



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101811731 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 201010146623.1

(22) 申请日 2010.04.08

(73) 专利权人 洛阳师范学院

地址 471022 河南省洛阳市洛龙路 71 号

(72) 发明人 李冠峰 马录芳 刘献明 秦建华

李森兰 王利亚

陈友存等. 纳米 CdS 微粒的制备、表征及光催化性质研究. 《安庆师范学院学报(自然科学版)》. 2003, 第 9 卷(第 2 期), 1-3.

审查员 史卫良

(51) Int. Cl.

C01G 11/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1467563 A, 2004.01.14,

US 2006/0062720 A1, 2006.03.23,

CN 1504825 A, 2004.06.16,

CN 1821083 A, 2006.08.23,

CN 101239734 A, 2008.08.13,

章伟光等. Q 态硫化镉纳米晶的制备、形态、量子尺寸效应与光催化性能. 《中国科学(B 辑)》. 2003, 第 33 卷(第 1 期), 66-73.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法

(57) 摘要

一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法, 涉及无机非金属纳米材料制备领域。先制备镉源分散溶液和硫源分散溶液, 然后将硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中, 搅拌混合, 反应过程中生成黄色沉淀, 反应 10~60 分钟后将反应后的混合物离心分离, 分离出的沉淀物依次经过与蒸馏水、乙醇水溶液和无水乙醇先混匀再离心分离的步骤, 分离出的沉淀物送入干燥箱, 干燥后取出, 即制得 Q 态硫化镉纳米粒子。本发明成本低廉, 无毒无害, 原料可循环使用, 无环境污染问题。所用设备简单, 操作条件易于掌握, 便于大规模生产。纳米粒子粒径分布范围窄, 粒径大小可以通过配制的反应溶液浓度、反应时间及反应温度控制。

1. 一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

步骤一、取硫酸镉或卤化镉中的一种,其质量份数为 1 ~ 16 份;取硫酸钠溶液、硫酸钾溶液、卤化钠溶液或卤化钾溶液中的一种,其质量份数为 20 份,浓度 $\geq 0.1\text{mol/L}$;将选取的两种原料混合,溶解,制成镉源分散溶液,备用;

步骤二、取硫化钠或硫化钾中的一种,其质量份数为 3 ~ 12 份;取硫酸钠溶液、硫酸钾溶液、卤化钠溶液或卤化钾溶液中的一种,其质量份数为 10 ~ 30 份,浓度 $\geq 0.1\text{mol/L}$;将选取的两种原料混合,溶解,制成硫源分散溶液,备用;

步骤三、将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中,均匀混合,反应过程中生成黄色沉淀,反应时间为 10 ~ 60 分钟,将反应后的混合物送入离心机,离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用;

步骤四、将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中,均匀混合,送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用,蒸馏水的加入量与沉淀物的体积比为 1 : 0.5 ~ 1 : 1.5;

步骤五、用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水,按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离,分离出的沉淀物备用;

步骤六、将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合,无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准,混合均匀后送入离心机分离,分离出的沉淀物备用;

步骤七、将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱,干燥后取出,即制得 Q 态硫化镉纳米粒子。

一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机非金属纳米材料制备领域,具体涉及一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法。

背景技术

[0002] 硫化镉是一类典型的 IIB-IVA 族光电半导体材料,纳米结构的硫化镉材料在光致发光、电致发光、传感器、红外窗口材料、光催化等许多领域有着广泛的应用,是纳米材料合成领域的研究热点之一。Q 态粒子(粒度为 1 至几个纳米)是指所含原子总数为 $10^2 \sim 10^3$,表面原子占粒子总原子数的 50% 的原子团,这类粒子有人也称为团簇粒子,量子态粒子等。它与外部介质形成了复杂的弱相互作用,双电层、甚至共价键、配位键等。由于其粒度在 1 ~ 10 个纳米范围,与德布罗意波长相近,其能级分裂十分明显,具有明显的量子尺寸效应,可使半导体纳米微粒产生大的光学三阶非线性响应,具有更优异的光电催化活性。

