3. Charakterystyka nowo opracowanych nanokompozytów typu CNTs-NPs

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

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

3.1. Wyniki badań mikroskopowych

Otrzymane metodą pośrednią, w wyniku chemisorpcji, cztery rodzaje nanokompozytów: MWCNTs-Pt, MWCNTs-Pd, MWCNTs-Re i MWCNTs-Rh poddano obserwacjom mikroskopowym w polu jasnym i w polu ciemnym z użyciem detektora HAADF w transmisyjnym mikroskopie elektronowym STEM TITAN 80-300 firmy FEI o rozdzielczości punktowej ≤ 0.2 nm. Zastosowany mikroskop wyposażony jest w działo elektronowe z emisja polowa XFEG, korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, system skanowania STEM, detektory pola jasnego (ang.: Bright Field - BF) i ciemnego (ang.: Dark Field - DF) oraz detektor pierścieniowy pola ciemnego (ang.: High Angle Annular Dark Field - HAADF), a także spektrometr dyspersji energii EDS. W trakcie badań wykorzystano obrazowanie w trybie transmisyjnym (wiazka równoległa) i skaningowo-transmisyjnym (wiązka skupiona), a także dokonano obserwacji w trybie wysokiej rozdzielczości (ang.: High Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM). Dzięki zastosowaniu w mikroskopie modelu trójkondensorowego możliwe jest płynne zmienianie rozmiaru oświetlanej powierzchni preparatu poprzez jednoczesne wzbudzanie soczewek C2 i C3, przy zachowaniu równoległości wiązki. Do oceny morfologii i struktury badanych nanokompozytów zastosowano detektor HAADF w trybie STEM. Badania tego typu są odpowiednie dla materiałów, których składniki silnie różnią się liczbą porządkową Z (tzw. Z kontrast). Ze względu na znacznie wyższe wartości liczby atomowej Z platyny (Z = 78), palladu (Z = 46), renu (Z = 75) i rodu (Z = 45) w stosunku do wegla (Z = 6), nanocząsteczki metali silnie rozpraszają elektrony z wiązki elektronowej i dzięki temu sa dostrzegalne w postaci jasnych wydzieleń na powierzchni szarych nanorurek weglowych. Preparatyka materiałów do badań z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego polega na zdyspergowaniu wytworzonych nanokompozytów w etanolu przy użyciu myjki ultradźwiękowej, a następnie naniesieniu kroplami, przy użyciu pipety, na siatkę miedzianą pokrytą filmem węglowym. Materiał nałożony w postaci kropli jest suszony na wolnym powietrzu w temperaturze pokojowej i umieszczany w komorze mikroskopu.

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



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

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

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



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

Nanokompozyty złożone z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych

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



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

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



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

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

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

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

3.2. Wyniki badań spektroskopowych

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



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

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

 Tablica 3.2. Wyniki spektroskopowych badań porównawczych czystych wielościennych

 nanorurek węglowych oraz wytworzonych z nich, poprzez dekorowanie nanocząsteczkami

 metali szlachetnych, nanokompozytów

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

Wykonane badania spektroskopowe wykazały występowanie pasm charakterystycznych dla wielościennych nanorurek węglowych, zarówno w odniesieniu do nanorurek czystych, jak i dekorowanych nanocząsteczkami platyny, palladu, renu i rodu. Równocześnie nie zlokalizowano *pasma oddychania w kierunku promienia* RBM, występującego jedynie w próbkach zawierających nanorurki jednościenne, co potwierdza, że w badanym materiale znajdują się nanorurki wielościenne. W szczególności widmo czystych nanorurek węglowych (rys. 3.5a) charakteryzuje się występowaniem następujących pasm: $D(1344 \text{ cm}^{-1})$, $G(1570 \text{ cm}^{-1})$ oraz $2D(2676 \text{ cm}^{-1})$. Zastosowana metoda wytwarzania nanokompozytu MWCNTs-Pt, podobnie jak nanokompozytu MWCNTs-Pd, nie wymaga stosowania obróbki materiału w wysokiej temperaturze (do 1000°C), jak ma to miejsce w przypadku dwóch kolejnych nanokompozytów: MWCNTs-Rh, co istotnie wpływa na wyniki zarejestrowane przez spektroskop ramanowski, ponieważ obróbka wysokotemperaturowa powoduje zmniejszenie liczby defektów strukturalnych materiałów węglowych. Zaobserwowano różnicę w wynikach badań otrzymanych dla nanokompozytów wytworzonych metodą redukcji chemicznej, ponieważ w przypadku wytwarzania materiałów MWCNTs-Pt i MWCNTs-Pd zastosowano różne czasy właściwego procesu dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami metali, które to czasy wynoszą odpowiednio dla MWCNTs-Pt – 8 h, a dla MWCNTs-Pd – 2,5 h. Obserwowane są natomiast podobieństwa pomiędzy widmami ramanowskimi zarejestrowanymi dla MWCNTs-Re i MWCNTs-Rh.

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

Widmo ramanowskie zarejestrowane dla nanokompozytu MWCNTs-Pd (rys. 3.5c) posiada następujące piki: D (~1346 cm⁻¹), G (~1576 cm⁻¹) oraz 2D (~2695 cm⁻¹). Podobnie, jak w przypadku nanokompozytu MWCNTs-Pt, intensywność pasma D odpowiadającego nanokompozytowi MWCNTs-Pd jest większa niż ta intensywność właściwa referencyjnym czystym nanorurkom węglowym, a także ma miejsce przesunięcie pasma G o około 6 cm⁻¹ w odniesieniu do czystych nanorurek. Proste obliczenia wskazują, że dla nanokompozytu MWCNTs-Pd iloraz I_D/I_G wynosi 1,01, natomiast iloraz $I_{2D'}/I_D$ ma wartość 0,38, co potwierdza, że w badanym materiale zaszły zmiany chemiczne, spowodowane funkcjonalizacją nanorurek węglowych i późniejszym przyłączeniem do nich powierzchni nanocząsteczek palladu. Zastosowanie krótszego czasu dekorowania w przypadku nanokompozytu MWCNTs-Pd, skutkuje różnicą w wynikach stosunku I_D/I_G oraz $I_{2D'}/I_D$ w porównaniu do nanokompozytu MWCNTs-Pt wytwarzanego analogiczną metodą. Autorzy są zdania, iż wydłużenie czasu właściwego procesu dekorowania nanorurek węglowych nanocząsteczkami palladu powinno skutkować korelacją wyników dla nanokompozytów MWCNTs-Pt i MWCNTs-Pd [7].

