

## 2. Wytwarzanie 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*

### 2.1. Przegląd metod wytwarzania nanokompozytów typu CNT-NPs

Rozważania teoretyczne poparte wynikami doświadczalnymi potwierdzają niespotykane jak dotąd, wśród innych grup materiałów własności elektryczne, mechaniczne, cieplne, optyczne i magnetyczne nanorurek węglowych. Wszechstronny wachlarz niezwyklej własności nanorurek węglowych wskazuje na szerokie spektrum ich potencjalnych możliwości aplikacyjnych. Interesujące zjawiska chemiczne dotyczące nanorurek węglowych obejmują molekularną sorpcję powierzchniową, przyłączanie grup funkcyjnych do ich powierzchni oraz zakończeń, poprawę zwilżalności, a także dodatki innych pierwiastków na zewnątrz, wewnątrz oraz w płaszczyźnie grafenowej nanorurki. Modyfikacja struktury nanorurek węglowych jest możliwa dzięki ich funkcjonalizacji chemicznej, która prowadzi do opracowania całkiem nowych hybryd nanorurkowych łączących unikatowe własności nanorurek węglowych z innymi materiałami. W wyniku chemicznego wzbogacania nanorurek możliwe staje się kontrolowanie ich własności elektrycznych, mechanicznych, cieplnych, optycznych i magnetycznych. Wyniki badań naukowych prowadzonych przez ośrodki badawcze i badania własne wskazują, iż osadzanie nanocząstek metali szlachetnych typu Pd, Pt, Rh, Au na powierzchni nanorurek węglowych może przyczynić się do znacznego zwiększenia gęstości nośników ładunków swobodnych, a zatem do poprawy przewodności cieplnej i elektrycznej nanorurek. Powstały po procesie osadzania materiał można charakteryzować jako nanokompozyt typu CNT-NPs (ang.: *Carbon Nanotubes-Nanoparticles*).

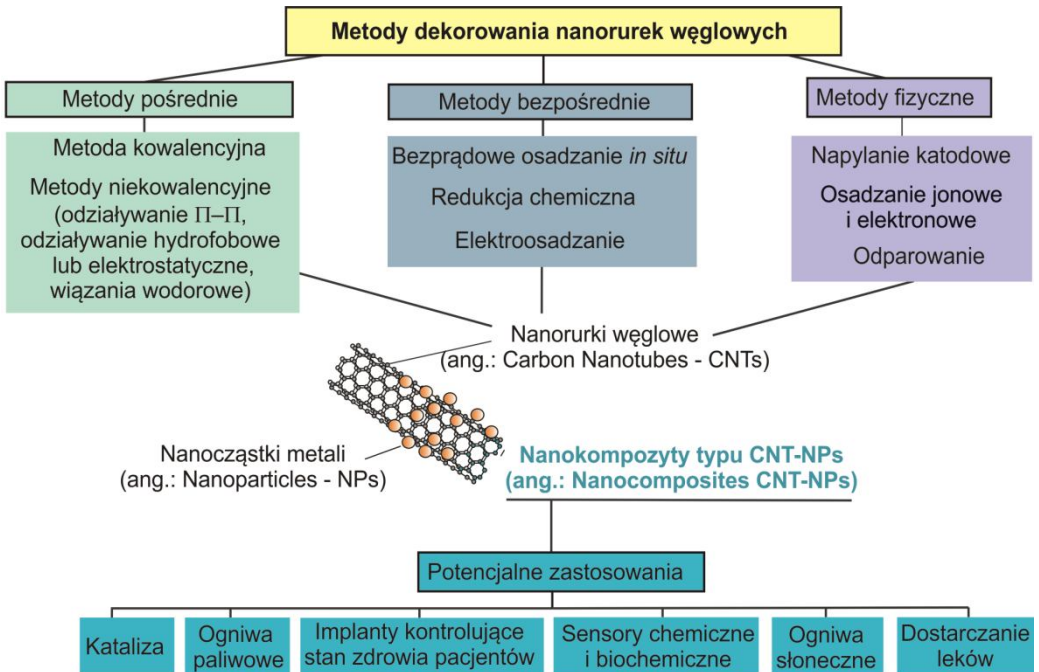
Pierwsze próby dekorowania nanorurek węglowych zostały zrealizowane w 1994 roku przez Profesora Ajayna i Jego współpracowników [1, 2]. Początkowo celem pokrywania nanocząsteczkami powierzchni CNTs było określenie położenia oraz gęstości defektów struktury nanorurek. Badania dotyczyły jednościennej nanorurek węglowych pokrytych klastrami rutenu. Okazało się, że otrzymany materiał kompozytowy wykazywał obiecujące wyniki jako katalizator w procesie katalizy heterogenicznej. Zaczęto więc realizować eksperymenty służące poszukiwaniu innych interesujących zastosowań nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami. Głównym

celem wytwarzania nanokompozytów CNT-NPs jest synteza nowych materiałów mających dobre własności elektryczne, chemiczne i/lub mechaniczne. Obecnie istnieje wiele różnych metod dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami, przede wszystkim metali szlachetnych. Można wyróżnić kilka sposobów podziału otrzymywania nanokompozytów CNT-NPs.

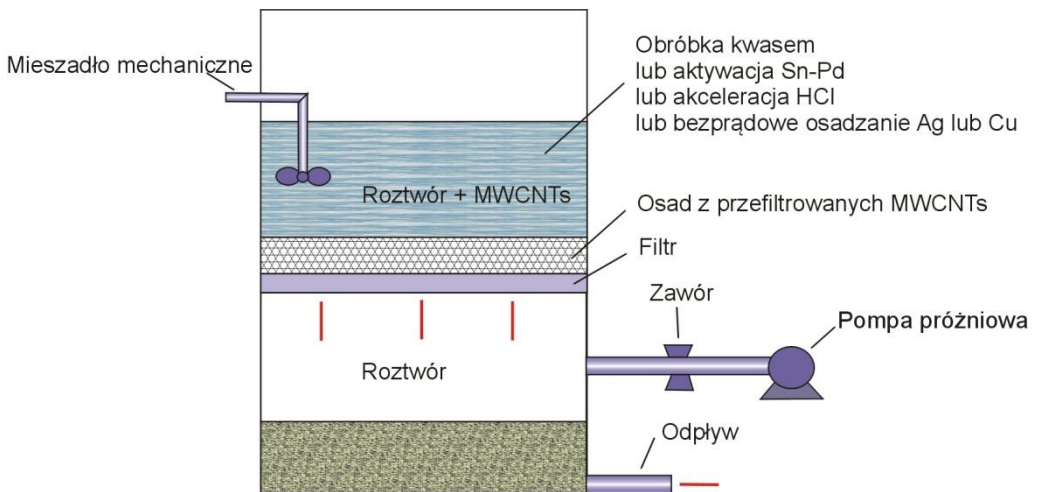
Jednym z podejść jest podział na metody bezpośrednie i pośrednie. W pierwszym przypadku następuje jednoetapowe bezpośrednie formowanie nanocząsteczek metali na powierzchni CNTs. Proces jest wydajny, lecz powoduje zaburzenie struktury elektronowej. Metody pośrednie, wśród których można wyróżnić następujące odmiany: chemiczną, sonochemiczną i proces koloidalny, przebiega w dwóch niezależnych od siebie procesach. Pierwszy proces to otrzymanie sfunekjonalizowanych nanorurek, a w procesie drugim uzyskuje się nanocząsteczki metali szlachetnych. Na ostatnim etapie prac ma miejsce zmieszanie zawiesiny, w wyniku czego NPs są osadzane na powierzchni CNTs, co jest równoznaczne z utworzeniem nanokompozytu CNT-NPs. Metody dekorowania nanorurek można również podzielić ze względu na rodzaj wiązań występujących pomiędzy powierzchnią nanorurek a naniesionymi na nie nanomateriałami. Wiązania te dzielą się na kowalencyjne i niekowalencyjne. W literaturze [1, 3-5] spotykany jest jeszcze jeden podział metod wytwarzania nanokompozytów typu CNT-NPs na: osadzanie elektrochemiczne, osadzanie bezprądowe, dyspersję nanocząsteczek metali szlachetnych na sfunekjonalizowanych nanorurkach węglowych oraz metody fizyczne, obejmujące osadzanie poprzez: rozpylanie (ang.: *sputtering deposition*), napromieniowanie wiązką elektronów i odparowanie (ang.: *evaporation*). Na rysunku 2.1 zaprezentowano różne rodzaje metod wytwarzania nanokompozytów typu CNT-NPs z uwzględnieniem różnych typów podziału.

Nanocząsteczki metali szlachetnych mogą być formowane jednoetapowo bezpośrednio na nanorurkach węglowych. Wśród najbardziej znanych obecnie stosowanych metod bezpośrednich wytwarzania nanokompozytów typu CNT-NPs można wyróżnić następujące grupy [5, 6]: *in situ*, osadzanie bezprądowe, osadzanie w wyniku redukcji chemicznej oraz osadzanie elektrolityczne.

Metoda *in situ* nie wymaga zastosowania środka redukującego, ani dodatkowego promieniowania. Grupy funkcyjne karboksylowe powstają na powierzchni nanorurek węglowych w wyniku utleniającej obróbki chemicznej. Powoduje to zwiększenie rozpuszczalności nanorurek węglowych. Następuje również oddziaływanie jonów metali z powierzchnią CNTs, co prowadzi do miejscowego zarodkowania nanocząsteczek na powierzchni nanorurek [6, 7].



