



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00452

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

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

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

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

(54) **MATERIALE COMPOZITE NANOSTRUCTURATE,  
PROCEDEE DE SINTEZĂ DIRECTĂ PENTRU MATERIALE  
COMPOZITE CE CONȚIN SEMICARBURĂ DE TUNGSTEN ȘI  
STANIU, DEPUȘĂ PE CARBON, SAU SEMICARBURĂ DE  
TUNGSTEN DEPUȘĂ PE CARBON, ȘI UTILIZAREA  
ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale compozite nanostructurate, care conțin semicarbură de tungsten și staniu, depusă pe carbon, sau semicarbură de tungsten depusă pe carbon, și la un procedeu de realizare a acestora, materialele compozite putând fi utilizate fie drept catalizatori, fie în aplicații electrochimice. Materialul conform invenției conține nanoparticule de  $W_2C$ , Sn metalic și C, sau nanoparticule de  $W_2C$  și C, obținute prin reducerea carbotermică a unei mase de reacție cu raport atomic al precursorilor  $W_a$ ,  $Sn_b$ ,  $C_c$ , în care raportul  $a/b = 0,01...7$ , raportul  $c/a = 3,5...200$ , iar raportul  $c/b = 3...200$ , în așa fel încât raportul  $c/(a + b) = 4...50$ , dimensiunea medie a particulelor de  $W_2C$  și de Sn metalic având valori de  $5...100$  nm, de preferat  $10...70$  nm. Procedeu conform invenției are două etape:

a. obținerea masei de reacție amestecând fizic precursorii prin mojarare, măcinare sau tratament cu ultrasunete, sau prin operații de amestecare în soluție, evaporare, impregnare, extrudare în topitură sau liofilizarea unor soluții de precursori, precursorul de W putând fi o sare, un oxid sau un complex de W ales, de preferat, dintre  $WO_{3-x}$ , cloruri, fluoruri, bromuri și altele asemenea, care, prin încălzire la temperaturi de până la  $600^\circ C$ , produc oxizi de W;

b. reducerea carbotermică a masei de reacție într-un reactor, prin încălzirea acesteia, în atmosferă inertă sau vid, la o temperatură de  $500...1500^\circ C$ , de preferat  $800...1200^\circ C$ , timp de maximum 48 h, presiunea de lucru fiind mai mică de 1000 Pa, iar timpul de reacție, în

funcție de caracteristicile reactorului, fiind cuprins între 1 min și 48 h, de preferat între 5 min și 8 h, iar materialul cu conținut numai de  $W_2C$  și C se obține înlăturând Sn din primul material, prin dizolvarea Sn metalic, folosind un acid puternic, fără caracter oxidant, urmată de separarea Sn din suspensie, prin filtrare, centrifugare sau decantare.

Revendicări: 13  
Figuri: 4

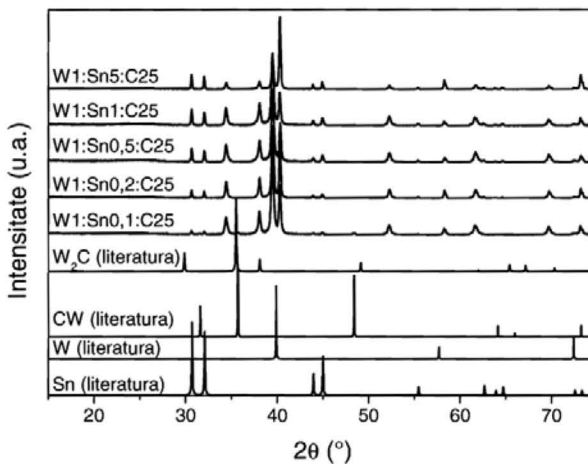


Fig. 1

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



**Titlu: Materiale compozite nanostructurate, procedee de sinteza directa pentru materiale compozite ce conțin semicarbură de tungsten și staniu depuse pe carbon sau semicarbură de tungsten depuse pe carbon, și utilizarea acestora**

[0001] Prezenta invenție se referă la un material nanocompozit ce conține staniu metalic (Sn(0)), semicarbură de tungsten ( $W_2C$ ) și carbon (C), un material nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten ( $W_2C$ ) și carbon (C) și un procedeu de obținere a acestora, ce permite controlul asupra fazelor cristaline de carbură de tungsten și dimensiuni nanometrice ale particulelor.

