



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666476 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310550031. X

(22) 申请日 2013. 11. 08

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210046 江苏省南京市栖霞区亚东新城
区文苑路9号

申请人 东南大学

(72) 发明人 汪联辉 宇文力辉 薛冰 徐菲

张琦 张磊 翁丽星

(74) 专利代理机构 江苏爱信律师事务所 32241

代理人 唐小红

(51) Int. Cl.

C09K 11/88 (2006. 01)

C01B 19/04 (2006. 01)

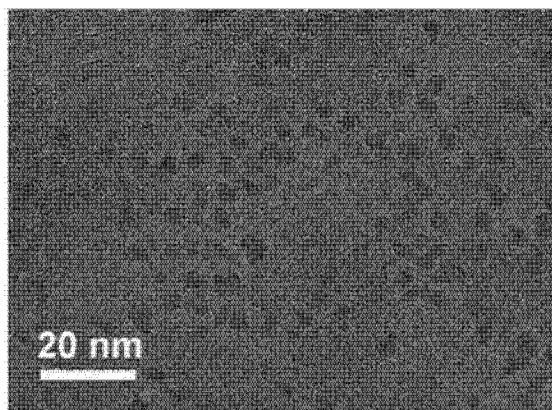
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种大分子多齿配体 CdTe 量子点的微波辅助合成方法

(57) 摘要

一种大分子多齿配体 CdTe 量子点的微波辅助合成方法,包括合成巯基改性的聚丙烯酸分子并以该大分子为配体,在水相中通过微波辅助加热制备 CdTe 量子点的方法。本发明以环二己基碳二亚胺为缩合剂,在 N,N'-二甲基甲酰胺中将巯基胺连接到聚丙烯酸侧链上。将巯基化的聚丙烯酸与镉盐或者镉氧化物在水中混合,得到大分子多齿配体的镉源溶液。在镉源中注入碲氢化钾或者碲氢化钠溶液,得到 CdTe 前体溶液。通过微波加热制备得到各种发光波长的 CdTe 量子点。该方法制备的 CdTe 量子点粒径均一,分散性好,荧光量子产率高,生物相容性好,可以长时间稳定地保存。适用于对稳定性和生物相容性要求较高的生物体内标记与成像。



1. 一种大分子多齿配体 CdTe 量子点的微波辅助合成方法,其特征包括如下步骤:

步骤 a:大分子多齿配体的制备:将聚丙烯酸、巯基胺溶于 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中,再滴加 N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)到 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中;聚丙烯酸、巯基胺、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)的摩尔比为,羧酸基团:氨基:N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC) = 25:(1~10):(1~10);在 10~60℃下反应 1~12 h;以氯仿/丙酮 1:1~5:1 的混合溶剂沉降,得到作为配体的巯基化聚丙烯酸;

步骤 b:镉源溶液的制备:将巯基化聚丙烯酸和作为镉源的镉盐、镉氧化物或者镉氢氧化物溶于超纯水中,镉源、巯基化聚丙烯酸的摩尔比为, Cd^{2+} :巯基 = 1:(0.5~5),镉浓度在 0.005~0.1 mol/L 之间,调节溶液的 pH 值在 7~12 之间,制备成含有大分子多齿配体的镉源溶液;

步骤 c:碲源溶液的制备:将摩尔比为 1.5:1~5:1 的硼氢化钠或硼氢化钾和碲粉置于超纯水中,在 0~30℃下反应 5~25 小时,得到作为碲源的 NaHTe 或者 KHTe 水溶液;

步骤 d: CdTe 前体溶液制备:将步骤 b 制备的含有大分子多齿配体的 0.0005~0.1 mol/L 的镉源溶液装入反应容器中,用高纯氮气驱除溶液中的氧气,将步骤 c 中制备的碲源溶液注入,投料的摩尔比为, Cd^{2+} : HTe^- = 1:(0.1~0.5);

步骤 e: CdTe 量子点的微波制备:将步骤 d 中制备好的 CdTe 前体溶液注入微波反应管中,在微波反应器中加热,得到不同发光波长的 CdTe 量子点溶液;微波加热条件:微波加热功率为 10~1000 瓦,加热时间 1~60 分钟,加热温度 50~160℃。

2. 根据权利要求 1 所述的一种大分子多齿配体 CdTe 量子点的微波辅助合成方法,其特征在于:

在步骤 a 中所述的巯基胺可以为巯基乙胺、巯基丙胺、巯基十一胺、半胱氨酸、半胱氨酸甲酯、半胱氨酸乙酯、半胱氨酸异丙酯中的一种,或其中一种的相应的盐酸盐或其混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种大分子多齿配体 CdTe 量子点的微波辅助合成方法,其特征在于:

在步骤 b 中所使用的镉盐、镉氧化物或者氢氧化物包括:氧化镉、氢氧化镉、氟化镉、氯化镉、溴化镉、碘化镉、硫酸镉、硝酸镉、碳酸镉、醋酸镉、高氯酸镉、氯酸镉、溴酸镉、碘酸镉以及它们的水合物或混合物;镉浓度在 10^{-5} ~ 10^{-1} M 的浓度范围内。

一种大分子多齿配体 CdTe 量子点的微波辅助合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大分子多齿配体 CdTe 量子点的微波辅助合成方法,属于纳米材料合成以及生物分析检测技术领域。

背景技术

[0002] 尺寸小于其波尔激子半径的半导体材料呈现出尺寸依赖的光电性能,所以被称作量子点。相对于传统的有机荧光染料,II-VI 族量子点具有发射半峰宽窄,发射波长可调,吸收截面大,吸收范围宽,耐光漂白等诸多优点。自从 Alivisatos 与 Nie 等人在 1998 年报道了使用量子点作为荧光探针用于生物标记以来(Alivisatos et al. Science, 1998, 281, 2013-2016; Nie et al. Science, 1998, 281, 2016-2018),量子点在分子生物学、免疫生物学、临床医学等方面的显示出广泛的应用潜力。

[0003] 制备 II-VI 族半导体量子点的方法包括有机相和水相两大类。在 1993 年 Bawendi 等人使用有机相高温热分解的方法将金属配位化合物前体在热分解制备出了高质量的 II-VI 族半导体量子点(J. Am. Chem. Soc., 1993, 8706)。该方法不足之处在于:反应需要高温装置,惰性气体保护,试剂毒性大并且价格高,产量低,得到的量子点表面为憎水烷基链,在许多领域尤其是生物检测的应用中需要进一步表面功能化。1996 年 Weller 等人在水相中制备了 CdTe 量子点(Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1996, 100, 1772),随后研究人员发展了普通水相加热法(J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 7177)、水热法(Adv. Mater., 2003, 15, 1712)、微波辅助法(Chem. Mater. 2007, 19, 359)等多种水相制备技术。水相合成 CdTe 量子点的方法利用水溶性巯基分子作为配体,可以直接用于生物分子的连接,而不需要进一步表面功能化。水相合成相对于有机相方法大大降低了反应温度,原料也相对便宜,对环境污染减小,有利于工业化。然而在实际使用过程中,小分子的巯基配体容易从量子点表面脱落,表现为稳定性不佳,难以长时间存放或者在复杂生物环境中的应用。发展新型的大分子配体,利用多个配位点的协同作用增强配体与量子点表面的相互作用可以提高稳定性。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,提出了一种利用大分子多齿配体来制备 CdTe 量子点的方法。

[0005] 本发明方法,具体步骤如下:

a. 大分子多齿配体的制备:将聚丙烯酸、巯基胺溶于 N, N' - 二甲基甲酰胺 DMF 中,再滴加 N, N' - 二环己基碳二亚胺 DCC 到 N, N' - 二甲基甲酰胺 DMF 溶液中;聚丙烯酸、巯基胺、N, N' - 二环己基碳二亚胺 DCC 的摩尔比为,羧酸基团:氨基:N, N' - 二环己基碳二亚胺 DCC = 25:(1~10):(1~10)。在 10~60℃下反应 1~12 h。以氯仿/丙酮 1:1~5:1 的混合溶剂沉降,得到作为配体的巯基化聚丙烯酸。

[0006] b. 镉源溶液的制备:将巯基化聚丙烯酸和作为镉源的镉盐、镉氧化物或者镉氢氧

化物溶于超纯水中,镉源、巯基化聚丙烯酸的摩尔比为, Cd^{2+} :巯基 = 1:(0.5~5),镉浓度在 0.005~0.1 mol/L 之间,调节溶液的 pH 值在 7~12 之间,制备成含有大分子多齿配体的镉源溶液。

[0007] c. 碲源溶液的制备:将摩尔比为 1.5:1~5:1 的硼氢化钠或硼氢化钾和碲粉置于超纯水中,在 0~30°C 下反应 5~25 小时,得到作为碲源的 NaHTe 或者 KHTe 水溶液。

[0008] d. CdTe 前体溶液制备:将步骤 b 制备的含有大分子多齿配体的 0.0005~0.1 mol/L 的镉源溶液装入反应容器中,用高纯氮气驱除溶液中的氧气,将步骤 c 中制备的碲源溶液注入,投料的摩尔比为, Cd^{2+} : HTe^- = 1:(0.1~0.5)。

