

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233637**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421652**

(51) Int.Cl.

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **22.05.2017**

(54) **Sposób otrzymywania fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowaną formą tlenku grafenu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.12.2018 BUP 25/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WALDEMAR ANTONI MORAWSKI,
Szczecin, PL
AGNIESZKA MARIA WANAG, Szczecin, PL
JOANNA KAPICA-KOZAR, Szczecin, PL
EWELINA KUSIAK-NAJMAN, Szczecin, PL
ŁUKASZ KOWALCZYK, Stamirowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 233637 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowaną formą tlenku grafenu, przeznaczonych do fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń z wody, w tym zanieczyszczeń barwnych.

Zanieczyszczenia środowiska wodnego stanowią bardzo poważny problem dzisiejszych czasów. Ciągłe zaostrzające się przepisy, dotyczące dopuszczalnych stężeń doprowadziły do konieczności opracowania nowych, przyjaznych dla środowiska metod oczyszczania, przy jednoczesnym zwróceniu uwagi na obniżenie kosztów procesów oraz wzrost ich wydajności. Bardzo obiecującą i jednocześnie szeroko badaną metodą jest proces fotokatalizy, który mógłby stanowić uzupełnienie ogólnego procesu oczyszczania wody i ścieków. Ze względu na swoje właściwości takie jak: nieszkodliwość dla organizmów żywych, niski koszt, stabilność chemiczna i fizyczna oraz wysoka reaktywność, ditlenek tytanu jest najpowszechniej używanym fotokatalizatorem. Od wielu lat prowadzone są badania mające na celu polepszenie wydajności fotokatalitycznej TiO_2 . Dużo uwagi poświęca się na otrzymanie takiego fotokatalizatora, który będzie wykazywał wysoką aktywność w zakresie promieniowania widzialnego. W tym celu przeprowadza się liczne modyfikacje TiO_2 za pomocą różnych związków. Najczęściej stosuje się domieszkowanie TiO_2 jonami niemetalu (np. węglem, azotem, siarką, fosforem) lub metali (np. żelazem, wolframem, niklem, kobaltem).

Jedną z bardziej obiecujących i szeroko badanych metod otrzymywania fotokatalizatorów wykazujących aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym jest modyfikacja TiO_2 za pomocą węgla. W celu otrzymania materiałów TiO_2 /węgiel jako źródło węgla wykorzystywane są związki pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego. Obecnie ze względu na unikalne właściwości chemiczne, strukturalne i elektryczne wiele uwagi skupia się na wykorzystaniu grafenu jako źródła węgla w modyfikacji TiO_2 . Grafen tworzy dwuwymiarowe płaszczyzny o dużej powierzchni właściwej. Ze względu na tworzenie się wzajemnej interakcji pomiędzy orbitalem d w cząsteczce TiO_2 i orbitalem π grafenu stanowi doskonały materiał do łączenia z TiO_2 . Badania wykazały, że grafen może służyć jako akceptor elektronów wybitych z pasma walencyjnego, dzięki czemu ograniczona zostaje rekombinacja pary elektron-dziura, a tym samym zwiększa się aktywność fotokatalizatora (G. Williams., B. Segar., P.V. Kamat, *ACS Nano* 2 (2008) 1487–1491).

Materiały TiO_2 /rGO dotychczas otrzymywane były różnymi metodami. Z publikacji (Y. Liu, *RSC Adv.* 4 (2014) 36040) znany jest sposób otrzymywania takiego materiału metodą hydrotermalną poprzez zmieszanie amorficznego ditlenku tytanu z zdyspergowanym (metodą ultradźwiękową) roztworem tlenku grafenu, a następnie poddanie otrzymanej homogenicznej zawiesiny obróbce hydrotermalnej w autoklawie ciśnieniowym. Znane są także inne metody: solwotermalna (D. He, Y. Li, J. Wang, Y. Yang, Q. An, *App. Microscopy* 46(1) (2016) 37–44), metoda osadzania z fazy ciekłej (L.M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, *App. Catal. B* 241 (2012) 123–134), mieszanie TiO_2 i rGO (N. J. Bell, Y. H. Ng, A. Du, H. Coster, S. C. Smith., R. Amal, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6004–6009), metoda zol-żel (A. Morais, C. Longo, J. R. Araujo, M. Barroso, J. R. Durrant, A. F. Nogueira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 2608–2616) czy metoda impregnacji (S. G. Babu, R. Vinoth, D. P. Kumar, M. V. Shankar, H. Chou, K. Vinodgopal, B. Neppolian, *Nanoscale* 7 (2015) 7849–7857). Z opisu patentowego PL 225794 znany jest sposób modyfikacji ditlenku tytanu zredukowanym tlenkiem grafenu przy wykorzystaniu metody mokrej impregnacji, która charakteryzuje się tym, że proszkowy ditlenek tytanu miesza się z proszkowym zredukowanym tlenkiem grafenu w roztworze 1-butanolu. Stosunek ditlenku tytanu do 1-butanolu wynosi 1:20, a stosunek wagowy zredukowanego tlenku grafenu do ditlenku tytanu od 0,1 do 0,5%. Całość poddaje się homogenizacji przy wykorzystaniu ultradźwięków i suszy się w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Stosuje się ditlenek tytanu o rozwiniętej powierzchni właściwej, powyżej 300 m²/g i wielkości cząstek do 400 nm.

