

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01G 11/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016907.2

[43] 公开日 2006年11月29日

[11] 公开号 CN 1868893A

[22] 申请日 2006.6.2

[21] 申请号 200610016907.2

[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 汪尔康 包海峰 黄利坚

[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 3 页 附图 1 页

### [54] 发明名称

硒化镉纳米团的制备方法

### [57] 摘要

本发明公开了一种硒化镉纳米团的制备方法：分别以二氯化镉 ( $\text{CdCl}_2$ ) 和硒代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) 为镉源和硒源，镉和硒的摩尔比为 10 : 1 ~ 10，二氯化镉和二水合柠檬酸三钠的摩尔比为 2.1 : 1；在氩气保护并搅拌下，先往三口反应器中补充二次蒸馏水以调节总体积，使最终混合反应液中的镉浓度为  $3.2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ，然后按比例分别加入  $\text{CdCl}_2$  溶液和二水合柠檬酸三钠，并加热至 80 ~ 100℃，接着往反应液中注入  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  溶液并开始计时，反应 15 ~ 120min 后停止加热，即得到 17 ~ 25nm 柠檬酸钠保护的硒化镉纳米团。合成的 CdSe 纳米团是一种新颖的无序体系纳米材料，并且由于安德森无序势阱，可使得纳米团能实现室温的量子充放电，成为室温单电子器件的功能元件。

1、一种硒化镉纳米团的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：分别以二氯化镉（ $\text{CdCl}_2$ ）和硒代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ）为镉源和硒源，镉和硒的摩尔比为 10 : 1~10，二氯化镉和二水合柠檬酸三钠的摩尔比为 2.1 : 1；在氩气保护并搅拌下，先往三口反应器中补充二次蒸馏水以调节总体积，使最终混合反应液中的镉浓度为  $3.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，然后按比例分别加入  $\text{CdCl}_2$  溶液和二水合柠檬酸三钠，并加热至  $80\sim 100^\circ\text{C}$ ，接着往反应液中注入  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  溶液并开始计时，反应 15~120 min 后停止加热，即得到柠檬酸钠保护的硒化镉纳米团。

## 硒化镉纳米团的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种硒化镉纳米团的制备方法。

### 背景技术

半导体纳米晶的光、电性质可以通过改变其物理尺寸而得到调节，而且可产生色纯度较高的发射光，它们在光电子器件和生物荧光标记等方面显示出了光明的应用前景。在过去的二十多年里，科学家们发展并掌握了合成高质量半导体纳米晶的方法，制备了尺寸分布变得很窄、荧光量子产率很高的纳米晶。实验结果指出，纳米晶的荧光量子产率与纳米晶的表面性质有很大关系。由于纳米晶比表面积很大，表面键态和电子能态不同于颗粒内部，如果粒子表面存在着大量没有配位的悬键，就会引起在能隙中一些附加缺陷能级的形成。在这种情况下，当激发光作用于半导体纳米晶时，除了产生相对较窄的带边荧光发射谱带外，还会在较长波长处产生一个较宽的缺陷态发光谱带。这在较低温度下合成的半导体纳米晶中经常发生。对于具有良好晶体结构的纳米晶的量子限域效应，能带理论可以给出很好的解释。而对于无序的半导体纳米材料，能带理论就不一定适用了，需要用“Mott-CFO（莫特-科弗奥）模型”来解释（参见：莫特等著，《非晶材料中的电子过程（第二版）》，英国牛津克莱瑞登出版社，1979年版（N.F. Mott, et al, *Electronic Processes In Non-Crystalline Materials* (Second Edition), Clarendon Press, Oxford, 1979)）。这个模型是非晶态体系中电子能态的最基本的模型。当体相的无序半导体体积缩小至纳米尺度，并且小于安德森定域的空间范围的时候，在这一纳米尺度的无序半导体材料中，扩展态消失，定域态由于量子限域效应会变成分离的能级，此时纳米尺度的无序半导体材料也会表现出和上述纳米晶材料相似的光电特性。因此，有的半导体器件中可以直接使用这些纳米尺度的无序半导体材料而不必使用更小的纳米粒子。然而，到目前为止，还没有合成这些纳米团的报道。

