



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01350**

(22) Data de depozit: **08/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**29/11/2012** BOPI nr. **11/2012**

(73) Titular:  
• **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. MEHEDIȘI 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101391802 (A); CN 1721585 (A);  
CN 101476160 (A)**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A SULFURII DE ZINC  
NANOCRISTALINE**



# RO 127954 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline nedopată și, respectiv, dopată cu mangan, pentru aplicații speciale.

3           Este cunoscut că, la ora actuală, nanomaterialele și nanostructurile joacă un rol important în domenii de aplicare diferite, cum ar fi energia, mediul sau sănătatea. Materialele nanocristaline 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 nanocristaline, notată 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 nanocristalină, 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.

17           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.

19           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 fază 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.

29           O metodă alternativă de dată recentă este sinteza sulfurii de zinc ZnS nanocristaline, notată NC-ZnS, prin solvoliza termică a unui singur precursor care furnizează simultan atomii de zinc și sulf, denumit precursor molecular sursă unică, abreviat SSMP ("single-source molecular precursor" - SSMP). Printre cei mai utilizați SSMP pentru sinteza sulfurii de zinc se numără alchil xantații de zinc și ditiocarbamații de zinc, care se supun solvolizei în mediu de etilen glicol sau amine alifatică cu lanț catenar mare, la temperaturi cât mai scăzute, favorabile prezervării nanodimensiunii formate prin solvoliză.

37           Este cunoscut că metodele clasice utilizează doi precursori furnizori de zinc și, respectiv, sulf - procedeu de preparare conform invenției utilizează un singur precursor ca sursă de zinc și sulf, și prezintă avantajul că procedura și echipamentul de preparare sunt simple, regimul termic de preparare este blând, 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 la un SSMP simplu sau mixt, cu proprietăți fizico-chimice superioare (omogenitate compozițională, fluiditate).

43           În **CN 101391802 (A)** este prezentată o metodă de obținere a materialului nanometric fluorescent, de sulfură de zinc cu mangan, care cuprinde următoarele etape: se amestecă și se dizolvă în apă acetat de zinc și acetat de mangan, se precipită cu dietilditiocarbamat de sodiu, se filtrează, obținându-se un precursor care este pus într-un vas și plasat într-o retortă de încălzit timp de 3 h, la temperatura de 300°C.

# RO 127954 B1

De asemenea, din CN 1721585 (A) este cunoscută o metodă de preparare a sulfurii de zinc nanocristalin, cu precursor pe bază de mangan, prin coprecipitare cu un complex mercapto-zinc care se descompune în interiorul reactorului cu microunde, prin încălzire, obținându-se sulfura de zinc ZnS:Mn, nanocristalin cu fluorescență ridicată.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea sulfurii de zinc ZnS nanocristaline sub un control strict al reacției și al dopajului, și un regim termic de preparare blând.

Procedeul de obținere a sulfurii de zinc nanocristalin, nedopată sau dopată cu mangan, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că, pentru varianta sulfurii de zinc nedopate, se precipită și se maturează un precursor molecular sursă unică de zinc și sulf, la temperatura camerei, prin adăugarea simultană, cu debit 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 acetat de zinc 0,02...0,04 mol/l, cu pH constant de 6,6...6,8, care se menține pe toată durata procesului, rezultând un precursor omogen  $Zn[(C_2H_5)_2CNS_2]_2$  care, în a doua etapă, se suspendă în etilenglicol la un raport 0,3...0,6 g/50ml, se supune iradierii timp de 10 min cu microunde, urmat de centrifugare, spălare cu metanol, uscare, rezultând o pulbere nanocristalină de sulfură de zinc de culoare alb-gălbuie, cu structura mixtă cubic-hexagonală, iar în cazul obținerii sulfurii de zinc nanocristaline, dopate cu mangan, se precipită și se maturează un precursor molecular sursă unică de zinc și sulf, 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 de 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 acetat de zinc 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 în a doua etapă ca pentru varianta sulfurii de zinc nedopate, rezultând o pulbere nanocristalină de sulfură de zinc, dopată cu mangan, cu structură mixtă, cubic hexagonală, și luminescență de culoare galben-portocalie.

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, a precursorului molecular unic 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>.

Procedeul 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. Procedeul 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- $Zn(DDTC)_2$ , sau mixt, dietilditiocarbamat de zinc și mangan- $(Zn,Mn)(DDTC)_2$ , 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>.

