



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00609

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

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

(71) Solicitant:
• 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. CEAHLĂUL 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

(54) **MATERIALE NANOSTRUCTURATE MONO ȘI
POLIMETALICE CU FORMULA GENERALĂ
Mn_{1x}Mn_{2y}Ma_{100-x-y}, PROCEDEU DE OBȚINERE A
ACESTORA ȘI UTILIZAREA LOR CA ȘI CĂTALIZATORI
PENTRU ELECTRO-OXIDAREA COMBUSTIBILILOR
ORGANICI CU MOLECULA MICĂ**

(57) Rezumat:

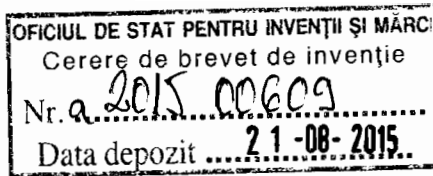
Invenția se referă la materiale nanostructurate mono și polimetalice, la un procedeu pentru obținerea acestora, și la utilizarea drept catalizatori în celule de combustie. Materialele conform invenției au formula generală Mn_{1x}Mn_{2y}Ma_{100-x-y}, unde Mn₁ și Mn₂ reprezintă metale nobile, iar Ma reprezintă un element de adaos din grupele 3...16 ale Tabelului periodic. Procedeu conform invenției cuprinde prepararea precursorilor de Mn₁,

Mn₂ și Ma, omogenizarea reactanților, etapa de reducere și recuperarea nanoparticulelor polimerice. Materialele conform invenției se utilizează drept catalizatori în reacțiile de oxidare anodică a combustibililor organici cu moleculă mică.

Revendicări: 17
Figuri: 10

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).





**Materiale nanostructurate mono- si polimetalice cu formula generala
 $Mn_1xMn_2yMa_{100-x-y}$, procedeu de obtinere a acestora si utilizarea lor ca si
catalizatori pentru electro-oxidarea combustibililor organici cu molecula mica**

[0001] Prezenta inventie se refera la materiale nanostructurate mono- si polimetalice cu formula generala $Mn_1xMn_2yMa_{100-x-y}$, unde Mn_1 si Mn_2 reprezinta metale nobile, iar Ma reprezinta un element de adaos din grupele 3-16 ale tabelului periodic, la un procedeu de obtinere a acestora si la utilizarea lor ca si catalizatori in reactiile de oxidare anodica a combustibililor organici cu molecula mica.

STADIUL TEHNICII

[0002] Celulele electrochimice ce utilizeaza combustibili organici lichizi cu molecula mica, precum metanolul, etanolul, acidul formic, formaldehida s.a., sunt o potentiala solutie la necesitatea de a produce energie intr-un mod sustenabil, cu un impact cat mai redus asupra mediului inconjurator. Utilitatea celulelor electrochimice de combustie este cu atat mai evidenta in dispozitivele mobile, precum telefoane, laptop-uri etc. in special in zone in care accesul la reseaua de curent electric pentru reincarcarea acumulatorilor traditionali este imposibil.

[0003] Pentru a putea produce un nivel de putere corespunzator cu necesitatile dispozitivelor mobile, pastrand totodata dimensiunile celulei de combustie in limite care sa permita integrarea acestora in dispozitive portabile, este necesara utilizarea unor catalizatori anodici activi. De exemplu, Craig M. Miesse si colab. (*Journal of Power Sources*, 2006, **162**, p. 532–540 "Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer") raporteaza utilizarea a 15 celule de combustie in serie, cu dimensiuni ale ansamblului de 88x70x50 mm, pentru alimentarea directa a unui laptop. Ansamblul de celule atinge un maxim de putere de 45W, si o putere constanta de 21W la 6.75V.

[0004] Pe parcursul prezentei descrieri de inventie se vor folosi urmatoarele notiuni si definitii.

[0005] Otravirea catalizatorului se cuantifica prin scaderea in timp a curentului produs de electrod la potential constant. Efectul de reducere a otravirii cauzat de metalul de adaos se poate observa in cronoamperometrie prin reducerea vitezei de variatie a curentului in timp, respectiv cresterea stabilitatii la potential constant. Este de mentionat, totusi, ca si alte fenomene, pe langa adsorbția de specii puternic legate de suprafata, pot conduce la scaderea stabilitatii catalizatorului, ca de exemplu dizolvarea unor componente ale catalizatorului in solutia de combustibil, dezintegrarea suportului etc.

[0006] Valoarea de "overpotential" (suprasarcina) al unei reactii de electrooxidare se defineste prin diferenta dintre valoarea obtinuta prin calcule termodinamice a potentialului semicelulei si potentialul determinat experimental. O serie de efecte ce tin de proprietatile solutiei si ale electrodului, cum sunt polarizarea electrodului, coeficientul de difuzie al solutiei etc. fac ca potentialul la care are loc o reactie redox sa fie mai ridicat decat potentialul teoretic, calculat din constantele termodinamice. Valoarea overpotential-ului este determinata din rezultatele experimentelor de voltametrie ciclica. Prin aplicarea ecuatiei Tafel pe un segment al voltamogramei inregistrate, in general, portiunea crescatoare ce precede un maxim al curbei de voltametrie, curent in functie de voltaj, se obtin asa zisele curbe Tafel (voltaj in functie de logaritmul din curent). Panta portiunilor liniare ale acestor curbe este un indicator al vitezei cu care are loc transferul de sarcina. Prin compararea acestor curbe pentru o serie de catalizatori se poate cuantifica valoarea "overpotential"-ului la care se inregistreaza densitati de curent similare. Totodata, in acelasi scop pot fi comparate potentialele de onset, determinate din intersectia dintre tangenta la portiunea crescatoare a peak-ului si linia de baza in experimentele de voltametrie ciclica, ce marcheaza potentialul minim la care incepe oxidarea combustibilului.

[0007] In cele ce urmeaza se va defini stabilitatea catalizatorului ca raportul dintre curentul inregistrat in cronoamperometrie la un potential aplicat de 0,3V dupa 3600 secunde de la aplicarea treptei de potential si curentul inregistrat dupa 10 secunde in acelasi experiment.

[0008] Toti curentii reprezentati grafic in figurile din aceasta aplicatie sunt curenti faradaici, raportati la incarcarea cu metal nobil a catalizatorilor. Potentialul este exprimat in volti fata de electrodul standard de hidrogen (ESH). Catalizatorii prezentati in aceasta

aplicatie sunt denumiti in conformitate cu raportul atomic al metalelor din masa de reactie.

[0009] In mod traditional catalizatorii utilizati in celule de combustie sunt nanoparticule mono- sau polimetalice pe baza de metale nobile, precum platina, paladiu, rodiu etc.; in ultimii ani a fost investigata posibilitatea utilizarii unei varietati de alte metale (Ru, Cu, Ge, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) in aliaje cu metalele nobile sau in diverse tipuri de structuri. Aceste metale au rolul de a creste activitatea catalitica prin modificarea structurii superficiale a nanoparticulelor si/sau de a creste rezistenta la otravire, inhiband producerea de specii puternic adsorbite sau promovand reactiile de eliminare a acestora, prin generarea *in situ* de specii oxidante. Actiunea acestora este adeseori una complexa, atomii metalului de adaos putand avea ei insisi rol de centru catalitic activ, prin modificarea structurii electronice a metalului nobil in aliaj sau prin intreruperea anumitor cai de reactie. Astfel, JiuJun Zhang (Springer, 2008, "*PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*") descrie diverse mecanisme de electro-oxidare a combustibililor organici cu molecula mica precum si efectul metalelor de adaos in reducerea otravirii catalizatorului. Gucci, László si Erdôhelyi, András (Springer, 2012, "*Catalysis for Alternative Energy Generation*") discuta necesitatea de utilizare a metalelor de adaos pentru a putea scadea valoarea de overpotential a reactiei de electro-oxidare, pentru a raspunde necesitatii de crestere a puterii generate de celulele alimentate direct cu combustibil lichid (DLFC).

[00010] Viabilitatea economica a catalizatorilor pentru celule de combustie poate fi evaluata in baza mai multor criterii.

- i. Activitate catalitica ridicata, care ca efect cresterea vitezei de reactie si implicit a curentului produs de celula de combustie; utilizarea unui catalizator cu activitate buna permite reducerea dimensiunilor electrozilor si a celulei si astfel, inglobarea acestora in dispozitive electronice portabile;
- ii. Stabilitatea in timp a catalizatorului, care influenteaza durata de operare a celulei intre ciclurile de regenerare sau durata de viata a celulei in cazul in care este necesara o inlocuire completa a electrozilor. Stabilitatea este influentata atat de rezistenta la otravire a componentei metalice a catalizatorului, cat si de rezistenta la corodare in conditii de stres termic, mecanic si chimic. In cazul

nanoparticulelor depuse pe specii electrocatalitice inerte, rezistența suportului în condițiile de lucru și coeziunea dintre nanoparticule și suport sunt factori deosebit de importanți pentru evaluarea în ansamblu a stabilității. Corodarea electrocatalizatorului poate conduce la eliberarea de specii toxice și/sau daunătoare mediului înconjurător, a căror recuperare trebuie avută în vedere în operațiunile de reciclare a celulelor, ceea ce constituie potențial factor de creștere a costurilor tehnologiei;

- iii. Conținutul de metal nobile al catalizatorului are un impact direct asupra viabilității acestuia; în ultimul deceniu au fost făcute eforturi de reducere a încărcării cu metale nobile, 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, nanotuburi, dendrimeri, structuri poroase etc.), precum și prin utilizarea unor metale mai puțin costisitoare în realizarea de aliaje sau structuri, în care metalul nobile este depus pe nucleu 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 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 tehnologiei.

