



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00836**

(22) Data de depozit: **07/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2019** BOPI nr. **4/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2015 BOPI nr. **4/2015**

(73) Titular:
• **SARA PHARM SOLUTIONS S.R.L.,**
CALEA RAHOVEI NR.266-268, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **MITRAN RAUL-AUGUSTIN, BD. DECEBAL**
NR. 80, BL. 16, AP. 8, ET. 2, SC.1,
CRAIOVA, DJ, RO

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2010/0255983 A1; US 2011/0053039 A1

(54) **MATERIAL COMPOZIT NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ
DE NANOPARTICULE DE PALADIU ȘI NANOPARTICULE
DE SEMICARBURĂ DE TUNGSTEN PE SUPORT
DE CARBON, PROCEDU DE OBTINERE ȘI UTILIZAREA
ACESTUIA**



RO 130155 B1

1 Prezenta invenție se referă la un material compozit nanostructurat ce conține paladiu
metalic (Pd(0)) - carbura de tungsten (W_2C) - carbon (C) și la un procedeu de sinteză directă
3 a acestuia ce permite controlul asupra compoziției și fazei cristaline de carburi metalice și
dimensiuni < 100 nm a particulelor metalice.

5 Se cunoaște, din **Christian J. B.; Dang T. A.; Mendenhall R. G., 2002**, despre
carbura de tungsten (W_xC , $1 \leq x \leq 2$) că este un compus cu acțiune catalitică în oxidarea
7 hidrogenului la temperatura camerei, în electro-oxidarea metanolului, în conversia metanului
la gaz de sinteză sau a monoxidului de carbon și apă la dioxid de carbon și hidrogen. În
9 special, carbura de tungsten W_2C , numită și semicarbură de tungsten, are activitate catalitică
mai mare decât WC.

11 Indiferent de catalizator, pentru obținerea unei activități catalitice mari este necesară
o suprafață specifică cât mai mare. Una din strategiile uzuale folosite pentru îmbunătățirea
13 activității catalitice este folosirea de nanoparticule (cu dimensiuni între 1 și 100 nm) care,
datorită dimensiunilor reduse, prezintă o suprafață specifică ridicată.

15 Recent, un material compozit conținând nanoparticule metalice de paladiu sau aliaj
paladiu-cobalt și carbură de tungsten, preponderent WC, depuse pe negru de cărbune poros
17 Vulcan XC-72R, a fost dovedit a avea activitate catalitică în electro-oxidarea acidului formic
[**Yin M.; Li Q.; Jensen J. O.; Huang, Y.; Cleemann L. N.; Bjerrum N. J.; Xing W., Journal
19 of Power Sources 2012, 219 (0), 106-111**].

21 Sinteza electrocatalizatorilor de tip Pd/C, Pd/WC-C și PdCo/WC-C cuprinde etapele
de:

23 - preparare a suportului de carbon modificat cu carbura de tungsten realizată prin
sinteză carboterică;

25 - generare a nanoparticulelor metalice (Pd, PdCo), ce se realizează prin reducere în
soluție a materialului obținut în prima etapă în prezența unui agent reducător și a unui
dispersant.

27 Dezavantajele acestei metode constau în obținerea unui material în care faza mai
activă catalitic W_2C este în procent redus, și, de asemenea, în depunerea nanoparticulelor
29 de metale nobile din soluție, ce implică generarea unor specii anorganice care, împreună cu
dispersantul, pot bloca suprafața metalului nobil, scăzând astfel activitatea catalitică. Mai
31 mult, înlăturarea dispersantului și a speciilor anorganice generate necesită un tratament
anevoios de înlăturare, în urma căruia fazele W_2C și W sunt complet înlăturate, rămânând
33 doar faza WC.

