

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227754**  
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411404**

(22) Data zgłoszenia: **26.02.2015**

(51) Int.Cl.  
**B01J 21/04 (2006.01)**  
**B01J 21/18 (2006.01)**  
**B01J 23/38 (2006.01)**

---

(54) **Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu  
oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**29.08.2016 BUP 18/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**31.01.2018 WUP 01/18**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JOANNA JURECZKO, Marki, PL**  
**ANTONI KUNICKI, Pruszków, PL**  
**AGNIESZKA JASTRZĘBSKA, Nadarzyn, PL**  
**ANDRZEJ OLSZYNA, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Bocheńska**

---

**PL 227754 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu do zastosowań w szeroko rozumianej filtracji i katalizie.

Produkty o nanometrycznych rozmiarach cząstek, tj. takich, w których jeden z wymiarów jest mniejszy lub równy 100 nm, nabierają coraz większego znaczenia w wielu obszarach techniki. Od czasów pionierskiej pracy Novoselova nad grafenem opisującej nowego członka rodziny materiałów węglowych [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, „Electric field effect in atomically thin carbon films” *Sci.* 306 (2004) 666], grafen stał się przedmiotem dużego zainteresowania zarówno w obszarze nauki, jak i technologii z uwagi na jego unikatowe właściwości elektryczne, mechaniczne, specyficzny magnetyzm, znakomitą mobilność nośników ładunku oraz wysoką przewodność termiczną [A. C. Neto, A. F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, „The electronic properties of graphene” *Rev. Modern Phys.* 81 (2009) 109]. Ponadto, charakteryzuje się on bardzo dużą powierzchnią właściwą, dużą przewodnością elektryczną, niespotykaną odpornością na obciążenia, a także umożliwia tworzenie bardzo aktywnych układów katalitycznych. [Y. Zhang, G. Mo, X. Li, W. Zhang, J. Zhang, J. Ye, X. Huang, C. Yu, „A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells” *J. Power Sources* 196 (2011) 5402].

Grafen i wytworzone z jego udziałem materiały mają duży potencjał aplikacyjny i mogą znaleźć zastosowanie w wielu technologiach takich jak: superkondensatory, nowej generacji urządzenia elektroniczne, baterie słoneczne, sensory, materiały filtracyjne stosowane w usuwaniu szkodliwych zanieczyszczeń [Y. Li, P. Zhang, Q. Du, X. Peng, T. Liu, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, „Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene” *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 348].

Efektywnym sposobem wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie grafenu jest osadzanie na jego powierzchni nanocząstek metali lub ich tlenków, uzyskując materiały charakteryzujące się właściwościami lepszymi od dotychczas stosowanych z uwagi na fakt wykorzystania unikatowych właściwości grafenu [G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, „TiO<sub>2</sub> nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants” *Carbon* 49 (2011) 2693]. Dobrze rozwinięte już technologie wytwarzania nanocząstek ceramicznych lub metalicznych [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future” *Progress Mat. Sci.* 56 (2011) 1178] stymulowały wiele prac nad ich osadzaniem na powierzchni tlenku grafenu i grafenu celem otrzymania nanokompozytów o właściwościach funkcjonalnych, znacznie przewyższających ich makroskopowe odpowiedniki [G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, „TiO<sub>2</sub> nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants” *Carbon* 49 (2011) 2693; B. Seger, P. V. Kamat, „Electrocatalytically active graphene-platinum composites, role of 2-D carbon support in PEM fuel cells” *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7990; S. M. Paek, E. J. Yoo, I. Honma, „Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure” *Nano Lett.* 9 (2009) 72; D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, „Self-assembled TiO<sub>2</sub>-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion” *ACS Nano* 3 (2009) 907].

Opracowano już wiele metod osadzania nanocząstek na powierzchni grafenu. Metody te można ogólnie podzielić na dwie grupy: *ex situ* i *in situ*.

