

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 302 299

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

**C30B 29/66** (2006.01)

**C01G 23/047** (2006.01)

**B82B 1/00** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLUVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-348**  
(22) Přihlášeno: **04.05.2010**  
(40) Zveřejněno: **09.02.2011**  
(**Věstník č. 6/2011**)  
(47) Uděleno: **29.12.2010**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **09.02.2011**  
(**Věstník č. 6/2011**)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 832847; KR 100814951; CN 101538713.

(73) Majitel patentu:

ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE AV ČR,  
v.v.i., Praha 6, CZ

(72) Původce:

Šlouf Miroslav RNDr. Ph.D., Praha 15, CZ  
Králová Daniela Ing., Praha 22, CZ  
Kruliš Zdeněk Ing. CSc., Praha 5, CZ

(74) Zástupce:

Středisko společných činností AV ČR, v.v.i. Patentové a  
licenční služby, Národní 1009/3, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého a způsob  
jejich přípravy**

(57) Anotace:

Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého s vysokým aspektním poměrem ( $>50$ ) mají nový typ krystalové struktury charakterizované třemi hlavními maximy elektronové difrakce při hodnotách difrakčního vektoru  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dvěma dalšími širokými píky  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ , kde difrakční vektor  $q$  je definován rovnicí  $q = 4\pi \cdot \sin(\theta) / \lambda$ , a  $\theta$  je difrakční úhel a  $\lambda$  je vlnová délka urychlených elektronů.

CZ 302299 B6

**Nanotrúbky na bázi oxidu titaničitého a způsob jejich přípravy**Oblast techniky

5

Vynález se týká nové krystalické modifikace oxidu titaničitého ve formě nanotrúbek a způsobu přípravy této formy oxidu titaničitého.

10 Dosavadní stav techniky

Nanotrúbky na bázi oxidu titaničitého (dále TiNT) byly poprvé připraveny v roce 1998 [Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T and Niihara K 1998 *Langmuir* 14 3160]. Jednalo se o hydrotermální syntézu, výchozí i konečný produkt vykazoval krystalickou strukturu anatasu. O několik let později následovala řada prací, které ukázaly, že TiNT lze připravit nejen z anatasové modifikace TiO<sub>2</sub> [Seo D S, Lee J K and Kim H 2001 *J. Cryst. Growth*. 229 428; Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, Sun H L and Xue Q K 2002 *Chem. Phys. Lett.* 365 427; Wang W Z, Varghese O K, Paulose M, Grimes C A, Wang Q L and Dickey E C 2004 *J. Mater. Res.* 19 417], ale i z modifikace rutilové [Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T and Niihara K 1999 *Adv. Mater.* 11 1307; Thorne A, Kruth A, Tunstall D, Irvine J T S and Zhou W Z 2005 *J. Phys. Chem. B* 109 5439; Lan Y, Gao X P, Zhu H Y, Zheng Z F, Yan T Y, Wu F, Ringer S P and Song D Y 2005 *Adv. Funct. Mater.* 15 1310], amorfního TiO<sub>2</sub> [Kolenko Y V, Kovnir K A, Gavrilo A I, Garshev A V, Frantti J, Lebedev O I, Churagulov B R, Van Tendeloo O G and Yoshimura M 2006 *J. Phys. Chem. B* 110 4030] a jejich směsí [Tsai C C and Teng H S 2006 *Chem. Mater.* 18 367; Tsai C C and Teng H S 2004 *Chem. Mater.* 16 4352]. Některé studie popisují, že nanotrúbky se tvoří jen v silně alkalickém prostředí [Yang J J, Jin Z S, Wang X D, Li W, Zhang, J W, Zhang S L, Guo X Y and Zhang Z J 2003 *Dalton Trans.* 3898; Chen Q, Zhou W Z, Du G H and Peng L M 2002 *Adv. Mater.* 14 1208], jiné zdůrazňují význam finální úpravy produktu pomocí HCl [Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T and Niihara K 1999 *Adv. Mater.* 11 1307; Tsai C C and Teng H S 2004 *Chem. Mater.* 16 4352; Kasuga T 2006 *Thin Solid Films* 496 141]. Řada badatelů se věnovala krystalické struktuře TiNT. Některé studie prokázaly již zmíněnou anatasovou modifikaci TiO<sub>2</sub> [Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T and Niihara K 1998 *Langmuir* 14 3160; Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, Zhang W F, Yang Z Y and Wang N 2003 *Appl. Phys. Lett* 82 281; Seo D S, Lee J K and Kim H 2001, *J. Cryst. Growth*. 229 428], jiné navrhovaly méně obvyklé struktury jako H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nebo Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [Chen Q, Zhou W Z, Du G H and Peng L M 2002 *Adv. Mater.* 14 1208; Yuan Z Y and Su B L 2004 *Colloid Surface A* 241 173] H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O nebo Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O [Yang J J, Jin Z S, Wang X D, Li W, Zhang, J W, Zhang S L, Guo X Y and Zhang Z J 2003 *Dalton Trans.* 3898; Zhang M, Jin Z S, Zhang J W, Guo X Y, Yang H J, Li W, Wang X D and Zhang Z J 2004 *J. Mol. Catal. A-Chem.* 217 203], H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.H<sub>2</sub>O [Nakahira A, Kato W, Tamai M, Isshiki T and Nishio K 2004 *J. Mater. Sci.* 39 4239] nebo lepidokritových titanátů [Kubota Y, Kurata H and Isoda S 2006 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 445 107]. Nakonec se většina autorů shodla, že TiNT vykazují strukturu srolovaných vrstev titanátových oktaedrů [Wang W Z, Vargese O K, Paulose M, Grimes C A, Wang Q L and Dickey E C 2004 *J. Mater. Res.* 19 417; Lan Y, Gao X P, Zhu H Y, Zheng Z F, Yan T Y, Wu F, Ringer S P and Song D Y 2005 *Adv. Funct. Mater.* 15 1310]. Na základě výsledků difrakčních měření uvedených v citovaných pramenech je možné konstatovat, že doposud popsané TiNT vykazují převážně známé krystalické modifikace odvozené od TiO<sub>2</sub>. Kromě toho dosud popsané TiNT často vykazují zbytky výchozího TiO<sub>2</sub> z něhož byly připraveny (anatas, rutil ap.).

