

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442200 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442200**

(22) Data zgłoszenia: **2022.09.05**

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

(51) MKP:

C01G 23/047 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) Zgłaszający:

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

(72) Twórca(-y):

**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

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania aktywnego foto-elektrochemicznie, przewodzącego materiału na bazie nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych polidopaminą, charakteryzujący się tym, że 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 (opłaszczowanie). Przedmiotem zgłoszenia jest także materiał na bazie nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych polidopaminą, otrzymany według powyższego sposobu.

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

Przedmiotem wynalazku jest przewodzący, fotoaktywny materiał elektrodowy zbudowany z nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych elektropoliemryzowaną 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 została 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, wodorowanie, osadzanie tlenków metali przejściowych takich jak Nikiel, Wolfram, Molibden oraz osadzanie polimerów przewodzących takich jak poli (3,4-etylenodioksytiofen) : 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-etylenodioksytiofen, przy czym proces elektropolimeryzacji prowadzi się w wodnym roztworze 3,4-etylenodioksytiofenu o stężeniu 0,08 - 0,015 M, w obecności jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ o stężeniu 0,01 M - 0,1 M, przy gęstości ładunku w zakresie 20 - 150 mC/cm² 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 fotoelektrochemicznie, przewodzącego materiału na bazie nanorurek ditlenku tytanu opłaszczowanych polidopaminą.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aktywnego fotoelektrochemicznie, 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 Ag | AgCl | 3 M KCl rozpoczynając od potencjału obwodu otwartego wynoszącego początkowo około -0.1 V.

Materiał na bazie nanorurek ditelny tytanu opłaszczowanych polidopaminą otrzymany według sposobu zdefiniowanego powyżej, wykazuje 20-krotny wzrost aktywności foto-elektrochemicznej w stosunku do nanorurek czystych oraz wzrost przewodności.

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 chronoamperogram 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 TiO_2 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 Na_2SO_4 . 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. 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 przemywa 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 chronoamperogramy 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 $\mu\text{A cm}^{-2}$, a prąd 9.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Fotoprąd wynosi zatem 7.8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ w porównaniu do 0.4 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 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.

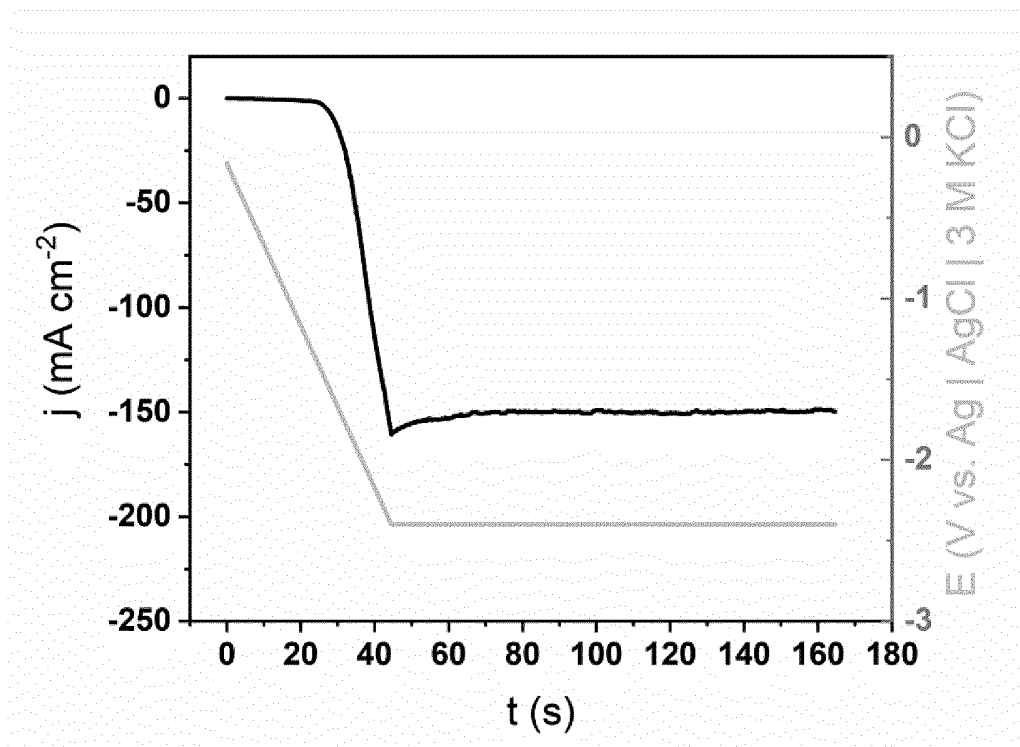
Literatura:

- (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>.

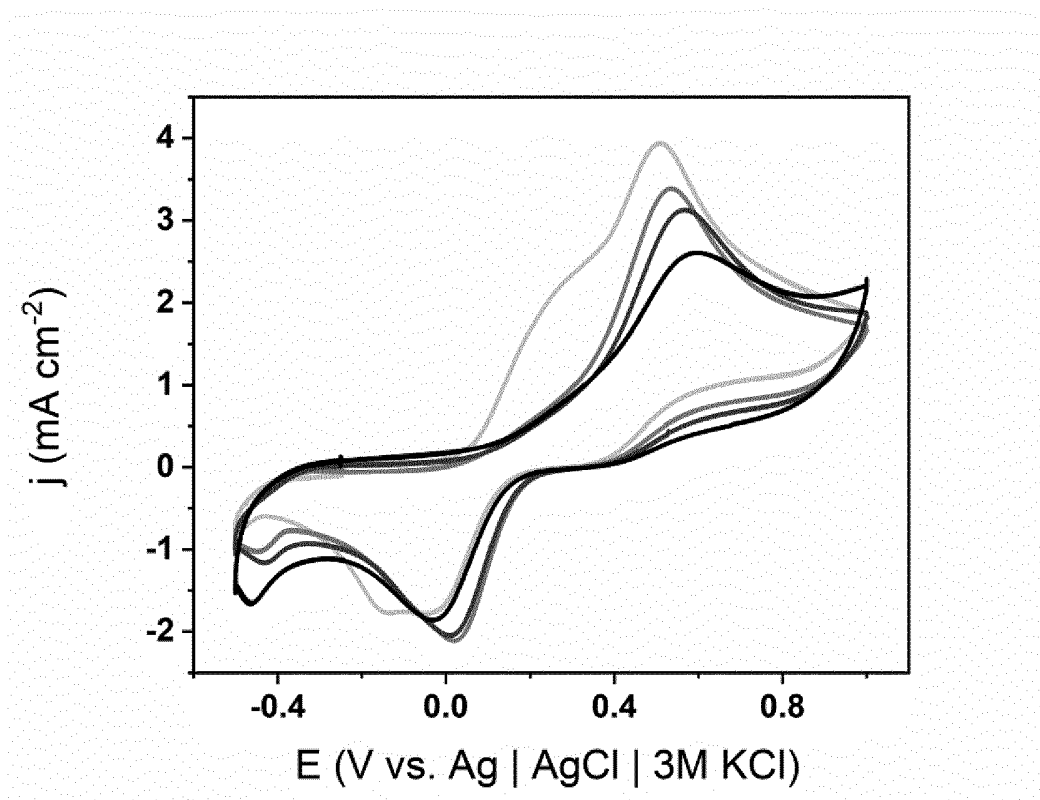
- (2) Tojo, S.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. Iodine-Doped TiO₂ Photocatalysts: Correlation between Band Structure and Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (38), 14948–14954. <https://doi.org/10.1021/jp804985f>.
- (3) Siuzdak, K.; Szkoda, M.; Lisowska-Oleksiak, A.; Karczewski, J.; Ryl, 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 Photoresponse 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.apsusc.2014.02.029>.
- (8) Szkoda, M.; Trzcíński, 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:

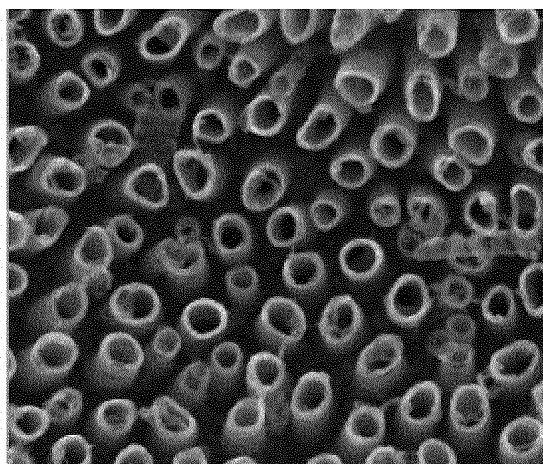
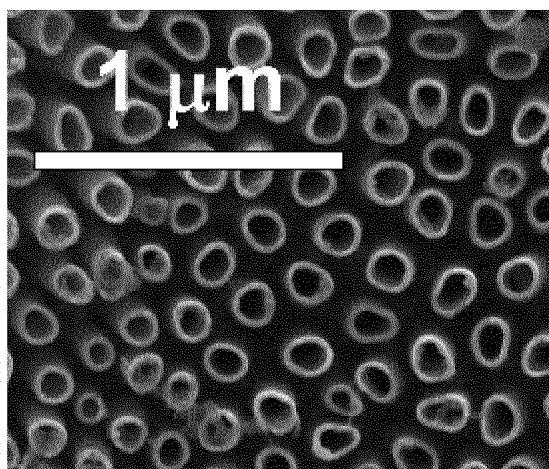
1. Sposób otrzymywania aktywnego foto-elektrochemicznie, przewodzącego materiału na bazie nanorurek ditelnku tytanu opłaszczowanych polidopaminą **znamienny tym, że** kalcynowane nanorurki TiO_2 o wysokim stopniu rozstawienia poddaje się potencjodynamicznemu procesowi wodorowania o programie potencjałowym a wodorowane nanorurki poddaje się potencjodynamicznej elektropolimeryzacji dopaminy na powierzchni (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 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.
4. Materiał na bazie nanorurek ditelnku tytanu opłaszczowanych polidopaminą otrzymany według sposobu zdefiniowanego zastrzeżeniem 1-3, wykazuje 20-krotny wzrost aktywności foto-elektrochemicznej w stosunku do nanorurek czystych oraz wzrost przewodności.



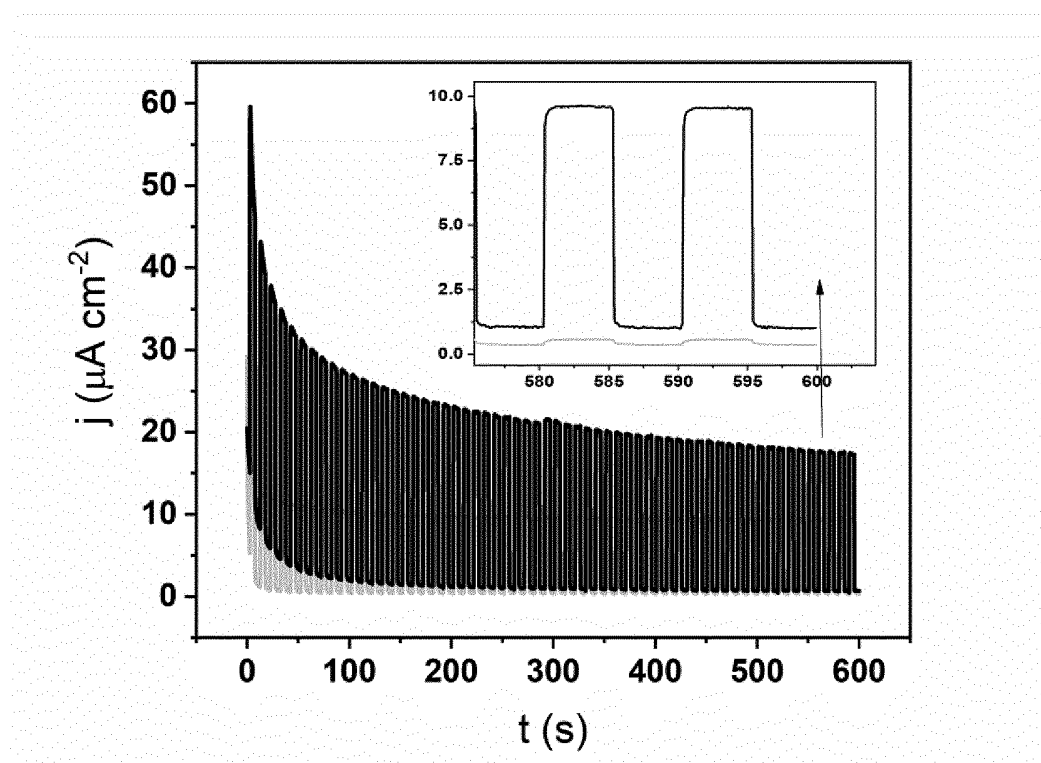
Rys. 1.



