

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238690**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430894**

(22) Data zgłoszenia: **19.08.2019**

(51) Int.Cl.

D01D 5/00 (2006.01)

D01F 9/08 (2006.01)

D04H 1/728 (2012.01)

C01G 19/02 (2006.01)

C01G 29/00 (2006.01)

(54) **Jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy oraz sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.02.2021 BUP 04/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.09.2021 WUP 25/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

WIKTOR MATYSIAK, Gliwice, PL

TOMASZ TAŃSKI, Gliwice, PL

WERONIKA SMOK, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 238690 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy oraz sposób jego wytwarzania, znajdujący zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, w tym w inżynierii i ochronie środowiska.

Ze względu na rosnące problemy z zanieczyszczeniem środowiska poszukuje się coraz to bardziej wydajnych technik oczyszczania wód i powietrza. W tym celu wykorzystywany jest między innymi proces fotokatalizy, podczas którego dochodzi do aktywacji substratu przyspieszającego lub ułatwiającego reakcję chemiczną degradacji zanieczyszczeń w postaci olejów, tłuszczów, mikroorganizmów lub neutralizacji nieprzyjemnych zapachów przy udziale światła, bez degradacji materiału katalizatora.

Do materiałów o własnościach fotokatalitycznych należą m.in. półprzewodnikowe tlenki metali takie jak TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , SnO_2 czy Bi_2O_3 [Wolkenstein, T. (1960). The electron theory of catalysis on semiconductors. In *Advances in Catalysis* (Vol. 12, pp. 189–264). Academic Press]. Obecnie, szczególnym zainteresowaniem w środowisku naukowym cieszą się nanomateriały jednowymiarowe (1D), których duża gęstość stanów energetycznych oraz nanometryczna średnica umożliwiają łatwe przemieszczanie się elektronów w kierunku określonym długością jednowymiarowej nanostruktury, co wpływa na ich znacznie lepsze własności fotokatalityczne, magnetyczne, elektryczne w porównaniu do pozostałych nanostruktur (zero, dwu i trój-wymiarowych).

