



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2015 00452**

(22) Data de depozit: **30/06/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2019** BOPI nr. **2/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2017 BOPI nr. **1/2017**

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

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 130155 (A); RU 2433888 (C1)

(54) **MATERIALE NANOCOMPOZITE CONSTITUITE
DIN CARBON, SEMICARBURĂ DE TUNGSTEN
ȘI STANIU METALIC, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTOR MATERIALE**



RO 131632 B1

1 Prezenta invenție se referă la un material nanocompozit ce conține staniu metalic
(Sn(0)), semicarbură de tungsten (W_2C) și carbon (C), și la un procedeu de obținere a
3 acestora, ce permite controlul asupra fazelor cristaline de carbură de tungsten și dimensiuni
nanometrice ale particulelor. Materialele nanocompozite ce conțin semicarbură de tungsten
5 și staniu metalic depuse pe carbon au aplicații în procese catalitice și electrochimice.

Este cunoscută, din cererea de brevet **RO 130155 (A)**, o metodă de obținere a W_2C
7 ca fază unică a carburii de tungsten, și care folosește pe post de catalizator paladiu metalic,
dar care are dezavantajul că metalul nobil nu poate fi înlăturat ușor, prin metode chimice sau
9 fizice, din nanocompozitul rezultat, din cauza stabilității crescute și a reactivității scăzute.

De asemenea, se cunoaște, din **RU 2433888 (C1)**, o metodă de sinteză a
11 nanoparticulelor de carbură de tungsten; metoda include sinteza compușilor de tungsten
conținând oxigen cu hidrocarburi, folosind plasma de descărcare electrică; sinteza permite
13 controlul morfologiei și compoziției nanoparticulelor produse.

Se cunoaște, din **Christian, J. B.; Dang, T. A.; Mendenhall, R. G., 2002**, că
15 semicarbura de tungsten (W_2C) prezintă activitate catalitică asemănătoare metalelor nobile,
însă, spre deosebire de metalele nobile, tungstenul este un element abundent.

17 Dezavantajul semicarbunii de tungsten, în comparație cu metalele nobile, constă în
condițiile restrânse în care aceasta se poate sintetiza din elemente. Diagrama de fază a
19 sistemul W-C din publicația **Kurlov, A. S.; Gusev, A. I., Inorg Mater 2006, 42 (2), 121-127**
arată că semicarbura de tungsten se poate obține doar la temperaturi de peste $1250^\circ C$, într-
21 un interval foarte restrâns de concentrație, în restul condițiilor obținându-se alți compuși care
nu prezintă aceleași proprietăți catalitice ale semicarbunii sau amestecuri ale acestora. Pe
23 lângă dezavantajul condițiilor restrânse de concentrație în care se poate obține semicarbura
de tungsten, materializat în greutatea de a înlătura formarea produșilor secundari, la
25 temperaturi de peste $1250^\circ C$ are loc sinterizarea particulelor, ceea ce conduce la scăderea
semnificativă a suprafeței materialului și, deci, a activității catalitice. Este deci de dorit sinteza
27 semicarbunii de tungsten la temperaturi mici, și obținerea de nanoparticule cu suprafață mare
și activitate catalitică crescută.

29 Controlul fazelor obținute și al mărimii particulelor sunt foarte importante în realizarea
de noi materiale cu proprietăți specifice, de tipul proprietăților catalitice sau electrochimice.

31 O posibilitate de obținere de materiale nanocompozite ce conțin ca unică fază W-C
semicarbura de tungsten depusă pe carbon este prezentată în articolul **Liang, C; Tian, F.;**
33 **Li, Z.; Feng, Z.; Wei, Z.; Li, C, Chemistry of Materials 2003, 15 (25), 4846-4853**, unde este
prezentată reducerea trioxidului de tungsten cu hidrogen gazos, în prezența sărurilor de
35 nichel și a unor compuși organici. Aplicarea acestei metode la scară industrială presupune
un risc crescut din cauza folosirii hidrogenului, gaz cunoscut pentru proprietățile explozive,
37 la temperaturi de până la $1000^\circ C$.

