

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236554**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427390**

(22) Data zgłoszenia: **15.10.2018**

(51) Int. Cl.

C01B 32/182 (2017.01)

C08K 3/22 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(54)

Sposób wytwarzania nanokompozytu grafen/MnFe₂O₄

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.04.2020 BUP 09/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANNA JĘDRZEJEWSKA, Szczecin, PL
DANIEL SIBERA, Szczecin, PL
ROMAN JĘDRZEJEWSKI, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 236554 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanokompozytu grafen/ MnFe_2O_4 . Nanokompozyty mogą być wykorzystane w przemyśle elektronicznym.

W literaturze opisano kilka metod otrzymywania nanokompozytów grafen/ MnFe_2O_4 . Procesy te prowadzi się wieloetapowo. W pierwszym etapie zawiesinę tlenku grafenu w wodzie, etanolu lub acetonie poddaje się procesowi sonifikacji. Następnie do takiej mieszaniny dodaje się sól żelaza (azotan, chlorek lub octan) i sól manganu (azotan, chlorek lub inne). W kolejnym etapie do mieszaniny dodaje się wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu lub wodę amoniakalną w celu podniesienia pH roztworu i wytrącenia wodorotlenku żelaza i wodorotlenku manganu. Końcowym etapem preparatyki jest umieszczenie mieszaniny w autoklawie lub innym urządzeniu ciśnieniowym i przeprowadzenie procesu ciśnieniowego w czasie od kilku do kilkunastu godzin.

W pracy Weihua Cai, Ting Lai, Wanlin Dai, Jianshan Ye „A facile approach to fabricate flexible all-solid-state supercapacitors based on MnFe_2O_4 /graphene hybrids” *Journal of Power Sources* 255 (2014) 170e178 przedstawiono metodę otrzymywania nanokompozytów grafen/ MnFe_2O_4 w autoklawie. Parametry syntezy w autoklawie wynosiły 200°C i czas 10 h. Materiałami wyjściowymi do syntezy były chlorki żelaza i manganu. Jako środowisko reakcji autorzy wykorzystali glikol etylenowy. Przed umieszczeniem roztworu w autoklawie do mieszaniny dodano octan sodu wymieszany z glikolem polietylenowym. Po syntezie otrzymany materiał został wypłukany i wysuszony. Otrzymane kompozyty były charakteryzowane przy użyciu takich metod jak: XRD, SEM, FESEM. Przy użyciu tej samej metody swoje kompozyty otrzymywał Santhosh Chella. Wyniki swojej pracy opublikował w artykule Santhosh Chella, Pratap Kollu, Eswara Vara P R Komarala, Sejal Doshic, Murugan Saranya, Sathiyathan Felix, Rajendran Ramachandran, Padmanapan Saravanan, Vijaya Lakshmi Koneru, Velmurugan Venugopal, Soon Kwan Jeong, Andrews Nirmala Grace, „Solvothermal synthesis of MnFe_2O_4 -graphene composite – Investigation of its adsorption and antimicrobial properties” *Applied Surface Science* 327 (2015) 27–36. Dzięki metodom takim jak: XRD, SEM i XPS potwierdzono otrzymanie kompozytów grafen/ MnFe_2O_4 .

Przy zastosowaniu tych samych reagentów i warunków syntezy kompozyty grafen/ MnFe_2O_4 otrzymywała Natália Ueda Yamaguchi. Wyniki swojej pracy zamieściła w publikacji Natália Ueda Yamaguchi, Rosângela Bergamasco, Safia Hamoudi „Magnetic MnFe_2O_4 -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water” *Chemical Engineering Journal* 295 (2016) 391–402. Otrzymanie kompozytów zostało potwierdzone przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej.

