

[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 200810101428.X

[51] Int. Cl.

C01G 15/00 (2006.01)

C01G 3/12 (2006.01)

C01B 17/20 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 101234779A

[22] 申请日 2008.3.6

[21] 申请号 200810101428.X

[71] 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

[72] 发明人 钟海政 李永舫

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

铜铟硫半导体纳米粒子的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及铜铟硫半导体纳米粒子的制备方法。将铜盐、铟盐和烷基硫醇加入到装有非极性的高沸点的有机溶剂的反应容器中，然后通入惰性气体排除容器中的空气，加热搅拌、溶解，直至得到深红色的胶体溶液；将步骤 a) 得到的胶体溶液冷却到室温，加入极性溶剂，通过离心沉降得到铜铟硫半导体纳米粒子。对得到的铜铟硫半导体纳米粒子可进一步清洗、真空干燥得到铜铟硫半导体纳米粒子粉末。本发明得到的铜铟硫半导体纳米粒子的粒径大小为 2 ~ 10nm，形貌具有球形、三角形、片状和/或棒状等形貌；产率高达 90%。

1.一种铜铟硫半导体纳米粒子的制备方法，其特征是，该方法包括以下步骤：

a) 将铜盐、铟盐和烷基硫醇加入到装有非极性有机溶剂的反应容器中，然后通入惰性气体排除容器中的空气，加热搅拌、溶解，直至得到深红色的胶体溶液；

b) 将步骤 a)得到的胶体溶液冷却到室温，加入极性溶剂，通过离心沉降得到铜铟硫半导体纳米粒子。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：得到的铜铟硫半导体纳米粒子进行进一步清洗、真空干燥得到铜铟硫半导体纳米粒子粉末。

3.根据权利要求 2 所述的方法，其特征是：所述的清洗是将得到的铜铟硫半导体纳米粒子分散到正己烷、氯仿或甲苯溶剂中，再加入甲醇进行离心沉降，反复进行清洗过程。

4.根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的铜铟硫半导体纳米粒子的粒径大小为 2~10 nm，形貌具有球形、三角形、片状和/或棒状形貌。

5.根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：步骤 a)所述的铜盐、铟盐的摩尔比为 1~2：1~2，烷基硫醇的加入量是摩尔含量相对于铜盐或铟盐摩尔含量过量。

6.根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：步骤 a)所述的加热搅拌的温度是 100℃到 350℃之间。

7.根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其特征是：所述的铜盐是醋酸亚铜、醋酸铜、氯化铜、氯化亚铜、硫酸铜或它们之间的混合物。

8.根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其特征是：所述的铟盐是醋酸铟、氯化铟、硫酸铟、硝酸铟或它们之间的混合物。

9.根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其特征是：所述的烷基硫醇是带有一个或者一个以上巯基官能团的硫醇，或者是带有一个或者一个以上巯基官能团的硫醇的混合物。

10.根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的非极性有机溶剂是十八烯、石蜡、二苯醚、二辛醚、十八烷或它们之间的混合溶剂；

所述的极性溶剂是甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮或它们之间的混合溶剂。

铜铟硫半导体纳米粒子的制备方法

技术领域

本发明涉及铜铟硫半导体纳米粒子的制备方法。

技术背景

随着纳米科技的发展，纳米材料科学已经成为当前材料科学发展的一个不可或缺的重要领域。从某种意义上来说，纳米材料研究的进展势必把物理、化学、生物等许多学科推向一个新的层次，同时也会给21世纪技术研究带来新的机遇。随着能源问题的日益紧迫，太阳能电池作为一种可再生的清洁能源引起了全世界的广泛关注。将纳米材料和技术应用于太阳能电池中有可能能够大大提高现有的太阳能电池的转化效率，降低太阳能电池的生产成本，推动新型太阳能电池的开发。在这种情况下，开发可用于太阳能电池的纳米材料成为一个新的挑战。

