

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 19/04

C01G 11/00 B82B 3/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127160. X

[43] 公开日 2004 年 9 月 1 日

[11] 公开号 CN 1524782A

[22] 申请日 2003.9.17 [21] 申请号 03127160. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 聂伟 刘晓播 陈延明 姬相玲

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 硒化镉及碲化镉纳米棒的制备方法

[57] 摘要

本发明属于硒化镉及碲化镉纳米棒的制备方法。本方法采用氧化镉为单体，以十四酸为配体，通过控制纳米晶的成核及生长过程，在 190℃~230℃ 温度下将硒或碲前体溶液注入到镉前体溶液中，进而在 160~180℃ 温度下生长制备成纳米棒。本发明合成的硒化镉和碲化镉纳米棒产率高、尺寸分布窄，形状规整且实验的可重复性强。实验条件温和，制备成本低廉，合成路线简单，环境污染小，制备的硒化镉和碲化镉纳米棒可作为基质材料制备成纳米器件，在光电子领域及生物传感器等都有非常好的应用前景。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种硒化镉和碲化镉纳米棒的制备方法，采用的单体为：氧化镉 CdO 和 硒粉 Se 或氧化镉 CdO 和 碲粉 Te；配体为：十四酸；表面活性剂为：三辛基氧化磷；溶剂为：三丁基磷或三辛基磷；制备步骤如下：

(1) 硒化镉纳米棒的制备

单体氧化镉与硒粉的重量比为 CdO: Se=2: 5~5: 1，将硒粉溶于三丁基磷中配制成硒前体溶液，硒粉与溶剂三丁基磷的重量比为 Se: TBP=6: 5~4: 1，氧化镉与十四酸的重量比为 CdO: MA=1: 5~3: 5，配体十四酸与表面活性剂三辛基氧化磷的重量比为 MA: TOPO=1: 5~1: 2，先将称量好的氧化镉、十四酸及三辛基氧化磷置于反应瓶中，加热至 190℃~230℃，待混合物熔化后开始搅拌，然后注入硒前体溶液，反应 2~5 分钟后降温，生长温度为 160~180℃，反应 8~16 小时后停止反应，待溶液冷却后以甲苯和甲醇进行洗涤、离心，干燥，制得的纳米棒直径为 3~15nm，长径比为 2~10；

(2) 碲化镉纳米棒的制备

单体氧化镉与碲粉的重量比为 CdO: Te=1: 4~3: 1，将碲粉溶于三辛基磷中配制成碲前体溶液，碲粉与三辛基磷的重量比为 Te: TOP=1: 30~1: 10，氧化镉与十四酸的重量比为 CdO: MA=1: 10~3: 10，配体十四酸与表面活性剂三辛基氧化磷的重量比为 MA: TOPO=1: 20~1: 5，先将称量好的氧化镉、十四酸及三辛基氧化磷

置于反应瓶中，加热至 190°C~230°C，待混合物熔化后开始搅拌，然后注入配制好的碲前体溶液，反应 2~5 分钟后降温，生长温度为 160~180°C，在此温度下反应 8~16 小时后停止反应，待溶液冷却后以甲苯和甲醇进行洗涤、离心，干燥，制得的碲化镉纳米棒直径为 3~10nm，长径比为 2~8。

硒化镉及碲化镉纳米棒的制备方法

技术领域

本发明属于硒化镉及碲化镉纳米棒的制备方法。

背景技术

纳米材料特别是纳米半导体材料的研究被公认为是二十一世纪最有前途的学科之一。而对一维或准一维纳米半导体材料的制备和研究将有助于在原子或分子水平上认识晶体的成核与生长,有助于进一步探索量子尺寸效应及独特的物理化学性质之间的关系,对将来实现在分子水平上设计、制造微电子器件具有重要的指导意义。作为半导体材料中的成员,由于II—VI族材料(如硒化镉、碲化镉、硫化镉等)具有优异的光学、磁学、电学等性质而被广泛地应用于纳米器件中,因此如何有效地制备和控制不同形状及尺寸的II—VI族纳米材料是近些年来很多研究人员探索的课题。