SnO_2 jest tlenkiem półprzewodnikowym o szerokości przerwy energetycznej wynoszącej 3,1–3,7 eV, którego jednoczesne przewodnictwo i przezroczystość optyczna są unikatowymi cechami dla pierwiastków 14 grupy układu okresowego [Das, S., & Jayaraman, V. (2014). SnO_2 : A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66, 112–255]. Pierwsze doniesienia literaturowe na temat nanodrutów SnO_2 pojawiły się już w 2002 roku i zostały zaprezentowane przez zespół badawczy kierowany przez C. Xu, który wytworzył je metodą termicznego rozkładu prekursora SnC_2O_4 i wykazał, że otrzymane nanodrutu SnO_2 były krystaliczne, a ich średnica wynosiła ok. 30 nm [Xu, C., Xu, G., Liu, Y., Zhao, X., & Wang, G. (2002). Preparation and characterization of SnO_2 nanorods by thermal decomposition of SnC_2O_4 precursor. *Scripta Materialia*, 46(11), 789–794]. Rok później, w 2003 roku w ośrodkach badawczych zajmujących się jednowymiarowymi nanomateriałami powstały dwie publikacje dotyczące wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur SnO_2 [Chen, Y., Ouyang, X., Zhang, K., Pan, D., Zhang, S., Wang, B., & Hou, J. G. (2003). Bulk-quantity synthesis and self-catalytic VLS growth of SnO_2 nanowires by lower-temperature evaporation. *Chemical Physics Letters*, 369(1–2), 16–20., C., Zhao, X., Liu, S., & Wang, G. (2003). Large-scale synthesis of rutile SnO_2 nanorods. *Solid state communications*, 125(6), 301–304] i dwie publikacje prezentujące wytwarzanie nanotaśm metodą odparowania termicznego proszku cyny [Sun, S. H., Meng, G. W., Zhang, G. X., Gao, T., Geng, B. Y., Zhang, L. D., & Zuo, J. (2003). Raman scattering study of rutile SnO_2 nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. *Chemical physics letters*, 376(1–2), 103–107] i oksydacji cyny w temperaturze od 1080 do 1250°C [Ma, X. L., Li, Y., & Zhu, Y. L. (2003). Growth mode of the SnO_2 nanobelts synthesized by rapid oxidation. *Chemical Physics Letters*, 376(5–6), 794–798]. Autorzy każdej z powyższych publikacji jednoznacznie wskazali, że jednowymiarowe nanostruktury SnO_2 powstają przez wzrost kryształu z wykorzystaniem mechanizmu vapour-liquid-solid (VLS). Z każdym następnym rokiem w porównaniu do poprzedniego następował niemalże dwukrotny wzrost ilości publikacji dotyczących wytwarzania nanomateriałów 1D z SnO_2 następującymi metodami: synteza według szablonu, metoda hydrotermalna, metoda VLS, oraz metoda będąca połączeniem elektroprzędzenia i metody zol-żel. W 2006 roku zespół badawczy pod kierownictwem N. Dharmaraj jako pierwszy zaprezentował metodę wytwarzania nanowłókien SnO_2 polegającą na elektroprzędzeniu nanodrutów kompozytowych PVA/ SnO_2 , a następnie poddaniu ich kalcynacji w temperaturach równych 300, 400, 500 i 600°C, wykorzystując w tym celu roztwór przewodzący PVA/DMF/EtOH/ $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, co pozwoliło uzyskać nanowłókna o średnicy mieszczącej się w zakresie 100–150 nm [Dharmaraj, N., Kim, C. H., Kim, K. W., Kim, H. Y., & Suh, E. K. (2006). Spectral studies of SnO_2 nanofibres prepared by electrospinning method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(1), 136–140]. Dwa lata później, w 2008 roku ukazała się publikacja [Zhang, Y., He, X., Li, J., Miao, Z., & Huang, F. (2008). Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO_2 nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1), 67–73] chińskiego zespołu badawczego, w której przedstawiono otrzymywanie nanowłókien SnO_2 metodą elektroprzędzenia z roztworu PVA/DMF/EtOH/ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ przy zastosowaniu napięcia i odległości elektrody od kolektora odpowiednio 5 kV i 5 mm, suszenia i kalcynacji w 700°C. Autorzy wykazali, że mikroczytnik pokryty nanowłóknami SnO_2 wytworzonymi powyższym sposobem charakteryzuje się bardzo dobrymi własnościami wykrywania etanolu w 330°C – krótki czas odpowiedzi

(<14 s), niski próg detekcji (< 10 ppm), duża powtarzalność. W 2009 roku Q. Qi wraz z zespołem opisał badanie [Qi, Q., Zhang, T., Liu, L., Zheng, X., & Lu, G. (2009). Improved NH₃, C₂H₅OH, and CH₃COCH₃ sensing properties of SnO₂ nanofibers by adding block copolymer P123. *Sensors and actuators B: chemical*, 141(1), 17–178] dotyczące wytwarzania nanodrutów SnO₂ metodą elektroprzędzenia z zastosowaniem kopolimeru blokowego P123, jako dodatku do roztworu przewodzącego PVP/DMF/EtOH/SnCl₂·2H₂O. Na podstawie obserwacji morfologii, struktury i pomiaru powierzchni właściwej metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) zauważono, że włókna SnO₂ otrzymane po procesie kalcynacji mają średnicę z zakresu od 80 do 150 nm i charakteryzują się dużym stosunkiem powierzchni do objętości, dzięki czemu zwiększa się powierzchnia kontaktu z gazem. Ponadto, pomiary wykrywania gazów NH₃, C₂H₅OH, i CH₃COCH₃ przez nanowłókna SnO₂ wytworzone przez Q. Qi i współpracowników wykazały dobre własności sensoryczne dla każdego z wykrywanych gazów. Przyczyną obserwowanego przez autorów zjawiska jest duża porowatość i powierzchnia właściwa nanomateriału, która umożliwia lepszą adsorpcję gazu na powierzchni włókna.

