

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237966**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420973**

(22) Data zgłoszenia: **24.03.2017**

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO₂ na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.10.2018 BUP 21/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.06.2021 WUP 12/21

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JUAN CARLOS COLMENARES QUINTERO,
Warszawa, PL
PAWEŁ LISOWSKI, Skarżysko-Kamienna, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Krystian Żygadło

PL 237966 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest niskotemperaturowa metoda wytwarzania krystalicznych nanocząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej za pomocą metody zol-żel wspomaganą ultradźwiękami oraz kwasem cytrynowym. Metoda wytwarzania nanometrycznych krystalicznych nanocząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej według obecnego wynalazku może być szczególnie przydatna w preparatyce fotokatalizatorów, mających zastosowanie w procesach fotokatalitycznej degradacji oraz utleniania związków organicznych zanieczyszczających wodę i powietrze.

Zastosowanie niekonwencjonalnych procedur np. ultradźwięki w połączeniu z innymi znanymi metodami syntezy, takimi jak zol-żel oferuje łatwe i wszechstronne narzędzie do preparatyki fotoaktywnych materiałów [J. C. Colmenares, *ChemSusChem*, 7 (2014) 1512–1527; J.H. Bang, K.S. Suslick, *Advanced Materials*, 22 (2010) 1039–1059]. Przeglądu sposobów syntezy nanocząstek TiO_2 metodą zol-żel dokonano w publikacji „A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications” [Macwan et al., *J Mater Sci* (2011) 46:3669–3686] opisano. Zaletą metody zol-żel jest wytworzenie materiału o dobrych parametrach, przy stosunkowo niskiej temperaturze przemiany ($< 100^\circ\text{C}$) roztworu wyjściowego w zol, zolu w żel, a następnie żelu w ciało stałe, najczęściej o budowie amorficznej [A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horiz.*, 3 (2016) 91–112]. Dodatkowo, zastosowanie niekonwencjonalnej energii ultradźwięków podczas syntezy nanomateriałów (np. TiO_2) może być pomocne w powstawaniu i kontrolowaniu wzrostu ziaren krystalicznych oraz może przynieść nieoczekiwane ulepszenia we własnościach fizycznych i chemicznych otrzymanych materiałów. Sonochemia bazuje na zjawisku kawitacji akustycznej: jest to tworzenie, wzrost i implozyjny rozpad pęcherzyków rzędu mikrometra w cieczy (w cieczy lub zawiesinie ciecz–ciało stałe), które powstają, kiedy fala ciśnienia akustycznego rozchodzi się w cieczy. Rozpad kawitacyjny powoduje intensywny, lokalny wzrost temperatury ($> 5000^\circ\text{C}$), wzrost ciśnienia ($> 20 \text{ MPa}$) i duże zmiany szybkiego ogrzewania i chłodzenia ($> 10^{10}^\circ\text{C s}^{-1}$). Te nadzwyczajne warunki stwarzają możliwość zajścia wielu reakcji chemicznych, normalnie niedostępnych, które umożliwiają wytwarzanie wielu różnych nanostrukturalnych katalizatorów [J.C. Colmenares, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 4787; H. Xu, B.W. Zeiger, K. Suslick, *Chem. Soc. Rev.* 42, (2013) 2555]. Ultradźwięki zapewniają bowiem nietypowe warunki syntezy (krótkotrwałe i miejscowe ośrodki niezwykle wysokiej temperatury i ciśnienia), które nie są osiągalne w żadnej innej metodzie oraz w których mogą zachodzić wysokoenergetyczne procesy takie jak sonokrystalizacja (z ang. sonocrystallization) mająca na celu otrzymanie krystalicznych cząstek takich jak np. TiO_2 , ZnO za pomocą działania ultradźwięków [J. R. G. Sander, B. W. Zeiger, K. S. Suslick, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1908–1915; J.C. Colmenares, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 4787; H. Xu, B. W. Zeiger, K. Suslick, *Chem. Soc. Rev.* 42, (2013) 2555]. Spośród wszystkich półprzewodników najwyższą aktywność w reakcjach fotokatalizy wykazał TiO_2 , charakteryzujący się szeregiem zalet m.in.: relatywnie niską ceną, wysokim potencjałem utleniającym oraz wysoką stabilnością chemiczną. Powszechnie wiadomo że całkowite przekształcenie form krystalicznych TiO_2 od formy amorficznej do anatazu i w następstwie do rutyłu obserwowane jest w zakresie temperatur $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ [J.-G. Li, T. Ishigaki, *Acta Materialia* 52 (2004) 5143–5150; Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 691696]. W procesie traktowania termicznego (wysokoenergetycznego etapu kalcynacji) następuje przemiana fazy amorficznej TiO_2 w anataz a w następstwie ze wzrostem temperatury w fazę rutyłową. Proces powstawania fazy anatazowej w nanokrystalicznych TiO_2 zależy od metody otrzymywania oraz temperatury kalcynacji.

Materiały węglowe o różnych właściwościach i kształtach odgrywają coraz ważniejszą rolę w różnorodnych procesach katalizy, jako adsorbenty, nośniki katalizatora, lub nawet jako sam katalizator. Większość z nich (np. włókna węglowe, nanorurki węglowe, grafen) jest połączona z TiO_2 w celu zwiększenia wydajności w fotokatalizie heterogenicznej [R. Leary, A. Westwood, *Carbon*, 49 (2011) 741–772]. Dodatkowo materiały węglowe oferują szeroką gamę możliwości dla fotokatalizy dzięki dużej powierzchni właściwej, wysokiej porowatości i łatwo dostępnej funkcjonalności ich powierzchni, co daje szeroką możliwość do chemicznych modyfikacji. „Starbon[®]” reprezentuje zupełnie nową grupę porowatych materiałów węglowych otrzymanych z taniego surowca pochodzącego z biomasy lignocelulozowej. W materiale typu „Starbon” można kontrolować generowanie różnych powierzchniowych grup funkcyjnych, dlatego mają one ogromny potencjał w preparatyce nowych fotokatalizatorów hybrydowych, z interesującymi właściwościami, opartych na TiO_2 . Z drugiej strony materiały węglowe typu „biochar” (Polski odpowiednik tego materiału to Bio-węgiel) to nic innego jak odpad z procesu beztlenowego rozpadu

surowca pochodzącego z biomasy lignocelulozowej w kontrolowanych warunkach temperatury i ciśnienia [J. C. Colmenares, R. S. Varma, P. Lisowski, *Green Chem.*, 18 (2016) 5736–5750]. W innej publikacji naukowej [W. Ren et al. / *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 138–144] opisano otrzymywanie cząstek TiO_2 dotowanych węglem poprzez ich osadzenie na ich powierzchni węgla pochodzącego z glukozy.