Otrzymywanie metodą hydrotermalną kompozytów złożonych z grafenu i spinelu manganowo żelazowego opisali Kalimuthu Vijaya Sankar i Ramakrishnan Kalai Selvan w pracy o tytule „The ternary MnFe_2O_4 /graphene/polyaniline hybrid composite as negative electrode for supercapacitors” *Journal of Power Sources* 275 (2015) 399e407. Jako materiały wyjściowe do otrzymania MnFe_2O_4 zastosowano azotan manganu i azotan żelaza. W pierwszym etapie sole manganu i żelaza z niewielkim dodatkiem glicyny rozpuszczano w wodzie destylowanej i umieszczano w glikolu etylenowym energicznie mieszając. Powstały roztwór umieszczano na gorących płytkach w celu odwodnienia. Powstały w ten sposób suchy żel podgrzewano w celu zainicjowania reakcji samospalenia i otrzymania proszku MnFe_2O_4 . W kolejnym etapie powstały MnFe_2O_4 przenoszono do roztworu grafenu w wodzie z niewielką ilością 8 M NaOH. Otrzymaną mieszaninę umieszczano w pojemniku teflonowym i prowadzono syntezę w autoklawie przy temperaturze 180°C i w czasie 12 h. Otrzymane materiały charakteryzowano przy użyciu XRD i FT-IR.

Xiyue Peng razem ze swoim zespołem w pracy „Green fabrication of magnetic recoverable graphene/ MnFe_2O_4 hybrids for efficient decomposition of methylene blue and the Mn/Fe redox synergetic mechanism” *RSC Adv.*, 2016, 6, 104549, przedstawił metodę otrzymywania kompozytów przy wykorzystaniu siarczanów żelaza i manganu oraz grafenu otrzymanego metodą Hummersona. W pierwszym etapie procesu otrzymywania kompozytów, autorzy sporządzili zawiesinę grafenu i odpowiednich ilości siarczanu żelaza i manganu. Po bardzo dobrym wymieszaniu zawiesiny dodawano do niej 2 M KOH w celu poniesienia pH roztworu do 12. Podniesienie pH umożliwia wytrącenie się odpowiednich wodorotlenków w roztworze (wodorotlenek żelaza i wodorotlenek manganu). Kompozyty składające się z grafenu i MnFe_2O_4 autorzy również otrzymywali w procesie ciśnieniowym w autoklawie przy temperaturze 150°C i w czasie 15 h. Otrzymane w ten sposób kompozyty płukano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 80°C . Otrzymane materiały charakteryzowano przy użyciu spektroskopii Ramana, dyfrakcji rentgenowskiej, termogravimetrii i skaningowej mikroskopii elektronowej.

Interesujący sposób otrzymywania kompozytów przedstawiono w publikacji Yunjin Yao, Yunmu Cai, Fang Lu, Fengyu Wei, Xiaoyao Wang, Shaobin Wang „Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants” *Journal of Hazardous Materials* 270 (2014) 61–70. W tej metodzie połączono tlenek grafenu, azotan żelaza i octan manganu w wodzie. Roztwór mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia soli żelaza i manganu. Następnie do otrzymanego roztworu dodano roztwór wodny hydrazyny i amoniaku. Synteza kompozytów została przeprowadzona w łaźni wodnej w temperaturze 80°C i w czasie 4 h. Gotowy materiał płukano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 60°C . Otrzymane kompozyty badano przy użyciu XRD, SEM, TEM, TGA i spektroskopii Ramanowskiej.

Sposób wytwarzania nanokompozytu grafen/ MnFe_2O_4 , według wynalazku, polegający na przygotowaniu mieszaniny tlenku grafenu, azotanu żelaza III, azotanu manganu, wody amoniakalnej, etanolu i poddaniu jej obróbce ciśnieniowej, charakteryzuje się tym, że mieszaninę poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez czas od 15 do 45 minut przy ciśnieniu od 4 do 6 MPa, następnie otrzymany materiał płucze się wodą destylowaną i suszy.

