

4. Nowo opracowane nanokompozyty typu CNTs-NPs jako sensory gazów uciążliwych dla środowiska

A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec

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

4.1. Własności elektryczne i warunki pomiaru rezystancji nanorurek węglowych i bazujących na nich nanokompozytów

Nanokompozyty typu CNT-NPs, charakteryzują się unikatowymi własnościami elektrycznymi, ale także specjalnymi własnościami mechanicznymi, cieplnymi, magnetycznymi i optycznymi, mając dzięki temu bardzo szerokie perspektywy aplikacyjne w wielu gałęziach przemysłu. Materiały te ze względu na dobrą biokompatybilność z enzymami, proteinami oraz DNA mogą spełniać rolę biosensorów tych substancji [1, 2]. Aktualnie znane są przykłady wytworzenia biosensorów glukozy [3] i cholesterolu [4], w których modyfikowane nanorurki pełnią rolę elementu aktywnego. Spodziewane są też aplikacje przemysłowe nanorurek pokrytych innymi nanocząstkami w biomedycynie w roli implantów kontrolujących stan zdrowia pacjenta, w przemyśle motoryzacyjnym w celu precyzyjnego monitorowania warunków pracy w poszczególnych podzespołach silnika, w przemyśle spożywczym do monitorowania warunków przechowywania żywności i detekcji substancji toksycznych oraz w przemyśle rolniczym do oceny warunków panujących w szklarniach [5]. Autorów niniejszej publikacji w szczególności interesuje jednak możliwość aplikacji nanokompozytów, o subtelnych własnościach elektrycznych, strukturze i wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej, powstałych poprzez połączenie nanorurek węglowych z nanokryształami metali szlachetnych w roli powierzchni czynnej sensorów gazów uciążliwych dla środowiska. Detekcja bardzo małego stężenia gazów, takich jak: O₂, CO, CO₂, NH₃, NO₂, CH₄, H₂S [6-10] stanowi bardzo ważne zadanie w aspekcie bezpieczeństwa chemicznego, celów środowiskowych oraz oceny szczelności i detekcji substancji niebezpiecznych w przemysłowych i domowych instalacjach gazowych [11].

Już niemodyfikowane nanorurki węglowe są niezwykle wrażliwe na chemiczny charakter środowiska w którym się znajdują [6, 12-15], a obecność gazów istotnie wpływa na zmianę ich własności elektrycznych, takich jak: opór elektryczny, siła termoelektryczna oraz gęstość stanów elektronowych [16]. Zdolność do adsorpcji gazu oraz transportu ładunków przez

nanorurki zależy od ich własności topologicznych, takich jak powierzchnie oddziaływań między nanorurkami, nanopory oraz powierzchnie pojedynczych nanorurek, ale także od rodzaju molekuł gazu. Adsorpcja molekuł gazu przez nanorurki węglowe wpływa bezpośrednio na ich własności elektronowe zmieniając poziom Fermiego oraz gęstość stanów, zatem w kontakcie z molekułami gazu zmianie ulega przewodność nanorurek [17, 18]. Modyfikacja chemiczna powierzchni nanorurek, np. w wyniku pokrywania ich nanocząstkami metali szlachetnych Pt, Pd, Rh, Au [7, 8, 10, 19], wzmacnia dodatkowo ten efekt i powoduje zwiększenie progu czułości, selektywności oraz szybkości działania czujników [11].

Od momentu odkrycia przez profesora Iijima jednościennej nanorurki węglowej [20] własności elektryczne tych jednowymiarowych materiałów nanostrukturalnych, zależne w głównej mierze od ich średnicy i chiralności, stanowią przedmiot licznych prac badawczych, z uwagi na bardzo obiecujące wyniki pośrednie prowadzonych prac [21-23] i nadal wiele interesujących obszarów badawczych w tym zakresie. Pierwszy pomiar własności elektrycznych nanorurek miał miejsce w latach 1997-1998. Od tego czasu powstało wiele publikacji poruszających zagadnienie transportu ładunku w nanorurkach, m.in. [24-27]. Pomiary eksperymentalne prowadzone przez naukowców z całego Świata potwierdziły niezwykle korzystne, na tle innych materiałów, własności elektryczne nanorurek węglowych [28-31]. Specyficzne cechy nanorurek, wynikające z ich przewodności i emisyjności, przyczyniają się do ich aktualnego i potencjalnego zastosowania w przemyśle bazującym na najnowszych osiągnięciach szeroko rozumianej nanotechnologii [25, 29, 32, 33]. Wszystkie nanorurki wielościenne są przewodnikami elektrycznymi typu $2D$ o metalicznym charakterze przewodzenia, natomiast nanorurki jednościenne są przewodnikami jednowymiarowymi i mogą wykazywać charakter metaliczny lub półprzewodnikowy [29, 34-36]. Własności elektryczne nanorurek jedno- i wielościennej w zasadniczy sposób determinuje ich średnica oraz chiralność. Jedynie jedna trzecia nanorurek jednościennej, w tym wszystkie typu fotelowego (n,n), wykazuje charakter metaliczny, czyli posiada średnicę oraz chiralność zapewniającą umiejscowienie poziomu Fermiego w obszarze stanów dozwolonych. Pozostałe dwie trzecie należą do grupy półprzewodników, w których płynie prąd pod warunkiem przeniesienia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Niezbędna energia potrzebna do przeniesienia elektronów zależy od różnicy pomiędzy najwyższym pasmem walencyjnym a najniższym pasmem przewodzenia. Odległość ta nazywana jest pasmem energii wzbronionej (ang.: *band gap energy*) [37]. Szerokość przerwy energetycznej zależy przede wszystkim od

średnicy i chiralności nanorurek [34, 38, 39]. Zgodnie z zależnością 4.1 wraz ze wzrostem średnicy nanorurki maleje jej przerwa energetyczna E_g [35, 40].

$$E_g = 2a_{cc}\gamma/D \quad (4.1)$$

gdzie:

E_g – przerwa energetyczna [eV],

a_{cc} – odległość pomiędzy dwoma najbliższymi atomami węgla w płaszczyźnie grafitowej
[$\text{\AA} = 10^{-10}$ m],

γ – energia wiązania C-C w nanorurce [eV],

D – średnica nanorurki [nm = 10^{-9} m].

