



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00758

(22) Data de depozit: 24.09.2009

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR.DONATH NR.65-103, CP 700,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• BLANITA GABRIELA, STR. LOTUS NR.1,
BL. C5, SC.A, AP.7, TURDA, CJ, RO;
• LUPU DAN MIRON, STR.TARNIȚA NR.1,
BL.B5, 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.I3,
SC.6, AP. 60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• CODLEA IOAN DORIAN,
STR. OCTAVIAN GOGA NR.7A, AP.3,
CLUJ NAPOCA, CJ, RO;
• BIRIȘ ALEXANDRU RADU,
STR. AGRICULTORILOR NR. 3, BL.D32,
AP. 36, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• POPENECIU GABRIEL, STR.CIOCĂRLIEI
NR.1, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) PREPARAREA COMPOZITELOR STRUCTURI METAL-ORGANICE POROASE/ STRUCTURI DE CARBON

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui compozit utilizat pentru stocarea gazelor, inclusiv a hidrogenului. Procedeu conform invenției constă din dispersarea, prin ultrasonare, a structurii de carbon, funcționalizată cu grupări carboxil, în solventul sau amestecul de solvenți folosit la sinteza compozitului, dizolvarea precursorilor metalici și a moleculelor organice folosite ca ligand, în solventul sau amestecul de solvenți, combinarea celor două amestecuri, tratarea

termică într-o autoclavă, la 80...100°C, timp de 7...20 h, după care compozitul rezultat este prelucrat prin decantarea solventului, spălare cu DMF și clorură de metilen, și uscare sub vid, timp de 10 h, la temperatura camerei.

Revendicări: 4
Figuri: 2



PREPARAREA COMPOZITELOR STRUCTURI METAL-ORGANICE POROASE/ STRUCTURI DE CARBON

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

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

În general, aceste materiale poroase se sintetizează prin tehnica "difuziei lente" a unei oaze în amestecul de reacție [1,2], metoda sintezei hidrotermice (solventul folosit este apa) sau metoda sintezei solvotermice [3,4], procese care pot dura până la câteva săptămâni, în cazul metodei difuziei, respectiv, până la câteva zile pentru metodele hidrotermice și solvotermice.

Cea mea utilizată metodă de sinteza a MOF este cea solvotermică, care constă în încălzirea amestecului, format prin dizolvarea ligandului organic și a metalului sau sării metalului într-un sistem de solvenți, care conține și o formamidă, într-un reactor pentru presiuni, cum ar fi o autoclavă. Prin această metodă se obțin cristale potrivite pentru difracția de raze X în monocristal. Activarea termică a reacțiilor solvotermice și hidrotermice se poate face convențional, prin încălzire electrică, sau cu microunde [5,6].

Pe baza structurilor metal-organice au fost obținute materiale compozite de tipul: M@MOF, unde M= Pt [7], Pd [8,9], Cu [10], Au [10], Ru [9,11], (ZnO)₂@ MOF [12], MOF@ (Pt/cărbune activ) [13], CNT@MOF-5 [14].

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 [13]. Aceste punți s-au realizat prin amestecarea MOF și 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.

Compozitul CNT@MOF-5 se obține prin heteronucleerea și creșterea structurii metal-organice MOF-5 pe funcțiunile carboxil ale nanotuburilor de carbon cu pereți multiplici [14].

Invenția se referă la metoda de obținere a compozitelor de tip (structură metal-organică)@(structură de carbon).

Tipul de compozit, conform acestei invenții, 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.

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

- se dispersează structura de carbon, funcționalizată cu grupări carboxil, în solventul sau amestecul de solvenți folosit la sinteza compozitului;
- se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea precursorilor metalici și a moleculelor organice utilizate ca ligand, în solventul sau amestecul de solvenți care conține structura de carbon dispersată, și amestecare;
- se tratează termic amestecul de reacție, conținut într-o autoclava sigilată, în etuvă, timp suficient cât să inducă formarea compozitului în amestecul de reacție.

Sinteza structurii de carbon și carboxilarea ei, separarea compozitului din amestecul de reacție și activarea lui, pot fi considerate etape ale preparării compozitelor de tip (structură metal-organică)@(structură de carbon) în condiții solvotermice, conform acestei invenții.

