



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00758**

(22) Data de depozit: **24.09.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.08.2013** BOPI nr. **8/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.03.2011** BOPI nr. **3/2011**

(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, S.C.A, AP.7, TURDA, CJ, RO;**  
• **LUPU DAN MIRON, STR.TARNIȚA NR.1,  
BL.B 5, AP.31, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **ARDELEAN OVIDIU-NICOLAE,  
STR.ȘTEFAN LUCHIAN NR.20,  
BAIA MARE, MM, RO;**  
• **LAZĂR MIHAELA-DIANA, STR.DONATH,  
BL.XV, AP.24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **BORODI GHEORGHE,  
STR.PROFESOR CIORTEA NR.5, BL.K,  
AP.36, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **VLASSA MIRCEA, STR.BRATEȘ NR.4,  
AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **MISAN IOAN, STR.BRATEȘ NR.5, BL.I 3,  
SC.6, AP.60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **COLDEA IOAN-DORIAN,  
STR.OCTAVIAN GOGA NR.7 A, AP.3,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **BIRIȘ ALEXANDRU-RADU,  
STR.AGRICULTORILOR NR.3, BL.D 32,  
AP.36, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **POPENECIU GABRIEL, STR.CIOCÂRLIEI  
NR.1, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 2009131703 A1; WO 2008057140 A2;  
US 2003004364 A1**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR COMPOZITE CU  
STRUCTURĂ METAL-ORGANICĂ/STRUCTURĂ DE CARBON**



# RO 126098 B1

1 Inventția este din domeniul materialelor, mai precis, al materialelor poroase pentru  
2 stocarea gazelor, inclusiv, a hidrogenului, și se referă la prepararea compozitelor formate din  
3 structuri metal-organice și structuri de carbon, unite între ele prin legături chimice, formate  
4 în timpul procesului de preparare a compozitului.

5 Structurile metal-organice (MOF de la metal-organic framework) sunt solide hibride  
6 care se obțin prin legarea tridimensională a clusterilor anorganici prin intermediul liganzilor  
7 organici. Datorită suprafețelor specifice și volumelor porilor foarte mari, MOF prezintă  
8 potențial mare pentru aplicații în stocarea gazelor (hidrogen, metan, captură de dioxid de  
9 carbon), separarea gazelor și cataliză eterogenă.

10 În general, aceste materiale poroase se sintetizează prin tehnica "difuziei lente" a unei  
11 baze în amestecul de reacție [brevet **US 5648508**, Iul. 15, 1997; brevet **US 6371932**, Apr. 16,  
12 2002], metoda sintezei hidrotermice (solventul folosit este apa) sau metoda sintezei solvoter-  
13 mice [brevet **US 6930193**, Aug. 16, 2005; brevet **US 7196210**, Mar. 27, 2007], procese care  
14 pot dura până la câteva săptămâni, în cazul metodei difuziei, respectiv, până la câteva zile,  
15 pentru procedeele hidrotermice și solvotermice.

16 Cel mai utilizat procedeu de sinteză a MOF este cel solvotermic, care constă în încăl-  
17 zirea amestecului, format prin dizolvarea ligandului organic și a metalului sau sării metalului  
18 într-un sistem de solvenți, care conține și o formamidă, într-un reactor pentru presiuni, cum  
19 ar fi o autoclavă. Prin acest procedeu, se obțin cristale potrivite pentru difracția de raze X în  
20 monocristal. Activarea termică a reacțiilor solvotermice și hidrotermice se poate face  
21 convențional, prin încălzire electrică, sau cu microunde [**WO 2008/057140**, 15 Mai, 2008;  
22 **US 2009/0131703**, 21 Mai, 2009].

