



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00698

(22) Data de depozit: 19/11/2021

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. 6/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE
MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SOMACESCU SIMONA, STR.AVRIG,
NR.9-19, BL.U1, SC.2, ET.7, AP.65,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

• CULIȚĂ DANIELA CRISTINA,
ȘOS. PANTELIMON, NR.256, BL.53, SC.A,
AP.42, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• OSICEANU PETRE, STR.TOMIS NR.8,
BL.H3, ET.4, AP.18, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MORENO JOSE MARIA CALDERON,
STR.CRÂNGULUI, NR.9-11, AP.2,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• DASCALU MYRELLA-IZABELLA,
ALEEA CÂMPUL CU FLORI, NR.8, BL.D24,
SC.B, ET.1, AP.20, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE MATERIALE MEZOPOROASE
PE BAZĂ DE SnO_2 - WO_3 PENTRU PILELE DE COMBUSTIE
CU ELECTROLIT POLIMER (PEMFC)**

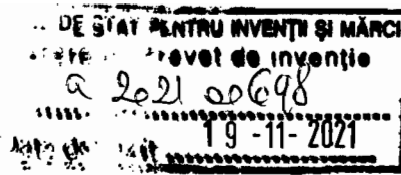
(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale oxidice mezoporoase pe bază de SnO_2 - WO_3 pentru pile de combustie cu electrolit polimer (PEMFC) și la un procedeu de obținere a acestora. Materialele oxidice mezoporoase conform invenției sunt materiale tip SnO_2 - WO_3 impregnate cu Pd și Ru cu dimensiunea particulei cuprinsă între 20...60 nm și particule fațetate cu dimensiunea particulei cuprinsă între 50...200 nm, având pori cu un grad ridicat de ordonare cu diametrul porilor cuprins între 4...10 nm, au suprafața specifică cuprinsă în intervalul 94...156 m^2/g , au o distribuție omogenă a metalelor asigurând indexarea într-o simetrie tetragonală tipică SnO_2 formată în principal din ioni de Sn tetravalenți (Sn^{4+}) ceea ce conferă stabilitate în timp și posedă particule de Pd având stări de oxidare multiple și Ru în stare de oxidare redusă. Procedeu de obținere conform

invenției constă în sinteza directă a materialelor oxidice mezoporoase SnO_2 și WO_3 prin dispersarea surfactantului neionic în apă distilată, adăugarea precursorilor anorganici și precipitarea completă a acestora, urmată de un tratament hidrotermal la 160°C timp de 24 ore, precipitatul astfel obținut fiind filtrat, spălat cu apă distilată, uscat la o temperatură de 80°C timp de 12 ore și calcinat la 550°C timp de 8 ore în aer liber, procedeu de sinteză realizând depunerea Pd și Ru prin impregnare și reducere cu hidrazină urmat de tratament termic la 400°C pentru a asigura o interacțiune puternică a Pd și Ru cu matricea oxidică de tip SnO_2 - WO_3 .

Revendicări: 5
Figuri: 11





Descriere

Inventia se refera la procedeul de obtinere al materialelor mezoporoase $\text{SnO}_2\text{-x\%WO}_3$ ($x = 10$ si 30% mol.), $\text{Pd/ SnO}_2\text{-x\%WO}_3$ si respectiv $\text{PdRu/ SnO}_2\text{-x\%WO}_3$. Materialele oxidice conform inventiei sunt materiale care prezinta o structura organizata de mezopori, suprafete specifice mari, distributii inguste ale dimensiunilor porilor si dimensiuni de particula la scara nanometrica. Materialele mezostructurate obtinute pot fi utilizate ca anodi in pilele de combustie cu electrolit polimer (PEMFC). O atentie deosebita se acorda in momentul actual schimbarilor climatice, cresterii populatiei precum si resurselor limitate. Acoperirea necesarului de energie al umanitatii fiara a genera substante toxice sau nocive este o provocare deosebit de importanta. Planul Strategic European pentru Tehnologia Energetica (Planul SET) recunoaste aceasta situatie si subliniaza nevoia din ce in ce mai mare de energie cu emisii reduse de carbon, competitiva din punct de vedere al costurilor si tehnologii eficiente energetic. Ca urmare, dezvoltarea de noi tehnologii bazate pe surse regenerabile resurse devine imperativ in care rolul pilelor de combustie ca surse de electricitate ecologice este inevitabil. Dezvoltarea PEMFC va fi orientata catre aplicatii electronice mici, de preferinta portabile, alimentat cu hidrogen stocat. Deoarece catalizatorii pe baza de platina prezinta o stabilitate electrochimica slaba pe termen lung, dezvoltarea unor noi materiale cu structuri ordonate de mezopori pe baza de $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ decorate cu Pd si Ru, reprezinta o alternativa la anozii platinici. Motivele acestei alegeri sunt justificate de faptul ca paladiul este de aproximativ 50 de ori mai abundent pe Pamant decat platina si in consecinta pretul este mai mic decat cel al platinei. Ruteniul posedea stari libere in jurul nivelului Pd Fermi si poate forma aliaje stabile cu paladiu sau poate fi incorporat in retea cu diverse stari de valenta. Ruteniul se gaseste in cantitate mare pe Pamant si este mult mai ieftin comparativ cu alte metale nobile. Wolframul, fie incorporat in retea de SnO_2 fie prezent ca faza secundara de WO_3 sau in stari de oxidare inferioare (stare de oxidare $< 6+$) confera rezistenta sporita fata de otravirea cu CO in timpul proceselor catalitice pe partea anodica in celulele de combustie, unde are loc oxidarea hidrogenului.

In brevetul **CN110002549A** este descrisa metoda de obtinere a unui strat catalitic de tip $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ /nano grafit pentru un anod preparat pe o plasa de Ti negru pentru degradarea apelor uzate. Metoda de obtinere a stratului catalitic cu compozitia mai sus mentionata are loc in mai multe etape: i) prepararea nano-grafitului are loc printr-o reactie de oxidare a grafitului cu acid percloric si permanganat de potasiu in timp ce grafitul expandat se obtine in urma unui tratament



de stripare termica intr-un cuptor cu microunde timp de 20s urmat de un proces de ultrasonicare timp de 12 in vederea obtinerii dimensiunilor nanometrice. ii) compozitul SnO₂-WO₃/nano-grafit a fost preparat prin metoda co-precipitarii folosind clorura de Sn si wolframat de amoniu ca si precursori anorganici pentru Sn si W. SnCl₂•2H₂O a fost dizolvata in etanol absolut iar dupa 3h de agitare enrgica a fost adaugata pulberea de grafit. O solutie de wolframat de amoniu si polivinilpirolidonia (PVP) a fost adaugata iar solutie rezultata a fost tratata termic la 180 ° C timp de 3 ore. Solidul a fost separat, uscat la 60 ° C si tratat termic la 450 °C timp de 4 ore in vederea definitivarii structurilor cristaline de SnO₂ si WO₃. Ultima etapa din procedeul de obtinere a constat in macinarea pulberii obtinute, spalarea cu apa si etanol de multe ori si uscarea la 60°C pentru a obtine un material compozit SnO₂-WO₃/nano grafit