Zastosowanie solwotermalnego reaktora mikrofalowego do obróbki ciśnieniowej, zamiast autoklawu, pozwala na znaczące skrócenie czasu procesu do 15–45 minut w porównaniu z autoklawem, gdzie procesy trwają od kilku do kilkunastu godzin. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano materiały kompozytowe grafen z MnFe_2O_4 . Sposobem według wynalazku można otrzymać materiał o różnej zawartości masowej MnFe_2O_4 , a co za tym idzie o różnych właściwościach elektrycznych, magnetycznych. Otrzymane przez nas kompozyty charakteryzują się również wysoką stabilnością termiczną (figura 1 i 2). Na dołączonych wykresach widać przebiegi termogravimetryczne wybranych kompozytów. Z przebiegów ubytku masy w zależności od temperatury można zaobserwować, że ubytek masy związany z dekarbonizacją następuje dopiero po przekroczeniu temperatury 600°C . Taki wynik świadczy, że praktycznie do tej temperatury otrzymane kompozyty są stabilne termicznie. Obserwowany niewielki ubytek masy w niższych temperaturach jest związany z odparowaniem wody wraz z utlenieniem różnych grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni kompozytów.

Przedmiot wynalazku został bliżej objaśniony w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1. przedstawia wykres TG dla kompozytów zawierających 25% masowych MnFe_2O_4 otrzymanych przy różnym ciśnieniu w czasie 15 minut, fig. 2 przedstawia wykres TG dla kompozytów zawierających 25% o masowych MnFe_2O_4 otrzymanych przy ciśnieniu 4,5 MPa i w czasie 15, 30 i 45 minut, fig. 3 przedstawia wykres widm XRD dla wybranych kompozytów, fig. 4 przedstawia strukturę grafen/ MnFe_2O_4 (5% mas.) uzyskaną przy ciśnieniu 4 MPa w etanolu, fig. 5 – strukturę grafen/ MnFe_2O_4 (50% mas.) uzyskaną przy ciśnieniu 4 MPa w etanolu, fig. 6 – strukturę grafen/ MnFe_2O_4 (5% mas.) uzyskaną przy ciśnieniu 5 MPa w etanolu, fig. 7 – strukturę grafen/ MnFe_2O_4 (50% mas.) uzyskaną przy ciśnieniu 5 MPa w etanolu.

Przykład 1

Sonifikuje się 0,5 g tlenku grafenu w 50 ml etanolu, następnie dodaje się do roztworu 0,063 g azotanu żelaza III i 0,046 g azotanu manganu (5% mas. MnFe_2O_4). Następnie do mieszaniny dodaje się 25% wodny roztwór amoniaku w celu podniesienia pH do 12. Po wytrąceniu się w roztworze wodorotlenku żelaza III i wodorotlenku manganu mieszaniny umieszcza się w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym i przeprowadza syntezę w czasie 15 minut przy ciśnieniu 4 MPa. Następnie otrzymany materiał przepłukano wodą destylowaną i wysuszono.

Przykład 2

Sporządzono roztwór i postępowano jak w przykładzie 1, z tym że podczas sporządzania roztworu dodaje się 0,418 g azotanu żelaza III i 0,293 g azotanu manganu (25% mas. MnFe_2O_4), zaś syntezę w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym przeprowadza się w czasie 30 minut przy ciśnieniu 4,5 MPa.

Przykład 3

Sporządzono roztwór i postępowano jak u przykładzie 1, z tym że podczas sporządzania roztworu dodaje się 1,262 g azotanu żelaza III i 0,884 g azotanu manganu (50% mas. MnFe_2O_4), zaś syntezę w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym przeprowadza się w czasie 45 minut przy ciśnieniu 5 MPa.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania nanokompozytu grafen/ MnFe_2O_4 polega na przygotowaniu mieszanin tlenku grafenu, azotanu żelaza III, azotanu manganu, wody amoniakalnej, etanolu i poddaniu jej obróbce ciśnieniowej, **znamienny tym**, że mieszaninę poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez czas od 15 do 45 minut przy ciśnieniu od 4 do 5 MPa, następnie otrzymany materiał płucze się wodą destylowaną i suszy.