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

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

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

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



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



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



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



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

Nanokompozyty złożone z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych

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



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

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



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

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



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



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



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



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

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

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

Badany		Udział p	rocento	wy (ator	nowo) p	ierwiast	ków skł	adowycł	ı
materiał	С	O ₂	Pt	Pd	Rh	Re	F	Ν	S
Czyste MWCNTs	97,22	2,78	_	_	_	_	Ι	_	_
MWCNTs-Pt	90,9	8,2	0,9	_	_	_	_	_	_
MWCNTs-Pd	86,89	12,03	_	0,67	_	_	<	1	_
MWCNTs-Re	66,86	25,12	_	_	_	7,72	-	_	< 1
MWCNTs-Rh	93,63	3,11	_	_	2,86	_	_	_	< 1

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

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

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

Badania spektroskopowe wykonane z użyciem trzech różnych urządzeń naukowobadawczych pozwoliły na: (i) określenie z użyciem spektroskopu ramanowskiego stopnia zdefektowania materiału nanorurkowego poddanego, w toku procesu wytwarzania nanokompozytów, obróbce chemicznej z użyciem silnych kwasów (HNO₃, H₂SO₄ i/lub H₂O₂), obróbce mechanicznej z udziałem ultradźwięków, a w przypadku nanokompozytów MWCNTs-Re, MWCNTs-Rh także obróbce cieplnej w piecu CVD w temperaturze do 1000°C; (ii) potwierdzenie metodą jakościową obecności poszczególnych metali w składzie chemicznym badanych nanokompozytów z użyciem spektroskopu dyspersji energii EDS; (iii) dokonanie jakościowej i ilościowej analizy składu chemicznego poszczególnych nowo wytworzonych nanokompozytów z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim XPS. Uzupełnieniem wykonanych eksperymentalnych badań materiałoznawczych są badania heurystyczne, które przeprowadzono w analizowanym obszarze tematycznym w odniesieniu do poszczególnych nanokompozytów wytworzonych nowo opracowanymi metodami.

3.3. Wyniki badań heurystycznych

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



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

wykonanie dalszej części badań, obejmująca: macierze kontekstowe, mapy drogowe i karty informacyjne technologii oraz wspomagane sieciami neuronowymi kreowanie alternatywnych scenariuszy przyszłych wydarzeń. Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów ma charakter interdyscyplinarny, dotykając przenikających się wzajemnie zagadnień dotyczących inżynierii powierzchni materiałów, wchodzącej w skład inżynierii materiałowej, foresightu technologicznego zawartego w obszarze dyscypliny naukowej organizacja i zarządzanie oraz wywodzącej się z informatyki technologii informacyjnej, co ilustruje rysunek **3.16**. Pozycjonowaniu technologii służy zbiór macierzy kontekstowych, zawierający w szczególności: dendrologiczne macierze wartości technologii, meteorologiczne macierze oddziaływania otoczenia i macierze strategii dla technologii. Macierze te stanowią narzędzia graficznej analizy porównawczej poszczególnych technologii lub ich grup, pozwalając na: ich zobiektywizowaną ocenę w dziesięciostopniowej uniwersalnej skali stanów względnych, gdzie 1 oznacza minimalną ocenę lub poziom zgodności z daną cechą/zjawiskiem/czynnikiem/stwierdzeniem, natomiast 10 jest wybitnie wysoką oceną lub poziomem zgodności z cechą/zjawiskiem/czynnikiem/stwierdzeniem, określenie rekomendowanych strategii postępowania, w odniesieniu do poszczególnych technologii lub ich grup, a także wytyczenie ścieżek ich rozwoju strategicznego [13, 14].

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



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

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



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

Nanokompozyty złożone z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych

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

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



Rysunek 3.19. Struktura mapy drogowej technologii [14]

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

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

MAPA	DROGOWA		Nazwa technologii Osadzanie na pov	wierzchni nanorurek węglowych nan	okryształów platyny	Nr katalogowy
TECHN	IDOTOGII		Obszar tematyczny Technologie nanc	ostrukturalnych warstw wierzchnich		M6-11/2015
Kiedy?	Interwały czasowe		DZIŚ 2010-15	2020	2030	
	Derenalthau	~	Aktualizacja Księgi Technologii Krytycznych	 Rozwój priorytetowych innowacyjnych technologii 	Statystycznie wysoki poziom implementowanych w praktyc	technologii
	ogólnospołeczne i gospodarcze		Aktualizacja scenariuszy przyszłych wydarzeń – –	 Wykorzystywanie sposobności i unikanie trudności 	 Zrównoważony rozwój 	1
Dlaczego?		<u>v</u>	Rozwijanie społeczeństwa informacyjnego	 Szeroka edukacja i efektywna intensywna współ- praca między przedstawicielami Nauki i Przemysłu 	Gospodarka oparta na wiedz	/ i innowacji -+
	Strategia dla technologii	ť	Strategia cyply	sa wiosną. Wykorzystać sposobności umacniaj	iac potencjał technologii. Bad	ać, doskonalić,
	Oddziaływanie otoczenia Wartość technologii	i-i	Strzelisty cynnys	vinwestować atrakcyjną technologię wykorzystując	dobrą koniunkturę na rynku	t t
		Ŧ				
	Produkt	1	Sensory chemiczne i biochemiczne, ogniwa paliwow i optoelektroniki, nanobiotechnologia (elementy o wł.	we, superkondensatory, katalizatory, tranzystory pol tasnościach biostymulacyjnych), medycyna	owe, emitery polowe, układy dla	nanoelektroniki
	Jakość produktu na tle zagranicznej konkurencji		Dość wysoka (7)	• Wysoka (8)		
	Podłoże		Jednościenne nanorurki węglowe, wielościenne nano	orurki węgłowe		-
Co?	Rodzaj powłok/warstw wierzchnich/procesów na powierzchni podłoża	5. S. S.	Nanokryształy platyny trwale osadzone na powierzch	nni nanorurek węglowych		
	Polepszone własności materiału		Specjalne własności elektryczne (m.in. zwiększenie cz specjalne własności optyczne i/lub magnetyczne	zułości i selektywności sensorów, których element akt	ywny stanowią nanorurki węglowe	: dekorowane Pt);
	Aparatura naukowo- badawcza		Mikroskopy: skaningowy elektronowy (SEM), tran rentgenowski fotoelektronowy (XPS), ramanowski, s stanowisko do pomiaru własności elektrycznych	ismisyjny elektronowy (TEM/HRTEM), sił atomow spektrometr z dyspersją energii (EDS); dyfraktomet	ych (AFM); spektrometry: fouri rr rentgenowski (XRD); termogra	erowski (FTIR), wimetria (TGA);
	Technologia		🕏 Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nar	nokryształów platyny		-11
	Faza cyklu życia		Prototypowa (8)	* Wzrostowa (7)	 Wczesnodojrzała (6) 	+
	Typ produkcji	÷.	Jednostkowa	 Jednostkowa i małoseryjna 	Jednostkowa, mało- i średnic	seryjna 🔶
Cycl	Forma organizacji produkcji		Stacjonarna, niepotokowa w skali laboratoryjnej	Niepotokowa	Niepotokowa	ł
JAND	Nowoczesność parku maszynowego		Średnia (5)	• Średnia (5)	+ Średnia (5)	ł
	Automatyzacja		Niska (3)	+ Dość niska (4)	Dość niska (4)	ł
	Jakość i niezawodność		Dość wysoka (7)	• Wysoka (8)	···+ Wysoka (8)	Ŧ
	Proekologiczność	-	Średnia (5)	+ Średnia (5)	🔸 Šrednia (5)	7
0110	Rodzaj organizacji		INB, Uczelnie	Małe przedsiębiorstwa; INB, Uczelnie	Male i średnie przedsiębiorst	va
Gdzie?	Reprezentowane gałęzie przemysłu		Elektroniczny; optyczny i optoelektroniczny, chemiczi	ny; precyzyjny; energetyczny, medyczny		
0-111	Poziom edukacji personelu		Dość wysoki (7)	 Umiarkowany (6) 	+ Umiarkowany (6)	
Kto ?	Zaangażowanie kadry naukowo-badawczej	J.	Dość wysoki (7)	Umiarkowane (6)	* Średnie (5)	
	Wymagania kapitałowe	j	- Średnie (5)	Średnie (5)		
lle?	Wartosc produkcji w tirmie warunkująca opłacalność	e	Średnia (5)	+ Umiarkowana (6)	+ Umiarkowana (6)	
	Wartość produkcji w kraju	1	Minimalna (1)	• Niska (3)	 Šrednia (5) 	
LEGEN	DA:+ Związki pi	przyc	czynowo-skutkowe Powiązania kapitak	owe	 Dwukierunkowe przepływy dan 	ych i/lub zasobów