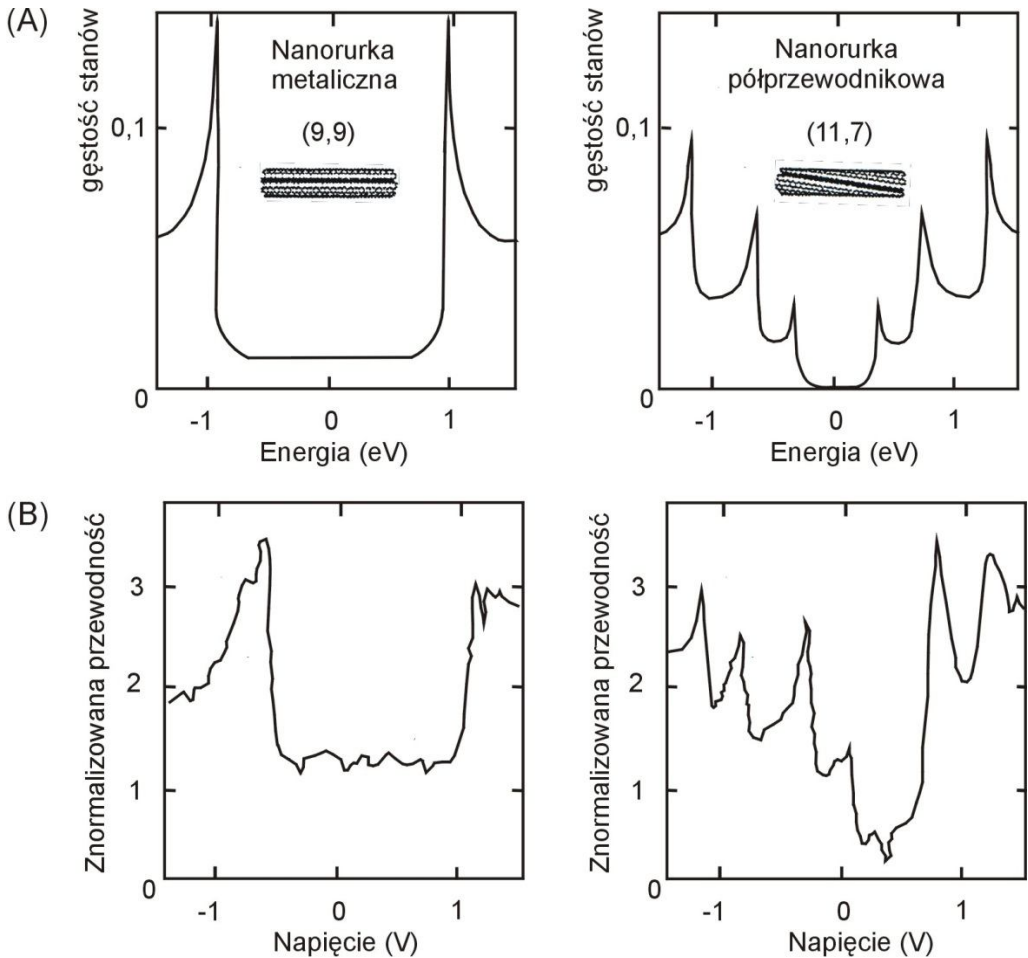
Nanorurki ze względu na szerokość pasma wzbronionego można podzielić na trzy odmienne elektronicznie układy [41]: (i) nanorurki półprzewodnikowe z przerwą energetyczną $\sim 0,7$ eV/ D , gdzie D oznacza średnicę nanorurki; (ii) nanorurki z małą przerwą energetyczną, formalnie mające charakter metaliczny, z przerwą energetyczną < 100 meV powstałą na skutek zaburzeń struktury nanorurek, takich jak krzywizny, odkształcenia i skręcenia; (iii) nanorurki metaliczne w których szerokość pasma wzbronionego wynosi 0, które są bardzo rzadkie ze względu na występowanie prawie we wszystkich nanorurkach przerwy energetycznej, spowodowanej obecnością krzywizn, odkształceń oraz skręceń powodujących deformację ich idealnej struktury.

Dowodzono eksperymentalnie, że jedno- i wielościenne nanorurki węglowe zachowują się jak przewody kwantowe, przy czym średnia swobodna droga elektronu przewyższa długość nanorurki, co oznacza, że nanorurki charakteryzuje balistyczny charakter transportu elektronów [25, 26, 42-44]. Przewodnictwo odbywa się bez strat energii w wyniku rozpraszania na defektach sieci krystalicznej lub fononach, a więc bez wydzielania ciepła Joule'a [34, 37]. Nanorurki wytrzymują przepływ prądu o natężeniu 1 mA, co odpowiada gęstości prądu 10^9 A/cm² i stanowi dowód na występowanie w nanorurkach skwantowanego przewodnictwa o charakterze balistycznym [37, 45]. Na rysunku 4.1 przedstawiono wyniki badań teoretycznych oraz eksperymentalnych własności elektronowych nanorurek w zależności od ich struktury. Przewodność nanorurek zarówno jedno-, jak i wielościennych opisuje zależność 4.2 [34, 40].

$$G = G_0 M = (2e^2/h) M \quad (4.2)$$

gdzie:

$G_0 = 12,9$ k Ω^{-1} – przewodność skwantowana,



Rysunek 4.1. Wyniki badań: (A) teoretycznych oraz (B) eksperymentalnych własności elektronowych nanorurki metalicznej (9,9) i półprzewodnikowej (11,7) [11, 46]

M – pozorna liczba kanałów przewodzenia, wynosząca 2 dla idealnej jednościennej nanorurki węglowej,

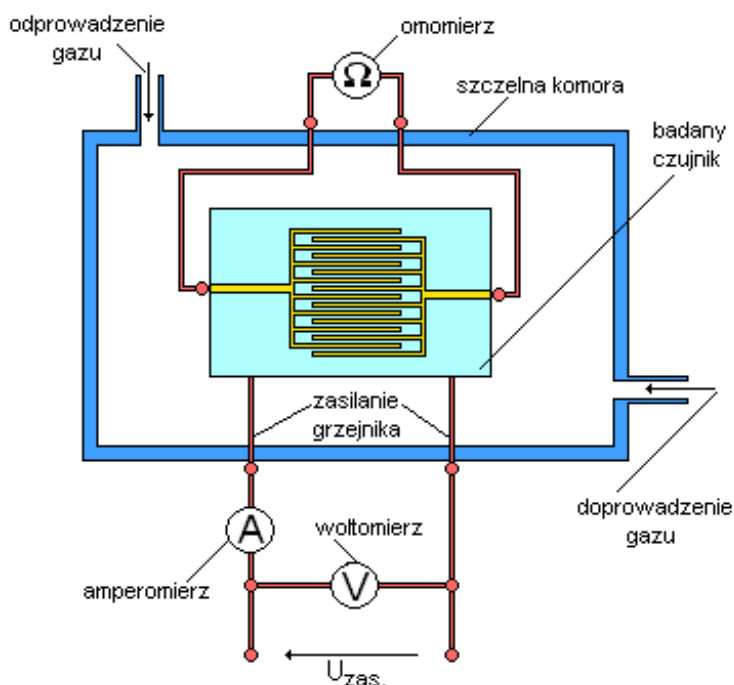
e – ładunek elektronu [C],

h – stała Plancka [J s].