In brevetul **KR101104215B1•2012-01-10** este descrisa obtinerea unui material senzitiv de tip SnO₂ / WO₃ utilizat pentru fabricarea unui senzor pentru detectia hidrogenului sulfurat. Conform inventiei in senzorul de gaz dezvoltat, materialul senzitiv este un semiconductor de oxid metalic cu WO₃ si SnO₂ utilizati ca suportii pentru depunerera deverselor metale catalitic active. In brevetul mai sus mentionat, WO₃ a fost sintetizat printr-o metoda sol-gel. 0,01 moli clorura de wolfram au fost dizolvati in 0,1 L de alcool etilic (aldrich) sub agitare energica la 70°C timp de 36 de ore pentru ca in final sa se obtina o solutie omogena de de W (OC₂H₅)₆. Pulberea de gel W(OH)₆ a fost precipitata folosind NH₄OH ca agent de precipitare la un pH in jur de valoarea 5. Pentru spalarea precipitatului s-a folosit solutie apoasia de NH₃NO₃, apa distilata si etanol pentru a indeparta ionii de Cl ramasi in precipitat. Indepartarea completa a ionilor de clor a fost confirmata prin reactia cu o solutie de AgNO₃. Precipitatul obtinut a fost uscat la 100°C timp de 12 ore si calcinat la 500 °C pentru a se stabliza o structura nao-cristalina stabila de WO₃. SnO₂ comercial a fost utilizat in procesul de fabricare al senzorului in vederea stabilizarii caracteristicilor electrice ale materialului senzitiv. In vederea cresterii performantei senzitive metale tranzitionale precum Pd, Pt, Ru (1 pânia la 5% procente de masa) au fost depuse pe suportii oxidici care contineau SnO₂ si WO₃ prin impregnare. Pentru impregnare.

Brevetul **KR100853086B1•2008-08-19** prezinta metoda de sinteza a unor nanocristale si oxizi metalici, ca de exemplu din TiO₂, ZnO, SiO₂, SnO₂, WO₃, Ta₂O₃, BaTiO₃, BaZrO₃, ZrO₂, HfO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrSiO₄, Fe₂O₃, Fe₃O₄ folosind diferiti agenti tensioactivi. Compozitul de tip oxidic cu structura nanocristalina conform revendicarii 1, se obtine prin utilizarea unui surfactant hidrofil, iar celialalt este un agent activ de suprafa de tip alchilamina.



Conform revendicarii nr. 2 surfactantul hidrofil este cel puțin un compus reprezentat prin următoarea formula **An- (Rm) –BI** cu A selectat din grupul constând dintr-o grupare tiol, o grupare amino, o grupare acid carboxilic, o grupare acid fosfonic, o grupare oxid de fosfinia, o grupare nitril și o grupare tiocianat; B este selectat din grupul constând dintr-o grupare hidroxil, o grupare acid carboxilic, o grupare amino, o grupare acid fosfonic și o grupare acid sulfonic iar R este cel puțin un membru selectat din grupul constând din grupări hidrocarburi cum ar fi alchil și arii, polieter, etilen oxid și propilen oxid; n și l sunt fiecare un număr întreg de 1 sau mai mult, m este un număr întreg cuprins între 1 și 22. De asemenea, surfactantul alchilamina este selectat din grupul constând din monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamin, izopropilamina, diizopropilamin, butilamina, di-n-propilamin, tri-n-propilamina, monopropilamin, n-butilamina, dibutilamin, di-tert-butilamina, ciclohexilamina, dicitlohexilamina, octilamina, dodecilamina, hexadecilamina, dimetilaminoetilamina, N-etiletildiamina, N, N-dimetil-1,3-propandiamina și amestecuri ale acestora.

Brevetul **CN109975367A** descrie metoda de obținere a materialului oxidic de tip WO_3-SnO_2 cu morfologie de tip sferă pentru a fi folosit ca senzor pentru detectia acetonei. Procedura se are la baza puncte cuantice modificate de Ag și constă în dispersarea a 1,35908 g de wolfram de sodiu dihidrat, 0,5334 g de stannat de sodiu trihidrat și 20 g de glucoză în apă, urmată de tratamentul hidrotermal în domeniul de temperatură 160 - 190 ° C; produsul obținut după tratamentul hidrotermal a fost calcinat la 600 °C timp de 4 ore. Pulberea obținută, cu o morfologie de tip sferă la scară nanometrică și dimensiunea sferei mai mică de 60 nm s-a folosit pentru fabricarea stratului sensibil. Astfel, aceasta a fost adăugată peste o soluție de puncte cuantice de Ag și menținută la 70 ° pentru 12h, pulberea rezultată având dimensiune de puncte cuantice modificate de asemenea mai mică de 60 nm. Metoda de preparare a unui material pulbere de detectare a gazului din nanosferă solidă WO_3-SnO_2 de mai puțin de 60 nm pe baza modificării punctului cuantic Ag conform revendicării 2, în care soluția punctului cuantic Ag este obținută printr-o metoda care cuprinde următoarele etape: 0,4 mmol de pulbere de $AgNO_3$ a fost dizolvată în 20 ml apă deionizată. După sonicare timp de 2 minute, a fost ținut în repaus timp de 10 minute. Apoi, s-a adăugat încet, în picături, o soluție apoasă de amoniac 2% și soluția a fost menținută într-o stare de agitare ușoară până la precipitare.



Procedeul de sinteza conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- ✓ Procedeul de obtinere rezolva cu succes probleme aparute in cadrul metodelor clasice, precum co-precipitarea unde se obtin materiale cu care nu au o porozitate ordonata si poseda particule mari aglomerate sub forma unor clusteri, permitand printr-o sinteza directa hidrotermala prepararea unor materiale oxidice foarte bine organizate din punct de vedere textural cu omogenitate ridicata a elementelor chimice.
- ✓ structura de mezopori ofera o suprafata specifica mare, are distributii inguste si uniforme ale dimensiunilor porilor si asigura astfel un transfer de masa imbunatatit al reactantilor si produsilor de reactie, asa cum este necesar in cazul anozilor pilelor de combustie PEMFC . Figurile 1-3 prezinta izotermele de adsorbție-desorbție de azot precum si distributia dimensiunilor porilor, acestea fiind tipice pentru materialele mezoporoase in acord cu clasificarea IUPAC (izoterme de tip IV- dupa clasificarea IUPAC)
- ✓ reducerea dimensiunilor de particula obtinandu-se nanomateriale.
- ✓ reducerea costurilor de preparare in ceea ce priveste atat procedeul usor de obtinere dar si compozitia materialelor care pot functiona ca anozii in pilele de combustie (PEMFC)

Modificarea oxidului de staniu cu cantitati diferite de W (10 si 30 mol%), a condus la formarea unor materiale mezoporoase foarte bine organizate cu suprafete specifice mari, peste 100 m²/g (si distributii relativ inguste ale dimensiunilor porilor. Cresterea continutului de W a favorizat o dezvoltare bimodala a dimensiunilor porilor. 10 mol.% W conduce la o distributie uniforma si ingusta de pori (~7 nm), in timp ce triplarea continutului de W favorizeaza formarea porilor mai largi, avand un diametru mediu ~10 nm. Dupa depunerea Pd si Ru materialele isi mentin structura de mezopori insa modificari apar la distributia dimensiunilor porilor. Datele texturale obtinute din masuratorile de adsorbție/desorbție de azot sunt prezentate in Tabelul 1.

