



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2010 00826**

(22) Data de depozit: **14.09.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2012 BOPI nr. **3/2012**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,**
BD.PROF. D. MANGERON NR. 67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• **STAN CORNELIU SERGIU, STR. TUȚORA
NR.7C, BL.E3, SC.C, ET.3, AP.16, IAȘI, IS,
RO;**

• **SIBIESCU DOINA, STR. NICOLINA NR.19,
BL.952, ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;**
• **CHIRILĂ LAURA, LOCALITATEA AGAPIA,
NT, RO;**
• **CREȚESCU IGOR,**
STR.TUDOR VLADIMIRESCU, BL.Q1, SC.B,
ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;
• **ROȘCA IOAN, STR. BUCIUM NR. 32 SC.
C, AP. 4, ET.1, IASI, IS, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR NANOCRISTALE
FLUORESCENTE DE SELENIURĂ DE CADMIU UTILIZABILE
ÎN OPTOELECTRONICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanocristalelor fluorescente de seleniură de cadmiu, având un potențial diversificat de aplicații în sisteme de afișaj video color, în sursele de iluminare cu eficiență energetică ridicată, în celulele fotovoltaice și a altora asemenea. Metoda conform invenției folosește un acid monocarboxilic alifatic saturat, peste care se adaugă precursorul de oxid de cadmiu agitat într-o atmosferă inertă de azot, întreg amestecul se încălzește până la o temperatură de 165°C, când se introduce tributilfosfin-

seleniul, asigurându-se un timp de reacție cuprins între 30...150 s, după care, concomitent cu îndepărtarea sursei de încălzire, se crește pronunțat debitul de azot, urmată de adăugarea de *n*-hexan în masa de reacție, se centrifughează timp de 10 min la 6000 rot/min și se face colectarea fazei lichide în care se găsesc dispersate nanocristalele de seleniură de cadmiu cu emisie fluorescentă în spectrul vizibil.

Revendicări: 1



PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR NANOCRISTALE FLUORESCENTE DE SELENIURĂ DE CADMIU UTILIZABILE ÎN OPTOELECTRONICĂ

Invenția se referă la un nou procedeu de obținere a nanocristalelor fluorescente (cunoscute și sub denumirea de Quantum Dots) de seleniură de cadmiu, având un potențial diversificat de aplicații în sisteme de afișaj video color, surse de iluminare cu eficiență energetică ridicată, celule fotovoltaice etc. Proprietățile specifice ale nanocristalelor fluorescente pot fi valorificate în domenii diverse dintre care se remarcă aplicațiile în optoelectronică, tehnici de investigare în medicină și biologie, și în domeniul pigmentilor cu aplicații speciale [1].

Până în prezent au fost sintetizate și studiate nanocristale ale unor compuși ai elementelor chimice din grupele II-VI și III-V. Printre aceștia, cei mai importanți sunt compușii cu formula generală CdX, unde X poate fi Se, S, Te [2,3].

Obținerea nanocristalelor compușilor menționați anterior poate fi abordată atât prin metode fizice cât și chimice [4]. Dintre metodele fizice se remarcă epitaxia cu fascicul molecular (EFM) și depunerea chimică din vapori (DCV). Dintre metodele chimice, cea mai utilizată, datorită simplității echipamentelor necesare, este metoda de nanosinteză coloidală care permite obținerea unor indici de cristalinitate ridicată, pasivare adecvată a suprafeței exterioare nanocristaline, grad de monodispersie ridicat, solubilitate în solvenți nepolari sau polari. Prin această metodă se obțin structuri compuse din miezul nanocristalin și un strat exterior acestuia format din molecule organice cu caracter de ligand. Stratul exterior de liganzi conferă o serie de avantaje legate de pasivarea chimică a miezului cristalin, eliminarea pericolului aglomerării nanocristalelor, permițând de asemenea legarea de alți compuși chimici în vederea obținerii unor materiale cu aplicații în domeniile menționate.