Co więcej materiały węglowe pochodzące z biomasy lignocelulozowej, takie jak Starbon* i biochar wykazują bardzo interesujące właściwości z powodu obecności różnych grup funkcyjnych na powierzchni nośnika (np. $-\text{COOH}$, $-\text{C-OH}$, $-\text{C}=\text{C}-$), które zależnie od jego obróbki wstępnej (np. sonikacja) mogą potencjalnie reagować w różny sposób z prekursorami tlenków metalicznych, prowadząc do uzyskania hybrydowych materiałów, które różnią się właściwościami fizykochemicznymi [R. Leary, A. Westwood, *Carbon*, 49 (2011) 741–772; J. C. Colmenares, R. S. Varma, P. Lisowski, *Green Chem.*, 18 (2016) 5736–5750; ; J. C. Colmenares, P. Lisowski, D. Łomot, *RSC Adv.*, 3 (2013) 20186–20192]. Zastosowanie promieniowania ultradźwiękowego w czasie wytwarzania takich kompozytów powinno poprawić przenoszenie masy, stworzyć (dzięki kawitacji akustycznej) specjalne reaktywne środowisko i ułatwić penetrację substancji do porów nośnika. Dodatkowo, wykorzystanie takich niekonwencjonalnych procedur w syntezie jak ultradźwięków jest bardzo atrakcyjne z punktu widzenia zielonej chemii (np. prowadzenie preparatyki materiałów w temperaturze pokojowej) i oszczędność energii oraz kosztów.

Nieoczekiwanie okazało się, że istnieje współzależność lub synergizm pomiędzy nośnikiem węglowym pochodzącym z biomasy lignocelulozowej i ultradźwiękami jak również dodatkiem kwasu cytrynowego (czynnik chelatujący mogący tworzyć kompleksy z prekursorami metalów np. Ti [I. A. Mudunkotuwa, V. H. Gras, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14986–14994] oraz potrafiący obniżyć temperaturę krystalizacji [F. Stevens, R. Cloots, D. Poelman, B. Vertruyen, C. Henrist, *Materials Letters* 114 (2014) 136–139]) w sposobie wytwarzania nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej za pomocą metody zol-żel wspomaganą ultradźwiękami oraz kwasem cytrynowym.

Pomimo wielu doniesień literaturowych dotyczących metody zol-żel wspomaganą ultradźwiękami lub kwasem cytrynowym nie są one pozbawione słabych punktów. Zazwyczaj metody te stosowane są osobno, co wydłuża czas syntezy oraz koniecznym staje się także użycie obniżonej lub podwyższonej częstotliwości jak również mocy ultradźwięków (co wiązałoby się z większymi kosztami aparatury) oraz koniecznością traktowania temperaturowego (wysokoenergetycznego etapu kalcynacji) otrzymanego materiału w zależności od fazy krystalicznej TiO_2 ($> 400^\circ\text{C}$) [Q. Xiao et al., *Solar Energy* 82 (2008) 706–713].

Celem wynalazku było opracowanie metody wytwarzania nanocząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej w możliwie łagodnych niskotemperaturowych warunkach (bez wysokoenergetycznego etapu kalcynacji po syntezie kompozytu) w procesie, który byłby względnie prosty w realizacji i przyjazny dla środowiska.

Nieoczekiwanie twórcy niniejszego wynalazku stwierdzili, że zastosowanie metody zol-żel wspomaganą ultradźwiękami wraz z dodatkiem kwasu cytrynowego prowadzi do wytwarzania nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej. W wyniku istnienia współzależności lub synergizmu elementów składowych i prawidłowemu współdziałaniu pomiędzy nimi otrzymane nieorganiczno-organiczne hybrydowe materiały posiadają właściwości fotokatalityczne. Zastosowana metoda pozwala otrzymać nanometryczne krystaliczne cząstki TiO_2 o powtarzalnych rozmiarach, które są zależne od intensywności (amplitudy) ultradźwięków oraz jest prowadzona w stosunkowo krótkim czasie i nie wymaga stosowania wysokiej temperatury (wysokoenergetycznego etapu kalcynacji) mogącej powodować znaczący ubytek masy materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej jak również może mieć znaczący wpływ na właściwości adsorpcyjne oraz katalityczne otrzymanych kompozytów.

Przedmiotem wynalazku jest zatem sposób wytwarzania nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej z użyciem klasycznej metody zol-żel wspomaganą ultradźwiękami oraz kwasem cytrynowym który charakteryzuje się tym, że obejmuje następujące etapy (Schematy 1–3):

- a) w I etapie preparatyki w sonoreaktorze umieszcza się materiał węglowy o masie 0,5 g pochodzący z biomasy lignocelulozowej, wybrany z grupy obejmującej: mezoporowate podłoże węglowe, materiał węglowy typu biochar albo węgiel aktywny, dodaje się rozpuszczalnik organiczny o objętości 100 mL, który stanowi 2-propanol, i poddaje się działaniu ultradźwięków

- o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz przez czas 20–40 minut; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 22–26 godz. w temperaturze pokojowej do następnego etapu preparatyki,
- b) w II etapie preparatyki w sonoreaktorze umieszcza się kwas cytrynowy rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, który stanowi 2-propanol, a następnie sonoreaktor schładza się do temperatury 3–7°C, korzystnie za pomocą termostatu, w celu podania za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej zawiesiny prekursora tytanu w 2-propanolu, który stanowi $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, (TTiP), w rozpuszczalniku organicznym, który stanowi 2-propanol, w stosunku objętościowym 1:20, poddając jednoczesnemu działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz, przez czas 9–11 min. w trybie pulsowym obejmującym 2–7 sekund włączony, 2–7 sekund wyłączony; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 22–26 godz. w temperaturze pokojowej do następnego etapu preparatyki, przy czym stosunek molowy kwasu cytrynowego względem prekursora tytanu wynosi 1:1,
- c) w III etapie preparatyki sonoreaktor zostaje schłodzony do temperatury 3–7°C za pomocą termostatu w celu podania wody za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej w stosunku objętościowym 35:1 względem prekursora tytanu, poddając jednoczesnemu działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz przez czas 9–11 min. w trybie pulsowym obejmującym 2–7 sekund włączony, 2–7 sekund wyłączony; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 22–26 godz. w temperaturze pokojowej do następnego etapu preparatyki,
- d) w IV etapie preparatyki sonoreaktor zostaje ogrzany do temperatury 48–52°C za pomocą termostatu a następnie poddany działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz, przez czas 9–11 min. w trybie pulsowym obejmującym 2–7 sekund włączony, 2–7 sekund wyłączony; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 70–74 godz. w temperaturze pokojowej a następnie filtruje i suszy w temperaturze 110°C przez 5 h.