Tabel 1. Sumarizarea datelor texturale

<i>Proba</i>	<i>Notatie proba</i>	Informatii texturale din adsorbție/desorbție de azot
<i>SnO₂-10%WO₃</i>	<i>Sn10W</i>	Suprafata BET: 120m ² /g Diametrul mediu al porilor: 7 nm
<i>SnO₂-30%WO₃</i>	<i>Sn30W</i>	Suprafata BET: 150m ² /g Diametrul mediu al porilor: 6 si 10 nm
<i>Pd/ SnO₂-10%WO₃</i>	<i>Pd/Sn10W</i>	Suprafata BET: 156.8156 m ² /g Suprafata micropori: 7.8402 m ² /g

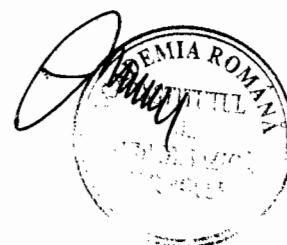


		Diametrul mediu al porilor: 5 nm si 10nm
<i>PdRu/ SnO₂-10%WO₃</i>	<i>PdRu/Sn10W</i>	Suprafata BET: 94.7031 m ² /g Suprafata micropori: 2.8069 m ² /g Diametrul mediu al porilor: 7 nm
<i>Pd / SnO₂-30%WO₃</i>	<i>Pd/Sn30W</i>	Suprafata BET: 110.6688 m ² /g Suprafata micropori: 2.3115 m ² /g Diametrul mediu al porilor: 7 nm
<i>PdRu/ SnO₂-30%WO₃</i>	<i>PdRu/Sn30W</i>	Suprafata BET: 114.7054 m ² /g Suprafata micropori: 6.2763 m ² /g Diametrul mediu al porilor: 5 nm si 10 nm

Izotermele de adsorbție/desorbție de azot prezentate în figurile 1-3 evidențiază formarea structurilor de mezopori, cu izoterme de tip IV, tipice materialelor mezoporoase, în acord cu clasificarea IUPAC. Creșterea temperaturii conduce la o scădere a suprafeței specifice însoțită de o lărgire a dimensiunilor porilor.

Morfologia materialelor mezoporoase a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) (Figurile 4-9). Materialele mezoporoase SnO₂-10%WO₃ prezintă o rețea poroasă formată din nanoparticule fine, în timp ce SnO₂-30%WO₃ prezintă o microstructură asemănătoare unui burete, cu microcanale, susținută de un cadru poros format din nanoparticule constitutive cu dimensiuni sub 20 nm. Materialele mezoporoase impregnate cu Pd comportă nanocristale metalice de Pd de dimensiuni omogene și echiaxiale, de dimensiuni 60 ± 20 nm, care acoperă substratul suportul SnO₂-10%WO₃. Se observă depunerea unor clustere de nanocristale metalice mici Pd, cu dimensiuni sub 20 nm, pe suportul SnO₂-30%WO₃. Materialele mezoporoase pe care s-a depus Pd și Ru posedă cristale fatetate de Ru cu dimensiuni cuprinse în intervalul 50-200 nm, alături de nanoparticule de Pd.

Chimia suprafeței materialelor mezoporoase a fost investigată prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS). Metoda de analiză a compoziției atomice și a chimiei speciilor atomice aflate pe suprafața probelor (< 10nm) s-a făcut cu ajutorul unui echipament PHI Quantera (USA-JAPAN). Nivelul vidului în camera de analiză este 10⁻¹⁰ Torr, iar radiația folosită este linia AlK monocromatizată situată la 1486.6 eV. **Calibrarea** măsurătorilor XPS s-a efectuat în zona energiilor de legătură precum și în intensitate folosind următorul set de radiații:



Au4f, Ag 3d si Cu2p. **Calibrarea interna** s-a realizat folosind linia C1s = 284.8 eV ce rezulta din adsorbtia hidrocarburilor din mediul inconjurator.

In figura 10 sunt prezentate spectrele XPS de inalta rezolutie suprapuse (a-d) pentru materialele mezoporoase impregnate cu Pd si Ru: Pd/Sn10W, Pd/Sn30W, PdRu/Sn10W, PdRu/Sn30W. Toate elementele introduse din precursori anorganici au fost detectate pe suprafata. Ru a fost detectat pe suprafata in forma redusa (Ru^{2+} la ~ 281 eV) pentru probele continand Ru. Sn a fost detectat in principal ca Sn^{4+} din reseaua tetragonala de SnO_2 cu exceptia probei PdRu/Sn30W, care prezinta o pondere mica de Sn in forma redusa (Sn^{2+}), fapt confirmat de asimetria mai pronuntata spre energii de laegatura mai mici (fig. 10b). W este prezent pe suprafata in principal ca W^{6+} incorporat in retea ($\text{W}4f_{7/2}$ ~ 35.6 eV), pentru toate materialele mezoporoase. Exceptie face de asemenea proba mai sus mentionata. Asa cum se poate observa in fig.10c, spectrul de inalta rezolutie W4f pentru aceasta proba se prezinta sub forma de banda, acest lucru indicand prezenta unor specii chimice de W diferite. Figura 10e, evidentiaza speciile chimice de W obtinute in urma procesului de deconvolutie. Chimia Pd este evidentiata in Fig 11 (a-d) toate speciile chimice fiind asignate in urma procesului de deconvolutie: 1 = Pd^0 ; 2 = Pd^{1+} , 3 = Pd^{2+} ; 3 = Pd^{4+}

Procedeeul de sinteza conform inventiei, presupune sinteza directa asociata cu tratamentul hidrotermal si depunerea prin impregnare a unor metalelor tranzitionale si consta in patru etape determinante asupra structurii poroase si a gradului sau de organizare.

Etapa I: dispersarea surfactantului neionic in apa distilata proces in vederea obtinerii unei solutii micelare

Etapa II: ancorarea inilor de Sn si W, introdusi din solutiile apoase ale precursorilor anorganici, in micellele formate

Etapa III: precipitarea ionilor de Sn si W cu acid sulfuric concentrat

Etapa IV. Aplicarea unui tratament hidrotermal la o temperatura de 160 °C timp de 24h. Precipitatul obtinut a fost filtrat si spalat cu apa distilata, uscat la 80 °C timp de 12 ore si calcinat la 550 °C timp de 8h in aer.