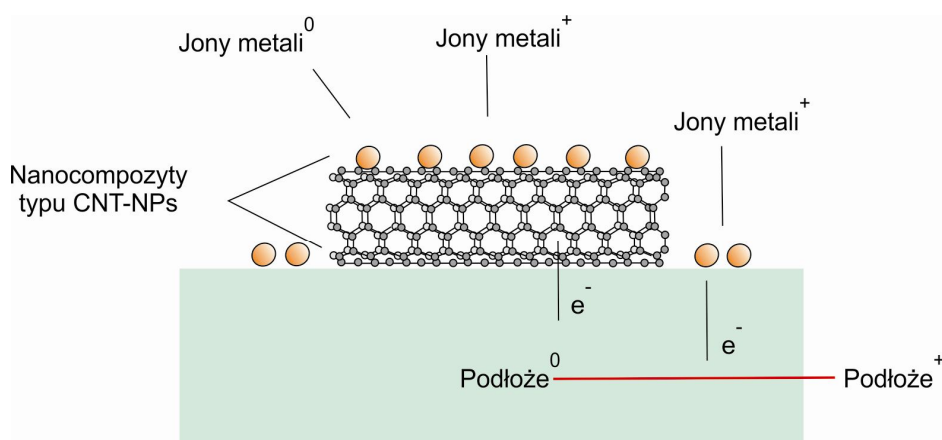
**Rysunek 2.1.** Rodzaje metod dekorowania nanorurek węglowych wraz z ich potencjalnym zastosowaniem [1, 4, 5]



**Rysunek 2.2.** Schemat eksperymentalnego urządzenia wykorzystywanego w procesie bezprądowego osadzenia *in situ* [1, 7]

Schemat urządzenia umożliwiającego bezprądowe osadzanie nanocząstek *in situ* pokazano na rysunku 2.2. Cały proces obejmujący obróbkę  $\text{HNO}_3$ , aktywację i akcelerację, jest realizowany w eksperymentalnym urządzeniu i kontrolowany poprzez ustawienia parametrów pompy próżniowej.

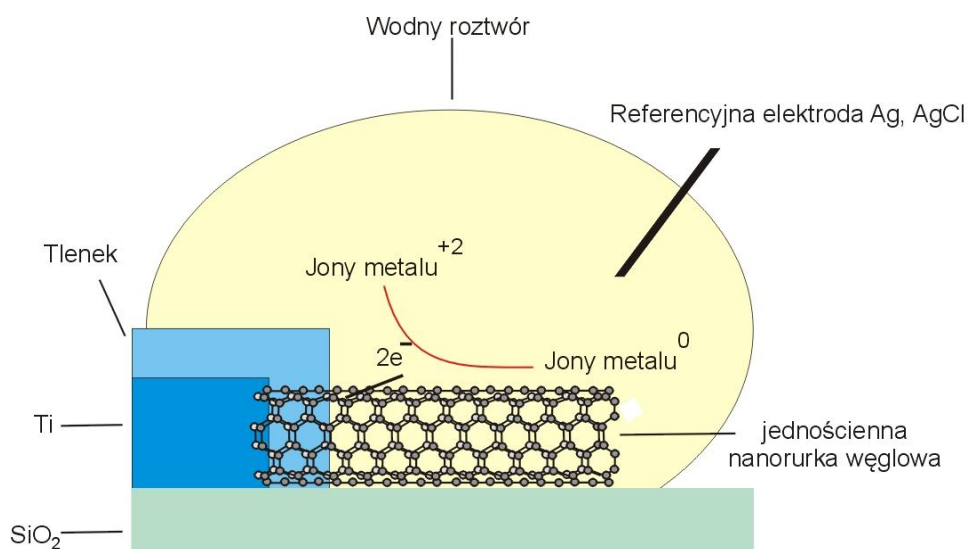
Ograniczenia metody bezprądowego osadzenia *in situ*, polegają na zastosowaniu jedynie nanocząstek metali, których jony mają potencjał redoks większy od środka redukującego lub nanorurek węglowych. W konsekwencji nie jest możliwe wykorzystanie do osadzania nanocząstek Cu i Ag, co przyczyniło się do rozwoju metody *bezprądowego osadzania z ulepszonym podłożem* (ang.: *Substrate-Enhanced Electroless Deposition – SEED*) umożliwiającej efektywne osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych różnych nanocząsteczek, w tym Au, Pt i Pd. Schemat ideowy metody SEED pokazano na rysunku 2.3.



**Rysunek 2.3.** Bezprądowe osadzanie nanocząsteczek metali szlachetnych na nanorurkach węglowych metodą SEED [1, 3, 6]

Kolejna odmiana metody osadzania bezprądowego, opartego na reakcjach redoks zachodzącymi pomiędzy jonami metali a nanorurkami, polega na otrzymaniu ujemnie naładowanych nanorurek węglowych, a następnie dodaniu do roztworu kationów metali i tworzeniu nanocząstek wzdłuż powierzchni nanorurek węglowych [8]. Wykorzystując tę metodę zrealizowano proces dekorowania nanorurek jednościennych i wielościennych nanocząsteczkami Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Pt bez konieczności uprzedniej funkcjonalizacji nanorurek i stosowania środków powierzchniowo czynnych [4, 8].

Szeroko stosowaną metodą dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami metali szlachetnych jest także osadzanie elektrolityczne, polegające na zanurzeniu nanorurek w odpowiednim roztworze (np.  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ), będącym źródłem pożądanych nanocząsteczek pokrywających oraz kontroli potencjału i stężenia prekursorów. Nanocząsteczki metali szlachetnych, osadzające się na powierzchni bocznej i końcach nanorurek węglowych, charakteryzują się wysoką czystością. Zazwyczaj cały proces dekorowania trwa od kilku sekund do kilku minut, a w niektórych przypadkach zewnętrzna powierzchnia nanorurki ulega całkowitemu pokryciu przez nanocząsteczki metalu [3, 4, 6, 9]. Schemat procesu osadzania elektrolitycznego zaprezentowano na rysunku 2.4.



**Rysunek 2.4.** Elektrolityczne osadzanie nanocząsteczek metali szlachetnych na jednościennej nanorurce węglowej [1, 3, 6]

Bezpośrednie metody wytwarzania nanokompozytów typu CNT-NPs cechuje duża wydajność oraz możliwość kontroli rozmiaru nanocząsteczek i gęstości pokrycia nanorurek węglowych, a otrzymane tym sposobem nanokompozyty są często stosowane jako półprzewodniki i katalizatory [4, 6, 8-10]. Wytwarzaniu nanokompozytów metodami bezpośrednimi jednak nadal towarzyszy wiele trudności związanych z tworzeniem się dużych aglomeracji nanocząsteczek i kontrolą ich lokalizacji, a także planowym kształtowaniem

morfologii, dyspersji i własności nowo powstałych nanomateriałów. Istotną wadą tych metod jest fakt, że proces wytwórczy przebiega w obecności toksycznych reagentów. Metody te wymagają ponadto konieczności stosowania specjalistycznych i drogich urządzeń. Istnieją zatem nadal istotne przeszkody w produkcji nanokompozytów na dużą skalę przemysłową z użyciem metod bezpośrednich [3-6, 10].

Metody pośrednie, w odróżnieniu od metod bezpośrednich, polegają na wytwarzaniu nanokompozytów typu CNT-NPs w dwóch odrębnych i realizowanych niezależnie od siebie procesach. Pomiędzy powierzchnią nanorurek a naniesionymi na nie nanocząsteczkami mogą występować opcjonalnie wiązania kowalencyjne lub niekowalencyjne. Nanocząsteczki metali można otrzymać w reakcjach chemicznej redukcji. Zawiesina zawierająca nanocząsteczki metali szlachetnych jest poddawana oddziaływaniu ultradźwięków, płukana i odwirowywana. W osobnym procesie uzyskuje się utlenione nanorurki z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH), karbonylowymi (=CO) i/lub hydroksylowymi (-OH) na ich powierzchni. Tak przygotowane nanorurki są umieszczane w mieszaninie zawierającej nanocząsteczki metalu. Wymagane jest również dodanie środka redukującego (np.  $C_4H_{12}BNO$ ,  $NaBH_4$  – w zależności od zastosowanej nanocząsteczki pokrywającej), który powoduje przyłączenie jonów nanocząstki do grupy funkcyjnej, a tym samym równomierne osadzanie nanocząsteczek na powierzchni nanorurek węglowych [4-8, 10].

Metoda pośrednia kowalencyjna i jej różne odmiany pozwalają na wykorzystanie grup karboksylowych do innych modyfikacji, polegających na dołączaniu kolejnych molekuł za pośrednictwem wiązań estrowych lub amidowych. Pośrednia metoda kowalencyjna pozwala na trwałe połączenie nanocząsteczki metalu szlachetnego z powierzchnią nanorurek węglowych, co powoduje, że podczas oczyszczania gotowego nanokompozytu nie dochodzi do rozdzielania przyłączonych nanocząsteczek od nanorurek węglowych. Niestety, istnieje także możliwość pojawienia się defektów struktury nanorurek związanych ze zmianą hybrydyzacji atomów węgla z  $sp^2$  na  $sp^3$ . Zastosowanie drugiego rodzaju metody pośredniej, tj. niekowalencyjnej, nie powoduje zaburzenia struktury elektronowej nanorurek węglowych, a przyczynia się do zachowania własności optoelektronicznych i korzystnej zmiany własności magnetycznych powstałych nanokompozytów [4-7,10].

Obie grupy metod pośrednich pozwalają, bez użycia kosztownych urządzeń, kontrolować kształt i wielkość stosowanych nanocząsteczek oraz dokładnie rozmieszczać je na powierzchni

nanorurek węglowych, tworząc tym samym nanokompozyty o szerokim spektrum obecnych i przyszłych zastosowań. Trudnością w zastosowaniu tej grupy metod jest konieczność dokładnego poznania mechanizmów syntezy nanokompozytów typu CNT-NPs oraz nie zawsze zadowalająca powtarzalność realizowanych eksperymentów.

