

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 19/04 (2006.01)
C01G 11/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051674.9

[43] 公开日 2009年5月27日

[11] 公开号 CN 101439848A

[22] 申请日 2008.12.25

[21] 申请号 200810051674.9

[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 杨木泉 马晓波 毛骏

王大鹏 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 附图 1 页

[54] 发明名称

多种类溶剂配合两相法制备硒化镉及硫化镉
纳米晶的方法

[57] 摘要

本发明提供了采用多种类溶剂配合两相法制备
硒化镉及硫化镉纳米晶的方法。把镉源和有机包覆
剂加入到有机溶剂中加热溶解，然后将硒源或硫源
溶解在水相溶剂中，将两相混合，100℃ - 180℃ 条
件下在高压釜中反应 5min - 24h，经过成核和生长
过程，最后形成有机配体包覆的硒化镉及硫化镉纳
米晶。本发明的制备方法具有反应条件温和，方法
简便易行，制备周期短，易于放大。通过调节反应
时间、反应温度、以及有机包覆剂的类型，可以合
成不同尺寸纳米晶。所合成的纳米晶尺寸和形状均
可控，尺寸分布较窄，且可以选用不同的有机溶剂
和水相溶剂进行配合，所制备的纳米晶能分散在不
同极性的有机溶剂中。拓展了两相法的应用范围。

1. 多种类溶剂配合两相法制备硒化镉及硫化镉纳米晶的方法，其特征在于其步骤和条件为：

采用的单体为：氧化镉、十四烷基羧酸，和硫脲或硒脲；

采用的有机包覆剂为：油酸或三辛基氧化磷；

采用的有机溶剂为：甲苯、十八碳烯、正辛烷、氯苯、二氯甲烷或氯仿；

采用的水相溶剂为：水、乙二醇、甘油、二甲基亚砷或二甲基甲酰胺；

按氧化镉：十四烷基羧酸 mol 比为 15：33，将氧化镉和十四烷基羧酸加入反应器中，在磁力搅拌下加热至 210 °C，反应直至形成无色透明的溶液，反应冷却后，粗产品用甲苯重结晶，得到十四烷基羧酸镉；

按照原材料的配比，把十四烷基羧酸镉和有机包覆剂加入到有机溶剂中溶解，有机包覆剂与氧化镉的 mol 比为 10：1~2：1；然后将硫脲或硒脲溶在水相溶剂当中，将两相混合，在 100-180°C 条件下反应 5min—24h，反应在高压釜中进行，压力为 1MPa-10MPa，得到有机配体包覆的硒化镉及硫化镉纳米晶；所述的硫脲与氧化镉的 mol 比为 20：1~1：20，硒脲与氧化镉的 mol 比为 15：1~1：15。

多种类溶剂配合两相法制备硒化镉及硫化镉纳米晶的方法

技术领域

本发明属于多种类溶剂配合两相法制备硒化镉及硫化镉纳米晶的方法。

背景技术

半导体纳米晶在日益发展的功能化纳米材料和器件中扮演着重要的角色。半导体纳米晶显示了不同于本体材料的量子尺寸效应，已经被广泛地应用于发光二极管、场效应晶体管、太阳能电池、生物标记和激光等领域。在这些应用中，使用高质量的半导体纳米晶是非常必要的。CdS 和 CdSe 作为 II-VI 族半导体的两个重要材料，在过去二十年中已被广泛研究。目前能够制备高质量 CdS 和 CdSe 纳米晶的方法主要有金属有机方法、模板法、水热法、气相-液相-固相法、反相微乳液法、溶剂加热法、液液两相等，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。

2005年潘道成等人发展了一种新颖的前体分离的两相合成方法(Pan, D. C.; Wang, Q.; Jiang, S. C.; Ji, X. L.; An, L. J.; Jiang, B. Z. *Adv. Mater.* 2005, 11, 176.)。这种新方法使用了成本低廉、毒性很小且十分稳定的十四烷基羧酸镉为阳离子反应前体,硫脲、硒脲等水溶性化合物为阴离子反应前体,两种前体被分别溶解在甲苯和水中,油酸作为有机包覆剂,在相对温和的条件下来制备油溶性的CdS和CdSe纳米晶。

发明内容

本发明的目的是提供采用多种类溶剂配合两相法制备硒化镉及硫化镉纳米晶的方法。其步骤和条件如下:

采用的单体为:氧化镉、十四烷基羧酸,和硫脲或硒脲;

采用的有机包覆剂为:油酸或三辛基氧化磷;

采用的有机溶剂为:甲苯、十八碳烯(ODE)、正辛烷、氯苯、

二氯甲烷或氯仿；

采用的水相溶剂为：水、乙二醇、甘油、二甲基亚砷（DMSO）或二甲基甲酰胺（DMF）；

按氧化镉：十四烷基羧酸 mol 比为 15：33，将氧化镉和十四烷基羧酸加入反应器中，在磁力搅拌下加热至 210 °C，反应直至形成无色透明的溶液，反应冷却后，粗产品用甲苯重结晶，得到十四烷基羧酸镉；

按照原材料的配比，把十四烷基羧酸镉和有机包覆剂加入到有机溶剂中溶解，有机包覆剂与氧化镉的 mol 比为 10：1~2：1；然后将硫脲或硒脲溶在水相溶剂当中，将两相混合，在 100-180 °C 条件下反应 5min—24h，反应在高压釜中进行，压力为 1MPa-10MPa，得到有机配体包覆的硒化镉及硫化镉纳米晶；所述的硫脲与氧化镉的 mol 比为 20：1~1：20，硒脲与氧化镉的 mol 比为 15：1~1：15。

有益效果：本发明制备硒化镉及硫化镉纳米晶的方法具有反应条件较温和，方法简便易行的特点，且制备周期短，因而易于放大实验。且可以选用不同的有机溶剂和水相溶剂进行配合，所制备的纳米晶能分散在不同极性的有机溶剂中。拓展了两相法的应用范围。硒化镉及硫化镉纳米晶可以溶解在有机溶剂中。其紫外和荧光发射光谱图见图 1 和图 2 所示。通过调节反应时间、反应温度以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸纳米晶。所合成的硒化镉及硫化镉纳米晶尺寸和形状均可控，尺寸分布较窄，纳米晶可溶于极性不同的有机溶剂中。见图 1 和图 2，可以看出随着反应时间的延长，纳米晶的尺寸逐渐增

大。

附图说明

图 1 辛烷/甘油两相体系中合成硫化镉纳米晶紫外图谱。

图 2 辛烷/甘油两相体系中合成硒化镉纳米晶荧光图谱。

具体实施方式

实施例 1: 在辛烷/甘油中合成硫化镉纳米晶

将 0.4 mmol 的十四酸镉、1.0 mL 油酸和 10 mL 辛烷加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬, 然后将 1.0 mmol 硫脲溶于 10 mL 甘油中, 把硫脲甘油溶液加入到上述辛烷溶液中, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 30 min (压力保持在 1-10MPa), 停止反应, 冷却后取出样品后, 得到硫化镉纳米晶。

实施例 2: 在氯苯/DMF 中合成硫化镉纳米晶

将 0.4 mmol 的十四酸镉、1.0 mL 油酸和 10 mL 氯苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬, 然后将 1.0 mmol 硫脲溶于 10 mL DMF 中, 把 DMF 溶液加入到上述氯苯溶液中, 将高压釜封好并放入炉内在 100°C 加热 60 min (压力保持在 1-10MPa), 停止反应, 冷却后取出样品后, 得到硫化镉纳米晶。

实施例 3: 在甲苯/乙二醇中合成硫化镉纳米晶

将 0.5 mmol 的十四酸镉、1.0 mL 油酸和 10 mL 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬, 然后将 1.2 mmol 硫脲溶于 10 mL 乙二醇中, 把乙二醇溶液加入到上述甲苯溶液中, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 40 min (压力保持在 1-10MPa), 停止反应, 冷却后取出

样品后，得到硫化镉纳米晶。

实施例 4: 在十八碳烯/乙二醇中合成硒化镉纳米晶

将 0.4 mmol 的十四酸镉、1.0mmol 油酸和 10 mL 十八碳烯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬，然后将 1.0 mmol 硒脲溶于 10 mL 乙二醇中，把乙二醇溶液加入到上述十八碳烯溶液中，将高压釜封好并放入炉内在 100°C 加热 1h(压力保持在 1-10MPa)，停止反应，冷却后取出样品后，得到硒化镉纳米晶。

