

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2020-592

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C01G 41/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.11.2020**

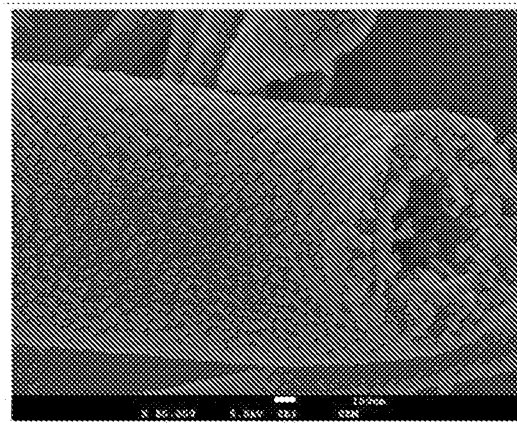
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.08.2021**
(Věstník č. 32/2021)

- (71) Přihlašovatel:
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ
- (72) Původce:
Dr. Ing. Jan Macák, Pardubice, Cihelna, CZ
Ing. Luděk Hromádka, Pardubice, Bílé Předměstí, CZ
Ing. Veronika Čičmancová, Pardubice, Polabiny, CZ
prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D., Čermná nad Orlicí, CZ
MSc. Martin Motola, Ph.D., Bratislava, SK
- (74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing. Dobroslav Musil, Zábrdovická 801/11, 615 00 Brno, Zábrdovice

následně kalcinují po dobu 4 až 13 hodin při teplotě 300 až 500 °C, přičemž dochází k postupnému vyhořívání organického materiálu a zahájení krystalizace WO₃ na vnějším povrchu prekursorních vláken, směrem do středu prekursorních vláken. To vede k objemové kontrakci materiálu uvnitř vláken, která v kombinaci s únikem plynů, které vznikají při vyhořívání organické části prekursorního vlákna, vytváří dutou strukturu finálních mikronových a/nebo submikronových trubic WO₃. Řešení se dále týká také submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového připravených tímto způsobem.

- (54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového, a submikronové a/nebo mikronové trubice krystalického oxidu wolframového připravené tímto způsobem

- (57) Anotace:
Řešení se týká způsobu přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového s vnějším průměrem 400 až 1600 nm. Při tomto způsobu se připraví vodný nebo vodno-etanolový prekursorní roztok, který obsahuje 5 až 25 % hmotn. metawolframanu amonného jako prekursoru WO₃ a 5 až 25 % hmotn. polymeru ze skupiny polyvinylpyrrolidon s molární hmotností 40000 až 1300000 g/mol, polyvinyl alkohol s molární hmotností 31000 až 190000 g/mol, polyetylen glykol s molární hmotností 200000 až 1000000 g/mol, nebo směsi alespoň dvou z nich, přičemž hmotností poměr metawolframanu amonného a polymeru/směsi polymerů je 1:5 až 2:1. Poté se tento prekursorní roztok odstředivým zvlákněním přetvoří na prekursorní submikronová a/nebo mikronová vlákna, která se



Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového, a submikronové a/nebo mikronové trubice krystalického oxidu wolframového připravené tímto způsobem

5

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového.

10

Vynález se dále týká také submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového připravených tímto způsobem.

15

Dosavadní stav techniky

Oxid wolframový (WO_3) se díky svým elektrochromním [1, 2] a fotokatalitickým [3] vlastnostem a možnosti použití jako aktivní látka plynových sensorů [4 až 7] těší velkému zájmu. V současné době se běžně připravuje v několika různých submikronových formách, jako jsou nanočástice (nanoparticles), nanotyčinky (nanorods) a nanovlákná.

20

Obvyklý způsob přípravy nanovláken WO_3 spočívá v elektrostatickém zvlákňování [5 až 12] vhodného prekurzorního roztoku a případném dalším zpracování takto připravených prekurzorních vláken. Prekurzorní roztok obsahuje prekurzor wolframu, jako např. chlorid wolframový [3, 6, 12], sodnou [1] nebo amonnou [8] sůl metawolframanu, a vhodný nosný polymer, obvykle polyvinylpyrrolidon (PVP) [3, 5, 6, 7, 10, 11], polyvinylalkohol (PVA) [8] apod.

25

Další způsob přípravy nanovláken WO_3 je hydrotermální [1], který vede k přípravě kratších nanovláken, častěji označovaných jako nanotyčinky (nanorods).

30

Z CN 104150537 je dále známý způsob pro přípravu nanotubic WO_3 hydrotermálně za použití dihydrátu wolframanu sodného, kyseliny octové, acet amidu a kyseliny chlorovodíkové. Hydrotermální proces trvá 20 až 30 hodin a jeho výsledkem jsou nanotrubičky WO_3 s vnějším průměrem 8 až 12 nm a délkou 50 až 200 nm.

35

Z CN 105565385 je známý způsob pro přípravu nanotubic WO_3 hydrotermálně na formách s následnou kalcinací pro přechod prekurzoru – wolframanu amonného na WO_3 . Hydrotermální proces trvá 15 až 20 dní a výsledný produkt se po odstranění formy kalcinuje při teplotě 500 až 540 °C.

40

Z CN 106018480 je pak známý způsob přípravy nanočástic WS_2 . Výchozím materiálem je přitom roztok metawolframanu amonného, dimethylformamidu (DMF), absolutního etanolu a PVP. Tento roztok se zvlákni elektrostatickým zvlákňováním a vytvořená prekurzorní vlákna se uloží na hliníkovou fólii. Poté se tato vlákna kalcinují pro přechod na WO_3 . Výsledná nanovlákná WO_3 se dále v dusíkové atmosféře vulkanizují se sírou. Produktem jsou WS_2 nanočástice, které se dále ještě v roztoku AgNO_3 dekorují Ag.

45

Z KR 20110085591 je známá příprava nanodrátků WO_3 metodou termálního vypařování, při kterém se jako substrát použije wolframový plíšek o rozměrech 10 x 10 x 1 mm a jako materiál pro růst nanodrátků prášek WO_3 . Tyto materiály se uloží na korundovou lodičku a společně s ní se na dobu 1 hodiny uloží do pece vyhřívané na 1000 °C. Vznikající nanodrátky jsou dlouhé kolem 100 μm a jejich průměr je 50 až 300 nm.

50

Nevýhodou těchto postupů je to, že nejsou vhodné pro přípravu dutých struktur WO_3 v průmyslově použitelném měřítku, jsou zdlouhavé a technologicky složité a připravené submikronové struktury

55

WO₃ mají jen malou dostupnou reakční plochu, kvůli které nejsou vhodné pro většinu uvažovaných aplikací.

5 V současné době neexistuje produkční technika, která by dokázala spolehlivě a v průmyslovém měřítku připravovat submikronové a mikronové nanotrubice krystalického oxidu wolframového s vnějším průměrem 400 až 1600 nm, které se pro uvažované (např. katalytické) aplikace hodí nejvíce.

10 Cílem vynálezu je navrhnout způsoby přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového, která by odstranila nevýhody stavu techniky.

Kromě toho jsou cílem vynálezu také samotné submikronové a/nebo mikronové trubice krystalického oxidu wolframového o průměru 400 až 1600 nm připravené tímto způsobem.

