

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246118 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442200**

(22) Data zgłoszenia: **2022.09.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.03.11 BUP 11/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.02 WUP 49/2024**

(51) MKP:

C01G 23/047 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH
IM. ROBERTA SZEWAŁSKIEGO POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Gdańsk, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ADRIAN OLEJNIK, Gdańsk, PL
KATARZYNA SIUZDAK, Gdańsk, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Małgorzata Matyka, Gdańsk, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania aktywnego foto-elektrochemicznie, przewodzącego materiału
na bazie nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych polidopaminą**

PL 246118 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest przewodzący, fotoaktywny materiał elektrodowy zbudowany z nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych elektropolimeryzowaną polidopaminą.

Polidopamina jest biopolimerem o strukturze chemicznej zbliżonej do naturalnych melanin otrzymywanym przez oksydację monomeru dopaminy na drodze polimeryzacji termicznej w powietrzu lub elektropolimeryzacji. Dzięki dużej liczbie hydroksylowych i aminowych grup funkcyjnych oraz obecności pierścieni aromatycznych posiada wysokie powinowactwo do łączenia się z różnymi typami materiałów zarówno hydrofilowymi jak i hydrofobowymi. Dlatego też jej pierwotne zastosowania techniczne obejmowały czynniki adhezyjne, chelatujące oraz składniki różnych biomateriałów. Jednakże w ostatnich latach w literaturze została odnotowana jej właściwość związana z fotosensytyzacją półprzewodników tlenkowych o wysokiej przerwie energetycznej. Modyfikacja tych materiałów polidopaminą pozwala na zwiększenie absorpcji światła z zakresu widzialnego – oraz przypuszczalnie również zdolności separacji nośników ładunku – co skutkuje poprawą uzyskiwanych fotoprądów.

Z publikacji znane są różnorodne sposoby modyfikacji nanorurek ditlenku tytanu o strukturze anatazu poprzez domieszkowanie azotem, jodem, wodorowaniem, osadzanie tlenków metali przejściowych takich jak Nikiel, Wolfram, Molibden oraz osadzanie polimerów przewodzących takich jak poli(3,4-etylenodioksytyofen) : poli(sulfonian styrenu) (PEDOT : PSS). Zaprezentowane tamże modyfikacje skutkują wzrostem fotoaktywności TiO_2 w świetle widzialnym.

Znane są również modyfikacje TiO_2 polidopaminą, jednak dotyczą one modyfikacji metodą polimeryzacji utleniającej, podczas gdy niniejsza metoda jest oparta na elektropolimeryzacji w roztworze o wysokim stężeniu soli podstawowej. W opisanych przypadkach obserwuje się wzrosty fotoprądów w świetle widzialnym, jednak niniejsza modyfikacja skutkuje najwyższym dotąd znanym wzmocnieniem tych fotoprądów wynoszącym 2000%.

Z opisu patentowego PL 234770 B znany jest sposób otrzymywania materiału fotoaktywnego na bazie modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu, który charakteryzuje się tym, że na wodorowanych nanorurkach ditlenku tytanu poddaje się potencjostatycznej elektropolimeryzacji 3,4-etylenodioksytyofen, przy czym proces elektropolimeryzacji prowadzi się w wodnym roztworze 3,4-etylenodioksytyofenu o stężeniu 0,08–0,015 M, w obecności jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ o stężeniu 0,01 M–0,1 M, przy gęstości ładunku w zakresie 20–150 mC/cm^2 oraz przy potencjale anodowym w przedziale 1–1,6 V względem elektrody Ag/AgCl (0,1 M KCl). Następnie otrzymany materiał elektrodowy poddaje się procesowi restrukturyzacji, który prowadzi się na drodze polaryzacji potencjodynamicznej w roztworze FeCl_3 o stężeniu w zakresie 0,01 M–0,5 M, w zakresie potencjałów – 0,4 V–0,9 V względem elektrody Ag/AgCl (0,1 M KCl). Uzyskany materiał elektrodowy poddaje się procesowi pirolizy w przedziale temperatur od 300 do 500°C w atmosferze powietrza przez 3–5 godzin.

