

УДК 541.135/.135.5:535.65

ГАЗОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, ВОЛЬФРАМА И НИКЕЛЯ

Фоманюк С.С., Шпак И.А., Колбасов Г.Я., Краснов Ю.С.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: Kolbasov@ionc.kiev.ua*

Проведены исследования оптических свойств пленок оксидов ванадия, вольфрама и никеля, в газовой атмосфере, содержащей водород и СО. Пленки были получены электроосаждением и химическим осаждением из водных растворов. Установлено, что пленки оксидов ванадия(V) и вольфрама (VI) с платиновым катализатором на их поверхности обратимо изменяют цвет при действии газообразного водорода при комнатной температуре и нормальной влажности. Пленки оксида вольфрама более чувствительны к водороду в воздухе. Пленки оксида ванадия (V) оказались чувствительными к кислороду в атмосфере водорода. Исследование влияния монооксида углерода на оптические свойства пленок гидроксида никеля показало, что при комнатной температуре такая пленка, после предварительного окрашивания в темно-коричневый цвет за счёт окисления до NiOOH, устойчива на воздухе. Но при контакте в газовой ячейке с СО происходит её обесцвечивание до величины, зависящей от концентрации этого газа. Исследование процессов газохромного обесцвечивания пленок NiOOH показало, что уже при нормальном значении влажности (50-65 %) и комнатной температуре пропускание света при 1 об.% содержании СО в воздухе изменяется почти на 20 %. Эти данные показывают перспективность использования пленок NiOOH / α -Ni(OH)₂ в качестве чувствительных оптических элементов сенсоров угарного газа.

Ключевые слова. газохромные пленки, оксид ванадия, оксид вольфрама, гидроксид никеля, оптические газовые сенсоры.

PACS numbers: 07.07.Df, 78.66.-w

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе в техническом перевооружении промышленности важная роль принадлежит автоматизации технологических процессов на базе применения вычислительной техники, робототехнических систем и аппаратов разного назначения. С ростом промышленного производства увеличивается потребность в газоанализаторах, необходимых для контроля за технологическими процессами, а также за производственными выбросами токсичных и взрывоопасных веществ. Совершенствование многих таких процессов, их безаварийность и экологическая безопасность определяется надежностью и быстродействием автоматических аналитических приборов на основе газовых сенсоров, как автономных, так и таких, что входят в состав систем контроля, регулирование и управление. В последнее время возрос интерес к использованию в качестве газочувствительных элементов материалов на основе оксидов металлов, для которых характерно изменение

оптических свойств за счет обратимой хемосорбции активных газов на их поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Газохромные пленки оксидов ванадия, вольфрама и никеля получали методами катодного и золь-гель осаждения. Пленки оксида ванадия (V) на подложку SnO_2 были нанесены золь-гель методом с последующей термической обработкой при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$. После этого на пленку оксида ванадия (V) электроосаждением наносился тонкий (20-30 нм) каталитический слой Pt. Пленки WO_3 получали методом катодного осаждения из электролитов на основе вольфрамата натрия и серной кислоты [1]. Нанесение платинового каталитического покрытия на пленки V_2O_5 и WO_3 осуществляли за счет контактного обмена между заряженной поверхностью оксида и комплексными ионами $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ в 5% растворе платинохлористой кислоты H_2PtCl_6 . Такая методика позволяет осаждать платину на поверхностно активные центры и контролировать ее количество [2]. Катодное осаждение пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ проводилось из водно-спиртовых электролитов на основе нитрата никеля [1].

Полученные пленки проверялись на предмет окраски водородом для структур $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$, WO_3/Pt и обесцвечивания монооксидом углерода NiOOH до $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в герметичной газовой ячейке.

Водород получали электрохимическим разложением воды в герметичном электролизере низкого давления. Монооксид углерода получали химическим разложением муравьиной кислоты в 98%-ном растворе серной кислоты.

Газовые смеси готовили в герметичных сосудах и тестировали с помощью установки изображенной на схеме (рис. 1). В лабораторных экспериментах чаще всего блок индикации объединяли через АЦП с персональным компьютером для регистрации спектров и кинетики процессов газохромной окраски.