Nanorurki węglowe mają także wyjątkową, na tle innych materiałów inżynierskich, zdolność do wyprowadzania, pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, elektronów z ich końców, które to zjawisko jest zwane emisją polową. Bardzo wysokie wartości emisji polowej, kilku A/cm^2 przy relatywnie niskim natężeniu pola elektrycznego, charakteryzują nanorurki

wielościennie, szczególnie te, które posiadają otwarte zakończenia. Morfologia nanorurek odgrywa tutaj zasadniczą rolę. Połączenie wysokiej stabilności atomów węgla w sieci grafenowej, wysokiej stabilności chemicznej oraz wytrzymałości mechanicznej czyni nanorurki bardzo atrakcyjnym materiałem emisyjnym [11, 37, 47, 48].

Unikatowe własności elektryczne nanorurek węglowych mogą ulegać wzmocnieniu lub zmianie w wyniku ich modyfikacji poprzez funkcjonalizację i przyłączenie do ich powierzchni nanocząsteczek metali szlachetnych [11, 49-55]. Powstałe w ten sposób nanokompozyty typu CNTs-NPs mogą być wykorzystywane jako sensory gazów uciążliwych dla środowiska, a Autorzy niniejszej publikacji wykonali serię eksperymentów własnych w tym zakresie [11, 56, 57]. Badania zmian rezystancji nowo opracowanych nanokompozytów wykonano na stanowisku pomiarowym, którego autorską koncepcję przedstawiono schematycznie na rysunku 4.2.



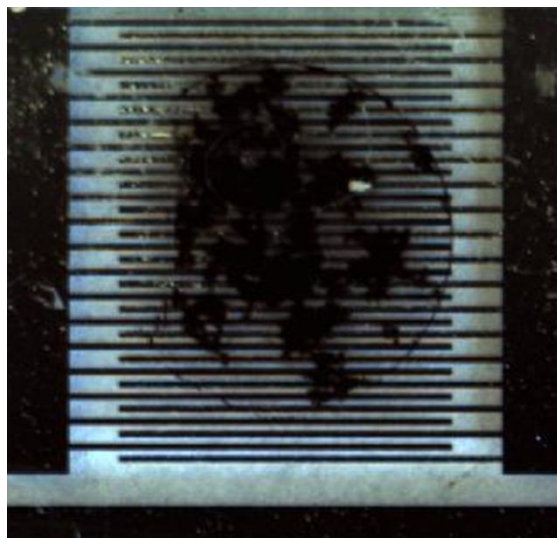
Rysunek 4.2. Schemat stanowiska pomiarowego do badania własności elektrycznych nanomateriałów typu CNTs-NPs [56]

Wszystkie pomiary zostały wykonane w atmosferze powietrza syntetycznego (20% O₂ i 80% N₂) o ciągłym przepływie gazu wynoszącym 500 ml/min. Korzystając z modułu

przełącznikowego AGILENT 39470 o dokładności $\pm 0,5 \times 10^{-4}$ dla przedziału 10-100 Ω oraz $\pm 0,5 \times 10^{-3}$ dla przedziału 100-999 Ω mierzono rezystancję przetworników z naniesionymi materiałami. Każdy z przygotowanych przetworników podłączono do odrębnego kanału układu pomiarowego. Pomiary wykonano przy stabilizowanej temperaturze sensorów wynoszącej 22,5°C, przy stałej względnej wilgotności gazu wynoszącej RH = 5,25% w temperaturze pokojowej (22,5°C). Badania zmian rezystancji prowadzono przy zmiennym stężeniu wodoru (1, 2, 3, 4% H₂) oraz dwutlenku azotu (20, 100, 200, 400 ppm NO₂) w atmosferze powietrza syntetycznego. Pierwszy wariant pomiarowy obejmował pięciominutowe okresy dozowania powietrza syntetycznego zamienne z mieszaniną gazową wodoru H₂ z powietrzem syntetycznym. Stężenie wodoru w atmosferze powietrza syntetycznego zwiększało się odpowiednio od 1% do 4%, co 1 punkt procentowy. Drugi wariant pomiarowy obejmował trzydziestominutowe okresy dozowania powietrza syntetycznego zamienne z mieszaniną gazową dwutlenku azotu NO₂ z powietrzem syntetycznym. Stężenie NO₂ w atmosferze powietrza syntetycznego zwiększano odpowiednio od 20 przez 100, 200 aż do 400 ppm [11, 56, 57].

Wykonanie badań własności elektrycznych wytworzonych nanokompozytów wymaga naniesienia ich na powierzchnię przetworników złożonych ze złotych elektrod grzebieniowych osadzonych na podłożu krzemowym o wymiarach 10 x 10 mm. Odległość pomiędzy poszczególnymi elektrodami pojedynczego przetwornika wynosi 5 μm . Wstępna obróbka przetwornika obejmuje naniesienie złota na podłoże krzemowe metodą rozpylania magnetronowego i przeprowadzenie procesu fotolitografii. Preparatyka materiałów do badań własności elektrycznych polega na zdyspergowaniu badanego materiału w bezwodnym alkoholu etylowym przez 15 minut przy użyciu myjki ultradźwiękowej celem otrzymania jednorodnej zawiesiny, która następnie jest наносzona metodą kroplową (ang.: *drop coating*) na powierzchnię przetworników. W celu otrzymania wymaganego pokrycia przetworników przez roztwór zawierający badany materiał, posłużono się maską stalową, której dobre przyleganie do powierzchni sensora zapewnia magnes neodymowy, w wyniku czego tylko niezbędna powierzchnia elektrod jest pokryta przez zawiesinę. Całość wymaga suszenia w piecu przez 30 minut w temperaturze 70°C. Na ostatnim etapie należy ostrożnie usunąć neodymową maskę i przedmuchać sprężonym powietrzem powierzchnię przetworników pozbywając się nie przylegającego materiału. Rysunek 4.3 przedstawia zdjęcie przetwornika z naniesionym materiałem przygotowanym do badania. Zastosowany w badaniach układ czteroprotwornikowy zapewnia jednoczesny pomiar zmian rezystancji czterech materiałów testowych (CNTs, CNT-5% Pt,

CNT-10% Pt, CNT-20% Pt) w identycznych warunkach. Takie rozwiązanie umożliwia porównanie otrzymanych wyników badań i eliminację prawdopodobieństwa popełnienia błędu, wynikającego z minimalnej nawet zmiany warunków badawczych, co w przypadku badania bardzo małych zmian rezystancji może mieć kluczowe znaczenie.