#### **Stadiul tehnicii**

[0002] Se cunoaște din [Christian, J. B.; Dang, T. A.; Mendenhall, R. G., 2002] că semicarbura de tungsten ( $W_2C$ ) prezintă activitate catalitică asemănătoare metalelor nobile, însă spre deosebire de metalele nobile, tungstenul este un element abundent.

[0003] 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 sistemul W-C din publicația [Kurlov, A. S.; Gusev, A. I., Inorg Mater 2006, 42 (2), 121-127] arată ca semicarbura de tungsten se poate obține doar la temperaturi de peste 1250 °C, într-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 lângă dezavantajul



condițiilor restrânse de concentrație în care se poate obține semicarbura de tungsten, materializat în greutatea de a înlătura formarea produșilor secundari, la temperaturi de peste 1250 °C are loc sinterizarea particulelor, ceea ce conduce la scăderea semnificativă a suprafeței materialului și deci a activității catalitice. Este deci de dorit sinteza semicarburii de tungsten la temperaturi mici și obținerea de nanoparticule, cu suprafață mare și activitate catalitică crescută.

[0004] Controlul fazelor obținute și a mărimii particulelor sunt foarte importante în realizarea de noi materiale cu proprietăți specifice, de tipul proprietăților catalitice sau electrochimice.

[0005] O posibilitate de obținere de materiale nanocompozite ce conțin ca unică fază W-C semicarbura de tungsten depusă pe carbon este prezentată în publicația [Liang, C.; Tian, F.; 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 nichel și a unor compuși organici. Aplicarea acestei metode la scara industrială presupune un risc crescut datorită folosirii hidrogenului, gaz cunoscut pentru proprietățile explozive, la temperaturi de până la 1000 °C. O altă metodă de obținere a  $W_2C$  ca fază unică de carburii de tungsten care nu are dezavantajul folosirii de substanțe explozive a fost prezentată de către aceiași autori în brevetul [Mitran, R.A., 130155A0, 2015], prin care se folosește pe post de catalizator paladiul metallic. Această metodă are dezavantajul folosirii de metal nobile și rar, care nu poate fi înlăturat ușor prin metode chimice sau fizice din nanocompozitul rezultat, datorită stabilității crescute și a reactivității scăzute caracteristice metalelor nobile.



A handwritten signature in black ink, appearing to be "NR".

[0006] Pe lângă proprietățile catalitice cunoscute ale nanoparticulelor de semicarbură de tungsten, acest material prezintă stabilitate termică ridicată, proprietăți mecanice foarte bune, precum și conductivitate electrică. Aceste proprietăți recomandă nanomaterialele pe bază 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 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 publicația [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 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 electrozi într-o singură etapă, implicând procedee anevoiase de sinteză și purificare, de tipul dispersării cu tratament de ultrasunete și centrifugării, procedee care nu pot fi ușor realizate la nivel industrial.

### Prezentarea problemei tehnice

[0007] Spre deosebire de stadiul tehnicii, prezenta invenție prezintă materiale nanocompozite ce conțin semicarbură de tungsten ( $W_2C$ ) și staniu metalic ( $Sn(0)$ ) depuse pe suport de carbon, precum și materiale nanocompozite ce conțin semicarbură de tungsten ( $W_2C$ ) depuse pe suport de carbon. Aceste materiale sunt obținute printr-o metodă simplă, într-o singură etapă și care nu implică folosirea de metale nobile, rare și nu necesită etape anevoioase de purificare. Mai mult, materialele nanocompozite prezintă dimensiuni ale particulelor  $< 100$  nm, ceea ce implică atât



A handwritten signature in black ink, appearing to be "MAR".

activitate catalitică crescută cât și posibilitatea de a fi folosite în aplicații electrochimice, de tipul electrozilor pentru baterii și supercapacitori.

