

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/56 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610024520.1

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1834198A

[22] 申请日 2006.3.9

[21] 申请号 200610024520.1

[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 何 耀 汪联辉 范曲立

陆昊婷 赛丽曼 胡 梅 赖文勇

[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 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点的制备方法

[57] 摘要

本发明属于纳米材料和生物分析检测技术领域，具体为一种制备水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点的光降解辅助程序控制微波制备方法。在水相中将锌盐或锌的氧化物与水溶性巯基乙酸混合，注入采用亚硫酸钠或亚硫酸钾与硒粉反应生成的亚硫酸硒钠或亚硫酸硒钾，得到 ZnSe 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 ZnSe 量子点。再将制备得到的 ZnSe 量子点进行光降解得到高荧光量子效率水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。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 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点的制备方法，其特征在于采用下述步骤：

(a)配制作作为硒源的 Na_2SeSO_3 或 K_2SeSO_3 溶液：将摩尔比为 15: 1 至 50: 1 的 Na_2SO_3 或 K_2SO_3 和硒粉 Se 置于水中，在 80~100 摄氏度下静置反应 12~50 小时，得到 Na_2SeSO_3 或 K_2SeSO_3 溶液；

(b)配制作作为锌源的浓度为 0.0005~0.1 mol/L 锌盐或锌的氧化物、氢氧化物和巯基乙酸溶液，调节溶液的 pH 值至 5~9，注入上述 Na_2SeSO_3 或 K_2SeSO_3 溶液，得到 ZnSe 前体溶液，氮气保护下存放；

(c)将 ZnSe 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 ZnSe 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 10 秒钟~30 分钟，加热温度 50~90 摄氏度，第二程序加热时间为 30 秒钟~60 分钟，加热温度 70~120 摄氏度；

(d)将得到的 ZnSe 量子点置于普通光环境中进行光降解，得到高荧光量子效率水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于步骤(c)中，微波加热条件为：微波功率 30W~500W，第一程序加热时间 30 秒钟~10 分钟，加热温度 70~90 摄氏度，第二程序加热时间为 2 分钟~10 分钟，加热温度 90~120 摄氏度。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于步骤 (b) 中：原料锌源、巯基乙酸、硒源按摩尔比是 Zn^{2+} : 巯基乙酸: SeSO_3^{2-} = 1: (1.5~5): (0.3~0.7)。

4、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于步骤 (d) 中：光降解的时间范围为 1 天~30 天。

5、根据权利要求 1 的所述的制备方法，其特征在于所述的锌盐或锌的氧化物、氢氧化物为氯化锌、碘化锌、溴化锌、硝酸锌、氧化锌、高氯酸锌、氯酸锌、碘酸锌、硫酸锌、氢氧化锌或碳酸锌。

一种 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点的制备方法

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 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点的光降解辅助程序控制微波制备方法。是以锌盐（或其氧化物、氢氧化物）和亚硫酸硒钠（或亚硫酸硒钾，硒粉）为原料，利用光降解辅助程序控制微波技术制备水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。

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。通过科学家的不断努力，目前已经可以通过传统水热法、高温水热法以及微波辐射法在水相中直接制备得到性能优良的量子点（Rogach A.L, et. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 7177-7185; Rogach A.L, et. *Adv. Mater*, 2001, 13, 1684-1687; Bai Yang, et. *Adv. Mater*, 2003, 15, 1712-1715; Ren J.C, et. *Chem Comm*, 2005, 528-530），但类型主要集中在水溶性 CdTe 量子点，其他类型的水溶性量子点则很少有报道。这在很大程度上限制了量子点的进一步广泛应用。由于 Zn 的无毒无害特性，因此 ZnSe 量子点相比 CdTe 量子点具有更好的环境相容性。但目前仅有 Shavel 等人在 2004 年报道了采用传统水热法在水相中直接制备水溶性 ZnSe 量子点（Shavel A, et. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 5905-5908），以及在 2005 年任吉存等人公开的微波辐射制备 ZnSe 量子点方法（中国国家专利申请号：2005100246938.8）。但是，制备的单一 ZnSe 量子点存在容易氧化、不稳定，且表面存在大量非辐射复合中心等缺点，这些都极大影响量子点性