Nanoszenie TiO_2 na komercyjny materiał węglowy taki jak węgiel aktywny NORIT SX2 (POCH) nie spowodowało osadzenia się nanokrystalicznych cząstek TiO_2 na materiale węglowym (amorficzny kompozyt) a w konsekwencji wytworzenia nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO_2 na materiale węglowym według wynalazku.

Korzystnie mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od I do IV poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz. Stosowanie sonoreaktora o innych wymiarach i kształtach np. sonoreaktor z płaskim lub stożkowym dnem nie jest korzystne dla sposobu według wynalazku.

Korzystnie końcówka sondy ultradźwiękowej jest zanurzona w mieszaninie reakcyjnej na głębokość od 1,5 do 2 cm.

Korzystnie w etapie II $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; (TTiP), w 2-propanolu podaje się z szybkością nie przekraczającą 1 mL/min.

Korzystnie w etapie III wodę podaje się z szybkością nie przekraczającą 1 mL/min.

Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny w mieszaninie reakcyjnej stosuje się 2-propanol w ilości 80–110 mL (etap I). Stosowanie innych rozpuszczalników organicznych jak np. metanol, etanol, aceton nie jest korzystne dla sposobu według wynalazku.

Korzystnie mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapie I poddaje działaniu sondy ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej.

Korzystnie mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od I do III odstawia się na 24 godz. w temperaturze pokojowej a w etapie IV na 72 godz. w temperaturze pokojowej.

Korzystnie mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od I do IV poddaje się działaniu ultradźwięków o amplitudzie w zakresie 36–72 μm .

W innym korzystnym wariantcie realizacji sposobu według wynalazku mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od II do IV poddaje się działaniu ultradźwięków w trybie pulsacyjnym (5 sekund włączony, 5 sekund wyłączony).

Korzystnie jako kwas organiczny dodawany do mieszaniny reakcyjnej stosuje się kwas cytrynowy (etap II) o korzystnym stosunku molowym względem prekursora tytanu (użyto Tytanu (IV) izopropksyd ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; TTiP) 98%) wynoszącym 1:1 i rozpuszczonym w 2-propanolu. Stosowanie innych pre-

kursorów tytanu, takich jak np. TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ nie jest korzystne dla sposobu według wynalazku. Dodatkowo stosowanie innych kwasów organicznych takich jak np. kwas octowy, kwas szczawowy również nie jest korzystne dla sposobu według wynalazku.

Nanoszenie nanocząstek TiO_2 na powierzchnię materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej wymaga zastosowania ultradźwięków o amplitudzie z zakresu od $36 \mu\text{m}$ do $72 \mu\text{m}$. Przy stosowaniu ultradźwięków o amplitudzie spoza tego zakresu nie zaobserwowano osadzania się krystalicznych nanocząstek TiO_2 .

Korzystne jest podanie zawiesiny prekursor tytanu (TTiP) w 2-propanolu za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej z szybkością $0,5 \text{ mL/min}$.

Sposób według wynalazku wymaga zastosowania wody (etap III) o korzystnym stosunku objętościowym względem prekursora tytanu (TTiP) wynoszącym 35:1 z szybkością $0,5 \text{ mL/min}$.

Korzystnie mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od II do III poddaje działaniu sondy ultradźwiękowej w temperaturze 5°C .

Korzystnie mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapie IV poddaje działaniu sondy ultradźwiękowej w temperaturze 50°C .

Krótki opis figur rysunku

Wynalazek zostanie teraz bliżej przedstawiony w korzystnych przykładach wykonania na podstawie rysunku, na którym:

- Schemat 1 przedstawia sposób wytwarzania nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej;
- Schemat 2 przedstawia układ według wynalazku do realizacji sposobu według wynalazku;
- Schemat 3 przedstawia sonoreaktor szklany z płaszczem chłodzącym reaktora okrągłodennej kolby o pojemności 150 cm^3 ;
- Fig. 1 przedstawia dyfraktogramy otrzymanych materiałów według wynalazku (przykład 1 i 2);
- Fig. 2 przedstawia dyfraktogramy otrzymanych materiałów według wynalazku (przykład 3);
- Fig. 3 przedstawia dyfraktogramy otrzymanych materiałów według wynalazku (przykład 5);
- Fig. 4 przedstawia dyfraktogramy otrzymanych materiałów według wynalazku (przykład 6);
- Fig. 5 przedstawia wyniki aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów w modelowej reakcji fotokatalitycznej degradacji fenolu w fazie wodnej po 4 h naświetlania.

Szczegółowy opis przykładów wykonania wynalazku

Aparatura

Proces wytwarzania nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO_2 na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej prowadzono w sonoreaktorze szklanym z płaszczem chłodzącym reaktora okrągłodennej kolby o pojemności 150 cm^3 (Schemat 3). Układ, w którym prowadzono proces, pokazano na Schematach 1–2. Sonoreaktor szklany został wykonany w Pracowni Szklania Laboratorium w Instytucie Chemii Fizycznej PAN na podstawie naszego projektu. Jako źródło ultradźwięków użyto generatora (Q700 Sonicator) o następujących parametrach: częstotliwość 20 kHz , moc 700 W , wykorzystując mikrokońcówkę o średnicy 13 mm . Do podawania zawiesiny z prekursorem Ti oraz wody wykorzystano strzykawkową pompę infuzyjną (New Era Syringe Pump NE-1000) połączoną ze strzykawką jednorazową o objętości 20 ml z końcówką typu Luer (zielona i sterylna).

Użyte materiały

Nanocząstki TiO_2 wytworzono na powierzchni materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej, takiego jak STARBON-800 (Sigma Aldrich, CAS Number 1333-86-4) oraz materiał węglowy typu „biochar”, taki jak SWP700 (Soft Wood Pellets z UK Biochar Research Centre, Edinburgh) oraz komercyjny materiał węglowy, taki jak węgiel aktywny NORIT SX2 (POCH). Jako prekursora ditlenku tytanu użyto Tytanu (IV) izopropoksyd ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; TTiP) 98% (ACROS)). Jako kwas organiczny wykorzystano kwas cytrynowy 1 hydrat cz.d.a. Jako rozpuszczalnik wykorzystano 2-Propanol 99,7% (POCH). W etapie III wykorzystano wodę MilliPore.

