

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2015-147

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

H05H 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.03.2015**

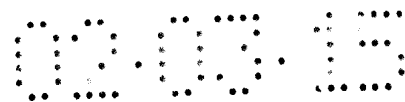
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.09.2016**
(Věstník č. 37/2016)

(71) Přihlašovatel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
doc. RNDr. František Krčma, Ph.D., Brno -
Žabovřesky, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob antiaglomerační úpravy
nanomateriálů v koloidních suspenzích
pomocí plazmatu generovaného v kapalně
fázi**

(57) Anotace:
Způsob antiaglomerační úpravy nanomateriálů pomocí interakce jejich suspenze ve vodném roztoku, roztoku organické nebo anorganické látky, případně kombinace těchto roztoků s plazmatem buď přímo v kapalně fázi a nebo interakce do této fáze vyfukováním. Ke generaci plazmatu lze využít libovolné systémy generující plazma v plynech za atmosférického tlaku či tlaku blízkého k tlaku atmosférickému a nebo systémy, umožňující generaci plazmatu přímo v kapalně fázi systémem v pulzním nebo kontinuálním režimu. Tyto parametry tak determinují požadavky na vodivost suspenze nanočástic pohybující se v rozmezí vodivosti v rozmezí 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ až 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. pH suspenze je omezeno nerozpustitelností vlastních nanočástic. Lze opracovávat jak anorganické, tak i organické nanomateriály, přičemž provedená úprava vykazuje dlouhodobý efekt.



Způsob antiaglomerační úpravy nanomateriálů v koloidních suspenzích pomocí plazmatu generovaného v kapalně fázi.

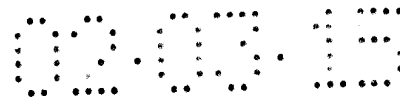
Oblast techniky

Vynález se týká způsobu antiaglomerační úpravy organických nebo anorganických nanočástic nebo nanostruktur ve formě koloidních suspenzí ve vodě nebo roztocích organických látek pomocí plazmatu generovaného v kapalně fázi.

Dosavadní stav techniky

V posledních několika letech se dostávají do popředí zájmu nové materiály založené na nanočásticích. Jedno z těchto skupin materiálů jsou i nanokompozity, kde jsou využívány nanočástice, respektive nanostruktury, jako plnidlo nebo modifikátor vlastností materiálu. V běžné praxi se využívají především dvě skupiny materiálů, a to anorganické nanočástice čistých kovů, jejich slitin a dalších sloučenin (oxidy, uhličitany, atd.) a organické materiály, zastoupená převážně uhlíkovými nanotrubkami a fulereny. Pro vytváření těchto nanostruktur je využívána celá řada různých procesů a technologií, jako například přímé srážení z plynné fáze, plazmatická/plazmochemická syntéza, depozice z plynné fáze na aktivních centrech za sníženého tlaku, atd. Takto vytvářené materiály mají buď povrch stejný jako je jádro materiálu, a nebo mohou být přímo vytvářeny s tenkou povrchovou vrstvou z jiného materiálu. Tato druhá možnost je často dosahována pomocí aplikace systémů využívajících kapalně okolí k syntéze (například laserová ablace kovů umístěných v kapalině nebo aplikace elektrických výbojů v kapalině nebo s kapalnou elektrodou, kdy kapalinou může být i iontová kapalina).

Problémem v technologické aplikaci je ale často snaha nanomateriálů vytvářet aglomeráty, které vykazují poměrně velkou stabilitu a jejichž rozměry dosahují o jednotky řádů více, než-li je rozměr primárních nanočástic. Například z jednotek uhličitanu vápenatého o rozměrech cca 10-40 nm vznikají aglomeráty s rozměrem řádově desítek mikrometrů, obdobně uhlíkové nanotrubky vytvářejí shluky a propletence podobných rozměrů. Bylo ukázáno, že aplikací plazmatu za atmosférického tlaku na anorganické materiály (konkrétně srážený uhličitán vápenatý) lze dosáhnout minimálně řádového zmenšení velikosti těchto aglomerátů díky naroubování funkčních skupin na povrch částic a následné změně distribuce povrchového náboje. Tento postup ale není možné použít pro vodivé a uhlíkové materiály,



neboť v jejich případě ve výboji ve vzduchu nebo s příměsí kyslíku dochází k oxidaci (hoření), a tím i k destrukci vlastního opracovávaného materiálu.