Rysunek 4.3. Zdjęcie przetwornika z naniesionym na jego powierzchnię nanokompozytem węglowo-metalowym typu CNTs-NPs [56]

4.2. Wyniki badań zmian rezystancji nanokompozytów MWCNTs-Pt w obecności wodoru i dwutlenku azotu

W toku prac własnych [11, 56, 57] wykonano badania zmian rezystancji, spowodowanej obecnością wodoru H_2 i dwutlenku azotu NO_2 , nanokompozytów MWCNTs-Pt, powstałych w wyniku pokrycia nanorurek węglowych nanocząsteczkami platyny o różnym stężeniu, wynoszącym 5, 10 i 20% masowo, w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek węglowych. Podobne badania dotyczące zmian rezystancji innych nowo opracowanych nanokompozytów w obecności gazów uciążliwych dla środowiska są w toku i/lub ich wyniki są aktualnie w opracowaniu [54, 55].

Wyniki badań rezystancji niemodyfikowanych nanorurek węglowych wykonane w obecności wodoru o zmiennym stężeniu wynoszącym kolejno 1, 2, 3, 4% w atmosferze powietrza syntetycznego wskazują na brak lub nieznaczne zmiany rezystancji sensora, w którym

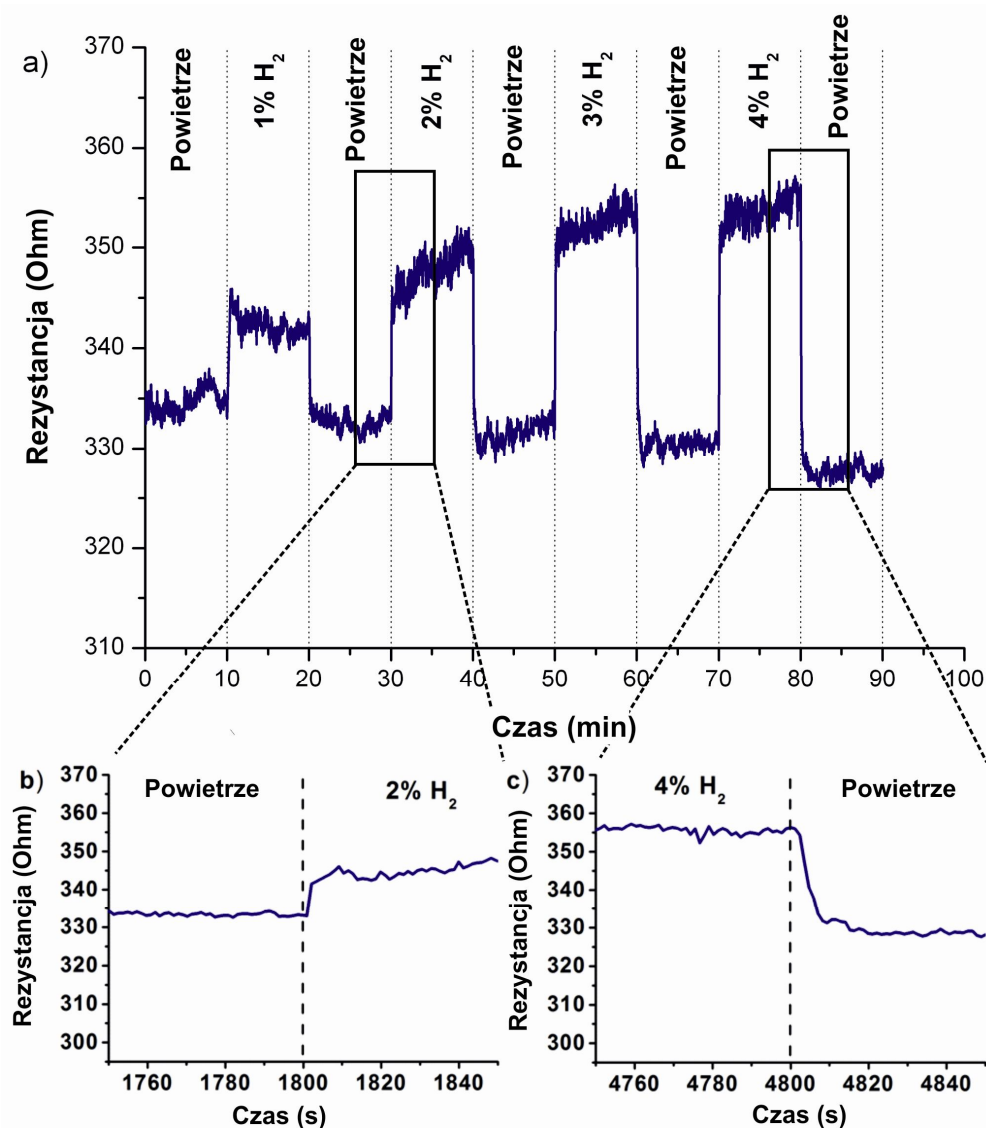
niemodyfikowane nanorurki węglowe stanowią element aktywny. Sensor nie reaguje również na zmiany w postaci przerw w dozowaniu wodoru, co świadczy o jego braku reakcji na zmieniające się środowisko badawcze. Wyniki wykonanych badań pozostają w pełnej korelacji z doniesieniami literaturowymi [58], w których autorzy stwierdzają brak czułości niemodyfikowanych nanorurek węglowych na obecność wodoru, co jest związane ze słabym lub brakiem oddziaływania pomiędzy nanorurkami i wodorem.