50 V posledních letech byly patentovány způsoby přípravy nanotrúbek se strukturou čistého anatasu [Kasuga et al., japonská přihláška JP 8-259182, US 6 027 775 a US 6 537 517], nanotrúbek se strukturou směsi anatasu a rutilu [CZ 297 774] a nanotrúbek se strukturou perovskitu [Wong et al., US 7 147 834].

Původní japonská přihláška vynálezu JP 8-259182 a od ní odvozený US 6 027 775 se týká nanotrubeček o průměru 5 až 80 nm o síle stěny 2 až 10 nm s krystalickou modifikací anatasu, které se vyznačují vysokou absorpcí světla v UV oblasti a jsou určeny jako fotoaktivní katalyzátory oxidačních reakcí. Postup přípravy těchto nanotrubeček podle US 6 537 517 je založen na působení 30 až 50% vodného roztoku NaOH při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku na krystalický TiO<sub>2</sub>. Způsob přípravy TiNT podle uvedených dokumentů je zaměřen na dosažení jejich co nejvyšší fotoaktivity a katalytické účinnosti a nepřímo tedy na dosažení co největšího měrného povrchu na němž tyto sledované vlastnosti závisí. Aspektní poměr (definovaný jako poměr tloušťky nanotrubečky ku celkové délce nanotrubečky) TiNT není v uvedených dokumentech hlavním předmětem zájmu, ale přesto lze z příkladů vyčíst, že nejvyšší dosažené aspektní poměry jsou maximálně 50.

Nanotrubečky podle vynálezu Wonga a spolupracovníků US 7 147 834) na rozdíl od výše uvedených se vyznačují poměrně velkou délkou a vysokým aspektním poměrem, podle jejich chemického složení jsou to titanáty vápníku, stroncia a baria a pro své elektrické vlastnosti jsou určeny především pro ferroelektrické aplikace.

Český patent CZ 297 774 se týká vynálezu fotoaktivní modifikace TiO<sub>2</sub> ve formě nanovláken jako katalyzátoru oxidačních reakcí.

#### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu jsou nanotrubečky na bázi oxidu titaničitého, které nevykazují vady doposud známých nanotrubeček a nad ně vynikají především vysokým aspektním poměrem, vysokou strukturální čistotou materiálu beze stop zbytkového anatasu, rutilu nebo perovskitu jako primárních látek pro jejich přípravu. Navíc vykazují odlišnou krystalickou strukturu, která se projeví např. na elektronovém difrakčním záznamu. Nanotrubečky dle vynálezu vykazují jednotnou morfologii. Způsob přípravy nanotrubeček podle vynálezu se vyznačuje možností v širokém rozsahu řídit aspektní poměr nanotrubeček bez nutnosti provádět některý z kroků postupu v inertní atmosféře.

