

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

310 089

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

- D01D 1/02 (2006.01)
- D01D 5/00 (2006.01)
- D01F 9/08 (2006.01)
- D01D 10/02 (2006.01)
- C01G 23/047 (2006.01)
- C01G 31/02 (2006.01)
- B01J 21/06 (2006.01)
- B01J 23/22 (2006.01)
- B82B 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

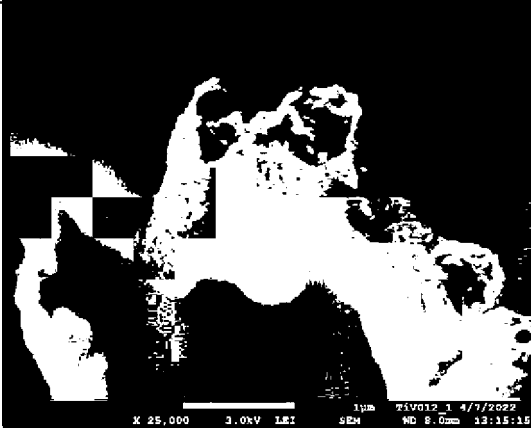


ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: 2022-339
- (22) Přihlášeno: 16.08.2022
- (40) Zveřejněno: 28.02.2024
(Věstník č. 9/2024)
- (47) Uděleno: 20.06.2024
- (24) Oznámení o udělení ve věstníku: 31.07.2024
(Věstník č. 31/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
GHOSH, Monoj, et al. Fabrication of hierarchical V2O5 nanorods on TiO2 nanofibers and their enhanced photocatalytic activity under visible light. ChemCatChem. Wiley Online Library, 2018, 2018, Vol. 10, No. 15, p. 3305-3318, ISSN 1867-3899 (Online). CZ 2014-444 A1.

- (73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ
- (72) Původce:
Dr. Ing. Jan Macák, Pardubice, Zelené Předměstí, CZ
Ing. Veronika Čičmancová, Pardubice, Polabiny, CZ
Ing. Luděk Hromádko, Kladruby nad Labem, CZ
Ing. Stanislav Šlang, Ph.D., Bílé Podolí, CZ
prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D., Čermná nad Orlicí, CZ
- (74) Zástupce:
Dobroslav Musil a partneři s.r.o., Zábrdovická
917/11b, 615 00 Brno, Zábrdovice



- (54) Název vynálezu:
Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených směsí krystalického TiO2 a V2O5 a tato submikronová a/nebo mikronová vlákna
- (57) Anotace:
Je popsán způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených směsí krystalického TiO2 a V2O5, při kterém se smíchá zásobní roztok vanadu s koncentrací vanadu 0,3 až 0,65 M, který obsahuje šťavelanový komplex čtyřmocného vanadu, a zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,3 až 0,65 M, který obsahuje amonium bisoxaláto-peroxotitanát, čímž se vytvoří směs s atomárním poměrem vanadu a titanu 0,1:99,9 až 99,9:0,1. Poté se z této směsi připraví roztok pro zvláknění, který obsahuje 55 až 80 % hmotn. směsi zásobního roztoku vanadu a titanu, 15 až 25 % hmotn. polyvinylpyrolidonu nebo 5 až 16 % hmotn. polyetylenglykolu nebo 7 až 15 % hmotn. směsi polyvinylpyrolidonu a polyetylenglykolu a 0 až 40 % hmotn. vody. Z tohoto roztoku se zvlákněním vytvoří prekurzorová vlákna s průměrem 450 až 6200 nm, která se při teplotě 390 až 450 °C kalcinují po dobu 45 až 75 minut, za vzniku výše uvedených submikronových a/nebo mikronových vláken.

Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených směsí krystalického TiO_2 a V_2O_5 a tato submikronová a/nebo mikronová vlákna

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených směsí krystalického oxidu titaničitého (TiO_2) a krystalického oxidu vanadičného (V_2O_5).

- 10 Vynález se dále týká také submikronových a/nebo mikronových vláken připravených tímto způsobem.

Dosavadní stav techniky

15

Směsný materiál na bázi oxidu titaničitého (TiO_2) a oxidu vanadičného (V_2O_5) (Ti-V-O) má na základě teoretických předpokladů, výpočtů a dílčích experimentálních studií obrovský potenciál hned v několika aplikacích. Klíčovou je zejména katalytická a fotokatalytická aktivita tohoto materiálu, která umožňuje jeho využití pro různé heterogenní katalytické a fotokatalytické procesy, případně v různých typech senzorů. Této aktivity se dosahuje díky specifické struktuře tohoto materiálu, kdy jsou v závislosti na množství jednotlivých oxidů uvnitř krystalové mříže TiO_2 zakomponována vanadová centra a/nebo naopak uvnitř krystalové mříže V_2O_5 titanová centra. To způsobuje vznik nových energeticky výhodnějších hladin nosičů náboje, než je tomu u samotných oxidů jednoho typu, což přispívá ke zvýšení fotokatalytické aktivity a schopnosti pohlcovat světlo o širších vlnových délkách. Díky změnám v lokální struktuře materiálu, zejména náboji na povaze OH skupin, dochází ke zvýšení intrinsikální katalytické schopnosti. Poměr mezi centry vanadu a titanu je přitom možné ladit podle potřeby složením chemických roztoků použitých pro přípravu těchto materiálů.

- 30 Obvyklým způsobem pro přípravu nanostrukturních směsných materiálů Ti-V-O , byť nijak rozšířeným, je hydrotermální proces, při kterém se jeden z oxidů připojuje k druhému hydrotermální reakcí. Jeden z oxidů je buď připraven předem, nebo se oba oxidy připraví společně v jednom kroku [1 až 4]. Nevýhodou tohoto způsobu je, že při něm často dochází k aglomeraci vznikajících nanočástic a kvůli tomu je velmi obtížné ho aplikovat v průmyslovém měřítku.

Kromě toho jsou v literatuře popsány také různé varianty přípravy nanostrukturních směsných materiálů Ti-V-O pomocí elektrostatického zvlákňování. Do něj vstupuje obvykle roztok složený z organických prekurzorů obou kovů, takže vytvořená prekurzorní vlákna obsahují prekurzory obou oxidů, nebo se nejprve připraví (nano)vlákna jednoho oxidu a druhý oxid se na ně posléze nanese jiným způsobem [5 až 9]. Nevýhodou je, že k těmto procesům se využívají toxická rozpouštědla, a také to, že kvůli použité technologii je možné je realizovat pouze v laboratorním měřítku.

- 45 V CN 103706362 A je popsán postup přípravy vláken $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, u kterého se jako zdroj titanu použije tetrabutyl titanát ($\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Ti}$), jako zdroj vanadu acetoacetonát vanadu ($\text{VO}(\text{Acac})_2$) a jako nosný polymer polyvinylpyrolidon (PVP) o molekulové hmotnosti 1 300 000. Jako rozpouštědla se přitom použijí absolutní etanol a dimetyl acetamid. Roztok připravený smícháním zásobního roztoku titanu a zásobního roztoku vanadu s PVP se zvlákni elektrostatickým zvlákňováním. Při následné kalcinaci se připravená prekurzorní vlákna převedou na vlákna $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$.

55 V CN 109119636 A je popsána výroba nanovláken nitridů titanu a vanadu. Při ní se jako prekurzor titanu použije $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TiO_2 , Ti_4O_7 , TiCl_3 , TiCl_4 nebo TiH_4 a jako prekurzor vanadu $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, NH_4VO_3 , Na_3VO_4 , VCl_2 nebo V_2O_5 . Jako nosný polymer se

použije PVP, jako rozpouštědlo alkohol (etanol). Prekurzorní roztok se zvlákni elektrostatickým zvlákňováním a připravená prekurzorní vlákna se následně podrobí kalcinaci v dusíkové atmosféře, při které se převedou na vlákna $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$.

