

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050766.5

[51] Int. Cl.

C30B 29/46 (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01)

C04B 35/547 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

[43] 公开日 2008年12月10日

[11] 公开号 CN 101319403A

[22] 申请日 2008.5.30

[21] 申请号 200810050766.5

[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 廖伍平 孙霞 李艳玲

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称

一种  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体及其制备方法。通过溶剂萃取得到含银离子或含镉离子的负载有机相，然后向含银离子的负载有机相中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体，得到  $\text{Ag}_2\text{S}$  有机纳米流体。再将  $\text{Ag}_2\text{S}$  有机纳米流体与含镉离子的负载有机相混合后装入反应釜密封。将反应釜于  $130 - 160^\circ\text{C}$  加热处理  $12 - 24$  小时，分离产物即可。本发明将  $\text{Ag}^+$ ， $\text{Cd}^{2+}$  的萃取分离与  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  纳米核壳结构的制备结合在一起，实现了溶剂萃取分离与纳米材料制备的一体化。含硫萃取剂在整个过程中既充当了萃取剂，又作为硫源和表面活性剂，促成了纳米硫化物的生成；硫化银在  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构的形成过程中起到了模板作用，促成了四面体结构的形成。

1、一种  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体，其特征在于，其是以  $\text{Ag}_2\text{S}$  为核， $\text{CdS}$  为壳的纳米四面体。

2、一种  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体的方法，其特征在于具体步骤如下：

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 1:3-3:1 混合，所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M，酸度为 0.5M 硝酸，震荡 30min，静置 2 小时，分离有机相并向其中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体，室温搅拌 12-24 小时，离心，取黑色清液，得到纳米硫化银有机流体；

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化镉溶液按体积比 1:3-3:1 混合，震荡 30min，静置 2 小时，分离有机相，得到含镉离子的负载有机相；

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后装入反应釜，填充度为 30-50%，将反应釜密封后于 130-160 $^{\circ}\text{C}$  加热处理 12-24 小时，产物用乙醇洗涤，干燥，得到  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体。

## 一种 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ 核壳结构纳米四面体及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体及其制备方法。

### 技术背景

作为最成功的分离技术之一,溶剂萃取被广泛用于湿法冶金中金属离子的分离纯化。然而,对于纯化后的金属的应用,通常的做法是使用酸碱等将其从负载有机相中反萃至水相,得到浓度较高的无机盐溶液后,再加沉淀剂得到初级沉淀产物,然后溶解做进一步的应用。吴瑾光等从胶体和界面化学的角度讨论了萃取机理,提出萃取有机相中存在多种纳米级分子聚集体的观点,开辟了分子水平和界面化学研究萃取理论的新途径。在对萃取体系聚集现象的理论研究基础上,人们对其在制备纳米材料的应用方面也进行了研究。其中, X.Fu等利用Cyanex302萃取并制取了经修饰的 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米粒子 (*ISEC* 2005, 858); 还利用Cyanex301萃取并合成了CdS纳米线,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米棒 (*Mater. Lett* 2006, 60, 1793),  $\text{MoS}_2$ 纳米球(*J. Solid State Chem* 2006, 179, 1690)以及 $\text{Ag}_2\text{S}$ 纳米粒子 (*J. Mater. Chem.* 2006, 16, 2097),实现了从萃取体系中直接制备纳米粒子。

当半导体控制在纳米尺寸时,其电学,光学性质通常会受量子限制效应的影响而改变,而研究表明纳米半导体的光电性质不仅与其组成,大小有关,还会随形貌的变化而变化。因此,具有特殊形貌的纳米材料的合成引起了研究者的广泛兴趣。纳米球(*Langmuir* 2001, 17, 4779), 纳米线(*Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 1501), 纳米带(*Chem. Mater.* 2007, 19, 4663), 以及具有多面体形状的纳米晶如棱柱(*Nano Lett.* Vol. 2, No. 8, 2002), 四面体(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 8174)和六角形(*J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 9448)等的合成都已有报道,但是这些多为单一化合物所形成的结构,由 $\text{Ag}_2\text{S}$ 和CdS二者构成的核壳结构纳米四面体的合成却未见报道。

### 发明内容

本发明提供一种  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体及其制备方法。

本发明提供一种  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体,其特征在于,其是以  $\text{Ag}_2\text{S}$  为核, CdS 为壳的纳米四面体。

本发明还提供一种利用萃取体系制备  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体的方法，步骤和条件如下：

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 1:3-3:1 混合，所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M，酸度为 0.5M 硝酸，震荡 30min，静置 2 小时，分离有机相并向其中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体，室温搅拌 12-24 小时，离心，取黑色清液，得到纳米硫化银有机流体；