Równie interesującym, co tlenek cyny pod względem własności fotokatalitycznych jest tlenek bizmutu, który jest półprzewodnikiem o wysokim współczynniku załamania światła, stałej dielektrycznej i szerokości przerwy energetycznej rzędu 2–3,96 eV i może być wytwarzany w postaci jednowymiarowych nanodrutów, co po raz pierwszy zaprezentował w 2007 roku zespół kierowany przez X. P. Shen [Shen, X. P., Wu, S. K., Zhao, H., & Liu, Q. (2007). Synthesis of single-crystalline Bi₂O₃ nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 39(1), 133–136.], który metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym (APCVD) wytworzył krystaliczne nanowłókna β-Bi₂O₃ o średnicach mieszczących się w zakresie 50–100 nm. W tym samym czasie koreański zespół badawczy pod kierownictwem H. W. Kim opracował wytwarzanie nanodrutów Bi₂O₃ metodą metaloorganicznego chemicznego osadzania z fazy gazowej (MOCVD) i w badaniach fotoluminescencji wykazał, że mają one większą intensywność emisji promieniowania niż Bi₂O₃ o strukturze klastrowej [Kim, H. W., Lee, J. W., & Shim, S. H. (2007). Study of Bi₂O₃ nanorods grown using the MOCVD technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126(1), 306–310.]. W kolejnych dwóch latach, tj 2008 i 2009 zespół badawczy z Chin pod kierownictwem C. Wang w dwóch publikacjach zaprezentował wyniki swojej pracy [Wang, C., Shao, C., Liu, Y., & Zhang, L. (2008). Photocatalytic properties BiOCl and Bi₂O₃ nanofibers prepared by electrospinning. *Scripta Materialia*, 59(3), 332–335, Wang, C., Shao, C., Wang, L., Zhang, L., Li, X., & Liu, Y. (2009). Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi₂O₃ nanofibers. *Journal of colloid and interface science*, 333(1), 242–248.] dotyczące wytwarzania metodą elektroprzędzenia z roztworu PAN/DMF/Bi(NO₃)₃ i kalcynacji, jednowymiarowych ceramicznych nanostruktur Bi₂O₃. W pracach wykazano, że otrzymane krystaliczne włókna tlenku bizmutu o średnicach w zakresie 70–100 nm charakteryzują się dużą aktywnością fotokatalityczną rozkładu rodaminu B w świetle UV. Dodatkowo w 2008 roku, w Chinach zgłoszono patent [CN101311360A] dotyczący wytwarzania metodą hydrotermalną jednowymiarowego nanomateriału w postaci pojedynczych kryształów tlenku bizmutu, które według autorów patentu mogą być z powodzeniem wykorzystane przy produkcji sensorów oraz jako materiały do procesów fotokatalizy. Następne publikacje dotyczące wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur z Bi₂O₃ pojawiły się w 2011 roku. Yeon-Woong Park wraz ze współpracownikami wskazał na duże możliwości wykrywania tlenku azotu przez krystaliczne nanodrutu Bi₂O₃ osadzone i utleniane na podłożu Bi-Al [Park, Y. W., Jung, H. J., & Yoon, S. G. (2011). Bi₂O₃ nanowire growth from high-density Bi nanowires grown at a low temperature using aluminum-bismuth co-deposited films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 709–714.]. W tym samym czasie, zespół pod kierownictwem C. Wu wykorzystując dwuetapową metodę hydrotermalną korzystając z azotanu bizmutu oraz siarczanu i wodorotlenku sodu przygotował nanodrutu Bi₂O₃ o średnicy ok. 40 nm i wykazał możliwość ich zastosowania w fotodegradacji barwnika rodaminu B. Badania optyczne nanodrutów α-Bi₂O₃ wykonane przy użyciu spektrometru UV-VIS przez dwuosobowy zespół z National Dong Hwa University wykazały, że szerokość przerwy energetycznej nanodrutów α-Bi₂O₃ wynosi ok. 2,86 eV, co wskazuje na ich potencjalne możliwości aplikacyjne jako fotokatalizatory [Tien, L. C., & Lai, Y. C. (2014). Nucleation control and growth mechanism of pure α-Bi₂O₃ nanowires. *Applied Surface Science*, 290, 131–136]. W 2015 roku międzynarodowy zespół badawczy pod kierownictwem S. Sood opublikował wyniki swojej pracy [Sood, S., Umar, A., Mehta, S. K., & Kansal, S. K. (2015). α-Bi₂O₃ nanorods: an efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2, 4, 6-trichlorophenol. *Ceramics International*, 41(3), 3355–3364.] związane z wytwarzaniem nanoprętów α-Bi₂O₃ charakteryzujących się wysoką czystością, przy wykorzystaniu metody sonochemicznej. Otrzymane w ten sposób jednowymiarowe nanomateriały