Celem przedmiotowego wynalazku jest uzyskanie aktywnego foto-elektrochemicznie, przewodzącego materiału na bazie nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych polidopaminą.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aktywnego foto-elektrochemicznie, przewodzącego materiału na bazie nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych polidopaminą, gdzie kalcynowane nanorurki TiO_2 o wysokim stopniu rozstawienia poddaje się potencjodynamicznemu procesowi wodorowania o programie potencjałowym a wodorowane nanorurki poddaje się potencjodynamicznej elektropolimeryzacji dopaminy na powierzchni (opłaszczanie).

Sposób, gdzie program potencjałowy jest stopniowy, który polega na zmniejszaniu potencjału w kierunku katodowym oraz utrzymywanie go przez następne 3–5 minut w potencjale od –2,4 V do –4 V.

Sposób, gdzie opłaszczanie nanorurek następuje w elektrolicie, który zawiera 5,2 mM hydrochloru dopaminy stanowiącej monomer, 1X bufor Tris oraz 0,5 M soli podstawowej Na_2SO_4 , gdzie wykonuje się 25 cykli osadzania polidopaminy dla zakresu potencjału od –0,5 V do +1,0 V względem elektrody referencyjnej $\text{Ag} | \text{AgCl} | 3 \text{ M KCl}$ rozpoczynając od potencjału obwodu otwartego wynoszącego początkowo około –0,1 V.

Zaletą niniejszego wynalazku są nowe cechy tej modyfikacji poprzez zwiększenie fotoaktywności materiału przy jednoczesnym polepszeniu przewodności elektrycznej i możliwości przeprowadzania reakcji zarówno utleniania oraz redukcji.

Określenie stosowane powyżej oraz w opisie i zastrzeżeniach patentowych, ma następujące znaczenie:

Program potencjałowy – oznacza zależność potencjału elektrody pracującej od czasu.

Opłaszczowanie – oznacza równoznacznie „osadzanie”.

Prąd ciemny – oznacza prąd zmierzony bez oświetlenia.

Prąd jasny – oznacza prąd zmierzony z użyciem światła o mocy 100 mW/cm².

Fotoprąd – oznacza równoznacznie „prąd jasny”.

Opis rysunków:

Rys. 1 – przedstawia proces dwustopniowego wodorowania rozstawionych nanorurek, krzywa szara to dwustopniowy program potencjałowy, a krzywa czarna odpowiedź prądowa podczas modyfikacji.

Rys. 2 – przedstawia chronowoltamperogramy uzyskiwane podczas elektropolimeryzacji.

Rys. 3 – przedstawia morfologię materiału w postaci zdjęć z mikroskopu elektronowego.

Rys. 4 – przedstawia chronoamperometrogram dla nanorurek czystych (szara krzywa) oraz zmodyfikowanych (czarna krzywa).

Rys. 5 – przedstawia pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Rys. 6 – przedstawia reakcję utlenienia oraz redukcji na powierzchni materiału.

Wynalazek ilustruje następujący przykład wykonania, niestanowiący jego ograniczenia.

Przykład

Procedura przygotowania elektrod:

Wytworzone, kalcynowane nanorurki TiO₂ o wysokim stopniu rozstawienia poddaje się potencjodynamicznemu procesowi wodorowania o programie potencjałowym przedstawionym na **Rysunku 1**. Program potencjałowy jest oznaczony krzywą szarą (jasna linia), a odpowiedź prądowa krzywą czarną (ciemna linia). Istotnym etapem jest stopniowe – nie skokowe – zmniejszanie potencjału w kierunku katodowym oraz utrzymywanie go przez następne 3–5 minut w potencjale od –2,4 V do –4 V.