Pe lângă proprietățile catalitice cunoscute ale nanoparticulelor de semicarbură de
39 tungsten, acest material prezintă stabilitate termică ridicată, proprietăți mecanice foarte bune,
precum și conductivitate electrică. Aceste proprietăți recomandă nanomaterialele pe bază
41 de semicarbură de tungsten în aplicații electrochimice, pe post de electrozi pentru baterii sau
supercapacitori, sau în pile de combustie electrochimice. Totuși, pentru aplicații de tipul
43 electrozilor de baterie, este necesară introducerea unei alte componente chimice active, de
exemplu, nanoparticule de staniu metalic pentru baterii Li-ion, în mod similar cu articolul
45 **Wang, Y., Lee, J. Y., Deivaraj, T. C., Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151,**
A1804-A1809, unde sunt prezentați electrozi pe bază de nanoparticule de staniu metalic
47 depuse pe carbon. Astfel, metodele de obținere a nanoparticulelor de semicarbură de
tungsten descrise în stadiul tehnicii prezintă dezavantajul că nu pot produce materiale pentru

RO 131632 B1

electrozi într-o singură etapă, implicând procedee anevoioase de sinteză și purificare, de tipul dispersării cu tratament de ultrasunete și centrifugări, procedee care nu pot fi ușor realizate la nivel industrial. 1
3

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui material nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten și staniu depusă pe carbon printr-o metodă simplă, într-o singură etapă, și care nu implică folosirea de metale nobile rare, și nici nu necesită etape de purificare. 5
7

Materialele nanocompozite ce conțin semicarbură de tungsten (W_2C) și staniu metalic ($Sn(0)$), depuse pe suport de carbon, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă simplă, într-o singură etapă, care nu implică folosirea de metale nobile, rare, și nu necesită etape anevoioase de purificare, materialele nanocompozite prezentând dimensiuni ale particulelor <100 nm, ceea ce implică atât activitate catalitică crescută, cât și posibilitatea de a fi folosite în aplicații electrochimice, de tipul electrozilor pentru baterii și supercapacitori. 9
11
13

Materialul nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten, staniu metalic și carbon, conform invenției, este obținut prin reducerea carbotermică a unei mase de reacție cu raport atomic al precursorilor $W_a:Sn_b:C_c$, în care raportul alb are valori între 0,01 și 7, de preferat între 0,1 și 5, raportul c/a are valori între 3,5 și 200, de preferat între 4 și 100, iar raportul c/b are valori între 3 și 200, de preferat între 4 și 100, în așa fel încât raportul $c/(a + b)$ să aibă de preferat valori între 4 și 50. Dimensiunea medie a particulelor de semicarbură de tungsten și de staniu metalic are valori între 5 și 100 nm, de preferat între 10 și 70 nm. 15
17
19

Procedeul de sinteză directă a materialului nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten, staniu metalic și carbon, conform invenției, cuprinde următoarele etape: 21

a) obținerea masei de reacție prin omogenizarea de carbon sau precursor de carbon, și una sau mai multe din precursori de tungsten, staniu sau compuși chimici micști de tungsten și staniu; 23
25

b) reducerea carbotermică a masei de reacție obținute la punctul a), prin încălzirea acesteia în atmosferă inertă sau sub vid, la o temperatură de 500...1500°C pentru maximum 48 h. 27

Prin diametrul mediu al particulelor se înțelege dimensiunea medie calculată cu ecuația lui Scherrer, folosind ipoteza particulelor sferice. Prin precursori se înțeleg săruri de W sau Sn, carbon sau materiale care generează carbon prin încălzire, precum și compuși micști ai W și Sn, de preferat din clasa tungstanaților de staniu, cu formula chimică Sn_xWO_y , unde x și y sunt numere pozitive. 29
31
33

Precursorul de tungsten este o sare, oxid sau complex de tungsten, ales, de preferat, dintre oxid de tungsten WO_x ($0 < x < 3$), cloruri, fluoruri, bromuri de tungsten WCl_x , WF_x , WBr_x ($0 < x < 6$), oxiclururi de tungsten, hexacarbonil de tungsten, fosfotungstenat de amoniu sau sodiu, sau alți compuși de tungsten care, prin încălzire la temperaturi de până 600°C, produc oxizi de tungsten. Similar, precursorul de staniu este o sare, oxid sau complex de staniu (II) sau (IV), ales de preferat dintre oxid stanic sau stanos, cloruri, fluoruri, bromuri, fosfați, azotați stanice sau stanoase, oxiclururi de staniu, sau alți compuși de staniu care, prin încălzire la temperaturi de până 600°C, produc oxizi de staniu sau staniu metalic. În afară de precursori separați de tungsten și staniu, se pot folosi compuși micști ai acestora, de preferat din clasa tungstaților de staniu. Precursorii de carbon sunt aleși de preferință dintre carbon elementar, grafit, oxid de grafit, grafenă, nanotuburi sau fullerene, carbon mezoporos sau compuși care generează acești compuși prin încălzire, de exemplu, carbohidrați, celuloză, compuși polimerici. 35
37
39
41
43
45

RO 131632 B1

1 Masa de reacție din etapa a) se poate realiza prin amestecare fizică a precursorilor,
folosind metode cunoscute, ca mojarare, măcinare sau tratament cu ultrasunete, sau prin
3 operații de amestecare în soluție, ca evaporare, impregnare, extrudare în topitură sau
liofilizarea unor soluții de precursori.

