

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/56 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051066.8

[43] 公开日 2009年2月11日

[11] 公开号 CN 101362947A

[22] 申请日 2008.8.11

[21] 申请号 200810051066.8

[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 刘庆辉 王大鹏 马晓波 杨木泉

聂伟 张万金 姬相玲

[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

[54] 发明名称

配体包覆的近红外发光的硫化银纳米晶的合成方法

[57] 摘要

本发明提供一种配体包覆的近红外发光可调的硫化银纳米晶的合成方法。把银源和有机包覆剂加入到甲苯中加热溶解，加入硫源的水溶液，在 25 - 180℃ 条件下反应 10min - 24h，反应在常压下或高压釜中进行，银源与硫源在两相界面发生反应，完成硫化银纳米微粒晶核的形成和生长，最后形成近红外发光的窄分布硫化银纳米晶。具有反应条件温和，制备周期短，且易于调控原料浓度，方法简便易行的特点，因而利于放大制备进行大规模的加工和生产。所制备的硫化银纳米粒子能分散在非极性有机溶剂中。通过调节反应时间、反应温度、反应物的计量比和用量、以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸和近红外区发光可调的硫化银纳米晶。

1. 配体包覆的近红外发光的硫化银纳米晶的合成方法，其特征在于，其步骤和条件为：

采用的银源为：硝酸银、十二酸银、十四酸银或十八酸银；

有机包覆剂为：正己胺、正辛胺、十二胺、油胺、十八胺、正辛酸、癸酸、月桂酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、油酸、硬脂酸、正辛烷基硫醇、癸基硫醇或月桂基硫醇；

硫源为：硫脲、硫代亚硫酸钠、硫化钠或硫代乙酰胺；

银源与硫源摩尔比为 10：1 到 1：10；有机包覆剂与银源的摩尔比为 1000：1 到 1：10。

按照原材料的配比，把银源和有机包覆剂加入到甲苯中加热溶解，再加入硫源配成的水溶液，反应在常压下或者在压力为 1MPa-100MPa 的高压釜中进行，在 25-260℃条件下反应 10 min—24 h，最后制成有机配体包覆的硫化银纳米晶。

配体包覆的近红外发光的硫化银纳米晶的合成方法

技术领域

本发明涉及配体包覆的近红外发光的硫化银纳米晶的合成方法。

背景技术

硫化银作为 I-VI 族半导体不仅具有良好的半导体材料性质,而且具有可见光吸收、主红外区透过、光致发光、大的三阶非线性极化率和快的三阶非线性响应速度等光学特性,在新型光控器件、光催化、光电器件等领域倍受青睐。尤其当其尺寸接近或小于激子玻尔半径时,纳米微粒中电子与表面声子的共振强度、电子的带内迁移、带间跃迁以及电子的热运动等光物理、光化学性质均与体材料不同。硫化银是一种直接窄带隙的半导体,有着很好的化学稳定性和优异的光学性质,因此被应用于各种光学和电学器件中,如太阳能电池,光子导体,近红外检测和超离子导体等方面。同时,它可以作为光敏剂应用于光学成像方面。早在 1833 年 Faraday 就发现 Ag_2S 在高温呈现很高的电导率,而低温时却近乎为绝缘体。室温下, Ag_2S 本体材料的带宽约为 1.0eV,其对应光谱峰位于 1240nm 处,从价带到导带的电子跃迁可以主要归属于从硫的 3p 轨道到银的 5s 轨道的电荷转移。因此硫化银纳米粒子是一种有着独特性质的半导体纳米粒子。

然而,合成单分散和窄分布的 Ag_2S 纳米粒子却很困难,因为 Ag_2S 团簇很容易发生聚集成为体相材料。直至今日,有关于各种形状的 Ag_2S 纳米粒子制备特别是有关近红外区发光可调的报道仍然很少。Peng 等人以阳极氧化铝膜为模板用电化学方法制备了 Ag_2S 的纳米线 (Mater. Res. Bull. 2002, 37, 1369)。Wen 等人通过气-固反应在银箔基底上制备了 Ag_2S 纳米

线 (J. Phys. Chem. B 2005, 109, 10100-10106)。Gao 研究小组在溶剂热体系实现了 Ag_2S 纳米晶的自组装 (Nano Lett., 2003, 3, 85)。近来, 多面体纳米晶, 包括纳米立方体吸引了研究者的广泛关注, 被成功的合成出来, 其中包括 Lim (Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5685) 和 Wang (Chem. Lett. 2005, 34, 1664) 等人的报道, 但也存在问题, 如样品对空气敏感, 昂贵的金属有机前体, 需要惰性气体的保护和配位性溶剂等。目前有关硫化银纳米材料制备方法存在着制备条件相对复杂、所用试剂不普遍等问题, 因此发展一种原料易得、方法简单、产物尺寸均匀、粒子分散性好、近红外区发光可调的高质量的 Ag_2S 纳米粒子的制备方法在研究和应用两方面都具有重要的意义。