15 Literatura

- [1] Adhikari, S.; Sarkar, D. High Efficient Electrochromic WO₃ Nanofibers. *Electrochim. Acta* 2014, 138, 115–123.
- 20 [2] Dulgerbaki, C.; Maslakci, N. N.; Komur, A. I.; Oksuz, A. U. Electrochromic Device Based on Electrospun WO₃ Nanofibers. *Mater. Res. Bull.* 2015, 72, 70–76.
- [3] Tong, H. xia; Tian, X.; Wu, D. xin; Wang, C. feng; Zhang, Q. li; Jiang, Z. hui. WO₃ Nanofibers on ACF by Electrospun for Photo-Degradation of Phenol Solution. *J. Cent. South Univ.* 2017, 24, 25 1275–1280.
- [4] Zhang, Y.; Wu, Q.; Peng, H.; Zhao, Y. Photonic Crystal Fiber Modal Interferometer with Pd/WO₃ Coating for Real-Time Monitoring of Dissolved Hydrogen Concentration in Transformer Oil. *Rev. Sci. Instrum.* 2016, 87, 125002.
- 30 [5] Tavakoli Foroushani, F.; Tavanai, H.; Ranjbar, M.; Bahrami, H. Fabrication of Tungsten Oxide Nanofibers via Electrospinning for Gasochromic Hydrogen Detection. *Sensors Actuators, B Chem.* 2018, 268, 319–327.
- 35 [6] Leng, J. yan; Xu, X. juan; Lv, N.; Fan, H. tao; Zhang, T. Synthesis and Gas-Sensing Characteristics of WO₃nanofibers via Electrospinning. *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 356, 54–57.
- [7] Nguyen, T. A.; Park, S.; Kim, J. B.; Kim, T. K.; Seong, G. H.; Choo, J.; Kim, Y. S. Polycrystalline Tungsten Oxide Nanofibers for Gas-Sensing Applications. *Sensors Actuators, B Chem.* 2011, 160, 549–554.
- 40 [8] Muangban, J.; Jaroenapibal, P. Effects of Precursor Concentration on Crystalline Morphologies and Particle Sizes of Electrospun WO₃nanofibers. *Ceram. Int.* 2014, 40, 6759–6764.
- 45 [9] Wang, G.; Ji, Y.; Huang, X.; Yang, X.; Gouma, P. I.; Dudley, M. Fabrication and Characterization of Polycrystalline WO₃ Nanofibers and Their Application for Ammonia Sensing. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 23777–23782.
- [10] Lu, X.; Liu, X.; Zhang, W.; Wang, C.; Wei, Y. Large-Scale Synthesis of Tungsten Oxide Nanofibers by Electrospinning. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 996–999.
- 50 [11] Nguyen, T. A.; Jun, T. S.; Rashid, M.; Kim, Y. S. Synthesis of Mesoporous Tungsten Oxide Nanofibers Using the Electrospinning Method. *Mater. Lett.* 2011, 65, 2823–2825.

[12] Piperno, S.; Passacantando, M.; Santucci, S.; Lozzi, L.; La Rosa, S. WO₃ Nanofibers for Gas Sensing Applications. *J. Appl. Phys.* 2007, 101, 124504.

5 Podstata vynálezu

Cíle vynálezu se dosáhne způsobem přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového s vnějším průměrem 400 až 1600 nm, při kterém se použije prekurzorní vodný nebo vodno-etanolový roztok pro zvlákňování, který obsahuje 5 až 20 hmotn., s výhodou 8 až 15 % hmotn. metawolframanu amonného jako prekurzoru WO₃ a 5 až 25 % hmotn., s výhodou 10 až 20 % hmotn. nosného polymeru – polyvinylpyrrolidonu (PVP), polyvinylalkoholu (PVA) nebo polyetylglykolu (PEG), případně směsi alespoň dvou z nich. Při použití vodno-etanolového roztoku je koncentrace etanolu 1 až 10 % hmotn., přičemž při koncentraci vyšší než 5 % hmotn. je výhodné tento roztok stabilizovat přidavkem kyseliny mléčné v množství 1 až 12 % hmotn. výsledného roztoku.

Takto připravený prekurzorní roztok se odstředivým zvlákňováním přetvoří na prekurzorní vlákna, která se následně kalcinují, čímž se z nich odstraní organické komponenty a metawolframan amonný se přetvoří na krystalický WO₃, který navíc získá dutou strukturu trubice, případně dutou strukturu trubice v trubici (kdy je v dutině základní trubice uložena podélná struktura, dutá či nikoliv), s velkým volným reakčním povrchem. Další výhodou tohoto postupu je, že při odstředivém zvlákňování vznikají velké chomáče vláken bez zbytkového elektrického náboje, což podstatně usnadňuje manipulaci s nimi, a současně i to, že použitý roztok je chemicky interní, takže nezpůsobuje stárnutí, resp. korozi zařízení, se kterým přijde do styku.

Hmotnostní poměr metawolframanu amonného a nosného polymeru nebo směsi polymerů v prekurzorním roztoku je přitom v rozmezí 1:5 až 2:1, ve výhodné variantě provedení pak v rozmezí 1:2 až 1:1.

Prekurzorní roztok se s výhodou připraví smícháním odděleně připraveného vodného nebo vodno-etanolového roztoku metawolframanu amonného a vodného nebo vodno-etanolového roztoku nosného polymeru/polymerů.

Takto připravený prekurzorní roztok se podrobí odstředivému zvlákňování. Výhodné parametry vzduchu, který při odstředivém zvlákňování proudí do zvlákňovací komory jsou: teplota 25 až 45 °C a relativní vlhkost na 15 až 40 % RH. Zvlákňovací hlava se přitom otáčí rychlostí 3000 až 15 000 otáček za minutu. Vznikající prekurzorní vlákna se zachytávají na kolektorech a poté se kalcinují (vypalují) v peci při teplotě 300 až 500 °C po dobu 4 až 13 hodin, a to s výhodou ve dvou fázích. V takovém případě probíhá první fáze kalcinace při teplotě 300 až 400 °C po dobu 0,5 až 3 hodiny, druhá fáze pak při teplotě 450 až 500 °C po dobu 4 až 10 hodin. Tento postup vede k přípravě kvalitnějších submikronových a/nebo mikronových trubic WO₃ – tyto trubice jsou čistší, resp. obsahují méně zbytkového uhlíku z výpalu organické části prekurzorních vláken, a současně je jejich krystalinita na vyšší úrovni – obsahuje méně defektů v krystalové mřížce WO₃.

Výsledkem tohoto postupu jsou submikronové a/nebo mikronové trubice krystalického oxidu wolframového s vnějším průměrem 400 až 1600 nm, se střední hodnotou v oblasti 1000 až 1500 nm, a vnitřním průměrem 100 až 1400 nm, které mají díky své vysoké mechanické integritě a excelentním texturním vlastnostem a zejména velkému volnému reakčnímu povrchu vyšší potenciál reálného uplatnění, než např. nanovlákna nebo nanotyčinky vytvořená některým ze známých způsobů.

Průměr připravovaných prekurzorních vláken lze korigovat použitím vhodného nosného polymeru a jeho koncentrace. Při požadavku větších průměrů prekurzorních vláken, a tedy i finálních trubic WO₃, lze s výhodou použít PVP, kdy lze získat průměry prekurzorních vláken (před kalcinací) 1200 až 2500 nm a trubic WO₃ (po kalcinaci) 1000 až 1600 nm. Při použití PVA jako nosného

polymeru jsou průměry prekurzorů vláken 400 až 2000 nm a průměry trubic WO_3 400 až 1200 nm; při použití PEG pak 700 až 1600 nm, resp. 500 až 1000 nm. PVP přitom může mít molární hmotnost v rozmezí 40 000 až 1 300 000 g/mol, PVA v rozmezí 31 000 až 190 000 g/mol, PEG v rozmezí 200 000 až 1 000 000 g/mol.

Obecně se průměr prekurzorů vláken zvětšuje se zvyšujícím se obsahem polymeru v prekurzorním roztoku.

