3. Charakterystyka nowo opracowanych nanokompozytów typu CNTs-NPs

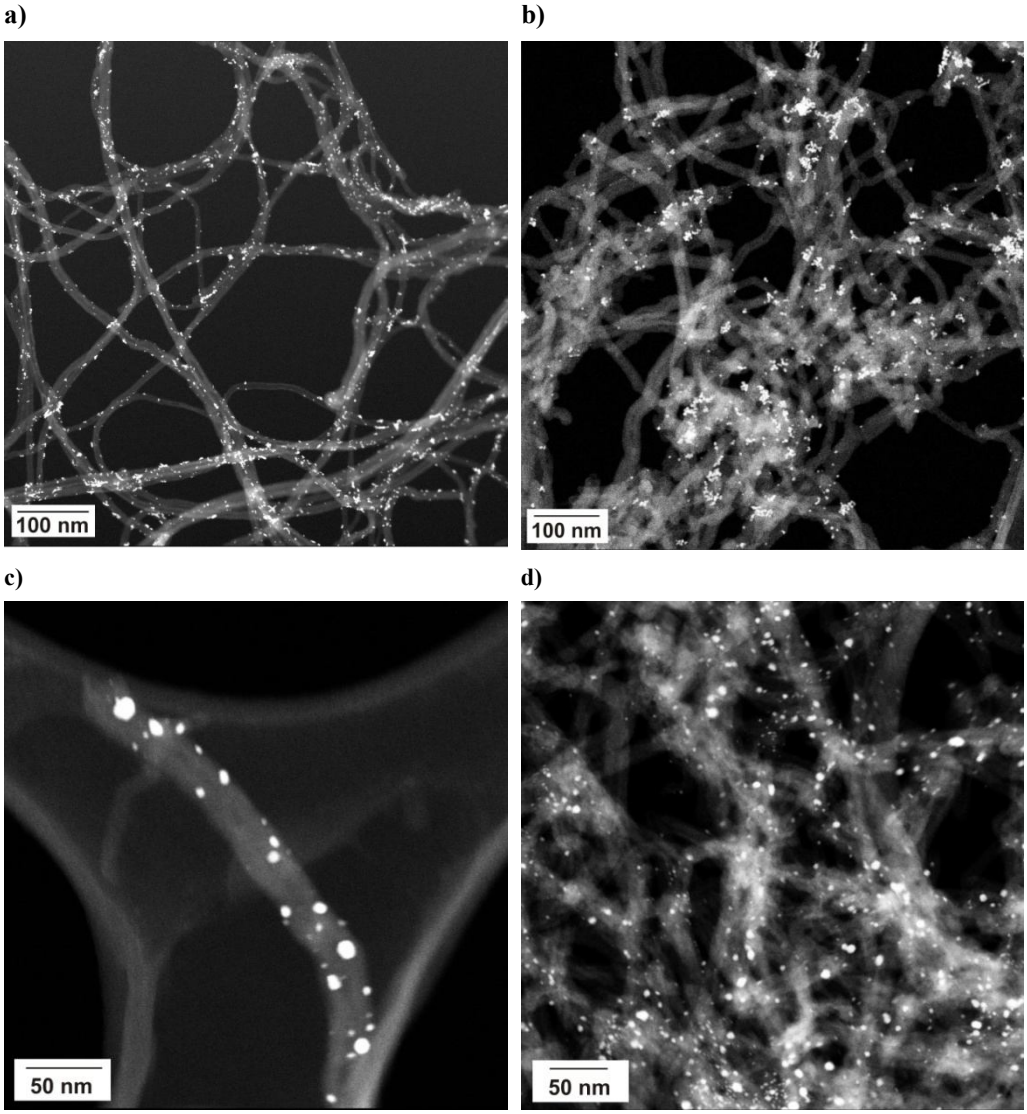
A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany

Wydział Mechaniczny Technologiczny Politechniki Śląskiej, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice

3.1. Wyniki badań mikroskopowych

Otrzymane metodą pośrednią, w wyniku chemisorpcji, cztery rodzaje nanokompozytów: MWCNTs-Pt, MWCNTs-Pd, MWCNTs-Re i MWCNTs-Rh poddano obserwacjom mikroskopowym w polu jasnym i w polu ciemnym z użyciem detektora HAADF w transmisyjnym mikroskopie elektronowym STEM TITAN 80-300 firmy FEI o rozdzielczości punktowej ≤ 0,2 nm. Zastosowany mikroskop wyposażony jest w działo elektronowe z emisją polową XFEG, korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, system skanowania STEM, detektory pola jasnego (ang.: *Bright Field* – BF) i ciemnego (ang.: *Dark Field* – DF) oraz detektor pierścieniowy pola ciemnego (ang.: *High Angle Annular Dark Field* – HAADF), a także spektrometr dyspersji energii EDS. W trakcie badań wykorzystano obrazowanie w trybie transmisyjnym (wiązka równoległa) i skaningowo-transmisyjnym (wiązka skupiona), a także dokonano obserwacji w trybie wysokiej rozdzielczości (ang.: *High Resolution Transmission Electron Microscopy* – HRTEM). Dzięki zastosowaniu w mikroskopie modelu trójkondensorowego możliwe jest płynne zmienianie rozmiaru oświetlanej powierzchni preparatu poprzez jednoczesne wzbudzanie soczewek C2 i C3, przy zachowaniu równoległości wiązki. Do oceny morfologii i struktury badanych nanokompozytów zastosowano detektor HAADF w trybie STEM. Badania tego typu są odpowiednie dla materiałów, których składniki silnie różnią się liczbą porządkową Z (tzw. Z kontrast). Ze względu na znacznie wyższe wartości liczby atomowej Z platyny (Z =78), palladu (Z =46), renu (Z =75) i rodu (Z =45) w stosunku do węgla (Z =6), nanocząsteczki metali silnie rozpraszają elektrony z wiązki elektronowej i dzięki temu są dostrzegalne w postaci jasnych wydzieleń na powierzchni szarych nanorurek węglowych. Preparatyka materiałów do badań z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego polega na zdyspergowaniu wytworzonych nanokompozytów w etanolu przy użyciu myjki ultradźwiękowej, a następnie naniesieniu kroplami, przy użyciu pipety, na siatkę miedzianą pokrytą filmem węglowym. Materiał nałożony w postaci kropli jest suszony na wolnym powietrzu w temperaturze pokojowej i umieszczany w komorze mikroskopu.

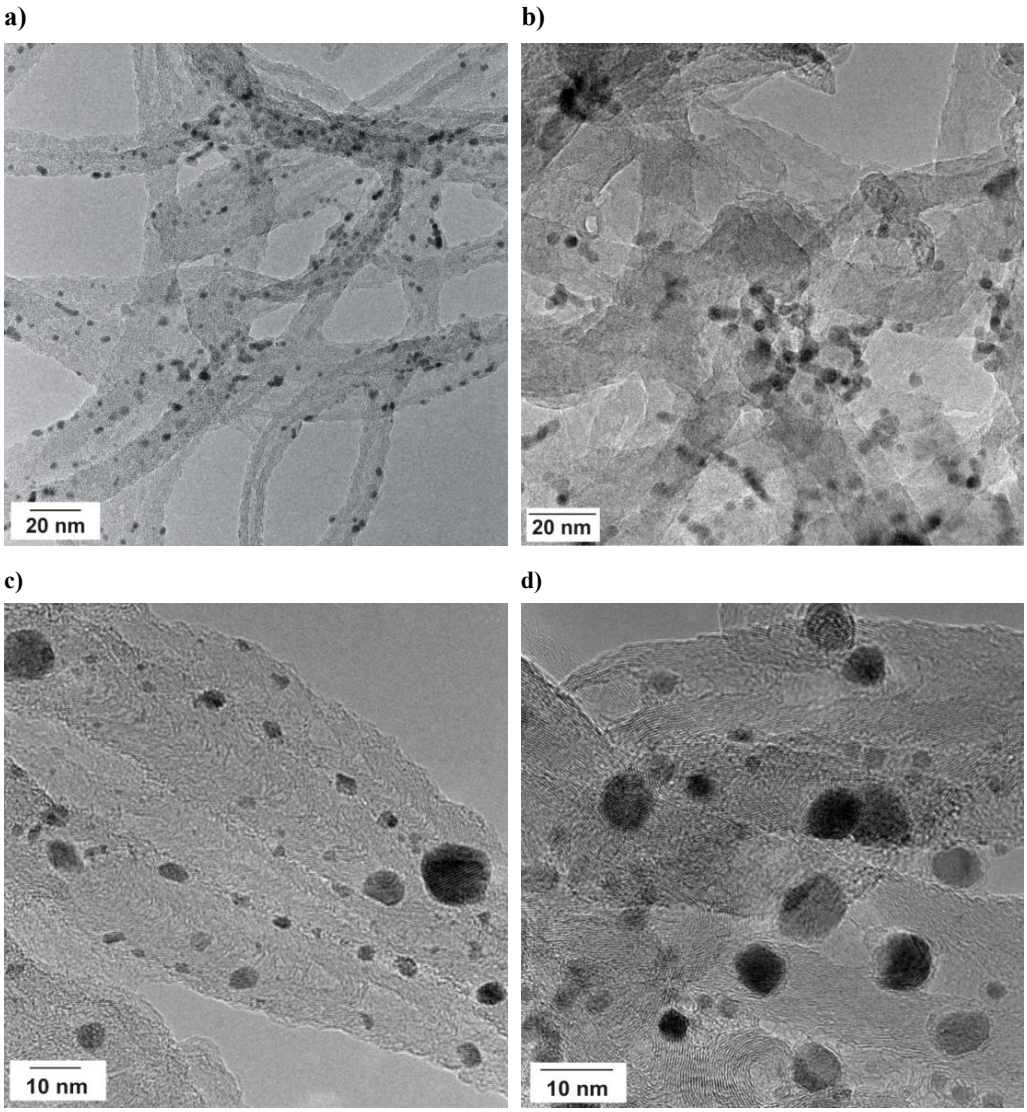
Wyniki obserwacji mikroskopowych, wytworzonych według autorskich metod, nanokompozytów składających się z wielościennych nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami platyny, palladu, renu oraz rodu, poczynionych w polu ciemnym w trybie skaningowo-transmisyjnym STEM z użyciem wiązki skupionej z użyciem detektora HAADF



Rysunek 3.1. *Obrazy STEM wykonane z wykorzystaniem detektora HAADF nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami: a) platyny [1], b) palladu [2], c) renu [3], d) rodu [1]*

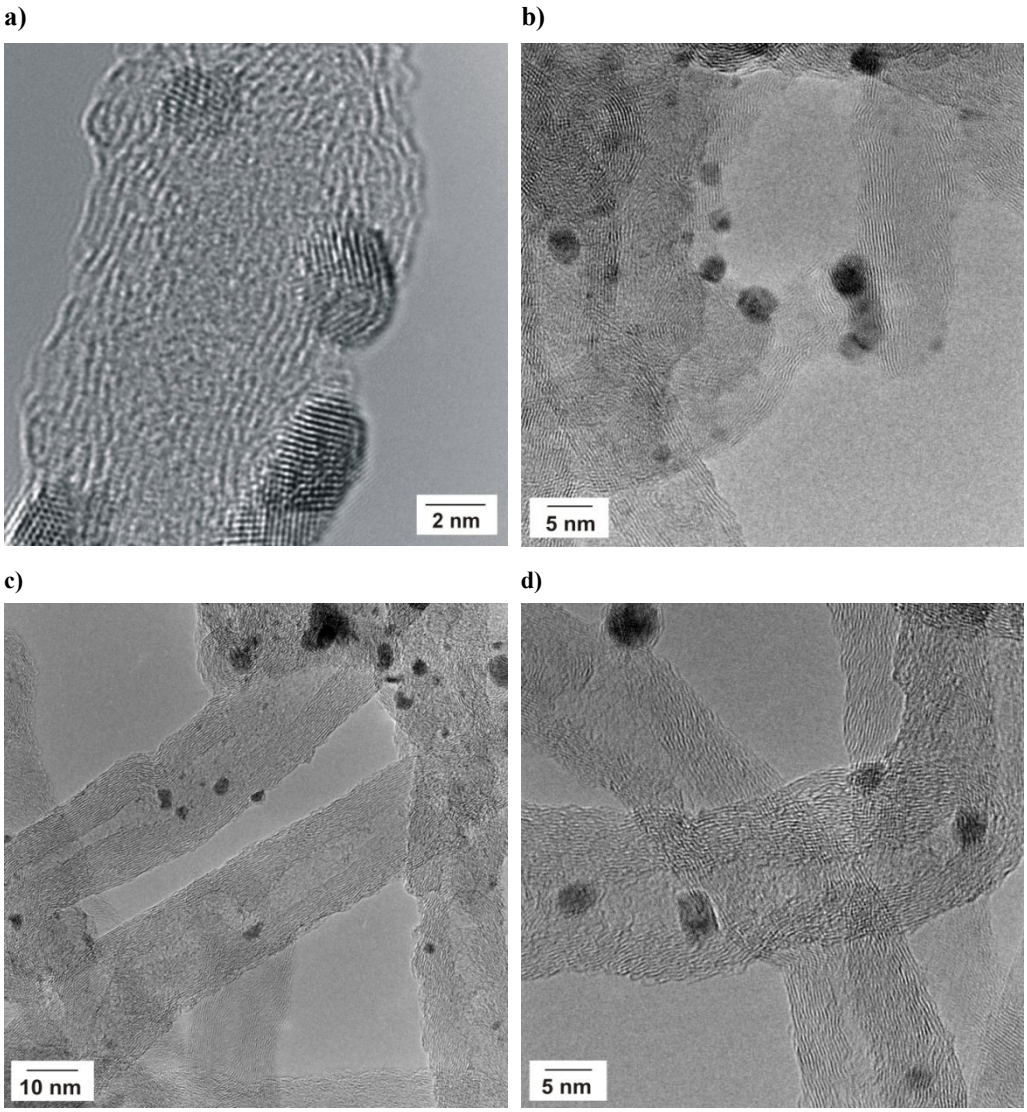
zaprezentowano na rys. **3.1**. Wszystkie cztery rodzaje nanokompozytów poddano także obserwacjom w polu jasnym zrealizowanym w trybie transmisyjnym z udziałem równoległej wiązki elektronów (rys. **3.2**), a także badaniom z wysoką rozdzielczością HRTEM (rys. **3.3**).