Precursorii metalici folosiți pot fi una 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, Sc, 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, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, sau Bi.

Orice moleculă polidentată care conține grupări funcționale care pot coordina metale poate îndeplini rolul ligandului organic. Grupările funcționale care coordonează metale sunt: carboxil (-COOH), carboxilat (-COO⁻), amină (-NH₂), amidă (-COHN₂), acid sulfonic (-SO₃H), sulfonat (-SO₃⁻), acid metandionat (-CS₂H), metandionat (-CS₂⁻), piridină, pirazină etc.

Structurile de carbon pot fi nanotuburile de carbon cu un singur perete, cu doi pereți sau pereți multipli, nanofibrele de carbon sau cărbune activ.



Invenția furnizează o metodă de obținere a unui tip nou de materiale compozite, bazate pe structuri metal-organice și structuri de carbon. În compozitele preparate conform invenției, calitățile structurilor metal-organice sunt superioare structurilor metal-organice similare sintetizate în absența structurii de carbon.

Desenele au fost introduse cu scopul de a facilita o bună înțelegere a invenției. Astfel:

- Figura 1. prezintă difractogramele de raze X pentru: (a) MOF-5, simulată din datele cristalografice [15] și (b) compozitul MOF-5@CNF, pulbere, preparat conform invenției.
- Figura 2. prezintă difractogramele de raze X pentru: (a) HKUST-1, simulată din datele cristalografice [16] și (b) compozitul HKUST-1@CNF, pulbere, preparat conform invenției.

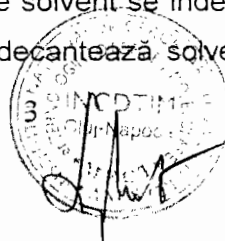
În continuare sunt prezentate două exemple de aplicare a metodei de preparare a compozitelor de tip MOF@(structură de C), pe baza unor structuri metal-organice cunoscute, conform invenției. Compozitele preparate sunt $Zn_4O(BDC)_3@CNF$ și $Cu_3(BTC)_2@CNF$, unde CNF reprezintă nanofibre de C, $Zn_4O(BDC)_3$ este MOF-5 și $Cu_3(BTC)_2$ este HKUST-1.

Sinteza și carboxilarea nanofibrelor de carbon. 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) 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 acid clorhidric. Tratarea s-a făcut cu HCl 37%, la reflux, 4 ore. Nanofibrele se filtrează și se spală cu apă distilată până la pH neutru și se usucă la 130°C, timp de 20 ore.

Carboxilarea nanofibrelor de carbon s-a făcut prin ultrasonare 6h, la 35- 45°C, în amestec H_2SO_4 96% : HNO_3 65% = 3 : 1 (volum : volum). Nanofibrele se pun într-un volum 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)

Se dispersează, prin ultrasonare, CNF-COOH (0.04 g) în N,N-dimetilformamidă (96 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 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 ore. Se scoate autoclava din 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 rămas se spală cu DMF și apoi cu clorură de metilen. După ultima spălare, cu clorura de metilen, solventul se decantează. Urmele de solvent se îndepărtează sub vid (10^{-2} mbar), la temperatura camerei, timp de 10 ore. 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. Urmele de solvent se îndepărtează sub vid (10^{-2} mbar), la temperatura camerei, timp de 10 ore. Difractograma de raze X în pulbere și spectrul IR confirmă obținerea MOF-5@CNF.

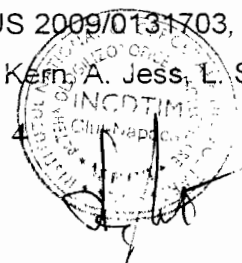
Exemplul 2: $\text{Cu}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxilat})_2@\text{CNF}$ (HKUST-1@CNF)

Se dizolvă acidul trimesic (2.64 mmoli, 0.56g) 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (18.3 ml), se dizolvă $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (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°C , timp de 20 ore. 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 clorura de metilen, solventul se decantează. Urmele de solvent se îndepărtează sub vid (10^{-2} mbar), la temperatura camerei, timp de 10 ore. 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 ca și catalizatori în cataliza eterogenă.