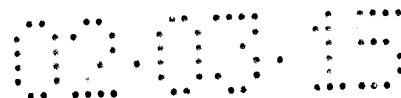
Z těchto důvodů se jeví jako vhodná možnost opracování těchto nanomateriálů v podobě koloidních suspenzí ve vodě nebo organických kapalinách pomocí plazmatu generovaného přímo v kapalně fázi, případně plynného plazmatu vyfukovaného do suspenze. V posledních letech byla vyvinuta řada systémů umožňujících generaci plazmatu přímo v kapalně fázi. Typickými konfiguracemi elektrod jsou hrot-rovina, případně koaxiální konfigurace, a to v obou polaritách; méně typická, nicméně použitelná, je i konfigurace pin-hole, kdy jsou elektrodové prostory odděleny dielektrickou přepážkou z vhodného materiálu, v níž je malý otvor. Jistou kombinací těchto systémů pak představuje i plazmový jet založený na této konfiguraci, který je předmětem užitných vzorů č. 27172 a č. 27173. Elektrické výboje generované pod hladinou kapaliny (zpravidla tvořené různými částečně vodivými vodnými roztoky) jsou zpravidla napájeny pulzně, a to jak stejnosměrně, tak i střídavě až po oblast mikrovln.

V principu interakce plazmatu pod kapalinou (jak plazmatu generovaného přímo v kapalině, tak plazmatu vyfukovaného do kapaliny) s aglomeráty nanočástic/nanostruktur vede ke kombinaci celé řady efektů. Roli hraje vliv velmi silného, zpravidla silně nehomogenního, elektrického pole, aktivních částic plazmatu (vysoce energetické elektrony, ionty, radikály), UV a VUV fotony, rázové a tepelné vlny, atd. Výsledkem tohoto synergického působení je pak modifikace povrchových vlastností opracovávaných materiálů (roubování funkčních skupin, orientace částic, vytváření tenkých povrchových vrstev, atd).

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody spojené s povrchovou úpravou vodivých a organických materiálů řeší způsob opracování nanočástic podle vynálezu.

Podstatou vynálezu je způsob antiaglomerační úpravy organických nebo anorganických nanočástic a nanostruktur, kde nanočástice jsou ve formě koloidních suspenzí ve vodě nebo v roztocích organických nebo anorganických látek nebo jejich směsí o vodivosti v rozmezí $50 \mu\text{S/cm}$ až $2000 \mu\text{S/cm}$ a při takovém pH, aby nedocházelo k chemickému rozpouštění nanočástic. Antiaglomerační úprava nanočástic se provádí pomocí plazmatu generovaného v kapalně fázi systémem v pulzním nebo kontinuálním režimu, za stálého míchání roztoku.



Nanočástice nebo nanostruktury mohou být ve formě koloidní suspenze například v roztoku NaCl nebo KCl v destilované vodě, v kyselině octové, v etanolu nebo n-hexanu.

Vlivem působení plazmatu dochází ke změně povrchových vlastností částic aglomerátů, distribuce povrchového náboje a roubování funkčních skupin, které vedou k rozvolnění původně kompaktní struktury nanočásticových aglomerátů, a následně dochází k podstatnému zmenšení velikosti aglomerátů. Jako kapalina, v níž je opracováván materiál dispergován, může být použita voda (destilovaná i vodovodní) i organické kapaliny, přičemž pH suspenze musí garantovat stabilní existenci nanočástic.

Ke generování plazmatu je možné využít libovolné elektrodové konfigurace umožňující generování výboje v kapalně fázi s použitím libovolného napětí dostačujícího ke generování plazmatu s ohledem na vodivost kapaliny, která je determinována použitou výbojovou konfigurací.

V případě aplikace plazmatu generovaného přímo v suspenzi záleží zejména na elektrickém napětí, které je ke generaci plazmatu použito. V systémech napájených pulzním napětím o velikosti vyšší než 10 kV je výhodné používat malé až velmi malé vodivosti kapaliny (až do 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Při použití nižších napájecích napětí je obtížné generovat výboj při vodivostech menších než 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a větších než 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, částečně lze tyto limity překročit úpravou elektrodové konfigurace. V reálné aplikaci je nutné nastavit vodivost suspenze tak, aby výboj hořel pro danou elektrodovou konfiguraci a použitý zdroj napájení stabilně. Vodivost roztoku je podle výhodného provedení maximálně 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ke generaci plazmatu je možné použít libovolný stávající případně nově vytvořený systém. Lze tedy využít nejrůznější plazmové jety generované v plynné fázi z běžně dostupných plynů (dusík, argon, vzduch, atd. a jejich směsi) i s příměsemi dalších reaktivních látek (např. těkavé organické kapaliny), tomto případě nejsou kladeny žádné požadavky na vlastnosti suspenze. Plazma generované v libovolném plynu nebo plynné směsi za atmosférického tlaku nebo tlaku blízkého atmosférickému je možné též z libovolného zdroje tohoto plazmatu do kapaliny o libovolné vodivosti vyfukovat.

