



C01G 11/00 (2006.01),

C01B 9/04 (2006.01),

B82Y 20/00 (2011.01),

B82B 1/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **14/09/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2012 BOPI nr. **3/2012**

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

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

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 101108725 (A); CN 101457403 (A);
CN 101486451 (A)**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A NANOCRISTALELOR
FLUORESCENTE DE SELENIURĂ DE CADMIU**



1 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
3 diversificat de aplicații în sisteme de afișaj video color, surse de iluminare cu eficiență ener-
getică ridicată, celule fotovoltaice etc. Proprietățile specifice ale nanocristalelor fluorescente
5 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
7 [**Zhitao Kang; *Synthesis, Characterization And Applications Of Luminescent Quantum
Dots And Microcrystalline Phosphors*; PhD Thesis, Georgia Institute of Technology,
9 Dec. 2006**].

11 Până în prezent au fost sintetizate și studiate nanocristale ale unor compuși ai ele-
mentelor 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 [**Sander F. Wuister,* Floris van Driel
13 and Andries Meijerink; *Luminescence and growth of CdTe quantum dots and clusters*;
Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 1253-1258, 2003; M. Maleki, M. Sasani Ghamsari, Sh.
15 Mirdamadi, R. Ghasemzadeh; *A facile route for preparation of CdS nanoparticles*;
Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronic Rev, V. 10, N 1. P. 30-
17 32, 2007**].

19 Obținerea nanocristalelor compușilor menționați anterior poate fi abordată atât prin
metode fizice, cât și chimice [**Ombretta Masala, Ram Seshadri; *Synthesis Routes For
21 Large Volumes Of Nanoparticles*; Annu. Rev. Mater. Res. 34:41-81, 2004**]. Dintre meto-
dele fizice se remarcă epitaxia cu fascicul molecular (EFM) și depunerea chimică din vapori
(DCV). Dintre metodele chimice, cea mai utilizată, datorită simplității echipamentelor nece-
23 sare, este metoda de nanosinteză coloidală, care permite obținerea unor indici de cristalini-
tate ridicată, pasivare adecvată a suprafeței exterioare nanocristaline, grad de monodispersie
25 ridicat, solubilitate în solvenți nepolari sau polari. Prin această metodă se obțin structuri com-
puse din miezul nanocristalin și un strat exterior acestuia, format din molecule organice cu
27 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
29 asemenea, legarea de alți compuși chimici, în vederea obținerii unor materiale cu aplicații
în domeniile menționate.

31 Dintre acestea, cele mai frecvent utilizate la obținerea nanocristalelor de seleniură
de cadmiu sunt metodele de sinteză coloidală [**Michael S. Wong, Galen D. Stucky; *The
33 Facile Synthesis of Nanocrystalline Semiconductor Quantum Dots*; Material Research
Society; Vol. 676, 2001**] care folosesc ca medii de reacție hidrocarburi alifactice superioare
35 (de exemplu, octadecen), parafină lichidă, polietilenglicol sau amestecuri formate din
parafină lichidă și oxid de trioctilfosfină [**G. Yordanov, B.H. Bochev, C.H. Duchkin, E.
37 Adachi; *Tunable reactivity of the monomers in a complex hot matrix for synthesis of
CdSe semiconductor nanoparticles*; First international workshop on semiconductor
39 nanocrystals SEMINANO 2005, Budapest Hungary, Sept. 2005**]. Precursorii de cadmiu
cei mai utilizați sunt acetatul de cadmiu și dietil cadmiu. Precursorul de seleniu se prepară
41 separat, la temperaturi cuprinse în intervalul 100...150°C, într-un balon de reacție, din ames-
tecul de seleniu pulbere cu un compus organic capabil de complexare (trioctilfosfină, tributil-
43 fosfină) în același mediu de reacție folosit și pentru sinteza finală a nanocristalelor de sele-
niură de cadmiu. Procedurile tipice de sinteză implică aducerea în mediul de reacție a
45 precursorului de cadmiu împreună cu un ligand (acidul oleic sau stearic), încălzirea acestora
la temperaturi de 240...300°C, urmată de injecția rapidă a precursorului de seleniu preparat
47 în prealabil. Metodele cunoscute de sinteză a seleniurii de cadmiu permit obținerea unor
nanocristale cu spectre de emisie fluorescentă situate în domeniul vizibil sau IR apropiat.