# RO 127954 B1

1 A) Precursorul  $Zn(DDTC)_2$  sau  $(Zn,Mn)(DDTC)_2$  se obține prin precipitare la tempera-  
tura camerei, prin tehnica de adaos simultan al reactanților de precipitare, SimAdd. În acest  
3 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  
5 și mic, într-o soluție diluată de acetat de zinc. După maturare, centrifugare și uscare, se  
izolează precursorul molecular  $Zn(DDTC)_2$  sau  $(Zn,Mn)(DDTC)_2$ , pulbere microcristalină de  
7 culoare albă sau alb-gălbuie.

B) Pulberea de sulfură de zinc nanocristalină se obține din precursorul molecular  
9  $Zn(DDTC)_2$  sau  $(Zn,Mn)(DDTC)_2$ , în mediu de etilenglicol, prin solvoliză termică asistată de  
microunde. După spălare cu metanol, centrifugare și uscare, se obține pulberea înalt  
11 dispersă de NC-ZnS sau NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup>, aceasta din urmă având proprietăți luminescente.

Procedeul conform invenției constă în adăugarea simultană, la 20...25°C, sub agitare  
13 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,  
15 a unei soluții de dietilditiocarbamat de sodiu  $Na[(C_2H_5)_2CNS_2]$  de concentrație 0,40...0,80 mol/l,  
cu un debit de 5...20 ml/min, într-o soluție de  $Zn(CH_3COO)_2$  0,02...0,04 mol/l, cu pH constant  
17 de 6,6...6,8, care se menține pe toată durata procesului, maturarea la temperatura camerei,  
centrifugarea și uscarea precursorului  $Zn(DDTC)_2$  sau  $(Zn,Mn)(DDTC)_2$ , precum și suspendarea  
19 acestuia în etilenglicol la un raport 0,3...0,6 g/50 ml, iradiere timp de 10 min cu microunde  
(110°C, 800 W), urmat de centrifugare, spălare cu metanol și uscare la 50...70°C.

Procedeul de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline, conform invenției, are avan-  
21 tajul 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  
23 precursorului molecular unic, mixt sau simplu, și, implicit, a sulfurii de zinc nanocristaline,  
dopate sau nedopate cu mangan, la creșterea reproductibilității caracteristicilor precursorului  
25 și, implicit, ale produsului, NC-ZnS sau NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup>. Un alt avantaj al procedurii de prepa-  
rarea a sulfurii de zinc nanocristaline, conform invenției, este simplificarea metodei de prepa-  
27 rare a sulfurii de zinc, prin eliminarea necesității controlului strict al raportului zinc:sulf  
29 (acesta 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 omo-  
31 genității precursorului molecular.

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

## Exemplul 1

### *Prepararea sulfurii de zinc nanocristaline fără dopanți*

35 A. Prepararea precursorului  $Zn(DDTC)_2$  - 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  
37 de reactanți se face cu ajutorul unei pompe peristaltice. Se prepară soluțiile de reactivi de  
concentrația dorită, se verifică pH-ul și se corectează (dacă este cazul) după cum urmează:

- 250 ml soluție  $Zn(CH_3COO)_2$  de concentrație 0,25 mol/l și pH = 6,5;

41 - 250 ml soluție  $Na[(C_2H_5)_2CNS_2]$  de concentrație 0,50 mol/l și pH = 9,2;

- 250 ml soluție  $Zn(CH_3COO)_2$  de concentrație 0,025 mol/l și pH = 6,8 (soluție de

43 fund). Pentru corecția de pH se folosesc soluții diluate de amoniac și, respectiv, acid azotic.

În vasul de reacție se introduce soluția de fund  $Zn(CH_3COO)_2$  (0,025 mol/l) și, sub  
45 agitare energetică, se începe adăugarea simultană a celor două soluții de reactanți  
 $Zn(CH_3COO)_2$  de concentrație 0,25 mol/l, și  $Na[(C_2H_5)_2CNS_2]$  de concentrație 0,5 mol/l, cu  
47 un debit constant și egal, de circa 5 ml/min. Pe tot parcursul procesului, pH-ul mediului de

# RO 127954 B1

precipitare se monitorizează și se menține la valoarea  $6,8 \pm 0,1$ . După epuizarea reactanților, suspensia obținută se agită moderat timp de 1 h și se lasă în repaus 0,5 h. Precursorul molecular unic, dietiditiocarbamat de zinc, se centrifughează, se spală cu apă demineralizată și se usucă în etuvă la  $110^\circ\text{C}$ , timp de 6 h.

