

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/60 (2006.01)

C09K 11/54 (2006.01)

H01F 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410093431.3

[45] 授权公告日 2006年7月26日

[11] 授权公告号 CN 1266249C

[22] 申请日 2004.12.23

[21] 申请号 200410093431.3

[71] 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

[72] 发明人 任吉存 李 良

审查员 彭 斌

[74] 专利代理机构 上海交大专利事务所

代理人 毛翠莹

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

稀磁荧光掺钴碲化镉合金量子点的水相合成方法

[57] 摘要

一种稀磁荧光掺钴碲化镉合金量子点的水相合成方法，以水为溶剂，将镉盐(或镉的氧化物、镉的氢氧化物)、钴盐(或钴的氧化物、钴的氢氧化物)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 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体溶液，再利用控温微波或水浴(油浴)加热反应得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点。本发明通过控制加入钴的量控制量子点的磁性强度，通过控制 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 量子点的合成时间来控制量子点的发光范围，方法操作简单，条件温和，成本低，合成产物 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 具有水溶性和稳定性好，荧光量子产率高，磁性和发射光谱可调，易与生物大分子连接等特点。

1、一种稀磁荧光掺钴碲化镉合金量子点的水相合成方法，其特征在于包括如下步骤：

- 1) 将摩尔比为 1:4 至 4:1 的硼氢化钠 NaBH_4 或硼氢化钾 KBH_4 与碲粉 Te 置于水中，在 0-50 摄氏度的温度下反应生成碲氢化钠 NaHTe 或碲氢化钾 KHTe ；
- 2) 以水为溶剂，将浓度为 0.0001~0.1 摩尔/升的镉盐或镉的氧化物或镉的氢氧化物、0.0001~0.1 摩尔/升的钴盐或钴的氧化物或钴的氢氧化物与水溶性巯基化合物混合，调节溶液的 pH 值至 3-12，镉和钴摩尔比控制在 1: 10 至 10: 1，镉和钴离子总浓度与水溶性巯基化合物的摩尔比为 1:5 至 5:1，然后注入步骤 1 得到的碲氢化钠 NaHTe 或碲氢化钾 KHTe ，镉和钴离子总浓度与 NaHTe 或 KHTe 的摩尔比为 10:1 至 1: 4，在 0-50 摄氏度的温度下搅拌 1-10 分钟，得到 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Te}$ 前体溶液；
- 3) 将 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Te}$ 前体溶液注入密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温和可控压的微波反应器中反应，或直接注入烧瓶利用水浴或油浴加热反应，得到 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Te}$ 稀磁荧光量子点溶胶溶液；微波加热条件为：微波振荡频率 300 MHz ~3000 MHz，微波功率 50 W~1000 W，加热时间 1 分钟~10 小时，加热温度 50~250 摄氏度；水浴或油浴加热条件为：80-100 摄氏度，加热时间 1 分钟~24 小时。

2、根据权利要求 1 的稀磁荧光掺钴碲化镉合金量子点的水相合成方法，其特征在于所述的镉盐或镉的氧化物或镉的氢氧化物为硝酸镉、氧化镉、高氯酸镉、氯酸镉、醋酸镉、硫酸镉、碘酸镉、氢氧化镉、氯化镉、碘化镉、溴化镉或碳酸镉；所述钴盐或钴的氧化物或钴的氢氧化物为硝酸钴、氧化钴、高氯酸钴、氯酸钴、醋酸钴、硫酸钴、碘酸钴、氢氧化钴、氯化钴、碘化钴、溴化钴或碳酸钴；所述水溶性的巯基化合物为巯基乙酸、巯基丙酸、巯基丁酸、巯基乙酸盐、巯基丙酸盐、巯基丁酸盐、半胱氨酸、胱氨酸、硫代甘油、巯基乙醇、巯基丙醇、2, 3-二巯基-1-丙醇或二-巯基丙酸。

稀磁荧光掺钴碲化镉合金量子点的水相合成方法

技术领域

本发明涉及 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Te}$ 稀磁荧光量子点的水相合成方法，是以镉盐(或其氧化物，氢氧化物)、钴盐(或其氧化物、氢氧化物)以及碲氢化钠或碲化氢为原料，利用微波加热或水浴(油浴)在水相制备 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Te}$ 稀磁荧光量子点，属于纳米材料、磁性材料、光电材料制备技术及生物分析检测技术领域。

