

Elektroprzędzenie nanowłókien Bi_2O_3

D. Kosmalska ^a, W. Matysiak ^a, T. Tański ^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: wiktormatysiak@polsl.pl

Streszczenie: Celem badań było wytworzenie jednowymiarowych struktur Bi_2O_3 wykorzystując metody zol-żel oraz elektroprzędzenia z roztworu poliakrylonitrylu (PAN), dimetyloformamidu (DMF) oraz azotanu bizmutu (III) ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$). Otrzymane włókniste maty kompozytowe poddano suszeniu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie procesowi kalcynacji w powietrzu w dwóch temperaturach: 400°C i 600°C . Analiza morfologii powierzchni została przeprowadzona przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS. Badania wykazały obecność pierwiastków wchodzących w skład związku tlenku bizmutu (III) (Bi_2O_3) i poliakrylonitrylu (PAN). Poddanie kalcynacji nanowłókien w temperaturach 400°C oraz 600°C doprowadziło do otrzymania tlenkowych, podłużnych struktur, charakteryzujących się średnicami mniejszymi (~ 70 nm) od nanowłókien kompozytowych (~ 110 nm) oraz bardziej jednorodną morfologią. Uzyskane wyniki badań jednowymiarowych struktur Bi_2O_3 stanowią dobry punkt wyjściowy do dalszego badania i opracowywania nanomateriałów na bazie tlenku bizmutu (III), które mogą być aplikowane w elementach wykorzystujących zjawisko fotokatalizy.

Abstract: The aim of the research was the creation of ceramic Bi_2O_3 nanotubes using the sol-gel method and electrospinning method from precursor mixture polyacrylonitrile (PAN)/bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)/ethanol (EtOH) [1-3]. The obtained composite nanofibers were subjected to drying at room temperature for 24 hours and then were calcined in the air at two temperatures: 400°C and 600°C . The optical and structural properties of ceramic Bi_2O_3 nanotubes were determined for calcination temperatures. The ceramic Bi_2O_3 nanotubes have been characterized by using techniques such as powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), high-resolution transmission electron microscopy (TEM). The tests revealed the presence of bismuth (III) oxide (Bi_2O_3) and polyacrylonitrile (PAN) compounds. Calcination of nanofibres at 400°C and 600°C resulted in oxide, longitudinal structures characterized by smaller diameters (~ 70 nm) from composite nanofibres (~ 110 nm) and more homogeneous morphology. The obtained results of studies of one-dimensional structures of Bi_2O_3 are a good starting point for the further study and development of nanomaterials based on bismuth (III) oxide, which can be applied in elements using the phenomenon of photocatalysis.

Słowa kluczowe: Bi₂O₃, nanodrutu, nanowłókna, elektroprzędzenie, zol-żel, PAN

1. WSTĘP

Rozwój nanotechnologii w dzisiejszych czasach jest uzależniony od wyzwań i potrzeb, które są stawiane przez mocno rozwijający się przemysł. Projektowanie i produkcja nowych materiałów w skali nano otwiera nowe możliwości w zakresie wytwarzania innowacyjnych materiałów o ponadprzeciętnych własnościach.

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem badawczym i aplikacyjnym cieszą się nanomateriały tlenkowe, takie jak nanorurki [1], nanocząstki [2-4], nanodrutu [5], nanowłókna [6-8] oraz cienkie warstwy [9], charakteryzujące się niespotykanymi w materiałach konwencjonalnych własnościami fizycznymi i chemicznymi. Szczególnie badane są struktury półprzewodnikowe otrzymywane z tlenków prostych takich jak Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZnO, Bi₂O₃ [10-15] ze względu na ich powszechną dostępność na świecie oraz łatwość w zastosowaniu.

Nanostruktury są stosowane nie tylko jako dodatek mający polepszyć materiały inżynierskie. W obecnych czasach upatruje się rozwój przemysłu urządzeń elektrycznych, optoelektrycznych oraz energetycznych poprzez wytwarzanie i badanie jednowymiarowych struktur półprzewodnikowych [11, 16-18]. Ogromny potencjał nanomateriałów tlenkowych wiąże się z bardzo dobrymi własnościami fotokatalicznymi, które stanowią odpowiedź na potrzeby energetyczne XXI. Dodatkowo produkty reakcji są nieszkodliwe dla środowiska naturalnego, co otwiera możliwość wykorzystania struktur tlenkowych do degradowania toksyn w zanieczyszczonym powietrzu i wodzie [18].

