



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00609**

(22) Data de depozit: **21/08/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/01/2016 BOPI nr. **1/2016**

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

(72) Inventatori:
• **BUHALTEANU LUCIAN**, STR. ISACCEA
NR. 81, BL. U2, SC. B, AP. 10, TULCEA, TL,
RO;
• **COVACI OVIDIU-ILIE**,
STR. ROȘIA MONTANĂ NR. 3, BL. M20,
SC. 2, ET. 7, AP. 67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **DUMITRESCU DAN GEORGE**,
ALEEA POLITEHNICII, BL. 3 BIS, AP. 27,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **MANTA CORINA- MIHAELA**,
STR. PRINCIPALĂ NR. 111, SAT ALBEȘTI,
COMUNA ALBEȘTII DE MUȘCEL, AG, RO;
• **MITRAN RAUL-AUGUSTIN**, BD. DECEBAL
NR. 80, BL. 16, AP. 8, ET. 2, SC.1,
CRAIOVA, DJ, RO;

• **RĂDULESCU MARIA-CRISTINA**,
BD. CEHLĂUL NR. 15, BL. 75, SC. 1, AP.
4, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GUI-RONG ZHANG, DAN ZHAO,
YUAN-YUAN FENG, BINGSEN ZHANG,
DANG SHENG SU, GANG LIU AND
BO-QING XU, "CATALYTIC PT-ON-AU
NANOSTRUCTURES: WHY PT BECOMES
MORE ACTIVE ON SMALLER AU
PARTICLES", VOL. 6(3), PP. 2226-2236,
2012; SHUOZHEN HUA, JENNIFER
NOBORIKAWAB, JOHN HAANB, LOUIS
SCUDIEROA AND SU HAA, "PD-BASED
BIMETALLIC AND TRIMETALLIC
CATALYST FOR DIRECT FORMIC ACID
FUEL CELLS", VOL. 64, PP. 1113-1120,
2014; US 81017548 (B2); US 7566681 (B2)

(54) **MATERIALE NANOSTRUCTURATE POLIMETALICE
CU FORMULA GENERALĂ $M1_x M2_y Ma_{100-x-y}$, PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTORA ȘI UTILIZAREA LOR
CA ȘI CATALIZATORI PENTRU ELECTRO-OXIDAREA
COMBUSTIBILILOR ORGANICI CU FORMULĂ MICĂ**



RO 130845 B1

1 Inventția se referă la materiale nanostructurate polimetalice cu formula generală
2 $M1_xM2_yMa_{100-x-y}$, unde M1 și M2 reprezintă metale nobile, iar Ma reprezintă un element de
3 adaos din grupele 3...16 ale tabelului periodic, la un procedeu de obținere a acestora și la
4 utilizarea lor drept catalizatori în reacțiile de oxidare anodică a combustibililor organici cu
5 molecula mică.

6 Celulele electrochimice ce utilizează combustibili organici lichizi cu molecula mică,
7 precum metanolul, etanolul, acidul formic, formaldehida și altele, sunt o potențială soluție la
8 necesitatea de a produce energie într-un mod sustenabil, cu un impact cât mai redus asupra
9 mediului înconjurător. Utilitatea celulelor electrochimice de combustie este cu atât mai
10 evidentă în dispozitivele mobile, precum telefoane, laptopuri etc., în special în zone în care
11 accesul la rețeaua de curent electric pentru reîncărcarea acumulatorilor tradiționali este
12 imposibil.

13 Este cunoscut, din articolul "**Catalytic Pt-on-Au Nanostructures: Why Pt Becomes
14 More Active on Smaller Au Particles**" - Gui-Rong Zhang, Dan Zhao, Yuan-Yuan Feng,
15 Bingsen Zhang, Dang Sheng Su, Gang Liu, and Bo-Qing Xu - ACS Nano, 2012, 6 (3),
16 pp. 2226–2236, faptul că utilizarea unor nanostructuri obținute din nanoparticule pe bază de
17 Au cu dimensiuni cuprinse între 2...14 nm, pe care a fost depusă Pt a condus la
18 îmbunătățirea dispersiei Pt și implicit creșterea activității catalizatorului obținut astfel cu
19 aproximativ două ordine de mărime față de un catalizator comercial Pt/C.

20 De asemenea, se cunoaște, din articolul "**Pd-Based Bimetallic and Trimetallic
21 Catalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells**" - Shuozhen Hua, Jennifer Noborikawab,
22 John Haanb, Louis Scudiero and Su Haa, -2014 ECS - Trans 2014, vol 64, pp.1113-
23 1120, faptul că se îmbunătățește activitatea electrocatalitică a Pd prin alierea acestuia cu Cu,
24 respectiv cu Ni, catalizatorii bimetalici pe bază de Pb fiind sintetizați printr-o reacție de
25 reducere a sărurilor metalice. Însă problema stabilității nu este rezolvată, fiind cunoscut faptul
26 că Ni și Cu se oxidează la potențiale relativ scăzute în condițiile de lucru. Procedeu folosit
27 de acești autori implică reducerea lentă a precursorilor pe suportul de carbon, reacție
28 desfășurată în mai mulți pași, urmată de separarea materialelor și călirea acestora la
29 temperatura de 400°C. Metoda prezentată de autori prezintă dezavantajul unui consum
30 ridicat de energie.

31 Este cunoscut, din brevetul de invenție **US 81017548 (B2)**, un procedeu de fabricare
32 a catalizatorilor pe bază de aliaje de metale nobile cu mărime mică a cristalitului, procedeu
33 bazându-se pe utilizarea unor poli-alcoolici ca solvent și agent reducător, la temperaturi
34 cuprinse între 150...300°C, fiind necesară efectuarea etapei de reducere în mai mulți pași.

35 Din brevetul **US 7566681 (B2)** este cunoscută sinteza nanoparticulelor pe bază de
36 Pt utilizate în cataliza electrochimică, catalizatorii fiind sintetizați ca particule cu mărimi între
37 0,8...10 nm, formând soluții coloidale ce ulterior sunt aplicate la un substrat ca, de exemplu,
38 negru de fum sau grafit, procesul implicând o depunerea chimică în absența unui curent
39 exterior.

40 Pentru a putea produce un nivel de putere corespunzător cu necesitățile dispozitivelor
41 mobile, păstrând totodată dimensiunile celulei de combustie în limite care să permită
42 integrarea acestora în dispozitive portabile, este necesară utilizarea unor catalizatori anodici
43 activi. De exemplu, **Craig M. Miesse și colab. Journal of Power Sources, 2006, 162, pp.
44 532...540 -"Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a
45 laptop computer"** raportează utilizarea a 15 celule de combustie în serie, cu dimensiuni ale
46 ansamblului de 88 x 70 x 50 mm, pentru alimentarea directă a unui laptop. Ansamblul de
47 celule atinge un maximum de putere de 45 W, și o putere constantă de 21 W la 6,75 V.

RO 130845 B1

Otrăvirea catalizatorului se cuantifică prin scăderea în timp a curentului produs de 1
electrod la potențial constant. Efectul de reducere a otrăvirii cauzat de metalul de adaos se 3
poate observa în cronoamperometrie prin reducerea vitezei de variație a curentului în timp, 3
respectiv creșterea stabilității la potențial constant. Este de menționat, totuși, că și alte 5
fenomene, pe lângă adsorbția de specii puternic legate de suprafață, pot conduce la 5
scăderea stabilității catalizatorului, ca, de exemplu, dizolvarea unor componente ale 7
catalizatorului în soluția de combustibil, dezintegrarea suportului etc. 7

Valoarea de "overpotential" (suprasarcină) al unei reacții de electrooxidare se 9
definește prin diferența dintre valoarea obținută prin calcule termodinamice a potențialului 9
semicelulei și potențialul determinat experimental. O serie de efecte ce țin de proprietățile 11
soluției și ale electrodului, cum sunt polarizarea electrodului, coeficientul de difuzie al soluției 11
etc., fac ca potențialul la care are loc o reacție redox să fie mai ridicat decât potențialul 13
teoretic, calculat din constantele termodinamice. Valoarea "overpotential"-ului este 13
determinată din rezultatele experimentelor de voltametrie ciclică. Prin aplicarea ecuației Tafel 15
pe un segment al voltamogramei înregistrate, în general, porțiunea crescătoare ce precede 15
un maximum al curbei de voltametrie, curent în funcție de voltaj, se obțin așa zisele curbe 17
Tafel (voltaj în funcție de logaritmul din curent). Panta porțiunilor liniare ale acestor curbe este 17
un indicator al vitezei cu care are loc transferul de sarcină. Prin compararea acestor curbe 19
pentru o serie de catalizatori se poate cuantifica valoarea "overpotential"-ului la care se 19
înregistrează densități de curent similare. Totodată, în același scop pot fi comparate 21
potențialele de onset, determinate din intersecția dintre tangenta la porțiunea crescătoare 21
a peak-ului și linia de bază în experimentele de voltametrie ciclică, ce marchează potențialul 23
minim la care începe oxidarea combustibilului. 23

Stabilitatea catalizatorului este definită ca raportul dintre curentul înregistrat în 25
cronoamperometrie la un potențial aplicat de 0,3 V după 3600 s de la aplicarea treptei de 25
potențial și curentul înregistrat după 10 s în același experiment.

Toți curenții reprezentați grafic în figurile din această aplicație sunt curenți faradici, 27
raportați la încărcarea cu metal nobile a catalizatorilor. Potențialul este exprimat în volți față 29
de electrodul standard de hidrogen (ESH). Catalizatorii prezentați în această aplicație sunt 29
definiți în conformitate cu raportul atomic al metalelor din masa de reacție.