## 2.2. Funkcjonalizacja nanorurek węglowych

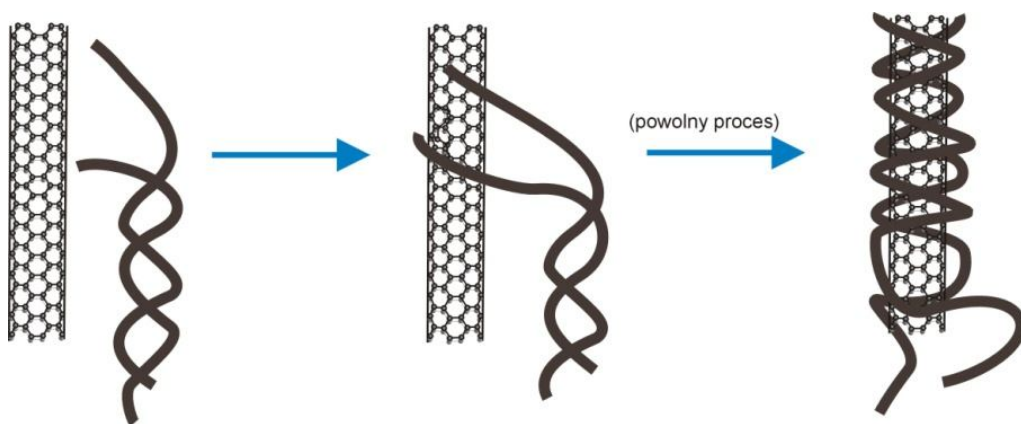
Nanorurki węglowe to materiały o silnym hydrofobowym charakterze, wykazujące małą reaktywność, a ponadto nierozpuszczające się w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych [8, 11]. Po procesie syntezy nanorurki węglowe zawierają często, w zależności od zastosowanej metody wytwarzania, pewne zanieczyszczenia w postaci węgla amorficznego i/lub cząsteczek katalizatora [12], co stanowi przeszkodę w wykorzystaniu ich bez dalszych modyfikacji. Celowe są zatem zabiegi, prowadzące do ich wstępnego oczyszczenia oraz wprowadzenia zmian w ich strukturze, co powoduje zwiększenie rozpuszczalności nanorurek np. w wodzie. Funkcjonalizacja nanorurek węglowych prowadzi do poszerzenia obszarów praktycznego zastosowania tych nanomateriałów, a także poprzedza ona właściwy proces osadzania nanokryształów metali szlachetnych na powierzchnię nanorurek węglowych. Funkcjonalizację nanorurek węglowych można wykonać kilkoma opcjonalnymi sposobami [11-13]. W zależności od sposobu i celu przyłączenia różnych związków chemicznych, wyróżnia następujące rodzaje funkcjonalizacji nanorurek węglowych [11, 12, 14]:

- *niekowalencyjną egzohedralną*, wykorzystującą oddziaływania Van der Waalsa lub oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  do połączenia różnych substancji z zewnętrznymi ścianami nanorurek węglowych,
- *endohedralną*, polegającą na wypełnieniu wolnych rdzeni nanorurek różnymi związkami chemicznymi,
- *kowalencyjną egzohedralną*, polegającą na trwałym przyłączeniu cząsteczek różnorodnych pierwiastków lub związków chemicznych do zewnętrznych ścian nanorurek węglowych w wyniku reakcji chemicznych.

Badania wykonane techniką mikroskopii elektronowej pozwoliły zaobserwować, że nanorurki węglowe posiadają w swej strukturze różne defekty. Jednościenne nanorurki węglowe, w porównaniu z nanorurkami wielościnnymi, są bardziej jednorodne, stabilne

i charakteryzują się mniejszą ilością defektów, jednak proces ich otrzymywania jest w praktyce znacznie trudniejszy. Występowanie wad budowy w sieciach przestrzennych nanorurek węglowych wpływa na ich własności fizykochemiczne, dzięki czemu stają się one bardziej reaktywne chemicznie oraz zmieniają się ich własności elektryczne i magnetyczne [11]. Można wyróżnić następujące rodzaje defektów strukturalnych [11]: topologiczne, które są związane z obecnością pięcio- i siedmioczłonowych pierścieni w heksagonalnej sieci przestrzennej; hybrydazyjne związane z utworzeniem wiązań o pośrednim stopniu hybrydazy, a także defekty polegające na obecności wakansów w postaci brakujących atomów węgla w strukturze.

Należące do związków aromatycznych nanorurki węglowe, posiadające w swej grafenowej strukturze zdelokalizowane elektrony  $\pi$ , mogą podlegać funkcjonalizacji niekowalencyjnej. Oddziaływanie typu  $\pi$ - $\pi$  zachodzi pomiędzy elektronami  $\pi$  pochodzącymi od nanorurek, a elektronami molekuł, które zostały do nich przyłączone. Przykładem może być przyłączenie do powierzchni nanorurek węglowych pochodnych pirenu [15]. Dzięki występowaniu w nich sprzężonych czterech pierścieni benzenowych, uzyskuje się trwałe niekowalencyjne połączenie z powierzchnią nanorurek. Pochodne pirenu znacznie zwiększają rozpuszczalność nanorurek węglowych w wodzie. Dzięki oddziaływaniu  $\pi$ - $\pi$  istnieje wiele możliwości modyfikacji nanorurek węglowych, w tym z zastosowaniem różnorodnych polimerów. W przypadku niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanorurek węglowych do modyfikacji mogą być używane surfaktanty, związki aromatyczne, długołańcuchowe polimery, polipeptydy oraz biomolekuły, w tym łańcuchy DNA [12, 13]. Na rysunku 2.5 przedstawiono etapy niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanorurek węglowych.

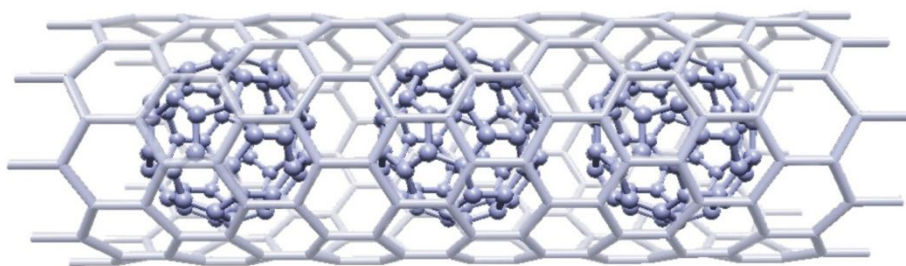


**Rysunek 2.5.** Niekowalencyjna funkcjonalizacja nanorurek węglowych łańcuchem DNA [1, 12]

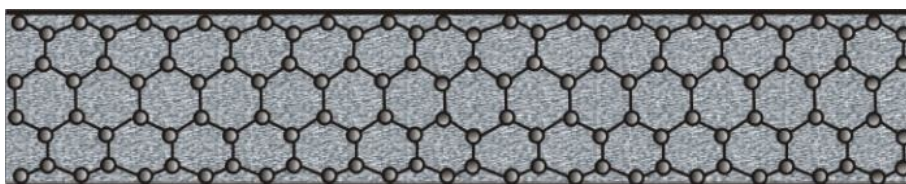


Do wypełnienia wnętrza nanorurek można zastosować różne związki chemiczne. W przypadku funkcjonalizacji endohedralnej, trwałość utworzonych struktur zapewniają wiązania hydrofobowe, oddziaływania elektrostatyczne lub oddziaływania Van der Waalsa [11]. Nie zostaje przy tym zaburzona struktura elektronowa nanorurek węglowych, zwłaszcza w odniesieniu do nanorurek jednościennej [11]. Odkrycie *zjawiska kapilarności* występującego w nanorurkach umożliwiło ich napełnianie atomami oraz molekułami różnych pierwiastków, a także materiałami krystalicznymi, co umożliwiło tworzenie m.in. nanodrutów [16-20]. Możliwe stało się również wypełnianie nanorurek fulerenami, co przyczyniło się do wytworzenia całkiem nowych struktur typu *strączek grochu* (ang.: *peapod*) (rys. 2.6) [21-24]. Można wyróżnić techniki wypełniania przygotowanych już wcześniej nanorurek oraz procesy wypełniania rdzenia nanorurek przebiegające równocześnie z ich syntezą *in situ* [25-27].

a)



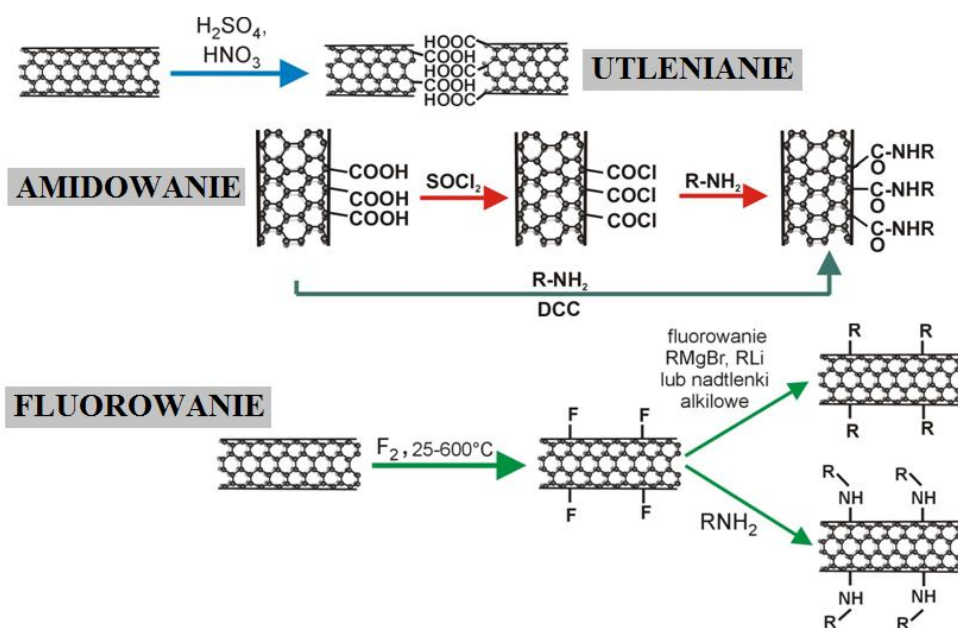
b)



**Rysunek 2.6.** Funkcjonalizacja endohedralna: a) fragment nanorurki węglowej z umieszczonymi w jej środku fulerenami, tzw. strączek grochu (ang.: *peapod*) [22, 28], b) rdzeń nanorurki węglowej wypełniony w całości inną substancją (nanodrut) [29]

Funkcjonalizacja kowalencyjna prowadzi do zmiany własności powierzchni nanorurek węglowych, wskutek trwałego przyłączenia cząsteczek określonych związków chemicznych. Z tego względu ten rodzaj funkcjonalizacji określa się jako funkcjonalizację chemiczną.