Nanokompozyt MWCNTs-Pt charakteryzuje się wysokim stopniem rozproszenia nanocząsteczek platyny na powierzchni nanorurek węglowych oraz ich równomiernym



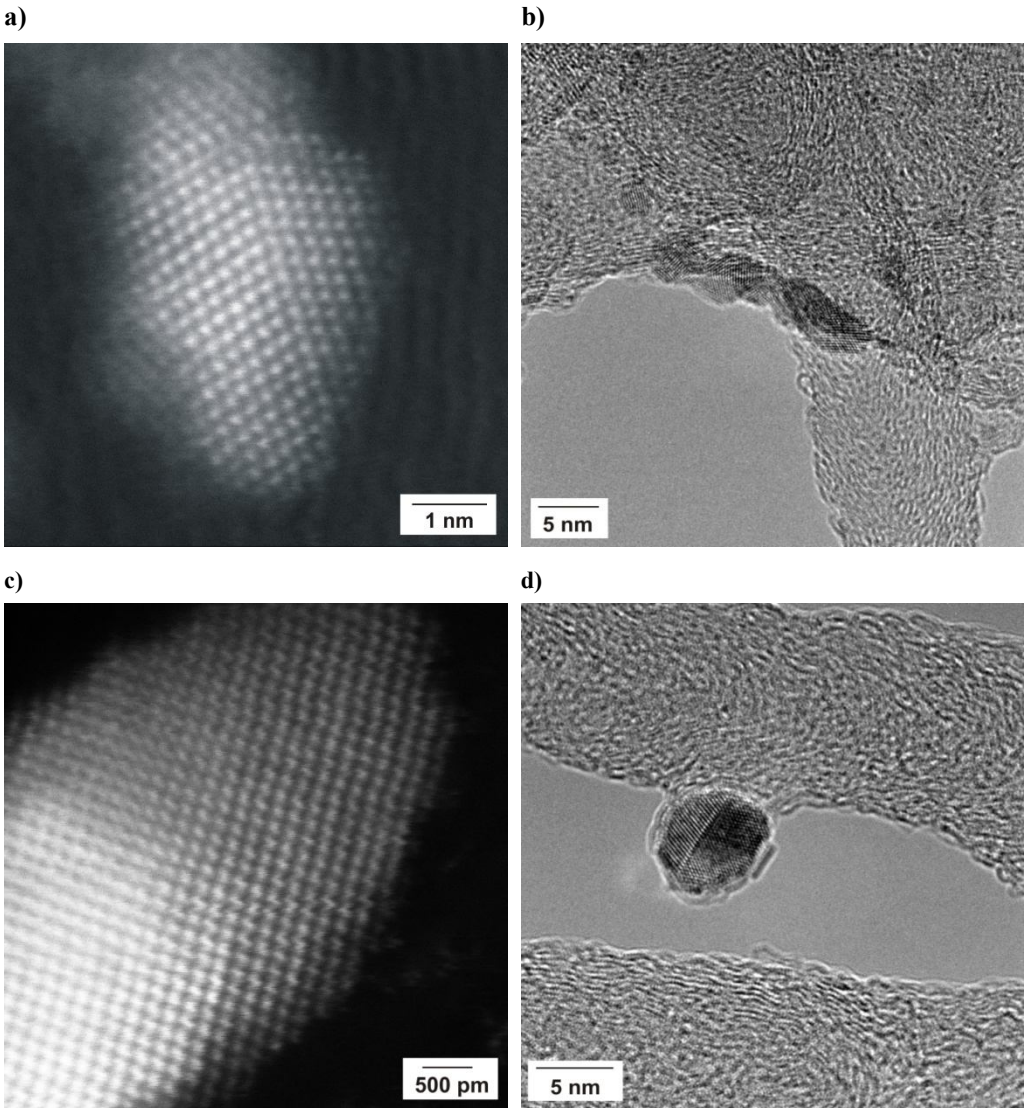
Rysunek 3.2. *Obrazy TEM nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami: a) platyny [4], b) palladu [2], c) renu [3], d) rodu [5]*

rozmieszczeniem w całej objętości materiału, w przeciwieństwie do pozostałych trzech nanokompozytów wytworzonych w toku prac badawczych. Wielkość nanocząsteczek platyny osadzonych na powierzchni wielościennych nanorurek węglowych wynosi ok. 3-5 nm. Badania mikroskopowe wykonywane w polu ciemnym z użyciem detektora HAADF pozwalają na obserwację wyraźnie dostrzegalnych płaszczyzn krystalograficznych platyny, wskazujących na



Rysunek 3.3. *Obrazy HRTEM nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami: a) platyny [4], b) palladu [2], c) renu [6], d) rodu [1]*

metaliczny charakter osadzonych nanocząsteczek (rys. **3.4**a), co potwierdzają także wyniki badań XRD [4, 8]. Nanocząsteczki palladu trwale osadzone na powierzchni uprzednio sfunkcjonalizowanych wielościennych nanorurek węglowych, jak wynika z obserwacji mikroskopowych, występują pojedynczo i w małych skupiskach (rys. 3.4b), tworząc tym samym nanokompozyt MWCNTs-Pd. Średnica nanocząsteczek palladu, które mają sferyczny kształt,



Rysunek 3.4. *Obrazy nanokryształów: a) platyny [4], b) palladu [7], c) renu [6], d) rodu [5] trwale osadzonych na wielościennych nanorurkach węglowych*

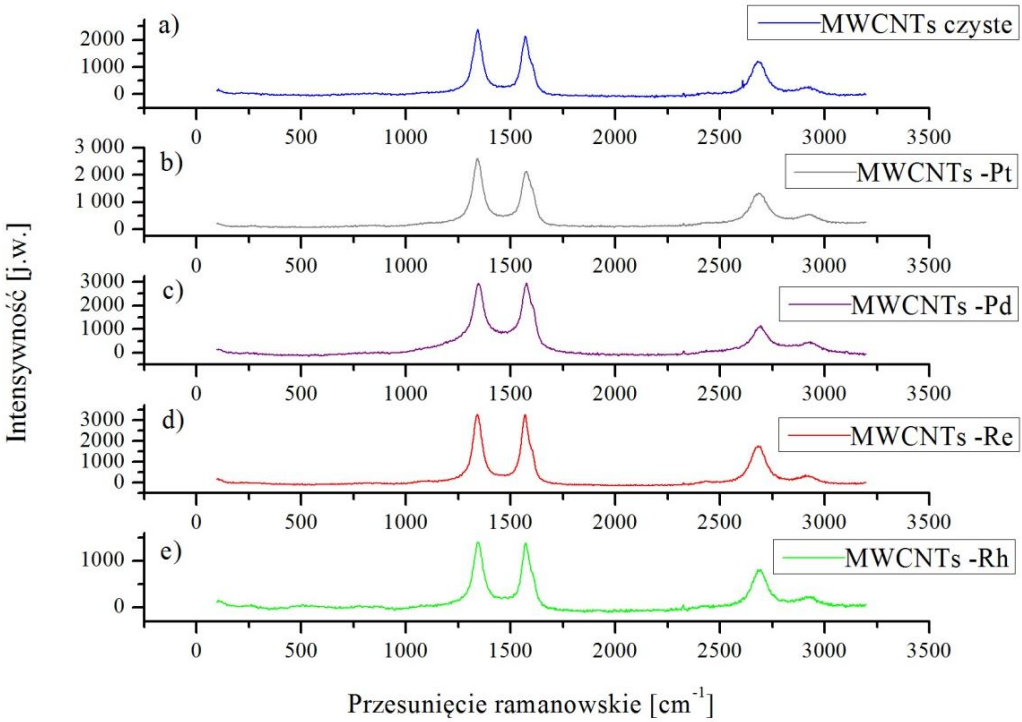
wynosi od 2 do 8 nm. Wykonane badania mikroskopowe nanokompozytu MWCNTs-Re pozwalają stwierdzić, że ma miejsce nierównomierne rozmieszczenie nanocząsteczek renu o strukturze krystalicznej (rys. 3.4c) na zewnętrznych ścianach nanorurek węglowych. Kształt nanocząsteczek renu pokrywających nanorurki węglowe jest różnorodny (owalny lub kulisty), a liczne nanocząsteczki renu posiadają nieregularny kształt. Średnica nanocząsteczek renu najczęściej zawiera się w przedziale 3-7 nm, jednakże występują również większe, tj. o średnicy powyżej 10 nm. Obserwacje mikroskopowe potwierdzają, że nanocząsteczki Re mają tendencję do aglomeracji. Nanokompozyt MWCNTs-Rh także charakteryzuje się nierównomiernym rozmieszczeniem nanocząsteczek metalu, w tym przypadku rodu, na powierzchni nanorurek węglowych i ich tendencją do aglomeracji. Obserwacje potwierdzają, że wielkość nanocząsteczek rodu na powierzchni nanorurek węglowych jest dość zróżnicowana w całej objętości, a nanocząsteczki te zwykle posiadają średnicę mieszczącą się w zakresie 2-10 nm (rys. 3.4d), choć zdarzają się także większe – o średnicy ponad 10 nm. Zaobserwowano również nieliczne nanorurki węglowe niepokryte nanocząstkami rodu. W tablicy **3.1** przedstawiono wyniki analizy porównawczej w zakresie struktury i morfologii nanokompozytów typu MWCNTs-Pt, MWCNTs-Pd, MWCNTs-Re i MWCNTs-Rh.

Tablica 3.1. *Analiza porównawcza w zakresie struktury i morfologii nowo wytworzonych nanokompozytów*

Analizowany czynnik	**Rodzaj nanokompozytu**			
	MWCNTs-Pt	**MWCNTs-Pd**	**MWCNTs-Re**	**MWCNTs-Rh**
Metal naniesiony na MWCNTs	platyna	pallad	ren	rod
Kształt nanocząsteczek	sferyczny	sferyczny	nieregularny lub sferyczny	sferyczny
Rozmiar nanocząsteczek	3-5 nm	2-8 nm	zwykle 3-7 nm, pojedyncze większe (> 10 nm)	zwykle 2-10 nm, nieliczne pojedyncze > 10 nm
Rozmieszczenie nanocząsteczek	równomiernie rozłożone bez tendencji do aglomeracji	pojedyncze lub w małych skupiskach	rozłożone nierównomiernie z tendencją do aglomeracji	rozłożone nierównomiernie z tendencją do aglomeracji

3.2. Wyniki badań spektroskopowych

Badania stopnia zdefektowania struktury nowo wytworzonych nanokompozytów węglowo-metalowych typu CNTs-NPs, w porównaniu do czystych nanorurek węglowych, stanowiących materiał wejściowy służący późniejszemu wytworzeniu poszczególnych nanokompozytów, wykonano przy użyciu spektrometru Ramana in Via Reflex Raman Spectrometer firmy Renishaw wyposażonego w mikroskop konfokalny Research Grade firmy Leica z możliwością prowadzenia obserwacji próbek w świetle odbitym i przechodzącym. Wzbudzenia dokonywano wiązką o długości fali λ= 514 nm lasera jonowo- argonowego o mocy 50 mW, z filtrem plazmowym dla 514 nm. Zakres regulacji mocy lasera wynosi od 0,00005% do 100% włącznie. Pomiary rejestrowano z wykorzystaniem obiektywu długodystansowego (ang.: *Long Working Distance* – LWD) o powiększeniu 20x. Na rysunku **3.5**. przedstawiono widma



Rysunek 3.5. *Widma ramanowskie odpowiadające czystym wielościennym nanorurkom węglowym (a) oraz powstałym z nich, poprzez dekorowanie nanocząsteczkami metali, następującym nanokompozytom: MWCNTs-Pt (b), MWCNTs-Pd (c), MWCNTs-Re (d), MWCNTs-Rh (e)*

ramanowskie zarejestrowane dla czystych nanorurek i czterech badanych nanokompozytów, natomiast tablica **3.2** zawiera zbiorcze zestawienie wartości liczbowych charakterystycznych pasm zarejestrowanych w odniesieniu do wszystkich badanych materiałów.

Tablica 3.2. *Wyniki spektroskopowych badań porównawczych czystych wielościennych nanorurek węglowych oraz wytworzonych z nich, poprzez dekorowanie nanocząsteczkami metali szlachetnych, nanokompozytów*

Materiał	**Przesunięcie ramanowskie [cm^{-1}]**			**Intensywność [j.w.]**			I_D/I_G	I_{2D}/I_D
	D	***G***	***2D***	***D***	***G***	***2D***		
Czyste MWCNTs	1344	1570	2676	2382	2149	1201	1,11	0,50
MWCNTs-Pt	1345	1581	2685	2616	2092	1327	1,25	0,51
MWCNTs-Pd	1346	1576	2695	2961	2932	1130	1,01	0,38
MWCNTs-Re	1342	1571	2684	3285	3259	1758	1,01	0,54
MWCNTs-Rh	1343	1573	2685	1406	1378	807	1,02	0,57

Wykonane badania spektroskopowe wykazały występowanie pasm charakterystycznych dla wielościennych nanorurek węglowych, zarówno w odniesieniu do nanorurek czystych, jak i dekorowanych nanocząsteczkami platyny, palladu, renu i rodu. Równocześnie nie zlokalizowano *pasma oddychania w kierunku promienia* RBM, występującego jedynie w próbkach zawierających nanorurki jednościenne, co potwierdza, że w badanym materiale znajdują się nanorurki wielościenne. W szczególności widmo czystych nanorurek węglowych (rys. 3.5a) charakteryzuje się występowaniem następujących pasm: *D* (1344 cm^{-1}), *G* (1570 cm^{-1}) oraz 2*D* (2676 cm^{-1}). Zastosowana metoda wytwarzania nanokompozytu MWCNTs-Pt, podobnie jak nanokompozytu MWCNTs-Pd, nie wymaga stosowania obróbki materiału w wysokiej temperaturze (do 1000°C), jak ma to miejsce w przypadku dwóch kolejnych nanokompozytów: MWCNTs-Re i MWCNTs-Rh, co istotnie wpływa na wyniki zarejestrowane przez spektroskop

ramanowski, ponieważ obróbka wysokotemperaturowa powoduje zmniejszenie liczby defektów strukturalnych materiałów węglowych. Zaobserwowano różnicę w wynikach badań otrzymanych dla nanokompozytów wytworzonych metodą redukcji chemicznej, ponieważ w przypadku wytwarzania materiałów MWCNTs-Pt i MWCNTs-Pd zastosowano różne czasy właściwego procesu dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami metali, które to czasy wynoszą odpowiednio dla MWCNTs-Pt – 8 h, a dla MWCNTs-Pd – 2,5 h. Obserwowane są natomiast podobieństwa pomiędzy widmami ramanowskimi zarejestrowanymi dla MWCNTs-Re i MWCNTs-Rh.

Na widmie odpowiadającym nanokompozytowi MWCNTs-Pt (rys. 3.5b) można zaobserwować obecność pasma *D* (~1345 cm^{-1}), *G* (~1581 cm^{-1}) oraz *2D* (~2685 cm^{-1}). Najważniejszą różnicą pomiędzy widmem ramanowskim odpowiadającym nanokompozytowi MWCNTs-Pt a – stanowiącym punkt odniesienia – widmem czystych nanorurek stanowi intensywności pasma *D*. Modyfikacja chemiczna struktury nanorurek węglowych, mająca miejsce w wyniku dołączenia grup funkcyjnych (-COOH, =CO, -OH) do ich powierzchni i przyłączeniu w dalszej kolejności nanocząsteczek platyny, objawia się wzrostem intensywności pasma *D* obserwowanym na widmie ramanowskim zarejestrowanym dla nanokompozytu MWCNTs-Pt. Średnia intensywność pasma *D* w porównaniu do intensywności pasma *G* (I_D/I_G) dla próbki czystych nanorurek wynosi 1,11, podczas gdy dla próbek modyfikowanych nanocząsteczkami platyny wynosi ona 1,25. Ze względu na fakt, iż pasmo 2*D* jest niezależne od zanieczyszczeń występujących w próbce, wykonano również analizę porównawczą zmian stosunku intensywności pasma 2*D* do pasma *D* (I_{2D}/I_D). Zmiany wartości stosunku $I_{2D'}/I_D$ są nieznaczne i dla nanokompozytu MWCNT-Pt wynoszą 0,51, a dla nanorurek niemodyfikowanych 0,50. Kolejną istotną różnicą zaobserwowaną na analizowanych widmach jest zmiana położenia pasma *G*. W przypadku czystych nanorurek węglowych pasmo *G* na widmie ramanowskim jest umiejscowione w okolicy 1570 cm^{-1}, podczas gdy widmo nanokompozytu typu MWCNTs-Pt odznacza się przesunięciem pasma *G* o około 11 cm^{-1} wynosząc 1581 cm^{-1} [4].

