RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227753**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411401**

(22) Data zgłoszenia: **26.02.2015**

(51) Int.Cl.
***B01J 21/06 (2006.01)***
***B01J 21/18 (2006.01)***
***B01J 23/38 (2006.01)***

(54) **Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
**29.08.2016 BUP 18/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
**31.01.2018 WUP 01/18**

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**JOANNA JURECZKO, Marki, PL**
**ANTONI KUNICKI, Pruszków, PL**
**AGNIESZKA JASTRZĘBSKA, Nadarzyn, PL**
**ANDRZEJ OLSZYNA, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Joanna Bocheńska**

PL 227753 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu do zastosowań w szeroko rozumianej filtracji i katalizie.

Produkty o nanometrycznych rozmiarach cząstek, tj. takich, w których jeden z wymiarów jest mniejszy lub równy 100 nm, nabierają coraz większego znaczenia w wielu obszarach techniki. Od czasów pionierskiej pracy Novoselova nad grafenem opisującej nowego członka rodziny materiałów węglowych [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, „Electric field effect in atomically thin carbon films" Sci. 306 (2004) 666], grafen stał się przedmiotem dużego zainteresowania zarówno w obszarze nauki jak i technologii z uwagi na jego unikatowe właściwości elektryczne, mechaniczne, specyficzny magnetyzm, znakomitą mobilność nośników ładunku oraz wysoką przewodność termiczną [A. C. Neto, A. F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, „The electronic properties of graphene" Rev. Modern. Phys. 81 (2009) 109]. Ponadto, charakteryzuje się on bardzo dużą powierzchnią właściwą, dużą przewodnością elektryczną, niespotykaną odpornością na obciążenia, a także umożliwia tworzenie bardzo aktywnych układów katalitycznych [Y. Zhang, G. Mo, X. Li, W. Zhang, J. Zhang, J. Ye, X. Huang, C. Yu, „A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells" J. Power Sources 196 (2011) 5402].

Grafen i wytworzone z jego udziałem materiały mają duży potencjał aplikacyjny i mogą znaleźć zastosowane w wielu technologiach, takich jak: superkondensatory, nowej generacji urządzenia elektroniczne, baterie słoneczne, sensory, materiały filtracyjne stosowane w usuwaniu szkodliwych zanieczyszczeń [Y. Li, P. Zhang, Q. Du, X. Peng, T. Liu, Z. Wanga, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, „Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene" J. Colloid Interface Sci. 363 (2011) 348].

Efektywnym sposobem wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie grafenu jest osadzanie na jego powierzchni nanocząstek metali lub ich tlenków, uzyskując materiały charakteryzujące się właściwościami lepszymi od dotychczas stosowanych z uwagi na fakt wykorzystania unikatowych właściwości grafenu [G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, „$TiO_2$ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants" Carbon 49 (2011) 2693., Dobrze rozwinięte już technologie wytwarzania nanocząstek ceramicznych lub metalicznych [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future" Progress Mat. Sci. 56 (2011) 1178] stymulowały wiele prac nad ich osadzaniem na powierzchni tlenku grafenu i grafenu celem otrzymania nanokompozytów o właściwościach funkcjonalnych, znacznie przewyższających ich makroskopowe odpowiedniki [G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, „$TiO_2$ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants" Carbon 49 (2011) 2693; B. Seger, P. V. Kamat, „Electrocatalytically active graphene-platinum composites, role of 2-D carbon support in PEM fuel cells" J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 7990; S. M. Paek, E. J. Yoo, I. Honma, „Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of $SnO_2$/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure" Nano Lett. 9 (2009) 72; D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, „Self-assembled $TiO_2$ – graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion" ACS Nano 3 (2009) 907].

Opracowano już wiele metod osadzania nanocząstek na powierzchni grafenu. Metody te można ogólnie podzielić na dwie grupy: *ex situ* i *in situ*.