Metoda *ex situ* polega na zmieszaniu wcześniej oddzielnie wytworzonych nanocząstek metali lub ich tlenków oraz zawiesiny grafenu, a następnie oddzieleniu rozpuszczalnika lub jego odparowaniu i wysuszeniu tak otrzymanego kompozytu. Metodą tą osadzano na powierzchni grafenu między innymi nanocząstki: Pt [L-S. Zhang, X-Q. Liang, W-G. Song, Z-Y. Wu, „Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell” *Phys. Chem.* 12 (2010) 12055], Au [S. Myung, J. Park, H. Lee, K. S. Kim, S. Hong, „Ambipolar memory devices based on reduced graphene oxide and nanoparticles” *Adv. Mater.* 22 (2010) 2045; T. T. Baby, S. S. J. Aravind, T. Arockiadoss, R. B. Rakhi, S. Ramaprabhu, „Metal decorated graphene nanosheets as immobilization matrix for amperometric glucose biosensor” *Sensor Actuat B: Chem.* 145 (2010) 71], Pd [R. S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, „Electrochemical modification of graphene” *Adv. Mater.* 20 (2008) 3050], SnO<sub>2</sub> [S-M. Paek, E. Yoo, I. Honma, „Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure” *Nano Lett.* 9 (2008) 72], ZnO [Y. Zhang, H. Li, L.

Pan, T. Lu, Z. Sun, „Capacitive behavior of graphene-ZnO composite film for supercapacitors” J. Electroanal Chem. 634 (2009) 68].

Metoda *in situ* polega na wprowadzeniu do wodnej zawiesiny tlenku grafenu prekursorów nanocząstek w postaci soli metali, takich jak np.  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , czy  $\text{AgNO}_3$  [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future” Progress Mat. Sci. 56 (2011) 1178] otrzymując początkowo kompozyt tlenek grafenu/precursor, a następnie prowadzi się redukcję kompozytu do grafenu/nanocząstki metalu lub jego tlenków stosując np. monohydrat hydrazyny, borowodorek sodu [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future” Progress Mat. Sci. 56 (2011) 1178] lub stosuje się metodę redukcji fotokatalitycznej wspomaganą promieniowaniem UV [G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, „TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide” ACS Nano 2 (2008) 1487; B. Li, X. Zhang, X. Li, L. Wang, R. Han, B. Liu, „Photo-assisted preparation and patterning of large-area reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> conductive thin film” Chem. Commun. 46 (2010) 3499].

Techniki *in situ* wykorzystano do osadzania na powierzchni grafenu nanocząstek metali: Sn [G. Wang, B. Wang, X. Wang, J. Park, S. Dou, H. Ahn, K. Kim, „Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries” J. Mater. Chem. 19 (2009) 8378], Au [B-S. Kong, J. Geng, H-T. Jung, „Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions” Chem. Commun. (2009) 2174], Pt [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, „Graphene metal particle nanocomposites” J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19841] i Pd [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, „Graphene metal particle nanocomposites” J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19841], Ag [X. Zhou, X. Huang, X. Qi, S. Wu, C. Xue, F. Y. C. Boey, „*In situ* synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces” J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 10842], Pt [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, „Graphene metal particle nanocomposites” J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19841]), tlenków metali: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M. A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z. Z. Yu, „Fracture and fatigue in graphene nanocomposites” Small 6 (2010) 179; X. Yang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Wang, Y. Chen, „Superparamagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers” J. Mater. Chem. 19 (2009) 2710], TiO<sub>2</sub> [Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, „TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials” Nano Res. 3 (2010) 701; S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, „Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards highperformance anode materials for lithium storage” Angew Chem. Int. Ed. 49 (2010) 8408], SnO<sub>2</sub> [L. Fenghua, „One-step synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors” Nanotech. 20 (2009) 455602], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [C. Xu, X. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, „Deposition of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles onto exfoliated graphite oxide sheets” J. Mater. Chem. 18 (2008) 5625; S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, „Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards high performance anode materials for lithium storage” Angew Chem. Int. Ed. 49 (2010) 8408], MnO<sub>4</sub> [H. Wang, L-F Cui, Y. Yang, H. S. Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, „Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries” J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 13978], ZnO [J. O. Hwang, D. H. Lee, J. Y. Kim, T. H. Han, B. H. Kim, M. Park, „Vertical ZnO nanowires/graphene hybrids for transparent and flexible field emission” J. Mater. Chem. 21 (2011) 3432], RuO<sub>2</sub> [Z-S. Wu, D-W. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li, „Anchoring hydrous RuO<sub>2</sub> on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors” Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 3595], CdS [H. Chang, X. Lv, H. Zhang, J. Li, „Quantum dots sensitized graphene: in situ growth and application in photoelectrochemical cells” Electrochem. Commun. 12 (2010) 483], CdSe [X. Geng, L. Niu, Z. Xing, R. Song, G. Liu, M. Sun, „Aqueous-processable noncovalent chemically converted graphene – quantum dot composites for flexible and transparent optoelectronic films” Adv. Mater. 22 (2010) 638], CdTe [H. Dong, W. Gao, F. Yan, H. Ji, H. Ju, „Fluorescence resonance energy transfer between quantum dots and graphene oxide for sensing biomolecules” Anal. Chem. 82 (2010) 5511]). Siarczek, selenek i telurek kadmu na bazie grafenu dały materiały półprzewodnikowe, o doskonałych parametrach.