[0009] e. CdTe 量子点的微波制备:将步骤 d 中制备好的 CdTe 前体溶液注入微波反应管中,在微波反应器中加热,得到不同发光波长(可见光区)的 CdTe 量子点溶液;微波加热条件:微波加热功率为 10~1000 瓦,加热时间 1~60 分钟,加热温度 50~160°C。

[0010] 本发明所述的巯基胺可以为巯基乙胺、巯基丙胺、巯基十一胺、半胱氨酸、半胱氨酸甲酯、半胱氨酸乙酯、半胱氨酸异丙酯中的一种,或其中一种的相应的盐酸盐,或其混合物。

[0011] 本发明所述的镉源是:氧化镉、氢氧化镉、氯化镉、溴化镉、碘化镉、硫酸镉、硝酸镉、碳酸镉、醋酸镉、高氯酸镉、氯酸镉、溴酸镉、碘酸镉以及它们的水合物;镉浓度在 10^{-5} ~ 10^{-1} M 的浓度范围内。

[0012] 本发明使用氯化镉等镉盐或者其氧化物、氢氧化物等无机物作为原料,利用巯基化聚丙烯酸作为配体,在微波辅助下制备了 CdTe 量子点。本方法制备 CdTe 量子点完全在水相中进行,原料易得,制备方便,易于操作,可以进行大规模制备。采用本方法制备的 CdTe 量子点粒径均一,分散性好,荧光量子产率高,生物相容性好,可以长时间稳定地保存。适用于对稳定性和生物相容性要求较高的生物体内标记与成像。

附图说明

[0013] 图 1 是本发明制备的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱图。

[0014] 图 2 是本发明制备的 CdTe 量子点的荧光光谱的时间演化谱图。

[0015] 图 3 是本发明以 PAA-SH 作为多齿配体生长的 CdTe 量子点的 TEM 图。

[0016] 图 4 是本发明以 PAA-SH 作为多齿配体生长的 CdTe 量子点的 HRTEM 图。

[0017] 图 5 是本发明以 PAA-SH 作为多齿配体生长的 CdTe 量子点的粉末 XRD 谱图。

[0018] 图 6 是本发明以 PAA-SH 作为多齿配体生长的不同发光波长的 CdTe 量子点的尺寸分布图。

具体实施方式

[0019] 为了更好地理解本发明的内容,下面将结合实施例和附图来进一步阐述本发明。本实施例以本发明的技术为基础实施,给出了详细的实施方式 and 操作步骤,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0020] 大分子多齿配体稳定的 CdTe 的微波辅助合成主要包括 5 个步骤:(a)大分子多齿配体的合成;(b)镉源的制备;(c)碲源的制备;(d) CdTe 前体的制备;(e) CdTe 量子点的微波辅助生长。

[0021] 实施例 1**(a) 配体的制备**

在 100 mL 烧瓶中加入 10 g 聚丙烯酸, 1.87 g 巯基乙胺, 50 mL DMF, 搅拌 1 小时, 将 5.16 g DCC 溶于 15 mL DMF, 缓慢滴加入烧瓶中, 50 min 加完。氮气鼓泡 30 分钟, 反应温度 50°C, 72 h 后减压除去大部分溶剂, 以氯仿 / 丙酮 = 3 : 1 混合溶剂反复沉降三次。产物以真空干燥, 保存在棕色瓶中并使用氮气保护。

[0022] (b) 镉源的制备

在 1L 两颈烧瓶中加入 CdCl_2 229 mg, 超纯水 1L, 巯基化聚丙烯酸 1440 mg, 加入 NaOH 溶液将溶液 pH 调节为 8, 可得 1.25 mmol/L 的镉源。

[0023] (c) 碲源的制备

在具有出气孔的小瓶中加入 95.7 mg Te 粉, 73 mg NaBH_4 , 3 mL 超纯水, 0°C 下反应 12 h, 可得 250 mmol/L 的碲源。

[0024] (d) CdTe 的前体溶液

在 1L 的 1.25 mmol/L 的镉源溶液通高纯氮气 30 min, 注入新鲜制备的碲源 1 mL。

[0025] (e) CdTe 量子点的微波辅助制备

将 CdTe 前体溶液进行微波加热, 反应条件如下: 加热功率 25 W, 加热温度 100°C, 加热时间 15 分钟。

[0026] 实施例 2**(a) 配体的制备**

在 100 mL 烧瓶中加入 10 g 聚丙烯酸, 2.25 g 巯基乙胺, 50 mL DMF, 搅拌 1 小时, 将 7.54 g DCC 溶于 15 mL DMF, 缓慢滴加入烧瓶中, 30 min 加完。氮气鼓泡 30 分钟, 反应温度 40°C, 72 h 后减压除去大部分溶剂, 以氯仿 / 丙酮 = 2 : 1 混合溶剂反复沉降三次。产物以真空干燥, 保存在棕色瓶中并使用氮气保护。