### Descrierea invenției

[0008] Un prim obiect al invenției constă într-un material nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten, staniu metalic și carbon, obținut prin reducerea carbotermică a unei mase de reacție cu raport atomic al precursorilor  $W_a:Sn_b:C_c$ , în care raportul  $a/b$  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 media a particulelor de semicarbură de tungsten și de staniu metalic are valori între 5 și 100 nm, de preferat între 10 și 70 nm.

[0009] Un alt obiect al invenției constă într-un procedeu de sinteză directă a materialului nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten, staniu metalic și carbon, descris mai sus prin următoarele etape:

- 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.
- b) Reducerea carbotermică a masei de reacție obținută la punctul a) prin încălzirea acesteia în atmosferă inertă sau sub vid, la o temperatură de 500-1500°C pentru maxim 48 de ore.



A handwritten signature in black ink, appearing to be "MAR".

[0010] Un alt obiect al invenției constă într-un material nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten și carbon, obținut direct din materialul nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten, staniu metalic și carbon descris mai sus prin înlăturarea staniului metalic.

[0011] Ultimul obiect al invenției constă într-un procedeu de înlăturare a staniului metalic din materialul nanocompozit descris mai sus, procedeu care cuprinde următoarele etape:

- c) Dispersarea materialului nanocompozit ce conține  $W_2C-Sn-C$  într-o soluție de acid mineral puternic, fără caracter oxidant.
- d) Recuperarea materialului nanocompozit  $W_2C-C$  prin metode obișnuite de separare a unui solid din suspensie.
- e) Opțional, spălarea materialului nanocompozit  $W_2C-C$  cu apă sau solvenți organici pentru înlăturarea urmelor de acid mineral sau compuși de staniu.

[0012] 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 tunstanaților de staniu, cu formula chimică  $Sn_xWO_y$ , unde  $x$  și  $y$  sunt numere pozitive.

[0013] In etapa a) precursorul de tungsten este o sare, oxid sau complex de tungsten, ales de preferat din oxid de tungsten  $WO_x$  ( $0 < x \leq 3$ ), cloruri, fluoruri, bromuri de tungsten  $WCl_x$ ,  $WF_x$ ,  $WBr_x$  ( $0 < x \leq 6$ ), oxiclururi de tungsten, hexacarbonil de tungsten, fosfotungstenat de amoniu sau sodiu, sau alți compuși de tungsten care prin încălzire la temperaturi de până  $600^\circ C$  produc oxizi



de tungsten. Similar, precursorul de staniu este o sare, oxid sau complex de staniu (II) sau (IV), ales de preferat din oxid stanic sau stanos, cloruri, fluoruri, bromuri, fosfați, azotați stanice sau stanoase, oxiclорuri 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 fulerene, carbon mezoporos sau compuși care generează acești compuși prin încălzire, de exemplu carbohidrați, celuloză, compuși polimerici.

[0014] 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 operații de amestecare în soluție ca evaporare, impregnare, extrudare în topitură sau liofilizarea unor soluții de precursori.

[0015] În etapa b), atmosfera inertă se realizează prin suflarea în reactorul de reducere carboterică a unui gaz sau amestec gazos care nu conține oxigen sau halogeni, de preferat 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 800-1200 °C. Timpul de reacție depinde de caracteristicile reactorului, fiind cuprins între 1 minut și 48 ore, de preferat între 5 minute și 8 ore.



[0016] 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 domeniu ca generare *in situ*.

[0017] In etapa c), înlăturarea nanoparticulelor de staniu are loc prin dizolvarea acestora în mediu acid, la pH între 0 și 3. Acidul mineral puternic, fără caracter oxidant este ales de preferat dintre acid clorhidric, bromhidric, iodhidric, fluoroboric, sulfamic, fluorosilicic, hexafluorofosforic sau difluorofosforic. Dispersarea are loc prin punerea în contact a materialului solid nanocompozit cu soluția de acid mineral, cu sau fără agitare mecanică, pentru 1 minut - 48 ore, de preferat 5 minute - 8 ore.

[0018] Etapa d) se realizează prin tehnicile uzuale de separare a unui solid dintr-o suspensie, de exemplu filtrare, centrifugare sau decantare.