Objasnění výkresů

Na přiložených výkresech je na:

obr. 1a SEM snímek prekurzorů vláken v jedné variantě provedení při zvětšení 1000krát, a na obr. 1b SEM snímek trubice WO_3 získané kalcinací prekurzorního vlákna dle obr. 1a při zvětšení 500 00krát;

obr. 2a SEM snímek prekurzorů vláken ve druhé variantě provedení při zvětšení 500krát, a na obr. 2b SEM snímek trubice WO_3 získané kalcinací prekurzorního vlákna dle obr. 2a při zvětšení 500 00krát;

obr. 3a SEM snímek prekurzorů vláken ve třetí variantě provedení při zvětšení 1000krát, a na obr. 3b SEM snímek trubice WO_3 získané kalcinací prekurzorního vlákna dle obr. 3a při zvětšení 500 00krát;

obr. 4a SEM snímek prekurzorů vláken ve čtvrté variantě provedení při zvětšení 1000krát, a na obr. 4b SEM snímek trubice WO_3 získané kalcinací prekurzorního vlákna dle obr. 4a při zvětšení 500 00krát;

obr. 5a SEM snímek prekurzorů vláken v páté variantě provedení při zvětšení 1000krát, a na obr. 5b SEM snímek trubice WO_3 získané kalcinací prekurzorního vlákna dle obr. 5a při zvětšení 1 000 00krát;

obr. 6a SEM snímek prekurzorů vláken v šesté variantě provedení při zvětšení 2000krát, a na obr. 6b SEM snímek trubice WO_3 získané kalcinací prekurzorního vlákna dle obr. 6a při zvětšení 500 00krát.

Příklady uskutečnění vynálezu

Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového (WO_3) podle vynálezu je založen na využití metawolframenu amonného jako prekurzoru WO_3 . Výhodou tohoto prekurzoru je, že neobsahuje ionty Na, Cl, případně Br jako jiné prekurzory, jako např. metawolfran sodný nebo chlorid wolframový, které by bylo obtížné, ne-li nemožné odstranit z finálního produktu, a které by tak snižovaly jeho užitnou hodnotu. Produkty termického rozpadu metawolframenu amonného jsou oxid wolframový, oxidy dusíku a vodní pára. Plyny přitom během kalcinace prekurzorů vláken uniknou do okolí a zůstane pouze čistý oxid wolframový. Jako nosný polymer se použije polyvinylpyrrolidon (PVP) s molární hmotností 40 000 až 1 300 000, polyvinylalkohol (PVA) s molární hmotností 31 000 až 190 000, nebo polyetylen glykol (PEG) s molární hmotností 200 000 až 1 000 000, případně směs alespoň dvou z nich.

Hmotnostní poměr prekurzoru WO_3 a nosného polymeru nebo směsi polymerů v prekurzorním roztoku je přitom v rozmezí 1:5 až 2:1, s výhodou pak 1:2 až 1:1. Absolutní množství metawolframenu amonného v prekurzorním roztoku je přitom v rozmezí 5 až 20 % hmotn.,

s výhodou 8 až 15 % hmotn., absolutní množství nosného polymeru nebo směsi nosných polymerů je v rozmezí 5 až 25 % hmotn., s výhodou 10 až 20 % hmotn., přičemž se vzrůstajícím obsahem nosného polymeru roste průměr následně vytvářených prekurzorních vláken i finálních trubic.

- 5 Tento prekurzorní roztok se připraví smícháním všech komponent do jednoho vodného nebo vodno-etanolového roztoku, nebo výhodněji smícháním samostatně připraveného roztoku prekurzoru a samostatně připraveného roztoku nosného polymeru nebo směsi polymerů.

10 Výsledný roztok se poté zvlákňuje na zařízení pro výrobu vláken pracujícím na principu odstředivého zvlákňování, čímž se připraví surová prekurzorní vlákna. Ve všech níže uvedených příkladech se pro vytvoření těchto prekurzorních vláken použilo laboratorní zařízení Cyclone Pilot G1 (PARDAM NANO4FIBERS), avšak obecně lze pro jejich vytvoření použít libovolné jiné zařízení založené na principu odstředivého zvlákňování (tzv. „centrifugal spinning“).

15 Takto připravená prekurzorní vlákna se následně kalcinují v kalcinační peci, přičemž se z nich uvolní všechny organické složky a z metawolframanu amonného vznikne čistý krystalický WO_3 , který přitom získá dutou strukturu trubice (viz např. obr. 1b), případně dutou strukturu trubice v trubici (viz např. obr. 2b), s vnějším průměrem v rozmezí 400 až 1600 nm, vnitřním průměrem v rozmezí 100 až 1400 nm a tloušťkou stěny v rozmezí 50 až 400 nm. Kalcinace přitom může
20 obecně probíhat v rozsahu teploty 300 °C, kdy dochází k rozkladu nosného polymeru(ů), až 500 °C, kdy dochází k intenzivní přeměně metawolframanu amonného na krystalický WO_3 , a to po dobu 4 až 13 hodin. Dle provedených experimentů se jako nejvhodnější postup kalcinace prekurzorních vláken jeví dvoufázová kalcinace, kdy se prekurzorní vlákna nejprve ohřejí na teplotu 300 až 400 °C (s výhodou s rychlostí nárůstu teploty 0,5 až 2 °C/min), na které setrvávají 0,5
25 až 3 hodiny, a poté se ohřejí na teplotu 450 až 500 °C (s výhodou s rychlostí nárůstu teploty 5 až 20 °C/min), na které setrvávají 4 až 10 hod. Během kalcinace vzniká z prekurzorních vláken díky specifickým morfologickým změnám indukovaným vysokou teplotou a objemovými kontrakcemi ve struktuře prekurzorního vlákna dutá struktura trubice, případně trubice v trubici, kdy je v dutině základní trubice uložena podélná struktura, dutá či nikoliv. V první fázi kalcinace dochází díky
30 pomalému nárůstu teploty nejprve k postupnému vyhořívání organického materiálu a zahájení krystalizace oxidu wolframového (WO_3) na vnějším povrchu prekurzorních vláken, čímž dojde k zafixování této svrchní části (slupky) oproti průchodu oxidačních produktů zevnitř vláken, a tím také k zafixování vnějšího průměru finálních trubic. Během dalšího ohřevu, případně na vyšší teplotu, dochází k ještě intenzivnějšímu vyhořívání organického materiálu a krystalizaci WO_3
35 směrem do středu prekurzorního vlákna, což vede k objemové kontrakci materiálu uvnitř vlákna, která v kombinaci s únikem plynů, které vznikají při vyhořívání organické části prekurzorního vlákna, vytváří dutou strukturu. Její konečný tvar a rozměry se následně dotvoří po kompletním vyhoření všech zbylých organických látek zevnitř vláken a po kompletní krystalizaci WO_3 . Výsledné submikronové a/nebo mikronové trubice WO_3 mají vyšší měrný povrch a dostupnou
40 reakční plochu, např. pro katalytické aplikace, než by měla plná vlákna o stejném vnějším průměru.

Tento postup má výhodu v jednoduchosti přípravy submikronových a mikronových trubic WO_3 , když k jejich přípravě stačí metawolframan amonný, nosný polymer a voda. Nepoužívají se žádné
45 hořlaviny, toxická rozpouštědla, prekurzory obsahující nežádoucí kationty (např. Na^+) a anionty (Cl^- , Br^-), které by kontaminovaly jak vytvářené submikronové a/nebo mikronové trubice, tak i zařízení pro jejich výrobu. Příprava prekurzorních vláken metodou odstředivého zvlákňování má větší výtěžek vláken v čase než ostatní metody, jako např. elektrostatické zvlákňování, hydrotermální proces, templating, tažení apod. Při odstředivém zvlákňování navíc vznikají velké a snadno přenosné chomáče vláken bez zbytkového elektrického náboje, a současně odpadá nutnost
50 vlákna pracně sloupávat z podkladového materiálu (např. netkané textilie). Technika odstředivého zvlákňování má navíc nižší provozní náklady než elektrostatické zvlákňování, neboť u ní dochází vždy k úplnému spotřebování celého množství prekurzorního roztoku.

Níže je pro názornost uvedeno šest konkrétních příkladů přípravy submikronových a/nebo
55 mikronových trubic WO_3 způsobem podle vynálezu. Prekurzorní vlákna i finální trubice se v těchto

příkladech před i po kalcinaci charakterizovala pomocí elektronové mikroskopie. Obrazová analýza pro vyhodnocení jejich průměru přitom byla provedena pomocí softwaru na minimálně čtyřech snímcích z elektronového mikroskopu pro každý vzorek s minimálním počtem měření $n \geq 120$.