Przykład wykonania układu według wynalazku przedstawiono na Schemacie 2, na których w sonoreaktorze szklanym 1 z płaszczem chłodzącym reaktora okrągłodennej kolby o pojemności 150 cm^3 umieszczona jest sonda ultradźwiękowa 2 z mikrokońcówką skierowaną zasadniczo ku dnu sonoreaktora 1 i zanurzoną w mieszaninie reakcyjnej na głębokość od $1,5$ do 2 cm . Kapilara teflonowa 3, która

jest połączona ze strzykawkową pompą infuzyjną 4 za pomocą strzykawki o objętości 20 mL 5 przechodzi przez otwór w sonoreaktorze 6. Sonoreaktor połączony jest z termostatem 7 dwoma króćcami wychodzącymi od sonoreaktora w celu zapewnienia przepływu wody do obiegu a w konsekwencji utrzymania temperatury 5°C oraz 50°C które są istotne podczas preparatyki według wynalazku.

Przykład 1

Niskotemperaturowa metoda wytwarzania nanometrycznego TiO₂ (25% wagowe TiO₂ względem nośnika węglowego) na powierzchni STARBON-800 za pomocą metody zol-żel wspomaganą ultradźwiękami o amplitudzie 48 μm oraz kwasem cytrynowym.

W I etapie preparatyki w sonoreaktorze umieszczono 0,5 g STARBON-800 materiału węglowego, który na wstępie został poddany oczyszczeniu (myty w wodzie MilliPore trzy razy pod rząd i suszony w temperaturze 110°C), dodano 100 mL 2-propanolu i poddano działaniu ultradźwięków (Q700 Sonicator) o amplitudzie 48 μm przez czas 30 minut a następnie po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej.

W kolejnym etapie preparatyki dodano 335,6 mg kwasu cytrynowego (stosunek molowy względem prekursora tytanu (TTiP) wynosi 1:1) rozpuszczonego w 20 mL 2-propanolu, a następnie sonoreaktor schłodzono do temperatury 5°C za pomocą termostatu i podano za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej 0,5 mL zawiesiny (1,6 mmol) prekursora tytanu (TTiP) w 10 mL 2-propanolu znajdującej się w strzykawce o objętości 20 mL z szybkością 0,5 mL/min, poddając jednoczesnemu działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm przez czas 10 min. w trybie pulsowym (5 sekund włączony, 5 sekund wyłączony) a następnie po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej.

W III etapie preparatyki sonoreaktor schłodzono do temperatury 5°C za pomocą termostatu i podano do sonoreaktora za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej 17,5 mL H₂O MilliPore (stosunek objętościowy wody względem prekursora tytanu (TTiP) wynosi 35:1) znajdującej się w strzykawce o objętości 20 mL z szybkością 0,5 mL/min, poddając jednoczesnemu działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm przez czas 10 min w trybie pulsowym (5 sekund włączony, 5 sekund wyłączony), a następnie po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej. W kolejnym etapie preparatyki, sonoreaktor ogrzano do temperatury 50°C za pomocą termostatu, a następnie poddano działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm przez czas 10 min w trybie pulsowym (5 sekund włączony, 5 sekund wyłączony), a następnie po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawiono na 72 godz. w temperaturze pokojowej. Po upływie w/w czasu mieszaninę reakcyjną przefiltrowano i wysuszono w temperaturze 110°C przez 5 h (Fig. 1).

Przykład 2

Przykład zrealizowano przy zachowaniu układu i parametrów z przykładu 1, przy czym jako materiał węglowy wykorzystano 0,5 g SWP700 (Soft Wood Pellets z UK Biochar Research Centre, Edinburgh) podając działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm oraz podając działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm w systemie ciągłym (bez pulsów w etapach od II do IV), (Fig. 1).

Przykład 3

Przykład zrealizowano przy zachowaniu układu i parametrów z przykładu 1, przy czym jako materiał węglowy wykorzystano 0,5 g SWP700 (Soft Wood Pellets z UK Biochar Research Centre, Edinburgh) podając działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm i dodatku kwasu octowego i kwasu szczawiowego w zastępstwie kwasu cytrynowego (Fig. 2).

Przykład 4

Przykład zrealizowano przy zachowaniu układu i parametrów z przykładu 1, przy czym jako materiał węglowy wykorzystano 0,5 g komercyjnego materiału węglowego (węgiel aktywny NORIT SX2 (POCH)) podając działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm.

Przykład 5

Przykład zrealizowano przy zachowaniu układu i parametrów z przykładu 1, przy czym jako materiał węglowy wykorzystano 0,5 g SWP700 (Soft Wood Pellets z UK Biochar Research Centre, Edinburgh) podając działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm i dodatku kwasu cytrynowego w różnych stosunkach molowych względem prekursora Ti (TTiP) (Fig. 3).

Przykład 6

Przykład zrealizowano przy zachowaniu układu i parametrów z przykładu 1, przy czym jako materiał węglowy wykorzystano 0,5 g SWP700 (Soft Wood Pellets z UK Biochar Research Centre, Edinburgh) podając działaniu ultradźwięków o amplitudzie 48 μm w różnych temperaturach prowadzenia

całego procesu preparatyki tj. 5°C, temperatura pokojowa, 50°C jak również bez dodatku kwasu cytrynowego (etap II), bez udziału ultradźwięków oraz cały proces od początku do końca w 1 dzień jak również wszystkie 4 etapy w 1 dzień (Fig. 4).

Charakterystyka otrzymanych materiałów

Skład fazowy otrzymanych kompozytów (Fig. 1–4) oraz średnie rozmiary krystalitów określono techniką dyfrakcji rentgenowskiej (Siemens D5000 diffractometer). W przykładach realizacji sposobu według wynalazku otrzymano nanometryczne krystaliczne cząstki TiO₂ na powierzchni STARBON-800 oraz SWP700 (Tabela 1). W przypadku wykorzystania komercyjnego materiału węglowego NORIT SX 2 (przykład 4) otrzymano amorficzny kompozyt (brak obecności faz krystalicznych pochodzących od TiO₂) nie aktywny fotokatalitycznie w modelowych reakcjach oczyszczania wody i powietrza.

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych kompozytów sprawdzono w modelowej reakcji oczyszczania wody ze związków fenolowych, przeprowadzając reakcję mineralizacji wodnego roztworu fenolu (50 ppm). W reakcji wykorzystano zestaw reakcyjny (J. C. Colmenares, P. Lisowski, D. Łomot, RSC Adv., 2013,3, 20186–20192) wyposażony w lampę UV 125W (Model RQ 3010, Photochemical Reactors Ltd., UK, długość fali = 365 nm). Wyniki wskazują, że uzyskane sposobem według wynalazku materiały kompozytowe mogą być wykorzystane w reakcji degradacji toksycznych związków fenolowych w wodzie, zapewniając stopień degradacji rzędu 40% po 4 h naświetlania (Fig. 5). Wyniki fotokatalitycznej degradacji wodnego roztworu fenolu w zakresie światła UV przedstawiono na Fig. 5. Warunki reakcji: początkowe stężenie fenolu = 50 ppm, temperatura = 30°C, ciśnienie atmosferyczne, czas naświetlania = 4 h, źródło światła = lampa UV 125 W.