În mod tradițional, catalizatorii utilizați în celule de combustie sunt nanoparticule 31
mono- sau polimetalice pe bază de metale nobile, precum platină, paladiu, rodiu etc.; în 33
ultimii ani, a fost investigată posibilitatea utilizării unei varietăți de alte metale (Ru, Cu, Ge, 33
Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) în aliaje cu metalele nobile sau în diverse tipuri de structuri. Aceste 35
metale au rolul de a crește activitatea catalitică prin modificarea structurii superficiale a 35
nanoparticulelor și/sau de a crește rezistența la otrăvire, inhibând producerea de specii 37
puternic adsorbite sau promovând reacțiile de eliminare a acestora, prin generarea *in situ* 37
de specii oxidante. Acțiunea acestora este adeseori una complexă, atomii elementului de 39
adaos putând avea ei înșiși rol de centru catalitic activ, prin modificarea structurii electronice 39
a metalului nobile în aliaj sau prin întreruperea anumitor căi de reacție. Astfel, **Jiujun Zhang** 41
(**Springer, 2008, "PE/W Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers"**) descrie diverse 41
mecanisme de electro-oxidare a combustibililor organici cu molecula mică, precum și efectul 43
metalelor de adaos în reducerea otrăvirii catalizatorului. **Guczi, László și Erdőhelyi, András** 43
(**Springer, 2012, "Catalysis for Alternative Energy Generation"**) discută necesitatea de 45
utilizare a metalelor de adaos pentru a putea scădea valoarea de "overpotential" a reacției 45
de electro-oxidare, pentru a răspunde necesității de creștere a puterii generate de celulele 47
alimentate direct cu combustibil lichid (DLFC). 47

RO 130845 B1

1 Viabilitatea economică a catalizatorilor pentru celule de combustie poate fi evaluată
în baza mai multor criterii:

3 - activitate catalitică ridicată, care are ca efect creșterea vitezei de reacție și implicit
a curentului produs de celula de combustie; utilizarea unui catalizator cu activitate bună
5 permite reducerea dimensiunilor electrozilor și a celulei, și astfel înglobarea acestora în
dispozitive electronice portabile;

7 - stabilitatea în timp a catalizatorului, care influențează durata de operare a celulei
între ciclurile de regenerare sau durată de viață a celulei în cazul în care este necesară o
9 înlocuire completă a electrozilor. Stabilitatea este influențată atât de rezistența la otrăvire a
componentei metalice a catalizatorului, cât și de rezistența la corodare în condiții de stres
11 termic, mecanic și chimic. În cazul nanoparticulelor depuse pe specii inerte electrocatalitic,
rezistența suportului în condițiile de lucru și coeziunea dintre nanoparticule și suport sunt
13 factori deosebit de importanți pentru evaluarea în ansamblu a stabilității. Corodarea
electrocatalizatorului poate conduce la eliberarea de specii toxice și/sau dăunătoare mediului
15 înconjurător, a căror recuperare trebuie avută în vedere în operațiunile de reciclare a
celulelor, ceea ce constituie un potențial factor de creștere a costurilor tehnologiei;

17 - conținutul de metal nobil al catalizatorului are un impact direct asupra viabilității
acestuia; în ultimul deceniu au fost făcute eforturi de reducere a încărcării cu metale nobile,
19 prin controlarea reacțiilor de sinteză în direcția generării unor structuri cu suprafața specifică
mare și număr crescut de centri activi pe unitatea de masă (nanoparticule depuse pe suport,
21 nanotuburi, dendrimeri, structuri poroase etc.), precum și prin utilizarea unor metale mai puțin
costisitoare în realizarea de aliaje sau structuri, în care metalul nobil este depus pe nuclee
23 de material comun, cum ar fi structuri tip "core-shell" sau hetero-structuri. Metodele de
sinteză, recuperare, purificare și aplicare a catalizatorilor induc costuri suplimentare asociate
25 cu tehnologia celulelor de combustie. Dificultățile extreme de scalare a metodelor de
laborator la scară industrială pot, la rândul lor, să împiedice aplicarea pe scară largă a
27 tehnologiei.

Între toți acești factori există un înalt grad de interdependență, întrucât prin varierea
29 compoziției și a parametrilor de sinteză pot fi influențați parametrii structurali, activitatea și
stabilitatea materialelor obținute. Activitatea și stabilitatea materialelor descrise în stadiul
31 tehnicii sunt raportate la catalizatorii consacrați, platina, Pt, și paladiul, Pd. Platina, Pt, este
descrisă ca un catalizator rezistent la otrăvirea cu monoxid de carbon în electro-oxidarea
33 acidului formic, cel puțin la potențiale de peste 0,45 V, însă cu o activitate redusă. Paladiul,
Pd, prezintă o activitate deosebit de ridicată în oxidarea anodică a acidului formic, dar lipsa
35 stabilității pe termen lung a acestuia îl face inutilizabil în aplicații comerciale.

Dandan Tu și colab. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103, pp. 163-168
37 raportează activitatea nanocompozitelor PdSn/C. Autorii descriu un material de tipul PdSn
depus pe un suport de carbon (Vulcan XC72R) cu activitate catalitică de cel puțin 2 ori mai
39 mare decât paladiul pur în reacția de electro-oxidare a acidului formic. Stabilitatea
nanocompozitelor de tipul descris PdSn/C este considerabil mai bună decât cea a
41 catalizatorilor pe bază de Pd pur; astfel, după 1 h, 14,8% din activitatea inițială este reținută
pentru un material PdSn/C, față de 2,3% pentru Pd/C. Valori similare sunt raportate și de alți
43 autori pentru nanoparticule de PdCo depuse pe suport de carbon activat modificat cu acid
fosfotungstic prin impregnare, respectiv Pd pe suport de carbon, și anume un maximum de
45 13,2% în cazul electrozilor cu catalizator PdCo/PWA-C, respectiv o valoare de 2,5%
stabilitate în cazul Pd/C (**Qifeng Tian și colab., Journal of The Electrochemical Society,**
47 **2015, 162 (1) F165-F171, "An Effective PdCo/PWA-C Anode Catalyst for Direct Formic
Acid Fuel Cells"**). Totuși, aceste valori sunt considerabil mai mici decât cele înregistrate

RO 130845 B1

pentru un catalizator tradițional pe bază de Pt, ca, de exemplu, o valoare de 53,8% pentru un catalizator comercial Pt/C, conform **Gui-Rong Zhang și colab., ACS Nano, 2012, 6(3), p. 2226-2236, "Catalytic Pt-on-Au Nanostructures: Why Pt Becomes More Active on Smaller Au Particles"**. 1
3

Garbarino și Burke - Int. J. Electrochem. Sci., 2010, 5, pp. 828-885 subliniază importanța îmbunătățirii performanțelor catalitice ale Pd din prisma scăderii în timp a curentului generat de electrooxidarea acidului formic la curent constant, precum și a valorii ridicate a "overpotential"-ului, aproximativ 0,5 V față de valoarea teoretică a potențialului de oxidare a acidului formic în soluție acidă. **Blair și colab. (ECS Trans, 2006, 3, pp. 1325-32, "Palladium-platinum alloy anode catalysts for direct formic acid fuels")** arată posibilitatea de realizare a unui compromis între activitatea catalitică a Pd și stabilitatea Pt prin alierea celor două metale în raport 1:1. Curbele cronopotențiometrice înregistrate se stabilizează după 12 h la un potențial de aproximativ 0,55 V, o valoare considerabil mai ridicată decât potențialul la care se înregistrează maximul de activitate pentru Pd (0,2...0,3 V). 5
7
9
11
13

Aplicabilitatea la scară largă a celulelor de combustie este limitată atât de prețul prohibitiv al metalelor nobile, alese dintre Pt, Pd, Rh etc., cât și de dificultățile de natură tehnică impuse de necesitatea de a ridica la scară metodele dezvoltate în laborator până la nivelul de producție industrială. Este cunoscut faptul că parametrii de reacție, incluzând temperatura, viteza de agitare, concentrația speciilor reactante, concentrația dispersantului, cantitatea de suport, timpul de contact dintre reactanți, etc. au un rol determinant în activitatea catalitică și stabilitatea materialelor sintetizate. O serie de metode descrise în literatură necesită menținerea unor temperaturi mari, folosirea de solvenți și reactivi cu toxicitate ridicată sau neuzuali pentru obținerea nanocompozitelor metalice. Totodată, stabilitatea și activitatea redusă a materialelor catalitice pentru anozii conduc la o fiabilitate redusă a celulei de combustie și la dificultăți în încercările de miniaturizare a acestora. 15
17
19
21
23
25

Dezavantajele soluțiilor prezentate în stadiul tehnicii pentru sinteza materialelor nanostructurate folosite pe post de catalizatori se referă la: 27

- necesitatea desfășurării procedurii de obținere a materialelor nanostructurate la temperaturi ridicate; 29

- folosirea unor solvenți și reactivi cu toxicitate ridicată sau neuzuali, respectiv greu de obținut; 31

- materialele catalitice pentru anozii obținute prin aceste metode de sinteză au stabilitate redusă și activitate catalitică scăzută; 33

- celulele de combustie care folosesc anozii obținuți din astfel de nanomateriale au fiabilitate redusă și sunt dificil de miniaturizat. 35

Cerințele actuale ale pieții impun dezvoltarea unor metode de sinteză care să depășească dezavantajele enunțate mai sus și prin care să se obțină compoziții cu activitate catalitică superioară catalizatorilor consacrați, de tipul Pt, Pd sau combinații ale acestora, cu rezistența crescută la otrăvire și stabilitate pe termen lung în condițiile de reacție pentru care sunt folosiți, metodele de sinteză fiind robuste și ușor de ridicat la scară. 37
39