Widmo ramanowskie zarejestrowane dla nanokompozytu MWCNTs-Pd (rys. 3.5c) posiada następujące piki: *D* (~1346 cm^{-1}), *G* (~1576 cm^{-1}) oraz 2*D* (~2695 cm^{-1}). Podobnie, jak w przypadku nanokompozytu MWCNTs-Pt, intensywność pasma *D* odpowiadającego nanokompozytowi MWCNTs-Pd jest większa niż ta intensywność właściwa referencyjnym czystym nanorurkom węglowym, a także ma miejsce przesunięcie pasma *G* o około 6 cm^{-1}

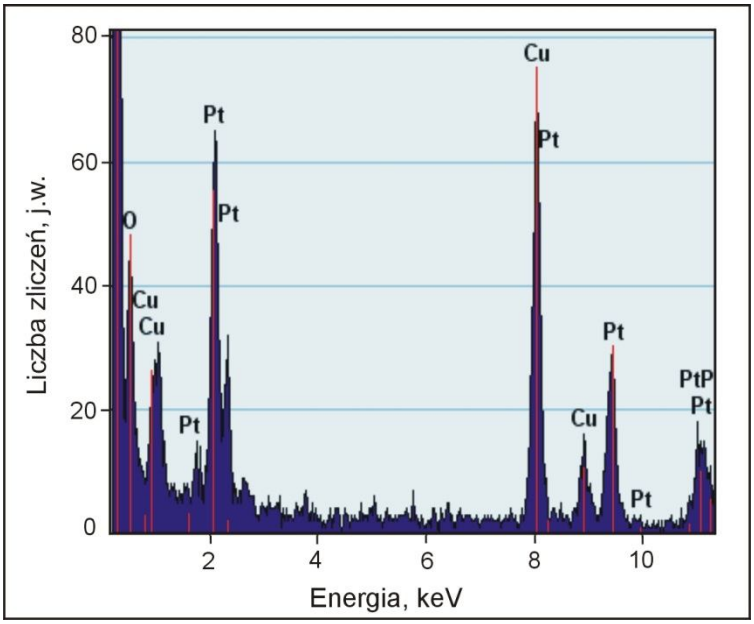
w odniesieniu do czystych nanorurek. Proste obliczenia wskazują, że dla nanokompozytu MWCNTs-Pd iloraz I_D/I_G wynosi 1,01, natomiast iloraz $I_{2D'}/I_D$ ma wartość 0,38, co potwierdza, że w badanym materiale zaszły zmiany chemiczne, spowodowane funkcjonalizacją nanorurek węglowych i późniejszym przyłączeniem do nich powierzchni nanocząsteczek palladu. Zastosowanie krótszego czasu dekorowania w przypadku nanokompozytu MWCNTs-Pd, skutkuje różnicą w wynikach stosunku I_D/I_G oraz $I_{2D'}/I_D$ w porównaniu do nanokompozytu MWCNTs-Pt wytwarzanego analogiczną metodą. Autorzy są zdania, iż wydłużenie czasu właściwego procesu dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami palladu powinno skutkować korelacją wyników dla nanokompozytów MWCNTs-Pt i MWCNTs-Pd [7].

Widmo ramanowskie odpowiadające nanokompozytowi MWCNTs-Re, przedstawione na rys. 3.5.d, zarejestrowane w toku badań spektroskopowych, wskazuje na występowanie charakterystycznych pasm wynoszących w tym przypadku odpowiednio: *D* (~1342 cm^{-1}), *G* (~1571 cm^{-1}) oraz 2*D* (~2684 cm^{-1}). Zaobserwowano, że na widmie zarejestrowanym dla nanokompozytu typu MWCNTs-Re, uzyskanym w wyniku modyfikacji nanorurek węglowych nanocząsteczkami renu, występuje wzrost intensywności pasma *G* oraz pasma *D* w odniesieniu do czystych nanorurek węglowych. Na podstawie analizy porównawczej stwierdzono także, że stosunek intensywności pasma *D* do pasma *G* (I_D/I_G) wynoszący dla nanokompozytów MWCNTs-Re średnio od 0,9-1,01 zmniejszył się w analizowanym przypadku o ok. 10% w odniesieniu do nanorurek wejściowych, dla których ta wartość wynosi 1,11, co świadczy o otrzymaniu materiału węglowego lepszego jakościowo. Ten wynik Autorzy publikacji ściśle wiążą z faktem, że jednym z etapów procesu dekorowania nanorurek węglowych nanocząstkami renu jest ich wygrzewanie w podwyższonej temperaturze (do 1000°C), które bezpośrednio wpływa na uporządkowanie struktury grafenowej nanorurek uszkodzonej wskutek funkcjonalizacji oraz przyczynia się do usunięcia powstałych na etapie syntezy zanieczyszczeń węglowych. Porównując rozmieszczenie zarejestrowanych pasm na widmach ramanowskich stwierdzono niewielkie przesunięcie pasm *D* i *G* zarejestrowanych dla nanokompozytu MWCNTs-Re o odpowiednio: 2 cm^{-1} i 1 cm^{-1} w stosunku do pasm referencyjnych odpowiadających czystym MWCNTs. Dodatkowo zaobserwowano zmianę położenia pasma 2*D* o 8 cm^{-1}, natomiast stosunek intensywności pasma 2*D* do pasma *D* ($I_{2D'}/I_D$) obliczony dla nanorurek niemodyfikowanych oraz dekorowanych Re także uległ zmianie i wynosi odpowiednio: 0,50 i 0,54 [6].

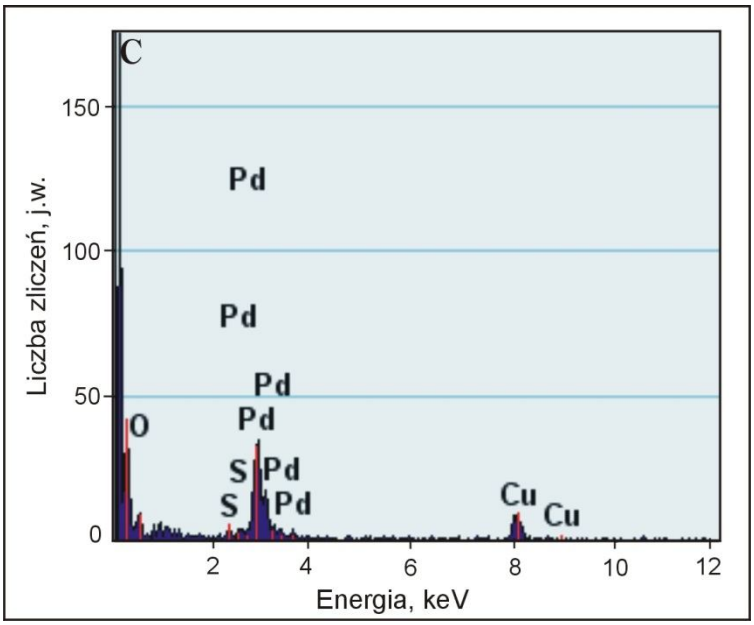
Na widmie ramanowskim odpowiadającym nanokompozytowi MWCNTs-Rh (rys. 3.5e) zarejestrowano następujące, typowe dla tego typu materiałów, pasma: *D* (1343 cm^{-1}), *G* (1573 cm^{-1}) oraz 2*D'*(2685 cm^{-1}). Intensywność pasma *D* zarejestrowanego dla czystych nanorurek jest wyższa od intensywności pasma *G*, co można skorelować z obecnością niewielkich zanieczyszczeń w materiale wejściowym. Teorię tę potwierdzono w toku obserwacji mikroskopowych (S/TEM) [9], które ujawniły nieznaczne ilości węgla amorficznego i/lub pozostałości cząsteczek katalizatora. Zaobserwowano także, iż widmo ramanowskie nanokompozytu MWCNTs-Rh, pod względem kształtu i położenia jego charakterystycznych pasm: *D*, *G* i 2*D*, a także stosunku intensywności pasm *D* do *G* (I_D/I_G), określającym zmianę geometrii nanorurek węglowych, jest bardzo zbliżone do widma czystych MWCNTs, co świadczy o korzystnym oddziaływaniu wysokiej temperatury (do 1000ºC) i poprawie jakości materiału w trakcie właściwego procesu dekorowania nanorurek w piecu, co zaobserwowano także w przypadku nanokompozytu MWCNTs-Re. Funkcjonalizacja, rozpoczynająca syntezę nanokompozytów CNTs-NPs, skutkuje bowiem obniżeniem jakości materiału [10], natomiast, następujące na kolejnym etapie wytwarzania, wygrzewanie w piecu przyczynia się do zmniejszenia liczby defektów strukturalnych materiału [7].

W celu potwierdzenia obecności, w czterech – wytworzonych autorskimi metodami – nanokompozytach, nanokryształów poszczególnych metali szlachetnych wykonano punktową jakościową analizę składu chemicznego wykorzystując w tym celu spektroskop dyspersji energii (ang.: *Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) będący przystawką do transmisyjnego mikroskopu elektronowego STEM TITAN 80-300 firmy FEI. Wyniki badań wykonanych dla poszczególnych materiałów nanokompozytowych zaprezentowano na rysunkach: **3.6** (MWCNTs-Pt), **3.7** (MWCNTs-Pd), **3.8** (MWCNTs-Re) i **3.9** (MWCNTs-Rh). Obecność miedzi jest związana z preparatyką próbek umieszczanych w TEM, która wymaga naniesienia pipetą badanego materiału na siatkę miedzianą pokrytą cienkim filmem węglowym.

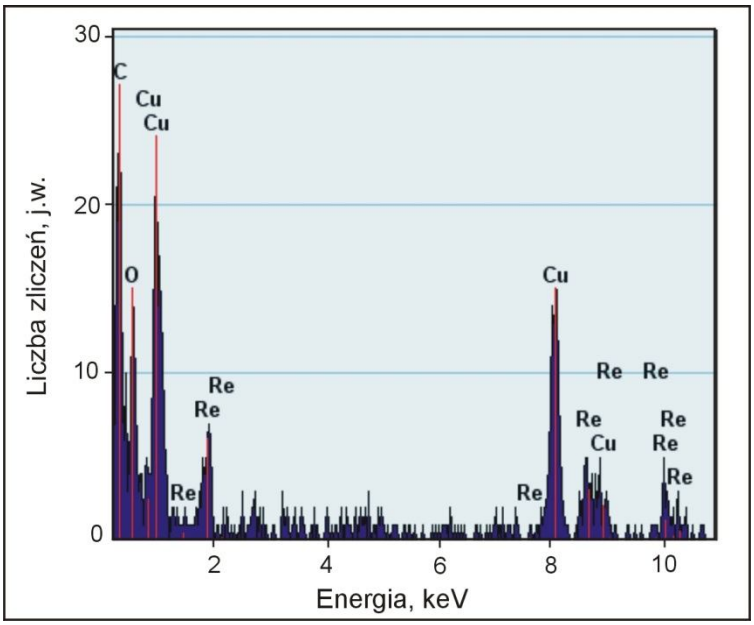
Po wykonaniu punktowej jakościowej analizy składu chemicznego metodą EDS, której wyniki jednoznacznie potwierdzają obecność poszczególnych metali szlachetnych w składzie chemicznym nowo wytworzonych nanokompozytów, dokonano dokładniejszej analizy jakościowej i ilościowej składu chemicznego nanokompozytów powstałych w procesie osadzania nanocząstek Pt, Pd, Rh i Re na powierzchni nanorurek węglowych, w porównaniu do czystych MWCNTs, z użyciem metody spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych



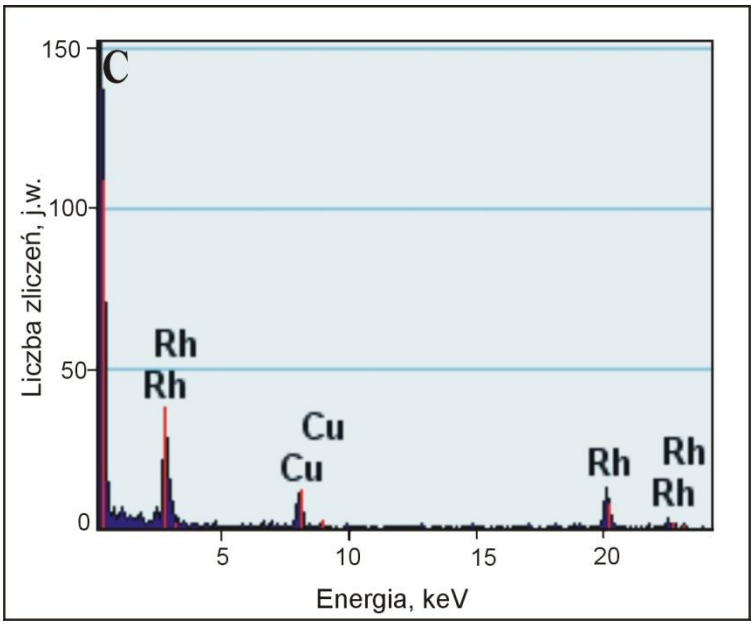
Rysunek 3.6. *Punktowa jakościowa analiza składu chemicznego nanokompozytu MWCNTs-Pt [1]*



Rysunek 3.7. *Punktowa jakościowa analiza składu chemicznego nanokompozytu MWCNTs-Pd [2]*



Rysunek 3.8. *Punktowa jakościowa analiza składu chemicznego nanokompozytu MWCNTs-Re [1]*

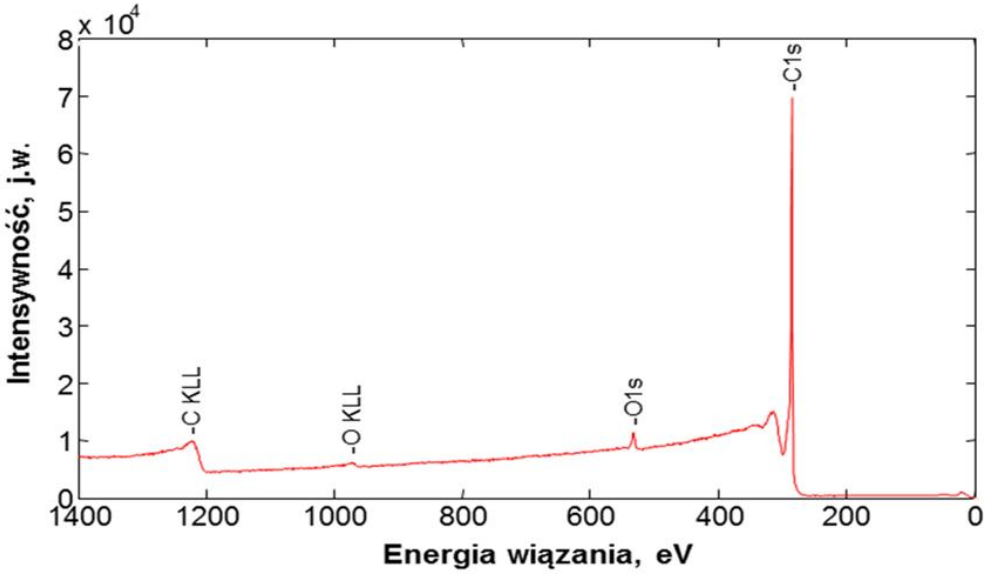


Rysunek 3.9. *Punktowa jakościowa analiza składu chemicznego nanokompozytu MWCNTs-Rh [4]*

promieniowaniem rentgenowskim (ang.: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS). Badania wykonano w spektrometrze fotoelektronów firmy Physical Electronics PHI 5700/660. Do przeprowadzenia pomiarów wykorzystano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie pochodzące z anody aluminiowej Al K_α o energii promieniowania $h\nu = 1486{,}6$ eV. Materiał przeznaczony do badań został naniesiony bezpośrednio na powierzchnię standardowego nośnika próbek (rys. **3.10**) i umieszczony w komorze pomiarowej XPS. W ramach badań wykonane zostały pomiary widm przeglądowych w szerokim zakresie energii wiązania od 0 do 1400 eV [12].