23 Pe baza structurilor metal-organice, au fost obținute materiale compozite de tipul:  
24 M@MOF, unde M= Pt [Proch, J. Herrmannsdorfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L.  
25 Seyfarth, J. Senker, Pt@MOF-177: Synthesis, Room-Temperature Hydrogen Storage  
26 and Oxidation Catalysis, Chem. Eur. J. 2008, 14, 8204-8212], Pd [M. Sabo, A. Henschel,  
27 H. Froede, E. Klemm and S. Kaskel, Solution infiltration of palladium into MOF-5:  
28 synthesis, physisorption and catalytic properties, J. Mater. Chem. 2007, 17, 3827-3832;  
29 D. Esken, X. Zhang, O.I. Lebedev, F. Schroder and R. A. Fischer, Pd@MOF-5: limitations  
30 and solution impregnation of [Zn<sub>4</sub>O(bdc)<sub>3</sub>] (MOF-5) with metal-organic palladium  
31 precursors for loading with Pd nanoparticles, J. Mater. Chem. 2009, 19, 1314-1319], Cu  
32 [S. Hermes, M.-K. Schroeter, R. Schmidt, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer  
33 and R. A. Fischer, Metall@MOF: Beladung hoch poroser Koordinationspolymergitter  
34 durch Metallorganische Chemische Dampfabscheidung Angew. Chem. 2005, 117, 6394-  
35 6937], Au, Ru [F. Schroder, D. Esken, M. Cokoja, M. van den Berg, O. Lebedev, G.  
36 Tendelo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer  
37 Ruthenium Nanoparticles inside Porous [Zn<sub>4</sub>O(bdc)<sub>3</sub>] by Hydrogenolysis of Adsorbed  
38 [Ru(cod)(cot)]: A Solid-State Reference System for Surfactant-Stabilized Ruthenium  
39 Colloids, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6119-6130], (ZnO)<sub>2</sub>@ MOF, MOF@ (Pt/cărbune  
40 activ), CNT@MOF-5 [S. Hermes, F. Schroder, S. Amirjalayer, R. Schmid and R. Fischer,  
41 Loading of porous metal-organic open frameworks with organometallic CVD  
42 precursors: inclusion compounds of the type [LnM]a@MOF-5, J. Mater. Chem. 2006, 16,  
43 2464-2472; R.T. Yang, Y. Li, G. Qi, A.J. Lachawiec, Chemical Bridges for Enhancing  
44 Hydrogen Storage by Spillover and Methods Forming the Same, US patent  
45 application, Sena\ No. 11/442, 898, 2006; S.J. Yang, J.Y. Choi, H.K. Chae, J.H. Cho, K.S.  
46 Nahm, C.R. Park Preparation and Enhanced Hydrostability and Hydrogen Storage  
47 Capacity of CNT@MOF-5 Hybrid Composite Chem. Mater. 2009, 21, 1893-1897].

# RO 126098 B1

Compozitele de tip MOF@(Pt/CA) se obțin prin amestecarea fizică a celor doi componenți. Contactul dintre componenți, structura metal-organică și catalizatorul suportat, este îmbunătățit prin construirea unor nanopunți de C. Aceste punți s-au realizat prin amestecarea MOF și a catalizatorului suportat cu o mică cantitate de precursor, cum ar fi glucoza, urmată de topirea și carbonizarea precursorului. Prin topirea precursorului de C, interstițiile dintre MOF și cărbune activ se umplu, iar prin carbonizare, se stabilesc punți între cei doi componenți ai compozitului. 1

Compozitul CNT@MOF-5 se obține prin heteronucleerea și creșterea structurii metal-organice MOF-5 pe funcțiunile carboxil ale nanotuburilor de carbon cu pereți multipli. 3

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui procedeu în mai multe etape, prin care se prelucrează un amestec de reacție, pentru a obține, în final, compozite cu structură metal-organică/structură de carbon, adecvate în utilizări pentru stocare a gazelor, separarea gazelor și cataliză eterogenă. 5

Procedeele de preparare a unor compozite de tip structură metal-organică/structură de carbon, conform invenției, constă în aceea că se desfășoară în etape, astfel: (1) o etapă de dispersare a structurii de carbon funcționalizată cu grupări carboxil, într-un solvent polar, (2) o etapă de preparare a unui amestec de reacție, prin amestecarea unui precursor metalic și a unui ligand, dizolvați într-un solvent sau un amestec de solvenți polari protici și/sau aprotici, cu suspensia care conține structura de carbon dispersată, (3) o etapă de tratare termică a amestecului de reacție, conținut într-o autoclavă sigilată, în etuvă, la temperaturi de 80...100°C, un timp de 7...20 h, suficient cât să inducă formarea compozitului în amestecul de reacție. 7

Precursorii metalici constau din unul sau mai multe metale selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Se, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb sau Bi; sau compuși metalici care au una sau mai multe componente selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Se, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb sau Bi. 9

Liganzii organici sunt molecule sau amestecuri de molecule care conțin una sau mai multe grupări funcționale, selectate dintre carboxil (-COOH), carboxilat (-COO<sup>-</sup>), amină (-NH<sub>2</sub>), amidă (-COHN<sub>2</sub>), acid sulfonic (-SO<sub>3</sub>H), sulfonat (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), acid metanditionic (-CS<sub>2</sub>H), metanditionat(-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>), piridină sau pirazină. 11

