

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **214330**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **386752**

(51) Int.Cl.
C01B 31/02 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **09.12.2008**

(54) **Sposób otrzymywania hybrydowego nanomateriału zawierającego nanokrystaliny składające się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego w nanorurkach węglowych i postać fizyczna tego materiału**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.06.2010 BUP 13/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.07.2013 WUP 07/13

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MARIAN NOWAK, Katowice, PL
MARCIN JESIONEK, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziólkowska

PL 214330 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania hybrydowego nanomateriału zawierającego nanokrystaliny składające się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego w nanorurkach węglowych i postać fizyczna tego materiału.

Nanorurki węglowe zostały odkryte w 1991 r.. W kolejnych latach sukcesywnie odkrywano coraz to nowe ich ciekawe własności o potencjalnie ważnych zastosowaniach. Między innymi w 1997 r. odkryto silną adsorbcję wodoru w nanorurkach węglowych i zaproponowano je jako materiał do bezpiecznego magazynowania wodoru w rozwijającej się energetyce wodorowej, w 1995 r. zaobserwowano przydatność nanorurek węglowych jako materiału do emisji elektronów, a w 2001 r. wykryto nadprzewodzące własności elektryczne nanorurek węglowych. Celem poprawy lub zmiany własności nanorurek węglowych rozpoczęto prace nad ich wypełnianiem różnymi materiałami. Między innymi w 1998 r. opracowano sposób wypełnienia nanorurek węglowych związkami zawierającymi atomy VII grupy układu okresowego oraz atomy uranu. Opisano między innymi struktury hybrydowe zawierające we wnętrzu nanorurek węglowych nanokrystaliny UCl_3 , UCl_4 , $LaCl_3$, $ZrCl_3$, $PuBr_3$, BaI_2 , BaI_4 , BaI_6 , LaI_3 , LaI_x oraz $AgCl_{1-x}I_x$. Badania nad tymi strukturami są intensywnie prowadzone na całym świecie.

Należy zauważyć, iż związki chemiczne $A^VB^VIC^{VII}$ (gdzie np. $A=Bi, Sb, As, B=Se, S, Te, C=Br, I, Cl$) składające się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego, posiadają równie interesujące jak i potencjalnie ważne własności jak wymienione materiały MC_x^{VII} , (gdzie np. $M=U, La, Zr, Ba, Pu, Ag, C=Br, I, Cl$). Sposoby otrzymywania związków chemicznych $A^VB^VIC^{VII}$ są znane od prawie dwustu lat. Najdokładniej zbadanym związkiem tego typu jest jodosiarczek antymonu $SbSI$. Materiał ten stał się obiektem intensywnych badań prowadzonych po dziś dzień po odkryciu w 1960 r. jego półprzewodnikowych, a w 1962 r. ferroelektrycznych własności. $SbSI$ posiada najwyższą temperaturę fazowego przejścia ferroelektrycznego spośród wszystkich związków grupy $A^VB^VIC^{VII}$. Jest on również dobrym materiałem do zastosowań akustoelektrycznych ze względu na duży współczynnik sprzężenia elektromechanicznego $k=0.7-0.9$ w ferrofazie oraz do zastosowań optoelektrycznych z powodu występującego w nim silnego zjawiska elektrooptycznego, optycznej nieliniowości, efektu fotodomenowego z pamięcią, znacznego przesunięcia krawędzi absorpcji z temperaturą, piroelektryczności, fotoprzewodnictwa oraz ze względu na przezroczystość w podczerwieni. Podstawową wadą $SbSI$ podobnie jak i innych materiałów $A^VB^VIC^{VII}$ jest to, że ze względu na silną anizotropię monokryształy mają postać igieł o bardzo małym przekroju i dużej łupliwości, co utrudnia ich praktyczne zastosowanie. Materiał ten został otrzymany także w postaci: polikryształów, ceramik, proszków, cienkich warstw oraz nanokryształów. Te ostatnie uzyskiwano poprzez zatopienie w żywicach epoksydowych zmielonych monokryształów, poprzez bezpośrednie wytwarzanie technikami zol-żel w szklach $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$; oraz TiO_2 lub metodą ultrasonochemiczną.