[0003] 制备 Q 态纳米材料的方法,可分为化学法和物理法,而从制备的状态来分又可以分为固相法、液相法两类。张俊松等用前驱体合成平均粒径 3 ~ 5 纳米 CdS 粒子【参见张俊松,马娟,周益明,等. 低温固相反应法合成水分散性 CdS 纳米晶 [J]. 无机化学学报,2005, 21(2), 295-297.】,刘辉等直接加入 NaOH 使 CdCl_2 和 CH_3CSNH_2 混合溶液中的 S^{2-} 逐渐释出,使用六偏磷酸钠溶液作为稳定剂,制得平均粒径 5.1 纳米 CdS 粒子【参见刘辉,李文友,尹洪宗,等. CdS 纳米粒子制备的影响因素及 CdS 纳米粒子的酚藏红花体系的光谱特性 [J]. 化学学报,2005, 63(4) :301-306】,苏凌浩等采用脲酶诱发均匀沉淀法制备 CdS 纳米微粒,向反应体系中同时加入 EDTA 和甘氨酸,成功消除了 Cd^{2+} 离子对脲酶的抑制作用, XRD 显示产物为立方结构的纳米 CdS,平均粒径为 9nm。【参见苏凌浩,张校刚. 脲酶诱发均匀沉淀法室温制备纳米 CdS [J]. 功能材料与器件学报,2005, 11(3) :273-276】,俞英等用分步修饰沉淀法,以 3-巯基丙酸为修饰剂,水相合成了具有发光效率高,光稳定性强等优良特性的 CdSe_2/CdS 核壳纳米晶,粒径约为 4nm,并将其成功用于溶菌酶的测定。【参见俞英,周震涛. 核壳纳米晶二硒化镉/硫化镉的合成及荧光法测定溶菌酶 [J]. 分析化学,2005, 33(5) :650-652.】

[0004] 以上方法,均有合成工艺相对复杂、条件不易控制、环境污染严重、应用范围窄的缺点。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,具有工艺简单、制备条件易控、分散剂可循环利用、无污染、制备成本低、粒径可控等优点。

[0006] 本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案是:一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 步骤一、取硫酸镉或卤化镉中的一种,其质量份数为 1 ~ 16 份;取硫酸钠溶液、硫酸钾溶液、卤化钠溶液或卤化钾溶液中的一种,其质量份数为 20 份,浓度 $\geq 0.1\text{mol/L}$;将选取的两种原料混合,溶解,制成镉源分散溶液,备用;

[0008] 步骤二、取硫化钠或硫化钾中的一种,其质量份数为 3 ~ 12 份;取硫酸钠溶液、硫酸钾溶液、卤化钠溶液或卤化钾溶液中的一种,其质量份数为 10 ~ 30 份,浓度 $\geq 0.1\text{mol/L}$;将选取的两种原料混合,溶解,制成硫源分散溶液,备用;

[0009] 步骤三、将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中,均匀混合,反应过程中生成黄色沉淀,反应时间为 10 ~ 60 分钟,将反应后的混合物送入离心机,离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用;

[0010] 步骤四、将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中,均匀混合,送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用,蒸馏水的加入量与沉淀物的体积比为 1 : 0.5 ~ 1 : 1.5;

[0011] 步骤五、用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水,按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离,分离出的沉淀物备用;

[0012] 步骤六、将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合,无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准,混合均匀后送入离心机分离,分离出的沉淀物备用;

[0013] 步骤七、将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱,干燥后取出,即制得 Q 态硫化镉纳米粒子。

[0014] 步骤三中回收的离心液,可直接作为原料重新使用;步骤四回收的离心液,可放入晾晒池令其自然挥发水分后重新使用;步骤五、六回收的离心液可通过简单蒸馏回收乙醇和蒸馏水用于再生产。

[0015] 本发明的有益效果是:1、成本低廉,无毒无害,原料可循环使用,无环境污染问题;2、所用设备简单,操作条件易于掌握,便于大规模生产;3、纳米粒径分布范围窄,粒径大小可以通过配制的反应溶液浓度、反应时间及反应温度控制。

具体实施方式

[0016] 一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0017] 步骤一、取硫酸镉或卤化镉中的一种作为镉源,其质量份数为 1 ~ 16 份;取硫酸钠溶液、硫酸钾溶液、卤化钠溶液或卤化钾溶液中的一种,其质量份数为 20 份,浓度 $\geq 0.1\text{mol/L}$,其浓度越大最终制得的硫化镉纳米粒子颗粒越大;将选取的两种原料混合,溶解,制成镉源分散溶液,备用;

[0018] 步骤二、取硫化钠或硫化钾中的一种作为硫源,其质量份数为 3 ~ 12 份;取硫酸钠溶液、硫酸钾溶液、卤化钠溶液或卤化钾溶液中的一种,其质量份数为 10 ~ 30 份,浓度 $\geq 0.1\text{mol/L}$,其浓度越大最终制得的硫化镉纳米粒子颗粒越大;将选取的两种原料混合,溶解,制成硫源分散溶液,备用;

[0019] 步骤三、将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中,均匀混合,反应过程中生成黄色沉淀,反应时间为 10 ~ 60 分钟,将反应后的混合物送入离心机,离心分离,分离出的离心液回收后可再次用于生产,分离出的沉淀物备用;

