



MD 1302 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1302 (13) G2 (51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C 01 F 17/00; C 01 G 51/04, 53/04

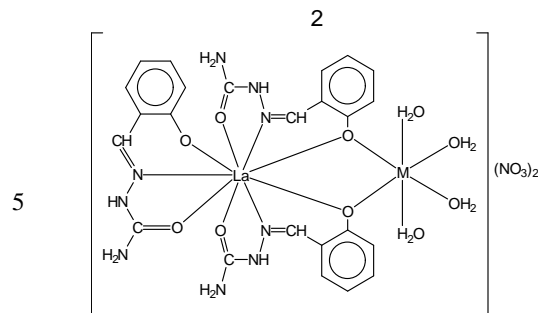
(12) BREVET DE INVENȚIE

Table with 2 columns: (21) Nr. depozit: 98-0235, (22) Data depozit: 1998.11.27, (42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 1999.08.31, BOPI nr. 8/99, (71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD, (72) Inventatori: Țapcov Victor, MD; Samusi Nina, MD; Gulea Aurelian, MD; Horoșun Irina, MD; Stasiuc Victor, MD; Petrenco Petru, MD, (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) Procedeu de obținere a cobaltatului și nichelatului de lantan (57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a ceramicilor policristaline de cobaltat și nichelat de lantan cu structura perovskitului reieșind din combinații coordinative heterometalice. Produsele obținute pot fi utilizate în industrie în calitate de catalizatori.

Esența invenției constă în obținerea ceramicilor policristaline de LaCoO3 și LaNiO3 cu structura perovskitului prin piroliza precursorilor și anume a compușilor coordinativi heterometalici de lantan-cobalt sau lantan-nichel. În calitate de precursori se utilizează nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) sau nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+), re- prezentați prin formula:



unde M=Co, Ni.

Piroliza precursorului decurge timp de o oră la 800°C.

Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului, conținând exact raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

Revendicări: 1

MD 1302 G2

## MD 1302 G2

3

### Descriere:

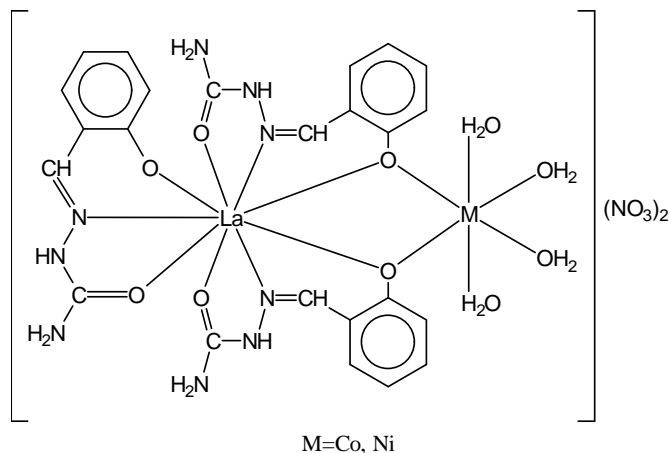
Invenția se referă la un procedeu de obținere a ceramicilor policristaline de cobaltat și nichelat de lantan cu structura perovskitului reieșind din combinații coordinative heterometalice. Produsele obținute pot fi utilizate în industrie în calitate de catalizatori.

5 Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut (analogul proxim) este procedeu de obținere pe parcursul a 2...72 ore a cobaltatului și nichelatului de lantan ( $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$ ), aplicând tehnologia tradițională de calcinare în fază solidă la temperatură înaltă ( $900\text{...}1500^\circ\text{C}$ ) a amestecului de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de lantan și cobalt sau nichel [1, 2].

10 Dezavantajele procedeuului cunoscut de obținere a  $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$  sunt: utilizarea în calitate de compuși inițiali a unui amestec de substanțe, temperaturile înalte de tratare termică, durata considerabilă și necesitatea repetării acestor operații pentru obținerea ceramicii cu o componentă individuală.

15 Problema pe care o rezolvă invenția dată este sinteza compușilor coordinativi noi, care în rezultatul pirolizei la temperatură joasă și tratării ulterioare la temperatură înaltă pot forma ceramicile cobaltatului și nichelatului de lantan.