Metoda *ex situ* polega na zmieszaniu wcześniej oddzielnie wytworzonych nanocząstek metali lub ich tlenków oraz zawiesiny grafenu, a następnie oddzieleniu rozpuszczalnika lub jego odparowaniu i wysuszeniu tak otrzymanego kompozytu. Metodą tą osadzano na powierzchni grafenu między innymi nanocząstki: Pt [L-S. Zhang, X-Q. Liang, W-G. Song, Z-Y. Wu, „Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell" Phys. Chem. 12 (2010) 12055], Au [S. Myung, J. Park, H. Lee, K. S. Kim, S. Hong, „Ambipolar memory devices based on reduced graphene oxide and nanoparticles" Adv. Mater. 22 (2010) 2045; T. T. Baby, S. S. J. Aravind, T. Arockiadoss, R. B. Rakhi, S. Ramaprabhu, „Metal decorated graphene nanosheets as immobilization matrix for amperometric glucose biosensor" Sensor Actuat B: Chem 145 (2010) 71], Pd [R. S. Sundaram, C. Gômez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, „Electrochemical modification of graphene" Adv. Mater. 20 (2008) 3050], $SnO_2$ [S-M. Paek, E. Yoo, I. Honma, „Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of $SnO_2$/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure" Nano Lett. 9 (2008) 72], ZnO [Y. Zhang, H. Li, L.

Pan, T. Lu, Z. Sun, „Capacitive behavior of graphene-ZnO composite film for supercapacitors" J. Electroanal Chem. 634 (2009) 68].

Metoda *in situ* polega na wprowadzeniu do wodnej zawiesiny tlenku grafenu prekursorów nanocząstek w postaci soli metali, takich jak np. $HAuCl_4$, $K_2PtCl_4$, $K_2PdCl_4$, czy $AgNO_3$ [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future" Progress Mat. Sci. 56 (2011) 1178] otrzymując początkowo kompozyt tlenek grafenu/precursor, a następnie prowadzi się redukcję kompozytu do grafen/nanocząstki metalu lub jego tlenków stosując np. monohydrat hydrazyny, borowodorek sodu [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future" Progress Mat. Sci. 56 (2011) 1178] lub stosuje się metodę redukcji fotokatalitycznej wspomaganej promieniowaniem UV [G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, „$TiO_2$-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide" ACS Nano 2 (2008) 1487; B. Li, X. Zhang, X. Li, L. Wang, R. Han, B. Liu, „Photo-assisted preparation and patterning of large-area reduced graphene oxide-$TiO_2$ conductive thin film" Chem. Commun. 46 (2010) 3499].

Techniki *in situ* wykorzystano do osadzania na powierzchni grafenu nanocząstek metali: Sn [G. Wang, B. Wang, X. Wang, J. Park, S. Dou, H. Ahn, K. Kim, „Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries" J. Mater. Chem. 19 (2009) 8378], Au [B-S. Kong, J. Geng, H-T. Jung, „Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions" Chem. Commun. (2009) 2174], Pt [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, „Graphene metal particle nanocomposites" J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19841] i Pd [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, „Graphene metal particle nanocomposites" J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19841], Ag [X. Zhou, X. Huang, X. Qi, S. Wu, C. Xue, F. Y .C. Boey „*In situ* synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces" J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 10842], Pt [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, „Graphene metal particle nanocomposites" J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19841]), tlenków metali: $Fe_3O_4$ [M. A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z. Z. Yu, „Fracture and fatigue in graphene nanocomposites" Small 6 (2010) 179; X. Yang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Wang, Y. Chen, „Superparamagnetic graphene oxide-$Fe_3O_4$ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers" J. Mater. Chem. 19 (2009) 2710], $TiO_2$ [Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, „$TiO_2$ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials" Nano Res. 3 (2010) 701; S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, „Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards highperformance anode materials for lithium storage" Angew Chem. Int. Ed. 49 (2010) 8408], $SnO_2$ [L. Fenghua, „One-step synthesis of graphene/$SnO_2$ nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors" Nanotech. 20 (2009) 455602], $Co_3O_4$ [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, „Deposition of $Co_3O_4$ nanoparticles onto exfoliated graphite oxide sheets" J. Mater. Chem. 18 (2008) 5625; S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, „Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards hig performance anode materials for lithium storage" Angew Chem. Int. Ed. 49 (2010) 8408], $MmO_4$ [H. Wang, L-F Cui, Y. Yang, H. S. Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, „$Mn_3O_4$ graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries" J. Am. Che.m Soc. 132 (2010) 13978], ZnO [J. O. Hwang, D. H. Lee, J. Y. Kim, T. H. Han, B. H. Kim, M. Park, „Vertical ZnO nanowires/graphene hybrids for transparent and flexible field emission" J. Mater. Chem. 21 (2011) 3432], $RuO_2$ [Z-S. Wu, D-W. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li, „Anchoring hydrous $RuO_2$ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors" Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 3595] CdS [H. Chang, X. Lv, H. Zhang, J. Li, „Quantum dots sensitized graphene: in situ growth and application in photoelectrochemical cells" Electrochem. Commun. 12 (2010) 483], CdSe [X. Geng, L. Niu, Z. Xing, R. Song, G. Liu, M. Sun, „Aqueous-processable noncovalent chemically converted graphene – quantum dot composites for flexible and transparent optoelectronic films" Adv. Mater. 22 (2010) 638], CdTe [H. Dong, W. Gao, F. Yan, H. Ji, H. Ju, „Fluorescence resonance energy transfer between quantum dots and graphene oxide for sensing biomolecules" Anal. Chem. 82 (2010) 5511]). Siarczek, selenek i telurek kadmu na bazie grafenu dały materiały półprzewodnikowe, o doskonałych parametrach.