Sposób otrzymywania fotokatalizatorów, według wynalazku, na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowaną formą tlenku grafenu z wykorzystaniem metody hydrotermalnej, charakteryzuje się tym, że ditlenek tytanu w postaci proszku uciera się ze zredukowaną formą tlenku grafenu i poddaje obróbce hydrotermalnej w temperaturze 180°C w autoklawie w obecności 2-propanolu, przez 4 godziny w warunkach ciśnienia autogenicznego, a następnie przez 1 godzinę w tej samej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym. Stosunek masowy ditlenku tytanu do rGO wynosi od 1:0,01 do 1:0,1, a stosunek masowy ditlenku tytanu do 2-propanolu wynosi 1:0,8. Następnie uzyskany kompozyt poddaje się wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 300–700°C przez 4 godziny.

Korzystnie stosuje się przemysłowy ditlenek tytanu o strukturze anatazu i powierzchni właściwej powyżej 300 m²/g oraz wielkości cząstek do 400 nm oraz komercyjny rGO w postaci płatków.

Najkorzystniejszą temperaturą wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego kompozytu zawierającego 1% masowy rGO jest 700°C, natomiast dla kompozytów zawierających powyżej 1% masowego rGO najkorzystniej jest prowadzić proces w temperaturze 500°C.

Jako gaz obojętny stosuje się argon, hel, azot, z tym, że rodzaj stosowanego gazu nie wpływa na właściwości otrzymanych materiałów.

Otrzymane według tego wynalazku fotokatalizatory charakteryzują się dobrymi właściwościami fotokatalitycznymi w zakresie promieniowania UV-vis o wysokim natężeniu promieniowania widzialnego. Sposób według wynalazku może być wykorzystany do usuwania różnych zanieczyszczeń z wody, np. zanieczyszczeń barwnych.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania. Przykład pierwszy jest przykładem porównawczym, w którym zastosowano ditlenek tytanu stanowiący materiał wyjściowy do modyfikacji. Przykłady od drugiego do czwartego stanowią natomiast przykłady otrzymania fotokatalizatorów według wynalazku oraz ich właściwości fotokatalityczne. Właściwości fotokatalityczne badanych materiałów określono na podstawie stopnia rozkładu zanieczyszczenia modelowego – barwnika tiazynowego błękitu metylenowego. Jako źródło promieniowania zastosowano lampę emitującą promieniowanie UV-vis o wysokim natężeniu promieniowania Vis (żarówka Philips o mocy 60 W). Materiały wyjściowe użyte do otrzymania nowych fotokatalizatorów według wynalazku stanowią: przemysłowy ditlenek tytanu o strukturze anatazu i powierzchni właściwej powyżej 300 m²/g oraz wielkości cząstek do 400 nm, a także komercyjny rGO w postaci płatków. rGO użyty do modyfikacji został otrzymany zmodyfikowaną metodą Hummersona, a następnie zredukowany przy wykorzystaniu hydrazyny.

Przykład 1

W przykładzie przedstawiono fotokatalityczny rozkład barwnika z wykorzystaniem wyjściowego ditlenku tytanu. Proces prowadzono w szklanej zlewce o pojemności 300 ml. Stężenie wyjściowego ditlenku tytanu wynosiło 0,8 g/l, a wodnego roztworu barwnika błękitu metylenowego 5 mg/l. Najpierw mieszaninę reakcyjną poddano procesowi adsorpcji w ciemni przez 30 minut. Stopień adsorpcji wyniósł 3,3%. Po tym czasie włączono lampę i prowadzono proces naświetlania przez 5 godzin. Następnie wyznaczono stopień usunięcia barwnika błękitu metylenowego, który określano na poziomie 14,3%.

