



MD 241 Z 2010.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **241** ⁽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)
C08L 89/06 (2006.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2009 0238 (22) Data depozit: 2009.12.29	(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 nanoparticulelor de PbS stabilizate cu gelatină**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeele de obținere
a nanoparticulelor de PbS, în particular la un
procedeu de obținere a nanoparticulelor de PbS
stabilizate cu gelatină.

Procedeul, conform invenției, include for-
marea unei soluții coloidale prin dizolvarea a
0,1...20% masă de gelatină în 10 mL soluție
apoasă de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 10^{-4} ...0,1 M, agitarea și
încălzirea soluției coloidale menționate până la

2
temperatura de 20...90°C cu adăugarea ulte-
rioară a 1 mL soluție apoasă de Na_2S de 10^{-4} ...1 M.

5
Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 241 Z 2010.07.31

(57) Abstract:

The method, according to the invention, includes the formation of a colloidal solution by dissolving 0.1...20% of gelatine mass

5 in 10 mL 10^{-4} ...0.1 M aqueous solution of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, mixing and heating said colloidal solution to a temperature of 20...90°C and subsequent addition of 1 mL of 10^{-4} ...1M aqueous solution of Na_2S .

10 Claims: 1

(57) Реферат:

Способ, согласно изобретению, включает образование коллоидного раствора путём растворения 0,1...20 мас. % желатина

2
5 в 10 м, $10^{-4} \dots 0,1$ М водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, перемешивание и нагрев указанного коллоидного раствора до температуры $20 \dots 90^\circ\text{C}$ и последующее добавление 1 мл $10^{-4} \dots 1$ М водного раствора Na_2S .

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de obținere a nanoparticulelor de PbS, în particular la un procedeu de obținere a nanoparticulelor de PbS stabilizate cu gelatină.

5 Sunt cunoscute diverse metode de obținere a nanoparticulelor diferitor compuși semiconductori, atât în medii solide, cât și în cele lichide. Majoritatea metodelor de sinteză în fază lichidă folosesc în calitate de stabilizatori ai nanoparticulelor diverși compuși tensio-activi. Anume învelișul format de compusul tensioactiv determină proprietățile chimice sau fizice ale nanoparticulelor: solubilitatea, stabilitatea, dimensiunea agregativă sau cinetică, stabilitatea la fotocorozie, uneori modificând chiar și poziția marginii de absorbție optică
10 sau având capacitatea de a activa/suprima luminescența excitonică prin controlul adsorbției moleculelor solvenților pe suprafața nanocristalelor în centrele active formate de atomii semiconductorului.

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
15 soluție apoasă de acetat de plumb și tioglicerină, și ditioglicerină stabilizată cu trietilamină până la un pH = 11. După răcire până la 0°C la amestecul format s-a adăugat soluția de sulfură de sodiu, obținându-se nanocristale de PbS [1].

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

Este cunoscut de asemenea un procedeu de obținere a nanocristalelor de PbS din diacetat de plumb și soluție de sulfură de sodiu de 0,1 M, stabilizate la temperatura camerei cu un amestec de tioglicerină sau ditioglicerină, la un pH = 11,2 asigurat prin adăugare de trietilamină [2].

25 Dezavantajele acestui procedeu constau în faptul că realizarea lui necesită condiții și utilaj special, iar stabilizatorii folosiți necesită condiții speciale de păstrare.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de sinteză a nanocristalelor de PbS stabilizate cu alcool polivinilic, polivinilpirolidonă, polistiren, polimetilmetacrilat sau gelatină. Procedul include formarea unui amestec compus din soluție apoasă de nitrat de plumb și
30 unul din stabilizatorii menționați în atmosferă de argon. După răcire în baie de gheață prin soluție s-a barbotat sulfură de hidrogen obținându-se nanocristale de PbS [3].

Dezavantajul procedurii constă în faptul că pentru realizarea acestuia este necesar un mediu inert, iar sulfura de hidrogen obținută este toxică.

Problema pe care o rezolvă procedeul revendicat constă în obținerea unor cristale cu
35 dimensiuni prestabilite, solubile în solvenți polari, care manifestă proprietăți semiconductoare sporite.

Procedul, conform invenției, include formarea unei soluții coloidale prin amestecarea a 0,1...20% de masă de gelatină în 10 mL de soluție apoasă de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 10^{-4} ...0,1 M, agitarea și încălzirea soluției coloidale menționate până la temperatura de 20...90°C cu
40 adăugarea ulterioară a 1 mL soluție apoasă de Na_2S de 10^{-4} ...1 M.

Rezultatul invenției constă în faptul că s-a reușit excluderea compușilor nocivi și a condițiilor inerte, iar folosirea la temperatura camerei a gelatinei în calitate de stabilizator sporește calitățile semiconductoare ale nanocristalelor de PbS.

Utilizarea gelatinei în calitate de stabilizator nu este una întâmplătoare și se bazează pe
45 faptul că gelatina este solubilă în apă, formează cu ioni de Pb^{2+} compuși coordinativi, precum și datorită faptului că gelatina este un bun stabilizator al nanocristalelor de PbS.

Dimensiunile prestabilite ale nanocristalelor de PbS în soluție apoasă pot fi obținute prin modificarea condițiilor de sinteză, și anume, a pH-ului soluției, a concentrației reactanților (gelatinei, nitrului de plumb, sulfurii de sodiu), a raportului S:Pb și a temperaturii.
50 Dimensiunile nanocristalelor de PbS pot varia în limite largi 2...20 nm, ceea ce poate fi verificat prin apariția unor benzi excitonice în spectrele de fotoluminescență/absorbție optică pe lungimea de spectru de 800...1500 nm, vezi figura, specifică pentru nanocristalele de aceste dimensiuni.