Nanotrubečky dle vynálezu mají průměr (D) mezi 8 až 40 nm při délce (L) nejméně 1 až 20 μm, přičemž jejich průměrný aspektní poměr (L/D) vždy činí více než 50 a dosahuje hodnoty minimálně 100 až 500. Stěny nanotrubeček podle vynálezu tvoří nejméně 2 a nejvýše 12 vrstev planární krystalické modifikace oxidu titaničitého, která se liší od krystalické modifikace výchozího TiO<sub>2</sub> a je charakterizována charakteristickými píky na elektronovém difrakčním záznamu při určitých hodnotách difrakčního vektoru  $q$ . Difrakční vektor  $q$  je definován rovnicí  $q = 4\pi \cdot \sin(\theta) / \lambda$ , kde  $\theta$  je difrakční úhel a  $\lambda$  je vlnová délka urychlených elektronů. Tři nejintenzivnější charakteristické píky na difrakčním záznamu se objevují při hodnotách  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dva další široké píky se objevují v okolí  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$  a  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ . V závislosti na podmínkách přípravy TiNT a na podmínkách měření elektronové difrakce se dva nejbližší píky,  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$  a  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$ , mohou částečně překrývat.

Postup přípravy nanotrubeček podle vynálezu sestává ze tří na sebe navazujících kroků:

V 1. kroku je připravena suspenze TiO<sub>2</sub> v roztoku NaOH, přičemž koncentrace TiO<sub>2</sub> v suspenzi je nejméně 0,01 a nejvýše 6 g/100 ml a koncentrace NaOH je nejméně 2 M a nejvýše 16 M.

Ve 2. kroku je suspenze TiO<sub>2</sub> temperována při stálém míchání na nejméně 60 a nejvýše 160 °C po dobu nejméně 12 hodin.

Ve 3. kroku jsou izolovány nanotrubečky z reakční směsi a vysušeny s výhodou lyofilizací. Roztok NaOH po izolaci nanotrubeček je možné opět použít pro přípravu suspenze TiO<sub>2</sub> v 1. kroku opakovaného postupu. V průběhu izolace je možné TiNT neutralizovat pomocí HCl, aniž by to ovlivnilo kvalitu výsledného produktu.

Průměrný aspektní poměr výsledných nanotrubeček je možné při jejich přípravě postupem podle vynálezu řídit střední velikostí částic výchozího TiO<sub>2</sub>, modifikací výchozího TiO<sub>2</sub> a poměrem

koncentrací výchozího  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NaOH}$  v suspenzi v kombinaci s reakční teplotou a dobou a rovněž způsobem sušení konečného produktu. Specifický postup přípravy tkví především v kombinaci koncentrací reaktantů, průměrné velikosti částic vstupního  $\text{TiO}_2$ , krystalické modifikaci vstupního  $\text{TiO}_2$ , teploty reakce, doby reakce a způsobu sušení produktu. Aplikací vhodných reakčních podmínek pak vznikne výsledný produkt TiNT s výše popsanými charakteristickými vlastnostmi. Vzájemnou vazbu koncentrace reaktantů, krystalické modifikace vstupního  $\text{TiO}_2$ , průměrné velikosti částic vstupního prášku  $\text{TiO}_2$ , teploty a doby reakce je možné v zásadě popsat následovně:

- 1) s klesající koncentrací  $\text{TiO}_2$  roste průměrný aspektní poměr TiNT,
- 2) velikost částic a krystalická modifikace vstupního  $\text{TiO}_2$  společně ovlivňují délku a průměr TiNT, ale vysoký aspektní poměr zůstává zachován,
- 3) s rostoucí reakční dobou, teplotou a koncentrací  $\text{NaOH}$  až do určité hodnoty roste průměrný aspektní poměr TiNT.

Nanotrubky podle vynálezu jsou na rozdíl od jiných velmi dobře tolerovány živými tkáněmi. Z této skutečnosti pak v kombinaci s jejich unikátní morfologií vyplývá, že TiNT dle vynálezu jsou ideální ztužující komponentou jak živých tkání, především kostní tkáně a chrupavky, tak i jejich syntetických náhrad na bázi kompozitů ztužených TiNT.

