

## Rozdział 1

---

# Wstęp

Wodór jest obecnie stosowany w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, między innymi w procesach uwodorniania (utwardzania tłuszczów), przekształcania ropy naftowej, w chemicznej produkcji związków (amoniaku, chlorowodoru, metanolu), podczas spawania (w palnikach tlenowo-wodorowych), w chłodzeniu kriogenicznym czy silnikach rakietowych (paliwo w mieszaninie z tlenem). Ciągły monitoring składu atmosfery gazowej w pobliżu źródeł emisji wodoru i jego związków może w znacznym stopniu ograniczyć możliwość skażeń środowiska oraz przeciwdziałać awariom różnych urządzeń badawczych czy przemysłowych, prowadzących do katastrof ekologicznych. Dlatego też zaistniała potrzeba opracowania i wytworzenia czujnika wodoru i jego związków, który byłby wielofunkcyjny (do wykrywania i mierzenia stężenia różnych rodzajów gazów jednocześnie), ekologiczny, sprawny i tani, a także możliwy do zastosowania w warunkach ponadnormatywnych (w wysokich i niskich temperaturach, pod podwyższonym ciśnieniem). Taki czujnik może przyczynić się do poprawy bezpieczeństwa pracy w wielu branżach przemysłowych, takich jak górnictwo, energetyka, petrochemia, motoryzacja, hodowla zwierząt, utylizacja odpadów komunalnych itp. Czułość czujnika wodoru determinuje jego powierzchnia aktywna, odgrywa ona bowiem istotną rolę w procesie adsorpcji – im lepiej rozwinięta ta powierzchnia, tym większa czułość urządzenia. Dlatego poszukiwane są nowe rozwiązania technologiczne i materiałowe przyczyniające się do maksymalnego zwiększenia powierzchni właściwej warstw aktywnych. Obecnie w detekcji wodoru powszechnie stosowane są sensory palladowe. Prowadzone są prace nad opracowaniem technologii nanostrukturalnych form palladu (nanodrutów Pd osadzonych na różnych podłożach, nanoziaren Pd na porowatym krzemie, cienkich warstw nanoziaren Pd na podłożach krzemowych). Wszystkie te czujniki działają na zasadzie zmiany oporności w środowisku zawierającym wodór. Przewodność elektryczna warstwy zawierającej nanoziarna palladu wzrasta podczas kontaktu z wodorem na skutek wnikania wodoru w luki sieci krystalograficznej nanoziaren Pd, zwiększania ich objętości i w efekcie łączenia się pojedynczych nanoziaren w przewodzące ścieżki. Tak działający sensor może być dostrojony do różnych stężeń  $H_2$  w wyniku precyzyjnej kontroli wielkości nanoziaren oraz odległości pomiędzy nimi. Dzięki występowaniu w warstwie nanoziaren Pd o różnej wielkości zakres wykrywalności wodoru waha się w granicach od 10 ppm do 40 000 ppm. Zakres czułości pozwala na wykrywanie wodoru w olejowych transformatorach, w urządzeniach do elektrolizy, piecach wodorowych oraz w innych

procesach i działaniach wykorzystujących wodór. Mimo stosowania różnych nanomateriałów do detekcji wodoru stale jeszcze istnieje potrzeba poszukiwania nowych materiałów opartych na palladzie, które w zastosowaniach sensorowych okażą się bardziej czułe na wodór, bardziej selektywne, energooszczędne i pozwalające na łatwy recykling.