Wyniki badań zmian rezystancji nanokompozytów CNT-5% Pt, CNT-10% Pt oraz CNT-20% Pt przy zmiennym 1, 2, 3, 4% stężeniu H_2 w atmosferze powietrza syntetycznego wskazują natomiast, iż we wszystkich materiałach wraz ze wzrostem stężenia wodoru wzrasta rezystancja układu. Wartości rezystancji sensorów bazujących na nanorurkach modyfikowanych nanocząstkami platyny dla różnego stężenia wodoru (1-4%) są proporcjonalne do stężenia wodoru, co czyni te sensory skalowanymi. Czas odpowiedzi sensorów na pojawienie się wodoru w układzie pomiarowym wynosi poniżej 5 sekund. Podobnie w trakcie przerw w dozowaniu wodoru sensory szybko, tj. w czasie poniżej 15 sekund, powracają do wyjściowych wartości rezystancji, co jest równoznaczne z ich dużą czułością na zmieniające się środowisko badawcze. Zmiany rezystancji ΔR sensorów bazujących na wytworzonych nanokompozytach, stanowiące różnicę między rezystancją sensora po (R) i przed (R_0) wprowadzeniem H_2 do komory roboczej, spowodowane wprowadzeniem wodoru do układu pomiarowego przedstawiono w tabelicy 4.1. Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, iż materiał nanokompozytowy CNT-5% Pt najlepiej reaguje na zmieniające się

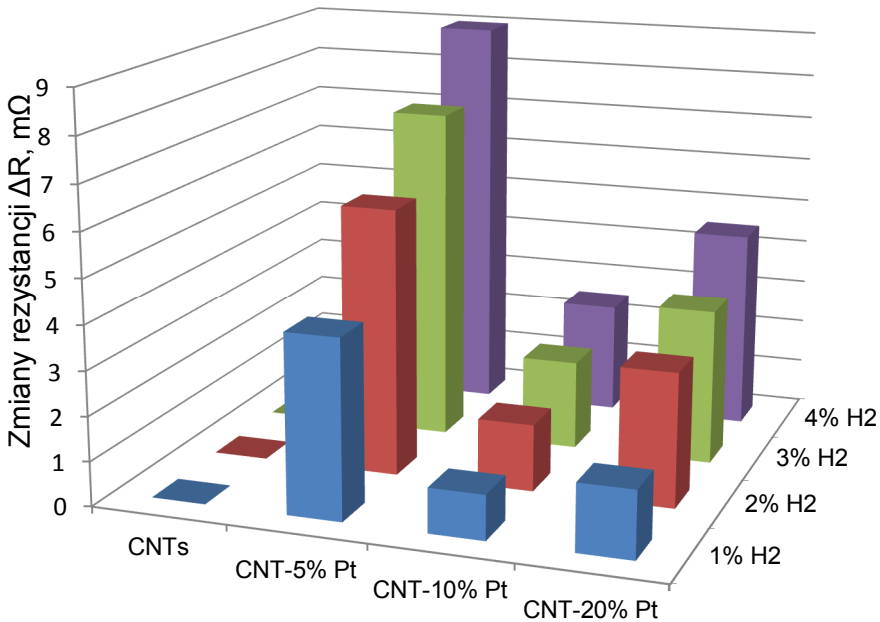
Tablica 4.1. Zmiany rezystancji ΔR analizowanych materiałów przy zmiennym stężeniu H_2 w atmosferze powietrza syntetycznego [11, 57]

Materiał	Zmiany rezystancji $\Delta R = R - R_0$ analizowanych materiałów przy zmiennym stężeniu H_2 w atmosferze powietrza syntetycznego, m Ω			
	1% H_2	2% H_2	3% H_2	4% H_2
Niemodyfikowane CNTs	0	0	0	0
CNT-5% Pt	4	6	7,5	9
CNT-10% Pt	1	1,5	2	2,5
CNT-20% Pt	1,5	3	3,5	4,5

środowisko badawcze (rys. 4.4). Sensor bazujący na materiale CNT-5% Pt wykazuje bowiem największe zmiany rezystancji przetwornika wraz ze wzrostem stężenia wodoru w układzie pomiarowym (rys. 4.5).



Rysunek 4.4. Zmiany rezystancji nanokompozytu CNT-5% Pt przy zmiennym 1, 2, 3, 4% H₂ stężeniu wodoru w atmosferze powietrza syntetycznego ($T=22^{\circ}\text{C}$; $\text{RH} = 5,25\%$ w 22°C) (a); zbliżenia pokazujące z dokładnością do sekund fragmenty wykresu, na których zarejestrowano wzrost (b) i spadek (c) rezystancji [56]



Rysunek 4.5. Zmiany rezystancji ΔR sensorów bazujących na różnych materiałach (CNTs, CNT-5% Pt, CNT-10% Pt, CNT-20% Pt) w obecności wodoru o różnym stężeniu (1, 2, 3 i 4%) w atmosferze powietrza syntetycznego [11, 57]

Zmiana rezystancji sensorów jest spowodowana wzajemnymi oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy wodorem, nanocząsteczkami platyny oraz nanorurkami węglowymi [58]. Ze względu na zdolność platyny do pochłaniania wodoru w temperaturze pokojowej, można sądzić, iż molekuly wodoru ulegają sorpcji na powierzchni nanocząstek platyny. Molekuly wodoru dysocjują do postaci atomowej na powierzchni nanocząstek platyny zgodnie z równaniem 4.3 [58-60]. Zdysocjowane atomy wodoru rozpuszczają się w nanocząsteczkach platyny, co wyraża równanie 4.4, uniemożliwiając wyjście elektronom platyny [58, 61]. Ponadto, wodór ma charakter silnie redukujący, z czym związane jest przejście z wyższego na niższy stopień utlenienia. Zaadsorbowany wodór (donor) powoduje zwiększenie liczby wolnych nośników ładunku w wyniku dostarczenia elektronów do układu nanorurka-nanocząstki platyny. Zgodnie z pasmową teorią przewodnictwa w ciałach stałych [62] zwiększenie liczby elektronów, czyli wzrost koncentracji wolnych nośników odpowiedzialnych za przewodnictwo elektryczne w materiałach, wiąże się ściśle ze zwiększonym prawdopodobieństwem zderzeń między elektronami. Zjawisko to powoduje z kolei skrócenie średniej drogi swobodnej

