



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00400**

(22) Data de depozit: **25.05.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2014** BOPI nr. **9/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.11.2010 BOPI nr. **11/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONATH NR.65-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **BLĂNIȚĂ GABRIELA, STR.LOTUS NR.1,
BL.C 5, SC.A, AP.7, TURDA, CJ, RO;**
• **LUPU DAN-MIRON, STR.TARNIȚA NR.1,
BL.B 5, AP.31, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **VLASSA MIRCEA, STR.BRATEȘ NR.4,
AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **BIRIS ALEXANDRU-RADU,
STR.AGRICULTORILOR NR.3, BL.D 32,
AP.36, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MISAN IOAN, STR.BRATEȘ NR.5, BL.I 3,
SC.6, AP.60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **POPENECIU GABRIEL, STR.CIOCÂRLIEI
NR.1, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **COLDEA IOAN DORIAN,
STR.OCTAVIAN GOGA NR.7 A, AP.3,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **ARDELEAN OVIDIU-NICOLAE,
STR.ȘTEFAN LUCHIAN NR.20,
BAIA MARE, MM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 101357760 (A); WO 02088148 A1

(54) **COMPOZITE STRUCTURI METAL-ORGANICE
POROASE/STRUCTURI DE CARBON PENTRU
STOCAREA HIDROGENULUI ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE A ACESTORA**



RO 125846 B1

1 Inventția este legată de domeniul materialelor, mai precis, al materialelor poroase
2 pentru stocarea gazelor, inclusiv, a hidrogenului, și se referă la un nou tip de compozite,
3 formate din structuri metal-organice și structuri de carbon, unite între ele prin legături
4 chimice, formate în timpul procesului de preparare a compozitului, precum și la un procedeu
5 de obținere a acestora.

6 Structurile metal-organice (MOF de la metal-organic framework) sunt o clasă de
7 materiale hibride organic-anorganic, care constau din clusteri metalici, uniți între ei prin
8 liganzi organici politopici. Datorită suprafețelor specifice și a volumelor mari ale porilor,
9 structurile metal-organice au un mare potențial în stocarea gazelor (M. Eddaoudi, J. Kim, H.
10 Li, N. Rosi, O.M. Yaghi, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same,
11 and systematic design of pore size and functionality therein, with application for gas storage,*
12 **WO 02/088148 A1**, 2002), separare și cataliză eterogenă.

13 Compozitele pe bază de structuri metal-organice, cunoscute până în prezent, sunt
14 de tipul:

15 - Metal@MOF, unde M este platină: Proch, J. Hermannsdorfer, R. Kempe, C. Kern,
16 A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, *Pt@MOF-177: Synthesis, Room-Temperature Hydrogen
17 Storage and Oxidation Catalysis*, Chem. Eur. J., 2008, 14, 8204-8212; paladiu: M. Sabo,
18 A. Henschel, H. Froede, E. Klemm and S. Kaskel, *Solution infiltration of palladium into MOF-
19 5: synthesis, physisorption and catalytic properties*, J. Mater. Chem., 2007, 17, 3827-3832;
20 D. Esken, X. Zhang, O.I. Lebedev, F. Schroder and R. A. Fischer, *Pd@MOF-5: Limitations
21 and solution impregnation of [Zn₄O(bdc)₃] (MOF-5) with metal-organic palladium precursors
22 for loading with Pd nanoparticles*, J. Mater. Chem., 2009, 19, 1314-1319; cupru: S. Hermes,
23 M.-K. Schroeter, R. Schmidt, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer and R. A.
24 Fischer, *Metall @MOF: Beladung hoch poröser Koordinationspolymergitter durch
25 Metallorganische Chemische Dampfabsecheidung Angew., Chem., 2005, 117, 6394-6937;*
26 aur S. Hermes, M.-K. Schroeter, R. Schmidt, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer
27 and R. A. Fischer, *Metall@MOF: Beladung hoch poröser Koordinationspolymergitter durch
28 Metallorganische Chemische Dampfabsecheidung Angew., Chem., 2005, 117, 6394-6937,*
29 Ru D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schroder and R. A. Fischer, *Pd@MOF-5:
30 limitations and solution impregnation of [Zn₄O(bdc)₃] (MOF-5) with metal-organic palladium
31 precursors for loading with Pd nanoparticles*, J. Mater. Chem., 2009, 19, 1314-1319; F.
32 Schroder, D. Esken, M. Cokoja, M. van den Berg, O. Lebedev, G. Tendelo, B. Walaszek, G.
33 Buntkowsky, H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer, *Ruthenium Nanoparticles inside
34 Porous [Zn₄O(bdc)₃] by Hydrogenolysis of Adsorbed [Ru(cod)(cot)]: A Solid-State Reference
35 System for Surfactant-Stabilized Ruthenium Colloids*, J. Am. Chem. Soc, 2008, 130, 6119-
36 6130; (ZnO)₂@MOF S. Mermes, F. Schroder, S. Amirjalayer, R. Schmid and R. Fischer,
37 *Loading of porous metal-organic open frameworks with organometallic CVD precursors:
38 inclusion compounds of the type [LnM]a@MOF-5*, J. Mater. Chem. 2006, 16, 2464-2472;
39 MOF@(Pt/cărbune activ) R.T. Yang, Y. Li, G. Qi, A.J. Lachawiec, *Chemical Bridges for
40 Enhancing Hydrogen Storage by Spillover and Methods Forming the Same; US patent
41 application*, Serial No. 11/442898, 2006.