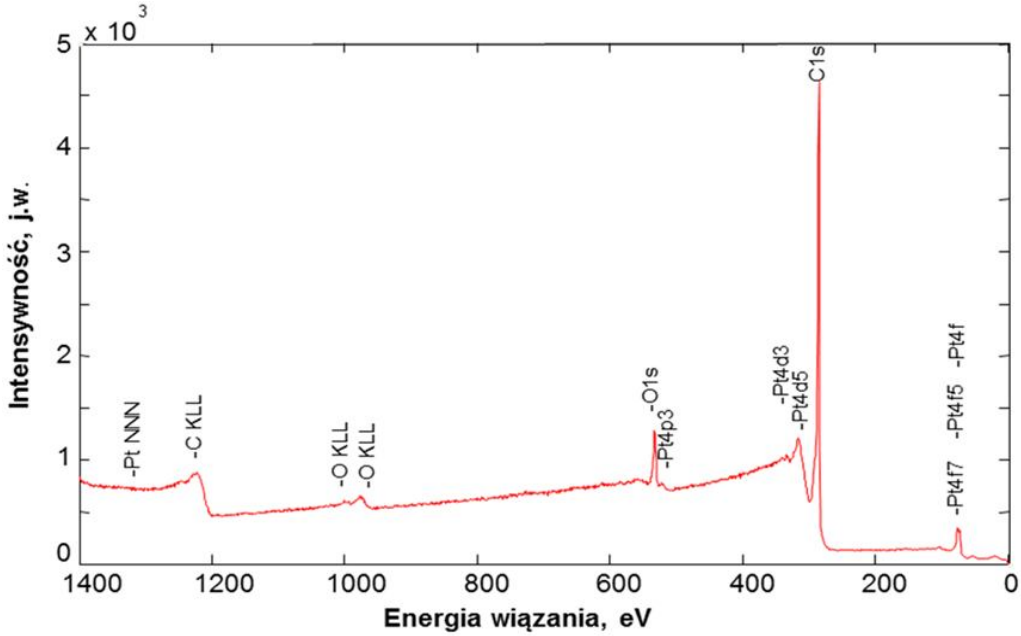
Rysunek 3.10. *Wygląd standardowego nośnika próbek do badań przy użyciu spektrometru fotoelektronów firmy Physical Electronics PHI 5700/660*

Rysunek **3.11** przedstawia widmo przeglądowe powstałe w wyniku badania niemodyfikowanych nanorurek węglowych techniką spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim XPS. Na widmie widoczne są dwie główne linie fotoemisyjne, odpowiadające kolejno stanom elektronowym węgla oznaczanym jako C1s (maksimum zliczeń przy energii wiązania 285 eV) oraz tlenu oznaczanym jako O1s (maksimum zliczeń przy energii wiązania 533 eV). Zawartość węgla w materiale nanorurkowym określona została na poziomie 97,22% atomowo, natomiast zawartość tlenu wynosi 2,78% atomowo Nieznaczna ilość zaadsorbowanego tlenu, w porównaniu do ilości węgla, świadczy o bardzo dobrej jakości badanego materiału. Na analizowanym widmie zaobserwowano ponadto obecność linii Augera dla węgla C KLL (powyżej 1200 eV) oraz tlenu O KLL (około 980 eV).

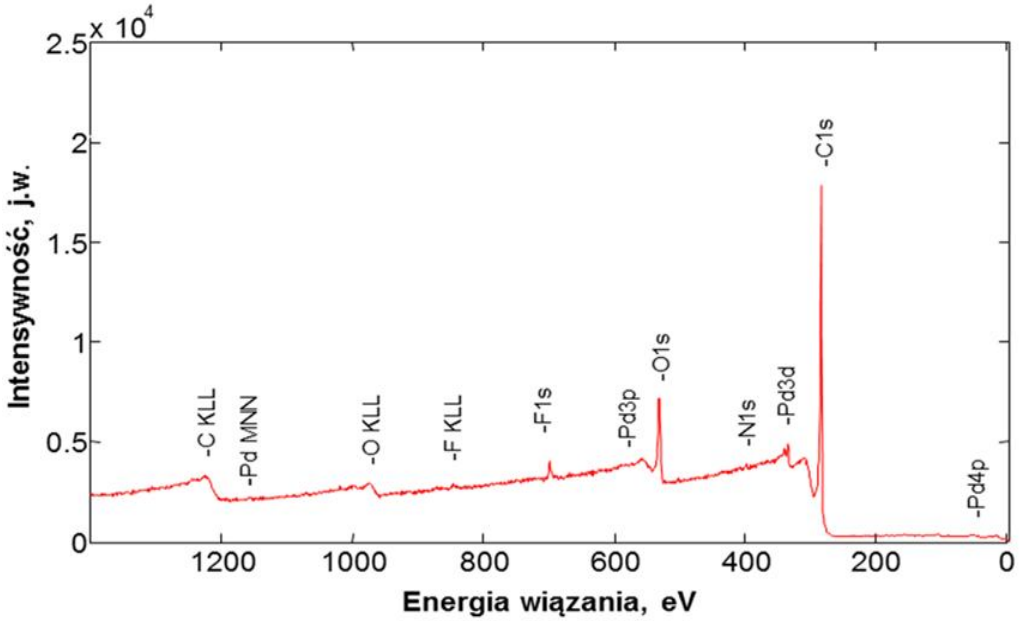


Rysunek 3.11. *Widmo XPS czystych nanorurek węglowych, stanowiących materiał wejściowy, z którego wytworzono nanokompozyty typu CNTs-NPs*

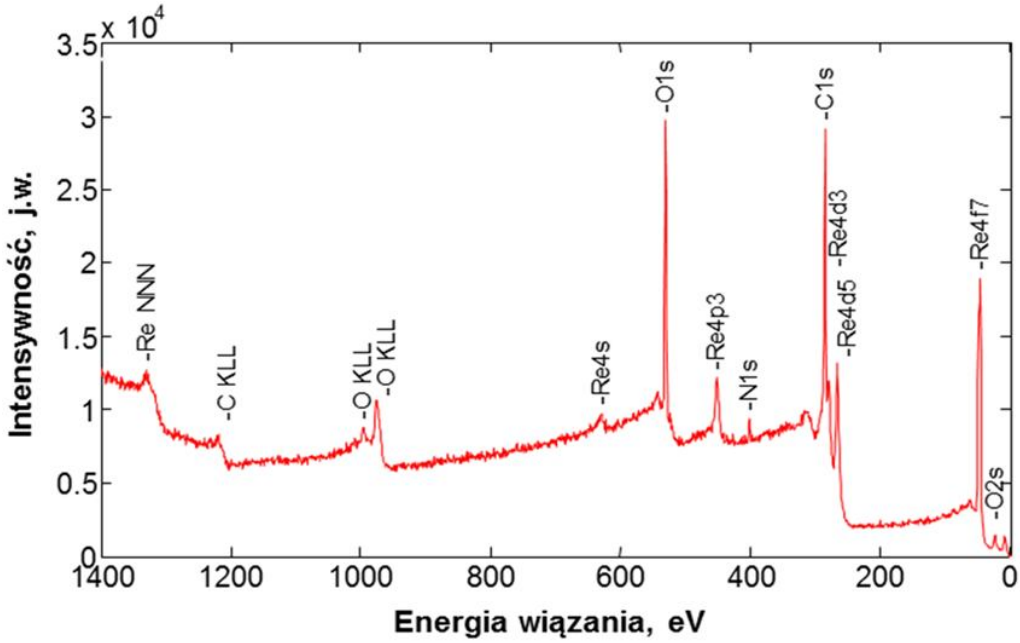
Badania jakościowe i ilościowe zmiany składu chemicznego nanorurek węglowych modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych: Pt, Pd, Re i Rh wykonano z wykorzystaniem techniki XPS. Pomiary fotoemisyjne, zarejestrowane kolejno dla następujących nanokompozytów: MWCNTs-Pt (rys. **3.12**), MWCNTs-Pd (rys. **3.13**), MWCNTs-Re (rys. **3.14**) i MWCNTs-Rh (rys. **3.15**), otrzymano w szerokim zakresie energii wiązania. Na wszystkich widmach widoczne są linie fotoemisyjne pochodzące od stanów rdzeniowych linii węgla C1s (około 284 eV), tlenu O1s (około 531 eV), linie Augera C KLL (ok. 1200 eV) i O KLL (około 980 eV). W zależności od rodzaju nanocząsteczek stanowiących element składowy wytworzonych nanokompozytów typu CNT-NPs zarejestrowano linie fotoemisyjne od platyny (4p, 4d i 4f), palladu (3p, 3d, 4p), renu (4s, 4p, 4d, 4f) oraz rodu (3p, 3d, 4p, 4d). Dodatkowo na widmach XPS poszczególnych materiałów nanokompozytowych zaobserwowano linie fotoemisyjne związane ze stanami fluoru F1s, F KLL (MWCNTs-Pd), azotu N1s (MWCNTs-Pd, MWCNTs-Re) oraz siarki S2p (MWCNTs-Rh). Obecność na widmie wymienionych pierwiastków wskazuje na zanieczyszczenie wytworzonych nanokompozytów odpowiednio fluorem, azotem lub siarką, jednakże poziom tego zanieczyszczenia jest nieznaczny, każdorazowo nie przekraczając 1% atomowo [12].



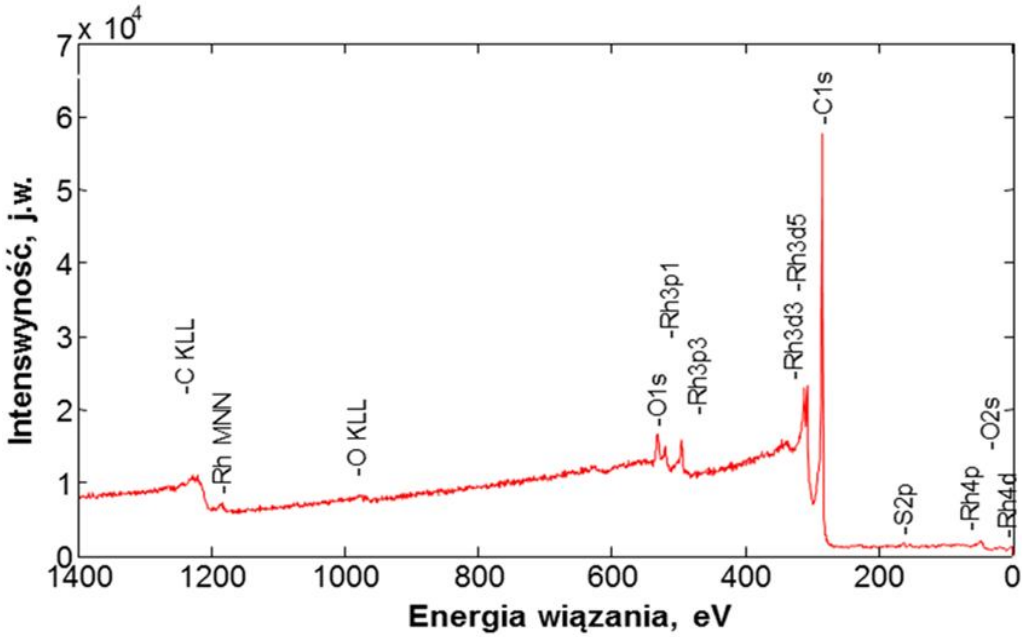
Rysunek 3.12. *Widmo XPS nanorurek węglowych modyfikowanych platyną – CNT-Pt*



Rysunek 3.13. *Widmo XPS nanorurek węglowych modyfikowanych palladem – CNT-Pd*



Rysunek 3.14. *Widmo XPS nanorurek węglowych modyfikowanych renem – CNT-Re*



Rysunek 3.15. *Widmo XPS nanorurek węglowych modyfikowanych rodem – CNT-Rh*

Ilościowa analiza składu chemicznego potwierdza obecność oraz zmieniający się udział poszczególnych pierwiastków (Pt, Pd, Re i Rh) stanowiących element składowy nowo wytworzonych nanokompozytów typu CNT-NPs, co przedstawiono w tablicy **3.3**.

Tablica 3.3. *Ilościowa analiza składu chemicznego czystych nanorurek węglowych i powstałych na ich bazie nanokompozytów węglowo-metalowych typu CNTs-NPs [11]*

Badany materiał	**Udział procentowy (atomowo) pierwiastków składowych**								
	C	**O_2**	**Pt**	**Pd**	**Rh**	**Re**	**F**	**N**	**S**
Czyste MWCNTs	97,22	2,78	–	–	–	–	–	–	–
MWCNTs-Pt	90,9	8,2	0,9	–	–	–	–	–	–
MWCNTs-Pd	86,89	12,03	–	0,67	–	–	< 1		–
MWCNTs-Re	66,86	25,12	–	–	–	7,72	–		< 1
MWCNTs-Rh	93,63	3,11	–	–	2,86	–	–	–	< 1

Stężenie podstawowych pierwiastków składających się na nanokompozyt MWCNTs-Pt kształtuje się na następującym poziomie: węgiel C = 90,9% at., tlen O_2 = 8,2% at. oraz platyna Pt = 0,9% at. Zgodnie z wynikami badania spektroskopowego wykonanego metodą XPS w skład nanokompozytu MWCNTs-Pd wchodzą głównie: węgiel C = 86,89% at., tlen O_2 = 12,03% at. oraz pallad Pd = 0,67% at. Skład chemiczny nanokompozytu MWCNTs-Re obejmuje: węgiel C = 66,86% at., tlen O_2 = 25,12% at. i ren Re = 7,72% at. Dla ostatniego z poddanych badaniu XPS materiałów nanokompozytowych, którym jest MWCNTs-Rh, zarejestrowano następujący skład chemiczny: węgiel C = 93,63% at., tlen O_2 = 3,11% at. oraz rod Rh = 2,86% at. [12].