elektronów, co przekłada się bezpośrednio na wzrost rezystancji w wytworzonych nanokompozytach [58]. Wzrastająca rezystancja sensorów świadczy o zwiększającym się udziale elektronów w układzie nanorurka-nanocząstki platyny w wyniku adsorpcji coraz to większej liczby atomów wodoru przez nanokompozyt. Całkowity czas powrotu sensorów do początkowych wartości rezystancji to mniej niż 15 s. Powrót ten związany jest z obecnością tlenu w układzie pomiarowym (20% O₂ w atmosferze powietrza syntetycznego) oraz z jego obecnością na nanocząstkach platyny w postaci dwutlenku platyny PtO₂, co wykazały badania wykonane metodą XPS [63]. Zgodnie z równaniami 4.5 i 4.6 [58] rozpuszczone w platynie atomy wodoru wiążą się z tlenem wchodzącym w skład powietrza syntetycznego oraz z tlenem wchodzącym w skład dwutlenku platyny opuszczając układ nanorurka-nanocząstki w postaci wody, co powoduje powrót sensora do początkowych wartości rezystancji [11, 57].

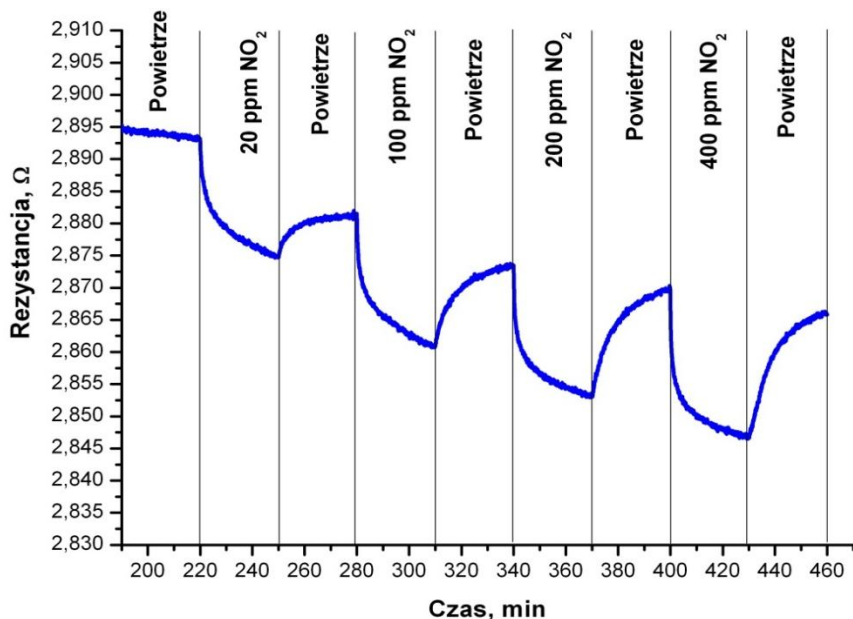


Druga część eksperymentów dotyczyła zbadania reakcji badanych materiałów na zmieniające się stężenie 20, 100, 200, 400 ppm (ang.: *parts per milion*, tj. 10⁻⁴%) dwutlenku azotu NO₂ w atmosferze powietrza syntetycznego. Wykonane badania własności elektrycznych niemodyfikowanych nanorurek węglowych potwierdziły nieznaczną reakcję układu. W szczególności stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia NO₂ (20–400 ppm) w komorze roboczej, sensor bazujący na niemodyfikowanych nanorurkach wykazuje niewielkie spadki rezystancji, a ponadto wzrastające stężenie dwutlenku azotu osłabia reakcję sensora, co przejawia się mniejszymi zmianami rezystancji układu. W trakcie przerw w dozowaniu dwutlenku azotu do układu nie zaobserwowano powrotu do początkowych wartości rezystancji. Wyniki badań pozostają w pełnej korelacji z doniesieniami literaturowymi, zawierającymi opis doświadczeń dotyczących zmiany przewodnictwa nanorurek węglowych na skutek oddziaływania z molekułami różnych substancji chemicznych, w tym dwutlenku azotu NO₂ [6, 7, 14]. Wykonane eksperymenty pozwoliły stwierdzić, że wskutek oddziaływania z molekułami dwutlenku azotu ma miejsce zmiana przewodnictwa niemodyfikowanych nanorurek węglowych, jednakże efekt ten nie jest zadowalający [11].

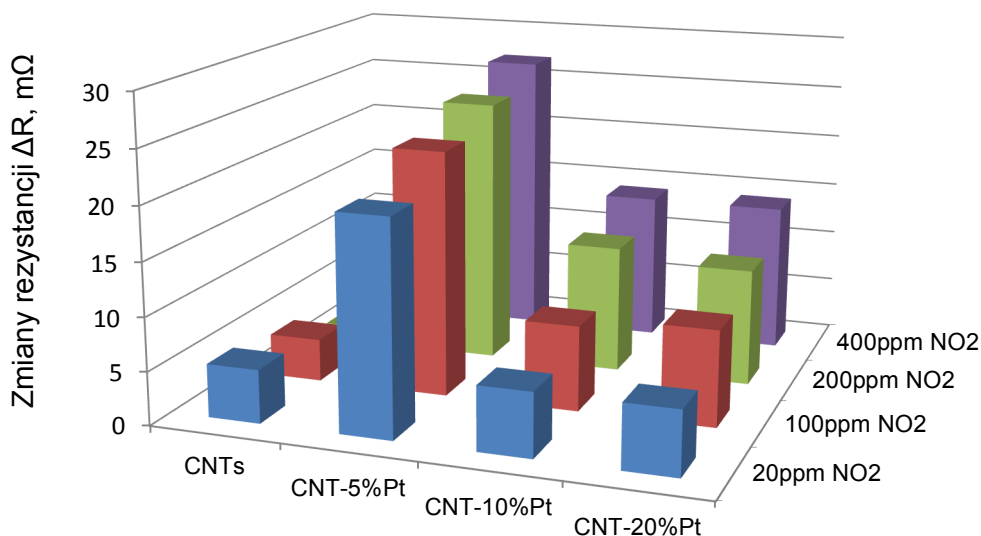
Analogiczne badania zmian rezystancji nanokompozytów CNT-5% Pt, CNT-10% Pt oraz CNT-20% Pt wykonano dla zmieniającego się stężenia dwutlenku azotu wynoszącego kolejno 20, 100, 200, 400 ppm w atmosferze powietrza syntetycznego [11, 57]. Wszystkie przebadane materiały wykazują spadek rezystancji układu wraz ze wzrastającym stężeniem dwutlenku azotu. Wartości rezystancji układów sensorowych, w których wytworzone nanokompozyty stanowią element aktywny, dla różnych wartości stężenia dwutlenku azotu NO_2 (20-400 ppm), są proporcjonalne do stężenia wprowadzanego NO_2 , co świadczy o ich skalowalności. Podobnie jak w przypadku wodoru sensory szybko reagują na zmieniające się środowisko badawcze tj. wprowadzenie dwutlenku azotu do komory roboczej oraz przerwy w jego dozowaniu. Czas reakcji sensorów na pojawienie się dwutlenku azotu w układzie pomiarowym wynosi poniżej 10 sekund, natomiast czas odpowiedzi na przerwy w jego dozowaniu to maksymalnie 20 sekund. Zmiany rezystancji ΔR sensorów bazujących na wytworzonych nanokompozytach, stanowiące różnicę między rezystancją sensora przed (R_0) i po (R) wprowadzeniu NO_2 do komory roboczej, spowodowane wprowadzeniem dwutlenku azotu do układu pomiarowego przedstawiono w tablicy 4.2. Najlepszymi własnościami elektrycznymi spośród przeanalizowanych materiałów, charakteryzuje się nanokompozyt z 5% udziałem masowym nanocząstek platyny (rys. 4.6), który wykazuje największe zmiany rezystancji wraz ze wzrostem stężenia dwutlenku azotu w układzie pomiarowym (rys. 4.7).

