

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01G 11/00

C01B 19/04



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510025504. X

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1693206A

[22] 申请日 2005.4.28

[21] 申请号 200510025504. X

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 黄 维 汪联辉 范曲立 何 耀  
陆昊婷

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 水溶性碲化镉量子点的程序控制微波制备方法

### [57] 摘要

本发明属于纳米材料和生物分析检测技术领域，具体为一种水溶性碲化镉量子点的程序控制微波制备方法。在水相中将镉盐或镉的氧化物与水溶性巯基化合物混合，注入采用硼氢化钠或硼氢化钾与碲粉反应生成的碲氢化钠或碲氢化钾，得到碲化镉 CdTe 前体溶液，然后将此溶液置于微波辐射专用玻璃管中，在微波反应器中进行程序控制微波辐射，制备 CdTe 量子点。本方法完全在水相中进行，操作安全、简便，毒性小。所得产物有很好的单分散性，荧光量子产率高，稳定性好，具有良好水溶性，可以广泛用于生物检测和分析的荧光标记物。

1、一种水溶性碲化镉量子点的程序控制微波制备方法，其特征具体步骤如下：

(a) 配制作作为碲源的碲氢化钠 NaHTe 或碲氢化钾 KHTe 溶液：将摩尔比为 1.5: 1 至 5: 1 的硼氢化钠 NaBH<sub>4</sub> 或硼氢化钾 KBH<sub>4</sub> 和碲粉 Te 置于水中，在 0~30 摄氏度下静置反应 7~30 小时，得到 NaHTe 或碲氢化钾 KHTe 溶液；

(b) 配制作作为镉源的浓度为 0.0005~0.1 mol/L 镉盐或镉的氧化物、氢氧化物和水溶性巯基化合物溶液，调节溶液的 pH 值至 7~13，注入 NaHTe 或 KHTe 溶液，得到 CdTe 前体溶液，氮气保护下存放；

(c) 将 CdTe 前体溶液进行程序控制微波加热，得到不同发光波长的水溶性 CdTe 量子点，其中微波加热条件为：微波功率 15W~1000W，第一程序加热时间为 10 秒钟~60 分钟，加热温度 50~90 摄氏度，第二程序加热时间为 30 秒钟~5 小时，加热温度 90~160 摄氏度。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于步骤 (b) 中：原料镉源、巯基化合物、碲源按摩尔比是 Cd<sup>2+</sup> : 巯基化合物: HTe<sup>-</sup> = 1: (1.5~5): (0.3~0.7)。

3、如权利要求 1 的所述的制备方法，其特征在于所述的镉盐或镉的氧化物、氢氧化物包括：氯化镉、碘化镉、溴化镉、硝酸镉、氧化镉、高氯酸镉、氯酸镉、碘酸镉、硫酸镉、氢氧化镉或碳酸镉，所述水溶性的巯基化合物包括巯基乙酸、巯基丙酸、巯基丁酸、巯基乙酸盐、巯基丙酸盐、半胱氨酸、胱氨酸、巯基乙醇或巯基丙醇。

## 水溶性碲化镉量子点的程序控制微波制备方法

### 技术领域

本发明属于纳米材料及生物分析检测技术领域，具体涉及一种水溶性碲化镉量子点的程序控制微波制备方法。是以镉盐（或其氧化物、氢氧化物）和碲氢化钠（或碲氢化钾，碲粉）为原料，利用程序控制微波技术制备 CdTe 量子点。

### 技术背景

量子点，是一类由 II-VI 族或 III-V 族元素组成的半径小于或接近激子波尔半径的半导体纳米晶粒。半导体纳米晶具有量子尺寸效应，其光学性质随粒子尺寸变化而改变，同时其发光效率与体相材料相比也有很大的提高。1998 年 Alivisatos 和 Nie SM 等分别首次报道了利用半导体纳米晶替代有机荧光染料作为生物分子标记物，成功地标记了铁转移蛋白和免疫球蛋白等（Alivisatos, et, *Science*, **1998**, 281, 2013-2016; Nie SM. et, *Science*, **1998**, 281, 2016-2018），预示了纳米晶在生物标记检测中的巨大应用潜力。传统生物荧光染料常用的有嗅乙锭、诺丹明等，只能进行单色标记，且其稳定性差，灵敏度也受限制；而荧光半导体纳米材料作为荧光标记物与生物荧光染料相比，具有荧光谱线窄、发光效率高、发光颜色可调、可进行多色标记，并且光稳定性好等一系列优点。