- 5 Žádný z těchto postupů není vzhledem k použitým technologiím použitelný v průmyslovém měřítku; současně není žádný z nich vzhledem k používaným surovinám ekologický.

Cílem vynálezu je tak navrhnout způsoby přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených směsí TiO_2 a V_2O_5 , který by odstranil nevýhody stavu techniky, a byl založený na použití chemicky inertních prekurzorních roztoků, které nezpůsobují korozi použitého zařízení, a díky tomu byl použitelný v průmyslovém měřítku.

Kromě toho jsou cílem vynálezu také samotná submikronová a/nebo mikronová vlákna tvořená směsí TiO_2 a V_2O_5 připravená tímto způsobem.

15

Seznam nepatentové literatury

- [1] F.T. Gökdemir *et al.*, Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2014, 795384.
- 20 [2] M. Radko *et al.*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 132 (2018) 471-1480.
- [3] M. C. Carota *et al.*, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1409-1413.
- 25 [4] C.T. Kahattha *et al.*, Proceeding of 2013 IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC), 193-196.
- [5] K. Zhao *et al.*, Ceramics International 40 (2014)15335-15340.
- [6] X. Zhou *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 3058-3063.
- 30 [7] Y. Wang *et al.*, Scientific Reports 6 (2016) 33092.
- [8] Q. Su *et al.*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 74(2013)1475-1481.
- 35 [9] M. Ghosh *et al.*, Chem Cat Chem 10 (2018) 1-15.

Podstata vynálezu

40 Cíle vynálezu se dosáhne způsobem přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken o průměru 200 až 3000 nm tvořených směsí oxidu titaničitého (TiO_2) a oxidu vanadičného (V_2O_5), při kterém se jako prekurzor TiO_2 použije amonium bisoxaláto-oxotitanát ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$), jako prekurzor V_2O_5 vanadičnan amonný (NH_4VO_3) a jako nosný polymer polyvinylpyrrolidon (PVP) s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol, polyetylen glykol (PEG) s molární hmotností

45 200 000 až 700 000 g/mol nebo směs PVP a PEG v poměru 3:1 až 6:1, přičemž platí, že s rostoucí molární hmotností nosného polymeru/polymerů klesá průměr připravených vláken. Jako rozpouštědlo pro přípravu zásobních roztoků titanu a vanadu a roztoku pro zvlákňování se pak použije voda, voda v kombinaci s kyselinou octovou, resp. kyselinou šťavelovou, peroxid vodíku, a případně etanol.

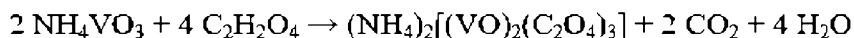
50

Zásobní roztok vanadu s koncentrací vanadu 0,3 až 0,65 M se připraví rozpuštěním vanadičnanu amonného ve směsi vody a kyseliny šťavelové ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Vanadičnan amonný v množství 4 až 15 % hmotn., s výhodou 5 až 10 % hmotn. se přitom smíchá se směsí vody a kyseliny šťavelové, přičemž poměr vody a kyseliny šťavelové v této směsi je 1:1 až 6:1 a množství kyseliny

55 šťavelové je minimálně dvojnásobkem molární koncentrace vanadičnanu amonného. Takto

vytvořená směs se ohřeje na teplotu 50 ± 5 °C a při ní se promíchává (s výhodou na vodní lázni) až do rozpuštění sraženiny, což je doprovázeno zmodráním. Poté se ohřeje na teplotu 60 ± 5 až 80 ± 5 °C, kdy dochází k redukci vanadičnanu amonného a tvorbě šťavelanového komplexu čtyřmocného vanadu doprovázeného uvolňováním CO_2 :

5



Po ukončení redukce, které je indikované ukončením uvolňování CO_2 se takto vytvořený roztok zchladí (s výhodou volně) na teplotu místnosti. Poté se do něj s výhodou přidá kyselina octová (CH_3COOH) v množství 6 až 22 % hmotn., která stabilizuje vytvořený šťavelanový komplex čtyřmocného vanadu, a případně i voda v množství do požadovaného objemu, přičemž celkový obsah vody v zásobním roztoku vanadu je až 85 % hmotn., s výhodou 20 až 85 % hmotn.

Zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,3 až 0,65 M se připraví rozpuštěním amonium bisoxaláto-oxotitanátu v technickém peroxidu vodíku (s výhodou 30%). Poměr amonium bisoxaláto-oxotitanátu a peroxidu vodíku je přitom 1:2,5 až 1:4, s výhodou 1:3 až 1:3,5. Takto vytvořená směs se intenzivně míchá za zvýšené teploty (40 ± 5 °C) až do úplného rozpuštění bisoxaláto-oxotitanátu a vzniku čirého roztoku peroxokomplexu. Amonium bisoxalato-oxotitanát se přitom oxiduje peroxidem vodíku na amonium bisoxaláto-peroxotitanát za vzniku oranžovo-červeného čirého roztoku. Po zchlazení roztoku na teplotu místnosti (s výhodou volně) se do něj s výhodou přidá kyselina octová (CH_3COOH) v množství 7 až 20 % hmotn., která stabilizuje zásobní roztok titanu a současně má pozitivní vliv na uspořádání krystalů a tím i na velikost specifického povrchu vytvářených vláken, a případně i voda v množství do požadovaného objemu, přičemž celkový obsah vody v zásobním roztoku je až 80 % hmotn., s výhodou 8 až 80 % hmotn. Při vytváření zásobního roztoku titanu pro okamžitou spotřebu není přídavek kyseliny octové nutný. Alternativně je možné přidat kyselinu octovou a/nebo vodu do směsi amonium bisoxaláto-oxotitanátu v technickém peroxidu vodíku, před vytvořením roztoku. Na pořadí přidávání jednotlivých složek nezáleží.

Takto připravené zásobní roztoky vanadu a titanu se smíchají dle požadovaného poměru titanu a vanadu ve výsledných submikronových nebo mikronových vláknech (0,1:99,9 atomárních až 99,9:0,1 atomárních). Poté se do takto připravené směsi zásobních roztoků přidá PVP s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol v množství 15 až 25 % hmotn. výsledného roztoku nebo PEG s molární hmotností 200 000 až 700 000 g/mol v množství 5 až 16 % hmotn. výsledného roztoku nebo směs PVP a PEG v poměru 1:3 až 1:6 v množství 7 až 15 % hmotn. výsledného roztoku, a zbytek do 100 % hmotn. se doplní vodou. Na pořadí přidávání PVP a PEG přitom nezáleží. Takto vytvořená směs se následně promíchá až do vytvoření homogenního roztoku. Koncentrace polymeru/polymerů v tomto roztoku je přitom 5 až 25 % hmotn.; zásobní roztok titanu a vanadu pak společně představují 55 až 80 % hmotn. tohoto roztoku. V případě potřeby se tento roztok doplní vodou do požadovaného objemu. Podíl vody je 0 až 40 % hmotn.

Pro snížení povrchového napětí a snadnější iniciaci zvlákňování je možné do této směsi přidat na úkor vody etanol, a to v množství až 25 % hmotn.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se následně zvlákní vhodnou technologií zvlákňování. Jako nejvhodnější se přitom jeví odstředivé zvlákňování, které nevyžaduje vysoké elektrické napětí a při kterém vznikají velké a snadno manipulovatelné chomáče prekurzorů vláken bez elektrického náboje, které se ukládají na kolektory, takže odpadá nutnost vlákna pracně sloupávat z podkladového materiálu (např. netkané textilie), jako je tomu např. při využití elektrostatického zvlákňování. Další výhodou odstředivého zvlákňování je, že má větší výtěžek vláken v čase než ostatní metody, jako např. elektrostatické zvlákňování, hydrotermální procesy, templating, tažení apod. a umožňuje připravit průmyslová množství materiálu v krátkém čase. Kromě této technologie však lze pro výrobu submikronových nebo mikronových vláken použít jakoukoliv

další známou technologii pro přípravu submikronových nebo mikronových vláken, zejména elektrostatické zvlákňování.