Dintre acestea, cele mai frecvent utilizate la obținerea nanocristalelor de seleniură de cadmiu sunt metodele de sinteză coloidală [5] care folosesc ca medii de reacție hidrocarburi alifactice superioare (ex. octadecen), parafină lichidă, polietilenglicol sau amestecuri formate din parafină lichidă și oxid de trioctilfosfină [6]. Precursorii de cadmiu cei mai utilizați sunt acetatul de cadmiu și dietil cadmiu. Precursorul de seleniu se prepară separat într-un balon de reacție prin amestecul la temperaturi cuprinse între 100-150°C de seleniu pulbere cu un compus organic capabil de complexare (trioctilfosfină, tributilfosfină) în același mediu de reacție folosit și pentru sinteza finală a nanocristalelor de seleniură de cadmiu. Procedurile tipice de sinteză implică aducerea în mediul de reacție a precursorului de cadmiu împreună cu un ligand (acidul oleic sau

14-09-2010

stearic), încălzirea acestora la temperaturi de 240-300 °C urmată de injecția rapidă a precursorului de seleniu preparat în prealabil. Metodele cunoscute de sinteză a seleniului de cadmiu permit obținerea unor nanocristale cu spectre de emisie fluorescență situate în domeniul vizibil sau IR apropiat.

Principalele dezavantaje ale metodelor de obținere a nanocristalelor fluorescente de seleniură de cadmiu sunt:

- utilizarea unui număr sporit de reactivi cu grad de toxicitate și costuri ridicate;
- temperaturi de sinteză ridicate (240-300 °C) cu implicații asupra consumurilor energetice specifice, precum și necesitatea utilizării unor echipamente cu rezistență sporită la temperaturi ridicate.
- volumul mare al mediului de reacție comparativ cu cantitățile de reactanți direct implicați în formarea nanocristalelor, conduce la randamente de obținere scăzute și la creșterea complexității operațiunilor ulterioare de separare și purificare.
- rezultă cantități mari de deșeuri formate în principal din mediul de reacție impurificat cu reactivii nereacționați, având un potențial ridicat de poluare.
- randamentele scăzute în sinteza nanocristalelor de seleniura de cadmiu limitează utilizarea acestor metode doar pentru cazul sintezelor la scară de laborator.

Cele mai asemănătoare metode de obținere a nanocristalelor de seleniură de cadmiu având proprietăți similare cu cele obținute prin metoda propusă implică utilizarea octadecenului sau a parafinei lichide ca mediu de reacție, a acetatului sau oxidului de cadmiu și a acidului oleic sau stearic într-un raport masic de aprox. 15:1:1. Amestecul se aduce într-un balon de reacție din sticlă prevăzut cu agitare și se încălzește la temperatura de 240-270°C până la dizolvarea completă a compusului solid și obținerea unei soluții transparente. Concomitent, se prepară separat precursorul de seleniu prin amestecul de octadecen(sau parafină lichidă) , seleniu pulbere și trioctifosfină într-un raport masic aprox. 10:1:1,5. Amestecul se aduce într-un balon de reacție din sticlă și se încălzește sub agitare până la dizolvarea completă a pulberii de seleniu. O parte din soluția care conține seleniu se transferă rapid în vasul de reacție care conține precursorul de cadmiu la temperatura de cca. 270°C, procesul de formare a nanocristalelor debutând aproape imediat. Timpii de reacție se stabilesc în funcție de caracteristicile dimensionale dorite ale nanocristalelor. După răcirea masei de reacție nanocristalele se purifică prin operațiuni repetate de spălare și centrifugare [7].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în reducerea numărului de reactanți implicați în sinteza nanocristalelor fluorescente de seleniură de cadmiu, coborârea temperaturii de sinteză la valori situate sub. 170 °C și simplificarea operațiunilor ulterioare de purificare.

Soluția problemei tehnice constă în obținerea nanocristalelor de seleniură de cadmiu printr-un procedeu de sinteză coloidală simplificat prin eliminarea mediului de reacție (octadecen, parafină lichidă etc), ca urmare a utilizării unor acizi monocarboxilici alifatici saturați având triplu rol de fluid de transfer termic, reactant direct implicat în formarea nanocristalelor de seleniură de cadmiu și de agent surfactant, care permite suplimentar și scăderea temperaturii de sinteză la valori situate sub 170 °C.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- Eliminarea mediului de reacție prin utilizarea unor acizi monocarboxilici saturați având triplul rol de fluid de transfer termic, reactant direct implicat în formarea nanocristalelor de seleniură de cadmiu și de agent surfactant.
- Micșorarea pronunțată a volumului masei de reacție în condițiile menținerii cantității de nanocristale de seleniură de cadmiu rezultate din procesul de sinteză.
- Scăderea consumurilor energetice pe ciclul de sinteză prin micșorarea temperaturilor de lucru și scăderea masei de reacție.
- Simplificarea procedurilor ulterioare de purificare
- Scalabilitate la procedee industriale de fabricație