Rysunki

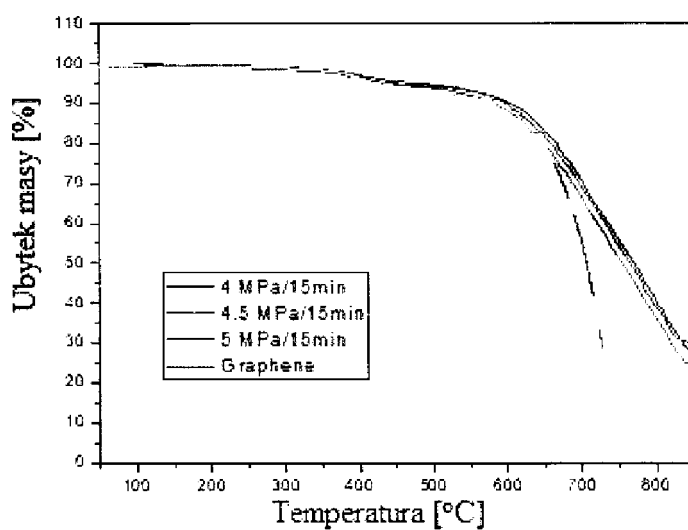


Fig. 1

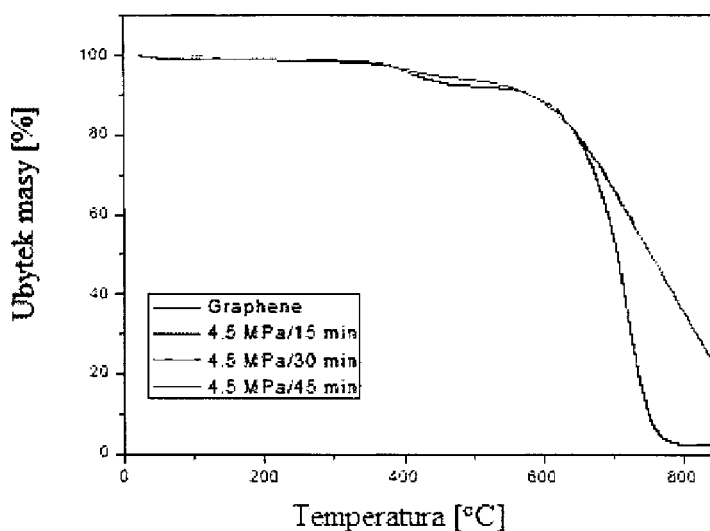
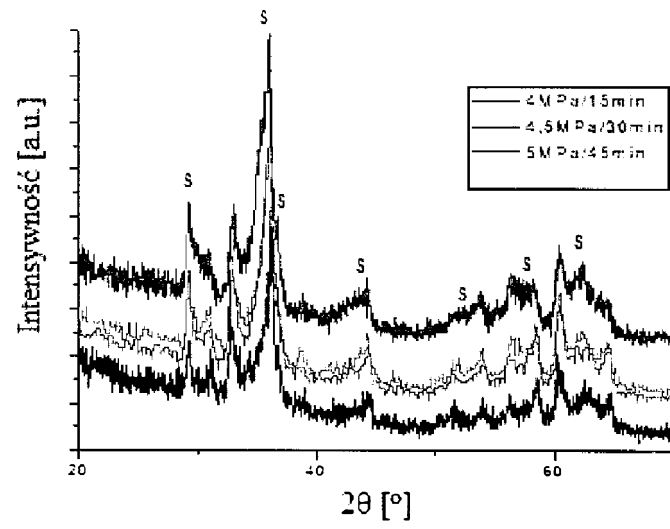


Fig. 2



S - refleksy pochodzące od fazy MnFe₂O₄.