[0020] 步骤四、将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中,均匀混合,送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用,蒸馏水的加入量与沉淀物的体积比为 1 : 0.5 ~

1 : 1.5 ;

[0021] 步骤五、用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水,按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离,分离出的沉淀物备用;

[0022] 步骤六、将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合,无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准,混合均匀后送入离心机分离,分离出的沉淀物备用;

[0023] 步骤七、将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱,干燥后取出,即制得 Q 态硫化镉纳米粒子。

[0024] 为了能最大限度提高原料利用率,以节约成本,镉源和硫源的使量可根据其反应的化学方程式确定,保证镉源分散溶液中的 Cd^{2+} 离子和硫源分散溶液中的 S^{2-} 离子数量相等,以便全部反应生成 CdS 。镉源和硫源的最小用量,应满足二者在对应的分散溶液中的浓度乘积 \geq 硫化镉溶度积 $\times 10^4$ 。

[0025] 在反应体系中,针对所选用的镉源和硫源,选用硫酸钠溶液、硫酸钾溶液、卤化钠溶液或卤化钾溶液制备分散溶液;所选用溶液的正负离子会通过电性作用吸附于目标产物的晶核表面,减缓晶核长大速度;并且能够增加反应液的离子强度,使目标产物不能以胶体或无定形态存在。因此,可做出粒径分布范围窄的高质量纳米材料。

[0026] 产品硫化镉纳米粒子的大小,可以通过反应时间、镉源和硫源在对应的分散溶液中的浓度控制。反应时间越短(以混合均匀为限)、镉源和硫源在对应的分散溶液中的浓度越小,制得的硫化镉纳米粒子的颗粒就越小。反之,反应时间越长、镉源和硫源在对应的分散溶液中的浓度越大,制得的硫化镉纳米粒子的颗粒就越大。

[0027] 实施例 1

[0028] 一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0029] 步骤一取 20 份(质量份数,以下相同)浓度为 1.5mol/L 的硫酸钠溶液;取 2.565 份硫酸镉 ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$),将所取的硫酸镉和硫酸钠溶液混合,溶解,制成镉源分散溶液,备用;

[0030] 步骤二取 2.4004 份硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);取 20 份浓度为 1.5mol/L 的硫酸钠溶液;将所取的硫化钠和硫酸钠溶液混合,溶解,制成硫源分散溶液,备用;

[0031] 步骤三将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中,均匀混合,反应过程中生成黄色沉淀,反应时间为 10 分钟,将反应后的混合物送入离心机,离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用;

[0032] 步骤四将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中,均匀混合,送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用,蒸馏水的加入量与沉淀物的体积比为 1 : 0.5 ;

[0033] 步骤五用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水,按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离,分离出的沉淀物备用;

[0034] 步骤六将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合,无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准,混合均匀后送入离心机分离,分离出的沉淀物备用;

[0035] 步骤七将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱,干燥后取出,即制得粒径为 2.0nm 的 Q 态硫化镉纳米粒子。

[0036] 实施例 2

[0037] 一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0038] 步骤一取 1.8332 份氯化镉 (CdCl_2), 搅拌过程中将其溶解于 20 份浓度为 1.0mol/L 的氯化钠溶液, 制成镉源分散溶液, 备用;

[0039] 步骤二取 2.4004 份硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 搅拌过程中将其溶解于 10 份浓度为 1.0mol/L 的氯化钠溶液, 制成硫源分散溶液, 备用;

[0040] 步骤三在搅拌过程中, 将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中, 使其均匀混合, 反应过程中生成黄色沉淀, 反应 40min 结束, 将反应后的混合物送入离心机进行离心分离, 分离出的离心液即为氯化钠溶液, 可回收作为原料以备下次使用, 分离出的沉淀物进行下一步;

[0041] 步骤四将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中, 均匀混合, 送入离心机离心分离, 分离出的离心液回收, 分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离, 分离出的离心液回收, 分离出的沉淀物备用, 蒸馏水的加入量与沉淀物的体积比为 1 : 1;

[0042] 步骤五用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水, 按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离, 分离出的沉淀物备用;

[0043] 步骤六将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合, 无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准, 混合均匀后送入离心机分离, 分离出的沉淀物备用;

[0044] 步骤七将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱, 干燥后取出, 即制得粒径为 2.2nm 的 Q 态硫化镉纳米粒子。

