

Badanie nanokompozytów węglowo-palladowych metodami TEM i CL

mgr KAMIL SOBCZAK¹⁾, mgr BARTŁOMIEJ S. WITKOWSKI¹⁾,
dr hab. PIOTR DŁUŻEWSKI¹⁾, dr EWA KOWALSKA²⁾, dr inż. MIROSŁAW KOZŁOWSKI^{1,2)},
dr hab. ELŻBIETA CZERWOSZ²⁾

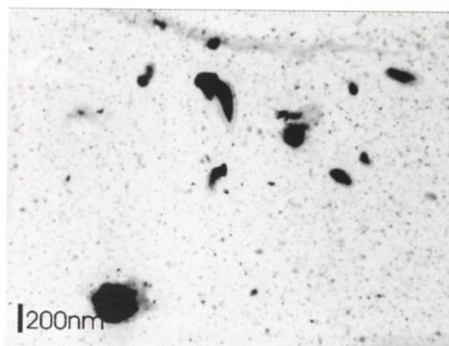
¹⁾ Instytut Fizyki PAN, Warszawa, ²⁾ Instytut Tele- i Radiotechniczny, Warszawa

Od wielu lat znana jest zdolność palladu do absorpcji gazowego wodoru [1]. Wodór obsadza luki oktaedryczne w regularnej płasko centrowanej sieci palladu tworząc zarówno fazę α , gdzie zaabsorbowany wodór zajmuje miejsca w lukach międzywęzłowych sieci krystalicznej macierzystego metalu, jak i fazę β , która tworzy się w wyniku wzrostu stężenia wodoru zajmując coraz więcej przestrzeni w sieci krystalicznej [2]. W fazie β tworzone są wodorki palladu PdH_x . W wyniku tego procesu wzrasta objętość krystalitu palladu, staje się on kruchy i pęka, a także, co jest ważne – wykazuje zmianę przewodnictwa elektrycznego [3]. Umieszczenie nanocząstek palladu w matrycy węglowej charakteryzującej się dużą porowatością znacznie rozszerza możliwości detekcji wodoru oraz jego związków. Wszystko wskazuje na to, że wodór będzie jednym z najważniejszych źródeł energii po wyczerpaniu zasobów ropy naftowej, której to braki zaczniemy odczuwać już wkrótce. Dlatego też rozwijanie technologii szybkich, a także wysoce selektywnych detektorów wodoru jest bardzo ważne. W Instytucie Tele- i Radiotechnicznym jest realizowany projekt, którego celem jest opracowanie technologii nowej generacji czujnika wodoru i jego zastosowań w warunkach ponadnormatywnych (w podwyższonej temperaturze, ciśnieniu) bazującego na nanocząstkach palladu umieszczonych w matrycy węglowej. W zależności od takich parametrów procesu jak temperatura podłoża, temperatura źródeł, odległość źródło-podłoże, szybkość wzrostu nanostruktur otrzymujemy warstwę o kontrolowanej morfologii złożoną z matrycy węglowej zawierającej nanokrystaliny Pd. Wykonując standardowe badania strukturalne, morfologiczne i optyczne dużej liczby (~400) próbek zauważono występowanie aktywności optycznej dla niektórych nanokrystalitów. Celem pracy była odpowiedź na pytanie dlaczego niektóre nanocząstki Pd są aktywne optycznie i wykazują katodoluminescencję, a niektóre nie wykazują tej cechy.

Experyment i przygotowanie próbek

Pomiary przeprowadzono przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM2000EX oraz skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU-70 wyposażonego w system katodoluminescencji GATAN MonoCL. Preparat do badań wykonywano poprzez przesuwanie mikroskopową siateczką miedzianą o kwadratowych otworach i gradacji 1000 mesh po badanej powierzchni. Badano próbkę otrzymaną w procesie CVD, który był jednym z dwóch procesów syntezy pianki węglowej z nanokrystalitami palladu. Pierwszym procesem otrzymywania tego typu warstwy jest proces PVD (ang. *Physical Vapor Deposition*), w którym w warunkach próżni (10^{-5} mbar) na określone podłoże napyłano kompozytową warstwę węglową zawierającą nanocząstki palladu w postaci metaloorganicznego związku – octanu palladu $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ i źródła węgla w postaci fullerenu C_{60} (99,9%). Temperatura podłoża wynosiła ~100°C, a czas procesu wzrostu ~8 min. Następnie warstwa PVD była modyfikowana w procesie CVD, polegającym na chemicznym osadzaniu par ksyleny z przepływem argonu w ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze 650°C. W wyniku

tego procesu powstawała pianka węglowa, charakteryzująca się dużą powierzchnią właściwą. Dokładny opis procesów można znaleźć w [4] oraz [5]. Pomiary z absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) wykazały zawartość 7,2% Pd w badanej warstwie. Na rys. 1 pokazany jest obraz TEM warstwy otrzymanej po procesie CVD. Widoczne jest duże zróżnicowanie zarówno w wielkości, jak i kształcie nanocząstek palladu.



Rys. 1. Obraz TEM warstwy otrzymanej po procesie CVD
Fig. 1. TEM image of the film obtained after the CVD process

Wyniki i dyskusja

Badania wykazały, iż po procesie CVD nanocząstki palladu o średnicach większych niż ok. 40 nm znajdują się w otoczkach z grafitu. Nanocząstka palladu otoczona jest powierzchniami grafenu, które tworzą kilkunastonanometrową strukturę turbostratycznego grafitu. Yudasaka i inni [6], donoszą o tym, iż powierzchnie grafitowe mogą być tworzone z szerokiej gamy organicznych materiałów w procesie CVD w temp. 800°C. Otrzymuje się także kapsułkowanie nanoziaren Ni o średnicach od 20 do 30 nm w 700°C w trakcie tworzenia nanorurek w procesie CVD przy użyciu metylo-2-pirydylo ketonu [7]. W naszym przypadku uważamy, że tworzenie się otoczek grafitowych uwarunkowane jest podwyższoną temperaturą i obecnością ksyleny a w mniejszym stopniu fullerenu i części organicznej pochodzącej z octanu Pd. Wnioski te wynikły po serii przeprowadzonych testów na próbkach otrzymanych w procesie PVD. Warstwy te zostały wygrzane w 650°C przez 5, 10 oraz 30 minut. Dla próbek wygrzewanych przez 10 min widoczne stają się na nanocząstkach Pd pojedyncze powierzchnie grafenowe. Wydłużenie czasu wygrzewania do 30 min nie powoduje już narastania kolejnych powierzchni, co może świadczyć o całkowitym przereagowaniu części organicznej.

W oparciu o zdjęcia TEM przeprowadzone w technice jasnego i ciemnego pola wykonano histogramy wielkości nanocząstek palladu w warstwie węglowej (rys. 2) Widoczne na zdjęciach nanokrystaliny były obrysowywane okręgami. Kształt nanocząstek nie zawsze był zbliżony do okręgu, zwłaszcza dla dużych nanokrystalitów, więc otrzymane wartości są średnicą okręgu opisanego na nanocząstce i odpowiadają maksymalnemu wymiarowi liniowemu. Następnie otrzymane wartości średnic wyrażano w nm na podstawie znajomości powie-