o średnicach z przedziału 100–120 nm charakteryzowały się szerokością przerwy energetycznej rzędu 2,77 eV. Ponadto, nanodruły te wykazywały wysoką aktywność fotokatalityczną podczas analizy fotodegradacji szkodliwego barwnika rodaminę B i herbicydu 2,4,6-TCP. Kolejna publikacja poruszająca tematykę niedomieszkowanych jednowymiarowych nanomateriałów opartych na tlenku bizmutu ukazała się w 2018 roku i prezentowała ultracienkie nanodruły Bi_2O_3 o średnicy rzędu 10 nm, które mogą znaleźć zastosowanie jako elementy do produkcji superkondensatorów [Qiu, Y., Fan, H., Chang, X., Dang, H., Luo, Q., & Cheng, Z. (2018). Novel ultrathin Bi_2O_3 nanowires for supercapacitor electrode materials with high performance. *Applied Surface Science*, 434, 16–20].

Dalsze badania nad własnościami fotokatalitycznymi doprowadziły naukowców do wniosku, że możliwe jest polepszenie aktywności fotokatalitycznej korzystając z utworzenia heterozłącza przez połączenie dwóch lub więcej półprzewodnikowych tlenków w różnych konfiguracjach. Wykorzystanie utworzenia heterozłącza poprzez połączenie $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ przedstawili w 2019 w swojej pracy [Wang, K., Qian, Z., & Guo, W. (2019). Multi-heterojunction of $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ nanofibers: Facile fabrication with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 111, 202–211] K. Wang, Z. Qian i W. Guo, którzy metodą elektroprzędzenia z roztworu i trawienia jonowego wytworzyli multiheterozłącza o wysokiej skuteczności rozdzielania par elektron-dziura, co w znacznym stopniu wpłynęło na własności fotokatalityczne materiału. Analiza morfologii wykazała, że materiał ma postać długich nanowłókien $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o średnicy ok. 200 nm z nanoarkuszami BiOI na powierzchni. Aktywność fotokatalityczną multiheterozłącza zbadano przez analizę fotodegradacji oranżu metylowego (MO) i jonów Cr (VI) pod działaniem światła widzialnego. Zaobserwowano, że nanowłókna w postaci multiheterozłącza $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ wykazywały lepszą aktywność fotokatalityczną niż niedomieszkowane SnO_2 i Bi_2O_3 . Również w 2019 roku, chiński zespół badawczy przedstawił patent [CN109382088A] opisujący nanokompozytowy materiał w postaci aglomeratu nanocząstek $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ powstałych w wyniku wygrzewania w piecu roztworów $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ o różnych stężeniach, w temperaturze 150°C z kolejnym suszeniem. Autorzy wykazali zwiększone własności fotokatalityczne opracowanego nanomateriału i jako możliwe zastosowanie wskazali oczyszczanie wody w wyniku fotodegradacji barwnika rodaminę B.

