

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247086 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444136**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.23 BUP 39/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.12 WUP 19/2025**

(51) MKP:

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C25B 11/073 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**EWA MIJOWSKA, Szczecin, PL
KLAUDIA MAŚLANA, Robuń, PL
KRZYSZTOF SIELICKI, Choszczno, PL
ANNA DYMERKA, Szczecin, PL
BARTOSZ ŚRODA, Smogolice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania elektrokatalizatora zawierającego platynę na materiale węglowym

PL 247086 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania elektrokatalizatora zawierającego platynę na materiale węglowym. Wytworzony materiał znajduje zastosowanie w reakcji elektrochemicznego rozkładu wody na wodór.

W literaturze znane są przykłady przygotowania katalizatorów opartych na platynie (Pt) osadzonych na materiałach węglowych. Materiał o specyficznych właściwościach charakteryzuje się niższą bądź równą wartością wytworzonego potencjału dla reakcji wydzielania wodoru (ang. *Hydrogen Evolution Reaction* – HER), gdzie różnica między wytworzonym potencjałem a wartością teoretyczną reakcji HER, zwana dalej nadpotencjałem (komercyjny 10 mV) lub niższą zawartością platyny (komercyjny 20% wagowych Pt) o zbliżonych parametrach. Z publikacji S. Zhang i inni, *A kind of electro-catalyst with high efficiency for hydrogen evolution reaction: Platinum particles dispersed on multi-walled carbon nanotubes*, (Materials Letters 312 (2022), 131704) znana jest metoda otrzymywania katalizatora opartego na Pt osadzonego na wielościennych nanorurkach węglowych, gdzie materiałem źródłowym jest H_2PtCl_6 . Otrzymana struktura charakteryzuje się nadpotencjałem 28 mV i zawartością platyny 10% wagowych Pt. Z publikacji W-H. Li i inni, *Fragment-interconnected nitrogen-doped porous carbon nanosheets loaded with platinum group metals for highly boosted hydrogen evolution reaction in alkaline solution*, (Journal of Colloid and Interface Science (2022), 605, 528–536) znany jest sposób otrzymywania płaszczyzn węglowych opartych na grafitowym azotku węgla bogatych w atomy azotu z osadzoną platyną, gdzie materiałem źródłowym jest H_2PtCl_6 . Otrzymana struktura charakteryzuje się nadpotencjałem 9 mV i zawartością platyny 9–10% wagowych Pt. Z publikacji T. Zhang i inni, *Platinum atomic clusters embedded in polyoxometalates-carbon black as an efficient and durable catalyst for hydrogen evolution reaction*, (Journal of Colloid and Interface Science (2022), 624, 704–712) znany jest sposób otrzymywania płaszczyzn węglowych opartych na węglu (ang. carbon black) z osadzonymi na powierzchni klastrami platyny, gdzie materiałem źródłowym jest $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Otrzymana struktura charakteryzuje się nadpotencjałem 33,82 mV i zawartością platyny 1,1–1,2% wagowych Pt. Materiał według wynalazku cechuje się nadpotencjałem 70 mV (w stosunku do referencji. 50 mV) oraz niską zawartością masową platyny – 1% (referencja – 20%).

Problemem technicznym do rozwiązania jest opracowanie materiału aktywnego elektrokatalitycznie w reakcji rozszczepienia wody na wodór, tak aby zastąpić obecnie komercyjnie stosowane elektrokatalizatory takim materiałem aktywnym, którego właściwości elektrochemiczne będą zbliżone lub lepsze od platyny uważanej za najlepszy materiał do tego celu, przy czym cena i ogólna dostępność takiego materiału powinna być lepsza.

Sposób otrzymywania elektrokatalizatora zawierającego platynę na materiale węglowym, według wynalazku, gdzie jako źródło platyny stosuje się kwas chloroplatynowy ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) charakteryzuje się tym, że włókna celulozowe poddaje się procesowi karbonizacji i aktywacji, po czym otrzymany materiał węglowy przemywa się wodnym roztworem kwasu solnego, a następnie wodą, do momentu uzyskania neutralnego pH, po czym osadza się na nim cząstki platyny poprzez proces sonikacji, suszenia i redukcji w atmosferze wodoru. Po czym 10 mg materiału węglowego poddaje się dyspergowaniu w 0,02% wagowym roztworze nafionu, a następnie otrzymany materiał węglowy nakrapla się na folię grafitową, otrzymując elektrokatalizator. Sonikacji poddaje się mieszaninę materiału węglowego z kwasem chloroplatynowym (zawierającym 38% wagowych platyny) w rozpuszczalniku, tak aby stosunek wagowy materiału węglowego do platyny wynosił od 10 : 1 do 100 : 1.