[0027] (b) 镉源的制备

在 150 mL 烧瓶中加入 CdCl_2 45.8 mg, 超纯水 100 mL, 巯基化聚丙烯酸 432 mg, 加入 NaOH 溶液将溶液 pH 调节为 9, 可得 2.5 mmol/L 的镉源。

[0028] (c) 碲源的制备

在具有出气孔的小瓶中加入 95.7 mg Te 粉, 73 mg NaBH_4 , 3 mL 超纯水, 0°C 下反应 24 h, 可得 250 mmol/L 的碲源。

[0029] (d) CdTe 的前体溶液

在 100 mL 的 2.5 mmol/L 的镉源溶液通高纯氮气 30 min, 注入新鲜制备的碲源 0.5 mL。

[0030] (e) CdTe 量子点的微波辅助制备

将 CdTe 前体溶液进行微波加热, 反应条件如下: 加热功率 50 W, 加热温度 110°C, 加热时间 15 分钟。

[0031] 实施例 3**(a) 配体的制备**

在 100 mL 烧瓶中加入 10 g 聚丙烯酸, 1.4 g 巯基乙胺, 50 mL DMF, 搅拌 1 小时, 将 3.6 g DCC 溶于 15 mL DMF, 缓慢滴加入烧瓶中, 50 min 加完。氮气鼓泡 30 分钟, 反应温度 40°C, 72 h 后减压除去大部分溶剂, 以氯仿 / 丙酮 = 4 : 1 混合溶剂沉降三次。产物以真空干燥,

保存在棕色瓶中并使用氮气保护。

[0032] (b) 镉源的制备

在 150 mL 烧瓶中加入 CdCl_2 45.8 mg, 超纯水 100 mL, 巯基化聚丙烯酸 210 mg, 加入 NaOH 溶液将溶液 pH 调节为 10, 可得 2.5 mmol/L 的镉源。

[0033] (c) 碲源的制备

在具有出气孔的小瓶中加入 95.7 mg Te 粉, 110.5 mg KBH_4 , 3 mL 超纯水, 0°C 下反应 20 h, 可得 250 mmol/L 的碲源。

[0034] (d) CdTe 的前体溶液

在 100 mL 的 2.5 mmol/L 的镉源溶液通高纯氮气 30 min, 注入新鲜制备的碲源 0.2 mL。

[0035] (e) CdTe 量子点的微波辅助制备

将 CdTe 前体溶液进行微波加热, 反应条件如下: 加热功率 70 W, 加热温度 120°C , 加热时间 5 分钟。

[0036] 实施例 4

(a) 配体的制备

在 100 mL 烧瓶中加入 10 g 聚丙烯酸, 0.8 g 巯基乙胺, 40 mL DMF, 搅拌 1 小时, 将 2.06 g DCC 溶于 10 mL DMF, 缓慢滴加入烧瓶中, 50 min 加完。氮气鼓泡 30 分钟, 反应温度 40°C , 72 h 后减压除去大部分溶剂, 以氯仿 / 丙酮 = 3 : 1 混合溶剂反复沉降三次。产物以真空干燥, 保存在棕色瓶中并使用氮气保护。

[0037] (b) 镉源的制备

在 150 mL 烧瓶中加入 CdCl_2 22.9 mg, 超纯水 100 mL, 巯基化聚丙烯酸 180 mg, 加入 NaOH 溶液将溶液 pH 调节为 11, 可得 1.25 mmol/L 的镉源。

[0038] (c) 碲源的制备

在具有出气孔的小瓶中加入 95.7 mg Te 粉, 110.5 mg KBH_4 , 3 mL 超纯水, 5°C 下反应 15 h, 可得 250 mmol/L 的碲源。

[0039] (d) CdTe 的前体溶液

在 100 mL 的 1.25 mmol/L 的镉源溶液通高纯氮气 30 min, 注入新鲜制备的碲源 0.2 mL。

[0040] (e) CdTe 量子点的微波辅助制备

将 CdTe 前体溶液进行微波加热, 反应条件如下: 加热功率 100 W, 加热温度 150°C , 加热时间 5 分钟。

[0041] 按照本发明所述方法, 通过改变反应的 pH 值、微波加热的温度和时间以及微波功率, 可以得到具有不同发射波长的 CdTe 量子点。

[0042] 附图 1-6 的内容说明:

采用发明的方法, 由图 1 和 2 可见, 在微波反应温度为 130°C , pH=12 条件下, 在不同加热时间时制备的 CdTe 量子点的紫外 - 可见吸收光谱和荧光光谱, 随着反应时间的延长可见量子点的吸收峰和发射峰均有明显的红移现象, 表明 CdTe 量子点产物的尺寸随反应时间的延长而增大。

[0043] 采用本发明的方法, 由图 3 和 4 所示, 在微波反应温度为 130°C , pH=12 条件下, 制备得到的 CdTe 量子点的透射电镜和高分辨率透射电镜照片。由图可见, 制备得到的 CdTe

量子点产物具有良好的分散性,颗粒尺寸均一,晶格条纹明显,量子点的结晶性能好。

[0044] 采用本发明的方法,由图 5 所示,在微波反应温度为 130°C, pH=12 条件下,制备得到的 CdTe 量子点产物的 X 射线衍射谱图。从图中可见,产物在(111)、(220)和(311)晶面有特征峰,符合 CdTe 的晶型结构,表明 CdTe 量子点产物为立方结构。

[0045] 采用本发明的方法,由图 6 可见,在微波反应温度为 130°C, pH=12 条件下,制备得到的 CdTe 量子点的动态光散射表征,结果表明具有不同发光波长(红光、橙光、绿光)量子点的尺寸均在 10 nm 左右,量子点的尺寸分布均一。