Příklad 1

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 6 g hydrátu metawolframanu amonného a 5 g vody a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem promíchával až do úplného rozpuštění metawolframanu amonného.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 29 g vody a 10 g polyvinylpyrrolidonu (PVP) a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem intenzivně promíchával až do úplného rozpuštění PVP.

Za stálého intenzivního míchání se roztok metawolframanu přelil do roztoku PVP, čímž se vytvořil směsný roztok, který obsahoval metawolframan amonný v množství 12 % hmotn. a PVP v množství 20 % hmotn. Tento směsný roztok se dále promíchával až do úplného promísení a dosažení homogenity. Takto připravený prekurzorí roztok se poté zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone Pilot G1 pro odstředivé zvláknování. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 11 000 otáček za minutu. Teplota vzduchu, který při odstředivém zvláknování proudil do zvláknovací komory, byla 41,5 °C, jeho vlhkost 15,2 % RH. Během jednoho cyklu se připravilo 8,5 g prekurzorních vláken o průměru 2632 ± 1091 nm – viz obr. 1a, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 1000krát.

1,55 g takto připravených prekurzorních vláken se následně ve 2 keramických kelímcích vložilo do pece. V ní se tato vlákna nejprve rychlostí 0,8 °C/min zahřála na teplotu 300 °C, na které setrvala po dobu 1 hodiny, a poté se rychlostí 10 °C/min zahřála na teplotu 500 °C, na které setrvala 6 hodin. Obě fáze probíhaly ve vzdušné atmosféře. Během kalcinace se z vláken odstranily všechny organické složky a metawolframan amonný se přetvořil na krystalický WO₃, který přitom získal formu duté trubice. Po ukončení kalcinace se vlákna v peci nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,44 g submikronových a mikronových trubic krystalického WO₃ s vnějším průměrem 1490 ± 622 nm, vnitřním průměrem 865 ± 194 nm a tloušťkou stěny 72 ± 28 nm – viz obr. 1b, na kterém je SEM snímek jedné z těchto trubic při zvětšení 500 000krát.

Příklad 2

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 10 g hydrátu metawolframanu amonného a 5 g vody a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem promíchával až do úplného rozpuštění metawolframanu amonného.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 29 g vody a 6 g polyvinylalkoholu (PVA) a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem intenzivně promíchával až do úplného rozpuštění PVA. Pro rychlejší rozpuštění PVA se přitom zahříval na teplotu 80 °C.

Za stálého intenzivního míchání se roztok metawolframanu přelil do roztoku PVA, čímž se vytvořil směsný roztok, který obsahoval metawolframan amonný v množství 20 % hmotn. a PVA v množství 12 % hmotn. Tento směsný roztok se dále promíchával až do úplného promísení a dosažení homogenity. Takto připravený prekurzorí roztok se poté zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone Pilot G1 pro odstředivé zvláknování. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 9000 otáček za minutu. Teplota vzduchu, který při odstředivém zvláknování proudil do zvláknovací komory, byla 36,8 °C, jeho vlhkost 18 % RH. Během jednoho cyklu se připravilo 8,6 g prekurzorních vláken o průměru 775 ± 355 nm – viz obr. 2a, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 500krát.

0,58 g takto připravených prekurzorních vláken se následně ve 2 keramických kelímcích vložilo do pece. V ní se tato vlákna nejprve rychlostí 0,8 °C/min zahřála na teplotu 320 °C, na které setrvala po dobu 0,5 hodiny, a poté se rychlostí 10 °C/min zahřála na teplotu 480 °C, na které setrvala 4 hodiny. Obě fáze probíhaly ve vzdušné atmosféře. Během kalcinace se z vláken odstranily všechny organické složky a metawolframan amonný se přetvořil na krystalický WO₃, který přitom získal formu duté trubice. Po ukončení kalcinace se vlákna v peci nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,35 g submikronových trubic krystalického WO₃ s vnějším průměrem 662 ± 254 nm, vnitřním průměrem 450 ± 277 a tloušťkou stěny 207 ± 63 nm – viz obr. 2b, na kterém je SEM snímek jedné z těchto trubic při zvětšení 500 000krát.

Příklad 3

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 5 g hydrátu metawolframanu amonného, 1 g vody, 6,3 g kyseliny mléčné (85% roztok) a nakonec 2,5 g etanolu a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem promíchal až do úplného rozpuštění metawolframanu amonného.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 32,7 g vody a 2,5 g polyvinylalkoholu (PVA) a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem intenzivně promíchal až do úplného rozpuštění PVA. Pro rychlejší rozpuštění PVA se přitom zahřívá na teplotu 80 °C.

Za stálého intenzivního míchání se roztok metawolframanu přelil do roztoku PVA, čímž se vytvořil směsný roztok, který obsahoval metawolframan amonný v množství 10 % hmotn. a PVA v množství 5 % hmotn. Tento směsný roztok se dále promíchal až do úplného promísení a dosažení homogenity. Takto připravený prekurzorní roztok se poté zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone Pilot G1 pro odstředivé zvláknování. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 4000 otáček za minutu. Teplota vzduchu, který při odstředivém zvláknování proudil do zvláknovací komory, byla 39 °C, jeho vlhkost 15 % RH. Během jednoho cyklu se připravilo 8,7 g prekurzorních vláken o průměru 1498 ± 411 nm – viz obr. 3a, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 1000krát.

0,55 g takto připravených prekurzorních vláken se následně ve 2 keramických kelímcích vložilo do pece. V ní se tato vlákna nejprve rychlostí 0,8 °C/min zahřála na teplotu 400 °C, na které setrvala po dobu 3 hodiny, a poté se rychlostí 10 °C/min zahřála na teplotu 500 °C, na které setrvala 4 hodin. Obě fáze probíhaly ve vzdušné atmosféře. Během kalcinace se z vláken odstranily všechny organické složky a metawolframan amonný se přetvořil na krystalický WO₃, který přitom získal formu duté trubice. Po ukončení kalcinace se vlákna v peci nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,15 g submikronových a mikronových trubic krystalického WO₃ s vnějším průměrem 838 ± 292 nm, vnitřním průměrem 402 ± 174 nm a tloušťkou stěny 334 ± 73 nm – viz obr. 3b, na kterém je SEM snímek jedné z těchto trubic při zvětšení 50000krát.

Příklad 4

Do kádinky o objemu 50 ml se umístily 4 g hydrátu metawolframanu amonného a 7,5 g vody a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem promíchal až do úplného rozpuštění metawolframanu amonného.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 31 g vody a 7,5 g polyvinylpyrolidonu (PVP) a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem intenzivně promíchal až do úplného rozpuštění PVP.

Za stálého intenzivního míchání se roztok metawolframanu přelil do roztoku PVP, čímž se vytvořil směsný roztok, který obsahoval metawolframan amonný v množství 8 % hmotn. a PVP v množství 15 % hmotn. Tento směsný roztok se dále promíchal až do úplného promísení a dosažení homogenity. Takto připravený prekurzorní roztok se poté zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone Pilot G1 pro odstředivé zvláknování. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 12 000

otáček za minutu. Teplota vzduchu, který při odstředivém zvlákňování proudil do zvlákňovací komory byla 35 °C, jeho vlhkost 30 % RH. Během jednoho cyklu se připravilo 7,7 g prekurzorů vláken o průměru 1596 ± 543 nm – viz obr. 4a, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 1000krát.

