



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01350

(22) Data de depozit: 08.12.2011

(41) Data publicării cererii:  
29.11.2012 BOPI nr. 11/2012

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN  
CLUJ-NAPOCA,  
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• POPOVICI ELISABETH JEANNE,  
STR. HAȚEG BL. LAMA G, AP. 32,  
CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;

• CADIS ADRIAN IONUȚ, STR. NAPOCA  
NR. 12, AP. 5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• SILAGHI-DUMITRESCU LUMINIȚA,  
STR. MEHEDIŢI NR. 53-59, BL. C9,  
AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• PERHAITA IOANA MIHAELA,  
STR. PARÂNG NR. 7, BL. 4, SC. V, AP. 47,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) PROCEDU DE PREPARARE A SULFURII DE ZINC  
NANOCRISTALINE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline, cu aplicații în optoelectronică. Procedeu conform invenției constă din precipitarea și maturarea unui precursor molecular sursă unică la temperatura camerei, prin adăugarea simultană, cu un debit de 10...20 ml/min, a unei soluții de acetat de zinc 0,20...0,40 mol/l, sau acetat de zinc și mangan, și a unei soluții de dietilditiocarbamat de sodiu de 0,40...0,80 mol/l, într-o soluție de acetat de zinc 0,02...0,04 mol/l cu pH constant de 6,6...6,8, rezultând

un precursor cristalin omogen, după care precursorul se suspendă în etilenglicol la un raport 0,3...0,6 g/50 ml, suspensia se supune timp de 10 min iradierii cu microunde la 800 W, la o temperatură de 110°C se centrifughează, produsul se spală și se usucă, rezultând o pulbere nanocristalină cu structură mixtă cubic-hexagonală și luminescență de culoare galben-portocalie.

Revendicări: 2  
Figuri: 3



## PROCEDEU DE PREPARARE A SULFURII DE ZINC NANOCRISTALINE

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocrystaline nedopată și respectiv dopată cu mangan, pentru aplicații speciale.

La ora actuală, nanomaterialele și nanostructurile joacă un rol important în domenii de aplicare diferite cum ar fi energia, mediul sau sănătatea. Materialele nanocrystaline au proprietăți fizice și chimice speciale, care sunt determinate de forma și dimensiunea submicronică a particulelor. Printre nanomaterialele de interes se numără și semiconductorii II-VI, printre care o importanță deosebită revine sulfurii de zinc ZnS nanocrystaline NC-ZnS, preparată sub formă de pulbere sau filme subțiri. Prin controlul dimensiunii particulelor de ZnS și prin dopare cu diferite metale tranzitionale, se pot obține materiale cu proprietăți variate, cu aplicații în optoelectronică, fotocataliză, markeri biologici, biosenzori sau diode emițătoare de lumină. Astfel, sulfura de zinc nanocrystalină dopată cu mangan, NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup> prezintă luminescență portocalie cu o mare eficiență cuantică la excitare cu radiații UV, și este un material de mare interes pentru confecționarea dispozitivelor optice și optoelectronice cum ar fi panourile display, echipamentele de iluminat sau laserele.

Dimensiunea particulelor de sulfură de zinc depinde puternic de metoda specifică de preparare și de condițiile experimentale utilizate. Prin urmare, dezvoltarea de noi căi și tehnici de sinteză este ținta cercetărilor recente cu scopul controlului proprietăților NC-ZnS.

În general, nanoparticulele de sulfură de zinc se obțin prin reacția dintre doi precursori și anume un furnizor de atomi de zinc și respectiv, un furnizor de atomi de sulf, în condiții speciale care asigură un control riguros al nanodimensiunii. Prepararea NC-ZnS poate fi realizată prin reacție în stare solidă sau în mediu lichid, prin metode cum ar fi precipitarea chimică, sinteza hidrotermală sau descompunerea termică în faza lichidă. În aceste căi de sinteză, controlul dimensiunii particulelor la nivel nanometric se asigură prin: folosirea unor agenți tensioactivi sau de pasivare în etapa de preparare umedă (cisteină, bromură de cetil-trimetil-amoniu, dodecilsulfat de sodiu, polivinilpirolidonă, polifosfat de sodiu, alcool polivinilic), utilizarea ultrasunetelor sau a microundelor pentru un grad de dispersie cât mai ridicat, instituirea unui control riguros al regimului de tratament termic.