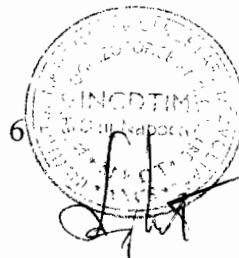
Bibliografie:

1. O.M. Yaghi, *Crystalline metal-organic microporous materials*, US Patent No. 5,648,508, Jul. 15, **1997**;
2. C.J. Kepert, M.J. Rosseinsky, *Porous solid products of 1,3,5-benzenetricarboxilate and metal ions*, US Patent No. US 6,371,932, Apr. 16, **2002**;
3. O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US Patent No. US 6,930,193, Aug. 16, **2005**;
4. O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, *Isorecticular metal-organic frameworks, process for forming the same, and functionality therein, with application for gase storage*, US Patent No. US 7,196,210, Mar. 27, **2007**;
5. Z. Ni, R.I. Masel, *Rapid metal organic framework molecule synthesis method*, Int. Pat. No. WO 2008/057140, 15 May **2008**;
6. J.-S. Chang, S.-H. Jung, Y.-K. Hwang, C. Serre, G. Férey, *Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials*, Pat. No. US 2009/0131703, May 21, **2009**;
7. Proch, J. Herrmannsdorfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, *Pt@MOF-*



Revendicări:

1. Metoda de preparare a compozitelor de tip (structură metal-organică)@(structură de carbon) **caracterizată prin aceea că** : se dispersează structura de carbon, funcționalizată cu grupări carboxil, în solventul sau amestecul de solvenți folosit la sinteza compozitului, se prepară amestecul de reacție, prin dizolvarea precursorilor metalici și a moleculelor organice utilizate ca ligand, în solventul sau amestecul de solvenți care conțin structura de carbon dispersată, și amestecare, se tratează termic amestecul de reacție, conținut într-o autoclava sigilată, în etuvă, timp suficient cât să inducă formarea compozitului în amestecul de reacție.
2. Metodă de preparare a compozitelor de tip (structură metal-organică)@(structură de carbon), conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** precursorii metalici sunt una 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, Sc, 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, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, sau Bi.
3. Metodă de preparare a compozitelor de tip (structură metal-organică)@(structură de carbon), conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** liganzii organici sunt molecule sau amestecuri de molecule care conțin una sau mai multe grupări funcționale selectate din carboxil (-COOH), carboxilat (-COO⁻), amină (-NH₂), amidă (-COHN₂), acid sulfonic (-SO₃H), sulfonat (-SO₃⁻), acid metanditionic (-CS₂H), metanditionat(-CS₂⁻), piridină sau pirazină.
4. Metoda de preparare a compozitelor de tip (structură metal-organică)@(structură de carbon), conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** materialul metal-organic poros poate fi Zn₄O(benzene-1,4-dicarboxilat)₃, Cu₃(trimesat)₂.
5. Metoda de preparare a compozitelor de tip (structură metal-organică)@(structură de carbon), conform revendicării 1, **caracterizată 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), cărbune active.



