

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710052721.7

[51] Int. Cl.

C01B 19/02 (2006.01)

C01G 5/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月30日

[11] 授权公告号 CN 100545081C

[22] 申请日 2007.7.12

[21] 申请号 200710052721.7

[73] 专利权人 许昌学院

地址 461000 河南省许昌市魏都区八一路
88号

[72] 发明人 郑直 李大鹏 水正阳 龙明强
黄保军 赵红晓 杨风岭 张礼之

[56] 参考文献

US20040040835A1 2004.3.4

CN1822426A 2006.8.23

Formation of Ag₂Se Nanotubes and Dendrite-like Structures from UV Irradiation of a CSe₂/Ag-Colloidal solution. Choon Hwee Bernard Ng, et al. Langmuir, Vol. 22. 2006

TEM study of Ag₂Se developed by the reaction of polycrystalline silver films and selenium. G. Safran et al. Thin Solid Films, Vol. 317. 1998

Template-based synthesis of nanoscale Ag₂E (E = S, Se) dendrites. Jianping Xiao et al. Journal of Materials Chemistry, Vol. 12. 2002

审查员 谭天

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司

代理人 张安国

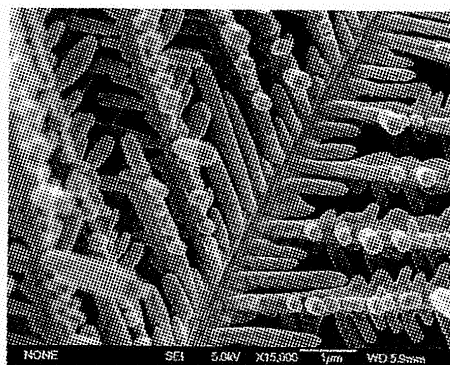
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

树枝状硒化银纳米晶薄膜材料及制备方法

[57] 摘要

一种树枝状硒化银纳米晶薄膜材料及制备方法。该材料的制法是把具有金属银表面的基底材料，单质硒粉，以及有机醇溶剂共置于聚四氟乙烯反应釜中，在 120℃ - 180℃ 下反应，在基底材料的金属银表面原位制得由树枝状结构的硒化银纳米晶组成的薄膜材料，反应结束后，自然冷却至室温，产物用无水乙醇清洗，50℃ 以下干燥。所述的基底材料是指金属银箔片，表面镀了一层纳米金属银的半导体硅片、导电玻璃 ITO 等；本发明通过一步化学反应直接在具有金属银表面的基底上原位生长硒化银纳米晶薄膜，使用最简单的有机醇作为反应介质，环境友好；没有用到任何添加剂及表面活性剂，不需要后续的提纯步骤且晶型完美；反应快捷，操作方便，具有广泛的工业应用前景。



1、一种树枝状硒化银纳米晶薄膜材料的制备方法，其特征在于：制备方法是把具有金属银表面的基底材料，单质硒粉，以及有机醇溶剂共置于聚四氟乙烯反应釜中，在 120℃-180℃ 温度下直接反应 3-12 小时，在基底材料的金属银表面原位制得具有树枝状结构的硒化银纳米晶组成的薄膜材料，反应结束后，自然冷却至室温，最后产物用无水乙醇清洗，50℃ 以下干燥，

所述的具有金属银表面的基底材料是指金属银箔片、表面镀了一层纳米金属银的半导体硅、表面镀了一层纳米金属银的导电玻璃 ITO；所述的有机醇溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、十二醇和苯甲醇。

2、根据权利要求 1 所述的树枝状硒化银纳米晶薄膜材料的制备方法，其特征在于：在半导体硅、导电玻璃 ITO 材料表面镀一层纳米金属银薄膜的方法包括电镀、离子溅射、气相沉积、电化学沉积、银镜反应。