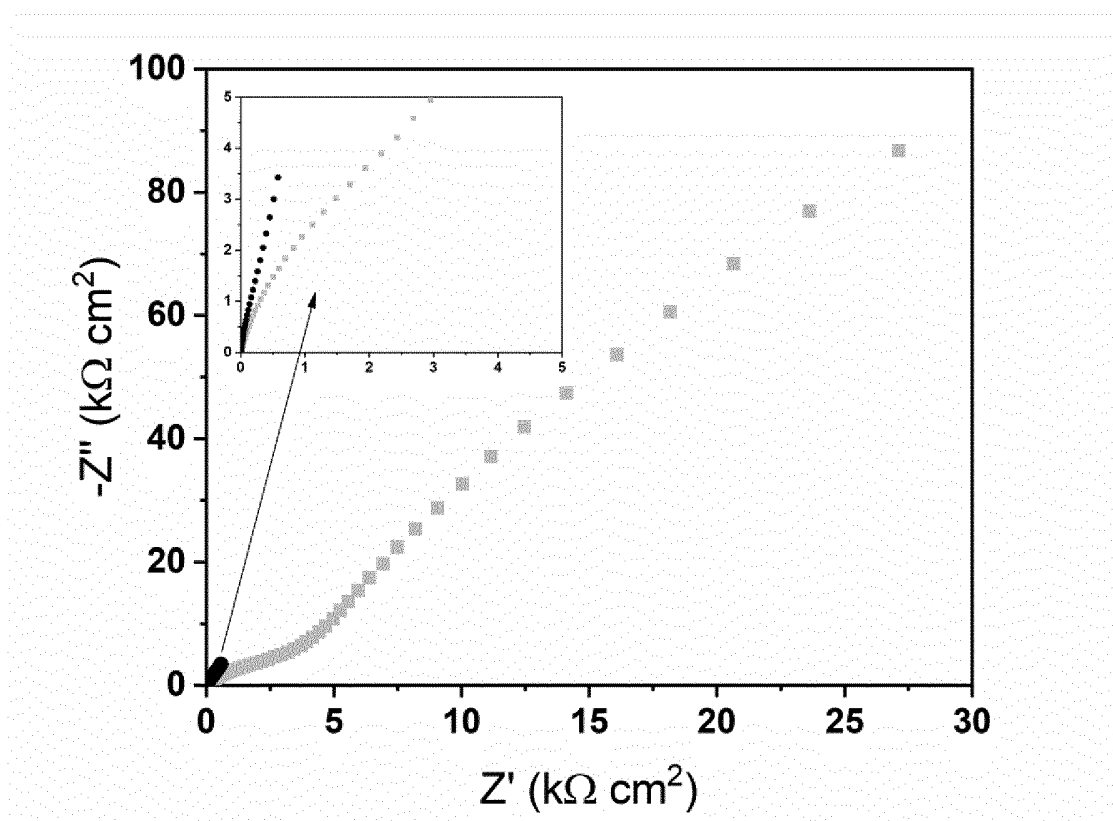
Rys. 2.



