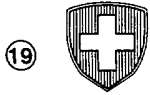




CH 690 720 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 690 720 A5

51 Int. Cl.<sup>7</sup>: C 30 B 029/66  
C 01 B 013/32  
C 01 B 037/00  
B 01 J 035/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5



21 Gesuchsnummer: 03106/96

73 Inhaber:  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,  
8092 Zürich (CH)

22 Anmeldungsdatum: 18.12.1996

72 Erfinder:  
Reinhard Nesper, Alte Landstrasse 217,  
8802 Kichberg ZH (CH)  
Michael E. Spahr, Nordstrasse 128,  
8037 Zürich (CH)

24 Patent erteilt: 29.12.2000

74 Vertreter:  
Isler & Pedrazzini AG,  
8023 Zürich (CH)

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 29.12.2000

54 Nanotubes, Verwendung solcher Nanotubes sowie Verfahren zu deren Herstellung.

57 Die separierbaren Nanotubes sind aus einem Übergangsmetalloxid, vorzugsweise aus einem gemischt-valenten Vanadiumoxid hergestellt. Diese Nanotubes sind wesentlich oxidationsstabiler als die bisher bekannten Nanotubes aus Kohlenstoff und ermöglichen zahlreiche vorteilhafte und neue Anwendungen. Die Nanotubes gemäss der Erfindung zeigen deutliche Redoxaktivitäten und eignen sich auch als aktives Material für katalytische Reaktionen.



CH 690 720 A5

## Beschreibung

Nanotubes und Verfahren zu deren Herstellung sind im Stand der Technik bekannt. Sie sind nadel-förmige Röhren mit einer Länge von beispielsweise 100 nm und einem Durchmesser von einigen 10 nm. Nanotubes sind separiert oder separierbar und räumlich nicht speziell ausgerichtet. Bekannt sind auch Gerüststrukturen, die aus miteinander vernetzten Röhren aufgebaut sind. Die Röhren dieser schwammartigen Strukturen besitzen einen Innendurchmesser, der wachstumsbedingt kaum grösser als 8 nm ist.

Die bisher bekannten Nanotubes und auch die genannten Gerüststrukturen bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff und werden in einem Lichtbogen hergestellt. Hierzu wird auf die JP-A-07 165 406 sowie die JP-A-07 197 325 sowie auf die wissenschaftlichen Abhandlungen in NATURE, Vol. 358, Seiten 220 bis 222, und Vol. 363, Seiten 603 bis 605, verwiesen. Bekannt sind auch Nanotubes aus Gold oder Titandioxid, wie einer Publikation in Langmuir, Vol. 12, Nr. 6, 1996, Seiten 1411 bis 1413, zu entnehmen ist.

Einzelne Nanotubes können beispielsweise zum Auffangen einzelner Moleküle verwendet werden. Die Nanotubes lassen sich einzeln handhaben und können beispielsweise für mikroskopische Untersuchungen aufgeklebt werden. Nanotubes aus Kohlenstoff haben jedoch insbesondere den Nachteil, dass sie gegenüber oxidativen Einflüssen nicht stabil sind.

Die erfindungsgemässen Nanotubes sind dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Übergangsmetalloxid hergestellt sind. Solche Nanotubes sind ebenfalls separierbar herstellbar und räumlich im Wesentlichen nicht ausgerichtet. Sie sind wesentlich oxidationsstabiler als Nanotubes aus Kohlenstoff und zeigen weitere vorteilhafte Eigenschaften und Anwendungen, die bei Nanotubes aus Kohlenstoff nicht vorhanden sind. Insbesondere besitzen die erfindungsgemässen Nanotubes deutliche Redoxaktivitäten, die zahlreiche neue Verwendungen und Anwendungen erschliessen. Als besonders vorteilhaft haben sich Nanotubes aus gemischtvalentem Vanadiumoxid erwiesen. Diese sind besonders oxidationsstabil und können in einer Lösung hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Nanotubes und insbesondere Nanotubes aus gemischtvalentem Vanadiumdioxid eignen sich als aktives Material für katalytische Reaktionen. Besonders vorteilhafte Anwendungen ergeben sich für die Durchführung von Redoxreaktionen in Batterien als Einlagerungselektroden oder in Hochleistungskondensatoren. Weitere vorteilhafte Verwendungen der erfindungsgemässen Nanotubes werden in der Durchführung von Austauschreaktionen an einem Röhreninhalt gesehen, der durch Moleküle, Metallcluster, Halbmetallcluster oder Polymere, insbesondere so genannte molekulare Drähte gebildet sein kann. Die Nanotubes wirken grössenselektiv, sodass beispielsweise Proteine bestimmter Grössen in die Röhren eingelagert werden können.