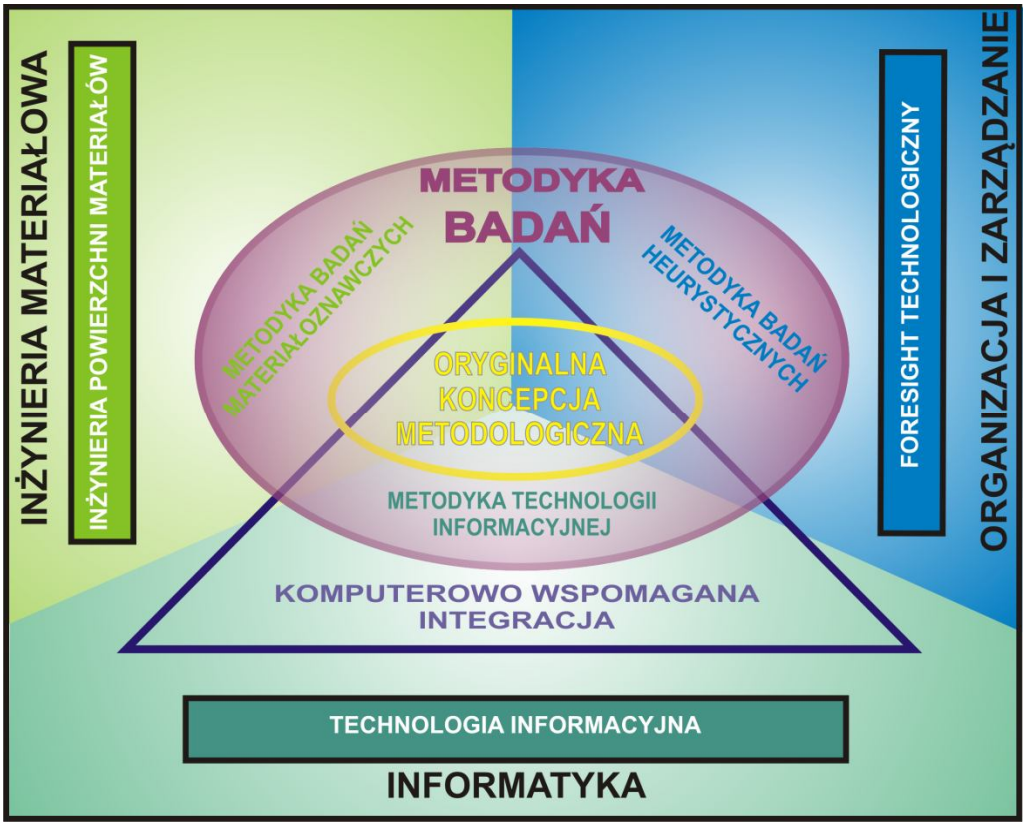
Na podstawie wykonanej analizy zebranych widm można zaobserwować różny stopień utlenienia poszczególnych materiałów, który w przypadku czystych nanorurek przyjmuje najniższą wartość 2,78% at., a w przypadku nanokompozytu MWCNTs-Re wartość najwyższą

kształtującą się na poziomie 25,12% at. Analiza porównawcza wskazuje także na znaczne różnice udziału procentowego (atomowo) metali, wchodzących w skład poszczególnych badanych nanokompozytów i stanowiących wzbogacenie materiału nanorurkowego. Wartości te wyrażone w procentach atomowo są zdecydowanie najwyższe w przypadku renu (7,72), a dla kolejnych metali wynoszą malejąco: 2,86 (Rh), 0,9 (Pt) i 0,67 (Pd). Zarejestrowane różnice w stężeniach wybranych pierwiastków związane są przede wszystkim z odmiennymi warunkami syntezy poszczególnych nanokompozytów determinującymi ich skład chemiczny, a także własności fizykochemiczne [12].

Badania spektroskopowe wykonane z użyciem trzech różnych urządzeń naukowo-badawczych pozwoliły na: (i) określenie z użyciem spektroskopu ramanowskiego stopnia zdefektowania materiału nanorurkowego poddanego, w toku procesu wytwarzania nanokompozytów, obróbce chemicznej z użyciem silnych kwasów (HNO_3, H_2S0_4 i/lub H_2O_2), obróbce mechanicznej z udziałem ultradźwięków, a w przypadku nanokompozytów MWCNTs-Re, MWCNTs-Rh także obróbce cieplnej w piecu CVD w temperaturze do 1000°C; (ii) potwierdzenie metodą jakościową obecności poszczególnych metali w składzie chemicznym badanych nanokompozytów z użyciem spektroskopu dyspersji energii EDS; (iii) dokonanie jakościowej i ilościowej analizy składu chemicznego poszczególnych nowo wytworzonych nanokompozytów z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim XPS. Uzupełnieniem wykonanych eksperymentalnych badań materiałoznawczych są badania heurystyczne, które przeprowadzono w analizowanym obszarze tematycznym w odniesieniu do poszczególnych nanokompozytów wytworzonych nowo opracowanymi metodami.

3.3. Wyniki badań heurystycznych

Badania heurystyczne dotyczące nowo opracowanych technologii wytwarzania nanokompozytów złożonych z wielościennych nanorurek węglowych dekorowanych nanokryształami metali szlachetnych: Pt, Pd, Re i Rh wykonano z użyciem autorskiej metodologii komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, sformułowanej i sformalizowanej w pracy [13]. Na metodologię tę składa się zarówno metodyka interdyscyplinarnych badań, obejmująca zbiór oryginalnie dobranych znanych metod i narzędzi analitycznych, jak i oryginalna koncepcja metodologiczna, umożliwiająca

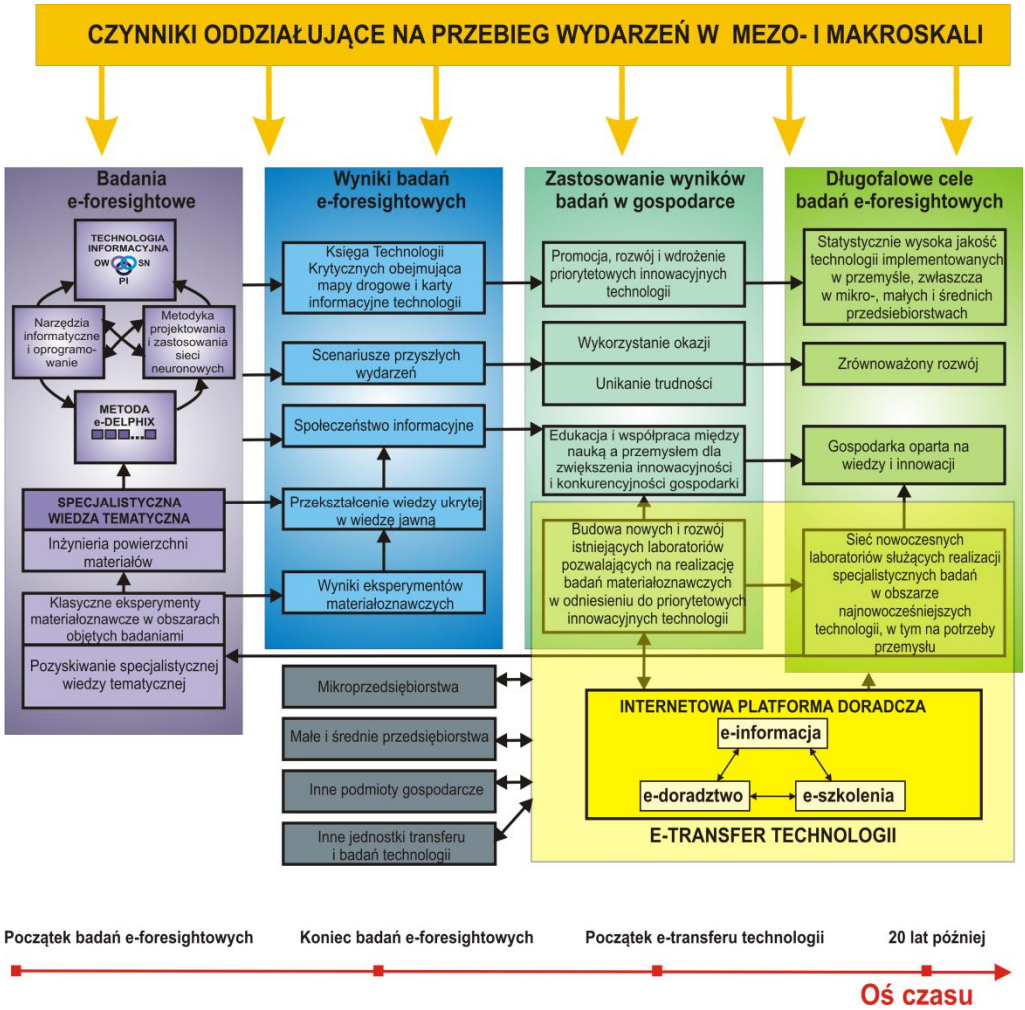


Rysunek 3.16. *Interdyscyplinarna metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów [14]*

wykonanie dalszej części badań, obejmująca: macierze kontekstowe, mapy drogowe i karty informacyjne technologii oraz wspomagane sieciami neuronowymi kreowanie alternatywnych scenariuszy przyszłych wydarzeń. Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów ma charakter interdyscyplinarny, dotykając przenikających się wzajemnie zagadnień dotyczących inżynierii powierzchni materiałów, wchodzącej w skład inżynierii materiałowej, foresightu technologicznego zawartego w obszarze dyscypliny naukowej organizacja i zarządzanie oraz wywodzącej się z informatyki technologii informacyjnej, co ilustruje rysunek **3.16**. Pozycjonowaniu technologii służy zbiór macierzy kontekstowych, zawierający w szczególności: dendrologiczne macierze wartości technologii, meteorologiczne macierze oddziaływania otoczenia i macierze strategii dla technologii. Macierze te stanowią narzędzia graficznej analizy porównawczej poszczególnych technologii

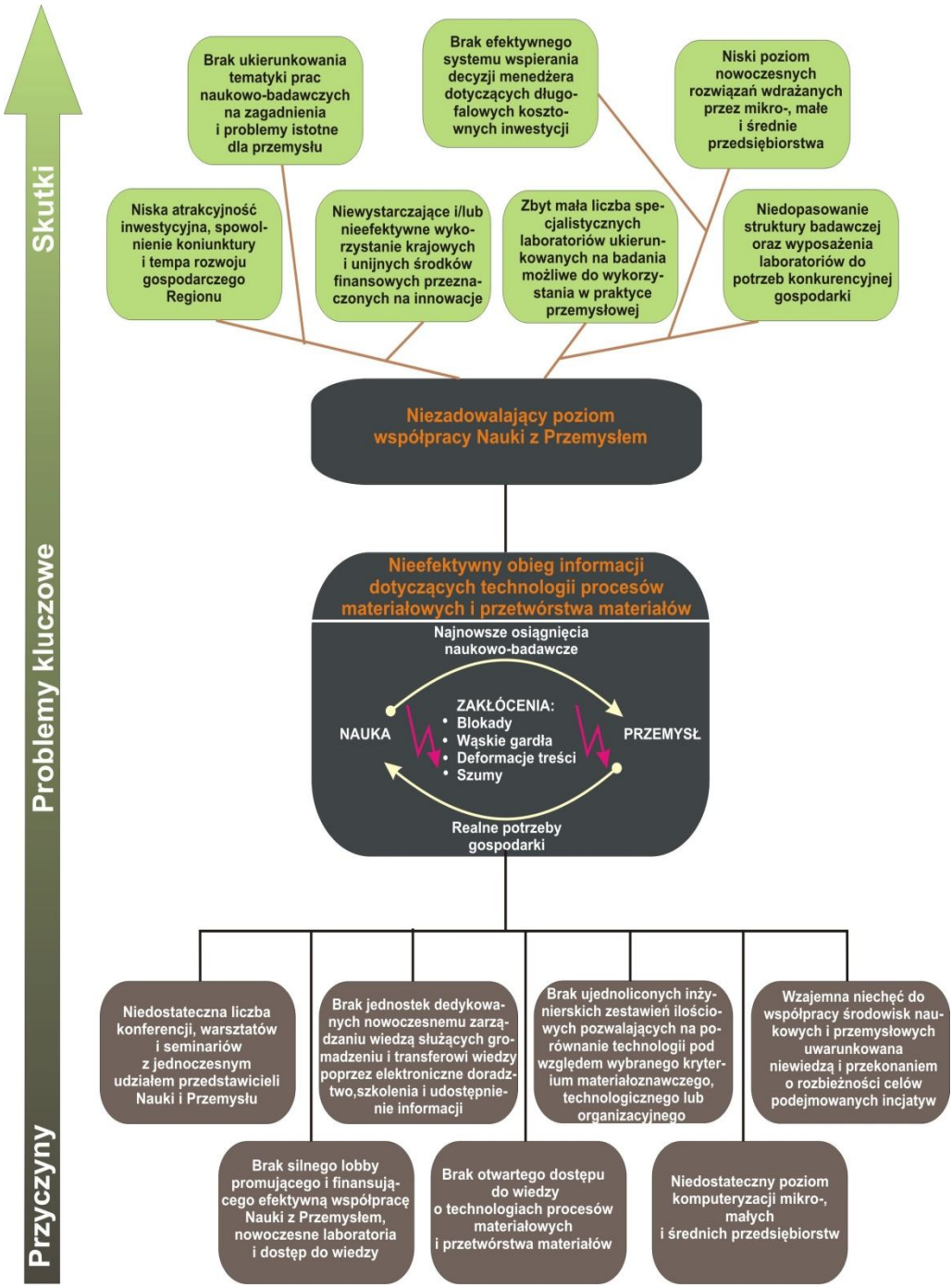
lub ich grup, pozwalając na: ich zobiektywizowaną ocenę w dziesięciostopniowej uniwersalnej skali stanów względnych, gdzie 1 oznacza minimalną ocenę lub poziom zgodności z daną cechą/zjawiskiem/czynnikiem/stwierdzeniem, natomiast 10 jest wybitnie wysoką oceną lub poziomem zgodności z cechą/zjawiskiem/czynnikiem/stwierdzeniem, określenie rekomendowanych strategii postępowania, w odniesieniu do poszczególnych technologii lub ich grup, a także wytyczenie ścieżek ich rozwoju strategicznego [13, 14].

Wykonane badania heurystyczne są naturalną kontynuacją badań realizowanych w ramach koncepcji e-transferu technologii, które zostały zapoczątkowane w ramach prac e-foresightowych prowadzonych w latach 2009-2012 [15]. Koncepcja e-transferu technologii, wspierana własnymi badaniami materiałoznawczymi i heurystycznymi, w zakresie tematyki bazującej na wynikach badań foresightowych, w ramach których wytyczono ogólne trendy i kierunki rozwojowe inżynierii powierzchni materiałów, w swoim zamyśle ma stanowić istotny wkład w rozwój nauki o komputerowo wspomaganym zarządzaniu wiedzą. Zaproponowane podejście ma umożliwić praktyczną implementację wykonanych badań materiałoznawczo-heurystycznych w przemyśle. Synergiczne oddziaływanie obu koncepcji e-foresightu, rozumianego jako badania foresightowe, wykonywane w celu określenia priorytetowych innowacyjnych technologii oraz kierunków rozwoju strategicznego w odniesieniu do danego obszaru badawczego, z wykorzystaniem Internetu oraz e-transferu technologii tworzy pełny i zintegrowany system predykcji rozwoju technologii obróbki powierzchniowej i przetwórstwa materiałów oraz implementacji wyników tych badań w szerokim środowisku menadżerów i inżynierów zatrudnionych w jednostkach przemysłowych, co przedstawiono schematycznie na rysunku **3.17** [14]. Wśród najistotniejszych zagadnień dotyczących zagadnienia e-transferu technologii wyróżnia się: nieefektywny obieg informacji dotyczących technologii obróbki powierzchniowej i przetwórstwa nowoczesnych materiałów inżynierskich oraz wynikający z niego niezadowalający poziom współpracy środowisk naukowych i przemysłowych. Szczegółowe przyczyny i skutki tych zjawisk przedstawiono graficznie z użyciem drzewa problemów na rysunku **3.18**. Przygotowane w ramach wykonanych badań heurystycznych mapy drogowe i karty informacyjne technologii mają przyczynić się do rozpowszechniania informacji o kluczowych i priorytetowych technologiach, także wśród przedsiębiorców, co w konsekwencji ma umożliwić ich efektywny transfer do przemysłu w celu rozwoju gospodarki opartej na wiedzy i innowacji.



