

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C01G 11/00
C01B 19/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011172.5

[43] 公开日 2005年3月30日

[11] 公开号 CN 1600691A

[22] 申请日 2004.10.26

[21] 申请号 200410011172.5

[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 刘晓播 陈延明 姬相玲 蒋世春
安立佳 姜炳政

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种硒化镉纳米微粒的制备方法

[57] 摘要

一种硒化镉纳米微粒的制备方法，采用烷氧基镉作为反应的镉源在 100℃ 与三辛基氧化磷 (TOPO) 形成配体溶液，然后在一定的反应温度与硒单质的溶液反应生成硒化镉的晶核，或者将烷氧基镉直接与硒单质混合溶于正丁基磷 (TBP) 溶液配成单一前体，在一定反应温度生成硒化镉晶核，然后通过调节温度和时间最终得到不同尺寸和形状的硒化镉纳米粒子，其在甲苯溶剂中形成的溶胶的紫外吸收和荧光光谱数据表明该产品具有很好的量子特性和很窄的尺寸分布。本发明避免传统的二甲基镉作为金属有机镉源具有的易燃、易爆、易挥发等特性，反应过程为一步、一锅法的简单路线，最终得到无需尺寸分级，具有单一尺寸分布、高质量的硒化镉纳米粒子。

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

1. 一种硒化镉纳米微粒的制备方法，其主要步骤为：

a)将硒单质溶于三辛基磷制成前体混合溶液；摩尔浓度大于 0.1 摩尔/升。

b)将烷氧基镉与三辛基氧化磷或/和十六烷胺，按质量比为 1:0 到 5:1 的比例混合，氮气气氛下抽真空，升温至 100℃，搅拌至溶液呈微黄透明，继续升温至 180-240℃后恒温 20-60 分钟，停止抽真空；

c) 氮气保护，将步骤 a 制备的溶液注入步骤 b 制得的溶液中，硒与镉的摩尔比为 1:1.1—5:1，反应 20 分钟-2 小时得到硒化镉纳米粒子胶体溶液。

2. 一种硒化镉纳米微粒的制备方法，其主要步骤为：

i)将硒单质和烷氧基镉按硒与镉的摩尔比为 1:1.1 溶于正丁基磷制成前体混合溶液；镉与硒的摩尔浓度均不小于 0.1 摩尔/升；

ii)将三辛基氧化磷和十六烷胺按质量比 10: 1 到 5: 1 的比例混合，氮气气氛下抽真空，升温至 100℃，搅拌至溶液呈微黄透明，继续升温至 180-240℃后恒温 20-60 分钟，停止抽真空；

iii) 氮气保护，将步骤 i 制备的溶液注入步骤 ii 制得的溶液中，反应 20 分钟-2 小时得到硒化镉纳米粒子胶体溶液。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述硒单质为硒粉。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述烷氧基镉为二甲氧基镉或二异丙氧基镉。

一种硒化镉纳米微粒的制备方法

技术领域

本发明属于硒化镉纳米微粒的金属有机合成方法，具体地说涉及一种用烷氧基镉作为反应的镉源制备纳米硒化镉粒子的制备方法。

背景技术

纳米半导体材料是近二十年来材料科学研究的热点，由于同传统的体相半导体材料比较起来，纳米半导体可以产生量子尺寸效应，使得人们可以控制一定的反应条件而制备不同尺寸的纳米粒子，产生不同频率的光发射，从而达到调控发光颜色的目的。另外，由于其纳米尺度的特点，使得纳米半导体材料易与同有机高分子材料进行复合，通过旋涂等方法制备薄膜发光样品。硫化镉、硒化镉纳米半导体在光电转换中有着十分诱人的应用前景。目前在电致发光及光电池等材料研究领域，已经取得了突破性的进展。经典的CdSe纳米制备方法是Murry在*J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8706.报道的用二甲基镉和硒粉溶于有机磷作为反应前体，在高温反应裂解可得到CdSe纳米溶胶。该方法的优点是可得高质量且具有很窄尺寸分布的CdSe纳米粒子，此方法一直被广泛用于CdSe纳米粒子的制备与表征。其缺点是二甲基镉剧毒，有易挥发、易燃、易爆等缺点。在此之后，彭笑刚在*Nano Lett.* 2001, 1, 333.报道了用氧化镉、碳酸镉和醋酸镉作为CdSe纳米粒子的反应镉源，用有机羧酸作助剂在不同有机配体中反应生成CdSe纳米粒子。其优点是：这些新的镉源具有无毒，稳定并且成本低廉，但是

