



MD 1559 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1559** ⁽¹³⁾ **G2**

(51) **Int. Cl.⁷**: C 01 G 3/00, 29/00;
C 07 C 55/24;
C 01 G 3/02

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) **Nr. depozit:** a 2000 0085

(22) **Data depozit:** 2000.05.17

(43) **Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului pe
răspunderea solicitantului:**
2000.11.30, BOPI nr. 11/2000

(71) **Solicitant:** Universitatea de Stat din Moldova, MD

(72) **Inventatori:** Gulea Aurelian, MD; Stăvilă Vitalie, MD; Bulimestru Ion, MD; Wignacourt Jean-Pierre, FR; Țapcov Victor, MD

(73) **Titular:** Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) **Procedeu de obținere a cupratului de bismut**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la materialele radioelectronice și în special la un procedeu de obținere a cupratului de bismut Bi_2CuO_4 .

Esența invenției constă în aceea că procedeul de obținere a cupratului de bismut include calcinarea timp de 1 h la temperatura de 400°C a unui precursor care prezintă un compus coordinativ heteronuclear. În calitate de precursor se utilizează trihidratul bis $[(\mu_2\text{-etilendiamintetraacetato}) \text{ bismutat(III)}]$ de

2
hexaacvacupru(II)
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care $\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

5 Rezultatul constă în micșorarea temperaturii și timpului de sinteză.

Revendicări: 1

Figuri: 3

10

15

MD 1559 G2

Descriere:

Invenția se referă la chimia materialelor radioelectronice și în special la utilizarea trihidratului bis [(μ₂-etilendiamintetraacetato)bismutat(III)] de hexaacvacupru(II)

[Cu(H₂O)₆][BiEdta]₂·3H₂O, unde H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂ pentru obținerea cupratului de bismut Bi₂CuO₄.

Cupratul de bismut Bi₂CuO₄ se folosește în știință și tehnică în calitate de semiconductor [1] și de asemenea ca precursor la obținerea supraconductoarelor la temperaturi înalte (T>100K) [2].

Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de obținere a cupratului de bismut, conform căruia, pentru obținerea fazei policristaline omogene de Bi₂CuO₄, proba amestecului de oxizi inițiali (Bi₂O₃ și CuO) se macină (10...15 min) în etanol, apoi se calcinează timp de 100...120 ore la temperatura de 700...750°C, efectuând două pisări intermediare [3].

Dezavantajele procedurii cunoscute de obținere a cupratului de bismut constau în folosirea în calitate de precursor a unui amestec de substanțe, temperaturile înalte de tratare termică, durata considerabilă și necesitatea repetării acestei operații pentru obținerea compusului final monofazic.

Anterior compușii coordinați heteronucleari nu se foloseau ca precursori pentru obținerea cupratului de bismut (analogul structural lipsește).

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este extinderea tehnologiei de obținere a cupratului de bismut.

Esența invenției constă în aceea că procedeul de obținere a cupratului de bismut include calcinarea produsului de piroliză a compusului coordinați heteronuclear, în care ca precursor al cupratului de bismut se utilizează trihidratul bis[(μ₂-etilendiamintetraacetato)bismutat(III)] de hexaacvacupru(II)[Cu(H₂O)₆][BiEdta]₂·3H₂O, în care H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂, calcinat timp de 1 h la temperatura de 400°C.

Procedeul de obținere al trihidratului bis[(μ₂-etilendiamintetraacetato)bismutat(III)] de hexaacvacupru(II) este descris în *Sobanska S., Wignacourt J.-P., Conflant P., Drache M., Bulimestru I., Gulea A.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1996. v. 33. p. 701-712.