[0011] Pentru o persoană experimentată în domeniu este de la sine înțeles faptul că între toți acești factori există un înalt grad de interdependență, întrucât prin varierea compoziției și a parametrilor de sinteză pot fi influențați parametrii structurali, activitatea și stabilitatea materialelor obținute. Activitatea și stabilitatea materialelor descrise în stadiul tehnicii sunt raportate la catalizatorii consacrați, platina Pt și paladiu Pd. Platina Pt este descrisă ca un catalizator rezistent la otrăvirea cu monoxid de carbon în electro-oxidarea acidului formic, cel puțin la potențiale de peste 0,45V, însă cu o activitate redusă. Paladiul Pd prezintă o activitate deosebit de ridicată în oxidarea anodică a acidului formic, dar lipsa stabilității pe termen lung îl face inutilizabil în aplicații comerciale.

[0012] Dandan Tu si colab. raporteaza despre activitatea nanocompozitelor PdSn/C (*Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **103**, p. 163–168). Autorii descriu un material de tipul PdSn depus pe un suport de carbon (Vulcan XC72R) cu activitate catalitica de cel putin 2 ori mai mare decat paladiul pur in reactia de electro-oxidare a acidului formic. Stabilitatea nanocompozitelor de tipul descris PdSn/C este considerabil mai buna decat cea a catalizatorilor pe baza de Pd pur, astfel dupa o ora, 14,8% din activitatea initiala este retinuta pentru un material PdSn/C, fata de 2,3% pentru Pd/C. Valori similare sunt raportate si de alti autori pentru nanoparticule de PdCo depuse pe suport de carbon activat modificat cu acid fosforic prin impregnare, respectiv Pd pe suport de carbon si anume un maxim de 13,2% in cazul electrozilor cu catalizator PdCo/PWA-C, respectiv o valoare de 2,5% stabilitate in cazul Pd/C (Qifeng Tian si colab., *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, **162 (1)** F165-F171, "An Effective PdCo/PWA-C Anode Catalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells"). Totusi aceste valori sunt considerabil mai mici decat cele inregistrate pentru un catalizator traditional pe baza de Pt, ca de exemplu o valoare de 53,8% pentru un catalizator comercial Pt/C, conform Gui-Rong Zhang si colab. (*ACS Nano*, 2012, **6(3)**, p. 2226-2236, "Catalytic Pt-on-Au Nanostructures: Why Pt Becomes More Active on Smaller Au Particles").

[0013] Shuozen Hu si colab. descriu imbunatatirea activitatii electrocatalitice a Pd prin aliere cu Cu si, respective cu Ni (*ECS Transactions*, 2014, **64 (3)**, p.1113-1120, "Pd-based Bimetallic and Trimetallic Catalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells") insa problema stabilitatii nu este rezolvata, fiind cunoscut faptul ca Ni si Cu se oxideaza la potentiale relativ scazute in conditiile de lucru. Procedeu folosit de acesti autori implica reducerea lenta a precursorilor pe suportul de carbon, reactie desfasurata in mai multi pasi, urmata de separarea materialelor si calirea acestora la temperatura de 400°C. Metoda prezentata de autori prezinta dezavantajul unui consum ridicat de energie.

[0014] Garbarino si Burke (*Int. J. Electrochem. Sci.*, 2010, **5**, p. 828 – 885) subliniaza importanta imbunatatirii performantelor catalitice ale Pd din prisma scaderii in timp a curentului generat de electrooxidarea acidului formic la curent constant, precum si a valorii ridicate a "over-potential"-ului, aproximativ 0,5V fata de valoarea teoretica a potentialului de oxidare a acidului formic in solutie acida. Blair si colab. (*ECS Trans*, 2006, **3**, p. 1325–32, "Palladium-platinum alloy anode catalysts for direct formic acid

fuels”) arata posibilitatea de realizare a unui compromis intre activitatea catalitica a Pd si stabilitatea Pt prin alierea celor doua metale in raport 1:1. Curbele cronopotentiometrice inregistrate se stabilizeaza dupa 12 ore la un potential de aproximativ 0,55V, o valoare considerabil mai ridicata decat potentialul la care se inregistreaza maximul de activitate pentru Pd (0,2-0,3V).

[0015] Aplicabilitatea pe scara larga a celulelor de combustie este limitata atat de pretul prohibitiv al metalelor nobile, alese dintre Pt, Pd, Rh etc., cat si de dificultatile de natura tehnica impuse de necesitatea de a ridica la scara metodele dezvoltate in laborator pana la nivelul de productie industrială. Este cunoscut faptul ca parametrii de reactie incluzand temperatura, viteza de agitare, concentratia speciilor reactante, concentratia dispersantului, cantitatea de suport, timpul de contact dintre reactanti, etc. au un rol determinant in activitatea catalitica si stabilitatea materialelor sintetizate. O serie de metode descrise in literatura necesita mentinerea unor temperaturi mari, folosirea de solventi si reactivi cu toxicitate ridicata sau neuzuali pentru obtinerea nanocompozitelor metalice. Totodata, stabilitatea si activitatea redusa a materialelor catalitice pentru anozii conduc la o fiabilitate redusa a celulei de combustie si la dificultati in incercarile de miniaturizare a acestora.

[0016] Dezavantajele solutiilor prezentate in stadiul tehnicii pentru sinteza materialelor nanostructurate folosite ca si catalizatori se refera la:

- necesitatea desfasurarii procedurii de obtinere a materialelor nanostructurate la temperaturi ridicate
- folosirea unor solventi si reactivi cu toxicitate ridicata sau neuzuali, respectiv greu de obtinut
- materialele catalitice pentru anozii obtinute prin aceste metode de sinteza au stabilitate redusa si activitate catalitica scazuta
- celulele de combustie care folosesc anozii obtinuti din astfel de nanomateriale au fiabilitate redusa si sunt dificil de miniaturizat.

[0017] Cerintele actuale ale pietii impun dezvoltarea unor metode de sinteza care sa depaseasca dezavantajele enuntate mai sus si prin care sa se obtina compozitii cu activitate catalitica superioara catalizatorilor consacrați, de tipul Pt, Pd sau combinatii ale acestora, cu rezistenta crescuta la otravire si stabilitate pe termen lung in conditiile de

reactie pentru care sunt folositi, metodele de sinteza fiind robust si usor de ridicat la scara.

[0018] Dandan Tu si colab (*Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **103**, p. 163–168) folosesc pentru sinteza catalizatorilor pe baza de amestecuri Pd-Sn, o metoda de reducere chimica asistata de microunde. Catalizatorii obtinuti prezinta o activitate superioara Pd in oxidarea acidului formic in celule de combustie, insa metoda folosita este complexa si, cel mai important, acest catalizator prezinta o stabilitate redusa, ceea ce reprezinta caracteristica unei compozitii cu concentratie ridicata de Pd.

[0019] Literatura de specialitate prezinta catalizatori bimetalici pe baza de Pd, Pt sau Au si un metal de adaus, cu activitate catalitica superioara si stabilitate crescuta. Astfel Piasentin (2013, "Estudo da eletro-oxidação do etanol utilizando eletrocatalisadores PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO preparados via redução por borohidreto de sódio", *Teza de doctorat*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Sao Paulo) prezinta compozitii tip $Pt_xPd_ySn_{100-x-y}/C+ATO$ (amestec fizic de carbune cu oxizi mixti de stibiu si staniu) si $Pt_xRu_ySn_{100-x-y}/C$ respectiv $Pt_xIr_ySn_{100-x-y}/C$ utilizate in oxidarea electrochimica a etanolului. Hui Wang si colab. (*S. Afr. J. Chem.*, 2012, **65**, p. 69–74, "Highly Active, Carbon-supported, PdSn Nano-core, Partially Covered with Pt, as Catalysts for Methanol Oxidation") descriu in referinta citata structuri core-shell tip PdSn/C@Pt cu activitate in reactia de oxidare a metanolului, iar Zhang si colab. in "High Performance Carbon-Supported Core@Shell PdSn@Pt Electrocatalysts" (*FUEL CELLS*, 2010, **10(4)**, p. 734–739) descriu acelasi tip de structuri catalitice utilizate in oxidarea etanolului si respectiv, in reactia de reducere a oxigenului.

[0020] Procedeu descris de Zhang si colab. prezinta dezavantajul unei metode laborioase in mai multi pasi. Prima data are loc reducerea unei solutii mixte Pd si Sn la temperatura de 160°C in etilenglicol, urmata de purificarea si uscarea produsului intermediar PdSn/C. Al doilea pas implica depunerea Pt prin inlocuirea partiala a Sn din materialul PdSn/C obtinut initial. Metodele aplicate in studiile prezentate anterior sunt in general laborioase (realizeaza reducerea precursorilor in mai multi pasi, cu o etapa intermediara de purificare), cuprinzand operatii greu de ridicat la scara la nivel industrial (ultrasonare, impregnare, calcinare in atmosfera de gaz inert), sau utilizeaza solventi si reactivi neuzuali / toxici, ce impun un control suplimentar asupra procesului.