Dependența dimensiunii nanocristalelor, deci și a proprietăților luminescente ale acestora
55 de concentrația gelatinei și a nitrului de plumb în soluția apoasă este următoarea: la creșterea concentrației gelatinei de la 12% la 20% are loc deplasarea nesemnificativă a maximului benzii de luminescență excitonică spre lungimi de undă mai mici (în acest caz

MD 241 Z 2010.07.31

4

diametrul mediu al nanocristalelor scade), iar la creșterea concentrației gelatinei de la 0,5% până la 12%, poziția maximului benzii de luminescență excitonică rămâne practic neschimbat (deoarece diametrul final al nanocristalelor nu se modifică).

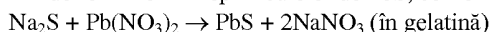
- 5 Odată cu creșterea temperaturii de sinteză de la 20 la 90°C, maximul din spectru de fotoluminescență se deplasează de la valori mai mici (800 nm) spre cele mai mari (1500 nm), ceea ce indică creșterea diametrului nanocristalelor.

Creșterea raportului cantităților de S:Pb în soluție de la 1:4 până la 4:1 conduce la început la o creștere a lungimii de undă a luminescenței (deci, a diametrului nanocristalelor) până la un maximum cu o valoare a raportului de 2:1, după care scade din nou.

- 10 Scăderea pH-ului soluției de la 13 la 4 nu modifică esențial dimensiunea nanocristalelor obținute, scăderea pH-ului soluției în continuare, sub valoarea de 4 conduce la o creștere bruscă a dimensiunii particulelor.

Exemplu de realizare.

- 15 Într-un balon conic se introduce 1g de gelatină, la care se adaugă 10 mL de soluție apoasă de nitrat de plumb(II) de 0,1 M, după care amestecul se agită la o încălzire ușoară până la formarea unei soluții omogene. În continuare amestecul se încălzește până la temperatura de 40°C, după care se adaugă cu picătură 1 mL de soluție apoasă de sulfură de sodiu (1M), urmată de formarea nanoparticulelor de PbS, conform reacției:



- 20 Diametrul nanocristalelor obținute astfel este de circa 3,5 nm, ele având benzi de fotoluminescență/absorbție optică specifică unor nanocristale de PbS de astfel de dimensiuni.

25

(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. Zhao X., Gorelikov I., Musikhin S., Cauchi S., Sukhovatkin V., Sargent E.H., Kumacheva E. *Langmuir*, V. 21, 2005, p. 1086-1090.
3. Patel A.A., Wu F., Zhang J.Z., Torres-Martines C.L., Mehra R.K., Yang Y., Risbud S.H. *J. Phys. Chem. B*, 2000, V. 104, p. 11598-11605.

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a nanoparticulelor de PbS stabilizate cu gelatină, care include formarea unei soluții coloidale prin amestecarea a 0,1...20% de masă de gelatină cu o soluție apoasă de 10 mL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 10^{-4} ...0,1 M, agitarea și încălzirea soluției coloidale menționate până la temperatura de 20...90°C cu adăugarea ulterioară a 1 mL soluție apoasă de Na_2S de 10^{-4} ...1 M.

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

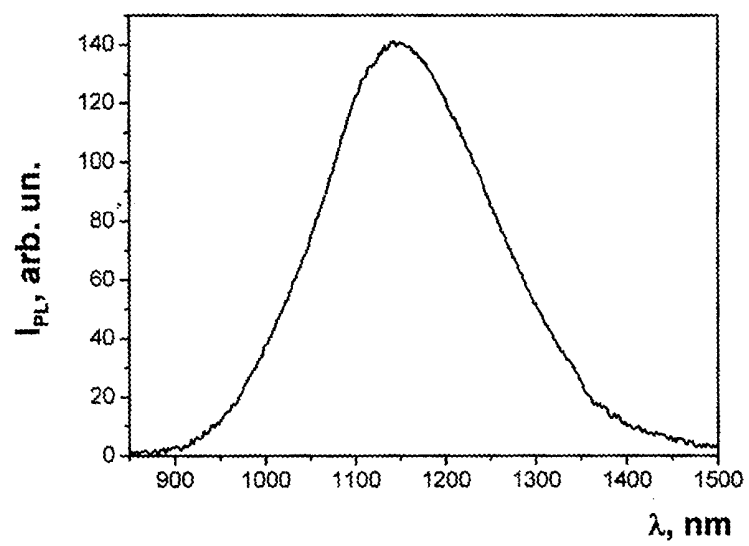
CIOCARLAN Alexandru

Redactor:

UNGUREANU Mihail

MD 241 Z 2010.07.31

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 2009 0238		
(22) Data depozit: 2009.12.29		
(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 nanoparticulelor de PbS stabilizate cu gelatină (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: „nanoparticule de PbS”, „stabilizate cu gelatină”. În limba rusă: „наночастицы PbS”, ”стабилизированные желатином”.		
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	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, 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	Zhao, X., Gorelikov, I., Musikhin, S., Cauchi, S., Sukhovatkin, V., Sargent, E.H., Kumacheva, E. <i>Langmuir</i> , V. 21, 2005, pp. 1086-1090.	1
A, D	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

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 implicând 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 implicând 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	2010-05-11	
Examinatorul	CIOCARLAN Alexandru	