Wodorowane nanorurki poddaje się potencjodynamicznej elektropolimeryzacji dopaminy na powierzchni – inaczej opłaszczowaniu. Elektrolit zawiera 5,2 mM hydrochloru dopaminy stanowiącej monomer, 1X bufor Tris oraz 0,5 M soli podstawowej Na₂SO₄. Wykonuje się 25 cykli osadzania polidopaminy dla zakresu potencjału od –0,5 V do +1,0 V względem elektrody referencyjnej Ag | AgCl | 3 M KCl rozpoczynając od potencjału obwodu otwartego wynoszącego początkowo około –0,1 V. Chronowoltamperogramy uzyskiwane podczas elektropolimeryzacji zostały przedstawione na **Rysunku 2**. Wzrost intensywności barwy czarnej (ciemna linia) na skali szarości (jasna linia) obrazuje kolejne cykle osadzania polidopaminy. Uzyskany materiał przemycza się wodą dejonizowaną i suszy na powietrzu. Istotną zaletą w porównaniu do innych procedur jest brak konieczności dodatkowych procesów restrukturyzacji oraz pirolizy w temperaturach 300–500°C po zakończeniu osadzania.

Morfologię materiału w postaci zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiono na **Rysunku 3**, przy czym czyste nanorurki są na zdjęciu górnym, a zmodyfikowane na zdjęciu dolnym. Zmiana morfologiczna polega na pogrubieniu ścian nanorurek o około 14 nm, co oznacza wytworzenie warstwy polidopaminy o grubości około 7 nm po obu stronach.

Otrzymane materiały charakteryzują się wysoką absorpcją światła widzialnego, czego skutkiem jest generacja fotoprądów. Na **Rysunku 4** pokazano chronoamperometrogramy dla nanorurek czystych (szara krzywa/jasna linia) oraz zmodyfikowanych (czarna krzywa/ciemna linia) zarejestrowane w elektrolicie wodnym zawierającym 0,5 M Na₂SO₄ naprzemiennie w warunkach „ciemnych” oraz „jasnych”. Naświetlanie prowadzono impulsowo w świetle widzialnym przy potencjale fotoanody wynoszącym +0,3 V względem Ag | AgCl | 3 M KCl za pomocą lampy ksenonowej o widmie emisyjnym słonecznego światła widzialnego. Przez kilka pierwszych minut odpowiedź prądowa materiału maleje ze względu na procesy ładowania warstwy podwójnej a następnie stabilizuje się, przy czym prąd „ciemny” wynosi 1,7 μA cm⁻², a prąd 9,5 μA cm⁻². Fotoprąd wynosi zatem 7,8 μA cm⁻² w porównaniu do 0,4 μA cm⁻² dla nanorurek czystych. Oznacza to 2000% przyrost fotoprądu uzyskany dzięki modyfikacji. W przeciwieństwie do poprzednio proponowanych, niniejsza modyfikacja pozwala na 20-krotny wzrost fotoprądów nanorurek TiO₂ tylko i wyłącznie w świetle widzialnym.

Ponadto pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej zarejestrowany w elektrolicie wodnym 0,5 M Na₂SO₄ wykazują (**Rysunek 5**, jasna linia/materiał nie zmodyfikowany; ciemna linia/materiał zmodyfikowany czyli opłaszczowany), że zaproponowana modyfikacja podwyższa przewodnictwo elektryczne mierzone materiału modyfikowanego w stosunku do nanorurek czystych blisko 60-krotnie.

Otrzymany materiał charakteryzuje się także możliwością przeprowadzania zarówno reakcji utleniania jak i redukcji na swojej powierzchni, co pokazuje **Rysunek 6** (jasna linia/materiał nie zmodyfikowany; ciemna linia/materiał zmodyfikowany czyli opłaszczowany). Jest to zjawisko, które nie jest możliwe do zaobserwowania w przypadku półprzewodników jakim jest TiO₂ oraz w przypadku większości znanych dotąd sposobów ich modyfikacji.