Bizmut jest 83 pierwiastkiem w układzie okresowym o masie atomowej 208 u i tym samym jest najcięższym stabilnym pierwiastkiem występującym na ziemi. Interesującym związkiem, który tworzy Bi jest tlenek bizmutu (III). Bi₂O₃ jest półprzewodnikiem oznaczającym się doskonałymi własnościami optycznymi

i elektrycznymi, takimi jak wysoki współczynnik załamania światła oraz stała dielektryczna [19]. Charakteryzuje się pasmem zabronionym o wartości 2,47 eV, co czyni go atrakcyjnym materiałem fotokatalityczny [20-22]. Pomimo swoich zalet tlenek bizmutu (III) jest materiałem rzadko stosowanym w syntezie jednowymiarowych nanostruktur. Dość często wytwarzane są nanocząstki przy zastosowaniu syntezy zol-żel, natomiast nanodrutu najczęściej uzyskiwane są podczas wysokotemperaturowych procesów, jak chemiczne osadzanie z metali nieorganicznych (MOCVD) [23,24]

W poniższej pracy zostało opisane wytwarzanie włóknistej maty PAN/Bi₂O₃ otrzymanej w procesie elektroprzędzenia [16, 17, 25] nanowłókien z roztworu. Uzyskane nanowłókna zostały poddane procesowi kalcynacji w temperaturze 400°C oraz 600°C w celu otrzymania nanodrutów ceramicznych Bi₂O₃. Materiał został zbadany pod kątem składu chemicznego oraz morfologii przy pomocy mikroskopii skaningowej (SEM).

2. MATERIAŁY I METODOLOGIA

2.1. Materiały

Do przygotowania roztworu użyto: azotanu bizmutu (III) (Bi(NO₃)₃) dimetyloformamidu (DMF) oraz poliakrylonitrylu (PAN). Wszystkie odczynniki zostały dostarczone przez Sigma-Aldrich.