Structura lui a fost stabilită prin analiza cu raze X. Complexul (Fig. 1) se cristalizează în grupa spațială P₁ cu a=12,157 (6)Å, b=8,860 (5)Å, c=8,617 (4)Å, α=68,44 (5)°, β=79,19 (4)°, γ=80,86 (4)°, Z=1. Cristalele sunt triclinice, volumul celulei elementare este 843,77Å³, ρ_{calc}=2,12 g/cm³. Compusul constă din cationi complecși [Cu(H₂O)₆]²⁺ (Fig.3), anioni complecși [BiEdta]⁻, polimeri (Fig.2) și molecule de apă de cristalizare.

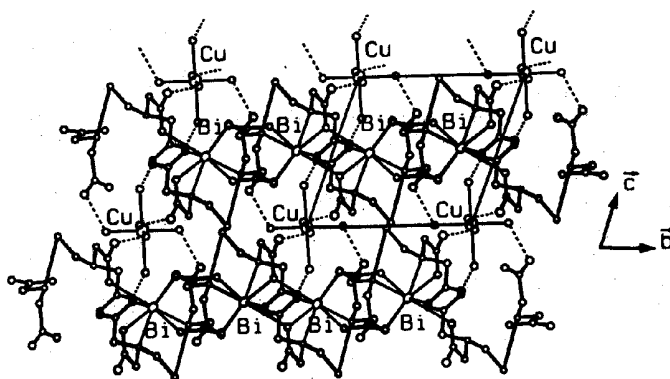


Fig. 1 Structura moleculară a [Cu(H₂O)₆][BiEdta]₂·3H₂O.

MD 1559 G2

4

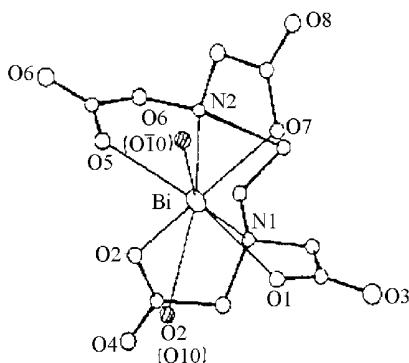


Fig. 2 Structura anionului $[\text{BiEdta}]^-$

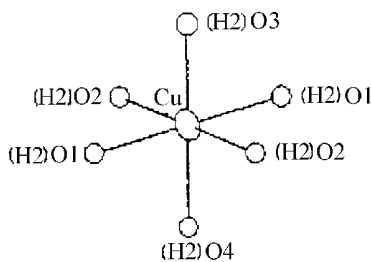


Fig. 3 Structura cationului $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

5

Poliedrul de coordinare al atomului de cupru (II) reprezintă o bipiramidă pătrată distorsionată, formată de șase legături Cu-O cu molecule de apă. Atomul de bismut este octacoordinat: el se leagă cu anionul Edta^{4-} prin două legături Bi-N [N(1), O(2), O(5) și O(7)] și cu anionul vecin Edta^{4-} cu două legături Bi-O [O(2) și O(8)]. Celelalte proprietăți fizico-chimice ale trihidratului bis[(μ₂-etilendiamintetraacetato)bismutat (III)] de hexaocupru (II) sunt date în *Sobanska S., Wignacourt J.-P., Conflant P., Drache M., Bulimestru I., Gulea A. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1996. v. 33. p. 701-712.*

Rezultatul invenției constă în micșorarea temperaturii și timpului de sinteză.

Rezultatul este condiționat de folosirea în calitate de precursor a etilendiamintetraacetatului heteronuclear, care conține bismut și cupru în raport molar de 2:1.

Pentru a stabili posibilitatea obținerii din $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a cupratului de bismut a fost efectuată studierea lui termogravimetrică cu determinarea produselor intermediare prin analiza cu raze X a probelor policristaline. S-a determinat că descompunerea termică a complexului se realizează în următoarele etape:

1. Între 40...60°C se pierde cinci molecule de apă (7,4%) și se formează produsul $\text{Cu}(\text{BiEdta})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [$a=7.237(6)\text{\AA}$, $b=12.300(2)\text{\AA}$, $c=11.88(2)\text{\AA}$, $\alpha=76.28(6)^\circ$, $\beta=77.25(5)^\circ$, $\gamma=57.81(5)^\circ$].

