

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/54 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510025505.4

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306003C

[22] 申请日 2005.4.28

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

[21] 申请号 200510025505.4

代理人 陆 飞 盛志范

[73] 专利权人 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

[56] 参考文献

US6322901B1 2001.11.27

CN1556041A 2004.12.22

审查员 王 静

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点的微波  
制备方法

[57] 摘要

本发明属纳米材料和生物分析检测技术领域，  
具体为一种高荧光量子效率水溶性 CdTe/CdS 核/壳  
型量子点的微波制备方法。在水相中将镉盐或镉的  
氧化物与水溶性巯基化合物混合，注入预先制备得  
到的碲化镉纳米晶溶液，得到 CdTe/CdS 前体溶  
液，然后将此溶液置于微波辐射专用玻璃管中，在  
微波反应器中进行微波辐射反应，制备得到 CdTe/  
CdS 核/壳型量子点荧光量子点。本方法完全在水  
相中进行，操作安全、简便。所得产物具有良好的  
水溶性和稳定性，荧光量子效率高，可以广泛用于  
生物检测和分析的荧光标记物。

1、一种高荧光量子效率水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点的微波制备方法，其特征具体步骤如下：

(a) 配制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 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，通氮气除氧气，加热到 70~120 摄氏度，注入 NaHTe 或 KHTe 溶液，反应 1 小时~40 小时，得到 CdTe 量子点溶液；

(c) 配制 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以及硫盐溶液，调节溶液的 pH 值至 7~13，注入 CdTe 量子点，得到 CdTe/CdS 前体溶液；

(d) 将 CdTe/CdS 前体溶液进行微波制备，微波加热条件为：微波功率 15W~1000W，加热时间 30 秒钟~5 小时，加热温度 70~200 摄氏度，即得到不同发光波长的水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点；

其中，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、半胱氨酸或胱氨酸。

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> : 巍基化合物: HTe<sup>-</sup> = 1: (1.5~5): (0.3~0.7)。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于步骤 (c) 中：原料镉源、巯基化合物、硫源、碲化镉按摩尔比是 Cd<sup>2+</sup> : 巍基化合物: S<sup>2-</sup> : CdTe = 1: (1.5~8): (0.3~0.9): (0.05~3)。

4、根据权利要求 1 中所述的制备方法，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；所述的硫盐包括硫化钠或硫化钾。

## 一种水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点的微波制备方法

### 技术领域

本发明属于纳米材料及生物分析检测技术领域，具体涉及一种高荧光量子效率水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点的微波制备方法。是以镉盐（或其氧化物、氢氧化物）、碲氢化钠（或碲氢化钾，碲粉）和硫化钠（或硫化钾）为原料，利用微波技术制备 CdTe/CdS 核/壳型量子点。

### 背景技术

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。量子点具有特有的量子尺寸效应和表面效应，相对于传统的荧光染料分子用纳米晶作标记物具有许多优点：纳米晶激发光谱宽，发射光谱窄、对称，荧光发射波长可通过改变量子点的尺寸和组分而加以调节，因而不同尺寸的量子点能被单一波长的光激发而发射不同颜色的荧光，方便用于多目标分子的多色标记。相反，多种染料的荧光却需要多种激光加以激发，这不仅增加了实验费用，而且使分析变得更加复杂。另外纳米晶发光强度高，光化学稳定性好，因此量子点不仅在光电器件、发光二极管、固体激光器等光电信息领域有着广泛的用途，而且可以作为一类新型的荧光标记物，在分子生物学、免疫生物学、临床医学等生物医学领域显示出越来越诱人的应用前景。

实际应用中需要的半导体纳米晶粒必须具有好的发光性能（发光效率高，荧光光谱半峰宽窄），要将半导体纳米晶粒应用于生物标记，还要求其具有生物相容性。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。目前关于水溶性碲化镉量子点的制备的报道已有很多，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)，高温的水热方法 (Bai Yang, et. *Adv. Mater.*, 2003, 15, 1712-1715) 以及直接微波辐射的方法 (Ren JC, et. *Chem Comm*, 2005, 528-530)。但是，制备的单一碲化镉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，这些都导致量子点发光效率低、荧光光谱半峰宽太宽。可以在单一量子点表面外延生长一层晶格常数匹配、带隙更宽的无机材料，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。目前关于这方面的报道仅限于普通的水溶液加热辅助光降解的方法 (Gao MY, et. *Chem Mater*, 2004, 16, 3853-3859)，但需要的时间很长（几天至几十天）。

