



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **423469**

(22) Data zgłoszenia: **15.11.2017**

(51) Int.Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(54) **Nanokompozyty hybrydowe o przestrzennej strukturze, sposób ich wytwarzania, nanostrukturalne czujniki zawierające jako materiał anodowy na elektrodzie pracującej nanokompozyty hybrydowe oraz zastosowanie tych nanokompozytów hybrydowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.05.2019 BUP 11/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ

POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

IZABELA STEFANOWICZ-PIĘTA, Warszawa, PL

PIOTR PIĘTA, Warszawa, PL

ROBERT NOWAKOWSKI, Warszawa, PL

AGNIESZKA LEWALSKA-GRACZYK, Ząbki, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Krystian Żygadło

Opis wynalazku

Dziedzina techniki

Przedmiotem wynalazku są nanokompozyty hybrydowe o przestrzennej strukturze posiadające w składzie grafitowy azotek węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$, sposób wytwarzania tych nanokompozytów, nanostrukturalne czujniki zawierające jako materiał anodowy na elektrodzie pracującej wspomniane nanokompozyty hybrydowe oraz zastosowanie nanokompozytów jako katalizatory anodowe do procesu elektrokatalitycznego utleniania związków organicznych $\text{C}_1\text{--C}_4$ (ang. *small organic molecules*, SMO), takich jak alkohole pierwszorzędowe w ogniwach paliwowych niskotemperaturowych.

Stan techniki

Obecnie systemy energetyczne i transport są oparte głównie na paliwach kopalnych, wśród których olej zajmuje pierwsze miejsce, co nie może być uznane jako podejście zrównoważonego rozwoju. Co więcej, ciągle obserwuje się wzrost emisji CO_2 wywołany przez człowieka, szczególnie w krajach rozwiniętych. Z tych względów zapewnienie dostaw energii i zmiana klimatu są dwoma głównymi zagrożeniami dotyczącymi przyszłości poruszonymi globalnie. Sektor energetyczny potrzebuje sposobu na zapewnienie źródeł energii potrzebnej do zrównoważonego rozwoju ekonomicznego jednocześnie redukując emisje [1]. Wiele wysiłków włożono w dywersyfikację źródeł energii i rozwój czystszej i uniwersalnego paliwa. Ostatnio wielu naukowców wskazuje na zalety paliw takich jak biogaz, biometanol, bioetanol otrzymanych z biomasy jako paliwa alternatywne [2]. Takie paliwa otrzymane z naturalnych źródeł mogą być przetwarzane w procesach chemicznych, włączając w to procesy katalityczne, w celu transformacji ich w inne wartościowe produkty, np. paliwa syntetyczne albo związki chemiczne o wysokiej wartości dodanej [3].

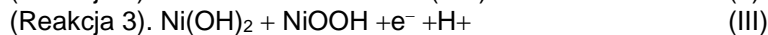
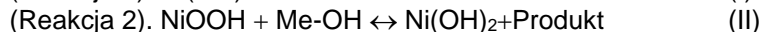
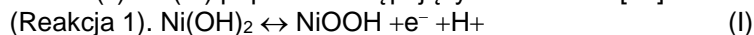
Produkcja wodoru z metanolu przy użyciu katalizatora jest obiecującą metodą pozyskiwania energii w bezpośrednich ogniwach metanolowych (ang. *direct methanol fuel cells*, DMFC) w urządzeniach przenośnych. W celu ekonomicznego zastosowania metanolu jako paliwo w DMFC wymagane jest użycie wystarczająco wydajnych, stabilnych, trwałych i niedrogich katalizatorów. Metanol jest produkowany komercyjnie z gazu syntezowego i używany na dużą skalę w produkcji wielu ważnych związków chemicznych [4]. Co więcej, metanol jest uważany za ekonomiczne i łatwo dostępne paliwo wytwarzane ze źródeł naturalnych, które może znaleźć zastosowanie w ogniwach paliwowych [1]. Dodatkowo, może być dostarczany za pomocą obecnej infrastruktury. Prowadzono intensywne badania nad bezpośrednim ogniwem metanolowym (ang. *direct methanol fuel cell*, DMFC) ze względu na możliwość zastosowania go w przenośnych urządzeniach elektronicznych i alternatywnych w pojazdach benzynowych [1]. Łączna wydajność DMFC zależy od kinetyki reakcji utleniania metanolu (ang. *methanol oxidation reaction*, MOR) na anodzie DMFC [1]. Katalizator anodowy oparty na platynie jest jednym z najbardziej intensywnie badanych materiałów w elektrokatalizie i często jest związany z kilkoma nieodłącznymi wadami, takimi jak wysoki koszt, ograniczone zasoby i zła tolerancja na zatrucie CO i HCO [5]. Osiągi tego katalizatora nie sprostają wymaganiom, jeśli chodzi o zastosowanie praktyczne ze względu na wolną kinetykę MOR i reakcji redukcji tlenu (ang. *oxygen reduction reaction*, ORR) [1, 5]. W celu rozwiązania tego problemu przez dekady podejmowano wiele wysiłków, żeby stworzyć nową klasę efektywnych katalizatorów. Te działania mają za zadanie podnieść efektywność utleniania metanolu i zastąpić metale szlachetne w celu redukcji całkowitego kosztu ogniw paliwowych, wspomagając tym samym przyszłe alternatywne technologie energetyczne (obecne użycie Pt jest wysokie, aż do $6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) [1, 5]. Do tej pory również inne metale szlachetne i przejściowe były używane razem z platyną jako dwu-, trzyskładnikowe i bardziej skomplikowane stopy [1, 5, 6]. Co więcej, kilka rodzajów hybrydowych materiałów typu metal/półprzewodnik wzbudziło zainteresowanie jako katalizatory anodowe poprawiające aktywność i stabilność reakcji zachodzących w ogniwach paliwowych [6]. Stop Pt , Ru i Ir , które uważa się za materiały oksofilowe, ułatwił dysocjację wody [7]. Stop Pt z Au wykazał podwyższoną aktywność w reakcji utleniania metanolu ze względu na niską energię wiązania CO [8]. Te stopy wykazały większą odporność na zatrucie produktami przejściowymi typu CO , jednak ich koszt, włączając produkcję, pozostaje wysoki, co ogranicza możliwość szerokiego zastosowania [1]. Nowe struktury elektronowe uzyskane dla stopów pierwiastków o bardzo wyraźnych cechach metalicznych (Cu , Ag , Au , Mn , Fe , Co , Ni , Pd , Pt), i pierwiastków o słabiej zaznaczonych cechach metalicznych (Be , Mg , Zn , Cd , Hg , Al , Ga , In , Si , Ge , Sn , Sb) silnie zwiększają aktywność elektrokatalityczną. Podłoże węglowe może znacząco zwiększyć wydajność katalizatora ze względu na pojemność adsorpcyjną [1, 5, 6].

Wśród badanych metali przejściowych najbardziej popularne są Co , Ni , Mn , Ce , Fe i Cu ze względu na niski koszt i potwierdzoną wysoką aktywność w wielu reakcjach [1]. Wykazano, że CeO_2

jest dobrym podłożem dla różnych form Pt, jednakże jego elektrochemiczne zastosowanie w reakcji utleniania metanolu jest ograniczone ze względu na małą powierzchnię właściwą [9].

Co ważne, nanocząstki Ni i Cu zyskały dużo uwagi ze względu na zwiększoną aktywność, stabilność i/lub selektywność w wielu reakcjach, takich jak reforming, rozkład, częściowe utlenianie, uwodornienie itp. Co więcej, nanocząstki Ni i Cu są obiecującymi materiałami, które mogą znaleźć zastosowanie jako półprzewodniki, urządzenia elektroniczne, optyczne i mechaniczne, a także sensory i materiały do zapisu danych ze względu na swoje unikalne właściwości. Fizyczne i chemiczne właściwości nanocząstek silnie zależą od ich rozmiaru i kształtu [1]. Do tej pory różne nanostruktury, takie jak nanorurki, nanowłókna, nanocząstki, nanokostki, nanopłatki, mikrosfery złożone z nanowarstw i nanosfery zyskały duże znaczenie ze względu na duży stosunek powierzchni do objętości, lepsze właściwości mechaniczne oraz łatwo kontrolowalne i nowe właściwości fizyczne [10]. Pomimo ich obiecujących właściwości przewodnictwo elektryczne materiałów nanostrukturalnych powinno być poprawione w celu komercyjnego zastosowania. Jednym z rozwiązań jest skuteczna kontrola rozmiaru i morfologii nanostruktur, a także ich rozmieszczenia na podłożu węglowym, takim jak węgiel, nanorurki węglowe, warstwy grafenu itp., stanowiącym materiał anodowy w ogniwach paliwowych [11].

Z drugiej strony, aby otrzymać wyższą aktywność elektrokatalityczną i wytrzymałość materiałów opartych na węglu, zaproponowano technikę domieszkowania ich azotem, gdzie azot jest obecny jako domieszka typu n. Grafitowy azotek węgla (g-C₃N₄) jest typowym warstwowym materiałem złożonym z uporządkowanych podjednostek heptazykowych połączonych przez współpłaszczyznowe trzeciorzędowe grupy aminowe tworzące strukturę dwuwymiarową. Może być on uznany za N-podstawioną odmianę grafitu (z najwyższą zawartością azotu) złożoną z π -sprzężonych płaszczyzn grafitowych utworzonych z atomów węgla i azotu o hybrydyzacji sp² [12]. Jako analog grafitu materiał g-C₃N₄ zdobył wiele uwagi ze względu na swoje unikalne właściwości elektroniczne i optyczne, które mogą zostać wykorzystane w przemianach optoelektronicznych, utlenianiu węglowodorów, w ogniwach paliwowych i sensorach [12]. Oddziaływania van der Waalsa pomiędzy sąsiednimi warstwami C-N posiadającymi silne wiązania kowalencyjne (zbudowanymi z tetragonalnych pierścieni C-N) wpływają na stabilność materiału pod działaniem światła i w przedziale pH 0–14. Co ważne, oprócz chemicznej i termicznej stabilności, g-C₃N₄ jest tanim materiałem [9]. Jednakże niska przewodność elektryczna wynikająca z porowatej mikrostruktury wewnętrznej tego materiału obniża jego atrakcyjność w zastosowaniu w dziedzinie urządzeń elektrochemicznych. Również aktywność, włączając fotoaktywność g-C₃N₄, jest ograniczona ze względu na powierzchnię właściwą i szybką rekombinację par elektron-dziura [13]. Rekombinacja ta może być zmniejszona poprzez dekorowanie materiału nanocząstkami lub tworzenie heteropojłączeń w półprzewodnikach, tzn. łączenie półprzewodników o różnych przerwach energetycznych i odpowiednim położeniu pasm energetycznych [14]. Zatem dobór odpowiednich nanocząstek pod względem składu chemicznego oraz morfologii (kształtu i rozmiaru) pozwoliłby na precyzyjne dopasowanie przerw i pasm energetycznych danego materiału i otrzymanie satysfakcjonującej szybkości rekombinacji par elektron-dziura, a w efekcie opracowanie czujnika aktywnego i selektywnego dla danej reakcji elektrochemicznej. Wcześniejsze badania nad NiO elektroosadzonym na wielościennych nanorurkach węglowych (NiO/MWCNT) wyjaśniły reakcję elektrochemicznego utleniania metanolu z udziałem Ni(II) i Ni(III) poprzez następujący mechanizm [15]:



Reakcja (I) odpowiada potencjałowi ~0,4 V, w którym tworzy się Ni(III). Zaproponowano, że przy tym potencjale utlenianie metanolu przejawia się jako umiarkowany wzrost gęstości prądu. To jasno wskazuje, że w tym procesie Ni bierze bezpośredni udział w elektrokatalitycznym utlenianiu metanolu. W rejonie potencjału ~0,6 V, w którym tylko Ni(III) występuje na powierzchni elektrody, zwykle obserwowano nowy anodowy pik o dużej intensywności w porównaniu z poprzednim (Reakcja III). Wysokość tego piku rośnie liniowo wraz ze wzrostem stężenia metanolu w roztworze, wskazując, że dotyczy on procesu, w którym bierze udział metanol, co jest zgodne z otrzymanymi wynikami. Wywnioskowano, że utlenianie metanolu zachodzi po całkowitym utlenieniu Ni(II) do Ni(III) podczas transformacji Ni(II)-Ni(III)-Ni(II) przy zmianie potencjału. W związku z tym sugerowana wcześniej katalityczna rola Ni(III) w utlenianiu metanolu została udowodniona. Czujniki posiadające w swoim składzie nanorurki węglowe oprócz wspomnianej ograniczonej aktywności spowodowanej niską przewodnością elektryczną są w dodatku zdecydowanie nieekonomiczne ze względu na skomplikowaną technikę otrzymywania nanorurek oraz ich cenę. Zatem

korzystna byłaby zamiana materiału węglowego na tańszy, który zapewniałby dodatkowo wysoką dyspersję nieszlachetnego metalu przejściowego (NMP). Wysoka dyspersja nieszlachetnego metalu przejściowego NMP (ang. *non-precious transition metal*) podyktowana jest mniejszą ilością zużycia samego NMP (tańsze koszty samego czujnika) oraz wysoką dyspersją miejsc aktywnych katalitycznie, w tym wypadku NMP, co wpływa na wysoką aktywność katalizatora i wyższe osiągi gęstości prądu uzyskane w odpowiedzi czujnika. Dodatkowo zastosowanie materiału generującego spontanicznie elektrony w paśmie przewodnictwa wpłynęłoby korzystnie na wzrost wydajności elektrochemicznego utleniania metanolu i spowodowałoby dodatkowy wzrost gęstości prądu czujnika.

Z danych laboratoryjnych, w wyniku naświetlania elektrody zbudowanej z elektrody platynowej Pt/g-C₃N₄ światłem widzialnym (>400 nm), pokazano, że g-C₃N₄ może być wzbudzony generując spontanicznie elektrony (eCB-) w paśmie przewodnictwa i dziury elektronowe (hVB+) w paśmie walencyjnym. Dla Pt naniesionej na grafitowy azotek węgla Pt/g-C₃N₄ otrzymano wyniki w reakcji utleniania metanolu: gęstość prądu w zakresie 20–570 J/mA · mg⁻¹. Elektrochemiczne utlenianie metanolu zachodziło w zakresie potencjałów od -0,5 do -0,05 V. Opór przeniesienia ładunku mieścił się w zakresie 5–25 KΩ. Uważa się, że dziury mają właściwości oksydacyjne i mogą reagować z zaadsorbowanymi na powierzchni OH⁻/H₂O tworząc silnie utleniające rodniki wodorotlenkowe (OH⁻) [9]. Zaadsorbowane cząsteczki metanolu na powierzchni katalizatora mogą być również utlenione przez rodniki wodorotlenkowe w wyniku fotokatalitycznej reakcji utleniania metanolu [9]. Według doniesień często następuje szybka rekombinacja par elektron-dziura i tylko ułamek dziur jest dostępny, żeby brać udział w procesie fotokatalitycznym. Elektroda ta jednak zawiera metal szlachetny, Pt, co sprawia, że koszt czujnika opartego o taki metal byłby wysoki. Dodatkowo jej aktywność w reakcji elektrochemicznego utleniania metanolu jest niewystarczająca. Na platynie adsorbuje się mocno tlenek węgla, CO, który jest produktem reakcji elektrochemicznej, powodując zatrucie katalizatora i jego dezaktywację.

Dodatkowo znany sposób wytworzenia dwuwymiarowych (2D) nanowarstw grafitowego azotku węgla g-C₃N₄ [14] wymaga użycia kwasu solnego, HCl, który w trakcie wygrzewania otrzymanego materiału w wysokiej temperaturze ulega rozkładowi, pozostawiając w strukturze układów pierścieni heptazyonowych chlor, co wpływa niekorzystnie na aktywność otrzymanych warstw katalitycznych: silna adsorpcja chloru na powierzchni miejsc aktywnych katalitycznie prowadzi do zatrucia katalizatora, co prowadzi do utraty liczby miejsc aktywnych katalitycznie w danym procesie lub do zmiany pożądanej ścieżki, jaką przebiega reakcja z otrzymaniem pożadanego produktu.

Niniejszy wynalazek dotyczy unikalnego podejścia w rozwoju stabilnych, niedrogich i aktywnych materiałów anodowych i ultracienkich nanowarstw g-C₃N₄.

Przedmiotem wynalazku są nanokompozyty hybrydowe o przestrzennej strukturze obejmujące ultracienkie nanowarstwy grafitowego azotku węgla g-C₃N₄ domieszkowanego materiałem przewodzącym stanowiącym nanostruktury wyłącznie nieszlachetnych metali przejściowych, przy czym nieszlachetne metale przejściowe stanowią nikiel lub miedź.

Wówczas, korzystnie, nanokompozyty niklowo-miedziowe Cu-Ni/g-C₃N₄ występują w postaci nanopasków lub mikropasków o długości w zakresie 50 nm–5 μm, korzystnie o średniej długości 2 μm i grubości w zakresie 20 nm–200 nm, korzystnie wynoszącej 130 nm.

Korzystnie nanokompozyty miedziowe Cu/g-C₃N₄ występują w postaci nanopłatków umiejscowionych pomiędzy dwuwymiarowymi warstwami g-C₃N₄ i o średnicy w zakresie 250–600 nm, korzystnie 570 nm oraz o grubości w zakresie 5–50 nm, korzystnie wynoszącej 20 nm.

Korzystnie nanokompozyty niklowe Ni/g-C₃N₄ występują w postaci nanocząstek o średnicy w zakresie 1–5 nm, korzystnie wynoszącej 1,5 nm.

Korzystnie nanocząstki niklu, Ni, w nanokompozycie niklowym Ni/g-C₃N₄ są równomiernie zdypergowane w dwuwymiarowym warstwowym materiale grafitowego azotku węgla g-C₃N₄.

Korzystnie nanowarstwy grafitowego azotku węgla g-C₃N₄ mają grubość zawierającą się w zakresie 1–25 nm, korzystnie wynoszącą 1–5 nm.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania nanokompozytów o przestrzennej strukturze złożonych z ultracienkich nanowarstw grafitowego azotku węgla g-C₃N₄ domieszkowanego materiałem przewodzącym stanowiącym nanostruktury wyłącznie nieszlachetnych metali przejściowych określonych w pierwszym przedmiocie wynalazku, w którym najpierw pH wodnego roztworu mocznika dostosowuje się do zakresu 4,0–5,5 przy pomocy kwasu azotowego, następnie wygrzewa się wodny roztwór mocznika przy zachowaniu szybkości grzania w zakresie 2°C–5°C · min⁻¹ z uzyskaniem dwuwymiarowego grafitowego azotku węgla g-C₃N₄, który następnie poddaje się modyfikacji wodnymi roztworami soli nieszlachetnych metali przejściowych, przy czym sole te stosuje się w postaci uwodnionych

soli azotowych (V) stabilizowanych borowodorkiem sodu, przy czym stosuje się nieszlachetne metale przejściowe nikiel lub miedź.

Korzystnie stosuje się uwodniony azotan (V) miedzi w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 10 : 1.

Korzystnie stosuje się uwodniony azotan (V) niklu w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 12,5 : 1.

Korzystnie stosuje się jednocześnie uwodniony azotan (V) miedzi w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 10 : 1 oraz uwodniony azotan (V) niklu w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 12,5 : 1, oba roztwory w stosunku objętościowym 1 : 1.

Korzystnie stosuje się wodny roztwór mocznika o stężeniu w zakresie 2,5–5,75 mol · dm⁻³.

Wynalazek obejmuje również nanostrukturalne czujniki zawierające jako materiał anodowy na elektrodzie pracującej stanowiącej podłoże P nanokompozyty hybrydowe w postaci ich mieszanin z kopolimerem syntetycznym tworzące warstwy katalityczne WK, przy czym nanokompozyty mają strukturę przestrzenną obejmującą ultracienkie nanowarstwy grafitowego azotku węgla g-C₃N₄ domieszkowanego materiałem przewodzącym stanowiącym nanostruktury wyłącznie nieszlachetnych metali przejściowych określone w zastrz. 1, nieszlachetnymi metalami przejściowymi są nikiel lub miedź.

Korzystnie stosunek w mieszaninie nanokompozytu hybrydowego do kopolimeru syntetycznego mg/μL jest następujący: 4–1 : 10–25, korzystnie 2,5–2 : 10–15, korzystnie 2 : 10.

Korzystnie kopolimer syntetyczny jest kopolimerem tetrafluoroetenu i perfluorowanego oligowinyloвого eteru z resztą sulfonową.

Korzystnie podłoże P stanowi węgiel szklisty lub grafit.

Korzystnie grubość warstwy katalitycznej D_{WK} zależy od typu użytego nanokompozytu i zawiera się w odpowiednich zakresach: 20–500 nm w przypadku nanokompozytu Cu/g-C₃N₄, 20–100 nm w przypadku nanokompozytu Cu-Ni/g-C₃N₄ oraz 10–15 nm w przypadku nanokompozytu Ni/g-C₃N₄.

Korzystnie czujniki są typu on/off.

Wynalazek dotyczy też zastosowania nanokompozytów określonych powyżej jako katalizatorów anodowych do procesu elektrokatalitycznego utleniania związków organicznych C₁–C₄, takich jak alkohole pierwszorzędowe, w ogniwach paliwowych niskotemperaturowych.

Korzystnie powyższa funkcja katalityczna zostaje wzmocniona w warunkach naświetlania światłem widzialnym.

Korzystnie związek organiczny stanowi metanol.

Wynalazek zostanie teraz przedstawiony za pomocą figur.

fig. 1 ilustruje strukturę zintegrowanego czujnika z nanostrukturalną warstwą katalityczną,

fig. 2 ilustruje widok w przekroju płaszczyzną ABC czujnika w którym: **(a)** warstwa katalityczna zawiera nanokompozyt Cu/g-C₃N₄, w którym faza aktywna w postaci nanostruktur miedzi i/lub jej tlenków jest w formie nanopłatków; **(b)** warstwa katalityczna zawiera nanokompozyt Cu-Ni/g-C₃N₄, w którym faza aktywna w postaci nanostruktur ich tlenków jest w formie nanopasków; **(c)** warstwa katalityczna zawiera nanokompozyt Ni/g-C₃N₄, w którym faza aktywna w postaci nanostruktur niklu i/lub jego tlenków jest w formie nanocząstek,

fig. 3 ilustruje zdjęcia SEM **(a)** g-C₃N₄, **(b)** Cu-Ni/g-C₃N₄, **(c)** Cu/g-C₃N₄, **(d)** Ni/g-C₃N₄,

fig. 4 ilustruje odpowiednio: krzywe CV **(a, b, c, d)** i wykresy Nyquista **(a', b', c', d')** dla elektrod GC zmodyfikowanych **(a, a')** Cu/g-C₃N₄, **(b, b')** Cu-Ni/g-C₃N₄ i **(c, c')** Ni/g-C₃N₄, **(d, d')** g-C₃N₄ przy stężeniach MeOH 0; 0,5, 1, 2, 3 M w 1 M NaOH,

fig. 5 ilustruje porównanie (a) krzywej CV i (b) wykresu Nyquista elektrody GC modyfikowanej katalizatorami Ni/CN (krzywa 3), CuNi/CN (krzywa 2) i Cu/CN (krzywa 1) zarejestrowanych dla 3,0 M metanolu w 1 M NaOH. CV wykonano z częstotliwością skanowania 50 mV*s⁻¹. Widma impedancyjne EIS zostały zebrane przy potencjale 0,5 V. W przybliżeniu pokazano **(a)** krzywe CV pokazujące początek utleniania metanolu, **(b)** wykresy Nyquista pokazujące szczegółowo krzywe EIS dla elektrody GC modyfikowanej Ni/g-C₃N₄,

fig. 6 ilustruje gęstość prądu w zależności od czasu dla elektrody GC modyfikowanej filmami różnych katalizatorów (Ni/g-C₃N₄, Cu-Ni/g-C₃N₄, Cu/g-C₃N₄) przy E = 0,5 V vs. Ag/AgCl w 3,0 M metanolu i 1 M NaOH, zaś

fig. 7 ilustruje krzywe zależności fotoprądu od czasu zarejestrowane przy stałym potencjale 0,5 V vs. Ag/AgCl podczas cykli on/off przy naświetleniu światłem widzialnym o długości fali < 400 nm dla elektrod pracujących modyfikowanych Ni/g-C₃N₄, Cu-Ni/g-C₃N₄ i Cu/g-C₃N₄.

