



Wpływ możliwości tworzenia się PdH_x na wykrywalność wodoru przez warstwy palladowo-węglowe

E.Kowalska¹, E.Czerwosz¹, R.Diduszko¹, A.Kamińska¹, M.Danila²

¹Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa, Polska

²National Institute for R&D in Microtechnologies IMT, Erou Iancu Nicolae street, 077190 Bucharest, Rumunia

Wprowadzenie

Wodór w ostatnich latach zyskuje na znaczeniu a liczba jego zastosowań przemysłowych gwałtownie wzrasta. Powszechnie stosowany jest w produkcji związków chemicznych, jak również w produkcji półprzewodników czy w ogniwach paliwowych. W przemyśle transportowym może stać się alternatywą dla paliwa i ropy. Wodór w mieszaninie z powietrzem jest gazem wybuchowym (DGW wynosi 4% H₂ w powietrzu), stąd istnieje konieczność monitorowania atmosfery wszędzie tam gdzie ten gaz jest używany. Zatem istnieje potrzeba rozwoju czujników wodoru o wysokiej czułości, selektywności, szybkim czasie odpowiedzi i krótkim czasie regeneracji.

Nanostrukturalne warstwy palladowo-węglowe (nw-Pd-C) mogą znaleźć zastosowanie w czujnikach wodoru lub materiałach do magazynowania wodoru. Czujniki z warstwą aktywną na bazie nanomateriałów Pd-C umożliwiają zwiększenie czułości urządzenia na H₂, skrócenie czasu jego odpowiedzi i regeneracji.

Pod wpływem wodoru nanoziarna Pd obecne w matrycy węglowej tworzą związek chemiczny-wodorek palladu PdH_x, albo w postaci roztworu stałego dla x<0,02 (faza α) albo jako faza metaliczna dla x>0,61 (faza β). Z kolei matryca węglowa o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej również sprzyja silnej fizycznej adsorpcji wodoru. Struktura i morfologia obu składników warstwy aktywnej czujnika (Pd i C) ma wpływ na szybkość reakcji na wodór.

Synteza nanostrukturalnych warstw palladowo-węglowych

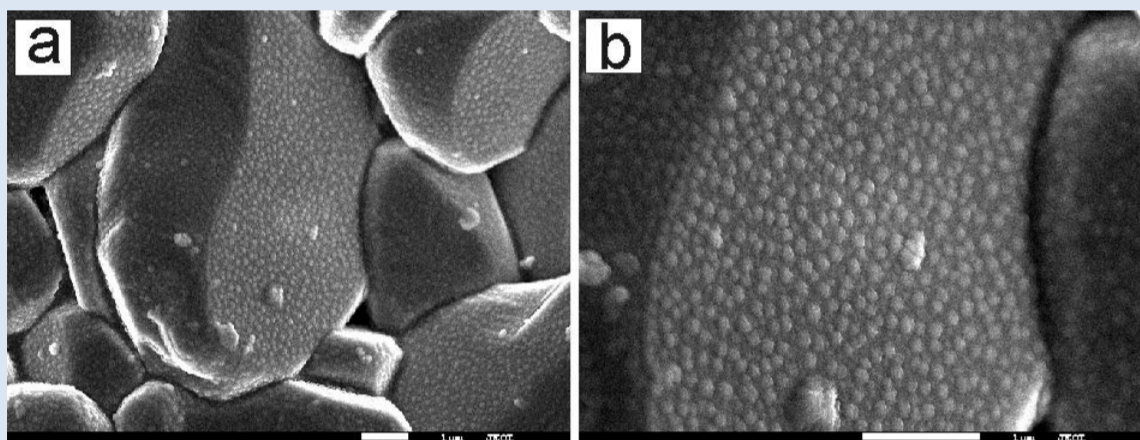
Początkowe nanostrukturalne warstwy palladowo-węglowe zostały otrzymane w procesie PVD (Physical Vapor Deposition) w warunkach dynamicznej próżni 10⁻⁵ mbar podczas odparowania z dwóch oddzielnych źródeł prekursorów warstw: fulerenu C₆₀ i octanu Pd(II) (I rodzaj warstw). Warstwy osadzono na podłożach ceramicznych Al₂O₃ o porowatości ~mikronowej

Następnie warstwy PVD dla wzmocnienia efektu oddziaływania z H₂ zostały poddane obróbce termicznej w atmosferze obojętnej (argon) w czasie 5 minut i temp. 650°C. Warstwy po procesie wygrzewania zostały określone jako „an”-PVD (II rodzaj warstw).