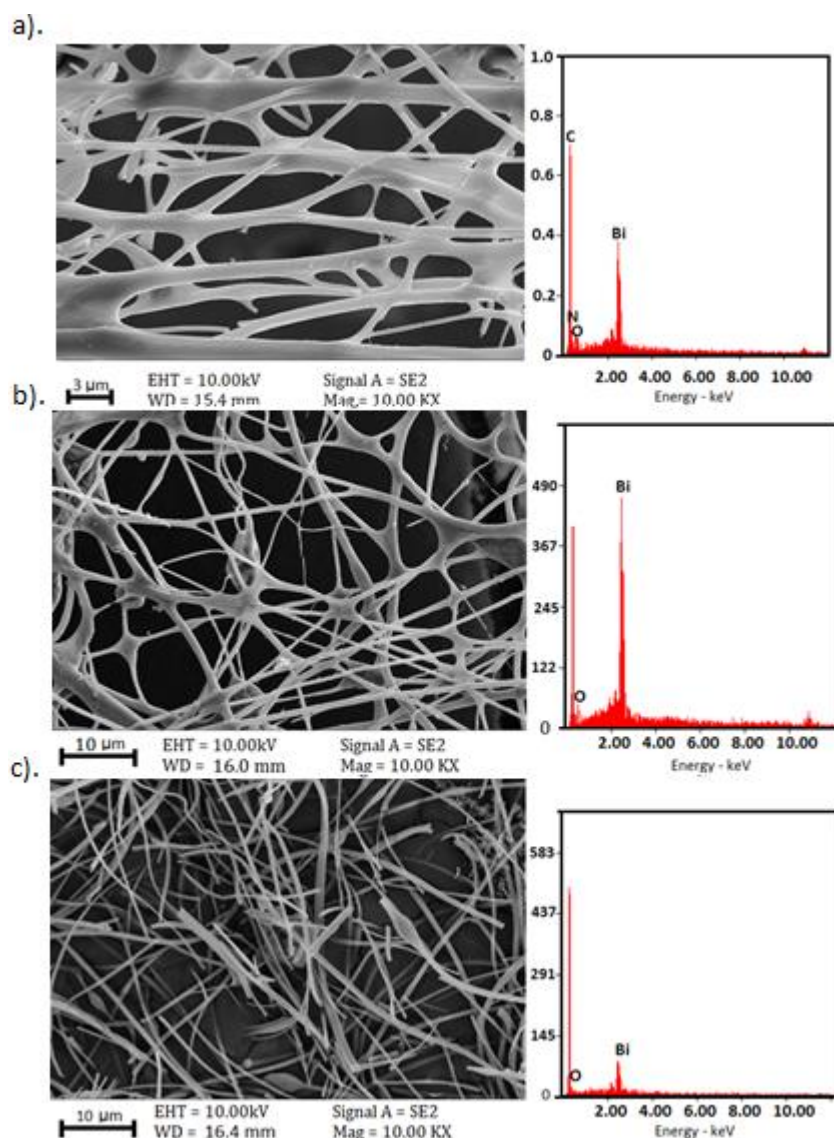
2.2. Metodologia

W pierwszym etapie przygotowania roztworu przewodniczącego sporządzono 13% roztwór poliakrylonitrylu w dimetyloformamidzie. W celu całkowitego rozpuszczenia polimeru roztwór został poddany procesowi mieszania przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie do 13% mieszaniny PAN/DMF dodano 1,5 grama $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ i pozostawiono do dalszego mieszania przez 24 godziny w celu uzyskania jednorodnego roztworu. Bezpośrednio po zakończeniu mieszania, roztwór został umieszczony w pompie urządzenia i poddany procesowi elektroprzędzenia. Nanowłókna otrzymano wykorzystując urządzenie FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-500. W procesie elektroprzędzenia zastosowano kolejno stałe parametry: odległość i napięcie pomiędzy dyszą a kolektorem (3.5 cm, 17kV) oraz szybkość przepływu roztworu wynoszącą 1,5 ml/h. Nanowłókna nanoszono na aluminiową folię w celu łatwiejszego przygotowania materiału do późniejszych badań. Wytworzone próbki pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej, a następnie poddano je kalcynacji w piecu rurowym PRC75 marki Czyłok, w temperaturze 400°C oraz 600°C, w atmosferze powietrza przez czas 6 godzin.

Wytworzone materiały zostały poddane analizie SEM przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 35 w celu identyfikacji morfologii struktury oraz ocenie wpływu procesu kalcynacji na uzyskane włókniste maty kompozytowe PAN/ Bi_2O_3 . Została dokonana również mikroanaliza rentgenowska EDS przy pomocy rentgenowskiego spektrometru Trident XM4 oraz pomiar średnic jednowymiarowych nanostruktur.

3. WYNIKI

Struktura oraz morfologia wytworzonych kompozytowych mat PAN/ Bi_2O_3 została przedstawiona na rysunku 1a. Uzyskane nanowłókna charakteryzują się bardzo rozbudowaną strukturą przypominającą sieć pajęczą. Na powierzchni włókien są zauważalne defekty, których obecność może świadczyć o złym doborze parametrów roztworów lub procesu. Rysunek 1b przedstawia nanodrut Bi_2O_3 kalcynowane w 400°C, charakteryzujące się mocno rozgałęzioną budową z licznymi defektami w postaci koralików. Na rysunku 1c znajdują się nanodrut Bi_2O_3 kalcynowane w 600°C. Struktury kalcynowane w 600°C są dużo cieńsze, prostsze i krótsze od kalcynowanych w 400°C. W morfologii drutów można zaobserwować obiekty o kształcie przypominającym wrzeciono lub koraliki. Jest to materiał włókna, który nie uległ formowaniu z powodu za niskiej lepkości roztworu. Otrzymany ceramiczny materiał w procesie kalcynacji charakteryzują się porowatą strukturą. Nanodrut prażony w 400°C są bardziej rozbudowane i są widocznie większe niż te wygrzewane w 600°C. Różnica w wielkości najprawdopodobniej wynika z mechanicznego rozdrobnienia podczas preparatyki badawczej.



