

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240313**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428276**

(22) Data zgłoszenia: **21.12.2018**

(51) Int.Cl.
C01B 32/25 (2017.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania mikroporowatego kompozytu węgiel/TiO₂**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.06.2020 BUP 14/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
14.03.2022 WUP 11/22

(73) Uprawniony z patentu:
**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**ANTONI WALDEMAR MORAWSKI,
Szczecin, PL**
URSZULA NARKIEWICZ, Szczecin, PL
DANIEL SIBERA, Szczecin, PL
PIOTR STACIWA, Ryszewko, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 240313 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mikroporowatego kompozytu węgiel/TiO₂ przy wykorzystaniu metody Stöbera. Otrzymany materiał nadaje się do wychwytywania gazów cieplarnianych (metan i CO₂) z atmosfery. Dzięki ditlenkowi tytanu materiał ma ponadto zdolności fotokatalizacyjnego rozkładania zanieczyszczeń z atmosfery, może być stosowany jako filtr powietrza.

Metoda Stöbera po raz pierwszy została zastosowana do otrzymywania sfer węglowych przez J. Liu, S.Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, G.Q. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011), pp. 5947–5951. Polegała ona na wymieszaniu rezorcyny, etanolu, wody destylowanej, wodnego roztworu amoniaku oraz wodnego roztworu formaldehydu, a następnie na poddaniu tak otrzymanej mieszaniny niskotemperaturowej obróbce w autoklawie z wkładem teflonowym przez 24h w 100°C. Następnie przeprowadzono karbonizację w atmosferze azotu w 600°C. Powierzchnia właściwa otrzymanego materiału wynosiła 504 m²/g. TiO₂ jest obecnie jednym z najbardziej obiecujących fotokatalizatorów. W procesie katalizy powierzchnia właściwa jest jednym z ważniejszych współczynników wpływających na szybkość procesu. Im większa powierzchnia właściwa materiału, tym większa szansa, że fotokatalizator będzie miał kontakt ze światłem i reagentami, co istotnie wpływa na zwiększenie kinetyki procesu.

W pracy J. Kapica-Kozar, E. Kusiak-Nejman, A. Wanag, Ł. Kowalczyk, R. J. Wróbel, S. Mozia, A. W. Morawski, *Microporous Mesoporous Mater.* 202, 2015, 241–249 przetestowano zdolności adsorpcyjne czystego TiO₂ jak i modyfikowanego zasadami. Modyfikację wodą amoniakalną przeprowadzono poprzez dodanie odpowiedniej ilości komercyjnego TiO₂ do roztworu wody amoniakalnej, mieszanie przez 24h, a następnie przemycie otrzymanego roztworu wodą destylowaną do pH równego 7 lub 8. Modyfikację za pomocą KOH przeprowadzono poprzez dodanie komercyjnego TiO₂ do roztworu KOH, zagotowanie mieszaniny, a następnie ochłodzenie i przemycie wodą destylowaną. Dodatkowo przeprowadzono modyfikację TiO₂ najpierw za pomocą wody amoniakalnej, a następnie za pomocą KOH wykonując powyżej przedstawione operacje, jedna po drugiej. Niemodyfikowany TiO₂ odznaczał się wartością powierzchni właściwej równą 222 m²/g oraz wartością adsorpcji CO₂ w 20°C równą 0,06 mmol/g. Po modyfikacji uzyskano materiał o powierzchni właściwej równej 275 m²/g. Maksymalną wartość adsorpcji CO₂ w 20°C, 0,55 mmol/g, osiągnięto dla materiału modyfikowanego wodą amoniakalną i KOH. Powyżej przytoczona praca pokazuje, i TiO₂ nie poddany modyfikacji o mało rozwiniętej powierzchni właściwej wykazuje znikomą zdolność adsorpcji CO₂.

W pracy M. Asiltürk Ş. Şener, *Chem. Eng. J.* 180, 2012, 354–363 przeprowadzono wzbogacenie komercyjnego węgla aktywnego o TiO₂. Izopropanolan tytanowy został rozpuszczony w n-propanolu, a następnie dodany do mieszaniny wody destylowanej, n-propanolu, kwasu chlorowodorowego i węgla aktywnego o powierzchni właściwej równej 1322 m²/g. Tak otrzymany roztwór mieszano przez 1 h, a następnie wprowadzono do autoklawu z teflonowym wkładem i ogrzewano w 130°C przez 3 h. Otrzymaną zawiesinę odwirowano, przemyto wodą destylowaną i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w 30°C przez 4 h. Otrzymano materiał o powierzchni właściwej równej 322 m²/g.