3、根据权利要求 1 所述的树枝状硒化银纳米晶薄膜材料的制备方法，其特征在于：反应物中单质硒粉的浓度为 0.0007-0.007 克硒/毫升有机醇溶剂。

4、根据权利要求 1 所述的树枝状硒化银纳米晶薄膜材料的制备方法，其特征在于：具有金属银表面的基底材料，单质硒粉，以及有机醇溶剂共置于聚四氟乙烯反应釜中，置于有程序升温功能的马弗炉或台式干燥箱中，在 120℃-180℃ 温度下直接反应 3-12 小时，马弗炉或台式干燥箱升温速率为 2-10℃/分钟。

5、根据权利要求 4 所述的树枝状硒化银纳米晶薄膜材料的制备方法，其特征是，反应结束后，关闭电源让反应釜在马弗炉或干燥箱中冷却至室温，或将反应釜取出放于空气中自然冷却至室温。

树枝状硒化银纳米晶薄膜材料及制备方法

技术领域:

本发明属于材料化学技术领域,尤其涉及一种制备树枝状硒化银纳米晶薄膜材料的化学方法。

背景技术:

硒化银(Ag_2Se)晶体,是一种 $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{VI}}$ 型的半导体材料,由于其特有的电学和光学性能多年来一直受到研究人员的关注。目前,这种材料已广泛应用在太阳能电池、燃料电池、固体电化学传感器、磁性传感器件和滤光器等诸多领域,具有广泛的应用前景。硒化银晶体拥有高温相($\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$)和低温相($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$)两种相态,两相态间的转变温度为 133 摄氏度。体心立方结构的 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ 是一种离子导体材料,目前广泛应用于光电二次电池行业;正交结构的 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 拥有较窄的能带间隙,可作为照片成像用的光敏材料和热致变色材料。

近年来,硒化银晶体的制备方法已有不少报道,包括高能球磨机法,微波辐射法,超声化学法,微乳液胶束法,电解法和分子前驱物法等。但这些方法常常依赖苛刻的制备条件才能进行,需要高温,高压,或者使用毒性高的金属有机试剂,以及毒性较大的有机溶剂(三苯基膦,水合肼)等。同时提纯等后处理操作也比较费时费力。最近有报道指出使用特殊的 trigonal-Se 作为模版在室温的条件下与 AgNO_3 溶液作用制备硒化银单晶纳米线的方法。CN1275525A (实施例 4) 也公开了制备硒化银单晶纳米线的方法,该方法将分析纯的单质 Se 与分析纯的草酸银一起加入聚四氟乙烯内衬高压釜中,用乙二醇为溶剂加至填充度 80%,置于 140-180 °C 的恒温烘箱内反应 6-12 小时,然后自然冷却至室温,过滤得到灰黑色产物;依次用无水乙醚、去离子水、稀硝酸溶液和无水乙醇洗涤,最后将产物置于 70 °C 的真空干燥器内干燥 2 小时。在乙二醇中生成的 Ag_2Se 粉末为纯的正交相。SEM 表明,在乙二醇中合成的 Ag_2Se 呈片状。 $\text{Ag}:\text{Se}$ 的原子比为 2:1.05,均符合化学计量比。以乙二醇为溶剂时反应进行得最为完全,温度对 Ag_2Se 的合成亦有重要的影响。在 140 °C 获得的样品中主相为 Ag_2Se ,但还含少量 Se;而在 160 °C 获得的样品中,主相虽然也是 Ag_2Se ,却含少量 Ag。

以上这些改进的方法中大都是利用银的化合物(硝酸银、草酸银等)在一定的酸碱条件下进行反应,反应产物中难免会有一些杂质生成。作为溶剂和反应介质的乙二醇等毒性较大,不利于进一步的工业化生产。另外,以往的报道中得到的全部都是粉末状产物,在很多应用中还需要进一步成膜。因此,寻找一种简单、快速并且环保的方法,使用低成本的原料在无毒性的条件下直接制备硒化银薄膜材料仍然是研究人员们需要解决的问题。

发明内容:

本发明所要解决的问题是：克服目前制备硒化银晶体的方法中存在的溶剂毒性大、产品不纯、工艺复杂、条件要求苛刻等缺点。提供不需要任何模板，不需要添加任何表面活性剂，不必经过除杂等繁琐的后处理操作，即可制得高纯度的树枝状硒化银纳米晶薄膜材料的方法。另外，这项发明允许通过一步化学反应直接在各种金属、半导体等的基底上原位生长硒化银纳米晶薄膜，具有广泛的工业应用前景。

本发明对要解决的问题所采取的技术方案是：

一种硒化银纳米晶材料，其特征在于：该材料为具有金属银表面的基底材料上原位制得的树枝状硒化银纳米晶组成的薄膜材料。

一种制备树枝状硒化银纳米晶组成的薄膜材料的方法，其特征在于：该方法把具有金属银表面的基底材料，单质硒粉(Se)，以及有机醇溶剂共置于聚四氟乙烯反应釜中，在 120℃-180℃温度下直接反应 3-12 小时，在基底材料的金属银表面原位制得具有树枝状结构的硒化银纳米晶组成的薄膜材料，反应结束后，自然冷却至室温，最后产物用无水乙醇清洗，50℃以下干燥。

所述的具有金属银表面的基底材料是指金属银箔片，表面镀了一层纳米金属银的半导体硅片、表面镀了一层纳米金属银的导电玻璃 ITO 等；所述的有机醇溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、十二醇和苯甲醇等。

在半导体硅片、导电玻璃 ITO 等材料表面镀上一层纳米金属银薄膜的方法包括电镀、离子溅射、气相沉积、电化学沉积、银镜反应等。

反应物中单质硒粉的浓度为 0.0007-0.007 克硒/毫升有机醇溶剂。

本发明首先将具有金属银表面的基底材料，单质硒粉，以及有机醇溶剂在聚四氟乙烯反应釜中共混，密封后置于有程序升温功能的马弗炉或台式干燥箱中，在 120℃-180℃温度下直接反应 3-12 小时，马弗炉或台式干燥箱升温速率为 2-10℃/分钟，反应结束后，关闭电源让反应釜在马弗炉或干燥箱中冷却至室温，或将反应釜取出放于空气中自然冷却至室温。

本发明的优点：

1、用简单的有机醇作为反应介质，通过一步化学反应直接在金属银表面（银箔片、镀有金属银薄膜的半导体、镀有金属银薄膜的导电玻璃等材料）上原位制备由树枝状纳米晶组成的硒化银薄膜，反应快捷，操作方便，还可以避免其它湿法化学反应制备所造成的产品不纯的现象。

2、无需用到毒性较大的溶剂如三苯基膦、水合肼、乙二胺、以及十八烯等，属于环境友好型反应。同时不需要用到任何表面活性剂如 CTAB 等。便于工业化生产和技术推广。

3、本发明将反应物置于带有不锈钢外套的密闭的聚四氟乙烯容器中，在

较低的温度下反应并且能够在各种基底上直接成膜，从而克服了凝胶法、气相沉淀法、喷雾高温分解等方法工艺复杂的缺点。

附图说明

图 1、实施例 1 制备的硒化银纳米晶薄膜材料的电子显微照片

图 2、实施例 2 制备的硒化银纳米晶薄膜材料的电子显微照片

图 3、实施例 3 制备的硒化银纳米晶薄膜材料的电子显微照片

具体实施方式：

实施例 1

(1) 准备工作：将分析纯金属银箔片放入盛有去离子水的烧杯中，用超声波清洗器清洗 0.5 小时后浸泡于无水乙醇中待用。将聚四氟乙烯容器依次用自来水、蒸馏水、无水乙醇洗涤，干燥后待用。