Conform invenției procedeul de obținere are loc într-un balon de sticlă cu 3 gături cu volumul cuprins între 100-150 mL, prevăzut cu manta de încălzire termostată, termometru și sistem de agitare magnetică. Acidul monocarboxilic alifatic saturat (acid lauric, palmitic sau stearic) sub formă de pulbere, având rolul atât de ligand cât și de agent de dispersie, iar după topire, rolul de agent de transfer termic, se introduce inițial în vasul de reacție, după care se ridică temperatura până la cca. 70-80 °C. După topirea completă a acestuia se pornește agitarea magnetică și se adaugă precursorul de cadmiu (oxid de cadmiu). Pentru prevenirea unor procese nedorite de oxidare sau degradare termică se asigură o atmosferă inertă în vasul de reacție prin cuplarea acestuia la o butelie de azot. Sub agitare energetică se ridică treptat temperatura în vasul de reacție până la cca. 150°C urmărindu-se dizolvarea completă a oxidului de cadmiu. Concomitent, într-o eprubetă se amestecă, la temperatura camerei, seleniu pulbere și tributilfosfină agitându-se ușor până la dizolvarea completă și obținerea unui aspect limpede care indică formarea tributilfosfin-seleniului. După dizolvarea completă a precursorului de cadmiu se ridică temperatura în balonul de sinteză până la 165 °C. Pentru obținerea unor nanocristale de seleniură de cadmiu de calitate corespunzătoare se urmărește controlul cât mai precis a temperaturii în balonul de sinteză prin utilizarea unui sistem de termostatare eficient. Se transferă rapid întreaga cantitate de tributilfosfin-seleniu preparată în prealabil în balonul de sinteză,

concomitent cu micșorarea vitezei de agitare. Procesele de formare ale centrilor cristalini debutează aproape imediat după adăugarea precursorului de seleniu. Creșterea centrilor de cristalizare și obținerea nanocristalelor cu dimensiunile dorite are loc într-un interval de 30 – 150 s de la injecția inițială a precursorului de seleniu. Pentru obținerea unor nanocristale având caracteristicile dimensionale specifice spectrelor de emisie dorite, concomitent cu îndepărtarea sursei de încălzire, în balonul de sinteză se crește pronunțat debitul de azot pentru coborârea cât mai rapidă a temperaturii în vederea inhibării proceselor de creștere dimensională. Adăugarea de n-hexan asigură o răcire suplimentară a masei de reacție și inițiază etapa de separare a nanocristalelor de seleniură de cadmiu formate. Amestecul se centrifughează timp de 10 min. la cca. 6000 RPM după care se colectează faza lichidă. Pentru o purificare cât mai bună, procesul de spălare cu n-hexan și centrifugare se reia de cel puțin trei ori. Cantitatea în exces de n-hexan se elimină prin separare la vid. Metoda prezentată permite obținerea nanocristalelor de seleniură de cadmiu cu emisie fluorescentă în spectrul vizibil dispersate în n-hexan.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii nanocristalelor fluorescente de seleniură de cadmiu:

Într-un balon cu 3 găuri de 100 mL prevăzut cu manta de încălzire termostată, termometru și sistem de agitare magnetică, se introduce inițial o cantitate de 2,5 g acid lauric, după care se ridică treptat temperatura până la cca. 70 °C. Se asigură în balonul de reacție o atmosferă inertă de azot și se adaugă sub agitare, când acidul lauric începe să se topească, o cantitate de 0,128 g oxid de cadmiu pulbere, după care se ridică treptat temperatura până la 150°C. Se menține temperatura și agitarea energetică până la dizolvarea completă a oxidului de cadmiu prin reacția acestuia cu acidul lauric și formarea lauriatului de cadmiu. Procesul este evidențiat prin schimbarea aspectului masei de reacție care devine transparentă sau slab opalescentă. Se ridică lent temperatura la 165°C asigurându-se termostatarea precisă la această valoare a masei de reacție. Concomitent cu operațiunile descrise anterior se prepară precursorul de seleniu prin introducerea într-o eprubetă, la temperatura camerei, a 0,079 g de seleniu pulbere și 1,7 mL tributilfosfină agitându-se ușor până la dizolvarea completă și obținerea unui aspect limpede, care indică formarea tributilfosfin-seleniului. Se transferă rapid întreaga cantitate de tributilfosfin-seleniu preparată, în balonul de sinteză termostatat la 165°C, concomitent cu micșorarea vitezei de agitare și pornirea cronometrului. Timpul de reacție este de 45 secunde pentru obținerea unor nanocristale fluorescente de seleniura de cadmiu, cu emisie în zona verde a spectrului vizibil. După 45 secunde se oprește încălzirea și agitarea concomitent cu creșterea pronunțată a

debitului de azot în vasul de sinteză. După atingerea unei temperaturi de cca. 80 °C se introduce în vasul de reacție o cantitate de 10 mL de n-hexan și se pornește pentru cca. 60 secunde agitarea după care masa de reacție se transferă într-un recipient specific operației de centrifugare. Se răcește suplimentar recipientul până la cca. 5-10 °C prin scufundare în apă amestecată cu gheață, după care se centrifughează timp de 10 min., la o turație de 6000 RPM, după care se colectează faza lichidă. Pentru o purificare cât mai bună, procedurile de spălare cu n-hexan și centrifugare se reiau de cel puțin trei ori. Cantitatea în exces de n-hexan se elimină prin evaporare la vid. Se obțin astfel nanocristale de seleniură de cadmiu cu emisie fluorescentă în zona verde a spectrului vizibil dispersate în n-hexan.

Bibliografie

1. Zhitao Kang; Synthesis, Characterization And Applications Of Luminescent Quantum Dots And Microcrystalline Phosphors; PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, Dec. 2006
2. Sander F. Wuister,* Floris van Driel and Andries Meijerink; Luminescence and growth of CdTe quantum dots and clusters; Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 1253–1258, 2003
3. M. Maleki, M. Sasani Ghamsari, Sh. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh; A facile route for preparation of CdS nanoparticles; Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronic Rev, V. 10, N 1. P. 30-32, 2007
4. Ombretta Masala, Ram Seshadri; Synthesis Routes For Large Volumes Of Nanoparticles; Annu. Rev. Mater. Res. 34:41–81, 2004
5. Michael S. Wong, Galen D. Stucky; The Facile Synthesis of Nanocrystalline Semiconductor Quantum Dots; Material Research Society ;Vol. 676, 2001
6. G. Yordanov, B.H. Bochev, C.H. Duchkin, E. Adachi; Tunable reactivity of the monomers in a complex hot matrix for synthesis of CdSe semiconductor nanoparticles; First international workshop on semiconductor nanocrystals SEMINANO 2005, Budapest Hungary, sept. 2005.
7. Yu-feng Liao, Wen-jiang Li; Synthesis of CdSe quantum dots via paraffin liquid and oleic acid; Journal of Zhejiang University ISSN 1673-565X , 133-136, 2008

Revendicări

Metodă de sinteză a nanocristalelor de seleniură de cadmiu dispersate în n-hexan, caracterizată prin aceea că folosește un acid monocarboxilic alifatic saturat (cu un număr de atomi de carbon în moleculă cuprins între 12 – 20), având un rol triplu (reactant, agent de transfer termic și surfactant), care se introduce inițial în vasul de reacție, ridicându-se temperatura până la cca. 70-80 °C, iar după topirea completă a acestuia se adaugă precursorul de oxid de cadmiu sub agitare, sub o atmosferă inertă de azot, iar la atingerea temperaturii de 165 °C se introduce tributilfosfin-seleniu, asigurându-se un timp de reacție cuprins între 30 – 150 s, după care concomitent cu îndepărtarea sursei de încălzire se crește pronunțat debitul de azot, urmată de adăugarea de n-hexan în masa de reacție și centrifugare timp de 10 min. la 6000 RPM și colectarea fazei lichide în care se găsesc dispersate nanocristalele de seleniură de cadmiu cu emisie fluorescentă în spectrul vizibil.