Podczas tych procesów następuje zmiana hybrydyzacji atomów węgla w nanorurkach z  $sp^2$  na  $sp^3$ , co w konsekwencji powoduje zmianę przewodnictwa elektrycznego nanorurek i negatywnie wpływa na ich własności np. mechaniczne lub elektryczne. Istnieje wiele sposobów funkcjonalizacji kowalencyjnej nanorurek węglowych [12, 14, 30], z których najczęściej stosowanym jest utlenianie [31]. Innymi popularnymi metodami są także amidowanie [32] i fluorowanie [33] które to procesy przedstawiono schematycznie na rysunku 2.7. Do innych metod funkcjonalizacji kowalencyjnej nanorurek węglowych ponadto należą: estryfikacja, addycja rodników lub karbonów, reakcja Bingela lub Prato, które są powszechnie używane do funkcjonalizacji fulerenów, a także reakcja z nitrenami lub podczas tiolowania utlenionych nanorurek [12].



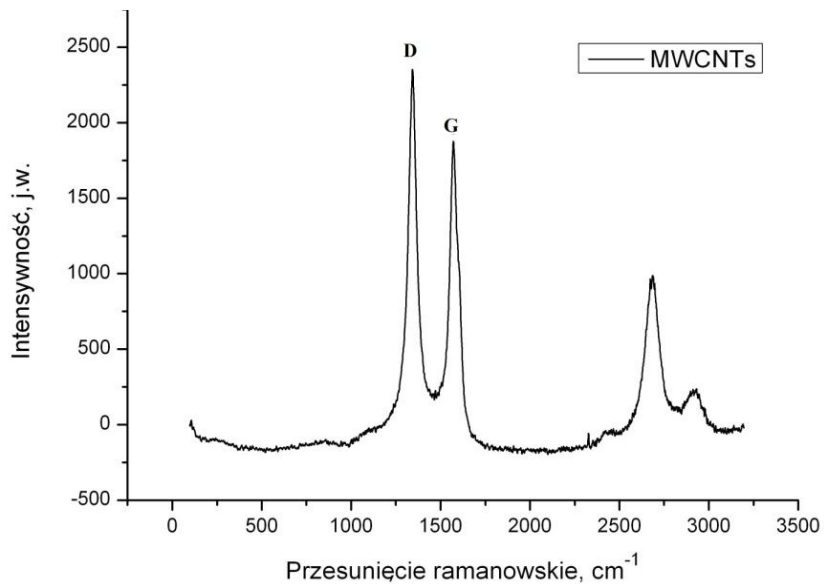
**Rysunek 2.7.** Popularne sposoby funkcjonalizacji kowalencyjnej nanorurek węglowych [1, 29]

Utlenianie nanorurek węglowych z zastosowaniem kwasów lub ich mieszanin jest skuteczną metodą funkcjonalizacji oraz oczyszczania nanorurek węglowych z depozytów węglowych. Poddanie nanorurek działaniu kwasów prowadzi m.in. do rozszczepienia półkul, które znajdują się na końcach nanorurek i powstania grup karboksylowych ( $-COOH$ ), hydroksylowych ( $-OH$ ) i/lub grup karbonylowych ( $=CO$ ) w miejscu przecięcia. Najczęstszymi

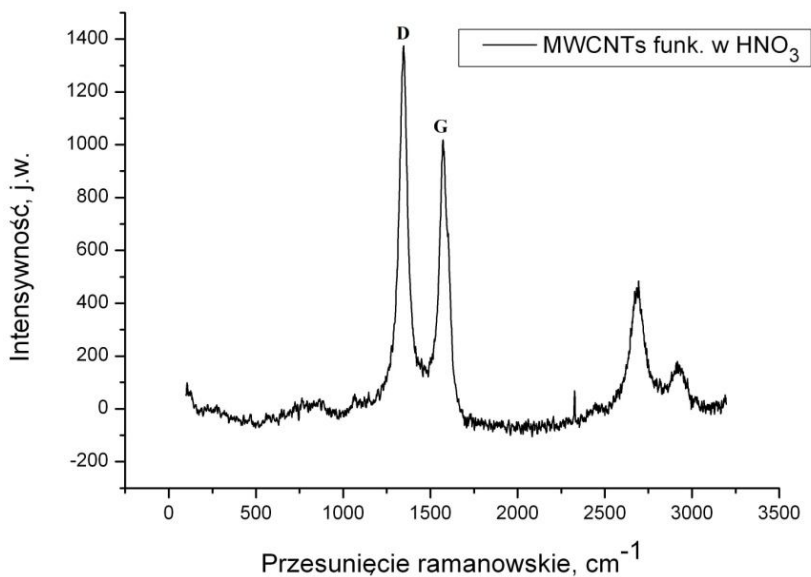
związkami chemicznymi używanymi w tym procesie są: stężony kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ), nadchlorowy ( $\text{HClO}_4$ ), siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), mieszanina stężonych kwasów azotowego i siarkowego bądź kwasów azotowego ( $\text{HNO}_3$ ) i solnego ( $\text{HCl}$ ) lub perhydrol (30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Stopień funkcjonalizacji ścian nanorurek wskutek utleniania zależy od takich parametrów jak: temperatura procesu, rodzaj zastosowanego utleniacza oraz krzywizna nanorurki, która wprowadza naprężenia pomiędzy wiązaniami typu  $\text{sp}^2$ . Większą reaktywność wykazują ściany o większym promieniu zakrzywienia, a tym samym posiadają one zwiększoną podatność na utlenianie [12, 30, 31]. Jednym z najczęściej wykorzystywanych środków do utleniania nanorurek węglowych jest kwas azotowy [31, 34]. Działanie przez dłuższy czas silnego utleniacza, takiego jak  $\text{HNO}_3$ , powoduje powstanie nowych defektów strukturalnych, a w konsekwencji uszkodzenie zewnętrznych ścian lub nawet pocięcie nanorurek w miejscach najintensywniej zdefektowanych, co potwierdzają wykonane eksperymenty własne [35].

W celu wykazania zmian w strukturze nanorurek węglowych zbadano przy użyciu spektrometru ramanowskiego in Via Reflex firmy Renishaw próbkę zawierającą niemodyfikowane komercyjne nanorurki węglowe o czystości wynoszącej 95% masowo według specyfikacji producenta i próbkę tych samych nanorurek węglowych, lecz poddanych uprzednio funkcjonalizacji kowalencyjnej w  $\text{HNO}_3$ . Proces funkcjonalizacji wspomagano w początkowym stadium ultradźwiękami (1 h), a następnie mieszaninę odstawiono na okres 3 dni bez ingerencji. Wyniki badań uzyskane dla niemodyfikowanych nanorurek węglowych (rys. 2.8) i nanorurek sfunkcjonalizowanych (rys. 2.9) wskazują, że obie badane próbki zawierają wielościenne nanorurki węglowe, ponieważ zidentyfikowano na wykresach charakterystyczne piki  $D$ ,  $G$  i  $2D$  odpowiadające temu materiałowi węglowemu, a równocześnie nie zlokalizowano *pasma oddychania w kierunku promienia* RBM, występującego jedynie w próbkach zawierających nanorurki jednościenne.

Określania jakości próbek dokonano z użyciem parametru, często stosowanego w analizach porównawczych widm nanorurek węglowych, którym jest stosunek intensywności pików  $I_d/I_g$ , wykorzystując w tym celu dane zestawione w tabelicy 2.1. Im wartość ilorazu  $I_d/I_g$  jest bliższa jedności, tym wyższa jest jakość badanego materiału. Uzyskane wyniki potwierdzają zatem tezę, że funkcjonalizacja kowalencyjna, zwłaszcza trwająca powyżej 24 h i realizowana w silnie utleniających ośrodkach niekorzystnie zmienia strukturę nanorurek węglowych pogarszając ich jakość.



**Rysunek 2.8.** Widmo ramanowskie odpowiadające niemodyfikowanym wielościennym nanorurkom węglowym [29, 35]



**Rysunek 2.9.** Widmo ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym funkcjonalizowanym w HNO<sub>3</sub> przez 3 dni [29, 35]

**Tablica 2.1.** Wyniki spektroskopowych badań porównawczych niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych i wielościennych nanorurek węglowych poddanych funkcjonalizacji [35]

Badany materiał	Przesunięcie ramanowskie [cm <sup>-1</sup> ]		Intensywność [j.w.]		I <sub>d</sub> /I <sub>g</sub>
	G	D	G	D	
Niemodyfikowane nanorurki węglowe	1571	1343	1876	2353	1,25
Nanorurki węglowe funkcjonalizowane w HNO <sub>3</sub> przez 3 dni	1572	1345	1018	1347	1,32

Utlenione nanorurki węglowe mogą zostać poddane kolejnym reakcjom, w celu przyłączenia do ich ścian innych grup, czego przykładem jest amidowanie [32] lub estryfikacja [36]. Jest to popularny sposób funkcjonalizacji CNTs, w wyniku której uzyskuje się nanorurki rozpuszczalne w wodzie i organicznych rozpuszczalnikach. W pierwszej kolejności utworzone podczas utleniania grupy karboksylowe przekształca się w chlorki kwasowe, przykładowo z zastosowaniem chlorku tionylu, a w kolejnym kroku przeprowadza się reakcje z aminami bądź estrami.