Při vhodném nastavení podmínek odstředivého zvlákňování proudí do zvlákňovací komory vzduch s teplotou 25 až 45 °C a relativní vlhkostí na 15 až 40 % a zvlákňovací hlava se otáčí rychlostí 3000 až 15 000/min, s výhodou 4500 až 9500/min.

Průměry prekurzorních vláken připravených odstředivým zvlákňováním dosahují cca 450 až 6200 nm.

Takto připravená prekurzorní vlákna se následně kalcinují, přičemž se z nich působením tepla odstraní jejich organické složky, amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvoří na krystalický TiO_2 a vanadičnan amonný na krystalický V_2O_5 , přičemž si tyto oxidy zachovávají vláknennou strukturu prekurzorních vláken a vytváří submikronová a/nebo mikronová vlákna, případně dutá, s průměrem v rozmezí 200 až 3000 nm. Kalcinace přitom může obecně probíhat v rozsahu teploty 390 až 450 °C, kdy dochází jak k rozkladu nosného polymeru(ů), tak i přeměně bisoxaláto-oxotitanátu a vanadičnanu amonného. Prekurzorní vlákna setrvávají na kalcinační teplotě po dobu 45 až 75 minut. Výhodný nárůst teploty během kalcinace je přitom 0,5 až 5 °C/min.

Takto připravená submikronová a/nebo mikronová vlákna mají vysokou mechanickou integritu a excelentní texturní vlastnosti s jedinečnou porézní 3D strukturou tvořenou krystaly V_2O_5 o velikosti až 20 nm doplněnými menšími a rovnoměrně rozloženými krystaly TiO_2 – viz obr. 5 a 6, což jsou snímky submikronových vláken z transmisního elektronového mikroskopu, které ukazují rovnoměrné rozložení titanu a vanadu v submikronových vláknech podle vynálezu s poměrem Ti: V 90:10.

Takto připravená submikronová a/nebo mikronová vlákna mají díky své struktuře velký měrný povrch (až 100 m²/g), který je klíčový pro jejich aktivitu a reaktivitu v uvažovaných aplikacích.

V případě majority TiO_2 ve směsi jsou krystaly V_2O_5 rovnoměrně rozložené v TiO_2 matici a naopak. Přitom lze očekávat, že oxidy jednoho typu jsou v malém množství jako dopant současně přítomné i v krystalové mříži oxidů druhého typu.

Při obsahu V_2O_5 vyšším než 20 % hmotn. pak díky větší velikosti krystalů V_2O_5 vznikají dutá vlákna – viz např. obr. 1 a obr. 2.

Objasnění výkresů

Na přiložených výkresech je na obr. 1 SEM snímek submikronových vláken tvořených směsí TiO_2 a V_2O_5 s atomárním poměrem Ti a V 1:99 podle vynálezu při zvětšení 25 000krát, na obr. 2 SEM snímek submikronových vláken tvořených směsí TiO_2 a V_2O_5 s atomárním poměrem Ti a V 10:90 podle vynálezu při zvětšení 20 000krát, na obr. 3 SEM snímek submikronových vláken tvořených směsí TiO_2 a V_2O_5 s atomárním poměrem Ti a V 90:10 podle vynálezu při zvětšení 60 000krát, a na obr. 4 SEM snímek submikronových vláken tvořených směsí TiO_2 a V_2O_5 s atomárním poměrem Ti a V 99:1 podle vynálezu při zvětšení 500krát. Na obr. 5 a 6 jsou snímky submikronových vláken tvořených směsí TiO_2 a V_2O_5 s atomárním poměrem Ti a V 90:10 z transmisního elektronového mikroskopu, které dokládají, že vlákna jsou složena z relevantních chemických prvků (Ti, V, O).

Příklady uskutečnění vynálezu

Níže je pro názornost uvedeno 11 konkrétních příkladů přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených směsí TiO_2 a V_2O_5 způsobem podle vynálezu. V příkladech 1 až

7 jsou použité zásobní roztoky vanadu a titanu stejné koncentrace. V příkladech 8 až 11 jsou pak použité zásobní roztoky vanadu a titanu různé koncentrace. Vlákná byla v těchto příkladech před i po kalcinaci charakterizována pomocí elektronové mikroskopie. Obrazová analýza pro vyhodnocení průměru přitom byla provedena pomocí softwaru na minimálně 4 snímcích z elektronového mikroskopu pro každý vzorek s minimálním počtem měření $n \geq 60$.

Příklad 1

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 2,5 g (5 % hmotn.) vanadičnanu amonného (NH_4VO_3), 10 g vody (20 % hmotn.) a 5,4 g (10,8 % hmotn.) kyseliny šťavelové ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 45 °C a při ní se promíchávala magnetickým míchadlem na vodní lázni až do rozpuštění sraženiny doprovázeného zmodráním (cca 30 minut). Poté se zahřála na teplotu 80 °C, přičemž probíhala redukce vanadičnanu amonného za uvolňování CO_2 (viz rovnice výše). Po ukončení uvolňování CO_2 (cca po 1 hodině), což je znamením ukončení redukce, se tato směs nechala volně vychladnout na teplotu místnosti. Takto připravený roztok se poté výplachy převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidaly 4 g (8 % hmotn.) kyseliny octové (CH_3COOH), a poté se k němu doplnila voda do celkové hmotnosti roztoku 50 g, tj. 28,1 g vody na celkových 38,1 g vody (tj. na 76,2 % hmotn.). Tím se připravil zásobní roztok vanadu s molární koncentrací vanadu 0,44 mmol/g.

Do druhé kádinky o objemu 50 ml se umístilo 6 g (12 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$) a 20 g 30% (40 % hmotn.) technického peroxidu. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetickým míchadlem až do vzniku čirého roztoku peroxokomplexu. Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Poté se převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidaly 4 g (8 % hmotn.) kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se doplnil 20 g (40 % hmotn.) vody do celkové hmotnosti roztoku 50 g. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,44 mmol/g.

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 15 g zásobního roztoku titanu a 15 g zásobního roztoku vanadu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 5 g (10 % hmotn.) etanolu, 2,5 g (5 % hmotn.) polyethylenglykolu (PEG), 10 g (20 % hmotn.) polyvinylpyrolidonu (PVP) a 2,5 g (5 % hmotn.) vody. Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se následně promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 60 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 15 000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 7,5 g prekurzorů vláken s průměrem 1095 ± 405 nm.

1,022 g těchto prekurzorů vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 400 °C a setrvala na ní 45 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,054 g submikronových vláken s průměrem 629 ± 293 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 50:50.

Příklad 2

Postupem popsaným v příkladu 1 se připravily stejné zásobní roztoky vanadu a titanu.

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 0,3 g zásobního roztoku titanu a 29,7 g zásobního roztoku vanadu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 10 g (20 % hmotn.) etanolu, 2,5 g (5 % hmotn.) polyethylenglykolu (PEG) a 7,5 g (15 % hmotn.) polyvinylpyrolidonu (PVP). Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se

promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 60 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

5 Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota byla 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 6,9 g prekurzorních vláken s průměrem 1462 ± 538 nm.

10 0,472 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 0,5 °C/min zahřála na teplotu 390 °C, přičemž na této teplotě setrvala 60 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šřavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V₂O₅ a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO₂. Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,020 g submikronových vláken s průměrem 784 ± 201 nm tvořených směsí V₂O₅ a TiO₂ s atomárním poměrem V a Ti 99:1 – viz
15 obr. 1, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 25 000krát. Z obr. 1 je patrné, že vytvořená submikronová vlákna byla dutá.