Prezentarea problemei tehnice

[0021] Noile materiale nanostructurate mono- si polimetalice conform prezentei inventii asigura o crestere a activitatii catalitice in reactia de oxidare anodica a combustibililor organici cu molecula mica, raportata la cantitatea de metal nobil pe care il contin, comparativ cu paladiul comercial folosit ca standard si de asemenea, o stabilitate imbunatatita a materialelor electrocatalitice conform inventiei. Noul procedeu de sinteza a materialelor nanostructurate polimetalice conform prezentei inventii asigura realizarea reactiei de reducere sau a reactiilor succesive de reducere intr-un singur recipient, la temperaturi moderate, intregul proces de sinteza fiind usor de controlat si de ridicat la scara. Prezenta inventie propune noi materiale nanostructurate mono- si polimetalice, cu formula generala Mn_1Mn_2Ma , unde Mn_1 si Mn_2 reprezinta metale nobile, alese dintre Pt, Pd, Au, Ru, etc., Ma reprezinta un element de adaos din grupele 3-16 ale tabelului periodic, ales dintre metale tranzitionale precum Ti, W, Zr, Ni, Nb etc., metale post-tranzitionale precum Sn, Pb, Bi etc., semimetale precum Sb etc., o metoda de sinteza a acestora, in care etapa reactiei (sau reactiile succesive) de reducere au loc intr-un singur recipient, la temperaturi moderate, utilizarea acestora ca si catalizator pentru electro-oxidarea compusilor organici cu molecula mica, de exemplu, acidul formic.

Descrierea inventiei

[0022] Formularile trimetalice sintetizate prin procedeul conform inventiei, care includ metale de adaos, prezinta urmatoarele avantaje:

- o activitate catalitica imbunatatita fata de formularile mono- si bimetalice;
- procedeul de sinteza conform inventiei permite reducerea continutului de metal nobil fara a afecta negativ performantele catalitice;
- reducerea surprinzatoare a valorii "overpotential"-ului anodic, permitand astfel exploatarea celulelor electrochimice cu catalizatori pe baza materialelor polistructurate conform inventiei, la tensiuni mai mari, si o reducere considerabila a degradarii performantelor catalitice in timp a materialelor polistructurate conform inventiei, fata de un catalizator de paladiu comercial.

[0023] In mod neasteptat, inventatorii prezentei inventii au realizat un procedeu de sinteza a compozitiilor mono- si polimetalice nanostructurate care contin paladiu, care cuprinde o reactie de reducere partiala in cursul etapei de omogenizare, in prezenta sistemului de solventi de lucru, urmata de reducerea integrala a presursorului/precursorilor utilizand un agent reductor cu actiune rapida. Pentru compozitiile mono- si polimetalice nanostructurate conform inventiei care nu contin paladiu, reducerea are loc la adaugarea agentului reductor.

[0024] Nanostructurile polimetalice cu formula $Mn_1xPd_yMa_{100-x-y}$, cu $(x+y)<100$, unde Mn_1 reprezinta 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 forma de nanoparticule depuse sau nu pe un suport adecvat, prezinta o activitate si stabilitate imbunatatite in reactia de electro-oxidare a acidului formic fata de catalizatorii comerciali si catalizatorii sintetizati prin metode prezentate in literatura de specialitate cunoscuta.

[0025] Procedeu de sinteza conform inventiei prezinta avantajul realizarii reactiei de reducere intr-un singur recipient si la temperaturi scazute, fiind mai simplu decat solutiile tehnice prezentate in stadiul tehnicii cunoscut. Metoda implica o reactie intr-un singur pas sau doua reactii succesive (reducere partiala urmata de reducere completa), fiind necesar un singur vas de reactie, la temperatura joasa, intre $25-75^{\circ}C$, cu utilizarea unui amestec de solventi cu punct de fierbere redus, cuprins intre $75-125^{\circ}C$. Utilizarea unor solventi cu punct de fierbere scazut prezinta avantajul ca pot fi recuperati mai usor prin distilare in comparatie cu etilenglicolul (punct de fierbere $197,3^{\circ}C$), propilenglicolul (punct de fierbere $188,2^{\circ}C$), glicerina (punct de fierbere $290^{\circ}C$, cu descompunere), solventi folositi in metoda polioliol din stadiul tehnicii.

[0026] Activitatea catalitica si stabilitatea superioare ale materialelor polimetalice nanostructurate conform inventiei sunt evidentiate prin studiile de voltametrie ciclica, din care pot fi determinate valorile curenților de oxidare a acidului formic la diferite potentiale, ca si potentialele de onset (initiere), precum si din experimente de cronoamperometrie, in care se urmareste variatia in timp a curenților generati la potential constant de catre materialele mentionate in comparatie cu Pd, Pt pure si amestecuri Pt: Pd. Intensitatea curentului generat raportat la masa formularii polimetalice, inregistrata pentru formularea trimetalica $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ sintetizata

prin procedeul descris in prezenta inventie este 4,41mA/mg, iar pentru formularea trimetalica Pt37.5Pd37.5Bi25/C, obtinuta prin procedeul de sinteza conform inventiei, este de 4,60 mA/mg, si respectiv 5,70 mA/mg pentru formularea conform inventiei Pt37.5Pd37.5Bi25, nedepusa pe support. Toate masuratorile de curent s-au facut la valoarea de 0,4V putand fi comparate cu valorile de curent obtinute la aceeași valoare a tensiunii si prezentate de lordache C. si colab ("Electrochemical oxidation of formic acid using a noble metal based catalyst with admetals", 2008, US 20080241642 A1) si anume 3,9 mA/mg pentru Pt75Sn25 si respectiv 4,15 mA/mg pentru Pt.

[0027] Testele de cronoamperometrie sunt realizate utilizand aceiasi electrozi folositi si in testele de voltametrie ciclica, preparati prin dispersarea unei suspensii de material nanostructurat (poli)metalic, polimer liant si solventi pe un suport adecvat. Electrocul este curatat electrochimic in prealabil. Procedurile de preparare a electrozilor si de curatare sunt detaliate in cererea de brevet de inventie a aceluiași solicitant, cu numarul a 2015 00303, cu titlul "ANOD PENTRU ELECTROOXIDAREA COMPUȘILOR ORGANICI LICHIZI CU MOLECULĂ MICĂ C1 – C2 ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTUIA". Testarea se desfasoara in celula electrochimica cu trei electrozi; electrocul de lucru (anodul) este mentinut la un potential constant fata de electrocul de referinta (Ag/AgCl), fiind inregistrat curentul dintre anod si electrocul auxiliar (contra-electrod). Celula contine o solutie 0.1M acid formic, cu rol de combustibil si o solutie 0.1M acid sulfuric, cu rolul de a creste conductivitatea.

[0028] Comparatia cu un catalizator comercial pe baza de nanoparticule de Pd prin cronoamperometrie dezvaluie in mod neasteptat o crestere a stabilitatii, asa cum a fost definita mai inainte, de la 28% in cazul de catalizator pe baza de Pd comercial (Aldrich) si respectiv 44.9% pentru catalizatorul pe baza de Pt comerciala pana la 91% pentru o formulare Pt42.5Pd42.5Sn15/C si o crestere a curentului, pentru acelasi catalizator, de 11,5 ori fata de Pd comercial. Dupa 1 ora, la un potential constant de 0,3V fata de ESH (electrocul standard de hidrogen), curentii inregistrati pentru Pt42.5Pd42.5Sn15/C si respectiv Pd comercial sunt 3,37 mA/mg si respectiv 0,292 mA/mg. Curbele cronoamperometrice comparative sunt reprezentate in Fig. 3. Comparatia cu aceeași formulare trimetalica PtPdSn depusa pe suport de carbon sintetizata prin metoda descrisa in US20080241642A1 (Coca lordache si colab.) indica o crestere a stabilitatii

catalizatorilor conform prezentei inventii, de la 58 pana la 91% asa cum se poate vedea in Fig. 9.

[0029] In cazul electrozilor preparati folosind materialele PtPdBi sintetizate prin procedeul conform inventiei s-a inregistrat o scadere neasteptata a potentialului de "onset" de oxidare a acidului formic in comparatie cu materialele descrise in literatura, sub 0,0V fata de ESH (electrodul standard de hidrogen), fata de aproximativ 0,1V pentru compozitiile PdSn descrise in US20080241642A1. Potentialul de "onset" pentru electrozii in discutie este cea mai joasa valoare a potentialului la care reactia de oxidare inca are loc. Aceasta valoare este determinata prin intersectia dintre tangenta la portiunea ascendenta a peak-ului in voltametrie ciclica si linia de baza. Potentialul de "onset" este un indicator al activitatii catalizatorului; o valoare redusa a potentialului este benefica utilizarii electrocatalizatorilor in celule de combustie intrucat permite operarea celulei la o tensiune electromotoare mai ridicata.

[0030] Totodata, stabilitatea materialului nanostructurat trimetalic de tip PtPdBi, definita ca raportul dintre curentul inregistrat la potential constant (0,3V) dupa o ora si curentul inregistrat la 10 secunde dupa aplicarea treptei de potential, este net superioara valorilor descrise in literatura de specialitate. Stabilitatea are o valoare de 68,3% pentru materialul Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi₂₅ sintetizat prin procedeul conform inventiei, fata de 14,8% pentru PdSn (*Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **103**, p. 163–168), respectiv o valoare mai mica de 50% pentru Pt pura depusa pe electrod "glassy carbon" – carbon sticlos (Mohammad si colab., 2014.11.108 *Conference: International Conference on Clean Energy*, "Towards Improving the Catalytic Activity and Stability of Platinum-based Anodes in Direct Formic Acid Fuel Cells"). Degradarea accelerata observata in cazul catalizatorului doar din Pt este cauzata cel mai probabil de otravirea suprafetei acestuia cu monoxid de carbon, format la potential redus (0,3V) (El-Nagar si colab., 2014, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, "Electro-oxidation of Formic Acid at Binary Platinum and Gold Nanoparticle-Modified Electrodes: Effect of Chloride Ions").