能。可以在单一量子点表面外延生长一层晶格常数匹配、带隙更宽的 ZnS 壳结构，从而在一定程度上消除量子点表面上的大量缺陷，提高量子点的发光性能。

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、简便的水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点光降解辅助程序控制微波制备方法。

本发明提供的水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点光降解辅助程序控制微波制备方法，具体步骤如下：

1、配制作作为硒源的亚硫酸硒钠(Na_2SeSO_3)或亚硫酸硒钾(K_2SeSO_3)溶液：将摩尔比为 15: 1 至 50: 1 的亚硫酸钠(Na_2SO_3)或亚硫酸钾(K_2SO_3)和硒粉 Se 置于水中，在 80~100 摄氏度下静置反应 12~50 小时，得到 Na_2SeSO_3 或 K_2SeSO_3 溶液；

2、配制作作为锌源的浓度为 0.0005~0.1 mol/L 锌盐，或锌的氧化物，或锌的氢氧化物和巯基乙酸溶液，调节溶液的 pH 值至 5~9，注入上述 Na_2SeSO_3 或 K_2SeSO_3 溶液，得到 ZnSe 前体溶液，氮气保护下存放；

3、将 ZnSe 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 ZnSe 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 10 秒钟~30 分钟，加热温度 50~90 摄氏度，第二程序加热时间为 30 秒钟~60 分钟，加热温度 70~120 摄氏度；

优选的加热条件为：微波功率 30W~500W，第一程序加热时间 30 秒钟~10 分钟，加热温度 70~90 摄氏度，第二程序加热时间为 2 分钟~10 分钟，加热温度 90~120 摄氏度；

4、将得到的 ZnSe 量子点置于普通光环境中进行光降解，得到高荧光量子效率水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。光降解时间一般可为 1 天-30 天。

本发明中，原料锌源、巯基乙酸、硒源按摩尔比是 Zn^{2+} : 巯基乙酸: $\text{SeSO}_3^{2-} = 1: (1.5\sim 5): (0.3\sim 0.7)$ 。

本发明中所述的锌盐或锌的氧化物、氢氧化物包括：氯化锌、碘化锌、溴化锌、硝酸锌、氧化锌、高氯酸锌、氯酸锌、碘酸锌、硫酸锌、氢氧化锌或碳酸锌。

本发明完全在水相中进行，操作安全、简便，毒性小，原料安全易得。所得的水溶性 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点荧光量子产率高(~20%)，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 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点的紫外光谱。

图 2 是用本发明制备得到的 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点的荧光光谱。

具体实施方式

为了更好地理解本发明的内容，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) Na_2SeSO_3 制备

取 3.94g Na_2SO_3 和 49.4mg Se 粉，放置与 100 ml 单颈烧瓶，加入 50ml 纯水，氮气保护下加热至 90°C ，反应 35 小时，得到 Na_2SeSO_3 溶液。

(2) ZnSe 前体溶液制备

将 17.2 毫克 ZnCl_2 溶于 100 毫升水，加入 8.6 微升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 $\text{pH}=6.5$ ，注入 2 毫升 Na_2SeSO_3 溶液，作为 ZnSe 前体溶液；

(3) 程序控制微波辐射制备 ZnSe 量子点

将所得到的 ZnSe 前体溶液进行程序控制微波辐射，可得到 ZnSe 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°C ；第一程序时间：30s；

第二程序微波功率：80W；第二程序温度： 90°C ；第二程序时间：7min。

(4) 光降解制备 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点

将制备得到的 ZnSe 量子点置于普通光环境中进行光降解 5 天，得到 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。

实施例 2

(1) Na_2SeSO_3 制备

取 1.5g Na_2SO_3 和 21.5mg Se 粉，放置与 25ml 单颈烧瓶，加入 15ml 纯水，氮气保护下加热至 100°C ，反应 20 小时，得到 Na_2SeSO_3 溶液。