## 发明内容

本发明的目的在于针对上面所述的问题，提出一种操作安全、方便的高荧光量子效率水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点的微波制备方法。

本发明提供的水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点的制备方法，具体步骤如下：

1、配制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 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，通氮气除氧气，加热到 70~120 摄氏度，注入 NaHTe 或 KHTe 溶液，反应 1~40 小时，得到 CdTe 量子点；

3、将水溶性巯基化合物加入作为镉源的浓度为 0.0005~0.1 mol/L 镉盐或镉的氧化物、氢氧化物和硫盐溶液，调节溶液的 pH 值至 7~13，注入 CdTe 量子点，得到 CdTe/CdS 前体溶液；

4、对 CdTe/CdS 前体溶液进行微波处理：将前体溶液置于微波辐射专用玻璃管中，在微波反应器中进行微波辐射反应，得到不同发光波长的水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点，其中，微波加热条件为：微波功率 15W~1000W，加热时间 30 秒钟~5 小时，加热温度 70~200 摄氏度。

上述方法的步骤 2 中，原料镉源、巯基化合物、碲源按摩尔比是 Cd<sup>2+</sup> : 巍基化合物 : HTe<sup>-</sup> = 1: (1.5~5): (0.3~0.7)。

上述方法的步骤 3 中，原料镉源、巯基化合物、硫源、碲化镉按摩尔比是 Cd<sup>2+</sup> : 巍基化合物 : S<sup>2-</sup> : CdTe = 1: (1.5~8): (0.3~0.9): (0.05~3)。

本发明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；所述的硫盐包括硫化钠或硫化钾等。

本发明完全在水相中进行，操作安全，迅速简便，原料易得。采用本发明制备所得的水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点荧光量子效率高，稳定性好，并具有良好的水溶性，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/CdS 核/壳型量子点的紫外-荧光光谱。

图 2 是用本发明制备得到的 CdTe/CdS 核/壳型量子点的 TEM 以及 HRTEM。

## 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) 硼氢化钠制备：

将 90.5 毫克  $\text{NaBH}_4$  固体和 91.2 毫克 Te 粉放入到一个小的烧瓶中，加入 3 毫升水，于 10 摄氏度下反应 10 个小时后，可得到  $\text{NaHTe}$  溶液，备用；

#### (2) $\text{CdTe}$ 量子点制备

将 22.5 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  $\text{pH}=9.5$ ，通氮气 30 分钟，升温至 100 摄氏度，注入 0.2 毫升  $\text{NaHTe}$  溶液，反应 3 小时，得到  $\text{CdTe}$  量子点溶液；

#### (3) $\text{CdTe/CdS}$ 前体溶液制备

将 18.5 毫克  $\text{CdCl}_2$  和 5.6 毫克  $\text{Na}_2\text{S}$  溶于 100 毫升水，加入 0.06 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的  $\text{NaOH}$  容颜调节  $\text{pH}=10.5$ ，注入 10 毫升  $\text{CdTe}$  量子点溶液，得到  $\text{CdTe/CdS}$  前体溶液；

#### (4) 微波辐射制备 $\text{CdTe/CdS}$ 核/壳型量子点

将所得到的  $\text{CdTe/CdS}$  前体溶液进行微波辐射制备，可得到  $\text{CdTe/CdS}$  核/壳型量子点。微波辐射条件如下：

微波功率：50W；温度：100°C；第一程序时间：5 mins；

### 实施例 2

#### (1) 硼氢化钠制备

将 90.7 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 2.5 毫升水，于 0 摄氏度下反应 8 个小时后，可得到  $\text{NaHTe}$  溶液，备用；

#### (2) $\text{CdTe}$ 量子点制备

将 30.0 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  $\text{NaOH}$  溶液调节  $\text{pH}=9.0$ ，通氮气 30 分钟，升温至 100 摄氏度，注入 0.25 毫升  $\text{NaHTe}$  溶液，反应 5 小时，得到  $\text{CdTe}$  量子点溶液；