O metoda alternativă de dată recentă este sinteza NC-ZnS prin solvoliza termică a unui singur precursor care furnizează simultan atomii de zinc și sulf, denumit precursor molecular sursă unică ("single-source molecular precursor" –SSMP). Printre cei mai cunoscuți SSMP



<p>OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI</p> <p>Cerere de brevet de invenție</p> <p>Nr. ... a 2011 01350</p> <p>Data depozit ... 08 -12- 2011</p>
--

pentru sinteza sulfurii de zinc se numără alchil xantații de zinc și dithiocarbamatii de zinc, care se supun solvolizei în mediu de etilen glicol sau amine alifatice cu lanț catenar mare la temperaturi cât mai scăzute, favorabile prezervării nanodimensiunii formate prin solvoliză.

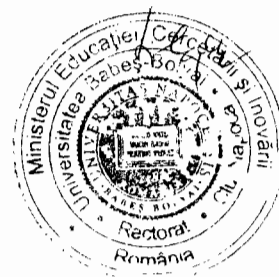
*Problema tehnică pe care o rezolvă* prezenta invenție este prepararea sulfurii de zinc nanocristaline nedopată și respectiv dopată cu mangan, pentru aplicații speciale.

În comparație cu metodele clasice care utilizează doi precursori furnizori de zinc și respectiv sulf, *procedeul de preparare conform invenției* utilizează un singur precursor ca sursă de zinc și sulf, *prezintă avantajul că* procedura și echipamentul de preparare este simplu, regimul termic de preparare este blând (temperatură sub 120°C) iar condițiile de sinteză sunt sigure. În plus, în cazul preparării NC- ZnS dopate, metoda originală de preparare a precursorului asigură un control strict al stoichiometriei de reacție și deci a dopajului, ceea ce duce la un SSMP simplu sau mixt cu proprietăți fizico-chimice superioare (omogenitate compozițională, fluiditate).

Prin invenția de față se propune un procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline bazat pe prepararea printr-o metoda originala a unui precursor molecular sursă unică, simplu, de dietilditiocarbamat de zinc  $Zn[(CH_3CH_2)_2NCS_2]_2$ , abreviat  $Zn(DDTC)_2$ , urmată de conversia acestuia în NC-ZnS, prin solvoliza termică asistată de microunde, în mediu de etilenglicol. Invenția propune de asemenea prepararea unui precursor molecular sursă unică, mixt de dietilditiocarbamat de zinc-mangan ( $Zn,Mn[(C_2H_5)_2NCS_2]_2$ , abreviat  $(Zn,Mn)(DDTC)_2$  care, prin solvoliză termică, generează sulfură de zinc nanocristalină, dopată cu mangan, NC-ZnS :Mn<sup>2+</sup>, cu proprietăți luminescente.

Conform datelor din literatura de specialitate, metoda folosită în mod curent pentru prepararea SSMP simplu sau mixt este prin adăugarea succesivă a reactivilor de precipitare (unul-în-altul), *metoda adaosului secvențial al reactanților*. În invenția de față, precursorul se prepară *prin metoda adaosului simultan al reactanților-SimAdd*. Spre deosebire de metoda secvențială, metoda SimAdd permite un bun control al compoziției mediului de precipitare (pH, reactanți), și asigură constanța concentrației reactanților pe tot parcursul precipitării, ceea ce duce la o omogenitate mare a precursorilor și implicit precursorului molecular unic mixt.

Scopul prezentei invenții este prepararea unei sulfurii de zinc, pulbere cristalină formată din particule cu dimensiuni nanometrice sau a sulfurii de zinc dopată cu mangan, pulbere nanocristalină cu proprietăți luminescente, via precursor molecular sursă unică, simplu sau respectiv mixt. Calitatea precursorului este dictată de omogenitatea mediului de precipitare și de constanța parametrilor tehnologici și, în corelare cu condițiile de solvoliză termică judicios



alese, determină proprietățile granulometrice și luminescente ale NC-ZnS sau respectiv NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup>.

*Problema pe care o rezolvă invenția* este alegerea acelor condiții de precipitare care să asigure obținerea unui precursor molecular sursă unică, simplu sau mixt care, prin solvoliză asistată de microunde, în mediu de etilen glicol, să conducă la o sulfură de zinc nedopată sau dopată cu mangan, cu dimensiuni ale particulelor sub 10 nm, cu structură cristalină cubic-hexagonală, fără sau cu proprietăți luminescente.