Dandan Tu și colab. (Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103, pp. 163-168) folosesc pentru sinteza catalizatorilor pe bază de amestecuri Pd-Sn o metodă de reducere chimică asistată de microunde. Catalizatorii obținuți prezintă o activitate superioară Pd în oxidarea acidului formic în celule de combustie, însă metoda folosită este complexă și, cel mai important, acest catalizator prezintă o stabilitate redusă, ceea ce reprezintă caracteristica unei compoziții cu concentrație ridicată de Pd. 41
43
45

RO 130845 B1

1 Este cunoscut faptul că o activitate catalitică superioară și o stabilitate crescută sunt
2 prezentate de catalizatori bimetalici pe bază de Pd, Pt sau Au și un metal de adaos. Astfel,
3 **Piasentin (2013, "Estudo da eletro-oxidação do etanol utilizando eletrocatalisadores**
4 **PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO preparados via redução por borohidreto de sódio",**
5 **Teza de doctorat, Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Sao Paulo)** prezintă
6 compoziții tip $Pt_xPd_ySn_{100-x-y}/C+ATO$ (amestec fizic de cărbune cu oxizi micști de stibiu și
7 staniu) și $Pt_xRu_ySn_{100-x-y}/C$, respectiv $Pt_xIr_ySn_{100-x-y}/C$, utilizate în oxidarea electrochimică a
8 etanolului. **Hui Wang și colab.**, în **S. Afr. J. Chem.**, **2012**, **65**, pp. **69-74**, "**Highly Active,**
9 **Carbon-supported, PdSn Nano-core, Partially Covered with Pt, as Catalysts for**
10 **Methanol Oxidation**", descriu, în referința citată, structuri core-shell tip PdSn/C-Pt cu
11 activitate în reacția de oxidare a metanolului, iar **Zhang și colab.**, în "**High Performance**
12 **Carbon-Supported Core-Shell PdSn-Pt Electrocatalysts**" (**FUEL CELLS**, **2010**, **10(4)**,
13 **pp.734-739**), descriu același tip de structuri catalitice utilizate în oxidarea etanolului și,
14 respectiv, în reacția de reducere a oxigenului.

15 Procedul descris de **Zhang și colab.** prezintă dezavantajul unei metode laborioase
16 în mai mulți pași. Prima dată are loc reducerea unei soluții mixte Pd și Sn la temperatura de
17 $160^{\circ}C$ în etilenglicol, urmată de purificarea și uscarea produsului intermediar PdSn/C. Al
18 doilea pas implică depunerea Pt prin înlocuirea parțială a Sn din materialul PdSn/C obținut
19 inițial. Metodele aplicate în studiile prezentate anterior sunt în general laborioase (realizează
20 reducerea precursorilor în mai mulți pași, cu o etapă intermediară de purificare), cuprinzând
21 operații greu de ridicat la scară la nivel industrial (ultrasonare, impregnare, calcinare în
22 atmosfera de gaz inert), sau utilizează solvenți și reactivi neuzuali/toxici, ce impun un control
23 suplimentar asupra procesului.

24 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor materiale
25 nanostructurate polimetalice cu o activitate catalitică crescută în reacție de oxidare anodică
26 a combustibililor organici cu moleculă mică.

27 Noile materiale nanostructurate polimetalice conform prezentei invenții asigură o
28 creștere a activității catalitice în reacția de oxidare anodică a combustibililor organici cu
29 molecula mică, raportată la cantitatea de metal nobil pe care îl conțin, comparativ cu paladiul
30 comercial folosit ca standard, și, de asemenea, o stabilitate îmbunătățită a materialelor
31 electrocatalitice conform invenției. Noul procedeu de sinteză a materialelor nanostructurate
32 polimetalice, conform prezentei invenții, asigură realizarea reacției de reducere sau a
33 reacțiilor succesive de reducere într-un singur recipient, la temperaturi moderate, întregul
34 proces de sinteză fiind ușor de controlat și de ridicat la scară. Noile materiale
35 nanostructurate polimetalice conform invenției au formula generală $M1M2Ma$, unde M1 și M2
36 reprezintă metale nobile, alese dintre Pt, Pd, Au, Ru etc., iar Ma reprezintă un element de
37 adaos din grupele 3... 16 ale tabelului periodic, ales dintre metale tranziționale precum Ti, W,
38 Zr, Ni, Nb etc., metale post-tranziționale precum Sn, Pb, Bi etc., semimetale precum Sb etc.
39 fiind obținute printr-o nouă metodă de sinteză, în care etapa reacției (sau reacțiile succesive)
40 de reducere au loc într-un singur recipient, la temperaturi moderate, fiind utilizate drept
41 catalizatori pentru electro-oxidarea compușilor organici cu molecula mică, de exemplu acidul
42 formic.

43 Formulările trimetalice sintetizate prin procedeu conform invenției, care includ metale
44 de adaos, prezintă următoarele avantaje:

- 45 - o activitate catalitică îmbunătățită față de formulările mono- și bimetalice;
- 46 - procedeu de sinteză conform invenției permite reducerea conținutului de metal nobil
- 47 fără a afecta negativ performanțele catalitice;

RO 130845 B1

- reducerea surprinzătoare a valorii "overpotential"-ului anodic, permițând astfel exploatarea celulelor electrochimice cu catalizatori pe baza materialelor polistructurate conform invenției, la tensiuni mai mari, și o reducere considerabilă a degradării performanțelor catalitice în timp a materialelor polistructurate conform invenției, față de un catalizator de paladiu comercial.

Procedeul de sinteză a compozițiilor polimetalice nanostructurate care conțin paladiu, conform invenției, cuprinde o reacție de reducere parțială în cursul etapei de omogenizare, în prezența sistemului de solvenți de lucru, urmată de reducerea integrală a precursorului/ precursorilor, utilizând un agent reducător cu acțiune rapidă. Pentru compozițiile polimetalice nanostructurate conform invenției care nu conțin paladiu, reducerea are loc la adăugarea agentului reducător într-o singură etapă.

Nanostructurile polimetalice cu formula $M1_xPd_yMa_{100-x-y}$, cu $(x + y) < 100$, unde M1 reprezintă un metal nobil diferit de paladiu, ales dintre Pt, Ru, Au etc., iar Ma este un metal/semimetal de adaos din grupele 3...16, sub formă de nanoparticule depuse sau nu pe un suport adecvat, prezintă o activitate și o stabilitate îmbunătățite în reacția de electrooxidare a acidului formic față de catalizatorii comerciali și catalizatorii sintetizați prin metode prezentate în literatura de specialitate cunoscută.

Procedeul de sinteză conform invenției prezintă avantajul realizării reacției de reducere într-un singur recipient și la temperaturi scăzute, fiind mai simplu decât soluțiile tehnice prezentate în stadiul tehnicii cunoscut. Metoda implică o reacție într-un singur pas sau două reacții succesive (reducere parțială urmată de reducere completă), fiind necesar un singur vas de reacție, la temperatură joasă, între 25...75°C, cu utilizarea unui amestec de solvenți cu punct de fierbere redus, cuprins între 75...125°C. Utilizarea unor solvenți cu punct de fierbere scăzut prezintă avantajul că aceștia pot fi recuperați mai ușor prin distilare în comparație cu etilenglicolul (punct de fierbere 197,3°C), propilenglicolul (punct de fierbere 188,2°C), glicerina (punct de fierbere 290°C, cu descompunere), solvenți folosiți în metoda polioli din stadiul tehnicii.

Activitatea catalitică și stabilitatea superioare ale materialelor polimetalice nanostructurate conform invenției sunt evidențiate prin studiile de voltametrie ciclică, din care pot fi determinate valorile curenților de oxidare a acidului formic la diferite potențiale, ca și potențialele de onset (inițiere), precum și din experimente de cronoamperometrie, în care se urmărește variația în timp a curenților generați la potențial constant de către materialele menționate în comparație cu Pd, Pt pure și amestecuri Pt:Pd. Intensitatea curentului generat raportat la masa formulării polimetalice, înregistrată pentru formularea trimetalică $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ sintetizată prin procedeul descris în prezenta invenție este 4,41 mA/mg, iar pentru formularea trimetalică $Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi_{25}/C$, obținută prin procedeul de sinteză conform invenției, este de 4,60 mA/mg, și, respectiv, 5,70 mA/mg pentru formularea $Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi_{25}$, nedepusă pe suport. Toate măsurătorile de curent s-au făcut la valoarea de 0,4 V, putând fi comparate cu valorile de curent obținute la aceeași valoare a tensiunii și prezentate de **lordache C. și colab ("Electrochemical oxidation of formic acid using a noble metal based catalyst with admetals", 2008, US 20080241642 A1)**, și anume 3,9 mA/mg pentru $Pt_{75}Sn_{25}$ și, respectiv, 4,15 mA/mg pentru Pt.

Testele de cronoamperometrie sunt realizate utilizând aceiași electrozi folosiți și în testele de voltametrie ciclică, preparați prin dispersarea unei suspensii de material nanostructurat (poli)metallic, polimer liant și solvenți pe un suport adecvat. Electrocul este curățat electrochimic în prealabil. Procedurile de preparare a electrozilor și de curățare a acestora sunt descrise în cererea de brevet a **2015 00303** cu titlul "**Anod pentru electroxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică C1-C2 și procedeul de obținere a**

RO 130845 B1

1 **acestuia**". Testarea se desfășoară în celula electrochimică cu trei electrozi; electrodul de
lucru (anodul) este menținut la un potențial constant față de electrodul de referință (Ag/AgCl),
3 fiind înregistrat curentul dintre anod și electrodul auxiliar (contra-electrod). Celula conține o
soluție 0,1 M acid formic, cu rol de combustibil și o soluție 0,1 M acid sulfuric, cu rolul de a
5 crește conductivitatea.