Die Erfindung betrifft gemäss den Nebenansprü-

chen auch ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Nanotubes sowie bevorzugte Verwendungen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend näher erläutert. Die beiliegende Zeichnung zeigt in Fig. 1 eine elektronenmikroskopische Teilansicht eines Nanotubes und Fig. 2 eine elektronenmikroskopische Ansicht einer Gruppe von Nanotubes.

Wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, bilden die erfindungsgemässen Nanotubes mehrschichtige Röhren, die jeweils an beiden Enden offen sind. Wie bereits erwähnt, sind die einzelnen Röhren separierbar. In der bevorzugten Ausbildung sind die Nanotubes aus gemischtvalentem Vanadium hergestellt. Diese bilden ein schwarzes Pulver. Die Erfindung umfasst auch Nanotubes aus anderen Übergangsmetalloxiden, insbesondere Vanadiumoxid, Nioboxid, Zinkoxid und Indiumoxid.

Nachfolgend wird ein Beispiel für die Herstellung von erfindungsgemässen Nanotubes aus Vanadiumoxid angegeben.

Zu 1,89 g (7.87 mmol) Hexadecylamin wurden unter Argonatmosphäre 3,8 g (15.74 mmol) Vanadiumoxidtriisopropoxid gegeben und nach Zugabe von 5 ml absolutem Ethanol 1 Stunde gerührt. Die entstandene Lösung wurde durch Zugabe von 15 ml Wasser hydrolysiert, wobei ein oranger Niederschlag ausfiel, der einen Tag unter Rühren gealtert wurde. Diese Reaktionsmischung wurde danach in einen Autoklaven gefüllt (43 ml Innenvolumen) und einen Tag auf 80°C, einen Tag auf 100°C und sieben Tage auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das schwarze Reaktionsprodukt abfiltriert, mit 50 ml Wasser, 50 ml Ethanol und 20 ml Ethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Analytik:

schwarze Nadeln: [Cl 38.47 Gew.-%; [H] 7,72 Gew.-%; [N] 2.72 Gew.-%

Hexadecylamin kann durch ein anderes neutrales Tensidmolekül ersetzt sein. Das Vanadiumoxidtriisopropoxid kann ebenfalls durch ein anderes Metallalkoxid ersetzt sein. Wesentlich ist das Mengenverhältnis der Tensidmoleküle zum Alkoxid. Geeignete Stoffmengenverhältnisse sind 1:2 und 1:3.

## Patentansprüche

1. Nanotubes, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Übergangsmetalloxid hergestellt sind.

2. Nanotubes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Vanadiumoxid, insbesondere Vanadium(IV,V)oxid hergestellt sind.

3. Nanotubes nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ungeladene Templatmoleküle enthalten.

4. Nanotubes nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Amin, vorzugsweise Hexadecylamin enthalten.

5. Nanotubes nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie schalenartig aufgebaut sind.

6. Nanotubes nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Innendurchmesser kleiner als etwa 50 nm ist.

7. Nanotubes nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Aussendurchmesser kleiner als etwa 110 nm ist.
8. Verwendung der Nanotubes nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als katalytisch aktives Material für katalytische Reaktionen, wobei hier vorzugsweise Nanotube-Vanadiumoxidkatalysatoren eingesetzt werden. 5
9. Verwendung der Nanotubes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Durchführung von Redoxreaktionen in Hochleistungskondensatoren. 10
10. Verwendung von Nanotubes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Durchführung von Redoxreaktionen in Batterien, insbesondere in einer Einlagerungselektrode. 15
11. Verwendung der Nanotubes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Durchführung von Austauschreaktionen, wobei die Reaktion ein Ionenaustausch, eine Absorption elektromagnetischer Wellen oder eine elektrische Anregungsreaktion ist. 20
12. Verfahren zum Herstellen von Nanotubes gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
- Herstellen einer Lösung aus einem neutralen Tensidmolekül und einem Metallalkoxid, 25
  - Hydrolisieren der Lösung und Altern des Niederschlags,
  - Erhitzen des Niederschlags.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das neutrale Tensidmolekül Hexadecylamin ist. 30
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallalkoxid ein Vanadiumalkoxid und insbesondere Vanadiumoxid-triisopropoxid ist. 35
15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung eine alkoholische Lösung, insbesondere eine Ethanollösung ist.
16. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Niederschlag mehrere Stunden, vorzugsweise etwa 24 Stunden gealtert wird. 40
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Niederschlag in einem Temperaturbereich von 70°C bis 190°C stufenweise erhitzt wird. 45
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Niederschlag auf etwa 80°C, dann auf etwa 100°C und schliesslich auf etwa 180°C erhitzt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass jede Temperatur mehrere Stunden, insbesondere wenigstens einen Tag gehalten wird. 50
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die höchste Temperatur mehrere Tage, vorzugsweise etwa 7 Tage gehalten wird. 55

60

65



Fig. 1



Fig. 2