42 În compozitele de tip MOF@(Pt/cărbune activ), contactul dintre cele două componente,
43 structura metal-organică și catalizatorul suportat, este îmbunătățit prin construirea unor
44 nanopunți de carbon. Aceste punți s-au realizat prin amestecarea MOF și a catalizatorului
45 suportat cu o mică cantitate de precursor, cum ar fi glucoza, urmată de topirea și carbonizarea
46 precursorului. Prin topirea precursorului de C, interstițiile dintre MOF și cărbune activ se umplu,
47 iar prin carbonizare, se stabilesc punți între cele două componente ale compozitului. În urma
procesului de formare a punților de carbon, suprafața specifică a compozitului devine mai

RO 125846 B1

mică decât suprafața specifică, dată de contribuțiile celor două componente. Această pierdere în suprafața specifică este atribuită blocării anumitor micropori ai MOF de către punțile de carbon. 1
3

Materiale care conțin nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT de la single wall nanotubes) și structuri metal-organice (SWNT-MOF) s-au obținut prin sinteza structurilor metal-organice, folosind, drept precursori, complecși cu zinc ai nanotuburilor de carbon cu un singur perete și liganzi organici: L. Li, C. Fu, L. Meng, Q. Lu, *Method for preparing single-wall carbon nanotube metal organic frameworks*, CN 101357760, 2009. 5
7

Obiectivul acestei invenții este realizarea unor compozite hibride de tip (structură metal-organică) @ (structură de C), prin structură de carbon, se înțeleg nanofibre de carbon sau cărbune activ, fără pierderi în suprafața specifică și cu un contact cât mai intim între cele două componente. 9
11

Problema pierderii în suprafața specifică s-a rezolvat prin construirea, între cele două componente ale compozitului, a unor legături chimice covalente. Tipul de compozit, conform acestei invenții, se obține prin sintetizarea structurii metal-organice în prezența celui alt component, structura de carbon (cărbune activ, nanofibre), funcționalizat cu grupări carboxil. În procesul de sinteză a MOF, se formează o structură regulată de clusteri metalici, legați între ei prin punți organice. De regulă, materiile prime sunt săruri sau oxizi metalici și acizi organici policarboxilici. Grupările carboxil de pe suprafața structurilor de carbon participă, alături de grupările carboxil ale ligandului organic, la procesul de formare a clusterilor metalici, interconectați. Astfel, se formează legături chimice între cele două componente ale compozitului. Carboxilarea structurilor de carbon se face prin refluxare în acid azotic 60% sau ultrasonare, în amestec H_2SO_4 96% : HNO_3 65% = 3:1 (volum : volum). După precipitare din apă, filtrare, spălare, până la pH =7, și uscare, se dispersează prin ultrasonare în solventul în care se face sinteza structurii metal-organice. Materiile prime pentru MOF se dizolvă în solventul ales, se amestecă cu suspensia structurilor de carbon în același solvent, se introduc în autoclavă și se încălzesc în etuvă. După terminarea reacției, se răcește autoclava la temperatura camerei și se separă compozitul format, prin decantare. Pentru purificare, compozitul se spală cu solvenți și se activează sub vacuum, la temperatura camerei. 13
15
17
19
21
23
25