Etapa IV. Depunerea Pd si Ru prin impregnare cu solutiile precursorilor anorganici (azotat de Pd si azotat nitrozil de Ru) si reducerea ulterioara cu hidrazina in vederea obtinerii speciilor de Pd si Ru in stare redusa. In final pulberea rezultata este tratata termic la 400 °C pentru a asigura o interactie puternica a Pd si Ru cu matricea oxidica.



Se dau in continuare cateva exemple de realizare a inventiei:

Exemplul 1. Suporti oxidici de tip 90%SnO₂-10%WO₃ utilizand surfactant neionionic (Brij 52)

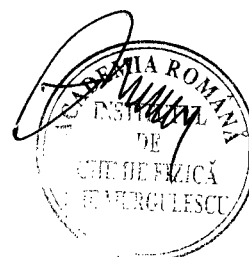
3 g surfactant neionic (Brij 52) este dispersat in 100 ml apa distilata, sub agitare puternica la temperatura camerei, sub agitare puternica. Dupa 4h de agitare se adauga se adauga precursorii anorganici 4.95g SnCl₄ hidratata si respectiv 0.54 g (NH₁₀)W₁₂O₄₁, si se continua agitarea timp de 2h. Se regleaza pH-ul la valoarea 2 cu o acid sulfuric concentrat pentru precipitarea completa a ionilor de Sn si W si se continua agitarea timp de 2h. Amestecul obtinut este incarcat intr-o autoclava, pentru tratamentul hidrotermal si este lasat la temperatura de 150 °C, timp de 24 ore. Precipitatul obtinut astfel este filtrat si splalat cu apa distilata, uscat la temperatura de 80 °C, timp de 12h, apoi calcinat la 550 °C timp de 8h in aer, pentru definitivarea structurii cristaline si poroase.

Exemplul 2. Suporti oxidici de tip 70%SnO₂-30%WO₃ utilizand surfactant neionionic (Brij 52)

3 g surfactant neionic (Brij 52) este dispersat in 100 ml apa distilata, sub agitare puternica la temperatura camerei, sub agitare puternica. Dupa 4h de agitare se adauga se adauga precursorii anorganici 3.8g SnCl₄ hidratata si respectiv 1.6 g (NH₁₀)W₁₂O₄₁, si se continua agitarea timp de 2h. Se regleaza pH-ul la valoarea 2 cu o acid sulfuric concentrat pentru precipitarea completa a ionilor de Sn si W si se continua agitarea timp de 2h. Amestecul obtinut este incarcat intr-o autoclava, pentru tratamentul hidrotermal si este lasat la temperatura de 150 °C, timp de 24 ore. Precipitatul obtinut astfel este filtrat si splalat cu apa distilata, uscat la temperatura de 80 °C, timp de 12h, apoi calcinat la 550 °C timp de 8h in aer, pentru definitivarea structurii cristaline si poroase.

Exemplul 3. Pd depus pe suporti oxidici de tip 90%SnO₂-10%WO₃

Pentru depunerea Pd se utilizeaza 0.5 g pulbere oxidica 90%SnO₂-10%WO₃. 0.1 g azotat de paladiu (PdNO₃)₂ se dizolva in 1 ml apa iar solutia de Pd se adauga peste pulberea oxidica. Pentru o dispersare foarte buna a Pd, pulberea impregnata este tratata timp de 5 minute intr-o baie de ultrasunete. Pulberea astfel impregnata cu precursorul de Pd este tratata cu 3 ml de hidrazina,



in vederea reducerii ionilor de Pd^{2+} la Pd metalic (Pd^0). Se lasa pana a doua zi la temperatura camerei, dupa care se usuca in etuva la $80\text{ }^\circ\text{C}$ si $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Exemplul 4. Pd depus pe suporti de tip $70\%\text{SnO}_2\text{-}30\%\text{WO}_3$

Pentru depunerea Pd se utilizeaza 0.5 g pulbere oxidica $70\%\text{SnO}_2\text{-}30\%\text{WO}_3$. 0.1 g azotat de paladiu (PdNO_3)₂ se dizolva in 1 ml apa iar solutia de Pd se adauga peste pulberea oxidica. Pentru o dispersare foarte buna a Pd, pulberea impregnata este tratata timp de 5 minute intr-o baie de ultrasunete. Pulberea astfel impregnata cu precursorul de Pd este tratata cu 3 ml de hidrazina, in vederea reducerii ionilor de Pd^{2+} la Pd metalic (Pd^0). Se lasa pana a doua zi la temperatura camerei, dupa care se usuca in etuva la $80\text{ }^\circ\text{C}$ si $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Exemplul 5. Pd si Ru depusi pe suporti de tip $90\%\text{SnO}_2\text{-}10\%\text{WO}_3$

Pentru depunerea Pd se utilizeaza 0.5 g pulbere oxidica $90\%\text{SnO}_2\text{-}10\%\text{WO}_3$. 0.1 g azotat de paladiu (PdNO_3)₂ se dizolva in 1 ml apa iar solutia de Pd se adauga peste pulberea oxidica. Pentru o dispersare foarte buna a Pd, pulberea impregnata este tratata timp de 5 minute intr-o baie de ultrasunete. Ulterior se adauga 2 ml de solutie de nitrat de ruteniu (III) nitrozil dupa care se mai ultrasoniceaza timp de 5 minute. Pulberea astfel impregnata cu precursori de Pd si Ru este tratata cu 3 ml de hidrazina, in vederea reducerii ionilor de Pd^{2+} si Ru^{3+} la Pd respectiv Ru metalic. Se lasa pana a doua zi la temperatura camerei, dupa care se usuca in etuva la $80\text{ }^\circ\text{C}$ si $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Exemplul 6. Pd si Ru depusi pe suporti de tip $70\%\text{SnO}_2\text{-}30\%\text{WO}_3$

Pentru depunerea Pd se utilizeaza 0.5 g pulbere oxidica $70\%\text{SnO}_2\text{-}30\%\text{WO}_3$. 0.1 g azotat de paladiu (PdNO_3)₂ se dizolva in 1 ml apa iar solutia de Pd se adauga peste pulberea oxidica. Pentru o dispersare foarte buna a Pd, pulberea impregnata este tratata timp de 5 minute intr-o baie de ultrasunete. Ulterior se adauga 2 ml de solutie de nitrat de ruteniu (III) nitrozil dupa care se mai ultrasoniceaza timp de 5 minute. Pulberea astfel impregnata cu precursori de Pd si Ru este tratata cu 3 ml de hidrazina, in vederea reducerii ionilor de Pd^{2+} si Ru^{3+} la Pd respectiv Ru metalic. Se lasa pana a doua zi la temperatura camerei, dupa care se usuca in etuva la $80\text{ }^\circ\text{C}$ si $150\text{ }^\circ\text{C}$.



Revendicari

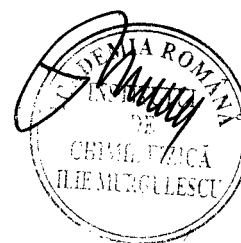
1. Materiale oxidice de tip $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ si impregnate cu Pd si Ru, **caracterizate prin aceea ca** prezinta dimensiuni de particula la scara nanometrica, in principal 20 nm si 60 nm dar si particule fatetate cu dimensiuni cuprinse in intervalul 50-200 nm, pori cu un grad de ordonare ridicat si diametrul porilor cuprins in intervalul 4-10 nm, iar suprafata specifica este de cuprinsa in intervalul 94 -156 m^2/g .