Korzystne przykłady wykonania wynalazku

Aparatura

Zdjęcia skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*) uzyskano używając skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową (z ang. *field emission scanning electron microscope*, FE-SEM) model FEI Nova NanoSEM 450 Series w wysokiej próżni (ok. 10^{-6} mbar). Próbki proszkowe umieszczono na typowym stoliku w celu precyzyjnego umieszczenia ich pod kolumną elektronową i ich zobrazowania. Obrazy zebrano za pomocą detektora wewnątrzsoczewkowego elektronów wtórnych (ang. *through the lens detector*, TLD) stosując pierwotną wiązkę o energii 10 keV i odległość od końca kolumny wynoszącą 4,8 mm. Wszystkie zdjęcia uzyskano przy długim czasie akwizycji (20 μ s) typowo 30 sekund na obraz po wybraniu odpowiedniej do badania części próbki.

Eksperymenty elektrochemiczne, wliczając voltamperometrię cykliczną (CV), elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) i chronoamperometrię, wykonano na aparacie elektrochemicznym VSP firmy BioLogic Science Instruments. Do kontroli urządzenia użyto oprogramowania EC-Lab tego samego producenta. Wszystkie eksperymenty wykonano w 1 M NaOH w atmosferze argonu w temperaturze otoczenia (20 ± 1) $^{\circ}$ C. W pomiarach użyto celi elektrochemicznej składającej się z 3 elektrod. Jako elektrody pracującej, dodatkowej i elektrody odniesienia użyto odpowiednio szklatego węgla, drutu platynowego i Ag/AgCl/KCl_{nasyc} o średnicy 4 mm. Pomiar CV wykonano w zakresie potencjałów od 0,00 do 0,80 V vs. Ag/AgCl przy częstotliwości skanowania 50 mV \cdot s⁻¹. Przed pomiarami EIS stan równowagi uzyskano przykładając potencjał 0,60 V przez 30 s. Po tym czasie pomiary wykonywano przy amplitudzie napięcia 5 mV w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 10 mHz.

Odczynniki i materiały

Mocznik, kwas azotowy (V), uwodniony azotan (V) miedzi (II) Cu(NO₃)₂ \cdot 3H₂O, uwodniony azotan (V) niklu (II) Ni(NO₃)₂ \cdot 6H₂O, wodorotlenek sodu NaOH, drut platynowy o średnicy 4 mm zakupiono w firmie Sigma-Aldrich. Roztwór Nafionu zakupiono w firmie Ion Power GmbH. Jako elektrody dodatkowej i elektrody odniesienia użyto, odpowiednio, drutu platynowego i Ag/AgCl/KCl_{nasyc}.

W poniższych procesach Przykładu 1, 2, 3 nanostruktury Ni, Cu i Cu-Ni zostały wytworzone i równomiernie osadzone w ultracienkim dwuwymiarowym (2D) polimerze, grafitowym azotku węgla g-C₃N₄ jako faza aktywna wytworzonych nanokompozytów:

Przykład 1 – Sposób przygotowania nanostrukturalnego kompozytu: hybrydowego nanokatalizatora: Cu/g-C₃N₄.

Dwuwymiarowe (2D) nanowarstwy grafitowego azotku węgla g-C₃N₄ zostały zsyntezowane metodą polimeryzacji termicznej z użyciem mocznika jako prekursora polimeru węglowego. Mocznik (>97% Sigma-Aldrich) został utarty w moździerzu i rozpuszczony w wodzie (Milipore, ultrapure) w stosunku 1 : 1,5 \cdot 10⁻⁵ (g mocznika : L wody). pH roztworu dostosowano do 4–5,5 przy użyciu 1 M kwasu azotowego (V). Następnie roztwór mocznika suszono w 60 $^{\circ}$ C przez 12 h, po czym przeniesiono do aluminiowego tygla z pokrywką. Prekursor podgrzano do 55 $^{\circ}$ C w piecu muflowym z szybkością grzania wynoszącą 5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹. Docelową temperaturę utrzymywano przez 2 h, otrzymując ultracienkie nanowarstwy g-C₃N₄ o grubości 2–7 nm. Metodyka otrzymania grafitowego azotku węgla została oparta o użycie kwasu azotowego do kontroli pH, który korzystnie wpłynął na czystość otrzymanego polimeru węglowego stanowiącego grafitowy azotek węgla g-C₃N₄ w postaci dwuwymiarowych (2D) nanowarstw i w konsekwencji wpłynął korzystnie na aktywność otrzymanych materiałów hybrydowych.

0,5 g g-C₃N₄ zdyspergowano w 175 ml wody i mieszano przez 10 min, a następnie dodano wodny roztwór Cu(NO₃)₂ \cdot 3H₂O (200 mg soli w 20 ml wody). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 18 godzin w temperaturze pokojowej. Po 18 godzinach dodano 1 g borowodoru sodu i mieszano przez kolejne 16 godzin w temperaturze 50 $^{\circ}$ C, a następnie roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej. Nanokompozyt (katalizator) Cu/g-C₃N₄ zebrano przez odwirowanie, a następnie przemyto czterokrotnie metanolem (30 ml) i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w 60 $^{\circ}$ C.

Przykład 2 – Sposób przygotowania nanostrukturalnego kompozytu: hybrydowego nanokatalizatora: Ni/g-C₃N₄.

Polimer węglowy stanowiący grafitowy azotek węgla g-C₃N₄ w postaci dwuwymiarowych (2D) nanowarstw wytworzono analogicznie jak w Przykładzie 1. Następnie 0,5 g g-C₃N₄ zdyspergowano w 175 ml wody i mieszano przez 10 min, a następnie dodano wodny roztwór Ni(NO₃)₂ \cdot 6H₂O (248 mg soli w 20 ml wody). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 18 godzin w temperaturze pokojowej. Po 18 godzinach dodano 1 g borowodoru sodu i mieszano przez kolejne 18 godzin w temperaturze 60 $^{\circ}$ C, a następnie roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej. Nanokompozyt (katalizator) zebrano przez

odwirowanie, a następnie przemyto czterokrotnie metanolem (30 ml) i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w 60°C.

Przykład 3 – Sposób przygotowania nanostrukturalnego kompozytu: hybrydowego nanokatalizatora: Cu-Ni/g-C₃N₄.

Polimer węglowy stanowiący grafitowy azotek węgla g-C₃N₄ w postaci dwuwymiarowych (2D) nanowarstw wytworzono analogicznie jak w Przykładzie 1 i 2. Następnie 0,5 g g-C₃N₄ zdyspergowano w 175 ml wody i mieszano przez 10 min, a następnie dodano wodny roztwór Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (200 mg soli w 20 ml wody) oraz roztwór wodny Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (248 mg soli w 20 ml wody). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 18 godzin w temperaturze pokojowej. Po 18 godzinach dodano 1 g borowodoru sodu i mieszano przez kolejne 18 godzin w temperaturze 50°C, a następnie roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej. Nanokompozyt (katalizator) zebrano przez odwirowanie, a następnie przemyto czterokrotnie metanolem (30 ml) i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w 60°C.

Przykład 4 – Sposób wytworzenia warstw katalitycznych (WK) elektrod pracujących z nanostrukturalnych kompozytów uzyskanych w Przykładzie 1–3.

Z nanostrukturalnych kompozytów (katalizatorów) Ni/g-C₃N₄, Cu-Ni/g-C₃N₄, Cu/g-C₃N₄ wytworzonych w Przykładzie 1, 2 i 3 wytworzono nanostrukturalne czujniki poprzez osadzenie warstwy katalitycznej, WK, obejmującej katalizator rozproszony w polimerze na powierzchni elektrody pracującej z węgla szklanego (ang. *glassy carbon*, GC) – w dalszej części, tzw. modyfikacji elektrod pracujących nanokompozytami. Powierzchnia elektrody pokryta węglem szklanym stanowi podłoże P. Jako polimer użyto Nafionu, syntetycznego kopolimeru tetrafluoroetenu (monomeru teflonu) i perfluorowanego oligowinyloвого eteru zakończonego silnie kwasową resztą sulfonową, produkowanego przez firmę DuPont. Przygotowano również dla celów porównawczych warstwę katalityczną zbudowaną jedynie z grafitowego azotku węgla g-C₃N₄.

Przygotowanie warstwy katalitycznej zawierającej nanostrukturalny grafitowy azotek węgla g-C₃N₄.

Do przygotowania warstwy katalitycznej elektrody pracującej użyto 1,83 mg g-C₃N₄ w 0,76 mL wody Milli-Q i 7,6 µL roztworu Nafionu pod działaniem ultradźwięków przez 30 min. Po tym czasie uzyskano dobrą dyspersję zawiesiny. Następnie 10 µL porcja zawiesiny została naniesiona na wierzch elektrody pracującej jako warstwa katalityczna WK metodą drop casting i osuszona przez 12 h w warunkach pokojowych.

Przygotowanie warstwy katalitycznej zawierającej nanokompozyt Ni/g-C₃N₄.

Do przygotowania zmodyfikowanej elektrody GC użyto 1,83 mg sproszkowanego katalizatora Ni/g-C₃N₄ i rozproszono w 0,76 mL wody Milli-Q i 7,6 µL roztworu Nafionu pod działaniem ultradźwięków przez 30 min. Po tym czasie uzyskano dobrą dyspersję zawiesiny. Następnie 10 µL porcja zawiesiny została naniesiona na wierzch elektrody pracującej jako warstwa katalityczna WK metodą drop casting i osuszona przez 12 h w warunkach pokojowych.

Przygotowanie warstwy katalitycznej zawierającej nanokompozyt Cu/g-C₃N₄.

Do przygotowania warstwy katalitycznej WK użyto 1,83 mg Cu/g-C₃N₄ w 0,76 mL wody Milli-Q i 7,6 µL roztworu Nafionu pod działaniem ultradźwięków przez 30 min. Po tym czasie uzyskano dobrą dyspersję zawiesiny. Następnie 10 µL porcja zawiesiny została naniesiona na wierzch elektrody pracującej jako warstwa katalityczna WK metodą drop casting i osuszona przez 12 h w warunkach pokojowych.

Przygotowanie warstwy katalitycznej zawierającej nanokompozyt Cu-Ni/g-C₃N₄.