背景技术

量子点(quantum dots)，又称半导体纳米晶体，是一种有IIB-VIA或IIIB-VA族元素组成的纳米颗粒，CdTe、CdSe属于其中的常见两种。这种材料与有机荧光染料相比，具有独特的光致发光性质，如激发波长范围宽，发射波长范围窄，Stokes 位移大，量子产率高，荧光寿命长，不易光解或漂泊等特点。将荧光量子点与生物大分子相连，构成生物荧光探针，在免疫分析，基因分析，活体荧光成像，临床诊断，药物筛选等领域具有广泛的应用前景。磁性纳米晶体一般由过渡金属如铁、钴、镍、铬、锰等以及合金组成，目前已广泛应用生物医学领域，如作为免疫磁性微球应用细胞分离、细胞器分离以及DNA序列分析中DNA纯化等。稀磁荧光量子点是一种新型的纳米晶体，它具有发光性能又具有磁性。将荧光和磁性纳米晶体用于生物标记，能够容易实现分离与检测。这种新型纳米材料在生物分离与检测中具有广泛的应用前景。此外，磁性纳米晶体也是优良的磁光材料。目前稀磁荧光量子点合成主要采用有机相合成法(D. J. Norris, et al., Nano letter, 1, 2001, 3-7),该方法所需的试剂价格昂贵，毒性大，合成条件苛刻(需要300摄氏度高温)，易爆炸，特别是其产物不溶于水，极大的限制了其应用。

发明内容

本发明的目的在于针对目前有机相合成方法的缺陷，提出一种在水相合成 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Te}$ 量子点新方法，该法具有合成速度快、产物水溶性好、磁性强、量

子产率高、易与生物大分子连接等优点。

为实现上述目的，本发明以水为溶剂，将镉盐（或镉的氧化物、镉的氢氧化物）、钴盐（或钴的氧化物、钴的氢氧化物）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 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体溶液，再利用控温微波或水浴（油浴）加热反应得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点，其平均量子产率为 1-30%，具有顺磁性（饱和磁强度为 0.1emu/g-5emu/g）。

本发明通过控制加入钴的量可以控制量子点的磁性强度，通过控制 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 量子点的合成时间来控制量子点的发光范围。

本发明的方法具体包括如下步骤：

1、将摩尔比为 1:4 至 4:1 的硼氢化钠（ $NaBH_4$ ）或硼氢化钾（ KBH_4 ）与碲粉（Te）置于水中，在 0-50 摄氏度的温度下反应生成碲氢化钠（ $NaHTe$ ）或碲氢化钾（ $KHTe$ ）。

2、以水为溶剂，将浓度为 0.0001~0.1 摩尔/升的镉盐或镉的氧化物或镉的氢氧化物、0.0001~0.1 摩尔/升的钴盐或钴的氧化物或钴的氢氧化物、与水溶性巯基化合物混合，调节溶液的 pH 值至 3-12，镉和钴摩尔比控制在 1: 10 至 10: 1，金属离子总浓度（ Cd^{2+}, Co^{2+} ）与水溶性巯基化合物的摩尔比为 1:5 至 5:1，然后注入步骤 1 得到的碲氢化钠（ $NaHTe$ ）或碲氢化钾（ $KHTe$ ），金属离子总浓度（ Cd^{2+}, Co^{2+} ）与 $NaHTe$ 或 $KHTe$ 的摩尔比为 10:1 至 1: 4，在 0-50 摄氏度的温度下搅拌 1-10 分钟，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体溶液。

3、将 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体溶液注入密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温和可控压的微波反应器中反应，或直接注入烧瓶利用水浴（油浴）加热反应，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点溶胶溶液。微波加热条件为：微波振荡频率 300 MHZ ~3000 MHZ，微波功率 50 W~1000 W，加热时间 1 分钟~10 小时，加热温度 50~250 摄氏度。水浴（油浴）加热条件为：80-100 摄氏度，加热时间 1 分钟~24 小时。