Procedeu propus prin invenție urmărește prepararea sulfurii de zinc nanocristaline fără dopant (NC-ZnS) sau cu mangan ca dopant (NC-ZnS :Mn<sup>2+</sup>) cu proprietăți luminescente, pentru aplicații speciale. Procedeu de sinteză al NC-ZnS sau NC-ZnS :Mn<sup>2+</sup> se desfășoară în două etape și anume : A) Prepararea în mediu apos a precursorului molecular sursă unică, simplu, dietilditiocarbamat de zinc Zn(DDTC)<sub>2</sub> sau mixt, dietilditiocarbamat de zinc și mangan (Zn,Mn)(DDTC)<sub>2</sub> precum și B) Prepararea prin solvoliză termică asistată de microunde a sulfurii de zinc nanocristaline NC-ZnS sau a sulfurii de zinc nanocristaline, dopată cu mangan, NC-ZnS :Mn<sup>2+</sup>. A) Precursorul Zn(DDTC)<sub>2</sub> sau (Zn,Mn)(DDTC)<sub>2</sub> se obține prin precipitare la temperatura camerei, prin tehnica de adaos simultan al reactanților de precipitare, *SimAdd*. În acest scop, volume egale de soluție de acetat de zinc sau acetat de zinc-mangan și respectiv, dietilditiocarbamat de sodiu, cu concentrație molară în raport de 1 :2, se adaugă cu debit egal și mic, într-o soluție diluată de acetat de zinc. După maturare, centrifugare și uscare se izolează precursorul molecular Zn(DDTC)<sub>2</sub> sau (Zn,Mn)(DDTC)<sub>2</sub>, pulbere micro cristalină de culoare albă sau alb-gălbui. b) Pulberea de sulfură de zinc nanocristalină se obține din precursorul molecular Zn(DDTC)<sub>2</sub> sau (Zn,Mn)(DDTC)<sub>2</sub>, în mediu de etilenglicol, prin solvoliza termică asistată de microunde. După spălare cu metanol, centrifugare și uscare, se obține pulberea înalt dispersă de NC-ZnS sau NC-ZnS :Mn<sup>2+</sup>, aceasta din urmă cu proprietăți luminescente.

Procedeu conform invenției constă în adăugarea simultană, la 20...25°C, sub agitare energetică a unei soluții de acetat de zinc sau acetat de zinc-mangan cu concentrație 0.20...0.40 mol/l și conținut de mangan de 0...1,5 % raportat la zinc și mangan total, respectiv a unei soluții de dietilditiocarbamat de sodiu Na[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CNS<sub>2</sub>] de concentrație 0,40...0.80 mol/l, cu un debit de 5...20 ml/min, într-o soluție de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0,02...0,04 mol/l, cu pH constant de 6.6...6.8 care se menține pe toată durata procesului, maturarea la temperatura camerei, centrifugarea și uscarea precursorului Zn(DDTC)<sub>2</sub> sau (Zn,Mn)(DDTC)<sub>2</sub>, precum și suspendarea acestuia în



etilenglicol la un raport 0.3...0.6 g/ 50 ml, iradiere timp de 10 min cu microunde (110°C,800W), urmat de centrifugare, spălare cu metanol și uscare la 50-70°C.

Procedeul de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline conform invenției *are avatajul* că permite stabilizarea și omogenizarea avansată a compoziției mediului de precipitare în ceea ce privește pH-ul și concentrația reactanților, fapt care duce la îmbunătățirea calității precursorului molecular unic, mixt sau simplu, și implicit a sulfurii de zinc nanocristaline dopate sau nedopate cu mangan, la creșterea reproductibilității caracteristicilor precursorului și implicit ale produsului, NC-ZnS sau NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup>. Un alt *avantaj* al procedurii de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline conform invenției este simplificarea metodei de preparare a sulfurii de zinc, prin eliminarea necesității controlului strict al raportului zinc: sulf (el fiind asigurat prin disocierea precursorului molecular sursă unică de sulf și zinc) și prin asigurarea unui bun control al nivelului de dopaj, cu consecințe favorabile asupra omogenității precursorului molecular.

În cele ce urmează se prezintă **câteva exemple** de aplicare al procedurii de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline

*Exemplul 1.* Prepararea sulfurii de zinc nanocristaline fără dopanți

*A. Prepararea precursorului Zn(DDTC)<sub>2</sub>.* Precipitarea se execută la 25°C, într-un vas de reacție de sticlă de 1 L prevăzut cu agitator mecanic cu palete, iar alimentarea soluțiilor de reactanți se face cu ajutorul unei pompe peristaltice. Se prepară soluțiile de reactivi de concentrația dorită, se verifică pH-ul și se corectează (daca este cazul) după cum urmează:

- 250 ml soluție Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> de concentrație 0.25 mol/l și pH=6.5;
- 250 ml soluție Na[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CNS<sub>2</sub>] de concentrație 0.50 mol/l și pH =9.2;
- 250 ml soluție Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> de concentrație 0.025 mol/l și pH=6.8; (soluție de fund). Pentru corectia de pH se folosesc solutii diluate de amoniac și respectiv acid azotic.