Rysunek 1. Obraz SEM oraz widmo EDS wytworzonych materiałów: a) nanowłókna PAN/Bi₂O₃, b) nanodruty Bi₂O₃ kalcynowane w 400°C, c) nanodruty Bi₂O₃ kalcynowane w 600°C

Figure 1. SEM image and EDX spectrum of the produced materials: a) PAN/Bi₂O₃ nanofibers, b) Bi₂O₃ nanowires calcined at 400°C, c) Bi₂O₃ nanowires calcined at 600°C

W celu analizy składu chemicznego otrzymanych struktur z roztworu PAN/DMF/Bi(NO₃)₃ wykonano badania wykorzystując rentgenowski spektrometr EDS. Otrzymane widmo EDS z obszarów przedstawionych na rys.1. wykazało, że uzyskane nanowłókna oraz nanodruty odpowiadają składem chemicznym i stechiometrycznym związkom chemicznym użytych w procesie o czym świadczą piki Bi i O pochodzące od tlenku bizmutu oraz C i N pochodzące od materiału polimerowego PAN.

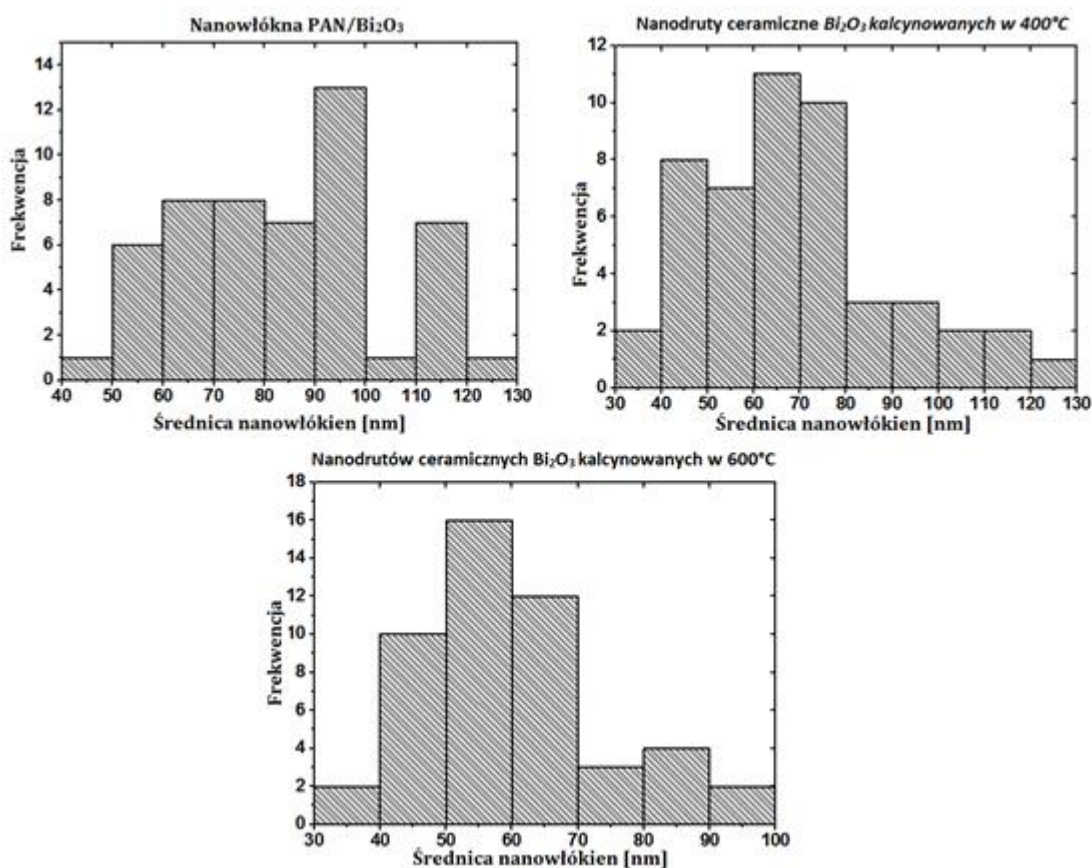
Rysunek 2 przedstawia rozkład średnic otrzymanych nanomateriał^ow. Proces kalcynacji włóknistych mat kompozytowych PAN/Bi₂O₃ w temperaturze 400°C i 600°C przez 6 godzin doprowadził do uzyskania czystych nanodrut^ow Bi₂O₃ o znacznie mniejszych średnicach w porównaniu do pierwotnych średnic nanowłóki^en. Średnia (tab.1) zmierzonych średnic