Komercyjny węgiel aktywny został zastosowany również w pracy C. Orha, R. Pode, F. Manea, C. Lazau, C. Bandas, *Process Saf. Environ. Prot.* 108, 2017, 26–33. W wodzie destylowanej rozpuszczono węgiel aktywny o powierzchni właściwej równej 1487 m²/g i izopropanolan tytanowy. Tak otrzymany roztwór wprowadzono do autoklawu wspomaganego mikrofalami z teflonowym wkładem i poddano temperaturze 200°C przez 30 minut. Otrzymany materiał przemyto wodą destylowaną i wysuszono. Wartość powierzchni właściwej dla otrzymanego materiału wynosiła 867 m²/g.

W pracy B. Yin, J. Wang, W. Xu, D. Long, W. Qiao, L. Ling, *New Carbon Mater.* 28, 2013, 47–54 jako materiał węglowy zastosowano żywicę rezorcynolowo-formaldehydową. Rezorcynol i 37% roztwór formaldehydu rozpuszczono w wodzie destylowanej, następnie dodano zolu krzemionkowego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w 85°C przez 5 dni. Otrzymany materiał wysuszono i skarbonizowano w 800°C przez 3 h. Krzem został wytrawiony z otrzymanego materiału za pomocą NaOH. Tetrabutanolan tytanu rozpuszczono w etanolu i wkroplono do mieszaniny zawierającej wodę destylowaną, etanol i kwas octowy. Do otrzymanej mieszaniny dodano wcześniej wyprodukowany mezoporowaty węgiel i mieszano przez 24h. W końcowym etapie materiał wysuszono i poddano kalcynacji w atmosferze azotu w 450°C przez 3h. Powierzchnia właściwa otrzymanego materiału wynosiła 667 m²/g.

W powyżej przedstawionych przypadkach przeprowadzono wzbogacenie materiału w TiO₂ poprzez impregnację związku tytanu na powierzchni węgla aktywnego, co spowodowało znaczne obniżenie wartości powierzchni właściwej i porowatości, która ma decydujący wpływ na właściwości adsorpcyjne materiału.

W pracy M. Maietić, M. Vukčević, A. Kalijadis, I. Janković – Častvan, A. Dapčević, Z. Laušević, M. Laušević, Arab. J. Chem. 2016 jako prekursor węgla zastosowana została glukoza. Do roztworu glukozy zmieszanego z kwasem chlorowodorowym wkroplono izopropanolan tytanowy. Otrzymaną mieszaninę przeniesiono do autoklawu z wkładem teflonowym i poddano temperaturze 160°C przez 12 h. Produkt odwirowano, przemyto wodą destylowaną i etanolem oraz wysuszono. Otrzymano materiał o powierzchni właściwej równej 174 m²/g.

W pracy J. Matos, P. Atienzar, H. Garcia, J. C. Hernández-Garrido, Carbon, 53, 2013, 169–181 jako prekursory węgla przetestowano furfural, chitozan lub sacharozę. Izopropanolan tytanowy oraz prekursor węgla rozpuszczono w etanolu, a następnie poddano temperaturze 175°C przez 16 h w autoklawie z wkładem teflonowym. Otrzymany materiał odfiltrowano, przemyto etanolem, wysuszono, a następnie poddano karbonizacji w 550°C przez 5 h. Najwyższą wartością powierzchni właściwej, 123 m²/g, wykazał się materiał, który modyfikowano z zastosowaniem furfuralu.

Sposób otrzymywania materiałów węglowych wzbogaconych w TiO₂, według wynalazku, z wykorzystaniem metody Stöbera, polegający na przygotowaniu roztworu wody, etanolu, wody amoniakalnej, rezorcyny oraz formaliny, mieszanii roztworu w temperaturze pokojowej i poddaniu go obróbce ciśnieniowej, charakteryzuje się tym, że do roztworu, przed dodaniem formaliny, dodaje się izopropanolan tytanowy w takiej ilości aby stosunek masowy atomów węgla z rezorcyny do atomów tytanu z izopropanolanu tytanowego był równy od 20:1 do 10:1, po czym roztwór poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez 15 minut, przy ciśnieniu od 1 do 3 MPa. Następnie otrzymany materiał poddaje się pirolizie w atmosferze argonu zwiększając temperaturę o 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymując materiał przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie zwiększając temperaturę 1°C/min do temperatury 600°C–800°C i przetrzymując próbki przez 2 godziny w zadanej temperaturze, po czym materiał płucze się wodą destylowaną i suszy.