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea de compozite de tip structură metal-organică și structură de C, fără pierderi în suprafața specifică și cu un contact cât mai intim între componente. 27
29
31

Invenția înlătură dezavantajele arătate anterior, prin aceea că respectivul compozit hibrid de tip structură metal-organică și structură de carbon cuprinde cele două componente, structura metal-organică $ZnO_4(OOC-C_6H_4-COO)_3$ și nanofibrele de carbon, care sunt unite prin legături chimice care se formează în timpul procesului de sinteză a structurii metal-organice, precum și prin aceea că procedeul de obținere este definit de succesiunea cronologică a unor operații specifice: dispersarea prin ultrasonare a 0,04 g CNF-COOH în 96 ml N,N-dimetilformamidă, dizolvarea a 0,374 g acid 1,4-benzen-dicarboxilic și 1,98 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în 57,8 ml N,N-dimetilformamidă (DMF) și 2,2 ml H_2O , sub agitare, la temperatura camerei, introducerea amestecurilor într-o autoclavă și apoi încălzirea lor într-o etuvă la 100°C, timp de 7 h, răcirea acestora la temperatura camerei, decantarea solventului și a solidului negru, spălarea cu (DMF) și cu clorură de metilen, apoi decantarea solventului, urmele de solvent îndepărtându-se sub vid, la temperatura camerei, timp de 10 h. 33
35
37
39
41
43

Compozitele hibride de tip structură metal-organică - structură de carbon, conform acestei invenții, prezintă următoarele avantaje: 45

- se obțin prin sinteza structurii metal-organice, în prezența structurii de carbon;
- cele două componente, structura metal-organică și structura de carbon, sunt unite între ele prin legături chimice;

47

RO 125846 B1

1 - legăturile chimice dintre componentele compozitului îmbunătățesc contactul dintre
acestea, fără pierderi de suprafață specifică;

3 - se folosesc la stocarea hidrogenului.

Desenul a fost introdus cu scopul de a facilita o bună înțelegere a invenției. Astfel,
5 figura prezintă difractogramele de raze X pe pulberi, pentru: MOF-5 simulată din datele
cristalografice, M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M.
7 Yaghi, *Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their
application in methane storage*, Science, 2002, 295, 469-472, MOF-5 (pulbere) și compozitul
9 hibrid MOF-5@CNF, preparat conform invenției.

În continuare, este prezentat un exemplu de preparare conform invenției. Compozitul
11 preparat este MOF-5@CNF, unde MOF-5 este $Zn_4O(OOC-C_6H_4-COO)_3$ și CNF reprezintă
nanofibre de carbon.

13 **Exemplu.** Nanofibrele de carbon utilizate, de tip "herringbone", s-au preparat prin
descompunerea catalitică a etenei pe catalizator Fe:Ni:Cu (85:10:5 procente gravimetrice)
15 la 600°C. Catalizatorul a fost preparat prin metoda coprecipitării și a fost utilizat nesuportat.
Pentru îndepărtarea catalizatorului, nanofibrele de carbon au fost purificate prin tratare cu
17 acid clorhidric. Tratarea s-a făcut cu HCl 37%, la reflux, timp de 4 h. Randamentul este de
28,5 g produs/g catalizator. Nanofibrele se filtrează și se spală cu apă distilată până la pH
19 neutru și se usucă la 130°C, timp de 20 h.

Puritatea nanofibrelor, înainte și după etapa de purificare, a fost determinată prin
21 metoda termogravimetrică. Din termograma nanofibrelor nepurificate, reiese o puritate de
96,6%, valoare confirmată de randamentul sintezei. Termograma nanofibrelor purificate in-
23 dică o puritate de 99,44% și absența particulelor metalice de catalizator. Suprafața specifică
BET estimată a nanofibrelor de carbon este de 230 m²/g.