III rodzaj warstw został otrzymany poprzez modyfikację warstw PVD w reaktorze kwarcowym metodą chemicznego osadzania z par (Chemical Vapor Deposition) stosując ksylen i temp. 650°C jako czynniki modyfikujące.

Rodzaj warstwy	Proces PVD		Proces wygrzewania			Proces CVD		
	Temp (°C) podłoża	Czas t (min)	Temp. (°C)	Czas t (min)	Ar (l/min)	Temp. (°C)	Czas t (min)	Ar (l/min)
I - PVD	54	10						
II - „an”-PVD			650	5	40			
III - CVD						650	5	40

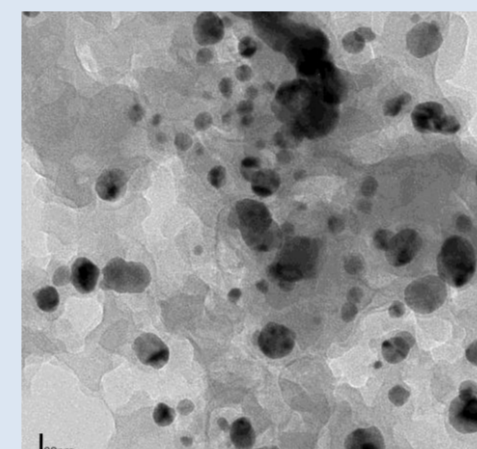
Badania SEM i TEM



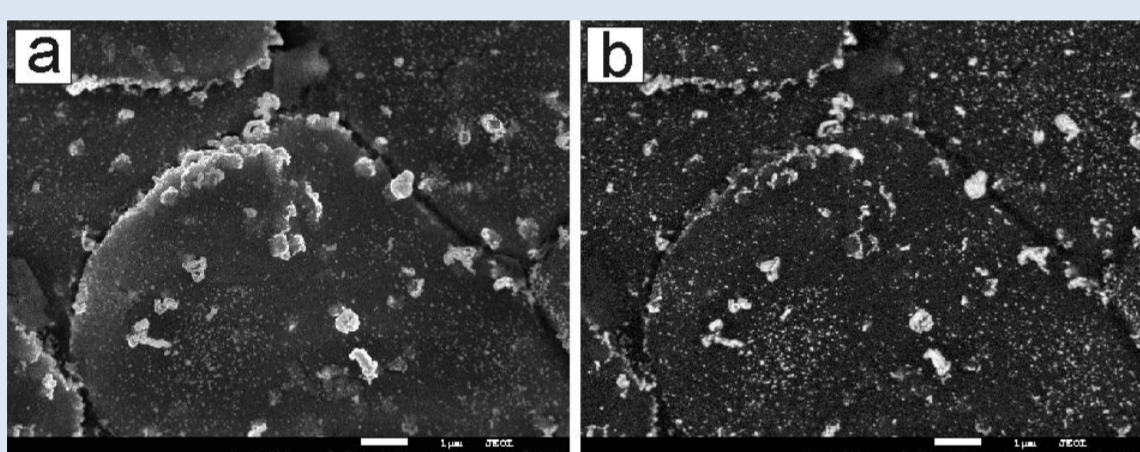
Warstwa PVD

I rodzaj warstw

Na powierzchni warstwy obecne są tylko ziarna węglowe, a nanoziarna Pd znajdują się pod powierzchnią matrycy węglowej



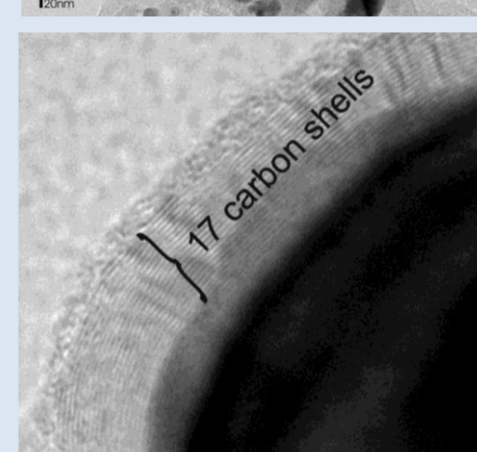
Nanoziarna Pd w warstwie wyjściowej PVD o rozmiarach od 2 do 10nm