Rozwiązania mające na celu otrzymanie materiału węglowego wzbogaconego w TiO₂, znane ze stanu techniki, w większości charakteryzują się zastosowaniem autoklawu, co jest czynnikiem znacznie wydłużającym czas trwania procesu. W przypadkach impregnacji, TiO₂ znajduje się jedynie na powierzchni materiału. Taki sposób wzbogacenia materiału węglowego w fotokatalizator z miejsca obniża zdolności materiału do pochłaniania zanieczyszczeń. Metoda impregnacji TiO₂ na powierzchni powoduje zapychanie porów materiału węglowego i zmniejszenie zdolności adsorpcyjnych.

Rozwiązanie według wynalazku poprzez dodanie izopropanolanu tytanowego do roztworu żywicy rezorcynolowo-formaldehidowej oraz późniejsza obróbka ciśnieniowa w reaktorze solwotermalnym skutkuje znacznym skróceniem czasu trwania całego procesu z kilkunastu godzin do kilkunastu minut. Dzięki zastosowaniu zmodyfikowanej metody Stöbera cząsteczki TiO₂ wprowadzane są do matrycy węglowej już na etapie tworzenia się żywicy rezorcynolowo-formaldehidowej, co skutkuje otrzymaniem materiału węglowego w którym TiO₂ w całej objętości jest równomiernie rozproszony. W procesie wychwytywania zanieczyszczeń z powietrza istotnym czynnikiem jest wysoka porowatość materiału. Sposób według wynalazku pozwala na uniknięcie niepożądanego efektu zapychania porów w materiale. Materiał odznacza się bardzo dobrą adsorpcją CO₂, metanu oraz dużymi wartościami powierzchni właściwej. Jednocześnie otrzymany materiał wykazuje bardzo dobre właściwości fizyko-chemiczne. Wysokie wartości adsorpcji dla dwóch głównych gazów cieplarnianych, CO₂ i metanu, utrzymują się na wysokim poziomie nawet dla temperatury 40°C, co świadczy o potencjalnym zastosowaniu otrzymanego kompozytu jako efektywnego adsorbentu. Badania potwierdzają dużą objętość porów poniżej 1 nm, które mają decydujący wpływ na wychwytywanie gazów z powietrza.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia na wykresie wyniki badania adsorpcji CO₂ dla próbki RF + Ti 700, fig. 2 przedstawia na wykresie wyniki badania adsorpcji metanu dla próbki RF + Ti 700, fig. 3 przedstawia na wykresie rozkład objętości porów próbki RF + Ti 700 wyznaczony metodą DFT (density functional theory), fig. 4 przedstawia zdjęcie SEM materiału otrzymanego w 600°C, fig. 5 – zdjęcie SEM materiału otrzymanego w 700°C i fig. 6 przedstawia analizę EDX ukazującą rozproszenie tytanu w materiale otrzymanym w 800°C.

Przykład 1

Sporządza się roztwór wody (60 ml), etanolu (24 ml), wody amoniakalnej (0,3 ml). Następnie w tak sporządzonym roztworze rozpuszcza się rezorcynę (0,6 g) i izopropanolan tytanowy (0,23 g). Stosunek masowy węgla z rezorcyny do tytanu z izopropylatu tytanowego wynosi 10:1. Następnie do roztworu dodaje się formalinę (0,9 ml), rozpoczyna się proces formowania sfer węglowych. Tak sporządzony roztwór miesza się przez 24 h, po czym poddaje się go obróbce w solwotermalnym reaktorze

mikrofalowym. Czas obróbki w reaktorze wynosi 15 minut przy ciśnieniu 2 MPa. Pirolizę tak otrzymanego materiału przeprowadzono w piecu rurowym w atmosferze argonu w następujący sposób: narost temperatury 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymanie próbki przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie narost temperatury o 1°C/min do temperatury 600°C, przetrzymanie próbki przez 2 godziny w zadanej temperaturze. Następnie otrzymany materiał przepłukano wodą destylowaną i wysuszono oraz poddano analizie powierzchni właściwej oraz adsorpcji CO₂ w 0°C i 1 atm. Właściwości fizyko-chemiczne otrzymanego materiału przedstawiono w Tabeli 1.

Przykład 2

Sporządzono roztwór i postępowano jak w przykładzie 1, z tym, że pirolizę przeprowadzono w 700°C.