Do przygotowania warstwy katalitycznej WK użyto 1,83 mg Cu-Ni/g-C₃N₄ w 0,76 mL wody Milli-Q i 7,6 µL roztworu Nafionu pod działaniem ultradźwięków przez 30 min. Po tym czasie uzyskano dobrą dyspersję zawiesiny. Następnie 10 µL porcja zawiesiny została naniesiona na wierzch elektrody pracującej (podłoża P) jako warstwa katalityczna WK metodą drop casting i osuszona przez 12 h w warunkach pokojowych.

Podłoża P z warstwą katalityczną WK poddano badaniu identyfikacyjnemu przy użyciu elektronowej mikroskopii skaningowej.

Morfologia przygotowanych nanokompozytów została zbadana przy pomocy elektronowej mikroskopii skaningowej (ang. *scanning electron microscopy*, SEM) jak pokazano na fig. 3. Typowa gruba dwuwymiarowa warstwowa struktura ze zmarszczkami została wykazana w przypadku pierwotnego materiału g-C₃N₄ (fig. 3 a, a'). Co interesujące, warstwowa struktura g-C₃N₄ została zachowana po inkorporacji metali przejściowych. Warto zauważyć, że inkorporacja Ni, Cu lub Cu-Ni doprowadziła do segregacji metali przejściowych na powierzchni grafitowego azotku węgla, g-C₃N₄, i utworzenia przez nie nanostruktur *in situ*. W zależności od użytego metalu na podłożu grafitowego azotku węgla, g-C₃N₄, zaobserwowano różne nanostruktury. Dla nanokompozytu Cu-Ni/g-C₃N₄ były to nano- i mikropaski

o średniej długości 2 μm i grubości 130 nm. Inkorporacja Ni i Cu w różnych proporcjach powoduje zwijanie się nanopasków i tworzenie struktur typu nanorurki, co może być wyjaśnione przez lokalne zachwianie równowagi gęstości elektronowej w modyfikowanych materiałach w porównaniu z pierwotnym materiałem g-C₃N₄. W przypadku nanokompozytu Cu/g-C₃N₄ zaobserwowano wzrost nanopłatków o średnicy 570 nm i grubości 20 nm pomiędzy dwuwymiarowymi warstwami g-C₃N₄. Może to sugerować, że warstwy g-C₃N₄ ograniczają wzrost kryształów. Najmniejszą zmianę w morfologii g-C₃N₄ zaobserwowano w Ni/g-C₃N₄, gdzie nanocząstki Ni były równomiernie zdyspergowane w dwuwymiarowym warstwowym materiale grafitowego azotku węgla, g-C₃N₄. Rozmiar nanocząstek Ni był mniejszy niż 2 nm, co wskazuje, że ultracienkie warstwy g-C₃N₄ są doskonałym podłożem do przygotowania nanocząstek metali o bardzo małym rozmiarze.

Przykład 5 – Czujniki zawierające jako materiał anodowy nanostrukturalne nanokompozyty hybrydowe uzyskane w Przykładzie 1–3 w postaci warstw katalitycznych WK na elektrodzie pracującej wg Przykładu 4.

Konstrukcja czujnika zintegrowanego z nanostrukturalną warstwą katalityczną WK uzyskaną w Przykładzie 4 została przedstawiona na fig. 1. Elektroda prądowa, EP, z platyny, Pt, elektroda pracująca z warstwą katalityczną, WK, oraz elektroda odniesienia, EO z drutu platynowego, odizolowane są warstwą izolacyjną, WI, z krzemionki. Mała pojemność cieplna takiego układu pozwala na ogromne oszczędności energetyczne przy temperaturze pracy takiego układu w zakresie 25–50°C. Czujnik tego typu wymaga skalibrowania w zależności od typu roztworu, rodzaju naniesionej warstwy katalitycznej, WK, tj. rodzaju nanokompozytu, do przetworzenia sygnału prądowego na odczyt ppm lub %.

Czujnik z fig. 1 w widoku przekroju płaszczyzną ABC (fig. 2) zawiera warstwę izolacyjną, WI, z krzemionki, podłoże P stanowiące węgiel szklisty, na który naniesiona jest warstwa katalityczna WK, którą stanowi grafitowy azotek węgla g-C₃N₄ w postaci uporządkowanych struktur dwuwymiarowych z rozmieszczonymi w sposób uporządkowany nanostrukturami metali przejściowych typu:

- w przypadku nanokompozytu Cu/g-C₃N₄ faza aktywna w postaci nanostruktur miedzi i/lub jej tlenków jest w formie nanopłatków – co ilustruje fig. 2a,
- w przypadku nanokompozytu Cu-Ni/g-C₃N₄ faza aktywna w postaci nanostruktur mieszaniny miedzi i niklu i/lub ich tlenków jest w formie nanopasków – co ilustruje fig. 2b,
- w przypadku nanokompozytu Ni/g-C₃N₄ faza aktywna w postaci nanostruktur mieszaniny miedzi i niklu i/lub ich tlenków jest w formie nanocząstek – co ilustruje fig. 2c.

Grubość warstw podłoża D_P jest cechą niezmienną dla poszczególnych układów i mieści się w zakresie: D_P: 50–100 μm . Grubość warstwy katalitycznej D_{WK} zależy od typu użytego nanokompozytu i zawiera się w odpowiednich zakresach: 20–500 nm (w przypadku Cu/g-C₃N₄; fig. 2a), 20–100 nm (w przypadku Cu-Ni/g-C₃N₄; fig. 2b) oraz 10–15 nm (w przypadku Ni/g-C₃N₄; fig. 2c).

Przykład 6 – Zastosowanie nanokompozytów z Przykładów 1–3 w postaci warstw katalitycznych, WK z Przykładu 4 na podłożu P czujnika z Przykładu 5 do elektrokatalitycznego utleniania metanolu.

Zastosowano w czujniku według Przykładu 5 (elektrodę pracującą) podłoże P stanowiące węgiel szklisty GC i zmodyfikowane nanokompozytami Cu-Ni/g-C₃N₄; Ni/g-C₃N₄; Cu/g-C₃N₄. Wyniki pomiaru zilustrowano na fig. 4, na której: fig. 4 (a, a') przedstawia podłoże P z warstwą katalityczną WK zawierającą nanokompozyt Cu/g-C₃N₄; fig. 4 (b, b') przedstawia elektrodę pracującą czujnika z warstwą katalityczną WK zawierającą nanokompozyt (Ni-Cu)/g-C₃N₄ i fig. 4 (c, c') przedstawia podłoże P czujnika z warstwą katalityczną WK zawierającą nanokompozyt Ni/g-C₃N₄. Z kolei fig. 4 (d, d') przedstawia podłoże P czujnika z warstwą katalityczną WK zawierającą nanostrukturalny grafitowy azotek węgla g-C₃N₄. Proces badano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) i chronoamperometrii.

Fig. 4 (a, b, c, d) pokazuje woltamperogramy zarejestrowane w 1,0 M NaOH zawierającym różne stężenia metanolu: 0 M; 0,5 M; 1 M; 2 M oraz 3 M przy szybkości zmian potencjału 50 mV · s⁻¹. Woltamperometria cykliczna była wykonana z częstotliwością skanowania 50 mV · s⁻¹. Początek elektrotleniania metanolu zaobserwowano w przedziale 0,3–0,4 V.

Widma impedancyjne zostały zebrane przy potencjale 0,5 V. Polaryzacja została rozpoczęta od 0 do 80 V w kierunku anodowym, a potem odwrócona w kierunku katodowym z powrotem do 0 V. Pomiar CV wykonywano dopóki przestały być widoczne zmiany w rejestrowanych krzywych. Jak pokazano na fig. 4, nie zaobserwowano pików na zmodyfikowanych elektrodach GC w przypadku braku metanolu (krzywe 1 a, b, c, d) oraz dla elektrody modyfikowanej wyłącznie g-C₃N₄ (fig. 4d). Elektrody modyfikowane Ni/g-C₃N₄ (figura 4a), (Ni-Cu)/g-C₃N₄ (figura 4b), Cu/g-C₃N₄ (figura 4c) wykazały wzrost gęstości prądu wraz ze wzrostem stężenia metanolu, ale silne piki anodowe związane z elektrotlenianiem metanolu są

widoczne tylko w przypadku katalizatora zawierającego Ni (figura 4a, 4b). Wynika z tego, że nanocząstki Ni są odpowiedzialne za elektrokatalityczne utlenianie metanolu na powierzchni elektrody. Takie zachowanie jest również pokazane na wykresach Nyquista widm impedancyjnych uzyskanych w tych samych warunkach co voltamperogramy (fig. 4a', 4b'). Widma zostały zarejestrowane przy przyłożonym potencjale 0,5 V w przedziale częstotliwości od 0,1 do 100 kHz z amplitudą sygnału prądu zmiennego wynoszącą 5 mV. W przypadku wszystkich elektrod opór transferu ładunku R_{ct} w reakcji elektROUTLENIANIA metanolu maleje wraz ze wzrostem stężenia metanolu. Jest to zobrazowane zmniejszeniem średnicy półkola na wykresie Nyquista wraz ze wzrostem stężenia metanolu. Otrzymany wynik pokazuje, że czujnik zaczyna działać w niskim stężeniu metanolu 0,005 M w środowisku zasadowym i jego odpowiedź mierzona gęstością prądu, jak również oporem transferu ładunku, jest uzależniona od stężenia metanolu. W przypadku dobrej wysokiej dyspersji nieszlachetnego metalu przewodzącego mierzonej rozmiarem nanostruktur poniżej 20 nm aktywność czujnika z elektrodą modyfikowaną Ni/g-C₃N₄ była największa, i odpowiednio gęstość prądu wynosiła 40–60 A · g⁻¹, a opór transferu ładunku 0,05–0,25 KΩ. Na fig. 5 przedstawiono zestawienie pomiarów CV i EIS wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych elektrod w 3,0 M metanolu. Pomimo że łączna ilość metalu przejściowego jest mniejsza w katalizatorze Ni/g-C₃N₄ niż w Cu-Ni/g-C₃N₄, gęstość prądu jest dużo wyższa (~6 razy), a opór transferu ładunku R_{ct} dużo niższy (3 rzędy wielkości) dla Ni/g-C₃N₄ w porównaniu z Cu-Ni/g-C₃N₄. Co więcej, przesunięcie początku elektROUTLENIANIA metanolu w stronę mniej pozytywnych potencjałów (~3 mV) obserwowane w przypadku katalizatora Ni/g-C₃N₄ sugeruje wyższą aktywność elektrokatalityczną materiału niezawierającego Cu. Obecność nanocząstek miedzi ewidentnie znacznie obniża aktywność katalizatora zawierającego Ni, co jest zgodne z fizykochemicznymi właściwościami i morfologią nanokompozytu.

Stabilność elektrod GC modyfikowanych Ni/g-C₃N₄, Cu-Ni/g-C₃N₄ oraz Cu/g-C₃N₄ została zbadana przy pomocy chronoamperometrii rejestrując prąd przy stałym potencjale ($E = 0,5$ V) w 1,0 M NaOH w obecności 3,0 M metanolu (fig. 6). W przypadku elektrody Ni/g-C₃N₄ zaobserwowano mały spadek gęstości prądu (~7%) po ok. 20 minutach, a później gęstość prądu pozostawała bez zmian do końca pomiaru. Wskazuje to na stabilną aktywność elektrokatalityczną katalizatora Ni/g-C₃N₄. Elektrody Cu-Ni/g-C₃N₄ i Cu/g-C₃N₄ wykazały mniejszą stabilność, ponieważ gęstość prądu zmalała o 40% po 40 minutach od przyłożenia potencjału. Później nie zaobserwowano dalszego spadku. Wszystkie wytworzone nanokompozyty cechowała stabilność działania w czasie.