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

KARTA INFORMACYJNA	Nazwa technologii	Osadzanie na powiei	rzchni nanorurek węglo	wych nanokryształów platy	hu	Nr katalogowy
LECHNOLOGII	Obszar tematyczny	Technologie nanostr	ukturalnych warstw wie	rzchnich		M6-11/2015
Istota zjawiska fizykochemiczne Funkcjonalizacja kowalencyjna HND ₂₁ H SO_4 lub ich mieszanin =CO) do ścian nanorurek. Ta =CO) do ścian nanorurek. U przyłączenie się atomów adso węglowych w procesie fizy- lub komponentów, w ten sposób po	go (chemiczna) nanorurek a HNO ₂ /H ₅ O ₄ , skutkuj ak przeprowadzona ol rrbentów (nanocząstec chemisorpcji. W konsel owstaje nanokompozyt	 weglowych z zastosowan e przyłązeniem się grup f bróbka chemiczna umożli rzek Pt) do ścian sfunkcji kwencji uzyskuje się trwałe typu CNT-Pt. 	liem np. stężonego kwasu ukcyjnych (-COOH, -OH, iwia na kolejnym etapie onalizowanych nanorurek połączenie wymienionych	Anwonusci www.enser wes.come H2.PICI.6	FUNKCJONALIZACI No ₃ + H ₃ SO ₄ Ritracia	titracja
Rodzaj możliwej powłoki/warsty jednowarstwowa	wy wierzchniej lub proci	esów zachodzących na pow a	vierzchni podłoża orficzna	glikol	- Her	
wielowarstwowa multiwerstwowa (>100 wars	gradientow	a nan y huh	lokrystaliczna	etylenowy filtracj		
przemiany fazowe powierzci podłoża	hni X zmiana skła na powierzc	du chemicznego X pro chni podłoża pov	resy fizyczne na vierzchni podłoża	PROCES DEKOROWANIA	MWCNT	-Pt
Szczególne własności powłok/w	arstw wierzchnich/pow	ierzchni podłoża w wyniku	zajścia procesów	Zmiany na powierzchni no	norurek węglowych po	dczas syntezy
X mechaniczne X	magnetyczne	X optyczne	trybologiczne	nanokom	pozytu typu CNTs-Pt	
X chemiczne	dyfuzyjne	X termiczne	antykorozyjne	Ogólne fizykochemiczne warunk	i realizacji procesu tech	inologicznego
X elektryczne	hydromechaniczne	akustyczne	X inne	Standardowy zakres parametru	jednostka	op po
Opis przebiegu procesu technolu	ogicznego			Temperatura	°C po	kojowa 140
Funkcjonalizacja nanorurek wę	glowych następuje w	ośrodku utleniającym (HI	NO ₃ /H ₂ SO ₄ , 1:3) wstępnie	Ciśnienie	Atmosferyczne	
z zastosowaniem ultradzwięko	W, a następnie bez II	ngerencji ok. 24 godziny.	A następnie analogiczną	Warunki prądowo-napięciowe		•
procedure obejmującą Kolejm przykrycjem nanorurek weglow	o zanurzenie, uysperg vvch wykonuje sie z u:	owanie z uzyciem ulutau żvciem 30% roztworu H ₂ C	Izwiękow i oustanie pou	Czas	ч	12 60
procesie funkcjonalizacji przes	acza się, płucze w woo kcii mieszaniny kwasu	dzie dejonizowanej i suszy chloronlatynowego H_PHC	y. Wytrącenie platyny ma 1. z borowodorkiem sodu	Srodowisko/atmosfera	Proces realizowany w laboratoryjnych	warunkach
NaBH4 oraz glikolem etylenowy ogrzewa sie z użvciem chłodni	m. Zawiesinę nanorure cv zwrotnej przez ok. (k węglowych w wymienior 8 h przv temperaturze 14	Nm roztworze miesza się i 0°C. Otrzymana zawiesine	Specyficzne warunki realizacji procesu		
filtruje się, materiał płucze się w	v wodzie dejonizowanej	, a następnie suszy.		Metod(a)-y wstępnego przygoto	wania materiału podło	ża
Zalety		Wady		Funkcjonalizacja powierzchni	nanorurek węglowych	i z zastosowanier
Technologia stosunkowo pri możliwość modvfikacii parar	osta i efektywna; metrów procesu i	Wymagana precyzja; str uzależniona od czystość	ruktura nanokompozytów	powszecnnie znanych metou.		
stężenia odczynników w	celu uzyskania	zmiana struktury elektror	nowej nanorurek wskutek	I yp/rodzaj urządzenia		
nanokompozytów o zróżnic możliwa kontrola skła nanokompozytu.	owanej morfologij; du chemicznego	funkcjonalizacji kowalency	/jnej.	Urządzenia do wspomagania m mieszadło magnetyczne, hom próżniowa, zestaw filtracyjny luk	iecnanicznego (np. my ogenizator), chłodnicc wirówka, suszarka lab	jka ultradzwiękowa a zwrotna, pomp oratoryjna.
Najbardziej perspektywiczne teo	chnologie szczegółowe i	i/lub obszary tematyczne				
Element aktywny w czujnikach oraz w obszarach takich jak: nan	związków chemicznych noelektronika, optoelek	i/lub biologicznych, zastos tronika, nanobiotechnologi	owanie w roli katalizatora, ia, superkondensatory.	Specyficzne oprzyrządowanie Chłodnica zwrotna, inne szkło la	boratoryjne, filtry mem	ıbranowe do filtrac
Technologie zastępcze/alternaty	ywne			папостазиестек.		
Formowanie nanocząstek in-s elektrolityczne, chemiczne osad	<i>itu</i> na powierzchni n zanie z fazv gazowei.	anorurek węglowych, rei	akcja redukcji, osadzanie	Aktualna faza cyklu życia techno	logii	Prototypowa (8)
				Perspektywy rozwojowe		Bardzo wysokie (9)