Comparația realizată prin cronoamperometrie cu un catalizator comercial pe bază de
7 nanoparticule de Pd prin cronoamperometrie indică o creștere a stabilității, de la 28% în
cazul unui catalizator pe bază de Pd comercial și, respectiv, 44,9% pentru catalizatorul pe
9 bază de Pt comercială, până la 91% pentru o formulare $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ și o creștere a
curentului, pentru același catalizator, de 11,5 ori față de Pd comercial. După 1 h, la un
11 potențial constant de 0,3 V față de ESH (electrodul standard de hidrogen), curenții înregistrați
pentru $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ și, respectiv, Pd comercial sunt 3,37 mA/mg și, respectiv,
13 0,292 mA/mg. Curbele cronoamperometrice comparative sunt reprezentate în fig. 3.
Comparația cu aceeași formulare trimetalică PtPdSn depusă pe suport de carbon sintetizată
15 prin metoda descrisă în **US 20080241642 A1 (Coca lordache și colab.)** indică o creștere
a stabilității catalizatorilor conform prezentei invenției, de la 58 până la 91%, așa cum se poate
17 vedea în fig. 9.

În cazul electrozilor preparați folosind materialele PtPdBi sintetizate prin procedeul
19 conform invenției, s-a înregistrat o scădere a potențialului de "onset" de oxidare a acidului
formic, sub 0,01 V față de ESH (electrodul standard de hidrogen), față de aproximativ 0,1 V
21 pentru compozițiile PdSn descrise în cererea de brevet **US 20080241642 A1**. Potențialul de
"onset" pentru respectivii electrozi reprezintă cea mai joasă valoare a potențialului la care
23 reacția de oxidare încă are loc. Această valoare este determinată prin intersecția dintre
tangenta la porțiunea ascendentă a peak-ului în voltametrie ciclică și linia de bază.
25 Potențialul de "onset" este un indicator al activității catalizatorului; o valoare redusă a
potențialului este benefică utilizării electrocatalizatorilor în celule de combustie, întrucât
27 permite operarea celulei la o tensiune electromotoare mai ridicată.

Totodată, stabilitatea materialului nanostructurat trimetalic de tip PtPdBi, definită ca
29 raportul dintre curentul înregistrat la potențial constant (0,3 V) după 1 h și curentul înregistrat
la 10 s după aplicarea treptei de potențial, este net superioară valorilor descrise în literatura
de specialitate. Stabilitatea are o valoare de 68,3% pentru materialul $Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi_{25}$ sintetizat
31 prin procedeul conform invenției, față de 14,8% pentru PdSn, așa cum este prezentat în
Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103, p. 163-168, respectiv o valoare mai mică
33 de 50% pentru Pt pură depusă pe electrod "glassy carbon" - carbon sticlos, așa cum este
prezentat de către **Mohammad și colab., 2014.11.108 Conference: International
35 Conference on Clean Energy, "Towards Improving the Catalytic Activity and Stability
of Platinum-based Anodes in Direct Formic Acid Fuel Cells"**. Degradarea accelerată
37 observată în cazul catalizatorului doar din Pt este cauzată cel mai probabil de otrăvirea
suprafeței acestuia cu monoxid de carbon, format la potențial redus (0,3 V), conform **EI-
39 Nagar și colab., 2014, Int. J. Electrochem. Sci., 9, "Electro-oxidation of Formic Acid at
Binary Platinum and Gold Nanoparticle-Modified Electrodes: Effect of Chloride Ions"**.

Metodele de sinteză a materialelor nanostructurate prin precipitare din soluție utili-
43 zează în mod obișnuit fie un solvent inert, fie un solvent reducător. Solventul inert nu par-
ticipă în reacția de reducere a precursorilor metalici, iar precipitarea nanoparticulelor metalice
45 se realizează în urma adăugării unui agent reducător, cu modificarea pH-ului și/sau încălzire.
În cazul utilizării unui solvent reducător, acțiunea acestuia este modulată prin varierea
47 temperaturii, iar etapa inițială de reacție constă în dizolvarea precursorilor/dispersarea

RO 130845 B1

suportului la temperatură redusă, ulterior temperatura fiind crescută pentru a crește viteza de reacție și a iniția formarea nanoparticulelor metalice. Procedul de sinteză a materialelor nanostructurate, conform invenției, utilizează un amestec de solvenți organici și apă. Dintre solvenții organici din amestec, unul prezintă caracter reducător, fiind ales dintre alcoolii, polioli, alcoolii cu funcționalitate mixtă, precum amino-alcoolii, hidroxi-acizi, aldehide, pentru cel puțin unul dintre precursori, în timp ce al doilea solvent este foarte slab activ sau inactiv ca agent reducător.

Materialele nanostructurate polimetalice conform invenției au dovedit în mod neașteptat o stabilitate crescută în reacția de electro-oxidare a acidului formic față de catalizatorii consacrați (Pt, Pd) și față de compozițiile mixte tip PtPd cunoscute din literatura de specialitate. S-a obținut, pe lângă o stabilitate crescută în condițiile de lucru și o activitate catalitică mai bună a materialelor nanostructurate și polimetalice conform invenției, reușind îmbunătățirea distribuției centrilor catalitic activi prin folosirea unor sisteme de solvenți care au condus la reducerea dimensiunilor nanocristalitelor.

Procedul de sinteză a materialelor nanostructurate polimetalice conform invenției se realizează într-un număr mai mic de etape, în condiții mai simple de reacție, care permit reducerea complexității echipamentelor folosite și recuperarea mai ușoară a materialelor, față de metoda polioli, așa cum este prezentată de **Goia D., 2010, US 7713910**, "**Method for manufacture of noble metal alloy catalysts and catalysts prepared therewith**", implică utilizarea unor poli-alcoolii ca solvent și agent reducător, la temperaturi ridicate (150 până la 300°C), fiind necesară efectuarea etapei de reducere în mai mulți pași sau stabilirea unor profile stricte de temperatură. Procedul de sinteză conform invenției cuprinde o etapă de reducere într-un singur pas, se desfășoară la temperaturi mai scăzute, ceea ce determină simplitate în operare și costuri mai scăzute. Față de metodele de sinteză asistate de ultrasunete (**Electrochemistry Communications, 2013, 31, p. 59-62**) sau microunde (**Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 444, pp.180-188**) care prezintă dificultăți în aplicarea la nivel industrial datorită costurilor ridicate asociate echipamentelor, procedul de sinteză conform invenției este ușor de ridicat la scară datorită simplității, condițiilor de reacție mai blânde, echipamentelor cu grad redus de complexitate. Metodele bazate pe impregnare din stadiul tehnicii (**Int. J. Electrochem. Sci., 2011, 6, pp. 4572-4580**) implică evaporarea și recuperarea unor cantități mari de solvent, precum și calcinarea în cuptoare la temperaturi ridicate, ridicarea la scară a unor astfel de metode cu păstrarea omogenității produsului finit se poate dovedi greu de obținut.

Invenția este ilustrată de următoarele fig. 1...10:

- fig. 1, difractograma individuală a unui material nanostructurat cu formula PtPdBi conform invenției;

- fig. 2, comparație între activitatea electrocatalitică a unor materiale nanostructurate nedepuse pe suport conform invenției cu materiale din stadiul tehnicii;

- fig. 3, comparație între datele obținute prin cronoamperometrie pentru materiale nanostructurate cu compoziția PtPdSn sau PtPdBi, depuse pe suport sau nu, conform invenției, față de Pd comercial;

- fig. 4, difractograma individuală a unui material nanostructurat cu formula PtPdSn/C, conform invenției;

- fig. 5, comparație difractograme ale unor materiale cu formula Pt:Pd:Sn cu diferite compoziții, conform invenției;

- fig. 6, comparație difractograme ale unor materiale cu formula Pt:Pd:Bi cu diferite compoziții, conform invenției;

RO 130845 B1

- 1 - fig. 7, comparație difractograme ale unor materiale cu formula Pt:Pd:Sb cu diferite
compoziții, conform invenției;
- 3 - fig. 8, comparație activitate catalitică a unor catalizatori cunoscuți față de
catalizatorul Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C conform invenției;
- 5 - fig. 9, comparație curbe cronoamperometrice pentru un catalizator Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C
obținut prin procedeul conform invenției și pentru un catalizator cu aceeași compoziție obținut
7 printr-un procedeu cunoscut din stadiul tehnicii;
- 9 - fig. 10, schema fluxului tehnologic pentru procesul de obținere a catalizatorilor,
conform invenției.

11 Materialele nanostructurate polimetalice conform invenției au formula generală
M1_xM2_yMa_{100-x-y}, unde M1 și M2 reprezintă metale nobile, iar Ma reprezintă un element de
13 adaos din grupele 3-16 ale tabelului periodic, sub formă de nanoparticule depuse sau nu pe
un suport adecvat, cu activitate și stabilitate îmbunătățite în reacția de electro-oxidare a
acidului formic.

15 Procedeul de sinteză a materialelor nanostructurate polimetalice cu formula
M1_xM2_yMa_{100-x-y} cuprinde următoarele etape:

- 17 I. prepararea precursorilor;
- 19 II. omogenizarea reactanților;
- III. etapa de reducere;
- 21 IV. recuperarea nanoparticulelor polimetalice.

În Etapele I și II are loc o solubilizare a precursorilor, sărurile metalice, înainte de
adăugarea acestora în masa de reacție, ceea ce asigură o dispersare mai bună față de
23 varianta adăugării lor în stare solidă sau lichidă. Se obține astfel o dispersare îmbunătățită
a sărurilor de paladiu, ceea ce facilitează o reacție de reducere parțială cu solventul
25 reducător în faza de reducere.