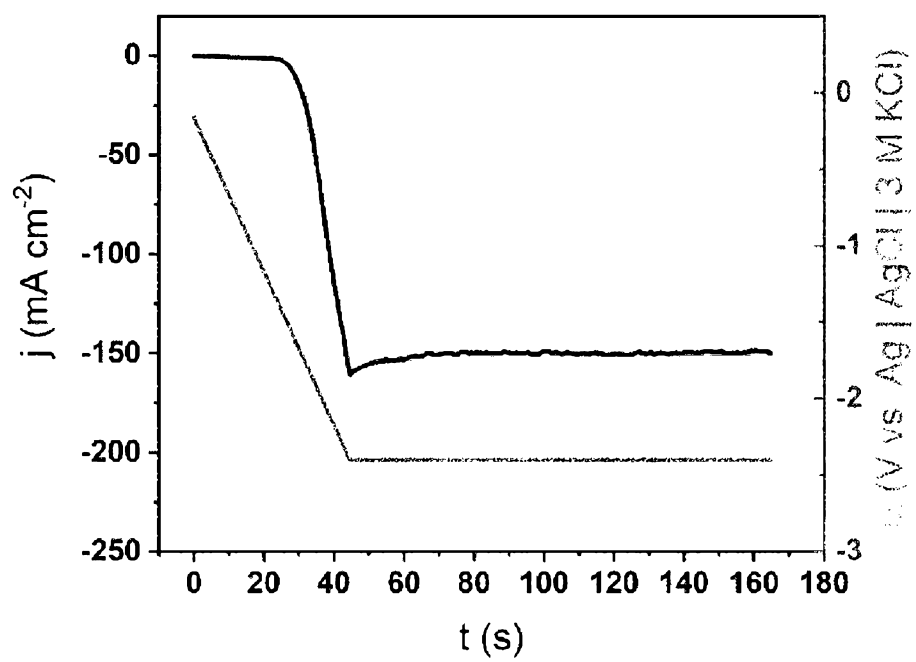
Literatura:

- (1) Yoshida, T.; Niimi, S.; Yamamoto, M.; Nomoto, T.; Yagi, S. Effective Nitrogen Doping into TiO₂ (N-TiO₂) for Visible Light Response Photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, 447, 278–281. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.097>.
- (2) Tojo, S.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. Iodine-Doped TiO₂ Photocatalysts: Correlation between Band Structure and Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (38), 14948–14954. <https://doi.org/10.1021/jp804985f>.
- (3) Siuzdak, K.; Szkoda, M.; Lisowska-Oleksiak, A.; Karczewski, J.; Ryl, J. Highly Stable Organic-Inorganic Junction Composed of Hydrogenated Titania Nanotubes Infiltrated by a Conducting Polymer. *RSC Adv.* **2016**, 6 (39), 33101–33110. <https://doi.org/10.1039/C6RA01986B>.
- (4) Haryński, Ł.; Grochowska, K.; Karczewski, J.; Ryl, J.; Rysz, J.; Siuzdak, K. Free-Standing TiO₂ Nanotubes Decorated with Spherical Nickel Nanoparticles as a Cost-Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *RSC Adv.* **2021**, 11 (1), 219–228. <https://doi.org/10.1039/D0RA07563A>.
- (5) Haryński, Ł.; Karczewski, J.; Ryl, J.; Grochowska, K.; Siuzdak, K. Rapid Development of the Photoreponse and Oxygen Evolution of TiO₂ Nanotubes Sputtered with Cr Thin Films Realized via Laser Annealing. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, 877, 160316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160316>.
- (6) Park, J. H.; Park, O. O.; Kim, S. Photoelectrochemical Water Splitting at Titanium Dioxide Nanotubes Coated with Tungsten Trioxide. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89 (16), 163106. <https://doi.org/10.1063/1.2357878>.
- (7) Guan, D.; Gao, X.; Li, J.; Yuan, C. Enhanced Capacitive Performance of TiO₂ Nanotubes with Molybdenum Oxide Coating. *Applied Surface Science* **2014**, 300, 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2014.02.029>.
- (8) Szkoda, M.; Trzeciński, K.; Rysz, J.; Gazda, M.; Siuzdak, K.; Lisowska-Oleksiak, A. Electrodes Consisting of PEDOT Modified by Prussian Blue Analogues Deposited onto Titania Nanotubes – Their Highly Improved Capacitance. *Solid State Ionics* **2017**, 302, 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.025>.
- (9) Mao, W.-X.; Lin, X.-J.; Zhang, W.; Chi, Z.-X.; Lyu, R.-W.; Cao, A.-M.; Wan, L.-J. Core-Shell Structured TiO₂@polydopamine for Highly Active Visible-Light Photocatalysis. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (44), 7122–7125. <https://doi.org/10.1039/C6CC02041K>.
- (10) Loget, G.; Yoo, J. E.; Mazare, A.; Wang, L.; Schmuki, P. Highly Controlled Coating of a Biomimetic Polymer in TiO₂ Nanotubes. **2016**. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.1610.04184>.