实际应用中需要的半导体纳米晶必须具有好的发光性能（发光效率高，荧光光谱半峰宽窄，稳定性好），要将半导体纳米晶应用于生物标记，还要求其具有良好的生物相容性。因此，制备发光性能优良的水溶性量子点成为近年来的研究热点。目前报道的水溶性量子点的制备主要有普通的水溶液加热方法（Rogach A.L, et. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7177-7185; Rogach A.L, et. *Adv. Mater*, **2001**, 13, 1684-1687），但是这种方法制备量子点要求温度低（ $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ）、反应时间较长（几小时~几十小时），使得形成量子点表面缺陷增多，从而导致了量子点发光效率低、荧光光谱半峰宽太宽。Bai Yang 等人在 2003 年提出了采用高温的水热方法制备得到了荧光量子效率较高的水溶性碲化镉量子点，并成功用于小白鼠 L929 细胞标记（Bai Yang, et. *Adv. Mater*, **2003**, 15, 1712-1715）。Ren JC 等人在 2005 报道了采用直接微波辐射的方法制备水溶性碲化镉量子点，使荧光量子效率得到进一步提高（Ren JC, et. *Chem Comm*, **2005**, 528-530）。

### 发明内容

本发明的目的在于针对上面所述的问题，提供一种操作安全、快速简便的水溶性碲化

## 镉量子点程序控制微波制备方法。

本发明提供的水溶性碲化镉量子点的程序控制微波制备方法，具体步骤如下：

1、配制作作为碲源的碲氢化钠 NaHTe 或碲氢化钾 KHTe 溶液：将摩尔比为 1.5: 1 至 5: 1 的硼氢化钠 NaBH<sub>4</sub> 或硼氢化钾 KBH<sub>4</sub> 和碲粉 Te 置于水中，在 0~30 摄氏度下静置反应 7~30 小时，得到 NaHTe 或碲氢化钾 KHTe 溶液；

2、配制作作为镉源的 0.0005~0.1 mol/L 镉盐或镉的氧化物、氢氧化物和水溶性巯基化合物溶液，调节溶液的 pH 值至 7~13，注入 NaHTe 或 KHTe 溶液，氮气保护下存放。镉源、巯基化合物、碲源用量按摩尔比为 Cd<sup>2+</sup> : 巯基化合物: HTe<sup>-</sup> = 1: (1.5~5): (0.3~0.7)；

3、将 CdTe 前体溶液进行微波程序加热控制，控制不同程序的反应时间以及反应温度即可得到不同发光波长的水溶性 CdTe 半导体纳米晶(即 CdTe 量子点)。微波加热条件为：微波功率 15W~1000W，第一程序加热时间 5 秒钟~60 分钟，加热温度 50~90 摄氏度，第二程序加热时间为 30 秒钟~5 小时，加热温度 90~160 摄氏度。

本发明中所述的镉盐或镉的氧化物、氢氧化物包括：氯化镉、碘化镉、溴化镉、硝酸镉、氧化镉、高氯酸镉、氯酸镉、碘酸镉、硫酸镉、氢氧化镉或碳酸镉等，所述水溶性的巯基化合物包括巯基乙酸、巯基丙酸、巯基丁酸、巯基乙酸盐、巯基丙酸盐、半胱氨酸、胱氨酸、巯基乙醇或巯基丙醇等。

本发明完全在水相中进行，操作安全，快速简便，毒性小，原料安全易得。所得的水溶性碲化镉量子点有很好的单分散性，荧光性质和量子产率高，稳定性好，具有良好的水溶性，可以作为荧光标记物广泛用于生物检测和分析。

## 附图说明

图 1 是用本发明制备得到的 CdTe 量子点的紫外-荧光光谱。

图 2 是用本发明制备得到的 CdTe 量子点的 TEM 和 HRTEM 结果。

## 具体实施方式

为了更好地理解本发明专利的内容，下面结合具体的实施例和图例来进一步说明本发明。

### 实施例 1

(1) 碲氢化钠制备：

将 80 毫克 NaBH<sub>4</sub> 固体和 91.2 毫克 Te 粉放入到一个小的烧瓶中，加入 2 毫升水，于 10 摄氏度下反应 10 个小时后，可得到 NaHTe 溶液备用；