反应过程中必需引入有机羧酸，同时还要将温度升高到近 300℃的高温，这将在纳米半导体发光器件的制备中会引入新的杂质，有可能会影响器件的最终性能。

发明内容

本发明的目的是提供一种 CdSe 纳米粒子的制备方法，该方法主要是采用烷氧基镉为金属有机镉源，避免传统的二甲基镉作为金属有机镉源具有的易燃、易爆、易挥发等特性，同时可选用单一的不同种类或混合的有机配体作为反应溶剂制备 CdSe 纳米粒子，反应过程为一步、一锅法的简单路线，并且最终得到无需尺寸分级，具有单一尺寸分布、高质量的 CdSe 纳米粒子。

该方法的主要过程是采用烷氧基镉作 CdSe 纳米粒子的镉源，在不同的有机配体中，在适当的反应温度下反应适当的时间，与硒单质反应，最终得到高质量的不同尺寸和形状的 CdSe 纳米粒子。其在甲苯溶剂中形成的溶胶的紫外吸收和荧光光谱数据表明该产品具有很好的量子特性和很窄的尺寸分布。

本发明的合成技术路线是采用烷氧基镉作为反应的镉源在 100℃与三辛基氧化磷(TOPO)形成配体溶液，然后在一定的反应温度与硒单质的溶液反应生成 CdSe 的晶核，其主要步骤为：

a)将硒单质溶于三辛基磷制成前体混合溶液；摩尔浓度大于 0.1 摩尔/升。

b)将烷氧基镉与三辛基氧化磷或/和十六烷胺，按质量比为 1：0 到 5：1 的比例混合，氮气气氛下抽真空，升温至 100℃，搅拌至溶液呈微黄透

明，继续升温至 180-240℃后恒温 20-60 分钟，停止抽真空；

c) 氮气保护，将步骤 a 制备的溶液注入步骤 b 制得的溶液中，硒与镉的摩尔比为 1:1.1-5:1，反应 20 分钟-2 小时得到 CdSe 纳米粒子胶体溶液。

或者将烷氧基镉直接与硒单质混合溶于正丁基磷(TBP)溶液配成单一前体，在一定反应温度生成 CdSe 晶核，然后通过调节温度和时间最终得到不同尺寸和形状的 CdSe 纳米粒子，其主要步骤为：

i) 将硒单质和烷氧基镉按硒与镉的摩尔比为 1:1.1 溶于正丁基磷制成前体混合溶液；镉与硒的摩尔浓度均不小于 0.1 摩尔/升；

ii) 将三辛基氧化磷和十六烷胺按质量比 10: 1 到 5: 1 的比例混合，氮气气氛下抽真空，升温至 100℃，搅拌至溶液呈微黄透明，继续升温至 180-240℃后恒温 20-60 分钟，停止抽真空；

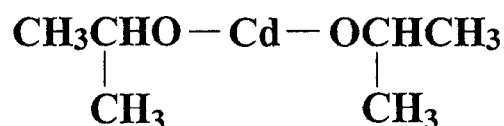
iii) 氮气保护，将步骤 i 制备的溶液注入步骤 ii 制得的溶液中，反应 20 分钟-2 小时得到硒化镉纳米粒子胶体溶液。

本发明的烷氧基镉结构式如下：

二甲氧基镉：



二异丙氧基镉：



附图说明书

附图 1 是本发明制备的硒化镉纳米粒子的紫外吸收和荧光光谱图。从图中可以看到紫外吸收峰和荧光发射峰均很锐利，这表明该样品的尺寸分

布接近单一分散。该图显示的样品未经尺寸分级，所以证明本发明方法具有简单高效的优点。

附图 2 是本发明制备的硒化镉纳米粒子的透射电镜照片。从图中可以看到硒化镉纳米粒子具有很好的粒子形貌和尺寸分布，同时直接证实了光谱数据的单分散结果。该样品未经尺寸分级处理，为反应的直接产物。

本发明的特点是采用了烷氧基镉作为 CdSe 纳米粒子的反应镉源，因为烷氧基镉在室温下为固体粉末，因而不易挥发、燃烧和爆炸，甚至无需氮气保护就可以在空气中称量和转移，还可以溶于多种有机配体，所以通过该方法可以做到一锅、一步反应制备 CdSe 纳米粒子，还可以避免引入其他有机配体最终保证 CdSe 纳米粒子的晶体质量和表面特性。

具体实施方式

本发明的具体实施例如下：

实施例 1

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 200mg 硒粉溶于 10ml 三辛基磷(TOP)制成前体混合物 I 备用。将 50mg 二甲氧基镉与 5g TOPO 混合放入反应瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 200℃恒温三十分分钟，停止抽真空，氮气保护，注入 1ml 前体混合物 I，镉与硒的摩尔比为 1.1:1，反应二十分钟后生成深红色澄清的 CdSe 纳米粒子胶体溶液。

实施例 2

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 50mg 二甲氧基镉与 4g TOPO 和 0.5g 十六烷胺(HDA)混合放入反应

瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 180℃恒温三十分钟，停止抽真空，氮气保护，注入前体混合物 I 1ml 反应二十分钟后生成亮红色澄清的 CdSe 纳米粒子胶体溶液。