制备II—VI族纳米材料的方法有很多种,如金属有机方法、模板法、水热法、气相—液相—固相法、反相微乳液法、溶剂加热法等,但其中最常用的是金属有机合成方法。在九十年代初,Murray等人发展了以二甲基镉和硒粉为单体,以三辛基氧化磷/三辛基磷为表面活性剂的金属有机方法,在无水无氧及高温条件($T=300^{\circ}\text{C}$)下合成了硒化镉纳米粒子及纳米棒。随后,彭笑刚等人进一步改进了这种方法,

采用了毒性及危险性小的氧化镉为反应单体，而配体采用正己基磷酸或十四烷基磷酸与三辛基氧化磷协同作用，合成了不同形状及尺寸的硒化镉及碲化镉纳米晶（①Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawend, M. G. *J Am Chem Soc* 1993, 115, 8706; ②Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* 2000, 407, 981; ③Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 12700; ④Peng, Z. A.; Peng, X. G. *J Am Chem Soc* 2001, 123, 1389）。但金属有机合成方法需要在无氧无水的条件下进行反应，反应条件要求苛刻，危险性高，反应单体毒性大且不易获得。彭笑刚等人在此基础上进行了改进，采用了氧化镉作为单体，降低了反应的危险性及毒性，但采用的磷酸类配体价格昂贵，且反应需在高温下($T=300-360^{\circ}\text{C}$)进行，不利于工业化生产。

发明内容

本发明的目的是提供一种硒化镉及碲化镉纳米棒的制备方法。

由于配体十四酸的沸点为 250°C ，故成核温度控制在 190°C - 230°C ，生长温度在 160°C - 180°C 之间。采用注射的方式进行成核，通过控制纳米晶的成核及生长过程，合成了产量高且尺寸分布均一的硒化镉及碲化镉纳米棒。

本发明中采用的单体为：氧化镉 CdO 和 硒粉 Se 或氧化镉 CdO 和 碲粉 Te；配体为：十四酸 (MA)；表面活性剂为：三辛基氧化磷 (TOPO)；溶剂为：三丁基磷 (TBP) 或三辛基磷 (TOP)。

制备步骤如下：

(2) 硒化镉纳米棒的制备

单体氧化镉与硒粉的重量比为 $\text{CdO}:\text{Se}=2:5\sim5:1$ ，将硒粉溶于三丁基磷中配制成硒前体溶液，硒粉与溶剂三丁基磷的重量比为 $\text{Se}:\text{TBP}=6:5\sim4:1$ ，氧化镉与十四酸的重量比为 $\text{CdO}:\text{MA}=1:5\sim3:5$ ，配体十四酸与表面活性剂三辛基氧化磷的重量比为 $\text{MA}:\text{TOPO}=1:5\sim1:2$ ，先将称量好的氧化镉、十四酸及三辛基氧化磷置于反应瓶中，加热至 $190^\circ\text{C}\sim230^\circ\text{C}$ ，待混合物熔化后开始搅拌，然后注入硒前体溶液，反应 2~5 分钟后降温，生长温度为 $160\sim180^\circ\text{C}$ ，反应 8~16 小时后停止反应，待溶液冷却后以甲苯和甲醇进行洗涤、离心，干燥，制得的纳米棒直径为 3~15nm，长径比为 2~10；

(2) 碲化镉纳米棒的制备

单体氧化镉与碲粉的重量比为 $\text{CdO}:\text{Te}=1:4\sim3:1$ ，将碲粉溶于三辛基磷中配制成碲前体溶液，碲粉与三辛基磷的重量比为 $\text{Te}:\text{TOP}=1:30\sim1:10$ ，氧化镉与十四酸的重量比为 $\text{CdO}:\text{MA}=1:10\sim3:10$ ，配体十四酸与表面活性剂三辛基氧化磷的重量比为 $\text{MA}:\text{TOPO}=1:20\sim1:5$ ，先将称量好的氧化镉、十四酸及三辛基氧化磷置于反应瓶中，加热至 $190^\circ\text{C}\sim230^\circ\text{C}$ ，待混合物熔化后开始搅拌，然后注入配制好的碲前体溶液，反应 2~5 分钟后降温，生长温度为 $160\sim180^\circ\text{C}$ ，在此温度下反应 8~16 小时后停止反应，待溶液冷却后以甲苯和甲醇进行洗涤、离心，干燥，制得的碲化镉纳米棒直径为 3~10nm，长径比为 2~8。