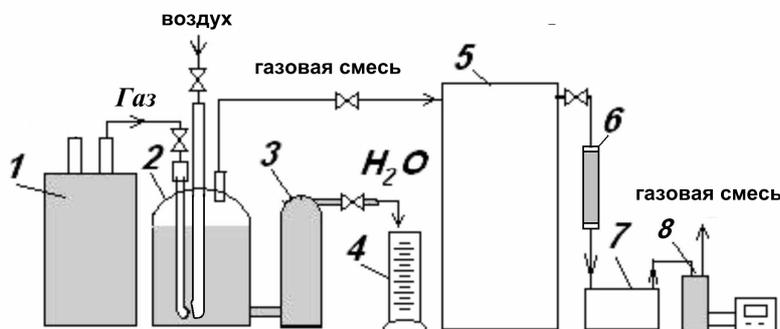
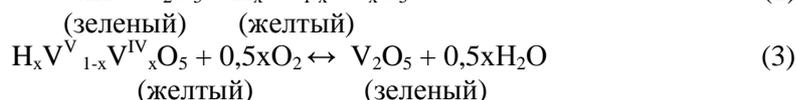


Рис.1. Установка для исследования газохромных эффектов в пленках $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$, WO_3/Pt и NiOOH где: 1- газовый генератор, 2 - стеклянный герметичный цилиндр для приготовления пробы газа, 3 - вспомогательный цилиндр, заполненный водой, 4 - измерительный цилиндр, 5 - прибор для отбора и хранения проб газа, 6 - осушительная колонка (порошок P_2O_5), 7 - компрессор АСН-4, 8 - оптический сенсор на основе испытуемых пленок с блоком индикации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки оксида ванадия (V) и вольфрама (VI) с платиновым катализатором способны обратимо изменять цвет окраски под действием водорода. Так, например, пленки оксида ванадия (V) в атмосфере водорода изменяют цвет с зеленого на желтый. При действии кислорода воздуха проходит обратный процесс изменения цвета на зеленый. Этот эффект можно объяснить протеканием следующих реакций:

Pt



Измерение спектров поглощения такой пленки (рис. 2) показало, что под действием водорода в видимом участке спектра поглощения света уменьшается, а в ближней инфракрасной области - увеличивается.

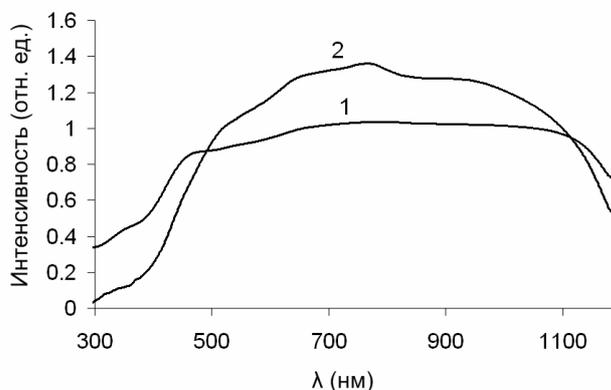


Рис.2. Спектры поглощения пленки $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ в атмосфере воздуха (1) и водорода (2).

Измерение оптического отклика такой пленки при $\lambda=750$ нм (рис. 3) показало, что этот процесс обратимый. Причем было установлено, что скорости реакций восстановления водородом как видно на рис. 3 и обратного окисления на воздухе одинаковы. Равновесие реакции 3 при появлении кислорода быстро смещается в сторону образования зеленого V_2O_5 . Такие пленки чувствительны к появлению кислорода в атмосфере водорода и могут применяться для контроля емкостей, содержащих водород на предмет появления в их объеме кислорода.

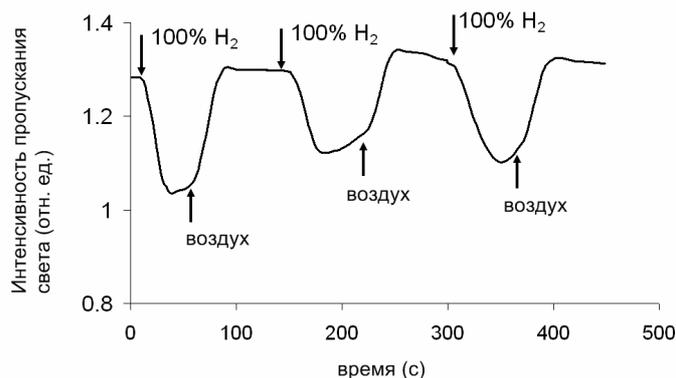
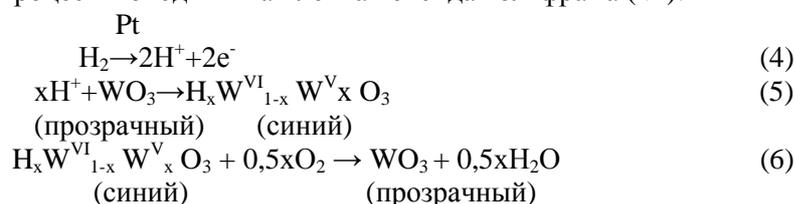


Рис. 3. Оптический отклик пленки V_2O_5/Pt ($\lambda = 750$ нм) при действии водорода и воздуха.