Dodatkowo sprawdzono aktywność fotokatalityczną otrzymanych kompozytów w modelowej reakcji fotokatalitycznego utleniania metanolu w fazie gazowej. W reakcji wykorzystano zestaw reakcyjny (J.C. Colmenares, P. Lisowski. Polish patent application Nr P405094) wyposażony w lampę UV 125 W (Model RQ 3010, Photochemical Reactors Ltd., UK, długość fali = 365 nm). Wyniki wskazują, że uzyskane sposobem według wynalazku materiały kompozytowe mogą być wykorzystane w reakcji utleniania (mineralizacji) metanolu do CO₂ w fazie gazowej, zapewniając konwersję rzędu 30% ze 100% całkowitą mineralizacją (Tabela 2). Warunki reakcji: przepływ powietrza = 25 ml min⁻¹, przepływ metanolu = 1,5 µl min⁻¹, ciśnienie atmosferyczne, czas naświetlania = 4 h, źródło światła = lampa UV 125 W.

T a b e l a 1. Wielkości krystalitów i faza krystaliczna otrzymanych kompozytów według wynalazku.

Fotokatalizator	Rozmiar krystalitów [nm]	Faza krystaliczna
25%wt. TiO ₂ /SWP700_36 µm	6	Anataz
25%wt. TiO ₂ /SWP700_48 µm	7	Anataz
25%wt. TiO ₂ /SWP700_48 µm_ system_ciągły (bez pulsy)	8	Anataz
25%wt. TiO ₂ /SWP700_60 µm	10	Anataz
25%wt. TiO ₂ /SWP700_72 µm	8	Anataz
25%wt. TiO ₂ /STARBON-800_48 µm	6	Anataz
25%wt. TiO ₂ /NORIT_48 µm	-	-

T a b e l a 2. Wyniki aktywności fotokatalitycznej otrzymanych kompozytów w modelowej reakcji fotokatalitycznego utleniania metanolu w fazie gazowej po 4 h naświetlania.

Fotokatalizator	Konwersja metanolu [%]	Stopień mineralizacji [%]
25%wt. TiO ₂ /SWP700_36 μm	25.6	100
25%wt. TiO ₂ /SWP700_48 μm	29.3	100
25%wt. TiO ₂ /SWP700_48 μm_ system_ciągły (bez pulsy)	24.3	100
25%wt. TiO ₂ /SWP700_60 μm	27.6	100
25%wt. TiO ₂ /STARBON-800_48 μm	33.8	100
25%wt. TiO ₂ /NORIT_48 μm	-	-

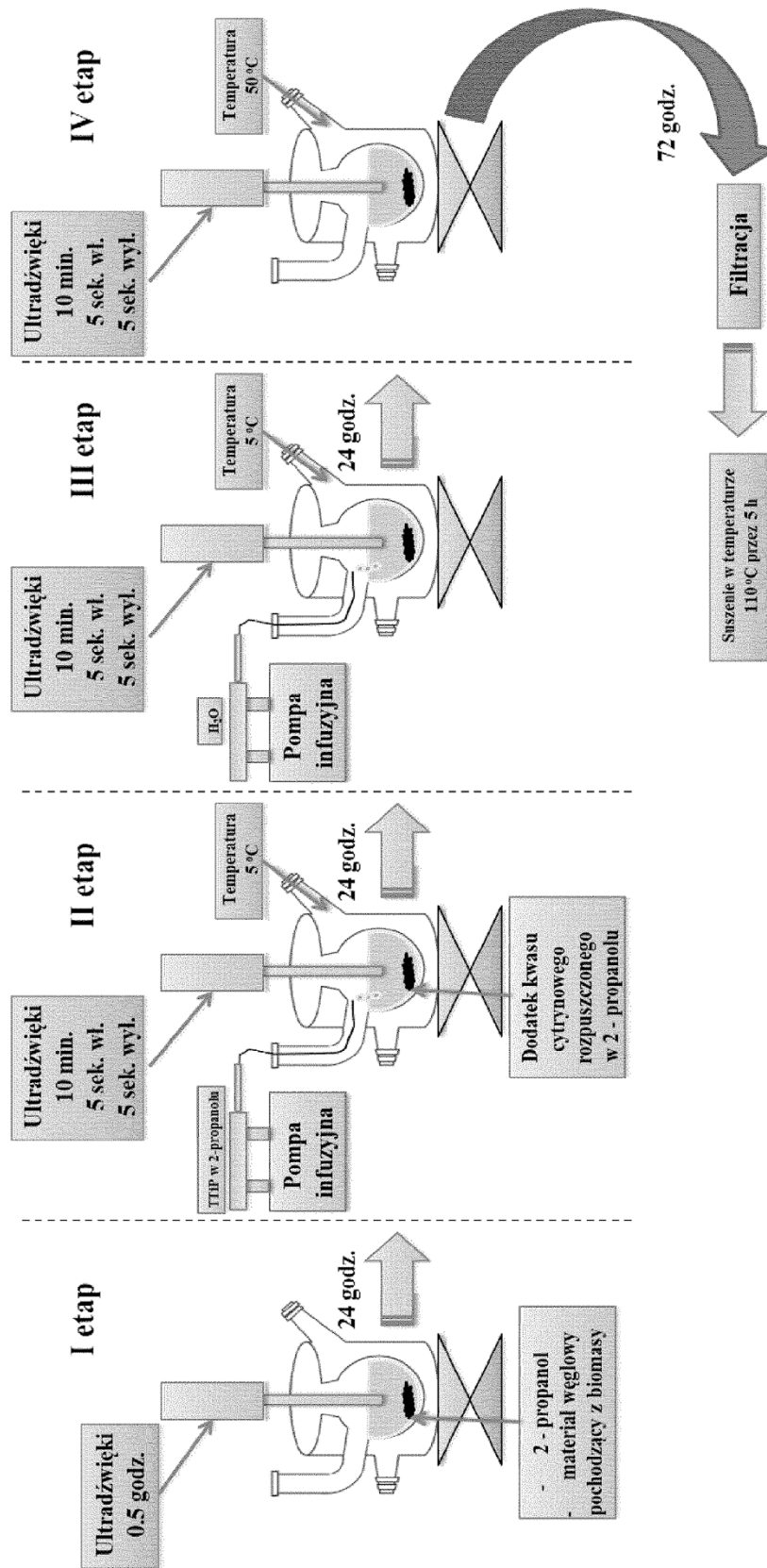
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanometrycznych krystalicznych cząstek TiO₂ na powierzchni materiału węglowego, pochodzącego z biomasy lignocelulozowej, **znamienny tym**, że prowadzi się go metodą zol-żel wspomaganą ultradźwiękami oraz z użyciem kwasu cytrynowego, w ten sposób że obejmuje następujące etapy:
 - a) w I etapie preparatyki w sonoreaktorze umieszcza się materiał węglowy o masie 0,5 g pochodzący z biomasy lignocelulozowej, wybrany z grupy obejmującej: mezoporowate podłoże węglowe, materiał węglowy typu biochar albo węgiel aktywny, dodaje się rozpuszczalnik organiczny o objętości 100 mL, który stanowi 2-propanol, i poddaje się działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz przez czas 20–40 minut; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 22–26 godz. w temperaturze pokojowej do następnego etapu preparatyki,
 - b) w II etapie preparatyki w sonoreaktorze umieszcza się kwas cytrynowy rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, który stanowi 2-propanol, a następnie sonoreaktor schładza się do temperatury 3–7°C, korzystnie za pomocą termostatu, w celu podania za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej zawiesiny prekursora tytanu w 2-propanolu, który stanowi Ti[OCH(CH₃)₂]₄, (TTiP), w rozpuszczalniku organicznym, który stanowi 2-propanol, w stosunku objętościowym 1:20, poddając jednoczesnemu działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz, przez czas 9–11 min w trybie pulsowym obejmującym 2–7 sekund włączony, 2–7 sekund wyłączony; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 22–26 godz. w temperaturze pokojowej do następnego etapu preparatyki, przy czym stosunek molowy kwasu cytrynowego względem prekursora tytanu wynosi 1:1,
 - c) w III etapie preparatyki sonoreaktor zostaje schłodzony do temperatury 3–7°C za pomocą termostatu w celu podania wody za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej w stosunku objętościowym 35:1 względem prekursora tytanu, poddając jednoczesnemu działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz przez czas 9–11 min w trybie pulsowym obejmującym 2–7 sekund włączony, 2–7 sekund wyłączony; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 22–26 godz. w temperaturze pokojowej do następnego etapu preparatyki,
 - d) w IV etapie preparatyki sonoreaktor zostaje ogrzany do temperatury 48–52°C za pomocą termostatu a następnie poddany działaniu ultradźwięków o amplitudzie od 36 μm do 72 μm i częstotliwości 20–1000 kHz przez czas 9–11 min w trybie pulsowym 2–7 sekund włączony,

