



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00836

(22) Data de depozit: 07.11.2014

(41) Data publicării cererii:
30.04.2015 BOPi nr. 4/2015

(71) Solicitant:
• 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

(54) MATERIAL COMPOZIT NANOSTRUCTURAT, PROCEDEU DE SINTEZĂ DIRECTĂ PENTRU MATERIALE COMPOZITE CE CONȚIN NANOPARTICULE DE PALADIU (0) ȘI NANOPARTICULE DE SEMICARBURĂ DE TUNGSTEN PE SUPORT DE CARBON, ȘI UTILIZAREA ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit nanostructurat, care conține Pd metalic, carbură de tungsten W_2C și carbon, și la un procedeu de sinteză directă a acestuia, care permite controlul asupra compoziției și a fazei cristaline de carburi metalice, și realizează dimensiuni ale particulelor mai mici de 100 nm. Materialul compozit conform invenției are compoziția chimică $Pd^a_0-(W_2C)_b-C$, în care $a = 0,01...0,9$ și $b = 0,05...0,92$, nanoparticulele de Pd și W_2C având dimensiuni medii cuprinse în intervalul 1...100 nm, cu raportul $a/b = 0,01...18$, iar dimensiunea medie a nanoparticulelor de Pd și W_2C trebuie să fie cuprinsă în intervalul 5...40 nm. Procedeu conform invenției cuprinde următoarele etape:

a. realizarea unui material care constă într-un amestec solid omogen de săruri de Pd și de W depuse pe carbon poros, materialul putând fi obținut prin evaporare, liofilizarea soluțiilor de precursori, prin impregnarea sărurilor metalice din soluție sau topitură pe carbon poros, sau prin amestecare fizică realizată prin mojarare, măcinare în moara cu bile sau amestecare în baie cu ultrasunete, pe o durată cuprinsă în intervalul 1...120 min;

b. piroliza materialului obținut într-un cuptor cu atmosferă protejată de un gaz inert de N_2 , Ar sau He, la

o temperatură cuprinsă în intervalul 600...1500°C, timp de 5 min...48 h, sarea de Pd fiind aleasă astfel încât temperatura sa de descompunere să fie inferioară temperaturii de carburare a precursorului de W, nanoparticulele de W_2C și Pd obținându-se direct, la dimensiuni cuprinse în intervalul 1...100 nm, fără a necesita un alt tratament în soluție.

Revendicări: 9

Figuri: 2

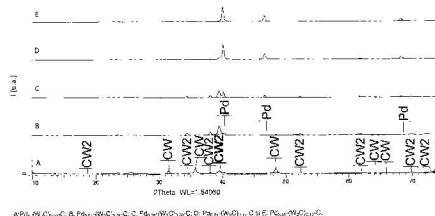
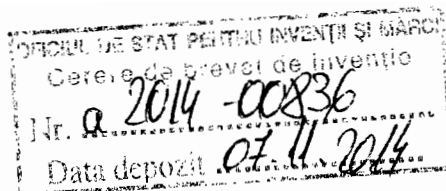


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Titlu: Material compozit nanostructurat, procedeu de sinteza directă pentru materiale compozite ce conțin nanoparticule de paladiu (0) și nanoparticule de semicarbură de tungsten pe suport de carbon, și utilizarea acestora

[0001] 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 a acestuia ce permite controlul asupra compoziției și fazei cristaline de carburi metalice și dimensiuni < 100 nm a particulelor metalice.

Stadiul tehnicii

[0002] 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 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 special, carbura de tungsten W_2C , numită și semicarbură de tungsten, are activitate catalitică mai mare decât WC.

[0003] Indiferent de catalizator, pentru obținerea unei activități catalitice mari este necesară o suprafață specifică cât mai mare. Una din strategiile uzuale folosite pentru îmbunătățirea activității catalitice este folosirea de nanoparticule (cu

dimensiuni între 1 și 100 nm) care datorită dimensiunilor reduse prezintă o suprafață specifică ridicată.