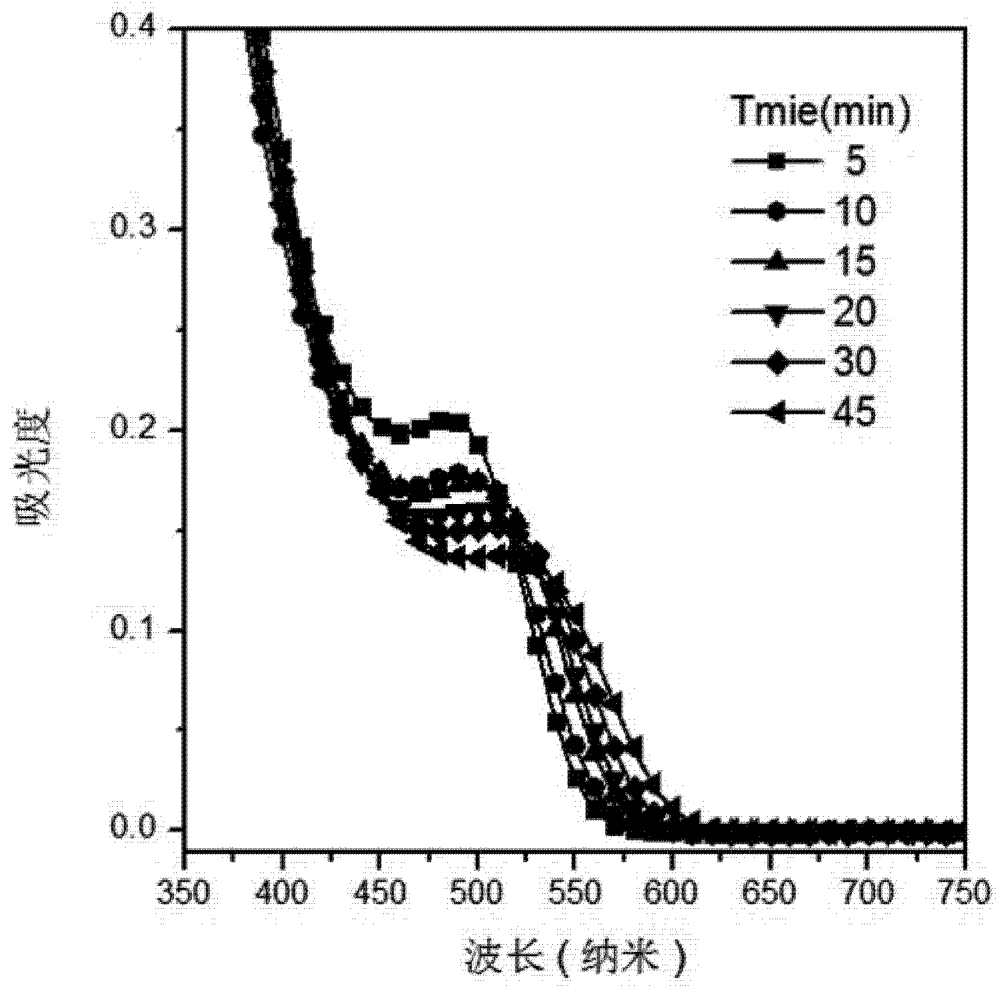


图 1

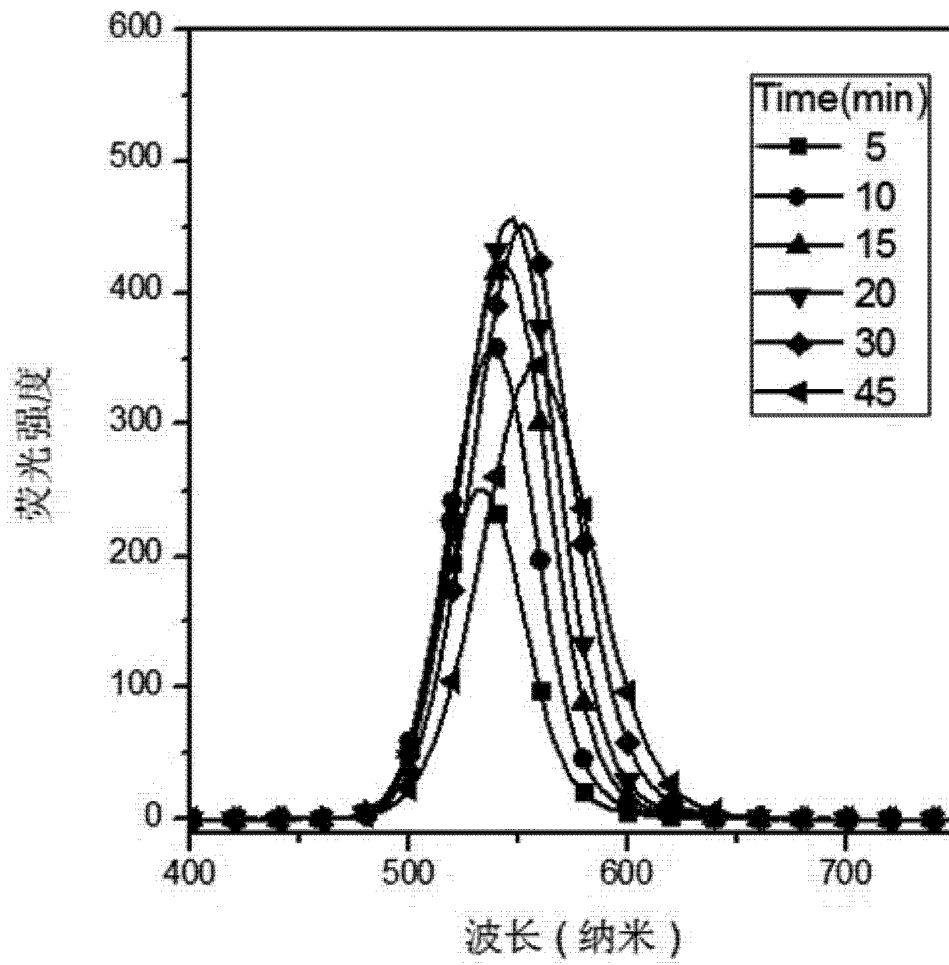


图 2