25 Carboxilarea nanofibrelor de carbon s-a făcut prin ultrasonare 6 h, la 35...45°C, în
amestec H₂SO₄ 96% : HNO₃ 65% = 3:1 (volum : volum). Nanofibrele se pun într-un volum
27 mare de apă distilată, se lasă să precipite, se filtrează, se spală cu apă distilată până la pH
neutru. Se usucă în etuvă.

29 Prezența grupărilor carboxil pe nanofibrele de carbon a fost evidențiată prin spectroscopie
IR. Banda de la 1719 cm⁻¹ am atribuit-o C=O (întinderea CO din acizii carboxilici 1720-1690 cm⁻¹).

31 Pentru realizarea compozitului MOF-5@CNF, se dispersează, prin ultrasonare,
0,04 g CNF-COOH în 96 ml N,N-dimetilformamidă. Se dizolvă apoi 0,374 g (2,24 mmoli) acid
33 1,4-benzen-dicarboxilic și 1,98 g (6,66 mmoli) Zn(NO₃)₂ · 6H₂O în 57,8 ml N,N-dimetil-
formamidă (DMF) și 2,2 ml H₂O, sub agitare, la temperatura camerei. Se introduc ambele
35 amestecuri într-o autoclavă și se încălzesc în etuvă, la 100°C, timp de 7 h. Se scoate
autoclava din etuvă și se lasă să se răcească la temperatura camerei. Toate manipulările,
37 care urmează, se fac în atmosferă inertă și cu solvenți anhidri. Se decantează solventul și
solidul negru rămas se spală cu DMF și apoi cu clorură de metilen. După ultima spălare, cu
39 clorura de metilen, solventul se decantează. Urmele de solvent se îndepărtează sub vid
(10⁻² mbari), la temperatura camerei, timp de 10 h. Caracterizarea compozitului s-a făcut prin
41 analiza termogravimetrică, difracție de raze X în pulbere, spectrometrie IR, măsurarea
suprafeței specifice BET. Suprafața specifică BET este 2494 m²/g.

43 Pentru confirmarea obținerii MOF-5@CNF, am sintetizat MOF-5, l-am caracterizat
prin spectroscopie IR, difracție de raze X în pulbere, analiză termogravimetrică. S-au dizolvat
45 1,8 g (3 mmoli) Zn(NO₃)₂ 6H₂O și 0,338 g (1 mmol) acid 2,4-benzen-dicarboxilic în 196 ml
DMF și 4 ml apă. Amestecul de reacție se pune într-o autoclavă și se introduce în etuvă, la
47 100°C, timp de 7 h. Produsul solid alb se purifică și se activează în același mod ca și
compozitul. Suprafața specifică BET estimată a produsului este 2641 m²/g.

RO 125846 B1

Din spectrul IR al compozitului MOF-5@CNF lipsește $\nu_{C=O}$ de la 1719 cm^{-1} , ceea ce confirmă lipsa grupărilor carboxil de pe suprafața nanofibrelor de carbon. În schimb, există benzile de la $1517,7\text{ cm}^{-1}$ și $1395,25\text{ cm}^{-1}$, corespunzătoare ν_{COO} - antisimetrice și simetrice.	1
Mai mult, compararea zonelor de amprentă ale spectrelor IR ale MOF-5 și MOF-5@CNF ($1300\dots900\text{ cm}^{-1}$) confirmă obținerea MOF-5 pe nanofibrele de carbon.	3
Compararea difractogramelor de raze X pe pulberi ale compozitului hibrid MOF-5@CNF și MOF-5 dovedește că materialul depus pe nanofibrele de carbon este MOF-5 policristalin pur (vezi, figura).	5
Compozitele de acest tip pot fi folosite la stocarea hidrogenului sau a altor gaze, la separarea amestecurilor gazoase sau lichide, la purificarea amestecurilor de două sau mai multe gaze sau lichide, prin absorbție/adsorbție selectivă. De asemenea, pot funcționa drept catalizatori în cataliza eterogenă.	7
	9
	11

RO 125846 B1

Revendicări

1

3

1. Compozit hibrid de tip structură metal-organică și structură de carbon, utilizat la stocarea hidrogenului, **caracterizat prin aceea că** cele două componente, structura metal-organică $ZnO_4(OOC-C_6H_4-COO)_3$ și nanofibrele de carbon, sunt unite prin legături chimice care se formează în timpul procesului de sinteză a structurii metal-organice.

