

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.07.2008**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **20.01.2010**
(Věstník č. 3/2010)

(21) Číslo dokumentu:

2008-425

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

D01D 5/00	(2006.01)
D01D 5/11	(2006.01)
D01F 1/02	(2006.01)
D04H 13/00	(2006.01)
B82B 1/00	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

ELMARCO s.r.o., Liberec 9, CZ

(72) Původce:

Rubáček Lukáš Dr., Ryně v Podkrkonoší, CZ
Duchoslav Jiří Ing., Benešov, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Cejl 38, Brno, 60200

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby nanovláken z platiny,
nanovlákná z platiny a nanovlákná
struktura**

(57) Anotace:

Při způsobu výroby nanovláken z platiny se v prvním kroku vytvoří kapalná matrice obsahující zvláknitelný polymerní materiál a prekursor platiny, ve druhém kroku se tato matrice elektrostatičtým zvlákněním přetvoří na nanovlákná z polymerního materiálu, která ve své struktuře obsahují prekursor platiny, a ve třetím kroku se z nanovláken odstraní polymerní materiál a prekursor platiny se přetvoří na platinu ve formě nanovláken.



Způsob výroby nanovláken z platiny, nanovlákná z platiny a nanovláknenná struktura

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká způsobu výroby nanovláken z platiny, nanovláken z platiny a nanovláknenné struktury.

Dosavadní stav techniky

- 10 Z praxe i studia je známé, že chemické, případně katalytické působení pevných látek se zvyšuje s jejich měrným povrchem. Díky tomu lze se zmenšující se velikostí částic a tedy zvyšujícím se měrným povrchem těchto látek dosáhnout potřebné míry účinku i s výrazně menším množstvím účinné látky, což v případě vzácných a drahých kovů výrazně snižuje náklady na provádění chemických procesů, při nichž jsou tyto kovy využívány.
- 15 Na základě těchto poznatků bylo vytvořeno několik způsobů pro výrobu submikronových částic tvořených čistě drahými kovy s katalytickými vlastnostmi, přičemž většina z nich se zaměřila na výrobu částic platiny, která je využitelná jako mnohostranný katalyzátor, a to jak organických, tak i anorganických reakcí.
- 20 Tyto způsoby většinou využívají metodu MOCVD, případně plasmových nástřiků, a jejich výsledkem jsou nanočástice platiny s charakteristickými rozměry nad 50nm, náhodně i krátké drátky s průměrem nad 20nm a délkou do 20mikronů. Tyto způsoby však díky nízkému výrobnímu výkonu a vysoké technologické náročnosti dále zvyšují cenu takových částic platiny a omezují tak
- 25 jejich využití.

Vyšší produktivity je dosaženo při mletí, avšak to zase vykazuje nižší kvalitu výsledného produktu, tedy větší rozměry částic a tím jejich menší specifický povrch.

- 30 Další nevýhodou je, že ukládání takto připravených částic platiny na vhodný nosič vyžaduje další technologický krok, při kterém navíc není zaručeno

elektricky vodivé propojení celé vrstvy, což snižuje její využitelnost např. v elektrokatalytických procesech, neboť taková vrstva neumožňuje přenos elektronu.

- Cílem vynálezu je odstranit nevýhody stavu techniky a navrhnout
- 5 spolehlivý a levný způsob výroby nanovláken z platiny, která vedle vysokého měrného povrchu zajišťují také elektricky vodivé propojení celé vrstvy.

Podstata vynálezu

- Cíle vynálezu je dosaženo způsobem výroby nanovláken z platiny, jehož
- 10 podstata spočívá v tom, že se vytvoří kapalná matrice obsahující zvláknitelný polymerní materiál a prekursor platiny, která se následně zvlákni elektrostatickým zvlákňováním. Přitom je prekursor platiny strhávám s polymerním materiálem a začleněn do struktury vytvářených nanovláken. V následném kroku je z těchto nanovláken odstraněn polymerní materiál a
- 15 prekursor platiny je současně přetvořen na čistou platinu, která svým prostorovým uspořádáním kopíruje strukturu původních nanovláken. Tím jsou připravena nanovlákná o průměru v rozmezí cca 10 - 600nm, která jsou v celém svém objemu tvořena pouze platinou.