5 În etapa b), atmosfera inertă se realizează prin suflarea în reactorul de reducere
carbotermică a unui gaz sau amestec gazos care nu conține oxigen sau halogeni, de preferat
7 azot, argon, heliu sau alt gaz inert, sau prin vidarea reactorului, de preferat la o presiune mai
mică de 1000 Pa. Reacția are loc la o temperatură de 500...1500°C, de preferat
9 800...1200°C. Timpul de reacție depinde de caracteristicile reactorului, fiind cuprins între
1 min și 48 h, de preferat între 5 min și 8 h.

11 Este de preferat ca în etapele a) și b) (în timpul reacției de reducere carbotermică)
să se formeze compuși oxidici micști de staniu și tungsten, efect cunoscut specialiștilor în
13 domeniu ca generare *in situ*.

15 Reducerea carbotermică are loc la temperaturi de 500...1500°C, de preferat
800...1200°C, a tungstanatului de staniu cu materiale de carbon, atât ca atare, cât și generat
17 *in situ* sau în prezență de compuși de tungsten sau staniu, obținându-se un material
nanocompozit ce conține ca fază principală W-C semicarbură de tungsten și staniu metalic.
În mod surprinzător, prezența tungstanatului de staniu înlătură formarea altor carburi de
19 tungsten, cu excepția semicarburii W_2C , iar semicarbură de tungsten, cât și staniul metalic
se obțin direct la dimensiuni nanometrice (< 100 nm), fără a necesita alte tratamente de
21 purificare sau separare.

Avantajele procedurii conform invenției includ:

23 - obținerea ca fază unică de carburi de tungsten a semicarburii (W_2C) într-un interval
larg de raport molar W:Sn în masa de reacție, între 0,01 și 7, de preferat între 0,1 și 5;

25 - obținerea de fază unică de carburi de tungsten a semicarburii (W_2C) și a
nanoparticulelor de staniu metalic la practic orice raport molar C:(W + Sn) mai mare sau egal
27 cu necesarul stoichiometric pentru reacția de reducere carbotermică, de preferat la raport
molar C:(W + Sn) între 4 și 50;

29 - folosirea unor temperaturi mult mai mici (800...1200°C) decât cele necesare sintezei
din elemente (1250...2700°C);

31 - procedeu simplu și sigur la nivel industrial, într-o singură etapă, care nu necesită
etape suplimentare de purificare sau separare, etape costisitoare și consumatoare de timp
33 și resurse;

35 - procedeu ce folosește doar substanțe și materiale ieftine și abundente, și care nu
necesită folosirea de catalizatori pe bază de metale nobile.

Pentru susținerea invenției sunt prezentate următoarele figuri:

37 - fig. 1 prezintă o serie de difractograme obținute folosind un aparat Bruker D8
Discover cu radiație Cu $K\alpha_1$, pentru materiale nanocompozite obținute cu un raport molar
39 în masa de reacție W:Sn:C = 1:b:25, unde b este cuprins între 0,1 și 5, și comparație cu
difractogramele teoretice pentru Sn, W, CW și W_2C . Se observă formarea ca fază unică de
41 carbură de tungsten a semicarburii W_2C pentru toate materialele nanocompozite cu $b > 0,1$;

43 - fig. 2 prezintă monitorizarea reacției de sinteză a materialului cu raport molar inițial
W:Sn:C = 1:1:25, prin analize termogravimetrice cuplate cu calorimetrie diferențială de
45 scanare, obținute folosind un aparat Setarăm Labsys Evo. Se observă că o temperatură de
-1000°C este suficientă pentru finalizarea reacției de reducere carbotermică;

47 - fig. 3 prezintă difractogramele materialului W:Sn:C = 1:5:25, redus carbotermic la
diferite temperaturi în intervalul 100...1200°C, precum și poziția teoretică a maximelor de
49 difracție pentru tungstanatul de staniu $Sn_{0,33}WO_3$. Se observă formarea *in situ* a
tungstanatului la temperaturi de peste 400°C;