Na koniec przy pomocy CV i EIS zbadano fotokatalityczne właściwości przygotowanych elektrod modyfikowanych Ni/g-C₃N₄, Cu-Ni/g-C₃N₄ i Cu/g-C₃N₄ używając 3,0 M roztworu metanolu w 1 M NaOH. Fig. 7 przedstawia krzywe zależności fotoprądu od czasu zarejestrowane przy stałym potencjale 0,5 V vs. Ag/AgCl podczas cykli on/off przy naświetleniu światłem widzialnym o długości fali <400 nm. Wszystkie elektrody wykazały responsywny fotoprąd pod wpływem działania światła widzialnego od momentu włączenia źródła światła w temperaturze pokojowej. Fotoprąd malał w momencie wyłączenia źródła światła i po ok. 60 s otrzymano typową wartość fotoprądu dla elektrod modyfikowanych Ni/g-C₃N₄, Cu-Ni/g-C₃N₄ i Cu/g-C₃N₄. Zgodnie z przypuszczeniami gęstość prądu dla elektrody Ni/g-C₃N₄ jest dużo wyższa niż w przypadku Cu-Ni/g-C₃N₄ i Cu/g-C₃N₄. Podczas naświetlania elektrod Ni/g-C₃N₄, Cu-Ni/g-C₃N₄ i Cu/g-C₃N₄ gęstość prądu wzrosła odpowiednio o ~1,8, ~0,01 i ~0,001 A · g⁻¹. Porównanie odpowiedzi fotoprądowej dla wszystkich elektrod wykazało, że fotoreaktywność katalizatora Ni/g-C₃N₄ jest o ponad 100 razy wyższa niż w przypadku katalizatorów zawierających Cu. Eksperyment kontrolny dla elektrody g-C₃N₄/GC wykazał wzrost fotoprądu o ~0,05 A · g⁻¹ (fig. 7).

Efekty wywołane przez morfologię powierzchni nanokompozytu, typ i rozmiar nanostruktur Cu i/lub Ni są w korelacji z otrzymaną wydajnością reakcji utleniania metanolu. Jak przewidziano, najwyższą wydajność otrzymano dla dobrze zdyspergowanych nanocząstek Ni. Dane elektrochemiczne są zgodne z charakterystyką fizykochemiczną materiałów, według której najprawdopodobniej zmodyfikowana struktura elektronowa indukowana przez nanostruktury Ni powoduje obniżenie bariery energetycznej dla adsorpcji metanolu na powierzchni Ni/g-C₃N₄, co skutkuje wyższą aktywnością katalityczną w procesie utleniania metanolu. Ultracienki materiał grafitowego azotku węgla g-C₃N₄ jako podłoże przeciwdziała agregacji Ni podczas syntezy, co prowadzi do powstania nanocząstek Ni o małym rozmiarze. Dzięki dwuwymiarowej warstwowej strukturze nanocząstki są stabilizowane i faworyzowana jest adsorpcja reagentów. Taka warstwowa nanostruktura w połączeniu ze stabilną dyspersją zapewnia dużą liczbę miejsc katalitycznie aktywnych i ułatwia dostęp reagenta (właściwego związku) i szybkie uwolnienie powstających produktów (bąbelków gazu) z powierzchni katalizatora. Porównując tradycyjny elektrokatalityczny proces utleniania metanolu na zmodyfikowanych i czystych elektrodach g-C₃N₄, zaobserwowano wzrost wydajności katalitycznej dla systemów naświetlanych światłem widzialnym. Badanie

wykazuje, że wydajność katalityczna w reakcji utleniania metanolu może być łatwo zwiększona w obecności promieniowania widzialnego ze względu na synergiczny efekt elektro- i fotokatalityczny.

Zaprezentowana dla podłoży P zmodyfikowanych nanokompozytami Cu-Ni/g-C₃N₄; Ni/g-C₃N₄; Cu/g-C₃N₄ odpowiedź fotoprądowa (fig. 7) świadczy o międzyfazowym transferze ładunku pomiędzy nanowarstwami fotowzbudzonego g-C₃N₄ i nanostrukturami miedzi, niklu i miedzi z niklem. Najprawdopodobniej elektrony są najpierw przeniesione na nieszlachetny metal przejściowy, a potem skierowane do obwodu pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, zapobiegając tym samym rekombinacji ładunków. Powyższe wyniki pokazują, że dobrze zaprojektowane nanostruktury niezawierające metali szlachetnych, w szczególności Ni/CN, mogą znaleźć zastosowanie jako elektrokatalizatory wykazujące wysoką wydajność i znakomitą stabilność w procesie utleniania metanolu. Ni/g-C₃N₄ daje jeden z najlepszych wyników wśród elektrokatalizatorów niezawierających metali szlachetnych w MOR (ang. *methanol oxidation reaction*), które mogą być stosowane tylko w warunkach zasadowych. Co więcej, możliwe jest dostosowanie stechiometrii metali przejściowych i optymalizacja składu i morfologii powierzchni katalizatora w celu regulowania gęstości (foto)prądu. Elektrody modyfikowane nanokompozytami Cu-Ni/g-C₃N₄; Ni/g-C₃N₄; Cu/g-C₃N₄ wykazują wysoką stabilność, wytrzymałość i aktywność w reakcji utleniania metanolu.

Biorąc pod uwagę łatwość przygotowania (zarówno nanokompozytów, jak i elektrod) oraz ich niski koszt, można stwierdzić, że przedstawione badania przedstawiają obiecującą metodę otrzymywania wysoce wydajnych elektrokatalizatorów do utleniania małych cząstek organicznych C₁–C₄.

Opracowany czujnik zapewnia detekcję metanolu na poziomie 0,005 M. Charakteryzuje się trwałością, stabilnością pracy oraz łatwością wykonania. Przy niewielkiej modyfikacji układ ten może pracować jako czujnik metanolu w warunkach statycznych, przepływowych, jak również do detekcji metanolu w fazie gazowej. Hierarchiczne heterostrukturowe w nanometrycznych rozmiarach równomiernie osadzone w ultracienkich, dwuwymiarowych (2D) warstwach g-C₃N₄ wykazują znaczną poprawę aktywności w reakcji elektrochemicznego utleniania metanolu (MOR) podczas naświetlania światłem widzialnym. W porównaniu z tradycyjnymi reakcjami tak przygotowane hybrydowe kompozyty Cu-, Ni-, Cu-Ni/g-C₃N₄ wykazują zgodnie z fig. 7 do 2,7 razy wzmożoną aktywność katalityczną w reakcji elektrochemicznego utleniania metanolu (MOR) podczas naświetlania światłem widzialnym w środowisku alkalicznym z maximum pików utleniania w potencjale 0,6 V. Otrzymane wyniki wskazują, że hierarchiczne nanostruktury mogą mieć znaczenie dla bezpośrednich ogniw metanolowych, elektroreaktywności, konwersji czystej energii i sensorów. W wyniku powyższych badań stwierdza się, że nanokompozyty zawierające grafity azotek węgla g-C₃N₄ domieszkowany nieszlachetnymi metalami przejściowymi stanowiącymi materiały przewodzące w postaci nanostruktur metali: miedzi, niklu i/lub ich tlenków lub roztworu stałego ich mieszaniny (stanowiąc tzw. fazę aktywną nanokompozytu) w wyniku oddziaływań poszczególnych komponentów stanowią stabilny i aktywny materiał anodowy. Co więcej, poniższe wyniki stanowią ważny krok rozwojowy w dziedzinie sensorów i elektroreaktywności wzmacnianej światłem ze względu na heteropłączenia, które ułatwiają szybszą separację elektronów i dziur oraz umożliwiają bardziej wydajny przekaz energii.

Literatura

- [1] Z.K. Ghouri, N.A.M. Barakat, H.Y. Kim, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 16696.
- [2] S. Zinoviev, F. Müller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, *ChemSusChem*, 3 (2010) 1106–33.
- [3] C. Agrafiotis, M. Roeb, C. Sattler, *Renew. Sus. En.Rev.*, 42 (2015) 254–85.
- [4] G.C. Chinchin, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Whan, *Appl. Cat.*, 30 (1987) 333–38.
- [5] Z.K. Ghouri, N.A.M. Barakat, H.Y. Kim, *Energy Env. Focus*, 4 (2015) 34–39.
- [6] D.Y. Chung, K.J. Lee, Y.E. Sung, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 9028–35.
- [7] P.J. Kulesza, I.S. Pieta, I.A. Rutkowska, A. Wadas, D. Marks, K. Klak, L. Stobinski, J.A. Cox, *Electrochim. Acta*, 110 (2013) 474–83.
- [8] L. Luo, Z. Duan, H. Li, J. Kim, G. Henkelma, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 5538–46.
- [9] B. Kaur, R. Srivastava, B. Satpati, *ACS Catalysis*, 6(4) (2016) 2654–2663.
- [10] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 7852–72.
- [11] S. Cao, Y. Yuan, J. Barber, S. Loo, C. Xue, *Appl Surf. Science*, 319 (2014) 344–49.
- [12] Y. Fu, J. Zhu, C. Hu, X. Wu, X. Wang, *Nanoscale*, 6 (2014) 12555–64.

- [13] T. Jafari, E. Moharreri, A.S. Amin, R. Miao, W. Song, S.L. Suib, *Molecules*, 21 (2016) 900–29.
[14] M. Zhu, C. Zhai, M. Sun, Y. Hu, B. Yan, *Appl. Cat. B*, 203 (2017) 108–15.
[15] M. Asgari, M.G. Maragheh, R. Davarkhah, E. Lohrasbi, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) K225–29.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nanokompozyty hybrydowe o przestrzennej strukturze obejmujące ultracienkie nanowarstwy grafitowego azotku węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ domieszkowanego materiałem przewodzącym stanowiącym nanostruktury wyłącznie nieszlachetnych metali przejściowych, przy czym nieszlachetne metale przejściowe stanowią nikiel lub miedź.
2. Nanokompozyty według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że nanokompozyty niklowo-miedziowe $\text{Cu-Ni/g-C}_3\text{N}_4$ występują w postaci nanopasków lub mikropasków o długości w zakresie 50 nm–5 μm , korzystnie o średniej długości 2 μm i grubości w zakresie 20 nm–200 nm, korzystnie wynoszącej 130 nm.
3. Nanokompozyty według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że nanokompozyty miedziowe $\text{Cu/g-C}_3\text{N}_4$ występują w postaci nanopłatków umiejscowionych pomiędzy dwuwymiarowymi warstwami $g\text{-C}_3\text{N}_4$ i o średnicy w zakresie 250 nm–600 nm, korzystnie 570 nm oraz o grubości w zakresie 5 nm–50 nm, korzystnie wynoszącej 20 nm.
4. Nanokompozyty według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że nanokompozyty niklowe $\text{Ni/g-C}_3\text{N}_4$ występują w postaci nanocząstek o średnicy w zakresie 1–5 nm, korzystnie wynoszącej 1,5 nm.
5. Nanokompozyty według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że nanocząstki niklu, Ni w nanokompozycie niklowym $\text{Ni/g-C}_3\text{N}_4$ są równomiernie zdyspergowane w dwuwymiarowym warstwowym materiale grafitowego azotku węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$.
6. Nanokompozyty według dowolnego z poprzedzających zastrzeżeń od 1 do 5, **znamiennie tym**, że nanowarstwy grafitowego azotku węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ posiadają grubość zawierającą się w zakresie 1–25 nm, korzystnie wynoszącą 1–5 nm.
7. Sposób wytwarzania nanokompozytów o przestrzennej strukturze złożonych z ultracienkich nanowarstw grafitowego azotku węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ domieszkowanego materiałem przewodzącym stanowiącym nanostruktury wyłącznie nieszlachetnych metali przejściowych określonych w zastrz. 1, w którym najpierw pH wodnego roztworu mocznika dostosowuje się do zakresu 4,0–5,5 przy pomocy kwasu azotowego, następnie wygrzewa się wodny roztwór mocznika przy zachowaniu szybkości grzania w zakresie $2^\circ\text{C}\text{--}5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ z uzyskaniem grafitowego dwuwymiarowego grafitowego azotku węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$, który następnie poddaje się modyfikacji wodnymi roztworami soli nieszlachetnych metali przejściowych, przy czym sole te stosuje się w postaci uwodnionych soli azotowych (V) stabilizowanych borowodorkiem sodu, przy czym stosuje się nieszlachetne metale przejściowe nikiel lub miedź.
8. Sposób wytwarzania nanokompozytów według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że stosuje się uwodniony azotan (V) miedzi w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 10 : 1.
9. Sposób wytwarzania nanokompozytów według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że stosuje się uwodniony azotan (V) niklu w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 12,5 : 1.
10. Sposób wytwarzania nanokompozytów według zastrz. od 7 do 9, **znamiennie tym**, że stosuje się jednocześnie uwodniony azotan (V) miedzi w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 10 : 1 oraz uwodniony azotan (V) niklu w stosunku mg tej soli do ml wody mieszczącym się w zakresie 20–10 : 5–1, korzystnie w stosunku 12,5 : 1, oba roztwory w stosunku objętościowym 1 : 1.
11. Sposób wytwarzania nanokompozytów według dowolnego z poprzedzających zastrzeżeń od 7 do 10, **znamiennie tym**, że stosuje się wodny roztwór mocznika o stężeniu w zakresie 2,5–5,75 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
12. Nanostrukturalne czujniki zawierające jako materiał anodowy na elektrodzie pracującej stanowiącej podłoże P nanokompozyty hybrydowe w postaci ich mieszanin z kopolimerem syntetycznym tworzące warstwy katalityczne WK, przy czym nanokompozyty posiadają strukturę