RO 127186 B1

Principalele dezavantaje ale metodelor de obținere a nanocristalelor fluorescente de seleniură de cadmiu sunt:	1
- utilizarea unui număr sporit de reactivi cu grad de toxicitate și costuri ridicate;	3
- 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;	5
- 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;	9
- rezultă cantități mari de deșeuri formate, în principal, din mediul de reacție impurificat cu reactivii nereacționați, având un potențial ridicat de poluare;	11
- randamentele scăzute în sinteza nanocristalelor de seleniură de cadmiu limitează utilizarea acestor metode doar pentru cazul sintezelor la scară de laborator.	13
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 aproximativ 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 trioctilfosfină într-un raport masic de aproximativ 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 circa 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 [Yu-feng Liao, Wen-jiang Li; <i>Synthesis of CdSe quantum dots via paraffin liquid and oleic acid</i> ; Journal of Zhejiang University ISSN 1673-565X, 133-136, 2008].	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
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.	31
	33
Soluția acestei probleme 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 triplul 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.	35
	37
	39
Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că va cuprinde următoarele etape:	41
- introducerea în vasul de reacție a acidului carboxilic alifatic, saturat, cu 12...20 atomi de carbon în moleculă, sub formă de pulbere, ce are rol de ligand, agent de dispersie și agent termic către centrul de reacție;	43
	45
- încălzirea vasului de reacție la o temperatură de până la 70...80°C, când are loc topirea acidului carboxilic;	47
- după topirea completă a acidului carboxilic, se pornește agitarea și se adaugă precursorul de cadmiu, preferabil oxid de cadmiu, se continuă creșterea temperaturii în vasul de reacție până la 150°C, până la dizolvarea completă a precursorului de cadmiu;	49

RO 127186 B1

- 1 - concomitent, se prepară separat, într-un recipient, tributilfosfin-seleniu prin reacția
dintre seleniu pulbere și tributilfosfină;
- 3 - după dizolvarea completă a precursorului de cadmiu, se ridică temperatura în vasul
de reacție până la 165°C, se adaugă, rapid, întreaga cantitate de tributilfosfin-seleniu, și se
5 reduce viteza de agitare;
- după un timp de reacție cuprins în intervalul 30...150 s, se oprește încălzirea vasului
7 de reacție și se coboară, rapid, temperatura, pentru a se inhiba procesul de creștere a nano-
cristalelor de seleniură de cadmiu;
- 9 - se adaugă, peste masa de reacție, n-hexan, și se separă faza lichidă în care sunt
dispersate nanocristalele de seleniură de cadmiu cu emisie fluorescentă, prin centrifugare
11 la 6000 rpm, timp de 10 min.
- Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:
- 13 - eliminarea mediului de reacție, prin utilizarea unor acizi monocarboxilici saturați,
având triplul rol, de fluid de transfer termic, reactant direct implicat în formarea nanocrista-
15 lelor de seleniură de cadmiu, și de agent surfactant;
- micșorarea pronunțată a volumului masei de reacție în condițiile menținerii cantității
17 de nanocristale de seleniură de cadmiu rezultate din procesul de sinteză;
- scăderea consumurilor energetice pe ciclul de sinteză, prin micșorarea tempera-
19 turilor de lucru și scăderea masei de reacție;
- simplificarea procedurilor ulterioare de purificare;
- 21 - scalabilitate la procedee industriale de fabricație.
- Conform invenției, procedeul de obținere are loc într-un balon de sticlă cu 3 găuri,
23 cu volumul cuprins în intervalul 100...150 mL, prevăzut cu manta de încălzire termostată,
termometru și sistem de agitare magnetică. Acidul monocarboxilic alifatic saturat (acid lauric,
25 palmitic sau stearic), sub formă de pulbere, având rolul atât de ligand, cât și de agent de dis-
persie, iar după topire, rolul de agent de transfer termic, se introduce inițial în vasul de
27 reacție, după care se ridică temperatura până la circa 70...80°C. După topirea completă a
acestuia, se pornește agitarea magnetică și se adaugă precursorul de cadmiu (oxid de
29 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.
31 Sub agitare energetică se ridică treptat temperatura în vasul de reacție până la circa 150°C,
urmărindu-se dizolvarea completă a oxidului de cadmiu. Concomitent, într-o eprubetă se
33 amestecă, la temperatura camerei, seleniu pulbere și tributilfosfină, agitându-se ușor până
la dizolvarea completă și obținerea unui aspect limpede, care indică formarea tributilfosfin-
35 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
37 de calitate corespunzătoare, se urmărește controlul cât mai precis al temperaturii în balonul
de sinteză, prin utilizarea unui sistem de termostatare eficient. Se transferă rapid întreaga
39 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
41 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
43 inițială a precursorului de seleniu. Pentru obținerea unor nanocristale având caracteristicile
dimensionale specifice spectrelor de emisie dorite, concomitent cu îndepărtarea sursei de
45 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
47 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

