

# ACTIVATED TEXTURED MoO<sub>3</sub> LAYERS FOR HYDROGEN SENSORS

Yu.M.Solonin

Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine,  
3 Krzhyzhanovsky str., UA-03142, Kyiv, Ukraine

## 1. Introduction

To realize the hydrogen widespread use as a clean energy carrier and fuel not only the cost-efficient technologies of hydrogen production, storage and transportation but also reliable methods of hydrogen detection for its safe handling must be developed. The use of gas sensors for detecting chemical species is important for numerous industrial and consumer processes. But conventional gas sensors, based on coarse-grained materials, are limited by several characteristics: poor long-term stability, response reproducibility and others.

Current major technological trends for gas sensors preparation are thin films and nanocrystalline materials [1]. Nanocrystalline materials offer many advantages over their conventional counterparts. In particular drastic increases in sensitivity are expected as particle sizes are reduced. Nanocrystalline materials with particle size smaller than 100 nm show a lot of special properties not found in bulk materials, because of their small particle size and large surface areas.

The activated oxides are the traditional materials for gas sensor application. Gas sensors based on SnO<sub>2</sub> are used since the beginning 70's. Some other metal oxides such as MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> in form of thin films are considered as the sensing materials of gaseous species [2,3]. Many of metal oxides are capable of easy exchange of oxygen between the solid body and the gas phase, many of the oxides also easily form the compounds with hydrogen type H<sub>x</sub>MeO<sub>y</sub>. Employing nanostructured materials with large specific surface area can increase the rate of such heterogeneous reactions. But the kinetics and especially mechanisms of the nanoparticles interaction with gases are generally different from reactions of bulk materials.

It is known that hydrogen is fairly easily implanted into the oxide matrix, forming hydrogen bronzes H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>, etc. [4,5].

In 1949 it had already been shown that at ordinary temperatures WO<sub>3</sub> reacts with atomic hydrogen obtained in a gas [6] or aqueous [7] phase, or through the "hydrogen spillover" process, forming tungsten bronze, H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, which changes the yellow colour of WO<sub>3</sub> to blue. This colour

change is used as a test for determining the presence of atomic hydrogen. The "hydrogen spillover" effect is the result of the reaction of the highly dispersed palladium or platinum on oxide materials with molecular hydrogen yielding atomic spilt-over hydrogen, which spills from the surface of the metal and is absorbed by the oxide. The "hydrogen spillover" and formation of the hydrogen bronzes on the base of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> were investigated by Sermon and Bond [8,9] and by author in [10,11].

In this work attention was focused on the creation of the textured thick MoO<sub>3</sub> film, consisting of very thin (nano-sized in one dimension) activated by Pd plate-like oxide crystals, and on investigation of the interaction of this film with hydrogen.

## 2. Experimental

The first step of the MoO<sub>3</sub> thick film preparation consisted in creation on the substrate of SiO<sub>2</sub> or other the loose layer of arbitrary oriented very thin plate-like MoO<sub>3</sub> crystals. Then the special treatment was used for densification of this layer and reorientation of the crystals to obtain the texture with some predominant crystal orientation (Fig.1).

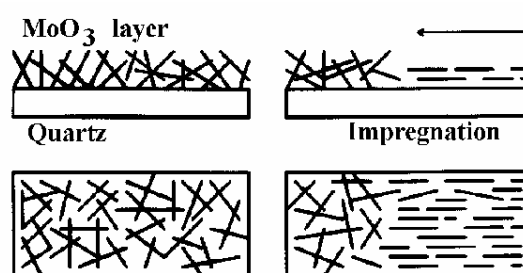


Fig.1. The preparation of textured Pd activated MoO<sub>3</sub> layer

The activation was performed by an impregnation of the layer with solution containing same palladium salt and following heating in air at 300°C. The activated MoO<sub>3</sub> layer was exposed to hydrogen at different temperatures from 20°C to 450°C and structural changes after such treatments were studied by X-ray diffractometer method. The possibility of the MoO<sub>3</sub> layer use as hydrogen

sensor was investigated by optical method. A simple optical scheme consisting of light source, diaphragm, SiO<sub>2</sub> substrate with MoO<sub>3</sub> layer, photodiode and registration system was used.