- Jako zvláknitelný polymerní materiál lze použít v podstatě libovolný
- 20 organický polymer, avšak jako nejvýhodnější se dosud osvědčil polyvinylpyrrolidon.

Prekurzorem platiny může být v podstatě kterýkoliv hydrát kyseliny obsahující platinu, např. hexahydrát kyseliny hexachlorplatičité.

- V jiných případech lze jako prekursor platiny použít amonnou sůl
- 25 kyseliny obsahující platinu, např. kyseliny tetrachloroplatnaté. Použití amonné soli přitom zajišťuje, že po ní ve výsledných nanovlákních z platiny nezůstanou žádné kontaminanty ani anorganické zbytky. Takovou amonnou solí je s výhodou tetrachloroplatnatá amonná.

- Stejných či podobných výsledků lze dosáhnout i při použití
- 30 acetylacetonátu platnatého.

Hmotnostní podíl zvláknitelného polymerního materiálu a platiny obsažené v prekurzoru se přitom pohybuje v rozmezí 1:1 až 3:1, které zajišťuje takovou strukturu nanovláken z platiny, že nedochází k jejich mechanickému rozpadu.

- 5 Nejvyšší kvality nanovláken z platiny a současně i největších výrobních výkonů je dosaženo, pokud je matrice obsahující polymerní materiál a prekurzor platiny přetvářena na vrstvu nanovláken elektrostatickým zvlákňováním v elektrostatickém poli vytvořeném mezi sběrnou elektrodou a zvlákňovací elektrodou nebo zvlákňovacími prvky zvlákňovací elektrody, do něhož je
10 matrice přiváděna na povrchu pohybující se zvlákňovací elektrody nebo zvlákňovacího prvku zvlákňovací elektrody.

- Tímto nebo jiným způsobem připravená polymerní nanovlákná obsahující prekurzor platiny jsou přetvořena na nanovlákná z platiny kalcinací, při které je z nich odstraněn veškerý polymerní materiál, a prekurzor platiny je současně
15 přetvořen na čistou platinu.

Kalcinace pak v závislosti na množství polymerního materiálu v nanovlákněch a typu použitého prekurzoru platiny probíhá po dobu 2 až 6 hodin, za teploty 400 až 800°C.

- Výsledkem způsobu výroby podle vynálezu jsou pak nanovlákná o
20 průměru mezi 10 až 600nm a délce 30 až 900 mikronů, která jsou v celém svém objemu tvořena čistou platinou.

Nanovlákná jsou při použití obvyklých způsobů zvlákňování obvykle uspořádána v nanovlákněné struktuře, která je vhodnější pro průmyslové využití než samostatná nanovlákná.

- 25 Tato nanovlákněná struktura je díky vlastnostem platiny využitelná jako podpůrná struktura pro chemickou katalýzu, případně jako součást redoxního katalyzátoru elektrody palivového článku nebo redoxního činidla fotovoltického DSC článku.

- Pro některé z těchto či dalších aplikací je výhodné, pokud je
30 nanovlákněná struktura vytvořena na elektricky vodivém, např. kovovém, povrchu nosiče.

Přehled obrázků na výkrese

Výkres ukazuje na obr. 1 SEM snímek nanovláken z platiny vytvořených dle vynálezu, přičemž z měřítka je zřejmý rozsah jejich rozměrů, a na obr. 2 XDR spektrum takto vytvořených nanovláken udávající jejich materiálové složení.

Příklady provedení vynálezu

Nanovlákná z platiny jsou vytvářena elektrostatickým zvlákňováním polymerní matrice, v níž je rozpuštěn prekurzor platiny, přičemž po zvlákňování se z vytvořených nanovláken v jednom kroku odstraní polymerní materiál, a prekurzor platiny se převede na čistou kovovou platinu, která svým prostorovým uspořádáním kopíruje rozložení prekurzoru v nanovláčkách, a v důsledku toho má nanovláknou strukturu.