2–7 sekund wyłączony; po zakończeniu działania ultradźwięków mieszaninę reakcyjną odstawia się na 70–74 godz. w temperaturze pokojowej a następnie filtruje i suszy w temperaturze 110°C przez 5 h.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od I do IV poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w etapie II $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, (TTiP), w 2-propanolu podaje się z szybkością nie przekraczającą 1 mL/min.
4. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że w etapie III wodę podaje się z szybkością nie przekraczającą 1 mL/min.
5. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że końcówka sondy ultradźwiękowej jest zanurzona w mieszaninie reakcyjnej, najkorzystniej na głębokość od 1,5 do 2 cm.
6. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że w mieszaninie reakcyjnej stosuje się 2-propanol, korzystnie w ilości 80–110 mL (etap I).
7. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od I do III odstawia się na 24 godz. w temperaturze pokojowej, a w etapie IV na 72 godz. w temperaturze pokojowej.
8. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 7, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od I do VI poddaje się działaniu ultradźwięków o amplitudzie w zakresie 36–72 μm .
9. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 8, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od II do VI poddaje się działaniu ultradźwięków w trybie pulsacyjnym, najkorzystniej 5 sekund włączony, 5 sekund wyłączony.
10. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 9, **znamienny tym**, że jako kwas organiczny dodawany do mieszaniny reakcyjnej stosuje się kwas cytrynowy (etap II) o korzystnym stosunku molowym względem prekursora tytanu, najkorzystniej stosuje się Tytan(IV) izopropoksyd ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, TTiP) 98%) wynoszący 1:1 i rozpuszczony w 2-propanolu.
11. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 10, **znamienny tym**, że nanoszenie nanocząstek TiO_2 na powierzchnię materiału węglowego pochodzącego z biomasy lignocelulozowej wymaga zastosowania ultradźwięków o amplitudzie z zakresu od 36 μm do 72 μm .
12. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 11, **znamienny tym**, że podaje się zawiesinę prekursora tytanu (TTiP) w 2-propanolu, najkorzystniej za pomocą strzykawkowej pompy infuzyjnej z szybkością 0,5 mL/min.
13. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 12, **znamienny tym**, że wymaga zastosowania wody (etap III) o korzystnym stosunku objętościowym względem prekursora tytanu (TTiP) wynoszącym 35:1 z szybkością 0,5 mL/min.
14. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 13, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapach od II do III poddaje się działaniu sondy ultradźwiękowej w temperaturze 5°C.
15. Sposób według któregoś z powyższych zastrz. od 1 do 14, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną znajdującą się w sonoreaktorze w etapie IV poddaje działaniu sondy ultradźwiękowej w temperaturze 50°C.