Výhodou TiNT podle vynálezu je, že jejich vysoký aspektní poměr a mimořádně malé zastoupení aglomerátů umožňuje nastavení mechanických vlastností kompozitního materiálu implantátu v dostatečně širokém rozsahu tak, aby implantáty vykazovaly stejné deformační chování, jako části kostí nebo i chrupavek, které v konkrétních aplikacích mají nahradit.

#### Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1: Tabulka vlivu krystalické modifikace a střední velikosti částic vstupního  $\text{TiO}_2$  na morfologii a aspektní poměr výsledných TiNT; TiNT byly připraveny při koncentraci  $\text{TiO}_2$  0,1 g/100 ml, koncentraci  $\text{NaOH}$  10M, teplotě 120 °C po dobu 20 hodin.

Obr. 2: Tabulka vlivu koncentrace vstupního  $\text{TiO}_2$  na aspektní poměr výsledných TiNT; TiNT byly připraveny při koncentraci  $\text{NaOH}$  10M, teplotě 120 °C po dobu 20 hodin.

Obr. 3: Tabulka vlivu reakčních podmínek na aspektní poměr výsledných TiNT; TiNT byly připraveny z anatasu o střední velikosti částic 1  $\mu\text{m}$  a koncentraci  $\text{TiO}_2$  0,1 g/100 ml.

Obr. 4: Změřené elektronové difraktogramy (přerušované čáry) a teoreticky vypočtené rentgenové difraktogramy (plné čáry) TiNT (a), anatasu (b) a rutilu (c), které dokazují, že se krystalová struktura TiNT zásadně odlišuje od běžných modifikací  $\text{TiO}_2$ . Difraktogram TiNT odpovídá příkladu 1; u ostatních příkladů je difraktogram TiNT totožný, pouze u příkladů 5 až 7 se na difraktogramu TiNT objevují navíc i píky zbytkového anatasu (které odpovídají difraktogramu (b)).

Obr. 5: FESEM mikrofotografie TiNT podle příkladu 3, ilustrující výjimečně vysoký aspektní poměr připravených nanotrubeček (TiNT jsou ve FESEM zobrazena jako bílá vlákna na tmavé podložce). Z poměru změřené průměrné tloušťky nanotrubeček ( $D$ ) a délek nanotrubeček ( $L$ ) lze odhadnout, že aspektní poměr ( $D/L$ ) je zde nejméně 500. Jedná se o spodní odhad, protože větší na nanotrubeček je tak dlouhá, že při daném zvětšení přesahuje reálnou šířku obrázku.

Obr. 6: HRTEM mikrofotografie TiNT získaných podle příkladu 1, která ilustruje, že stěny nanotrubeček jsou tvořeny zpravidla třemi vrstvami planárně uspořádaného  $\text{TiO}_2$  (TiNT jsou v HRTEM zobrazeny jako černé duté trubičky na světlejším pozadí; v pravém horním rohu je vložena Fourierova transformace, která ukazuje dva hlavní druhy periodicit v TiNT).

Příklady provedení vynálezu

## Příklad 1

5

Výchozí  $\text{TiO}_2$  ve formě anatasu rozemletého na prášek o střední velikosti částic  $1 \mu\text{m}$  byl suspendován v 10M roztoku NaOH, přičemž koncentrace  $\text{TiO}_2$  v suspenzi činila  $0,1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ . Suspenze byla následně temperována v míchaném autoklávu při teplotě  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 20 hodin. Poté byl pevný podíl z reakční směsi zfiltrován, promyt vodou a vysušen lyofilizací. U suchého produktu byl stanoven průměr a délka pomocí měření z FESEM (field emission gun scanning electron microscopy) a TEM (transmission electron microscopy) mikrofotografií, krystalická struktura TiNT byla určena pomocí difrakčních metod PXR (powder X-ray diffraction) a SAED (selected area electron diffraction), chemická čistota byla ověřena pomocí mikroskopických a spektroskopických metod EDX (energy dispersive analysis of X-rays) a RS (Raman Spectroscopy), počet vrstev byl určen pomocí HRTEM (high resolution transmission electron microscopy). Bylo zjištěno, že průměr nanotrubeček ( $D$ ) činil  $20 \text{ nm}$  a jejich střední délka ( $L$ ) byla nejméně  $2 \mu\text{m}$ , takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček ( $D/L$ ), odhadnutý z obrazové analýzy, vykazoval hodnotu vyšší než 100. Podle HRTEM byly stěny nanotrubeček tvořeny nejčastěji 3 vrstvami planárně uspořádaného  $\text{TiO}_2$ , přítomnost zbytkového anatasu nebyla pomocí SAED, PXR, ani RS detekována. Na elektronovém difraktogramu výsledných nanotrubeček byly nalezeny tři nejintenzivnější, charakteristické píky při hodnotách difrakčního vektoru  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dva další široké píky v okolí  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ .

## 25 Příklad 2

Výchozí  $\text{TiO}_2$  ve formě anatasu rozemletého na prášek o střední velikosti částic  $200 \text{ nm}$  byl suspendován v 10M roztoku NaOH, přičemž koncentrace  $\text{TiO}_2$  v suspenzi činila  $0,1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ . Z této suspenze byly za reakčních podmínek popsaných v Příkladu 1 připraveny TiNT. Vlastnosti výsledných TiNT byly vyhodnoceny způsobem popsaným v Příkladu 1 a bylo zjištěno, že průměr nanotrubeček činil  $15 \text{ nm}$  a jejich střední délka byla nejméně  $2 \mu\text{m}$ , takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček byl nejméně 130. Průměrný počet vrstev planárně uspořádaného  $\text{TiO}_2$ , pozorovaný na HRTEM mikrofotografiích, byl 3 stejně jako v příkladu 1. Na elektronovém difraktogramu výsledných nanotrubeček byly opět nalezeny charakteristické píky: tři nejintenzivnější píky při hodnotách difrakčního vektoru  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dva další široké píky v okolí  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ .

## 40 Příklad 3

Výchozí  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu rozemletého na prášek o střední velikosti částic  $1 \mu\text{m}$  byl suspendován v 10M roztoku NaOH, přičemž koncentrace  $\text{TiO}_2$  v suspenzi činila  $0,1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ . Z této suspenze byly za reakčních podmínek popsaných v Příkladu 1 připraveny TiNT. Vlastnosti výsledných TiNT byly vyhodnoceny způsobem popsaným v Příkladu 1 a bylo zjištěno, že průměr nanotrubeček činil  $40 \text{ nm}$  a jejich střední délka byla nejméně  $20 \mu\text{m}$ , takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček byl nejméně 500. Typický počet vrstev planárně uspořádaného  $\text{TiO}_2$ , pozorovaných na HRTEM mikrofotografiích, vzrostl na 6. Na elektronovém difraktogramu výsledných nanotrubeček byly opět nalezeny charakteristické píky: tři nejintenzivnější píky při hodnotách difrakčního vektoru  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dva další široké píky v okolí  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ .

## Příklad 4

Výchozí  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu rozemletého na prášek střední velikosti částic  $50 \text{ nm}$  byl suspendován v 10M roztoku NaOH, přičemž koncentrace  $\text{TiO}_2$  v suspenzi činila  $0,1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ . Z této sus-

penze byly za reakčních podmínek popsaných v Příkladu 1 připraveny TiNT. Vlastnosti výsledných TiNT byly vyhodnoceny způsobem popsaným v Příkladu 1 a bylo zjištěno, že průměr nanotrubeček činil 8 nm a jejich střední délka byla nejméně 1  $\mu\text{m}$ , takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček byl nejméně 125. Na elektronovém difraktogramu výsledných nanotrubeček byly opět nalezeny charakteristické píky: tři nejintenzivnější píky při hodnotách difrakčního vektoru  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dva další široké píky v okolí  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ .

#### Příklad 5

Výchozí  $\text{TiO}_2$  ve formě anatasu rozemletého na prášek o střední velikosti částic 1  $\mu\text{m}$  byl suspendován v 10M roztoku NaOH, přičemž koncentrace  $\text{TiO}_2$  v suspenzi činila 1,0 g/100 ml. Z této suspenze byly za reakčních podmínek popsaných v Příkladu 1 připraveny TiNT. Vlastnosti výsledných TiNT byly vyhodnoceny způsobem popsaným v Příkladu 1 a bylo zjištěno, že ve směsi se ojediněle vyskytovaly isometrické částice anatasu a agregáty slepených nanotrubeček, takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček poklesl asi o 20 %. Na elektronovém difraktogramu výsledného produktu byly kromě charakteristických difrakčních nanotrubeček (tři hlavní píky při  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dva další široké píky v okolí  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ ) též difrakce náležející anatasu (nejintenzivnější píky při  $q = 1,80 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,55 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,30 \text{ \AA}^{-1}$ ).