Vzhledem k tomu, že níže popsaná matrice pro výrobu nanovláken z platiny se díky vysokému obsahu polymerního materiálu chová velmi podobně jako dosud běžně zvlákňované polymerní matrice, lze pro její zvlákňování využít kterékoli dosud známé zařízení pro elektrostatické zvlákňování polymerní matrice - roztoku nebo taveniny polymeru. Přitom se dosahuje nejlepších výsledků a nevyšších výkonů při použití zařízení známého z WO 2005/024101 či z analogického uděleného patentu CZ 294274, případně s využitím dalších poznatků o konstrukci prvků tohoto zařízení např. dle WO2008028428, WO2006131081, WO2008011840 apod. Srovnatelných výsledků, avšak s výrazně nižším měrným výkonem, lze dosáhnout také při použití všeobecně známého zařízení, které pro výrobu nanovláken používá trysku či soustavu trysek.

Matrice pro výrobu nanovláken z platiny se vytvoří rozpuštěním sloučeniny obsahující platinu (prekurzoru platiny), např. hexahydrátu kyseliny hexachloroplatičité v etanolu za běžných laboratorních podmínek, přičemž do vzniklého roztoku se dále přidá jako zvláknitelná složka libovolný organický polymer, například polyvinylpyrrolidon (PVP). Takto vytvořená matrice se po homogenizaci a ustálení zvlákní elektrostatickým zvlákňováním s využitím

některého z výše popisovaných zařízení. Výsledkem elektrostatického zvlákňování je, v závislosti na konkrétní technologii, buď samostatná vrstva polymerních nanovláken obsahujících ve své struktuře prekurzor platiny, nebo vrstva takových nanovláken uložená na vhodném podkladu. Materiál podkladu je nutno volit nejen s ohledem na využití vrstvy nanovláken z platiny, ale také na další technologický krok, který probíhá za zvýšené teploty. Pro některé z aplikací řešení podle vynálezu je výhodné, pokud je nanovláčenná struktura vytvořena na elektricky vodivém, např. kovovém, povrchu nosiče.

Vrstva nanovláken, případně i s podkladovým materiálem je dále v přežahové peci kalcinována za teploty v rozmezí 400-800°C, v důsledku čehož je z nanovláken oxidací (hořením) odstraněn polymerní materiál a současně je prekurzor platiny sérií chemických reakcí přetvořen na čistou kovovou platinu. Vzhledem k nemožnosti pohybu částic prekurzoru platiny v tuhých nanovláčcích si platina drží stejné prostorové uspořádání, takže vznikají nanovláčká z platiny. Jejich průměr obvykle v rozmezí 30 - 300nm, délka v řádu desítek až stovek mikrometrů, a specifický měrný povrch dosahuje hodnot kolem 1,3 m²/g. Vrstva nanovláken tvoří nanovláččennou strukturu s vysokým dostupným měrným povrchem, která může sloužit jako podpůrná struktura pro katalýzu.

V dalších příkladech provedení je možno polymerní matici pro výrobu nanovláken z platiny připravit s využitím amonné soli kyseliny tetrachloroplatnaté, při jejímž využití je zajištěno, že amonný kation se během kalcinace zoxiduje na dusík nebo oxidy dusíku, a tudíž ve výsledných nanovláčcích z platiny nezanechává žádné kontaminanty ani anorganické zbytky. Amonná sůl se pak rozpustí ve směsi vody a etanolu, přičemž jejich poměr vychází z rozpustnosti dané soli ve vodě, a současně z požadavku na minimální objem použité vody.

V následujících příkladech jsou názorně uvedeny konkrétní příklady výroby několika základních typů matrice pro výrobu nanovláken z platiny. Jedná se však pouze o uvedení ilustrativních příkladů, nikoliv o jediné možnosti výroby této matrice. Množství prekurzoru platiny přitom vychází z poměru v něm

obsažené čisté platiny a zvláknitelného polyvinylpyrrolidonu PVP, který se s výhodou pohybuje v rozmezí 1:1 až 1:3.

