

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

20995

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C30B 29/66 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010 - 22658**

(22) Přihlášeno: **04.05.2010**

(47) Zapsáno: **14.06.2010**

(73) Majitel:

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Praha, CZ

(72) Původce:

Šlouf Miroslav RNDr. Ph.D., Praha, CZ

Králová Daniela Ing., Praha, CZ

Kruliš Zdeněk Ing. CSc., Praha, CZ

(74) Zástupce:

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

(54) Název užitného vzoru:

Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého

CZ 20995 U1

Nanotrúbky na bázi oxidu titaničitého

Oblast techniky

Technické řešení se týká nové krystalické modifikace oxidu titaničitého ve formě nanotrúbek.

Dosavadní stav techniky

- 5 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 TiO₂ [Seo D S, Lee J K and Kim H 2001 J. Cryst. Growth. 229 428; Wang Y Q, Hu
- 10 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
- 15 Adv. Funct. Mater. 15 13 10], amorfního TiO₂ [Kolenko Y V, Kovnir K A, Gavrilov 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].
- 20 Řada badatelů se věnovala krystalické struktuře TiNT. Některé studie prokázaly již zmíněnou anatasovou modifikaci TiO₂ [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 H₂Ti₃O₇ nebo Na₂Ti₃O₇ [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] H₂Ti₂O₅.H₂O nebo Na₂Ti₂O₅.H₂O [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], H₂Ti₄O₉.H₂O [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, Varghese 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
- 40 vykazují převážně známé krystalické modifikace odvozené od TiO₂. Kromě toho dosud popsané TiNT často vykazují zbytky výchozího TiO₂ z něhož byly připraveny (anatas, rutil ap.).

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].

45

Původní japonská přihláška vynálezu JP 8-259182 a od ní odvozený US 6,027,775 se týká nanotrúbek 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 nanotrúbek podle US 6,537,517 je založen na působení

30% až 50% vodného roztoku NaOH při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku na krystalický TiO_2 . Způsob přípravy TiNT podle uvedených dokumentů je zaměřen na dosažení jejich co nejvyšší fotoaktivity a katalytické účinnosti a nepřímě tedy na dosažení co největšího měrného povrchu na němž tyto sledované vlastnosti závisí. Aspektní poměr (definovaný jako poměr tloušťky nanotrubky ku celkové délce nanotrubky) TiNT není v uvedených dokumentech hlavním předmětem zájmu, ale přesto lze z příkladů vyčíst, že nejvyšší dosažené aspektní maximálně 50.

Nanotrubky 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 feroelektrické aplikace.

Český patent CZ 297 774 se týká vynálezu fotoaktivní modifikace TiO_2 ve formě nanovláken jako katalyzátoru oxidačních reakcí.

Podstata technického řešení

Podstatou technického řešení jsou nanotrubky na bázi oxidu titaničitého, které nevykazují vady doposud známých nanotrubek 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. Nanotrubky vykazují jednotnou morfologii. Způsob přípravy nanotrubek se vyznačuje možností v širokém rozsahu řídit aspektní poměr nanotrubek bez nutnosti provádět některý z kroků postupu v inertní atmosféře.

Nanotrubky 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 nanotrubek tvoří nejméně 2 a nejvýše 12 vrstev planární krystalické modifikace oxidu titaničitého, která se liší od krystalické modifikace výchozího TiO_2 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 θ je difrakční úhel a λ 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 nanotrubek sestává ze tří na sebe navazujících kroků:

V 1. kroku je připravena suspenze TiO_2 v roztoku NaOH, přičemž koncentrace TiO_2 v suspenzi je nejméně 0,01 g/100 ml a nejvýše 6 g/100 ml a koncentrace NaOH je nejméně 2 M a nejvýše 16 M.

Ve 2. kroku je suspenze TiO_2 temperována při stálém míchání na nejméně 60 °C a nejvýše 160 °C po dobu nejméně 12 hodin.

