



MD 242 Z 2010.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **242** ⁽¹³⁾ **Z**

(51) Int. Cl.: *B82B 3/00* (2006.01)
C01G 21/21 (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01)
C09K 11/56 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2010 0019 (22) Data depozit: 2010.01.26	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.07.31, BOPI nr. 7/2010
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: GAVRILUȚA Anatolie, MD; GHERMAN Corneliu, MD; MITIOGLU Anatol, MD; LASCOVA Renata, MD; NOVIȚCHI Ghenadie, MD; REVENCO Mihail, MD; CULIUC Leonid, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Mandatar autorizat: ANISIMOVA Liudmila	

(54) **Procedeu de obținere a nanocristalelor hidrofile PbS**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la procedeele de obținere a nanocristalelor de PbS, în particular la un procedeu de obținere a nanocristalelor hidrofile de PbS.

Procedeu, conform invenției, include omogenizarea unor nanocristale PbS stabilizate cu acid oleic, într-un solvent nepolar cu punctul de fierbere mai jos decât al apei într-un raport de 25 mg/mL, tratarea soluției obținute cu o soluție de hidroxid de litiu sau de sodiu, sau de

5

10

2

potasiu, sau de rubidiu de 0,05...1,0 N, încălzirea amestecului la temperatura de 50...60°C până la colorarea lui într-un brun-negru intens, mărirea treptată a temperaturii până la fierberea solventului nepolar și menținerea fierberii până la evaporarea completă a acestuia.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 242 Z 2010.07.31

(54) Method for producing hydrophilic PbS nanocrystals

(57) Abstract:

1 The invention relates to methods for producing PbS nanocrystals, in particular to a method for producing hydrophilic PbS nanocrystals.

The method, according to the invention, includes the homogenization of PbS nanocrystals, stabilized by oleic acid, in a nonpolar solvent, the boiling point of which is below the water boiling point in a ratio of 25 mg/ml, treatment of the obtained solution with 0.05...1.0 N solution of lithium or sodium, or

2 potassium, or rubidium hydroxide, heating of the obtained mixture at the temperature of 50...60°C up to its staining in an intense black and brown colour, the gradual increase of temperature to the boiling of nonpolar solvent and maintenance of boiling up to its complete evaporation.

Claims: 1

Fig.: 1

15

(54) Способ получения гидрофильных нанокристаллов PbS

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к способам получения нанокристаллов PbS, в частности к способу получения гидрофильных нанокристаллов PbS.

Способ, согласно изобретению, включает гомогенизацию нанокристаллов PbS, стабилизированных олеиновой кислотой, в неполярном растворителе, точка кипения которого ниже точки кипения воды в соотношении 25 мг/мл, обработку полученного раствора 0,05...1,0 N раствором

2 гидроокиси лития или натрия, или калия, или рубидия, нагрев полученной смеси при температуре 50...60°C до её окрашивания в интенсивный чёрно-бурый цвет, постепенное увеличение температуры до кипения неполярного растворителя и поддержание кипения до полного его испарения.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

15

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de obținere a nanocristalelor de PbS, în particular la un procedeu de obținere a nanocristalelor hidrofile de PbS.

5 Pentru obținerea nanocristalelor semiconductorilor binari sau terțieri sunt folosite diverse procedee de sinteză directă în soluții apoase sau indirectă din nanocristale dizolvate în solvenți nepolari, din care ulterior sunt obținute soluții apoase prin tratarea cu diverși compuși organici polifuncționali ca: tioetanolamina, mercaptopolialcoolii sau acizii mercaptoalcanoici. Aceste procedee sunt bazate pe substituția stabilizatorilor hidrofobi de pe suprafața nanocristalelor, prin stabilizatori solubili în solvenți polari. Procesul de hidrofilizare a nanoparticulelor
10 deschide noi direcții și domenii de aplicare, permițând îmbinarea diferitor metode de sinteză și tratament ulterior a nanocristalelor.