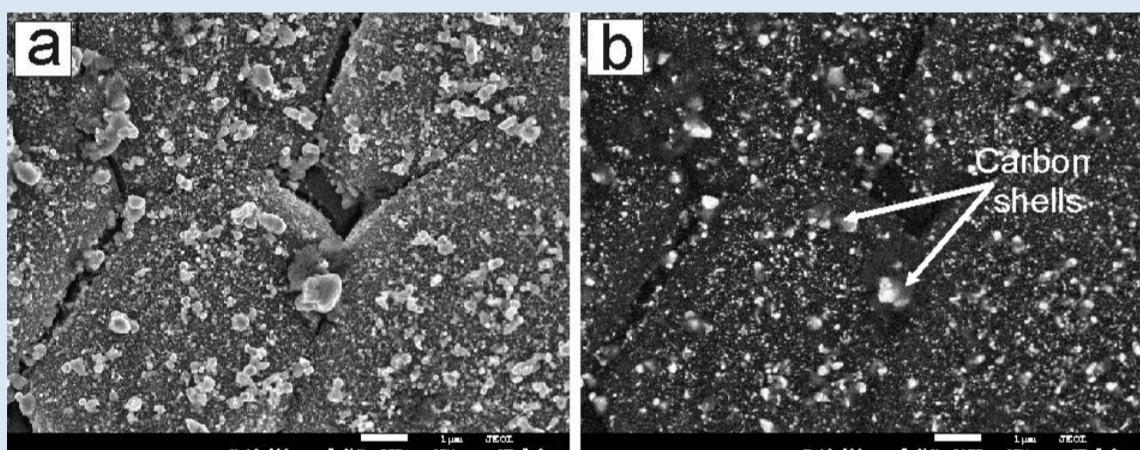
Warstwa „an”-PVD

II rodzaj warstw

Na powierzchni warstw obecne są skupiska nanoziaren Pd o rozmiarach od 20 do 300nm



W wyniku obróbki termicznej w argonie nanoziarna Pd zostały otoczone warstwą węglową o grubości ~5,7nm



Warstwa CVD

III rodzaj warstw