2. Materialele oxidice mezoporoase, conform revendicarii 1, **caracterizate prin aceea ca** au o distributie omogena a metalelor si asigura indexarea intr-o simetrie teragonala tipica SnO_2 , formata in principal din ioni de Sn trivalenti (Sn^{4+}) ceea ce confera stabilitate in timp.

3. Materialele oxidice mezoporoase, conform revendicarii 1, **caracterizate prin aceea ca** posedea particule de Pd avand stari de oxidare multiple si Ru in stare de oxidare redusa.

4. Procedeu de sinteza al materialelor mezoporoase in revendicarile 1 si 2, **caracterizat prin aceea ca** permite sinteza directa si consta in dispersarea surfactantului neionic in apa distilata, adaugarea precursorilor anorganici si precipitarea completa a acestora urmata de tratament hidrotermal la 160 °C timp de 24h. Precipitatul obtinut a fost filtrat si spalat cu apa distilata, uscat la 80 °C timp de 12 ore si calcinat la 550 °C timp de 8h in aer.

5. Procedeu de sinteza al materialelor mezoporoase in revendicarile 1-3, **caracterizat prin aceea ca** permite depunerea Pd si Ru prin impregnare, reducere cu hidrazina si tratament termic la 400 °C pentru a asigura o interactie puternica a Pd si Ru cu matricea oxidica de tip $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$



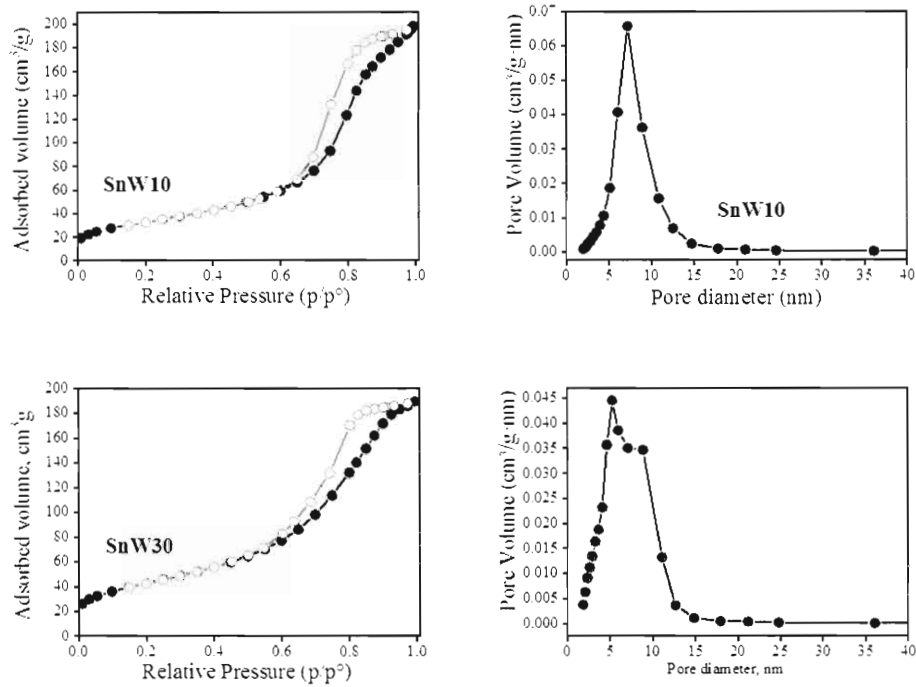
Desene

Figura 1. Izotermele de adsorbție/desorbție de azot și distribuția dimensiunilor porilor pentru probele Sn10W și Sn30W

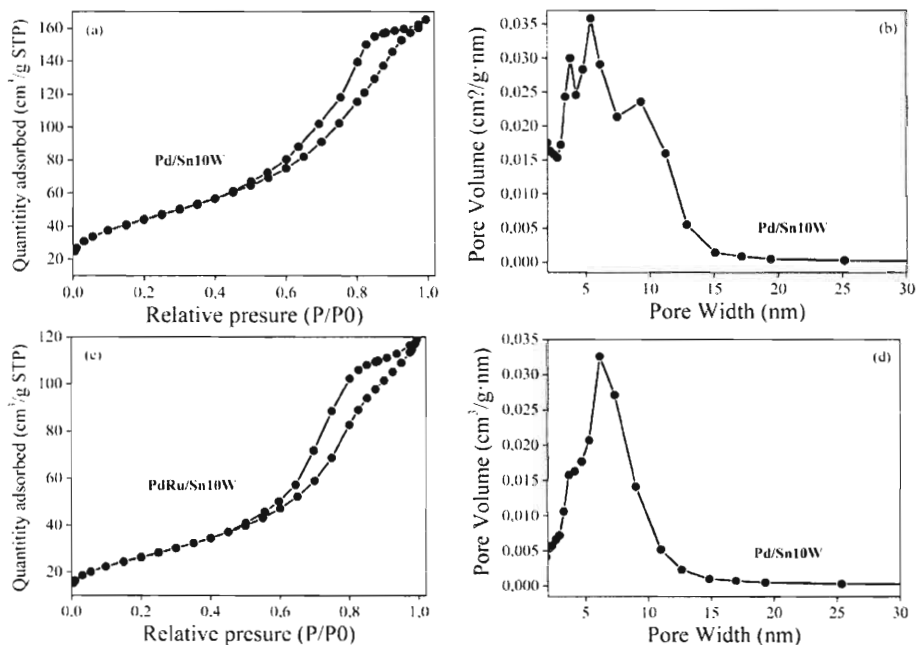


Figura 2. Izotermele de adsorbție/desorbție de azot (a,c) și distribuția dimensiunilor porilor (b,d) pentru probele Pd/Sn10W și PdRu/Sn10W