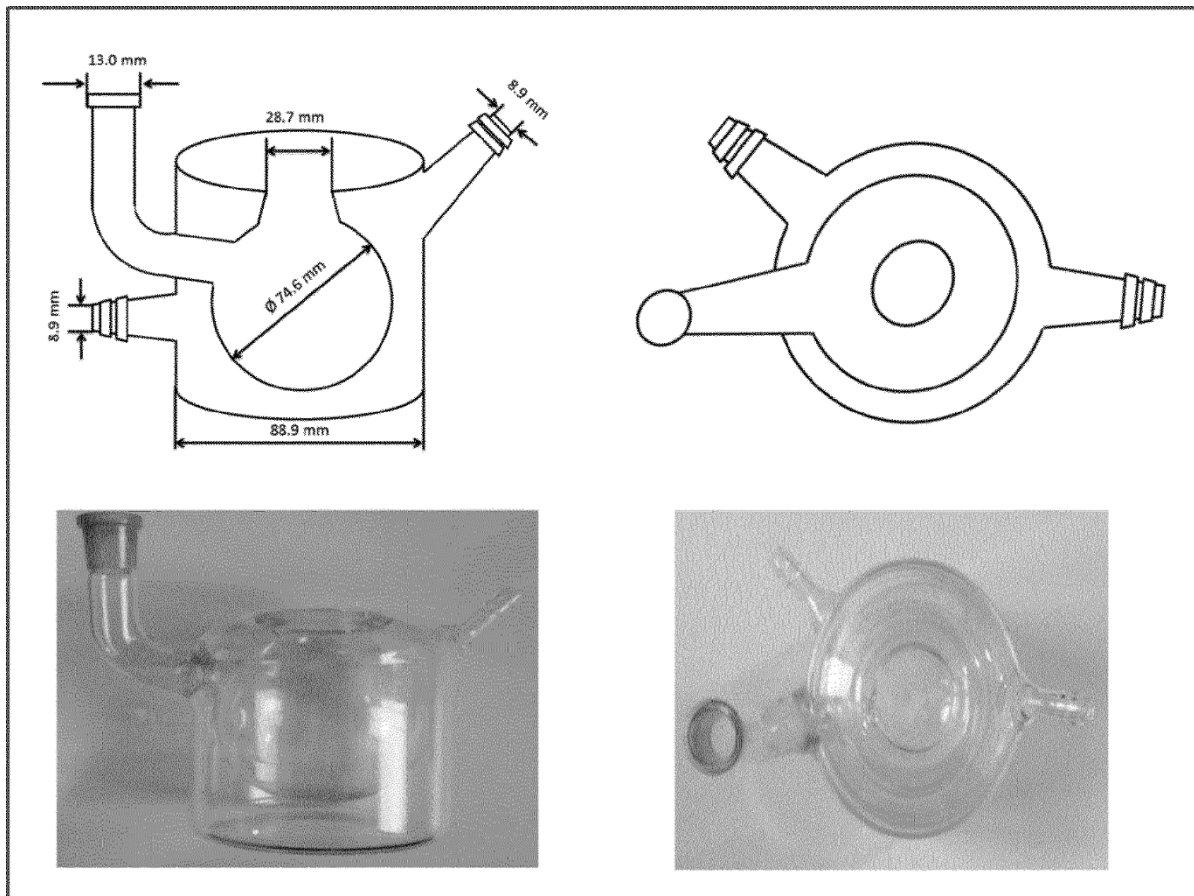
Rysunki



Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3

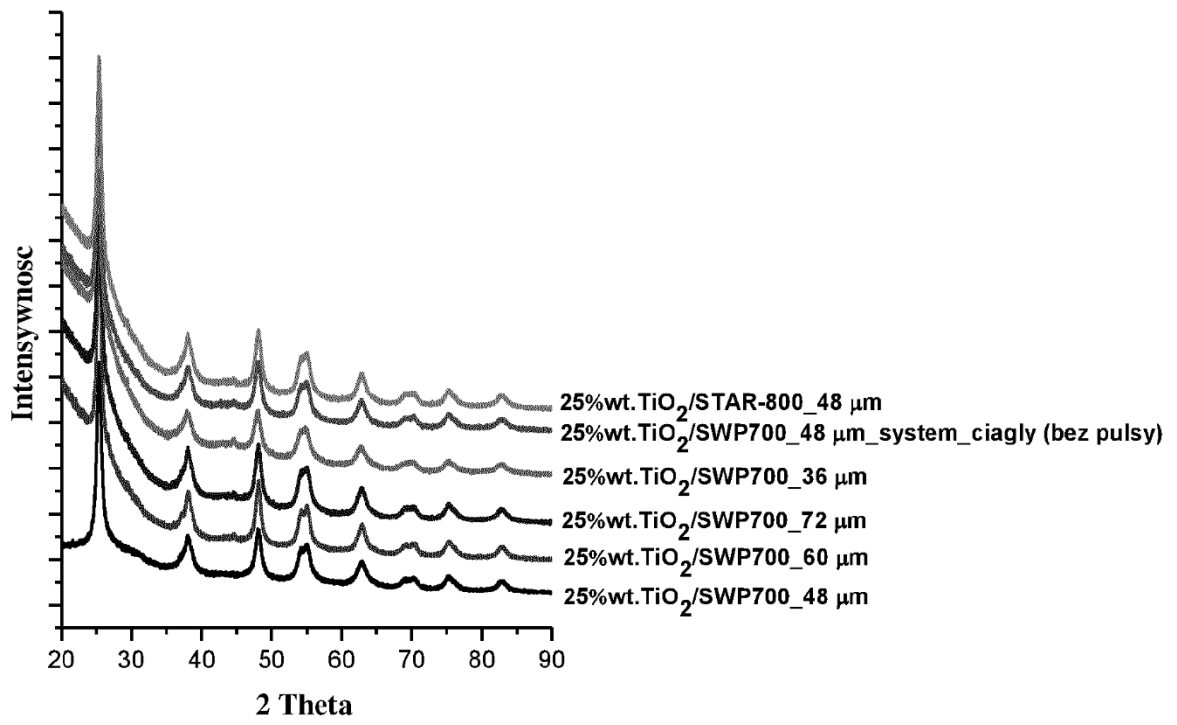


Fig. 1