Se obțin circa 17 g precursor  $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ , 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  $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$  și 50 ml etilenglicol, și se introduc în eprubete de cuarț, de 80 ml. Probele se încălzesc timp de 10 min, la  $110^\circ\text{C}$ , în cuptorul cu microunde Synthos 3000 (Anton Paar), reglat la 800 W. Suspensia se lasă să se răcească, se centrifughează, se spală repetat cu metanol și se usucă timp de 12 h, 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  $(\text{Zn},\text{Mn})(\text{DDTC})_2$ . Se prepară soluțiile de reactivi de concentrație 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  $(\text{Zn},\text{Mn})(\text{DDTC})_2$ , pulbere microcristalină, fluidă, de culoare alb-gălbuie.

B. Prepararea NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup>. 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 circa  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ , de culoare alb-gălbuie. Pulberea este formată din granule de 150...200 nm, alcătuite, la rândul lor, din particule primare, sferice, cu dimensiuni sub

10 nm (fig. 1). Sulfura de zinc nanocristalină are o structură cristalină mixtă, cubic-hexagonală, cu dimensiuni ale cristalitelor de ~8,7 nm (fig. 2). Pulberea NC-ZnS:Mn<sup>2+</sup> prezintă

fotoluminescență de culoare galben-portocalie. Spectrul de luminescență înregistrat la excitare cu radiații UV prezintă un maximum de emisie caracteristic situat la 565 nm (fig. 3).

# RO 127954 B1

## Revendicare

1

3

Procedeu de obținere a sulfurii de zinc nanocristaline, nedopată sau dopată cu mangan, **caracterizat prin aceea că**, pentru varianta sulfurii de zinc nedopată, se precipită și se maturează un precursor molecular sursă unică de zinc și sulf, la temperatura camerei, prin adăugarea simultană, cu debit de 10...20 ml/min, a unei soluții de acetat de zinc  $Zn(CH_3COO)_2$  având 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 acetat de zinc 0,02...0,04 mol/l, cu pH constant de 6,6...6,8, care se menține pe toată durata procesului, rezultând un precursor omogen  $Zn[(C_2H_5)_2CNS_2]_2$  care, în a doua etapă, se suspendă în etilenglicol la un raport 0,3...0,6 g/50 ml, se supune iradierii timp de 10 min cu microunde, urmat de centrifugare, spălare cu metanol, uscare, rezultând o pulbere nanocristalină de sulfură de zinc de culoare alb-gălbuie, cu structura mixtă cubic-hexagonală, iar în cazul obținerii sulfurii de zinc nanocristaline, dopate cu mangan, se precipită și se maturează un precursor molecular sursă unică de zinc și sulf 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 de 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 acetat de zinc 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 în a doua etapă ca pentru varianta sulfurii de zinc nedopate, rezultând o pulbere nanocristalină de sulfură de zinc dopată cu mangan, cu structură mixtă, cubic hexagonală, și luminescență de culoare galben-portocalie.

5

7

9

11

13

15

17

19

21

23

(51) Int.Cl.

**C30B 29/48** (2006.01),

**C30B 7/14** (2006.01),

**C01G 9/08** (2006.01)

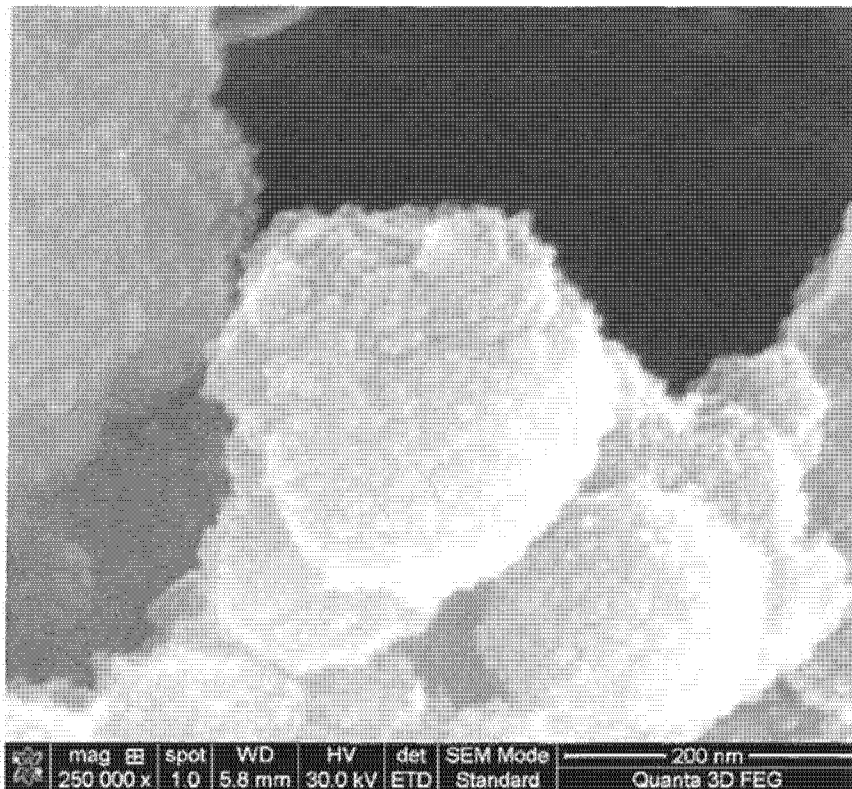


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C30B 29/48 (2006.01),

C30B 7/14 (2006.01),

C01G 9/08 (2006.01)