Příklad 3

20 Postupem popsaným v příkladu 1 se připravily stejné zásobní roztoky vanadu a titanu.

Do kádinky o objemu 100 ml se přelily 3 g zásobního roztoku titanu a 27 g zásobního roztoku vanadu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 10 g (20 % hmotn.) etanolu, 2,5 g (5 % hmotn.) polyethylenglykolu (PEG) (5 % hmotn.) a 7,5 g (15 %
25 hmotn.) polyvinylpyrolidonu (PVP). Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 60 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

30 Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 20 %, teplota byla 30 °C. Zvlákňováním se připravilo 7,1 g prekurzorních vláken s průměrem 1205 ± 446 nm.

35 0,739 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 5 °C/min zahřála na teplotu 390 °C a setrvala na ní 45 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šřavelanového komplexu vanadu, oxidace vanadu na V₂O₅ a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO₂. Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,053 g submikronových vláken s průměrem 487 ± 139 nm tvořených směsí V₂O₅ a TiO₂ s atomárním poměrem V a Ti 90:10 – viz obr. 2, na
40 kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 20 000krát. Z obr. 2 je patrné, že vytvořená submikronová vlákna byla dutá.

Příklad 4

45 Postupem popsaným v příkladu 1 se připravily stejné zásobní roztoky vanadu a titanu.

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 27 g zásobního roztoku titanu a 3 g zásobního roztoku vanadu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 8 g (16 % hmotn.) etanolu, 2,5 g (5 % hmotn.) polyethylenglykolu (PEG), 7,5 g (15 % hmotn.)
50 polyvinylpyrolidonu (PVP) a 2 g (4 % hmotn.) vody. Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 60 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

55 Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla

15 %, teplota byla 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 6,8 g prekurzorních vláken s průměrem 1353 ±396 nm.

0,838 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato
 5 vlákna rychlostí 0,5 °C/min zahřála na teplotu 450 °C, přičemž na této teplotě setrvala 75 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,052 g submikronových vláken s průměrem 444 ±106 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 10:90 – viz
 10 obr. 3, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 60 000krát.

Příklad 5

Postupem popsáním v příkladu 1 se připravily stejné zásobní roztoky vanadu a titanu.

15 Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 29,7 g zásobního roztoku titanu a 0,3 g zásobního roztoku vanadu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 5 g (10 % hmotn.) etanolu, 1,25 g (2,5 % hmotn.) polyethylenglykolu (PEG), 7,5 g (15 % hmotn.) polyvinylpyrolidonu (PVP) a 6,25 g (12,5 % hmotn.) vody. Na pořadí přidávání PEG a PVP
 20 nezáleží. Tato směs se promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 60 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvlákněl na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 4000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla
 25 15 %, teplota byla 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 6,5 g prekurzorních vláken s průměrem 1257 ±530 nm.

0,725 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato
 30 vlákna rychlostí 1 °C/min zahřála na teplotu 420 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,046 g submikronových vláken s průměrem 612 ±234 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 1:99 – viz obr. 4, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 500krát.

35

Příklad 6

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 3,48 g (6,96 % hmotn.) vanadičnanu amonného (NH_4VO_3), 10 g (20 % hmotn.) vody a 7,56 g (15,12 % hmotn.) kyseliny šťavelové ($C_2H_2O_4$).
 40 Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 45 °C a při ní se promíchávala magnetickým míchadlem na vodní lázni až do rozpuštění sraženiny doprovázeného zmodráním (cca 30 minut). Poté se zahřála na teplotu 80 °C, přičemž probíhala redukce vanadičnanu amonného za uvolňování CO_2 . Po ukončení uvolňování CO_2 (cca po 1 hodině), což je znamení ukončení redukce se tato směs nechala volně vychladnout na teplotu místnosti. Takto připravený roztok se
 45 poté výplachy převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 5 g (10 % hmotn.) kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se k němu doplnila voda do celkové hmotnosti roztoku 50 g, tj. 23,96 g vody na celkových 33,96 g (tj. na 67,92 % hmotn.) vody. Tím se připravil zásobní roztok vanadu s molární koncentrací vanadu 0,6 mmol/g.

50 Do druhé kádinky o objemu 50 ml se umístilo 8,2 g (16,4 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($C_4H_{11}NO_{11}Ti$) a 27,3 g (54,6 % hmotn.) 30% technického peroxidu. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 35 °C a intenzivně se míchala magnetickým míchadlem až do vzniku čirého roztoku peroxokomplexu. Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Poté se převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 5 g (10 %
 55 hmotn.) kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se doplnil 9,5 g (19 % hmotn.) vody do celkové

hmotnosti roztoku 50 g. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,6 mmol/g.

5 Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 27 g zásobního roztoku titanu a 3 g zásobního roztoku vanadu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 5 g (10 % hmotn.) etanolu, 2,5 g (5 % hmotn.) polyethylenglykolu (PEG) a 10 g (20 % hmotn.) polyvinylpyrolidonu (PVP) a 2,5 g (5 % hmotn.) vody. Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se následně promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 60 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

10 Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 10 000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 8,2 g prekurzorů vláken s průměrem 1145 ± 512 nm.

15 0,852 g těchto prekurzorů vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 2 °C/min zahřála na teplotu 440 °C a setrvala na ní 75 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,083 g submikronových vláken s průměrem 653 ± 285 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 10:90. Na obr. 5 a 6 jsou snímky z transmisního elektronového mikroskopu, které ukazují rovnoměrné rozložení titanu a vanadu ve struktuře těchto vláken.

25 Příklad 7

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 3,77 g (7,54 % hmotn.) vanadičnanu amonného (NH_4VO_3), 10 g vody (20 % hmotn.) a 8,19 g (16,38 % hmotn.) kyseliny šťavelové ($C_2H_2O_4$). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 55 °C a při ní se promíchávala magnetickým míchadlem na vodní lázni až do rozpuštění sraženiny doprovázeného zmodráním (cca 30 minut). Poté se zahřála na teplotu 80 °C, přičemž probíhala redukce vanadičnanu amonného za uvolňování CO_2 . Po ukončení uvolňování CO_2 (cca po 1 hodině), což je znamením ukončení redukce, se tato směs nechala volně vychladnout na teplotu místnosti. Takto připravený roztok se poté výplachy převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 6 g (12 % hmotn.) kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se k němu doplnila voda do celkové hmotnosti roztoku 50 g, tj. 22,04 g vody na celkových 32,04 g vody (tj. na 64,08 % hmotn.). Tím se připravil zásobní roztok vanadu s molární koncentrací vanadu 0,65 mmol/g.

40 Do druhé kádinky o objemu 50 ml se umístilo 9 g (18 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($C_4H_{11}NO_{11}Ti$) a 30 g (60 % hmotn.) 30% technického peroxidu. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 45 °C a intenzivně se míchala magnetickým míchadlem až do vzniku čirého roztoku peroxokomplexu. Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Poté se převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 6 g (12 % hmotn.) kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se doplnil vodou do celkové hmotnosti roztoku 50 g, tj. 5 g (10 % hmotn.) vody. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,65 mmol/g.

50 Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 28,5 g zásobního roztoku titanu a 1,5 g zásobního roztoku vanadu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 2,5 g (5 % hmotn.) polyethylenglykolu (PEG), 10 g (20 % hmotn.) polyvinylpyrolidonu (PVP) a 7,5 g (15 % hmotn.) vody. Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se následně promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 60 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 9000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 7,9 g

5

1,062 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 390 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné

10

chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,108 g submikronových vláken s průměrem 652 ± 305 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 5:95.