[0019] In etapa opțională e), materialul nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten obținut la punctul d) poate fi spălat cu apă, amestecuri apoase cu solvenți organici sau solvenți organici. Solvenții organici pot consta de exemplu în metanol, etanol, acetonă sau alți alcooli organici. Atât soluția rezultată la punctul d) cât și cea rezultată la punctul e), conținând ioni de staniu dizolvați pot fi refolosite în procedura de obținere a materialelor, în etapa a).

[0020] Inventatorii au descoperit că prin reducerea carbotermică 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 *in situ* sau în prezența de compuși de tungsten sau staniu, se obține neașteptat un material



*MTR*



nanocompozit ce conține ca fază principală W-C semicarbura de tungsten și staniu metalic. În mod surprinzător, prezența tungstanatului de staniu înlătură formarea altor carburi de tungsten cu excepția semicarburii  $W_2C$ , iar semicarbura de tungsten cât și staniu metalic se obțin direct la dimensiuni nanometrice ( $<100$  nm) fără a necesita alte tratamente de purificare sau separare.

[0021] Avantajele aduse de procedeul prezentat în invenție includ:

- 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.
- Obținerea 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 cu necesarul stoichiometric pentru reacția de reducere carbotermică, de preferat la raport molar C: (W+Sn) între 4 și 50.
- Folosirea unor temperaturi mult mai mici (800-1200 °C) decât cele necesare sintezei din elemente (1250-2700 °C)
- Procedeul 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 și resurse.
- Procedeul ce folosește doar substanțe și materiale ieftine și abundente, și care nu necesită folosirea de catalizatori pe bază de metale nobile.

[0022] Pentru susținerea invenției sunt prezentate următoarele figuri:

- Figura 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 în masa de reacție



A handwritten signature in black ink.

W:Sn:C = 1: b:25, unde b este între 0,1 și 5, și comparație cu difractogramele teoretice pentru Sn, W, CW și W<sub>2</sub>C. Se observă formarea ca fază unică de carbură de tungsten a semicarburii W<sub>2</sub>C pentru toate materialele nanocompozite cu  $b > 0,1$ .

- Figura 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 scanare, obținute folosind un aparat Setaram Labsys Evo. Se observă ca o temperatură de ~1000 °C este suficientă pentru finalizarea reacției de reducere carbotermică.

- Figura 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 difracție pentru tungstanatul de staniu Sn<sub>0,33</sub>WO<sub>3</sub>. Se observă formarea *in situ* a tungstanatului la temperaturi de peste 400 °C.

- Figura 4 prezintă dimensiunile medii ale particulelor de Sn și W<sub>2</sub>C, calculate folosind ecuația lui Scherrer, folosind 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<sub>2</sub>C cu creșterea fracției atomice a carbonului.

## Exemple de realizare

[0023] **Exemplu 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<sub>6</sub> dizolvat în etanol ( $c=60 \text{ gL}^{-1}$ ) și a unei soluții de SnCl<sub>4</sub> dizolvat în etanol ( $c=200 \text{ gL}^{-1}$ ) peste negru de cărbune activat, urmat de



Handwritten signature: MAR

omogenizare prin tratament sub ultrasunete pentru 5 minute. 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 oră. Solidul astfel obținut a fost transferat într-un creuzet de alumina și încălzit cu o viteză de 10 °C/minut până la temperatura de 1200 °C sub flux de azot. Înainte de încălzire, cuptorul a fost menținut la 30 °C timp de 20 minute, sub flux de azot pentru îndepărtarea oxigenului.

[0024] **Exemplu 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, urmat de omogenizare prin tratament sub ultrasunete pentru 5 minute. 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 oră. Solidul astfel obținut a fost transferat într-un creuzet de alumina și încălzit cu o viteză de 10 °C/minut până la temperatura de 1200 °C sub flux de azot. Înainte de încălzire, cuptorul a fost menținut la 30 °C timp de 20 minute, sub flux de azot pentru îndepărtarea oxigenului.

[0025] **Exemplu 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.



A handwritten signature in black ink, appearing to be "NAR".

α-2015--00452-

30-06-2015

4

11

[0026] Materialele nanocompozite ce conține semicarbură de tungsten și staniu metalic sau semicarbură de tungsten au aplicații în procese catalitice și electrochimice.