Похожие процессы походят и на пленках оксида вольфрама (VI):



В отличие от пленок оксида ванадия, пленки оксида вольфрама более чувствительны к появлению водорода в воздухе. При возникновении взрывоопасной газовой смеси водорода с кислородом такая пленка окрашивается в синий цвет. Причем содержание водорода в смеси с кислородом влияет как на изменение интенсивности окрашивания так и на быстрдействие процесса. На рис. 4 представлено спектры поглощения пленки WO_3/Pt где показано, что в зависимости от содержания водорода в воздухе интенсивность поглощения света в видимой области увеличивается. При малых концентрациях водорода максимум окрашивания пленок оксида вольфрама (VI) приходится в основном на ближнюю ИК область. Увеличение объемного содержания водорода приводит к смещению максимума газохромного окрашивания в область видимого света, что приводит к окраске прозрачного WO_3 в синий цвет.

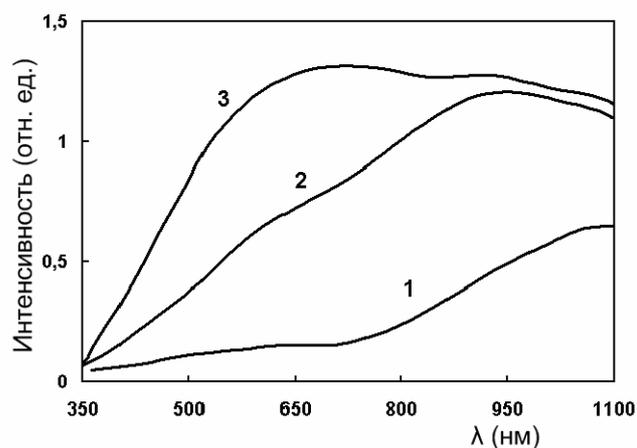


Рис. 4 Спектры поглощения света газохромной пленкой WO_3/Pt , в водородно-воздушной смеси с объемным содержанием H_2 4% (1), 30% (2) и 100% (3).

Увеличение процентного содержания водорода в воздухе также влияет на быстрдействие процессов окрашивания пленки WO_3/Pt . Как видно из рис. 5 и рис. 6, скорость окрашивания и обесцвечивания увеличивается в 5 раз при увеличении содержания водорода от 5 об% до 15 об%.

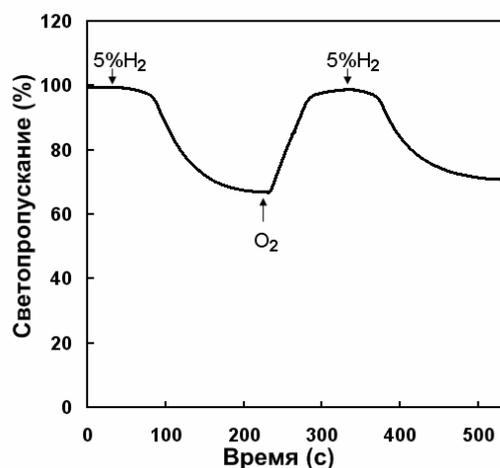


Рис. 5 Зависимость оптического отклика пленки WO_3/Pt от времени в двух циклах окрашивания смесью воздуха с 5 об. % H_2 и следующим обесцвечиванием кислородом воздуха без водорода.

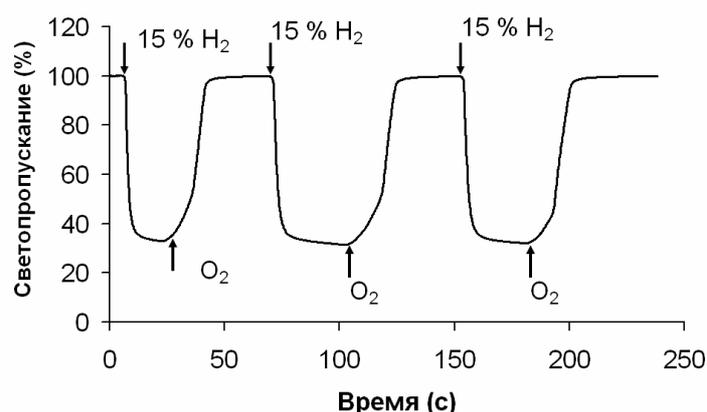


Рис. 6 Зависимость оптического отклика пленки WO_3/Pt от времени в трех циклах окрашивания смесью воздуха с 15 об. % H_2 и последующим обесцвечиванием кислородом воздуха без водорода.