Nanorurki węglowe mogą być zakwalifikowane jako pokrewne poliolefin, które można, jak już wcześniej wspomniano, funkcjonalizować przy użyciu fluoru [33, 37]. Stopień fluoryzacji można regulować poprzez dobór odpowiedniego odczynnika fluorującego w postaci np. pentafluorku jodu [38] lub difluorku ksenonu [33] oraz temperatury procesu, mogącej zawierać się w przedziale 20-600°C. Wykonane eksperymenty wskazują, że proces fluoryzacji najlepiej przebiega w temperaturze od 150 do 400°C. W wyższych temperaturach sieć nanorurek może ulegać znacznemu uszkodzeniu. Fluor może zostać łatwo zastąpiony innymi grupami funkcjonalnymi, możliwymi do uzyskania z użyciem odczynników Grignarda (RMgBr), alkilolitu (RLi) lub nadtlenków alkilowych. Gazowe fluorowce są bardzo trujące i reaktywne, dlatego wymagane są wysokie standardy bezpieczeństwa podczas przeprowadzania reakcji chemicznych przy udziale fluoru [14, 30, 37].

Wymienione różnorodne techniki funkcjonalizacji nanorurek węglowych, służące zmianie ich własności, stanowią jedynie zarys możliwości modyfikacji powierzchni tych

nanomateriałów. Nowoczesna chemia daje ogromne możliwości zarówno w doborze odpowiednich substancji chemicznych, jak i metod funkcjonalizacji CNTs. Celowe są zatem studia w tym obszarze, tak aby możliwe było dobranie optymalnej metody funkcjonalizacji nanorurek, pozwalającej kształtować ich własności, zgodnie z oczekiwaniami ich potencjalnych użytkowników.

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych, prowadząca do powstania na ich powierzchni licznych grup funkcyjnych – karboksylowych, karbonylowych i hydroksylowych, stanowi pierwszy etap pośredniej metody wytwarzania nanokompozytów powstających poprzez przyłączenie w następnej kolejności do sfunkcjonalizowanych nanorurek nanocząsteczek innych materiałów, którą to metodę Autorzy niniejszej publikacji zastosowali w celu wytworzenia nanokompozytów węglowo-metalowych typu CNTs-NPs.

### 2.3. Autorskie metody wytwarzania nanokompozytów typu CNTs-NPs

Zainteresowanie Autorów niniejszej publikacji materiałami nanostrukturalnymi powstałymi w wyniku osadzania nanocząsteczek metali szlachetnych na powierzchni nanorurek węglowych jest wynikiem spodziewanej synergii unikatowych własności fizykochemicznych poszczególnych składników nowo opracowywanych nanokompozytów, a mianowicie: dużej powierzchni właściwej, wysokiej przewodności elektrycznej oraz wysokiej odporności cieplnej i chemicznej [39]. Intencją Autorów jest dążenie do rozwijania innowacyjnych technologii w celu wspierania konkurencyjności gospodarki krajowej, jak i europejskiej [40-45]. Do określenia wartości poszczególnych pierwiastków pod kątem ich przydatności do planowanych eksperymentów, zastosowano metodę punktacji ważonej służącej ocenie komparatystycznej, zmierzającej do kwalifikacji przydatności poszczególnych pierwiastków w kontekście relacji między nimi [39]. Metoda punktacji ważonej umożliwia przeprowadzenie wielokryterialnej oceny agregatywnej z wykorzystaniem uniwersalnej skali stanów względnych, będącej dziesięciostopniową jednobiegunową skalą dodatnią bez zera, gdzie 1 to ocena minimalna, a 10 to maksymalna możliwa ocena. W celu wyboru metali szlachetnych do dekorowania nimi nanorurek węglowych przyjęto szczegółowe kryteria oceny atrakcyjności i potencjału i wprowadzono ich gradację, przypisując określone wagi poszczególnym kryteriom. Badania heurystyczne wykonane z użyciem dendrologicznej macierzy wartości technologii [46, 47] wskazują, że najwyższą ocenę ważoną, wzięwszy pod uwagę przyjęte kryteria oceny

potencjału i atrakcyjności metali, otrzymując: Pt, Pd, Re oraz Rh, i to właśnie te pierwiastki wybrano do eksperymentów materiałoznawczych wykonanych w ramach wykonanych prac badawczych. W toku wykonanych eksperymentów wytworzono dwuetapową metodą pośrednią cztery różne nanokompozyty powstałe poprzez:

- funkcjonalizację kowalencyjną wielościennych nanorurek węglowych, której szczegółowe warunki dla każdego z analizowanych wariantów przedstawiono w tabelicy 2.2,
- naniesienie na powierzchnię sfunkcjonalizowanych uprzednio nanorurek węglowych w temperaturze pokojowej nanocząsteczek platyny [28] i palladu [48], a w temperaturze do 1000°C nanocząsteczek renu [35] i rodu [48].

**Tablica 2.2.** Analiza porównawcza warunków funkcjonalizacji nanorurek węglowych, będących elementem składowym poszczególnych rodzajów nanokompozytów typu CNTs-NPs wytworzonych metodą pośrednią

Analizowany czynnik	Rodzaj nanokompozytu			
	MWCNTs-Pt	MWCNTs-Pd	MWCNTs-Re	MWCNTs-Rh
Zastosowany związek utleniający	mieszanina HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w stosunku 1:3 30% roztwór H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mieszanina HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w stosunku 1:3	HNO <sub>3</sub>	mieszanina HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w stosunku 1:3
Czas funkcjonalizacji wspomaganą mechanicznie [h]	0,5	2	3	2
Temperatura funkcjonalizacji wspomaganą mechanicznie [°C]	20	60	20	60
Metoda wspomaganie funkcjonalizacji	ultradźwięki	ultradźwięki	ultradźwięki	ultradźwięki
Czas funkcjonalizacji bez ingerencji [h]	24	24	24	24

Fragment układu pierwiastków zawierający metale, które w postaci nanocząsteczek nanoszono na sfunkcjonalizowane uprzednio wielościenne nanorurki węglowe, wraz z usytuowaniem tych pierwiastków w odpowiedniej grupie i okresie oraz z uwzględnieniem kolejności zapełniania ostatnich podpowłok elektronowych zaprezentowano na rysunku 2.10.

OKRESY	Numery powłok elektronowych	Powłoki elektronowe				Schemat kolejności zapełniania ostatnich podpowłok elektronowych	GRUPY			
		s	p	d	f		VII B	VIII B		
5	1	s <sup>2</sup>					43	44	45	46
	2	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>				98	101,072	102,9055	106,421
	3	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>	d <sup>10</sup>			Te	Ru	Rh	Pd
	4	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>	d <sup>10</sup>			technet	ruten	rod	pallad
	5	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>							
6	1	s <sup>2</sup>					75	76	77	78
	2	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>				186,2071	190,233	192,2173	195,0782
	3	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>	d <sup>10</sup>			Re	Os	Ir	Pt
	4	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>	d <sup>10</sup>	f <sup>14</sup>		ren	osm	iryd	platyna
	5	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>	d <sup>10</sup>						
	6	s <sup>2</sup>	p <sup>6</sup>							

LEGENDA:

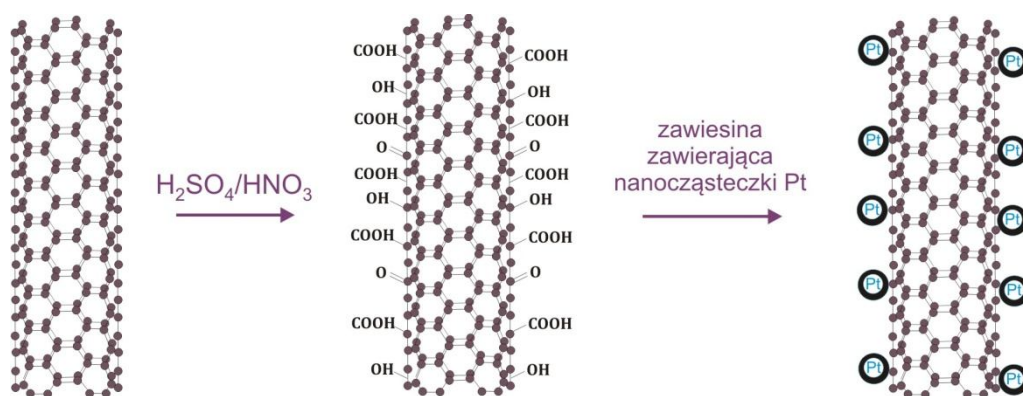
26	← liczba atomowa
55,8452	← masa atomowa
Fe	← symbol pierwiastka
żelazo	← nazwa pierwiastka

**Rysunek 2.10.** Fragment układu pierwiastków Mendelejewa (wg L.A. Dobrzańskiego [50]) zawierający pierwiastki, których nanokryształy składają się na wytwarzane i badane nanokompozyty

Platyna (Pt) jest szarobiałym, ciągliwym metalem krystalizującym w sieci A1 należącym do grupy platynowców. Metale z tej grupy zaliczane są wraz ze złotem i srebrem do metali szlachetnych. Ze względu na swoje unikatowe własności chemiczne oraz fizyczne: wysoką temperaturę topnienia oraz wrzenia, ciągliwość, dużą odporność chemiczną, bardzo dobre własności katalityczne (najlepsze spośród platynowców) oraz dobre przewodnictwo



elektryczne platyna znalazła szerokie spektrum zastosowań. Platyna jest stosowana m.in. w przemyśle chemicznym, samochodowym, petrochemicznym, elektrycznym, szklarskim, jubilerstwie, medycynie oraz stomatologii [47, 49, 50]. Bardzo dobre własności katalityczne platyny są wykorzystywane w licznych procesach przemysłowych, m.in. w reakcjach utleniająco-redukujących przy produkcji kwasu siarkowego (VI), azotowego z amoniaku oraz cyjanowodorowego [51-53]. Duża odporność korozyjna oraz wysoka temperatura topnienia predestynują platynę do użycia jako składnik wyrobów aparatury chemicznej, tygli, elektrod, termoelementów. Dodatkowo wysoka biogodność oraz dobra wytrzymałość mechaniczna pozwalają na wykorzystanie platyny do produkcji instrumentów chirurgicznych oraz urządzeń biomedycznych, takich jak: rozruszniki serca, defibrylatory, stenty i implanty ślimakowe. Przemysł motoryzacyjny wykorzystuje platynę do produkcji katalitycznych konwerterów gazów spalinowych, z kolei branża elektryczna i elektroniczna stosuje platynę na elementy styków elektrycznych, oporników, termopar, elementów grzewczych oraz hybrydowych układów scalonych [28, 50, 54-56].