RO 131632 B1

- fig. 4 prezintă dimensiunile medii ale particulelor de Sn și W_2C , calculate folosind ecuația lui Scherrer, cu ipoteza particulelor sferice, ca funcție de fracția atomică a carbonului din masa de reacție inițială, pentru materialele nanocompozite $W:Sn:C = a:b:c$. Se observă că dimensiunile medii ale particulelor se încadrează în intervalul 20...60 nm pentru toate materialele, precum și o ușoară scădere a dimensiunii particulelor de W_2C , cu creșterea fracției atomice a carbonului.

În continuare sunt prezentate trei exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Material cu raport atomic inițial al precursorilor $W:Sn:C = 1:1:25$.

Masa de reacție a fost obținută prin adăugarea unei soluții de WCl_6 dizolvat în etanol ($c = 60 \text{ gL}^{-1}$), și a unei soluții de $SnCl_4$ dizolvat în etanol ($c = 200 \text{ gL}^{-1}$), peste negru de cărbune activat, urmată de omogenizare prin tratament sub ultrasunete pentru 5 min. S-au folosit 131,2 mg WCl_6 , 86,4 mg $SnCl_4$ și 99,9 mg C. Solventul a fost apoi evaporat la 100°C , presiune atmosferică, pentru 1 h. Solidul astfel obținut a fost transferat într-un creuzet de alumină și încălzit cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ până la temperatura de 1200°C , sub flux de azot. Înainte de încălzire, cuptorul a fost menținut la 30°C timp de 20 min, sub flux de azot, pentru îndepărtarea oxigenului.

Exemplul 2

Material cu raport atomic inițial al precursorilor $W:Sn:C = 1:0,2:5$.

Masa de reacție a fost obținută prin adăugarea unei soluții de WCl_6 dizolvat în etanol ($c = 60 \text{ gL}^{-1}$), și a unei soluții de $SnCl_4$ dizolvat în etanol ($c = 200 \text{ gL}^{-1}$), peste negru de cărbune activat, urmată de omogenizare prin tratament sub ultrasunete, pentru 5 min. S-au folosit 229,6 mg WCl_6 , 30,1 mg $SnCl_4$ și 34,5 mg C. Solventul a fost apoi evaporat la 100°C , presiune atmosferică, pentru 1 h. Solidul astfel obținut a fost transferat într-un creuzet de alumină și încălzit cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ până la temperatura de 1200°C , sub flux de azot. Înainte de încălzire, cuptorul a fost menținut la 30°C timp de 20 min, sub flux de azot, pentru îndepărtarea oxigenului.

Exemplul 3

Material nanocompozit ce conține W_2C obținut prin îndepărtarea staniului dintr-un material cu raport atomic inițial al precursorilor $W:Sn:C = 1:0,5:5$.

100 mg material $W:Sn:C = 1:0,5:5$ și 10 ml acid clorhidric concentrat (soluție apoasă ~ 37%) au fost adăugate într-un vas de reacție, și amestecate prin agitare până la încetarea degajării de gaz, asociată cu dizolvarea staniului. Materialul solid a fost recuperat prin centrifugare, și spălat cu 20 ml apă distilată, urmat de filtrare.

RO 131632 B1

Revendicări

1
3 1. Material nanocompozit, constituit din carbon, semicarbură de tungsten și staniu
metalic, **caracterizat prin aceea că** dimensiunea particulelor este între 10 și 70 nm.

5 2. Material nanocompozit, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul
inițial molar W:Sn este între 0,01 și 7.

7 3. Material nanocompozit, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul
inițial molar C:(W + Sn) este mai mare sau egal cu 4.

9 4. Procedeu de sinteză directă a unui material nanocompozit ce conține semicarbură
de tungsten și staniu depusă pe carbon, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele
11 etape:

- realizare unui amestec din carbon sau un precursor al acestuia, și compuși de
13 staniu și de tungsten;

- reducerea carbotermică a amestecului sub atmosferă inertă sau în vid, la
15 temperaturi de 500...1500°C, timp de 48 h.

5. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** în timpul reacției de
17 reducere carbotermică este obținut tungstatul de staniu *in situ*, din precursori de staniu și
tungsten.

6. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** precursorul de
19 tungsten este o sare, oxid sau complex de tungsten, ales de preferat dintre oxid de tungsten
21 WO_x ($0 < x < 3$), cloruri, fluoruri, bromuri de tungsten WCl_x , WF_x , WBr_x ($0 < x < 6$), oxiclорuri
de tungsten, hexacarbonil de tungsten, fosfotungstenat de amoniu sau sodiu, sau alți
23 compuși de tungsten care, prin încălzire la temperaturi de până 600°C, produc oxizi de
tungsten; precursorul de carbon este carbon elementar, grafit, oxid de grafit, grafenă,
25 nanotuburi sau fullerene, carbon mezoporos sau compuși care generează acești compuși
prin încălzire, de exemplu, carbohidrați, celuloză, compuși polimerici.

7. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** precursorul de staniu
27 este o sare, oxid sau complex de staniu (II) sau (IV), ales de preferat dintre oxid stanic sau
29 stanos, cloruri, fluoruri, bromuri, fosfați, azotați stanici sau stanoase, oxiclорuri de staniu, sau
alți compuși de staniu care, prin încălzire la temperaturi de până la 600°C, produc oxizi de
31 staniu sau staniu metalic.

8. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** precursorul de
33 carbon este carbon elementar, grafit, oxid de grafit, grafenă, nanotuburi sau fullerene, carbon
mezoporos sau compuși care generează acești compuși prin încălzire, de exemplu,
35 carbohidrați, celuloză, compuși polimerici.

(51) Int.Cl.

B01J 27/22 (2006.01);

B82Y 30/00 (2011.01);

C23C 16/32 (2006.01)