Pot fi utilizate ca precursori diferite săruri ale metalelor de interes solubile în solvenți
27 organici și/sau soluții apoase, alese dintre acetat, clorură sau azotat de paladiu (II),
halogenuri sau nitrat de platină (IV), acid hexacloroplatinic (IV), halogenuri sau nitrat de
29 ruteniu, halogenuri sau nitrați ai elementelor de adaos, selectate dintre Cu, Ge, Pb, As, Sb,
Bi, Se, Te, în stări de oxidare stabile în soluția de lucru; stările de oxidare preferate vor fi
31 cunoscute unei persoane experimentate în domeniu. Pentru solubilizarea compușilor
metalelor nobile în rol de precursori, sunt utilizați, de preferat, solvenți cu reactivitate redusă,
33 fără tendința de a reacționa pe loc cu precursorul metalic; și, mai de preferat, acești solvenți
sunt solubili în apă; și, mai de preferat, solvenții sunt aleși din clasa eterilor, preferabil
35 dioxan, tetrahidrofuran, din clasa cetonelor cu catena scurtă, preferabil acetonă, etil-metil
cetonă. Solubilizarea se realizează prin agitare magnetică sau mecanică, putând fi utilizate,
37 dacă este necesar, și alte mijloace de creștere a vitezei de dizolvare, alese dintre încălzire,
ultrasonare, mojarare a precursorilor în stare solidă, în condiții ce nu duc la degradarea
39 vreunui dintre compușii din soluțiile stoc. Dizolvarea sărurilor elementelor de adaos este
realizată utilizând un solvent miscibil cu apa și cu solventul utilizat pentru dizolvarea
41 precursorilor de metale nobile; de preferat, este utilizat un solvent din categoria alcoolilor,
și mai de preferat un solvent cu funcționalitate mixtă, ales dintre un mono-eter al unui alcool
43 polihidroxic, preferabil 2-metoxi-etanol, 2-etoxi-etanol, sau un amino-alcool, preferabil 2-
amino-etanol. Suportul ales dintre negru de cărbune Vulcan XC72R, oxid de titan (IV), oxid
45 de ceriu (IV), oxid de zircon (IV) este uscat în prealabil la o temperatură de preferat între 100
și 150°C timp de minimum 12 h înainte de utilizare. Uscarea suportului are rolul de a înlătura
47 compușii adsorbiți pe suprafața care ar putea împiedica adsorbția sărurilor metalice și
permite astfel o acuratețe mărită în estimarea încărcării finale. Soluția apoasă de dispersant,
49 ales dintre o polizaharidă naturală, preferabil gumă arabică, gumă guar sau o polizaharidă

RO 130845 B1

modificată, preferabil carboximetilceluloza, are o concentrație de preferat între 1 și 20% (masa/volum soluție) și este preparată înainte de utilizare, pentru a preveni degradarea și sedimentarea acesteia. 1
3

Pentru compozițiile ce conțin paladiu, metoda implică o reducere parțială a precursorului în urma omogenizării, în prezența sistemului de solvenți de lucru (cel puțin un solvent cu grupări hidroxil), urmată de reducerea integrală a precursorului/precursorilor, utilizând un agent reducător cu acțiune rapidă. Pentru compozițiile ce nu conțin paladiu, reducerea are loc exclusiv la adăugarea agentului reducător. 5
7

Etapele III-a cuprinde reducerea nanoparticulelor într-un recipient menținut la temperatură de lucru constantă în intervalul între punctul de topire și punctul de fierbere al solvenților utilizați, de preferat între 25 și 75°C, și mai de preferat între 45...55°C, de capacitate suficientă pentru a cuprinde volumele de reactivi și solvenți; soluțiile stoc sunt adăugate în acest recipient, împreună cu cantitățile necesare de solvenți și soluția de dispersant, și, în cazul sintetizării de nanoparticule suportate, cantitatea corespunzătoare de suport. Raportul dintre numărul de moli de ioni metalici și cantitatea de dispersant din masa de reacție (exprimată în kg) este cuprins între 0,1 și 10, de preferat între 0,1 și 1 mol/kg. Concentrația finală de ioni metalici în masa de reacție se situează între 1 și 50 mM, de preferat între 5 și 15 mM. Pentru nanoparticulele depuse pe suport, numite pe parcursul acestei descrieri, particule suportate, raportul dintre cantitatea de săruri metalice și masa de suport este de preferat cuprins între 1 și 50 mmol/ g suport. Reducerea nanoparticulelor se realizează prin utilizarea unei soluții apoase a unui agent reducător ales dintre borohidruza de sodiu, hidrazina, hipofosfit de sodiu, la o concentrație suficientă pentru a asigura un exces de cel puțin 2 ori față de necesarul stoichiometric, de preferat între 5 și 20 ori. În volumul final al masei de reacție, raportul între solvenții organici folosiți este cuprins între 1:10 și 10:1, de preferat între 1:2 și 2:1. Raportul între volumul de apă din masa de reacție și volumul de solvent organic este cuprins între 1:50 și 1:1. Suspensia de nanoparticule metalice obținută este acidulată până la o valoare de pH de preferat cuprins între 1 și 2, în vederea hidrolizării dispersantului, utilizând o soluție de acid clorhidric de concentrație cuprinsă între 0,5 M și 10 M. Suspensia este menținută sub agitare la temperatura de lucru timp de 12...24 h. 9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29

Etapele IV-a de recuperare a nanoparticulelor polimetalice cuprinde:

- separarea nanoparticulelor după hidroliza dispersantului prin centrifugare, cu îndepărtarea supernatantului ca reziduu; 31
- spălarea ulterioară a nanoparticulelor separate cu acetonă, respectiv cu apă deionizată sau amestecuri ale acestora; 33
- amestecare energetică timp de 10...30 min; 35
- re-separare a pulberilor metalice prin centrifugare. 37

În urma operațiilor de spălare nanoparticulele sunt recuperate și uscate la presiune redusă cuprinsă între 10...100 mbar, la o temperatură cuprinsă între 25...80°C. 37

În condițiile de reacție descrise mai sus au fost testați mai mulți solvenți, în tabelul 1 de mai jos fiind prezentată variația dimensiunilor cristalitelor obținute în funcție de sistemul de solvenți utilizat. 39
41

Tabelul 1 43

Variația dimensiunilor cristalitelor în funcție de sistemul de solvent utilizat în procedeul conform invenției 45

Pt:Pd:Sn, raport atomic	Solvent*	dimensiuni cristalite (nm)
47.5:47.5:5	Etilenglicol + dioxan + apă	6,72
47.5:47.5:5	2-metoxietanol + dioxan + apă	5,20

 47

RO 130845 B1

Tabelul 1 (continuare)

Pt:Pd:Sn, raport atomic	Solvent*	dimensiuni cristalite (nm)
47.5:47.5:5	PEG 200 (tetra-etilenglicol) + dioxan + apă	5,64
47.5:47.5:5	Dioxan + apă	5,33
47.5:47.5:5	N-Metil-dietanolamina + dioxan + apă	5,57

*Rapoartele între solvenți exprimate în procente de volum sunt cuprinse între (4,5...90):(90...4,5):(2...50), preferabil 55,5:22,25:22,25 pentru raportul solvent:dioxan:apă, unde solventul este ales dintre etilenglicol, 2-metoxi-etanol, PEG 200, dioxan, N-metil-dietanolamina. Se observă că dimensiunea minimă a cristalitelor (5,20 nm) pentru materialul nanostructurat nesuportat Pt_{47,5}Pd_{47,5}Sn₅ este obținută cu sistemul 2-metoxietanol + dioxan + apă. Prin material nanostructurat nesuportat se înțelege material nanostructurat care nu este depus pe suport.

Pentru realizarea testelor de voltametrie ciclică și cronoamperometrie electrozii au fost preparați, așa cum este descris în cererea de brevet de invenție cu titlul "Anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu moleculă mică C1-C2 și procedeu pentru obținerea acestuia",

Difractogramele de raze X (CuK α 1 + 2, $\lambda_{\text{mediu}} = 1,5418 \text{ \AA}$) pentru o serie de materiale sintetizate aplicând procedeul descris în prezenta invenție sunt prezentate în fig. 5, 6 și 7 din prezenta cerere de brevet de invenție.

Prezenta invenție este exemplificată prin următoarele exemple de realizare.

Exemplul 1

Materialele nanostructurate nesuportate Pt_{37,5}Pd_{37,5}Bi₂₅ au fost obținute prin procedeul conform invenției, care cuprinde următoarele etape:

1. Prepararea soluțiilor de reactivi și a materialelor:

- aproximativ 1,1 g acetat de paladiu (II) (Aldrich, 48,1% Pd) au fost dizolvate în 100 mL dioxan (Sigma Aldrich) prin agitare și ultrasonare timp de 10 min, obținându-se o soluție stoc de Pd²⁺;

- aproximativ 21,7 mL soluție apoasă de acid hexacloroplatinic 8,9% au fost diluați la volum de 100 mL cu dioxan, obținându-se o soluție stoc de Pt⁴⁺;

- aproximativ 200 mg azotat de bismut (III) pentahidrat au fost dizolvate la un volum total de 25 mL în 2-metoxi-etanol, prin agitare și ultrasonare timp de 30 min, obținându-se o soluție stoc de Bi³⁺;

- soluția de dispersant (gumă arabică) a fost obținută prin dizolvarea a aproximativ 10 g gumă arabică de acacia în apă ultrapură (tip I, Milli-Q);

- soluția de borohidru de sodiu a fost preparată imediat înainte de adăugare, prin dizolvarea a aproximativ 477 mg borohidru de sodiu la 25 mL apă ultrapură (concentrație 0,5 M).