35 Formarea unui amestec de carburi de W poate fi evitată prin adăugarea unor cantități
catalitice de săruri metalice de Fe (II) (1...5% atomic), ducând la obținerea fazei mai puțin
activă catalitic WC pură [**Yan Z., Cai M., Shen P. K., Sci. Rep. 2013, 3**]. Astfel, nanoparticule
37 de metal nobil, preferabil Pt, au putut fi generate prin reducere în soluție și depuse pe un
material care conține WC pe pat de carbon grafitic WC-GC, având activitate catalitică în
39 reacția de reducere electrochimică a oxigenului. Acest procedeu prezintă aceleași
dezavantaje asociate depunerii nanoparticulelor din soluție și, de asemenea, carbura de
41 tungsten astfel generată conține compuși de fier ca impurități, ceea ce va duce la scăderea
activității catalitice.

43 În **EP 1842589 [J. S. Lee, M. Jung, G. Raman și Y. Kim]** sunt descriși catalizatori
ce conțin nanoparticule de metal nobil sau feros, depuse pe faze de carburi de tungsten cu
45 fază unică sau majoritară carbură de tungsten (WC), având acțiune catalitică mai redusă
decât W_2C .

RO 130155 B1

Dacă se dorește obținerea de W_2C depus pe C poros, poate fi preparat la temperaturi sub $1000^\circ C$ ca singura fază cristalină și se poate efectua prin reducerea cu H_2 a trioxidului de tungsten în prezența tiofenului și a unor săruri de nichel [Liang C., Tian F., Li Z., Feng Z., Wei Z., Li C., *Chemistry of Materials* 2003, 15 (25), 4846-4853]. Pe acest material, autorii menționați au depus nanoparticule de metal nobile prin reducere în soluție. Pe lângă dezavantajele asociate cu obținerea particulelor de paladiu din soluție, această metodă are ca dezavantaj major folosirea ca agent reducător a hidrogenului, la temperaturi ridicate, care implică un risc crescut la scară industrială. Mai mult, materialul obținut poate conține impurități datorită sărurilor de nichel.

Din diagrama de fază W-C prezentată în publicația [Kurlov A. S., Gusev A. I., *Inorg Mater* 2006, 42 (2), 121-127], se poate observa că faze pure de W_2C pot fi obținute prin sinteza directă doar la temperaturi de $2100...2700^\circ C$ în prezența unui exces de W, sau la temperaturi mai mari de $1250^\circ C$, într-o zonă restrânsă de concentrație (raport molar W:C de aproximativ 3:1).

O importanță deosebită în realizarea de noi nanomateriale cu potențial pentru activitate catalitică este controlul mărimii nanoparticulelor și a fazelor cristaline obținute.

În cazul materialelor de tip nanoparticule de paladiu depuse pe suport de carbură de tungsten (WC) pe carbon poros, controlul asupra mărimii particulelor se realizează prin generarea speciilor de paladiu în soluție, în prezența unor agenți de dispersare și agenți reducători organici sau anorganici.

Datorită necesității existenței unor interacții fizice puternice între dispersant și nanoparticulele de Pd, dispersantul este greu de îndepărtat în totalitate prin metode chimice (spălare, degradare), iar metodele fizice (de exemplu încălzire) duc la sinterizarea necontrolată a nanoparticulelor metalice și pierderea activității catalitice asociată cu prezența de nanoparticule.

Astfel, pentru obținerea unor nanomateriale cu activitate catalitică, se folosesc de obicei etape multiple și anevoioase de spălare-centrigrurare, care nu pot fi ușor realizate la nivel industrial.

Spre deosebire de stadiul tehnicii, invenția de față prezintă materiale compozite pe bază de nanoparticule de paladiu metalic și nanoparticule de semicarbură de tungsten, cu dimensiuni mai mici de 100 nm, depuse pe carbon poros cu activitate catalitică crescută și un procedeu de sinteză de astfel de materiale care este simplu, într-o singură etapă, și care are avantajul că nu implică prezența agenților dispersanți și/sau reducători și care conferă un control surprinzător asupra fazelor cristaline de carbură de tungsten la temperaturi mici ($< 1000^\circ C$). Astfel, prin metoda descrisă în continuare, se poate obține, ca fază unică, semicarbura de tungsten (W_2C) care este preferată pentru activitatea sa catalitică mare, comparativ cu alte carburi de W.