Obok dobrze już rozwiniętych metod *ex situ* oraz *in situ*, w ostatnim czasie pojawiły się także pierwsze doniesienia o wykorzystaniu reakcji zol-żel do osadzania tlenków na powierzchni grafenu. Jak dotąd metodą zol-żel wytworzono nanokompozytowe cienkie warstwy w układzie grafen/SiO<sub>2</sub> [S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, „Graphene-silica composite thin films as transparent conductors” Nano Lett. 7 (2007) 1888]. Metoda polegała na przepro-

wadzeniu hydrolizy prekursora  $\text{SiO}_2$  (tetrametylosilan) w wodnej zawieszynie tlenku grafenu. Na wytworzony film działano następnie parami hydrazyny otrzymując film kompozytowy z układu grafen/ $\text{SiO}_2$ .

Należy zaznaczyć, że w wytworzonych metodą *ex situ* kompozytach, nanocząstki metalu lub tlenku metalu osadzane są na powierzchni grafenu wykorzystując słabe oddziaływania elektrostatyczne lub van der Waasa. Te słabe oddziaływania nie zapobiegają niekorzystnemu zjawisku jakim jest mechaniczne usuwanie nanocząstek z powierzchni grafenu [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future” *Progress Mat. Sci.* 56 (2011) 1178].

W metodzie *in situ* nanocząstki osadzane są na powierzchni tlenku grafenu z wykorzystaniem oddziaływań kowalencyjnych, co daje ich silne związanie z podłożem [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, „Graphene based materials: Past, present and future” *Progress Mat. Sci.* 56 (2011) 1178]. W tworzeniu tych silnych połączeń wykorzystywane są reaktywne tlenowe grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni tlenku grafenu takie jak np.: karboksylowa ( $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ ), hydroksylowa ( $\text{C}-\text{OH}$ ), ketonowa ( $\text{C}=\text{O}$ ), epoksydowa ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), itp. biorące udział w tworzeniu wiązań kowalencyjnych pomiędzy grafenem a osadzonymi na jego powierzchni nanocząstkami [H. Wang, J. T. Robinson, G. Diankov, H. Dai „Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation” *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 3270; Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, „ $\text{TiO}_2$  nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials” *Nano Res.* 3 (2010) 701].

W osadzaniu nanocząstek na powierzchni grafenu metodą *in situ*, bardzo istotną rolę odgrywa rozpuszczalnik. Grafen, w odróżnieniu od tlenku grafenu charakteryzuje się silną hydrofobowością ze względu na brak tlenowych grup funkcyjnych na jego powierzchni, co uniemożliwia wytworzenie jego dobrej dyspersji w wodzie. W procesie wytwarzania kompozytów na bazie grafenu dodawane do układu prekursorzy nanocząstek metali lub ich tlenków wymagają natomiast zastosowania wody, w której ulegają rozтворzeniu. Stosuje się więc wodne dyspersje tlenku grafenu, a następnie po etapie osadzania nanocząstek cząstek prowadzi się jego redukcję do grafenu nazywanego niekiedy zredukowanym tlenkiem grafenu [S. M. Paek, E. J. Yoo, I. Honma, „Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of  $\text{SnO}_2$ /graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure” *Nano Lett.* 9 (2009) 72; D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, „Self-assembled  $\text{TiO}_2$ -graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion” *ACS Nano* 3 (2009) 907].