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

MAPA	DROGOWA		Nazwa technologii Osadzanie na powi	ierzchni nanorurek węglowych nanc	kryształów palladu	Nr katalogowy
TECHN	OLOGII		Obszar tematyczny Technologie nanos	strukturalnych warstw wierzchnich		M6-12/2015
Kiedy?	Interwały czasowe		DZIŚ 2010-15	2020	2030	
	Perspektvwv	۲.	Aktualizacja Księgi Technologii Krytycznych	Rozwój priorytetowych innowacyjnych technologii	 Statystycznie wysoki pozion implementowanych w prakty 	technologii -+
	ogólnospołeczne i gospodarcze		Aktualizacja scenariuszy przyszłych wydarzen 🚽 🔸	Wykorzystywanie sposobności i unikanie trudności	Zrównoważony rozwoj	Ť
Dlaczego?	81 10	¥	Rozwijanie spoleczeństwa informacyjnego	Szeroka edukacja i efektywna intensywna współ- praca między przedstawicielami Nauki i Przemysłu	Gospodarka oparta na wied	zy i innowacji -+
	Strategia dla technologii	* -	Strategia cypysa	a wiosną. Wykorzystać sposobności umacniaj	ac potencjał technologii. Ba	dać, doskonalić,
	Wartość technologii	-	- Strzelisty cvprvs - Strzelisty - Strzel	nwestowac atrakcyjną technologię wykorzystując	αορгą κοπιυπκιωτę πα гулки	
	Produkt	194	Sensory chemiczne i biochemiczne, ogniwa paliwowe i optoelektroniki, nanobiotechnologii	e, superkondensatory, katalizatory, tranzystory polo	we, emitery polowe, układy dl	a nanoelektroniki
	Jakość produktu na tle		Umiarkowana (7)	Wvsoka (8)	+ Wysoka (8)	1
	Podłoże		Jednościenne nanorurki węglowe, wielościenne nanoru	urki węglowe		Ŧ
Co?	Rodzaj powłok/warstw wierzchnich/procesów na powierzchni podłoża	1	Nanokryształy palladu trwale osadzone na powierzchn	ni nanorurek węglowych		
	Polepszone własności materiału		Specjalne własności elektryczne (m.in. zwiększenie czu specjalne własności optyczne i/lub magnetyczne	ułości i selektywności sensorów, których element akty	wny stanowią nanorurki węglov	re dekorowane Pd);
	Aparatura naukowo- badawcza		Mikroskopy: skaningowy elektronowy (SEM), transt rentgenowski fotoelektronowy (XPS), ramanowski, sp stanowisko do pomiaru własności elektrycznych	misyiny elektronowy (TEM/HRTEM), sił atomowy pektrometr z dyspersją energii (EDS); dyfraktometr	ch (AFM); spektrometry: fou rentgenowski (XRD); termogr	ierowski (FTIR), awimetria (TGA);
	Technologia	i i	Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nano	okryształów palladu		÷ ι ,
	Faza cyklu życia		Eksperymentalna (9)	Prototypowa (8)	-+ Wzrostowa (7)	ł
	Typ produkcji		Jednostkowa	Jednostkowa i małoseryjna	Jednostkowa, mało- i średni	oseryjna 🔶
644	Forma organizacji produkcji		Stacjonarna, niepotokowa w skali laboratoryjnej *	Niepotokowa	 Niepotokowa 	ł
Jan	Nowoczesność parku maszynowego		Średnia (5)+ 1	Średnia (5)	•• Średnia (5)	ŧ
	Automatyzacja	1.	Niska (3)	Dość niska (4)	 Dość niska (4) 	
	Jakość i niezawodność	÷.,	Umiarkowana (6)	Dość wysoka (7)	 Wysoka (8) 	ł
	Proekologiczność		Średnia (5)	Šrednia (5)	 Šrednia (5) 	7
Col-ICO	Rodzaj organizacji		INB, Uczelnie	Male przedsiębiorstwa; INB, Uczelnie	Małe i średnie przedsiębiors	twa
191700	Reprezentowane gałęzie przemysłu	1	Elektroniczny, optyczny i optoelektroniczny, chemiczny	y; precyzyjny; energetyczny		
Ktn2	Poziom edukacji personelu	1	Umiarkowany (6)	Umiarkowany (6)	 Umiarkowany (6) 	
	zaangazowanie kaury naukowo-badawczej	Ŀ.	Dość wysoki (7)	Umiarkowane (6)	 Šrednie (5) 	
	Wymagania kapitałowe	i	- Średnie (5)	Średnie (5)	 Średnie (5) 	
lle?	waruosc produkcji w nirmie warunkująca opłacalność	1)	Šrednia (5)	Umiarkowana (6)	 Umiarkowana (6) 	
	Wartość produkcji w kraju	1	Minimalna (1)	Bardzo niska (2)	 Šrednia (5) 	
LEGENI	DA:+ Związki pr	orzyc	zzynowo-skutkowe Powiązania kapitałow	we with Korelacje czasowe	Dwukierunkowe przepływy da	nych i/lub zasobów