20 Esența invenției constă în obținerea ceramicilor policristaline de  $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$  cu structura perovskitului prin piroliza precursorilor și anume a compușilor coordinativi heterometalici de lantan-cobalt sau lantan-nichel. În calitate de precursori se utilizează nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) (I) sau nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+) (II), reprezentați prin formula:



25 care au fost obținuți prin interacțiunea soluțiilor metanolice fierbinți ale nitraților de cobalt sau nichel hexahidrați cu suspensia cloroformică de tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidrat, luate în raportul molar de 1:1.

Compușii coordinativi I și II, proprietățile lor și procedeu de obținere din el a  $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$  nu sunt descriși în literatură.

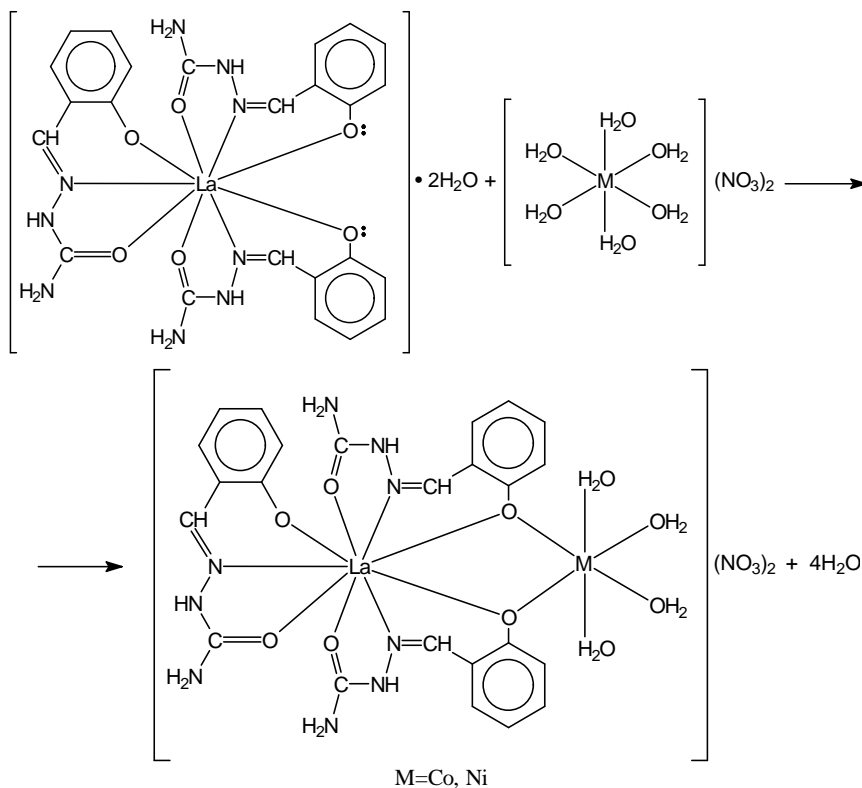
30 Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului, conținând exact raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

Rezultatul tehnic obținut este condiționat de folosirea în calitate de substanțe inițiale a salicilidensemicarbazidaților heterometalici, care conțin lantan și cobalt sau lantan și nichel în raport strict definit.

35 Complecșii I și II se obțin prin interacțiunea soluțiilor cloroform-metanolice (3:1) fierbinți ( $40\text{...}45^\circ\text{C}$ ) ale nitraților de cobalt sau nichel hexahidrați cu tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidrat, luate în raport molar de 1:2. Procesul de formare a lor poate fi prezentat prin următoarea schemă:

## MD 1302 G2

4



5 Mecanismul reacției date este legat de substituirea a două molecule labile de apă din sfera interioară de coordonare a hexaacvacationilor de cobalt și nichel cu tris(salicilidensemicarbazonato)lantan, care joacă rolul de ligand bidentat. În rezultatul acestui tip de interacțiune se realizează mecanismul donor-acceptor de formare a legăturii chimice, la care în calitate de donor de electroni servesc atomii de oxigen fenolici ai semicarbazonei aldehidei salicilice, iar ca acceptor

10 – ioni de cobalt (2+) și nichel (2+).

Procedul de obținere a compușilor coordinativi este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile (Nřeóóú Í.Ě., Āřřăçčė Ě.Ā., Nčřřóř Ć.Ā., Őřđęřă Ā.Ć. Ęřřđă.óččė. 1992. Ń.18. Āđđ.1. Ń.116-120), randamentul constituie 78...82% față de cel teoretic calculat.