În vasul de reacție se introduce soluția de fund, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (0.025 mol/l) și, sub agitare energetică, se începe adăugarea simultană a celor două soluții de reactanți, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> de concentrație 0.25 mol/l și Na [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CNS<sub>2</sub>] de concentrație 0.5 mol/l, cu un debit constant și egal de circa 5 ml/min. Pe tot parcursul procesului, pH-ul mediului de precipitare se monitorizează și se menține la valoarea 6.8 ±0,1. După epuizarea reactanților, suspensia obținută se agită moderat timp de 1h și se lasă în repaos 0.5 h. Precursorul molecular unic, dietiditiocarbamat de zinc, se centrifughează, se spală cu apă demineralizată și se usucă în etuvă la 110°C timp de 6 h.



Se obțin circa 17 g precursor  $Zn(DDTC)_2$ , pulbere albă, fluidă, cu o suprafață specifică de circa  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , specifică materialelor microcristaline.

*B. Prepararea NC-ZnS.* Se cântăresc câte 0.5 g precursor  $Zn(DDTC)_2$  și 50 ml etilenglicol și se introduc în eprubete de cuarț, de 80 ml. Probele se încălzesc timp de 10 minute, la  $110^\circ\text{C}$  în cuptorul cu microunde Synthos 3000 (Anton Paar), reglat la 800W. Suspensia se lasă să se răcească, se centrifughează, se spală repetat cu metanol și se usucă timp de 12 ore, la  $60^\circ\text{C}$ . Se lucrează cu probe paralele, pentru procesarea întregii cantități de precursor molecular preparat la punctul A.

Se obțin circa 4.2 g pulbere de sulfură de zinc, cu o suprafață specifică de circa  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ , proporțională cu gradul înalt de dispersie. Randamentul general de obținere este de ~70% raportat la acetatul de zinc.

**Exemplul 2.** Prepararea sulfurii de zinc dopate cu 0.5% mangan, nanocristaline

*A. Prepararea precursorului  $(Zn,Mn)(DDTC)_2$ .* Se prepară soluțiile de reactivi de concentrația dorită, după cum urmează:

- 250 ml soluție de acetat de zinc-mangan de concentrație 0.25 mol/l, care conține  $0.24875 \text{ mol/l Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  și  $0.00125 \text{ mol/l Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 250 ml soluție  $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CNS}_2]$  de concentrație 0.50 mol/l;
- 250 ml soluție  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  de concentrație 0.025 mol/l.

Precipitarea se efectuează în modul descris în exemplul 1. Se obțin circa 17 g precursor  $(Zn,Mn)(DDTC)_2$ , pulbere microcristalină, fluidă, de culoare alb-gălbuie

*B. Prepararea NC ZnS:  $\text{Mn}^{2+}$ .* Se procedează ca în exemplul 1.

Pulberea nanocristalină de sulfură de zinc, dopată sau nu cu mangan, obținută prin procedeul de sinteză conform invenției, se prezintă ca o pulbere înalt dispersă, cu o suprafață specifică de cca  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ , de culoare alb-gălbuie. Pulberea este formată din granule de 150-200 nm alcătuite la rândul lor din particule primare, sferice, cu dimensiuni sub 10nm (Fig.1). Sulfura de zinc nanocristalină are o structură cristalină mixtă cubic-hexagonală, cu dimensiuni ale cristalitelor de ~8.7 nm (Fig.2). Pulberea  $\text{NC-ZnS:Mn}^{2+}$  prezintă fotoluminescență de culoare galben-portocaliu. Spectrul de luminescență înregistrat la excitare cu radiație UV prezintă un maxim de emisie caracteristic situat la 565 nm (Fig.3).



## REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a sulfurii de zinc nanocristaline, prin precipitare și solvoliză termică, caracterizat prin aceea că, într-o primă etapă, se precipită și se maturează un precursor molecular sursă unică la temperatura camerei, prin adăugarea simultană, cu debit egal de 10...20 ml/min a unei soluții de acetat de zinc  $Zn(CH_3COO)_2$  cu concentrație 0,20...0,40 mol/l și a unei soluții de dietilditiocarbamat de sodiu  $Na[(C_2H_5)_2CNS_2]$  de concentrație 0,40...0,80 mol/l, într-o soluție de  $Zn(CH_3COO)_2$  0,02...0,04 mol/l, cu pH constant de 6,6...6,8, care se menține pe toată durata procesului, rezultând un precursor cristalin, omogen, de  $Zn[(C_2H_5)_2CNS_2]_2$  după care, într-o a doua etapă, acesta se suspendă în etilenglicol la un raport 0,3...0,6 g/ 50 ml, se supune iradierii timp de 10 min cu microunde (110°C; 800W), urmat de centrifugare, spălare cu metanol și uscare, rezultând o pulbere nanocristalină NC-ZnS de culoare alb-gălbui, și structură mixtă cubic-hexagonală.

2. Procedeu de obținere a sulfurii de zinc nanocristaline, dopate cu mangan, prin precipitare și solvoliză termică, caracterizat prin aceea că, într-o primă etapă, se precipită și se maturează un precursor molecular sursă unică la temperatura camerei, prin adăugarea simultană, cu debit egal de 10...20 ml/min a unei soluții de acetat de zinc-mangan  $Zn(CH_3COO)_2-Mn(CH_3COO)_2$  cu concentrație 0,20...0,40 mol/l, și conținut de mangan de 0...1,5 % raportat la zinc și mangan total, și a unei soluții de dietilditiocarbamat de sodiu  $Na[(C_2H_5)_2CNS_2]$  de concentrație 0,40...0,80 mol/l, într-o soluție de  $Zn(CH_3COO)_2$  0,02...0,04 mol/l, cu pH constant, rezultând un precursor molecular omogen  $(Zn,Mn)[(C_2H_5)_2CNS_2]_2$  care se procesează, într-o a doua etapă, în modul descris mai sus, rezultând o pulbere nanocristalină NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup>, cu structură mixtă cubic-hexagonală și luminescența de culoare galben-portocalie.