Niedogodnością opisanych wyżej metod *in situ* otrzymywania płatków grafenu modyfikowanych nanocząstkami jest fakt, że procesy osadzania nanocząstek na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu wymagają zastosowania niekorzystnie wody jako rozpuszczalnika procesu, a więc dotyczą głównie tak zwanych metod mokrych. Wynikiem zastosowania wody jako rozpuszczalnika jest powstawanie dużej ilości produktów niepożądanych, stanowiących obciążenie dla środowiska i wpływających niekorzystnie na jakość produktów pożądaných. Otrzymane produkty finalne pozostają zanieczyszczone reagentami oraz produktami ubocznymi procesu. Ponadto, metody te charakteryzują się również dużym stopniem skomplikowania technologii poprzez konieczność stosowania rozbudowanej aparatury i sprzętu. Należy również zaznaczyć, że przy użyciu wyżej opisanych metod, nanocząstki osadzane są na powierzchni grafenu bardzo nierównomiernie i nie pokrywają jej całkowicie. Często spotyka się też problem dużej aglomeracji produktu końcowego w wyniku zlepiania płatków grafenu poprzez substraty biorące udział w reakcji. Otrzymywany produkt końcowy nie przypomina pojedynczych płatków grafenu pokrytych nanocząstkami ceramiki lub metali a jedynie stanowi duże aglomeraty, uniemożliwiające zaobserwowanie pojedynczych płatków grafenu (stanowiących podłoże dla nanocząstek).

Dotychczas nie znany jest tlenek grafenu modyfikowany powierzchniowo nanocząstkami kompozytowymi tlenek glinu – metal szlachetny.

Przedmiotem wynalazku są płatki grafenu modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami kompozytowymi tlenek glinu – metal szlachetny.

Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu według wynalazku charakteryzuje się tym, że do zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym płatków grafenu lub tlenku grafenu wprowadza się organiczny związek glinu o wzorze ogólnym  $\text{AlR}_3$  i/lub  $\text{Al}(\text{OR})_3$ , w którym R oznacza alkil zawierający od 1 do 9 atomów węgla oraz dodaje się związek metalu szlachetnego o wzorze ogólnym  $\text{MeRx}$ , w którym R oznacza atom fluorowca lub  $\text{MeRx}$  oznacza acetonian lub mleczan metalu szlachetnego, a x zależy od wartościowości kationów i anionów, a następnie miesza się dalej w obec-

ności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obecności powietrza, w temperaturze od 200 do 700°C. Jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodory alifatyczne zawierające od 5 do 9 atomów węgla, korzystnie heksan lub w wypadku stosowania alkoksylowej pochodnej glinu również alkohole zawierające od 1 do 6 atomów węgla, korzystnie alkohol izopropylowy. Stężenie związku lub związków glinu w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l. Stężenie związku metalu szlachetnego w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l. Podstawnik zastosowany w związku metalu szlachetnego jest jedynie donorem metalu i nie ma wpływu na końcowy efekt.

Zmodyfikowane płatki grafenu otrzymane opisaną metodą nie stanowią aglomeratów. Otrzymywany produkt końcowy, obserwowany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przy powiększeniu poniżej 1000 razy przypomina produkt wyjściowy tj. pojedyncze płatki grafenu. Jednak obserwowany przy powiększeniu ponad 5000 razy, ujawnia nanocząstki kompozytowe tlenek glinu-metal szlachetny, pokrywające powierzchnię płatków grafenu.

Wyniki badań potwierdzających obecność nanocząstek kompozytowych na powierzchni grafenu przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wyniki analizy X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) modyfikowanych płatków grafenu, potwierdzające obecność na jego powierzchni nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pd}$  (b) i  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Au}$  (c), a fig. 2 przedstawia przykładowe zdjęcia SEM płatków grafenu (a) oraz płatków grafenu modyfikowanych nanocząstkami kompozytowymi  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  (b),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pd}$  (c) i  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Au}$  (d).

Prowadząc proces według wynalazku, otrzymuje się modyfikowane płatki grafenu. Średnia wielkość cząstek kompozytowych znajdujących się na powierzchni płatków grafenu zawarta jest w granicach 10-200 nm i zależy od warunków prowadzenia procesu. Zmodyfikowane płatki grafenu otrzymane opisaną metodą nie stanowią aglomeratów. Otrzymywany produkt końcowy, obserwowany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przy powiększeniu poniżej 1000 razy przypomina produkt wyjściowy tj. pojedyncze płatki grafenu. Jednak obserwowany przy powiększeniu ponad 5000 razy, ujawnia nanocząstki kompozytowe  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-metal}$  szlachetny, pokrywające powierzchnię płatków grafenu.