RO 127186 B1

10 min la circa 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 gâturi 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 circa 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 mențin 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 s pentru obținerea unor nanocristale fluorescente de seleniură de cadmiu, cu emisie în zona verde a spectrului vizibil. După 45 s se oprește încălzirea și agitarea concomitent cu creșterea pronunțată a debitului de azot în vasul de sinteză. După atingerea unei temperaturi de circa 80°C, se introduce în vasul de reacție o cantitate de 10 mL de n-hexan și se pornește pentru circa 60 s agitarea, după care masa de reacție se transferă într-un recipient specific operației de centrifugare. Se răcește suplimentar recipientul până la circa 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.

Revendicări

1

3

1. Procedeu de sinteză a nanocristalelor de seleniură de cadmiu dispersate în n-hexan, obținute în mediu constituit dintr-un acid monocarboxilic alifatic, saturat, cu un număr de atomi de carbon în moleculă de 12...20, din precursori de oxid de cadmiu sub formă de pulbere, și tributilfosfin-seleniu, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

5

7

- introducerea în vasul de reacție a acidului carboxilic alifatic, saturat, cu 12...20 atomi de carbon în moleculă, sub formă de pulbere, ce are rol de ligand, agent de dispersie și agent termic către centrul de reacție;

9

11

- încălzirea vasului de reacție la o temperatură de până la 70...80°C, când are loc topirea acidului carboxilic;

13

- după topirea completă a acidului carboxilic, se pornește agitarea și se adaugă precursorul de cadmiu, preferabil oxid de cadmiu, se continuă creșterea temperaturii în vasul de reacție până la 150°C, până la dizolvarea completă a precursorului de cadmiu;

15

- prepararea concomitent, separat, într-un recipient, a tributilfosfin-seleniului prin reacția dintre seleniu pulbere și tributilfosfină;

17

- după dizolvarea completă a precursorului de cadmiu, se ridică temperatura în vasul de reacție până la 165°C și se adaugă, rapid, întreaga cantitate de tributilfosfin-seleniu, și se reduce viteza de agitare;

19

21

- după un timp de reacție cuprins în intervalul 30...150 s, se oprește încălzirea vasului de reacție și se coboară, rapid, temperatura, pentru a se inhiba procesul de creștere a nanocristalelor de seleniură de cadmiu;

23

- adăugarea, peste masa de reacție, a n-hexanului, și separarea fazei lichide în care sunt dispersate nanocristalele de seleniură de cadmiu cu emisie fluorescentă, prin centrifugare la 6000 rpm, timp de 10 min.

25

27

2. Procedeu de sinteză a nanocristalelor de seleniură de cadmiu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acidul monocarboxilic alifatic saturat, utilizat în sinteză, este selectat dintre acid lauric, acid palmitic sau acid stearic.

29

31

3. Procedeu de sinteză a nanocristalelor de seleniură de cadmiu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sinteza are loc sub atmosferă inertă, de preferință, sub atmosferă inertă de azot, pentru a se evita apariția proceselor nedorite, de oxidare sau degradare termică.