Исследование влияния монооксида углерода на оптические свойства плёнок гидроксида никеля показало, что при комнатной температуре такая плёнка, после предварительного окрашивания в тёмно-коричневый цвет за счёт окисления до $NiOOH$, устойчива на воздухе. Но при контакте в газовой ячейке с CO происходит её обесцвечивание до величины, зависящей от концентрации этого газа. Спектры оптического пропускания света до действия CO и после этого действия показаны на рис. 7. Согласно результатам измерений оптического пропускания света на длине волны 500 нм, в зависимости от концентрации CO в рабочем объёме ячейки (таблица 1), для плёнки гидроксида никеля толщиной 250 нм наибольшая часть её обесцвечивания приходится на область концентраций CO 1 ÷ 5 об. %.

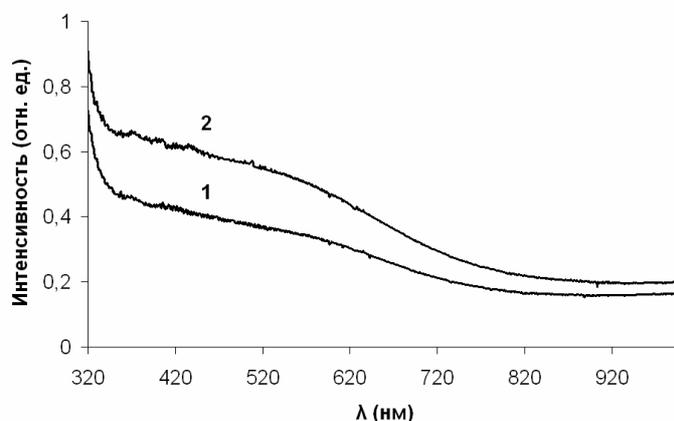


Рис. 7 Спектры пропускания света для пленки $NiOOH / Ni(OH)_2$ на воздухе (1), в атмосфере 5 об. % CO в воздухе (2).

Таблица 1

Интенсивность пропускания света на длине волны 500 нм, в зависимости от концентрации СО

Объёмное содержание СО в об.% в смеси с воздухом	0	1	2	5	10	20	50	100
Интенсивность пропускание света на длине волны 500 нм в %	10	23	33	55	64	70	81	89

При исследовании механизма газохромного обесцвечивание пленки NiOOH монооксидом углерода, было установлениый, что монооксид углерода выступает только в качестве восстановителя [3], в то время как пары воды принимают участие в обесцвечивании пленки по реакции:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что пленки $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$, окрашенные в желтый цвет в атмосфере водорода, в течении 10 секунд изменяют цвет на зеленый вследствие попадания кислорода из воздуха.
2. Электроосажденные пленки WO_3/Pt более чувствительны к водороду, при появлении взрывоопасных концентраций водорода в воздухе (>5 об.%) контраст и скорость их окраски увеличивается в несколько раз. Полученные пленки перспективны для создания сенсоров для обнаружения взрывоопасных концентраций водорода в воздухе и в технологических емкостях для его хранения.
3. Исследование процессов газохромного обесцвечивание пленок NiOOH показало, что уже при нормальном значении влажности (50-65 %) и комнатной температуре при 1 об.% содержании СО в воздухе пропускание света изменяется почти на 20 %. Эти данные показывают перспективность использования пленок NiOOH / α -Ni(OH) $_2$ в качестве чувствительных оптических элементов сенсоров угарного газа.

Список литературы

1. Фоманюк С.С. Електрохромні властивості катодно осаджених плівок на основі оксидів W, Ni і Nb / С.С. Фоманюк., Ю.С. Краснов., Г.Я. Колбасов., В.Н. Зайченко // Вісник Харківського національного університету. – 2009. – Хімія. Вип. 17(40), №870. – С. 299–304.
2. Колбасов Г.Я. Оптический сенсор водорода на основе плёнки оксида вольфрама / Г.Я. Колбасов, С.В. Волков, Ю.С. Краснов, С.С. Фоманюк // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2008. – №4 – С.27–32.
3. Фоманюк С.С. Електрохромні та газохромні властивості тонких плівок гідроксиду нікелю / С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, Ю.С. Краснов, В.Н. Зайченко // Металлофізика і новітні технології. – 2011. – №33, спец. вып. – С. 297–306.

