



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**

(21) Nr. depozit: a 2006 0267 (22) Data depozit: 2006.11.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.09.30, BOPI nr. 9/2007
(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	

(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.

Procedeul 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°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.

10
Revendicări: 2

Figuri: 1

15

MD 3404 G2 2007.09.30

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 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ și ZnCl_2 în raport molar de $\text{Ga}:\text{Zn}=2:1$. Soluția este supusă agitării continue, iar pe parcurs prin adăugarea în soluție a carbamidei se produce precipitarea, după care se efectuează calcinarea pulberii la $T=750^\circ\text{C}$ 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 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de puritate înaltă dizolvate în apă deionizată. Inițial soluția de nitrat de galiu cu concentrația 1M se aduce la $\text{pH}=8$ prin adăugarea soluției de 10% NH_4OH , și este încălzită în continuare până la 90°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 $T=1100^\circ\text{C}$ timp de 4 ore [2].

Principalul dezavantaj al procedeelelor 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

20 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.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui nou procedeu de obținere a

25 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.

Procedeu propus exclude prezența aminelor alifactice și a rămășițelor de carbon în produsul de

30 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 $\text{pH}=7...8$, precipitatul format după fierbere se filtrează și se calcinează timp de 6 ore la

35 temperatura de $700...800^\circ\text{C}$.
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.

40 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 micelle formând particule de oxid mixt nanostructurat (figura). Figura reprezintă imaginea SEM a $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ obținut prin metoda coprecipitării.

50 Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

La 2,5 g de $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ dizolvate în 20 ml de apă se adaugă soluția ce conține 0,3 g de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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,

55 după care precipitatul format se filtrează, iar soluția rămasă este adusă la starea de fierbere până la valoarea de $\text{pH}=7...8$; precipitatul ce s-a depus în timpul fierberii se separă prin filtrare. Precipitatul obținut este supus calcinării timp de 6 ore la temperatura de $760...800^\circ\text{C}$.

MD 3404 G2 2007.09.30

4

Exemplul 2

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 NH_4OH 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.

15 (57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a galatului de zinc nanostructurat, 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 $\text{pH} = 7...8$, 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 Ga^{3+} și 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 ZnGa_2O_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 ZnGa_2O_4 : Mn Phosphor, Bull. Korean Chem. Soc., 1998, Vol. 19, nr. 12, pp. 1320-1325

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

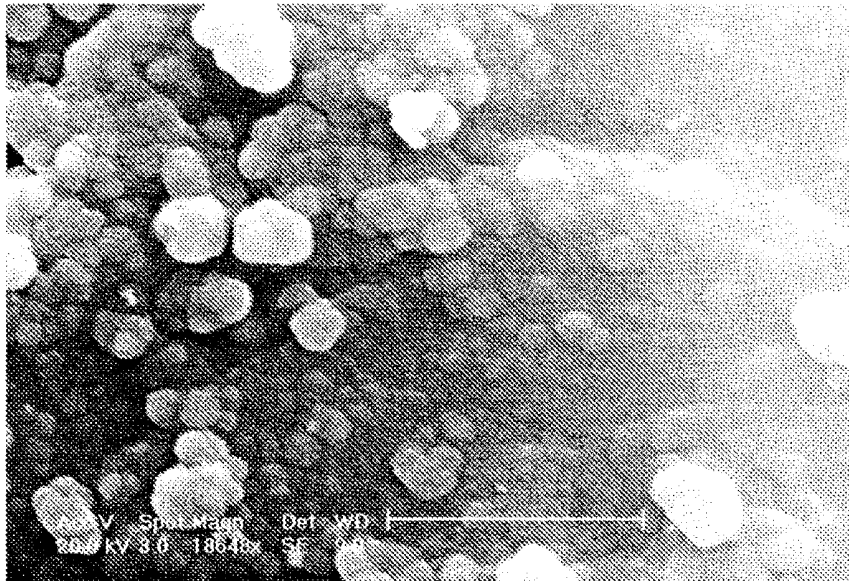
EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

MD 3404 G2 2007.09.30

5



RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2006 0267		
(22) Data depozit: 2006.11.30		
(51) : Int.Cl: <i>C30B 29/26</i> (2006.01) <i>C30B 28/04</i> (2006.01) <i>C30B 29/24</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C01G 9/02</i> (2006.01) <i>C01G 15/00</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de obținere a galatului de zinc nanostructurat (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD Termeni caracteristici : Procedeu de obținere a galatului de zinc nanostructurat Способ получения наноструктурированного галлата цинка		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
MD 1994-2006		
EA 1995-2006		
SU 1970-1991, inclusiv și colecția „nepublică”)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. ZHENG Jiao, GANG Ye, FENG Chen, MINGQIANG Li and JINHUI Liu, The preparation of ZnGa ₂ O ₄ nanocrystal by spray coprecipitation and its gas sensitive characteristics, Sensors, 2002, 2, p. 71-78	1
A	2. HA-KYIN Jung, DO-SOON Park and YOON CHANG Park, Preparation and EPR Characterization of ZnGa ₂ O ₄ : Mn Phosphor, Bull. Korean Chem. Soc., 1998, Vol. 19, No. 12, pp. 1320-1325	1
☐ 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 de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența 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 determinarea datei 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 cand 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 finalizării documentării		2007.07.17
Examinatorul		EGOROVA Tamara