[0004] Recent, un material compozit continand nanoparticule metalice de paladiu sau aliaj paladiu-cobalt si carbura de tungsten, preponderent WC, depuse pe negru de carbune poros Vulcan XC-72R a fost dovedit a avea activitate catalitica in electro-oxidarea acidului formic [Yin, M.; Li, Q.; Jensen, J. O.; Huang, Y.; Cleemann, L. N.; Bjerrum, N. J.; Xing, W., *Journal of Power Sources* **2012**, *219* (0), 106-111]. Sinteza electrocatalizatorilor de tip Pd/C, Pd/WC-C și PdCo/WC-C cuprinde etapele de:

- prepararea suportului de carbon modificat cu carbură de tungsten realizată prin sinteză carbotermică

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

[0005] Dezavantajele acestei metode constau in obținerea unui material in care faza mai activa catalitic W_2C este în procent redus, și de asemenea în depunerea nanoparticulelor de metale nobile din solutie, ce implica generarea unor specii anorganice care împreună cu dispersantul pot bloca suprafata metalului nobil, scazand astfel activitatea catalitica. Mai mult, înlăturarea dispersantului și a speciilor anorganice generate necesita un tratament anevoios de inlaturare, în urma căruia fazele W_2C și W sunt complet înlăturate, rămânând doar faza WC.

[0006] 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 catalic WC pure [Yan, Z.; Cai, M.; Shen, P. K., *Sci. Rep.* **2013**, 3]. Astfel, nanoparticule 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 reacția de reducere electrochimică a oxigenului. Acest procedeu prezintă aceleași dezavantaje asociate depunerii nanoparticulelor din soluție și de asemenea carbura de tungsten astfel generată conține compuși de fier ca impurități, ceea ce va duce la scăderea activității catalitice.

[0007] In EP 1842589 [J. S. Lee, M. Jung, G. Raman and Y. Kim] sunt descriși catalizatori ce contin nanoparticule de metal nobil sau feros, depuse pe faze de carburi de tungsten cu fază unică sau majoritară carbura de tungsten (WC), având acțiune catalitică mai redusă decât W_2C .

[0008] Dacă se dorește obținerea de W_2C depus pe C poros poate fi preparat la temperaturi sub $1000^{\circ}C$ ca singura faza cristalină, 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 nobil prin reducere în soluție. Pe lângă dezavantajele asociate cu obținerea particulelor de paladiu din soluție, această metodă are ca dezavantaj major folosirea ca agent reductor a hidrogenului, la temperaturi

ridicate, care implica un risc crescut la scara industrială. Mai mult, materialul obținut poate conține impurități datorită sărurilor de nichel.

[0009] Din diagrama de faza 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 °C în prezența unui exces de W, sau la temperaturi mai mari de 1250°C într-o zonă restrânsă de concentrație (raport molar W:C de aproximativ 3:1).

[0010] O importanță deosebită în realizarea de noi nanomateriale cu potențial pentru activitate catalitică este controlul mărimii nanoparticulelor și a fazelor cristaline obținute.

[0011] În cazul materialelor de tip nanoparticule de paladiu depuse pe suport de carbura 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.

[0012] Datorită necesității existenței unor interacții fizice puternice între dispersant și nanoparticulele de Pd, dispersantul este greu de îndepărtat în totalitate prin metode chimice (spalare, degradare), iar metodele fizice (de exemplu încălzire) duc la sinterizarea necontrolată a nanoparticulelor metalice și pierderea activității catalitice asociată cu prezența de nanoparticule.

[0013] Astfel, pentru obținerea unor nanomateriale cu activitate catalitică se folosesc de obicei etape multiple și anevoioase de spalare-centrifugare, care nu pot fi ușor realizate la nivel industrial.

Prezentarea problemei tehnice

[0014] Spre deosebire de stadiul tehnicii, inventia de fata prezinta materiale compozite pe baza de nanoparticule de paladiu metalic si nanoparticule de semicarbura de tungsten, cu dimensiuni mai mici de 100nm, depuse pe carbon poros cu activitate catalitica crescuta si un procedeu de sinteza de astfel de materiale care este simplu, intr-o singura etapa, si care are avantajul ca nu implica prezenta agentilor dispersanti si/sau reductori si care confera un control surprinzător asupra fazelor cristaline de carbura de tungsten la temperaturi mici (≤ 1000 °C). Astfel, prin metoda descrisa in continuare, se poate obtine. ca faza unica, semicarbura de tungsten (W_2C) care este preferata pentru activitatea sa catalitica mare comparativ cu alte carburi de W.

Descrierea inventiei

[0015] Un prim obiect al inventiei este reprezentat de un material nanostructurat cu compozitia chimica $Pd^0_a-(W_2C)_b-C$, in care a este cuprins intre 0,01 si 0,9 si b este cuprins intre 0,05 si 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 si 10. Dimensiunea medie a nanoparticulelor de Pd si W_2C este preferabil intre 5 si 40 nm.