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化镉溶液按体积比 1:3-3:1 混合，震荡 30min，静置 2 小时，分离有机相，得到含镉离子的负载有机相；

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后装入反应釜，填充度为 30-50%，将反应釜密封后于 130-160 $^\circ\text{C}$  加热处理 12-24 小时，产物用乙醇洗涤，干燥，得到  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体。

该  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体的边长为 10-50nm。

有益效果：本发明将  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的萃取分离与  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体的制备结合在一起，简化了操作步骤，实现了溶剂萃取分离与纳米材料制备的一体化。含硫萃取剂在整个过程中既充当了萃取剂，又作为硫源和表面活性剂，促成了纳米硫化物的生成；硫化银在  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构的形成过程中起到了模板作用，促成了四面体结构的形成。

图 1 为本发明制得的  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  纳米四面体的 TEM 照片。纳米四面体边长为 10-50nm。

## 具体实施例

### 实施例 1

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 1:3 混合，所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M，酸度为 0.5M 硝酸，震荡 30min，静置 2 小时，分离有机相并向其中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体，室温搅拌 12 小时，离心，取黑色清液，得到硫化银有机纳米流体；

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化镉溶液按体积比 1:3 混合，震荡 30min，静置 2 小时，分离有机相，得到含镉离子的负载有机相；

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后装入反应釜, 填充度为 50%, 密封后, 将反应釜于 160°C 加热处理 24 小时, 产物用乙醇洗涤三次, 干燥, 得到边长为 10-50nm 的  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体。

#### 实施例 2

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 2:3 混合, 所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M, 酸度为 0.5M 硝酸, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相并向其中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 室温搅拌 12 小时, 离心, 取黑色清液, 得到硫化银有机纳米流体;

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化镉溶液按体积比 2:3 混合, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相, 得到含镉离子的负载有机相;

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后, 装入反应釜, 填充度为 40%, 密封后, 将反应釜于 160°C 加热处理 24 小时, 产物用乙醇洗涤三次, 干燥, 得到边长为 10-50nm 的  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体。

#### 实施例 3

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 1:1 混合, 所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M, 酸度为 0.5M 硝酸, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相并向其中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 室温搅拌 24 小时, 离心, 取黑色清液, 得到硫化银有机纳米流体;

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化镉溶液按体积比 1:1 混合, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相, 得到含镉离子的负载有机相;

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后, 装入反应釜, 填充度为 30%, 密封后, 将反应釜于 160°C 加热处理 24 小时, 产物用乙醇洗涤三次, 干燥, 得到边长为 10-50nm 的  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体。

#### 实施例 4

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 5:6 混合, 所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M, 酸度为 0.5M 硝酸, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相并向其中通入  $H_2S$  气体, 室温搅拌 24 小时, 离心, 取黑色清液, 得到硫化银有机纳米流体;

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化镉溶液按体积比 5:6 混合, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相, 得到含镉离子的负载有机相;

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后, 装入反应釜, 填充度为 30%, 密封后, 将反应釜于  $140^{\circ}C$  加热处理 24 小时, 产物用乙醇洗涤三次, 干燥, 得到边长为 10-50nm 的  $Ag_2S/CdS$  核壳结构纳米四面体。

#### 实施例 5

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 3:1 混合, 所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M, 酸度为 0.5M 硝酸, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相并向其中通入  $H_2S$  气体, 室温搅拌 24 小时, 离心, 取黑色清液, 得到硫化银有机纳米流体;

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化镉溶液按体积比 3:1 混合, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相, 得到含镉离子的负载有机相;

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后, 装入反应釜, 填充度为 30%, 密封后, 将反应釜于  $130^{\circ}C$  加热处理 24 小时, 产物用乙醇洗涤三次, 干燥, 得到边长为 10-50nm 的  $Ag_2S/CdS$  核壳结构纳米四面体。

#### 实施例 6

(1) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与硝酸银溶液按体积比 3:2 混合, 所述硝酸银溶液的浓度为 0.1M, 酸度为 0.5M 硝酸, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相并向其中通入  $H_2S$  气体, 室温搅拌 24 小时, 离心, 取黑色清液, 得到硫化银有机纳米流体;

(2) 将 0.12M 的含硫有机磷酸性萃取剂 Cyanex 301 与浓度为 0.1M 的氯化

镉溶液按体积比 3:2 混合, 震荡 30min, 静置 2 小时, 分离有机相, 得到含镉离子的负载有机相;

(3) 将制得的硫化银有机纳米流体与含镉离子的负载有机相以体积比 2:3 混合后, 装入反应釜, 填充度为 30%, 密封后, 将反应釜于 130℃ 加热处理 12 小时, 产物用乙醇洗涤三次, 干燥, 得到边长为 10-50nm 的  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  核壳结构纳米四面体。



图 1