Właściwości fizyko-chemiczne otrzymanego materiału przedstawiono w Tabeli 1.

Przykład 3

Sporządzono roztwór i postępowano jak w przykładzie 1, z tym, że pirolizę przeprowadzono w 800°C.

Właściwości fizyko-chemiczne otrzymanego materiału przedstawiono w Tabeli 1.

Przykład 4

Sporządzono roztwór i postępowano jak w przykładzie 1, z tym, że wprowadzono do układu 0,115 g izopropanolanu tytanowego, tak, aby stosunek masowy węgla z rezorcyny do tytanu z izopropylatu tytanowego wynosił 20:1.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki adsorpcji CO₂ w 0°C oraz powierzchni właściwej otrzymanego materiału.

Tabela 1

Numer przykładu	Nazwa próbki	Adsorpcja CO ₂ w 0°C [mmol/g]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]
Przykład 1	RF + Ti 600C	3,05	406
Przykład 2	RF + Ti 700C	3,19	432
Przykład 3	RF + Ti 800C	3,35	486
Przykład 4	RF + Ti 20/1	3,21	438

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania materiałów węglowych w TiO₂ z wykorzystaniem metody Stöbera, polegający na przygotowaniu roztworu wody, etanolu, wody amoniakalnej, rezorcyny oraz formaliny, mieszaniu roztworu w temperaturze pokojowej i p[oddaniu obróbce ciśnieniowej, **znamienny tym**, że do roztworu, przed dodaniem formaliny, dodaje się izopropanolan tytanowy w takiej ilości aby stosunek masowy atomów węgla z rezorcyny do atomów tytanu z izopropanolanu tytanowego był równy od 20:1 do 10:1, po czym roztwór poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez 15 minut przy ciśnieniu od 1 do 3 MPa, następnie otrzymany materiał poddaje się pirolizie, przy czym pirolizę prowadzi się w atmosferze argonu zwiększając temperaturę o 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymując materiał przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie zwiększając temperaturę 1°C/min do temperatury 600°C–800°C i przetrzymując próbki przez 2 godziny w zadanej temperaturze, po czym materiał płucze się wodą destylowaną i suszy.