[0016] Un alt obiect al inventiei este reprezentat de un procedeu de sinteza directa a materialului nanostructurat mentionat mai sus cu formula $Pd^0_a-(W_2C)_b-C$, care cuprinde urmatoarele etape:

a) realizarea unui material care consta intr-un amestec solid omogen de saruri de Pd si de W depuse pe carbon poros

b) piroliza materialului obtinut in etapa a) in atmosfera inerta, la o temperatura cuprinsa intre 600 si 1500°C, pentru o durată mai mică de 48 ore.

[0017] Prin dimensiune medie a particulei se intelege diametrul mediu al acesteia, calculat cu ecuati Scherrer, in ipoteza ca toate particulele sunt sferice. Prin precursori, conform inventiei, se intelege o sare de Pd, o sare de W, sau materialul de carbon poros.

[0018] In etapa a), precursorul de Pd este o sare de Pd, aleasă preferabil dintre azotat de Pd (II), clorura de Pd (II), combinatii complexe de Pd(II), iar precursorul de W este o sare de W, aleasă, preferabil dintre hexaclorura de W(VI), trioxid de W(VI) sau clorura-alcoxid mixt de W(VI), $WCl_x(OR)_{6-x}$, unde x are valori intre 0 si 6, R este alchil saturat liniar C1-C4, astfel incat OR reprezinta o grupare alcoxid, de exemplu metoxid, etoxid, n-butoxid, iar materialul de carbon este ales dintre Vulcan XC72, grafena, nanotuburi de carbon, carbon mezoporos CMK-3, grafit expandat.

[0019] Materialul din etapa a) se poate realiza prin una din următoarele operatii: evaporarea, liofilizarea solutiilor de precursori sau prin impregnarea sarurilor metalice din solutie sau topitura pe carbon poros sau prin amestecarea fizica a precursorilor. Obținerea materialului prin amestecare fizica se poate realiza prin una din operatiile cunoscute ca mojarare, macinare, de exemplu în moara cu

bile, amestecare in baie cu ultrasunete, pentru un timp cuprins de preferat între 1 și 120 minute.

[0020] In etapa b) atmosfera inertă în cuptorul de piroliza se realizează prin suflare de N_2 , Ar sau He, sau alt gaz inert. Piroliza are loc la o temperatură cuprinsă între 600-1500°C, preferabil între 900-1200°C.

[0021] Sarea de Pd este aleasă astfel încât temperatura sa de descompunere să fie inferioară temperaturii de carburizare a precursorului de W. Se cunoaște că temperatura de carburizare a precursorului de W depinde de viteza de încălzire a cuptorului de piroliza și de cantitatea de Pd prezentă în amestec, astfel încât este foarte lentă între 600-700°C, având loc preponderent la temperaturi mai mari de 800°C.

[0022] Timpul de piroliza depinde de caracteristicile reactorului de piroliza folosit fiind cuprins între 5 minute și 48 ore, preferabil între 20 min și 6 ore.

[0023] Inventatorii au descoperit că prin piroliza la temperaturi între 600 - 1500°C, preferabil 900-1200 °C, a unui amestec de săruri de paladiu și de săruri de tungsten, depuse omogen pe un material de tip carbune poros, se obține în mod neașteptat, un material nanostructurat ce conține ca fază principală semicarbura 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 dimensiuni nanometrice între 1-100 nm, fără a necesita un tratament în soluție.

[0024] Avatajele aduse de procedeul conform invenției includ:

- nanoparticulele nu se obțin prin reducere din soluție, ceea ce elimină generarea de produși secundari lichizi sau solizi specifici procedeelor actuale care sunt greu de îndalaturat.
- 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 raportul masic $Pd:W = 0,1$ și 10.
- folosirea unor temperaturi mult mai mici ($600 - 1200^\circ C$) față de cele uzuale pentru prepararea din elemente ($2100 - 2700^\circ C$) a semicarburii de tungsten;
- procedeul nu folosește agenți dispersanți și reductori și nu sunt necesare etape suplimentare de separare și purificare care sunt costisitoare și consumatoare de timp;

[0025] Inventia este susținută și de următoarele figuri:

-Figura 1 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 peak-urilor de difracție asociate cu fazele de carbura de tungsten sau paladiu metalic. În figura 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) $Pd_{0,41}-(W_2C)_{0,13}-C$. Mărimă nanometrică a fazelor de carbura de tungsten și paladiu este dovedită de peakurile de difracție largi. Liniile verticale indică poziția teoretică a peak-urilor de difracție pentru WC , W_2C și Pd metalic.