#### Příklad 6

Výchozí  $\text{TiO}_2$  ve formě anatasu rozemletého na prášek o střední velikosti částic 1  $\mu\text{m}$  byl suspendován v 10M roztoku NaOH, přičemž koncentrace  $\text{TiO}_2$  v suspenzi činila 6,0 g/100 ml. Z této suspenze byly za reakčních podmínek popsaných v Příkladu 1 připraveny TiNT. Vlastnosti výsledných TiNT byly vyhodnoceny způsobem popsaným v Příkladu 1 a bylo zjištěno, že ve směsi se vyskytovaly isometrické částice anatasu a agregáty nanotrubeček, čímž se průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček snížil přibližně o 40 %. Na elektronovém difraktogramu výsledného produktu byly kromě charakteristických difrakcí nanotrubeček (tři hlavní píky při  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dva další široké píky v okolí  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ ) též difrakce náležející anatasu (nejintenzivnější píky při  $q = 1,80 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,55 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,30 \text{ \AA}^{-1}$ ).

#### Příklad 7

TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1, až na kratší reakční dobu, která činila 8 h (namísto 20 h). Podobný výsledný produkt jako v příkladech 5 a 6: ojedinělá přítomnost isometrických nanočástic anatasu a agregátů nanotrubeček snížila průměrný aspektní poměr nanotrubeček zhruba o 20 % (takže namísto hodnoty 100 činil přibližně 80).

#### Příklad 8

TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1, až na delší reakční dobu, která činila 60 h (namísto 20 h). Stejný výsledný produkt jako v příkladu 1 včetně průměrného aspektního poměru, který činil více než 100.

#### Příklad 9

TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1, až na nižší teplotu, která činila 60  $^{\circ}\text{C}$  (namísto 120  $^{\circ}\text{C}$ ). Podobný výsledný produkt jako v příkladech 5 a 6: přítom-

nost isometrických nanočástic anatasu a agregátů nanotrubek snížila průměrný aspektní poměr nanotrubek zhruba o 40 % (takže namísto hodnoty 100 činil přibližně 60).

5      **Příklad 10**

TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1, až na vyšší teplotu, která činila 60 °C (namísto 120 °C). Stejný konečný produkt jako v příkladu 1 včetně průměrného aspektního poměru, který činil více než 100.

10

**Příklad 11**

15      TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1, až na nižší koncentraci NaOH, která činila 5 M (namísto 10 M). Podobný výsledný produkt jako v příkladech 5 a 6 až na pokles průměrného aspektního poměru nanotrubek asi o 30 % (takže namísto hodnoty 100 činil přibližně 70).

20      **Příklad 12**

TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1, až na vyšší koncentraci NaOH, která činila 16 M (namísto 10 M). Stejný konečný výsledný produkt jako v příkladu 1 včetně průměrného aspektního poměru, který činil více než 100.

25

**Příklad 13**

30      TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1, až na způsob sušení: v příkladu 1 šlo o sušení lyofilizací, zatímco zde byly nanotrubky sušeny ve vakuu při 60 °C nebo na vzduchu při laboratorní teplotě 25 °C. Byly dosaženy stejné výsledky jako v příkladu 1 až na skutečnost, že nanotrubky měly tendenci se spojovat do agregátů a klastrů, čímž narůstala jejich průměrná tloušťka a aspektní poměr poklesl přibližně na hodnotu 60.

35

**Příklad 14**

40      TiNT byly připraveny za stejných reakčních podmínek jako v příkladu 1 a výsledný produkt byl promyt destilovanou vodou a neutralizován několika kapkami konc. HCl z alkalického prostředí do neutrálního, přirozeného pro biologické aplikace. Poté byl výsledný produkt promyt destilovanou vodou. Výsledkem byl stejný konečný produkt jako v příkladu 1 včetně průměrného aspektního poměru, který činil více než 100.

45      **Průmyslová využitelnost**

50      Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle vynálezu jsou využitelné jako ztužující složka polymerních kompozitů, zvláště pak kompozitů určených pro výrobu skeletálních náhrad a implantátů v medicíně, dále jako složka augmentačních materiálů pro aplikace v medicíně a jako materiál pro výrobu speciálních filtrů.