Ve 3. kroku jsou izolovány nanotrubky z reakční směsi a vysušeny s výhodou lyofilizací. Roztok NaOH po izolaci nanotrubek je možné opět použít pro přípravu suspenze TiO_2 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 nanotrubek je možné při jejich přípravě postupem podle shora popsaného řešení řídit střední velikostí částic výchozího TiO_2 , modifikací výchozího TiO_2 a poměrem koncentrací výchozího TiO_2 a 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 TiO_2 , krystalické modifikací vstupního TiO_2 , teploty reakce, doby reakce a způsobu sušení produktu. Aplikací vhodných reakčních podmínek pak vznikne výsledný produkt TiNT s výše popsanými charakte-

ristickými vlastnostmi. Vzájemnou vazbu koncentrace reaktantů, krystalické modifikace vstupního TiO_2 , průměrné velikosti částic vstupního prášku TiO_2 , teploty a doby reakce je možné v zásadě popsat následovně:

- 1) s klesající koncentrací TiO_2 roste průměrný aspektní poměr TiNT,
- 5 2) velikost částic a krystalická modifikace vstupního TiO_2 společně ovlivňují délku a průměr TiNT, ale vysoký aspektní poměr zůstává zachován,
- 3) s rostoucí reakční dobou, teplotou a koncentrací NaOH až do určité hodnoty roste průměrný aspektní poměr TiNT.

Nanotrúbky jsou na rozdíl od jiných velmi dobře tolerovány živými tkáněmi. Z této skutečnosti pak v kombinaci s jejich unikátní morfologií vyplývá, že TiNT dle popsaného technického řešení jsou ideální ztužující komponentou jak živých tkání, především kostní tkáně a chrupavky, tak i jejich syntetických náhrad na bázi kompozitů ztužených TiNT. Výhodou TiNT 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 TiO_2 na morfologii a aspektní poměr výsledných TiNT; TiNT byly připraveny při koncentraci TiO_2 0,1 g/100 ml, koncentraci NaOH 10 M, teplotě 120 °C po dobu 20 hodin.

Obr. 2: Tabulka vlivu koncentrace vstupního TiO_2 na aspektní poměr výsledných TiNT; TiNT byly připraveny při koncentraci NaOH 10 M, 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 μm a koncentraci TiO_2 0,1 g/100 ml.

25 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 TiO_2 . Difraktogram TiNT odpovídá příkladu 1; u ostatních příkladů je difraktogram TiNT totožný.

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

35 Obr. 6: HRTEM mikrofotografie TiNT získaných podle příkladu 1, která ilustruje, že stěny nanotrúbek jsou tvořeny zpravidla třemi vrstvami planárně uspořádaného 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 technického řešení

Příklad 1

40 Výchozí TiO_2 ve formě anatasu rozemletého na prášek o střední velikosti částic 1 μm byl suspendován v 10 M roztoku NaOH, přičemž koncentrace TiO_2 v suspenzi činila 0,1 g/100 ml. Suspenze byla následně temperována v míchaném autoklávu při teplotě 120 °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 nm a jejich střední délka (L) byla
 5 nejmeně 2 μm , 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 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
 10 $= 1,75 \text{ \AA}^{-1}$, $2,05 \text{ \AA}^{-1}$ 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 2

Výchozí TiO_2 ve formě anatasu rozemletého na prášek o střední velikosti částic 200 nm byl suspendován v 10 M roztoku NaOH, přičemž koncentrace TiO_2 v suspenzi činila 0,1 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 průměr nanotrubeček činil 15 nm a jejich střední délka byla nejmeně 2 μm , takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček byl nejmeně 130. Průměrný počet vrstev planárně uspořádaného 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 $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$, $5,25 \text{ \AA}^{-1}$.
 20

Příklad 3

Výchozí TiO_2 ve formě rutilu rozemletého na prášek o střední velikosti částic 1 μm byl suspendován v 10 M roztoku NaOH, přičemž koncentrace TiO_2 v suspenzi činila 0,1 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 průměr nanotrubeček činil 40 nm a jejich střední délka byla minimálně 20 μm , takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček byl vyšší než 500. Typický počet vrstev planárně uspořádaného 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 $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$, $5,25 \text{ \AA}^{-1}$.
 30