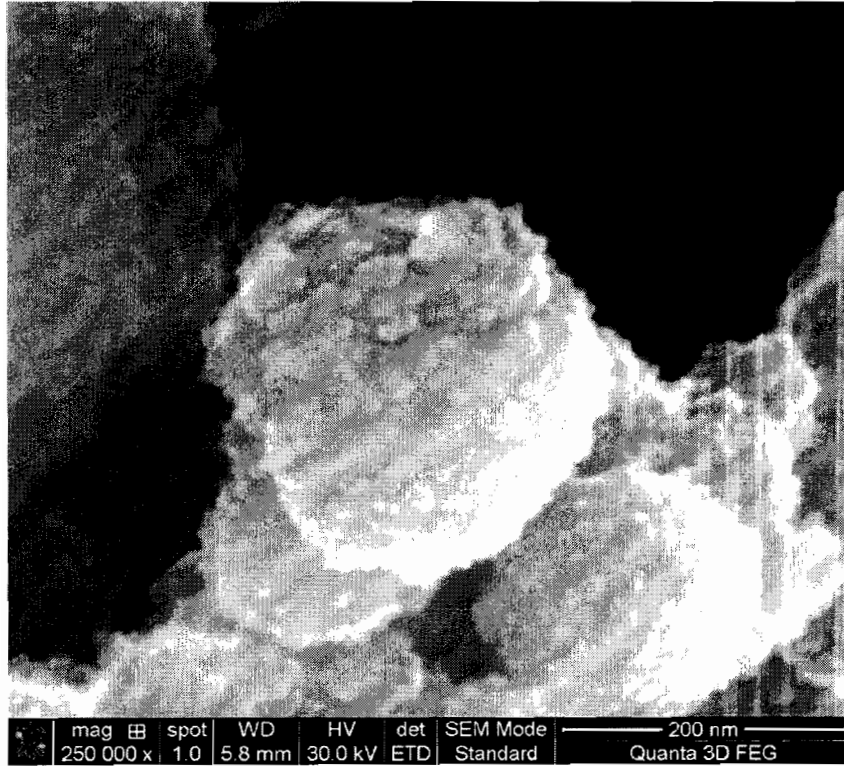


Fig.1. Imagine SEM a pulberii de sulfură de ziua ne cristalină





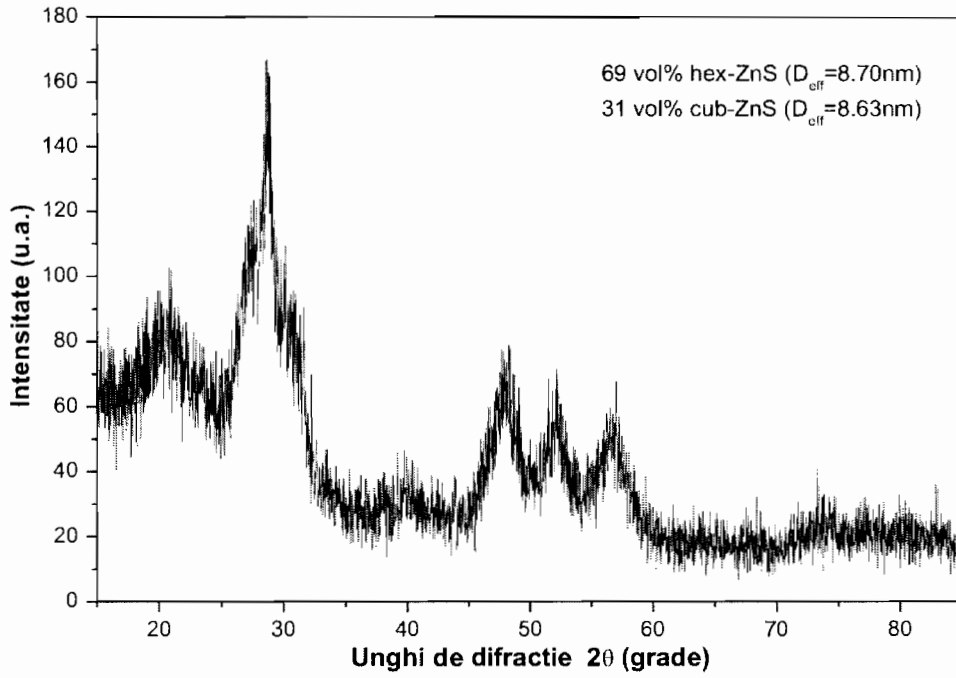


Fig.2. Difractograma de raze X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) a pulberii de sulfură de zinc nanocristaline



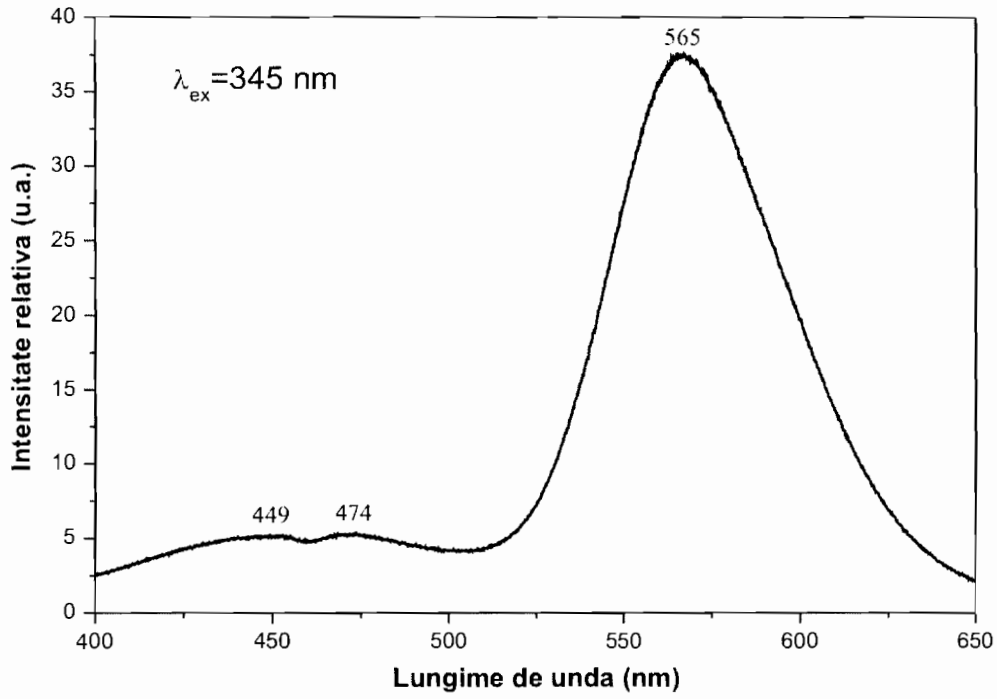


Fig.3. Spectrul de emisie a sulfurii de zinc dopate cu manga, nanocristaline NC ZnS:Mn<sup>2+</sup>