### 3. Results and discussion

The X-ray diffractogram of the loose layer obtained at the first stage of textured MoO<sub>3</sub> preparation consists of X-ray lines with correct intensity correlation. On the diffractogram of the layer additionally treated the intensities of the reflexes (040) and (060) sharply increased. Such diffractograms confirm the existence of a texture with (010)MoO<sub>3</sub> parallel to the substrate surface.

The TEM images of individual MoO<sub>3</sub> crystals covered with Pd nanoparticles are shown in Fig.2.

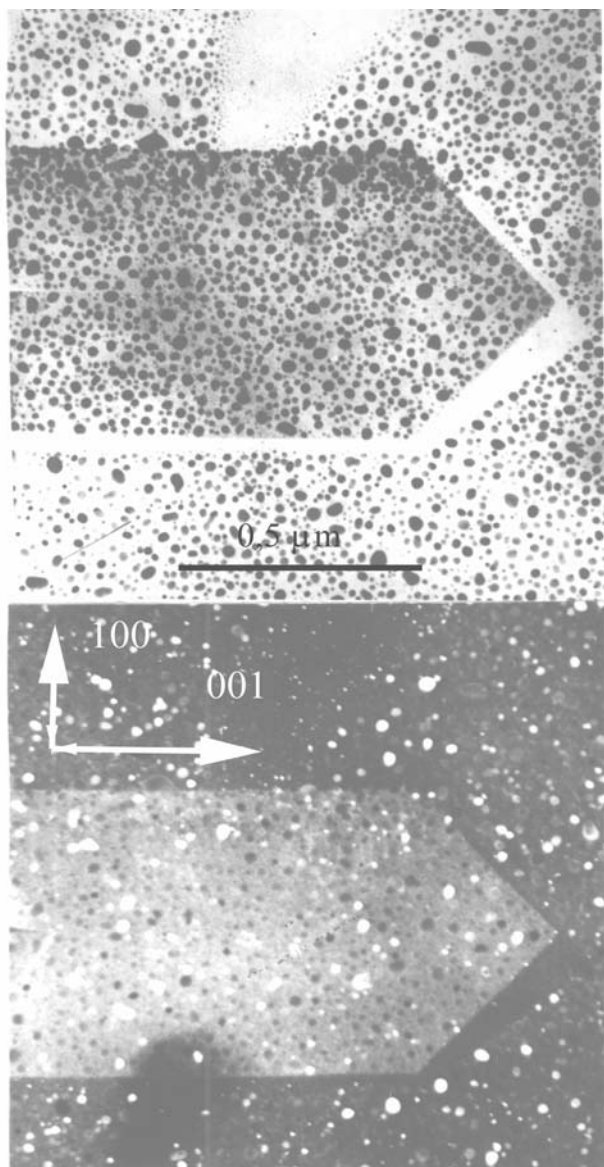


Fig.2. Bright (a) and dark (b) field images of Pd covered MoO<sub>3</sub> crystal.

The phase transformations during exposure of a palladium activated MoO<sub>3</sub> layer to hydrogen at different temperature were studied by X-ray diffractometer method. The exposure already at room temperature tinges the layer in light blue color as a result of the penetration of hydrogen atoms into MoO<sub>3</sub> lattice by “hydrogen spillover” mechanism. At temperature 200°C the dark blue cubic phase with lattice H<sub>1,63</sub>MoO<sub>3</sub> parameter  $a = 0,380\text{nm}$  forms. It differs from classic Glemser’s phases [12], which are orthorhombic and based on a no distorted MoO<sub>3</sub> lattice.

The result of the hydrogen sensorial properties investigation presented in Fig.3.