Příklad 4

Výchozí TiO_2 ve formě rutilu rozemletého na prášek střední velikosti částic 50 nm byl suspendován v 10 M roztoku NaOH, přičemž koncentrace TiO_2 v suspenzi činila 0,1 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 průměr nanotrubeček činil 8 nm a jejich střední délka byla přibližně nejmeně 1 μm , takže průměrný aspektní poměr připravených nanotrubeček byl nejmeně 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 $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$, $5,25 \text{ \AA}^{-1}$.
 40

Průmyslová využitelnost

45 Nanotrubečky na bázi oxidu titaničitého podle popsaného technického řešení jsou využitelné jako ztužující složka polymerních kompozitů, zvláště pak kompozitů určených pro výrobu skeletál-

ních náhrad a implantátů v medicíně, dále jako složka augmentačních materiálů pro aplikace v medicíně a jako materiál pro výrobu speciálních filtrů.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého, **vyznačující se tím**, že mají střední průměr (D) 8 až 40 nm a střední délku (L) 1 μm až 20 μm 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 $q = 4,20 \text{ \AA}^{-1}$, $5,25 \text{ \AA}^{-1}$ (difrakční vektor q je definován rovnicí: $q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$, kde θ je difrakční úhel a λ je vlnová délka urychlených elektronů).
2. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jejich aspektní poměr činí nejméně 100 až 500.
3. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 20 nm, střední délka nejméně 2 μm a aspektní poměr činí nejméně 100.
4. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 15 nm, střední délka nejméně 2 μm a aspektní poměr činí nejméně 130.
5. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 40 nm, střední délka nejméně 20 μm a aspektní poměr činí nejméně 500.
6. Nanotrubky na bázi oxidu titaničitého podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že jejich střední průměr činí 8 nm, střední délka nejméně 1 μm a aspektní poměr činí nejméně 125.

3 výkresy

Obr. 1

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

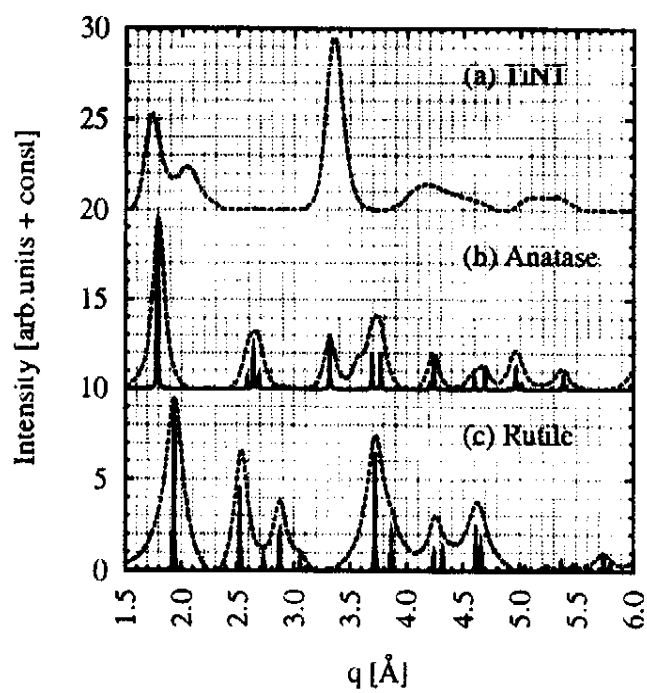
Obr. 2

Příklad	Vstupní surovina: krystal. modifikace; střední velikost částic	Konc. TiO_2 g/100 ml	Průměrný aspektní poměr TiNT
1	anatas; 1 μm	0,1	> 100
5	anatas; 1 μm	1,0	\approx 80
6	anatas; 1 μm	6,0	\approx 60