[0031] Metodele de sinteza a materialelor nanostructurate prin precipitare din solutie prezentate in stadiul tehnicii utilizeaza in mod obisnuit fie un solvent inert, fie un solvent reductor. Solventul inert nu participa in reactia de reducere a precursorilor metalici, iar precipitarea nanoparticulelor metalice se realizeaza in urma adaugarii unui agent

reducator, cu modificarea pH-ului si/sau incalzire. In cazul utilizarii unui solvent reductor, actiunea acestuia este modulata prin varierea temperaturii, iar etapa initiala de reactie consta in dizolvarea precursorilor/ dispersarea suportului la temperatura redusa, ulterior temperatura fiind crescuta pentru a creste viteza de reactie si a initia formarea nanoparticulelor metalice. Inventatorii prezentei inventii au descoperit in mod surprinzator ca pot utiliza in procedeul de sinteza a materialelor nanostructurate un amestec de solventi organici si apa. Dintre solventii organici din amestec, unul prezinta caracter reductor, fiind ales dintre alcooli, polioli, alcooli cu functionalitate mixta precum amino-alcooli, hidroxi-acizi, aldehide, pentru cel putin unul dintre precursori, in timp ce al doilea solvent este foarte slab activ sau inactiv ca agent reductor.

[0032] Materialele nanostructurate mono- si polimetalice conform inventiei au dovedit in mod neasteptat o stabilitate crescuta in reactia de electro-oxidare a acidului formic fata de catalizatorii consacratii (Pt, Pd) si fata de compozitiile mixte tip PtPd descrise in literatura din domeniu. Inventatorii au obtinut in mod surprinzator pe langa o stabilitate crescuta in conditiile de lucru si o activitate catalitica mai buna a materialelor nanostructurate mono- si polimetalice conform inventiei, reusind imbunatatirea distributiei centrilor catalitic activi prin folosirea unor sisteme de solventi care au condus la reducerea dimensiunilor nanocristalitelor.

[0033] Inventatorii au descoperit in mod surprinzator un procedeu de sinteza a materialelor nanostructurate mono- si polimetalice conform inventiei care se realizeaza intr-un numar mai mic de etape, in conditii mai simple de reactie, care permit reducerea complexitatii echipamentelor folosite si recuperarea mai usoara a materialelor. Astfel, fata de metoda polioli prezentata in literatura (Goia D., 2010, *US Patent no. 7,713,910*, "Method for manufacture of noble metal alloy catalysts and catalysts prepared therewith") care implica utilizarea unor poli-alcooli ca solvent si agent reductor, la temperaturi ridicate (150 pana la 300°C), fiind necesara efectuarea etapei de reducere in mai multi pasi sau stabilirea unor profile stricte de temperatura, procedeul de sinteza conform inventiei cuprinde o etapa de reducere intr-un singur pas, se desfasoara la temperaturi mai scazute, ceea ce determina simplitate in operare si costuri mai scazute. Fata de metodele de sinteza asistate de ultrasunete (*Electrochemistry Communications*, 2013, **31**, p. 59–62) sau microunde (*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects, 2014, **444**, p.180–188) care prezinta dificultati in aplicarea la nivel industrial datorita costurilor ridicate asociate echipamentelor, procedeul de sinteza conform inventiei este usor de ridicat la scara datorita simplitatii, conditiilor de reactie mai blande, echipamentelor cu grad redus de complexitate. Metodele bazate pe impregnare din stadiul tehnicii (*Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, **6**, p. 4572 - 4580) implica evaporarea si recuperarea unor cantitati mari de solvent, precum si calcinarea in cuptoare la temperaturi ridicate, ridicarea la scara a unor astfel de metode cu pastrarea omogenitatii produsului finit se poate dovedi greu de obtinut.

[0034] Inventia este ilustrata de urmatoarele figuri:

- Fig 1 – difractograma individuala a unui material nanostructurat cu formula PtPdBi conform inventiei;
- Fig. 2- comparatie intre activitatea electrocatalitica a unor materiale nanostructurate nedepuse pe suport conform inventiei cu materiale din stadiul tehnicii;
- Fig. 3- comparatie intre datele obtinute prin cronoamperometrie pentru materiale nanostructurate cu compozitia PtPdSn sau PtPdBi, depuse pe suport sau nu, conform inventiei, fata de Pd comercial;
- Fig. 4 - difractograma individuala a unui material nanostructurat cu formula PtPdSn/C, conform inventiei;
- Fig. 5 – comparatie difractograme ale unor materiale cu formula Pt:Pd:Sn cu diferite compozitii, conform inventiei;
- Fig. 6 - comparatie difractograme ale unor materiale cu formula Pt:Pd:Bi cu diferite compozitii, conform inventiei;
- Fig. 7 - comparatie difractograme ale unor materiale cu formula Pt:Pd:Sb cu diferite compozitii, conform inventiei;
- Fig. 8 – comparatie activitate catalitica a unor catalizatori cunoscuti fata de catalizatorul Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C conform inventiei
- Fig 9 – comparatie curbe cronoamperometrice pentru un catalizator Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C obtinut prin procedeul conform inventiei si pentru un catalizator cu aceeaasi compozitie obtinut printr-un procedeu cunoscut din stadiul tehnicii
- Fig. 10 – schema fluxului tehnologic pentru procesul de obtinere a catalizatorilor conform inventiei

[0035] Prezenta inventie se refera la materiale nanostructurate mono- si polimetalice cu formula generala $Mn1_xMn2_yMa_{100-x-y}$, unde Mn1 si Mn2 reprezinta metale nobile, iar Ma reprezinta un element de adaos din grupele 3-16 ale tabelului periodic, sub forma de nanoparticule depuse sau nu pe un suport adecvat, cu activitate si stabilitate imbunatatite in reactia de electro-oxidare a acidului formic.

[0036] Prezenta inventie descrie si un procedeu de sinteza a materialelor nanostructurate polimetalice cu formula $Mn1_xMn2_yMa_{100-x-y}$ care cuprinde urmatoarele etape:

- i. prepararea precursorilor,
- ii. omogenizarea reactantilor
- iii. etapa de reducere,
- iv. recuperarea nanoparticulelor polimetalice.

[0037] In Etapele i si ii are loc o solubilizare a precursorilor, sarurile metalice, inainte de adaugarea acestora in masa de reactie, ceea ce asigura o dispersare mai buna fata de varianta adaugarii lor in stare solida sau lichida. Se obtine astfel o dispersare imbunatatita a sarurilor de paladiu, ceea ce faciliteaza o reactie de reducere partiala cu solventul reductor in faza de reducere.

[0038] Pot fi utilizate ca precursori diferite saruri ale metalelor de interes solubile in solventi organici si/sau solutii apoase, alese dintre acetat, clorura sau azotat de paladiu (II), halogenuri sau nitrat de platina (IV), acid hexacloroplatinic (IV), halogenuri sau nitrat de ruteniu, halogenuri sau nitrati ai metalelor de adaos, selectate dintre Cu, Ge, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, in stari de oxidare stabile in solutia de lucru; starile de oxidare preferate vor fi cunoscute unei persoane experimentate in domeniu. Pentru solubilizarea compusilor metalelor nobile in rol de precursori sunt utilizati de preferat solventi cu reactivitate redusa, fara tendinta de a reactiona pe loc cu precursorul metalic; si mai de preferat, acesti solventi sunt solubili in apa; si mai de preferat, solventii sunt alesi din clasa eterilor, preferabil dioxan, tetrahidrofuran, din clasa cetonelor cu catena scurta, preferabil acetona, etil-metil cetona. Solubilizarea se realizeaza prin agitare magnetica sau mecanica, putand fi utilizate daca este necesar si alte mijloace de crestere a vitezei de dizolvare, alese dintre incalzire, ultrasonare, mojarare a precursorilor in stare solida,

in conditii ce nu duc la degradarea vreunuia dintre compusii din solutiile stoc. Dizolvarea sarurilor metalelor de adaos este realizata utilizand un solvent miscibil cu apa si cu solventul utilizat pentru dizolvarea precursorilor de metale nobile; de preferat este utilizat un solvent din categoria alcoolilor, si mai de preferat un solvent cu functionalitate mixta, ales dintre un mono-eter al unui alcool polihidroxic, preferabil 2-metoxi-etanol, 2-etoxi-etanol, sau un amino-alcool, preferabil 2-amino-etanol. Suportul ales dintre negru de carbune Vulcan XC72R, oxid de titan (IV), oxid de ceriu (IV), oxid de zircon (IV) este uscat in prealabil la o temperatura de preferat intre 100 si 150 °C timp de minim 12 ore inainte de utilizare. Uscarea suportului are rolul de a inlatura compusii adsorbiti pe suprafata care ar putea impiedica adsorbtiia sarurilor metalice si permite astfel o acuratete marita in estimarea incarcarii finale. Solutia apoasa de dispersant, ales dintre o polizaharida naturala, preferabil guma arabica, guma guar sau o plozaharida modificata, preferabil carboximetilceluloza, are o concentratie de preferat intre 1 si 20% (masa / volum solutie) si este preparata inainte de utilizare pentru a preveni degradarea si sedimentarea acesteia.

[0039] Pentru compozitiile ce contin paladiu, metoda implica o reducere partiala a precursorului in urma omogenizarii, in prezenta sistemului de solventi de lucru (cel putin un solvent cu grupari hidroxil), urmata de reducerea integrala a precursorului / precursorilor utilizand un agent reductor cu actiune rapida. Pentru compozitiile ce nu contin paladiu, reducerea are loc exclusiv la adaugarea agentului reductor.