Příklad 8

15 Do kádinky o objemu 50 ml se umístil 1 g (5,1 % hmotn.) vanadičnanu amonného (NH_4VO_3), 12,5 g vody (63,6 % hmotn.) a 2,15 g (11 % hmotn.) kyseliny šťavelové ($C_2H_2O_4$). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 50 °C a při ní se promíchávala magnetickým míchadlem na vodní lázni až do rozpuštění sraženiny doprovázeného zmodráním (cca 30 minut). Poté se zahřála na teplotu 80 °C, přičemž probíhala redukce vanadičnanu amonného za uvolňování CO_2 . Po

20

ukončení uvolňování CO_2 , což je znamením ukončení redukce, se tato směs nechala volně zchladnout na teplotu místnosti. K takto připravenému roztoku se přidaly 4 g (20,4 % hmotn.) kyseliny octové (CH_3COOH), čímž se připravilo 19,6 g zásobního roztoku vanadu s molární koncentrací vanadu 0,4 mmol/g.

25 Do druhé kádinky o objemu 50 ml se umístilo 0,6 g (6,25 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($C_4H_{11}NO_{11}Ti$), 2 g (20,8 % hmotn.) 30% technického peroxidu a 7 g (72,9 % hmotn.) vody. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku čirého roztoku peroxokomplexu. Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,226 mmol/g.

30

Smícháním celé dávky 9,6 g zásobního roztoku titanu (2,17 mmol titanu) s 2 g zásobního roztoku vanadu (0,8 mmol vanadu) se připravila směs s atomárním poměrem vanadu a titanu 7,2:92,8. Takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 2,4 g (14,65 % hmotn.)

35

etanolu a 2,4 g (14,65 % hmotn.) PVP. Tato směs se promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 70,7 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní

40

vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 1,9 g prekurzorních vláken s průměrem 854 ± 394 nm.

0,513 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 390 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné

45

chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,033 g submikronových vláken s průměrem 405 ± 176 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 29,4:70,6.

Příklad 9

50

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 2,5 g (10,92 % hmotn.) vanadičnanu amonného (NH_4VO_3), 12 g vody (52,4 % hmotn.) a 5,4 g (23,58 % hmotn.) kyseliny šťavelové ($C_2H_2O_4$). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 50 °C a při ní se promíchávala magnetickým

55

míchadlem na vodní lázni až do rozpuštění sraženiny doprovázeného zmodráním (cca 30 minut).

Poté se zahřála na teplotu 60 °C, přičemž probíhala redukce vanadičnanu amonného za uvolňování CO₂. Po ukončení uvolňování CO₂, což je znamením ukončení redukce se tato směs nechala volně vychladnout na teplotu místnosti. K takto připravenému roztoku se přidaly 3 g (13,1 % hmotn.) kyseliny octové (CH₃COOH). Tím se připravil zásobní roztok vanadu s molární koncentrací vanadu 0,92 mmol/g.

Do druhé kádinky o objemu 50 ml se umístilo 0,6 g (13,04 % hmotn.) amonium bisoxalát-oxotitanátu (C₄H₁₁NO₁₁Ti) a 2 g (43,48 % hmotn.) 30% technického peroxidu a 2 g (43,48 % hmotn.) vody. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku čírého roztoku peroxokomplexu. Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Tímto se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,47 mmol/g.

Smícháním celé dávky 22,9 g zásobního roztoku vanadu (21,07 mmol vanadu) a 2,3 g zásobního roztoku titanu (1,08 mmol titanu) se připravila směs s atomárním poměrem vanadu a titanu 99,51:0,49. Takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 5 g (12,38 % hmotn.) etanolu a 10,2 g (25,25 % hmotn.) PVP a tato směs se promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 62,4 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 25 %, teplota 30 °C. Zvlákňováním se připravilo 1,13 g prekurzorů vláken s průměrem 5126 ±.

0,401 g těchto prekurzorů vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 390 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V₂O₅ a rozkladu amonium bisoxalát-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO₂. Poté následovalo volné chlazení na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,064 g mikronových vláken s průměrem 2062 ±689 nm tvořených směsí V₂O₅ a TiO₂ s atomárním poměrem V a Ti 99,5:0,5.

Příklad 10

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 2,5 g (10,12 % hmotn.) vanadičnanu amonného (NH₄VO₃), 13,8 g vody (55,87 % hmotn.) a 5,4 g (21,86 % hmotn.) kyseliny šťavelové (C₂H₂O₄). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 50 °C a při ní se promíchávala magnetickým míchadlem na vodní lázni až do rozpuštění sraženiny doprovázeného zmodráním (cca 30 minut). Poté se zahřála na teplotu 60 °C, přičemž probíhala redukce vanadičnanu amonného za uvolňování CO₂. Po ukončení uvolňování CO₂, což je znamením ukončení redukce se tato směs nechala volně vychladnout na teplotu místnosti. K takto připravenému roztoku se přidaly 3 g (12,15 % hmotn.) kyseliny octové (CH₃COOH). Tím se připravil zásobní roztok vanadu s molární koncentrací vanadu 0,86 mmol/g.

Do druhé kádinky o objemu 50 ml se umístilo 1,2 g (13,04 % hmotn.) amonium bisoxalát-oxotitanátu (C₄H₁₁NO₁₁Ti), 4 g (43,48 % hmotn.) 30% technického peroxidu a 4 g (43,48 % hmotn.) vody. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku čírého roztoku peroxokomplexu. Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,47 mmol/g.

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 24,3 g (20,90 mmol vanadu) zásobního roztoku vanadu a 4,8 g (2,26 mmol titanu) zásobního roztoku titanu a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidalo 10 g (23,53 % hmotn.) etanolu a 3,4 g (8 % hmotn.) PEG. Tato směs

se následně promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 68,5 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

5 Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 3000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 0,67 g

10 0,297 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 390 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné chlazení na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,055 g mikronových vláken s průměrem 1174 ±405 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 97,9:2,1.

15

Příklad 11

20 Do kádinky o objemu 50 ml se umístil 1 g (9,1 % hmotn.) vanadičnanu amonného (NH_4VO_3), 7,5 g vody (68,29 % hmotn.) a 2,5 g (22,7 % hmotn.) kyseliny šťavelové ($C_2H_2O_4$). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 50 °C a při ní se promíchávala magnetickým míchadlem na vodní lázni až do rozpuštění sraženiny doprovázeného zmodráním (cca 30 minut). Poté se zahřála na teplotu 60 °C, přičemž probíhala redukce vanadičnanu amonného za uvolňování CO_2 . Po ukončení uvolňování CO_2 , což je znamením ukončení redukce se tato směs nechala volně zchladnout na teplotu místnosti. Tím se připravil zásobní roztok vanadu s molární koncentrací

25

30 Do druhé kádinky o objemu 50 ml se umístilo 1,8 g (10,6 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($C_4H_{11}NO_{11}Ti$), 6 g (35,3 % hmotn.) 30% technického peroxidu, 3 g (17,6 % hmotn.) kyseliny octové a 6,2 g (36,5 % hmotn.) vody. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetickým míchadlem až do vzniku čirého roztoku peroxokomplexu. Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,38 mmol/g.

30

35 Do kádinky o objemu 100 ml se přelila celá dávka 17 g zásobního roztoku titanu (6,46 mmol titanu) a 2,1 g zásobního roztoku vanadu (1,61 mmol vanadu) a takto vytvořená směs se míchala po dobu 12 hodin. Poté se k ní přidaly 4 g (14,87 % hmotn.) etanolu a 3,8 g (14,13 % hmotn.) polyethylen oxidu (PEG). Tato směs se následně promíchávala až do vytvoření homogenního roztoku. 71 % hmotn. tohoto roztoku bylo tvořeno zásobními roztoky titanu a vanadu.