实施例 5: 在辛烷/DMSO 中合成硒化镉纳米晶

将 0.6 mmol 的十四酸镉、1.0mmol 油酸和 10 mL 辛烷加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬，然后将 2.0 mmol 硒脲溶于 10 mL DMSO 中，把 DMSO 溶液加入到上述辛烷溶液中，将高压釜封好并放入炉内在 150°C 加热 1h(压力保持在 1-10MPa)，停止反应，冷却后取出样品后，得到硒化镉纳米晶。

实施例 6: 在二氯甲烷/甘油中合成硒化镉纳米晶

将 0.3 mmol 的十四酸镉、1.0mmol 油酸和 10 mL 二氯甲烷加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬，然后将 1.0 mmol 硒脲溶于 10 mL 甘油中，把甘油溶液加入到上述二氯甲烷溶液中，将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 20 min(压力保持在 1-10MPa)，停止反应，冷却后取出样品后，得到硒化镉纳米晶。

辛烷/甘油

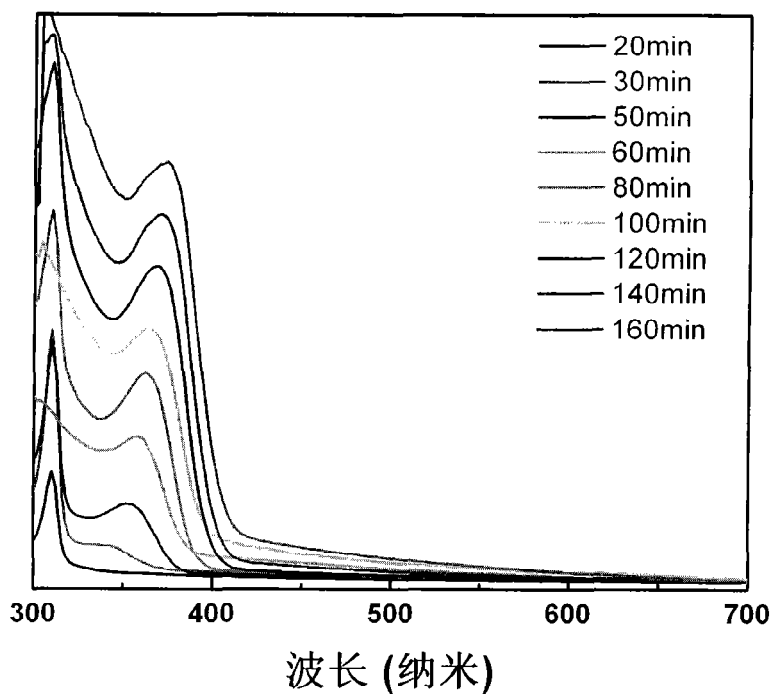


图 1

辛烷 / 甘油

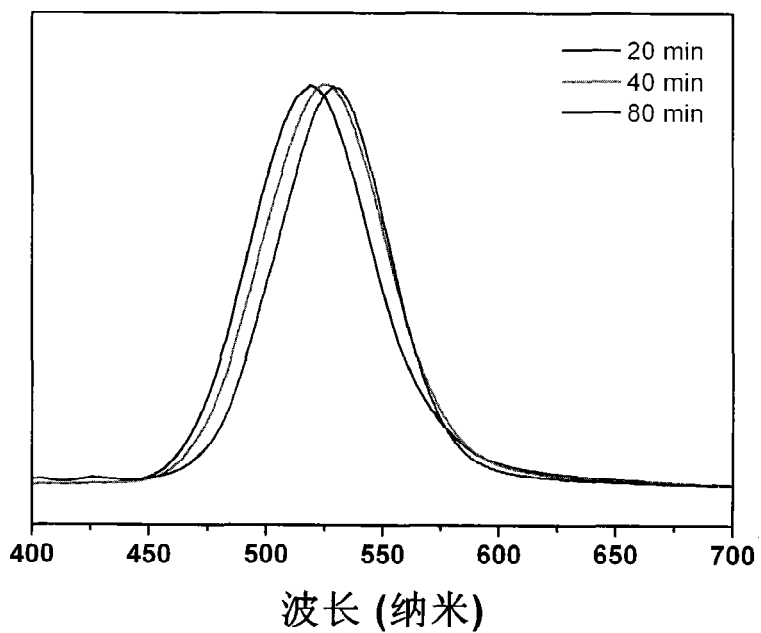


图 2