Fig. 3

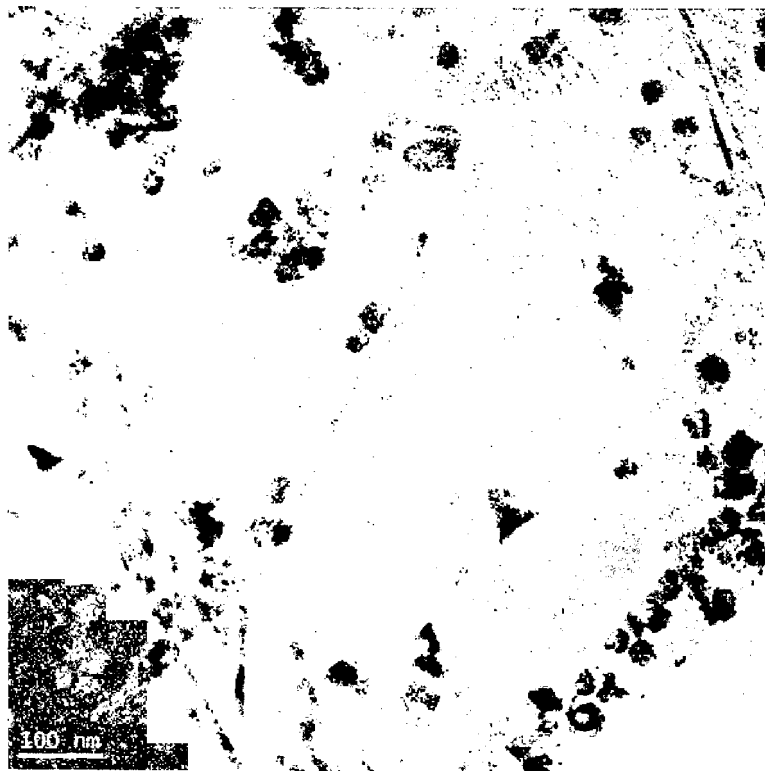


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

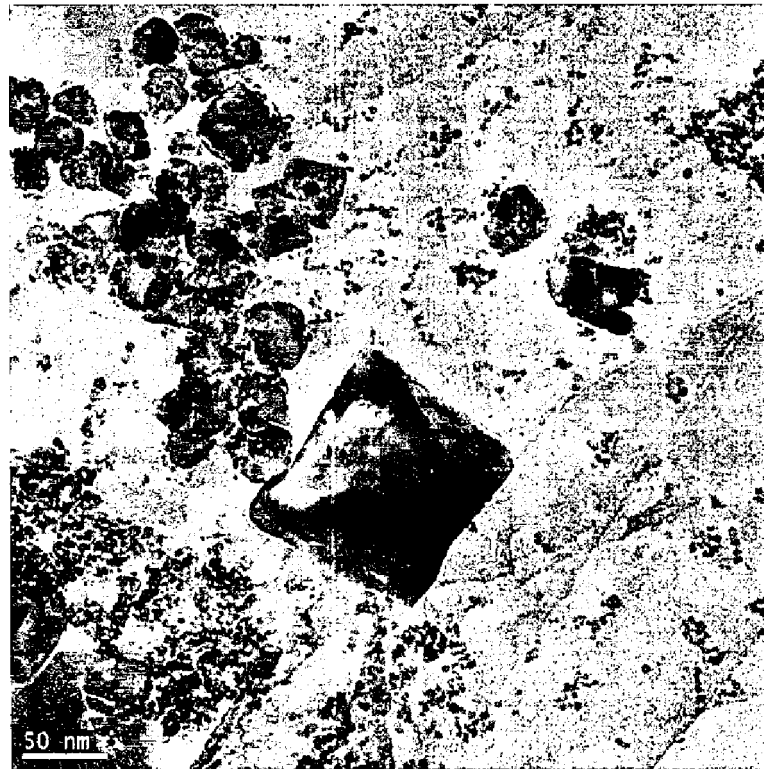


Fig. 7.