

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410018022.7

C01B 19/04 (2006.01)

C01G 11/00 (2006.01)

C09K 11/54 (2006.01)

C09K 11/88 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1234601C

[22] 申请日 2004.4.29

[21] 申请号 200410018022.7

[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 钱惠锋 李 良

审查员 索大鹏

[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

硒化镉量子点的控温微波水相合成方法

[57] 摘要

一种硒化镉量子点的控温微波水相合成方法，以水为溶剂，将镉盐、镉的氧化物或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硒粉反应生成的硒氢化钠或硒氢化钾，得到硒化镉前体溶液，然后将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温的微波反应器中反应，迅速合成硒化镉荧光量子点。本发明方法操作简单，条件温和，成本低，合成产物硒化镉具有水溶性和稳定性好，荧光量子产率高，发射光谱可调，易与生物大分子连接等特点。

- 1、一种硒化镉量子点的控温微波水相合成方法，其特征在于包括如下步骤：
 - 1) 硒氢化钠或硒氢化钾的制备：将摩尔比为 1:4 至 4:1 的硼氢化钠或硼氢化钾和硒粉置于水中，在 0-50 摄氏度的温度下反应生成硒氢化钠或硒氢化钾；
 - 2) 硒化镉量子点的水相合成：以水为溶剂，将浓度为 0.00001~0.1 摩尔/升的镉盐、镉的氧化物或氢氧化物与水溶性巯基化合物混合，调节溶液的 pH 值至 7~12，镉盐、镉的氧化物或氢氧化物与水溶性巯基化合物的摩尔比为 1:5 至 5:1，然后注入硒氢化钠或硒氢化钾，镉盐、镉的氧化物或氢氧化物与硒氢化钠或硒氢化钾的摩尔比为 10:1 至 1:4，在 0~100 摄氏度的温度下搅拌 1~10 分钟，得到硒化镉前体溶液，将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温的微波反应器中反应，生成硒化镉荧光量子点，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。
- 2、如权利要求 1 的硒化镉量子点的控温微波水相合成方法，其特征在于所述的镉盐、镉的氧化物或氢氧化物为硝酸镉、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。

硒化镉量子点的控温微波水相合成方法

技术领域

本发明涉及一种硒化镉 (CdSe) 量子点的控温微波水相合成方法, 是以镉盐 (或其氧化物, 氢氧化物) 和硒氢化钠 (或硒氢化钾), 在水相通过可控温的微波加热方法制备 CdSe 量子点, 属于纳米材料制备技术及生物分析检测技术领域。

背景技术

CdSe量子点, 又称为CdSe 纳米晶体, 是一种性能优良的发光材料。它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, Stocks (斯拖克斯) 位移大, 量子产率高, 荧光寿命长, 不易光解或漂泊等特点。在光电子器件制备及生命科学领域中具有广泛的应用前景。目前人们已将CdSe量子点与生物大分子相连, 构成生物荧光探针, 用于免疫分析, 基因分析, 活体荧光成像, 临床诊断, 药物筛选等领域。CdSe合成目前主要采用有机相合成法 (Murray C. B., *et. al.*, **J. Am. Chem. Soc.**, 1993, 115, 8706-8715.), 这种方法得到的产物CdSe 量子产率高, 发射光谱范围窄。但是, 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CdSe不溶于水, 极大的限制了其应用。最近研究表明水相法也可用于CdSe量子点的合成, 这种方法得到的产物水溶性好, 易与生物大分子连接。但目前水相合成CdSe一般采用水浴加热法 (Rogach A. L., *et. al.*, **J. Phys. Chem. B**, 1999, 103, 3065-3069.) 该方法所需的时间长, 所得量子点为缺陷发光, 故其产物的量子产率很低 (1%以下), 不能用于生物标记。

发明内容

本发明的目的在于针对目前水相和有机相合成方法的缺陷, 提供一种在水相合成硒化镉量子点的新方法, 具有合成步骤简单、合成速度快、合成条件温和、产物水溶性好、发射光谱可调、量子产率高的优点。

为实现上述目的，本发明以镉盐(或镉的氧化物、氢氧化物)和硒氢化钠(或硒氢化钾)为原料，在水溶液中利用可控温控压的微波加热，迅速合成 CdSe 荧光量子点，其量子产率可达 30 %以上。

本发明的方法具体包括如下步骤：

1、硒氢化钠 (或硒氢化钾)的制备：

将摩尔比为 1:4 至 4:1 的硼氢化钠(NaBH_4)或硼氢化钾(KBH_4)和硒粉(Se)置于水中，在 0-50 摄氏度的温度下反应生成硒氢化钠 (NaHSe)或硒氢化钾 (KHSe)。

2、通过微波加热在水相合成 CdSe 量子点：

以水为溶剂，将浓度为 0.00001~0.1 摩尔/升的镉盐、镉的氧化物或氢氧化物与水溶性巯基化合物混合，调节溶液的 pH 值至 7-12，镉盐、镉的氧化物或氢氧化物与水溶性巯基化合物的摩尔比为 1:5 至 5:1，然后注入硒氢化钠(NaHSe)或硒氢化钾 (KHSe)，镉盐、镉的氧化物或氢氧化物与 NaHSe (或 KHSe)的摩尔比为 10:1 至 1:4，在 0-100 摄氏度的温度下搅拌 1-10 分钟，得到 CdSe 前体溶液。将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温的微波反应器中反应，生成 CdSe 荧光量子点。

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。

本发明所述的镉盐、镉的氧化物或氢氧化物包括：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；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 CdSe 具有水溶性和稳定性好，荧光量子产率高，发射光谱可调，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。

实施例 1

(1). 硒氢化钠制备

将 0.8 克硼氢化钠固体和 0.8 克硒粉放入到一个小的烧瓶中，加入 10 毫升水。于 25 摄氏度下反应 2 个小时后，将溶液取出，备用。

(2). 通过微波加热在水相合成 CdSe 量子点

以水为溶剂，将 20 毫摩尔/升氯化镉和 20 毫摩尔/升巯基丙酸等体积比混合，调节 pH 值至 11。然后注入硒氢化钠溶液至浓度为 1 毫摩尔/升，在 25 摄氏度下搅拌 5 分钟，得到 CdSe 前体溶液。将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温的微波反应器中按下列条件进行加热，得到 CdSe 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：100 摄氏度。

实施例 2

(1). 硒氢化钾制备

将 0.9 克硼氢化钠固体和 0.9 克硒粉放入到一个小的烧瓶中，加入 20 毫升水。于 25 摄氏度下反应 2 个小时后，将溶液取出，备用。

(2). 通过微波加热在水相合成 CdSe 量子点

以水为溶剂，将 8 毫摩尔/升氯化镉和 12 毫摩尔/升巯基丙酸等体积比混合，调节 pH 值至 7。然后注入硒氢化钾至浓度为 0.4 毫摩尔/升，搅拌 10 分钟，得到 CdSe 前体溶液。将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温的微波反应器中按下列条件进行加热，得到 CdSe 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). 硒氢化钠制备与实例 1 相同.
- (2). 通过微波加热在水相合成 CdSe 量子点

以水为溶剂，将 1.2 毫摩尔/升氯化镉和 1 毫摩尔/升巯基丙酸等体积比混合，调节 pH 值至 9。然后注入硒氢化钠至浓度为 0.2 毫摩尔/升，在 25 摄氏度下搅拌 5 分钟，得到 CdSe 前体溶液。将此溶液置于密闭的聚四氟乙烯罐中，在可控温的微波反应器中按下列条件进行加热，得到 CdSe 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： 0.5 小时

加热温度： 180 摄氏度。