Obok dobrze już rozwiniętych metod *ex situ* oraz *in situ*, w ostatnim czasie pojawiły się także pierwsze doniesienia o wykorzystaniu reakcji zol-żel do osadzania tlenków na powierzchni grafenu. Jak dotąd metodą zol-żel wytworzono nanokompozytowe cienkie warstwy w układzie grafen/$SiO_2$ [S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. Fl. B. Dommett, „Graphene-silica composite thin films as transparent conductors" Nano Lett. 7 (2007) 1888]. Metoda polegała na przepro-

wadzeniu hydrolizy prekursora $SiO_2$ (tetrametylosilan) w wodnej zawiesinie tlenku grafenu. Na wytworzony film działano następnie parami hydrazyny otrzymując film kompozytowy z układu grafen/$SiO_2$.

Należy zaznaczyć, że w wytworzonych metodą *ex situ* kompozytach, nanocząstki metalu lub tlenku metalu osadzane są na powierzchni grafenu wykorzystując słabe oddziaływania elektrostatyczne lub van der Waisa. Te słabe oddziaływania nie zapobiegają niekorzystnemu zjawisku jakim jest mechaniczne usuwanie nanocząstek z powierzchni grafenu [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future" Progress Mat. Sci. 56 (2011) 1178].

W metodzie *in situ* nanocząstki osadzane są na powierzchni tlenku grafenu z wykorzystaniem oddziaływań kowalencyjnych, co daje ich silne związanie z podłożem [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future" Progress Mat. Sci. 56 (2011) 1178]. W tworzeniu tych silnych połączeń wykorzystywane są reaktywne tlenowe grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni tlenku grafenu takie jak np.: karboksylowa (O=C-OH), hydroksylowa (C-OH), ketonowa (C=O), epoksydowa (C-O-C), itp. biorące udział w tworzeniu wiązań kowalencyjnych pomiędzy grafenem a osadzanymi na jego powierzchni nanocząstkami [H. Wang, J. T. Robinson, G. Diankov, H. Dai „Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation" J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 3270; Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, „$TiO_2$ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials" Nano Res. 3 (2010) 701].