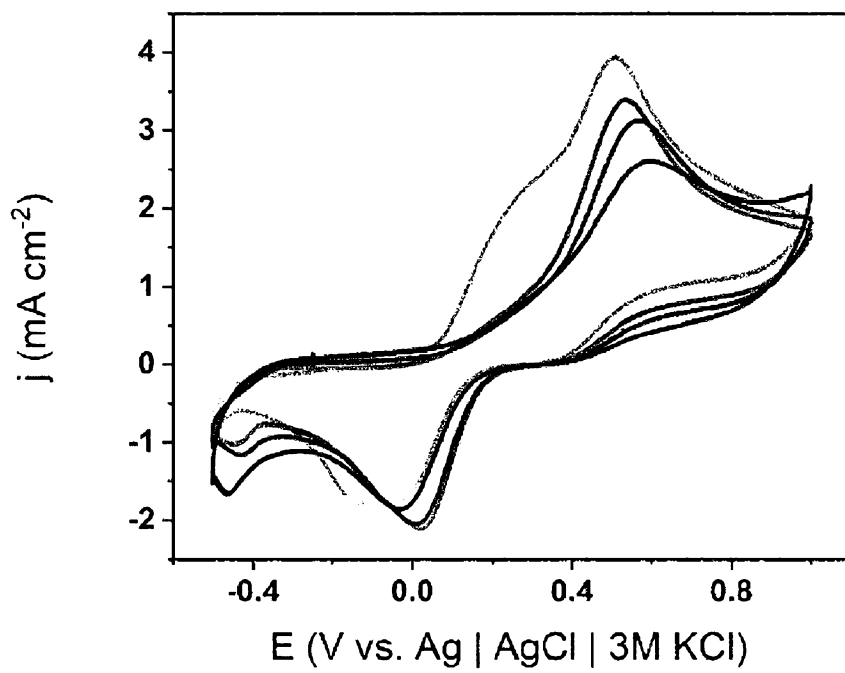
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania aktywnego foto-elektrochemicznie, przewodzącego materiału na bazie nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych polidopaminą **znamienny tym**, że kalcynowane nanorurki TiO₂ o wysokim stopniu rozstawienia poddaje się potencjodynamicznemu procesowi wodorowania o programie potencjałowym a wodorowane nanorurki poddaje się potencjodynamicznej elektropolimeryzacji dopaminy na powierzchni (opłaszczowanie).
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że program potencjałowy jest stopniowy, który polega na zmniejszaniu potencjału w kierunku katodowym oraz utrzymywanie go przez następne 3–5 minut w potencjale od –2,4 V do –4 V.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że opłaszczanie nanorurek następuje w elektrolicie, który zawiera 5,2 mM hydrochlorku dopaminy stanowiącej monomer, 1X bufor Tris oraz 0,5 M soli podstawowej Na₂SO₄, gdzie wykonuje się 25 cykli osadzania polidopaminy dla zakresu potencjału od –0,5 V do +1,0 V względem elektrody referencyjnej Ag | AgCl | 3 M KCl rozpoczynając od potencjału obwodu otwartego wynoszącego początkowo około –0,1 V.