*Handwritten signature*

## Revendicări

1. Material nanocompozit ce conține nanoparticule de semicarbură de tungsten și staniu metalic, cu dimensiuni între 1-100 nm, obținut prin reducerea carbotermică a unui amestec de tungstat de staniu, carbon sau precursori ai acestora.
2. Material nanocompozit conform revendicării 1, în care raportul initial molar W:Sn este 0,01 și 7.
3. Material nanocompozit conform revendicării 1, în raportul initial molar C: (W+Sn) este mai mare sau egal cu 4.
4. Material nanocompozit conform revendicării 1 în care dimensiunea particulelor este între 10 și 70 nm.
5. Procedeu de sinteză directă a unui material nanocompozit conform oricăreia din revendicările 1-4, care cuprinde etapele:
  - realizare unui amestec de carbon sau precursor al acestuia și compuși de staniu și de tungsten
  - reducerea carbotermică a amestecului sub atmosferă inertă sau vid la temperaturi de 500 – 1500°C, pentru o durată mai mică de 48 de ore.
6. Procedeu conform revendicării 5, în care în timpul reacției de reducere carbotermică este obținut tungstatul de staniu *in situ*, din precursori de staniu și tungsten.
7. Procedeu conform oricăreia din revendicările 5 și 6 în care precursorul de tungsten este o sare, oxid sau complex de tungsten, ales de preferat din oxid de tungsten  $WO_x$  ( $0 < x \leq 3$ ), cloruri, fluoruri, bromuri de tungsten  $WCl_x$ ,  $WF_x$ ,  $WBr_x$  ( $0 < x \leq 6$ ), 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; precursorul de staniu este o sare, oxid sau complex de staniu (II) sau (IV), ales de preferat din oxid stanic sau stanos, cloruri, fluoruri,



A handwritten signature in black ink.

bromuri, fosfați, azotați stanice sau stanoase, oxicloriguri de staniu, sau alți compuși de staniu care prin încălzire la temperaturi de până 600°C produc oxizi de staniu sau staniu metalic; precursorul de carbon este carbon elementar, grafit, oxid de grafit, grafenă, nanotuburi sau fulerene, carbon mezoporos sau compuși care generează acești compuși prin încălzire, de exemplu carbohidrați, celuloză, compuși polimerici.

8. Procedeu conform oricăreia din revendicările 5 – 7 în care reacția carbotermică are loc la temperaturi de 800 – 1200 °C.

9. Material nanocompozit ce conține semicarbură de tungsten și carbon, obținut prin înlăturarea staniului din oricare material conform revendicărilor 1-4.

10. Procedeu de obținere a materialului conform revendicării 9 care cuprinde etapele:

- dispersarea unui material conform oricărei revendicări 1-4 într-un acid puternic, neoxidant sau o soluție a acestuia.

- recuperarea materialului rezultat.

11. Procedeu conform revendicării 10 în care acidul puternic neoxidant este acid clorhidric, bromhidric, iodhidric, fluoroboric, sulfamic, fluorosilicic, hexafluorofosforic sau difluorofosforic.

12. Utilizarea materialului nanocompozit conform oricărei revendicări 1-4 sau 9 ca și catalizator.

13. Utilizarea materialului nanocompozit conform oricărei revendicări 1-4 sau 9 în aplicații electrochimice.



A handwritten signature in black ink, appearing to be "MFR".

