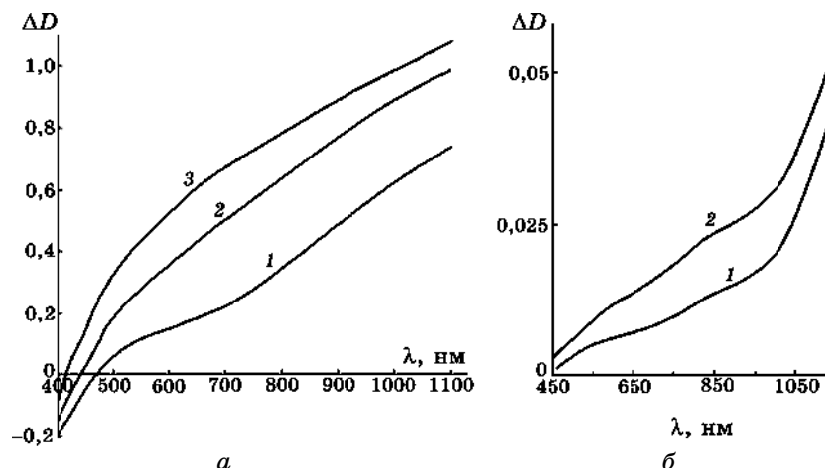
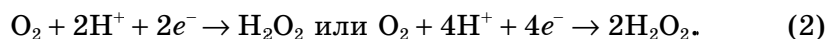


Рис. 3. Спектры окрашивания плёнок, осаждённых из раствора: с pH = 3 (а) при значениях потенциала — 0,2 В (1), 0,4 В (2) и 0,6 В (3); с pH = 1 (б) при потенциале — 0,4 В (1) и 0,8 В (2).

числом нанокристаллитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ почти в 40 раз больше, чем у плёнки, где доминируют нанокристаллиты $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отрицательные значения величины изменения оптической плотности плёнки ΔD при катодном смещении её потенциала в области $\lambda < 475$ нм (рис. 3, а) вызваны смещением края собственного поглощения оксида в область более коротких длин волн из-за частичного заполнения инжектированными электронами его зоны проводимости [3].

Значения оптических показателей k и n плёнки $\text{WO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ определяются количеством инжектированных в неё электронов и протонов, от чего зависит и электрохимический потенциал этой плёнки. При контакте плёнки оксида с каталитически активным к водороду слоем Pt или Pd, её потенциал в равновесных условиях равен потенциалу слоя катализатора, значение которого определяется концентрацией водорода. В водород-воздушной смеси на катализаторе устанавливается смешанный потенциал, который отвечает равенству на его поверхности тока окисления водорода, по реакции $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$, и тока восстановления кислорода, по реакции [5]:



Приравнивая эти токи, получаем для стационарного потенциала электрода водород-воздушного электрода из Pt или Pd:

$$E = E^* + \{RT/(1 - \alpha_0)F\} \ln[\text{O}_2] - \{RT/(1 - \alpha_0)F\} \ln[\text{H}_2], \quad (3)$$

где α_0 — коэффициент переноса. При комнатной температуре и отно-

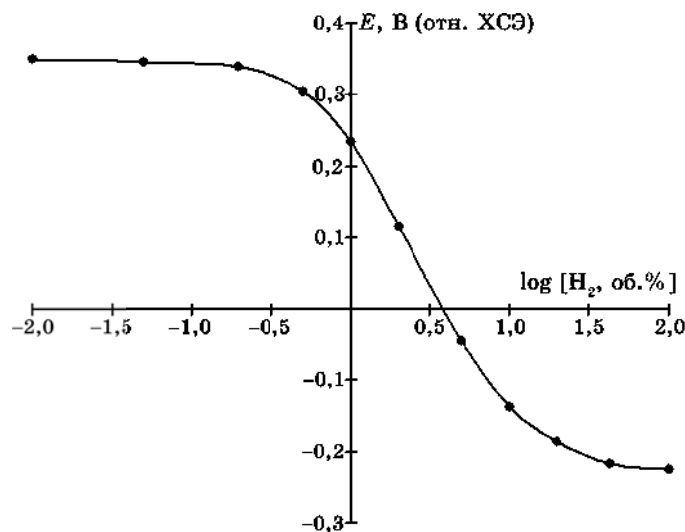


Рис. 4. График зависимости потенциала плёнки $WO \cdot H_2O/Pd$ от содержания водорода в смеси с воздухом при 100%-й влажности.