nanodrutów wygrzewanych w 600°C wynosiła około 58 nm w przeciwieństwie do włókien wygrzewanych w 400°C , gdzie średnia wynosiła 84 nm. Grubość drutów zmienia się wraz ze wzrostem temperatury co spowodowane może być degradacją materiału polimerowego. Największą grupę nanowłókien stanowią włókna o średnicach 90-100 nm, w materiałach podanych kalcynacji była to grupa o średnicach 60 - 70 nm.

Tablica 1. Średnie pomiary średnic wyprodukowanych materiałów [nm]

Table 1. Average measurements of diameters of materials produced given in nm

	Średnia [nm]
Nanowłókna PAN/ Bi_2O_3	117
Nanodrutu Bi_2O_3 kalcynowane w 400°C	84
Nanodrutu Bi_2O_3 kalcynowane w 600°C	58



Rysunek 2. Wyniki pomiarów średnic wytwarzanych materiałów [nm]

Figure 2. The results of measurements of diameters of materials produced [nm]

4. WNIOSKI

Stosując technikę elektroprzędzenia z roztworu w połączeniu z metoda zol-żel została przygotowana nanowłóknista mata kompozytowa PAN/ Bi_2O_3 , która została poddana suszeniu

oraz kalcynacji w 400°C i 600°C w wyniku, czego otrzymano nanodrutu Bi_2O_3 . Wyniki analizy morfologii i struktury wykazały, że otrzymano nanowłókna mocno rozgałęzione o średniej średnicy 117 nm oraz nanodrutu Bi_2O_3 , których grubość zmieniała się wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Przedstawione wyniki stanowią podstawę do dalszych badań nad wytwarzaniem nanodrutów Bi_2O_3 w procesie elektroprzędzenia, które będą punktem wyjściowym do dalszych wniosków i możliwości aplikacyjnych.

LITERATURA

1. An, G., Ma, W., Sun, Z., Liu, Z., Han, B.: Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation. *Carbon*, Vol. 45. No 9. 2007
2. Zare, Y.: The roles of nanoparticles accumulation and interphase properties in properties of polymer particulate nanocomposites by a multi-step methodology. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, Vol. 91. part 1. 2016.
3. Pizarro, G.C., Marambio, O.G., Jeria-Orell, M., Oyarzún, D.P., Geckler, K.E.: Size, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles prepared under the influence of honeycomb-porous poly[(2-hydroxyethylmethacrylate)-*m*-block poly(N-phenyl maleimide)] copolymer films. *Materials & Design*, Vol. 111. 2016.
4. Tański, T., Matysiak, W., Krzemiński, Ł.: Analysis of optical properties of TiO₂ nanoparticles and PAN/TiO₂ composite nanofibers. *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 32. Issue 11. 2016
5. Singh, J., Hudson, M.S.L., Pandey, S.K., Tiwari, R.S., Srivastava, O.N.: Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped nanowires. *International journal of hydrogen energy*, Vol. 37. No. 4. 2012
6. Matysiak, W., Tański, T., Zaborowska, M.: Analysis of the optical properties of PVP/ZnO composite nanofibers. *Advanced Structured Materials*, Vol. 33. No. 43. 2016
7. Wang, Ch., Shao, Ch., Wang, L., Zhang, L., Li, X., Liu, Y.: Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi₂O₃ nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 333. No. 1. 2009
8. Kwak, C.-H., Lee, Y.-B., Seo, S.-Y., Kim, S.-H., Park, C.-I.: Structural and electrical properties of nitrogen-ion implanted ZnO nanorods. *Current applied physics*, Vol. 11. No 3. 2011
9. Chen, H.-Y., Chen, H.-H.: Preparation of p-type CuCo₂O₄ thin films by sol-gel processing. *Materials letters*, Vol. 188. 2017
10. Matysiak, W., Tański, T., Jarka, P., Snopiński, P., Krzemiński, Ł.: Wpływ stężenia masowego nanocząstek ZnO na własności optyczne cienkich warstw kompozytowych PVP/ZnO. *InterTechDoc* 2016
11. Tański, T., Matysiak, W., Markovičová, L., Florek-Szotowicz, N., Snopiński, P.: Analysis of the morphology and properties of PAN/Bi₂O₃ composite nanomaterials produced by electrospinning method. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, Vol. 73(3). pp 165-175
12. Wu, W.-J., He, W.-L., Yu, H.-Y., Huang, H.-X., Chen, M.: Synthesis and photophysical properties of pyrene-functionalized nano-SiO₂ hybrids in solutions and doped-PMMA thin films. *Material chemistry and physics*, Vol. 186. 2017