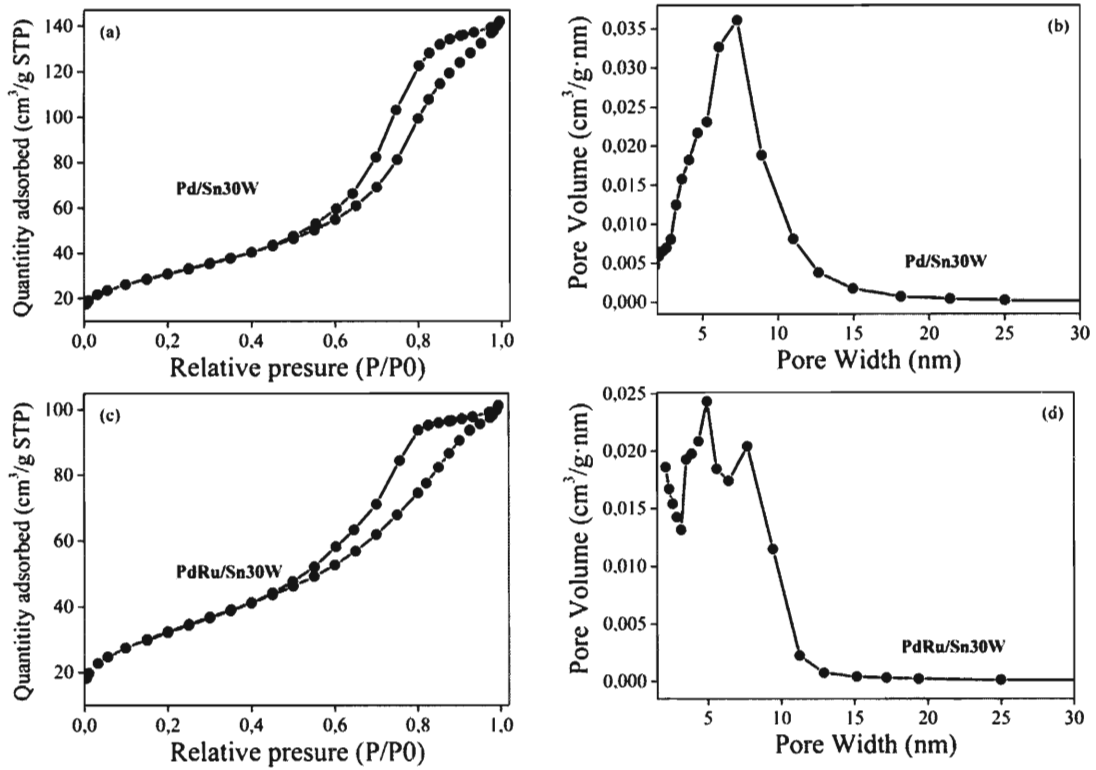


Figura 3. Izotermele de adsorbție/desorbție de azot (a,c) și distribuția dimensiunilor porilor (b,d) pentru probele Pd/Sn30W și PdRu/Sn30W