[0045] 实施例 3

[0046] 一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0047] 步骤一取 20 份蒸馏水加热到 90 ~ 95 °C, 而后加入适量硫酸钾使其浓度为 3.0mol/L, 待硫酸钾全部溶解后制得硫酸钾溶液; 取 3.8475 份硫酸镉 ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$), 将硫酸镉和硫酸钾溶液均匀混合, 溶解后, 即得镉源分散溶液, 备用;

[0048] 步骤二取 30 份蒸馏水, 搅拌下加热到 90 ~ 95 °C, 而后加入适量硫酸钾使其浓度为 1.0mol/L, 待硫酸钾全部溶解后, 即得硫酸钾溶液; 取 3.6006 份硫化钾, 将其溶解于硫酸钾溶液, 即得硫源分散溶液, 备用;

[0049] 步骤三将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中, 均匀混合, 反应过程中生成黄色沉淀, 反应时间为 60 分钟, 将反应后的混合物送入离心机, 离心分离, 分离出的离心液回收, 分离出的沉淀物备用;

[0050] 步骤四将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中, 均匀混合, 送入离心机离心分离, 分离出的离心液回收, 分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离, 分离出的离心液回收, 分离出的沉淀物备用, 蒸馏水的加入量与沉淀物的体积比为 1 : 1.5;

[0051] 步骤五用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水, 按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离, 分离出的沉淀物备用;

[0052] 步骤六将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合, 无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准, 混合均匀后送入离心机分离, 分离出的沉淀物备用;

[0053] 步骤七将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱, 干燥后取出, 即制得粒径为 4.0nm 的 Q 态硫化镉纳米粒子。

[0054] 实施例 4

[0055] 一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0056] 步骤一取 20 份浓度为 1.0mol/L 的溴化钠 (NaBr) 溶液;取 2.7222 份溴化镉 (CdBr_2),将溴化镉和溴化钠溶液搅拌混合,待溴化镉全部溶解后,即得镉源分散溶液,备用;

[0057] 步骤二取 2.4004 份硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);取 20 份浓度为 1.0mol/L 的溴化钠溶液;将硫化钠和溴化钠溶液搅拌混合,待硫化钠全部溶解后,即得硫源分散溶液,备用;

[0058] 步骤三将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中,均匀混合,反应过程中生成黄色沉淀,反应时间为 50 分钟,将反应后的混合物送入离心机,离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用;

[0059] 步骤四将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中,均匀混合,送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用,蒸馏水的加入量与沉淀物的体积比为 1 : 1;

[0060] 步骤五用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水,按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离,分离出的沉淀物备用;

[0061] 步骤六将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合,无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准,混合均匀后送入离心机分离,分离出的沉淀物备用;

[0062] 步骤七将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱,干燥后取出,即制得粒径为 2.6nm 的 Q 态硫化镉纳米粒子。

[0063] 实施例 5

[0064] 一种 Q 态硫化镉纳米粒子的制备方法,包括如下步骤:

[0065] 步骤一取 20 份浓度为 0.1mol/L 的氟化钾溶液;取 15.0407 份氟化镉 (CdF_2);将氟化镉和氟化钾溶液搅拌混合,溶解,制成镉源分散溶液,备用;

[0066] 步骤二取 11.027 份硫化钾 (K_2S);取 20 份浓度为 0.1mol/L 的氟化钾溶液;将硫化钾和氟化钾溶液搅拌混合,溶解,制成镉源分散溶液,备用;

[0067] 步骤三将制得的硫源分散溶液加入到镉源分散溶液中,均匀混合,反应过程中生成黄色沉淀,反应时间为 20 分钟,将反应后的混合物送入离心机,离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用;

[0068] 步骤四将步骤三分离出的沉淀物加入到蒸馏水中,均匀混合,送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物再次与蒸馏水混合后送入离心机离心分离,分离出的离心液回收,分离出的沉淀物备用,蒸馏水的加入量以沉淀物能够完全浸入为准;

[0069] 步骤五用由 80% 的蒸馏水和 20% 的乙醇组成的乙醇水溶液代替蒸馏水,按照步骤四的方法将其与步骤四分离出的沉淀物混合并离心分离,分离出的沉淀物备用;

[0070] 步骤六将步骤五分离出的沉淀物与无水乙醇混合,无水乙醇的加入量以沉淀物能够完全浸入为准,混合均匀后送入离心机分离,分离出的沉淀物备用;

[0071] 步骤七将步骤六制得的沉淀物送入干燥箱,干燥后取出,即制得粒径为 3.7nm 的 Q 态硫化镉纳米粒子。

[0072] 由于影响 Q 态硫化镉纳米粒子的因素太多,实施例无法一一列举,因此凡在本说明书所述的时间、浓度范围内改变任一条件,均会对产品粒径大小产生影响。