W tej książce, powstałej w wyniku realizacji projektu mającego na celu opracowanie technologii wytwarzania warstw węglowo-palladowych (warstw C–Pd), przeznaczonych do zastosowania w czujniku wodoru, zostały przedstawione wyniki badań technologicznych, badań właściwości warstw oraz prace z dziedziny modelowania matematycznego prowadzące do wyjaśnienia obserwowanych efektów. Przede wszystkim zaprezentowane zostały wyniki dotyczące otrzymywania warstw o charakterze nanokompozytowym, zbudowanych z nanoziaren palladu umieszczonych w matrycy węglowej z różnych odmian alotropowych węgla. Duża część książki poświęcona jest badaniom struktury krystalicznej i molekularnej, morfologii i topografii opracowanych materiałów oraz badaniom czułości warstw C–Pd na wodór. Umiejętność wytwarzania nanostrukturalnych, kompozytowych warstw węglowo-palladowych na podłożach o różnym typie przewodnictwa elektrycznego i termicznego oraz różnej chropowatości powierzchni (np. z ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na włóknach SiC, warstwach DLC, na monokrystalicznym krzemie i materiałach wysokotemperaturowych) pozwala na opracowanie czujników o rozmiarach i geometrii dostosowanych do przeznaczenia. W celu uzyskania optymalnej adhezji warstwy aktywnej czujnika do podłoża, jak również zwiększenia powierzchni właściwej warstwy aktywnej przez odwzorowanie chropowatości powierzchni podłoża, warstwy można osadzać na podłożach pokrytych warstwą DLC lub bezpośrednio na SiC. Wszystkie wyniki są przedstawione na tle aktualnej wiedzy z danej dziedziny.

Książka zawiera odrębne artykuły, w których opisane są nie tylko podstawy zagadnień będących tematem projektu, ale również pokazane są na tym tle oryginalne wyniki dla nowego typu nanomateriałów opracowanych w trakcie realizacji projektu, metody ich badań oraz symulacje matematyczne niektórych zjawisk i efektów obserwowanych dla tych nanomateriałów.

W rozdziałach 2–5 przedstawiono opisy technologii: fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD, ang. *Physical Vapour Deposition*), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD, ang. *Chemical Vapour Deposition*), osadzania plazmochemicznego (RF CVD, ang. *Radio Frequency CVD*) oraz samorozprzestrzeniającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS, ang. *Self-propagating High-temperature Synthesis*). Metody te zostały wykorzystane do przygotowania czułych na wodór warstw, składających się z nanoziaren palladu i węgla oraz nanowłókien SiC, z których mogą być wykonywane podłoża warstw aktywnych czujnika pracującego w wysokich temperaturach. Naszym celem było pokazanie złożoności procesów i technik prowadzących do wytworzenia czujnika. W rozdziale 6 przedstawiono metody wytwarzania elektrycznych mikropołączeń drutowych, niezbędnych w konstrukcji czujnika.

Ze względu na specyfikę otrzymywanych nanomateriałów metody badawcze zostały dobrane tak, aby umożliwiały ich scharakteryzowanie pod względem niektórych właściwości fizycznych. Informacje na temat metod badawczych i wyników badań zawierają rozdziały 7–14. Rozdział 7 zawiera opis zespołu badań parametrycznych przeznaczonych do charakteryzowania nanowłókien SiC. Rozdziały 8–12 poświęcone są metodom

mikroskopowym pozwalającym na opis topografii, morfologii i struktury na poziomie nanometrycznym, metodzie dyfrakcji rentgenowskiej dającej informacje na temat struktury materiałów w skali ponad 100 nm, metodom spektroskopii molekularnych (absorpcji w podczerwieni oraz spektrometrii ramanowskiej) niosącym informacje o strukturze cząsteczkowej badanych materiałów. Rozdział 13 pokazuje możliwości jednej z najnowszych technik badawczych, jaką jest skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z katodoluminescencją. Rozdział 14 został poświęcony metodom badań wpływu wodoru na właściwości elektryczne warstw C–Pd. Ostatnie trzy rozdziały (15–17) poświęcone są zastosowaniu metod matematycznych i numerycznych w opisie zjawisk zachodzących w warstwach zarówno w skali nano jak i mikro. W rozdziale 15 opisano program komputerowy opracowany w ramach projektu, umożliwiający wyznaczenie liczby nanoziaren Pd obserwowanych w obrazach SEM. W celu rozwiązania zagadnienia przepływu prądu w ośrodku niejednorodnym pod względem właściwości elektrycznych, jakim są warstwy C–Pd, zastosowano metodę homogenizacji. Metodę elementów skończonych wykorzystano do wyznaczenia fizycznych właściwości warstw C–Pd, w przypadku których te właściwości nie mogą być wyznaczone w sposób eksperymentalny.