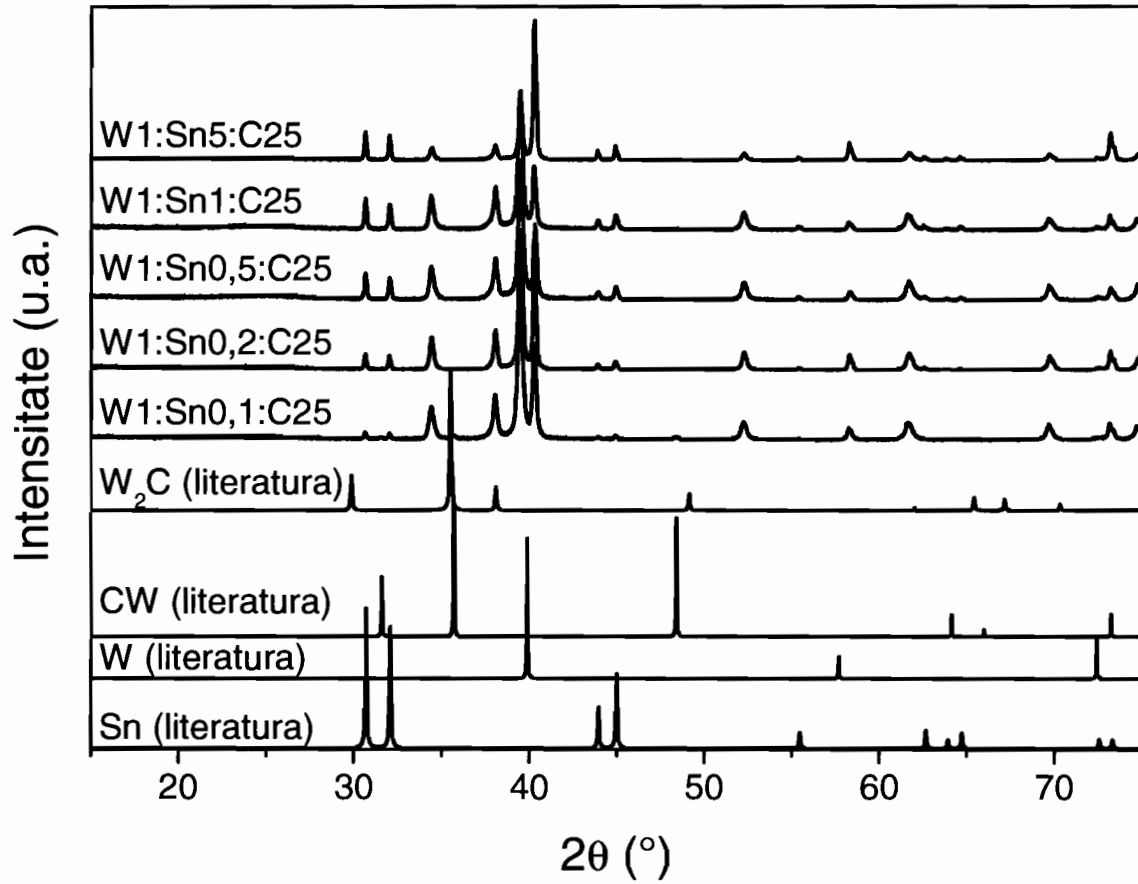


Figura 1.



Handwritten signature or initials, possibly "MTR".