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého, **vyznačující se tím**, že mají střední průměr ( $D$ ) 8 až 40 nm a střední délku ( $L$ ) 1 až 20  $\mu\text{m}$  a aspektní poměr ( $L/D$ ) větší než 50, přičemž stěny nanotrubek tvoří 2 až 12 vrstev planární krystalické modifikace oxidu titaničitého charakterizované třemi hlavními maximy elektronové difrakce při hodnotách difrakčního vektoru  $q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2,05 \text{ \AA}^{-1}$  a  $3,35 \text{ \AA}^{-1}$  a dvěma dalšími širokými píky  $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ , kde difrakční vektor  $q$  je definován rovnicí  $q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ , a  $\theta$  je difrakční úhel a  $\lambda$  je vlnová délka urychlených elektronů.
- 10 2. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jejich aspektní poměr činí nejméně 100 až 500.
- 15 3. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 20 nm, střední délka nejméně 2  $\mu\text{m}$  a aspektní poměr činí nejméně 100.
- 20 4. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 15 nm, střední délka nejméně 2  $\mu\text{m}$  a aspektní poměr činí nejméně 130.
- 25 5. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 40 nm, střední délka nejméně 20  $\mu\text{m}$  a aspektní poměr činí nejméně 500.
- 30 6. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 8 nm, střední délka nejméně 1  $\mu\text{m}$  a aspektní poměr činí nejméně 125.
- 35 7. Způsob přípravy nanotrubek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že z  $\text{TiO}_2$  o průměrné velikosti částic 0,01 až 5  $\mu\text{m}$  je v roztoku NaOH o koncentraci 5 M až 16 M připravena suspenze o koncentraci 0,01 až 6 g/100 ml, která je při stálém míchání temperována mezi 60 až 160  $^\circ\text{C}$  po dobu nejméně 8 hodin a vzniklý pevný produkt je po izolaci z roztoku promyt a usušen.
- 40 8. Způsob přípravy nanotrubek podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že roztok NaOH má koncentraci 10 mol/l.
9. Způsob přípravy nanotrubek podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že doba temperování činí 20 hodin.
- 45 10. Způsob přípravy nanotrubek podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že suspenze je temperována na 120  $^\circ\text{C}$ .
11. Způsob přípravy nanotrubek podle nároku 7 nebo 8 nebo 9 nebo 10, **vyznačující se tím**, že suspenze má koncentraci 0,1 g/100 ml.
- 50 12. Způsob přípravy nanotrubek podle nároků 8, 9, 10 a 11, **vyznačující se tím**, že průměrná velikost částic  $\text{TiO}_2$  ve formě anatasu je 1  $\mu\text{m}$ .
13. Způsob přípravy nanotrubek podle nároků 8, 9, 10 a 11, **vyznačující se tím**, že průměrná velikost částic  $\text{TiO}_2$  ve formě anatasu je 0,2  $\mu\text{m}$ .
14. Způsob přípravy nanotrubek podle nároků 8, 9, 10 a 11, **vyznačující se tím**, že průměrná velikost částic  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu je 1  $\mu\text{m}$ .



15. Způsob přípravy nanotrubelek podle nároků 8, 9, 10 a 11, **vyznačující se tím**, že průměrná velikost částic  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu je  $0,05 \mu\text{m}$ .
- 5 16. Způsob přípravy nanotrubelek podle nároků 11 až 15, **vyznačující se tím**, že produkt je neutralizován.
- 10 17. Způsob přípravy nanotrubelek podle nároků 11 až 16, **vyznačující se tím**, že produkt je sušen lyofilizací.