5

1,2 g takto připravených prekurzorů vláken se následně ve 2 keramických kelímčích vložilo do pece. V ní se tato vlákna nejprve rychlostí 0,8 °C/min zahřála na teplotu 360 °C, na které setrvala po dobu 0,5 hodiny, a poté se rychlostí 10 °C/min zahřála na teplotu 450 °C, na které setrvala 10 hodin. Obě fáze probíhaly ve vzdušné atmosféře. Během kalcinace se z vláken odstranily všechny organické složky a metawolframan amonný se přetvořil na krystalický WO₃, který přitom získal formu duté trubice. Po ukončení kalcinace se vlákna v peci nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,58 g submikronových a mikronových trubic krystalického WO₃ s vnějším průměrem 870 ± 176 nm, vnitřním průměrem 725 ± 200 nm a tloušťkou stěny 83 ± 12 nm – viz obr. 4b, na kterém je SEM snímek jedné z těchto trubic při zvětšení 500 000krát.

15

Příklad 5

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 2,5 g hydrátu metawolframanu amonného a 7,5 g vody a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem promíchal až do úplného rozpuštění metawolframanu amonného.

20

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 27,5 g vody a 12,5 g polyvinylalkoholu (PVA) a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem intenzivně promíchal až do úplného rozpuštění PVA. Pro rychlejší rozpuštění PVA se přitom zahříval na teplotu 80 °C.

25

Za stálého intenzivního míchání se roztok metawolframanu přelil do roztoku PVA, čímž se vytvořil směsný roztok, který obsahoval metawolframan amonný v množství 5 % hmotn. a PVA v množství 25 % hmotn. Tento směsný roztok se dále promíchal až do úplného promísení a dosažení homogenity. Takto připravený prekurzor roztok se poté zvlákněl na laboratorním zařízení Cyclone Pilot G1 pro odstředivé zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 15 000 otáček za minutu. Teplota vzduchu, který při odstředivém zvlákňování proudil do zvlákňovací komory byla 28,8 °C, jeho vlhkost 25 % RH. Během jednoho cyklu se připravilo 12,6 g prekurzorů vláken o průměru 882 ± 433 nm – viz obr. 5a, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 1000krát.

35

0,48 g takto připravených prekurzorů vláken se následně ve 2 keramických kelímčích vložilo do pece. V ní se tato vlákna nejprve rychlostí 0,8 °C/min zahřála na teplotu 300 °C, na které setrvala po dobu 1 hodiny, a poté se rychlostí 10 °C/min zahřála na teplotu 450 °C, na které setrvala 6 hodin. Obě fáze probíhaly ve vzdušné atmosféře. Během kalcinace se z vláken odstranily všechny organické složky a metawolframan amonný se přetvořil na krystalický WO₃, který přitom získal formu duté trubice. Po ukončení kalcinace se vlákna v peci nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,17 g submikronových trubic krystalického WO₃ s vnějším průměrem 565 ± 151 nm, vnitřním průměrem 266 ± 22 a tloušťkou stěny 133 ± 24 nm – viz obr. 5b, na kterém je SEM snímek jedné z těchto trubic při zvětšení 1 000 000krát.

45

Příklad 6

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 5 g hydrátu metawolframanu amonného a 5 g vody a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem promíchal až do úplného rozpuštění metawolframanu amonného.

50

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 35 g vody, 3,5 g polyvinylalkoholu (PVA) a 1,5 g polyethylenglykolu (PEG) a takto vytvořený roztok se magnetickým míchadlem intenzivně promíchal až do úplného rozpuštění PVA a PEG. Pro rychlejší rozpuštění PVA se přitom zahříval na teplotu 80 °C.

55

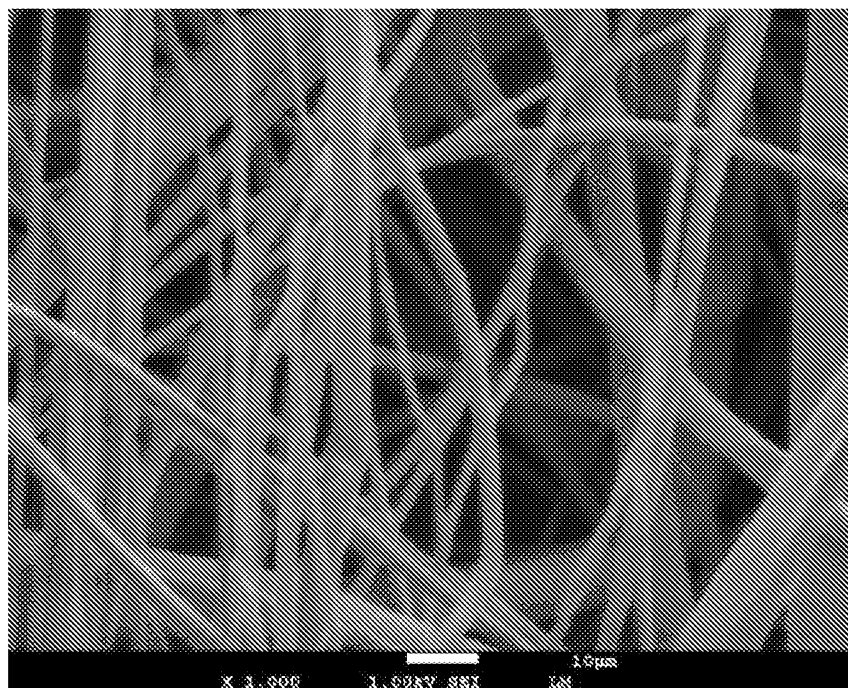
5 Za stálého intenzivního míchání se roztok metawolframanu přelil do roztoku PVA a PEG, čímž se vytvořil směsný roztok, který obsahoval metawolframan amonný v množství 10 % hmotn. a PVA + PEG v množství 10 % hmotn. Tento směsný roztok se dále promíchal až do úplného promísení a dosažení homogenity. Takto připravený prekurzorní roztok se poté zvláknil na laboratorním
10 zařízení Cyclone Pilot G1 pro odstředivé zvláknování. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 7000 otáček za minutu. Teplota vzduchu, který při odstředivém zvláknování proudil do zvláknovací komory byla 38,8 °C, jeho vlhkost 22 % RH. Během jednoho cyklu se připravilo 8,5 g prekurzorních vláken o průměru 701 ± 411 nm – viz obr. 6a, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 2000krát.

0,81 g takto připravených prekurzorních vláken se následně ve 2 keramických kelímecích vložilo do pece. V ní se tato vlákna nejprve rychlostí 10 °C/min zahřála na teplotu 500 °C, na které setrvala po dobu 6 hodiny. Kalcinace probíhala ve vzdušné atmosféře. Během kalcinace se z vláken
15 odstranily všechny organické složky a metawolframan amonný se přetvořil na krystalický WO₃, který přitom získal formu duté trubice. Po ukončení kalcinace se vlákna v peci nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,35 g submikronových trubic krystalického WO₃ s vnějším průměrem 546 ± 178 nm, vnitřním průměrem 132 ± 32 nm a tloušťkou stěny 225 ± 45 nm – viz obr. 6b, na kterém je SEM snímek jedné z těchto trubic při zvětšení 500 000krát.