przestrzenną obejmującą ultracienkie nanowarstwy grafitowego azotku węgla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ domieszkowanego materiałem przewodzącym stanowiącym nanostruktury wyłącznie nieszlachetnych metali przejściowych określone w zastrz. 1, nieszlachetnymi metalami przejściowymi są nikiel lub miedź.

13. Czujniki według zastrz. 12, **znamiennie tym**, że stosunek w mieszaninie nanokompozytu hybrydowego do kopolimeru syntetycznego $\text{mg}/\mu\text{L}$ jest następujący: 4–1/10–25, korzystnie 2,5–2/10–15, korzystniej 2/10.
14. Czujniki według zastrz. 12 albo 13, **znamiennie tym**, że kopolimer syntetyczny jest kopolimerem tetrafluoroetenu i perfluorowanego oligowinyloвого eteru z resztą sulfonową.
15. Czujniki według zastrz. od 12 do 14, **znamiennie tym**, że podłoże P stanowi węgiel szklisty lub grafit.
16. Czujniki według zastrz od 12 do 15, **znamiennie tym**, że grubość warstwy katalitycznej D_{WK} zależy od typu użytego nanokompozytu i zawiera się w odpowiednich zakresach: 20–500 nm w przypadku nanokompozytu $\text{Cu}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, 20–100 nm w przypadku nanokompozytu $\text{Cu-Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ oraz 10–15 nm w przypadku nanokompozytu $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$.
17. Czujniki według zastrz. od 12 do 16, **znamiennie tym**, że są typu włącz-wyłącz.
18. Zastosowanie nanokompozytów określonych w dowolnym z zastrzeżeń od 1 do 6 jako katalizatory anodowe do procesu elektrokatalitycznego utleniania związków organicznych $\text{C}_1\text{--C}_4$ takich jak alkohole pierwszorzędowe, w ogniwach paliwowych niskotemperaturowych.
19. Zastosowanie nanokompozytów według zastrz. 18, **znamiennie tym**, że funkcja katalityczna zostaje wzmocniona w warunkach naświetlania światłem widzialnym.
20. Zastosowanie wg. zastrz. 18, **znamiennie tym**, że związek organiczny stanowi metanol.