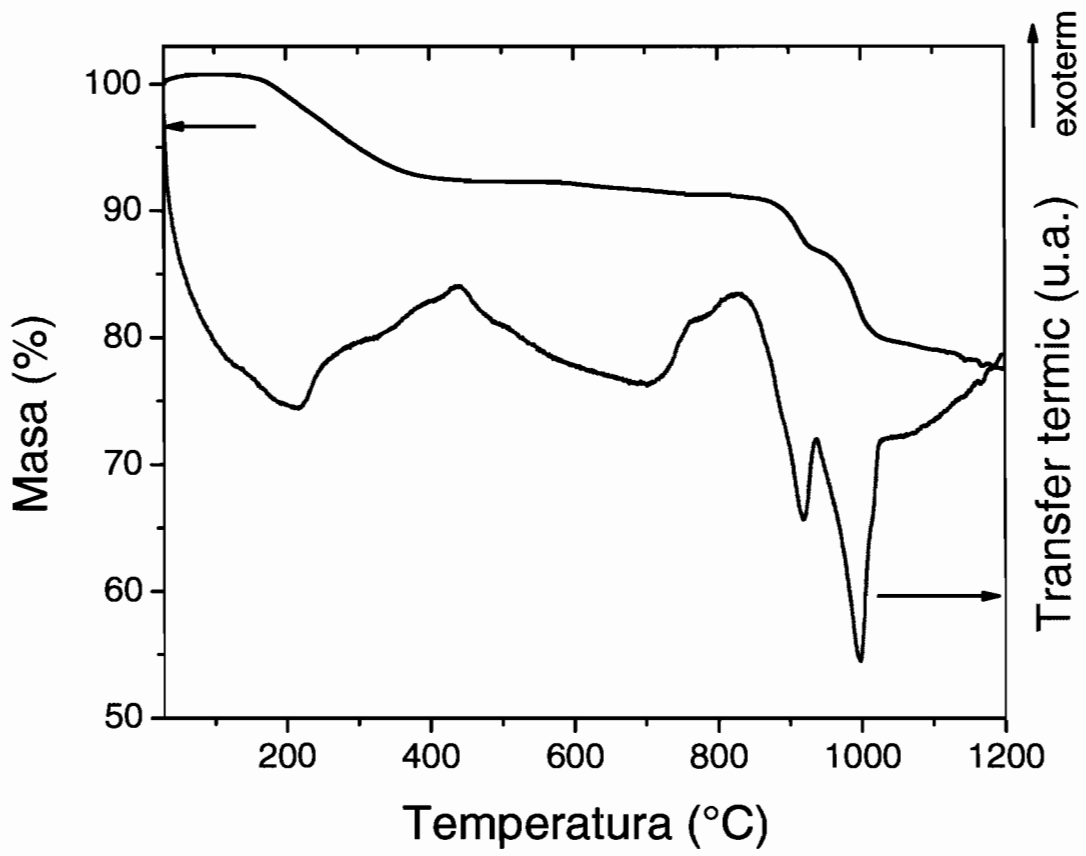


Figura 2.