Un prim obiect al invenției este reprezentat de un material nanostructurat cu compoziția chimică $Pd_a^0 - (W_2C)_b - C$, în care a este cuprins între 0,01 și 0,9, b este cuprins între 0,05 și 0,92, iar nanoparticulele de Pd și W_2C au dimensiuni medii cuprinse între 1...100 nm. De preferat, raportul a/b are valori cuprinse între 0,01 și 18, mai preferabil între 0,06 și 10. Dimensiunea medie a nanoparticulelor de Pd și W_2C este preferabil între 5 și 40 nm.

RO 130155 B1

1 Un alt obiect al invenției este reprezentat de un procedeu de sinteză directă a
materialului nanostructurat menționat mai sus cu formula $Pd_a^0 - (W_2C)_b - C$, care cuprinde
3 următoarele etape:

a) realizarea unui material care constă într-un amestec solid omogen de săruri de Pd
5 și de W depuse pe carbon poros;

b) piroliza materialului obținut în etapa a) în atmosfera inertă, la o temperatură
7 cuprinsă între 600 și 1500°C, pentru o durată mai mică de 48 h.

Prin dimensiunea medie a particulei se înțelege diametrul mediu al acesteia, calculat
9 cu ecuația Scherrer, în ipoteza că toate particulele sunt sferice. Prin precursori, conform
invenției, se înțelege o sare de Pd, o sare de W, sau materialul de carbon poros.

11 În etapa a), precursorul de Pd este o sare de Pd, aleasă preferabil dintre azotat de
Pd (II), clorură de Pd (II), combinații complexe de Pd(II), iar precursorul de W este o sare de
13 W, aleasă preferabil dintre hexaclorură de W(VI), trioxid de W(VI) sau clorură-alcoxid mixt
de W(VI), $WCl_x(OR)_{6-x}$, unde x are valori între 0 și 6, R este alchil saturat liniar C_1-C_4 , astfel
15 încât OR reprezintă o grupare alcoxid, de exemplu metoxid, etoxid, n-butoxid, iar materialul
de carbon este ales dintre Vulcan XC72, grafenă, nanotuburi de carbon, carbon mezoporos
17 CMK-3, grafit expandat.

Materialul din etapa a) se poate realiza prin una din următoarele operații: evaporarea,
19 liofilizarea soluțiilor de precursori sau impregnarea sărurilor metalice din soluție sau topitură
pe carbon poros sau prin amestecarea fizică a precursorilor. Obținerea materialului prin
21 amestecare fizică se poate realiza prin una din operațiile cunoscute, ca mojarare, măcinare,
de exemplu în moara cu bile, amestecare în baie cu ultrasunete, pentru un timp cuprins, de
23 preferat, între 1 și 120 min.

În etapa b), atmosfera inertă în cuptorul de piroliză se realizează prin suflare de N_2 ,
25 Ar sau He, sau alt gaz inert. Piroliza are loc la o temperatura cuprinsă între 600...1500°C,
preferabil între 900...1200°C.

Sarea de Pd este aleasă astfel încât temperatura sa de descompunere să fie
inferioară temperaturii de carburizare a precursorului de W. Se cunoaște ca temperatură de
29 carburizare a precursorului de W depinde de viteza de încălzire a cuptorului de piroliză și de
cantitatea de Pd prezentă în amestec, astfel încât este foarte lentă între 600...700°C, având
31 loc preponderent la temperaturi mai mari de 800°C.

Timpul de piroliză depinde de caracteristicile reactorului de piroliză folosit, fiind
33 cuprins între 5 min și 48 h, preferabil între 20 min și 6 h.

Inventatorii au descoperit ca prin piroliză la temperaturi între 600...1500°C, preferabil
35 900...1200°C, a unui amestec de săruri de paladiu și de săruri de tungsten, depuse omogen
pe un material de tip cărbune poros, se obține, în mod neașteptat, un material nanostructurat
37 ce conține ca fază principală semicarbură de tungsten W_2C și nanoparticule de Pd. Mai mult,
în mod surprinzător, atât W_2C , cât și nanoparticulele de paladiu (0) se obțin direct la
39 dimensiuni nanometrice între 1...100 nm, fără a necesita un tratament în soluție.