Metoda według wynalazku nie jest metodą moką, co rozwiązuje problem odpadów procesowych. Nanocząstki kompozytowe tlenek glinu-metal szlachetny charakteryzują się silnym związaniem z powierzchnią grafenu i dobrą dyspersją. Powierzchnia grafenu jest natomiast całkowicie pokryta nanocząstkami kompozytowymi tlenek glinu-metal szlachetny. Dodatkowo, jedynym niepożądanym produktem procesu jest dwutlenek węgla.

Istota wynalazku objaśniona jest w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Po tym czasie wprowadzono 1 ml trietyloglinu, 0,01 g triizopropoksy glinu oraz 0,01 g chlorku złota (III). Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnobrązowego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Au}$  o średniej wielkości ziarna 52 nm.

#### Przykład 2

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Po tym czasie wprowadzono 1 ml trietyloglinu, 0,01 g triizopropoksy glinu oraz 0,01 g acetonianu palladu. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnobrązowego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pd}$  o średniej wielkości ziarna 59 nm.

#### Przykład 3

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Po tym czasie wprowadzono 1 ml trietyloglinu, 0,01 g

triizopropoksy glinu oraz 0,005 g mleczaanu srebra. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemno-brązowego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  o średniej wielkości ziarna 62 nm.

#### Przykład 4

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 5 min. Po tym czasie dodano 0,01 ml trietyloglinu oraz 0,01 g acetonianu palladu. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $Al_2O_3$ -Pd o średniej wielkości ziarna 62 nm.

#### Przykład 5

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 5 min. Po tym czasie dodano 0,01 ml trietyloglinu oraz 0,02 g chlorku złota (III). Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnoszarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $Al_2O_3$ -Au o średniej wielkości ziarna 49 nm.

#### Przykład 6

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml osuszonego izopropanolu, a następnie dodano 0,05 g płatków tlenku grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Po tym czasie do mieszaniny wprowadzono 0,05 g triizopropoksy glinu oraz 0,005 g mleczanu srebra. Następnie, mieszaninę mieszano 5 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnobrunatnego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $Al_2O_3$ -Ag o średniej wielkości ziarna 76 nm.

#### Przykład 7

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 300 ml osuszonego izopropanolu, a następnie dodano 0,05 g płatków tlenku grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 20 min. Po tym czasie dodano 0,06 g triizopropoksy glin oraz 0,02 g chlorku złota (III). Następnie, mieszaninę mieszano 10 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $Al_2O_3$ -Au o średniej wielkości ziarna 34 nm.

#### Przykład 8

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 700 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków tlenku grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 5 min. Po tym czasie wprowadzono 0,05 g triizopropoksy glinu oraz 0,02 g acetonianu palladu. Następnie, mieszaninę mieszano 20 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $Al_2O_3$ -Pd o średniej wielkości ziarna 123 nm.

#### Przykład 9

Do reaktora wypełnionego gazem obojętnym o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego heksanu, a następnie dodano 0,05 g płatków grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 30 min. Po tym czasie wprowadzono 0,01 ml trietyloglinu oraz 0,01 g triizopropoksy glinu. Następnie, dodano 0,01 g mleczanu srebra. Następnie, mieszano 30 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnobrunatnego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $Al_2O_3$ -Ag o średniej wielkości ziarna 68 nm.

#### Przykład 10

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego izopropanolu, a następnie dodano 0,07 g płatków tlenku grafenu. Następnie, miesza-

ninę mieszano 15 min. Po tym czasie wprowadzono 0,02 g triizopropoksy glinu oraz 0,02 g mleczanu srebra. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C przez 2 godziny. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  o średniej wielkości ziarna 38 nm.

#### Przykład 11

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 500 ml osuszonego izopropanolu, a następnie dodano 0,02 g płatków tlenku grafenu. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Po tym czasie wprowadzono 0,02 g triizopropoksy glinu oraz 0,03 g mleczanu srebra. Następnie, mieszaninę mieszano 15 min. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci ciemnobrązowego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 5 godzin. Otrzymano nanokompozyt w postaci czarnego proszku stanowiący płatki grafenu zmodyfikowane nanocząstkami  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  o średniej wielkości ziarna 50 nm.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Płatki grafenu modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami kompozytowymi tlenek glinu – metal szlachetny.
2. Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu, **znamienny tym**, że do płatków grafenu lub tlenku grafenu zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy węglowodory alifatyczne zawierające od 5 do 9 atomów węgla lub w wypadku stosowania alkoksylowej pochodnej glinu również alkohole zawierające od 1 do 6 atomów węgla, wprowadza się organiczny związek glinu o wzorze ogólnym  $\text{AlR}_3$  i/lub  $\text{Al(OR)}_3$ , w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od 1 do 9 atomów węgla oraz dodaje się związek metalu szlachetnego o wzorze ogólnym  $\text{MeRx}$  w którym R oznacza atom fluorowca lub Me-Rx oznacza acetonian lub mleczan metalu szlachetnego, a x zależy od wartościowości kationów i anionów, a następnie miesza się dalej w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obecności powietrza, w temperaturze od 200 do 700°C, przy czym stężenie związku lub związków glinu w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l, a stężenie związku metalu szlachetnego w rozpuszczalniku organicznym zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się heksan.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako alkohole stosuje się alkohol izopropylowy.