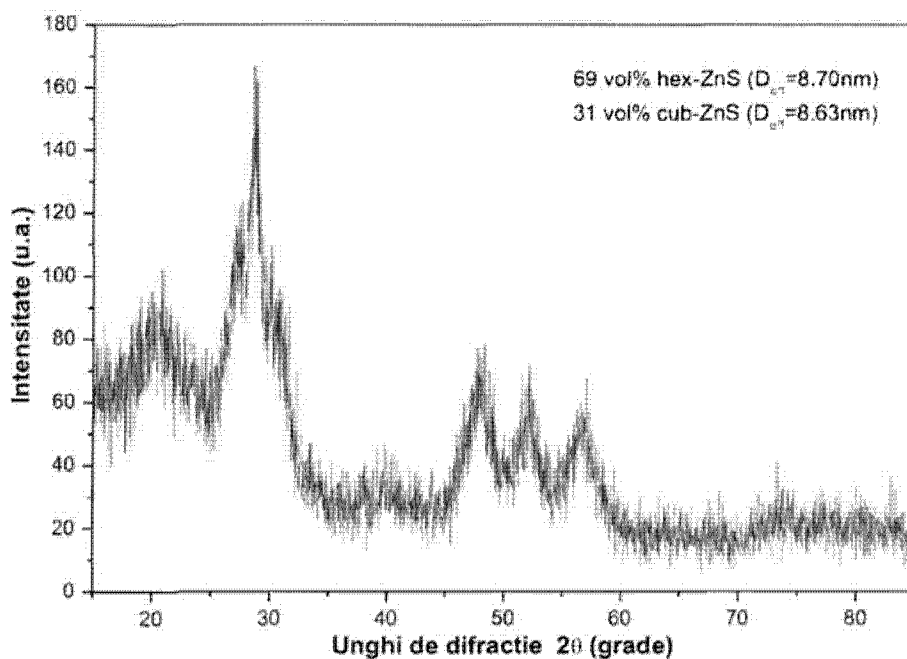


Fig. 2

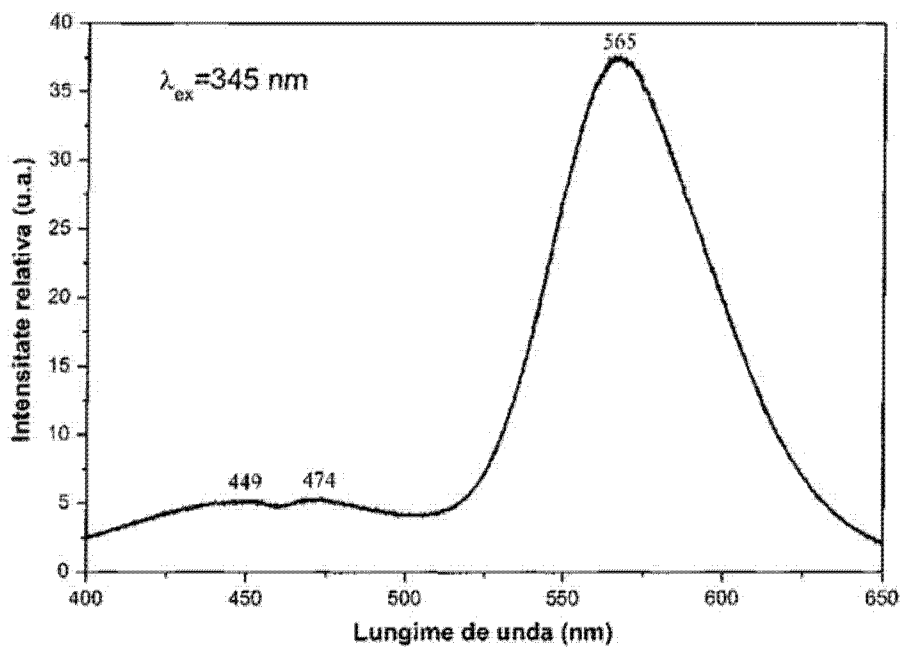


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 337/2016