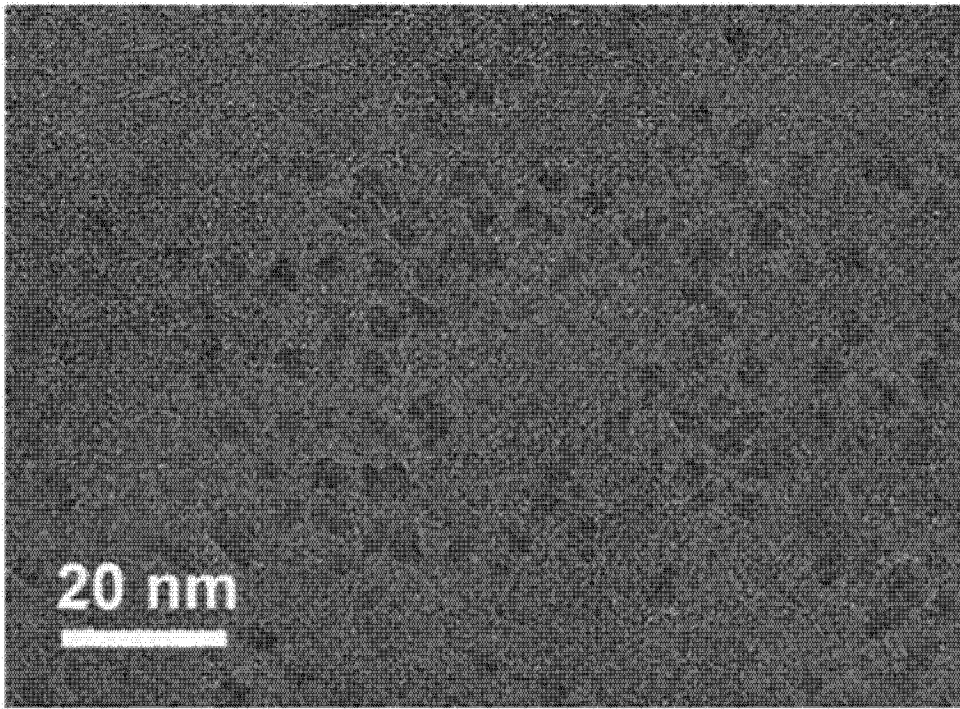


图 3

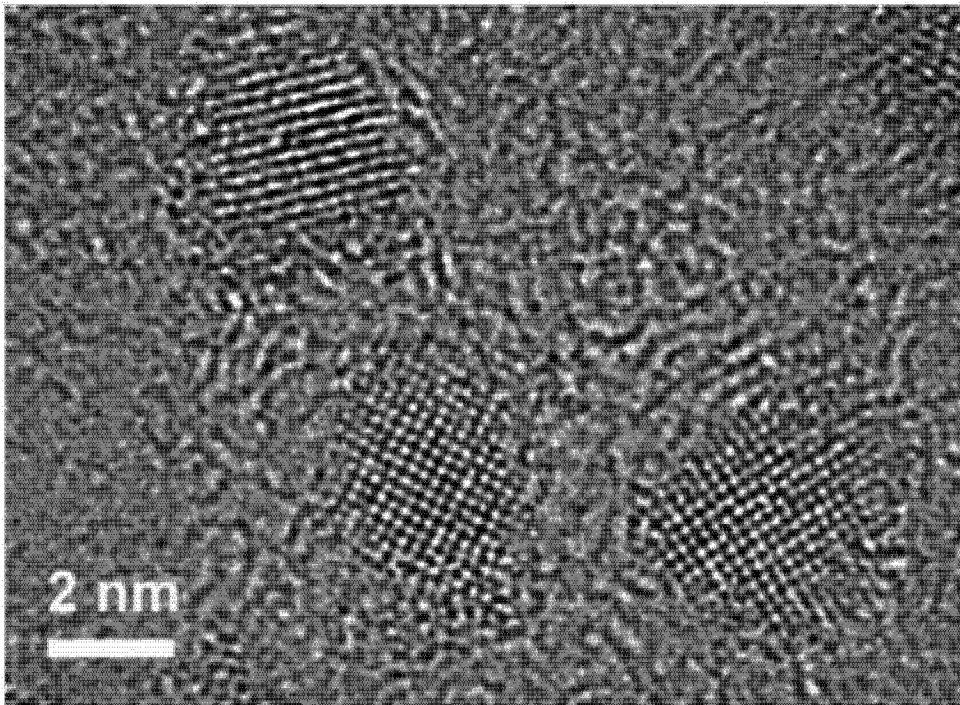


图 4