CuInS_2 是 I-III-VI₂ 半导体化合物材料，具有黄铜矿结构，禁带宽度为 1.50 eV，吸收系数较大，并且 CuInS_2 不含任何有毒的成分，因此 CuInS_2 是一种很好的太阳能电池材料。目前基于 CuInS_2 的薄膜太阳能电池转换效率已经达到 14.4%。但是目前制备这种太阳能电池的主要工艺有化学气相沉积，磁控溅射，电化学沉积等方法。这些方法对条件的要求比较高，制备工艺复杂，目前的成本比较高。首先合成 CuInS_2 纳米粒子，通过旋涂成膜、然后烧结的工艺将是一个很好解决 CuInS_2 太阳能电池工业化的路线。此外，通过理论计算得到的 CuInS_2 半导体的激子半径为 4.1 nm，所以预期当 CuInS_2 的半导体纳米粒子的尺寸与其激子半径相当时会表现出很强的量子限域效应。这些性质使得 CuInS_2 的半导体纳米粒子在聚合物太阳能电池、染料敏化太阳能电池、生物标记、化学检测中具有潜在的应用。但是由于 CuInS_2 三元半导体纳米粒子的合成制备比较困难，目前只有少数报道。例如美国的 S. L. Castro 等人通过先制备 $(\text{Ph}_3)_2\text{CuIn}(\text{SEt})_4$ 前驱体、然后在十六烷基硫醇中裂解该前驱体，得到了粒径大小为 2~4 nm 的 CuInS_2 半导体纳米粒子(Castro, S. L. et al. J. Phys.

Chem. B 2004, 108, 12429)。美国的 Nairn 等人利用紫外灯光解类似的前驱体也得到了粒径为 2 nm 左右的 CuInS_2 半导体纳米粒子(Nairn, J. J. et al. Nano Lett. 2006, 6, 1218)。Du Wenmin 等人利用水热技术制备了粒径大小在 13~17 nm 的 CuInS_2 的半导体纳米粒子(Du et al. Chem. Eur. J. 2007, 13, 8840, 8846)。但是目前的制备方法存在几个缺陷：(1) 合成的步骤复杂，大多需要预先合成前驱体，不适合大规模的制备；(2) 合成中使用的反应物中涉及有毒物质；(3) 合成的纳米粒子性能较差，粒径大小和光学性质不可调。

发明内容

本发明的目的是提供一种简单的、大规模的制备铜铟硫半导体纳米粒子的制备方法。

本发明是采用成本低廉的铜盐、铟盐和烷基硫醇作为原料，通过简单的溶液反应和加热热解的方法制备粒径尺寸可控的三元半导体铜铟硫 (CuInS_2) 纳米粒子。该方法具有制备过程简单、成本低、无毒、可以大量制备、容易控制等优点。