2. Amestecare și reducere: într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 100 mL s-au adăugat, pe rând, sub agitare: 22 mL 2-metoxi-etanol, 1,5 mL dioxan, 10 mL soluție de gumă arabică 10% (masa/volum), 3 mL soluție stoc de Bi³⁺. Suspensia formată a fost adusă la temperatura de lucru (50°C) sub agitare magnetică timp de 10 min. 4,25 mL soluție stoc Pt⁴⁺ și, respectiv, 4,25 mL soluție stoc Pd²⁺ au fost adăugați ulterior. După 20 min de omogenizare 5 mL soluție de borohidru a fost adăugată rapid în masa de reacție. După 60 min de la adăugarea soluției de borohidru, a fost adăugat 1 mL acid clorhidric concentrat aproximativ 37%, reducând pH-ul soluției la 1,5...2,0. În vederea hidrolizării gumei arabice masa de reacție a fost menținută sub agitare la temperatura de lucru timp de aproximativ 16 h.

3. Recuperarea și analiza nanoparticulelor trimetalice Pt-Pd-Bi: suspensia de nanoparticule obținută a fost răcită și ulterior recuperată într-un tub de centrifugare. Separarea inițială a fost realizată prin centrifugare la 12000 g timp de 45 min, ulterior spălare repetată cu apă, respectiv acetonă, sub ultrasonare aproximativ 15 min la fiecare pas, urmată de fiecare dată de centrifugare și scurgere completă a supernatantului. Materialul rezultat a fost uscat la 40°C și 10 mbar timp de 2 h; materialul uscat a fost pulverizat într-un mojar de agat și ulterior analizat prin difracție de raze X pe pulberi (XRPD). S-a obținut o dimensiune a nanocristalitelor de 5,18 nm. Difractograma înregistrată pentru produsul obținut conform exemplului de realizare a procedurii conform invenției este prezentată în fig. 1.

Electrozii pentru realizarea testelor de voltametrie ciclică și cronoamperometrie a compușilor conform invenției obținuți prin procedeul conform invenției, așa cum a fost descris în exemplul 1 de realizare, au fost obținuți prin procedeul descris în cererea de brevet de invenție cu titlul "Anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu molecula mică C1-C2 și procedeu pentru obținerea acestuia".

Rezultatele măsurătorilor de voltametrie ciclică și cronoamperometrie în soluții sunt prezentate în fig. 2 și 3. Din datele prezentate în fig. 2 și 3 se observă că activitatea electrocatalitică a materialelor trimetalice nesuportate $Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi_{25}$ este superioară celor mono- și bi-metalice sintetizate prin aceeași metodă, punând astfel în evidență efectul elementului de adaos în creșterea activității catalitice; la un potențial de 0,4 V curentul înregistrat pentru această compoziție are valoarea de 5,69 mA/mg, față de 5,21 mA/mg pentru amestecul Pt-Pd la același potențial. Stabilitatea catalizatorului este evaluată prin compararea curbelor de cronoamperometrie, așa cum este prezentat în fig. 3. În mod surprinzător, activitatea catalizatorului $Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi_{25}$ se menține la nivelul de 68% față de activitatea inițială după 1 h, la 0,3 V în soluție de acid formic și acid sulfuric 0,1/0,1 M, față de 55,9% pentru PtPd. Prin procedeul conform invenției, descris mai sus, au fost sintetizate o serie de materiale nanostructurate nesuportate PtPdBi, PtPdSn și PtPdSb, cu raportul atomic Pt:Pd 1:1 și procent atomic de element de adaos 5,15 sau 25%. Difractogramele acestor materiale sunt prezentate în fig. 5, fig. 6 și fig. 7.

Exemplul 2

Materialele nanostructurate suportate $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ au fost obținute prin procedeul conform invenției, care cuprinde următoarele etape:

1. Prepararea soluțiilor de reactivi și a materialelor:

- aproximativ 1,1 g acetat de paladiu (II) (48,1% Pd) au fost dizolvate în 100 mL dioxan, Sigma Aldrich, prin agitare și ultrasonare timp de 10 min - soluție stoc de Pd^{2+} ;

aproximativ 21,7 mL soluție apoasă de acid hexacloroplatinic 8,9% au fost diluați la volum de 100 mL cu dioxan - soluție stoc de Pt^{4+} ;

- 74 μ L clorură (IV) de staniu au fost dizolvați la un volum total de 25 mL în 2-metoxi-etanol, prin agitare și ultrasonare timp de 30 min - soluție stoc de Bi^{3+} ;

- soluția de dispersant (gumă arabica) a fost obținută prin dizolvarea a aproximativ 10 g gumă arabica de acacia în apă ultrapură;

- soluția de borohidruură de sodiu a fost preparată imediat înainte de adăugare, prin dizolvarea a aproximativ 477 mg borohidruură de sodiu la 25 mL apă ultrapură (concentrație 0,5 M); suportul de carbon a fost uscat în etuvă la 120°C timp de 48 h la presiune normală.

2. Amestecare și reducere: într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 100 mL s-au adăugat, pe rând, sub agitare: 22 mL 2-metoxi-etanol, 1,5 mL dioxan, 10 mL soluție de gumă arabica 10% (masă/volum), 3 mL soluție stoc de Bi^{3+} . Suspensia formată a fost adusă la temperatura de lucru (50°C) sub agitare magnetică timp de 10 min. 4,25 mL soluție stoc Pt^{4+} și, respectiv, 4,25 mL soluție stoc Pd^{2+} au fost adăugați ulterior. După 15 min de agitare,

RO 130845 B1

1 o cantitate de 90 mg negru de cărbune, uscat în prealabil, a fost introdusă în masa de
2 reacție, aceasta fiind menținută sub agitare timp de încă 20 min. 5 mL soluție de borohidru
3 a fost adăugată rapid în masa de reacție. După 60 min de la adăugarea soluției de
4 borohidru, 1 mL acid clorhidric concentrat aproximativ 37% a fost adăugat, reducând pH-ul
5 soluției la 1,5...2,0. În vederea hidrolizării gumei arabice, masa de reacție a fost menținută
6 sub agitare la temperatura de lucru timp de aproximativ 18 h.

7 3. Recuperarea și analiza nanoparticulelor trimetalice Pt-Pd-Sn suportate: suspensia
8 de nanoparticule obținută a fost răcită și ulterior recuperată într-un tub de centrifugare.
9 Separarea inițială a fost realizată prin centrifugare la 12000 g, ulterior spălare repetată cu
10 apă, respectiv acetonă, sub ultrasonare aproximativ 15 min la fiecare pas, urmată de fiecare
11 dată de centrifugare și scurgere completă a supernatantului. Materialul rezultat a fost uscat
12 la 40°C și 10 mbar timp de 2 h; materialul uscat a fost pulverizat într-un mojar de agat și
13 ulterior analizat prin difracție de raze X pe pulberi (XRPD). S-a obținut o dimensiune a
14 nanocristalitelor de 3,65 nm. Difractograma compusului obținut este prezentată în fig. 4.

15 Electrozii pentru realizarea testelor de voltametrie ciclică și cronoamperometrie a
16 compușilor conform invenției, obținuți prin procedeul conform invenției, așa cum a fost
17 descris în exemplul 1 de realizare, au fost obținuți prin procedeul descris în cererea de brevet
18 de invenție cu titlul "Anod pentru electrooxidarea compușilor organici lichizi cu molecula mică
19 C1-C2 și procedeu pentru obținerea acestuia".

20 Rezultatele măsurătorilor de voltametrie ciclică și cronoamperometrie în soluții sunt
21 prezentate în fig. 8 și fig. 3. Din datele prezentate în fig. 3 și 8 menționate, se observă o
22 activitate catalitică superioară a formulării $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ față de materialele mono- și
23 bimetalice pe suport de carbon, evidențiind efectul neașteptat al metalului de adios, de
24 creștere cu aproximativ 88%, astfel, curentul înregistrat la un potențial $U = 0,4V$ este
25 4,41 mA/mg pentru catalizatorul $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ față de 2,36 mA/mg pentru Pt/C. În
26 experimentul de cronoamperometrie, catalizatorul $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ dovedește o stabilitate
27 surprinzătoare de 91%, la 1 h de la stabilirea potențialului la valoarea de 0,3 V, net
28 superioară celei dovedite de catalizatorul $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$, ce menține doar 58% din
29 activitatea inițială în testele realizate, așa cum se poate observa din fig. 9.

30 Procedeu de sinteză a unor materiale polimetalice nanostructurate, depuse pe suport
31 sau nu, conform invenției, este prezentat schematic în fig. 10. Prin procedeul conform
32 invenției au fost obținute materiale polimetalice nanostructurate cu compoziția PtPdBi/C,
33 PtPdSn/C și PtPdSb/C, cu raportul atomic Pt:Pd 1:1 și procent atomic de element de adios
34 5, 15 și 25% în masa de reacție. Difractogramele acestor materiale sunt prezentate în fig.
35 5, 6 și 7.

36 Invenția se poate aplica în domeniul industriei de generare a curentului electric prin
37 metode alternative, mai precis prin celule de combustie pe bază de combustibili organici cu
38 molecula mică, operate la temperaturi reduse. Totodată, pot fi descoperite aplicații potențiale
39 ale materialelor descrise și ale procedurii de obținere a acestora în producerea
40 catalizatorilor pentru sinteze chimice.

41 Materialele nanostructurate polimetalice conform invenției se pot utiliza drept
catalizatori pentru celule de combustie pe bază de combustibili organici cu molecula mică.