Avatajele aduse de procedeu conform invenției includ:

41 - nanoparticulele nu se obțin prin reducere din soluție, ceea ce elimină generarea de
produși secundari lichizi sau solizi, specifică procedeelelor actuale care sunt greu de înlăturat;

43 - se obține faza W_2C pură, într-un interval larg de raport masic $W:C = 0,05...0,92$ și
Pd:C = 0,01...0,9; de preferat un raport Pd:C = 0,01...0,8 și, de preferat, un raport masic
45 Pd:W = 0,1 și 10;

- folosirea unor temperaturi mult mai mici (600...1200°C) față de cele uzuale pentru
47 prepararea din elemente (2100...2700°C) a semicarburii de tungsten;

- procedeu nu folosește agenți dispersanți și reducători și nu sunt necesare etape
49 suplimentare de separare și purificare care sunt costisitoare și consumatoare de timp.

RO 130155 B1

Invenția este susținută și de următoarele figuri:

- fig. 1, care prezintă o serie de difractograme pentru materiale de tip $Pd_x-(W_2C)_y-C$, cu valori x între 0 și 0,43 și valori y între 0,13 și 0,23 precum și valorile teoretice ale pic-urilor de difracție asociate cu fazele de carbură de tungsten sau paladiu metalic. În fig. 1, curbele A - E reprezintă următoarele compoziții de materiale $Pd_x-(W_2C)_y-C$: A) $Pd_0-(W_2C)_{0,22}-C$; B) $Pd_{0,01}(W_2C)_{0,21}-C$; C) $Pd_{0,05}(W_2C)_{0,20}-C$; D) $Pd_{0,21}(W_2C)_{0,17}-C$ și E) $Pd_{0,41}(W_2C)_{0,13}-C$. Mărimea nanometrică a fazelor de carbură de tungsten și paladiu este dovedită de pic-urile de difracție largi. Liniile verticale indică poziția teoretică a pic-urilor de difracție pentru WC, W_2C și Pd metalic;

- fig. 2, care arată monitorizarea prin TG-DSC a reacției de preparare a materialului $Pd_{0,05}(W_2C)_{0,21}-C$. Se poate observa că descompunerea acetatului de paladiu are loc în intervalul de temperatura 120...300°C, urmată de reacția de carburizare a sării de tungsten în intervalul de temperatura 700...1050°C. Semnalul TG indică pierderea de masă, semnalul DSC indică transferul termic, iar curba dTG reprezintă derivata curbei TG în raport cu timpul.

Invenția este exemplificată prin următoarele exemple de realizare.

Exemplul 1

$Pd_{0,05}(W_2C)_{0,21}-C$

79,5 mg WCl_6 au fost dizolvați în 3,5 ml etanol absolut sub agitare pentru 10 min. Se observă o schimbare de culoare a soluției de la negru (WCl_6) la galben și, în final, albastru, ceea ce corespunde cu formarea unei sări mixte $WCl_x(C_2H_5O)_{6-x}$, cu x între 0 și 6. Peste această soluție au fost adăugați 147,1 mg carbon poros tip Vulcan XC72, activat în prealabil pentru 24 h la 100°C. Amestecul rezultat a fost amestecat aproximativ 5 min pentru omogenizare, apoi uscat într-un cuptor la 100°C, la presiune atmosferică, până la obținerea unui amestec solid. Peste o cantitate de 28,4 mg din solidul rezultat, au fost adăugați 0,631 ml dintr-o soluție de acetat de paladiu în cloroform, de concentrație 4,06 $g\ l^{-1}$. Amestecul rezultat a fost amestecat aproximativ 5 min pentru omogenizare, apoi uscat într-un cuptor la 100°C, la presiune atmosferică, până la obținerea unui solid. Solidul astfel obținut a fost transferat într-un creuzet de alumină și încălzit cu o viteză de 10°C/min până la 1200°C sub flux de azot.