## Rysunki

(c)

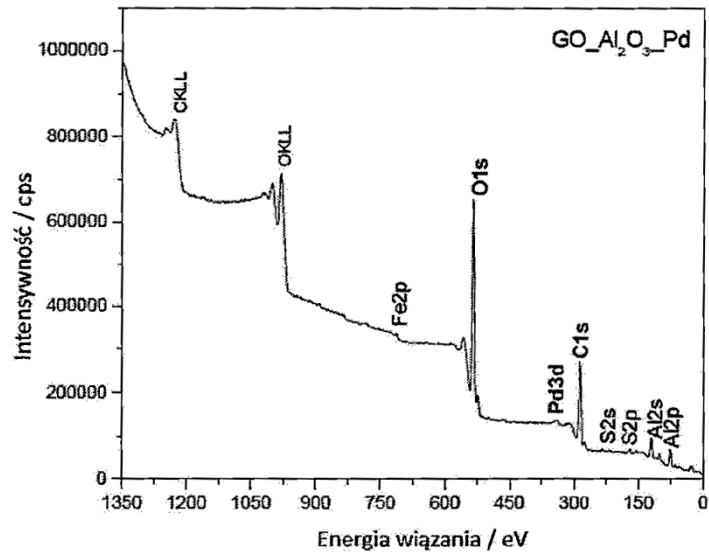
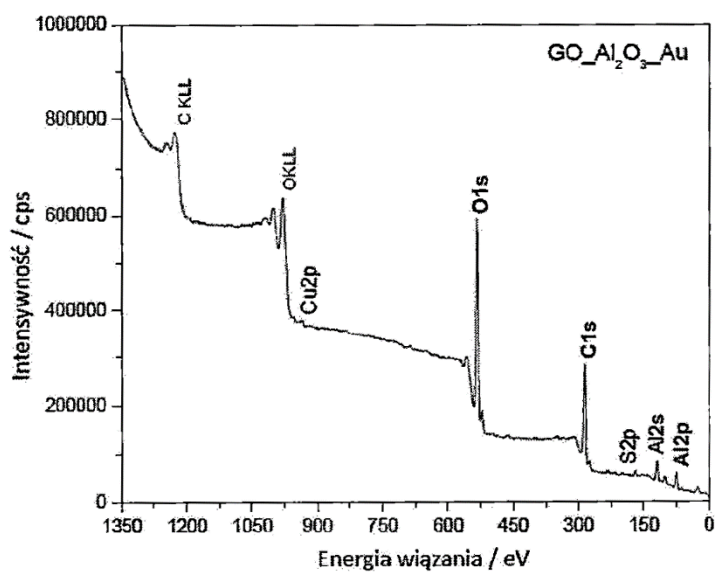
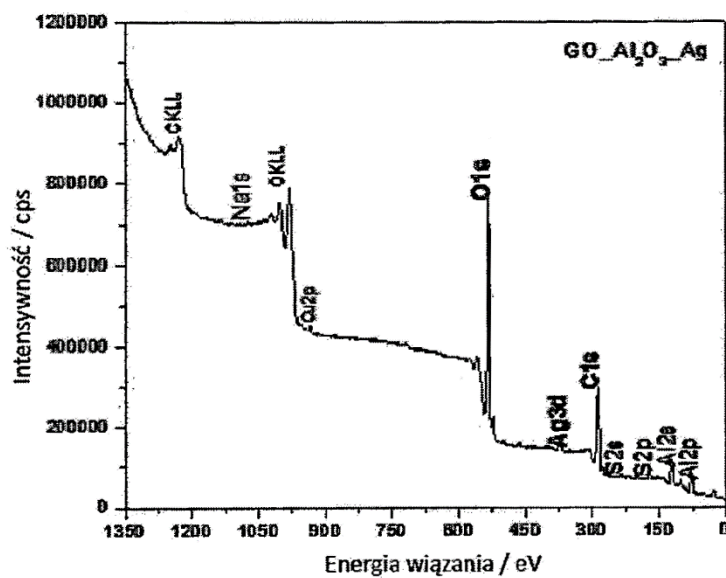


