

(19)



(10) **LT 6311 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **6311** (51) Int. Cl. (2016.01): **B01J 23/00**
B01J 27/00
B01J 35/00
B01J 37/00
B82B 3/00
- (21) Paraiškos numeris: **2014 143**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2014-12-17**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-07-25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2016-09-12**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Loreta TAMAŠAUSKAITĖ TAMAŠIŪNAITĖ, LT
Aldona BALČIŪNAITĖ, LT
Jolita JABLONSKIENĖ, LT
Virginija KEPENIENĖ, LT
Kornelija ANTANAVIČIŪTĖ, LT
Ina STANKEVIČIENĖ, LT
Aldona JAGMINIENĖ, LT
Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT
Eugenijus NORKUS, LT
- (73) Patento savininkas:
VMTI FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Milda TUMKEVIČIENĖ, Patentinių paslaugų centras, UAB, J. Basanavičiaus g. 11/1, LT-03108 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Metalo/grafeno katalizatoriaus gavimo būdas

- (57) Referatas:

Išradimas priskiriamas cheminiams procesams, būtent efektyvių Pt/grafeno katalizatorių gavimo būdai ir gali būti naudojamas įvairiose pramonės srityse, tokiose, kaip cheminių junginių sintezėje, kenksmingų medžiagų išmetimo dujų nukenksminime, alternatyvių energijos šaltinių, t. y. šarmiųjų polimerinių membranų kuro elementų gamyboje, vandenilio dujų gavime. Išradimo tikslas – katalizatorių, pasižyminčių pagerintu elektrokataliziniu aktyvumu su mažesnėmis Pt dalelėmis, gavimo būdas. Tikslas pasiekiamas tuo, kad pagal šį išradimą pasiūlytame katalizatoriaus gavimo būde, kur mišinį iš 0,05-0,5 masės % grafeno miltelių, 0,02-0,1 masės % H_2PtCl_6 , 0,039 iki 0,231 masės % $Co(II)$ druskos, 0,04-0,633 m. % $NaOH$, 99,9-99,0 masės % etilenglikolio, maišo ultragarsu 0,5-2 h, mikrobangų reaktoriuje apdoroja 140 - 200 °C temperatūroje 10 - 30 min, naudojant 300 - 850 W mikrobangų galingumą, maišo 100 - 500 aps/min, suformuoja Pt/grafeno katalizatorių, esant Pt:Co moliniams santykiams, lygiems 1:3, 1:10, 1:30 ir 1:50, ir kur gautame Pt/grafeno katalizatoriuje nusodintos Pt nanodalelės yra 1-3 nm dydžio.

Išradimas priskiriamas cheminiams procesams, būtent efektyvių Pt/grafeno katalizatorių gavimo būdui ir gali būti naudojamas įvairiose pramonės srityse, tokiose, kaip cheminių junginių sintezėje, kenksmingų medžiagų išmetimo dujų nukenksminime, alternatyvių energijos šaltinių, t. y. šarminių polimerinių membranų kuro elementų gamyboje, vandenilio dujų gavime.

Yra žinomi katalizatoriai, į kurių sudėtį įeina platina (Pt) ir auksas (Au). Nors taurieji metalai Pt ir Au plačiai taikomi kaip elektrokatalizatoriai natrio borhidrido, metanolio ar etanolio oksidacijos reakcijoms, tačiau jų panaudojimas praktiniams tikslams nėra perspektyvus dėl jų brangumo. Siekiant sumažinti naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu nesumažinant, o net padidinant jo aktyvumą, buvo pradėti tyrinėti Pt lydiniai su pereinamaisiais metalais – Ni, Co, Cu, Fe (A. Tegou, S. Papadimitriou, I. Mintsouli, S. Armanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, Rotating disc electrode studies of borohydride oxidation at Pt and bimetallic Pt–Ni and Pt–Co electrodes. *Catal. Today* 170 (2011) 126-133), (L. Yi, L. Liu, X. Liu, X. Wang, W. Yi, P. He, X. Wang, Carbon-supported Pt–Co nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: Electrocatalysis and fuel cell performance. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 12650-12658), (L. Yi, Y. Song, X. Liu, X. Wang, G. Zou, P. He, W. Yi. High activity of Au-Cu/C electrocatalyst as anodic catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 15775-15782).