Înainte de încălzire, cuptorul a fost menținut la 30°C timp de 20 min, sub flux de azot pentru îndepărtarea oxigenului.

Exemplul 2

$Pd_{0,19}(W_2C)_{0,09}-C$

29,0 mg WCl_6 au fost dizolvați în 1,2 ml etanol absolut sub agitare pentru 10 min. Se observă o schimbare de culoare a soluției de la negru (WCl_6) la galben și, în final, albastru, ce corespunde cu formarea unei sări mixte $WCl_x(C_2H_5O)_{6-x}$, cu x între 0 și 6. Peste această soluție au fost adăugați 118,7 mg carbon poros tip Vulcan XC72, activat în prealabil pentru 24 h la 100°C. Amestecul rezultat a fost amestecat aproximativ 5 min pentru omogenizare, iar apoi uscat într-un cuptor la 40°C și 10 mbar până la obținerea unui solid. Peste o cantitate de 68,0 mg din solidul rezultat a fost adăugată o soluție de 28,8 mg acetat de paladiu în 0,35 ml cloroform, de concentrație 82,29 $g\ l^{-1}$. Amestecul rezultat a fost menținut sub agitare aproximativ 5 min, în vederea omogenizării, apoi uscat într-un cuptor la 100°C și presiune atmosferică, până la obținerea unui solid. Solidul astfel obținut a fost transferat într-un creuzet de alumină și încălzit cu o viteză de 10°C/min până la 1200°C sub flux de azot. Solidul a fost menținut la temperatura constantă de 1200°C, sub flux de azot, pentru un timp de la 30 min până la 5 h după terminarea etapei de încălzire; înainte de încălzire, cuptorul a fost menținut la 30°C timp de 20 min, sub flux de azot pentru îndepărtarea oxigenului.

Materialul compozit conform invenției are aplicații în procesele catalitice, fiind folosit drept catalizator.

RO 130155 B1

Revendicări

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

1. Material nanostructurat cu compoziția chimică $Pd_a^0 - (W_2C)_b - C$, **caracterizat prin aceea că** a este cuprins între 0,01 și 0,9, iar b este cuprins între 0,05 și 0,92, care cuprinde nanoparticule de Pd și W_2C cu dimensiuni medii cuprinse între 1...100 nm, depuse pe suport de carbon.

2. Material nanostructurat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul a/b este mai mare sau egal cu 0,06 și mai mic decât 10.

3. Material nanostructurat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dimensiunea medie a nanoparticulelor de Pd și W_2C este cuprinsă între 5 și 40 nm.

4. Procedeu de sinteză directă a unui material compozit nanostructurat conform oricăreia din revendicările 1...3, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde etapele:

a) realizarea unui material care constă într-un amestec solid omogen de săruri de Pd și de W depuse pe carbon poros;

b) piroliza materialului obținut în etapa a) în atmosferă inertă, la o temperatură cuprinsă între 600 și 1500°C, pentru o durată mai mică de 48 h.

5. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** sarea de Pd este aleasă astfel încât temperatura sa de descompunere să fie inferioară temperaturii de carburizare a precursorului de W.

6. Procedeu conform revendicării 4 sau 5, **caracterizat prin aceea că**, în etapa a), sarea de Pd se alege de preferință dintre azotat de Pd(II), clorură de Pd(II), combinații complexe de Pd(II), sarea de W se alege preferabil dintre hexaclorură de W(VI), trioxid de W(VI) sau clorură-alcoxid mixt de W(VI), $WCl_x(OR)_{6-x}$, unde x are valori între 0 și 6, R este alchil saturat liniar C_1-C_4 , iar materialul de carbon poros se alege preferabil dintre Vulcan XC72, grafenă, nanotuburi de carbon, carbon mezoporos, grafit expandat.

7. Procedeu conform oricăreia revendicări 4-6, **caracterizat prin aceea că** etapa b) de piroliză are loc la o temperatură cuprinsă între 900...1200°C.