3 výkresy

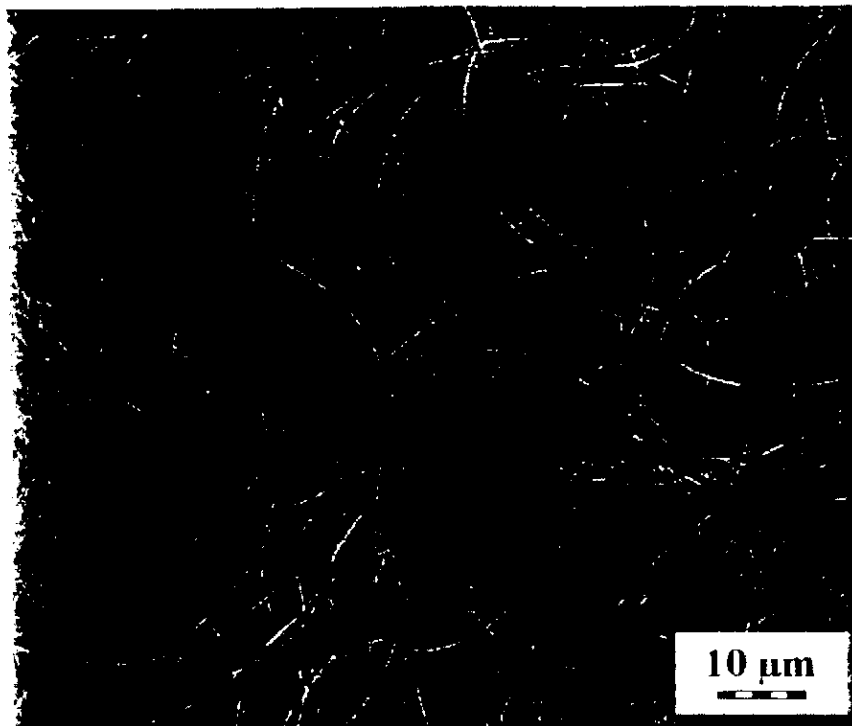
Obr. 1

Příklad	Vstupní surovina: krystal. modifikace; střední velikost částic	Střední průměr TiNT; nm	Střední délka TiNT; $\mu\text{m}$	Průměrný aspektní poměr TiNT
1	anatas; 1 $\mu\text{m}$	20	2	> 100
2	anatas; 0,2 $\mu\text{m}$	15	2	> 130
3	rutil; 1 $\mu\text{m}$	40	20	> 500
4	rutil; 0,05 $\mu\text{m}$	8	1	> 125

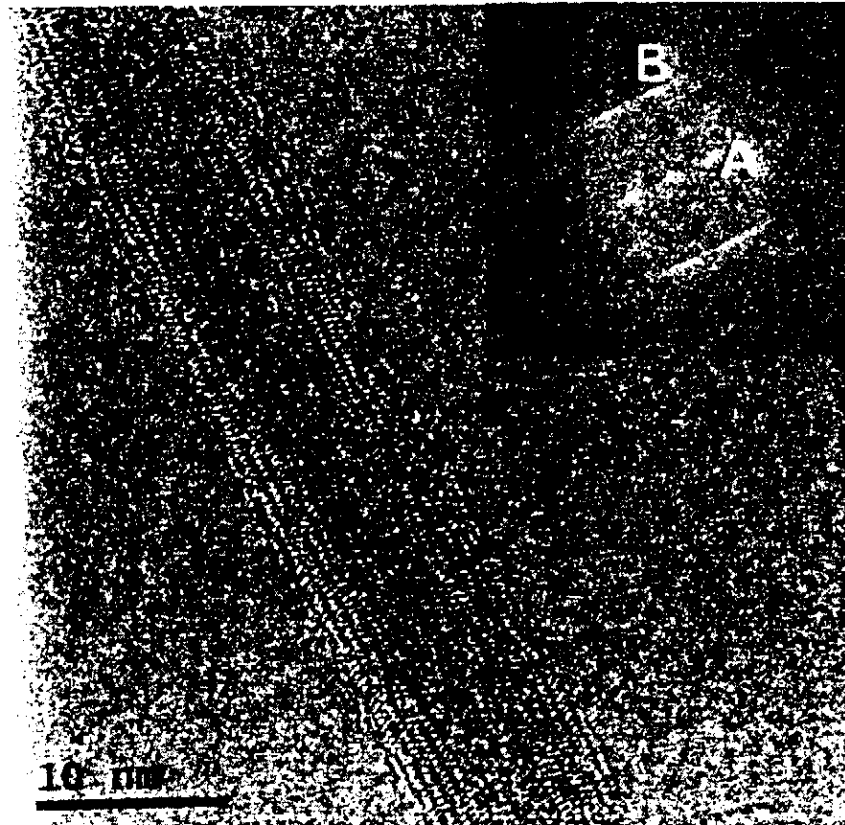
Obr. 2

Příklad	Vstupní surovina: krystal. modifikace; střední velikost částic	Konc. $\text{TiO}_2$ g/100 ml	Průměrný aspektní poměr TiNT
1	anatas; 1 $\mu\text{m}$	0,1	> 100
5	anatas; 1 $\mu\text{m}$	1,0	$\approx$ 80
6	anatas; 1 $\mu\text{m}$	6,0	$\approx$ 60

Obr. 5



Obr. 6



Konec dokumentu

Obr. 3

Příklad	Konc. NaOH M	Teplota °C	Reakční doba h	Průměrný aspektní poměr
1	10	120	20	> 100
7	10	120	8	≈ 80
8	10	120	60	> 100
9	10	60	20	≈ 60
10	10	160	20	> 100
11	5	120	20	≈ 70
12	16	120	20	> 100

Obr. 4