Pentru sinteza nanocristalelor de PbS în faza lichidă cel mai des sunt utilizați în calitate de stabilizatori acizii grași (oleic, miristic, linolic sau linoleic, etc.) sau diverse alchilamine (hexadecilamina, dodecilamina, octilamina sau butilamina). Metodele de îndepărtare a acestor
15 surfactanți și înlocuirea lor cu alți agenți stabilizatori ce conțin grupări polare suplimentare, sunt adesea prea complicate și implică folosirea unor substanțe foarte costisitoare și toxice. Deoarece nanocristalele de PbS sunt un material cu proprietăți deosebite și aplicații variate, și nu doar în formă hidrofobă, a apărut necesitatea de a găsi o metodă de substituire a stabilizatorului, care oferă nanocristalelor proprietăți hidrofile.

20 Este cunoscut un procedeu de obținere a nanocristalelor de PbS din diacetat de plumb și sulfură de sodiu, stabilizate cu tiobutanol, tiohexanol, acid triglicolic, tioglicerină sau ditioglicerină. Cele mai bune nanocristale au fost obținute folosind amestecul format din soluție apoasă de acetat de plumb, tioglicerină și ditioglicerina stabilizată cu trietilamină până la un pH = 11. După răcire până la 0°C la amestecul format s-a adăugat soluție de sulfură de sodiu, obținând nanocristale de PbS [1].
25

Dezavantajul procedurii constă în faptul că realizarea lui necesită condiții și utilaj special.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a nanocristalelor de PbS funcționalizate și solubile în apă, cu ligand ditiolic ionic cu catena scurtă. Procedul include substituția acidului oleic folosit în calitate de dopant al nanocristalelor prin 2,3-dimercaptopropan-sulfonat de sodiu sau 3-mercaptopropansulfonat de sodiu. Substituția a fost efectuată după
30 dizolvarea nanocristalelor de PbS în toluen și tratarea lor cu un exces de 2,3-dimercaptopropan-sulfonat de sodiu sau 3-mercaptopropansulfonat de sodiu, la agitarea amestecului obținut timp de o oră. [2]

Dezavantajul procedurii constă în utilizarea unor compuși toxici cu conținut de sulf, cu miros neplăcut, costisitori, precum și în faptul că nanocristalele rezultate nu sunt stabile în timp, având o tendință de coagulare.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în simplificarea procedurii de obținere a nanocristalelor hidrofile de PbS și mărirea proprietăților lor semiconductoare.

Procedul, conform invenției, include omogenizarea unor nanocristale PbS stabilizate cu acid oleic, într-un solvent nepolar cu punctul de fierbere mai jos decât al apei într-un raport de
40 25 mg/mL, tratarea soluției obținute cu o soluție de hidroxid de litiu sau de sodiu, sau de potasiu, sau de rubidiu de 0,05...1,0 N, încălzirea amestecului la temperatura de 50...60°C până la colorarea lui într-un brun-negru intens, mărirea treptată a temperaturii până la fierberea solventului nepolar și menținerea fierberii până la evaporarea completă a acestuia.

45 Rezultatul invenției constă în faptul că nanocristalele de PbS hidrofile obținute se evidențiază printr-o fotoluminescență sporită, dimensiuni mici, sunt solubili în solvenți polari și pot fi utilizate în electronică, optoelectronică, biologie, chimie sau medicină în calitate de semiconductori.

Procedul de hidrofilizare a nanocristalelor de PbS stabilizate cu acid oleic este simplu de realizat, se utilizează hidroxizi ai metalelor alcaline (Li, Na, K, Rb), care sunt accesibili, ieftini și inofensivi.
50

Soluția coloidală de nanocristale de PbS este stabilă la valorile pH-ului de 9...13, păstrează intensitatea fotoluminescenței, poziția și semilățimea benzii excitonice de luminescență. Pentru valori ale pH-ului mai mici de 9 se observă o deplasare a maximului de fotoluminescență spre lungimi de undă mai mari, datorită coagulării treptate a nanoparticulelor de
55

MD 242 Z 2010.07.31

4

PbS, iar la un $\text{pH} < 2$ are loc distrugerea totală a micelii de nanocristale de PbS din soluția apoasă.