15 **Exemplu de obținere a nitratului de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt (2+) (I).** La suspensia fierbinte (40...45°C) a 10 mmol (7,09 g) de tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidrat în 30 mL de cloroform se adaugă în porții mici, la încălzire și agitare magnetică continuă 10 mmol (2,91 g) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O în 10 mL de metanol. După aceasta, amestecul reactant se refluxează 1...1,5 ore. În acest timp în amestecul reactant s-a format o substanță omogenă de culoare roz-deschis, care a fost filtrată prin filtru de sticlă, spălată cu

20 cloroform și uscată în exsicator sub vid, deasupra clorurii de calciu anhidre. Randamentul – 78% față de cel teoretic.

S-a determinat, %: C–30,8; H–3,3; Co–6,2; La–14,8; N–16,5. Pentru C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>CoLaN<sub>11</sub>O<sub>16</sub> calculat, %: C–31,03; H–3,45; Co–6,36; La–14,98; N–16,59.

25 **Exemplu de obținere a nitratului de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel (2+) (II).** Complexul de culoare verde-deschis a fost obținut cu randamentul de 82% prin procedul descris mai sus la interacțiunea suspensiei fierbinți (40...45°C) din 10 mmol (7,09 g) de tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidrat în 30 mL de cloroform cu 10 mmol (2,91 g) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, dizolvat în 10 mL de metanol.

30 S-a determinat, %: C–31,7; H–3,2; La–14,7; N–16,3; Ni–6,1. Pentru C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>LaN<sub>11</sub>NiO<sub>16</sub> calculat, %: C–31,03; H–3,45; La–14,98; N–16,59; Ni–6,39.

Complecșii I și II sunt insolubili în eter, benzen, hexan, puțin solubili în metanol, în contact cu apa se descompun. Cercetarea lor vizuală cu ajutorul microscopului a constatat că ele sunt

## MD 1302 G2

5

omogene. Din cauza lipsei monocristalelor compușilor revendicați în procedeu, pentru determinarea individualității compoziției și structurii lor, în afară de analiza elementară, s-a folosit spectroscopia IR, magnetochimia și termogravimetria.

5 Cercetarea magnetochimică a complexilor I și II la temperatura camerei (294 K) a demonstrat că ei sunt paramagnetici și conform valorilor momentelor magnetice efective ( $\mu_{\text{ef}}(\text{I})=4,89$  m.B.,  $\mu_{\text{ef}}(\text{II})=2,92$  m.B.) ionii de cobalt (2+) și nichel (2+) se află în compușii precursori într-un anturaj pseudooctaedric de liganzi.

10 În baza analizei comparative a spectrelor IR ale complexilor I, II și semicarbazonei aldehidei salicilice (L) s-a determinat că L în ele, precum și în tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidratul inițial  $\text{La}(\text{L}-\text{H})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se comportă ca un ligand-O,N,O? tridentat. Cele spuse sunt confirmate de prezența în spectrele compușilor coordinativi heterometalici I și II a benzilor  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (1660...1665  $\text{cm}^{-1}$ ) și  $\nu(\text{C}=\text{N})$  (1580...1585  $\text{cm}^{-1}$ ), care sunt deplasate în domeniul frecvențelor joase cu 25...30  $\text{cm}^{-1}$  în comparație cu benzile respective din L, și de asemenea apariția benzilor  $\nu(\text{La}-\text{N})$  și  $\nu(\text{La}-\text{O})$  în regiunea 540...405  $\text{cm}^{-1}$ . Dar trebuie de menționat că dacă la complexul inițial  $\text{La}(\text{L}-\text{H})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  banda  $\nu(\text{C}-\text{O})$  se manifestă ca o singură linie la 1230  $\text{cm}^{-1}$ , atunci în spectrul substanțelor I și II ea se scindează în patru benzi: 1270...1265, 1250...1245, 1227...1225 și 1205...1200  $\text{cm}^{-1}$ . Așa schimbare de poziție a  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , conform datelor din literatură (Eğilim A.Ş., Eöçüoğlu A.Ş. Etilim A.Ş. 1993. N.19, A.Ş.6. N. 476-486), poate fi explicată prin participarea atomilor de oxigen din grupele fenolice la formarea legăturii de punte între atomii de lantan și cobalt sau nichel.