#### (3) $\text{CdTe/CdS}$ 前体溶液制备

将 25.9 毫克  $\text{CdCl}_2$  和 3.9 毫克  $\text{Na}_2\text{S}$  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  $\text{pH}=8$ ，注入 20 毫升  $\text{CdTe}$  量子点溶液，得到  $\text{CdTe/CdS}$  前体溶液；

#### (4) 程序控制微波辐射制备 CdTe/CdS 核/壳型量子点

将所得到的 CdTe/CdS 前体溶液进行微波辐射制备，可得到 CdTe/CdS 核/壳型量子点。

微波辐射条件如下：

微波功率：300W；温度：140°C；第一程序时间：1 mins；

### 实施例 3

#### (1) .碲氢化钾制备

将 50.8 毫克  $\text{KBH}_4$  固体和 63.8 毫克 Te 粉放入到一个小的烧瓶中，加入 2 毫升水，于 20 摄氏度下反应 15 个小时后，可得到  $\text{KHTe}$  溶液，备用；

#### (2) CdTe 量子点制备

将 25.6 毫克  $\text{CdCl}_2$  溶于 100 毫升水，加入 0.018 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 pH=8.5，通氮气 30 分钟，升温至 90 摄氏度，注入 0.3 毫升  $\text{KHTe}$  溶液，反应 10 小时，得到 CdTe 量子点溶液；

#### (3) CdTe/CdS 前体溶液制备

将 15.5 毫克  $\text{CdCl}_2$  和 5.0 毫克  $\text{Na}_2\text{S}$  溶于 100 毫升水，加入 0.02 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 pH=9.5，注入 15 毫升 CdTe 量子点溶液，得到 CdTe/CdS 前体溶液；

#### (4) 程序控制微波辐射制备 CdTe/CdS 核/壳型量子点

将所得到的 CdTe/CdS 前体溶液进行微波辐射制备，可得到 CdTe/CdS 核/壳型量子点。

微波辐射条件如下：

微波功率：100W；温度：130°C；第一程序时间：3 mins；

### 实施例 4

#### (1) .碲氢化钠制备：

将 98 毫克  $\text{NaBH}_4$  固体和 115.6 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 11 个小时后，可得到  $\text{NaHTe}$  溶液，备用；

#### (2) CdTe 量子点制备

将 25.0 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 NaOH 溶液调节 pH=10.5，通氮气 30 分钟，升温至 110 摄氏度，注入 0.2 毫升  $\text{NaHTe}$  溶液，反应 3.5 小时，得到 CdTe 量子点溶液；

#### (3) CdTe/CdS 前体溶液制备

将 16.5 毫克  $\text{CdCl}_2$  和 3.6 毫克  $\text{Na}_2\text{S}$  溶于 100 毫升水，加入 0.01 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH 容颜调节 pH=10.5，注入 10 毫升 CdTe 量子点溶液，得到 CdTe/CdS 前体

溶液：

(4) 微波辐射制备 CdTe/CdS 核/壳型量子点

将所得到的 CdTe/CdS 前体溶液进行微波辐射制备，可得到 CdTe/CdS 核/壳型量子点。  
微波辐射条件如下：

微波功率：50W；温度：80℃；第一程序时间：30 mins；

**实施例 5**

(1) 碲氢化钾制备：

将 83.5 毫克  $\text{KBH}_4$  固体和 92.6 毫克 Te 粉放入到一个大的烧瓶中，加入 3 毫升水，于 10 摄氏度下反应 15 个小时后，可得到 KHTe 溶液，备用；

(2) CdTe 量子点制备

将 26.9 毫克  $\text{CdCl}_2$  溶于 100 毫升水，加入 0.07 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH 溶液调节 pH=11.0，通氮气 30 分钟，升温至 100 摄氏度，注入 0.2 毫升 KHTe 溶液，反应 5 小时，得到 CdTe 量子点溶液；