Ve všech systémech je třeba zajistit pro homogenitu opracování vhodné míchání, které lze ale zajistit i vhodnou konfigurací vlastního zařízení, kdy se systém míchá během procesu sám, např. bublinami plynu z výboje (resp. generovaného výbojem). Doba potřebná k opracování závisí na konkrétním materiálu, kapalině a použitém zdroji plazmatu. Opracovaný materiál si v koloidním roztoku uchovává antiaglomerační vlastnosti dlouhodobě po dobu i několika měsíců.

Objasnění výkresů

Obr. 1: Schématický obrázek reaktoru založeného na diafragmovém/kapilárním výboji se spontánním mícháním opracovávané suspenze (stejnoseměrné zapojení).

Obr. 2: Vlevo fotografie neopracované suspenze uhlíkových nanotrubek (suspenze byla pouze dlouhodobě míchána); vpravo fotografie suspenze uhlíkových nanotrubek opracovaných v plazmatu po dobu 5 minut. Výchozí koncentrace nanotrubek v tomto případě byla desetinová oproti obrázku vlevo.

Obr. 3: Příklad reaktoru využívajícího jet generující plazma přímo v kapalně fázi.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

K opracování nanomateriálů byl zkonstruován speciální reaktor (viz obrázek 1) o pracovním objemu 100 ml, který využívá diafragmového/kapilárního výboje v kapalině a umožňuje spontánní míchání kapaliny pomocí bublin generovaných vlastním výbojem. Jako materiály byly využity komerčně dodávané uhlíkové nanotrubky NanocylTM NC 7000 a srážený uhličitán vápenatý od několika dodavatelů (Solvay – Socal 31, Socal P3; Applied Minerals – Dragonite-HP). Elektrický výboj byl v reaktoru generován stejnosměrně a vysokofrekvenčně (cca 16 kHz) za použití platinových elektrod. Diafragma byla zhotovena z obrobitelné keramiky ShapalTM o tloušťce 1 mm s otvorem (v němž je plazma generováno) o průměru 0,6 mm. Pro opracování bylo použito výkonů od 50 do 150 W přičemž délky opracování byly typicky 3 minuty.

K opracování se použily roztoky NaCl a KCl v destilované vodě, kyseliny octové etanolu a n-hexanu o vodivostech 200–2000 $\mu\text{S/cm}$. Použité vodivosti byly zvoleny s ohledem na předchozí zkušenosti se získáním stabilního výboje v uvedené elektrodové konfiguraci. Objem opracovávaných uhlíkových nanotrubek byl cca 10 mm^3 , u uhličitanu vápenatého pak 1 cm^3 . V případě uhlíkových nanotrubek po jejich opracování vzrostl objem na přibližně 50 cm^3 (reaktor byl v podstatě vyplněn pěnou z uhlíkových nanotrubek), tedy byl pozorován nárůst objemu o více jak 3 řády (viz obrázek 2), u uhličitanu vápenatého byla objemová



změna zhruba řádová. Vliv druhu roztoku nebyl příliš významný, vodivost použitého roztoku měla na antiaglomerační úpravu jen neměřitelný vliv. Po opracování roztoků nanočástic byly provedeny analýzy materiálů pomocí XPS, FTIR a SEM, které ukázaly částečné obohacení povrchu nanočástic o skupiny OH (v případě vodných roztoků), respektive CH a CH₃ v případě nanočástic uhličitanu vápenatého suspendovaného v organických kapalinách. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) potvrdily zmenšení velikosti aglomerátů, v případě uhlíkových nanotrubelek pak rozvolnění struktury jejich shluků. Dlouhodobá stabilita opracování byla sledována na základě chování roztoků s opracovanými a neopracovanými nanočásticemi uzavřenými ve zkumavkách po dobu až čtvrt roku. Ani po uplynutí této doby nebyly zaznamenány žádné pozorovatelné změny.

Příklad 2

K opracování nanotrubelek bylo využito i jetu generujícího plazma přímo v kapalně fázi (viz obrázek 3). Rovněž v tomto případě byly použity roztoky i napájení zdroje jako v Příkladu č. 1, odděleně byl navíc sledován i vliv polaritu stejnosměrného napájení jetu. Získané výsledky byly velmi obdobné výsledkům získaným s užitím diafragmového výboje, a proto nebyly realizovány detailní materiálové analýzy.