сительно небольших, не более нескольких процентов по объёму, концентраций водорода в воздухе, уравнение (3) приводит к линейной зависимости E от $\log[H_2]$ с наклоном $0,059/(1 - \alpha_0)$, где, как и для ионизации кислорода на платине в растворах H_2SO_4 , $\alpha_0 \approx 0,5$. При омическом контакте плёнки $WO \cdot H_2O$ и катализатора совместная диффузия из него в оксид электронов и протонов приводит к тому, что такой же стационарный потенциал устанавливается и у слоя оксида, чему также соответствует определённая степень его окрашивания. При этом введённые избыточные электроны частично заполняют зону проводимости $WO \cdot H_2O$, образованную свободными d -орбиталями атомов вольфрама, что приводит к смещению уровня Ферми оксида по шкале энергий вглубь зоны проводимости и сдвигу в катодном направлении его электрохимического потенциала.

Определение потенциала плёнки $WO \cdot H_2O/Pd$ относительно потенциала хлорсеребряного электрода после окрашивания ее водород-воздушной смесью с различным объёмным содержанием водорода выполняли, приводя плёнку в жидкостной контакт с этим электродом через протонсодержащий водный электролит (0,5М H_2SO_4). Полученная при этом зависимость потенциала плёнки $WO \cdot H_2O/Pd$ от содержания водорода в смеси с воздухом приведена на рис. 4.

На рисунке 5 приведены полученные нами зависимости $n(E)$ и $k(E)$ для плёнки гидратированного оксида вольфрама $WO \cdot H_2O$ на длине волны 1 мкм.

Из рисунка 5 видно, что область отрицательных значений потенциала характеризуется ослаблением зависимости $n(E)$, тогда как

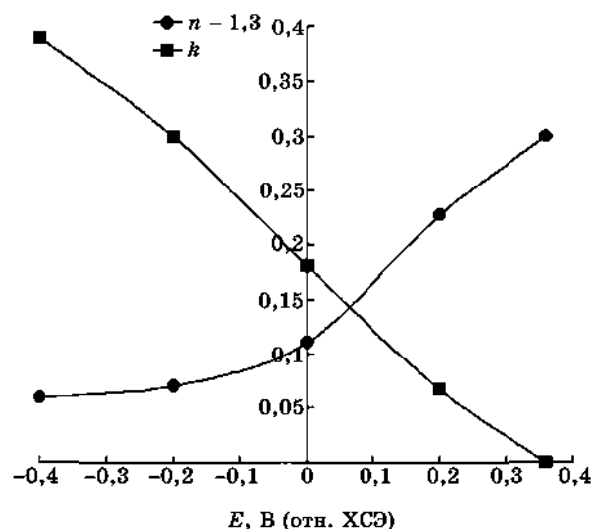


Рис. 5. Значения n (уменьшенные на 1,3) и k на длине волны 1 мкм у плёнки $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от её потенциала.

значение k продолжает расти. Это вызвано смещением максимума растущего оптического поглощения плёнки WO_3 по мере уменьшения её потенциала до $-0,4\text{В}$ в область более коротких длин волн (до $\cong 700\text{ нм}$) [4], что для зависимости $n(E)$ на длине волны 1 мкм соответствует началу постепенного перехода в область аномальной дисперсии.

Полученные экспериментальные результаты указывают на возможность создания оптического сенсора водорода с повышенной чувствительностью в области малых концентраций $[\text{H}_2]$, которая была реализована в изготовленном нами экспериментальном образце такого сенсора. Повышение чувствительности к водороду в этом оптическом сенсоре с плёнкой $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ (до значения менее чем $0,01\%$ H_2 в смеси с воздухом) было достигнуто за счёт использования в нём эффекта нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) инфракрасного света границей раздела стекло/оксид. Как схематично показано на рис. 6, в этом сенсоре свет от ИК-светодиода проходил по светопроводу в виде согнутой палочки из стекла марки пирекс, поверхность которого была покрыта тонким слоем $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$, и попадал на ИК-фототранзистор.