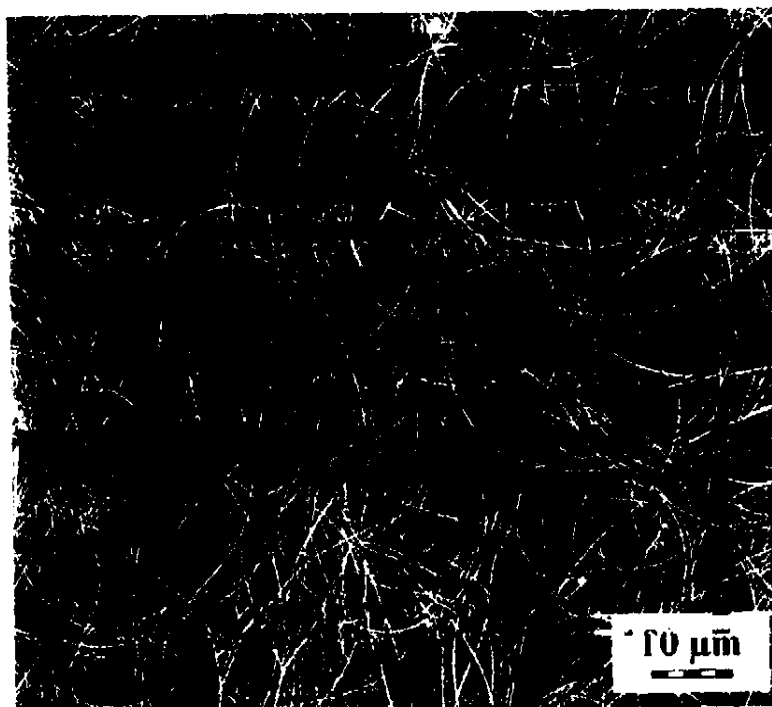
Obr. 3

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

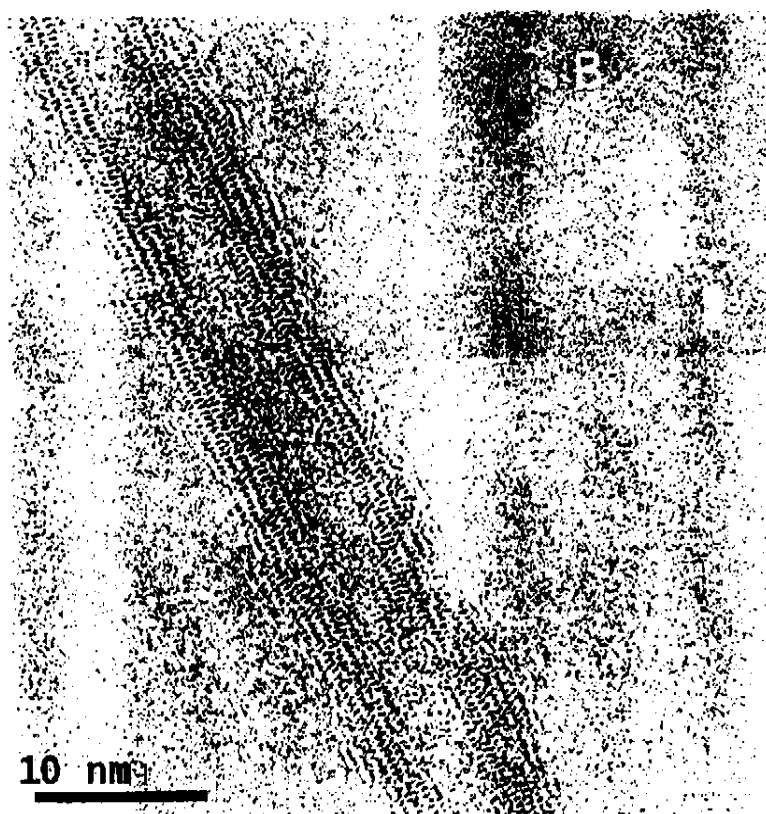
Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6



Konec dokumentu