RO 130845 B1

Revendicări

1. Materiale nanostructurate polimetalice cu formula generală $Mn1_xMn2_yMa_{100-x-y}$, unde Mn1 și Mn2 reprezintă metale nobile, iar Ma reprezintă un element de adaos din grupele 3...16 ale tabelului periodic. 1
2. Materiale nanostructurate polimetalice conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au formula $Mn1_xPd_yMa_{100-x-y}$, cu $(x + y) < 100$, unde Mn1 reprezintă un metal nobil diferit de paladiu, ales dintre Pt, Ru, Au, preferabil Pt. 3
3. Materiale conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** Ma reprezintă un element de adaos ales dintre metale tranziționale, precum Ti, W, Zr, Ni, Nb, metale post-tranziționale, precum Sn, Pb, Bi, sau semimetale, precum Sb. 5
4. Materiale conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au formula $Pt_xPd_xMa_{100-2x}$, în care x are valori între 37,5 și 47,5, raportul atomic Pt:Pd este 1:1, iar elementul de adaos Ma se află într-un procent atomic cuprins între 5...25%. 7
5. Procedeu de sinteză a materialelor nanostructurate polimetalice, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape: prepararea precursorilor, omogenizarea reactanților, reducerea și recuperarea nanoparticulelor polimetalice. 9
6. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că**, în etapa de preparare a precursorilor de metale nobile M1 și M2, se utilizează un solvent hidrosolubil, cu caracter slab reducător sau nereducător ales din clasa eterilor, preferabil dioxan sau tetrahidrofuran sau din clasa cetonelor, preferabil acetonă sau metil-etil-cetonă. 11
7. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că**, în etapa de preparare a precursorului de element de adaos Ma, se utilizează un solvent hidrosolubil, miscibil cu solventul pentru prepararea precursorilor de metal nobil ales din clasa alcoolilor cu funcționalitate mixtă, preferabil dintre 2-metoxi-etanol, 2-etoxi-etanol, 2 amino-etanol, etilenglicol sau N-metil-dietanol-amină. 13
8. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că**, pentru materialele nanostructurate care conțin Pd, în etapa de omogenizare are loc o reacție de reducere parțială, indusă de solventul pentru prepararea precursorului de element de adaos. 15
9. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** etapa de reducere are loc la o temperatură cuprinsă între 25...75°C, preferabil 45...55°C, raportul volumetric între solvenții organici și volumul final al masei de reacție este cuprins între 1:10 și 10:1, preferabil 1:2 și 2:1, raportul volumetric între apa și solvenții organici este cuprins între 1:50 și 1:1, iar agentul reducător este ales dintre borohidruș de sodiu, hidrazină sau hipofosfit de sodiu la o concentrație suficientă să asigure un exces față de necesarul stoichiometric de cel puțin 2 ori, de preferabil cuprins între 5...20 de ori. 17
10. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** etapa de recuperare a nanoparticulelor polimetalice se realizează prin centrifugare, spălare cu acetonă, apă deionizată sau amestecuri ale acestora, apoi ultrasonare, uscare la o temperatură cuprinsă între 25...80°C și o presiune cuprinsă între 10...100 mbar. 19
11. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** materialele nanostructurate polimetalice obținute sunt utilizate drept catalizatori în celule de combustie pe bază de combustibil organic cu moleculă mică, în reacția de electro-oxidare a acidului formic. 21

RO 130845 B1

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01),

B01J 37/16 (2006.01)

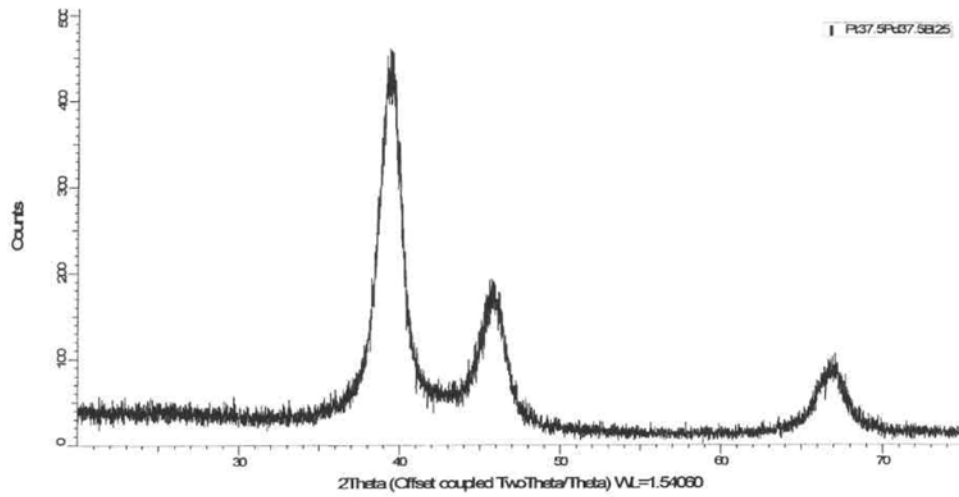


Fig. 1

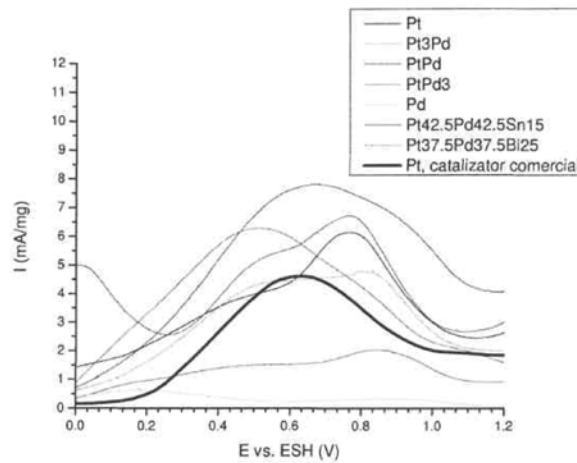


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B2B 3/00 (2006.01);

B01J 37/16 (2006.01)

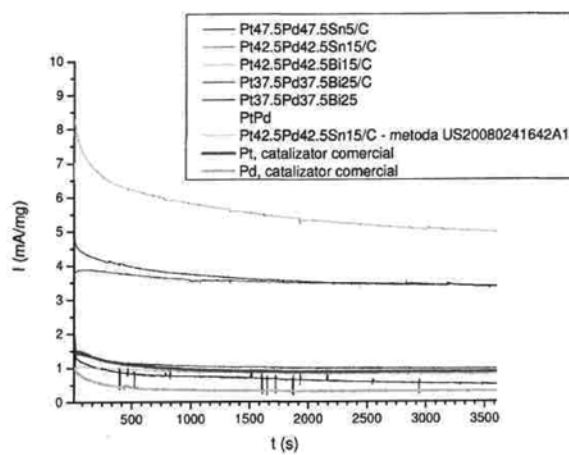


Fig. 3

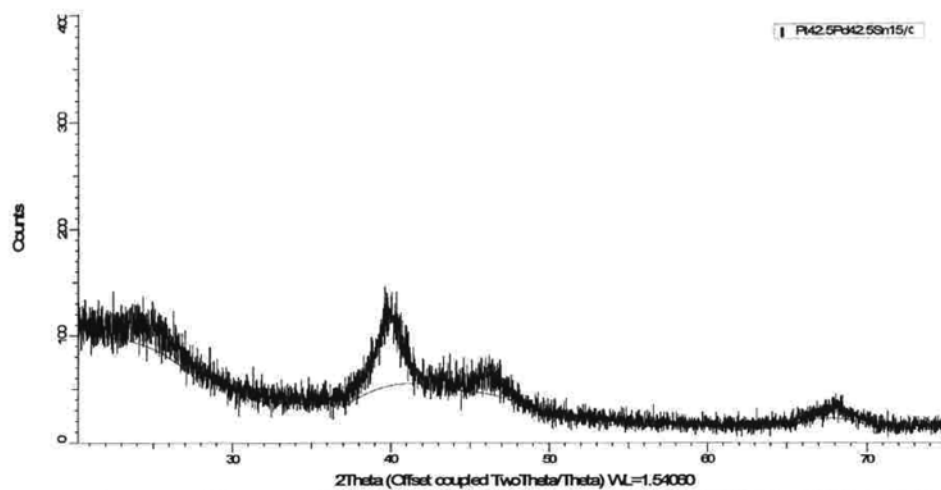


Fig. 4

RO 130845 B1

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01),

B01J 37/16 (2006.01)