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

KARTA INFORMACYJNA	Nazwa technologii	Osadzanie na powierz	chni nanorurek węglo	wych nanokryształów palla	qu	Nr katalog	owy
TECHNOLOGII	Obszar tematyczny	Technologie nanostrul	kturalnych warstw wie	rzchnich		M6-12/20:	15
Istota zjawiska fizykochemiczn Funkcjonalizacja kowalencyjne HNO ₂ , H ₂ SO ₂ , lub ich mieszani ECO) do ścian nanorurek. ECO) do ścian nanorurek. wegłowych w procesie fizy- lut komponentów i utworzenie na	ego n (chemiczna) nanorurek na HN02,H530., skukuje Tak przeprowadzona ol Tak przeprowadzona ol chemisorpcji. W konsek o chemisorpcji. U konsek nokompozytu typu CNT-I	węglowych z zastosowanie przyłączenia się grup fur obka chemiczna umoźliw zek Pt) do ścian śtunkcjor wencji uzyskuje się trwałe p Pt.	m np. stężonego kwasu ikcyjnych (-CONH, -O.H. via w kolejnym etapie nalizowanych nanorurek ołączenie wymienionych	CZYSTE NANORURKI WĘGLOWE WIO3-H-504	ACJA r-r PdCl ₂		
Rodzaj możliwej powłoki/wars	twy wierzchniej lub proce	esów zachodzących na powie	erzchni podłoża				
jednowarstwowa	wielofazowa	amor	ficzna	NAN XIV	X		• • •
wielowarstwowa	gradientowa	anol	krystaliczna				7
multiwarstwowa (>100 wa przemiany fazowe powierz podłoża	rstw) X kompozytov chni X zmiana skłac na powierzc	va X hybry du chemicznego X proce hni podłoża powie	rdowa ssy fizyczne na erzchni podłoża		PROCES DEKOROWANI	A MWCN	Ts-Pd
Szczególne własności powłok/v	varstw wierzchnich/powi	ierzchni podłoża w wyniku za	ajścia procesów	Schemat procesu v	vytwarzania nanokom,	pozytu	
X mechaniczne X	magnetyczne	X optyczne	trybologiczne	t	/pu CNTs-Pd		
X chemiczne	dyfuzyjne	X termiczne	antykorozyjne	Ogólne fizykochemiczne warunki	i realizacji procesu tech	nologicznego	
X elektryczne	hydromechaniczne	akustyczne)	X inne	Standardowy zakres parametru	jednostka	ро	do
Opis przebiegu procesu techno	logicznego	•		Temperatura	°C pe	okojowa	130
Wielościenne nanorurki węgli	owe poddaje się funkcjo	nalizacji w ośrodku utleniaj	jącym (np. HNO ₃ /H ₂ SO ₄ ;	Ciśnienie	Atmosferyczne		
1:3) wstępnie z zastosowanie	em ultradźwięków przy	podwyższonej temperaturze	e 60°C, a następnie bez	Warunki prądowo-napięciowe			ĩ
Ingerencji ok. 24 godziny. Syn	teza nanocząsteczek pall	adu następuje w wyniku rea	akcji redukcji mieszaniny	Czas	۲	12	60
nanorurki węglowe dyspergu	uje się z dodatkiem gl	cyurymanem souu. suunkujor likolu etylowego przez ok	. 30 minut z użyciem	Środowisko/atmosfera	Proces realizowany w laboratoryjnych	r warunkach	
acetonu, następnie odpowiec	inp. w iniyice unu auzwi Inią ilość roztworu chlo	rku palladu (II) PdCl2, mie	szając całość z użyciem	Specyficzne warunki realizacji	Wymaga użycia chłod	lnicy zwrotnej	
mieszadta magnetycznego. Ca 130°C. Otrzvmana zawiesine fil	ty proces dekorowania (Itruie sie. materiał płucze	odbywa się pod chłodnicą z sie w wodzie deionizowane	wrotną w temperaturze i. a nastepnie suszv.	Metod(a)-v wstępnego przygoto	wania materiału podło	ża	
Zalety		Wady		Funkcjonalizacja powierzchni r	nanorurek węglowych	n z zastosow	vaniem
Technologia stosunkowo p	rosta i efektywna;	Wymagana precyzja; strul	ktura nanokompozytów	powszechnie znanych metod.			
kteżenia odrzvnników w	ametrow procesu I	uzalezniona od czystosci zmiana strukturv elektrono	materiatu wsadowego;	Typ/rodzaj urządzenia			
nanokompozytów o zróżni możliwa kontrola skł nanokompozytu.	cowanej morfologij adu chemicznego	funkcjonalizacji kowalencyjn	lej.	Urządzenia do wspomagania m mieszadło magnetyczne, hom próżniowa, zestaw filtracyjny lub	echanicznego (np. my ogenizator), chłodnic wirówka, suszarka lak	ijka ultradźwie a zwrotna, ooratoryjna.	ękowa, pompa
Najbardziej perspektywiczne te	echnologie szczegółowe i	/lub obszary tematyczne					
Zastosowanie materiału jako do magazynowania H ₂ ; katalizy;	substancji czynnej w czi obszar zastosowań obejm	ujnikach związków chemiczr uje również medycynę, elektr	nych i/lub biologicznych; onikę, optoelektronikę.	Specyficzne oprzyrządowanie Chłodnica zwrotna, inne szkło lak	ooratoryjne, filtry men	lbranowe do f	filtracji
Technologie zastępcze/alterna	tywne			IIdilucząsteczek.			
Formowanie nanocząstek <i>in</i> - elektrolityczne, chemiczne osa	<i>situ</i> na powierzchni n dzanie z fazy gazowej.	anorurek węglowych, reak	cja redukcji, osadzanie	Aktualna faza cyklu życia technol	logii	Eksperymenta	alna (9)
				Perspektywy rozwojowe		Bardzo wyso	okie (9)

MAPA	DROGOWA		Vazwa technologii Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów	renu Nr katalogowy
TECHN	OLOGII		<u> Obszar tematyczny Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich</u>	M6-13/2015
Kiedy?	Interwały czasowe		DZIŚ 2010-15 2020	2030
	Perspektywy	۲.	Aktualizacja Księgi Technologii Krytycznych – + Rozwój priorytetowych innowacyjnych technologii –+ Statystyczni 	wysoki poziom technologii anych w praktyce przemysłowej
	ogólnospółeczne i gospodarcze		Aktualizacja scenaruszy przysztych wydarzen 🚽 🕂 wykorzystywanie sposoonosci i unikanie 🛶 ztownowazi	iy rozwoj
Dlaczego?		X	Rozwijanie społeczeństwa informacyjnego – + Szeroka edukacja i efektywna intensywna współ- + + Gospodarka k + – praca między przedstawicielami Nauki i Przemysłu	parta na wiedzy i innowacji
	Strategia dla technologii	Ê		chnologii. Badać, doskonalić,
	Oddziaływanie otoczenia	i-	Sioneczna wiosna 7 w krmacniać i dpinwestować atrakcyjną technologię wykorzystując dobrą koniunkt	rę na rynku
	Wartość technologii	÷	Strzelisty cyprys	
	Produkt	174	Katalizatory, termoelemety, sensory chemiczne i biochemiczne, materiały sorpcyjne, ogniwa paliwowe, superkondensa polowe, układy dla nanoelektroniki i optoelektroniki	ory, tranzystory polowe, emitery
	Jakość produktu na tle zadranicznej konkurencij	÷÷	Wybitnie wysoka (10) ·····+ Wysoka (8) ·····+ Wysoka (8)	
	Podłoże	÷.	Jednościenne nanorurki węglowe, wielościenne nanorurki węglowe	+
Co?	Rodzaj powłok/warstw wierzchnich/procesów na powierzchni podłoża	5. J. J.	Nanokryształy renu trwałe osadzone na powierzchni nancrurek węglowych	
	Polepszone własności materiału		Specjalne własności elektryczne (m.in. zwiększenie czułości i selektywności sensorów, których element aktywny stanowią n specjalne własności optyczne i/lub magnetyczne	norurki węglowe dekorowane Re);
	Aparatura naukowo- badawcza		Mikroskopy: skaningowy elektronowy (SEM), transmisyjny elektronowy (TEM/HRTEM), sił atomowych (AFM); spł rentgenowski fotoelektronowy (XPS), ramanowski, spektrometr z dyspersją energii (EDS); dyfraktometr rentgenowski stanowisko do pomiaru własności elektrycznych	trometry: fourierowski (FTIR), II (RD); termograwimetria (TGA);
	Technologia		Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów renu (zgłoszenie patentowe nr P. 407887)	7.1.1
	Faza cyklu życia		Eksperymentalna (9)	•
	Typ produkcji		Jednostkowa, Jednostkowa i małoseryjna, Jednostkowa	mało- i średnioseryjna
644	Forma organizacji produkcji		Stacjonarna, niepotokowa w skali laboratoryjnej + Niepotokowa w skali laboratoryjnej, niepotokowa+ Niepotokowa	+
Jan	Nowoczesność parku maszynowego		Dość wysoka (7)	+ (2)
	Automatyzacja		Niska (3)+ Umiarkowana (6)+ Wysoka (8)	ł
	Jakość i niezawodność		Średnia (5)+ Umiarkowana (7)+ Wysoka (8)	•
	Proekologiczność	-	Średnia (5)	-
011-1-0	Rodzaj organizacji		INB, Uczelnie INB, Uczelnie, małe przedsiębiorstwa Małe i średn	: przedsiębiorstwa, NB, Uczelnie
2 alzbo	Reprezentowane gałęzie przemysłu		Elektroniczny: chemiczny, petrochemiczny, optyczny i optoelektroniczny, precyzyjny; energetyczny	
Ktn 7	Poziom edukacji personelu		Umiarkowany (6) ······]+ Umiarkowany (6) ······]+ Umiarkowan	(6)
	zaangazowanie kaary naukowo-badawczej	J	Bardzo wysokie (9) ····· + Bardzo wysokie (9) ····· + Umiarkowan	(6)
	Wymagania kapitałowe	i	Wysokie (8) + Wysokie (8) + Wysokie (8)	
lle?	wartosc produkcji w nirmie warunkująca opłacalność	1)	Wysoka (8) ····· + Dość wysoka (7) ····· + Umiarkowan	(6)
	Wartość produkcji w kraju	1	Minimalna (1) ······ Srednia (3) ······ Srednia (5)	
LEGENI	DA:+ Związki pr	orzyc	ynowo-skutkowe► Powiązania kapitałowe► Dwukierunkow	Przepływy danych i/lub zasobów