(2) 反应步骤：把处理过的金属银箔片放入聚四氟乙烯容器中，加入甲醇溶剂至容器 80% 的高度并同时加入硒粉，硒粉浓度为 0.0007 克/毫升，将聚四氟乙烯容器放入不锈钢外套并置于具有程序升温功能的马弗炉中，升温速率为 2°C/分钟，升温到 160°C 反应 12 小时。

(3) 后处理：反应结束后，关闭马弗炉电源并自然冷却至室温。用无水乙醇清洗产物 3 次后放入真空干燥箱于 50°C 下干燥 5 小时，得到硒化银薄膜样品，然后小心转入样品瓶中，在避光、干燥的环境中保存。产品颜色为灰黑色，在电子显微镜下的微观结构为树枝状纳米晶。电子显微照片见图 1。

实施例 2

(1) 准备工作：同实施例 1

(2) 反应步骤：把处理过的金属银箔片放入聚四氟乙烯容器中，加入十二醇溶剂至容器 80% 的高度并同时加入硒粉，硒粉浓度为 0.0014 克/毫升，将聚四氟乙烯容器放入不锈钢外套并置于具有程序升温功能的马弗炉中，升温到 180°C，反应 6 小时，升温速率为 10°C/分钟。

(3) 后处理：反应结束后，关闭马弗炉电源并自然冷却至室温。用无水乙醇清洗产物 2 次后放入真空干燥箱于 50°C 下干燥 4 小时，得到硒化银薄膜样品，然后小心转入样品瓶中，在避光、干燥的环境中保存。产品颜色为灰黑色，在电子显微镜下的微观结构为树枝状纳米晶。电子显微照片见图 2。

实施例 3

(1) 准备工作：将新鲜制备的表面镀（电化学沉积）有一层纳米金属银薄膜的半导体硅片作为反应基底，放入真空干燥箱中备用。将聚四氟乙烯容器依次用自来水、蒸馏水、无水乙醇洗涤，干燥后待用。

(2) 反应步骤：把表面镀有一层纳米金属银薄膜的半导体硅片放入聚四氟

乙烯容器中，加入乙醇溶剂至容器 80%的高度并同时加入硒粉，硒粉浓度为 0.0007 克/毫升，将聚四氟乙烯容器放入不锈钢外套并置于具有程序升温功能的台式干燥箱中，升温到温度 140℃后反应 3 小时，升温速率为 5℃/分钟。

(3) 后处理：反应结束后，关闭台式干燥箱电源并自然冷却至室温。用无水乙醇清洗产物 3 次后放入真空干燥箱于 50℃下干燥 4 小时，得到硒化银薄膜样品，然后小心转入样品瓶中，在避光、干燥的环境中保存。其产品颜色为灰黑色，在电子显微镜下的微观结构为树枝状纳米晶。电子显微照片见图 3

实施例 4

(1) 准备工作：将新鲜制备的表面镀（电化学沉积）有一层纳米金属银薄膜的导电玻璃（ITO）作为反应基底，放入真空干燥箱中备用。将聚四氟乙烯容器依次用自来水、蒸馏水、无水乙醇洗涤，干燥后待用。

(2) 反应步骤：把处理过的表面镀有一层纳米金属银薄膜的 ITO 放入聚四氟乙烯容器中，加入乙醇溶剂至容器 80%的高度并同时加入硒粉，硒粉浓度为 0.0007 克/毫升，将聚四氟乙烯容器放入不锈钢外套并置于具有程序升温功能的台式干燥箱中，升温到温度 150℃，反应 4 小时。升温速率为 4℃/分钟。

(3) 后处理：反应结束后，关闭台式干燥箱电源并自然冷却至室温。用无水乙醇清洗产物 3 次后放入真空干燥箱于 50℃下干燥 4 小时，得到硒化银薄膜样品，然后小心转入样品瓶中，在避光、干燥的环境中保存。其产品颜色为灰黑色，在电子显微镜下的微观结构为树枝状纳米晶。