## 发明内容

本发明的目的是提出一种硒化镉纳米团的制备方法。本发明采用水相法第一次合成了一种无序结构的硒化镉 (CdSe) 纳米团。

本发明的步骤和条件为：分别以二氯化镉 (CdCl<sub>2</sub>) 和硒代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) 为镉源和硒源。镉和硒的摩尔比为 10 : 1~10；二氯化镉和二水合柠檬酸三钠的摩尔比为 2.1 : 1。

在氩气保护并搅拌下，先往三口反应器中补充二次蒸馏水以调节总体积，使最终混合反应液中的镉浓度为 3.2 mol·l<sup>-1</sup>，然后按比例分别加入 CdCl<sub>2</sub> 溶液和二水合柠檬酸三钠，并加热至 80~100°C，接着往反应液中注入 Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> 溶液并开始计时，反应 15~120 min 后停止加热即得到 17~25 nm 柠檬酸钠保护的硒化镉纳米团。

通过这种方法合成的 CdSe 纳米团是一种新颖的无序体系纳米材料，虽然这种纳米团尺寸为 20 nm 左右，超出了玻尔半径的范围，却依然表现出类似于 CdSe 纳米晶的粒径相关的荧光现象，可能为研究纳米非晶材料提供新的思路，并且由于安德森无序势阱，可使得纳米团能实现室温的量子充放电，成为室温单电子器件的功能元件。

## 附图说明

图 1 中的 a、b、c 分别对应于实施例 1~3 得到的 CdSe 纳米团的室温发射光谱和激发光谱。

图 2 中的 A、B、C 分别对应于实施例 1~3 得到的 CdSe 纳米团的透射电镜图（相应的平均粒径分别为 17 nm、22 nm、25 nm）

## 具体实施方式

### 实施例 1:

在氩气保护并搅拌下，往三口瓶中加入 42 ml 二次蒸馏水，分别加入 4 ml 浓度为 0.04 mol·l<sup>-1</sup> 的 CdCl<sub>2</sub> 溶液 (0.16 mmol) 和 100 mg 二水合柠檬酸三钠 (0.34 mmol)，加热至 100°C 后注入 4 ml 浓度为 0.01 mol·l<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> (0.04 mmol) 溶液并开始计时，反应 15 min 后停止加热即得到平均粒径为 17 nm 的柠檬酸钠保护的 CdSe 纳米团。

### 实施例 2:

在氩气保护并搅拌下，往三口瓶中加入 42 ml 二次蒸馏水，分别加入 4

ml 浓度为  $0.04 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{CdCl}_2$  溶液 (0.16 mmol) 和 100 mg 二水合柠檬酸三钠 (0.34 mmol), 加热至  $100^\circ\text{C}$  后注入 4 ml 浓度为  $0.01 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  (0.04 mmol) 溶液并开始计时, 反应 40 min 后停止加热即得到平均粒径为 22 nm 的柠檬酸钠保护的 CdSe 纳米团。

#### 实施例 3:

在氩气保护并搅拌下, 往三口瓶中加入 42 ml 二次蒸馏水, 分别加入 4 ml 浓度为  $0.04 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{CdCl}_2$  溶液 (0.16 mmol) 和 100 mg 二水合柠檬酸三钠 (0.34 mmol), 加热至  $100^\circ\text{C}$  后注入 4 ml 浓度为  $0.01 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  (0.04 mmol) 溶液并开始计时, 反应 120 min 后停止加热即得到平均粒径为 25 nm 的柠檬酸钠保护的 CdSe 纳米团。