15 Acest fapt este confirmat și de apariția în spectrele complexilor I și II a unei benzi noi în regiunea 475  $\text{cm}^{-1}$ , atribuită benzilor  $\nu(\text{Co}-\text{O})$  și  $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ . În afară de aceasta, cum a arătat analiza spectrelor compușilor I și II, în ele sunt prezente toate benzile caracteristice ionului de nitrat necoordonat ( $\nu_3(\text{E})=1340$ ;  $\nu_2(\text{A}_2)=875$ ;  $\nu_4(\text{E})=722$  și  $\nu_1(\text{A})=1050$   $\text{cm}^{-1}$ ) și molecule de apă din sfera interioară ( $\nu(\text{H}_2\text{O})=3595...3590$ ,  $\delta(\text{H}_2\text{O})=1590...1588$ ,  $\gamma(\text{H}_2\text{O})=920...915$   $\text{cm}^{-1}$ ).

25 Termoliza complexilor declarați decurge în două trepte: în intervalul de temperaturi 125...130°C derivatograma indică un efect endotermic, care conform scăderii masei corespunde ruperii moleculelor de apă din sfera interioară (deshidratării), iar la 330 (I) și 320 (II) decurge distrucția termooxidativă completă a ligandului chelatic L. În calitate de reziduu în cazul dat se formează un amestec de cristale mărunte, care conform rezultatelor analizei prin difracția razelor X, este compus din oxizi de lantan și cobalt(2+) sau nichel (2+).

30

**Exemplu de obținere a cobaltatului și nichelatului de lantan.** Pentru obținerea  $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$  produsele pirolizei la temperatură joasă (350...400°C) a complexilor I și II au fost calcinate în cuptor la temperatura 800°C timp de o oră, și răcite ulterior (4...5°C/min) până la temperatura camerei. În urma acestui procedeu se formează pulberi omogene policristaline de culoare neagră, identificarea cărora prin metoda difracției razelor X denotă în ele numai prezența de  $\text{LaCoO}_3$  (a=5,483, c=13,05 Å) și  $\text{LaNiO}_3$  (a=5,451, c=6,560 Å) cu structura perovschitului romboedric deformat. Rezistența specifică a  $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$ , obținuți din I și II este egală, corespunzător, cu 3 și 8 · 10<sup>-3</sup> Ohm · cm (293 K). Totodată nichelatul de lantan are un caracter metalic de conductibilitate, iar cobaltatul de lantan – semiconductor. Parametrii celulelor elementare și caracteristicile electrice ale  $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$ , coincid cu datele din literatură pentru cobaltatul și nichelatul de lantan, obținuți prin tehnologia tradițională de sinteză în fază solidă [1, 2].

35

40

Astfel, nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) și nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+) pot servi ca precursori pentru obținerea  $\text{LaCoO}_3$  și  $\text{LaNiO}_3$  cu modificarea asemănătoare perovschitului. Formarea cobaltatului și nichelatului de lantan în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai joasă (de 1,9...1,1 ori) și mai rapid (de 2...72 ori), decât folosind tehnologia tradițională.

45

50

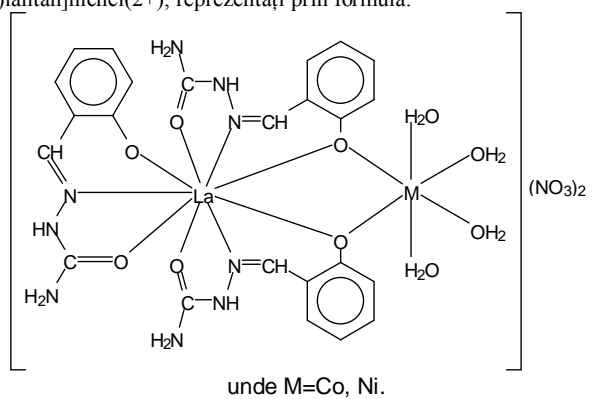
## MD 1302 G2

6

5 **(57) Revendicare:**

Procedeu de obținere a cobaltatului și nichelatului de lantan cu structura perovskitului prin calcinarea compușilor inițiali ce conțin lantan și cobalt sau lantan și nichel, **caracterizat prin aceea că** în calitate de compuși inițiali se utilizează salicilidensemicarbazonații heterometalici - nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) sau nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+), reprezentați prin formula:

10



15

**(56) Referințe bibliografice:**

1. Sorenson S.C., Wrokwicz Y.A., Sis L.B., Witz G.P. Am. Ceram. Soc. Bull. 1974. V. 53, No 5, pag. 446-449
2. FR 2237985 A

**Șef secție:** CRECETOV Veaceslav

**Examinator:** JOVMIR Tudor

**Redactor:** ANDRIUȚĂ Victoria