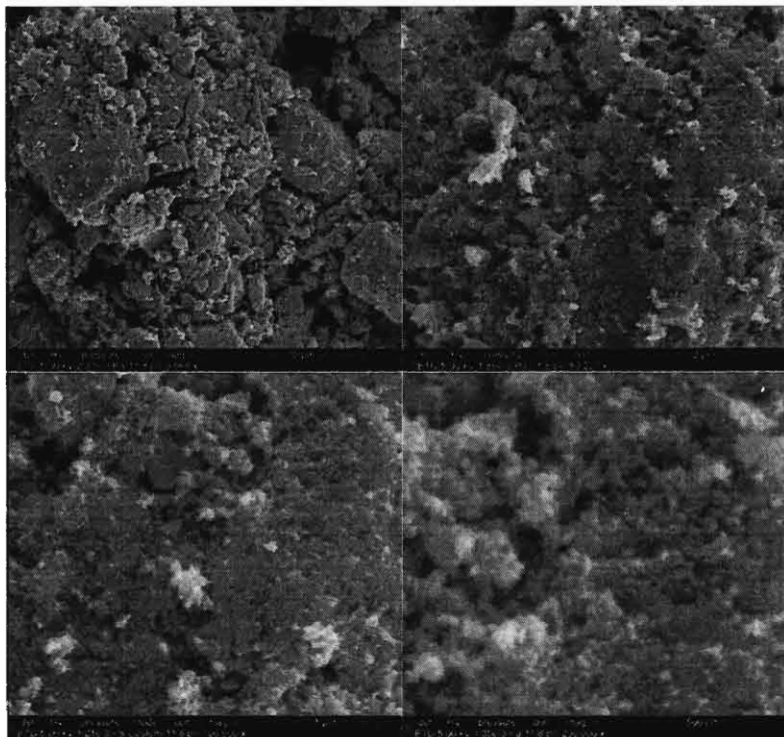


Figura 4. Imaginile SEM pentru Sn10W



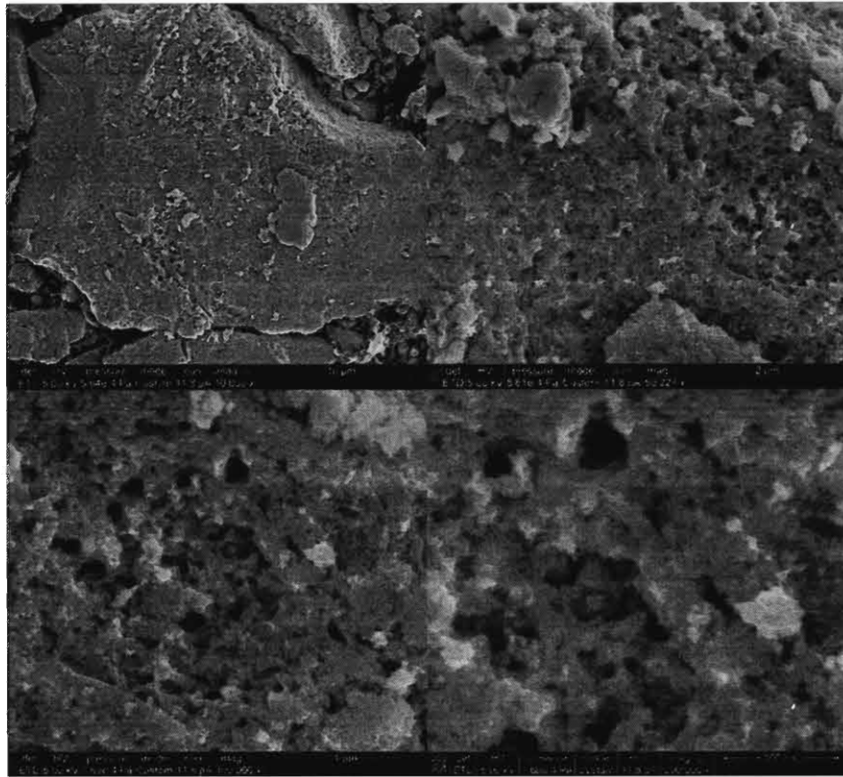


Figura 5. Imaginile SEM pentru Sn30W

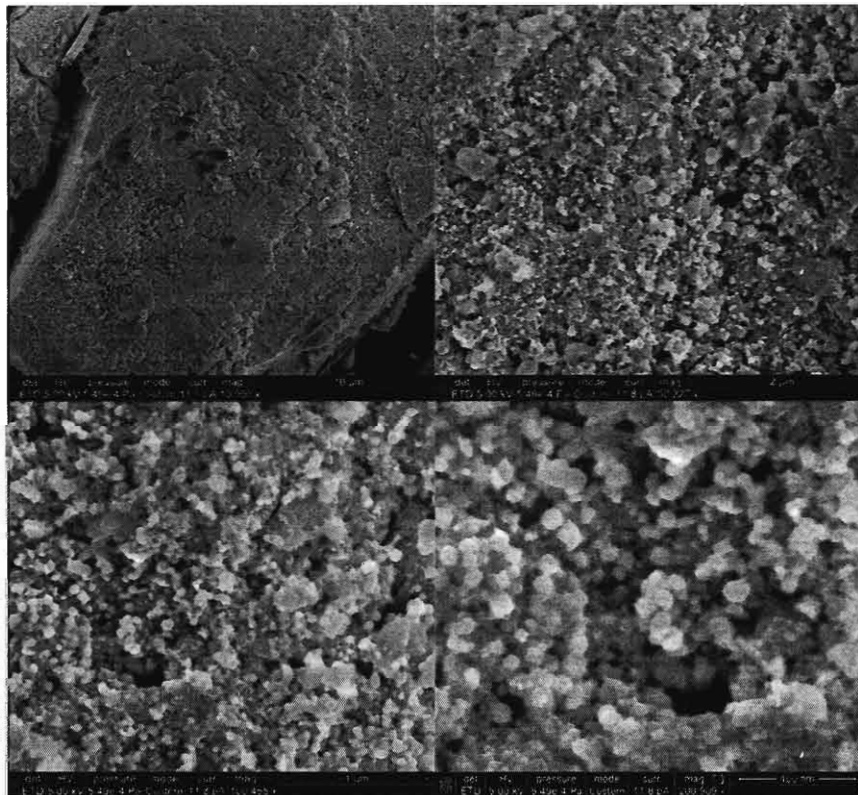


Figura 6. Imaginile SEM pentru Pd/Sn10W



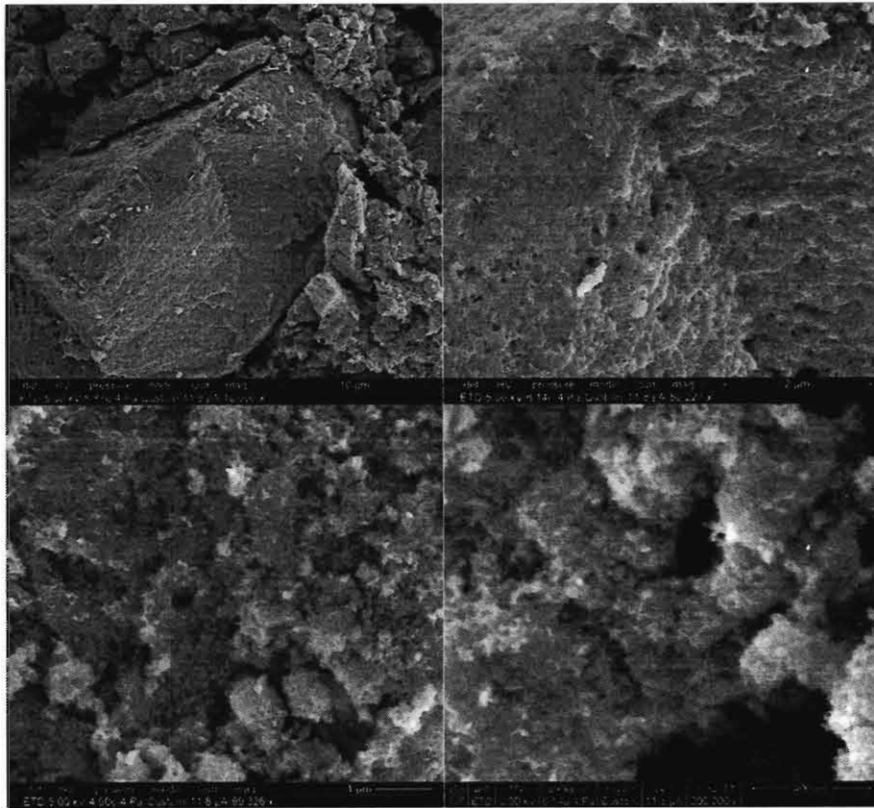


Figura 7. Imaginile SEM pentru Pd/Sn30W

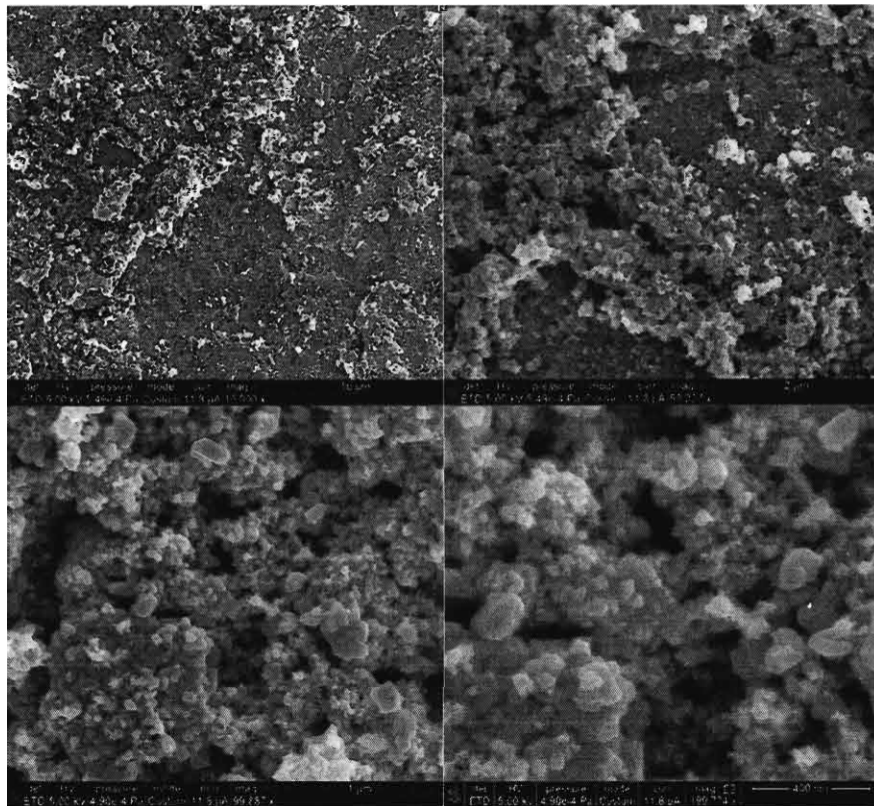


Figura 8. Imaginile SEM pentru PdRu/Sn10W

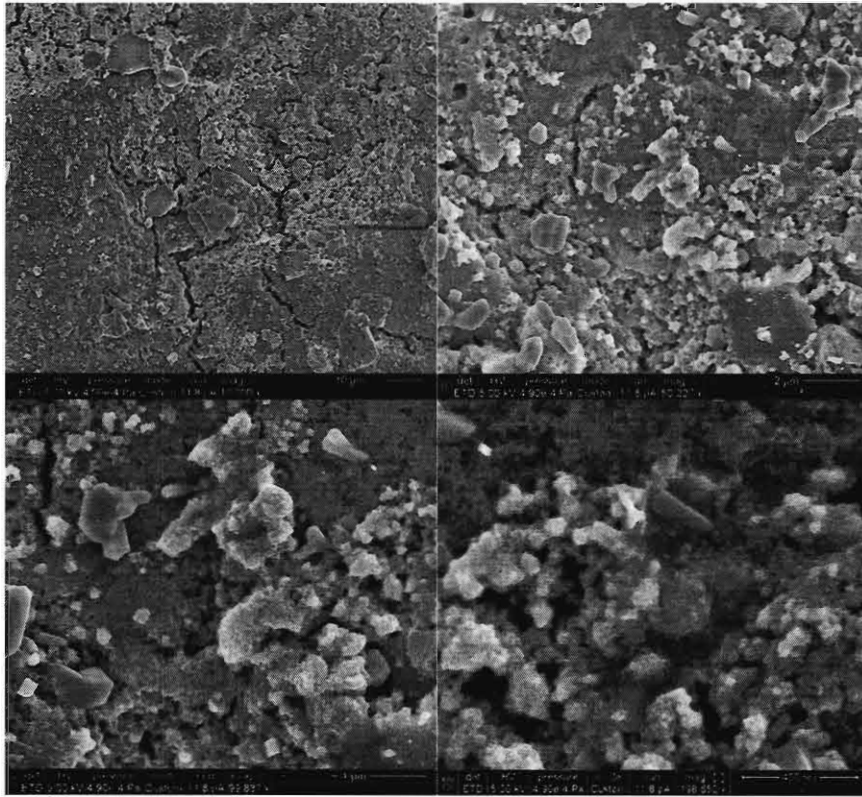