#### 实施例 4:

在氩气保护并搅拌下, 往三口瓶中加入 42 ml 二次蒸馏水, 分别加入 4 ml 浓度为  $0.04 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{CdCl}_2$  溶液 (0.16 mmol) 和 100 mg 二水合柠檬酸三钠 (0.34 mmol), 加热至  $80^\circ\text{C}$  后注入 4 ml 浓度为  $0.004 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  (0.016 mmol) 溶液并开始计时, 反应 120 min 后停止加热即得到平均粒径为 23 nm 的柠檬酸钠保护的 CdSe 纳米团。

#### 实施例 5:

在氩气保护并搅拌下, 往三口瓶中加入 42 ml 二次蒸馏水, 分别加入 4 ml 浓度为  $0.04 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{CdCl}_2$  溶液 (0.16 mmol) 和 100 mg 二水合柠檬酸三钠 (0.34 mmol), 加热至  $90^\circ\text{C}$  后注入 4 ml 浓度为  $0.04 \text{ mol.l}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  (0.16 mmol) 溶液并开始计时, 反应 90 min 后停止加热即得到平均粒径为 22 nm 的柠檬酸钠保护的 CdSe 纳米团。

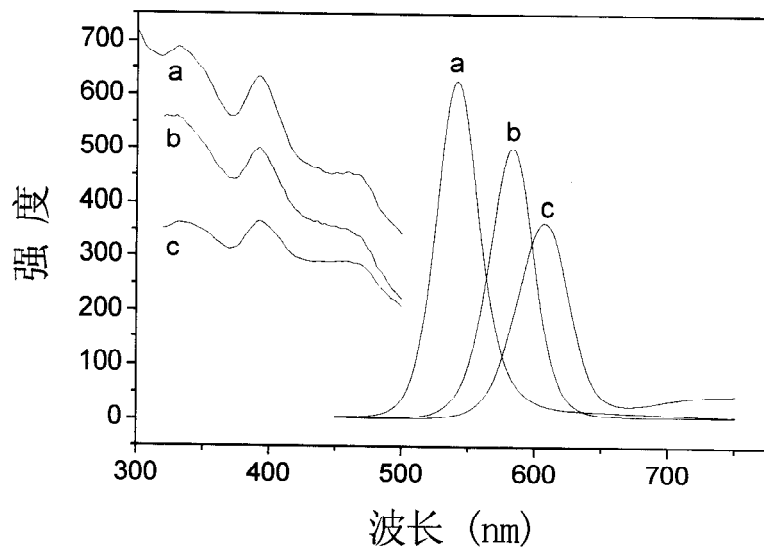


图 1

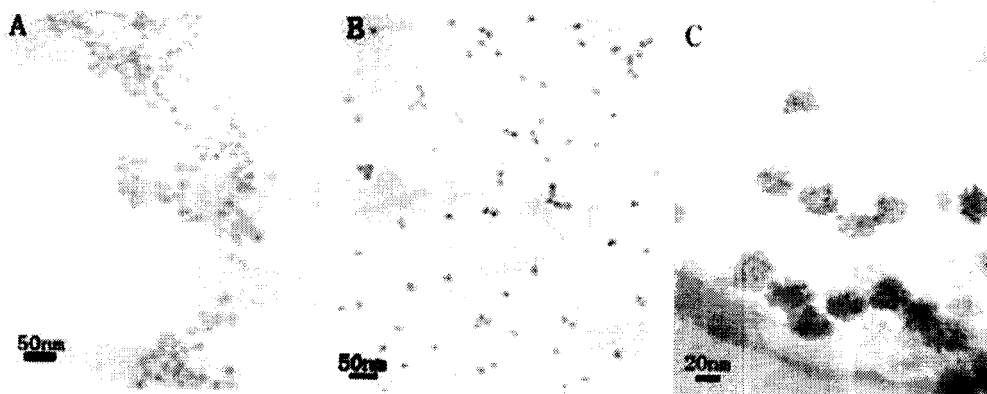


图 2