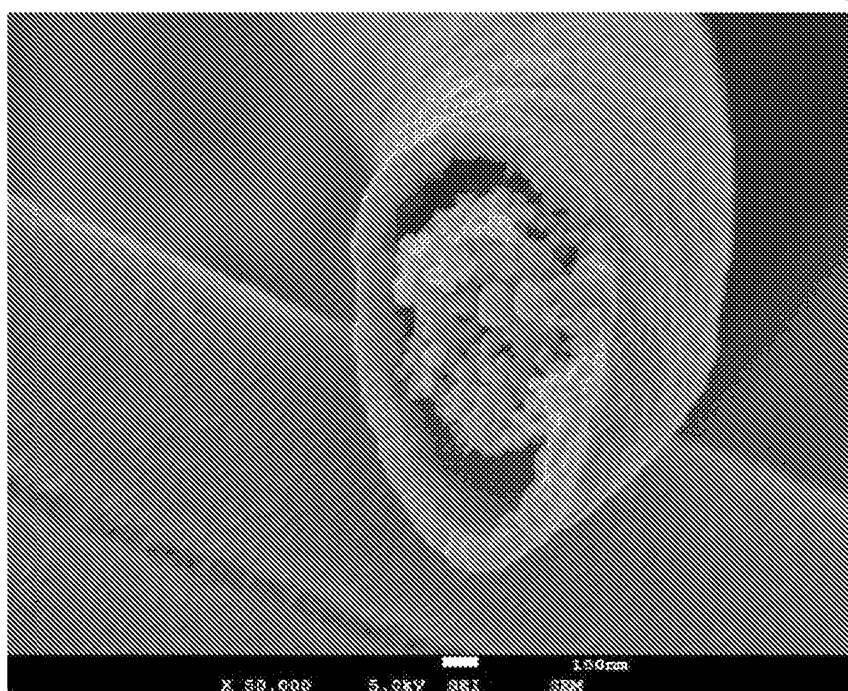
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových trubic krystalického oxidu wolframového s vnějším průměrem 400 až 1600 nm, **vyznačující se tím**, že se připraví vodný nebo vodno-etanolový prekursorní roztok, který obsahuje 5 až 20 % hmotn. metawolframanu amonného jako prekursoru WO_3 a 5 až 25 % hmotn. polymeru ze skupiny polyvinylpyrrolidon s molární hmotností 40 000 až 1 300 000 g/mol, polyvinyl alkohol s molární hmotností 31 000 až 190 000 g/mol, polyetylen glykol s molární hmotností 200 000 až 1 000 000 g/mol, nebo směsi alespoň dvou z nich, přičemž hmotností poměr metawolframanu amonného a polymeru/směsi polymerů je 1:5 až 2:1, přičemž se tento prekursorní roztok odstředivým zvlákňováním přetvoří na prekursorní submikronová a/nebo mikronová vlákna, která se následně kalcinují po dobu 4 až 13 hodin při teplotě 300 až 500 °C, přičemž dochází k postupnému vyhořívání organického materiálu a zahájení krystalizace WO_3 na vnějším povrchu prekursorních vláken a poté k vyhoření organického materiálu a krystalizaci WO_3 směrem do středu prekursorních vláken, což vede k objemové kontrakci materiálu uvnitř vláken, která v kombinaci s únikem plynů, které vznikají při vyhořívání organické části prekursorního vlákna, vytváří dutou strukturu finálních mikronových a/nebo submikronových trubic WO_3 .
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že prekursorní submikronová a/nebo mikronová vlákna se při kalcinaci nejprve ohřívají na teplotu 300 až 400 °C, na které setrvávají 0,5 až 3 hodiny, a poté se ohřívají na teplotu 450 až 500 °C, na které setrvávají 4 až 10 hodin.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že při kalcinaci se prekursorní submikronová a/nebo mikronová vlákna na teplotu 300 až 400 °C ohřívají s rychlostí nárůstu teploty 0,5 až 2 °C/min a na teplotu 450 až 500 °C s rychlostí nárůstu teploty 5 až 20 °C/min.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vodno-etanolový prekursorní roztok dále obsahuje 1 až 12 % hmotn. kyseliny mléčné.
5. Způsob podle nároku 1 nebo 4, **vyznačující se tím**, že prekursorní roztok obsahuje 8 až 15 % hmotn. metawolframanu amonného jako prekursoru WO_3 a 10 až 20 % hmotn. polymeru/směsi polymerů.
6. Způsob podle libovolného z nároků 1, 4, 5, **vyznačující se tím**, že prekursorní roztok obsahuje metawolframan amonný a polymer/směs polymerů v hmotnostním poměru 1:2 až 1:1.
7. Způsob podle libovolného z nároků 1, 4, 5, 6, **vyznačující se tím**, že prekursorní roztok se připraví smícháním odděleně připraveného roztoku metawolframanu amonného s odděleně připraveným roztokem alespoň jednoho polymeru ze skupiny polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol, polyetylen glykol.
8. Submikronové a/nebo mikronové trubice krystalického oxidu wolframového připravené způsobem podle libovolného z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že mají vnější průměr v rozmezí 400 až 1600 nm, vnitřní průměr v rozmezí 100 až 1400 nm a tloušťkou stěny v rozmezí 50 až 400 nm.
9. Submikronové a/nebo mikronové trubice podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že mají strukturu trubka v trubce, kdy je v dutině základní trubice uložena podélná struktura, dutá či nikoliv.