-Figura 2 arata monitorizarea prin TG-DSC a reactiei de preparare a materialului $\text{Pd}_{0.05}\text{-(W}_2\text{C)}_{0.21}\text{-C}$. Se poate observa ca descompunerea acetatului de paladiu are loc in intervalul de temperatura 120- 300°C, urmata de reactia de carburizare a sarii de tungsten in intervalul de temperatura 700-1050°C. Semnalul TG indica pierderea de masa, semnalul DSC indica transferul termic iar curba dTG reprezinta derivata curbei TG in raport cu timpul.

[0026] Invenția este exemplificată prin următoarele exemple de realizare.

Exemple de realizare

[0027] **Exemplu 1.** $\text{Pd}_{0.05}\text{-(W}_2\text{C)}_{0.21}\text{-C}$

79.5 mg WCl_6 au fost dizolvati in 3.5 mL etanol absolut sub agitare pentru 10 minute. Se observa o schimbare de culoare a solutiei de la negru (WCl_6) la galben si in final albastru, ceea ce corespunde cu formarea unei sari mixte $\text{WCl}_x(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{6-x}$, cu x intre 0 si 6. Peste aceasta solutie au fost adaugati 147,1 mg carbon poros tip Vulcan XC72, activat in prealabil pentru 24 ore la 100 °C. Amestecul rezultat a fost amestecat aproximativ 5 minute pentru omogenizare iar apoi uscat intr-un cuptor la 100 °C la presiune atmosferica pana la obtinerea unui amestec solid. Peste o cantitate de 28,4 mg din solidul rezultat au fost adaugati 0,631 mL dintr-o solutie de acetat de paladiu in cloroform, de concentratie 4,06 gL^{-1} . Amestecul rezultat a fost amestecat aproximativ 5 minute pentru omogenizare iar apoi uscat intr-un cuptor la 100 °C la presiune atmosferica pana la obtinerea unui solid. Solidul astfel obtinut a fost transferat intr-un creuzet de alumina si incalzit cu o viteza de 10°C/minut pana la 1200°C sub flux de azot.