Książka jest przeznaczona dla Czytelnika, który ma podstawową wiedzę w dziedzinie fizyki, chemii i matematyki. Łączy ona wiedzę z dziedziny technologii różnego rodzaju warstw z wiedzą na temat metod ich badania oraz opisu modelowego. Może być więc użyteczna dla wielu grup Czytelników, takich jak:

- 1) studenci wyższych lat studiów oraz doktoranci kierunków matematyczno-przyrodniczych i inżynierskich;
- 2) uczestnicy kursów specjalizacyjnych na poziomie podyplomowym;
- 3) naukowcy i inżynierowie chcący poszerzyć swą wiedzę w dziedzinie tutaj opisywanej.

Mamy nadzieję, że wiedza zawarta w tej książce zapełni lukę istniejącą na rynku księgarskim dotyczącą nauk technicznych i matematyczno-przyrodniczych. Mamy również nadzieję, że nasze poszukiwania nowych nanomateriałów zainspirują następnych naukowców i inżynierów, pokazując im pragmatykę postępowania w planowaniu i opracowywaniu nowych technologii materiałowych. Będziemy szczęśliwi, jeśli ta książka stanie się inspiracją dla innych i przyczyni się nie tylko do następnych odkryć, ale również do wzbogacenia polskiej literatury technicznej.

## Podziękowania

Książka powstała dzięki badaniom w projekcie pt. „Opracowanie technologii nowej generacji czujnika wodoru i jego związków do zastosowań w warunkach ponadnormalnych” nr umowy UDA-POIG.01.03.01-14-071/08-00, prowadzonym ze środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 wraz z aneksami 11.

Autorzy pragną podziękować wszystkim współpracownikom projektu, którzy nie zostali wymienieni z nazwiska, gdyż nie byli współautorami rozdziałów tej książki. Jednakże bez ich zaangażowania i wysiłku nie byłoby wszystkich opisywanych wyników. Dziękujemy członkom zespołu badawczego Instytutu Tele- i Radiotechnicznego w War-

szawie: inż. Joannie Radomskiej, p. Halinie Wronce, dr inż. Katarzynie Olszewskiej-Czopik i inż. Stanisławowi Waszukowi. Dziękujemy członkom zespołu badawczego Instytutu Mikro- i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej – prof. dr hab. inż. Andrzejowi Olszynie, prof. dr hab. inż. Zbigniewowi Lisikowi, prof. nzw. dr hab. Kazimierzowi Fabisiakowi, dr inż. Mateuszowi Śmietanie, dr inż. Antoniemu Siennickiemu, dr hab. inż. Piotrowi Niedzielskiemu, Kazimierzowi Dalbiakowi, Witoldowi Ciemiewskiemu, dr inż. Mariuszowi Sochackiemu, dr hab. inż. Michałowi Boreckiemu, prof. nzw. dr hab. inż. Ryszardowi Kisielowi, dr inż. Zbigniewowi Szczepańskiemu, Ryszardowi Biaduniowi, mgr inż. Mateuszowi Mroczkowskiemu, dr inż. Konradowi Kielbasińskiemu, mgr inż. Jakubowi Jasińskiemu, mgr inż. Krystianowi Królowi, dr inż. Piotrowi Cabanowi, mgr inż. Norbertowi Kwietniewskiemu, mgr Katarzynie Trzaskowskiej, mgr Annie Olszynie oraz studentom. Dziękujemy członkom zespołu badawczego Instytutu Fizyki PAN w Warszawie – mgr Kamilowi Sobczakowi, dr Wojciechowi Kowalskiemu, mgr inż. Bogusławie Kurowskiej, mgr Marcie Bilskiej oraz mgr Alicji Szczepańskiej.

Dziękujemy również Dyrekcjom Instytutów za przychyłność i stworzenie dobrych warunków dla naszych prac oraz personelowi administracyjnemu, który pomagał nam w poruszaniu się w meandrach unijnych przepisów.

Osobiście, jako redaktor tej książki, dziękuję wszystkim autorom za ich wkład w jej stworzenie oraz recenzentom za ich cenne uwagi.