Procedeul se realizează în felul următor:

Exemplu de realizare

- 5 Într-un balon conic se toarnă un 1 mL de soluție cloroformică ce conține nanocristale de PbS stabilizate cu acid oleic cu concentrația de 25 mg/mL, la care, la agitare continuă, se adaugă 20 mL soluție de NaOH de 0,1 N. Amestecul se încălzește treptat până la temperatura de 50...55°C și este menținut la această temperatură timp de 30 min, apoi temperatura se ridică treptat până la 75°C, la care este menținută timp de 30 min, până la evaporarea completă a cloroformului. Nanocristalele de PbS hidrofile rămân dispersate în soluția apoasă și pot fi purificate de cele hidrofobe prin centrifugare la circa 8000 rot/min timp de 5 min.
- 10

- Prezența nanocristalelor de PbS în soluția apoasă este demonstrată de spectrul de fotoluminescență sau de spectrul de absorbție optică a soluției apoase, asemănătoare cu cea a soluției inițiale de nanocristale de PbS în cloroform, vezi figura, care reprezintă banda de luminescență excitonică din spectrul de fotoluminescență a soluțiilor de nanocristale de PbS în cloroform (linie întreruptă) și în apă (linie continuă).
- 15

20

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Bakueva L., Gorelikov I., Musikhin S., Zhao X.S., Sargent E.H., Kumacheva E. *Adv. Mater.*, V. 16(11), 2004, p. 926-929
2. Moody I.S., Stonas A.R., Lonergan M.C. *J. Phys. Chem. C*, V. 112, 2008, p. 19383-19389

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a nanocristalelor hidrofile PbS, care include omogenizarea unor nanocristale PbS stabilizate cu acid oleic, într-un solvent nepolar cu punctul de fierbere mai jos decât al apei într-un raport de 25 mg/mL, tratarea soluției obținute cu o soluție de hidroxid de litiu sau de sodiu, sau de potasiu, sau de rubidiu de 0,05...1,0 N, încălzirea amestecului la temperatura de 50...60°C până la colorarea lui într-un brun-negru intens, mărirea treptată a temperaturii până la fierberea solventului nepolar și menținerea fierberii până la evaporarea completă a acestuia.

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

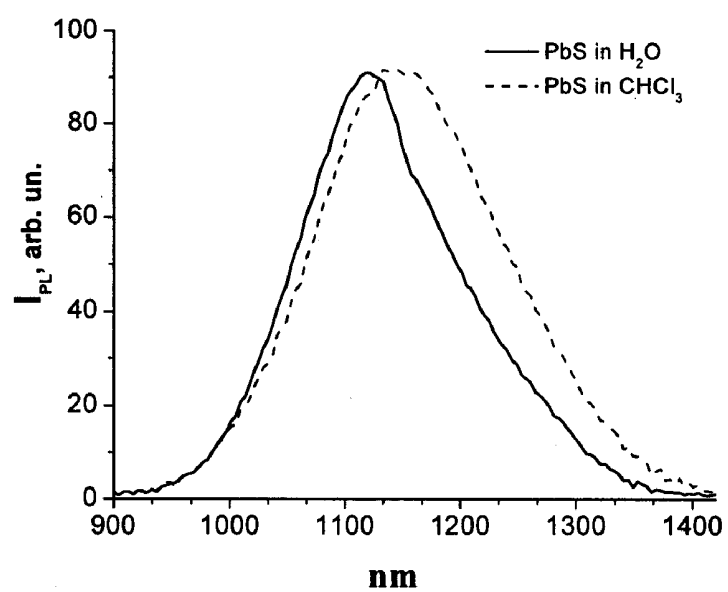
CIOCARLAN Alexandru

Redactor:

UNGUREANU Mihail

MD 242 Z 2012.07.31

5



RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2010 0019		
(22) Data depozit: 2010.01.26		
(51) IPC: Int. Cl.: B82B 3/00 (2006.01) C01G 21/21 (2006.01) C09K 11/66 (2006.01) C09K 11/56 (2006.01) C08L 89/06 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul: Procedeu de obținere a nanocristalelor hidrofile de PbS (71) Solicitantul: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD		
I. Condiția de unitate a invenției ? satisface ☐ nu satisface. Notă:		
II. Minimul de documente consultate: MD 1994-2010 EA 1995-2010		
III. Domeniul de documentare: Indicii IPC (ultima redacție): a) Int. Cl.: B82B 3/00 (2006.01) C01G 21/21 (2006.01) C09K 11/66 (2006.01) C09K 11/56 (2006.01) C08L 89/06 (2006.01) b) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: În limba română: „nanocristale hidrofile de PbS”. În limba rusă: „гидрофильные нанокристаллы PbS”.		
IV. Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Relevant față de revendicarea nr.
A	SU 1640123 A1 1991.04.07	1
A	RU 2236033 C2 2004.04.27	1
A	KR 20100011506 A 2010.02.03	1
A	CN 101605717 A 2009.12.16	1
A	CN 101049960 A 2007.10.01	1
A	RU 2341472 C1 2008.12.20	1
A	CN 1944270 A 2007.04.11	1
A	CN 1907863 A 2007.02.07	1
A	GB 2420343 A 2006.05.24	1
A	BY 12301 C1 2009.08.30	1
A	MD 2982 G2 2006.11.30	1
A	MD 3320 G2 2008.01.31	1
A	MD 3404 G2 2008.05.31	1
A	MD 3535 G2 2008.11.30	1
A	MD 3652 F1 2008.07.31	1
A	MD 3888 F1 2009.04.30	1
A	MD 3934 B1 2009.06.30	1
A	Gokarna A., Jun K-W., Khanna P.K., Baeg J-O., Seok A.I <i>Bull. Korean Chem Soc.</i> , V26(11), 2005, p.1804	1
A	Chen S., Liu W. <i>Materials Chemistry and Physics</i> , V. 98(1), 2006, p. 183-189	1
A	Kaci S., Boudjelab M. <i>Acta Cryst.</i> , 2005, A61, 439	1
A	Lascova R., Gavriluța A., Mitiglu A., Gherman C., Novițchi Gh. <i>Materialele Conferinței Fizicienilor din Moldova, CFM-2009</i> , 26-28 noiembrie 2009, p. 76	1
A	Zhao, X., Gorelikov, I., Musikhin, S., Cauchi, S., Sukhovatkin, V., Sargent, E.H., Kumacheva, E. <i>Langmuir</i> ,	1

A	V. 21, 2005, pp. 1086-1090. Patel, A.A., Wu, F., Zhang, J.Z., Torres-Martines, C.L., Mehra, R.K., Yang, Y., Risbud, S.H. <i>J. hys. Chem. B</i> , 2000, V. 104, 11598-11605.	1
A,D	Bakueva, L., Gorelikov, I., Musikhin, S., Zhao, X.S., Sargent, E.H., Kumacheva, E. <i>Adv. Mater.</i> , V. 16(11), 2004, pp. 926-929.	1
A,D	Moody I.S., Stonas A.R., Lonergan M.C. <i>J. Phys.</i> <i>Chem. C</i> , V. 112, 2008, p. 19383-19389.	1
Categorii de documente citate		
A - document care definește stadiul anterior în general		O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.
X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicand activitate inventivă		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicand activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată		D – Document menționat în descrierea cererii de brevet
Data finalizării documentării		2010-05-13
Examinatorul		Alexandru CIOCARLAN