**Rysunek 2.11.** Funkcjonalizacja i osadzanie nanocząsteczek platyny na wielościennych nanorurkach węglowych [28]

Wytwarzanie nanokompozytu typu MWCNTs-Pt poprzez osadzenie na powierzchni wielościennych nanorurek węglowych nanokryształów platyny wymaga wstępnej funkcjonalizacji nanorurek przed procesem ich właściwego pokrywania (rys. 2.11). W celu wytworzenia na powierzchni nanorurek węglowych grup funkcyjnych ( $-COOH$ ,  $-COH$ ,  $=CO$ ) zanurzone je w mieszaninie stężonych kwasów  $HNO_3/H_2SO_4$  (stosunek 1:3). Dyspergowanie nanorurek

węglowych w mieszaninie kwasów miało miejsce w zlewce umieszczonej na 30 minut w myjce ultradźwiękowej i pozostawionej na 24 h pod przykryciem. Analogiczną procedurę obróbki nanorurek, obejmującą kolejno zanurzenie, dyspergowanie z użyciem ultradźwięków i odstawienie pod przykryciem, wykonano następnie z użyciem 30% roztworu  $H_2O_2$ . Nanorurki węglowe po procesie funkcjonalizacji przesączono, 5-krotnie płukano w wodzie dejonizowanej i suszono przez 12 h w temperaturze  $120^\circ C$ . Wytrącenie platyny miało miejsce w wyniku reakcji redukcji mieszaniny kwasu chloroplatynowego  $H_2PtCl_6$  z borowodorkiem sodu  $NaBH_4$  oraz glikolem etylenowym (rys. 2.11). Sfunkcjonalizowane nanorurki węglowe z dodatkiem 15 ml glikolu etylowego dyspergowano w myjce ultradźwiękowej w procesie trwającym 30 minut. Do otrzymanej zawiesiny dodano 5 ml acetonu w trakcie ciągłego mieszania przy pomocy mieszadła magnetycznego. Po okresie wstępnego mieszania, trwającego 5 minut, do zawiesiny dodano, przy pomocy pipety kwas chloroplatynowy  $H_2PtCl_6$  i borowodorek sodu  $NaBH_4$ . Całość ogrzewano z użyciem chłodnicy zwrotnej przez 8 h w temperaturze  $140^\circ C$  cały czas mieszając. Otrzymane nanorurki następnie przesączono i 5-krotnie płukano w wodzie dejonizowanej. Suszenie nanorurek po dekorowaniu odbywało się przez 12 h w temperaturze  $120^\circ C$ . Podczas wytwarzania nanokompozytów wspierając się danymi dostępnymi w literaturze przedmiotu [57] stwierdzono, iż efektywność wytrącania nanocząstek platyny z roztworu 8% kwasu chloroplatynowego  $H_2PtCl_6$  zależy od czynnika redukującego. Na pierwszym etapie badań jako czynnika redukującego używano cytrynianu sodu, jednakże efekt nie był zadawalający. W celu poprawy efektywności oraz wydajności procesu syntezy nanocząstek zdecydowano się użyć mocnego reduktora jakim jest borowodorek sodu  $NaBH_4$ , uzyskując oczekiwany efekt końcowy [28].

Pallad (Pd) obok platyny (Pt) jest najbardziej cenionym pierwiastkiem z grupy metali szlachetnych, wykazuje duże podobieństwo do platyny, m.in. ciągliwość, wytrzymałość, zbliżoną odporność na korozję i temperaturę topnienia, przez co jest często stosowany jako jej tańszy i bardziej ekonomicznie opłacalny zamiennik. Pallad krystalizuje w sieci regularnej A1, liczba atomowa wynosi 46, a gęstość ma wartość  $12,0 \text{ g/cm}^3$ . Pallad jest srebrzystobiałym kowalnym metalem o temperaturze topnienia  $1554,9^\circ C$  oraz temperaturze wrzenia około  $2963^\circ C$ . W układzie okresowym pierwiastków leży w 10 grupie i w 5 okresie, w triadzie platynowców lekkich. Posiada on bardzo dużą odporność na działanie stężonych kwasów i tlenu. Rozpuszcza się w wodzie królewskiej [58], gorącym kwasie azotowym oraz roztworach

stopionych zasad [59, 60]. Pallad doskonale sprawdza się przy usuwaniu tlenu z atmosfer wykorzystywanych w obróbce cieplnej [59]. Ponadto Pd i jego stopy głównie z platyną (Pt), złotem (Au), srebrem (Ag), rutenem (Ru), miedzią (Cu) i niklem (Ni) są stosowane w przemyśle motoryzacyjnym (produkcja katalizatorów) [61, 62], dentystyce (mosty, koronki) [63], medycynie (narzędzie chirurgiczne, wspomaganie leczenia raka) [64], jubilerstwie, przemyśle elektrotechnicznym (kontakty, kondensatory), elektronicznym (hybrydowe układy scalone, ogniwa paliwowe), przemyśle chemicznym (odzyskiwanie kwasu azotowego), a także w przemyśle szklarskim (lustra) i precyzyjnym (zegarki) oraz w fotografii. Szczególnie interesującą własnością Pd jest zdolność selektywnego wykrywania wodoru ( $H_2$ ) [65]. W produkcji palladu prym wiodą Rosja (80 % światowej produkcji) oraz Republika Południowej Afryki [58]. Stale rosnąca ilość obszarów zastosowań palladu, regularnie prowadzi do wzrostu jego wartości na giełdach [48].

W celu wytworzenia nanokompozytu typu MWCNTs-Pd w pierwszej kolejności wielościenne nanorurki węglowe poddano funkcjonalizacji mieszaniną stężonych kwasów  $HNO_3$  i  $H_2SO_4$  w stosunku 1:3 w celu otrzymania na powierzchni zewnętrznej nanorurek węglowych grup funkcyjnych służących do przyłączenia nanocząstek palladu. Funkcjonalizację wykonano w myjce ultradźwiękowej przy podwyższonej temperaturze  $60^\circ C$  w czasie 2 h. W dalszej kolejności mieszaninę pozostawiono pod przykryciem na 24 godziny bez ingerencji, a następnie przygotowaną przefiltrowano ją i zlano mieszaninę kwasów. Syntezy nanocząsteczek palladu dokonano w wyniku reakcji redukcji mieszaniny chlorku palladu (II)  $PdCl_2$  z glikolem etylenowym oraz cytrynianem sodu. Sfunkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe wraz z dodatkiem 15 ml glikolu etylenowego dyspergowano przez 30 minut w myjce ultradźwiękowej. Do otrzymanej zawiesiny dodano 5 ml acetonu podczas ciągłego mieszania z zastosowaniem mieszadła magnetycznego. Następnie po 5 minutach do zawiesiny dodano odpowiednią ilość roztworu chlorku palladu (II)  $PdCl_2$ . Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2,5 h w temperaturze  $130^\circ C$ . Otrzymany materiał przefiltrowano i płukano w wodzie dejonizowanej, następnie próbkę suszono przez 12 h w temperaturze  $120^\circ C$  [48].

Ren (Re) należy do grupy metali przejściowych, liczba atomowa tego pierwiastka wynosi 75, krystalizuje on w sieci heksagonalnej, a jego gęstość wynosi  $21,02 \text{ g/cm}^3$ . Jest on zatem pierwiastkiem chemicznym należącym do grupy metali ciężkich, położonym w 7 grupie i w 6 okresie układu okresowego pierwiastków. Posiada on barwę srebrzystoszarą, natomiast swoją

nazwę wziął od jednej z najdłuższych europejskich rzek – Renu. Jest odpornym na wysokie temperatury pierwiastkiem o temperaturze topnienia  $3182^{\circ}\text{C}$  i wrzenia  $5870^{\circ}\text{C}$  [50, 66], którego właściwości chemiczne odpowiadają charakterowi grupy 7. Nie rozpuszcza się w kwasie solnym ani fluorowodorowym, ulega rozpuszczeniu jedynie w kwasie azotowym. Ren występujący w formie proszku silnie absorbuje wodór [66]. Jest pierwiastkiem posiadającym świetne właściwości cieplne (duża odporność na wysokie temperatury) i wykazuje odporność w warunkach łuku elektrycznego, wykorzystywany jest zatem m.in. w urządzeniach elektrycznych, takich jak: elektrody, elektromagnesy, termopary, pracujących w wysokich temperaturach. Ren stosowany jest również jako materiał przeznaczony na włókna i inne elementy żarzące w lampach oraz urządzeniach elektropróżniowych [66-69]. Ren stosowany jest także jako składnik superstopów aplikowanych w przemyśle kosmicznym i lotniczym, z których wytwarza się elementy silników odrzutowych, komory spalania i dysze wylotowe raket, ponieważ jego niewielki dodatek znacznie polepsza twardość, odporność korozyjną, wytrzymałość i żaroodporność stopów [67, 68]. Bardzo szeroki zakres chemii renu, jak i jego związków pozwolił stworzyć na ich bazie dużą ilość katalizatorów. Używany jest on m.in. jako katalizator przy produkcji wysokooktanowych paliw. Zawartość Re w skorupie ziemskiej szacuje się na ok.  $10^{-7}\%$ , dlatego jest to pierwiastek bardzo ceniony i niezwykle rzadki, a także interesujący z uwagi na fakt, że w Polsce znajdują się jedne z większych na Świecie złoża renu i stale poszukiwane są nowe zastosowania dla tego pierwiastka [35, 56, 66-69].