Mając na uwadze przytoczone powyżej przykłady, stwierdzono nieoczekiwanie, podczas prowadzonych prac badawczych, że poddając procesowi elektroprzędzenia roztwór polimerowy PVP/DMF/EtOH o stężeniu masowym polimeru od 5 do 15% w stosunku do masy rozpuszczalników, zawierający jednocześnie prekursor Bi(NO_3) $_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, możliwe jest wytworzenie innowacyjnych, unikatowych w skali światowej, kompozytowych nanowłókien PVP/ $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, które w wyniku procesu kalcynacji stają się jednowymiarowymi nanomateriałami w postaci krystalicznych nanodrutów $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o stężeniu masowym tlenku bizmutu od 10 do 70% względem tlenku cyny. Ponadto zauważono, że zarówno parametry procesu elektroprzędzenia nanowłókien kompozytowych jak i temperatura procesu kalcynacji mają znaczący wpływ na własności optyczne otrzymanych hybrydowych nanomateriałów, a w szczególności na aktywność fotokatalityczną.

Celem wynalazku jest jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o stężeniu masowym tlenku bizmutu względem tlenku cyny wynoszącym od 10 do 70%, średnicy od 5 do 900 nm i długości do 10 μm oraz sposób jego wytwarzania.

Jednowymiarowy hybrydowy nanomateriał według wynalazku charakteryzuje się tym, że strukturę stanowią półprzewodnikowe tlenki SnO_2 i Bi_2O_3 o stężeniu masowym tlenku bizmutu względem tlenku cyny od 10 do 70%, średnicy 5–900 nm i długości do 4 μm .

Sposób wytwarzania jednowymiarowego hybrydowego nanomateriału polega na tym, że do rozpuszczalnika w postaci mieszaniny *N,N*-Dimetyloformamidu (DMF) i etanolu w stosunku masowym DMF względem etanolu o stężeniu w zakresie 40–60%, dodaje się poliwinylpirolidonu w stężeniu masowym od 5 do 15% względem rozpuszczalników, po czym poddaje się mieszaninę mechanicznemu przy pomocy mieszadła magnetycznego w czasie 1 do 24 godzin, do utworzenia roztworu polimerowego, następnie do roztworu dodaje się prekursor tlenków Bi(NO_3) $_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu masowym Bi(NO_3) $_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ od 10 do 50% w stosunku do masy całkowitej prekursorów i kontynuuje mieszanie w czasie 1–24 h, tak przygotowany roztwór przędzalniczy poddaje się procesowi elektroprzędzenia przy parametrach: różnica potencjałów pomiędzy elektrodami zawierająca się w przedziale od 10 do 30 kV, odległość pomiędzy elektrodami wynosząca od 10 do 25 cm, szybkość podawania roztworu od 0,5 do 5 ml/h, po czym kalcynuje w temperaturze od 500°C do 800°C rozpoczynając od temperatury pokojowej, w atmosferze powietrza w czasie od 2 do 10 h, stosując szybkość grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Otrzymane w ten sposób nanostruktury charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami fotokatalitycznymi dzięki utworzeniu heterozłącza, co umożliwi zastosowanie tego typu materiałów w inżynierii środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem technik oczyszczania wody z bakterii, grzybów, pozostałości leków i hormonów, a także zanieczyszczeń w postaci barwników, rozkładanych w procesie fotokatalizy na prostsze i nieszkodliwe związki lub pierwiastki.

Wynalazek objaśniono poniższymi przykładami wykonania.

Przykład 1

Materiał według wynalazku zawiera dwa półprzewodnikowe tlenki SnO_2 oraz Bi_2O_3 o udziale masowym tlenku bizmutu względem tlenku cyny wynoszącym 10 do 70% oraz o największej średnicy równej 900 nm i długości 10 μm .

Przykład 2

Jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o średnicy 800 nm i długości pojedynczej nanostruktury 10 μm oraz udziale masowym Bi_2O_3 20% względem SnO_2 otrzymuje się następująco.