Příklad 1

- 5 13,2g hexahydrátu kyseliny hexachloroplatičité se rozpustí ve 190g denaturovaného, bezvodého etanolu. Do vzniklého roztoku se dále přidá 10g polyvinylpyrrolidonu (PVP) s molekulovou hmotností 1.300.000 g/mol nebo s viskozitním číslem K80 až K95. Po následném rozpuštění a homogenizaci roztoku je připravena matrice pro elektrostatické zvlákňování. Vytvořená vrstva
- 10 nanovláken je následně kalcinována v peci po dobu 2-4 hodiny za teploty 500 až 700°C, přičemž náběh teploty na maximální hodnotu je s výhodou 50°C/h. Struktura takto vytvořených nanovláken z platiny je znázorněna na SEM snímku na obr. 1, přičemž jejich materiálové složení je zřejmé z XRD spektra na obr. 2.

15 Příklad 2

- 10g tetrachloroplatnatanu amonného se rozpustí v 47,5g vody. Po rozpuštění a homogenizaci se tento roztok smíchá s roztokem 142,5g ethanolu a 10g PVP s molekulovou hmotností 1.300.000 g/mol nebo s viskozitním číslem K80 až K95. Po dokonalém rozpuštění a homogenizaci je připravená matrice
- 20 elektrostaticky zvlákněna. Připravená nanovlákná jsou dále kalcinována za stejných podmínek jako v Příkladu 1, přičemž je dosaženo srovnatelných výsledků ohledně kvalitativních i kvantitativních parametrů nanovláken z platiny.

Příklad 3

- 25 10,5g acetylacetonátu platnatého se rozpustí v 190g ethanolu a dále se přidá 10g PVP s molekulovou hmotností 1.300.000 g/mol nebo s viskozitním číslem K80 až K95. Po dokonalém rozpuštění a homogenizaci je připravena matrice elektrostaticky zvlákněna. Připravená nanovlákná jsou dále kalcinována za stejných podmínek jako v Příkladu 1, přičemž je dosaženo srovnatelných
- 30 výsledků ohledně kvalitativních i kvantitativních parametrů nanovláken z platiny.

V dalších příkladech provedení nepřesahuje množství PVP v rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel 10 hm%, přičemž poměr PVP a čisté atomární platiny obsažené v prekurzoru je v rozmezí cca 1:1 až 3:1. Jako rozpouštědla lze použít etanol nebo směs etanolu a vody v poměru cca 1:3.

5

Průmyslová využitelnost

Nanovlákná z platiny respektive nanovláknenná struktura tvořená nanovlákná z platiny jsou využitelné v chemickém průmyslu jako katalyzátor celé řady chemických reakcí. Nanovláknenná struktura tvořená nanovlákná z platiny vytváří podpůrnou strukturu s vysokým dostupným měrným povrchem pro katalýzu. Kromě toho je však vrstva propojených nanovláken z platiny využitelná také v elektrokatalytických procesech, kde je důležitý přenos elektronu, který tato vrstva, na rozdíl od vrstvy náhodně uspořádaných nanočástic, umožňuje. Příkladem takového využití je např. vrstva nanovláken z platiny uložená na iontoměničové membráně palivových článků. Dalším příkladem využití je katalyzátor v DSC fotovoltických člancích, kde hraje platina roli redoxního činidla/katalyzátoru elektrolytu na jedné z elektrod článku.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby nanovláken z platiny, **vyznačující se tím, že** v prvním
5 kroku se vytvoří kapalná matrice obsahující zvláknitelný polymerní materiál a
prekurzor platiny, přičemž ve druhém kroku se tato matrice elektrostatickým
zvlákňováním přetvoří na vrstvu nanovláken z polymerního materiálu, která ve
své struktuře obsahuje prekursor platiny, přičemž ve třetím kroku
se z nanovláken odstraní polymerní materiál a prekursor platiny se přetvoří na
10 platinu ve formě nanovláken.
2. Způsob výroby nanovláken z platiny podle nároku 1, **vyznačující se
tím, že** zvláknitelný polymerní materiál je polyvinylpyrrolidon.
3. Způsob výroby nanovláken z platiny podle nároku 1 nebo 2,
vyznačující se tím, že prekurzorem platiny je hexahydrát kyseliny
15 hexachloroplatičité.
4. Způsob výroby nanovláken z platiny podle nároku 1 nebo 2,
vyznačující se tím, že prekurzorem platiny je amonná sůl kyseliny
tetrachloroplatnaté.
5. Způsob výroby nanovláken z platiny podle nároku 4 **vyznačující se
20 tím, že** prekurzorem platiny je tetrachloroplatnatan amonný.
6. Způsob výroby nanovláken z platiny podle nároku 1 nebo 2,
vyznačující se tím, že prekurzorem platiny je acetylacetonát platnatý.
7. Způsob výroby nanovláken z platiny podle libovolného
z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** hmotností podíl
25 zvláknitelného polymerního materiálu a platiny obsažené v prekurzoru v matrici
je v rozmezí od 1:1 do 3:1.
8. Způsob výroby nanovláken z platiny podle libovolného
z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** matrice se přetvoří na vrstvu
nanovláken elektrostatickým zvlákňováním v elektrostatickém poli mezi sběrnou
30 elektrodou a zvlákňovací elektrodou nebo zvlákňovacími prvky zvlákňovací