W osadzaniu nanocząstek na powierzchni grafenu metodą *in situ*, bardzo istotną rolę odgrywa rozpuszczalnik. Grafen, w odróżnieniu od tlenku grafenu charakteryzuje się silną hydrofobowością ze względu na brak tlenowych grup funkcyjnych na jego powierzchni, co uniemożliwia wytworzenie jego dobrej dyspersji w wodzie. W procesie wytwarzania kompozytów na bazie grafenu dodawane do układu prekursory nanocząstek metali lub ich tlenków wymagają natomiast zastosowania wody, w której ulegają roztworzeniu. Stosuje się więc wodne dyspersje tlenku grafenu, a następnie po etapie osadzania nanocząsteczek prowadzi się jego redukcję do grafenu nazywanego niekiedy zredukowanym tlenkiem grafenu [S. M. Paek, E. J. Yoo, I. Honma, „Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of $SnO_2$/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure" Nano Lett. 9 (2009) 72; D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, „Self-assembled $TiO_2$-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion" ACS Nano 3 (2009) 907].

Niedogodnością opisanych wyżej metod *in situ* otrzymywania płatków grafenu modyfikowanych nanocząstkami jest fakt, że procesy osadzania nanocząstek na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu wymagają zastosowania niekorzystnie wody jako rozpuszczalnika procesu, a więc dotyczą głównie tak zwanych metod mokrych. Wynikiem zastosowania wody jako rozpuszczalnika jest powstawanie dużej ilości produktów niepożądanych, stanowiących obciążenie dla środowiska i wpływających niekorzystnie na jakość produktów pożądanych. Otrzymane produkty finalne pozostają zanieczyszczone reagentami oraz produktami ubocznymi procesu. Ponadto, metody te charakteryzują się również dużym stopniem skomplikowania technologii poprzez konieczność stosowania rozbudowanej aparatury i sprzętu. Należy również zaznaczyć, że przy użyciu wyżej opisanych metod, nanocząstki osadzane są na powierzchni grafenu bardzo nierównomiernie i nie pokrywają jej całkowicie. Często spotyka się też problem dużej aglomeracji produktu końcowego w wyniku zlepiania płatków grafenu poprzez substraty biorące udział w reakcji. Otrzymywany produkt końcowy nie przypomina pojedynczych płatków grafenu pokrytych nanocząstkami ceramiki lub metali a jedynie stanowi duże aglomeraty, uniemożliwiające zaobserwowanie pojedynczych płatków grafenu (stanowiących podłoże dla nanocząstek).

Dotychczas nie znany jest tlenek grafenu modyfikowany powierzchniowo nanocząstkami kompozytowymi dwutlenek tytanu – metal szlachetny.

Przedmiotem wynalazku są płatki grafenu modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami kompozytowymi dwutlenek tytanu – metal szlachetny.

Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu według wynalazku charakteryzuje się tym, że do płatków grafenu lub tlenku grafenu zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy węglowodory alifatyczne zawierające od 5 do 9 atomów węgla, korzystnie heksan, wprowadza się związek organiczny tytanu o wzorze ogólnym $Ti(OR)_n$, gdzie n = 3-4, w którym R oznacza alkil zawierający od 1 do 9 atomów węgla oraz acetonian metalu szlachetnego lub mleczan metalu szlachetnego, a następnie miesza się dalej w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obec-

ności powietrza, w temperaturze od 200 do 700°C. Stężenie związku tytanu w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l, a stężenie związku metalu szlachetnego w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l.

Zmodyfikowane płatki grafenu otrzymane opisaną metodą nie stanowią aglomeratów. Otrzymywany produkt końcowy, obserwowany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przy powiększeniu poniżej 1000 razy przypomina produkt wyjściowy, tj. pojedyncze płatki grafenu. Jednak obserwowany przy powiększeniu ponad 5000 razy, ujawnia nanocząstki kompozytowe dwutlenek tytanu-metal szlachetny, pokrywające powierzchnię płatków grafenu.

Prowadząc proces według wynalazku, otrzymuje się modyfikowane płatki grafenu. Średnia wielkość cząstek kompozytowych znajdujących się na powierzchni płatków grafenu zawarta jest w granicach 10-200 nm i zależy od warunków prowadzenia procesu (rys. 2).

Metoda według wynalazku nie jest metodą mokrą, co rozwiązuje problem odpadów procesowych. Nanocząstki kompozytowe dwutlenek tytanu-metal szlachetny charakteryzują się silnym związaniem z powierzchnią grafenu i dobrą dyspersją. Powierzchnia grafenu jest natomiast całkowicie pokryta nanocząstkami kompozytowymi dwutlenek tytanu-metal szlachetny. Dodatkowo, jedynym niepożądanym produktem procesu jest dwutlenek węgla.