Na powierzchni warstw wzrasta gęstość rozłożenia aglomeratów nanoziaren Pd oraz ich rozmiar, dochodzących nawet do 800nm, matryca węglowa staje się porowata.



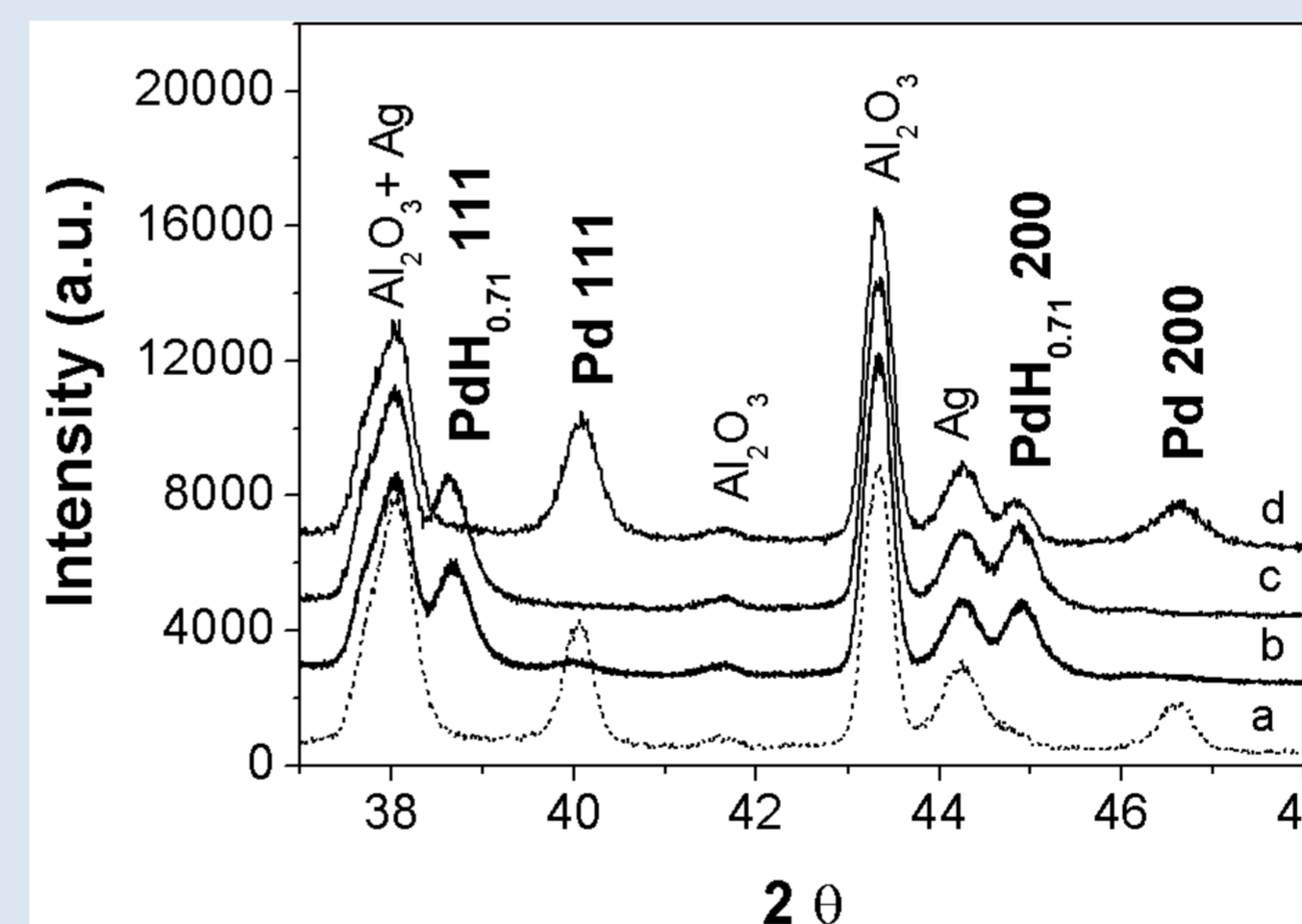
W wyniku procesu CVD grubość warstwy węglowej wokół nanoziaren Pd wzrasta i osiąga rozmiar ~20 nm