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

KARTA INFORMACYJNA	Nazwa te	echnologii	Osadzanie na	powierzc	hni nanorurek	veglow	ych nanokryształów renu		Nr katalo	gowy
TECHNOLOGII	Obszar t	ematyczny	Technologie n	anostruk	turalnych wars	tw wier.	schnich		M6-13/2	015
Istota zjawiska fizykochemiczn Funkcionalizacja kowalencyjne HNO ₂ /H ₅ Ou, skutkuje przyłąc wytwarzania nanorurek wegio reakcji redukcji wybranego pre się automatycznie w miejscu W konsekwencji uzyskuje się t Wpou CNT-Re.	ego i CNTs z zas zeniem się wych dekoi ekursora Re i grup fun :rwałe połą	tosowaniem grup funkcyjn rowanych nar do metaliczn kcyjnych nar czenie wymie	np. stężonego kwa: ych (–COOH, –OH, iocząsteczkami Re ego tenu z użyciem eren z użyciem eren komponer nionych komponer	su HNO ₃ , H =CO) do ś polega na ' n H ₂ . Zredu h w posta ntów i utwo	¹ 204 lub ich miesz cian nanorurek. Sr wysokotemperatu kowany metal przy sici nanokryształów przenie nanokomp	aniny osób owej łącza / Re. ozytu	CZYSTE FUNCCIO MARCHOWE WEGLOWE MACCIONE MARCHOW	Intracia DEKOR	ROCES ROCES	e pasty
Rodzaj możliwej powłoki/wars	twy wierzch	niej lub proc	esów zachodzących a	n na powiel amorfi	rzchni podłoża iczna		plec	zenie - M r		
wielowarstwowa		gradientow		X nanok	rystaliczna		H2, Ar	- ↑		
multiwarstwowa (>100 wa przemiany fazowe powierz podłoża	rstw) X chni X	kompozytov zmiana skła na powierzo	va du chemicznego thni podłoża	X hybryc X proces	dowa sy fizyczne na rzchni nodłoża		PROCES DEKOROWANIA cz.2	- PLA		
Szczególne własności powłok/v	warstw wie	rzchnich/pow	ierzchni podłoża w	wyniku zaj	jścia procesów		Schemat procesu	wytwarzania nanokon	npozytu	
X mechaniczne X	magnety	czne	X optyczne		trybologiczne	Γ	t	vpu CNTs-Re		
X chemiczne	dyfuzyjne		X termiczne		antykorozyjne	0	gólne fizykochemiczne warunk	i realizacji procesu te	chnologiczne	go
X elektryczne	hydrome	chaniczne	akustyczne	×	inne	St	andardowy zakres parametru	jednostka	po	qo
Opis przebiegu procesu techno	ologicznego					T	emperatura	°C 1	pokojowa	1000
Funkcjonalizacja nanorurek	weglowych	n następuje	w ośrodku utle	niającym	(np. HNO ₃) wst	spnie C	śnienie	Zależne od przyjętej	technologii	
z zastosowaniem ultradzwięko	ow, a nastęl	pnie bez inge	rencji ok. 24 godzir ośrodku bodocym	ny. Uprzedi	nio stunkcjonalizov	vane, v	/arunki prądowo-napięciowe	e.	L.	ē
nadrenowym (VII) HBeO. Iub	roztworze	szuza się w nadrenianu a	USEOUKU DEUQUYIII IMONII NH.HRPO.	W koleinv	em kroku dvsnerøu	ie sie	zas	ч	12	60
nanorurki węglowe w wybran przez okres powyżei 3 godzin	iym mediur	n, stosując w ać iednorodr	tym celu np. mie	szanie ultra	adźwiękowe, korzy era sie porcie mol	stnie Ś	odowisko/atmosfera	Proces realizowany laboratoryjnych; atn	w warunkach nosfera H₂ i <i>i</i>	5
materiału i umieszcza się go v równolegle do kierunku przy	v kwarcow ephwu ga	ym naczyniu zów. Redukc	w formie łódki otw ja prekursora Re	/artej na ol w obecno	bu końcach, ustaw sści H, następuje	ionej S przy p	becyficzne warunki realizacji rocesu	Wymaga użycia piec z atmosferą wodoru	a grzewczeg	
temperaturze ok. 800°C i w o ochłodzenie próbki do temper	ostonie gaz atury pokoj	u obojętnego owej.	Ar, przez okres o	ok. 45 min.	Ostatnim etapen	i jest N	letod(a)-y wstępnego przygoto	wania materiału podł	oża	
Zalety			Wady		-		unkcjonalizacja powierzchni	nanorurek węglowy	ch z zastos	owaniem
Możliwość modyfikacji par stężenia odczynników w	ametrów v celu	procesu i uzyskania	Trudność w uzyska objętości, tende	aniu jednoi encja nar	rodnej struktury w rocząsteczek Re	do do	owszechnie znanych metou. vp/rodzaj urządzenia			
nanokompozytow o zrożn metoda stosunkowo prosta; v wygrzewanie pozytywnie uzyskiwanego materiału weglo	icowanej vysokotemp wpływa i wego.	morfologii; beraturowe na jakość	aglomeracji; te eksperymentalnej; z atmosferą wodoi	chnologia ; konieczn ru.	wciąż w iość stosowania	pieca U	rządzenia do wspomagania m ieszadło magnetyczne, hom różniowa, zestaw filtracyjny	iechanicznego (np. m ogenizator), chłodni ub wirówka, suszark	nyjka ultradź ica zwrotna, a laboratory	viękowa, pompa jna, piec
Najbardziej perspektywiczne ti	echnologie	szczegółowe	i/lub obszary temat	tyczne		500	rzewczy z atmosferą H ₂ oraz ga	zem ochronnym Ar.		
Obszar zastosowań obejmuje s biochemicznych, wykorzystani	szczególnoś e materiału	ci powierzchr jako katalizai	iię czynną sensoróv tora lub do magazy	v chemiczn nowania w	ıych, sensorów odoru.	s s	oecyficzne oprzyrządowanie zkło laboratoryjne, filtry mem	branowe do filtracji	nanocząstec	zek, piec
Technologie zastępcze/alterna	tywne					ω	rzewczy z atmosferą H ₂ , holder	na próbki.		
Formowanie nanocząstek in	-situ na p	owierzchni n	anorurek węglow	ych, reakc	ija redukcji, osad	zanie A	ktualna faza cyklu życia techno	logii	Eksperyme	italna (9)
בובענו מוולגרזוב' מובווורזוב מא		y gazuwej.				-	erspektywy rozwojowe		Bardzo wy	sokie (9)