Fig. 1

(a)



(b)



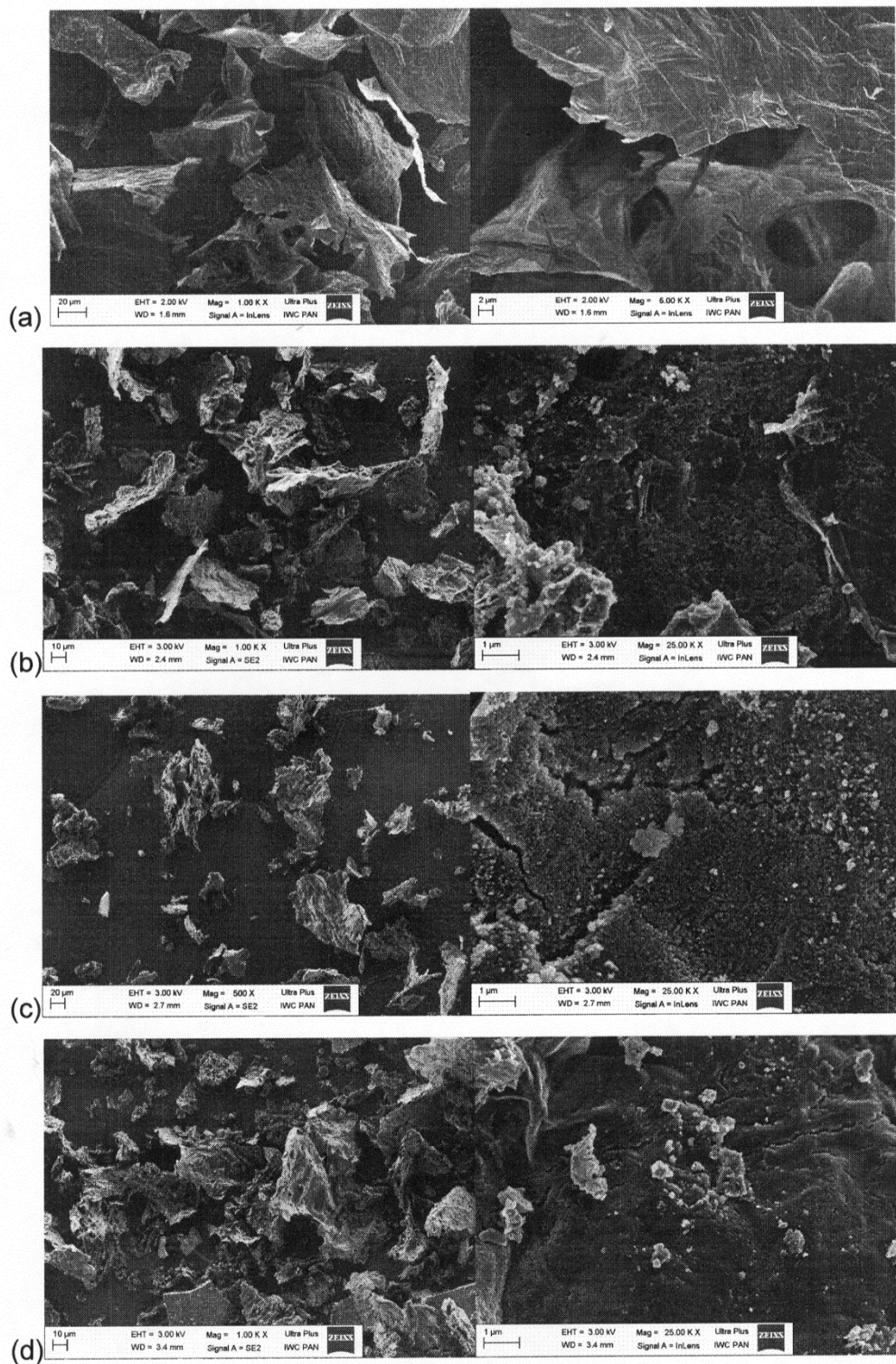


Fig. 2