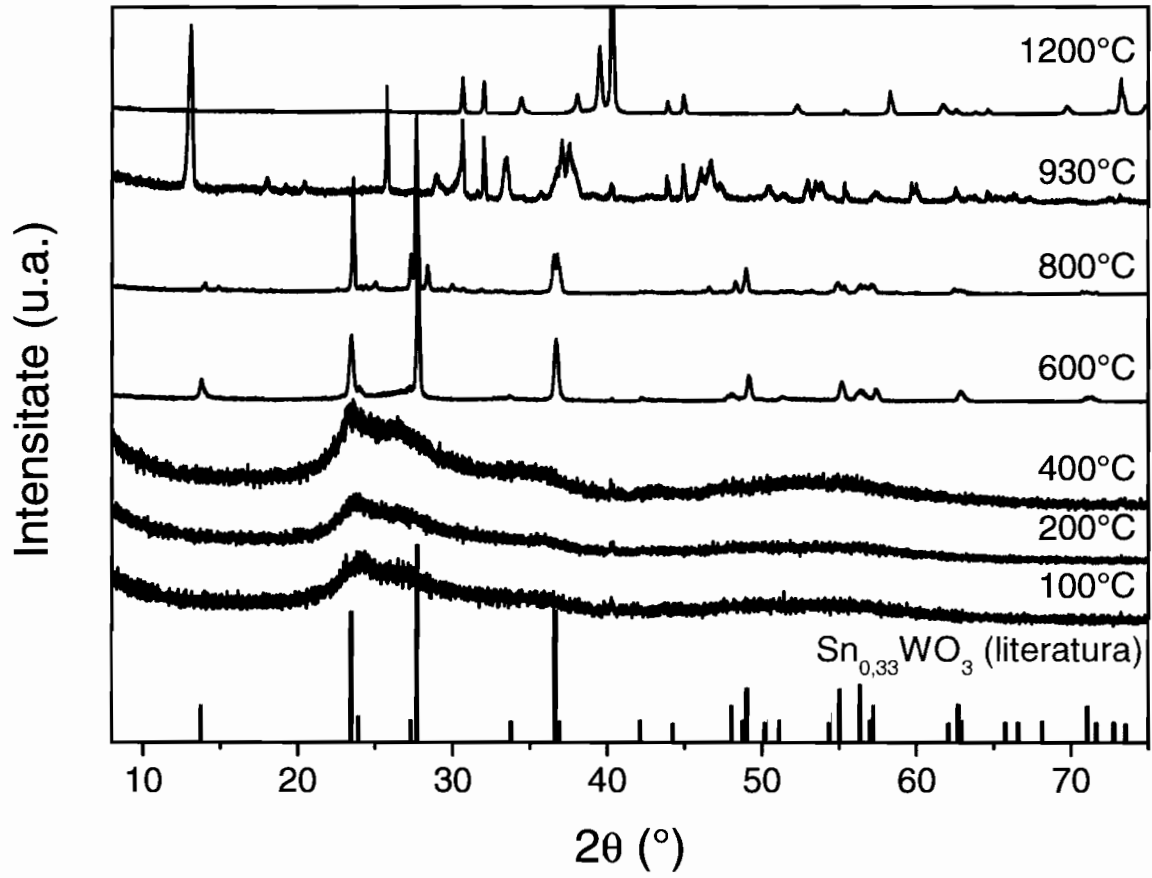


Figura 3.



A handwritten signature in black ink, appearing to be "MAR".

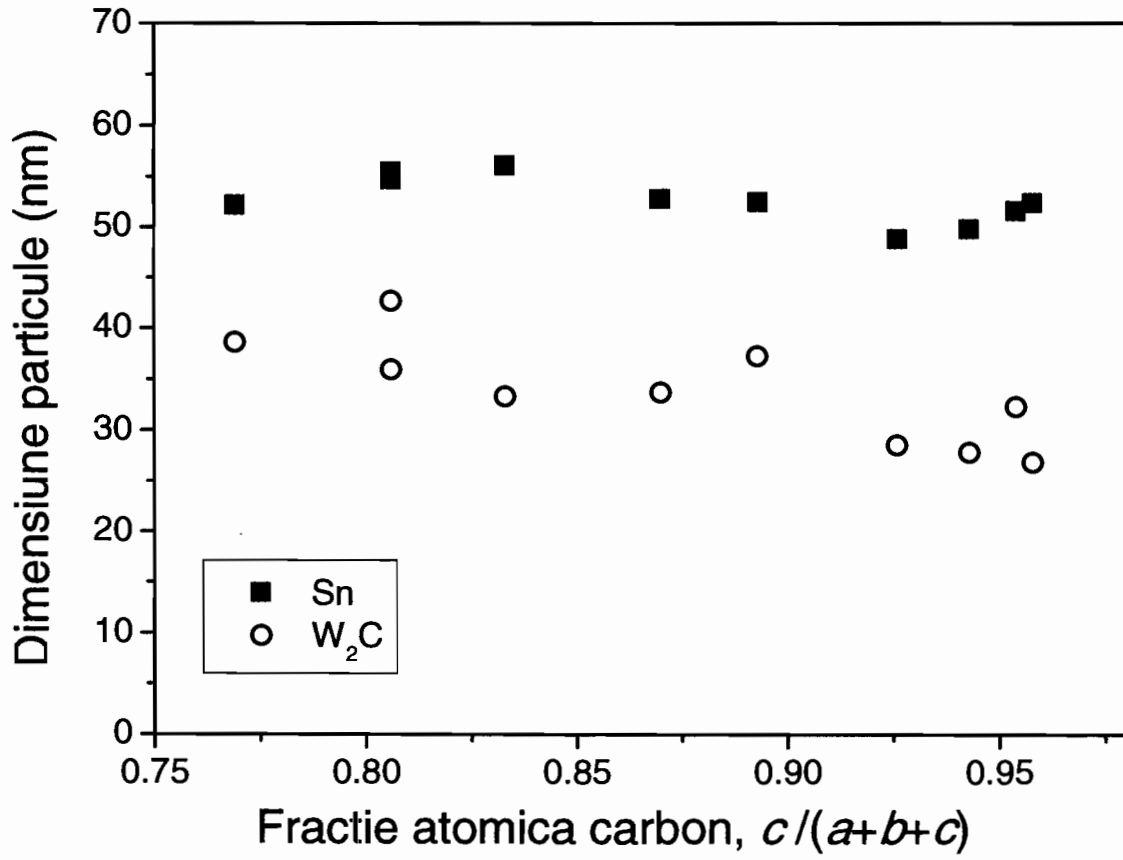


Figura 4.



*WAR*