Rysunki

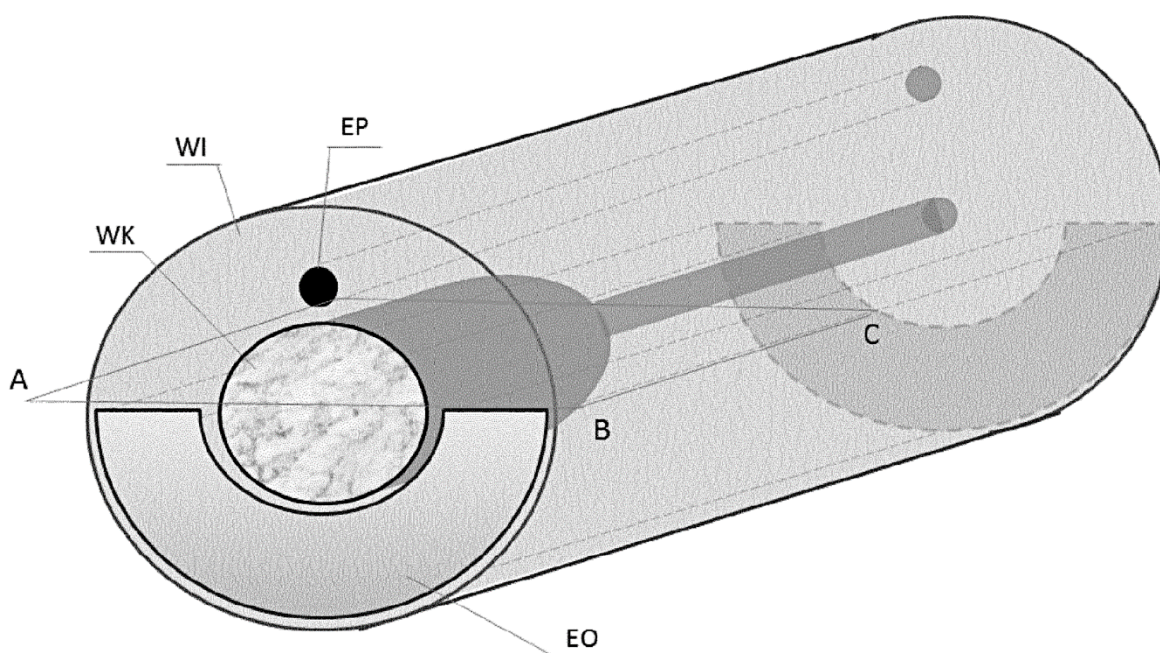


Fig. 1

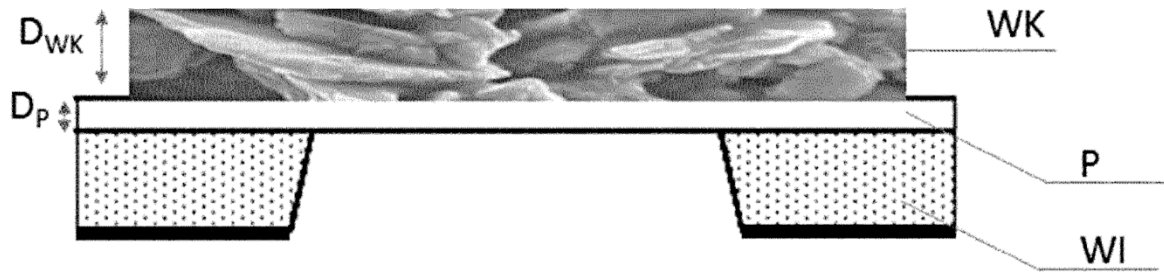


Fig. 2a

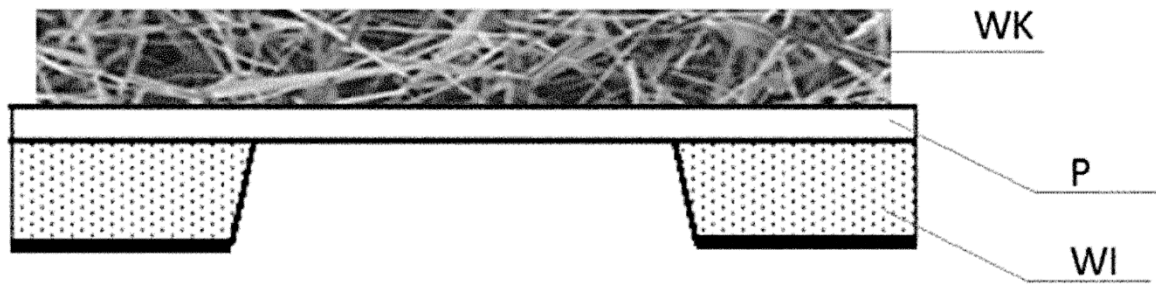


Fig. 2b

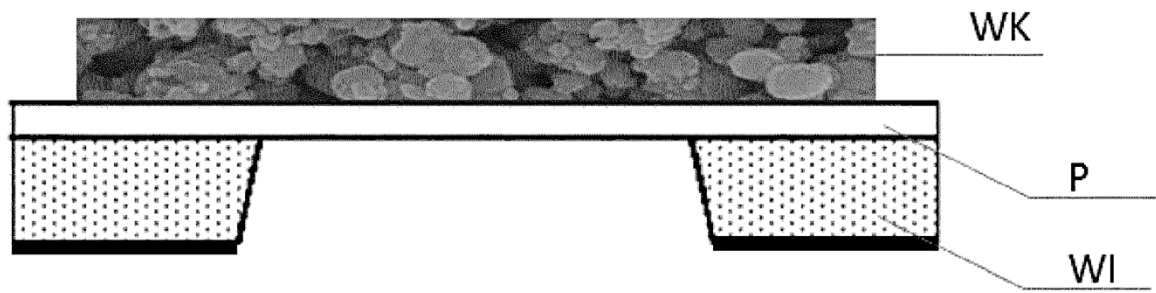


Fig. 2c

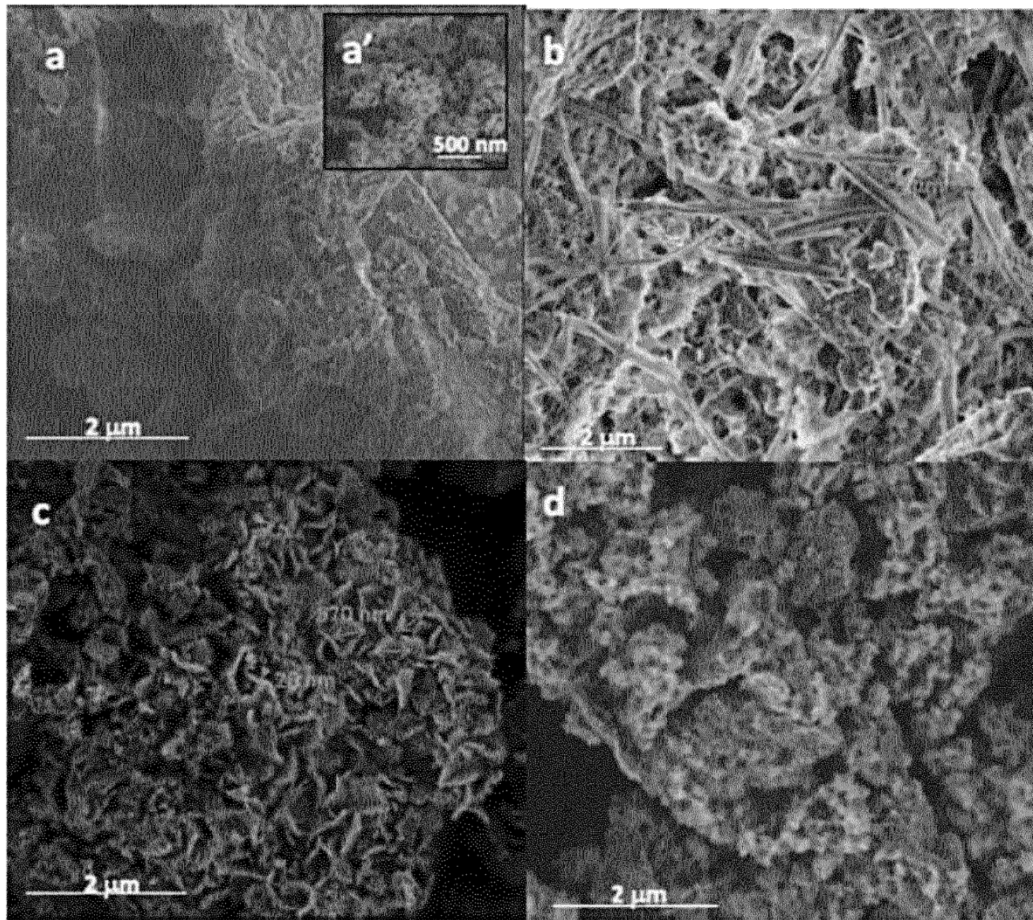


Fig. 3

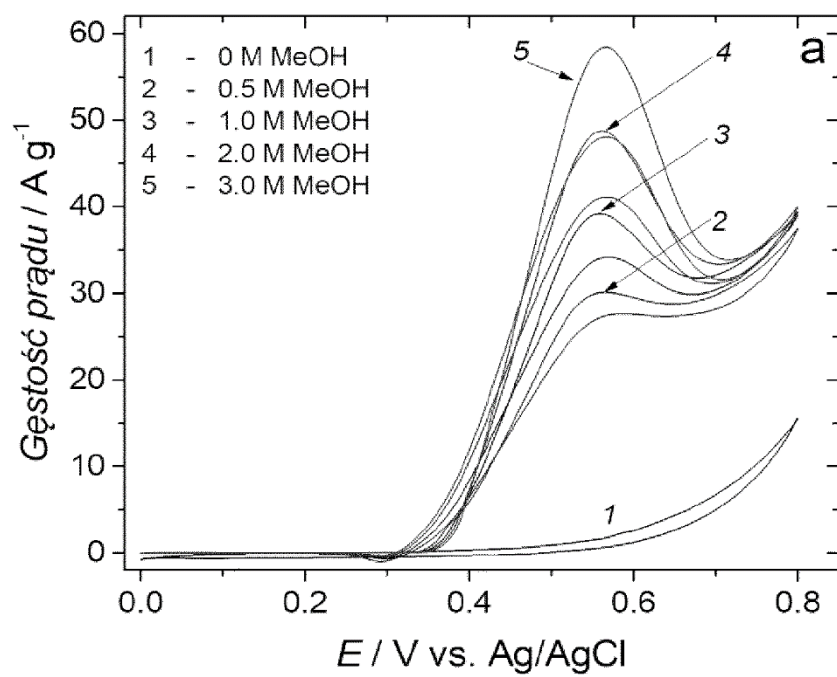


Fig. 4a

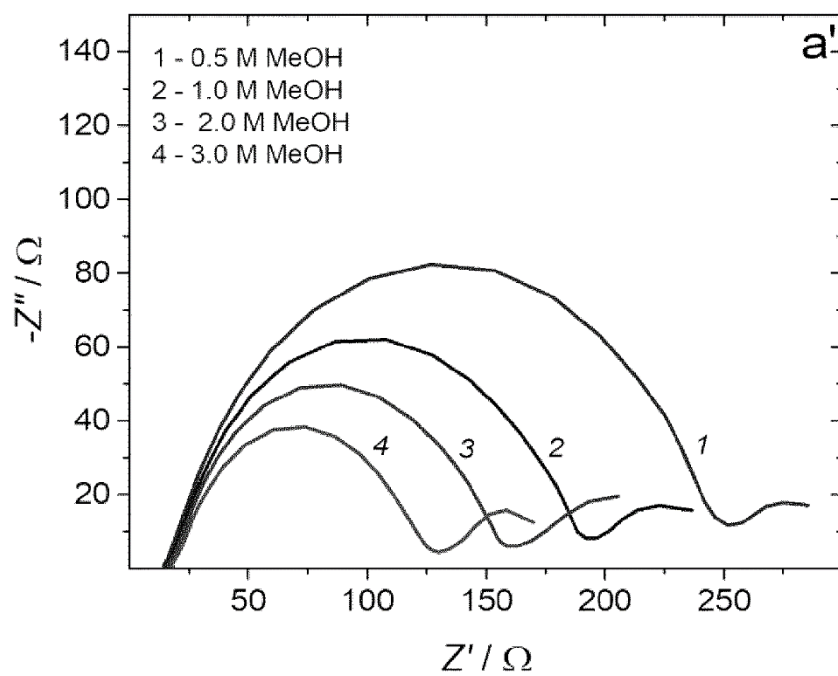


Fig. 4a'

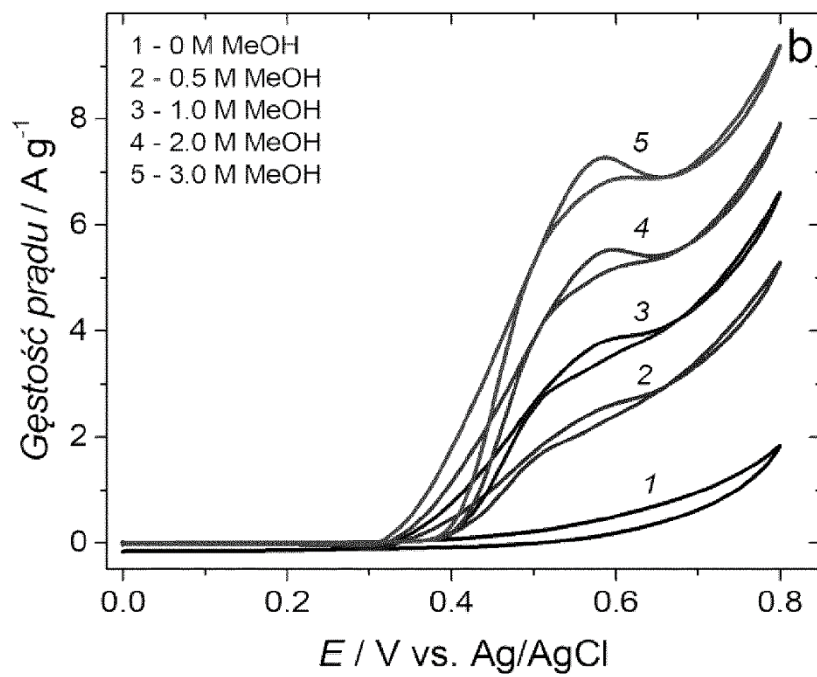


Fig. 4b

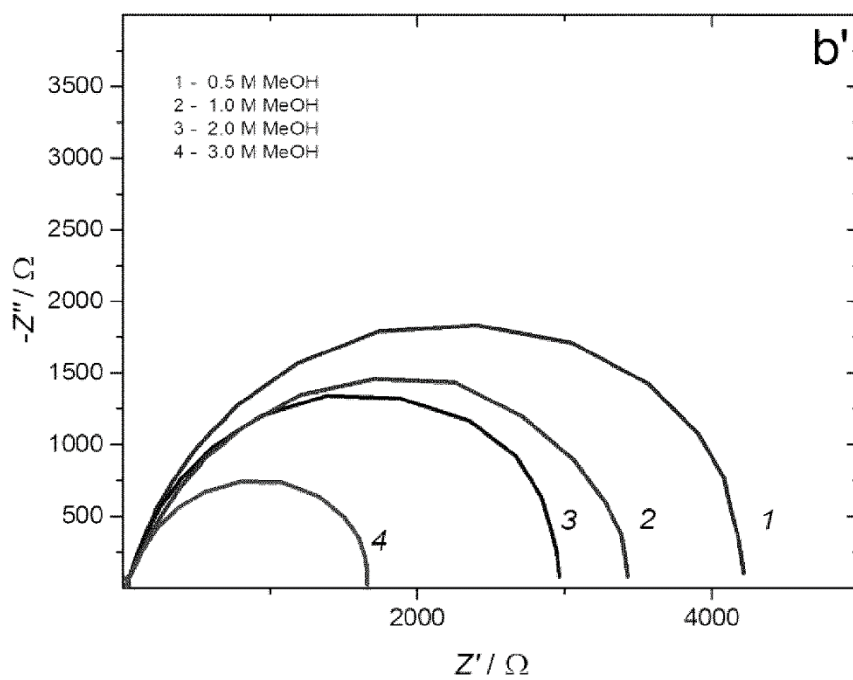


Fig. 4b'

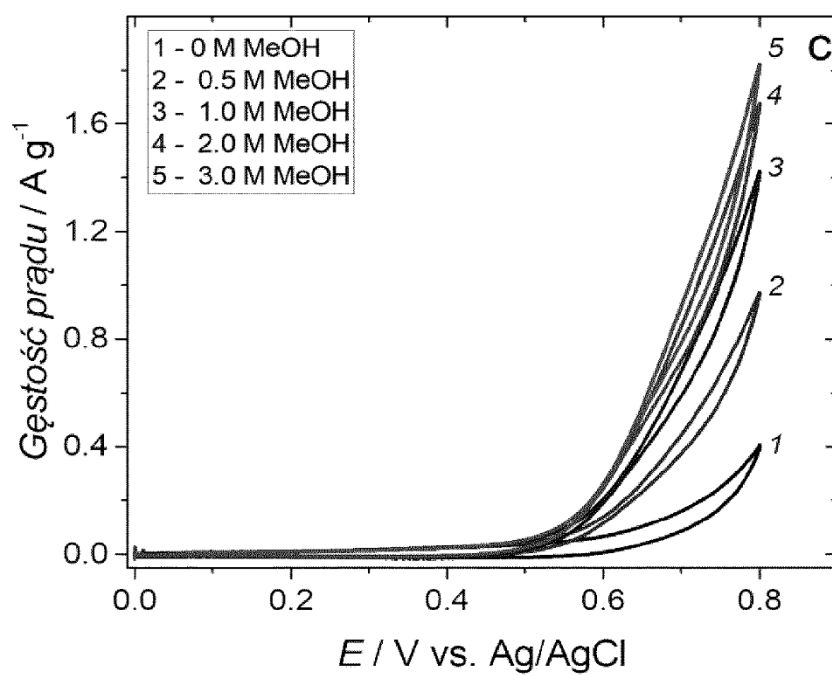


Fig. 4c

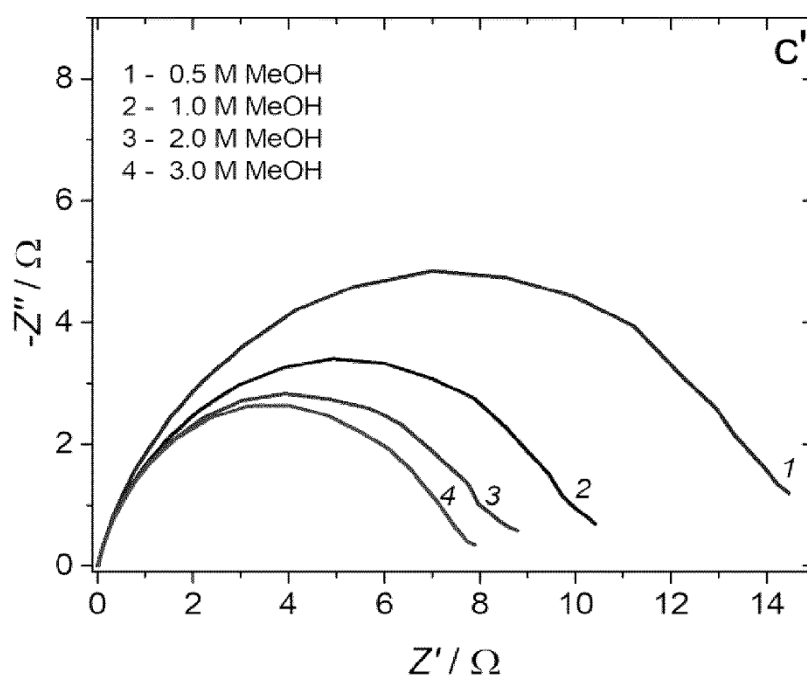


Fig. 4c'