[0040] Etapă iii cuprinde reducerea nanoparticulelor intr-un recipient mentinut la temperatura de lucru constanta in intervalul intre punctul de topire si punctul de fierbere al solventilor utilizati, de preferat intre 25 si 75 °C, si mai de preferat intre 45-55 °C, de capacitate suficienta pentru a cuprinde volumele de reactivi si solventi; solutiile stoc sunt adaugate in acest recipient, impreuna cu cantitatile necesare de solventi si solutia de dispersant, si, in cazul sintetizarii de nanoparticule suportate, cantitatea corespunzatoare de suport. Raportul dintre numarul de moli de ioni metalici si cantitatea de dispersant din masa de reactie (exprimata in kg) este cuprins intre 0.1 si 10, de preferat intre 0.1 si 1 mol/kg. Concentratia finala de ioni metalici in masa de reactie se situeaza intre 1 si 50 mM, de preferat intre 5 si 15 mM. Pentru nanoparticulele depuse pe suport, numite pe parcursul acestei descrieri, particule suportate, raportul dintre

cantitatea de saruri metalice si masa de suport este de preferat cuprins intre 1 si 50 mmol/ g suport. Reducerea nanoparticulelor se realizeaza prin utilizarea unei solutii apoase a unui agent reductor ales dintre borohidrua de sodiu, hidrazina, hipofosfit de sodium, la o concentratie suficienta pentru a asigura un exces de cel putin 2 ori fata de necesarul stoichiometric, de preferat intre 5 si 20 ori. In volumul final al masei de reactie, raportul intre solventii organici folositi este cuprins intre 1:10 si 10:1, de preferat intre 1:2 si 2:1. Raportul intre volumul de apa din masa de reactie si volumul de solvent organic este cuprins intre 1:50 si 1:1. Suspensia de nanoparticule metalice obtinuta este acidulata pana la o valoare de pH de preferat cuprins intre 1 si 2, in vederea hidrolizarii dispersantului, utilizand o solutie de acid clorhidric de concentratie cuprinsa intre 0,5M si 10M. Suspensia este mentinuta sub agitare la temperatura de lucru timp de 12-24 ore.

[0041] Etapă iv de recuperare a nanoparticulelor polimetalice cuprinde:

- separarea nanoparticulelor dupa hidroliza dispersantului prin centrifugare, cu indepartarea supernatantului ca reziduu;
- spalarea ulterioara a nanoparticulelor separate cu acetona, respectiv cu apa deionizata sau amestecuri ale acestora;
- amestecare energica timp de 10-30 minute, si
- re-separare a pulberilor metalice prin centrifugare.

In urma operatiunilor de spalare nanoparticulele sunt recuperate si uscate la presiune redusa cuprinsa intre 10-100 mbar, la o temperatura cuprinsa intre 25-80 °C.

[0042] In conditiile de reactie descrise mai sus au fost testati mai multi solventi, in tabelul 1 de mai jos fiind prezentata variatia dimensiunilor cristalitelor obtinute in functie de sistemul de solventi utilizat.

Tabelul 1 Variatia dimensiunilor cristalitelor in functie de sistemul de solvent utilizat in procedeul conform inventiei

Pt:Pd:Sn, raport atomic	Solvent*	dimensiuni cristalite (nm)
47.5:47.5:5	Etilenglicol + dioxan + apa	6,72
47.5:47.5:5	2-metoxietanol + dioxan + apa	5,20
47.5:47.5:5	PEG 200 (tetra-etilenglicol) + dioxan + apa	5,64
47.5:47.5:5	Dioxan + apa	5,33
47.5:47.5:5	N-Metil-dietanolamina + dioxan + apa	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:apa, 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 + apa. Prin material nanostructurat nesuportat se înțelege material nanostructurat care nu este supus pe suport.

[0043] 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 electroxidarea compusilor organici lichizi cu molecula mică C1-C2 și procedeu pentru obținerea acestuia", paragrafe [00027] și [00028] a aceluiași solicitant, depusă la OSIM în 30.04.2015.

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 Figurile 5, 6 și 7 din prezenta cerere de brevet de invenție.

[0044] Prezenta invenție este exemplificată prin următoarele exemple de realizare.

EXEMPLE DE REALIZARE

[0045] **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 solutiilor de reactivi si a materialelor:

- aproximativ 1,1g acetat de paladiu (II) (Aldrich, 48.1% Pd) au fost dizolvate in 100 mL dioxan (Sigma Aldrich) prin agitare si ultrasonare timp de 10 minute obtinandu-se o solutie stoc de Pd²⁺;
- aproximativ 21,7 mL solutie apoasa de acid hexacloroplatinic 8,9% (Fluka) au fost diluati la volum de 100 mL cu dioxan obtinandu-se o solutie stoc de Pt⁴⁺;
- aproximativ 200 mg azotat de bismut (III) pentahidrat (Aldrich) au fost dizolvate la un volum total de 25 mL in 2-metoxi-etanol, prin agitare si ultrasonare timp de 30 minute obtinandu-se o solutie stoc de Bi³⁺;
- Solutia de dispersant (guma arabica) a fost obtinuta prin dizolvarea a aproximativ 10 grame guma arabica de acacia (Sigma Life Science) in apa ultrapura (tip I, Milli-Q);
- Solutia de borohidrua de sodiu a fost preparata imediat inainte de adaugare, prin dizolvarea a aproximativ 477 mg borohidrua de sodiu la 25 mL apa ultrapura (concentratie 0.5M).

2. Amestecare si reducere: intr-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 100 mL s-au adaugat, pe rand, sub agitare: 22 mL 2-metoxi-etanol, 1,5 mL dioxan, 10 mL solutie de guma arabica 10 % (masa / volum), 3 mL solutie stoc de Bi³⁺. Suspensia formata a fost adusa la temperatura de lucru (50 °C) sub agitare magnetica ti50oe 10 minute. 4,25 mL solutie stoc Pt⁴⁺ si respectiv 4,25 mL solutie stoc Pd²⁺ au fost adaugati ulterior. Dupa 20 minute de omogenizare 5 mL solutie de borohidrua a fost adaugata rapid in masa de reactie. Dupa 60 minute de la adaugarea solutiei de borohidrua, a fost adaugat 1 mL acid clorhidric concentrat aproximativ 37% (Sigma Aldrich), reducand pH-ul solutiei la 1,5-2,0. In vederea hidrolizarii gumei arabice masa de reactie a fost mentinuta sub agitare la temperatura de lucru timp de aproximativ 16 ore.

3. Recuperarea si analiza nanoparticulelor trimetalice Pt-Pd-Bi: suspensia de nanoparticule obtinuta a fost racita si ulterior recuperata intr-un tub de centrifugare. Separarea initiala a fost realizata prin centrifugare la 12000g timp de 45 minute, ulterior spalare repetata cu apa, respectiv acetona, sub ultrasonare aproximativ 15 minute la fiecare pas, urmata de fiecare data de centrifugare si scurgere completa a supernatantului. Materialul rezultat a fost uscat la 40°C si 10 mbar timp de 2 ore; materialul uscat a fost pulverizat intr-un mojar de agat si ulterior analizat prin difractie de

raze X pe pulberi (XRPD). S-a obtinut o dimensiune a nanocristalitelor de 5,18 nm. Difractograma inregistrata pentru produsul obtinut conform exemplului de realizare a procedului conform inventiei este prezentata in Figura 1.

[0046] Electrozii pentru realizarea testelor de voltametrie ciclica si cronoamperometrie a compusilor conform inventiei obtinuti prin procedeul conform inventiei, asa cum a fost descris in Exemplul 1 de realizare, au fost obtinuti prin procedeul asa cum este descris in cererea de brevet de inventie cu titlul "Anod pentru electrooxidarea compusilor organici lichizi cu molecula mica C1-C2 si procedeu pentru obtinerea acestuia", paragrafe [00027] si [00028] a aceluiasi solicitant, depusa la OSIM in 30.04.2015. Rezultatele masuratorilor de voltametrie ciclica si cronoamperometrie in solutii sunt prezentate in Fig 2 si Fig. 3. Din datele prezentate in Fig. 2 si Fig 3 se observa ca activitatea electrocatalitica a materialelor trimetalice nesuportate $Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi_{25}$ este superioara celor mono- si bi-metalice sintetizate prin aceeași metoda, punand astfel in evidenta efectul metalului de adios in cresterea activitatii catalitice; la un potential de 0.4V curentul inregistrat pentru aceasta compozitie are valoarea de 5.69mA/mg, fata de 5.21mA/mg pentru amestecul Pt-Pd la acelasi potential. Stabilitatea catalizatorului este evaluata prin compararea curbelor de cronoamperometrie, asa cum este prezentat in Fig. 3. In mod surprinzator, activitatea catalizatorului $Pt_{37.5}Pd_{37.5}Bi_{25}$ se mentine la nivelul de 68% fata de activitatea initiala dupa o ora, la 0,3V in solutie de acid formic si acid sulfuric 0,1 / 0,1M, fata de 55.9% pentru PtPd. Prin procedeul conform inventiei, descris mai sus au fost sintetizate o serie de materiale nanostructurate nesuportate PtPdBi, PtPdSn si PtPdSb, cu raportul atomic Pt:Pd 1:1 si procent atomic de metal de adaos 5, 15 sau 25%. Difractogramele acestor materiale sunt prezentate in Fig. 5, Fig. 6 si Fig. 7.

[0047] **Exemplul 2.** Materialele nanostructurate suportate $Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn_{15}/C$ au fost obtinute prin procedeul conform inventiei, care cuprinde urmatoarele etape:

1. Prepararea solutiilor de reactivi si a materialelor:

- aproximativ 1,1g acetat de paladiu (II) (Aldrich, 48,1% Pd) au fost dizolvate in 100 mL dioxan, Sigma Aldrich, prin agitare si ultrasonare timp de 10 minute – solutie stoc de Pd^{2+} ;
- aproximativ 21,7 mL solutie apoasa de acid hexacloroplatinic 8.9% (Fluka) au fost diluati la volum de 100 mL cu dioxan - solutie stoc de Pt^{4+} ;

- 74 μ L clorura (IV) de staniu (Aldrich) au fost dizolvati la un volum total de 25 mL in 2-metoxi-etanol, prin agitare si ultrasonare timp de 30 minute – solutie stoc de Bi³⁺.