(2) ZnSe 前体溶液制备

将 25.2 毫克 ZnCl_2 溶于 100 毫升水，加入 11.2 微升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 $\text{pH}=5.4$ ，注入 3 毫升 Na_2SeSO_3 溶液，作为 ZnSe 前体溶液；

(3) 程序控制微波辐射制备 ZnSe 量子点

将所得到的 ZnSe 前体溶液进行程序控制微波辐射，可得到 ZnSe 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： 75°C ；第一程序时间：60 s；

第二程序微波功率：200W；第二程序温度： 110°C ；第二程序时间：3 min。

(4) 光降解制备 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点

将制备得到的 ZnSe 量子点置于普通光环境中进行光降解 10 天，得到 ZnSe/ZnS 核/

壳型量子点。

实施例 3

(1) Na_2SeSO_3 制备

取 0.6g Na_2SO_3 和 10.5mg Se 粉, 放置与 100ml 单颈烧瓶, 加入 50ml 纯水, 氮气保护下加热至 80°C , 反应 35 小时, 得到 Na_2SeSO_3 溶液。

(2) ZnSe 前体溶液制备

将 36.5 毫克 ZnCl_2 溶于 100 毫升水, 加入 12.7 微升巯基乙酸, 用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 $\text{pH}=7.5$, 注入 5 毫升 Na_2SeSO_3 溶液, 作为 ZnSe 前体溶液;

(3) 程序控制微波辐射制备 ZnSe 量子点

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

第一程序微波功率: 35W; 第一程序温度: 90°C ; 第一程序时间: 30 s;

第二程序微波功率: 300W; 第二程序温度: 100°C ; 第二程序时间: 10 min.

(4) 光降解制备 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点

将制备得到的 ZnSe 量子点置于普通光环境中进行光降解 5 天, 得到 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。

实施例 4

(1) K_2SeSO_3 制备

取 3.0g K_2SO_3 和 28.6mg Se 粉, 放置与 50ml 单颈烧瓶, 加入 30ml 纯水, 氮气保护下加热至 100°C , 反应 24 小时, 得到 K_2SeSO_3 溶液。

(2) ZnSe 前体溶液制备

将 15.6 毫克 ZnCl_2 溶于 100 毫升水, 加入 9.3 微升巯基乙酸, 用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 $\text{pH}=7.3$, 注入 2.5 毫升 K_2SeSO_3 溶液, 作为 ZnSe 前体溶液;

(3) 程序控制微波辐射制备 ZnSe 量子点

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

第一程序微波功率: 30W; 第一程序温度: 70°C ; 第一程序时间: 5min;

第二程序微波功率: 50W; 第二程序温度: 120°C ; 第二程序时间: 5 min.

(4) 光降解制备 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点

将制备得到的 ZnSe 量子点置于普通光环境中进行光降解 8 天, 得到 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。

实施例 5

(1) Na_2SeSO_3 制备

取 2.9g Na_2SO_3 和 35.5mg Se 粉, 放置与 100ml 单颈烧瓶, 加入 50ml 纯水, 氮气保护下加热至 90°C , 反应 25 小时, 得到 Na_2SeSO_3 溶液。

(2) ZnSe 前体溶液制备

将 53.2 毫克 ZnCl_2 溶于 100 毫升水, 加入 17.5 微升巯基乙酸, 用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 $\text{pH}=6.5$, 注入 3.5 毫升 Na_2SeSO_3 溶液, 作为 ZnSe 前体溶液;

(3) 程序控制微波辐射制备 ZnSe 量子点

将所得到的 ZnSe 前体溶液进行程序控制微波辐射, 可得到 ZnSe 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°C ; 第一程序时间: 3 min;

第二程序微波功率: 100W; 第二程序温度: 100°C ; 第二程序时间: 8 min。

(4) 光降解制备 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点

将制备得到的 ZnSe 量子点置于普通光环境中进行光降解 15 天, 得到 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点。

按本发明所述方法, 可制备得到其它类型稳定的水溶性核/壳型量子点。

上述实施例所制得的 ZnSe/ZnS 核/壳型量子点荧光量子产率为 20%以上, 而且稳定性好, 具有良好的水溶性, 在生物检测和分析中已作为荧光标记物而加以应用。