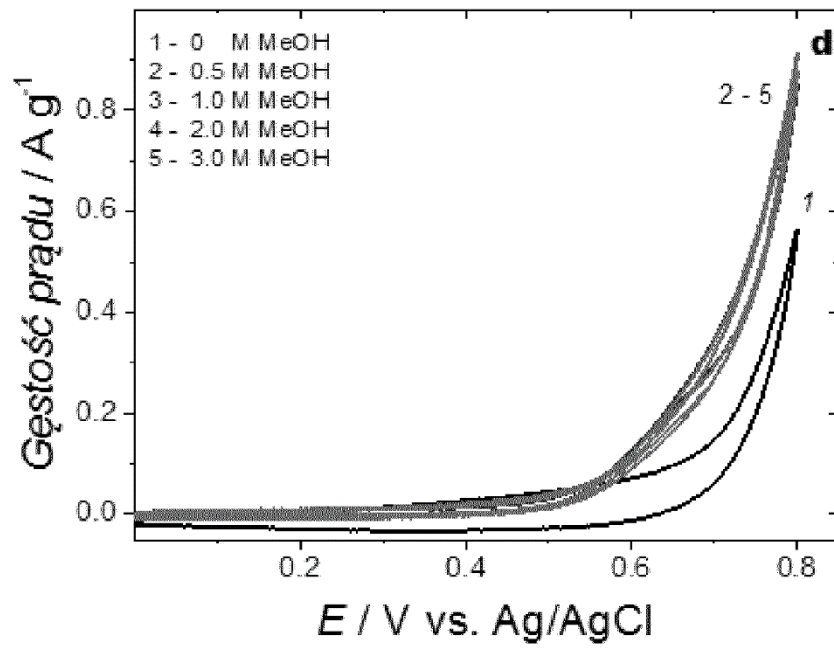


Fig. 4d

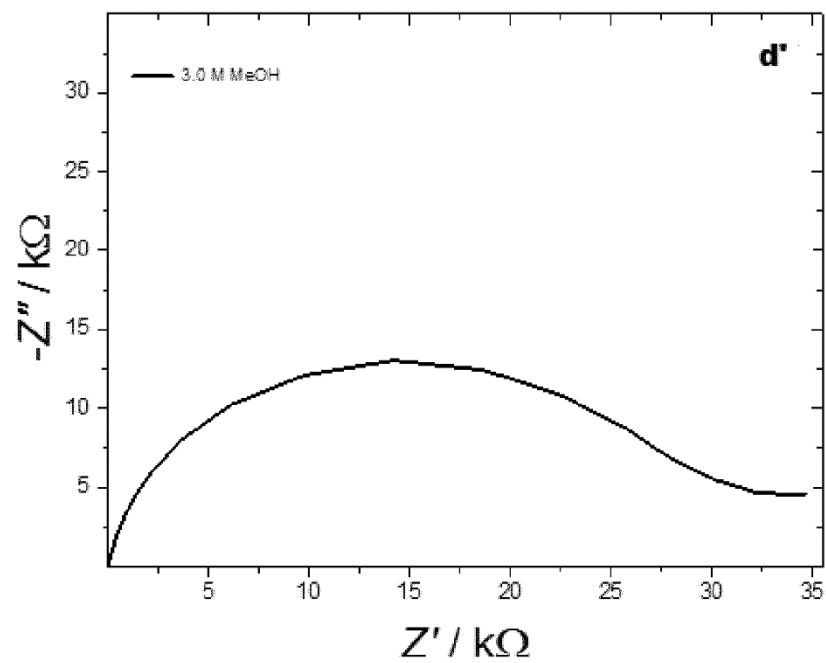


Fig. 4d'

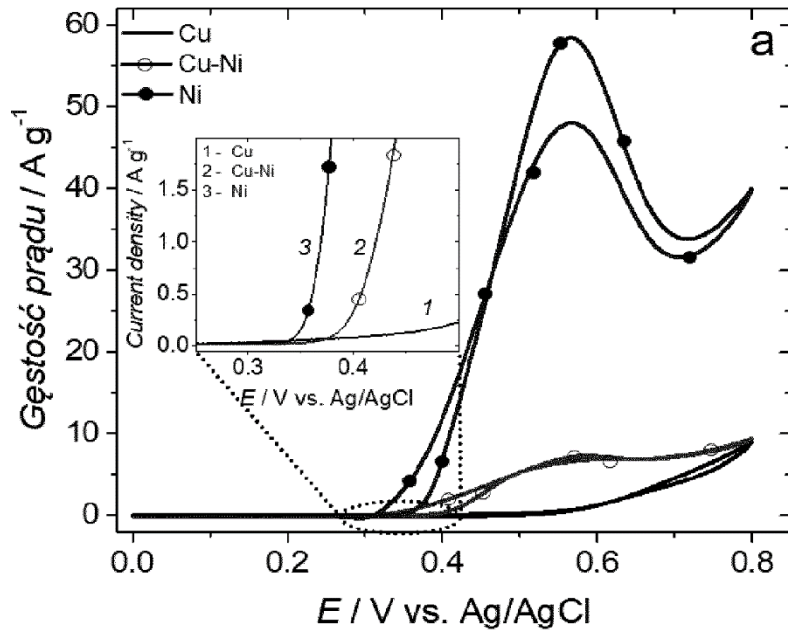


Fig. 5a

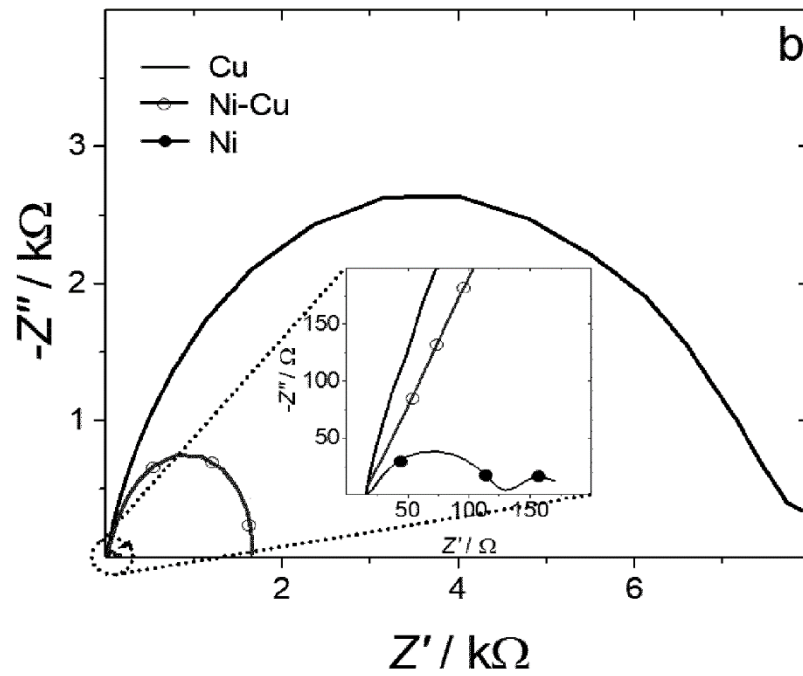


Fig. 5b

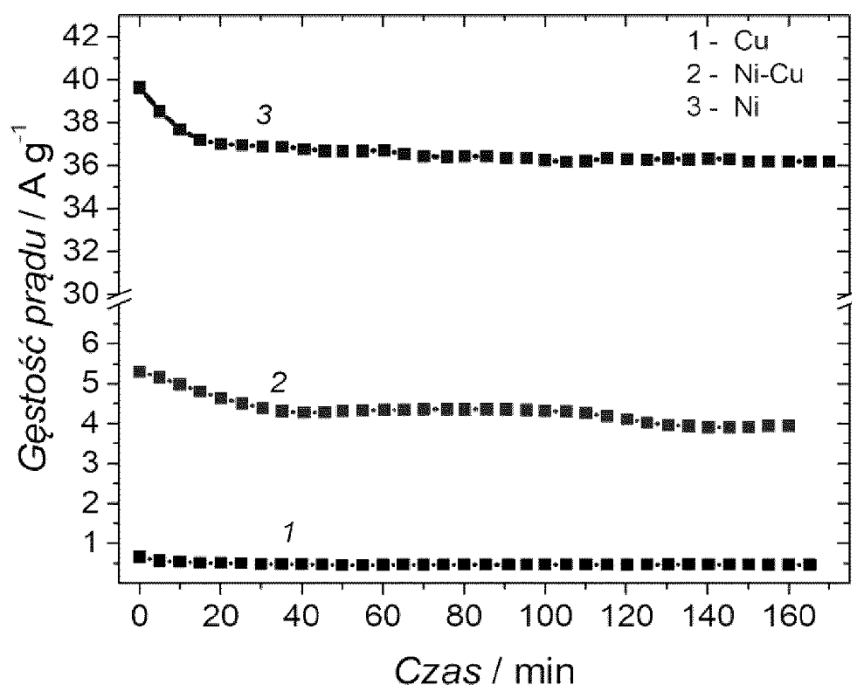


Fig. 6

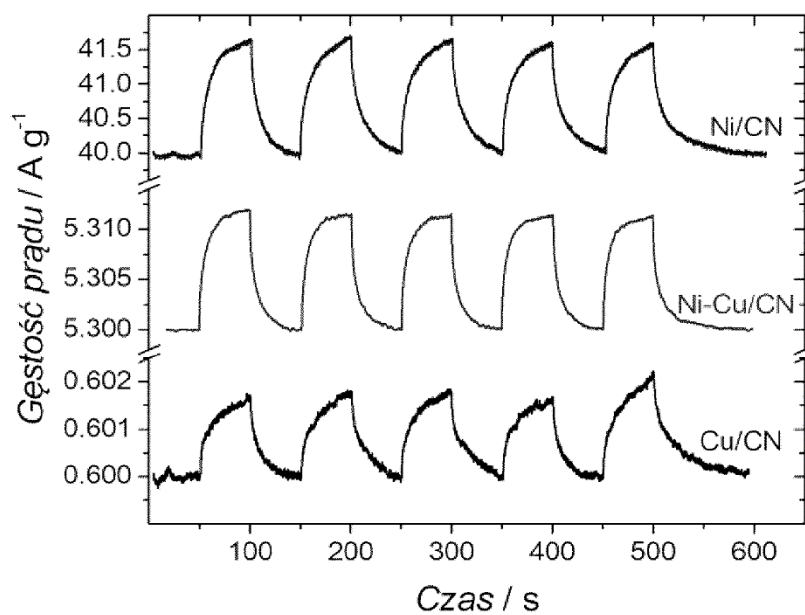


Fig. 7