- solutia de dispersant (guma arabica) a fost obtinuta prin dizolvarea a aproximativ 10 grame guma arabica de acacia (Sigma Life Science) in apa ultrapura (tip I, Milli-Q);

- solutia de borohidrua de sodiu a fost preparata imediat inainte de adaugare, prin dizolvarea a aproximativ 477 mg borohidrua de sodiu la 25 mL apa ultrapura (concentratie 0.5M);

- suportul de carbon a fost uscat in etuva la 120°C timp de 48h la presiune normal.

2. Amestecare si reducere: intr-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 100 mL s-au adaugat, pe rand, sub agitare: 22 mL 2-metoxi-etanol, 1,5 mL dioxan, 10 mL solutie de guma arabica 10 % (masa / volum), 3 mL solutie stoc de Bi³⁺. Suspensia formata a fost adusa la temperatura de lucru (50 °C) sub agitare magnetica timp de 10 minute. 4,25 mL solutie stoc Pt⁴⁺ si respectiv 4,25 mL solutie stoc Pd²⁺ au fost adaugati ulterior. Dupa 15 minute de agitare, o cantitate de 90 mg negru de carbune, uscat in prealabil, a fost introdusa in masa de reactie, aceasta fiind mentinuta sub agitare timp de inca 20 minute. 5 mL solutie de borohidrua a fost adaugata rapid in masa de reactie. Dupa 60 minute de la adaugarea solutiei de borohidrua, 1 mL acid clorhidric concentrat aproximativ 37% (Sigma Aldrich) a fost adaugat, reducand pH-ul solutiei la 1,5-2,0. In vederea hidrolizarii gumei arabice masa de reactie a fost mentinuta sub agitare la temperatura de lucru timp de aproximativ 18 ore.

3. Recuperarea si analiza nanoparticulelor trimetalice Pt-Pd-Sn suportate: suspensia de nanoparticule obtinuta a fost racita si ulterior recuperata intr-un tub de centrifugare. Separarea initiala a fost realizata prin centrifugare la 12000g, ulterior spalare repetata cu apa,, respectiv acetona, sub ultrasonare aproximativ 15 minute la fiecare pas, urmata de fiecare data de centrifugare si scurgere completa a supernatantului. Materialul rezultat a fost uscat la 40°C si 10 mbar timp de 2 ore; materialul uscat a fost pulverizat intr-un mojar de agat si ulterior analizat prin difractie de raze X pe pulberi (XRPD). S-a obtinut o dimensiune a nanocristalitelor de 3,65 nm. Difractograma compusului obtinut este prezentata in Fig.4.

[0048] Electrozii pentru realizarea testelor de voltametrie ciclica si cronoamperometrie a compusilor conform inventiei obtinuti prin procedeul conform inventiei, asa cum a fost

descrie în Exemplele 1 și 2 de realizare, au fost obținuți prin procedeul așa cum este descris în cererea de brevet de invenție cu titlul "Anod pentru electrooxidarea compuşilor organici lichizi cu moleculă mică C1-C2 și procedeu pentru obținerea acestuia", paragrafe [00027] și [00028] a aceluiași solicitant, depusă la OSIM în 30.04.2015. Rezultatele măsurătorilor de voltametrie ciclică și cronoamperometrie în soluții sunt prezentate în Fig. 8 și Fig. 3. Din datele prezentate în figurile 3 și 8 menționate se observă o activitate catalitică superioară a formulării Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C față de materialele mono- și bimetalice pe suport de carbon, evidențiind efectul neașteptat al metalului de adăos, de creștere cu aproximativ 88%, astfel, curentul înregistrat la un potențial U = 0,4V este 4.41mA/mg pentru catalizatorul Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C față de 2.36mA/mg pentru Pt/C. În experimentul de cronoamperometrie, catalizatorul Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C dovedește o stabilitate surprinzătoare de 91%, la o oră de la stabilirea potențialului la valoarea de 0,3V, net superioară celei dovedite de catalizatorul Pt_{42.5}Pd_{42.5}Sn₁₅/C sintetizat prin metoda descrisă în aplicația US20080241642A1, ce menține doar 58% din activitatea inițială în testele realizate, așa cum se poate observa din Fig. 9.

[0049] Procedeul de sinteză a unor materiale polimetalice nanostructurate depuse pe suport sau nu conform invenției este prezentat schematic în Fig. 10. Prin procedeul conform invenției au fost obținute materiale polimetalice nanostructurate cu compoziția PtPdBi/C, PtPdSn/C și PtPdSb/C, cu raportul atomic Pt:Pd 1:1 și procent atomic de metal de adăos 5, 15 și 25% în masa de reacție. Difractogramele acestor materiale sunt prezentate în Fig. 5, Fig.6 și Fig. 7

[0050] Invenția se poate aplica în domeniul industriei de generare a curentului electric prin metode alternative, mai precis prin celule de combustie pe baza de combustibili organici cu moleculă mică operate la temperaturi reduse. Totodată, pot fi descoperite aplicații potențiale ale materialelor descrise și ale procedurii de obținere a acestora în producerea catalizatorilor pentru sinteze chimice.

[0051] Materialele nanostructurate polimetalice conform invenției se pot utiliza ca și catalizatori pentru celule de combustie pe baza de combustibili organici cu moleculă mică.

Revendicari

1. Materiale nanostructurate mono- si polimetalice cu formula generala $Mn_1xMn_2yMa_{100-x-y}$, unde Mn1 si Mn2 reprezinta metale nobile, iar Ma reprezinta un element de adaos din grupele 3-16 ale tabelului periodic.
2. Materiale nanostructurate mono- si polimetalice conform revendicarii 1, caracterizate prin aceea ca au formula $Mn_1xPd_yMa_{100-x-y}$, cu $(x+y)<100$, unde Mn1 reprezinta un metal nobil diferit de paladiu.
3. Materiale conform revendicarii 1- 2 , in care Mn1 reprezinta un metal nobil diferit de paladiu ales dintre. Pt, Ru, Au, preferabil Pt.
4. Materiale conform revendicarii 1- 3 , in care Ma reprezinta un element de adaos din grupele 3-16 ale tabelului periodic, ales dintre metale tranzitionale precum Ti, W, Zr, Ni, Nb etc., metale post-tranzitionale precum Sn, Pb, Bi etc., sau semimetale precum Sb.
5. Materiale conform revendicarii 1 caracterizate prin aceea ca au formula PtPdMa in care raportul atomic Pt:Pd este 1:1, iar materialul de adaos Ma se afla intr-un procent atomic (in masa de reactie, raportat la cantitatea totala de ioni metalici)ales dintre 5, 15 sau 25%.
6. Procedeu de sinteza a materialelor nanostructurate polimetalice cu formula $Mn_1xMn_2yMa_{100-x-y}$ care cuprinde urmatoarele etape:
 - i. prepararea precursorilor,
 - ii. omogenizarea reactantilor
 - iii. etapa de reducere,
 - iv. recuperarea nanoparticulelor polimetalice.
7. Procedeu conform revendicarii 6 caracterizat prin aceea ca in etapa i. solventul pentru prepararea precursorilor de metale nobile Mn1 sau Mn2 este un solvent hidrosolubil, cu caracter slab reductor sau nereductor, ales din clasa eterilor, preferabil dioxan sau tetrahidrofuran, sau din clasa cetonelor, preferabil acetone sau metil-etil-cetona.
8. Procedeu conform revendicarilor 6 - 7 caracterizat prin aceea ca in etapa i. solventul pentru prepararea precursorului de material de adaos Ma este un solvent hidrosolubil, miscibil cu solventul pentru prepararea precursorilor de metal nobil Mn1

sau Mn2, cu caracter reductor, ales dintre alcoolii cu functionalitate mixta, preferabil dintre 2-metoxi-etanol, 2-etoxietanol, 2-amino-etanol, etilenglicol, PEG200 sau N-metil-dietanol-amina.

9. Procedeu conform revendicarilor 6 - 8 caracterizat prin aceea ca pentru materialele cu formula $Mn_1xPd_yMa_{100-x-y}$ in etapa ii. de omogenizare are loc o reactie de reducere partiala indusa de solventul pentru prepararea precursorului materialului de adaos Ma.
10. Procedeu conform revendicarilor 6 - 9 caracterizat prin aceea ca in etapa iii. reactia de reducere are loc intr-o singura etapa, la temperaturi moderate, intr-un amestec de solventi organici folositi in etapa i. si apa.
11. Procedeu conform revendicarilor 6 - 10 caracterizat prin aceea ca etapa de reducere are loc o temperatura cuprinsa intre 25 si 75°C, preferabil intre 45 si 55°C.
12. Procedeu conform revendicarilor 6 – 11 caracterizat prin aceea ca in etapa iii. de reducere raportul volumetric intre solventii organici si volumul final al masei de reactie este cuprins intre 1:10 si 10:1, preferabil intre 1:2 si 2:1, raportul volumetric intre apa si solventii organici este cuprins intre 1:50 si 1:1.
13. Procedeu conform revendicarilor 6 – 12 caracterizat prin aceea ca in etapa iii. agentul reductor este ales dintre borohidrura de sodiu, hidrazina sau hipofosfit de sodiu, la o concentratie suficienta sa asigure un exces fata de necesarul stoichiometric de cel putin 2 ori, preferabil intre 5 si 20 de ori.
14. Procedeu conform revendicarilor 6 – 13 caracterizat prin aceea ca in etapa iv. recuperarea nanoparticulelor din mediul de reactie se face prin centrifugare, spalare cu acetona, apa deionizata sau amestecuri ale acestora, ultrasonare, uscare la o presiune cuprinsa intre 10 si 100mbar, la o temperatura cuprinsa intre 25 si 80 °C.
15. Materiale nanostructurate polimetalice cu formula generala $Mn_1xMn_2yMa_{100-x-y}$, unde Mn1si Mn2 reprezinta metale nobile, iar Ma reprezinta un element de adaos din grupele 3-16 ale tabelului periodic, obtinute prin procedeul conform revendicarilor 6 – 14.
16. Utilizare a materialelor nanostructurate polimetalice cu formula Mn_1Mn_2Ma ca si catalizatori in celule de combustie pe baza de combustibili organic cu molecula mica.
17. Utilizare a materialelor nanostructurate polimetalice cu formula Mn_1Mn_2Ma ca si catalizatori in reactia de electro-oxidare a acidului formic.