Луч света в этом светопроводе испытывал многократное, полное внутреннее отражение от границы раздела между стеклом и плёнкой $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Электромагнитное поле световой волны не обрывается на такой границе раздела, а существует и в слое WO_3 , с быстрым убыванием по мере углубления в него на расстояние порядка половины длины волны. Окрашивание плёнки $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ водородом приводит к

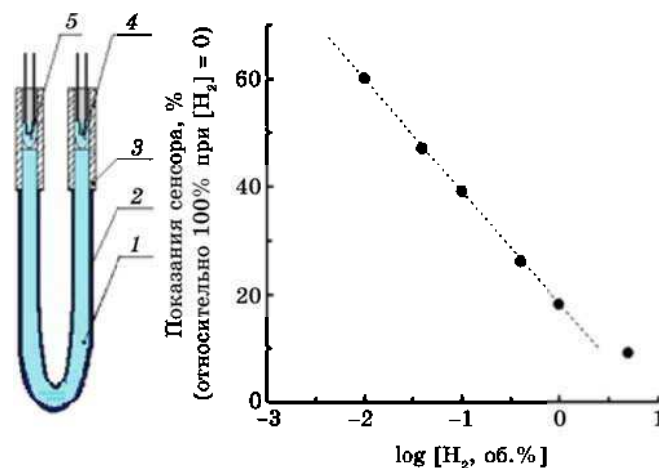


Рис. 6. Схематическое изображение рабочей части оптического сенсора водорода: 1 — стеклянный светопровод; 2 — тонкая хемихромная плёнка $WO_3 \cdot H_2O/Pt$; 3 — фиксирующие трубки; 4 — ИК-светодиод; 5 — ИК- фототранзистор и зависимость показаний дисплея измерительного блока сенсора от логарифма объёмного содержания H_2 в анализируемой водород-воздушной смеси.

поглощению части энергии световой волны и уменьшению интенсивности света после отражения. Ослаблению интенсивности отражённого света содействует также уменьшение n оксидной плёнки, значение которого на длине волны 1 мкм при окрашивании $WO_3 \cdot H_2O$ приближается к значению n у стекла.

Так как сенсор имеет высокую чувствительность к водороду (увеличение объёмного содержания водорода в смеси с воздухом от 0% до 5% сопровождалось изменением показаний на цифровом ЖК-дисплее блока индикации от 100 до 9-ти), его калибровочный график на рис. 6 представлен в полулогарифмическом масштабе. Из него видно, что в области изменения $[H_2]$ от 0,01% до 1% зависимость показаний блока индикации от $\log[H_2]$ близка к линейной. При найденных значениях n и k слоя $WO_3 \cdot H_2O$ такая же зависимость от объёмного содержания водорода была получена нами для интенсивности ИК-света, регистрируемого фототранзистором на $\lambda = 1$ мкм, методом компьютерного моделирования по формулам Френеля для НПВО [14]. При этом уменьшение интенсивности света от 100% (в отсутствие водорода) до $\approx 60\%$ при об. $[H_2] = 0,01\%$ и до $\approx 10\%$ при об. $[H_2] = 1\%$ соответствовало случаю, когда в светопроводе реализуется семикратное отражения света границей раздела стекло/слой оксида при угле падения, близким к 76° . Размещение ИК-светодиода и фототранзистора в удалённом измерительном блоке сенсора и соединение их с концами стеклянного светопровода длинными отрезками

оптического волокна позволяет обеспечить измерения концентрации водорода без электрических проводников и тем самым гарантировать взрывобезопасность выполнения таких измерений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Amsterdam: Elsevier: 1995).
2. Se-H. Lee, H. M. Cheong, P. Liu et al., *Electrochim. Acta*, **46**, No. 13–14: 1995 (2001).
3. Yu. S. Krasnov and G. Ya. Kolbasov, *Electrochim. Acta*, **49**, No. 15: 2425 (2004).
4. Yu. S. Krasnov, S. V. Volkov, and G. Ya. Kolbasov, *J. of Non-Crystalline Solids*, **352**, No. 38–39: 3995 (2006).
5. Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, В. Н. Зайченко, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, № 3: 40 (2006).
6. Г. Я. Колбасов, С. В. Волков, Ю. С. Краснов, С. С. Романюк, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, № 4: 27 (2008).
7. J. Shieh, H. M. Feng, M. H. Hon, and H. Y. Juang, *Sensors and Actuators*, **B86**, No. 1: 75 (2002).
8. Y.-G. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators*, **B87**, No. 1: 63 (2002).
9. M. Sun, N. Xu, Y. W. Cao, J. N. Yao, and E. G. Wang, *J. Mater. Res.*, **15**, No. 4: 927 (2000).
10. Y. Tanaka, M. Miyayama, M. Hibino, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **171**, No. 1–2: 33 (2004).
11. М. М. Колтун, *Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии* (Москва: Наука: 1979).
12. S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, and M. Sriyudthsak, *Ceramics International*, **33**, No. 6: 931 (2007).
13. Q. Sun, J. Luo, Z. Xie, J. Wang, and X. Su, *Materials Letters*, **62**, No. 6: 2992 (2008).
14. В. И. Якутин, О. Г. Струков, *Успехи химии*, **16**, № 8: 1504 (1972).