Šio tipo bimetalinių katalizatorių gavimui naudojami įvairūs būdai: organinės sintezės (X. Zhang, K.-Y. Tsang, K.-Y. Chan, Electrocatalytic properties of supported platinum–cobalt nanoparticles with uniform and controlled composition. *J. Electroanal. Chem.* 573 (2004) 1-9), cheminės redukcijos, reduktoriumi naudojant natrio borhidridą (J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez, Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst. *J. Power Sources* 138 (2004) 56-60; Z. Liu, C. Yu, I. A. Rusakova,

D. Huang, P. Strasser, Synthesis of Pt₃Co Alloy Nanocatalyst via reverse micelle for oxygen reduction reaction in PEMFCs. Top. Catal. 49 (2008) 241-250), impregnavimo (P. Mania, R. Srivastava, P. Strasser, Dealloyed binary PtM₃ (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. J. Power Sources 196 (2011) 666-673), cheminiai (žiūr. JAV patentus 6,262,129 B1, 6,783,569 B2, 8,110,021 B2, 2011/0118111 A1, 6,967,183 B2).

Nors Pt yra vienas iš aktyviausių dehidrinimo katalizatorių organinių junginių elektrooksidacijos reakcijose, bet dėl jos brangumo naudojimas tampa nerentabilus ir neperspektyvus. Todėl keliama tikslai – sumažinti naudojamo tauraus metalo kiekį katalizatoriuje, tuo pačiu padidinant jo aktyvumą. Pastaruoju metu naudojama perspektyvi medžiaga – grafas, pasižymintis labai dideliu aktyviu paviršiaus plotu (2600 m²g⁻¹), ypatingomis fizikocheminėmis savybėmis, elektroniniu laidumu bei stabilumu.

Artimiausias siūlomam būdai yra Pt/grafeno katalizatoriaus gavimo būdas, kur mišinį iš 0,1 g grafeno miltelių, 0,04 ml 0,036 M H₂PtCl₆, 19 ml etilenglikolio (99 %), maišo ultragarsu 2 val. ir apdoroja 170°C temperatūroje mikrobangų reaktoriuje. Gautą mišinį filtruoja, praplauna acetonu, distiliuotu vandeniu ir džiovinama vakuuminėje krosnyje 80 °C 2 val. (M. Semaško, L. Tamašauskaitė–Tamašiūnaitė „Pt/TiO₂-GRAFENO NANOKOMPOZITŲ SINTEZĖ, CHARAKTERIZAVIMAS IR TAIKYMAS METANOLIO KURO ELEMENTUOSE“, Studentų moksliniai tyrimai 2012/2013). Tokiu būdu gauna Pt/grafeno nanokompozitus, kuriuose nusodintos Pt nanodalelės yra 4-7 nm dydžio.

Nors gautas katalizatorius ir pasižymi geru kataliziniu aktyvumu, tačiau Pt dalelės ant katalizatoriaus išliko didesnės nei norima dydžio.

Išradimo tikslas – katalizatorių, pasižyminčių pagerintu elektrokataliziniu aktyvumu su mažesnėmis Pt dalelėmis, gavimo būdas.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad pagal šį išradimą pasiūlytame katalizatoriaus gavimo būde, kur mišinį iš

0,05-0,5 m.% grafeno miltelių,

0,02-0,1 m.% H_2PtCl_6 ,

0,039 iki 0,231 m.% Co(II) druskos

0,04 – 0,633 m. % NaOH

99,9 – 99,0 m.% etilenglikolio,

maišo ultragarsu 0,5-2 h, mikrobangų reaktoriuje apdoroja 140 - 200 °C temperatūroje 10 - 30 min, naudojant 300 - 850 W mikrobangų galingumą, maišo 100 - 500 aps/min, suformuoja Pt/grafeno katalizatorių, esant Pt:Co moliniams santykiams, lygiems 1:3, 1:10, 1:30 ir 1:50, ir kur gautame Pt/grafeno katalizatoriuje nusodintos Pt nanodalelės yra 1-3 nm dydžio.

Įvedimas pereinamųjų metalų (Ni, Co, Cu) į Pt/grafeno katalizatorių pagerina gautų bimetalinių Pt-Ni, Pt/Co ir Pt/Cu katalizatorių aktyvumą metanolio, natrio borhidrido ir deguonies redukcijos reakcijoms lyginant su grynos Pt elektrodu ir su Pt/grafeno nanokompozitais.

Pt lydinių su pereinamaisiais metalais didesnę katalizinę aktyvumą sąlygoja PtM lydinų susidarymas bei Pt elektroninės struktūros pasikeitimas dėl pereinamojo metalo buvimo, Pt-Pt atstumo ir d-elektronų tankio platinoje.

Šiuo atveju siūlomas Co pridėjimas į Pt/grafeno katalizatorių padidina gauto PtCo/grafeno katalizatoriaus elektrokatalizinę aktyvumą, lyginant su Pt/grafeno katalizatoriumi ir yra žymiu mastu pigesnis, nes vietoj dalies Pt yra naudojamas Co.