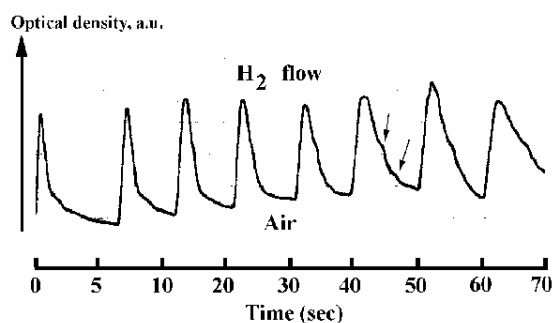


Fig.3. The change of the optical density of MoO<sub>3</sub> layer under periodical exposure to H<sub>2</sub> flow.

### References

- [1] Barsan N., Schweizer-Berbec M., Gopel W. Fresenius J. of Analytical Chem 1999; 365:287-304.
- [2] Sberveglieri G., Depero L., Groppli S., Nelli P. Sensors and Actuators 1995; B 25-26: 89.
- [3] Sberveglieri G., Depero L., Ferroni M., Guidi V., Martinelli G., Nelli P., Perego C., Sangaletti L. Advance Materials 1996; 8: 334-337.
- [4] Dickens P.G., Moore J.H., Neild D.J. J. Solid State Chem. 1973; 7: 241.
- [5] Wiseman P.J., Dickens P.G. J.Solid State Chem. 1973; 6: 374.
- [6] Melville H.W., Robb J.C. Proc.Roy.Soc.A 1949; 196: 445.
- [7] Hobbs B.C., Tseung A.C.C. J.Electrochem.Soc. 1972; 119:580.
- [8] Bond G.C., Tripathi J.B.P. J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1976; 72: 933-941.
- [9] Sermon P.A., Bond G.C. J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1980; 76: 889-900.
- [10] Šušič M.V., Solonin Yu.M. J. Material Sci. 1988; 23: 267-271.
- [11] Šušič M.V., Solonin Yu.M. J. Material Sci. 1989; 24: 3691-3698.
- [12] Birtill J.J., Dickens P.G. Materials Research Bulletin 1978; 13: 311-316.

# ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ СЛОИ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{MoO}_3$ ДЛЯ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА

Ю.М.Солонин

Институт проблем материаловедения НАН Украины, 03142, Киев, ул. Кржижановского, 3

## 1. Введение

Для более широкого использования водорода как универсального энергоносителя необходимо не только создание высокоэффективной технологии его получения, но и разработка новых методов детектирования водорода с целью обеспечения безопасных условий эксплуатации соответствующего оборудования. Обычные газовые сенсоры, основанные на крупнокристаллических материалах, имеют недостаточно высокие эксплуатационные характеристики: низкую циклическую стойкость, недостаточную скорость отклика на изменение состава среды и некоторые другие.

В настоящее время основной тенденцией в технологии газовых сенсоров является использование тонких пленок и нанокристаллических материалов [1]. Ожидается существенное увеличение чувствительности сенсоров при уменьшении размера частиц активного материала. Активированные оксиды являются традиционными материалами для применения в качестве газовых сенсоров. Газовые сенсоры на основе  $\text{SnO}_2$  используются с начала 1970-х годов. Некоторые другие оксиды, такие как  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  в виде тонких пленок, также рассматриваются как перспективные материалы для газовых сенсоров [2,3]. Многие оксиды металлов способны легко обмениваться кислородом с окружающей средой, многие из них также легко образуют соединения с водородом типа  $\text{H}_x\text{MeO}_y$ .

Известно, что водород достаточно легко внедряется в оксидную матрицу с образованием соответствующих водородных бронз  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  и др. [4,5]. Еще в 1949 году было показано, что при обычной температуре  $\text{WO}_3$  легко реагирует с атомарным водородом, образующимся в газовой [6] или жидкой [7] фазах, или по механизму «спилловера водорода». При этом образуется водородная бронза  $\text{H}_x\text{WO}_3$  с изменением желтого цвета исходного оксида на синий цвет бронзы. Такое изменение цвета используется для определения присутствия в системе атомарного водорода. Явление «спилловера водорода», заключающееся в атомизации молекулярного

водорода на частицах катализатора и в его последующем перетекании (spillover) на оксид, исследовалось Сермоном и Бондом [8,9] а также автором [10,11].