Przykład 2

2 g TiO₂ wyjściowego utarto w moździerzu z rGO w stosunku jak pokazano w tabeli 1. Tak przygotowany materiał oraz 2 ml 2-propanolu umieszczono w autoklawie. Proces hydrotermalny prowadzono w 180°C przez 4 godziny w warunkach ciśnienia autogenicznego i dalej w tej samej temperaturze przez 1 godzinę pod ciśnieniem atmosferycznym. Próbkę następnie poddano wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze 300°C przez 4 godziny.

Tak otrzymane fotokatalizatory zastosowano do fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego. Proces prowadzono w szklanej zlewce o pojemności 300 ml. Stężenie wyjściowego ditlenku tytanu wynosiło 0,8 g/l, a wodnego roztworu barwnika błękitu metylenowego 5 mg/l. Najpierw mieszaninę reakcyjną poddano procesowi adsorpcji w ciemni przez 30 minut. Po tym czasie włączono lampę i prowadzono proces naświetlania przez 5 godzin. Następnie wyznaczono stopień usunięcia barwnika błękitu metylenowego. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Stosunek TiO ₂ :rGO	Stopień zaadsorbowania barwnika po 30 min (%)	Stopień usunięcia barwnika po 5h naświetlania (%)
1:0,01	16,95	15,00
1:0,02	25,30	32,09
1:0,03	31,16	55,77
1:0,04	39,16	70,36
1:0,05	54,12	75,57
1:0,08	78,14	92,74
1:0,1	84,04	91,90

Przykład 3

Preparatykę materiałów prowadzono analogicznie jak opisano w przykładzie 2, z tą różnicą, że próbkę poddano wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze 500°C przez 4 godziny.

Tak otrzymany fotokatalizator zastosowano do fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego, który prowadzono analogicznie jak w przykładzie 2. Wyniki badań zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Stosunek TiO ₂ :rGO	Stopień zaadsorbowania barwnika po 30 min (%)	Stopień usunięcia barwnika po 5h naświetlania (%)
1:0,01	77,00	22,94
1:0,02	28,92	12,48
1:0,03	35,54	62,91
1:0,04	44,68	61,31
1:0,05	64,81	81,78
1:0,08	79,75	92,77
1:0,1	90,7	93,71

Przykład 4

Preparatykę materiałów prowadzono analogicznie jak opisano w przykładzie 2, z tą różnicą, że próbkę poddano wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze 700°C przez 4 godziny.

Tak otrzymany fotokatalizator zastosowano do fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego, który prowadzono analogicznie jak w przykładzie 2. Wyniki badań zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Stosunek TiO ₂ :rGO	Stopień zaadsorbowania barwnika po 30 min (%)	Stopień usunięcia barwnika po 5h naświetlania (%)
1:0,01	24,84	43,21
1:0,02	33,23	47,42
1:0,03	40,88	63,28
1:0,04	51,24	73,24
1:0,05	56,41	82,66
1:0,08	83,7	91,40
1:0,1	89,96	93,68

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowaną formą tlenku grafenu z wykorzystaniem metody hydrotermalnej, **znamienny tym**, że ditlenek tytanu w postaci proszku uciera się ze zredukowaną formą tlenku grafenu i poddaje obróbce hydrotermalnej w temperaturze 180°C w autoklawie w obecności 2-propanolu przez 4 godziny w warunkach ciśnienia autogenicznego, następnie przez 1 godzinę w tej samej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym stosunek masowy ditlenku tytanu do

- rGO wynosi od 1:0,01 do 1:0,1, a ditlenku tytanu do 2-propanolu wynosi 1:0,8, następnie uzyskany kompozyt poddaje się wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 300–700°C przez 4 godziny.
2. Sposób według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że stosuje się przemysłowy ditlenek tytanu o strukturze anatazu i powierzchni właściwej powyżej 300 m²/g oraz wielkości cząstek do 400 nm.
 3. Sposób według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że stosuje się komercyjny rGO w postaci płatków.
 4. Sposób według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon, hel, azot.

