



MD 3404 G2 2007.09.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3404** (13) **G2**

(51) Int. Cl.: *C30B 29/26* (2006.01)

*C30B 28/04* (2006.01)

*C30B 29/24* (2006.01)

*B82B 3/00* (2006.01)

*C01G 9/02* (2006.01)

*C01G 15/00* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2006 0267 (22) Data depozit: 2006.11.30</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.09.30, BOPI nr. 9/2007</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: NOVIȚCHI Ghenadie, MD; RUSU Emil, MD; CULIUC Leonid, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila, MD</p>	

(54) **Procedeu de obținere a galatului de zinc nanostructurat**

(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la tehnologia de obținere a materialelor oxidice multicomponente, în special, la un procedeu de obținere a galatului de zinc nanostructurat, care poate fi utilizat în dispozitivele sensibile în domeniile spectrale ultraviolet și vizibil și în materialele pentru senzorii de gaze.

Procedeu include amestecarea soluțiilor apoase de săruri, ce conțin ioni de  $Ga^{3+}$  și  $Zn^{2+}$  în raport molar de 2:1, încălzirea lentă cu agitare timp de 5 minute, după care se adaugă o soluție concentrată de amoniac, apoi amestecul este supus agitării timp de 10...15 minute, se filtrează, soluția rămasă se fierbe

2  
5 până la  $pH = 7...8$ , precipitatul format după fierbere se filtrează și se calcinează timp de 6 ore la temperatura de  $700...800^{\circ}C$ .

Totodată, la obținerea galatului de zinc se efectuează doparea cu ioni de metale pământuri rare în concentrație de 0,1...1% mol prin adăugarea la soluțiile ce conțin ioni de  $Ga^{3+}$  și  $Zn^{2+}$  a soluțiilor apoase de săruri de metale pământuri rare.

Revendicări: 2

Figuri: 1

15

MD 3404 G2 2007.09.30

## MD 3404 G2 2007.09.30

3

### Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a materialelor oxidice multicomponente, în special, la un procedeu de obținere a galatului de zinc nanostructurat, care poate fi utilizat în dispozitivele sensibile în domeniile spectrale ultraviolet și vizibil și materialele pentru senzorii de gaze.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a oxidului mixt  $ZnGa_2O_4$  din soluție în apă deionizată a sărurilor  $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  și  $ZnCl_2$  în raport molar de  $Ga:Zn=2:1$ . Soluția este supusă agitării continue, iar pe parcurs prin adăugarea în soluție a carbamidei se produce precipitarea, după care se efectuează calcinarea pulberii la  $T=750^\circ C$  timp de 6 ore cu obținerea în final a oxidului  $ZnGa_2O_4$  [1].

10 Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de obținere a oxidului mixt  $ZnGa_2O_4$  prin metode chimice cu efectuarea precipitării în mai multe trepte. Precipitarea se efectuează din soluția compusă din săruri de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  și  $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$  de puritate înaltă dizolvate în apă deionizată. Inițial soluția de nitrat de galiu cu concentrația 1M se aduce la  $pH=8$  prin adăugarea soluției de 10%  $NH_4OH$ , și este încălzită în continuare până la  $90^\circ C$  timp de 1 oră. Precipitatul obținut se introduce în 1M soluție de nitrat de zinc, la amestecul reactant se adaugă acid oxalic dizolvat în etanol cu ajustarea

15  $pH$ -ului suspensiei până la 8,5 prin introducerea dietilaminei. Precipitatul rezultat este în continuare supus tratării termice la  $T=1100^\circ C$  timp de 4 ore [2].

Principalul dezavantaj al procedeelor descrise mai sus este faptul că ele nu permit formarea omogenă a precipitatelor, deoarece adăugarea agentului de precipitare (carbamidă, amoniac sau dietilamină) conduce la creșterea neomogenă a valorilor de  $pH$  în soluție, ce cauzează o reproducere foarte redusă a experienței. În afară de aceasta, prima metodă cere un exces de carbamidă pentru a deplasa echilibrul acido-bazic de hidroliză spre condițiile în care este posibilă formarea precipitatului. Plus la aceasta, efectuarea sintezei în sistemul heterogen implică neomogenități în mediul de reacție care evident se răsfrâng atât asupra dimensiunilor particulelor, cât și asupra calității sistemului oxidic.

25 Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui nou procedeu de obținere a materialelor oxidice multicomponente cu proprietăți radioactive eficiente în domeniile UV și vizibil ale spectrului optic pentru dispozitive luminescente și medii sensibile la gaze. Procedeu propus soluționează în mare măsură dezavantajele celei mai apropiate soluții prin simplificarea procedurii de obținere printr-o singură etapă și cu utilizarea unui singur reagent.

30 Procedeu propus exclude prezența aminelor alifactice și a rămășițelor de carbon în produsul de calcinare. Acest fapt îmbunătățește puritatea și calitățile optice ale sistemului final.