Rysunki

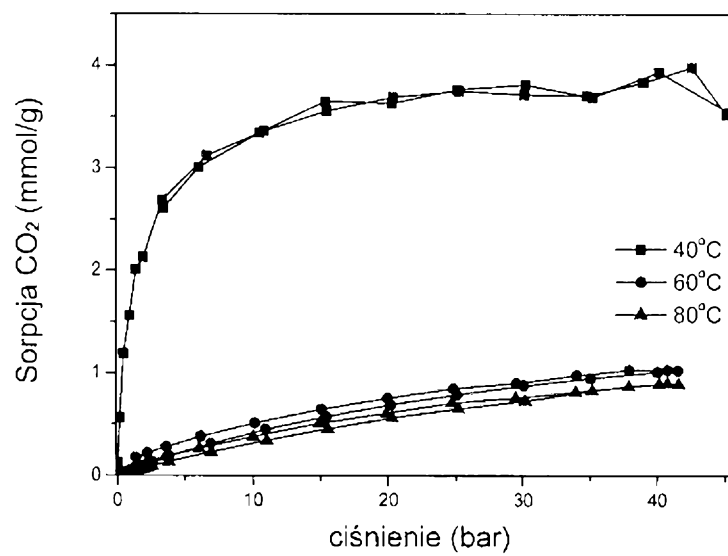


Fig.1

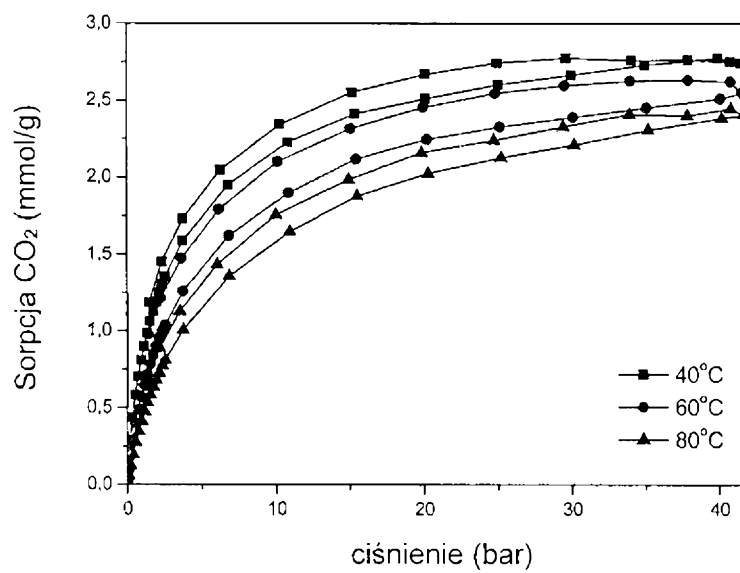


Fig.2

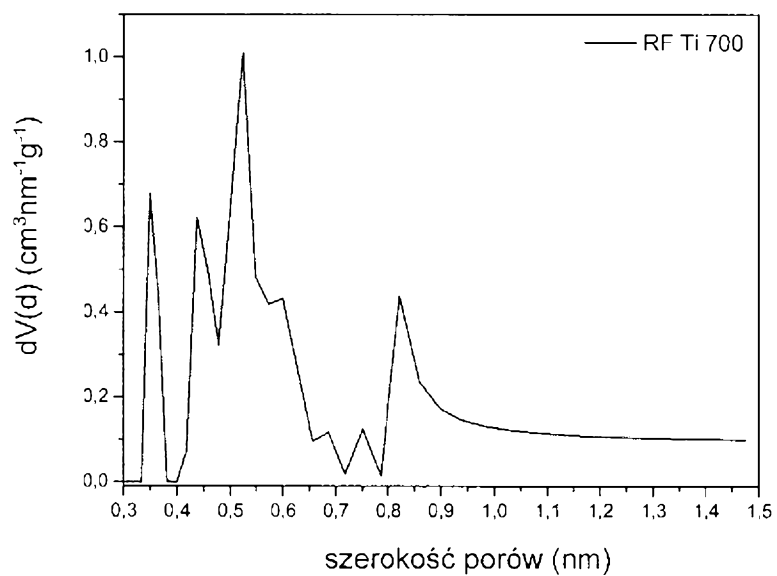