Wyniki badań potwierdzających obecność nanocząstek kompozytowych na powierzchni grafenu przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wyniki analizy X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) modyfikowanych płatków grafenu, potwierdzające obecność na jego powierzchni nanocząstek $TiO_2$-Ag (a), $TiO_2$-Pd (b) i $TiO_2$-Au (c), a fig. 2 przedstawia przykładowe zdjęcia SEM płatków grafenu (a) oraz płatków grafenu modyfikowanych nanocząstkami kompozytowymi $_{TiO2}$-Ag (b), $TiO_2$-Pd (c) i $TiO_2$-Au (d).

Istota wynalazku objaśniona jest w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 700 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków tlenku grafenu. Następnie, mieszano w atmosferze wilgotnego powietrza przez 5 min. Po tym czasie wprowadzono 0,1 ml tetrabutoksytytanu (IV) oraz 0,02 g acetonianu palladu. Następnie, mieszaninę mieszano 20 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnoszarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami $TiO_2$-Pd o średniej wielkości ziarna 159 nm.

P r z y k ł a d 2

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków grafenu. Następnie, mieszano w atmosferze wilgotnego powietrza przez 30 min. Po tym czasie wprowadzono 0,1 ml tetraizopropoksytytanu. Następnie, wprowadzono 0,01 g mleczanu srebra. Następnie, mieszano 30 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnobrunatnego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami $TiO_2$-Ag o średniej wielkości ziarna 55 nm.

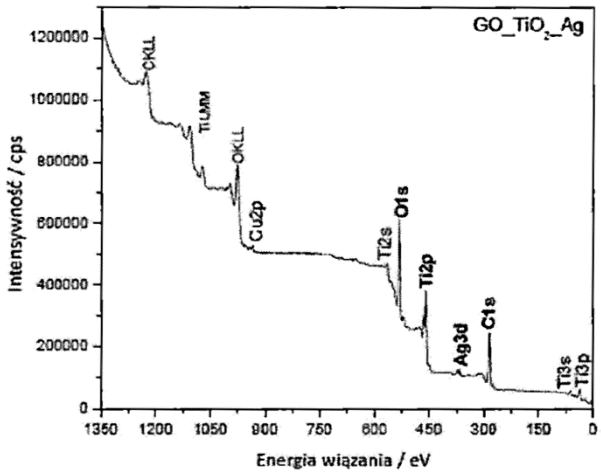
## Zastrzeżenia patentowe

1. Płatki grafenu modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami kompozytowymi dwutlenek tytanu – metal szlachetny.
2. Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu, **znamienny tym**, że do płatków grafenu lub tlenku grafenu zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy węglowodory alifatyczne zawierające od 5 do 9 atomów węgla wprowadza się związek tytanu o wzorze ogólnym $Ti(OR)_n$, gdzie n = 3-4, w którym R oznacza alkil zawierający od 1 do 9 atomów węgla oraz acetonian metalu szlachetnego lub mleczan metalu szlachetnego, a następnie miesza się dalej w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obecności powietrza, w temperaturze od 200 do 700°C, przy czym stężenie związku tytanu w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l, a stężenie związku me-

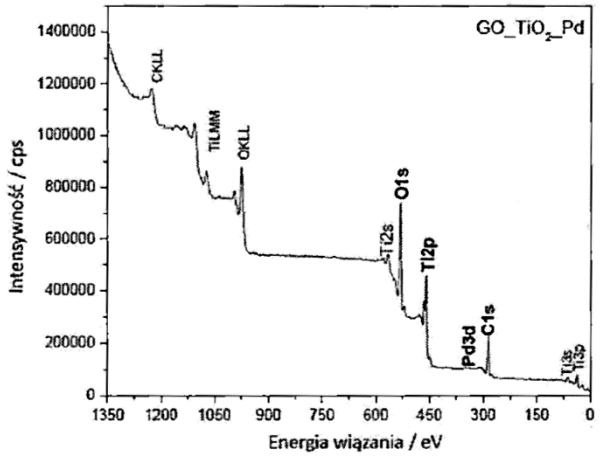
talu szlachetnego w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako węglowodory alifatyczne zawierające od 5 do 9 atomów węgla stosuje się heksan.