2. În intervalul de temperaturi cuprins între 115...135°C se pierde celelalte patru molecule de apă (6,3%). Compusul deshidratat $\text{Cu}(\text{BiEdta})_2$ [$a=9.77(2)\text{\AA}$, $b=13.52(3)\text{\AA}$, $c=13.71(3)\text{\AA}$, $\alpha=66.20(2)^\circ$, $\beta=81.70(2)^\circ$, $\gamma=80.50(1)^\circ$] este stabil până la 200°C.

3. În intervalul 200...300°C cu efect exotermic are loc distrucția termooxidativă a moleculelor Edta în complex, în urma căreia se observă 40% de pierdere în masă. Produsul intermediar obținut în acest interval de temperaturi nu prezintă linii de difracție (este amorf).

4. La 370°C, în urma descompunerii termice totale a complexului studiat se obține un reziduu negru policristalin, care a fost identificat ca oxidul mixt pur Bi_2CuO_4 (singonia tetragonală, grupa spațială $P_{4/mcc}$, $Z=4$, $a=8.498(1)\text{\AA}$, $c=5.818(2)\text{\AA}$, $\rho_{\text{exp}}=8.51\text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{teor}}=8.622\text{ g/cm}^3$). Caracteristicile cristalografice ale produsului final de piroliză a complexului coincid cu datele din literatură [3] pentru Bi_2CuO_4 , obținut prin tehnologia tradițională de sinteză în faza solidă. Rezistența specifică a cupratului de bismut obținut prin calcinarea $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1h la 400°C în atmosferă

MD 1559 G2

5

de aer cu răcirea ulterioară până la temperatura camerei cu viteză $4...5^{\circ}\text{C/min}$ este egală cu $8 \cdot 10^9$ Ohm $\cdot$ cm (295 K). El manifestă proprietăți semiconductoare în intervalul de temperaturi de $77...393$ K. Proprietățile electrice ale Bi_2CuO_4 obținut din $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ coincid cu datele din literatură [3].

5 Astfel, cupratul de bismut poate fi obținut din trihidratul bis[(μ_2 -etilendiamintetraacetato)bismutat(III)] de hexaacvacupru(II). Formarea Bi_2CuO_4 în acest caz decurge într-o etapă, la temperatură mai joasă (de $1.9...2.1$ ori) și mai rapid (de $100...120$ ori) decât folosind tehnologia tradițională.

10

(57) Revendicare:

15 Procedeu de obținere a cupratului de bismut, care include calcinarea unui precursor, **caracterizat prin aceea că** în calitate de precursor se utilizează trihidratul bis [(μ_2 -etilendiamintetraacetato)bismutat(III)] de hexaacvacupru (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care H_4Edta ($\text{HOOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, care se calcinează timp de 1 h la temperatura de 400°C .

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. Москва, Наука, 1979, с. 168
2. Можаяев А. П., Першин В. И., Шабатин В. П. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1989, Т. 34, Вып. 4, с. 504-508
3. Кахан Б. Г., Лазарев В. Б., Шаплыгин И. С. // Ж. Неорганич. химия, 1979, Т. 24, Вып. 6, с. 1663 - 1668

Șef secție:

EGOROVA Tamara

Examinator:

GROSU Pertu

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2000 0085		
(22) Data depozit: 2000.05.17		
(51) Int. Cl. (7) : C 01 G /30, 29/00; C 07 C 55/24; C 01 G 3/02 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de obținere a cupratului de bismut (71) Solicitantul : Universitatea de Stat din Moldova, MD Termeni caracteristici :		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. - 7)		
Au fost consultate cererile de brevet și brevetele ale RM și EA		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la data publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data efectuării de documentare		2000. 09.05
Examinatorul		Petru Grosu