Фоманюк С.С. Газохромні властивості плівок оксидів ванадію вольфраму і нікелю / С.С. Фоманюк, І.А. Шпак, Г.Я. Колбасов, Ю.С. Краснов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 320-328.

Проведено дослідження оптичних властивостей плівок оксидів ванадію, вольфраму і нікелю, в газовій атмосфері, що містить водень і СО. Плівки були одержані електроосадженням і хімічним осадженням з водних розчинів. Встановлено, що плівки оксидів ванадію(V) і вольфраму (VI) з платиновим катализатором на їх поверхні зворотно змінюють колір при дії газоподібного водню при кімнатній температурі й нормальній вологості. Плівки оксиду вольфраму більше чутливі до водню в повітрі. Плівки оксиду ванадію (V) виявилися чутливими до появи кисню в атмосфері водню. Дослідження впливу монооксиду вуглецю на оптичні властивості плівок гідроксиду нікелю показало, що при кімнатній температурі така плівка, після попереднього забарвлення в темно-коричневий колір за рахунок окислювання до NiOOH, стійка на повітрі. Але при контакті в газовій комірці з СО відбувається її знебарвлення до величини, що залежить від концентрації цього газу. Дослідження процесів газохромного знебарвлення плівок NiOOH показало, що вже при нормальному значенні вологості (50-65%) і кімнатній температурі пропускання світла при вмісті 1 об. % СО в повітрі змінюється майже на 20 %. Ці дані показують перспективність використання плівок NiOOH / α -Ni(OH)₂ у якості чутливих оптичних елементів сенсорів чадного газу.

Ключові слова. газохромні плівки, оксид ванадію, оксид вольфраму, гідроксид нікелю, оптичні газові сенсори.

GASOCHROMIC PROPERTIES OF FILMS THE OXIDES OF VANADIUM OF TUNGSTEN AND NICKEL

Fomanyuk S.S., Shpak I.A., Kolbasov G.Ya., Krasnov Yu.S.

*V.I. Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of National Academy of Sciences
Ukraine, Kiev, Ukraine
e-mail: Kolbasov@ionc.kiev.ua*

Optical properties of the films of vanadium oxide, tungsten and nickel in a gas atmosphere containing hydrogen and CO were investigated. These films were prepared by electrodeposition and chemical precipitation from aqueous solutions. It was found that films of vanadium oxide (V) and tungsten (VI) with a platinum catalyst on the surface can reversible change of coloring when exposed to hydrogen gas at room temperature and normal humidity. Tungsten oxide films are more sensitive to hydrogen in air. Films of vanadium oxide (V) were sensitive to the appearance of oxygen in the atmosphere of hydrogen. The influence of carbon monoxide on the optical properties of the films of nickel hydroxide showed that at room temperature this film, after previous coloring in dark brown color due to oxidation NiOOH, is stable in air. But when exposed to CO in gas cell its discoloration occurs to a value that depends on the concentration of the gas. Investigation of gasochromic discoloration NiOOH films showed that transmission of light for content CO 1 vol. % in air increases by almost 20% at the normal value of humidity (50-65%) and room temperature. These data show prospects of using NiOOH / α -Ni(OH)₂ films as a sensitive elements in the optical sensors of carbon monoxide.

Keywords: Gasochromic films, vanadium oxide, tungsten oxide, nickel hydroxide, optical gas sensors.

References

1. S.S. Fomanyuk, Yu. S. Krasnov, G.Ya. Kolbasov, V.N. Zaichenko. Electrochromic properties of cathodic films based on oxides of W, Ni and Nb // Kharkov University Bulletin. - 2009. . Chemical Series. № 870, Issue 17(40). – P.229-304
2. Kolbasov G.Ya. Optical hydrogen sensor based on tungsten oxide film / G.Ya Kolbasov, S.V. Volkov, Yu.S. Krasnov, S.S. Fomanyuk // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. - 2008. - № 4 - P.27-32.
3. Fomanyuk S.S. Electrochromic and gasochromic properties thin films of nickel hydroxide / S.S. Fomanyuk, G.Ya Kolbasov, Yu.S. Krasnov, V.N. Zaychenko // Metal physics and advanced technologies. - 2011. - № 33, Special Issue. - P. 297-306.

Поступила в редакцию 22.08.2013 г.