Structura de carbon este selectată dintre nanofibre de C, nanotuburi de C, cu un singur perete, cu doi pereți sau cu pereți multipli și cărbune activ. 13

Materialul metal-organic poros este ales dintre Zn<sub>4</sub>O(benzene-1,4-dicarboxilat)<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>(trimesat)<sub>2</sub>. 15

Avantajele aplicării procedurii conform invenției constau în aceea că invenția furnizează compozite cu calități ale structurilor metal-organice superioare structurilor metal-organice similare, sintetizate în absența structurii de carbon. Calitățile lor superioare, una dintre ele fiind capacitatea de stocare, sunt evidențiate în stocarea de hidrogen sau alte gaze, la separarea amestecurilor gazoase sau lichide, la purificarea amestecurilor. 17

Tipul de compozit, conform prezentei invenției, se obține prin sintetizarea structurii metal-organice în prezența celuilalt component, structura de carbon (nanotuburi de carbon, cărbune activ, nanofibre), funcționalizat cu grupări carboxil, în condiții solvotermice. 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, stabilindu-se astfel legături chimice între cele două componente ale compozitului, structura metal-organică și structura de carbon. 19

# RO 126098 B1

1 Prepararea compozitelor de tip structură metal-organică/structură de carbon în  
condiții solvotermice, conform acestei invenții, presupune următoarele etape:

3 - se dispersează structura de carbon, funcționalizată cu grupări carboxil, în solventul  
sau amestecul de solvenți folosit la sinteza compozitului;

5 - se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea precursorilor metalici și a  
moleculilor organice, utilizate ca ligand, în solventul sau amestecul de solvenți polari protici  
7 și/sau aprotici, care conține structura de carbon dispersată, și amestecare;

9 - se tratează termic amestecul de reacție la temperaturi de 80...100°C, într-o  
autoclavă sigilată, în etuvă, timp suficient cât să inducă formarea compozitului în amestecul  
de reacție (7...20 h).

11 Sinteza structurii de carbon și carboxilarea acesteia, separarea compozitului din  
amestecul de reacție și activarea lui, sunt considerate etape ale preparării compozitelor de  
13 tip structură metal-organică/structură de carbon, în condiții solvotermice, conform acestei  
invenții.

15 În continuare, sunt prezentate două exemple de aplicare a procedurii de preparare  
a compozitelor de tip MOF@(structură de C), pe baza unor structuri metal-organice  
17 cunoscute, conform invenției. Compozitele preparate sunt  $Zn_4O(BDC)_3@CNF$  și  
 $Cu_3(BTC)_2@CNF$ , unde BDC reprezintă acidul 2,4-benzen-dicarboxilic, BTC reprezintă acidul  
19 trimesic, CNF reprezintă nanofibre de C,  $Zn_4O(BDC)_3$  este MOF-5 și  $Cu_3(BTC)_2$  este HKUST-  
1. Aceste exemple sunt în legătură și cu desenele prezentate cu intenția de a facilita o bună  
21 înțelegere a invenției. Astfel:

23 - fig. 1 prezintă difractogramele de raze X pentru: (a) MOF-5, simulată din datele  
cristalografice și (b) compozitul MOF-5@CNF, pulbere, preparat conform invenției;

25 - fig. 2 prezintă difractogramele de raze X pentru: (a) HKUST-1, simulată din datele  
cristalografice și (b) compozitul HKUST-1 @CNF, pulbere, preparat conform invenției.

## *Sinteza și carboxilarea nanofibrelor de carbon*

27 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)  
29 la temperatura de 600°C. Catalizatorul a fost preparat prin metoda coprecipitării și a fost utili-  
zat nesuportat. Pentru îndepărtarea catalizatorului, nanofibrele de carbon au fost purificate  
31 prin tratare cu acid clorhidric. Tratarea s-a făcut cu HCl 37%, la reflux, 4 h. Nanofibrele se  
filtrează și se spală cu apă distilată până la pH neutru și se usucă la 130°C, timp de 20 h.

33 Carboxilarea nanofibrelor de carbon s-a făcut prin ultrasonare 6 h, la 35...45°C, în  
amestec  $H_2SO_4$  96% :  $HNO_3$  65% = 3:1 (volum : volum). Nanofibrele se pun într-un volum  
35 mare de apă distilată, se lasă să precipite, se filtrează, se spală cu apă distilată până la pH  
neutru. Se usucă în etuvă.