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

[0028] **Exemplu 2.** Pd_{0.19}-(W₂C)_{0.09}-C

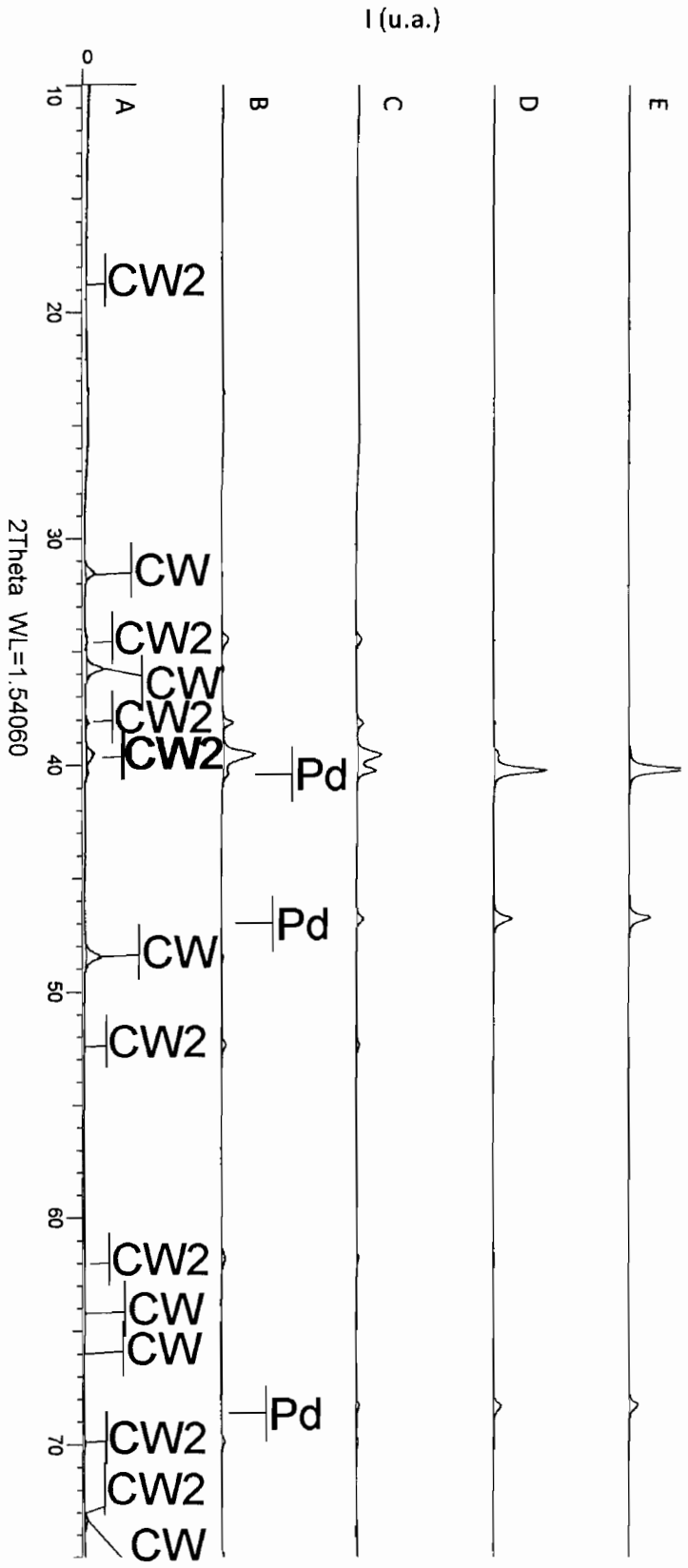
29,0 mg WCl₆ au fost dizolvați în 1,2 mL etanol absolut sub agitare pentru 10 minute. Se observă o schimbare de culoare a soluției de la negru (WCl₆) la galben și în final albastru, ce corespunde cu formarea unei sări mixte WCl_x(C₂H₅O)_{6-x}, cu x între 0 și 6. Peste această soluție au fost adăugați 118,7 mg carbon poros tip Vulcan XC72, activat în prealabil pentru 24 ore la 100 °C. Amestecul rezultat a fost amestecat aproximativ 5 minute 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 gL⁻¹. Amestecul rezultat a fost menținut sub agitare aproximativ 5 minute în vederea omogenizării iar 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 alumina și încălzit cu o viteză de 10°C/minut 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 minute până la 5 ore după terminarea etapei de încălzire. Înainte de încălzire, cuptorul a fost menținut la 30°C timp de 20 minute, sub flux de azot pentru îndepărtarea oxigenului.

[0029] Materialul compozit conform invenției are aplicații în procesele catalitice, fiind folosit ca și catalizator.

Revendicari

1. Material nanostructurat cu compozitia chimica $Pd^0_a-(W_2C)_b-C$, in care a este cuprins intre 0,01 si 0,9 si b este cuprins intre 0,05 si 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 revendicarii 1, in care raportul a/b este mai mare sau egal cu 0,06 si mai mic decat 10.
3. Material nanostructurat conform revendicarii 1, in care dimensiunea medie a nanoparticulelor de Pd si W_2C este cuprinsa intre 5 si 40 nm.
4. Procedeu de sinteza directa a unui material compozit nanostructurat conform oricareia din revendicarile 1-3, care cuprinde etapele:
 - a) realizarea unui material care consta intr-un amestec solid omogen de saruri de Pd si de W depuse pe carbon poros
 - b) piroliza materialului obtinut in etapa a) in atmosfera inerta, la o temperatura cuprinsa intre 600 si 1500°C, pentru o durată mai mică de 48 ore.
5. Procedeu conform revendicarii 4, in care sarea de Pd este aleasa astfel incat temperatura sa de descompunere sa fie inferioara temperaturii de carburizare a precursorului de W.

6. Procedeu conform revendicarii 4 sau 5, in care in etapa a) sarea de Pd se alege de preferinta dintre azotat de Pd (II), clorura de Pd (II), combinatii complexe de Pd(II), sarea de W se alege preferabil dintre hexaclorura de W(VI), trioxid de W(VI) sau clorura-alcoxid mixt de W(VI), $WCl_x(OR)_{6-x}$, unde x are valori intre 0 si 6, R este alchil saturat liniar C1-C4 iar materialul de carbon poros se alege preferabil dintre Vulcan XC72, grafena, nanotuburi de carbon, carbon mezoporos, grafit expandat.
7. Procedeu conform oricarei revendicari 4-6, in care etapa b) de piroliza are loc la o temperatura cuprinsa intre 900-1200 °C.
8. Procedeu conform oricarei revendicari 4-7, in care etapa b) de piroliza are loc intr-un timp cuprins intre 20 min si 6 ore.
9. Utilizarea materialului compozit nanostructurat conform oricarei revendicari 1-3 ca si catalizator.