(2) CdTe 前体溶液制备

将 21.9 毫克 CdCl<sub>2</sub> 溶于 100 毫升水，加入 0.03 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH

溶液调节 pH=10, 注入 0.2 毫升 NaHTe 溶液, 作为 CdTe 前体溶液;

(3) 程序控制微波辐射制备 CdTe 量子点

将所得到的 CdTe 前体溶液进行程序控制微波辐射, 可得到 CdTe 量子点。程序控制条件如下:

第一程序微波功率: 50W; 第一程序温度: 70°C; 第一程序时间: 30s;

第二程序微波功率: 100W; 第二程序温度: 120°C; 第二程序时间: 1min。

**实施例 2**

(1) 硼氢化钠制备

将 92.7 毫克  $\text{NaBH}_4$  固体和 127.6 毫克 Te 粉放入到一个小的烧瓶中, 加入 3 毫升水, 于 15 摄氏度下反应 7 个小时后, 可得到 NaHTe 溶液备用;

(2) CdTe 前体溶液制备

将 30 毫克  $\text{CdCl}_2$  溶于 100 毫升水, 加入 0.03 毫升巯基乙酸, 用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 pH=9, 注入 0.3 毫升 NaHTe 溶液, 作为 CdTe 前体溶液;

(3) 程序控制微波辐射制备 CdTe 量子点

将所得到的 CdTe 前体溶液进行程序控制微波辐射, 可得到 CdTe 量子点。程序控制条件如下:

第一程序微波功率: 70W; 第一程序温度: 80°C; 第一程序时间: 60 s;

第二程序微波功率: 300W; 第二程序温度: 110°C; 第二程序时间: 5 min。

**实施例 3**

(1) 硼氢化钾制备:

将 110.5 毫克  $\text{KBH}_4$  固体和 91.6 毫克 Te 粉放入到一个小的烧瓶中, 加入 3 毫升水, 于 0 摄氏度下反应 20 个小时后, 可得到 KHTe 溶液, 备用;

(2) CdTe 前体溶液制备

将 36.8 毫克  $\text{CdCl}_2$  溶于 100 毫升水, 加入 0.05 毫升巯基乙酸, 用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 pH=11.0, 注入 0.30 毫升 KHTe 溶液, 作为 CdTe 前体溶液;

(3) 程序控制微波辐射制备 CdTe 量子点

将所得到的 CdTe 前体溶液进行程序控制微波辐射, 可得到 CdTe 量子点。程序控制条件如下:

第一程序微波功率: 70W; 第一程序温度: 90°C; 第一程序时间: 30 s;

第二程序微波功率: 500W; 第二程序温度: 100°C; 第二程序时间: 10 min。

#### 实施例 4

##### (1) 碲氢化钠制备

将 92.7 毫克  $\text{NaBH}_4$  固体和 127.6 毫克 Te 粉放入到一个小的烧瓶中，加入 3 毫升水，于 20 摄氏度下反应 8 个小时后，可得到  $\text{NaHTe}$  溶液备用；

##### (2) CdTe 前体溶液制备

将 22.9 毫克  $\text{CdCl}_2$  溶于 100 毫升水，加入 0.03 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的  $\text{NaOH}$  溶液调节  $\text{pH}=9.5$ ，注入 0.3 毫升  $\text{NaHTe}$  溶液，作为 CdTe 前体溶液；

##### (3) 程序控制微波辐射制备 CdTe 量子点

将所得到的 CdTe 前体溶液进行程序控制微波辐射，可得到 CdTe 量子点。程序控制条件如下：

第一程序微波功率：50W；第一程序温度：65℃；第一程序时间：3 min；

第二程序微波功率：150W；第二程序温度：110℃；第二程序时间：10 min。

#### 实施例 5

##### (1) 碲氢化钾制备：

将 95.5 毫克  $\text{KBH}_4$  固体和 82.5 毫克 Te 粉放入到一个小的烧瓶中，加入 3 毫升水，于 5 摄氏度下反应 15 个小时后，可得到  $\text{KHTe}$  溶液，备用；