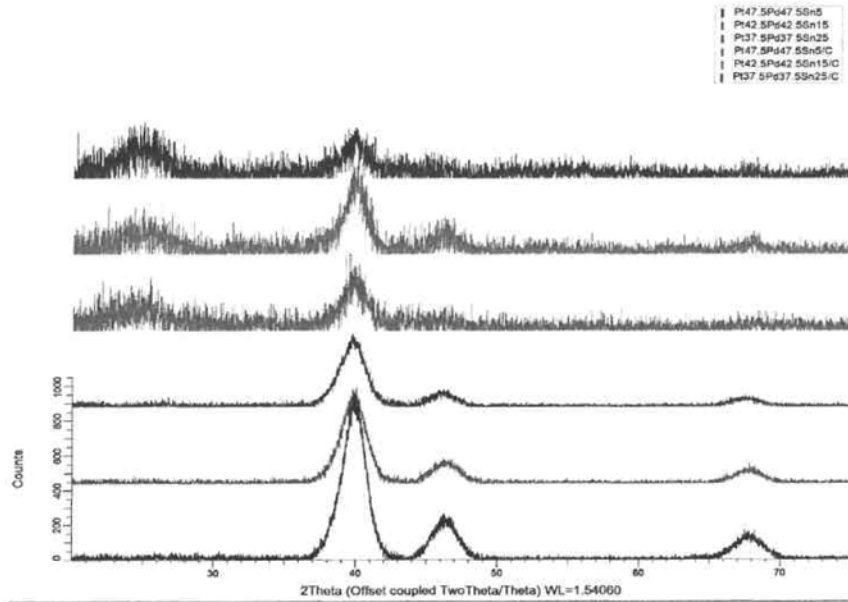


Fig. 5

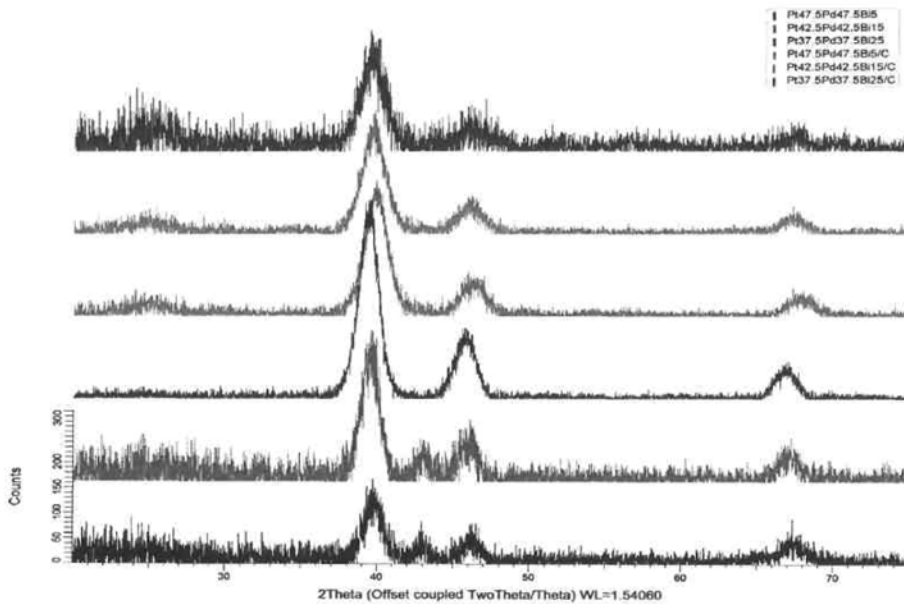


Fig. 6

(51) Int.Cl.

B2B 3/00 (2006.01);

B01J 37/16 (2006.01)

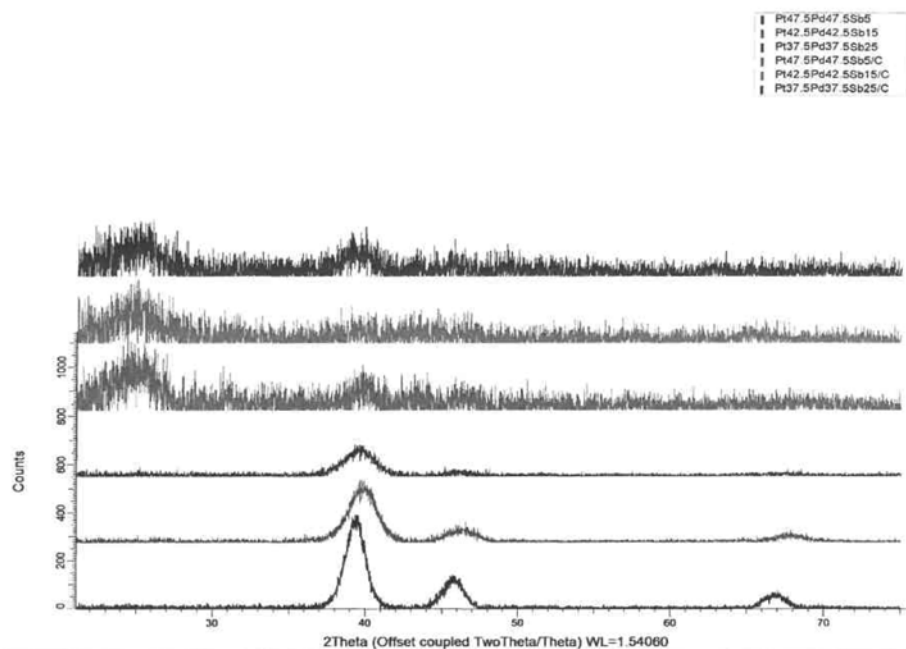


Fig. 7

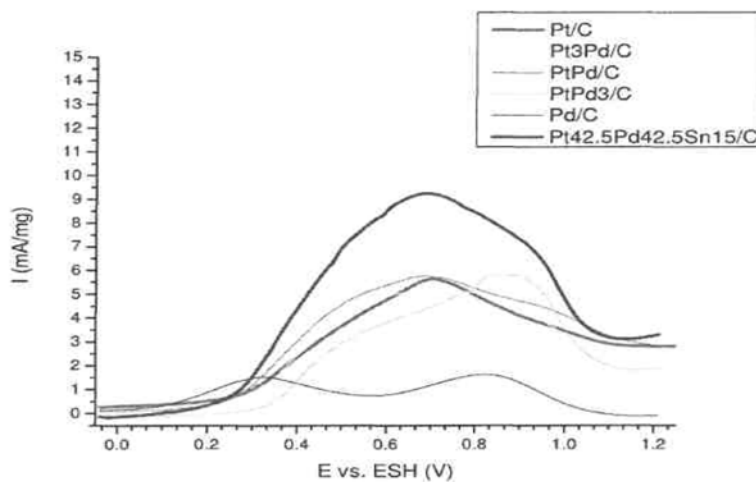


Fig. 8

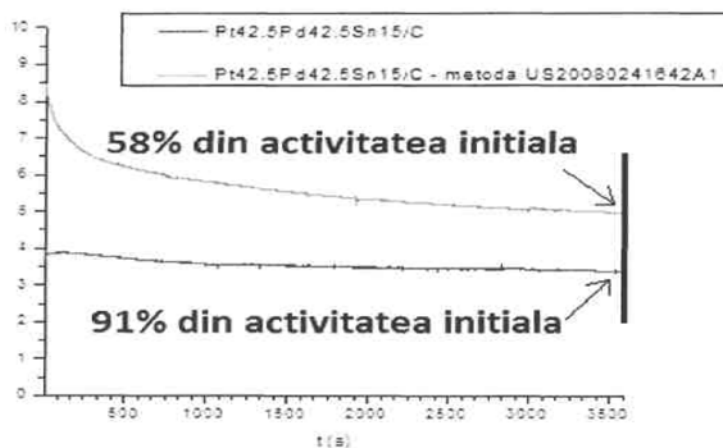


Fig. 9

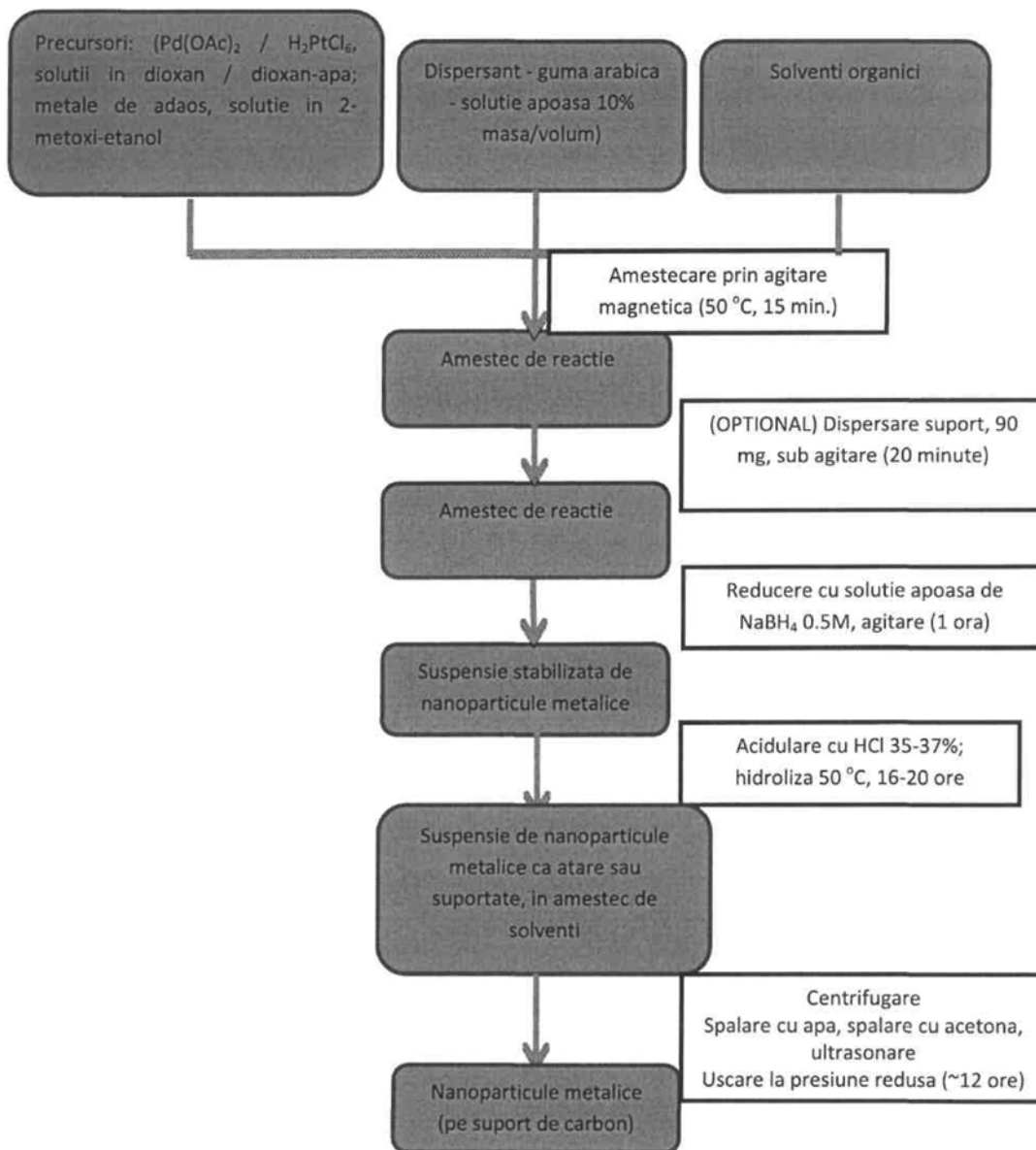


Fig. 10