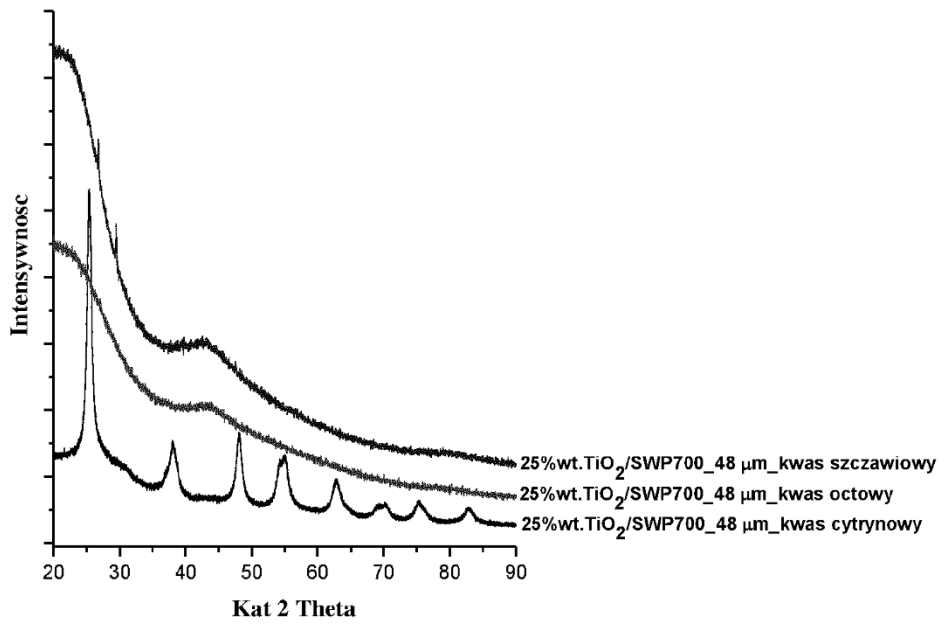


Fig. 2

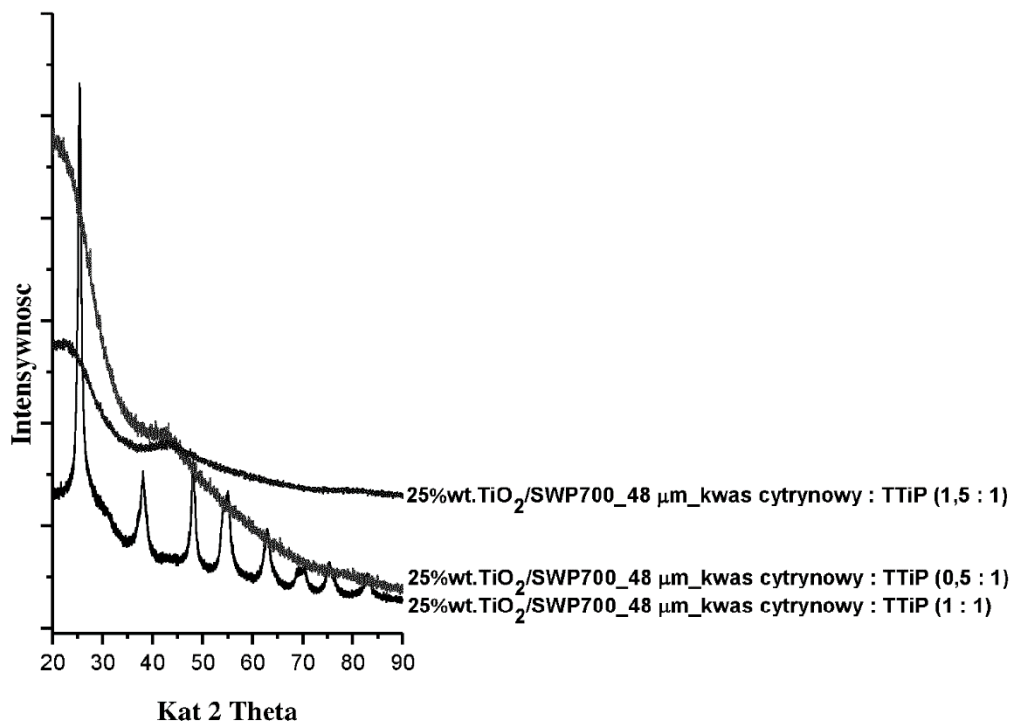


Fig. 3

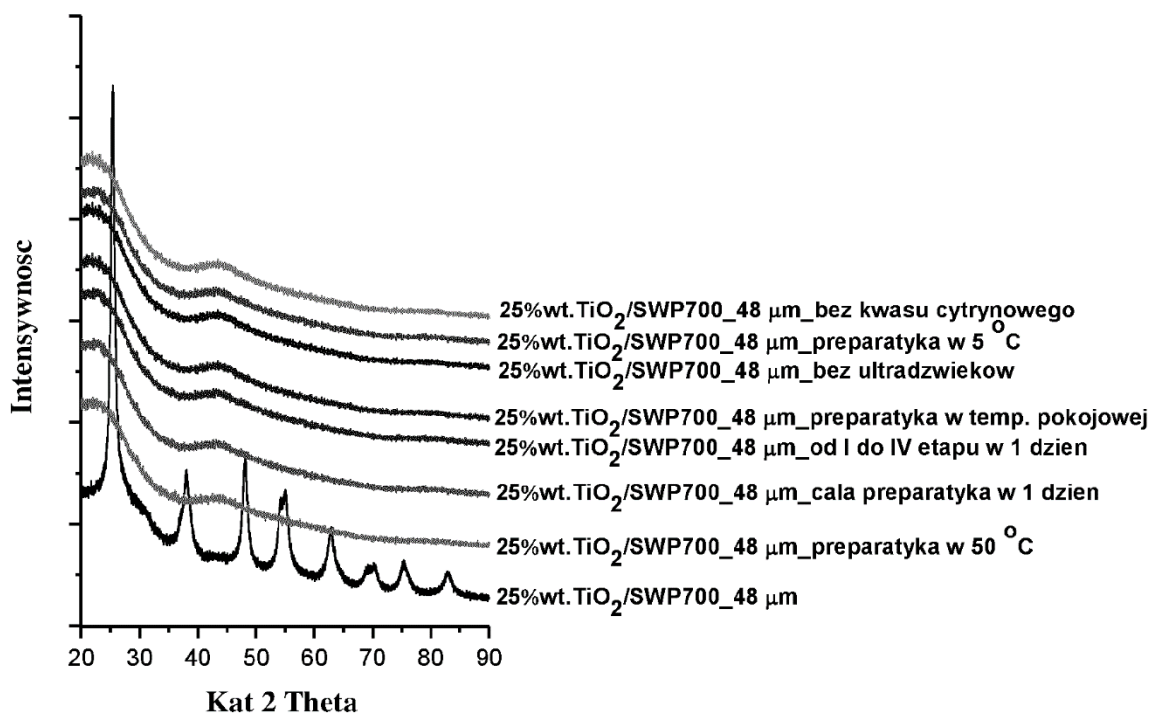


Fig. 4

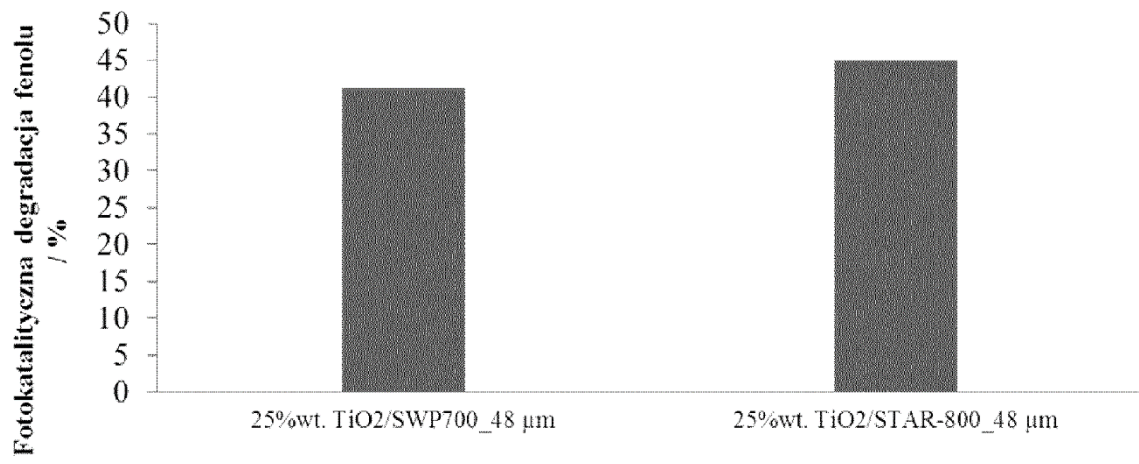


Fig. 5