本发明合成的硒化镉和碲化镉纳米棒产率高、尺寸分布窄，形状

规整且实验的可重复性强。本发明的实验条件温和，制备成本低廉，合成路线简单，环境污染小，更有利于未来大规模的工业化生产及理论上的研究。合成的硒化镉和碲化镉纳米棒可作为基质材料制备成纳米器件，在光电子领域及生物传感器等都有非常好的应用前景。

具体实施方式

实施例 1:

硒化镉纳米棒的制备

先称取 1.60 g 硒粉，溶于 0.4g 三丁基磷中制成硒前体溶液。然后称取 0.625g 氧化镉, 3.13g 十四酸 和 6.2g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 230℃，待溶液透明后注入硒前体溶液，2 分钟后，将温度降至 180℃，8 小时后停止反应，待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得硒化镉纳米棒直径范围在 3~7nm，长径比为 2~4。

实施例 2:

硒化镉纳米棒的制备

先称取 0.16g 硒粉，溶于 0.06g 三丁基磷中制成硒前体溶液。然后称取 0.82g 氧化镉, 2.1g 十四酸 和 10.0g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 210℃，待溶液透明后注入事先配制好的硒前体溶液，3 分钟后，将温度降至 170℃，16 小时后停止反应，待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得硒化镉纳米棒直径为 6~12nm，长径比为 4~7。

实施例 3:

硒化镉纳米棒的制备

先称取 0.25g 硒粉，溶于 0.20g 三丁基磷中制成硒前体溶液。然后称取 0.64g 氧化镉，1.10g 十四酸 和 3.20g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 190℃，待溶液透明后注入配制好的硒前体溶液，5 分钟后，将温度降至 160℃，12 小时后停止反应，待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得硒化镉纳米棒直径为 8~15nm，长径比为 6~10。

实施例 4:

硒化镉纳米棒的制备

先称取 0.20g 硒粉，溶于 0.50g 三丁基磷中制成硒前体溶液。然后称取 1.02g 氧化镉，1.60g 十四酸 和 3.30g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 210℃，待溶液透明后注入配制好的硒前体溶液，5 分钟后，将温度降至 160℃，12 小时后停止反应，待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得硒化镉纳米棒直径为 3~7nm，长径比为 4~6。

实施例 5:

碲化镉纳米棒的制备

先称取 2.20g 碲粉，溶于 22.1 g 三辛基磷中制成碲前体溶液。然后称取 0.54g 氧化镉，2.75g 十四酸 和 13.0g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 230℃，待溶液透明后注入配制好的碲前体溶液，2 分钟后，将温度降至 180℃，8 小时后停止反应，待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得碲化镉纳米棒直

径为 3~6nm，长径比为 2~4。

实施例 6:

碲化镉纳米棒的制备

先称取 0.25g 碲粉，溶于 7.50g 三辛基磷中制成碲前体溶液。然后称取 0.76g 氧化镉, 3.8g 十四酸 和 29.0g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 190℃，待溶液透明后注入配制好的碲前体溶液，5 分钟后，将温度降至 160℃，16 小时后停止反应，待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得碲化镉纳米棒直径为 4~10nm，长径比为 4~8。

实施例 7:

碲化镉纳米棒的制备

先称取 0.55g 碲粉，溶于 10.1 g 三辛基磷中制成碲前体溶液。然后称取 0.64g 氧化镉, 6.4g 十四酸 和 30.0g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 210℃，待溶液透明后注入配制好的碲前体溶液，3 分钟后，将温度降至 170℃，12 小时后停止反应，工待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得碲化镉纳米棒直径为 3~7nm，长径比为 2~6。

实施例 8:

碲化镉纳米棒的制备

先称取 0.75g 碲粉，溶于 7.60g 三辛基磷中制成碲前体溶液。然后称取 0.25g 氧化镉, 0.82g 十四酸 和 16.0g 三辛基氧化磷置于反应瓶中，在连续搅拌下加热至 210℃，待溶液透明后注入配制好的碲前

体溶液，5 分钟后，将温度降至 160℃，8 小时后停止反应，待溶液冷却后加入甲苯及甲醇，进行洗涤、离心，干燥，得碲化镉纳米棒直径为 4~9nm，长径比为 2~7。