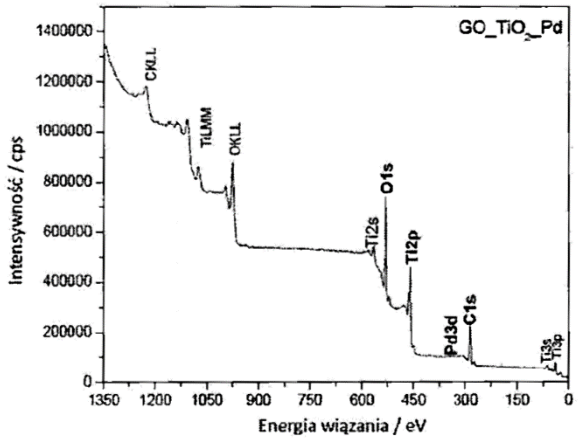
## Rysunki


GO_TiO2_Ag
Intensywność / cps
Energia wiązania / eV
CKLL
TiLMM
OKLL
Cu2p
Ti2s
O1s
Ti2p
Ag3d
C1s
Ti3s
Ti3p

a)


GO_TiO2_Pd
Intensywność / cps
Energia wiązania / eV
CKLL
TiLMM
OKLL
Ti2s
O1s
Ti2p
Pd3d
C1s
Ti3s
Ti3p

b)


GO_TiO2_Pd
Intensywność / cps
Energia wiązania / eV
CKLL
TiLMM
OKLL
Ti2s
O1s
Ti2p
Pd3d
C1s
Ti3s
Ti3p

c)