本发明的铜铟硫半导体纳米粒子的制备方法包括以下步骤：

a) 将铜盐、铟盐和烷基硫醇加入到装有非极性的高沸点的有机溶剂的反应容器中，然后通入惰性气体排除容器中的空气，加热搅拌、溶解，直至得到深红色的胶体溶液；

b) 将步骤 a)得到的胶体溶液冷却到室温，加入极性溶剂，通过离心沉降得到铜铟硫半导体纳米粒子；可进一步进行清洗、真空干燥得到的铜铟硫半导体纳米粒子粉末。

所述的铜铟硫半导体纳米粒子的粒径大小为 2~10 nm，形貌具有球形、三角形、片状和/或棒状等形貌；产率高达 90%。

步骤 a)所述的铜盐、铟盐的摩尔比为 1~2: 1~2，烷基硫醇的加入量是摩尔含量相对于铜盐或铟盐摩尔含量过量。

步骤 a)所述的加热搅拌的温度是 100℃到 350℃之间，时间为 10 分钟到 30 小时之间。

所述的清洗是将得到的铜铟硫半导体纳米粒子分散到正己烷、氯仿或甲苯溶剂中，再加入甲醇进行离心沉降，反复进行清洗过程，直至得到所需的铜铟硫半导体纳米粒子。

所述的铜盐可以是醋酸亚铜、醋酸铜、氯化铜、氯化亚铜、硫酸铜或它

们之间的任意混合物等。

所述的铟盐可以是醋酸铟、氯化铟、硫酸铟、硝酸铟或它们之间的任意混合物等。

所述的烷基硫醇可以是带有一个或者一个以上巯基官能团的硫醇，或者是所述带有一个或者一个以上巯基官能团的硫醇的混合物。

所述的带有一个巯基官能团的硫醇是辛基硫醇、异辛基硫醇、十二烷基硫醇、十六烷基硫醇或十八烷基硫醇等。

所述的带有一个以上巯基官能团的硫醇是 1, 8 二辛基硫醇或 1, 6 二辛基硫醇等。

所述的非极性的高沸点的有机溶剂是十八烯、石蜡、二苯醚、二辛醚、十八烷或它们之间的任意混合溶剂等。

所述的极性溶剂是甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮或它们之间的任意混合溶剂等。

所述的惰性气体氩气或氮气等。

本发明制备方法得到的铜铟硫半导体纳米粒子可以应用在生物标记，发光二极管，薄膜太阳能电池、聚合物太阳能电池等领域。

本发明与现有技术相比较具有以下特点：

1. 本发明不用预先制备含有任何有毒物质的前驱体，而是使用廉价的铜盐和铟盐以及烷基硫醇进行反应，并且制备工艺简单，容易控制，容易实现大规模生产。

2. 本发明中只需要控制反应的时间和温度，就可以得到具有不同的吸收波长范围的三元半导体铜铟硫（ CuInS_2 ）纳米粒子。

3. 本发明中得到的三元半导体铜铟硫（ CuInS_2 ）纳米粒子的荧光量子效率接近 10%，并且其发射光谱在近红外区域中。通过配体交换这种纳米粒子可以溶解到水相中。

4. 本发明中得到的三元半导体铜铟硫（ CuInS_2 ）纳米粒子可以长期分散在非极性溶剂中，并且真空干燥得到的铜铟硫半导体纳米粒子粉末可以再次分散到非极性溶剂中。

附图说明

图 1. 本发明实施例 1 中在温度为 240℃ 下不同反应时间得到的 CuInS_2 纳米粒子的吸收光谱和荧光光谱；其中图 1a 是吸收光谱，图 1b 是荧光光谱。

图 2. 本发明实施例 1 制备的 CuInS_2 纳米粒子的透射电镜照片；其中图 2a

是在温度为 240℃ 下反应 2 小时制备得到的 CuInS₂ 纳米粒子的透射电镜照片，其中图 2b 是在温度为 240℃ 下反应 4 小时制备得到的 CuInS₂ 纳米粒子的透射电镜照片。

图 3.本发明实施例 1 中在温度为 240℃ 下反应 2 小时制备得到的 CuInS₂ 纳米粒子粉末的 X 射线衍射图。

具体实施方式

以下的描述是对本发明的具体说明，不应看作是对本发明的限定。

实施例 1. 制备 CuInS₂ 半导体纳米粒子

将醋酸亚铜、醋酸铟和十二烷基硫醇的混合物和 50 ml 十八烯加入到 100 ml 的三口烧瓶中，其中醋酸亚铜、醋酸铟和十二烷基硫醇的摩尔比为 1：1：10，通氩气或者氮气 30 分钟排除其中的空气，在 240℃ 下加热搅拌得到澄清的浅黄色溶液，然后恒定在 240℃ 下继续加热该混合溶液，胶体溶液的颜色自浅黄色逐渐变化到深红色，总加热反应时间为 2 小时。将上述反应得到的胶体溶液冷却到室温，加入 100ml 丙酮，离心沉降，去掉上层的溶液，得到铜铟硫半导体纳米粒子。通过改变反应时间可以得到形貌和粒径不同的铜铟硫半导体纳米粒子（其具体条件见表 1）。吸收光谱和荧光光谱测试表明得到的 CuInS₂ 半导体纳米粒子的吸收光谱和荧光光谱具有可调制性（其吸收光谱和荧光光谱分别见图 1a，1b）。将沉淀再次溶解到甲苯中，加入是甲苯体积 3 倍的甲醇，再离心沉降，重复上述过程三次，最后将清洗干净的沉淀物进行真空干燥，得到黑色的铜铟硫纳米粒子的粉末，产率为 90%。对得到的粉末样品进行 X 射线衍射表征，表明得到的铜铟硫纳米粒子均具有四方晶体结构。图 3 给出的是总反应时间为 2 小时得到的铜铟硫纳米粒子的 X 射线衍射图谱。