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

MAPA	DROGOWA		Nazwa technologii Osadzanie na powierzchni nanorurek	węgłowych nanokryształów rodu Nr katalog	W
TECHN	IOLOGII		Obszar tematyczny Technologie nanostrukturalnych war.	stw wierzchnich M6-14/201	
Kiedy?	Interwały czasowe		DZIŚ 2010-15 202	2030	
	Dorosoldhana	×	Aktualizacja Księgi Technologii Krytycznych	wacyjnych technologii ++ Statystycznie wysoki poziom technologii implementowanych w praktyce przemysłowe	ſ
	ogólnospołeczne i gospodarcze		Aktualizacja scenariuszy przyszłych wydarzeń → Wykorzystywanie sposobn	ości i unikanie – → Zrównoważony rozwój	1
Dlaczego?	-	<u>x</u>	Rozwijanie spoleczeństwa informacyjnego –++ Szeroka edukacja i efektyv – i kapitału intelektualnego	ma intensywna współ+ Gospodarka oparta na wiedzy i innowacji słami Nauki i Przemysłu	Ť
	Strategia dla technologii	ť	Strategia cyphysa wiosną. Wykorzystać s	posobności umacniając potencjał technologii. Badać, doskonalić	
	Oddziaływanie otoczenia :	i-	Słoneczna wiosna wzmacniać i doinwestować atrakcyjną tecl	nologię wykorzystując dobrą koniunkturę na rynku	t
	Wartość technologii	÷	- Strzelisty cyprys		
	Produkt	124	E Sensory chemiczne i biochemiczne, katalizatory, ogniwa paliwowe, superkonde te i optoelektroniki	nsatory, tranzystory polowe, emitery polowe, układy dla nanoelektronik	F †
	Jakość produktu na tle zagranicznej konkurencji	÷	Umiarkowana (6) ····· + Wysoka (8)	++ Wysoka (8)	ŧ
	Podłoże	55	Jednościenne nanorurki węglowe, wielościenne nanorurki węglowe		Ŧ
Co?	Rodzaj powłok/warstw wierzchnich/procesów na powierzchni podłoża		Nanokryształy rodu trwale osadzone na powierzchni nanorurek węglowych		+
	Polepszone własności materiału	.	Specjalne własności elektryczne (m.in. zwiększenie czułości i selektrywności senso specjalne własności optyczne i/lub magnetyczne	rów, których element aktywny stanowią nanorurki węglowe dekorowane R	
	Aparatura naukowo- badawcza		Mikroskopy: skaningowy elektronowy (SEM), transmisyjny elektronowy (TEN rentgenowski fotoelektronowy (XPS), ramanowski, spektrometr z dyspersją ent stanowisko do pomiaru własności elektrycznych	(IHRTEM), sił atomowych (AFM); spektrometry: fourierowski (FTIR) rgii (EDS); dyfraktometr rentgenowski (XRD); termograwimetria (TGA)	
	Technologia		🕇 Osadzanie na powierzchni nanorurek węglowych nanokryształów rodu (zgłoszen	e patentowe nr P. 411443)	F11
	Faza cyklu życia		Eksperymentalna (9)	+ Wzrostowa (7)	ł
	Typ produkcji		Jednostkowa i małoseryjna	Jednostkowa, mało- i średnioseryjna	+
644	Forma organizacji produkcji		Stacjonarma, niepotokowa w skali laboratoryjnej , Niepotokowa w skali labora	toryjnej, niepotokowa	ł
INDU	Nowoczesność parku maszynowego	-	Dość wysoka (7) * Dość wysoka (7)	+ Dość wysoka (7)	ł
	Automatyzacja		Niska (3) ······+ Umiarkowana (6)	·····+ Wysoka (8)	ł
	Jakość i niezawodność		Średnia (5) + Umiarkowana (7)	+ Wysoka (8)	Ŧ
	Proekologiczność	-	Średnia (5)	····· + Średnia (5)	Ţ
Col-ico	Rodzaj organizacji	i	 INB, Uczelnie INB, Uczelnie, małe przedi 	iębiorstwa Małe i średnie przedsiębiorstwa, INB, Uczeln	ē
Jaizno	Reprezentowane gałęzie przemysłu	1	 Elektroniczny: optyczny i optoelektroniczny, chemiczny: precyzyjny: energetyczn, 		
Ktn7	Poziom edukacji personelu		Umiarkowany (6)		
	zaangazowanie kaury naukowo-badawczej	Ŀ.	Wysokie (8) - Dość wysokie (7)	·····+ Umiarkowane (6)	
	Wymagania kapitałowe	i	Wysokie (8) Wysokie (8)	·····+ Wysokie (8)	
lle?	wartosc produkcji w nirmie warunkująca opłacalność	a)	Wysoka (8) •••• • Dość wysoka (7)	····++ Umiarkowana (6)	
	Wartość produkcji w kraju	1	Minimalna (1) Minimalna (1)	···· + Średnia (5)	
LEGENL	DA:+ Związki pr	orzyc	czynowo-skutkowe+ Powiązania kapitałowe+ Korela	je czasowe ↔ Dwukierunkowe przepływy danych i/lub zasob	M