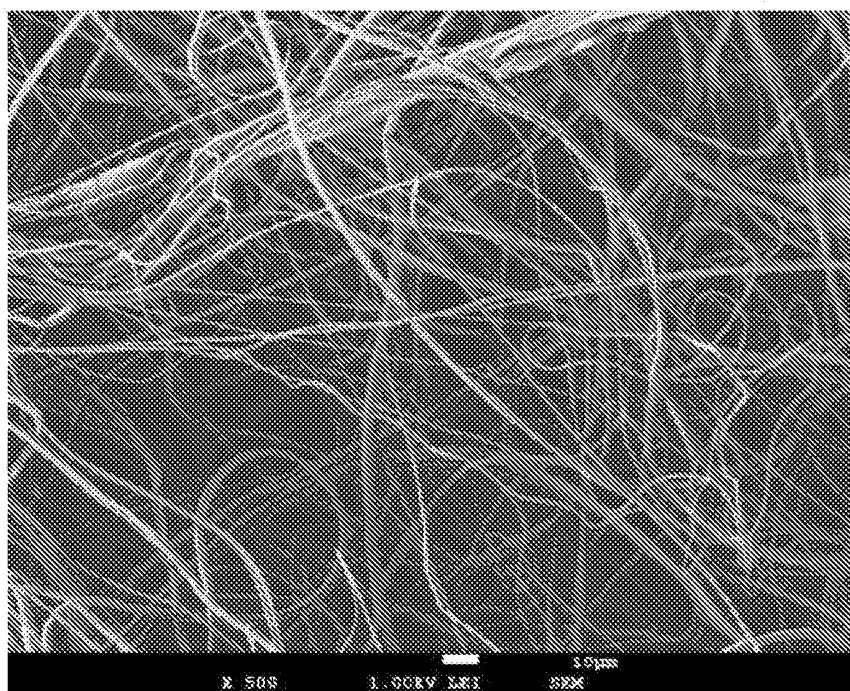
6 výkresů



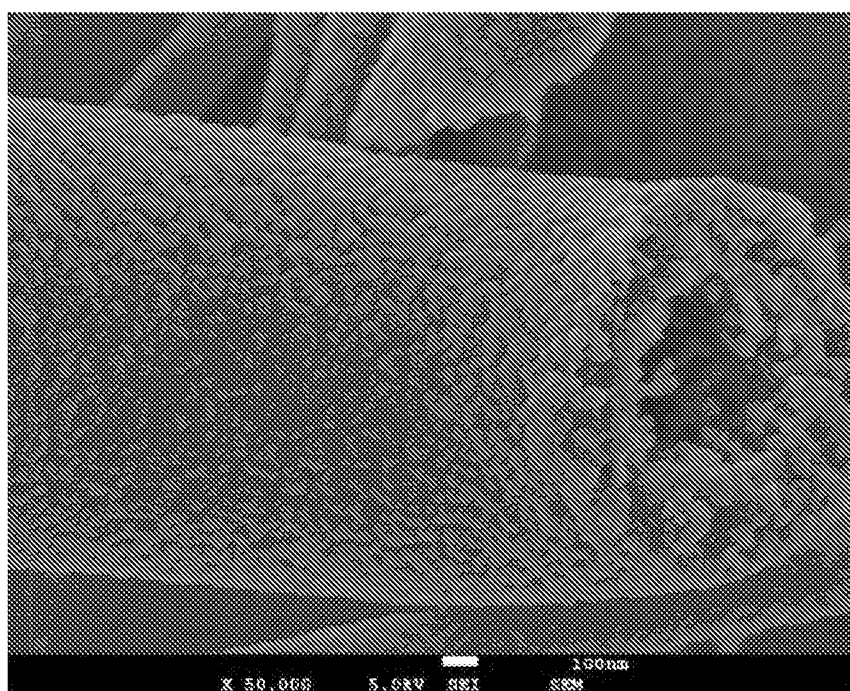
Obr. 1a



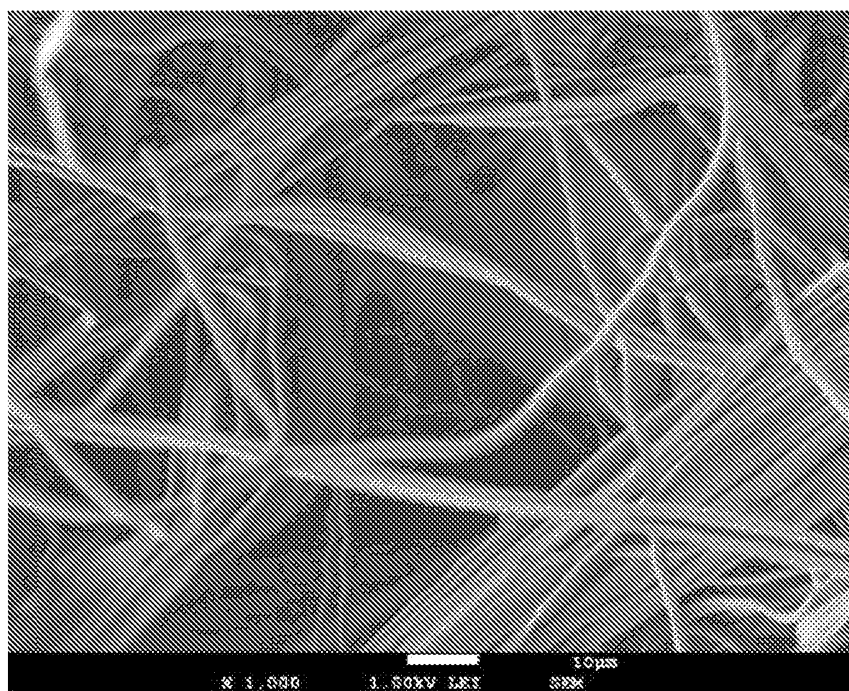
Obr. 1b



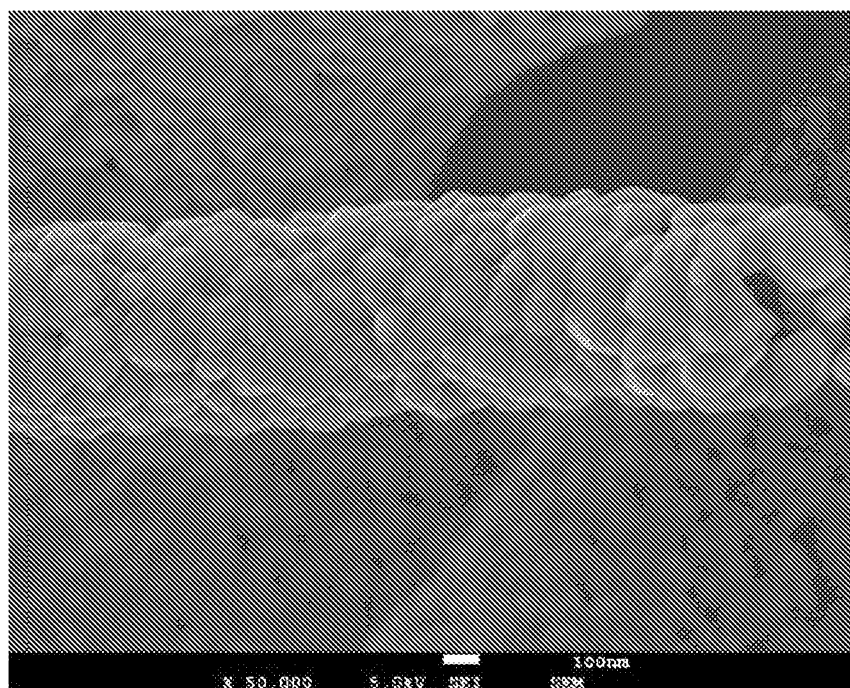
Obr. 2a



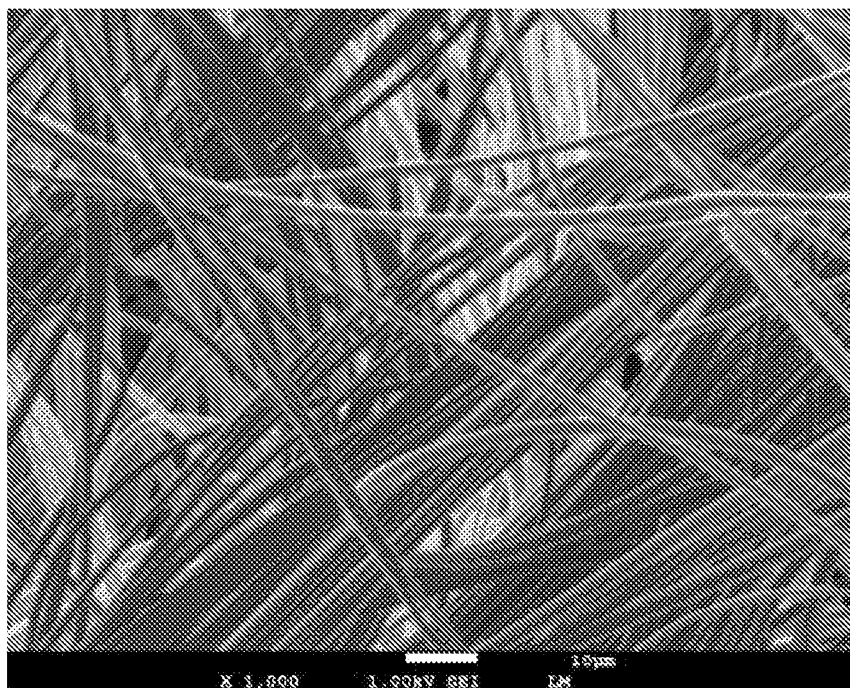
Obr. 2b