Do rozpuszczalnika w postaci mieszaniny 5 ml *N,N*-Dimetyloformamidu i 5 ml etanolu dodaje się 1 g poliwinylpirolidonu, a następnie poddaje się mieszaniną przy pomocy mieszadła magnetycznego w czasie korzystnie 12 godzin. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się prekursor tlenku bizmutu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 0,2 g i tlenku cyny $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 0,8 g i kontynuuje mieszanie przez 24 h. Przygotowany w ten sposób roztwór przedzalnicy poddaje się procesowi elektroprądzenia w polu elektrostatycznym przy zastosowaniu odległości pomiędzy elektrodami wynoszącej 10 cm, różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami równej 30 kV oraz szybkości podawania roztworu równej 0,5 ml/h. Następnie, kompozytowe nanowłókna PVP/ $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ poddaje się procesowi kalcynacji w temperaturze 550°C w atmosferze powietrza przez 2 h, stosując szybkość grzania 10°C/min, rozpoczynając od temperatury pokojowej. W efekcie końcowym otrzymuje się hybrydowe nanomateriały ID $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o 20% stężeniu masowym Bi_2O_3 i średniej wartości średnicy wynoszącej 520 nm.

Przykład 3

Jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o średnicy 900 nm i długości pojedynczej nanostruktury 10 μm oraz udziale masowym Bi_2O_3 30% względem SnO_2 otrzymuje się następująco: do rozpuszczalnika w postaci mieszaniny 10 ml *N,N*-Dimetyloformamidu i 10,5 ml etanolu dodaje się 1,5 g poliwinylpirolidonu, następnie poddaje się mieszaniną przy pomocy mieszadła magnetycznego w czasie 13 godzin. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się prekursor tlenku bizmutu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 0,4 g i tlenku cyny $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 1,2 g i kontynuuje mieszanie w czasie 1 godziny. Przygotowany w ten sposób roztwór przedzalnicy poddaje się procesowi elektroprądzenia w polu elektrostatycznym przy zastosowaniu odległości pomiędzy elektrodami wynoszącej 25 cm, różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami równej 19 kV oraz szybkości podawania roztworu równej 5,0 ml/h. Następnie kompozytowe nanowłókna PVP/ $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ poddaje się procesowi kalcynacji w temperaturze 500°C w atmosferze powietrza przez 5 h, stosując szybkość grzania 10°C/min rozpoczynając od temperatury pokojowej. W efekcie końcowym otrzymuje się hybrydowe nanomateriały ID $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o 30% stężeniu masowym Bi_2O_3 względem SnO_2 i średniej wartości średnicy wynoszącej 410 nm.

Przykład 4

Jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o średnicy 600 nm i długości pojedynczej nanostruktury 3 μm oraz udziale masowym Bi_2O_3 40% względem SnO_2 otrzymuje się następująco. Do rozpuszczalnika w postaci mieszaniny 11 ml *N,N*-Dimetyloformamidu 12 ml etanolu dodaje się 3,2 g poliwinylpirolidonu, następnie poddaje się mieszaniną przy pomocy mieszadła magnetycznego w czasie 14 godzin. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się prekursor tlenku bizmutu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 1 g i tlenku cyny $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 1,4 g i kontynuuje mieszanie przez 24 godziny. Przygotowany w ten sposób roztwór przedzalnicy poddaje się procesowi elektroprądzenia w polu elektrostatycznym przy zastosowaniu odległości pomiędzy elektrodami wynoszącej 20 cm, różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami równej 20 kV oraz szybkości podawania roztworu równej 1,5 ml/h. Kompozytowe nanowłókna PVP/ $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ poddaje się procesowi kalcynacji w temperaturze 650°C w atmosferze powietrza przez 3,5 h, stosując szybkość grzania 10°C/min rozpoczynając od temperatury pokojowej. W efekcie końcowym otrzymuje się hybrydowe nanomateriały ID $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o 40% stężeniu masowym Bi_2O_3 względem SnO_2 i średniej wartości średnicy wynoszącej 280 nm.