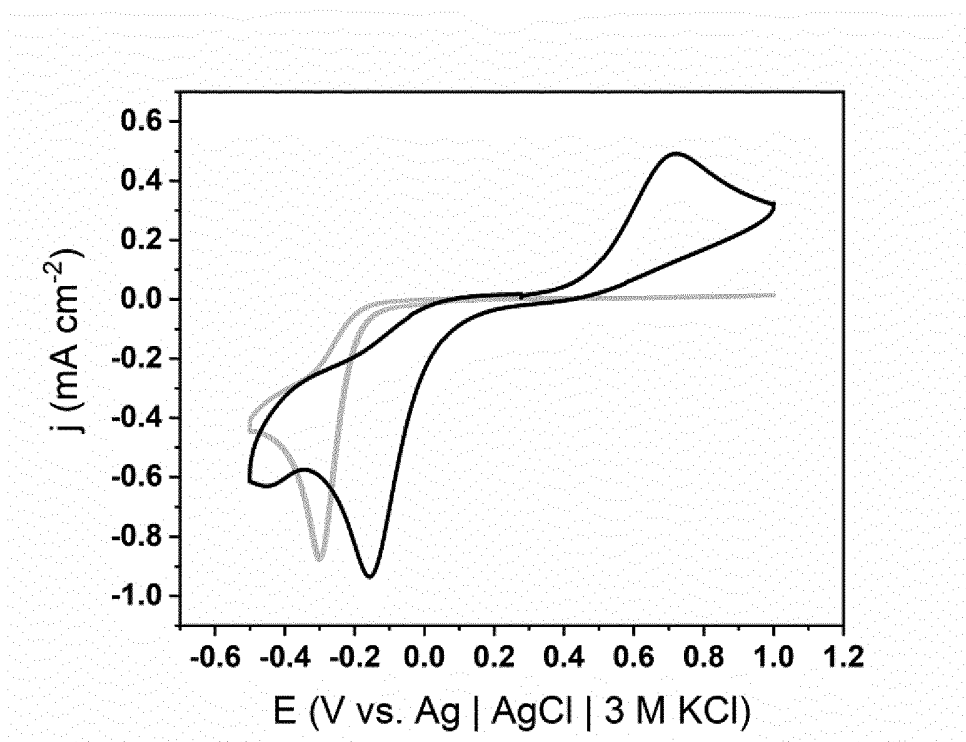
Rys. 3.



Rys. 4.



Rys.5



Rys. 6.



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.442200

Klasyfikacja zgłoszenia: C01G 23/047, B82Y 30/00, B82Y 40/00		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C01G B82Y		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI (via EPOQUENET), baza UPRP (e-wyszukiwarka), zasoby Internetu (via google.com)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	Jingsheng Cai et al. "Immobilization of Pt Nanoparticles via Rapid and Reusable Electropolymerization of Dopamine on TiO ₂ Nanotube Arrays for Reversible SERS Substrates and Nonenzymatic Glucose Sensors." Small 2017, 13, 1604240; doi: 10.1002/sml.201604240	1-4
A	PL234770 B1 (POLITECHNIKA GDAŃSKA; INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH IM. ROBERTA SZEWAŁSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII NAUK) 31-03-2020	1-4
A	CN106215719 A (UNIV XIAMEN TECHNOLOGY) 14-12-2016	1-4
A	CN114891370 A (ZHANG MUBIN) 12-08-2022	1-4
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Jolanta Gajewska
Ekspert

Data:

31.05.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń z dnia 5 września 2022 roku.