В этой работе основное внимание обращено на создание текстурированных толстых пленок, состоящих из очень тонких, наноразмерных в направлении оси  $b$ , кристаллов  $\text{MoO}_3$ , активированных палладием, и изучению их взаимодействия с водородом.

## 2. Эксперимент

Первый этап приготовления пленок триоксида молибдена заключался в нанесении на кварцевую подложку рыхлого слоя произвольно ориентированных тонких пластинчатых кристаллов  $\text{MoO}_3$ . Затем использовалась специальная обработка для уплотнения и текстурирования этого слоя. При этом возникала текстура с определенным ориентированным расположением кристаллов триоксида молибдена (Рис. 1).

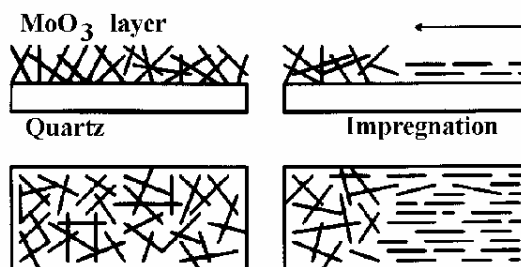


Рис. 1. Приготовление слоя  $\text{MoO}_3$

Активация слоя производилась путем пропитки раствором соли палладия с последующим нагревом на воздухе при  $300^\circ\text{C}$ . Активированный слой был экспонирован в водороде при температурах от  $20$  до  $450^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые при этом изменения структуры исследовались методом рентгеновской дифрактометрии. Возможность использования слоя триоксида молибдена в качестве сенсора водорода исследовали оптическим методом. Использовалась простая оптическая схема, которая состояла из источника света, кварцевой подложки с оксидным слоем, фотодиода и регистрирующей системы.

### 3. Результаты

Рентгеновская дифрактограмма рыхлого слоя содержит все линии триоксида молибдена с правильным соотношением интенсивностей. На дифрактограмме дополнительно обработанного слоя интенсивности линий (040) и (060) сильно возросли. Это подтверждает присутствие текстуры с (010)MoO<sub>3</sub> параллельной поверхности подложки.

Микрофотографии отдельных кристаллов MoO<sub>3</sub>, покрытых наночастицами палладия, полученные в просвечивающем электронном микроскопе, показаны на Рис.2. Выдержка в