Figuri

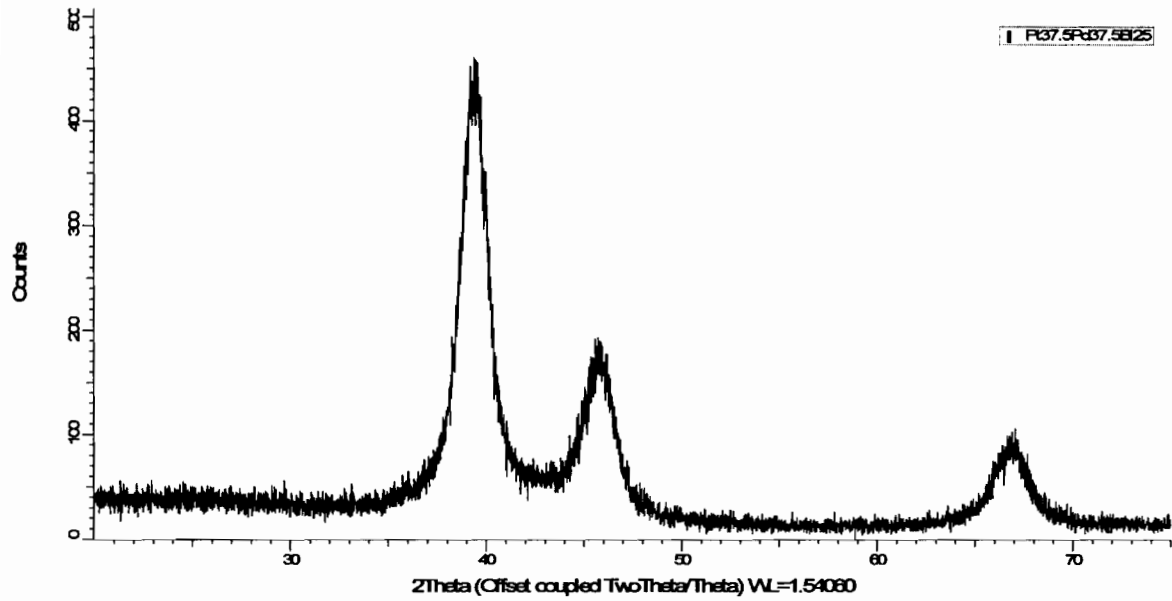


Fig. 1. Difractograma individuala material nanostructurat PtPdBi

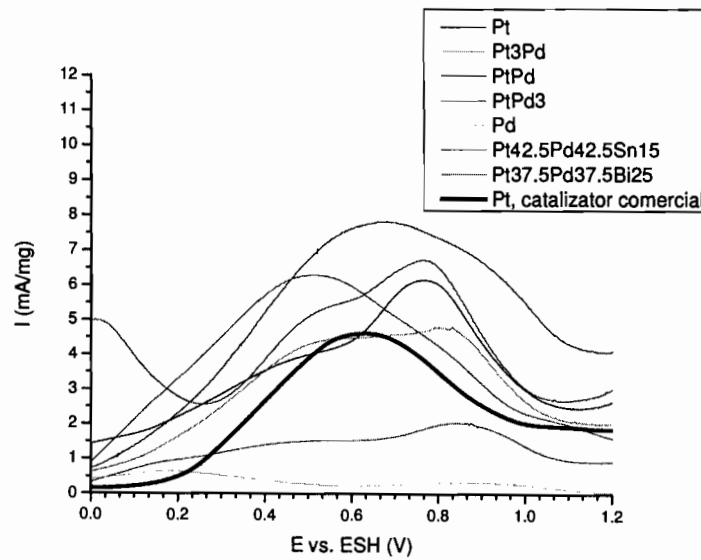


Fig. 2. Comparatie activitate electrocatalitica materiale nanostructurate nesuportate

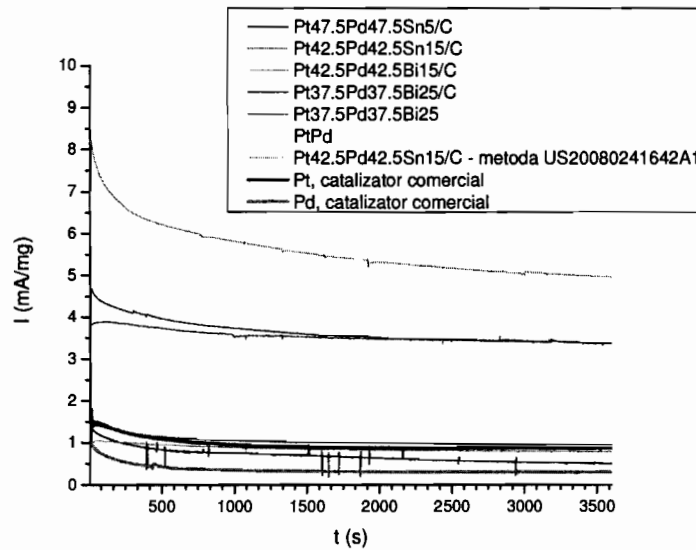


Fig. 3. Comparatie curbe cronoamperometrice – materiale nanostructurate sintetizate PtPdBi, respectiv PtPdBi/C, PtPdSn/C, raportate la catalizatori de Pd si Pt comerciali

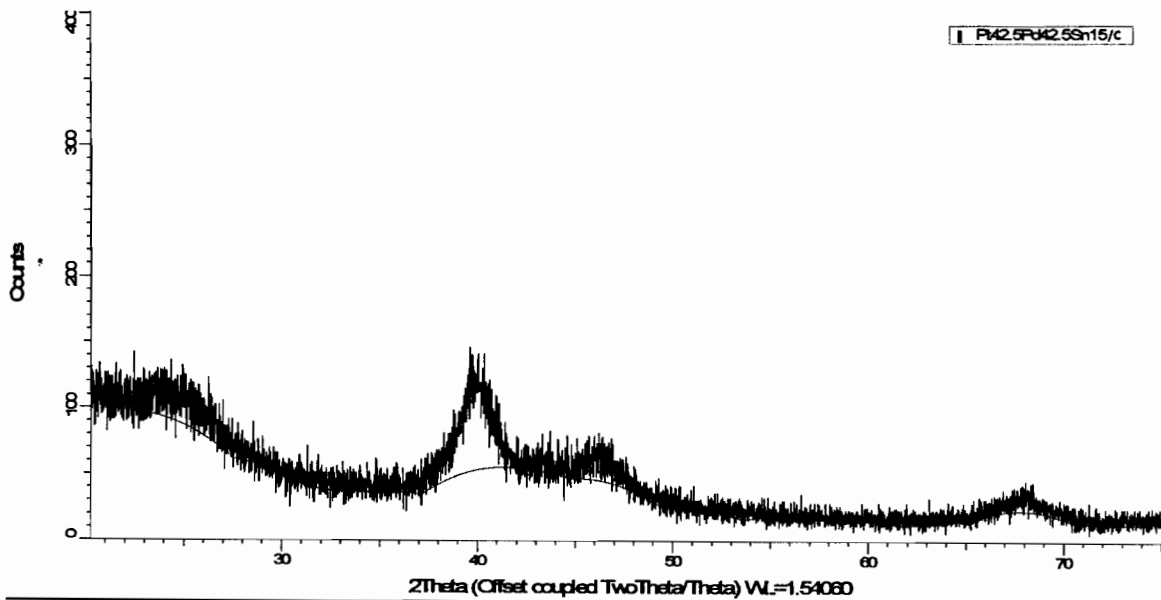


Fig. 4. Difractograma individuala material nanostructurat PtPdSn/C

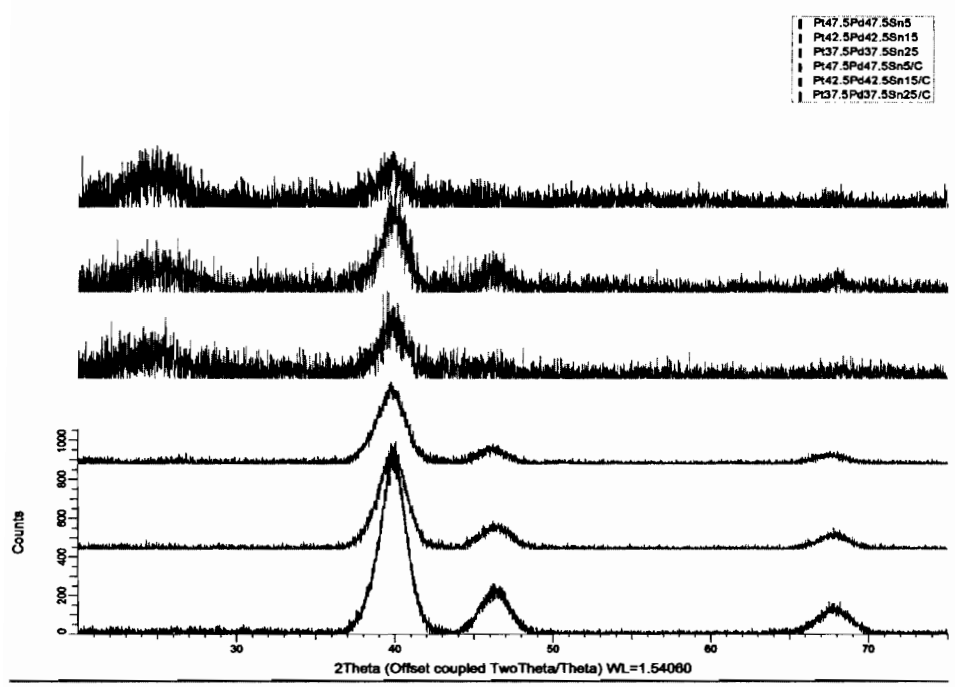


Fig. 5 . Comparatie difractograme materiale nanostructurate cu formula Pt:Pd:Sn cu diferite compozitii