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

KARTA INFORMACYJNA	Nazwa te	echnologii	Osadzanie na p	owierzc	hni nanorurek węgl	owych nanokryształów rodu		Nr katalo	gowy
TECHNOLOGII	Obszar to	ematyczny	Technologie na	nostrukt	uralnych warstw w	ierzchnich		M6-14/2	015
Istota zjawiska fizykochemiczn	ego						DROCES		
Funkcjonalizacja kowalencyjna HNO ₃ , H ₂ SO ₄ lub ich mieszanii	i (chemiczn ną HNO ₃ /H	a) nanorurek 2SO4, skutkuje	węglowych z zasto przyłączeniem się	sowaniem grup funk	n np. stężonego kwasu (cyjnych (-COOH, -OH,	Czyste nanorurki węglowe	DEKOROWA Umieszczenie (ANIA	0
-co) do scien nanourek, spo odbywa się wskutek wysokot	emperaturo	vej reakcji r	edukcji wybranego	prekursol	ra Rh do metalicznego	Ĭ	1) w prekursorze	s Rh	
rodu. Zredukowany metal prz nanokryształów Rh. W kon i utworzenie nanokompozytu t	yłącza się sekwencji ypu CNT-Rł	automatycznie uzyskuje się 1.	e w miejscu grup fi trwałe połączenie	unkcyjnycl wymien	h nanorurek w postaci ionych komponentów	FUNKCJONALIZACJA HNO ₃ /H ₂ SO ₄	filtracja mok	ja chłodzenii rego	
Rodzaj możliwej powłoki/wars	twy wierzch	nniej lub proce	sów zachodzących i	na powier	zchni podłoża	1:3	2)		-
jednowarstwowa		wielofazowa		amorfi	czna		Ar		-
wielowarstwowa	V	gradientowa		v hubud	ystaliczna	7	holder z próbk	g	NIT- DL
przemiany fazowe powierz	chni X	zmiana skłac na powierzc	tu chemicznego) hni podłoża	X proces	y fizyczne na zchni podłoża		umieszczoną w piecu grzewcz	zym	
Szczególne własności powłok/v	varstw wiel	rzchnich/powi	erzchni podłoża w v	vyniku zaj	ścia procesów	Schemat procesu	wytwarzania nanokom	ipozytu	
X mechaniczne X	magnety	czne	X optyczne		trybologiczne	t	ypu CNTs-Rh		
X chemiczne	dyfuzyjne		X termiczne		antykorozyjne	Ogólne fizykochemiczne warunk	ci realizacji procesu tec	hnologiczne	go
X elektryczne	hydrome	chaniczne	akustyczne	X	inne	Standardowy zakres parametru	jednostka	ро	op
Opis przebiegu procesu techno	logicznego					Temperatura	°C p	okojowa	1000
Funkcjonalizacja nanorurek w	/ęglowych	następuje w	ośrodku utleniający	ym (HNO3	/H2SO4, 1:3) wstępnie	Ciśnienie	Zależne od przyjętej	technologii	
z zastosowaniem ultradzwięko	w przy tem	iperaturze 60	C, a następnie bez	Ingerencji	ok. 24 godziny. Proces	Warunki prądowo-napięciowe	r		ē
z zastosowania nanorurek wę	giuwyun i cii wysokot	emperaturow	ei roztworu prekurs	sora Rh. ni	 w piecu gi zewczynii n chlorku rodu (RhCl₂). 	Czas	ч	12	60
Sfunkcjonalizowane nanorurki wstepnemu działaniu ultradźw	węglowe i vieków i od	umieszcza się stawia go na	w roztworze RhCl ₃ ok. 24 godziny. Mol	, następni krv materi	e material poddaje się jał weglowo-metalowy.	Środowisko/atmosfera	Proces dekorowania warunkach laborator	realizowany 'yjnych; atm	w osfera Ar
umieszczony w kwarcowym temperatury powyżej 800°C,	naczynku a następn	w kształcie ie wygrzewa	łódki, wprowadza przy temperaturze	się do ok. 850°	pieca rozgrzanego do C przez ok. 45 minut	Specyficzne warunki realizacji procesu	Wymaga użycia pieca	a grzewczeg	
w atmosferze Ar. Östatnim eta	pem jest oc	chłodzenie pró	ibki do temperatury	/ pokojowe	ej.	Metod(a)-y wstępnego przygotc	wania materiału podło	oża	
Zalety			Wady			Funkcjonalizacja powierzchni	nanorurek węglowyc	h z zastos	owaniem
Możliwość modyfikacji par	ametrów	procesu i	Trudność w uzyskar	niu jednor	odnej struktury w całej	powszechnie znanych metod.			
stężenia odczynnikow w nanokompozytów o zróżni	cowanei	uzyskania morfologii:	objętosci; tengen aglomeracii.	ісја пап	остазиестек ки до	Typ/rodzaj urządzenia			
metoda stosunkowo prosta; v	vysokotemp	beraturowe	0			Urządzenia do wspomagania m mieczadło magnetyczne hom	nechanicznego (np. m) odenizator) chłodnic	yjka ultradź	viękowa,
wygrzewanie pozytywnie uzyskiwanego materiału weglo	wprywa r wego.	а јакоѕс				próżniowa, zestaw filtracyjny	lub wirówka, suszarka	a laboratory	jna, piec
Najbardziej perspektywiczne te	echnologie	szczegółowe i,	/lub obszary tematy	czne		grzewczy z atmosferą Ar		5	
Zastosowanie materiału jako magazynowanie wodoru, katal	substancji izator proce	czynnej w czu esów w chemi	ijnikach związków o i organicznej i nieor	chemiczny ganicznej.	ch i/lub biologicznych,	Specyficzne oprzyrządowanie Szkło laboratorvine. filtry memb	ranowe do filtracii nan	oczasteczek	holder
Technologie zastępcze/alterna	tywne					na próbki.			
Formowanie nanocząstek <i>in</i> - elektrolityczne, chemiczne osa	<i>situ</i> na po dzanie z faz	owierzchni na v gazowei.	anorurek węglowyo	ch, reakcj	ja redukcji, osadzanie	Aktualna faza cyklu życia techno	ologii	Eksperyme	ntalna (9)
						Perspektywy rozwojowe		Bardzo wy	sokie (9)

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

Literatura dotycząca 3. artykułu

- A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, W. Wolany, Comparative analysis of the structure of nanocomposites consisting of MWCNTs and Pt, Re or Rh nanoparticles, in: W.I. Milne, M. Cole, S. Mitura (eds.), Carbon Nanotechnology, One Central Press, Manchester, United Kingdom, 2015, in press.
- [2] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, W. Wolany, Nanocomposites consisting of carbon nanotubes coated with palladium nanoparticles, Physica Status Solidi A, 2015, in press.
- [3] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, G. Benke, Z. Rdzawski, The new MWCNTsrhenium nanocomposite, Physica Status Solidi B 251/12 (2014) 2485-2490.
- [4] D. Łukowiec, Struktura i własności nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrywanych nanocząstkami platyny, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, 2014.
- [5] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, Sposób wytwarzania i zastosowanie nanokompozytu składającego się z nanorurek węglowych i nanocząsteczek rodu, Zgłoszenie patentowe nr P. 411443, UP RP, 2015.
- [6] W. Wolany, Opracowanie technologii wytwarzania i badanie struktury nanokompozytów typu CNTs-NWs/NRs o specjalnych własnościach elektrycznych, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, praca w toku.
- [7] D. Cichocki, Badania struktury i własności nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami rodu i/lub palladu, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, praca w toku.
- [8] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, Synthesis and characterisation of Pt/MWCNTs nanocomposites, Physica Status Solidi (b) 250/12 (2013) 2569-2574.
- [9] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Pawlyta, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, CVD synthesis of MWCNTs using Fe catalyst, Archives of Materials Science and Engineering 65/2 (2014) 58-65.
- [10] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, The MWCNTs-Rh nanocomposite obtained by the new high-temperature method, Archives of Metallurgy and Materials 60/2 (2015) 1057-1063.
- [11] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, Comparison of the MWCNTs-Rh and MWCNTs-Re carbon-metal nanocomposites obtained in hightemperature, Archives of Metallurgy and Materials, 2015, in press.

^{3.} Charakterystyka nowo opracowanych nanokompozytów typu CNTs-NPs

- [12] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, J. Kubacki, Structure and electron properties of MWCNTs/Pt nanocomposites, Paper of 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2015), Paris, France, 2015, in press.
- [13] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, Open Access Library 1/7 (2012) 1-289.
- [14] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library 8/26 (2013) 1-823.
- [15] Foresight wiodących technologii kształtowania własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych FORSURF, www. forsurf.pl, 2012.