### **Exemplul 1. $Zn_4O(\text{benzen-2,4-dicarboxilat})_3@CNF$ (MOF-5@CNF)**

37 Se dispersează, prin ultrasonare, CNF-COOH (0,04 g) în N,N-dimetilformamidă (96  
39 ml). Se dizolvă apoi acidul 2,4-benzen-dicarboxilic (2,24 mmoli, 0,374 g) și  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$   
(6,66 mmoli, 1,98 g) în N,N-dimetilformamidă (57,8 ml) și  $H_2O$  (2,2 ml), sub agitare, la  
41 temperatura camerei. Se introduc ambele amestecuri într-o autoclavă, se amestecă, se  
sigilează autoclava și se încălzesc în etuvă, la 100°C, timp de 7 h. Se scoate autoclava din  
43 etuvă și se lasă să se răcească la temperatura camerei. Toate manipulările care urmează  
se fac în atmosferă inertă și cu solvenți anhidri. Se decantează solventul și solidul negru  
45 rămas se spală cu DMF și apoi cu clorură de metilen. După ultima spălare, solventul se  
decantează. Urmele de solvent se îndepărtează sub vid ( $10^{-2}$  mbari), la temperatura camerei,  
47 timp de 10 h. Se decantează solventul și solidul negru rămas se spală cu DMF și apoi cu  
clorură de metilen. După ultima spălare, cu clorura de metilen, solventul se decantează.  
49 Urmele de solvent se îndepărtează sub vid ( $10^{-2}$  mbari), la temperatura camerei, timp de  
10 h. Difractograma de raze X în pulbere și spectrul IR confirmă obținerea MOF-5@CNF.

# RO 126098 B1

## Exemplul 2. $Cu_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxilat})_2@CNF$ (HKUST-1@CNF)

Se dizolvă acidul trimesic (2,64 mmoli, 0,56 g) în DMF (18,3 ml), se adaugă CNF-COOH (0,05 g) care se dispersează prin ultrasonare. În amestecul format din  $H_2O$  (18,3 ml) și  $C_2H_5OH$  (18,3 ml), se dizolvă  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (4,73 mmoli, 1,14 g). Suspensia nanofibrelor de carbon și soluția sării de Cu se introduc în autoclavă, se amestecă, se sigilează autoclava și se introduce în etuvă, la  $85^\circ C$ , timp de 20 h. Se scoate autoclava din etuvă și se lasă să se răcească la temperatura camerei. Se decantează solventul și solidul albastru închis rămas se spală cu DMF și apoi cu clorură de metilen. După ultima spălare, cu clorură de metilen, solventul se decantează. Urmele de solvent se îndepărtează sub vid ( $10^{-2}$  mbari), la temperatura camerei, timp de 10 h. Difractograma de raze X în pulbere și spectrul IR confirmă obținerea HKUST-1@CNF.

Datorită porozității lor, compozitele de acest tip pot fi folosite la stocarea de hidrogen 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 și drept catalizatori în cataliza eterogenă.

# RO 126098 B1

## Revendicări

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31

1. Procedeu de preparare a unor compozite de tip structură metal-organică/structură de carbon, **caracterizat prin aceea că** se desfășoară în etape, astfel: (1) o etapă de dispersare a structurii de carbon funcționalizată cu grupări carboxil, într-un solvent polar, (2) o etapă de preparare a unui amestec de reacție, prin amestecarea unui precursor metalic și a unui ligand, dizolvați într-un solvent sau un amestec de solvenți polari protici și/sau aprotici, cu suspensia care conține structura de carbon dispersată, (3) o etapă de tratare termică a amestecului de reacție, conținut într-o autoclavă sigilată, în etuvă la temperaturi de 80...100°C, un timp de 7...20 h, suficient cât să inducă formarea compozitului în amestecul de reacție.

2. Procedeu de preparare a unor compozite de tip structură metal-organică/structură de carbon, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** precursorii metalici sunt unul sau mai multe metale selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Se, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, sau Bi; sau compuși metalici care au una sau mai multe componente selectate dintre Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Se, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb sau Bi.

3. Procedeu de preparare a unor compozite de tip structură metal-organică/structură de carbon, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** liganzii organici sunt molecule sau amestecuri de molecule care conțin una sau mai multe grupări funcționale, selectate dintre carboxil (-COOH), carboxilat (-COO<sup>-</sup>), amină (-NH<sub>2</sub>), amidă (-COHN<sub>2</sub>), acid sulfonic (-SO<sub>3</sub>H), sulfonat (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), acid metandionnic (-CS<sub>2</sub>H), metandionat(-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>), piridină sau pirazină.