Przykład 5

Jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o średnicy 400 nm i długości pojedynczej nanostruktury 3 μm oraz udziale masowym Bi_2O_3 45% względem SnO_2 otrzymuje się następująco. Do rozpuszczalnika w postaci mieszaniny 11 ml *N,N*-Dimetyloformamidu i 9 ml etanolu dodaje się 2,0 g

poliwinylpirolidonu, następnie poddaje się mieszaniu przy pomocy mieszadła magnetycznego w czasie 19 godzin. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się prekursor tlenku bizmutu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 0,9 g i tlenku cyny $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 1,1 g i kontynuuje mieszanie przez 4 godziny. Przygotowany w ten sposób roztwór przewodniczący poddaje się procesowi elektroprzędzenia w polu elektrostatycznym przy zastosowaniu odległości pomiędzy elektrodami wynoszącej 20 cm, różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami równej 11 kV oraz szybkości podawania roztworu równej 1,0 ml/h. W kolejnym kroku, kompozytowe nanowłókna PVP/ $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ poddaje się procesowi kalcynacji w temperaturze 800°C w atmosferze powietrza przez 10 h, stosując szybkość grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ rozpoczynając od temperatury pokojowej. W efekcie końcowym otrzymuje się hybrydowe nanomateriały ID $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o 45% stężeniu masowym Bi_2O_3 względem SnO_2 i średniej wartości średnicy wynoszącej 180 nm.

Przykład 6

Jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o średnicy 550 nm i długości pojedynczej nanostruktury $2\ \mu\text{m}$ oraz udziale masowym Bi_2O_3 50% względem SnO_2 otrzymuje się następująco. Do rozpuszczalnika w postaci mieszaniny 9 ml *N,N*-Dimetyloformamidu i 10 ml etanolu dodaje się 2,6 g poliwinylpirolidonu, następnie poddaje się mieszaniu przy pomocy mieszadła magnetycznego w czasie 7 godzin. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się prekursor tlenku bizmutu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 1,1 g i tlenku cyny $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w ilości 1,1 g i kontynuuje mieszanie przez 18 godzin. Przygotowany w ten sposób roztwór przewodniczący poddaje się procesowi elektroprzędzenia w polu elektrostatycznym przy zastosowaniu odległości pomiędzy elektrodami wynoszącej 19 cm, różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami równej 20 kV oraz szybkości podawania roztworu równej 1,1 ml/h. W następnym kroku, kompozytowe nanowłókna PVP/ $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ poddaje się procesowi kalcynacji w temperaturze 700°C w atmosferze powietrza przez 7 h, stosując szybkość grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ rozpoczynając od temperatury pokojowej. W efekcie końcowym otrzymuje się hybrydowe nanomateriały ID $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o 50% stężeniu masowym Bi_2O_3 względem SnO_2 i średniej wartości średnicy wynoszącej 300 nm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Jednowymiarowy nanomateriał hybrydowy **znamienny tym**, że strukturę stanowią półprzewodnikowe tlenki SnO_2 i Bi_2O_3 o stężeniu masowym tlenku bizmutu względem tlenku cyny od 10 do 70%, średnicy 5–900 nm i długości do $4\ \mu\text{m}$.
2. Sposób wytwarzania jednowymiarowego nanomateriału hybrydowego **znamienny tym**, że do rozpuszczalnika w postaci mieszaniny *N,N*-Dimetyloformamidu (DMF) i etanolu w stosunku masowym DMF względem etanolu o stężeniu w zakresie 40–60%, dodaje się poliwinylpirolidonu w stężeniu masowym od 5 do 15% względem rozpuszczalników, po czym poddaje się mieszaniu mechanicznemu przy pomocy mieszadła magnetycznego w czasie 1 do 24 godzin, do utworzenia roztworu polimerowego, następnie do roztworu dodaje się prekursor tlenków $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu masowym $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ od 10 do 50% w stosunku do masy całkowitej prekursorów i kontynuuje mieszanie w czasie 1–24 h, tak przygotowany roztwór przewodniczący poddaje się procesowi elektroprzędzenia przy parametrach: różnica potencjałów pomiędzy elektrodami zawierająca się w przedziale od 10 do 30 kV, odległość pomiędzy elektrodami wynosząca od 10 do 25 cm, szybkość podawania roztworu od 0,5 do 5 ml/h, po czym kalcynuje w temperaturze od 500°C do 800°C rozpoczynając od temperatury pokojowej, w atmosferze powietrza w czasie od 2 do 10 h, stosując szybkość grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$.