Průmyslová využitelnost

Aplikace povrchové úpravy nanočástic/nanostruktur v systémech plazma-kapalina (tedy jak v plazmatu generovaném přímo v kapalně fázi, tak i v plazmatu vyfukovém do kapaliny) vede prokazatelně k podstatnému zmenšení velikosti aglomerátů, které nanostruktury vytváří. Díky této úpravě bude možné vytvořit nové nanokompozitní materiály s lepší dispergací částic, v případě použití uhlíkových nanotrubelek i s lepší elektrickou a tepelnou vodivostí. S ohledem na aplikovanou energii, která je pro opracování potřebná, nelze předpokládat využití v masové výrobě, ale spíše ve speciálních technologiích s vysokou přidanou hodnotou, jako jsou například biomedicínské aplikace, letecký a kosmický průmysl apod.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob antiaglomerační úpravy organických nebo anorganických nanočástic nebo nanostruktur, **vyznačující se tím, že** na nanočástice nebo nanostruktury ve formě koloidních suspenze ve vodě nebo v roztoku anorganické, organické látky nebo jejich směsi o vodivosti v rozmezí 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ až 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se působí za stálého míchání roztoku plazmatem generovaným v kapalně fázi systémem v pulzním nebo kontinuálním režimu při pH takové hodnoty, aby nedocházelo k chemickému rozpouštění nanočástic nebo nanostruktur.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** nanočástice nebo nanostruktury jsou ve formě koloidní suspenze v roztoku NaCl nebo KCl v destilované vodě, v kyselině octové, v etanolu nebo n-hexanu.



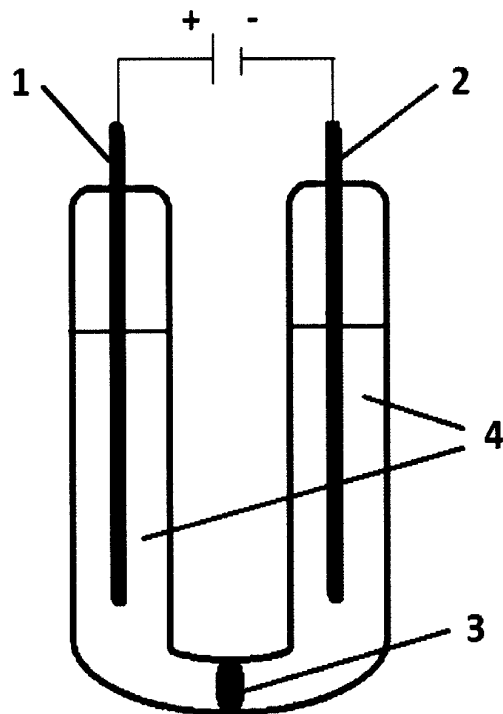
Seznam vztahových značek

Obrázek 1

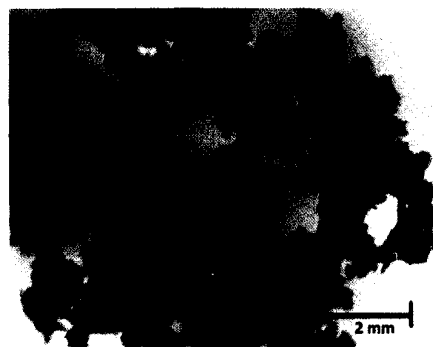
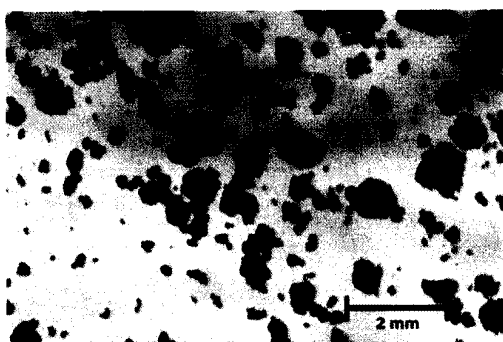
- 1 – anoda
- 2 – katoda
- 3 – keramická diafragma s otvorem
- 4 – suspenze nanočástic

Obrázek 3

- 1 – anoda
- 2 – katoda
- 3 – systém plazmové trysky generující plazma pod hladinou kapaliny
- 4 – suspenze nanočástic



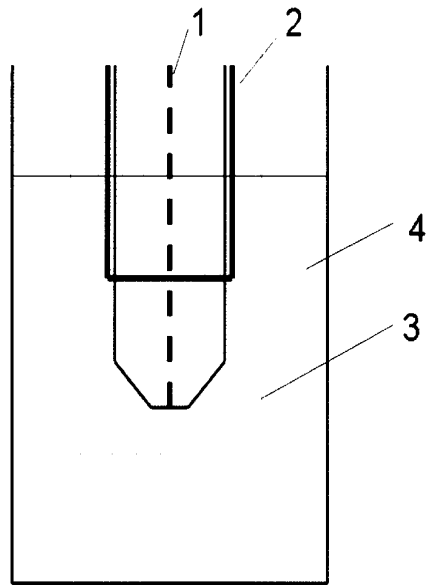
Obr. 1



Obr. 2

00.03.15

2015-152



Obr. 3