4. Procedeu de preparare a unor compozite de tip structură metal-organică/structură de carbon, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** structura de carbon este selectată dintre nanofibre de C, nanotuburi de C, cu un singur perete, cu doi pereți sau cu pereți multipli și cărbune activ.

5. Procedeu de preparare a unor compozite de tip structură metal-organică/structură de carbon, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul metal-organic poros este ales dintre Zn<sub>4</sub>O(benzene-1,4-dicarboxilat)<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>(trimesat)<sub>2</sub>.

(51) Int.Cl.

**B01J 31/02** (2006.01),

**C07C 63/00** (2006.01),

**C07F 15/04** (2006.01)

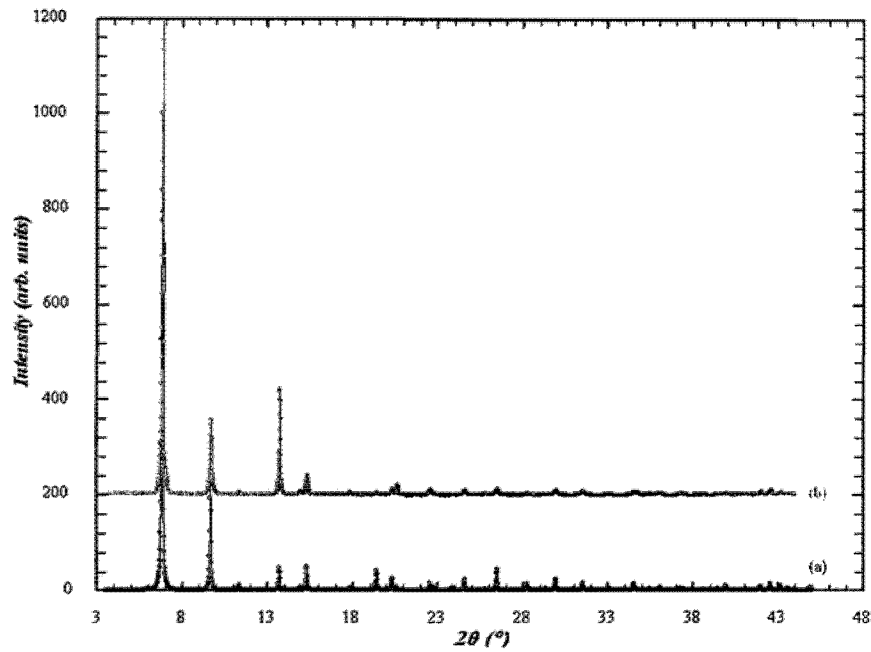


Fig. 1

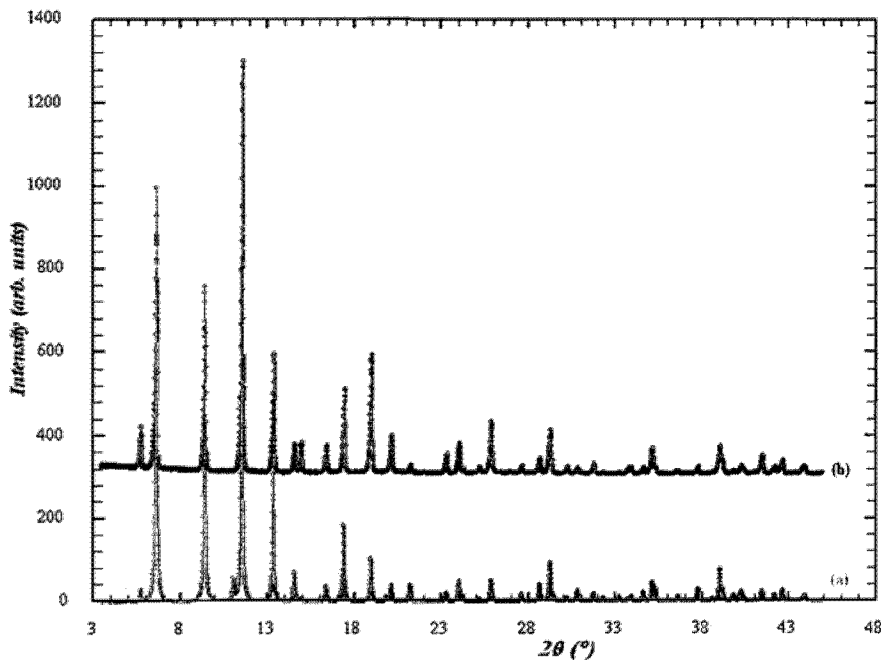


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 768/2013