表 1

	反应温度	总反应时间	形貌	平均粒径
样品 1	240℃	1 小时	球形	1.9 纳米
样品 2	240℃	2 小时	球形	2.2 纳米
样品 3	240℃	3 小时	球形、棒	2.8 纳米
样品 4	240℃	4 小时	棒	3.3 纳米
样品 5	240℃	6 小时	球形、三角、棒	3~10 纳米

实施例 2. 制备 CuInS_2 半导体纳米粒子

将醋酸铜、醋酸铟和十六烷基硫醇的混合物和 25 ml 十八烯加入到 100 ml 的三口烧瓶中，其中醋酸铜、醋酸铟和十六烷基硫醇的摩尔比为 1: 1: 10，通氩气或者氮气 30 分钟排除其中的空气，在 270℃ 下加热搅拌得到澄清的浅黄色溶液，然后恒定在 270℃ 下继续加热该混合溶液，总加热反应时间为 20 分钟；将得到胶体溶液的胶体溶液冷却到室温，加入 100ml 丙酮，通过离心沉降得到平均粒径为 3.3nm 的铜铟硫半导体纳米粒子。

实施例 3. 制备 CuInS_2 半导体纳米粒子

将醋酸铜、醋酸铟和十六烷基硫醇的混合物和 50 ml 十八烯加入到 250 ml 的三口烧瓶中，其中醋酸铜、醋酸铟和十六烷基硫醇的摩尔比为 1: 1: 100，通氩气或者氮气 30 分钟排除其中的空气，在 240℃ 下加热搅拌得到澄清的浅黄色溶液，然后恒定在 240℃ 下继续加热该混合溶液得到黑色的溶胶，总加热反应时间为 3 小时；将得到胶体溶液的胶体溶液冷却到室温，加入 100ml 丙酮，通过离心沉降得到平均粒径为 3.5 纳米的铜铟硫半导体纳米粒子。

实施例 4. 制备 CuInS_2 半导体纳米粒子

将氯化亚铜、醋酸铟和十二烷基硫醇的混合物和 50 ml 十八烯加入到 50 ml 的三口烧瓶中，其中氯化亚铜、醋酸铟和十二烷基硫醇的摩尔比为 1: 1: 10，通氩气或者氮气 30 分钟排除其中的空气，在 240℃ 下加热搅拌得到澄清的浅黄色溶液，然后恒定在 240℃ 下继续加热该混合溶液，总加热反应时间为 2 小时，将得到胶体溶液的胶体溶液冷却到室温，加入 100ml 丙酮，通过离心沉降得到平均粒径为 2.5 纳米的铜铟硫半导体纳米粒子。