实施例 5

(1) 准备工作：同实施例 4

(2) 反应步骤：把处理过的表面镀有一层纳米金属银薄膜的 ITO 放入聚四氟乙烯容器中，加入苯甲醇溶剂至容器 80%的高度并同时加入硒粉，硒粉浓度为 0.0007 克/毫升，将聚四氟乙烯容器放入不锈钢外套并置于具有程序升温功能的台式干燥箱中，升温到温度 120℃，反应 8 小时，升温速率为 5℃/分钟。

(3) 后处理：反应结束后，关闭台式干燥箱电源并自然冷却至室温。用无水乙醇清洗产物 2 次后放入真空干燥箱于 50℃下干燥 4 小时，得到硒化银薄膜样品，然后小心转入样品瓶中，在避光、干燥的环境中保存。其产品颜色为灰黑色，在电子显微镜下的微观结构为树枝状纳米晶。

本发明直接采用单质硒与具有金属银表面的基底材料经过一步反应制备树枝状硒化银纳米晶薄膜材料，并使用最简单的有机醇溶剂作为反应介质。属于环境友好型反应。没有用到任何添加剂及表面活性剂，不需要后续的提纯步骤并且晶型完美。反应快捷，操作方便，便于工业化生产和技术推广。因为减少了提纯工艺会大大降低成本，有可观的经济效益。