Figura 9. Imaginile SEM Pd/RuSn30W



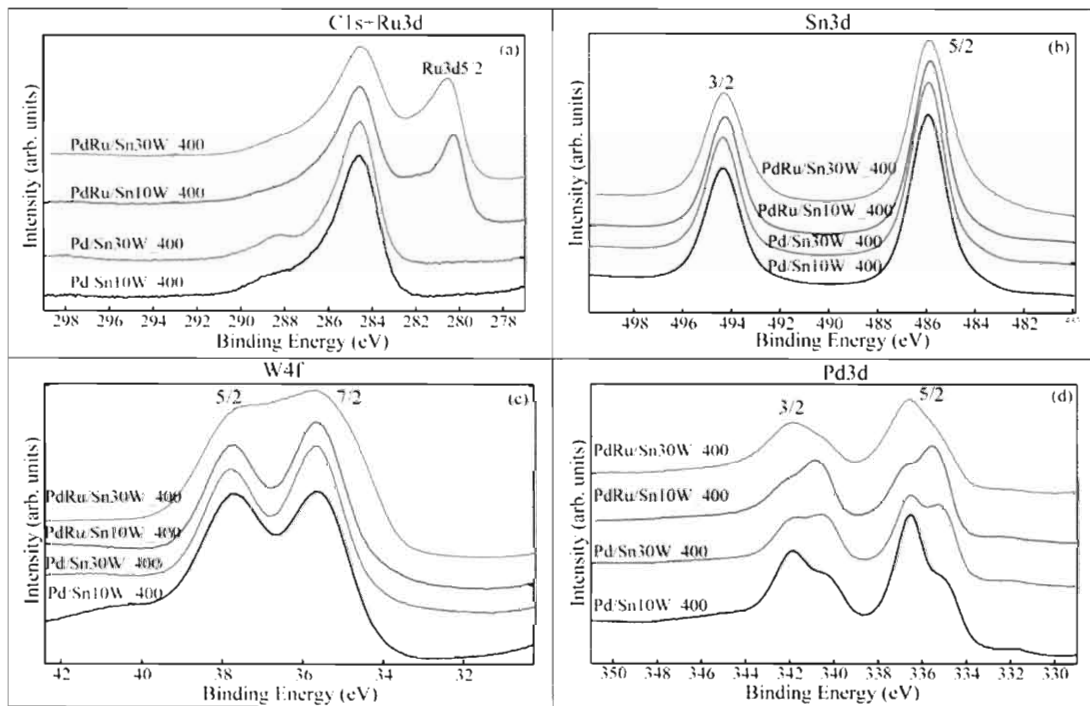


Figura 10. Spectrele XPS de inalta rezolutie suprapuse (a-d) pentru cele 4 probe: Pd/Sn10W, Pd/Sn30W, PdRu/Sn10W, PdRu/Sn30W. Pe figuri sunt indicate picurile caracteristice de fotoelectroni.

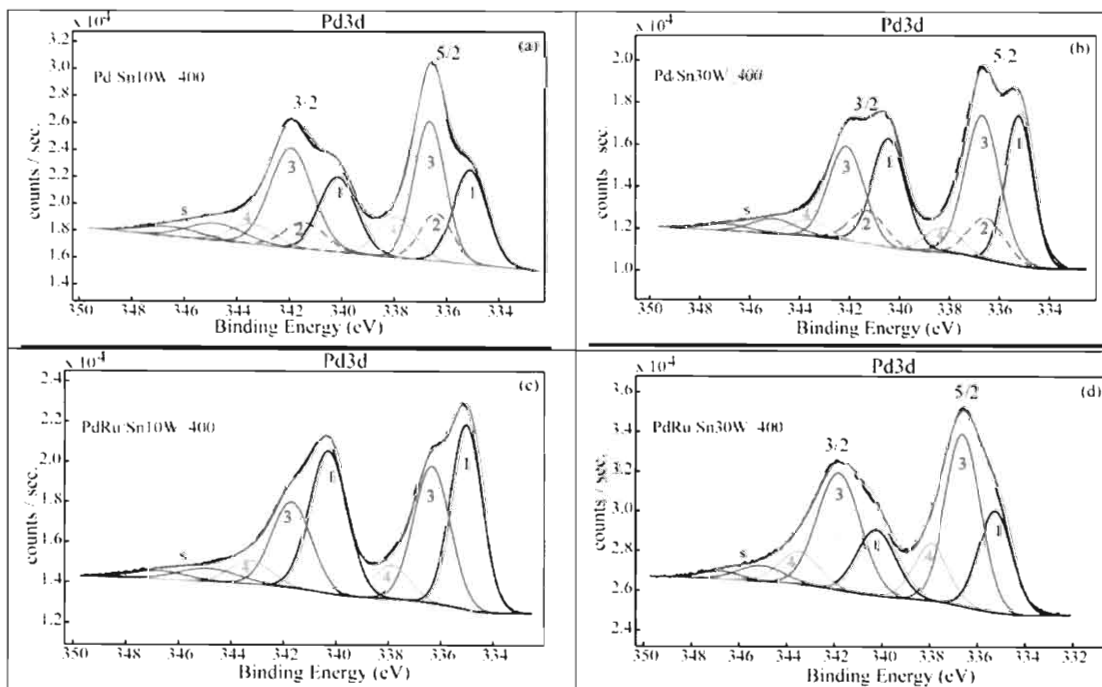


Figura 11. Tranzitiile Pd3d deconvolute pentru probele: Pd/Sn10W (a), Pd/Sn30W (b), PdRu/Sn10W (c), PdRu/Sn30W (d)