elektrody, přičemž je do elektrostatického pole přiváděna na povrchu pohybující se zvlákňovací elektrody nebo zvlákňovacího prvku zvlákňovací elektrody.

9. Způsob výroby nanovláken z platiny podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** polymerní materiál se z
5 nanovláken odstraní, a prekursor platiny se současně přetvoří na platinu, kalcinací.

10. Způsob výroby nanovláken z platiny podle nároku 9, **vyznačující se tím, že** kalcinace probíhá po dobu 2 až 6 hodin za teploty 400 až 800°C.

11. Nanovlákná o průměru 10 – 600 nm a délce 30 až 900 mikrometrů,
10 **vyznačující se tím, že** jsou v celém objemu tvořena platinou.

12. Nanovláknenná struktura, **vyznačující se tím, že** je tvořena nanovláknny platiny s měrným povrchem větším než 1 m²/g.

13. Nanovláknenná struktura, **vyznačující se tím, že** je tvořena nanovláknny platiny o průměru od 10 nm do 600 nm a délce 30 až 900
15 mikrometrů.

14. Nanovláknenná struktura podle nároku 12 nebo 13, **vyznačující se tím, že** vytváří podpůrnou strukturu s vysokým dostupným měrným povrchem pro katalýzu.

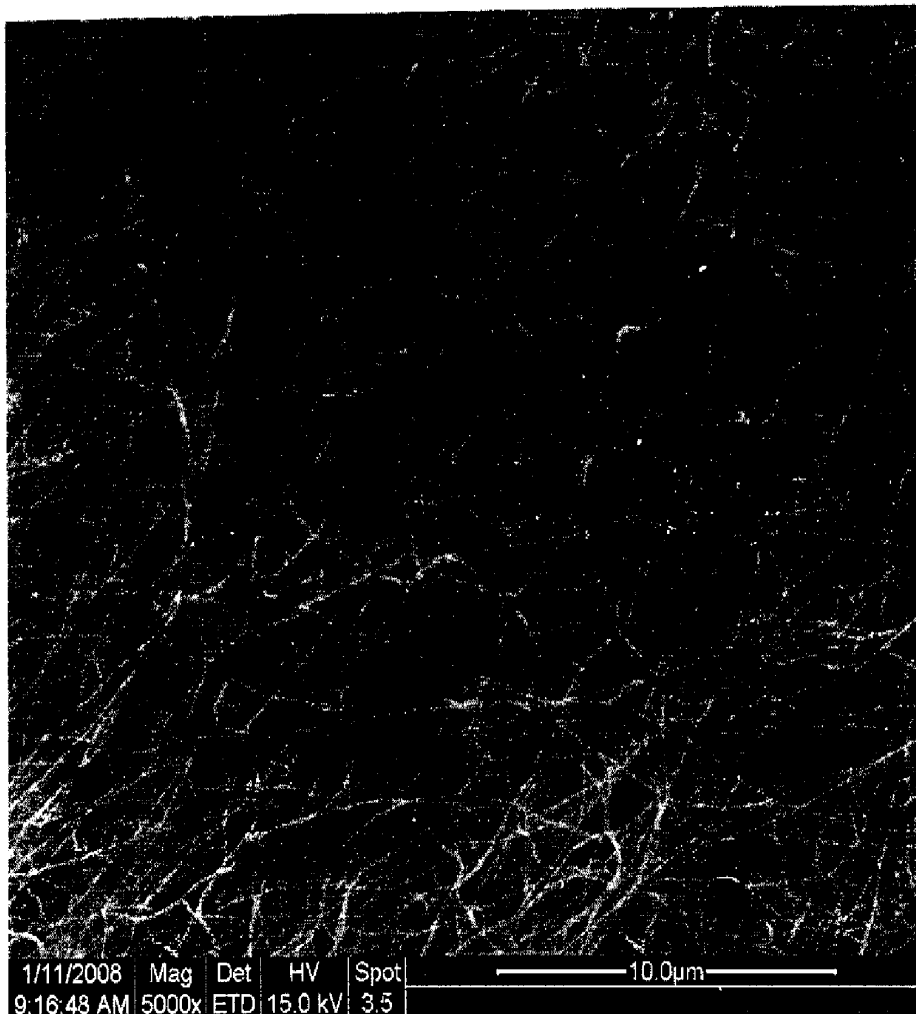
15. Nanovláknenná struktura podle libovolného z nároků 12 až 14,
20 **vyznačující se tím, že** tvoří nebo je součástí redoxního katalyzátoru elektrody palivového článku.

16. Nanovláknenná struktura podle libovolného z nároků 12 až 14, **vyznačující se tím, že** tvoří nebo je součástí redoxního čidla fotovoltického DSC článku.

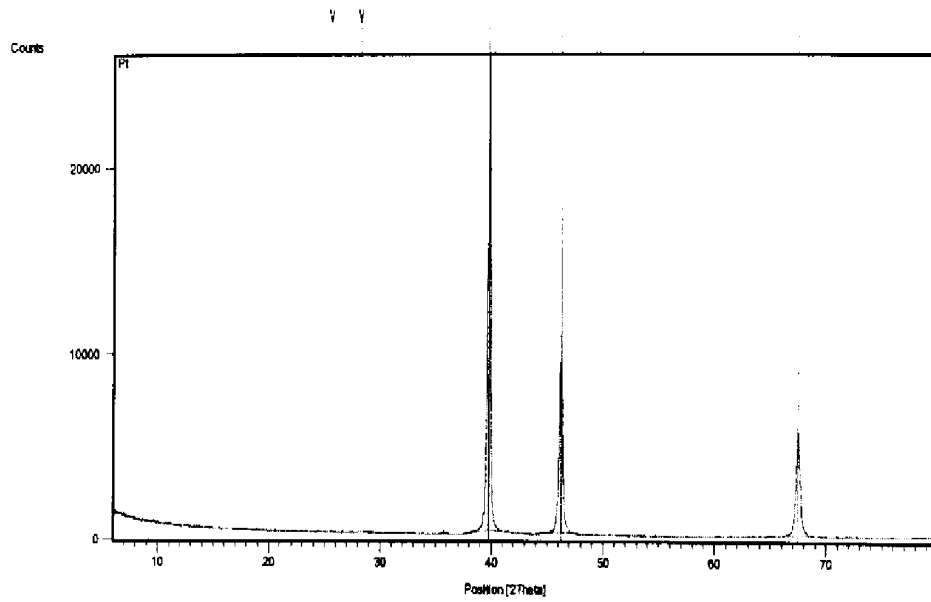
25 17. Nanovláknenná struktura podle libovolného z nároků 12 až 16, **vyznačující se tím, že** je vytvořena přímo na povrchu elektricky vodivého nosiče.

18. Nanovláknenná struktura podle nároku 17, **vyznačující se tím, že** elektricky vodivý nosič je kovový.

05.07.08



Obr. 1



Obr. 2