Proces karbonizacji włókien celulozy prowadzi się w zakresie temperatur od 800°C do 1000°C przez 2 godziny w atmosferze gazu inertnego, po czym otrzymany karbonizat włókien celulozy poddaje się aktywacji KOH w zakresie temperatur od 750°C do 900°C przez 2 godziny, przy czym stosuje się stosunek wagowy karbonizatu włókien celulozy do KOH w zakresie od 1 : 3 do 1 : 6.

Korzystnie jako gaz inertny stosuje się azot.

Stosuje się wodny roztwór kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³.

Proces redukcji w atmosferze wodoru prowadzi się w temperaturze od 200°C do 400°C przez co najmniej 90 minut.

Proces suszenia prowadzi się do momentu całkowitego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze 60°C.

Sonikacji poddaje się mieszaninę materiału węglowego z kwasem chloroplatynowym w rozpuszczalniku w postaci izopropanolu o stężeniu 99,7%, przy czym proces sonikacji prowadzi się do momentu otrzymania jednorodnej mieszaniny.

W roztworze nanofilu jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę wody i izopropanolu o stężeniu 99,7% w stosunku wagowym 80 : 20.

Materiał węglowy nakrapla się w ilości 30 μ l na folię grafitową o wymiarach 1 cm x 1 cm.

Zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskanie wydajnych elektrod do procesu elektrochemicznego rozkładu wody do wodoru. Zastosowany sposób otrzymywania materiału pozwoliło na obniżenie ilości drogiej platyny. Dodatkowo, sposób umożliwia wdrożenie do produkcji zarówno czystej celulozy, jak i materiałów papierowych pochodzących z recyklingu, a prosta metoda osadzania cząstek platyny na podłożu węglowym daje możliwość komercyjnych zastosowań. Otrzymany materiał charakteryzował się polepszonymi właściwościami katalizującymi elektrochemiczną reakcję wydzielania wodoru z wody. Zastosowanie zmodyfikowanej celulozy pozwoliło na równomierne rozmieszczenie cząsteczek platyny na materiale węglowym, znacznie redukując ilość wykorzystywanej platyny o 98% w stosunku do komercyjnych elektrokatalizatorów. Dodatkowo, zaletą zastosowania niniejszej procedury do otrzymania materiałów elektrokatalitycznych jest możliwość wykorzystania materiałów odpadowych.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania i na rysunku, gdzie Figura 1 przedstawia dyfraktogram rentgenowski otrzymanego materiału potwierdzającego budowę chemiczną z węgla i platyny, zaś Figura 2 przedstawia wynik liniowej woltamperometrii wraz z wartością nadpotencjału przy 10 mA/cm² wraz z pomiarem referencji, którą była platyna naniesiona na węglu w ilości 20% Pt.

Przykład I

Włókna celulozy poddano procesowi karbonizacji, poprzez umieszczenie włókien celulozy w ceramicznej łódeczce w piecu rurowym z przepływem azotu. Całość ogrzano do 800°C i trzymano w tej temperaturze przez 2 godziny. Po samoczynnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej materiał zważono i dodano KOH (CZDA), tak aby stosunek wagowy karbonizatu włókien celulozy do KOH wynosił 1 : 3 i utarto na proszek. Całość ogrzano do 750°C i trzymano w tej temperaturze przez 2 godziny. Otrzymany materiał przemycyto roztworem HCl o stężeniu 1 mol/dm³ oraz wodą destylowaną do momentu uzyskania neutralnego pH. Następnie odpowiednią ilość celulozy po procesie aktywacji oraz kwasu chloroplatynowego (zawierającym 38% wagowych platyny) umieszczono w zlewce z alkoholem izopropylowym o stężeniu 99,7%, tak aby stosunek wagowy materiału węglowego do platyny wynosił 10 : 1 i sonikowano do momentu otrzymania jednorodnej mieszaniny. Roztwór wysuszono do momentu odparowania rozpuszczalnika w temperaturze 60°C, a produkt poddano procesowi redukcji a atmosferze wodoru w temperaturze 200°C przez 90 minut. Ostatecznie, 10 miligramów wytworzonego materiału roztworzono w 1 mililitrze roztworu Nafionu® (80 ml H₂O + 20 mL alkoholu izopropylowego + 0,02 g Nafionu) i nakropiono na grafitową folię o wymiarach 10 mm x 10 mm w ilości 30 μ l na każdą ze stron.