A: Pd₀-(W₂C)_{0.22}-C; B: Pd_{0.01}-(W₂C)_{0.21}-C; C: Pd_{0.05}-(W₂C)_{0.20}-C; D: Pd_{0.21}-(W₂C)_{0.17}-C; E: Pd_{0.41}-(W₂C)_{0.13}-C.

Figura 1.

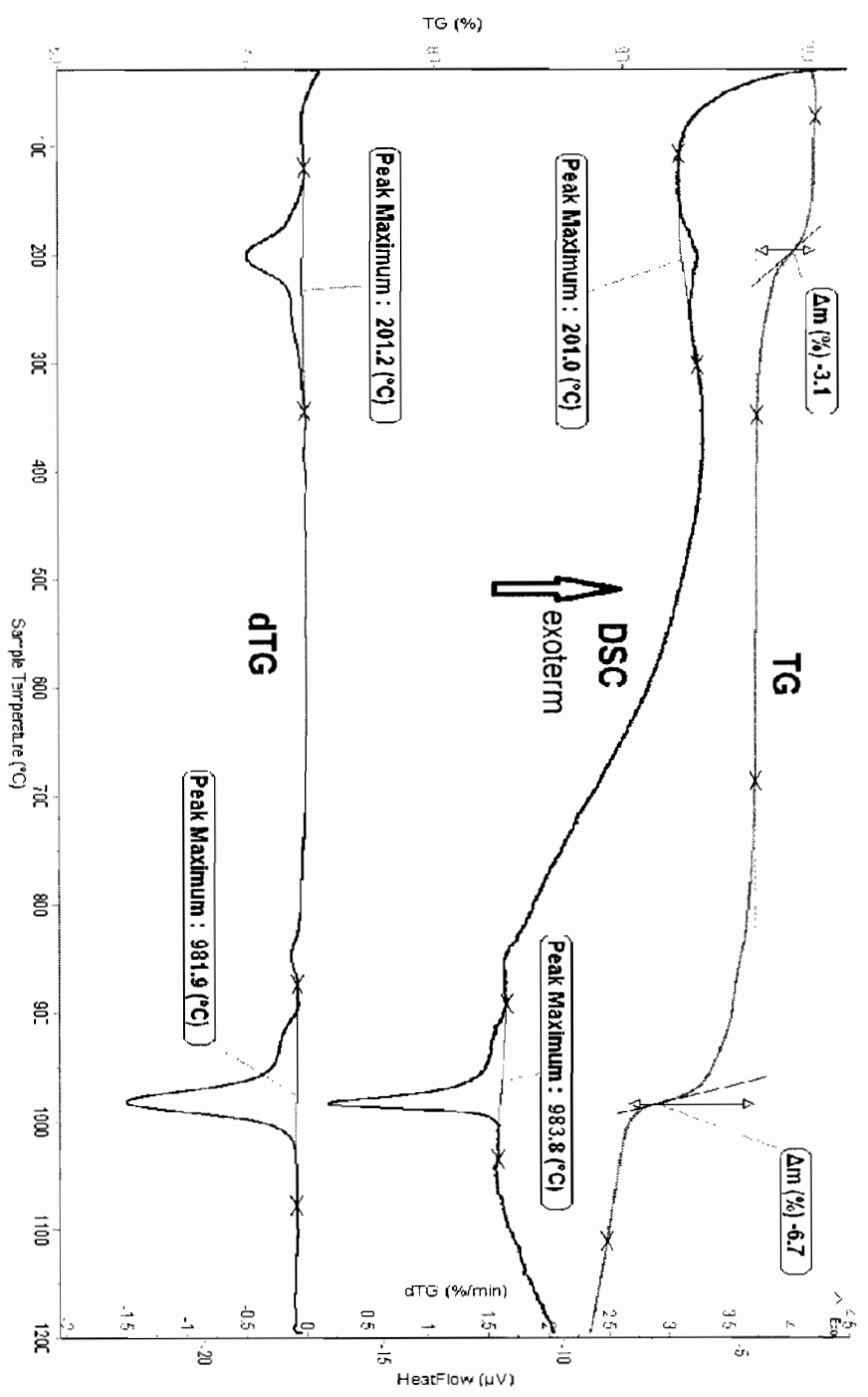


Figura 2.