实施例 3

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 65mg 二异丙氧基镉与 4g TOPO 混合放入反应瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 200℃恒温三十分钟，停止抽真空，氮气保护，升温到 240℃恒温后，注入前体混合物 I 1ml 反应二十分钟后生成暗红色 CdSe 纳米粒子胶体溶液。

实施例 4

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 65mg 二异丙氧基镉与 4g TOPO 和 0.5g HDA 混合放入反应瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 200℃恒温三十分钟，停止抽真空，氮气保护，注入前体混合物 I 1ml 降温到 180℃反应两小时后生成深红色澄清的 CdSe 纳米棒胶体溶液。

实施例 5

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 800mg 二异丙氧基镉与 300mg 硒粉溶于 15ml 正丁基磷(TBP)制成前体混合物 II。将 5g TOPO 和 0.5g HDA 混合放入反应瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 180℃恒温三十分钟，停止抽真空，氮气保护，注入 1ml 的前体混合物 II 1ml，镉与硒的摩尔比为 1.1:1，反应二十分钟后生成亮红色澄清的 CdSe 纳米粒

子胶体溶液。

实施例 6

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 50mg 二甲氧基镉与 5g TOPO 混合放入反应瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 200℃恒温三十分钟，停止抽真空，氮气保护，注入 5.5ml 前体混合物 I，镉与硒的摩尔比为 1:5，反应二十分钟后生成深红色澄清的 CdSe 纳米粒子胶体溶液。

实施例 7

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 65mg 二异丙氧基镉与 4g TOPO 混合放入反应瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 200℃恒温三十分钟，停止抽真空，氮气保护，升温到 240℃恒温后，注入前体混合物 I 5ml 反应二十分钟后生成暗红色 CdSe 纳米粒子胶体溶液。

实施例 8

烷氧基镉作为反应的镉源 CdSe 纳米粒子的制备：

将 65mg 二异丙氧基镉与 5g TOPO 和 0.5g HDA 混合放入反应瓶，用氮气洗三次后抽真空并升温到 100℃搅拌，可见微黄透明的溶液，然后升温到 200℃恒温三十分钟，停止抽真空，氮气保护，注入前体混合物 I 5.5ml 降温到 180℃反应两小时后生成深红色澄清的 CdSe 纳米棒胶体溶液。

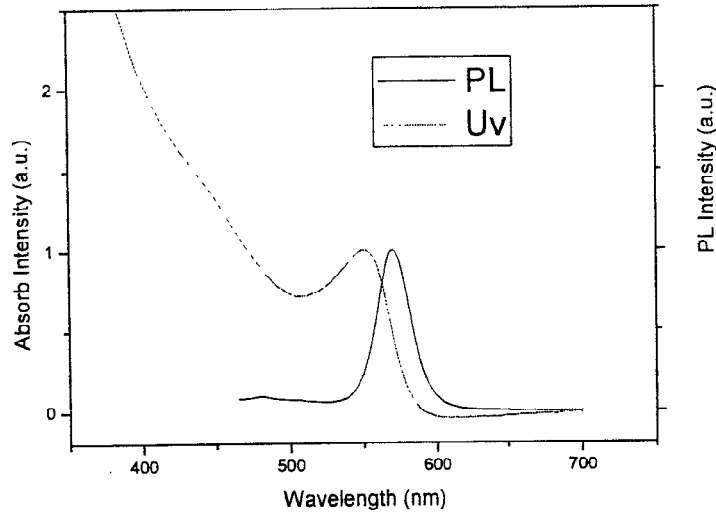


图 1

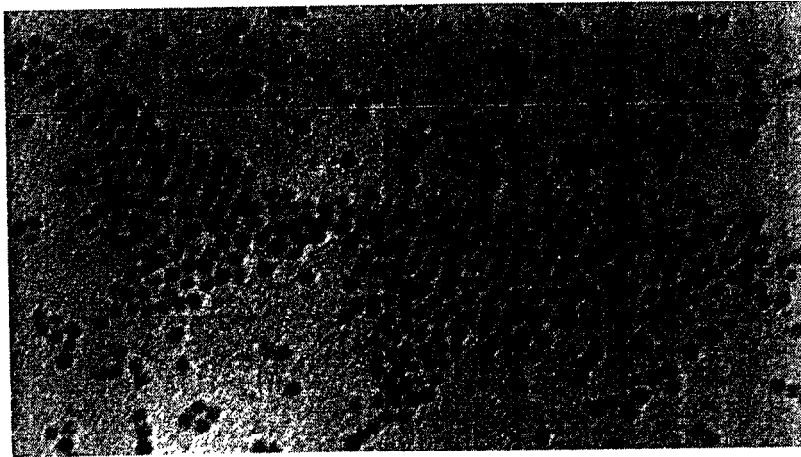


图 2