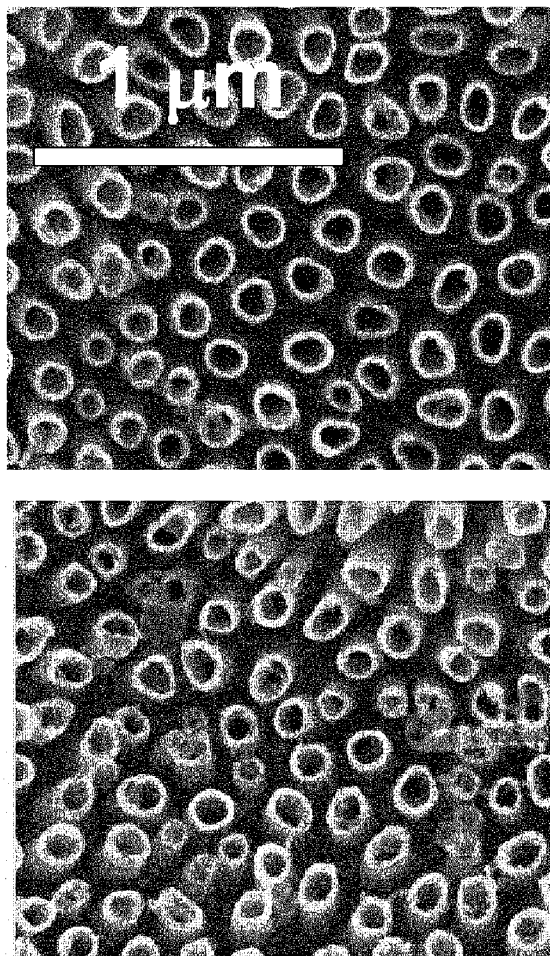
Rysunki



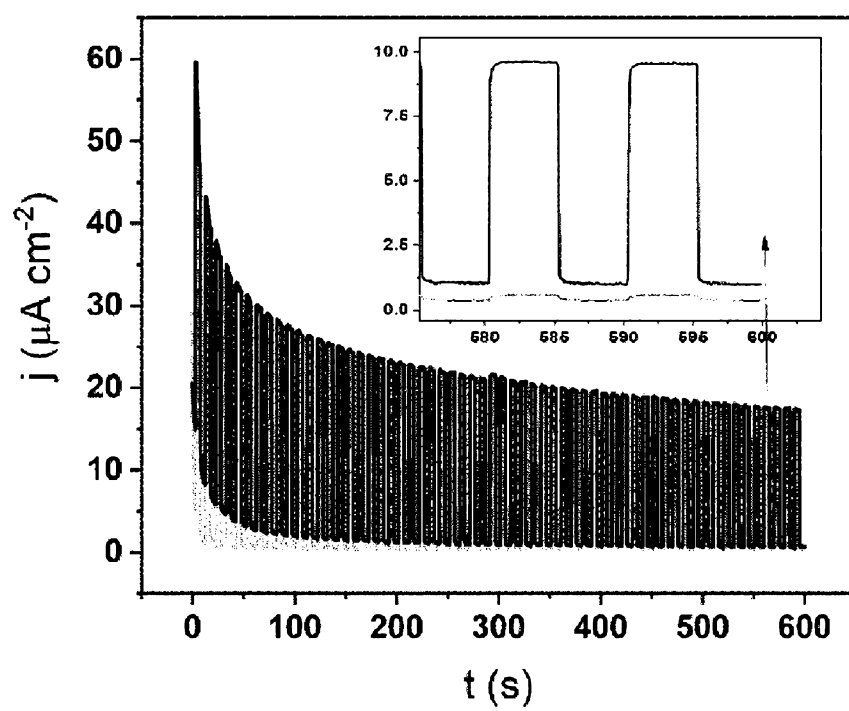
Rys. 1.