发明内容

为了解决传统单相合成时反应难于控制以及所合成的纳米晶容易发生团聚等缺点, 本发明提供了一种在两相体系中制备硫化银纳米晶的方法。是一种在温和的反应条件下, 利用两相界面反应可控制备近红外发光的硫化银纳米晶的合成方法。

本发明利用两相合成方法的优势, 将硝酸银、十二酸银、十四酸银、十八酸银的甲苯溶液与硫脲、硫代亚硫酸钠、硫化钠的水溶液在常压下或者高压釜中反应, 硫化银纳米微粒在界面处成核和生长, 同时被正己胺、正辛胺、十二胺、油胺、十八胺、正辛酸、癸酸、月桂酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、油酸、十八烷基羧酸、正辛烷基硫醇、癸基硫醇、月桂基硫醇包覆, 生成的硫化银纳米晶能稳定地分散在甲苯等非极性溶剂中。这一方面克服了传统单相合成时难于控制纳米晶的尺寸的缺点, 另一方面,

所合成的纳米晶易于分散于甲苯等非极性溶剂，为粒子的加工和应用打下良好的基础。

本发明的方法的步骤和条件为：

采用的银源为：硝酸银、十二酸银、十四酸银或十八酸银；

有机包覆剂为：正己胺、正辛胺、十二胺、油胺、十八胺、正辛酸、癸酸、月桂酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、油酸、硬脂酸、正辛烷基硫醇、癸基硫醇或月桂基硫醇；

硫源为：硫脲、硫代亚硫酸钠、硫化钠或硫代乙酰胺；

银源与硫源摩尔比为 10：1 到 1：10；有机包覆剂与银源的摩尔比为 1000：1 到 1：10。

按照原材料的配比，把银源和有机包覆剂加入到甲苯中加热溶解，再加入硫源配成的水溶液，在 25-260℃条件下反应 10 min—24 h，反应在常压下或者在压力为 1MPa-100MPa 的高压釜中进行，最后制成有机配体包覆的硫化银纳米晶。

有益效果：本发明整个材料的制备方法具有反应条件温和，方法简便易行的特点，且制备周期短，因而易于放大制备。所制备的硫化银纳米粒子能分散在非极性有机溶剂中。通过调节反应时间、反应温度、反应物的计量比以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸且在近红外区发光的硫化银纳米晶。

具体实施方式

实施例 1：十二胺包覆的硫化银纳米晶制备

将 1.0mmol 硝酸银和 1.0g 十二胺溶于 10ml 甲苯，再将配制好的

0.1mmol/ml 的硫化钠水溶液 10ml 加入体系，体系温度维持在 40°C，反应时间为 30min，其粒径约为 3.0 nm。

实施例 2：油酸包覆的硫化银纳米晶制备：

将 1.0mmol 十二酸银和 0.5g 油酸溶于 10ml 甲苯，再将配制好的 0.1mmol/ml 的硫化钠水溶液 10ml 加入体系，体系温度维持在 25°C，反应时间为 24h，其粒径约为 2.4 nm。

实施例 3：十二烷基硫醇包覆的硫化银纳米晶制备：

将 1.0mmol 硝酸银和 1.0g 十二烷基硫醇溶于 10ml 甲苯，再将配制好的 0.1mmol/ml 的硫化钠水溶液 10ml 加入体系，体系温度维持在 25°C，反应时间为 12h，得到粒子粒径约为 3.6nm。

实施例 4：正辛烷基硫醇包覆的硫化银纳米晶制备：

将 0.1mmol 硝酸银和 1.0g 正辛烷基硫醇溶于 10ml 甲苯，再将 1.0mmol 的硫脲溶于 10ml 去离子水中并加入有聚四氟乙烯衬里的高压釜里，将高压釜封好并放入 260°C 的烘箱中加热 2 h，冷却后在油相有黑色的有机酸配体包覆的硫化银纳米晶生成。

实施例 5：硬脂酸包覆的硫化银纳米晶制备：

将 1.0mmol 十四酸银和 0.5g 硬脂酸溶于 10ml 甲苯加入到 30 ml 的有聚四氟乙烯衬里的高压釜里，再将 1.0mmol 的硫代乙酰胺溶于 10ml 去离子水中并加入体系，将高压釜封好并放入 80°C 的烘箱中加热 2 h，冷却后在油相有黑色的有机酸配体包覆的硫化银纳米晶生成。

实施例 6：正己胺包覆的硫化银纳米晶制备：

将 1.0mmol 硬脂酸银和 0.5g 正己胺溶于 10ml 甲苯加入到 30 ml 的有

聚四氟乙烯衬里的高压釜里，再将配制好的 0.1mmol/ml 的硫化钠水溶液 10ml 加入体系，体系温度维持在 60°C，反应时间为 2h，其粒径约为 4.0 nm。

实施例 7：十二烷基硫醇包覆的硫化银纳米晶制备：

将 10.0mmol 十二酸银和 2.0g 十二烷基硫醇溶于 10ml 甲苯，再将配制好的 1mmol/ml 的硫化钠水溶液 10ml 加入体系，体系温度维持在 90°C，反应时间为 30min，在甲苯相中有硫化银纳米晶生成。