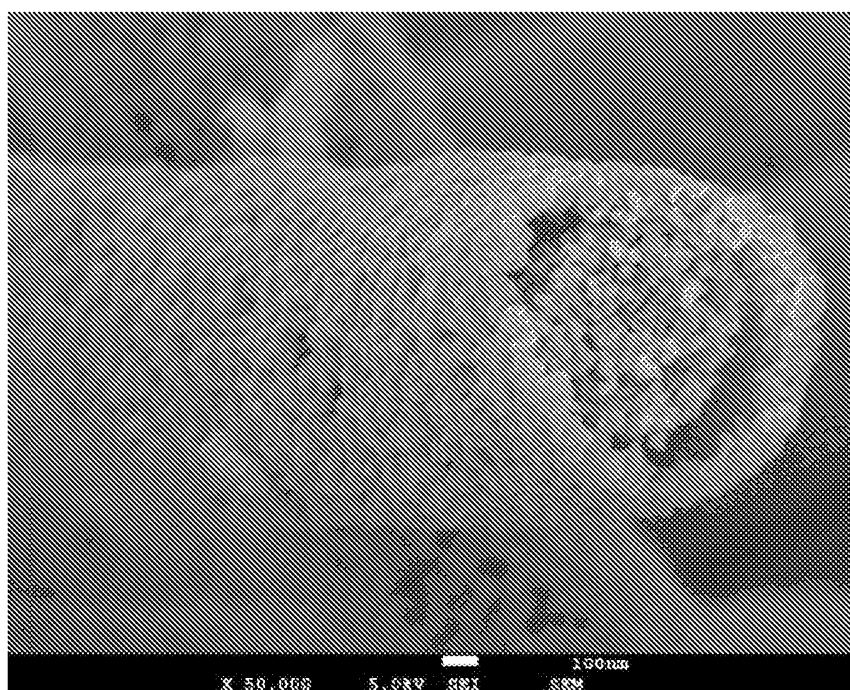
Obr. 3a



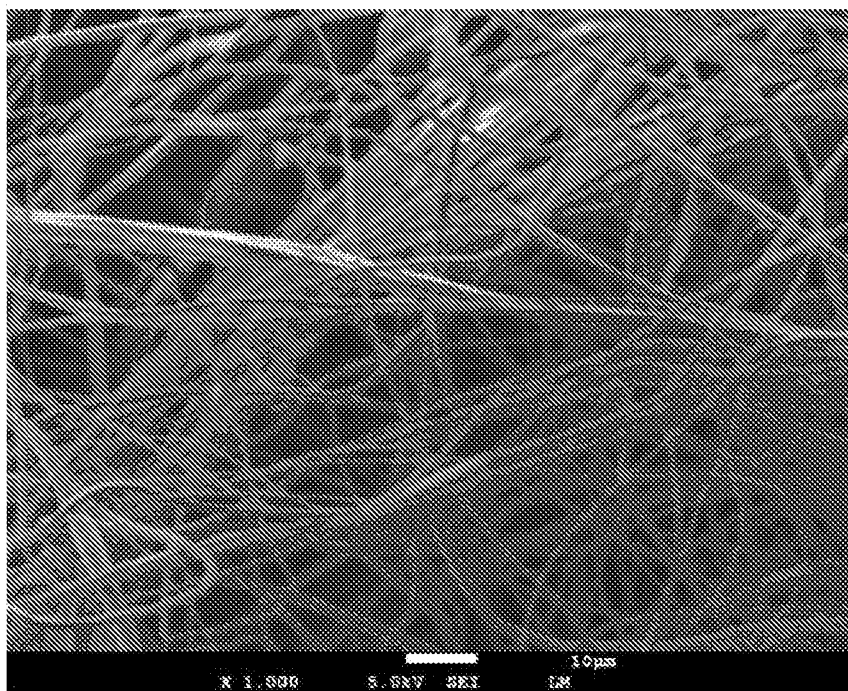
Obr. 3b



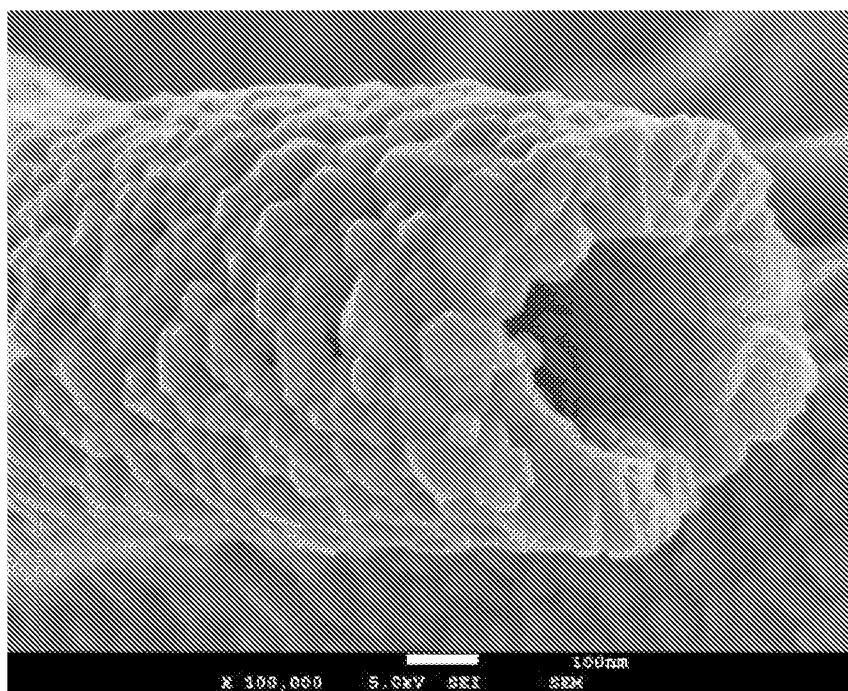
Obr. 4a



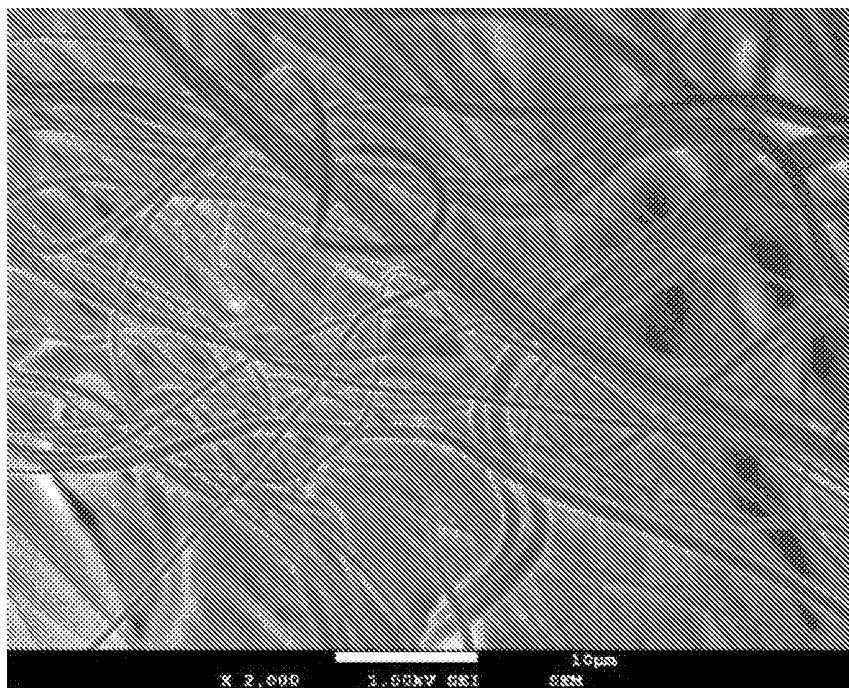
Obr. 4b



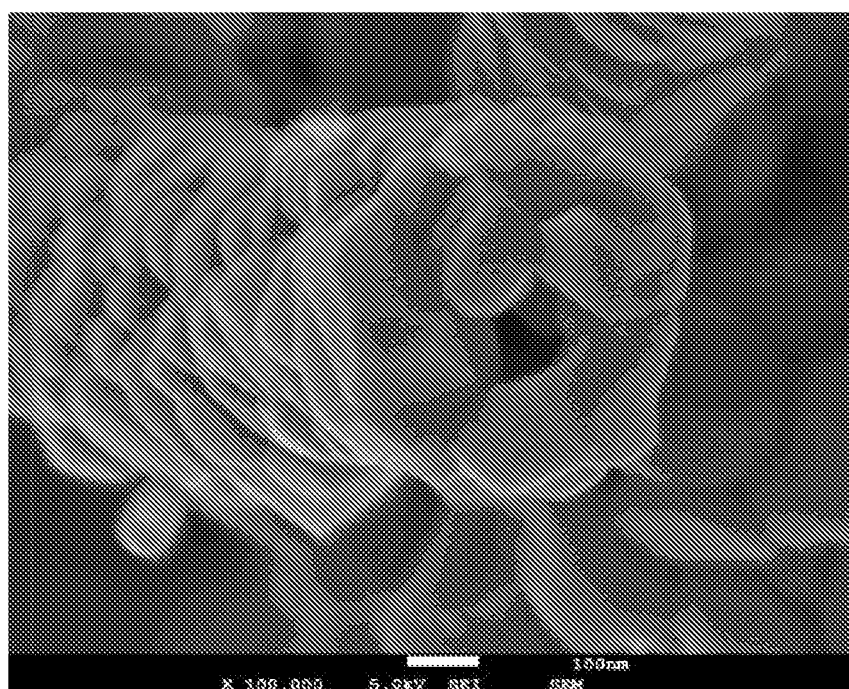
Obr. 5a



Obr. 5b



Obr. 6a



Obr. 6b