Przykład II

Analogicznie jak w przykładzie I, przy czym temperatura karbonizacji równa się 1000°C, stosunek wagowy karbonizatu włókien celulozy do KOH równa się 1 : 6, a temperatura aktywacji wynosi 900°C. Natomiast stosunek wagowy materiału węglowego do platyny wynosi 100 : 1. Proces redukcji prowadzi się w temperaturze 400°C przez 140 minut.

Przykład III

Analogicznie jak w przykładzie I, przy czym temperatura karbonizacji równa się 650°C, stosunek wagowy karbonizatu włókien celulozy do KOH równa się 1 : 2, a temperatura aktywacji wynosi 800°C. Natomiast stosunek wagowy materiału węglowego do platyny wynosi 50 : 1. Proces redukcji prowadzi się w temperaturze 300°C przez 120 minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora zawierającego platynę na materiale węglowym, gdzie jako źródło platyny stosuje się kwas chloroplatynowy **znamienny tym**, że włókna celulozowe poddaje się procesowi karbonizacji i aktywacji, po czym otrzymany materiał węglowy przemycywa się wodnym roztworem kwasu solnego, a następnie wodą, po czym osadza się na nim cząstki platyny poprzez proces sonikacji, suszenia i redukcji w atmosferze wodoru, po czym 10 mg materiału węglowego poddaje się dyspergowaniu w 0,02% wagowym roztworze nafionu, a następnie otrzymany materiał węglowy nakrapla się na folię grafitową, otrzymując

elektrokatalizator, przy czym sonikacji poddaje się mieszaninę materiału węglowego z kwasem chloroplatynowym w rozpuszczalniku, tak aby stosunek wagowy materiału węglowego do platyny wynosił od 10 : 1 do 100 : 1.

2. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces karbonizacji włókien celulozy prowadzi się w zakresie temperatur od 800°C do 1000°C przez 2 godziny w atmosferze gazu inertnego, po czym otrzymany karbonizat włókien celulozy poddaje się aktywacji KOH w zakresie temperatur od 750°C do 900°C przez 2 godziny, przy czym stosuje się stosunek wagowy karbonizatu włókien celulozy do KOH w zakresie od 1 : 3 do 1 : 6.
3. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako gaz inertny stosuje się azot.
4. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³.
5. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces redukcji w atmosferze wodoru prowadzi się w temperaturze od 200°C do 400°C przez co najmniej 90 minut.
6. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces suszenia prowadzi się do momentu całkowitego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze 60°C.
7. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sonikacji poddaje się mieszaninę materiału węglowego z kwasem chloroplatynowym w rozpuszczalniku w postaci izopropanolu o stężeniu 99,7%, przy czym proces sonikacji prowadzi się do momentu otrzymania jednorodnej mieszaniny.
8. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w roztworze nanofilu jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę wody i izopropanolu o stężeniu 99,7% w stosunku wagowym 80 : 20.
9. Sposób otrzymywania elektrokatalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał węglowy nakrapla się w ilości 30 µl na folię grafitową o wymiarach 1 cm x 1 cm.