Desene explicative

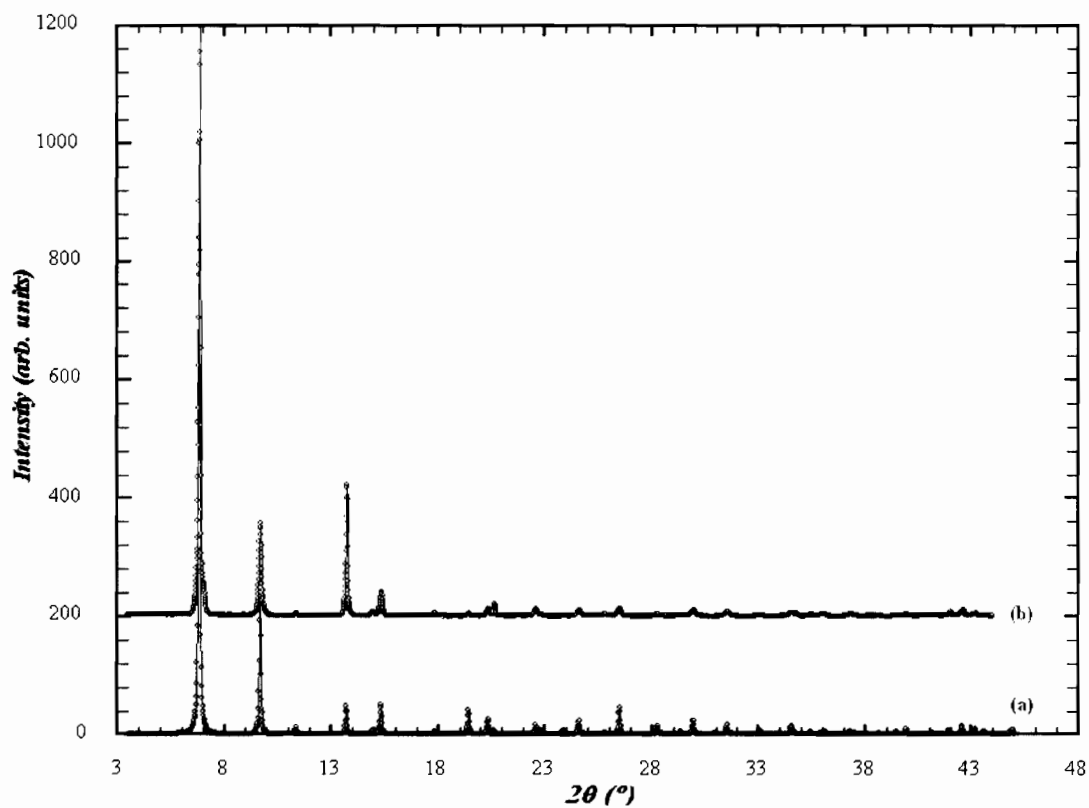


Figura 1.

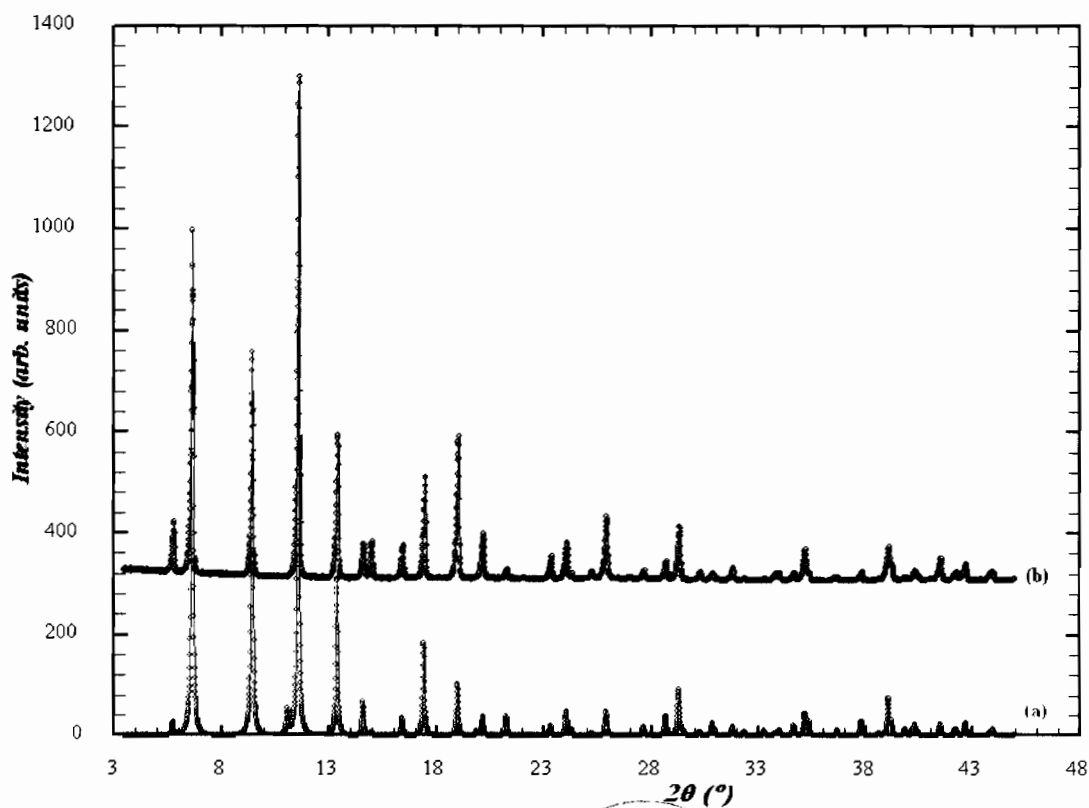


Figura 2.