5

7

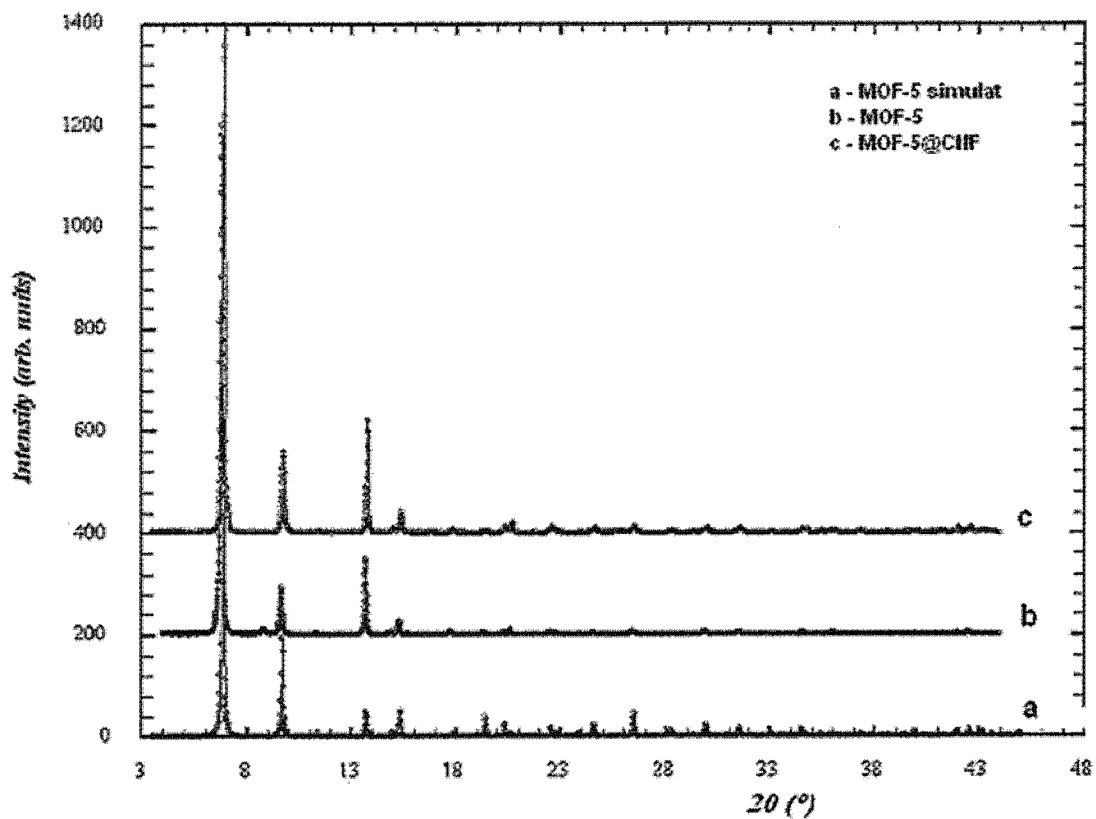
2. Procedeu de obținere a compozitului hibrid, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se dispersează prin ultrasonare 0,04 g CNF-COOH în 96 ml N,N-dimetilformamidă, se dizolvă 0,374 g acid 1,4-benzen-dicarboxilic și 1,98 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în 57,8 ml N,N-dimetilformamidă (DMF) și 2,2 ml H_2O , sub agitare, la temperatura camerei, se introduc ambele amestecuri într-o autoclavă și apoi se încălzesc într-o etuvă la $100^\circ C$, timp de 7 h, se lasă apoi să se răcească la temperatura camerei, se decantează solventul și solidul negru, se spală cu (DMF) și cu clorură de metilen, apoi solventul se decantează, urmele de solvent se îndepărtează sub vid, la temperatura camerei, timp de 10 h.

9

11

13

(51) Int.Cl.
C01B 31/08 (2006.01);
B01J 31/12 (2006.01);
B01J 37/08 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 637/2014