Proces wytwarzania nanokompozytu typu MWCNT-Re obejmuje kilka etapów. Czyste nanorurki węglowe umieszczone w zlewce zalano kwasem azotowym (V) (65%), następnie poddano je działaniu ultradźwięków przez 3 godziny i odstawiono pod przykryciem na 24 godziny bez ingerencji. W kolejnym kroku nanorurki węglowe przefiltrowano i kilkakrotnie przepłukano wodą dejonizowaną. Wilgotny materiał CNTs umieszczono następnie w prekursorze renu –  $\text{HReO}_4$  (VII), wspomagając proces ultradźwiękami przez 3 godziny, a następnie mieszaninę odstawiono pod przykryciem na 24 godziny bez ingerencji. Porcję mokrego materiału w formie pasty umieszczono w zaprojektowanym w tym celu kwarcowym naczyniu w kształcie łódki. Redukcja wodorem prekursora Re odbywa się w piecu grzewczym w temperaturze  $800^{\circ}\text{C}$ . Po 15 minutach wygrzewania zmniejszono przepływ  $\text{H}_2$  o połowę i proces kontynuowano przez 30 minut. Próbkę ochłodzono następnie do temperatury otoczenia i poddano badaniom mikro- i spektroskopowym. Cały proces dekorowania odbywa się

w ochronnej atmosferze argonu. Autorski sposób wysokotemperaturowego wytwarzania nanokompozytów typu MWCNTs-Re jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [70].

Rod (Rh) jest srebrzystobiałym, lśniąącym, trudnotopliwym metalem, krystalizuje w sieci A1, liczba atomowa wynosi 45, gęstość ma wartość  $12,4 \text{ g/cm}^3$ , temperatura topienia to około  $1966^\circ\text{C}$ , a temperatura wrzenia wynosi  $3727^\circ\text{C}$  [59]. W układzie okresowym pierwiastków rod znajduje się w 9 grupie i w 5 okresie. Należy do grupy platynowców, cechuje się małą reaktywnością chemiczną, jest substancją twardą i kruchą, jest przewodnikiem i paramagnetykiem, wykazuje odporność na działanie wielu czynników chemicznych, ulega jednak działaniu kwasu bromowego, jodyny, nadchlorku sodu oraz gorącego kwasu siarkowego [60]. Rod i jego stopy znajdują zastosowanie w kilku gałęziach przemysłu m.in. w przemyśle samochodowym [71], chemicznym [72, 73], elektrotechnicznym oraz w jubilerstwie [72], przy produkcji filtrów optycznych, przy wytwarzaniu narzędzi laboratoryjnych (tygli), elementów grzejnych, termoelementów, zwierciadeł, reflektorów, lusterek [72], a także jest on stosowany jako składnik powłok antykorozyjnych i wykorzystywany z powodzeniem do produkcji katalizatorów [72-74], szczególnie w procesie redukcji tlenków azotu. Dodatkowo potwierdzone są wyniki badań dotyczące zdolności wykrywania przez materiały węglowe zawierające nanokryształy Rh śladowych ilości substancji niebezpiecznych (m.in. CO, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) [75]. W przyrodzie Rh występuje w niedużych ilościach w rudach platynowców lub rudach żelaza, chromu i niklu [73]. Ze względu na wysoką ceną jest rzadko stosowany w postaci metalicznej [48].

Na pierwszym etapie syntezy nanokompozytów MWCNTs-Rh wielościennie nanorurki węglowe umieszczono w mieszaninie kwasów HNO<sub>3</sub> (stężenie 65%) i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (stężenie 95%) w stosunku 1:3 i poddano procesowi funkcjonalizacji w celu utworzenia na powierzchni zewnętrznej nanorurek węglowych grup funkcyjnych, do których w następnym etapie przyłączono nanocząsteczki rodu. Funkcjonalizację wykonano z wykorzystaniem działania ultradźwięków, w podwyższonej temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 2 godziny, a następnie mieszaninę pozostawiono pod przykryciem na 24 godziny bez ingerencji. Po upływie wymaganego czasu przygotowaną mieszaninę przefiltrowano i zlano mieszaninę kwasów. Na drugim etapie syntezy obejmującym dekorowanie materiału węglowego nanocząsteczkami rodu, umieszczono sfunkcjonalizowane wielościennie nanorurki węglowe w roztworze RhCl<sub>3</sub>, traktowano mieszaninę przez 2 godziny ultradźwiękami i odstawiono bez ingerencji na 24 godziny.

Właściwy proces dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami rodu realizowano w piecu wysokotemperaturowym z zastosowaniem reakcji redukcji wysokotemperaturowej roztworu chlorku rodu ( $\text{RhCl}_3$ ). Przygotowany materiał węglowo-metalowy, umieszczono w kwarcowej „łódce”, którą ulokowano na podajniku próbek. Po osiągnięciu temperatury pieca powyżej  $800^\circ\text{C}$  wprowadzono do niego próbkę, a następnie poddano ją wygrzewaniu przy temperaturze  $850^\circ\text{C}$  przez 45 minut w atmosferze argonu. Po zakończeniu redukcji wysokotemperaturowej próbkę ochłodzono do temperatury pokojowej, wyjęto z pieca i poddano badaniom mikroskopowym i spektroskopowym. Sposób wysokotemperaturowego wytwarzania nanokompozytów typu MWCNTs-Rh jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [76].

Różne nanokompozyty wytworzone poprzez pokrycie wielościennych nanorurek węglowych nanokryształami odpowiednio czterech różnych pierwiastków: Pt, Pd, Re i Rh, poddano następnie badaniom mikroskopowym z użyciem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI pracującego z użyciem wiązki równoległej i skupionej w polu jasnym i ciemnym oraz badaniom spektroskopowym z użyciem spektroskopu ramanowskiego, spektroskopu dyspersji energii (ang.: *Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang.: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS), a także sporządzono mapy drogowe technologii (MDT) i karty informacyjne technologii (KIT), charakteryzujące nowo opracowane technologie wytwarzania i ich perspektywy rozwojowe, co szczegółowo zaprezentowano w artykule będącym kolejnym rozdziałem niniejszej publikacji.

## Literatura dotycząca 2. artykułu

- [1] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, Carbon nanotubes decorating methods, *Archives of Materials Science and Engineering* 61/2 (2013) 53-61.
- [2] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D Trauth, Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin – Nanotube composite, *Science* 265/5176 1212-1214.
- [3] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldie, M. Prato, Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 2679-2694.

- [4] B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications, *Nano Today* 6 (2011) 75-90.
- [5] L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Engineering materials surface treatment, Open Access Library 5 (2011), International OCSCO World Press, Gliwice (in Polish).
- [6] X. Peng, J. Chen, J.A. Misewich, S.S. Wong, Carbon nanotube–nanocrystal heterostructures, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 1076-1098.
- [7] J.H. Byeon, J. Hwang, Morphology of metallic nanoparticles as a function of deposition time in electroless deposition of metal on multi-walled carbon nanotubes, *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 357-363.
- [8] E. Lorencon, A.S Ferlauto, S.de Oliveira, D.R. Miquita, R.R. Resende, R.G Lacerda, L.O. Ladeira, Direct production of carbon nanotubes/metal nanoparticles hybrids from a redox reaction between metal ions and reduced carbon nanotubes, *ACS Applied Materials & Interfaces* 1/10 (2009) 2104-2106.
- [9] Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, Y. Kuang, Electrodeposition of Pt–Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation, *Diamond & Related Materials* 13 (2004) 1764-1770.
- [10] L.A. Dobrzanski, M. Pawlyta, A. Krzton, B. Liszka, C.W. Tai, W. Kwaśny, Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Decorated with Gold Nanoparticles, *Acta Physica Polonica A* 118 (2010) 483-486.
- [11] J. Mielcarek, P. Skupin, Functionalization of carbon nanotubes for multimodal drug delivery, *Przegląd Lekarski* 68/3 (2011) 167-170 (in Polish).
- [12] G. Schroeder (red.), *Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, CURSIVA, 2011.
- [13] A. Bianco, K. Kostarelos, C. Partidos, Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes, *Chemical Communication* 5 (2005) 571-577.
- [14] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chemical Reviews* 106 (2006) 1105-1136.
- [15] J. Liu, O. Bibari, P. Mailley, J. Dijon, E. Rouvie`re, F. Sauter-Starace, P. Caillat, F. Vineta, G. Marchand, Stable non-covalent functionalisation of multi-walled carbon nanotubes by pyrene–polyethylene glycol through  $\pi$ - $\pi$  stacking, *New Journal of Chemistry* 33 (2008) 1017-1024.