40 Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 5000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 1,67 g

45 1,289 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 390 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom došlo k vyhoření polymerů, rozkladu šťavelanového komplexu vanadu, oxidaci vanadu na V_2O_5 a rozkladu amonium bisoxaláto-peroxotitanátu a oxidaci titanu na TiO_2 . Poté následovalo volné chlazení na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,062 g submikronových vláken s průměrem

50

484 ±183 nm tvořených směsí V_2O_5 a TiO_2 s atomárním poměrem V a Ti 3:97.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených směsí krystalického TiO_2 a V_2O_5 , **vyznačující se tím**, že se smíchá zásobní roztok vanadu s koncentrací vanadu 0,3 až 0,65 M, který obsahuje šťavelanový komplex čtyřmocného vanadu, a zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,3 až 0,65 M, který obsahuje amonium bisoxaláto-peroxotitanát, za získání směsi s atomárním poměrem vanadu a titanu 0,1:99,9 až 99,9:0,1, poté se do této směsi přidá polyvinylpyrolidon nebo polyetylen glykol nebo směs polyvinylpyrolidonu a polyetylen glykolu v hmotnostním poměru 1:3 až 1:6 a 0 až 40 % hmotn. vody, za získání roztoku pro zvlákňování, který obsahuje 55 až 80 % hmotn. směsi zásobního roztoku vanadu a titanu, 15 až 25 % hmotn. polyvinylpyrolidonu nebo 5 až 16 % hmotn. polyetylen glykolu nebo 7 až 15 % hmotn. směsi polyvinylpyrolidonu a polyetylen glykolu a 0 až 40 % hmotn. vody, z takto vytvořeného roztoku pro zvlákňování se zvlákňováním vytvoří prekurzorní vlákna s průměrem 450 až 6200 nm, a tato prekurzorní vlákna se při teplotě 390 až 450 °C kalcinují po dobu 45 až 75 minut, za vzniku submikronových a/nebo mikronových vláken nebo dutých submikronových a/nebo mikronových vláken s průměrem 200 až 3000 nm tvořených směsí krystalického TiO_2 a krystalického V_2O_5 , přičemž:

– zásobní roztok vanadu obsahující šťavelanový komplex čtyřmocného vanadu se připraví smícháním vanadičnanu amonného s vodou a kyselinou šťavelovou, přičemž hmotnostní poměr vody a kyseliny šťavelové je 1:1 až 6:1 a množství kyseliny šťavelové je minimálně dvojnásobkem molární koncentrace vanadičnanu amonného, přičemž koncentrace vanadičnanu amonného je 4 až 15 % hmotn., načež se takto vytvořená směs ohřeje na teplotu 50 ± 5 °C, při které se promíchává až do rozpuštění sraženiny, a poté se ohřeje na teplotu 60 ± 5 °C až 80 ± 5 °C, za vzniku šťavelanového komplexu čtyřmocného vanadu a CO_2 ;

– zásobní roztok titanu obsahující amonium bisoxaláto-peroxotitanát se připraví smícháním amonium bisoxaláto-oxotitanátu s peroxidem vodíku v hmotnostním poměru 1:2,5 až 1:4, načež se takto vytvořená směs ohřeje na teplotu

40 ± 5 °C, při které se promíchává až do úplného rozpuštění amonium bisoxaláto-oxotitanátu, za vzniku bisoxaláto-peroxotitanátu.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do zásobního roztoku vanadu se po jeho připravení nebo během jeho přípravy přidá 6 až 22 % hmotn. kyseliny octové.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do zásobního roztoku vanadu se po jeho připravení nebo během jeho přípravy přidá až 85 % hmotn. vody.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do zásobního roztoku titanu se po jeho připravení nebo během jeho přípravy přidá 7 až 20 % hmotn. kyseliny octové.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do zásobního roztoku titanu se po jeho připravení nebo během jeho přípravy přidá až 80 % hmotn. vody.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do směsi zásobního roztoku vanadu a zásobního roztoku titanu se přidá etanol v množství až 25 % hmotn.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok pro zvlákňování se zvlákni odstředivým zvlákňováním.

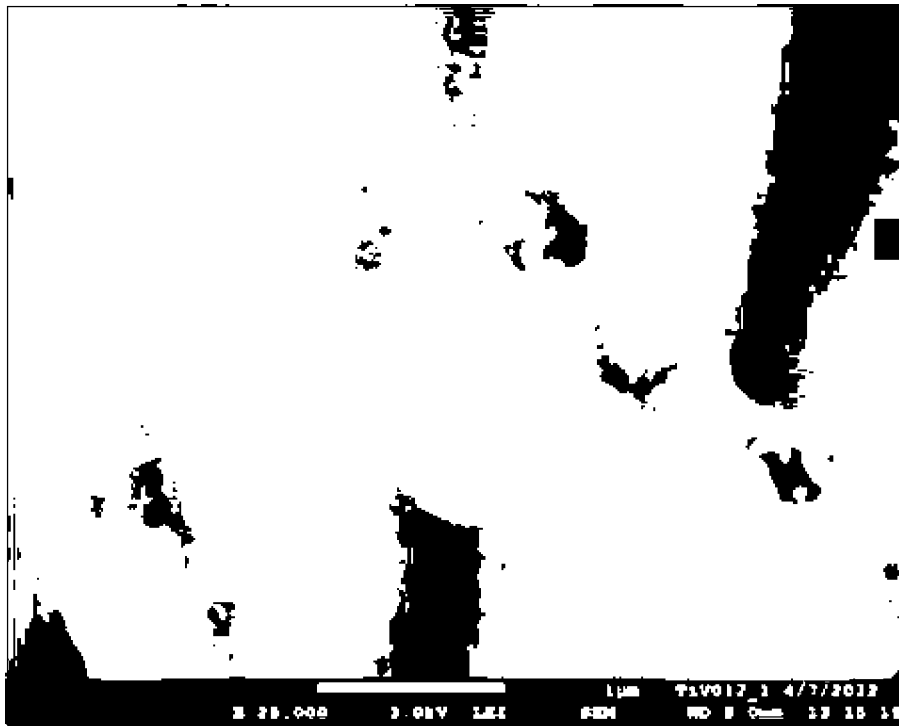
8. Submikronová a/nebo mikronová vlákna o průměru 200 až 3000 nm tvořená směsí krystalického oxidu titaničitého TiO_2 a krystalického oxidu vanadičného V_2O_5 s atomárním poměrem vanadu a titanu 0,1:99,9 až 99,9:0,1, mající porézní 3D strukturu tvořenou krystaly V_2O_5 o velikosti až 20 nm doplněnými rovnoměrně rozloženými krystaly TiO_2 , které jsou menší než

krystaly V_2O_5 , připravitelná způsobem, při kterém se smíchá zásobní roztok vanadu s koncentrací vanadu 0,3 až 0,65 M, který obsahuje šťavelanový komplex čtyřmocného vanadu, a zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,3 až 0,65 M, který obsahuje amonium bisoxaláto-peroxotitanát, za získání směsi s atomárním poměrem vanadu a titanu 0,1:99,9 až 99,9:0,1, poté se do této směsi přidá polyvinylpyrolidon nebo polyetylglykol nebo směs polyvinylpyrolidonu a polyetylglykolu v hmotnostním poměru 1:3 až 1:6 a 0 až 40 % hmotn. vody, za získání roztoku pro zvlákňování, který obsahuje 55 až 80 % hmotn. směsi zásobního roztoku vanadu a titanu, 15 až 25 % hmotn. polyvinylpyrolidonu nebo 5 až 16 % hmotn. polyetylglykolu nebo 7 až 15 % hmotn. směsi polyvinylpyrolidonu a polyetylglykolu a 0 až 40 % hmotn. vody, z takto vytvořeného roztoku pro zvlákňování se zvlákňováním vytvoří prekurzorní vlákna s průměrem 450 až 6200 nm, a tato prekurzorní vlákna se při teplotě 390 až 450 °C kalcinují po dobu 45 až 75 minut, za vzniku submikronových a/nebo mikronových vláken nebo dutých submikronových a/nebo mikronových vláken s průměrem 200 až 3000 nm tvořených směsí krystalického TiO_2 a krystalického V_2O_5 , přičemž:

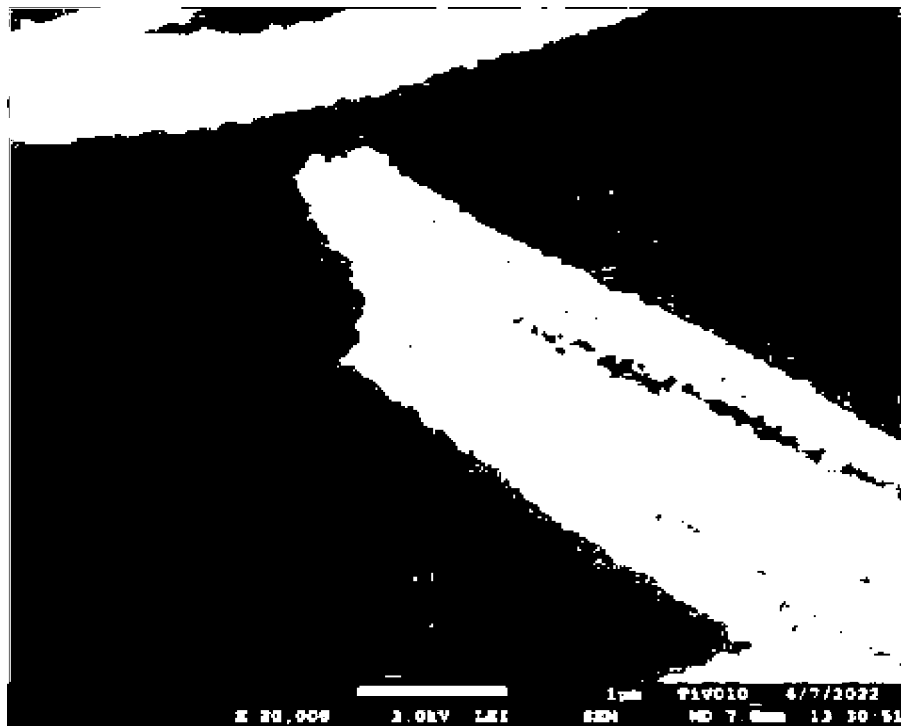
– zásobní roztok vanadu obsahující šťavelanový komplex čtyřmocného vanadu se připraví smícháním vanadičnanu amonného s vodou a kyselinou šťavelovou, přičemž hmotnostní poměr vody a kyseliny šťavelové je 1:1 až 6:1 a množství kyseliny šťavelové je minimálně dvojnásobkem molární koncentrace vanadičnanu amonného, přičemž koncentrace vanadičnanu amonného je 4 až 15 % hmotn., načež se takto vytvořená směs ohřeje na teplotu 50 ± 5 °C, při které se promíchává až do rozpuštění sraženiny, a poté se ohřeje na teplotu 60 ± 5 °C až 80 ± 5 °C, za vzniku šťavelanového komplexu čtyřmocného vanadu a CO_2 ; a

– zásobní roztok titanu obsahující amonium bisoxaláto-peroxotitanát se připraví smícháním amonium bisoxaláto-oxotitanátu s peroxidem vodíku v hmotnostním poměru 1:2,5 až 1:4, načež se takto vytvořená směs ohřeje na teplotu 40 ± 5 °C, při které se promíchává až do úplného rozpuštění amonium bisoxaláto-oxotitanátu, za vzniku bisoxaláto-peroxotitanátu.