Tablica 4.2. Zmiany rezystancji ΔR analizowanych materiałów przy zmiennym stężeniu NO_2 w atmosferze powietrza syntetycznego [11, 57]

Materiał	Zmiany rezystancji $\Delta R = R - R_0$ analizowanych materiałów przy zmiennym stężeniu NO_2 w atmosferze powietrza syntetycznego, $\text{m}\Omega$			
	20 ppm NO_2	100 ppm NO_2	200 ppm NO_2	400 ppm NO_2
Nimodyfikowane CNTs	5	4	1,5	1
CNT-5% Pt	20	23	25	27
CNT-10% Pt	6	8	12	14
CNT-20% Pt	6	9	11	14



Rysunek 4.6. Zmiany rezystancji nanokompozytu CNT-5% Pt przy zmiennym stężeniu dwutlenku azotu (20, 100, 200, 400 ppm) w atmosferze powietrza syntetycznego ($T = 22^{\circ}\text{C}$; $RH = 5,25\%$ w 22°C) [11]



Rysunek 4.7. Zmiany rezystancji ΔR sensorów bazujących na różnych materiałach (CNTs, CNT-5% Pt, CNT-10% Pt, CNT-20% Pt) w obecności dwutlenku azotu o różnym stężeniu (20, 100, 200 i 400 ppm) w atmosferze powietrza syntetycznego [11, 57]

Podobnie jak w przypadku wodoru zmiana rezystancji sensorów w obecności dwutlenku azotu wynika ze wzajemnej relacji pomiędzy wprowadzającym gazem, nanocząsteczkami platyny oraz nanorurkami węglowymi. W przeciwieństwie do wodoru, dwutlenek azotu przechodzi na wyższy stopień utlenienia, a tym samym – będąc akceptorem – przyjmuje elektrony z układu nanorurka-nanocząstki platyny [6, 7]. Zgodnie z pasmową teorią przewodnictwa w ciałach stałych [62] zmniejszenie liczby elektronów, czyli spadek koncentracji wolnych nośników odpowiedzialnych za przewodnictwo elektryczne w materiałach, przyczynia się do mniejszego prawdopodobieństwa zderzeń między elektronami. Zjawisko to powoduje wydłużenie średniej drogi swobodnej elektronów, co przekłada się bezpośrednio na spadek rezystancji w wytworzonych nanokompozytach. Malejąca rezystancja badanych materiałów świadczy o zmniejszającym się udziale elektronów w układzie nanorurka-nanocząsteczki platyny w wyniku stopniowego przyjmowania elektronów z nanokompozytu przez dwutlenek azotu. Po wprowadzeniu do układu – w miejsce gazu zawierającego milionowe części dwutlenku azotu – powietrza syntetycznego wartość rezystancji badanego nanokompozytu każdorazowo istotnie wzrasta, lecz nie powraca do wartości początkowej, tj. do wartości sprzed etapu wprowadzenia NO_2 w odpowiednim stężeniu, co prawdopodobnie jest związane ze wzmocnieniem efektu przyjmowania elektronów z nanokompozytu spowodowanym pojawieniem się w układzie dodatkowych molekuł NO_2 powstałych z połączenia azotu znajdującego się w powietrzu syntetycznym z tlenem uprzednio wchodzącym w skład PtO_2 , znajdującym się na powierzchni nanokompozytu, którego obecność potwierdziła wykonana analiza XPS [11, 63].

Odmienne reakcje sensorów na zmieniające się środowisko badawcze, tj. wzrost rezystancji w przypadku dozowania wodoru oraz jej spadek w trakcie dozowania dwutlenku azotu, świadczy o selektywności zastosowanych układów. Na podstawie obserwacji charakterystyki rezystancji układów sensorowych bazujących na wytworzonych nanokompozytach można określić rodzaj dozowanego gazu. Wyniki badań własności elektrycznych nowo opracowanych materiałów typu CNT-Pt pozostają w pełnej korelacji z wynikami badań mikroskopowych. Najlepszą strukturę, co przejawia się równomiernym rozmieszczeniem nanocząstek platyny na powierzchni nanorurek węglowych, odznacza się materiał CNT-5%Pt, co ma pełne odzwierciedlenie w wynikach badań własności elektrycznych [11].