Esența invenției constă în elaborarea unui procedeu de obținere a sistemelor oxidice multicomponente care include amestecarea soluțiilor apoase de săruri, ce conțin ioni de  $Ga^{3+}$  și  $Zn^{2+}$  în raport molar 2:1, încălzirea lentă cu agitare timp de 5 minute, după care se adaugă o soluție concentrată de amoniac, apoi amestecul este supus agitării timp de 10...15 minute, se filtrează, soluția rămasă se fierbe până la  $pH=7...8$ , precipitatul format după fierbere se filtrează și se calcinează timp de 6 ore la temperatura de 700...800°C.

40 Totodată, la obținerea galatului de zinc se efectuează doparea cu ioni de metale pământuri rare în concentrație de 0,1...1% mol prin adăugarea la soluțiile ce conțin ioni de  $Ga^{3+}$  și  $Zn^{2+}$  a soluțiilor apoase de săruri de metale pământuri rare.

Rezultatul invenției constă în elaborarea unui procedeu de obținere a oxizilor micști cu structură spinel, precum și a procedurii de dopare cu elemente de pământuri rare (Eu, Yb, Tb etc.), atestând proprietăți radioactive eficiente în domeniile UV și vizibil ale spectrului. Astfel sinteza se efectuează într-un singur reactor prin adăugarea unui singur reagent – soluție concentrată de amoniac. Evaporarea lentă a excesului de amoniac de pe toată suprafața soluției plus curenții de convecție în momentul fierberii asigură condiții omogene și valori egale de  $pH$  în toată soluția. Aceasta asigură coprecipitarea lentă a micelilor coloidale de dimensiuni nanometrice.

45 Calcinarea ulterioară păstrează dimensiunile acestor micle formând particule de oxid mixt nanostructurat (figura). Figura reprezintă imaginea SEM a  $ZnGa_2O_4:Eu$  obținut prin metoda coprecipitării.

50 Exemple de realizare a invenției

#### Exemplul 1

55 La 2,5 g de  $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  dizolvate în 20 ml de apă se adaugă soluția ce conține 0,3 g de  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ . Amestecul obținut se agită la încălzirea lentă timp de 5 minute, după care se adaugă 25 ml de  $NH_4OH$  concentrat. Soluția formată este supusă în continuare agitării timp de 10...15 min, după care precipitatul format se filtrează, iar soluția rămasă este adusă la starea de fierbere până la valoarea de  $pH=7...8$ ; precipitatul ce s-a depus în timpul fierberii se separă prin filtrare. Precipitatul obținut este supus calcinării timp de 6 ore la temperatura de 760...800°C.

## MD 3404 G2 2007.09.30

4

### Exemplul 2

5 La 20 ml soluție apoasă a sulfatului de galiu, ce conține 1,25 g de  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  se adaugă 0,3 g de  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și 0,013 g de  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dizolvat în apă. Soluția se agită timp de 5 minute, după care la amestecul dat se adaugă 25...30 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrat. După 10...15 min de agitare continuă soluția este supusă fierberii până ce pH-ul soluției va atinge valoarea de 7...8. Precipitatul format se filtrează. Peste 24 ore precipitatul este supus calcinării la temperatura de 750...800°C timp de 6 ore. În figură este prezentată imaginea SEM a galatului de zinc, care ilustrează dimensionalitatea nanometrică a granulelor formate.

10

### 15 (57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a galatului de zinc nanostructurat, care include amestecarea soluțiilor apoase de săruri, ce conțin ioni de  $\text{Ga}^{3+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  în raport molar 2:1, încălzirea lentă cu agitare timp de 5 minute, după care se adaugă o soluție concentrată de amoniac, apoi amestecul este supus agitării timp de 10...15 minute, se filtrează, soluția rămasă se fierbe până la  $\text{pH} = 7...8$ , precipitatul format după fierbere se filtrează și se calcinează timp de 6 ore la temperatura de 700...800°C.

20

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** opțional se efectuează doparea cu ioni de metale pământuri rare în concentrație de 0,1...1% mol prin adăugarea la soluțiile ce conțin ioni de  $\text{Ga}^{3+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  a soluțiilor apoase de săruri de metale pământuri rare.

25

### (56) Referințe bibliografice:

1. ZHENG Jiao, GANG Ye, FENG Chen, MINGQIANG Li and JINHUI Liu. The preparation of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nanocrystal by spray coprecipitation and its gas sensitive characteristics. Sensors. 2002, nr. 2, p. 71-78
2. HA-KYIN Jung, DO-SOON Park and YOON CHANG Park, Preparation and EPR Characterization of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  : Mn Phosphor, Bull. Korean Chem. Soc., 1998, Vol. 19, nr. 12, pp. 1320-1325

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

MD 3404 G2 2007.09.30

5