Różnice w morfologii, topografii i strukturze warstw PVD, „an”-PVD i CVD oraz ich elementów składowych tzn nanoziaren Pd i rodzaju matrycy węglowej wpływają na efektywność tworzenia się wodoru palladu PdH_x

Badania rentgenowskie z zastosowaniem techniki stałego kąta padania wiązki pierwotnej (SKP)

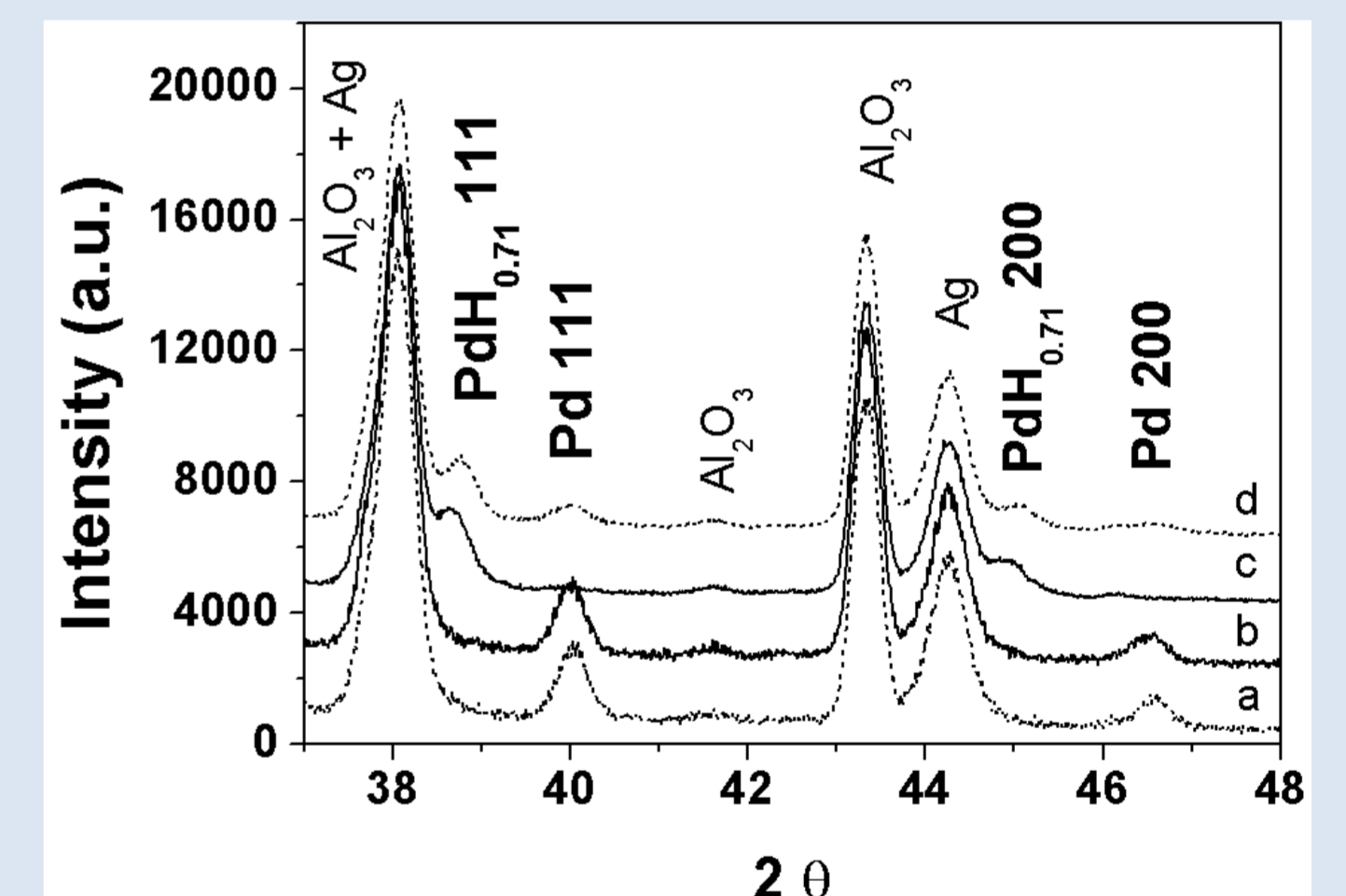
Z powodu bardzo cienkiej warstwy palladowo-węglowej (grubość ~300nm) dla wzmocnienia efektu dyfrakcyjnego pochodzącego od warstwy, badania XRD prowadzono techniką stałego kąta padania wiązki pierwotnej (SKP z ang. GIXD) dla kąta 0.5. Pomiarów dokonano w atmosferze azotu i mieszaninie azotu z wodorem dla różnej koncentracji H₂ (0-8% obj.). Z pomiarów dyfrakcji wynika, że wodorek palladu PdH_x tworzy się zarówno w warstwie wygrzewanej „an”-PVD jak i modyfikowanej w procesie CVD ale szybkość jego powstawania jak i rozkładu jest zdecydowanie mniejsza dla próbek po procesie CVD. Ta różnica obu warstw w szybkości reakcji na wodór związana jest z grubością otoczek węglowych, istniejących wokół nanoziaren Pd oraz z wielkością nanoziaren palladu. Im większe ziarna tym proces tworzenia się PdH_x zachodzi wolniej.

Nanoziarna Pd w warstwach CVD są zdecydowanie większych rozmiarów niż w warstwach „an”-PVD poza tym otoczone są przez większą liczbę warstw grafitowych i to może powodować utrudnienia w kontakcie pomiędzy powierzchnią ziarna Pd a wodorem. Otoczka węglowa również przyczynia się do niecałkowitej desorpcji H₂ z warstwy CVD.



Dyfraktogram GIXD dla warstwy „an-PVD”

- w azocie przed wprowadzeniem H₂
- w mieszaninie 4% H₂/N₂
- w mieszaninie 8% H₂/N₂
- w azocie po wypłukaniu H₂



Dyfraktogram GIXD dla warstwy CVD

- w azocie przed wprowadzeniem H₂
- w mieszaninie 8% H₂/N₂ (po 5 min)
- w mieszaninie 8% H₂/N₂ (po 30 min)
- w azocie po wypłukaniu H₂