##### (2) CdTe 前体溶液制备

将 19 毫克  $\text{CdCl}_2$  溶于 100 毫升水，加入 0.02 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的  $\text{NaOH}$  溶液调节  $\text{pH}=8.5$ ，注入 0.30 毫升  $\text{KHTe}$  溶液，作为 CdTe 前体溶液；

##### (3) 程序控制微波辐射制备 CdTe 量子点

将所得到的 CdTe 前体溶液进行程序控制微波辐射，可得到 CdTe 量子点。程序控制条件如下：

第一程序微波功率：50W；第一程序温度：80℃；第一程序时间：2 min；

第二程序微波功率：200W；第二程序温度：100℃；第二程序时间：15 min。

按本发明所述方法，可制备得到其它类型稳定剂的水溶性碲化镉量子点。

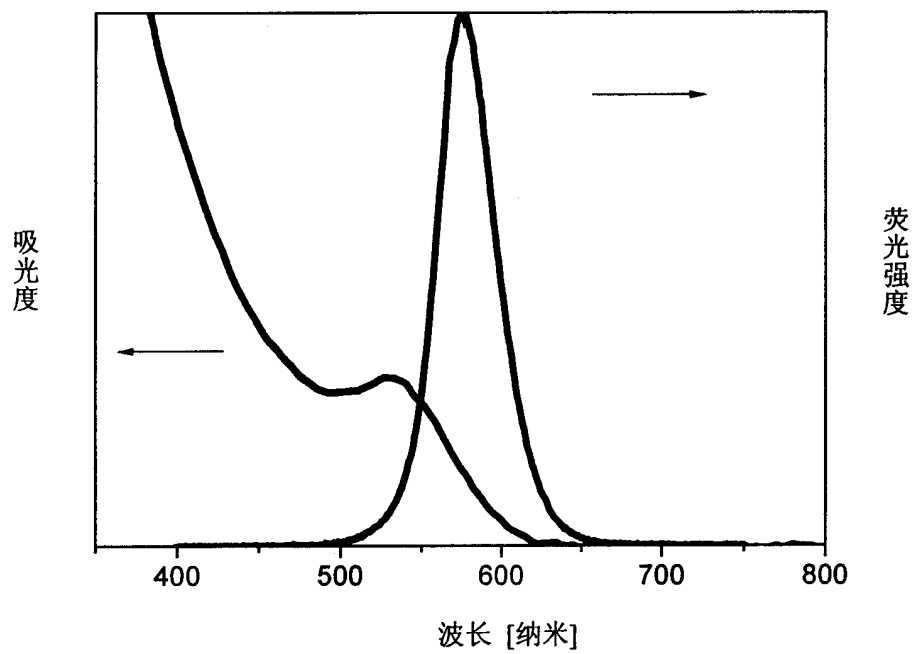


图 1

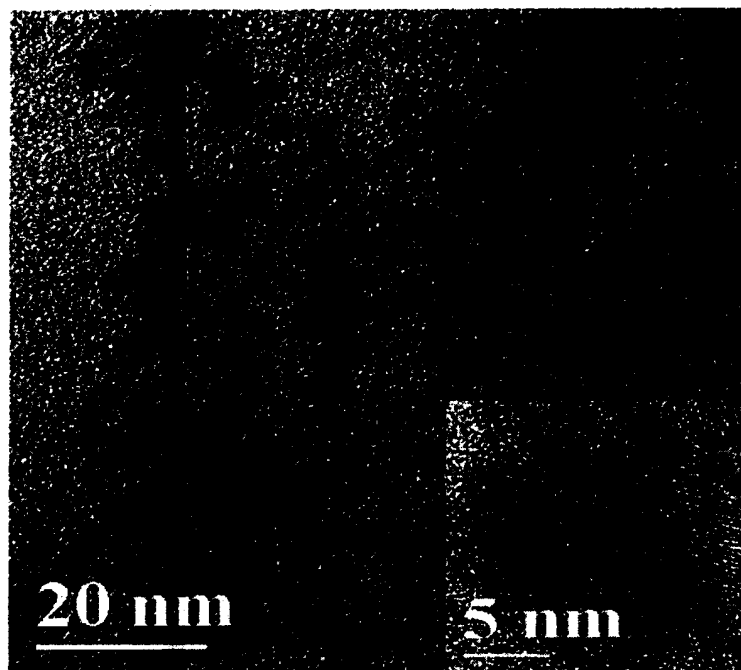


图 2