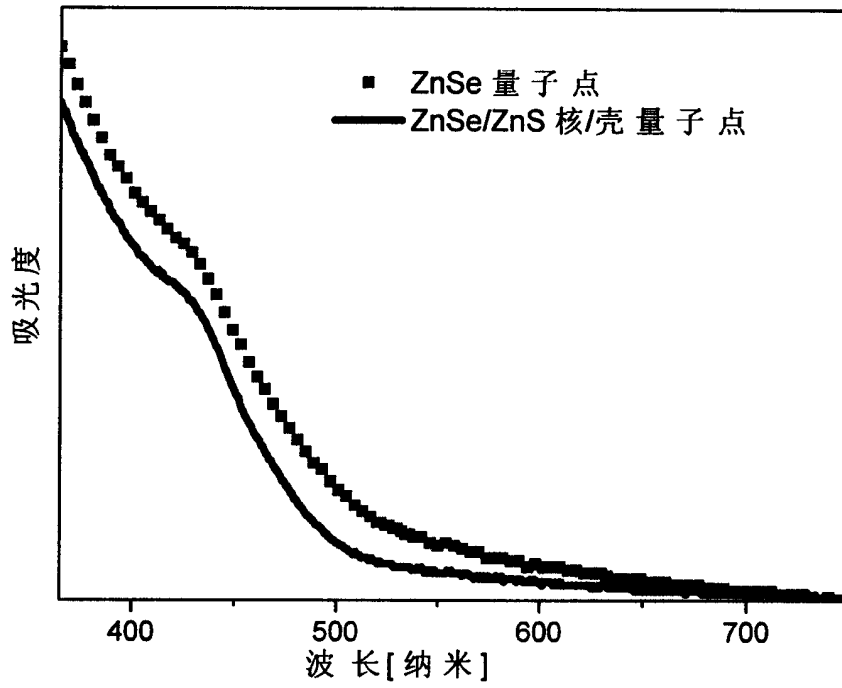


图 1

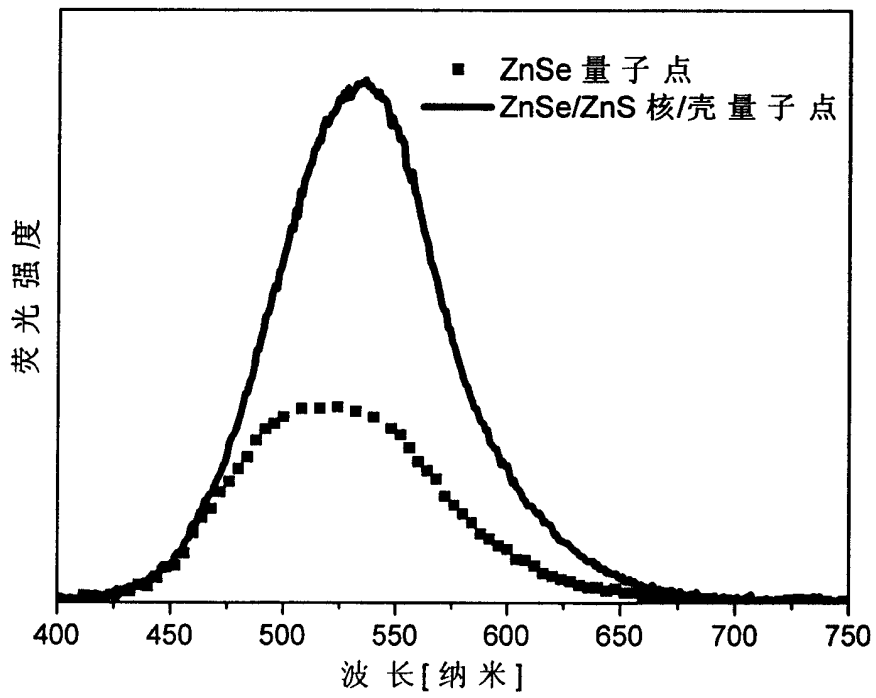


图 2