Rysunek 3.17. *Związki pomiędzy e-foresightem a e-transferem technologii [13, 14]*

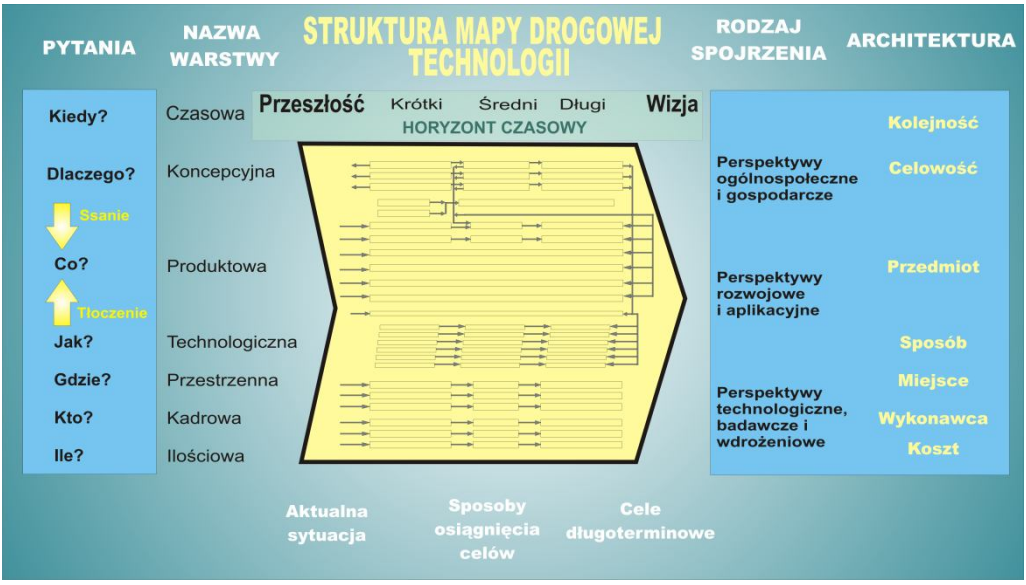
Mapy drogowe technologii (MDT) utworzono z wykorzystaniem danych pierwotnych pozyskanych w wyniku wykonanych badań eksperymentalno-porównawczych. Układ autorskiej mapy drogowej technologii (rys. **3.19**) odpowiada pierwszej ćwiartce kartezjańskiego układu współrzędnych. Na osi odciętych znajdują się trzy interwały czasowe, dotyczące kolejno lat: 2015, 2020 i 2030, a horyzont czasowy całości wyników badań, które uwzględnia mapa, wynosi 15 lat. Na oś rzędnych mapy drogowej technologii naniesiono siedem głównych warstw odpowiadających kolejno na pytania o coraz większym stopniu szczegółowości: Kiedy? Dlaczego? Co? Jak? Gdzie? Kto? Ile? Główne warstwy mapy



***Rysunek 3.18**. Drzewo problemów dotyczących e-transferu technologii [13, 14]*

drogowej technologii uporządkowano hierarchicznie, począwszy od górnych najbardziej ogólnych, określających ogólnospołeczne i ekonomiczne przesłanki, przyczyny i powody realizowanych działań, do których zalicza się warstwę czasową definiującą przyjęte interwały czasowe i horyzont czasowy prowadzonych badań oraz warstwę koncepcyjną precyzującą perspektywy ogólnospołeczne i gospodarcze prowadzonych działań, a także strategię właściwą dla danej technologii. Do warstw środkowych zalicza się warstwę produktową charakteryzującą produkt powstający w danym procesie technologicznym z uwzględnieniem jego struktury i własności oraz warstwę technologiczną, która ma służyć opisie stosowanej technologii z uwzględnieniem następujących kryteriów szczegółowych: cyklu życia, typu i formy produkcji, parku maszynowego, automatyzacji i robotyzacji, jakości i ekologii. Warstwy te są poddane dwóm typom oddziaływania: *ssaniu* od strony warstw górnych i *tłoczeniu* od strony warstw dolnych. Dolne warstwy mapy drogowej technologii precyzują szczegóły organizacyjno-techniczne dotyczące miejsca, wykonawcy i kosztów. Można wśród nich zatem wyróżnić warstwę przestrzenną określającą rodzaj organizacji i reprezentowane gałęzie przemysłu, warstwę kadrową, która służy opisowi struktury i oczekiwanych kompetencji pracowników oraz warstwę ilościową podającą wymagania kapitałowe i szacowaną wielkość produkcji. Zależności pomiędzy poszczególnymi warstwami i podwarstwami mapy drogowej technologii przedstawiono za pomocą strzałek, reprezentujących odpowiednio związki przyczynowo-skutkowe, powiązania kapitałowe, korelacje czasowe i dwukierunkowe przepływy danych i/lub zasobów. Opracowane według autorskiej koncepcji mapy drogowe technologii stanowią bardzo wygodne narzędzie analizy porównawczej, umożliwiając wybór technologii najlepszej pod względem wybranego kryterium materiałoznawczego, technologicznego lub ekonomicznego. Ich niezaprzeczalną zaletą jest ponadto elastyczność, dzięki której w razie potrzeby mapy można uzupełniać i rozbudowywać o dodatkowe podwarstwy, dostosowując je do specyfiki branży, wielkości przedsiębiorstwa, skali działalności firmy bądź indywidualnych oczekiwań przedsiębiorcy [13, 14].

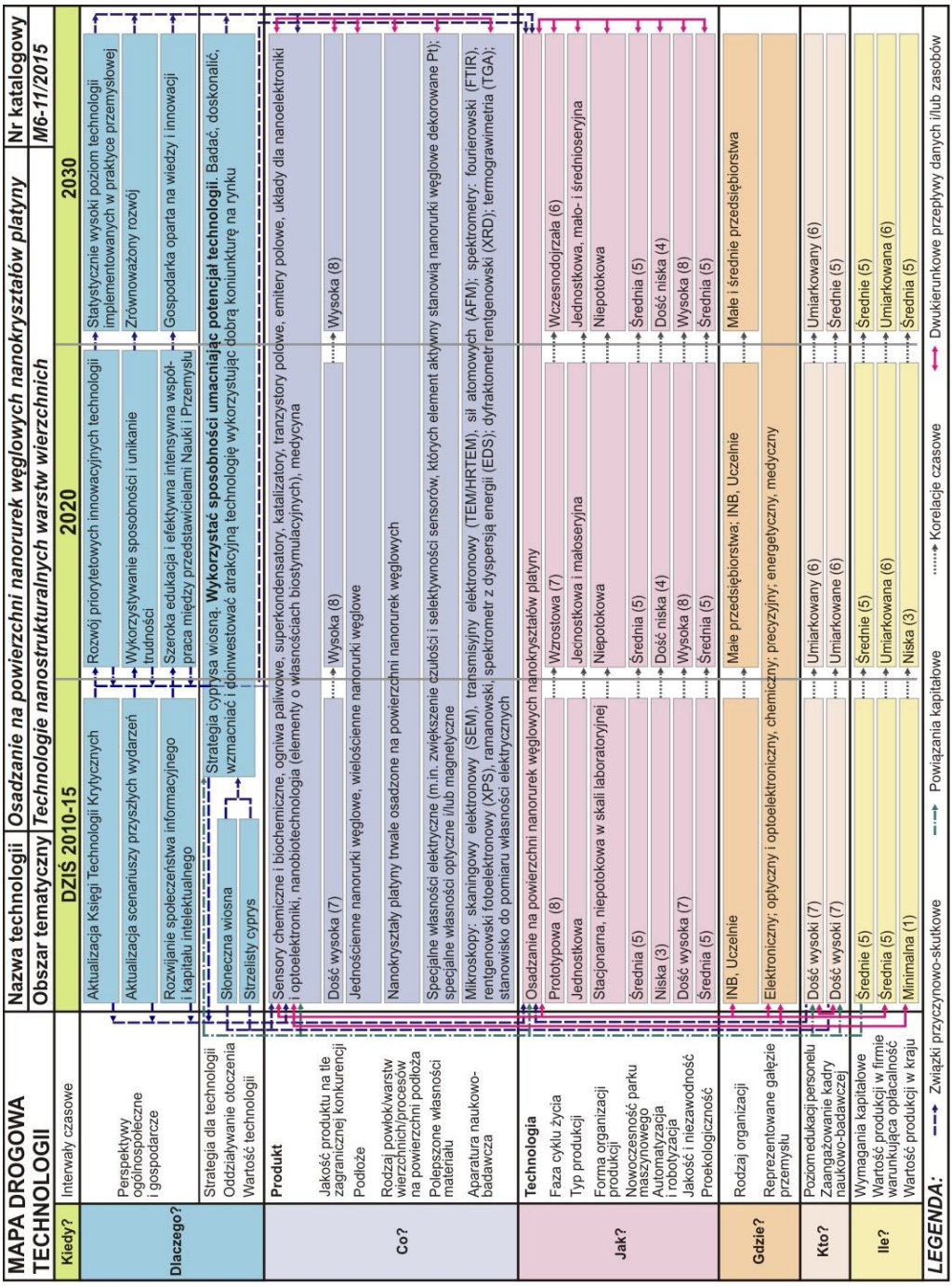
Uszczegółowieniem i uzupełnieniem map drogowych technologii są karty informacyjne technologii (KIT), zawierające informacje techniczne stanowiące istotną pomoc podczas wdrażania danej technologii w praktyce przemysłowej, w szczególności w mikro-, małych i średnich przedsiębiorstwach, niedysponujących kapitałem pozwalającym na przeprowadzenie badań własnych w tym zakresie. Karty informacyjne technologii zawierają: charakterystykę zjawiska fizykochemicznego towarzyszącego procesom technologicznym i opis przebiegu



Rysunek 3.19. *Struktura mapy drogowej technologii [14]*

procesu technologicznego, zalety i wady danej technologii, najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe i/lub obszary tematyczne oraz technologie zastępcze/alternatywne. W karcie informacyjnej technologii określono ponadto rodzaje możliwej do naniesienia powłoki/warstwy wierzchniej lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża, a także szczególne własności powłok/warstw wierzchnich/powierzchni podłoża nabyte w wyniku przebiegu procesów technologicznych. Szczególne miejsce poświęcono także ogólnym fizyko-chemicznym warunkom realizacji procesu technologicznego, metodom przygotowania materiału podłoża, typowi/rodzajowi urządzeń naukowo-badawczych i możliwemu specyficznemu oprzyrządowaniu. Dodatkowo w każdej karcie informacyjnej technologii zamieszczono ogólny lub przykładowy schemat rozpatrywanego procesu wytwórczego, a także zdefiniowano w jakiej fazie cyklu życia znajduje się dana technologia oraz jakie są jej perspektywy rozwojowe [13, 14].

Każdą z nowo opracowanych technologii wytwarzania nanokompozytów MWCNTs-Pt, MWCNTs-Pd, MWCNTs-Re i MWCNTs-Rh scharakteryzowano z użyciem map drogowych i kart informacyjnych technologii, które przedstawiono kolejno na: rys. **3.20** i **3.21** (MWCNTs-Pt), rys. **3.22** i **3.23** (MWCNTs-Pd), rys. **3.24** i **3.25** (MWCNTs-Re), rys. **3.26** i **3.27** (MWCNTs-Rh).



Rysunek 3.20. *Mapa drogowa technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Pt*

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii	*Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów platyny*	Nr katalogowy
	Obszar tematyczny	*Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich*	M6-11/2015

Istota zjawiska fizykochemicznego

Funkcjonalizacja kowalencyjna (chemiczna) nanorurek węglowych z zastosowaniem np. stężonego kwasu HNO_3, H_2SO_4 lub ich mieszaniną HNO_3/H_2SO_4, skutkuje przyłączeniem się grup funkcyjnych (–COOH, –OH, =CO) do ścian nanorurek. Tak przeprowadzona obróbka chemiczna umożliwia na kolejnym etapie przyłączenie się atomów adsorbentów (nanocząsteczek Pt) do ścian sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych w procesie fizy- lub chemisorpcji. W konsekwencji uzyskuje się trwałe połączenie wymienionych komponentów, w ten sposób powstaje nanokompozyt typu CNT-Pt.

Rodzaj możliwej powłoki/warstwy wierzchniej lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża

	jednowarstwowa		wielofazowa		amorficzna
	wielowarstwowa		gradientowa		nanokrystaliczna
	multiwarstwowa (>100 warstw)	X	kompozytowa	X	hybrydowa
	przemiany fazowe powierzchni podłoża	X	zmiana składu chemicznego na powierzchni podłoża	X	procesy fizyczne na powierzchni podłoża

Szczególne własności powłok/warstw wierzchnich/powierzchni podłoża w wyniku zajścia procesów

X	mechaniczne	X	magnetyczne	X	optyczne		trybologiczne
X	chemiczne		dyfuzyjne	X	termiczne		antykorozyjne
X	elektryczne		hydromechaniczne		akustyczne	X	inne

Opis przebiegu procesu technologicznego

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych następuje w ośrodku utleniającym (HNO_3/H_2SO_4, 1:3) wstępnie z zastosowaniem ultradźwięków, a następnie bez ingerencji ok. 24 godziny. A następnie analogiczną procedurę obejmującą kolejno zanurzenie, dyspergowanie z użyciem ultradźwięków i odstanie pod przykryciem nanorurek węglowych wykonuje się z użyciem 30% roztworu H_2O_2. Nanorurki węglowe po procesie funkcjonalizacji przesącza się, płucze w wodzie dejonizowanej i suszy. Wytrącenie platyny ma miejsce w wyniku reakcji redukcji mieszaniny kwasu chloroplatynowego H_2PtCl_6 z borowodorkiem sodu $NaBH_4$ oraz glikolem etylenowym. Zawiesinę nanorurek węglowych w wymienionym roztworze miesza się i ogrzewa się z użyciem chłodnicy zwrotnej przez ok. 8 h przy temperaturze 140°C. Otrzymaną zawiesinę filtruje się, materiał płucze się w wodzie dejonizowanej, a następnie suszy.

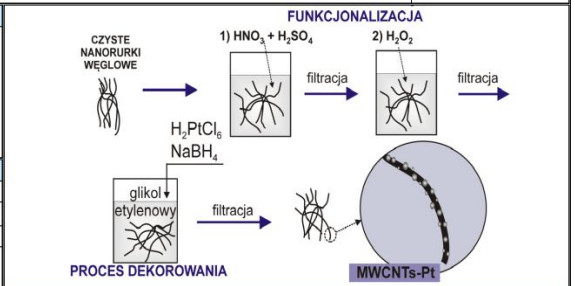
Zalety	Wady
Technologia stosunkowo prosta i efektywna; możliwość modyfikacji parametrów procesu i stężenia odczynników w celu uzyskania nanokompozytów o zróżnicowanej morfologii; możliwa kontrola składu chemicznego nanokompozytu.	Wymagana precyzja; struktura nanokompozytów uzależniona od czystości materiału wsadowego; zmiana struktury elektronowej nanorurek wskutek funkcjonalizacji kowalencyjnej.

Najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe i/lub obszary tematyczne

Element aktywny w czujnikach związków chemicznych i/lub biologicznych, zastosowanie w roli katalizatora, oraz w obszarach takich jak: nanoelektronika, optoelektronika, nanobiotechnologia, superkondensatory.

Technologie zastępcze/alternatywne

Formowanie nanocząstek *in-situ* na powierzchni nanorurek węglowych, reakcja redukcji, osadzanie elektrolityczne, chemiczne osadzanie z fazy gazowej.



Zmiany na powierzchni nanorurek węglowych podczas syntezy nanokompozytu typu CNTs-Pt

Ogólne fizykochemiczne warunki realizacji procesu technologicznego

Standardowy zakres parametru	jednostka	od	do
Temperatura	°C	pokojowa	140
Ciśnienie	Atmosferyczne		
Warunki prądowo-napięciowe	-	-	-
Czas	h	12	60
Środowisko/atmosfera	Proces realizowany w warunkach laboratoryjnych		
Specyficzne warunki realizacji procesu	-		

Metod(a)-y wstępnego przygotowania materiału podłoża

Funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych z zastosowaniem powszechnie znanych metod.