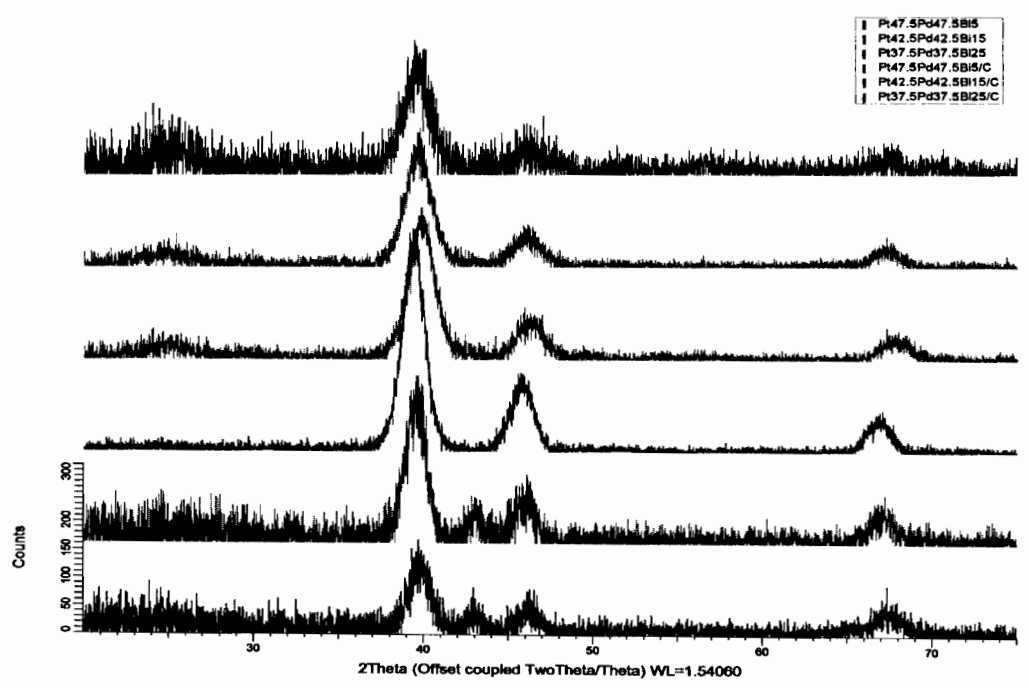


Fig. 6. Comparatie difractograme materiale nanostructurate cu formula Pt:Pd:Bi cu diferite compozitii

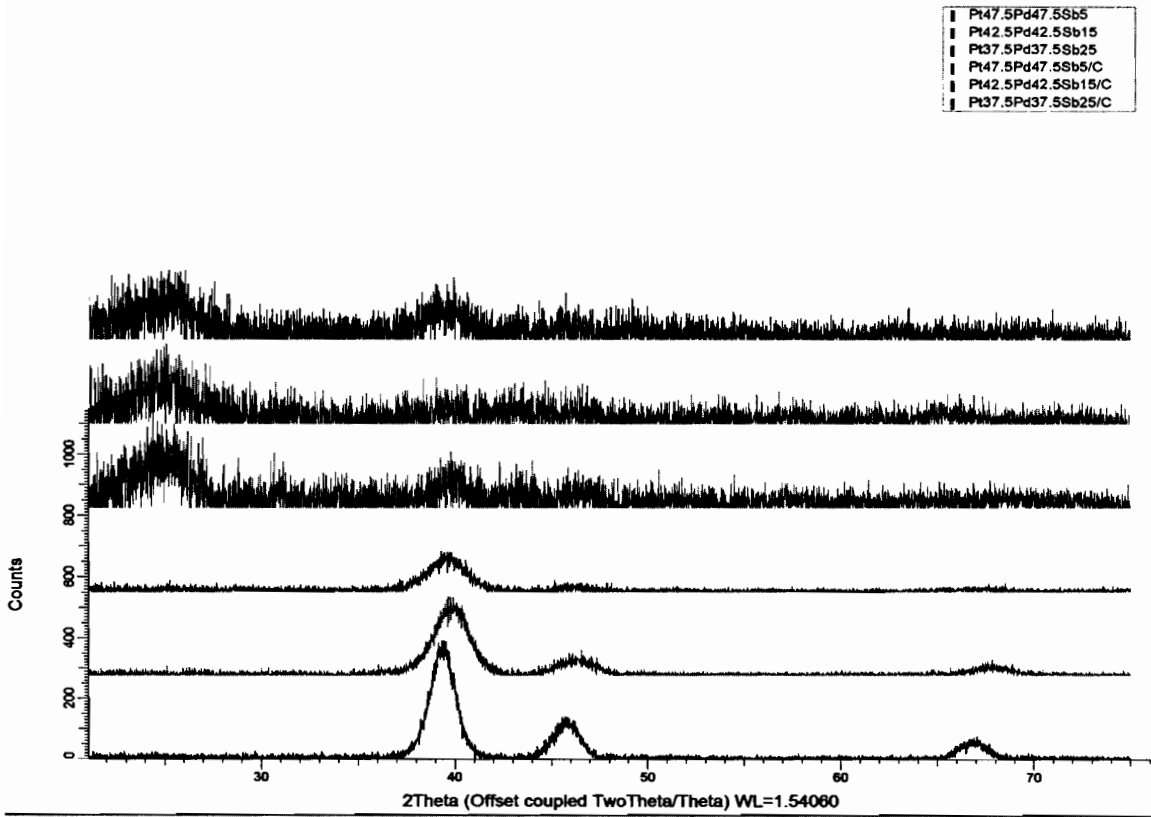


Fig. 7. Comparatie difractograme materiale nanostructurate cu formula Pt:Pd:Sb cu diferite compozitii

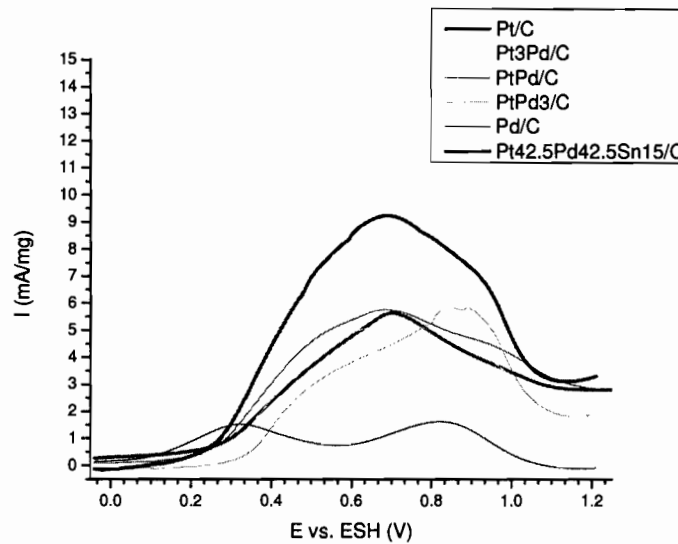


Fig. 8. Comparatie intre activitatile catalizatorilor pe baza de Pt, Pd si amestecuri ale acestora si catalizatorul trimetalic Pt42.5Pd42.5Sn15/C

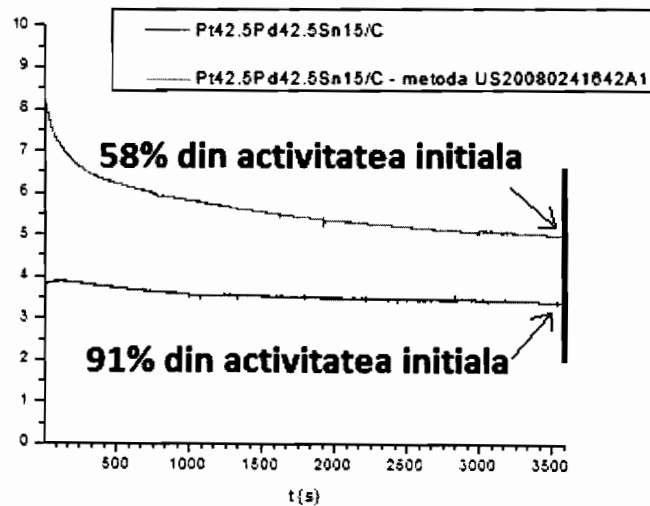


Fig. 9. Comparatie intre curbele cronoamperometrice corespunzatoare catalizatorilor cu aceeasi compozitie, sintetizati prin diferite metode