本发明所述的镉盐或镉的氧化物或镉的氢氧化物包括：硝酸镉、氧化镉、

高氯酸镉、氯酸镉、醋酸镉、硫酸镉、碘酸镉、氢氧化镉、氯化镉、碘化镉、溴化镉、碳酸镉，等；钴盐或钴的氧化物或钴的氢氧化物包括硝酸钴、氧化钴、高氯酸钴、氯酸钴、醋酸钴、硫酸钴、碘酸钴、氢氧化钴、氯化钴、碘化钴、溴化钴、碳酸钴，等；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、巯基丁酸盐、半胱氨酸、胱氨酸、硫代甘油、巯基乙醇、巯基丙醇、2, 3-二巯基-1-丙醇、二-巯基丙酸等。

本发明的方法操作简单，条件温和，成本低。合成产物 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 具有水溶性和稳定性好，荧光量子产率高，磁性可调，发射光谱可调（480nm-800nm），易与生物大分子连接等特点。

具体实施方式

以下通过几个具体的实施例对本发明的技术方案作进一步描述，但实施例给出的组分及技术参数并不限定本发明的技术方案。

实施例 1

(1). 碲氢化钠制备

将 0.8 克 $NaBH_4$ 固体和 1.32 克 Te 粉置于小烧瓶中，加入 20 毫升水。于 25 摄氏度下反应 8 个小时后，将溶液取出，备用。

(2). 微波合成 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点

以水为溶剂，将 20 毫摩尔/升 $CdCl_2$ 、20 毫摩尔/升 $Co(NO_3)_2$ 和 20 毫摩尔/升巯基丙酸（MPA）等体积比混合，调节 pH 值至 11。然后注入碲氢化钠 $NaHTe$ 溶液至浓度为 1 毫摩尔/升，在 25 摄氏度下搅拌 5 分钟，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体混和溶液。将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在控温控压的微波反应器中按下列条件进行加热，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点。

微波加热条件为：微波振荡频率：2450 MHz，微波功率：400 W，加热时间：4 小时，加热温度：70 摄氏度。

实施例 2

(1). 碲氢化钾制备

将 0.9 克 KBH_4 固体和 1.32 克 Te 粉置于小烧瓶中，加入 20 毫升水。于

25 摄氏度下反应 8 个小时后，将溶液取出，备用。

(2). 微波合成 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点

以水为溶剂，将 8 毫摩尔/升 $CdCl_2$ 、20 毫摩尔/升 $Co(NO_3)_2$ 和 12 毫摩尔/升 MPA 等体积比混合，调节 pH 值至 6。然后注入 $KHTe$ 至浓度为 0.4 毫摩尔/升，搅拌 10 分钟，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体混和溶液。将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温和可控压的微波反应器中按下列条件进行加热，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点。

微波加热条件为：微波振荡频率：2450 MHz，微波功率：600 W，加热时间：2 小时，加热温度：160 摄氏度。

实施例 3

(1). 碲氢化钠制备与实例 1 相同。

(2). 水浴（油浴）合成 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点

以水为溶剂，将 20 毫摩尔/升 $CdCl_2$ 、20 毫摩尔/升 $Co(NO_3)_2$ 和 20 毫摩尔/升 MPA 等体积比混合，调节 pH 值至 11。然后注入 $NaHTe$ 溶液至浓度为 1 毫摩尔/升，在 25 摄氏度下搅拌 5 分钟，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体混和溶液。将此溶液置 50ml 烧瓶，按下列条件进行加热回流，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点。

水浴（油浴）加热条件为：加热时间：5 小时，加热温度：100 摄氏度。

实施例 4

(1). 碲氢化钾制备与实例 2 相同。

将 0.9 克 KBH_4 固体和 1.32 克 Te 粉置于小烧瓶中，加入 20 毫升水。于 25 摄氏度下反应 8 个小时后，将溶液取出，备用。

(2). 水浴（油浴）合成 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点

以水为溶剂，将 8 毫摩尔/升 $CdCl_2$ 、20 毫摩尔/升 $Co(NO_3)_2$ 和 12 毫摩尔/升 MPA 等体积比混合，调节 pH 值至 6。然后注入 $KHTe$ 至浓度为 0.4 毫摩尔/升，搅拌 10 分钟，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 前体混和溶液。将此溶液置 50ml 烧瓶，按下列条件进行加热回流，得到 $Cd_xCo_{1-x}Te$ 稀磁荧光量子点。

水浴（油浴）加热条件为：加热时间：8 小时，加热温度：80 摄氏度。