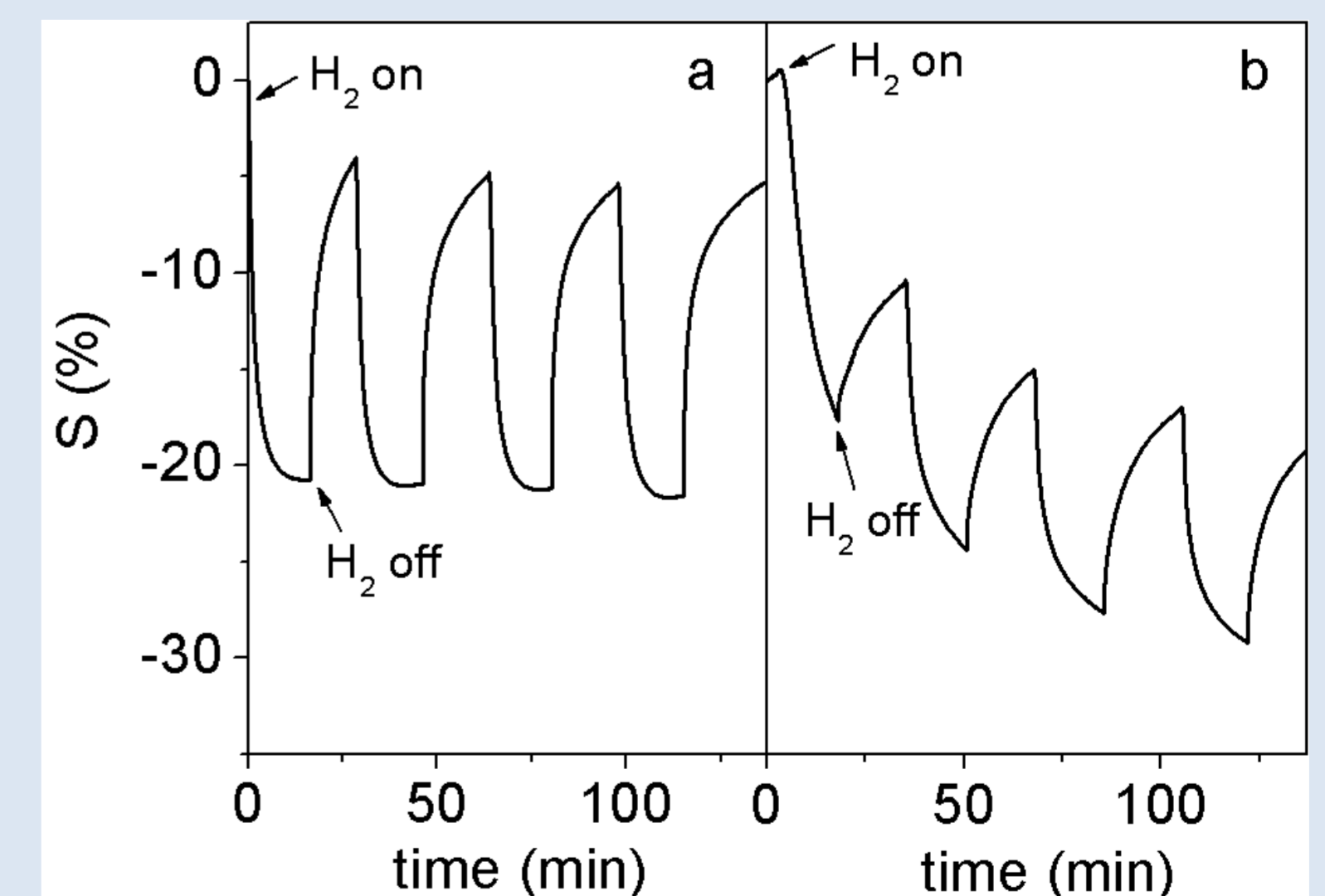
Pomiary właściwości elektrycznych warstw nw-Pd-C

Rezystancja warstw była mierzona na opracowanym i skonstruowanym w ITR stanowisku pomiarowym. Rezystancję mierzono dla mieszaniny 1% i 2% obj. wodoru w azocie.

Odpowiedź warstw (S) na gaz zawierający wodór została wyznaczona zgodnie ze wzorem:

$$S(\%) = 100\% \frac{\Delta R}{R_o} = \frac{R_H - R_o}{R_o}$$

gdzie R_H i R_o to rezystancja warstw w gazie zawierającym H₂ i w gazie bez H₂



Odpowiedź (S) warstw na gaz zawierający 1% obj. H₂ w azocie: a) „an”-PVD i b) CVD

Podsumowanie

- Wytworzono dwa rodzaje warstw czułych na wodór („an”-PVD i CVD)
- W wyniku reakcji z wodorem nanoziarna palladu zawarte w warstwach tworzą wodorek palladu PdH_x
- Szybkość tworzenia się związku PdH_x decyduje o szybkości odpowiedzi warstwy na gaz zawierający H₂
- Szybkość odpowiedzi warstw modyfikowanych w procesie CVD jest około 5 razy wolniejsza niż dla warstw wygrzewanych „an”-PVD
- Desorpcja wodoru z warstw CVD zawierających większe ziarna Pd w grubszych otoczkach grafitowych nie jest całkowita
- W celu zwiększenia efektywności desorpcji wodoru z warstw CVD należy zastosować ich wygrzewanie