Typowa reakcja syntezy $SbSI$ z elementarnych składników lub ich związków zgodnie z literaturą jest prowadzona w temperaturze około 673 K, a otrzymany materiał jest homogenizowany w tej lub wyższej temperaturze przez kilka do kilkudziesięciu godzin. W przypadku metody ultrasonochemicznej synteza może być prowadzona w niższych temperaturach i w czasie znacznie krótszym.

Podobnie prowadzono syntezę i otrzymywanie pozostałych związków grupy $A^VB^VIC^{VII}$.

Sposób według wynalazku polega na tym, że substancje wyjściowe w postaci mieszaniny atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego lub ich związków, po uprzednim rozdrobnieniu poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych w środowisku ciekłym zawierającym nanorurki węglowe w temperaturze niższej niż temperatura topnienia substancji wyjściowych. Jako ciecz stosuje się ciecze polarne jak i niepolarne. np. etanol, metanol, wodę lub toluen. Skład mieszaniny dobiera się zgodnie ze stechiometrią odpowiednią dla danego związku $A^VB^VIC^{VII}$, przy uwzględnieniu odpowiedniej ilości jodu rozpuszczonego w użytej cieczy. Otrzymany materiał według wynalazku składa się z nanorurek węglowych i wypełniających je monokrystalicznych nanodrutów o wymiarze poprzecznym od $5 \cdot 10^9$ m do 10^6 m oraz o długości do $7 \cdot 10^5$ m. Wymiary te odpowiadają wewnętrznej średnicy oraz długości danej nanorurki węglowej. Materiał ten wydziela się z cieczy poprzez odwirowanie a następnie odparowanie cieczy.

Materiał hybrydowy według wynalazku może być użyty jako produkt wyjściowy do otrzymywania nanoprzełączników oraz elektrod.

P r z y k ł a d: W próbkach termisilowych umieszczano stechiometryczną mieszaninę Sb (0,380 g), S (0,099 g) oraz I (0,394 g), a także 0,282 g nanorurek węglowych. Probówki zalewano alkoholem etylowym o objętości 40 ml. Probówkę umieszczano w płuczce ultradźwiękowej wypełnio-

nej wodą o temperaturze 323 K i poddawano działaniu fali ultradźwiękowej o częstotliwości 40 kHz i mocy skutecznej 40 W. Proces prowadzono przez czas około 3 godziny, aż do utworzenia jednorodnej substancji. Otrzymany materiał poddano badaniom mikroskopem elektronowym, mikroanalizatorem rentgenowskim, proszkowym dyfraktometrem rentgenowskim a także dyfuzyjnym reflektometrem optycznym. Stwierdzono, iż nanorurki węglowe są wypełnione nanokrystalicznym SbSI w postaci nanodrutów o wymiarze poprzecznym odpowiadającym średnicy nanorurek węglowych (około 70-90 nm) i długości w przedziale od setek nanometrów do mikrometrów (w zależności od długości nanorurki węglowej). Skład chemiczny nanokryształów odpowiadał SbSI. Dyfraktogram rentgenowski ujawnił stałe sieciowe materiału hybrydowego jako odpowiadające stałym sieciowym monokryształów SbSI oraz stałym sieciowym nanorurek węglowych. Optyczna przerwa energetyczna materiału hybrydowego w temperaturze pokojowej jest równa około 1,87 eV, co odpowiada wartości pośredniej przerw energetycznych dla światła o różnej polaryzacji pochłanianego w monokrystalicznym SbSI.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania hybrydowego nanomateriału zawierającego nanokrystalicity składające się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego w nanorurkach węglowych, **znamienny tym**, że substancje wyjściowe poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych w środowisku ciekłym zawierającym nanorurki węglowe w temperaturze niższej niż temperatura topnienia substancji wyjściowych i uzyskuje się zaenkapsulowane w tychże nanorurkach nanowłókna związku półprzewodnikowego.

2. Sposób otrzymywania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się ciecz polarną.

3. Sposób otrzymywania według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się ciecz niepolarną.

4. Postać fizyczna hybrydowego nanomateriału zawierającego nanokrystalicity składające się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego, **znamienna tym**, że stanowi zaenkapsulowane w nanorurkach węglowych nanokrystalicity o wymiarze poprzecznym od $5 \cdot 10^{-9}$ m do 10^{-6} m oraz o długości do $7 \cdot 10^{-5}$ m.