- [16] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus (eds.): Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Topics in Applied Physics 111, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [17] A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath, C.N.R Rao, Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 202-205.
- [18] J. Sloan, D.M. Wright, H.G. Woo, S.R. Bailey, G. Brown, A.P.E York, K.S. Coleman, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes, *Chemical Communications* 8 (1999) 699-700.
- [19] J. Sloan, J. Cook, J.R. Heesom, M.L.H. Green, J.L. Hutchinson, The encapsulation and in situ rearrangement of polycrystalline SnO inside carbon nanotubes, *Journal of Crystal Growth* 173 (1997) 81-87.
- [20] S. Liu, J. Zhu, Carbon nanotubes filled with long continuous cobalt nanowires, *Applied Physics A Materials Science & Processing* 70 (2000) 673-675.
- [21] A. Huczko, M. Bystrzejewski, *Fulereny 20 lat później*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2007.
- [22] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, Encapsulated C60 in carbon nanotubes, *Nature* 396 (1998) 323-324.
- [23] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes, *Physical Review Letters* 85/25 (2000) 5384-5387.
- [24] A.N. Khlobystov, D.A. Britz, A. Ardavan, G.A.D. Briggs, Observation of ordered phases of fullerenes in carbon nanotubes, *Physical Review Letters* 92/24 (2004) 245507-1-245507-3.
- [25] B. Burtiaux, A. Claye, B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, Abundance of encapsulated C60 in single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 310/1-2 (1999) 21-24.
- [26] J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, J.L. Hutchinson, K.S. Coleman, V.C. Williams, J.B. Claridge, A.P.E. York, C. Xu, S.R. Bailey, G. Brown, S. Friedrichs, M.L.H. Green, The size distribution, imaging and obstructing properties of C60 and higher fullerenes formed within arc-grown single walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 316/3-4 (2000) 191-198.



- [27] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba, W. Krätschmer, High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes, *Synthetic Metals* 121/1-3 (2001) 1195-1196.
- [28] D. Łukowiec, Struktura i własności nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrywanych nanocząstkami platyny, *Rozprawa doktorska*, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, 2014.
- [29] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, D. Cichocki, T. Gaweł, Wpływ funkcjonalizacji kowalencyjnej na strukturę nanorurek węglowych, *II Interdyscyplinarna Sesja Wyjazdowa Doktorantów Politechniki Śląskiej*, Gliwice – Szczyrk, 2014 (w druku).
- [30] L. Cademartiri, G.A. Ozin, *Nanochemistry – basic concepts*, PWN, Warszawa, 2011 (in Polish).
- [31] V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelis, J. Partheniosa, D. Tasis, A. Siokoua, I. Kallitsisa, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833-840.
- [32] M.G. Afshar, M. Soleimani, M. Bazrpach, Amidation of Purified Carbon Nanotubes for Selective Solid Phase Extraction of Mercury(II) Ions from Aqueous Solution, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 51 (2011) 388-389.
- [33] E. Unger, M. Liebau, G.S. Duesberg, A.P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel, W. Hoenlein, Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride, *Chemical Physics Letters* 399 (2004) 280.
- [34] M.N. Tchoul, W.T. Ford, G. Lolli, D.E. Resasco, S. Arepalli, Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 5765-5772.
- [35] 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.
- [36] X.F. Xie, L. Gao, J. Sun, Esterification of Chemical Functional Single-Wall Carbon Nanotubes, *Materials Science Forum* 695 (2011) 373-376.
- [37] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, Fluorination of single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 296/1-2 (1998) 188-194.

- [38] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Beguin, Fluorination of carbon nanotubes, Carbon 35/6 (1997) 723-728.
- [39] M.W. Grabski, Istota inżynierii materiałowej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1995.
- [40] European Commission, Communication from the Commission EUROPE 2020, A strategy for smart, sustainable and inclusive growth, Brussels, 3.3.2010, [http://aei.pitt.edu/42633/1/com2010\\_2020en01\\_straetry.pdf](http://aei.pitt.edu/42633/1/com2010_2020en01_straetry.pdf) , 2015.
- [41] European Commission, Research & Innovation, Horizon 2020 thematic workshops, 19.01.2012, [http://ec.europa.eu/research/horizon2020/index\\_en.cfm?pg=workshops](http://ec.europa.eu/research/horizon2020/index_en.cfm?pg=workshops) , 2015.
- [42] Innovation Union, Available at: [http://ec.europa.eu/research/innovation-union/index\\_en.cfm?pg=home](http://ec.europa.eu/research/innovation-union/index_en.cfm?pg=home) , 2015.
- [43] M. Hetmańczyk (red.), Postępy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
- [44] The Future of Manufacturing in Europe 2015-2020, The Challenge for Sustainability, Materials, Final Report, Groupe SM International, February 2003, [http://ec.europa.eu/research/industrial\\_technologies-/pdf/pro-futman-doc3a.pdf](http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies-/pdf/pro-futman-doc3a.pdf) , 2015.
- [45] F. Brandes, A. Lejour, G. Verweij, F. van der Zee, The Future of Manufacturing in Europe, Final Report, 26th June 2007, [http://www.cluster-gospi.fr/IMG/pdf/future\\_manufacturing\\_europe\\_final\\_report\\_en.pdf](http://www.cluster-gospi.fr/IMG/pdf/future_manufacturing_europe_final_report_en.pdf) , 2015.
- [46] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, Open Access Library 1/7 (2012) 1-289.
- [47] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library 8/26 (2013) 1-823.
- [48] 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.
- [49] Strona internetowa firmy Johnson Matthey Precious Metals Marketing, [www.platinum.matthey.com](http://www.platinum.matthey.com) , 2014.

- [50] L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, WNT, Warszawa, 2002.
- [51] P. Kula, E. Wołowicz, A. Rzepkowski, B. Januszewicz, M. Wentlandt, Możliwości azotowania stali narzędziowych w uniwersalnym piecu próżniowym, Inżynieria Materiałowa 4 (2011) 506-509.
- [52] J. Michalski, O. Wach, K. Burdyński, Z. Łataś, J. Tacikowski, Perspektywy wykorzystania rozporządzalności azotu jako parametru atmosfery azotującej, Inżynieria Materiałowa 4 (2011) 592-596.
- [53] J. Ratajski, R. Olik, T. Suszko, J. Dobrodziej, J. Michalski, Design, Control and in Situ Visualisation of Gas Nitriding Processes, Sensors 10/1 (2010) 218-240.
- [54] B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrżyńska (red.): Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania, Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa, 2012.
- [55] A. Paulo, B. Strzelska-Smakowska, Rudy metali nieżelaznych i szlachetnych, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2000.
- [56] 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.
- [57] J. Zeng, Lee J.Y., Zhou W., Activities of Pt/C catalysts prepared by low temperature chemical reduction methods, Applied Catalysis A: General 308 (2006) 99-104.
- [58] J. Malejko, B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Czy metale szlachetne są szlachetne, czyli biodostępność platyny i palladu, Wiadomości Chemiczne 64/5-6 (2007) 387-416.
- [59] Właściwości metali szlachetnych, [http://www.metale.pl/o\\_metalach.php?id=metale\\_szlachetne\\_wlasciwosci&?w=p&name=Metale%20szlachetne%20-%20w%C5%82a%C5%9Bciwo%C5%9Bci](http://www.metale.pl/o_metalach.php?id=metale_szlachetne_wlasciwosci&?w=p&name=Metale%20szlachetne%20-%20w%C5%82a%C5%9Bciwo%C5%9Bci), 2015.
- [60] A. Warmuz, Pallad, Rudy Metale R56/5 (2011) 296-303.
- [61] L.A. Dobrzański, Metaloznawstwo opisowe stopów metali nieżelaznych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
- [62] J. Tsuji, J. Wiley & Sons, Modern Palladium Catalysis, Platinum Metals Review 49 (2005) 77-78.
- [63] R. Rushforth, Palladium In Restorative Dentistry, superior physical properties make palladium an ideal dental metal, Platinum Metals Review 48/1 (2004) 30-31.

- [64] A.S. Abu-Surrah, H.H. Al-Sa'doni, M.Y. Abdalla, Palladium-based chemotherapeutic agents: Routes toward complexes with good antitumor activity, *Cancer Therapy* 6 (2008) 1-10.
- [65] Y.T. Lee, J. Lee, H. Hwang, H. Jung, W. Lee, H. Bae, S. Im, Novel hydrogen gas sensing by palladium electrode on dielectric capacitor coupled with an amorphous InGaZnO thin-film transistor, *Sensors and Actuators B* 209 (2015) 490-495.
- [66] W. Rutkowski, *Nowe metale techniczne*, WNT, Warszawa, 1962.
- [67] K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, K. Anyszkiewicz, Opracowanie metod otrzymywania kwasu nadrenowego z nadrenianu amonu, *Przemysł Chemiczny* 8-9 (2006) 847-850.
- [68] M. Woch, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, K. Anyszkiewicz, A. Chmielarz, W. Missol, M. Czepelak, K. Kozub, B. Kuleba, *Odzysk i produkcja renu w metalurgii miedzi*, *Rudy Metale* R57/4 (2012) 232-236.
- [69] T. Majewski, J. Michałowski, J. Piętaszewski, Wpływ warunków redukcji renianu (VII) amonu w atmosferze zdysocjowanego amoniaku na wybrane właściwości wytworzonego proszku renu, *Biuletyn WAT* 57/1 (2008) 101-111.
- [70] W. Wolany, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, G. Benke, Z. Rdzawski, Nanokompozyt z nanorurek węglowych i termoodpornego metalu szlachetnego oraz sposób jego wytwarzania, *Zgłoszenie patentowe nr P. 407887*, UP RP, 2014.
- [71] C.B. Ojeda, F.S. Rojas, Determination of rhodium: Since the origins until today ICP-OES and ICP-MS, *Talanta* 71 (2007) 1-12.
- [72] K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken, Platinum group elements in the environment and their health risk, *The Science of the Total Environment* 318 (2004) 1-43.
- [73] K. Nose, T.H. Okabe, *Platinum Group Metals Production*, *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes 3: Industrial Processes* (2014) 1071-1097.
- [74] A.A. Zorpas, V.J. Inglezakis, Automotive industry challenges in meeting EU 2015 environmental standard, *Technology in Society* 34 (2012) 55-83.
- [75] R. Leghrib, T. Dufour, F. Demoisson, N. Claessens, F. Reniers, E. Llobet, Gas sensing properties of multiwall carbon nanotubes decorated with rhodium nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical* 160/1 (2011) 974-980.
- [76] 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.