Typ/rodzaj urządzenia

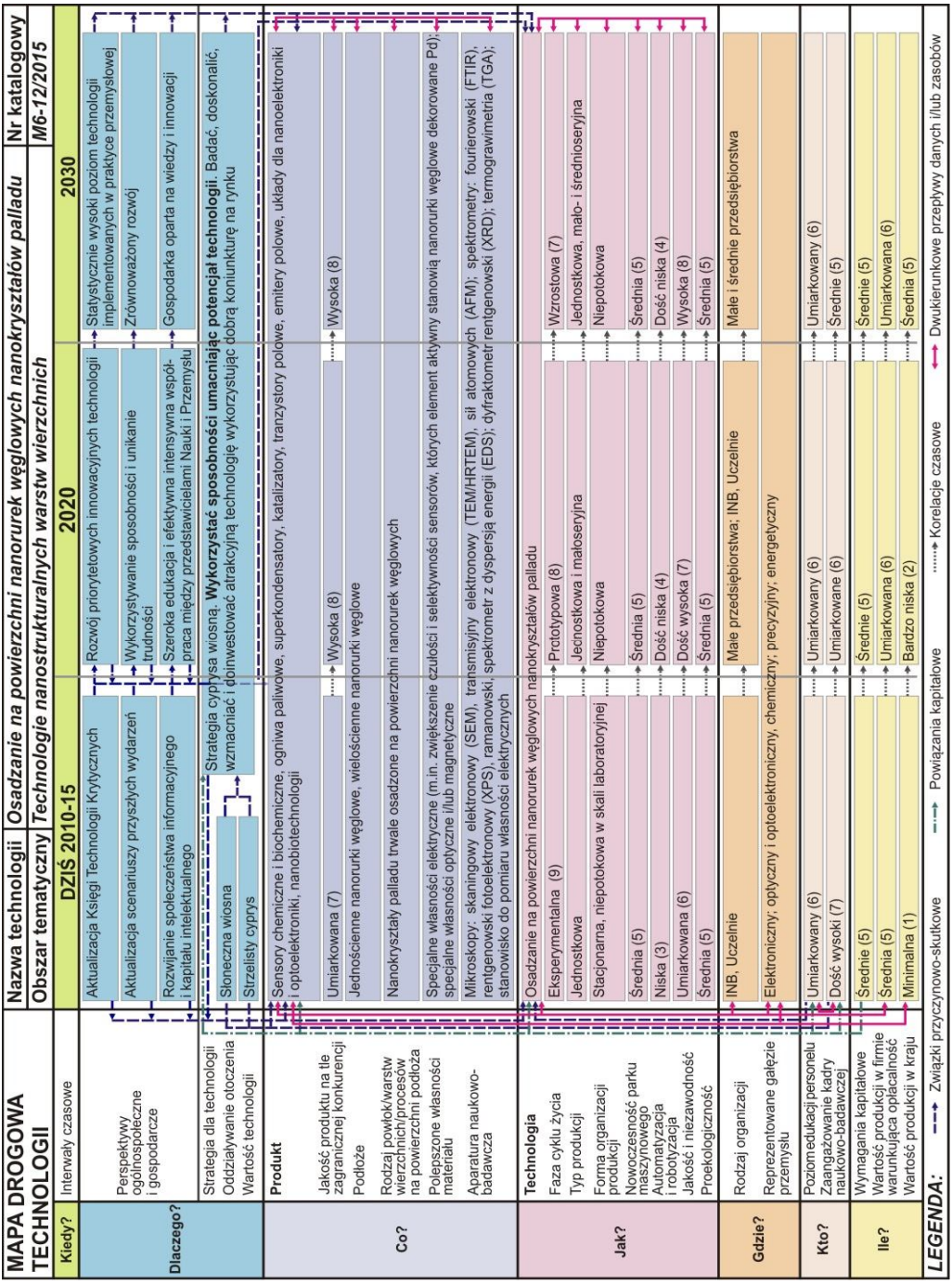
Urządzenia do wspomagania mechanicznego (np. myjka ultradźwiękowa, mieszadło magnetyczne, homogenizator), chłodnica zwrotna, pompa próżniowa, zestaw filtracyjny lub wirówka, suszarka laboratoryjna.

Specyficzne oprzyrządowanie

Chłodnica zwrotna, inne szkło laboratoryjne, filtry membranowe do filtracji nanocząsteczek.

Aktualna faza cyklu życia technologii	Prototypowa (8)
Perspektywy rozwojowe	Bardzo wysokie (9)

Rysunek 3.21. *Karta informacyjna technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Pt*



Rysunek 3.22. *Mapa drogowa technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Pd*

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii	*Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów palladu*	Nr katalogowy
	Obszar tematyczny	*Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich*	M6-12/2015

Istota zjawiska fizykochemicznego

Funkcjonalizacja kowalencyjna (chemiczna) nanorurek węglowych z zastosowaniem np. stężonego kwasu HNO_3, H_2SO_4 lub ich mieszaniną HNO_3/H_2SO_4, skutkuje przyłączeniem się grup funkcyjnych (–COOH, –OH, =CO) do ścian nanorurek. Tak przeprowadzona obróbka chemiczna umożliwia w kolejnym etapie przyłączenie się atomów adsorbentów (nanocząsteczek Pt) do ścian sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych w procesie fizy- lub chemisorpcji. W konsekwencji uzyskuje się trwałe połączenie wymienionych komponentów i utworzenie nanokompozytu typu CNT-Pt.

Rodzaj możliwej powłoki/warstwy wierzchniej lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża

	jednowarstwowa		wielofazowa		amorficzna
	wielowarstwowa		gradientowa		nanokrystaliczna
	multiwarstwowa (>100 warstw)	X	kompozytowa	X	hybrydowa
	przemiany fazowe powierzchni podłoża	X	zmiana składu chemicznego na powierzchni podłoża	X	procesy fizyczne na powierzchni podłoża

Szczególne własności powłok/warstw wierzchnich/powierzchni podłoża w wyniku zajścia procesów

X	mechaniczne	X	magnetyczne	X	optyczne		trybologiczne
X	chemiczne		dyfuzyjne	X	termiczne		antykorozyjne
X	elektryczne		hydromechaniczne		akustyczne	X	inne

Opis przebiegu procesu technologicznego

Wielościenne nanorurki węglowe poddaje się funkcjonalizacji w ośrodku utleniającym (np. HNO_3/H_2SO_4; 1:3) wstępnie z zastosowaniem ultradźwięków przy podwyższonej temperaturze 60°C, a następnie bez ingerencji ok. 24 godziny. Synteza nanocząsteczek palladu następuje w wyniku reakcji redukcji mieszaniny chlorku palladu (II) $PdCl_2$ z glikolem etylenowym oraz cytrynianem sodu. Sfunkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe dysperguje się z dodatkiem glikolu etylowego przez ok. 30 minut z użyciem wspomagania mechanicznego np. w myjce ultradźwiękowej. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 5 ml acetonu, następnie odpowiednią ilość roztworu chlorku palladu (II) PdCl2, mieszając całość z użyciem mieszadła magnetycznego. Cały proces dekorowania odbywa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 130°C. Otrzymaną zawiesinę filtruje się, materiał płucze się w wodzie dejonizowanej, a następnie suszy.

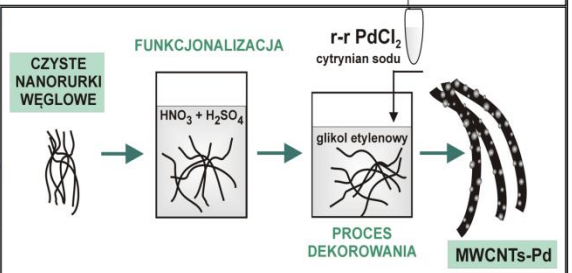
Zalety	Wady
Technologia stosunkowo prosta i efektywna; możliwość modyfikacji parametrów procesu i stężenia odczynników w celu uzyskania nanokompozytów o zróżnicowanej morfologii; możliwa kontrola składu chemicznego nanokompozytu.	Wymagana precyzja; struktura nanokompozytów uzależniona od czystości materiału wsadowego; zmiana struktury elektronowej nanorurek wskutek funkcjonalizacji kowalencyjnej.

Najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe i/lub obszary tematyczne

Zastosowanie materiału jako substancji czynnej w czujnikach związków chemicznych i/lub biologicznych; do magazynowania H_2; katalizy; obszar zastosowań obejmuje również medycynę, elektronikę, optoelektronikę.

Technologie zastępcze/alternatywne

Formowanie nanocząstek *in-situ* na powierzchni nanorurek węglowych, reakcja redukcji, osadzanie elektrolityczne, chemiczne osadzanie z fazy gazowej.



Schemat procesu wytwarzania nanokompozytu typu CNTs-Pd

Ogólne fizykochemiczne warunki realizacji procesu technologicznego

Standardowy zakres parametru	jednostka	od	do
Temperatura	°C	pokojowa	130
Ciśnienie	Atmosferyczne		
Warunki prądowo-napięciowe	-	-	-
Czas	h	12	60
Środowisko/atmosfera	Proces realizowany w warunkach laboratoryjnych		
Specyficzne warunki realizacji procesu	Wymaga użycia chłodnicy zwrotnej		

Metod(a)-y wstępnego przygotowania materiału podłoża

Funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych z zastosowaniem powszechnie znanych metod.

Typ/rodzaj urządzenia

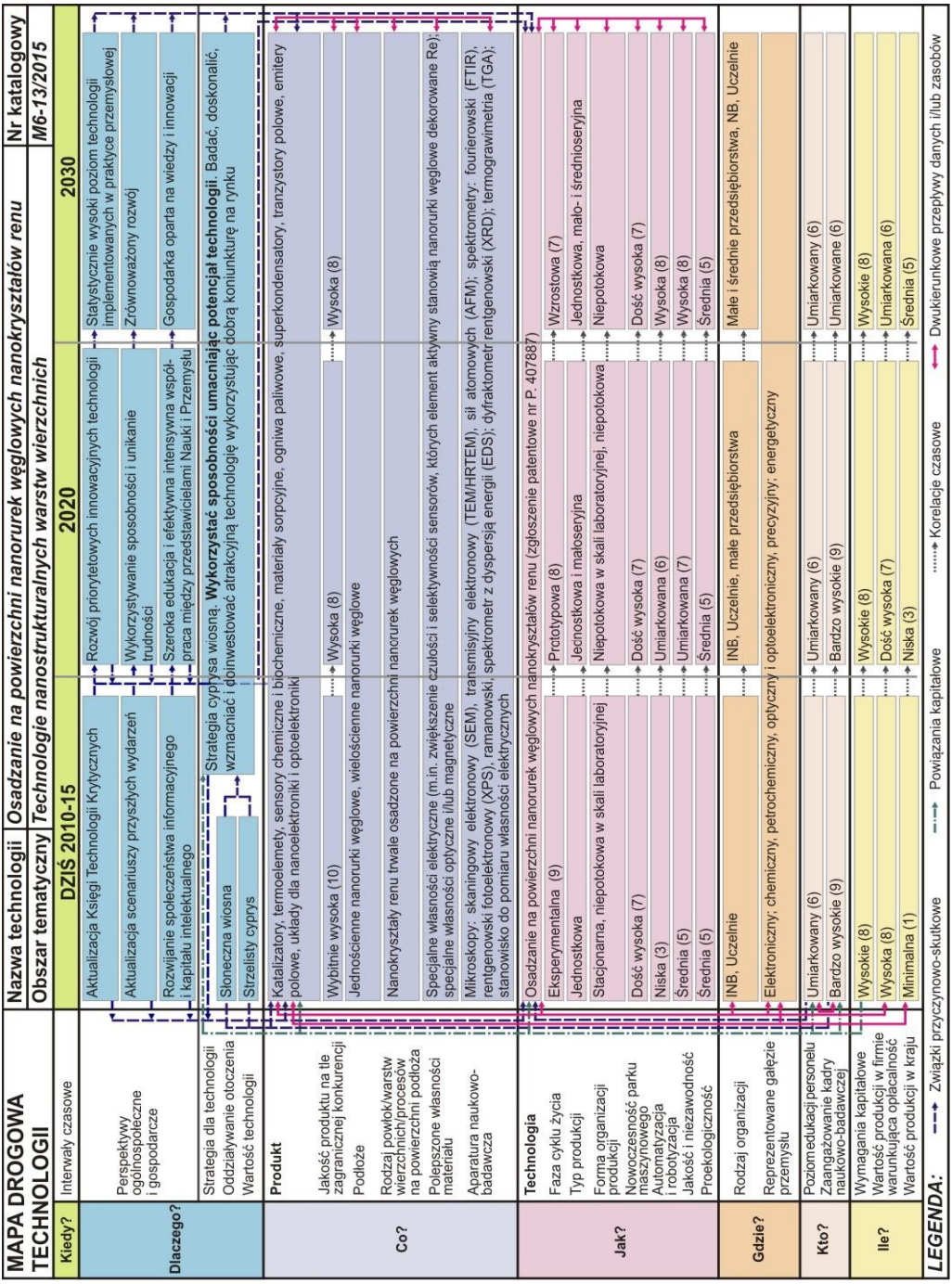
Urządzenia do wspomagania mechanicznego (np. myjka ultradźwiękowa, mieszadło magnetyczne, homogenizator), chłodnica zwrotna, pompa próżniowa, zestaw filtracyjny lub wirówka, suszarka laboratoryjna.

Specyficzne oprzyrządowanie

Chłodnica zwrotna, inne szkło laboratoryjne, filtry membranowe do filtracji nanocząsteczek.

Aktualna faza cyklu życia technologii	Eksperymentalna (9)
Perspektywy rozwojowe	Bardzo wysokie (9)

Rysunek 3.23. *Karta informacyjna technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Pd*



Rysunek 3.24. *Mapa drogowa technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Re*

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii	*Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów renu*	Nr katalogowy
	Obszar tematyczny	*Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich*	M6-13/2015

Istota zjawiska fizykochemicznego

Funkcjonalizacja kowalencyjna CNTs z zastosowaniem np. stężonego kwasu HNO_3, H_2SO_4 lub ich mieszaniny HNO_3/H_2SO_4, skutkuje przyłączeniem się grup funkcyjnych (–COOH, –OH, =CO) do ścian nanorurek. Sposób wytwarzania nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami Re polega na wysokotemperaturowej reakcji redukcji wybranego prekursora Re do metalicznego renu z użyciem H_2. Zredukowany metal przyłącza się automatycznie w miejscu grup funkcyjnych nanorurek węglowych w postaci nanokryształów Re. W konsekwencji uzyskuje się trwałe połączenie wymienionych komponentów i utworzenie nanokompozytu typu CNT-Re.

Rodzaj możliwej powłoki/warstwy wierzchniej lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża

	jednowarstwowa		wielofazowa		amorficzna
	wielowarstwowa		gradientowa	X	nanokrystaliczna
	multiwarstwowa (>100 warstw)	X	kompozytowa	X	hybrydowa
	przemiany fazowe powierzchni podłoża	X	zmiana składu chemicznego na powierzchni podłoża	X	procesy fizyczne na powierzchni podłoża

Szczególne własności powłok/warstw wierzchnich/powierzchni podłoża w wyniku zajścia procesów

X	mechaniczne	X	magnetyczne	X	optyczne		trybologiczne
X	chemiczne		dyfuzyjne	X	termiczne		antykorozyjne
X	elektryczne		hydromechaniczne		akustyczne	X	inne

Opis przebiegu procesu technologicznego

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych następuje w ośrodku utleniającym (np. HNO_3) wstępnie z zastosowaniem ultradźwięków, a następnie bez ingerencji ok. 24 godziny. Uprzednio sfunkcjonalizowane, przefiltrowane nanorurki węglowe umieszcza się w ośrodku będącym prekursorem renu np. w kwasie nadrenowym (VII) $HReO_4$ lub roztworze nadrenianu amonu NH_4HReO_4. W kolejnym kroku dysperguje się nanorurki węglowe w wybranym medium, stosując w tym celu np. mieszanie ultradźwiękowe, korzystnie przez okres powyżej 3 godzin, aby uzyskać jednorodną zawiesinę. Następnie pobiera się porcję mokrego materiału i umieszcza się go w kwarcowym naczyniu w formie łódki otwartej na obu końcach, ustawionej równolegle do kierunku przepływu gazów. Redukcja prekursora Re w obecności H_2 następuje przy temperaturze ok. 800°C i w osłonie gazu obojętnego Ar, przez okres ok. 45 min. Ostatnim etapem jest ochłodzenie próbki do temperatury pokojowej.