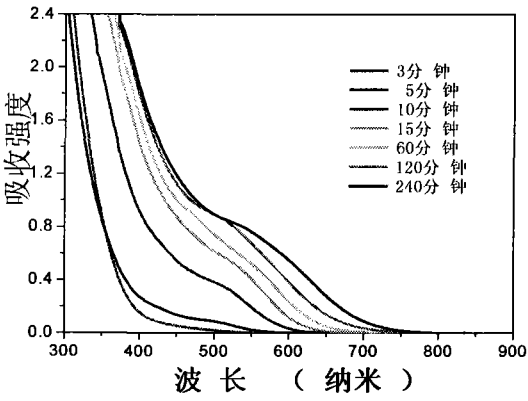


图 1a

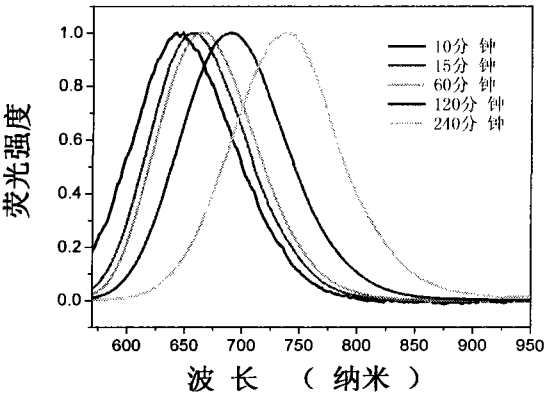


图 1b

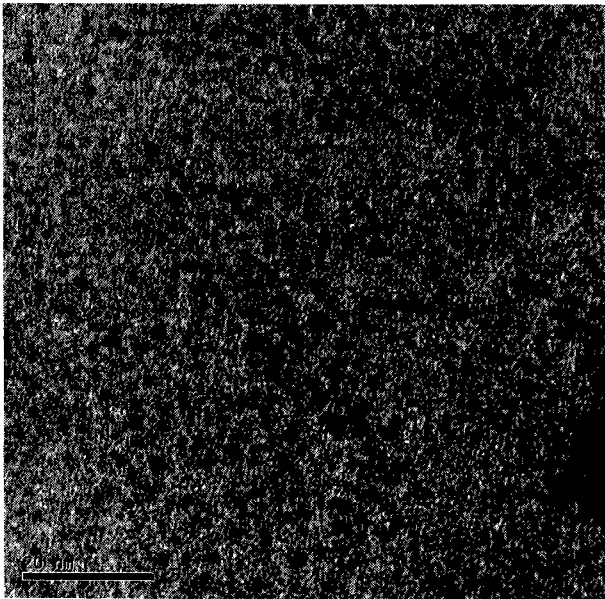


图 2a

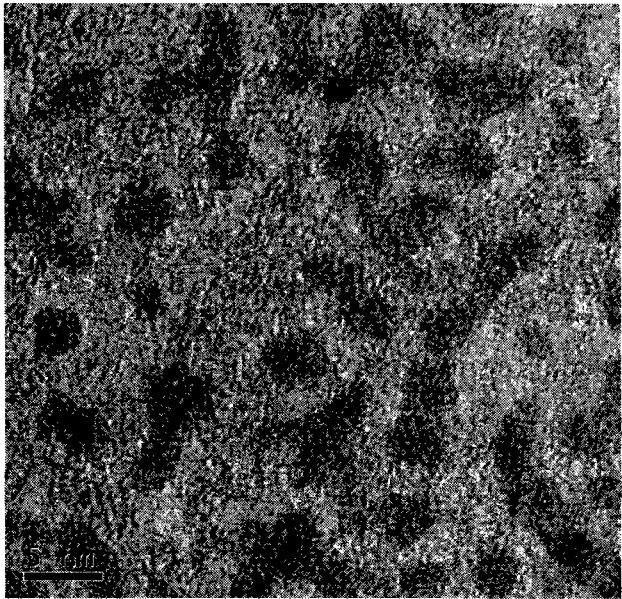


图 2b

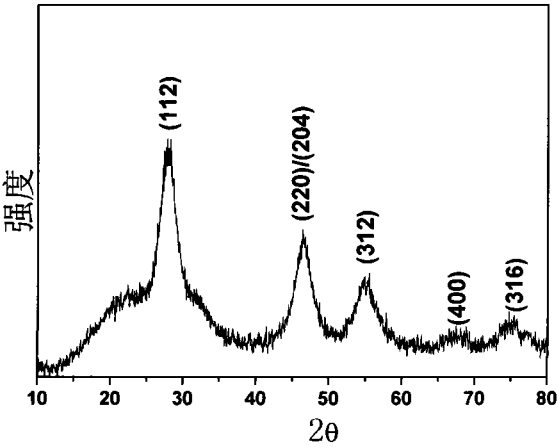


图 3