(3) CdTe/CdS 前体溶液制备

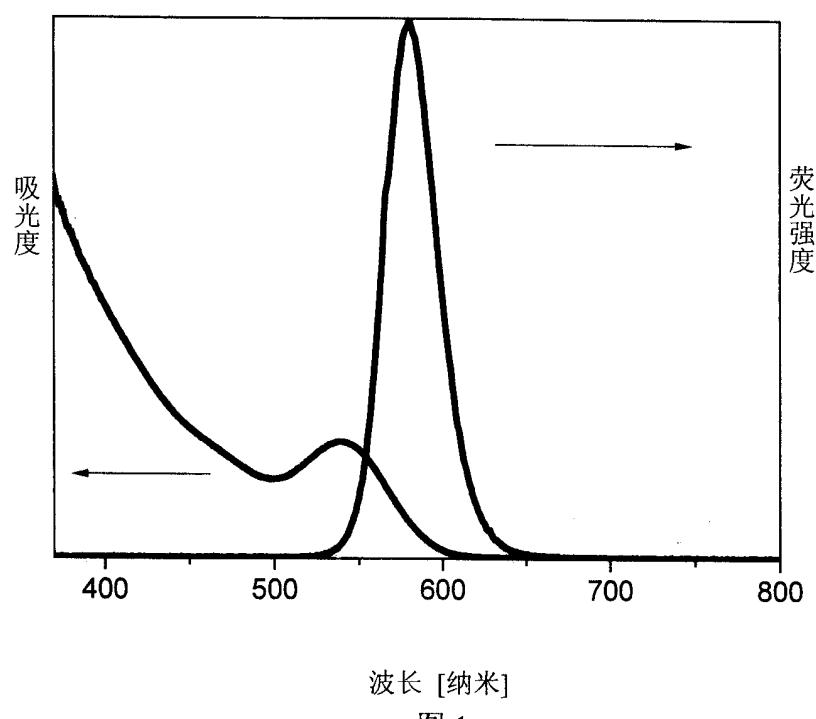
将 30.5 毫克  $\text{CdCl}_2$  和 7.8 毫克  $\text{Na}_2\text{S}$  溶于 100 毫升水，加入 0.05 毫升巯基乙酸，用 0.5 摩尔/升的 NaOH 调节 pH=7.5，注入 10 毫升 CdTe 量子点溶液，得到 CdTe/CdS 前体溶液；

(4) 微波辐射制备 CdTe/CdS 核/壳型量子点

将所得到的 CdTe/CdS 前体溶液进行微波辐射制备，可得到 CdTe/CdS 核/壳型量子点。  
微波辐射条件如下：

微波功率：15W；温度：70℃；第一程序时间：45 mins；

按本发明所述方法，可制备得到其它类型稳定剂的水溶性 CdTe/CdS 核/壳型量子点。



波长 [纳米]

图 1

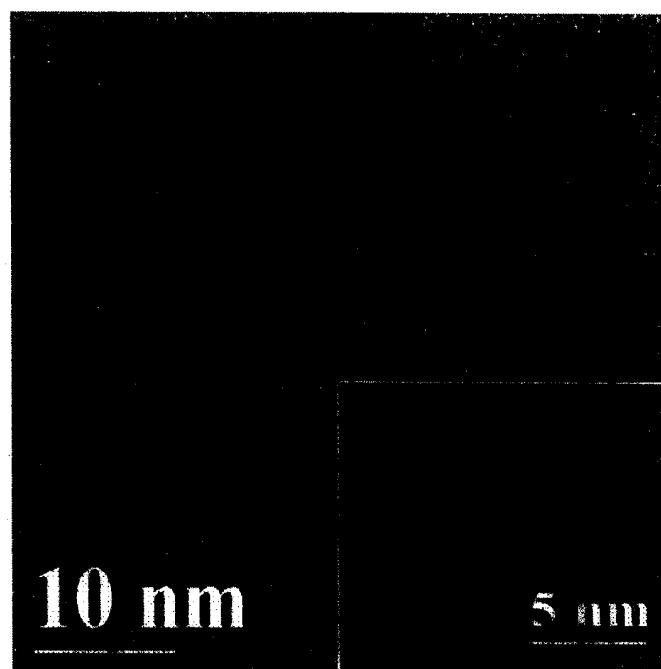


图 2