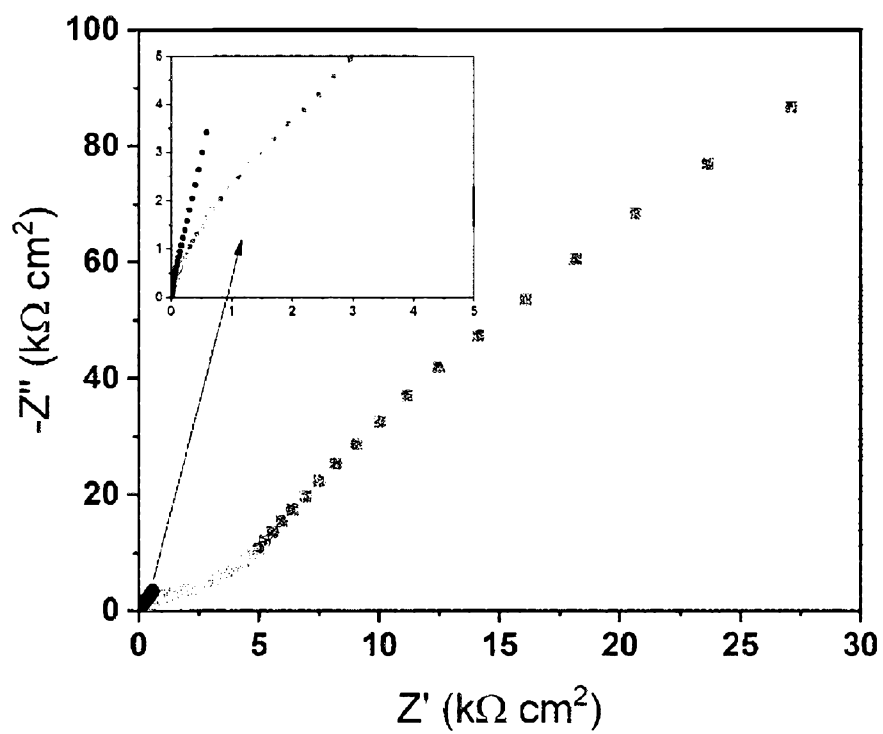
Rys. 2.



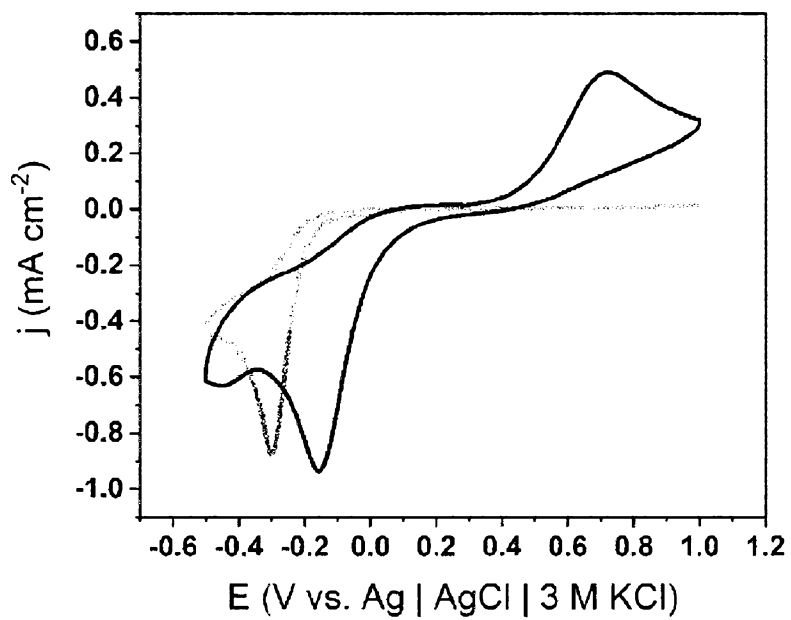
Rys. 3.



Rys. 4.



Rys.5



Rys. 6.