Literatura dotycząca 4. artykułu

- [1] X. Zhang, H. Ju, J. Wang (ed.), *Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications*, Elsevier Inc., San Diego, 2008.
- [2] K.A. Williams, P.T.M. Veenhuizen, B.G. de la Torre, R. Eritja, C. Dekker, *Nanotechnology*, Carbon nanotubes with DNA recognition, *Nature* 420 (2002) 761.
- [3] H.F. Cui, J.S. Ye, X. Liu, W.D. Zhang, F.S. Sheu, Pt-Pb alloy nanoparticle/carbon nanotube nanocomposite, a strong electrocatalyst for glucose oxidation, *Nanotechnology* 17 (2006) 2334-2339.
- [4] Q.C. Shi, T.Z. Peng, A novel cholesterol oxidase biosensor based on Pt – nanoparticle/carbon nanotube modified electrode, *Chinese Chemical Letters* 16/8 (2005) 1081-1084.
- [5] L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library 5 (2011).
- [6] J. Kong, N.R. Franklikn, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science* 287 (2000) 622-625.
- [7] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.-C.P. Gabriel, Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* 110/42 (2006) 21014-21020.
- [8] D.R. Kauffman, D.C. Sorescu, D.P. Schofield, B.L. Allen, K.D. Jordan, A. Star, Understanding the Sensor Response of Metal-Decorated Carbon Nanotubes, *Nano Letters* 10 (2010) 958-963.
- [9] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus (ed.), *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Topics in Applied Physics 111, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [10] Y. Lu, J. Li, J. Han, H.T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meyyappan, Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors, *Chemical Physics Letters* 391 (2004) 344-348.
- [11] D. Łukowiec, *Struktura i własności nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrywanych nanocząstkami platyny*, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, 2014.
- [12] W.D. Zhang, W.H. Zhang, Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors, *Journal of Sensors* 2009 (2009) 1-16.

- [13] N. Sinha, J. Ma, J.T.W. Yeow, Carbon Nanotubes - Based Sensors, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 573-590.
- [14] A. Star, K. Bradley, J.-C.P. Gabriel, G. Gruner, Nano-Electronic Sensors: Chemical Detecting Using Carbon Nanotubes, *Polymeric Materials: Science & Engineering* 89 (2003) 204.
- [15] J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape, P. Barbara, Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 123112-1–123112-3.
- [16] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science* 287 (2000) 1801-1804.
- [17] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Nanotechnology* 13/2 (2002) 195-200.
- [18] M. Krüger, I. Widmer, T. Nussbaumer, M. Buitelaar, C. Schönenberger, Sensitivity of single multiwalled carbon nanotubes to the environment, *New Journal of Physics* 5 (2003) 138.1-138.11.
- [19] S. Mubeen, T. Zhang, N. Chartuprayoon, Y. Rheem, A. Mulchandani, N.V. Myung, M.A. Deshusses, Sensitive Detection of H₂S Using Gold Nanoparticle Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes, *Analytical Chemistry* 82/1 (2010) 250-257.
- [20] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [21] T.W. Ebbesen, *Carbon nanotubes: Preparation and Properties*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [22] T.W. Ebbesen, Cones and tubes: geometry in the chemistry of carbon, *Accounts of Chemical Research* 31 (1998) 558-566.
- [23] H. Yorikawa, S. Muramatsu, Electronic properties of semiconducting graphitic microtubules, *Physical Review B* (1994) 12203-12206.
- [24] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* 382 (1996) 54-56.
- [25] S.J. Tans, M.H. Devoret, H.J. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, *Nature* 386 (1997) 474-477.
- [26] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley, Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes, *Science* 275 (1997) 1922-1925.

- [27] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature* 393 (1998) 49-52.
- [28] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer, Carbon nanotube quantum resistors, *Science* 280 (1998) 1744-1746.
- [29] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature* 391 (1998) 59-62.
- [30] T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* 391 (1998) 62-64.
- [31] Z. Yao, H.W.Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker, Carbon nanotube intramolecular junctions, *Nature* 402 (1999) 273-276.
- [32] T.W. Ebbesen, Carbon nanotubes, *Physics Today* 49/6 (1996) 26-32.
- [33] J.W. Mintimire, C.T. White, First-principles band structures of armchair nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 67 (1998) 65-69.
- [34] W. Przygocki, A. Włochowicz, Fulereny i nanorurki, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [35] S.M. Mukhopadhyay (ed.), *Nanoscale Multifunctional Materials. Science and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2012.
- [36] J.C. Charlier, J.P. Issi, Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 67 (1998) 79-87.
- [37] A. Huczko, *Nanorurki Węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Wydawnictwo BEL Studio Sp. z o.o., Warszawa, 2004.
- [38] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381 (1996) 678-680.
- [39] G.S. Paiter, D.E. Ellis, Electronic band structure and optical properties of graphite from a variational approach, *Physical Review B* (1970) 4747-4752.
- [40] M. Meyyappan (ed.), *Carbon Nanotubes. Science and Applications*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2005.
- [41] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus (red.), *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Topics in Applied Physics 111, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [42] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, H. Dai, Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable Pdohmic contacts, *Nano Letters* 3 (2003) 1541-1544.

- [43] C. Berger, Y. Yi, Z.L. Wang, W.A. de Heer, Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74 (2002) 363-365.
- [44] C. Berger, P. Poncharal, Y. Yi, W. de Heer, Ballistic conduction in multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3/1-2 (2003) 171-177.
- [45] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*, Chapman & Hall/CRC Press LLC, Boca Raton, 2004.
- [46] C. Dekker, Carbon nanotubes as molecular quantum wires, *Physics Today* 52 (1999) 22-28.
- [47] W.A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, A carbon nanotube field-emission electron source, *Science* 270/5239 (1995) 1179-1180.
- [48] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire, *Science* 269/5230 (1995) 1550-1553.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, G. Benke, Z. Rdzawski, The new MWCNTs-rhenium nanocomposite, *Physica Status Solidi B* 251/12 (2014) 2485-2490.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, M. Pawlyta, T. Gawel, M. Procek, Resistance changes of carbon nanotubes decorated with platinum nanoparticles in the presence of hydrogen at different and constant concentrations, *Physica Status Solidi B* 251/12 (2014) 2426-2431.
- [57] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Sękala, D. Łukowiec, W. Wolany, Gassensors based on the MWCNTs-Pt nanocomposite, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* (2015) in press.
- [58] J. Kong, M.G. Chapline, H. Dai, Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors, *Advanced Materials* 13/18 (2001) 1384-1386.
- [59] B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrżyńska (red.), *Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania*, Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa, 2012.
- [60] J.J.T.T. Vermeijlen, L.J.J. Janssen, G.J. Visser, Mechanism of hydrogen oxidation on a platinum-loaded gas diffusion electrode, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 497-506.
- [61] Y. Ebisuzaki, W.J. Kass, M. O'Keefe, Solubility and Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Platinum, *Journal of Chemical Physics* 49/8 (1968) 3329-3332.
- [62] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1976.
- [63] 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.