Fig. 1

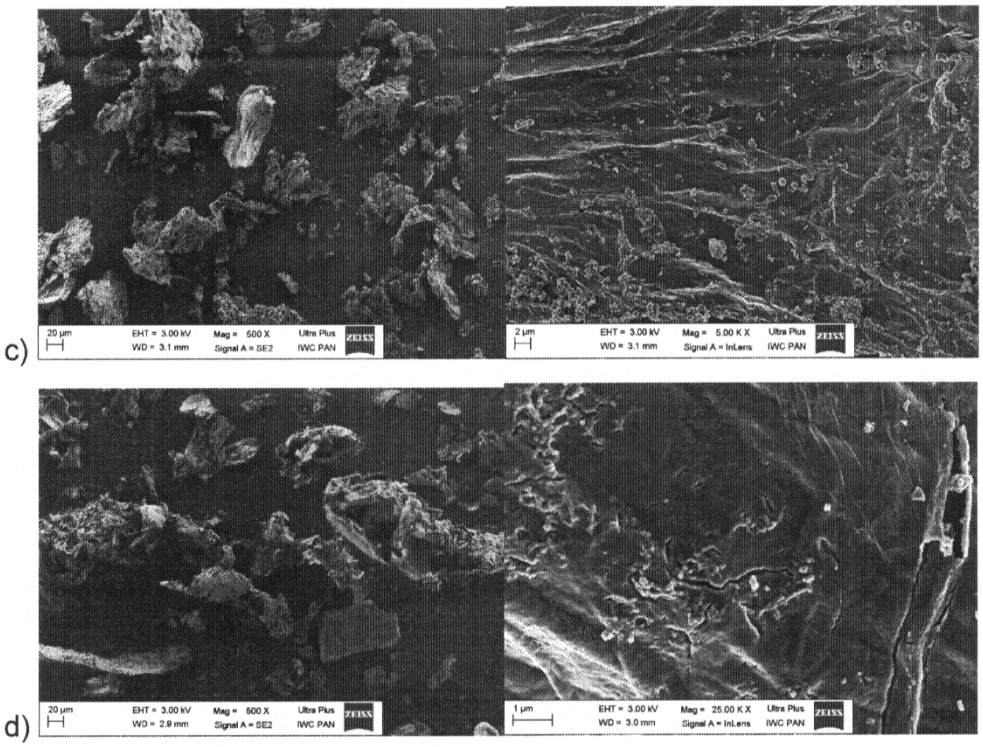
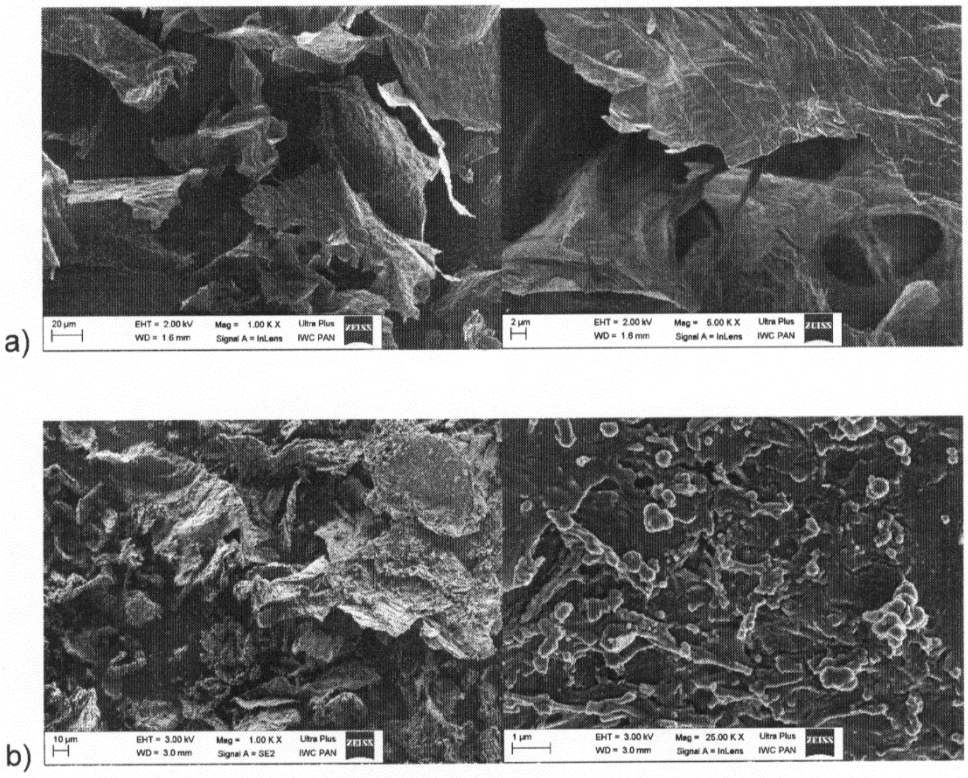

c)
20 µm EHT = 3.00 kV WD = 3.1 mm Mag = 500 X Signal A = SE2 Ultra Plus IWC PAN ZEISS
2 µm EHT = 3.00 kV WD = 3.1 mm Mag = 5.00 K X Signal A = InLens Ultra Plus IWC PAN ZEISS
d)
20 µm EHT = 3.00 kV WD = 2.9 mm Mag = 500 X Signal A = SE2 Ultra Plus IWC PAN ZEISS
1 µm EHT = 3.00 kV WD = 3.0 mm Mag = 25.00 K X Signal A = InLens Ultra Plus IWC PAN ZEISS

Fig. 2


a)
20 µm EHT = 2.00 kV WD = 1.6 mm Mag = 1.00 K X Signal A = InLens Ultra Plus IWC PAN ZEISS
2 µm EHT = 2.00 kV WD = 1.6 mm Mag = 5.00 K X Signal A = InLens Ultra Plus IWC PAN ZEISS
b)
10 µm EHT = 3.00 kV WD = 3.0 mm Mag = 1.00 K X Signal A = SE2 Ultra Plus IWC PAN ZEISS
1 µm EHT = 3.00 kV WD = 3.0 mm Mag = 25.00 K X Signal A = InLens Ultra Plus IWC PAN ZEISS

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)