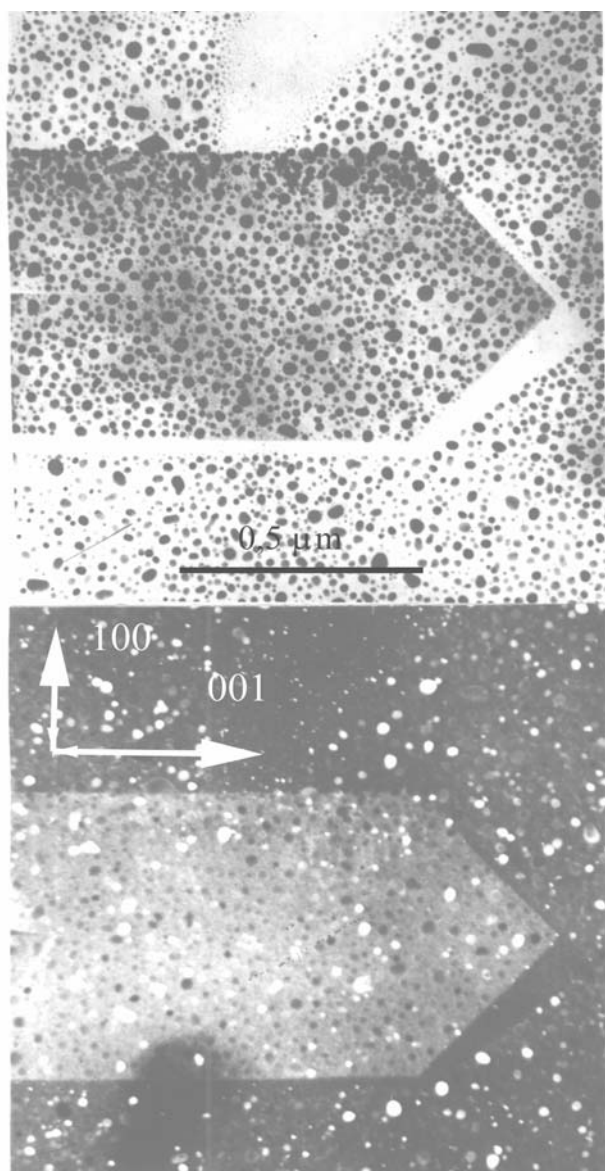


Рис.2. Светлопольное (а) и темнопольное в рефлексе Pd (б) изображение покрытого палладием кристалла MoO<sub>3</sub>

водороде слоя, состоящего из таких кристаллов, даже при комнатной температуре приводит к его окрашиванию в светло-голубой

цвет. При 200<sup>0</sup>С слой окрашивается в темно-синий цвет за счет образования кубической фазы H<sub>1,63</sub>MoO<sub>3</sub> с параметром решетки  $a=0,380$  нм. Эта фаза отличается от классических фаз Глемзера [12], которые имеют орторомбическую структуру и базируются на сохраняющейся слоистой структуре MoO<sub>3</sub>.

Результаты исследования слоя в качестве сенсора водорода приведены на Рис.3.

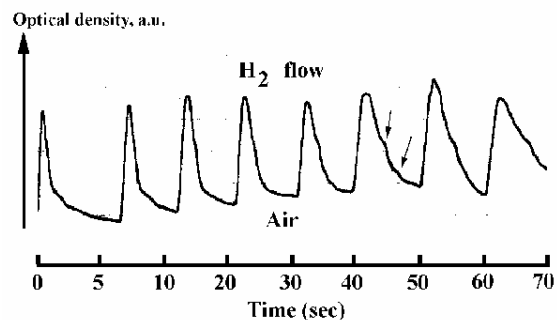


Рис.3. Изменение оптической плотности слоя MoO<sub>3</sub> при периодическом контакте с H<sub>2</sub>

### Литература

- [1] Barsan N., Schweizer-Berbec M., Gopel W. Fresenius J. of Analytical Chem 1999; 365:287-304.
- [2] Sberveglieri G., Depero L., Groppe S., Nelli P. Sensors and Actuators 1995; B 25-26: 89.
- [3] Sberveglieri G., Depero L., Ferroni M., Guidi V., Martinelli G., Nelli P., Perego C., Sangaletti L. Advance Materials 1996; 8: 334-337.
- [4] Dickens P.G., Moore J.H., Neild D.J. J. Solid State Chem. 1973; 7: 241.
- [5] Wiseman P.J., Dickens P.G. J.Solid State Chem. 1973; 6: 374.
- [6] Melville H.W., Robb J.C. Proc.Roy.Soc.A 1949; 196: 445.
- [7] Hobbs B.C., Tseung A.C.C. J.Electrochem.Soc. 1972; 119:580.
- [8] Bond G.C., Tripathi J.B.P. J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1976; 72: 933-941.
- [9] Sermon P.A., Bond G.C. J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1980; 76: 889-900.
- [10] Šušič M.V., Solonin Yu.M. J. Material Sci. 1988; 23: 267-271.
- [11] Šušič M.V., Solonin Yu.M. J. Material Sci. 1989; 24: 3691-3698.
- [12] Birtill J.J., Dickens P.G. Materials Research Bulletin 1978; 13: 311-316.