PAVYZDYS:

Reakcijos mišinį iš 0,1 g grafeno miltelių, 0,25 ml 0,096 M H_2PtCl_6 , 0.6 ml 0,4 M CoCl_2 , 0,2-3,2 ml 1 M NaOH ir 18 ml etilenglikolio maišo ultragarsu 1 h. Po to įdeda į mikrobangų reaktorių ir apdoroja 170 °C temperatūroje 30 min, naudojant 700 W mikrobangų galingumą ir 300 aps/min maišymą. Susintetintą platinos-kobalto-grafeno katalizatorių filtruoja, praplauna acetonu, po to distiliuotu vandeniu ir džiovinama vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 valandas.

Tokiu būdu gautas platinos-kobalto-grafeno katalizatorius yra miltelių pavidalo. Keičiant CoCl_2 ir NaOH koncentracijas pradinį medžiagų mišinyje, suformuoja platinos-kobalto-grafeno nanokompozitus, esant Pt:Co moliniams santykiams 1:3, 1:10, 1:30 ir 1:50, o nusodintos Pt nanodalelės yra 1-3 nm dydžio.

Išmatuotos natrio borhidrido oksidacijos srovės tankio vertės ant PtCo/grafenas katalizatoriaus, kai Pt:Co molinis santykis yra 1:44, yra apie 24 kartus didesnės nei jos yra ant Pt/grafenas katalizatoriaus. PtCo/grafenas katalizatoriaus aktyvumą įvairių medžiagų (natrio borhidrido, etanolio ir kt.) oksidacijos reakcijoms apsprendžia PtCo/grafenas katalizatoriaus sudėtis, t.y. Pt:Co molinis santykis. Pvz., didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu natrio borhidrido oksidacijos reakcijai pasižymi PtCo/grafenas katalizatorius, kai Pt:Co molinis santykis yra 1:44, lyginant su katalizatoriais, esant Pt:Co moliniams santykiams 1:7 ir 1:22, kai, tuo tarpu, didžiausiu elektrokataliziniu aktyvumu etanolio oksidacijai šarminėje terpėje pasižymi PtCo/grafenas katalizatorius, esant Pt:Co moliniam santykiui 1:7, lyginant su katalizatoriais, kai Pt:Co molinis santykis yra 1:1 ir 1:44.

Paprastai mažesnio dydžio Pt dalelės pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu, todėl 1-3 nm dydžio Pt nanodalelių nusodinimas yra viena iš sąlygų, taip pat padidinančių PtCo katalizatoriaus aktyvumą (žr. lentelę).

Lentelė

Eil. Nr.	Katalizatorius	Pt:Co molinis santykis	Sintezės temperatūra, °C	Sintezės laikas, min	Pt dalelių dydis katalizatoriuje, nm	Pt įkrova katalizatoriuje, $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$	Pt aktyvus paviršiaus plotas, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1.	Pt/grafenas	–	170	0,5	4-7	125	21
2.	Pt/grafenas	–	270	0,5	10-30	100	6
3.	PtCo/grafenas	1:1	170	0,5	1-3	200	95
4.	PtCo/grafenas	1:3	170	30	1-3	200	120
5.	PtCo/grafenas	1:7	170	30	1-3	200	140
6.	PtCo/grafenas	1:22	170	30	1-3	200	97
7.	PtCo/grafenas	1:44	170	30	1-3	200	130
8.	PtCo/grafenas	1:50	170	30	1-3	200	80

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Metalo/grafeno katalizatoriaus gavimo būdas, apimantis mišinį iš grafeno, platinos junginio bei etilenglikolio, kurį maišo ultragarsu bei apdoroja mikrobangomis, plauna acetonu, po to distiliuotu vandeniu ir džiovina vakuuminėje krosnyje 80 °C temperatūroje 2 val., b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakcijos mišinį, susidedantį iš:

0,05-0,5 masės % grafeno miltelių,

0,02-0,1 masės % H_2PtCl_6 ,

0,039 iki 0,231 masės % Co(II) druskos,

0,04 – 0,633 masės % NaOH,

99,9 – 99,0 masės % etilenglikolio,

maišo ultragarsu 0,5-2 h, mikrobangų reaktoriuje apdoroja 140 - 200 °C temperatūroje 10 - 30 min., naudojant 300 - 850 W mikrobangų galingumą, maišo 100 - 500 aps/min. bei išskiria katalizatorių.

2. Būdas pagal apibrėžties 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad po pradinių medžiagų apdorojimo mikrobangomis, esant Pt:Co moliniams santykiams, lygiems 1:3, 1:10, 1:30 ir 1:50, nusodintos Pt nanodalelės yra 1-3 nm dydžio.