Rysunki

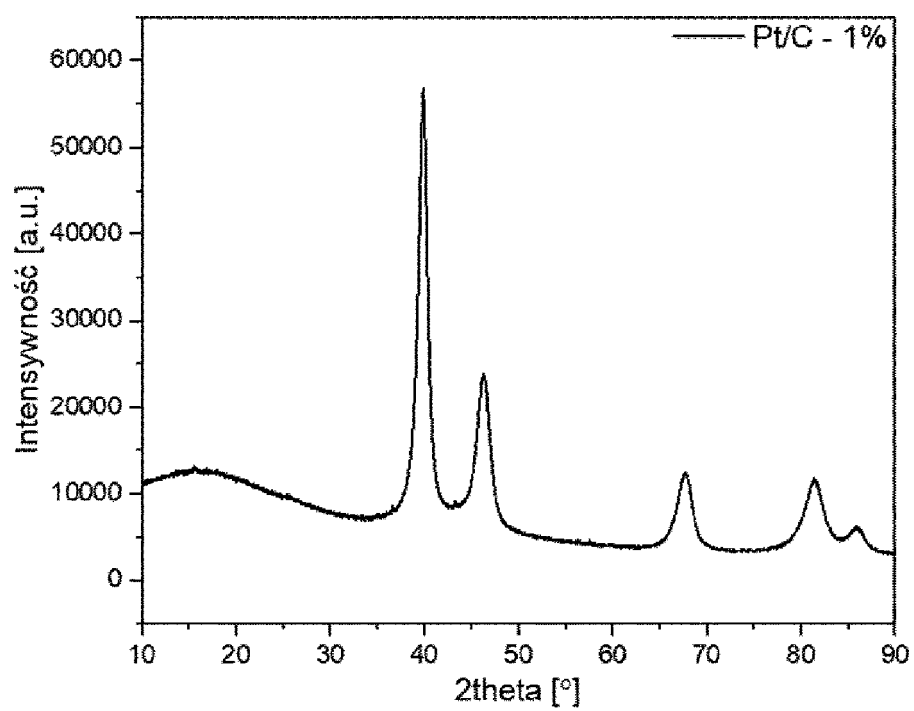


Fig. 1

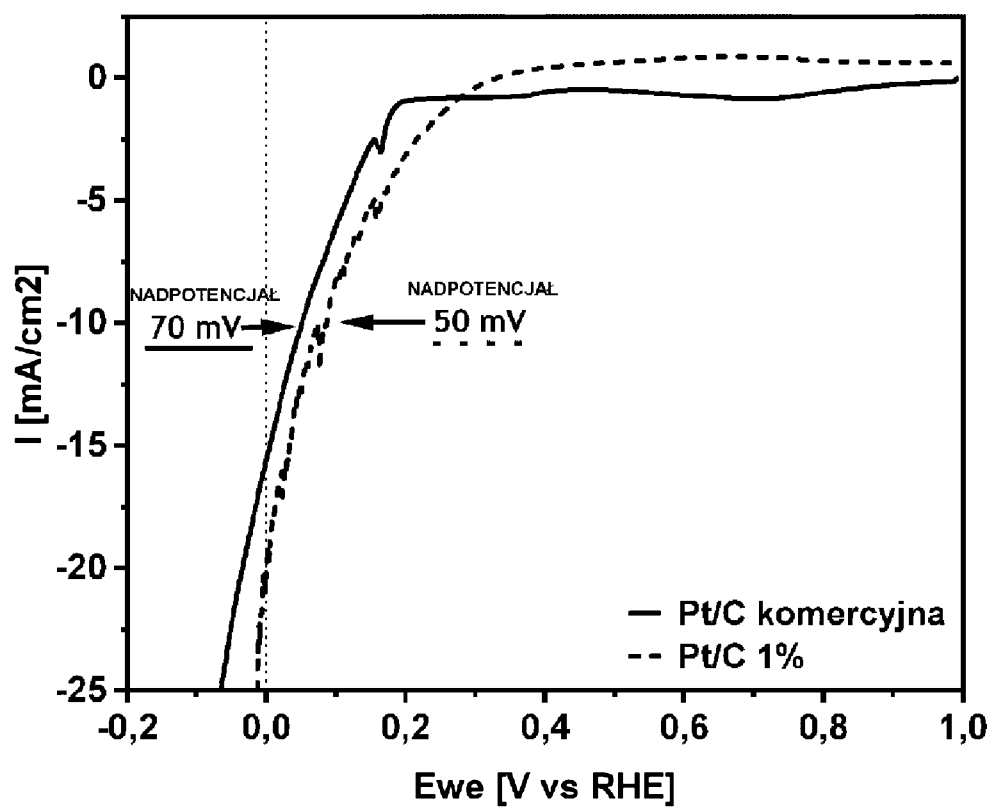


Fig. 2