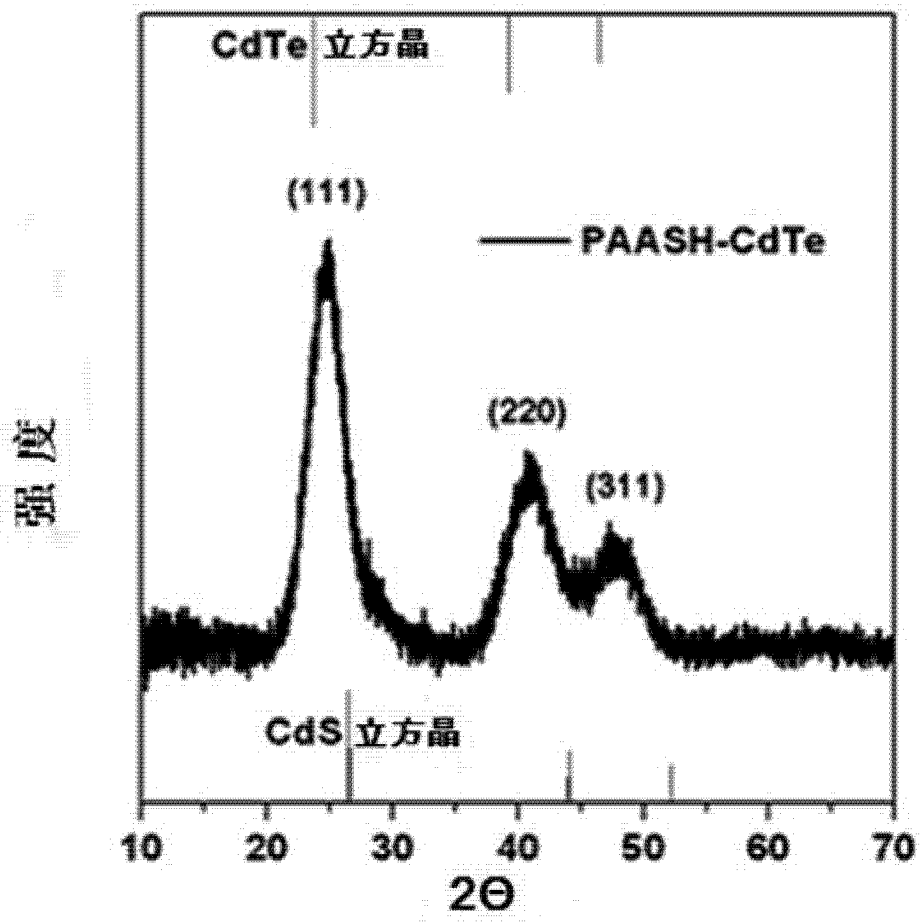


图 5

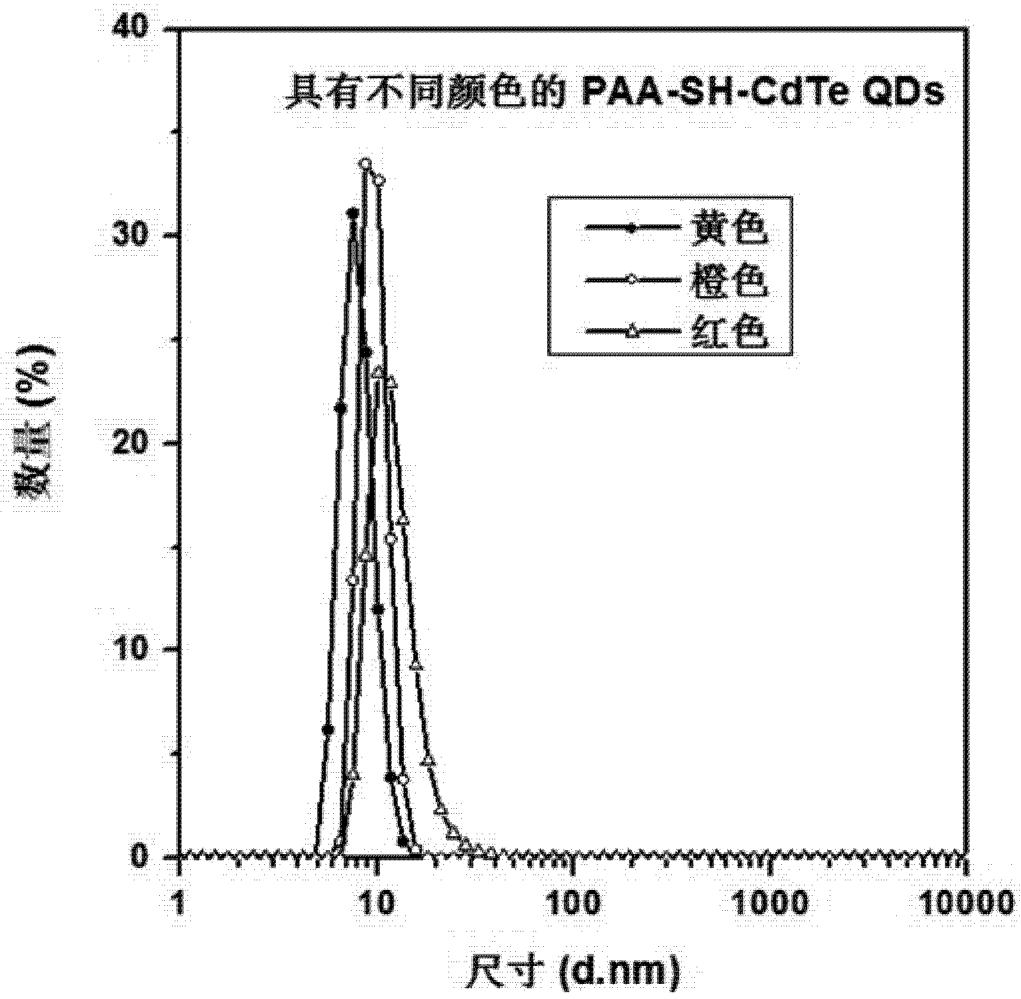


图 6