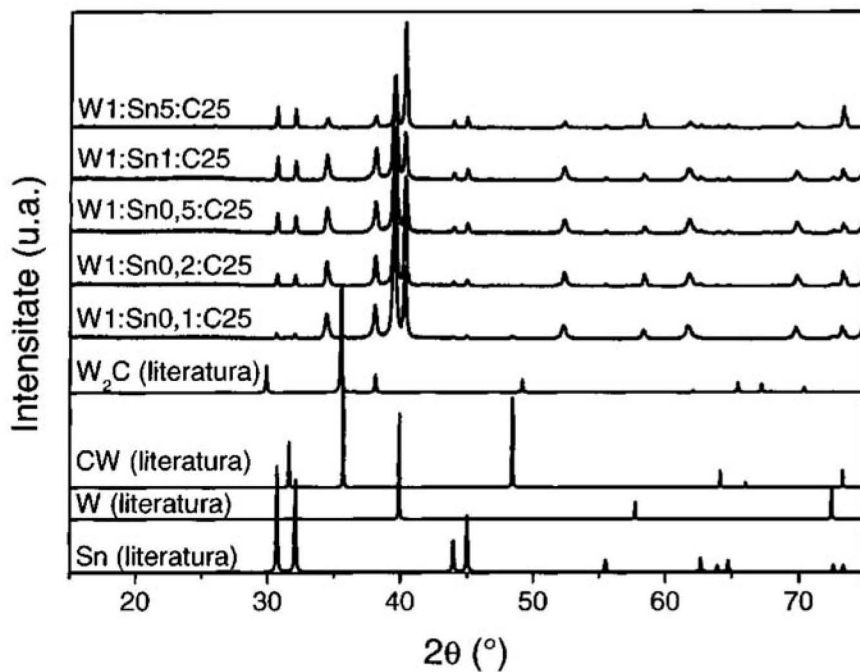


Fig. 1

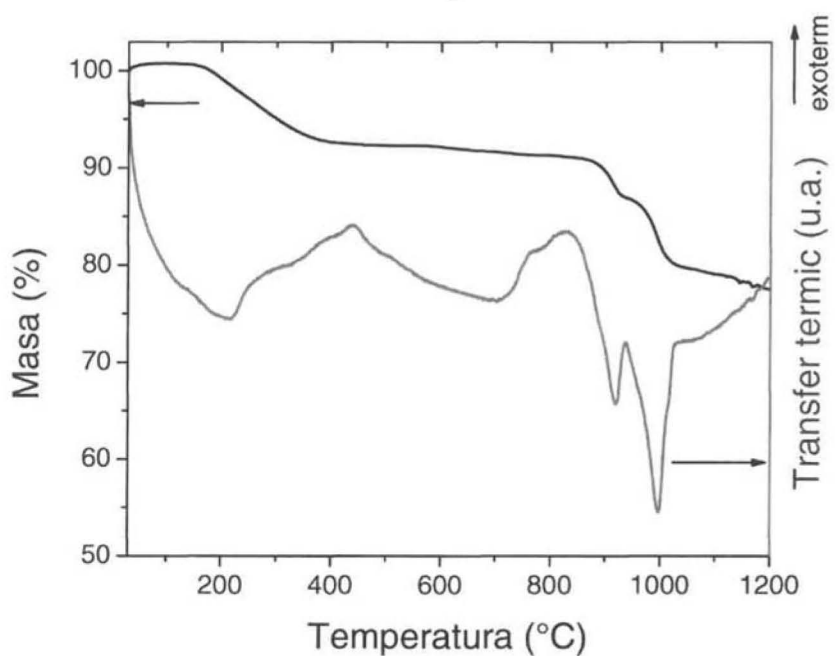


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01J 27/22 (2006.01),

B82Y 30/00 (2011.01),

C23C 16/32 (2006.01)

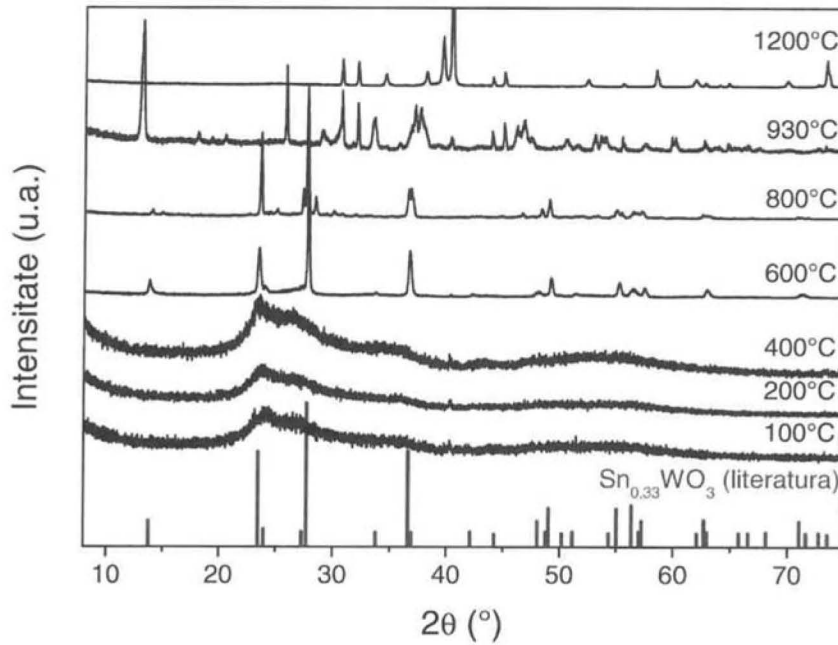


Fig. 3

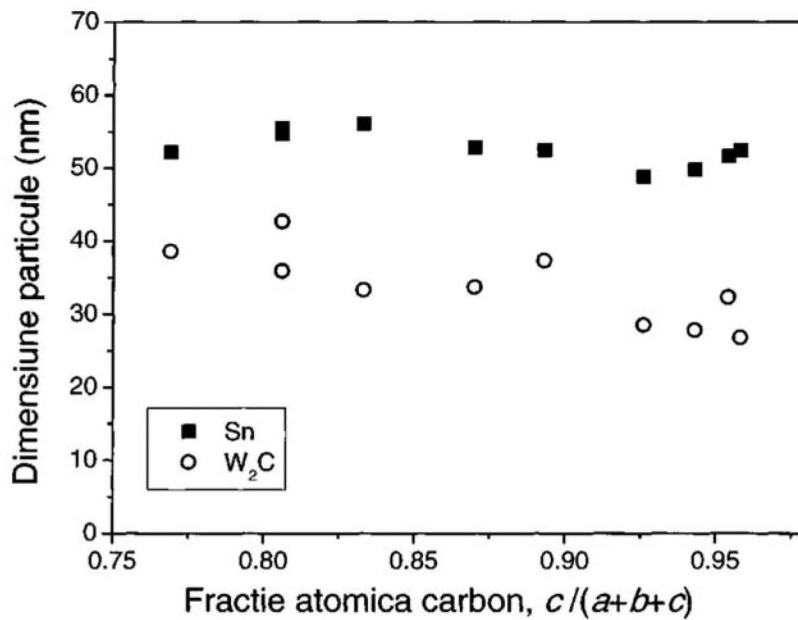


Fig. 4