Fig.3

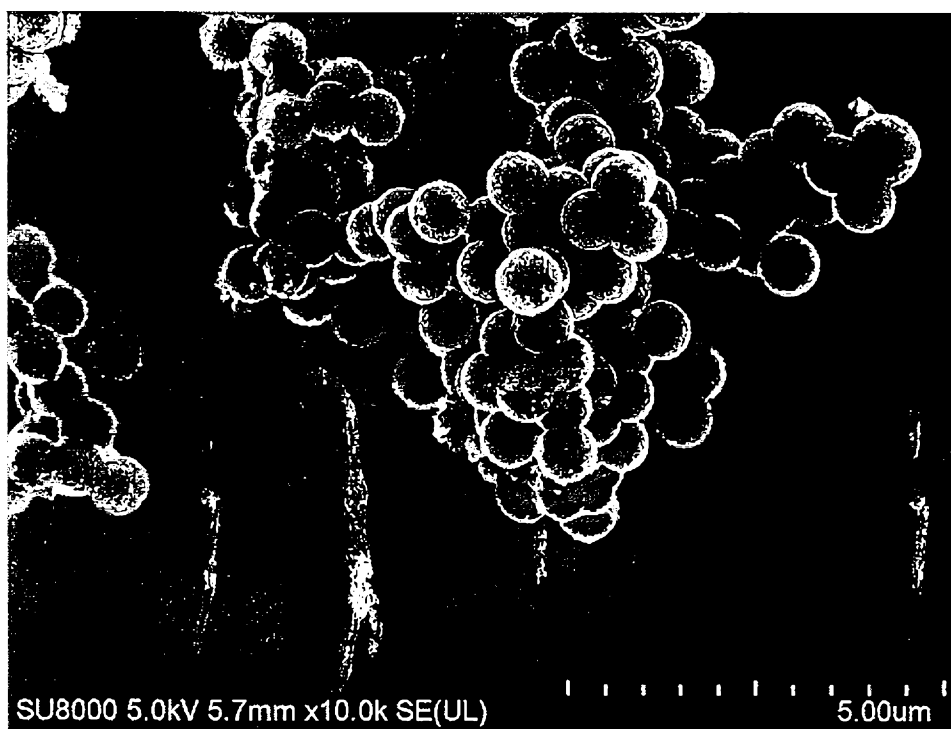


Fig.4

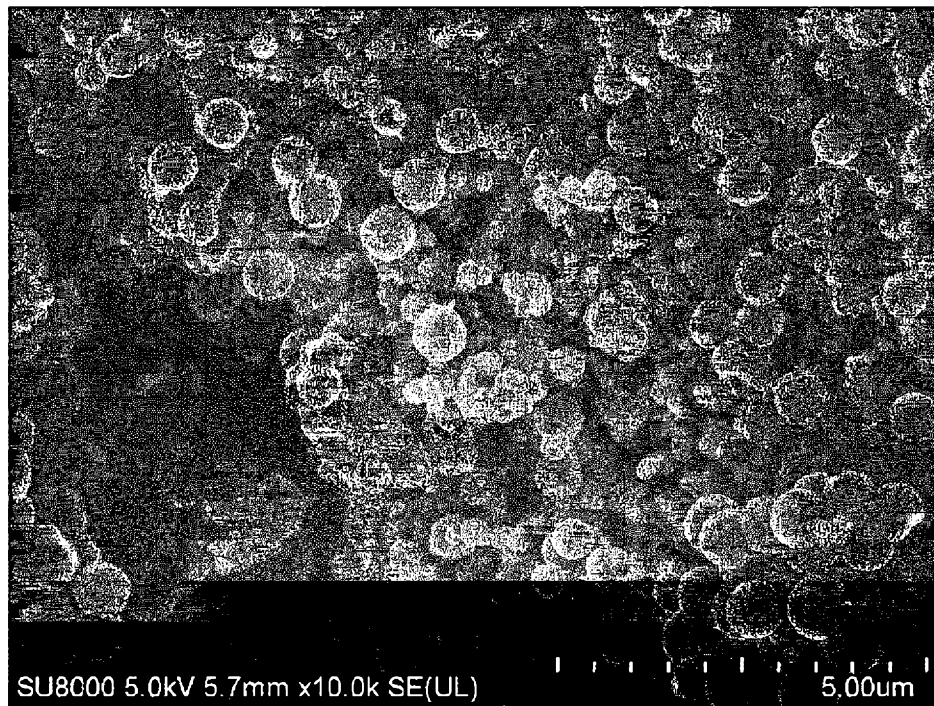


Fig. 5

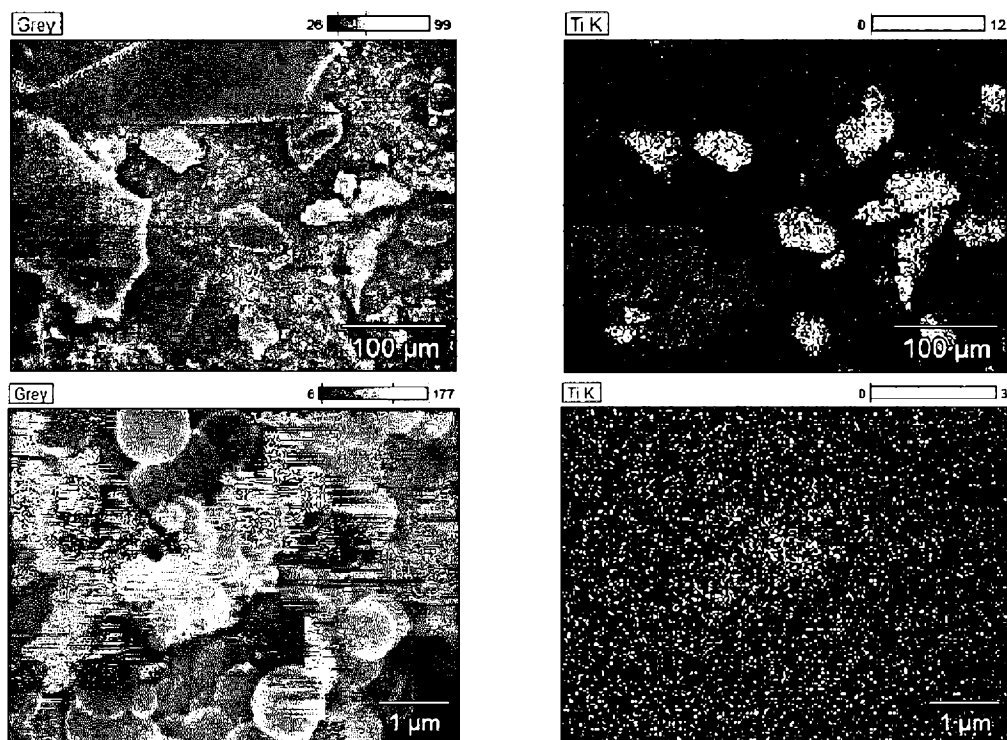


Fig. 6