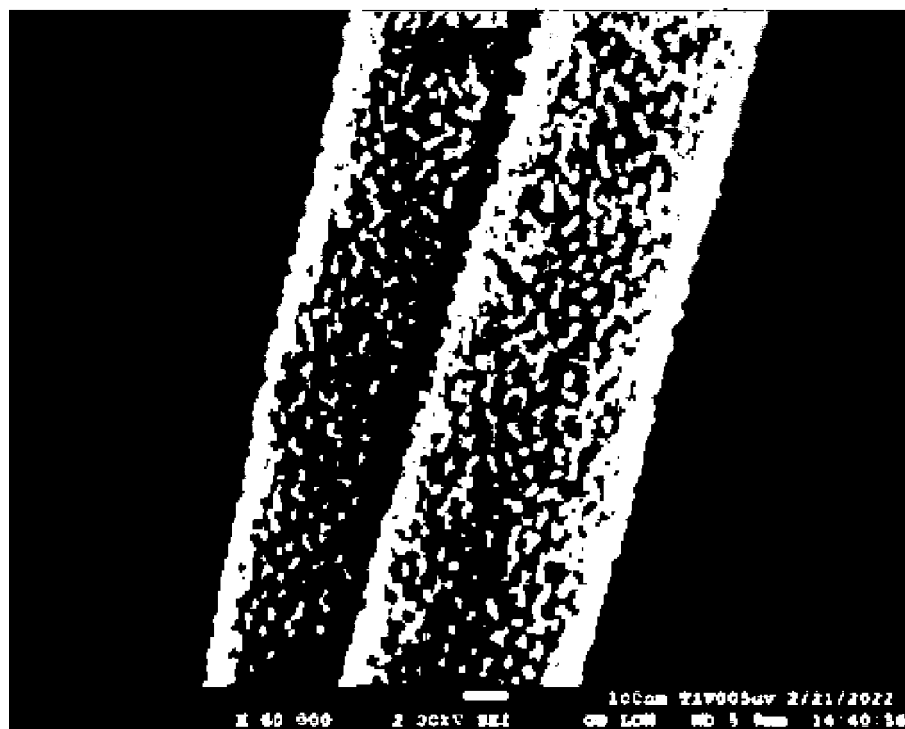
4 výkresy



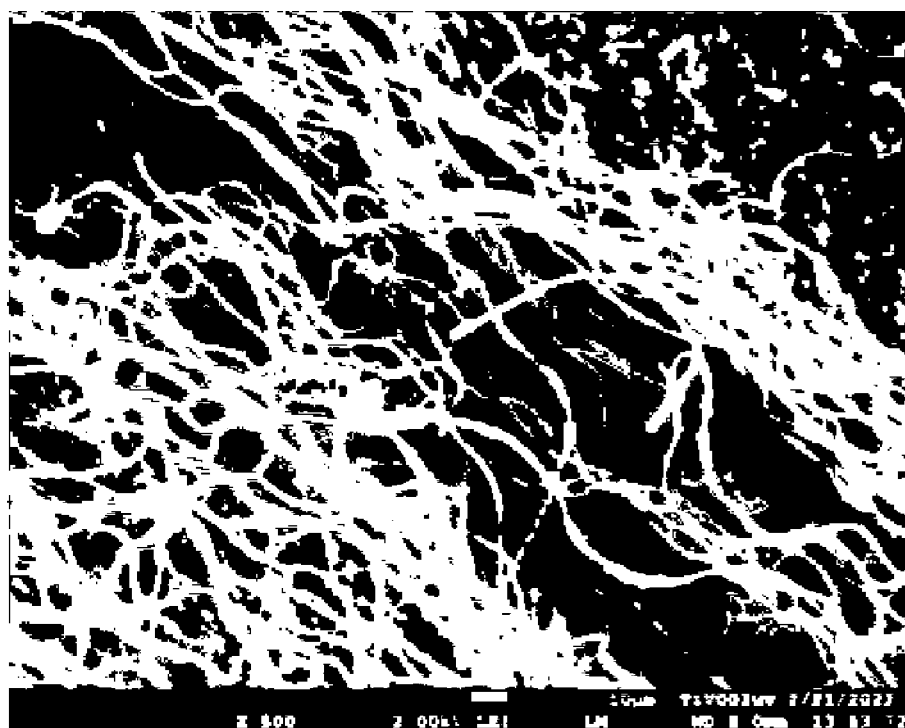
Obr. 1



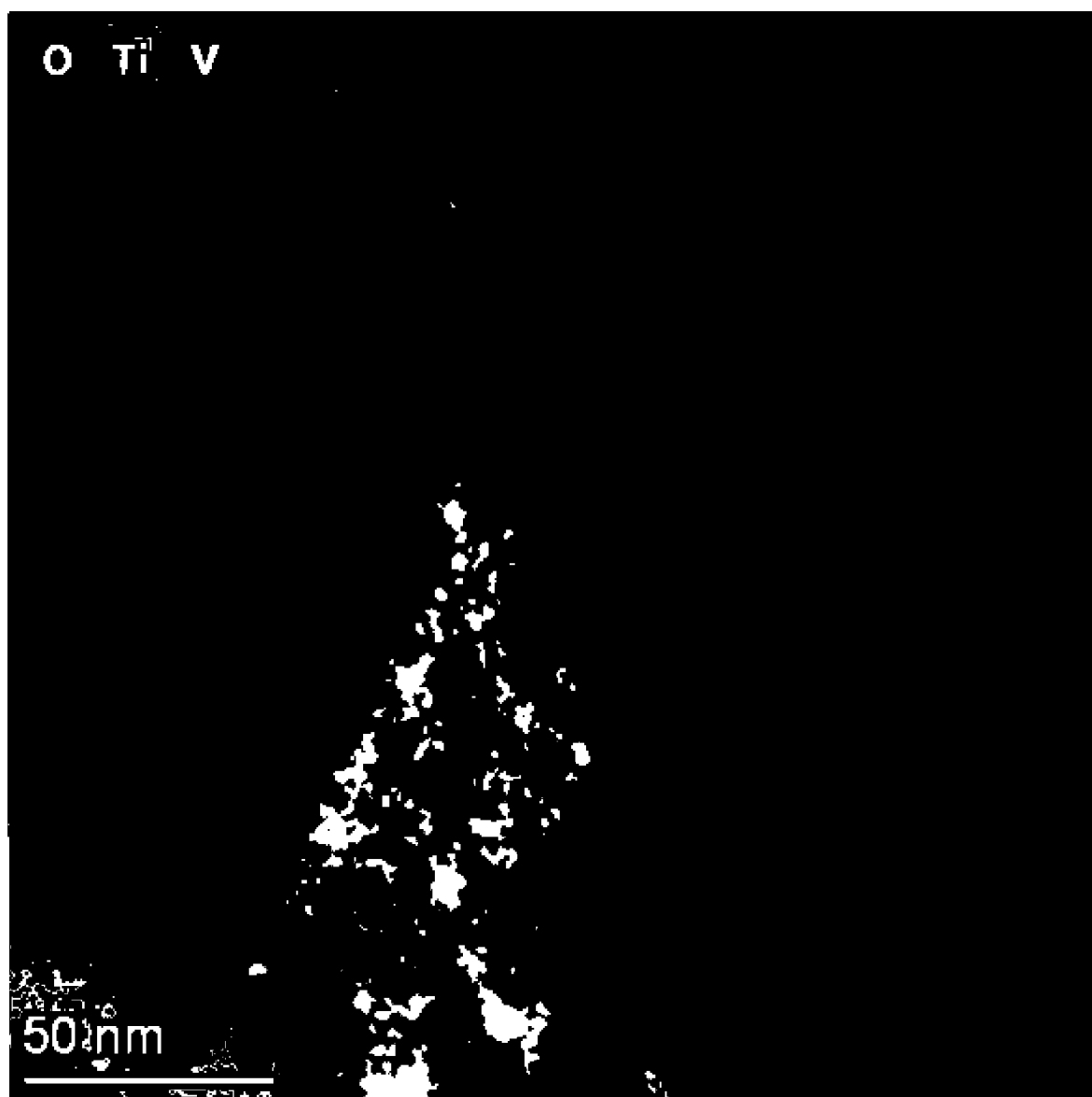
Obr. 2



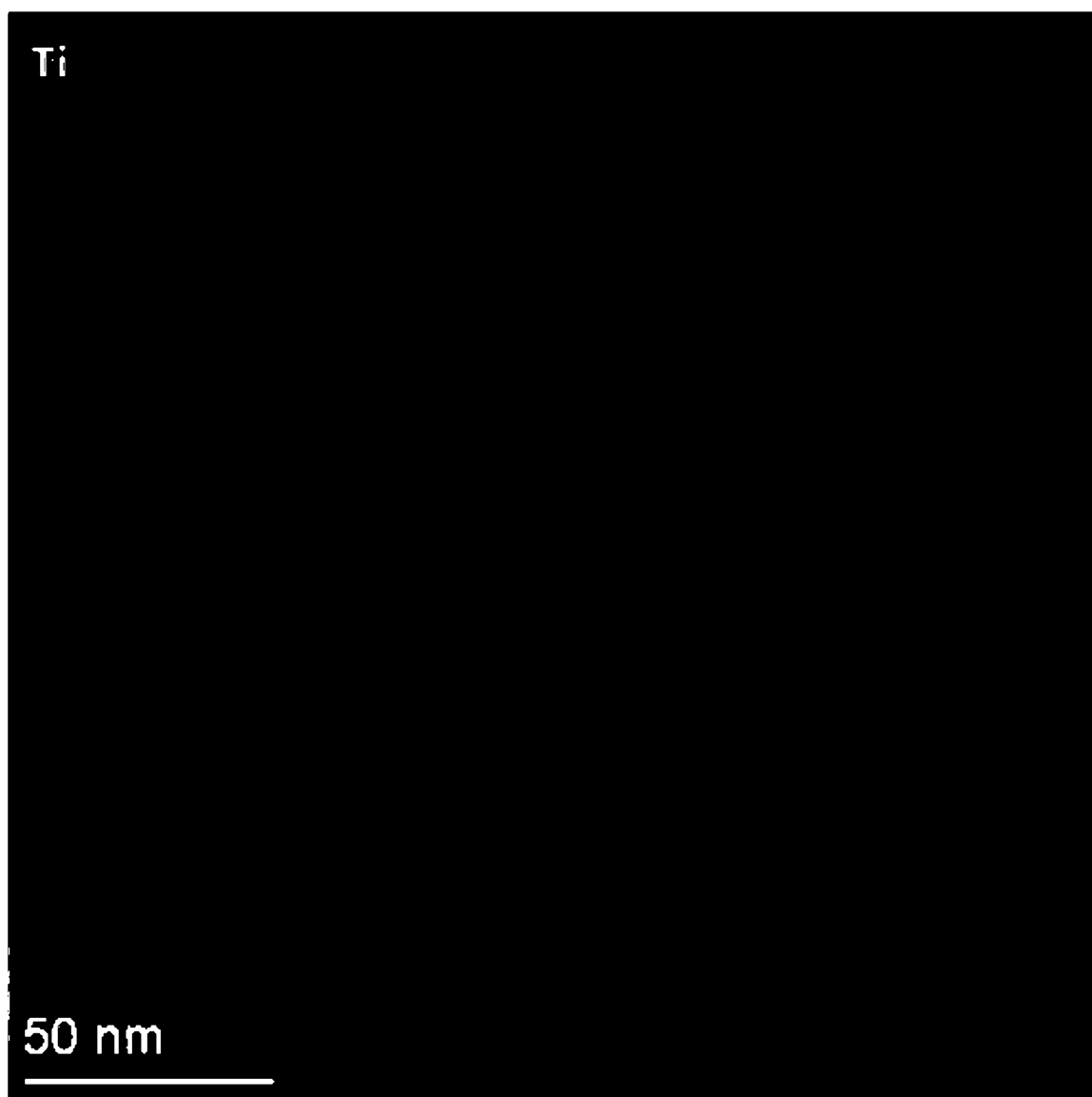
Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6