13. Liu, Y.Y., Qian, L.Q., Guo, C., Jia, X., Wang, J.W.: Natural superhydrophilic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of alloys and compounds*, Vol. 479. issues 1-2. 2009
14. Xu, D., Hai, Y., Zhang, X., Zhang, S., He, R.: Bi_2O_3 cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO_2 . *Applied surface science*, Available online. 2016
15. Wang, H., Shi, P., Yu, H., Xu, B.: Preparation and Micro Mechanical Properties of Nano- Al_2O_3 Particles Strengthened Ni-based Composite Coatings. *Physics Procedia*, Vol. 50. pp. 225-230. 2013
16. Wanga, Ch., Shao, Ch., Wang, L., Zhang, L., Li, X., Liu, Y.: Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi_2O_3 nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 333, No. 1, pp. 242-248, 2009.
17. Yang, Y., Xu, L., Su, Ch., Che, J., Sun, W., Gaol, H.: Electrospun $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Nanofibers with Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014 pp. 7, 2014
18. Sudrajat, H., Sujaridworakun, P.: Correlation between particle size of Bi_2O_3 nanoparticles and their photocatalytic activity for degradation and mineralization of atrazine. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 242. pp. 433-440. 2017
19. Huang, X., Zhang, W., Tan, Y., Wu, J., Gao, Y., Tang, B.: Facile synthesis of rod-like Bi_2O_3 nanoparticles as an electrode material for pseudocapacitors. *Ceramics International*, Vol. 42. Part B. pp. 2099-2105. 2016
20. Wang, Ch., Shao, Ch., Liu, y., Zhang, L.: Photocatalytic properties BiOCl and Bi_2O_3 nanofibers prepared by electrospinning. *Scripta Materialia*, Vol. 59. pp. 332-335. 2008
21. Li, J., Zhong, J., Zeng, J., Feng, F., He, J.: Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi_2O_3 prepared by sol-gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 16. Pp. 379-384. 2013
22. Najim, Aus A.: Synthesis and characterizations of $(\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3)_{0.93}(\text{TiO}_2)_{0.07}$ thin films grown by PLD technique for optoelectronics. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 71. Pp. 378-381. 2017
23. Ivashchenko, M.M., Buryk, I. P., Latyshev, V. M., Stepanenko, A. O., Levchenko, K. S.: Influence of substrate temperature on structural and optical properties of bismuth oxide thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation. *Superlattices and Microstructures*, Vol. 88. pp. 600-608. 2015
24. Shen, X. -P., Wu, S. -K., Zhao, H., Liu, Q.: Synthesis of single-crystalline Bi_2O_3 nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 39. pp133-136. 2017
25. Tański, T., Matysiak, W., Hajduk B.: Manufacturing and investigation of physical properties of polyacrylonitrile nanofibre composites with SiO_2 , TiO_2 and Bi_2O_3 nanoparticles