8. Procedeu conform oricăreia revendicări 4-7, **caracterizat prin aceea că** etapa b) de piroliză are loc într-un timp cuprins între 20 min și 6 h.

9. Utilizarea materialului compozit nanostructurat conform oricăreia revendicări 1...3 drept catalizator.

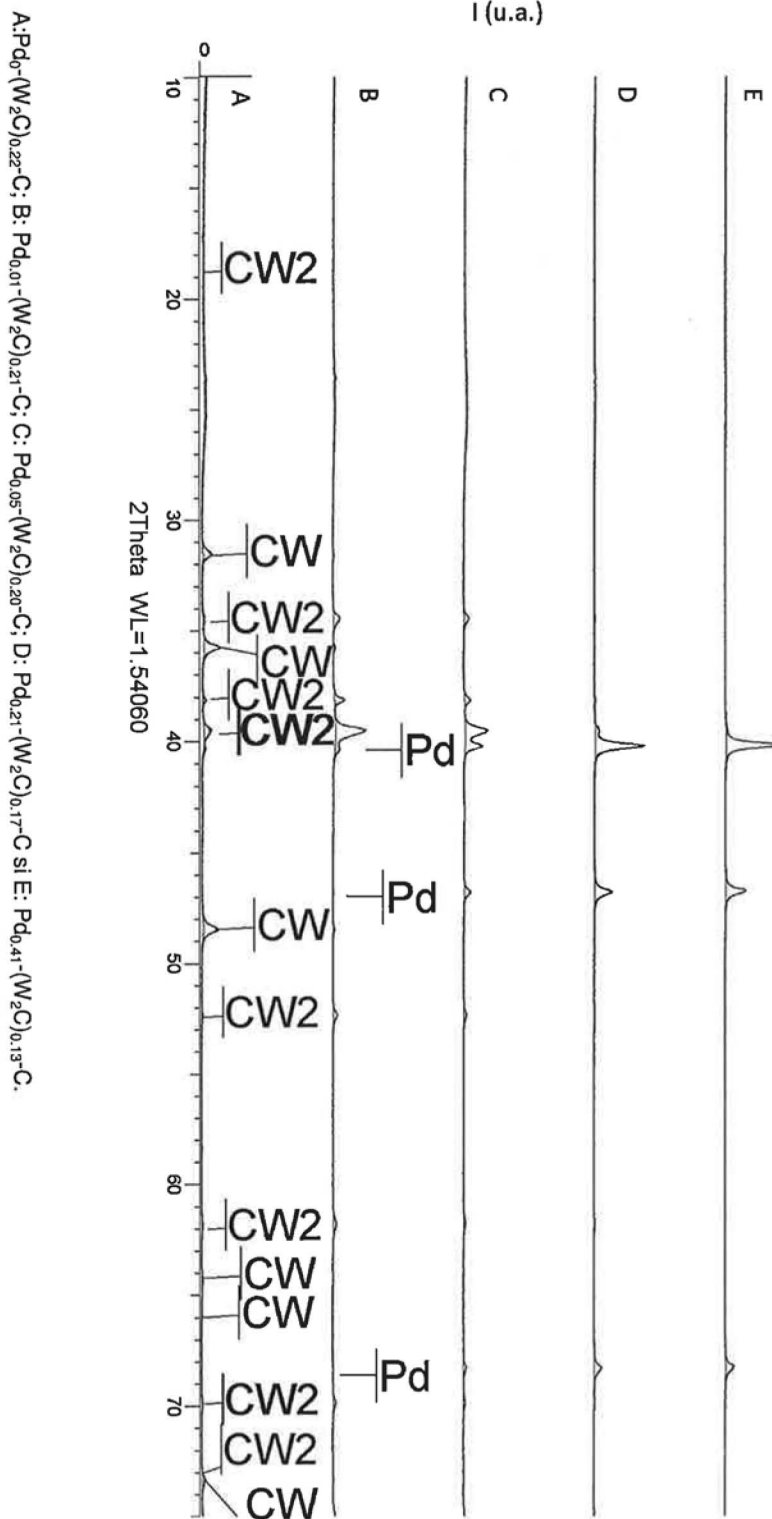


Fig. 1

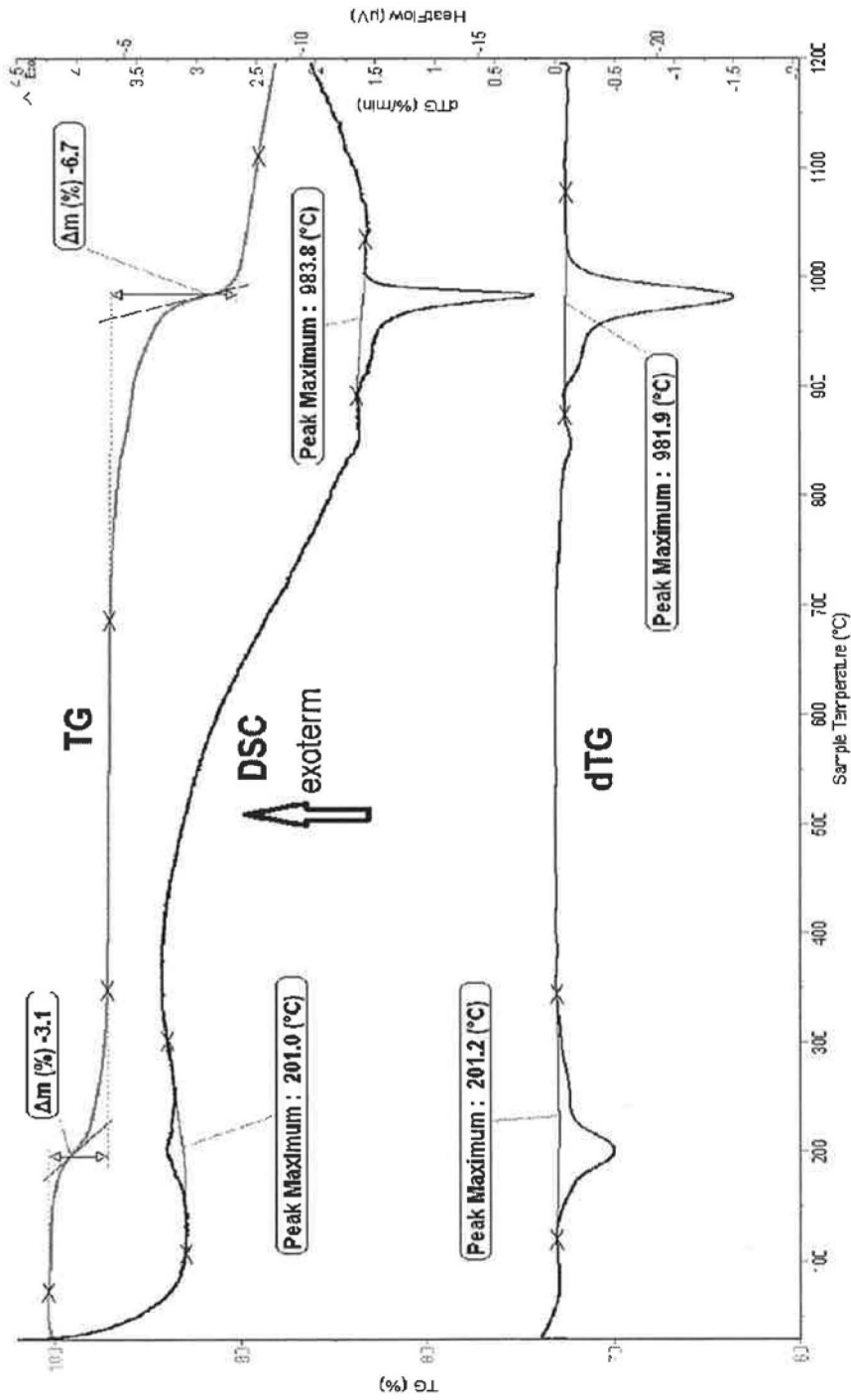


Fig. 2