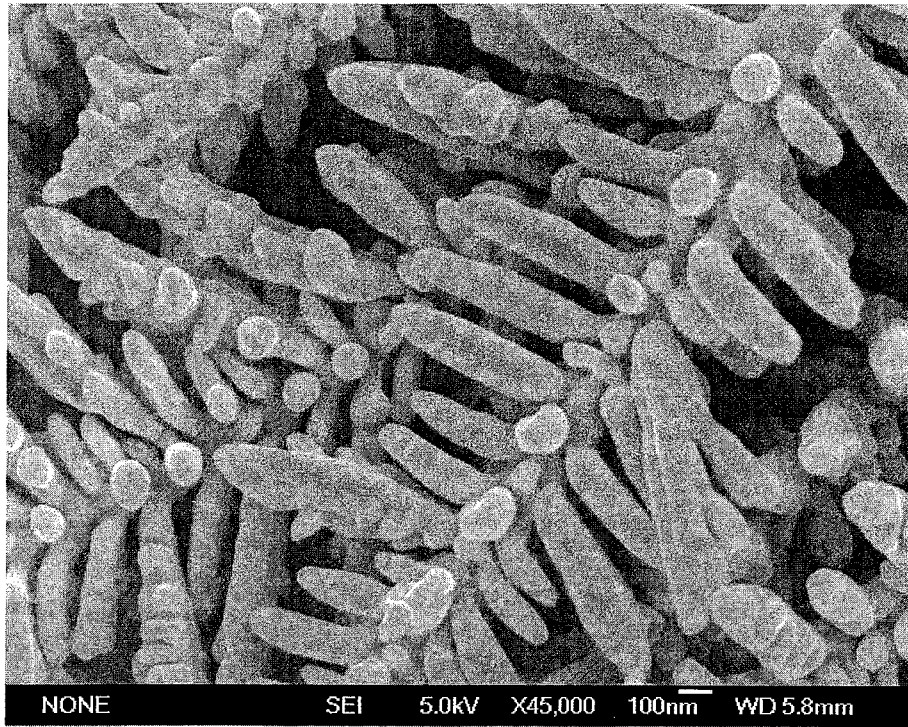


图 1

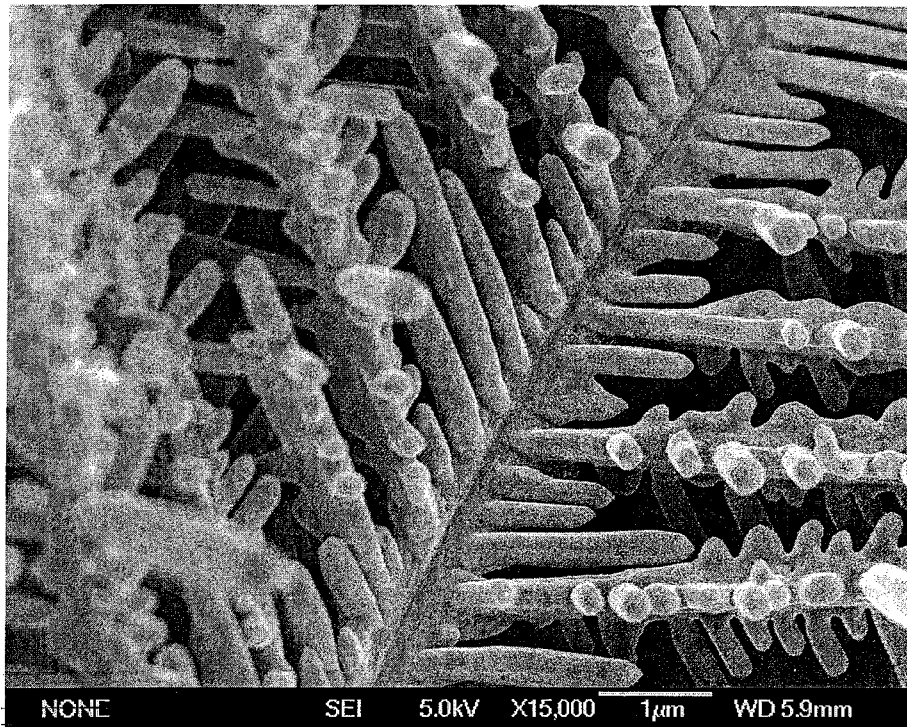


图 2

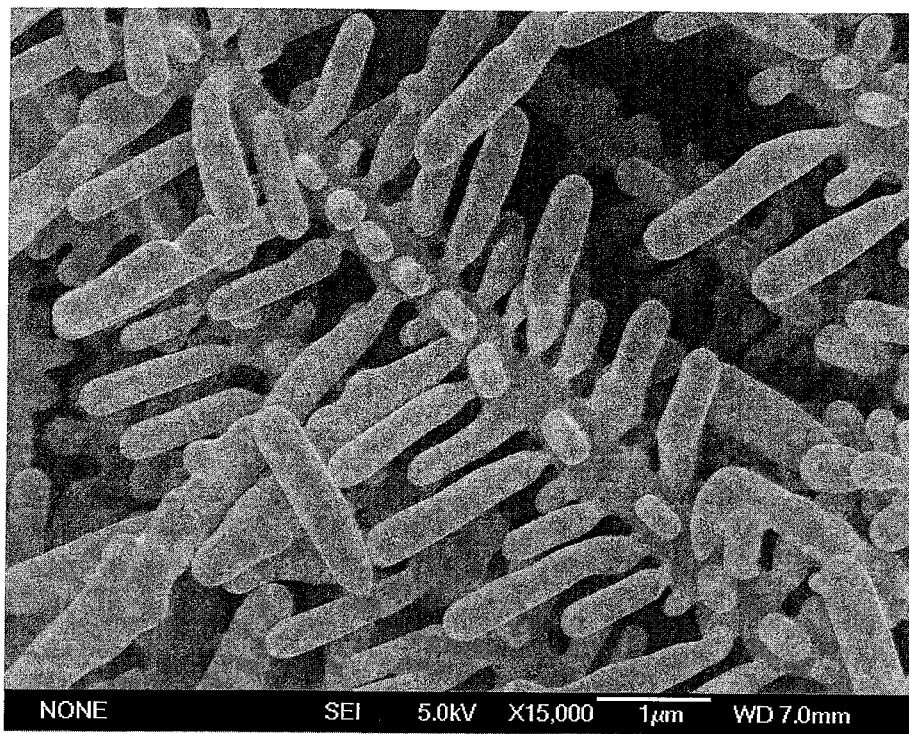


图 3