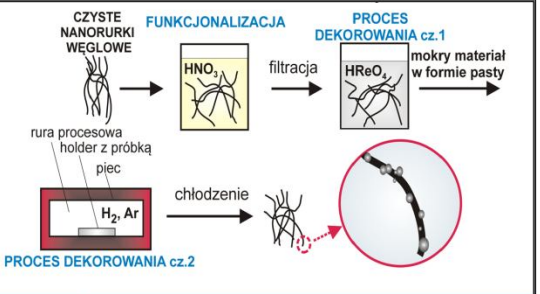
Zalety	Wady
Możliwość modyfikacji parametrów procesu i stężenia odczynników w celu uzyskania nanokompozytów o zróżnicowanej morfologii; metoda stosunkowo prosta; wysokotemperaturowe wygrzewanie pozytywnie wpływa na jakość uzyskiwanego materiału węglowego.	Trudność w uzyskaniu jednorodnej struktury w całej objętości; tendencja nanocząsteczek Re do aglomeracji; technologia wciąż w fazie eksperymentalnej; konieczność stosowania pieca z atmosferą wodoru.

Najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe i/lub obszary tematyczne

Obszar zastosowań obejmuje szczególności powierzchnię czynną sensorów chemicznych, sensorów biochemicznych, wykorzystanie materiału jako katalizatora lub do magazynowania wodoru.

Technologie zastępcze/alternatywne

Formowanie nanocząstek *in-situ* na powierzchni nanorurek węglowych, reakcja redukcji, osadzanie elektrolityczne, chemiczne osadzanie z fazy gazowej.



Schemat procesu wytwarzania nanokompozytu typu CNTs-Re

Ogólne fizykochemiczne warunki realizacji procesu technologicznego

Standardowy zakres parametru	jednostka	od	do
Temperatura	°C	pokojowa	1000
Ciśnienie	Zależne od przyjętej technologii		
Warunki prądowo-napięciowe	-	-	-
Czas	h	12	60
Środowisko/atmosfera	Proces realizowany w warunkach laboratoryjnych; atmosfera H_2 i Ar		
Specyficzne warunki realizacji procesu	Wymaga użycia pieca grzewczego z atmosferą wodoru		

Metod(a)-y wstępnego przygotowania materiału podłoża

Funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych z zastosowaniem powszechnie znanych metod.

Typ/rodzaj urządzenia

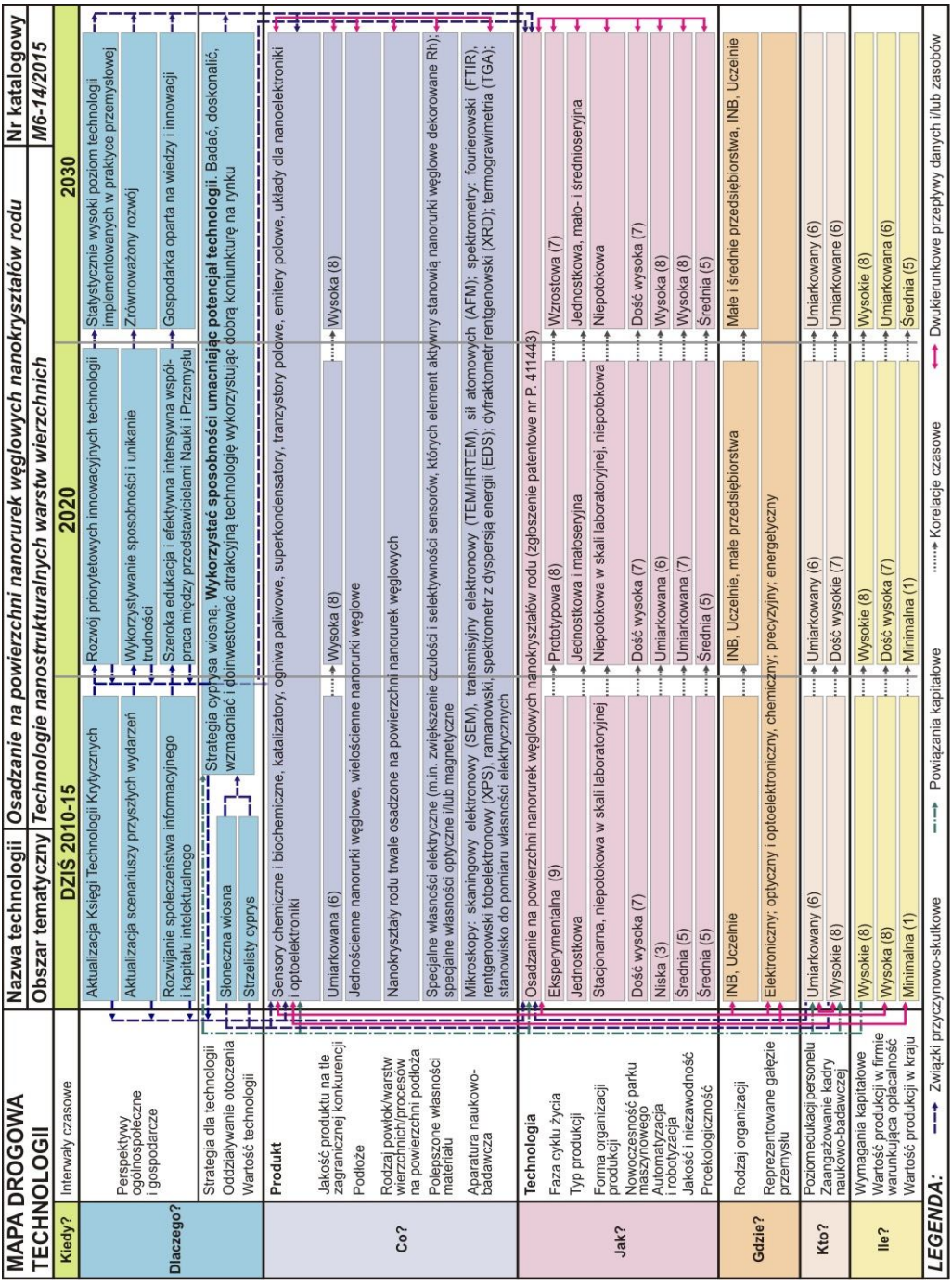
Urządzenia do wspomagania mechanicznego (np. myjka ultradźwiękowa, mieszadło magnetyczne, homogenizator), chłodnica zwrotna, pompa próżniowa, zestaw filtracyjny lub wirówka, suszarka laboratoryjna, piec grzewczy z atmosferą H_2 oraz gazem ochronnym Ar.

Specyficzne oprzyrządowanie

Szkło laboratoryjne, filtry membranowe do filtracji nanocząsteczek, piec grzewczy z atmosferą H_2, holder na próbki.

Aktualna faza cyklu życia technologii	Eksperymentalna (9)
Perspektywy rozwojowe	Bardzo wysokie (9)

Rysunek 3.25. *Karta informacyjna technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Re*



Rysunek 3.26. *Mapa drogowa technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Rh*

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii	*Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów rodu*	Nr katalogowy
	Obszar tematyczny	*Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich*	M6-14/2015

Istota zjawiska fizykochemicznego

Funkcjonalizacja kowalencyjna (chemiczna) nanorurek węglowych z zastosowaniem np. stężonego kwasu HNO_3, H_2SO_4 lub ich mieszaniną HNO_3/H_2SO_4, skutkuje przyłączeniem się grup funkcyjnych (–COOH, –OH, =CO) do ścian nanorurek. Sposób wytwarzania nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami Rh odbywa się wskutek wysokotemperaturowej reakcji redukcji wybranego prekursora Rh do metalicznego rodu. Zredukowany metal przyłącza się automatycznie w miejscu grup funkcyjnych nanorurek w postaci nanokryształów Rh. W konsekwencji uzyskuje się trwałe połączenie wymienionych komponentów i utworzenie nanokompozytu typu CNT-Rh.

Rodzaj możliwej powłoki/warstwy wierzchniej lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża

	jednowarstwowa		wielofazowa		amorficzna
	wielowarstwowa		gradientowa		nanokrystaliczna
	multiwarstwowa (>100 warstw)	X	kompozytowa	X	hybrydowa
	przemiany fazowe powierzchni podłoża	X	zmiana składu chemicznego na powierzchni podłoża	X	procesy fizyczne na powierzchni podłoża

Szczególne własności powłok/warstw wierzchnich/powierzchni podłoża w wyniku zajścia procesów

X	mechaniczne	X	magnetyczne	X	optyczne		trybologiczne
X	chemiczne		dyfuzyjne	X	termiczne		antykorozyjne
X	elektryczne		hydromechaniczne		akustyczne	X	inne

Opis przebiegu procesu technologicznego

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych następuje w ośrodku utleniającym (HNO_3/H_2SO_4, 1:3) wstępnie z zastosowaniem ultradźwięków przy temperaturze 60°C, a następnie bez ingerencji ok. 24 godziny. Proces dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami Rh jest realizowany w piecu grzewczym z zastosowaniem reakcji redukcji wysokotemperaturowej roztworu prekursora Rh, np. chlorku rodu ($RhCl_3$). Sfunkcjonalizowane nanorurki węglowe umieszcza się w roztworze $RhCl_3$, następnie materiał poddaje się wstępnemu działaniu ultradźwięków i odstawia go na ok. 24 godziny. Mokry materiał węglowo-metalowy, umieszczony w kwarcowym naczynku w kształcie łódki, wprowadza się do pieca rozgrzanego do temperatury powyżej 800°C, a następnie wygrzewa przy temperaturze ok. 850°C przez ok. 45 minut w atmosferze Ar. Ostatnim etapem jest ochłodzenie próbki do temperatury pokojowej.

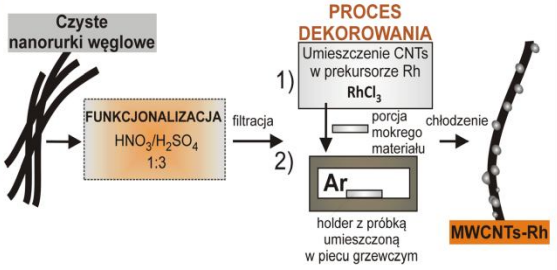
Zalety	Wady
Możliwość modyfikacji parametrów procesu i stężenia odczynników w celu uzyskania nanokompozytów o zróżnicowanej morfologii; metoda stosunkowo prosta; wysokotemperaturowe wygrzewanie pozytywnie wpływa na jakość uzyskiwanego materiału węglowego.	Trudność w uzyskaniu jednorodnej struktury w całej objętości; tendencja nanocząsteczek Rh do aglomeracji.

Najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe i/lub obszary tematyczne

Zastosowanie materiału jako substancji czynnej w czujnikach związków chemicznych i/lub biologicznych, magazynowanie wodoru, katalizator procesów w chemii organicznej i nieorganicznej.

Technologie zastępcze/alternatywne

Formowanie nanocząstek *in-situ* na powierzchni nanorurek węglowych, reakcja redukcji, osadzanie elektrolityczne, chemiczne osadzanie z fazy gazowej.



Schemat procesu wytwarzania nanokompozytu typu CNTs-Rh

Ogólne fizykochemiczne warunki realizacji procesu technologicznego

Standardowy zakres parametru	jednostka	od	do
Temperatura	°C	pokojowa	1000
Ciśnienie	Zależne od przyjętej technologii		
Warunki prądowo-napięciowe	-	-	-
Czas	h	12	60
Środowisko/atmosfera	Proces dekorowania realizowany w warunkach laboratoryjnych; atmosfera Ar		
Specyficzne warunki realizacji procesu	Wymaga użycia pieca grzewczego		

Metod(a)-y wstępnego przygotowania materiału podłoża

Funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych z zastosowaniem powszechnie znanych metod.

Typ/rodzaj urządzenia

Urządzenia do wspomagania mechanicznego (np. myjka ultradźwiękowa, mieszadło magnetyczne, homogenizator), chłodnica zwrotna, pompa próżniowa, zestaw filtracyjny lub wirówka, suszarka laboratoryjna, piec grzewczy z atmosferą Ar

Specyficzne oprzyrządowanie

Szkło laboratoryjne, filtry membranowe do filtracji nanocząsteczek, holder na próbki.

Aktualna faza cyklu życia technologii	Eksperymentalna (9)
Perspektywy rozwojowe	Bardzo wysokie (9)

Rysunek 3.27. *Karta informacyjna technologii dotycząca osadzania na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów Rh*

Literatura dotycząca 3. artykułu

[1] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, W. Wolany, Comparative analysis of the structure of nanocomposites consisting of MWCNTs and Pt, Re or Rh nanoparticles, in: W.I. Milne, M. Cole, S. Mitura (eds.), Carbon Nanotechnology, One Central Press, Manchester, United Kingdom, 2015, in press.

[2] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, W. Wolany, Nanocomposites consisting of carbon nanotubes coated with palladium nanoparticles, Physica Status Solidi A, 2015, in press.

[3] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, G. Benke, Z. Rdzawski, The new MWCNTs-rhenium nanocomposite, Physica Status Solidi B 251/12 (2014) 2485-2490.

[4] D. Łukowiec, Struktura i własności nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrywanych nanocząstkami platyny, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, 2014.

[5] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, Sposób wytwarzania i zastosowanie nanokompozytu składającego się z nanorurek węglowych i nanocząsteczek rodu, Zgłoszenie patentowe nr P. 411443, UP RP, 2015.

[6] W. Wolany, Opracowanie technologii wytwarzania i badanie struktury nanokompozytów typu CNTs-NWs/NRs o specjalnych własnościach elektrycznych, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, praca w toku.

[7] D. Cichocki, Badania struktury i własności nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami rodu i/lub palladu, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, praca w toku.

[8] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, Synthesis and characterisation of Pt/MWCNTs nanocomposites, Physica Status Solidi (b) 250/12 (2013) 2569-2574.

[9] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Pawlyta, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, CVD synthesis of MWCNTs using Fe catalyst, Archives of Materials Science and Engineering 65/2 (2014) 58-65.

[10] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, The MWCNTs-Rh nanocomposite obtained by the new high-temperature method, Archives of Metallurgy and Materials 60/2 (2015) 1057-1063.

[11] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, Comparison of the MWCNTs-Rh and MWCNTs-Re carbon-metal nanocomposites obtained in high-temperature, Archives of Metallurgy and Materials, 2015, in press.

[12] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, J. Kubacki, Structure and electron properties of MWCNTs/Pt nanocomposites, Paper of 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2015), Paris, France, 2015, in press.

[13] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, Open Access Library 1/7 (2012) 1-289.

[14] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library 8/26 (2013) 1-823.

[15] Foresight wiodących technologii kształtowania własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych FORSURF, www. forsurf.pl, 2012.