

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016617.3

[43] 公开日 2006年9月13日

[11] 公开号 CN 1831081A

[22] 申请日 2005.3.9

[21] 申请号 200510016617.3

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 曾庆辉 孔祥贵 刘瑞麟 张友林

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

低毒性 CdSe/ZnSe 核壳量子点的制备方法

[57] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，是一种低毒性 CdSe/ZnSe 核壳量子点的制备方法。首先用 CdO、硬脂酸和十八碳烯，在氮气存在的条件下制得镉的前驱体溶液；用硒粉、三正辛基膦和十八碳烯在密封容器中，制得硒的储备液；将硬脂酸锌溶于 4ml 甲苯中，制得锌的储备液；向镉的前驱体溶液中加入氧化三正辛基膦和十六烷基胺，在氮气存在的条件下将硒的储备液快速注入、降温，制得 CdSe 量子点；加入硬脂酸锌的储备液，最后冷却至 30 ~ 50℃，制得 CdSe/ZnSe 核壳量子点。本发明操作简单、成本较低且合成了高效的量子点。量子产率由包覆前的 2 ~ 10% 提高到包覆后的 60% 以上。

1、一种低毒性 CdSe / ZnSe 核壳量子点的制备方法，其特征是：

1) 将 CdO、硬脂酸和十八碳烯加入到三颈瓶中，加入的 CdO、硬脂酸和十八碳烯的重量百分比分别为 1.13~1.26%、10.3~11.2%和 87.6~88.5%，在氮气存在的条件下搅拌加热到 180~200℃，保持 3—5 分钟，然后降至室温，制得镉的前驱体溶液；

2) 将硒粉、三正辛基膦和十八碳烯密封在青霉素瓶中，重量百分比分别为 3.1~6.2%、31.9~35.3%和 59.3~64.9%，超声 20~60 分钟，直至硒粉全部溶解，制得硒的储备液；

3) 将硬脂酸锌溶于 4ml 甲苯中，重量百分比为 8.1~12.1%，在 60℃ 水浴中保持 10 分钟，制得锌的储备液；

4) 向镉的前驱体溶液中加入重量百分比为 13.52~14.77%氧化三正辛基膦和 34.2~36.2%的十六烷基胺，在氮气存在的条件下快速搅拌并加热到 260~280℃后立即将硒的储备液快速注入，降温到 180~200℃，保持 1~10 分钟，取样即为 CdSe 量子点；

5) 以 0.1ml/min 的速度向 4) 步溶液中加入硬脂酸锌的储备液，最后冷却至 30~50℃，即制得 CdSe/ZnSe 核壳量子点。

2、根据权利要求 1 所述的低毒性 CdSe / ZnSe 核壳量子点的制备方法，其特征是加入氯仿后用丙酮(或甲醇)沉化、离心 2~3 次后收集沉淀，再溶解于氯仿中即可得到 CdSe 和 CdSe/ZnSe 量子点的强荧光透明溶液。

3、根据权利要求 1 的所述的低毒性 CdSe / ZnSe 核壳量子点的制备方法，其特征是：

1) 青霉素瓶中称取硒粉 0.079g、重量百分比为 3.33%，加入 1ml 三正辛基膦、重量百分比 33.55%，以及 2ml 十八碳烯、重量百分比为 63.12%，密封后超声 30 分钟使硒粉全部溶解，制得硒的储备液；

2) 青霉素瓶中称取硬脂酸锌 0.318g、重量百分比为 8.4%，加入 4ml

甲苯, 在 60°C 水浴中保持 10 分钟, 制得锌的储备液;

3) 称 Cd 0.0256g、重量百分比为 0.6%, 硬脂酸 0.228g、重量百分比为 5.37%, 及 2.4ml 十八碳烯、重量百分比为 44.6%, 放入三颈瓶内, 充氮气, 加热到 200°C, 保持 5 分钟, 直至溶液为无色透明溶液; 然后降温至室温, 制得镉的前驱体; 加入十六烷基胺 1.5g、重量百分比为 35.3%, 氧化三正辛基膦 0.6g、重量百分比为 14.13%, 加热搅拌到 280°C 后立即注入硒的储备液, 再降温至 180°C, 持续 5 分钟, 取样即为 CdSe 量子点;

4) 以 0.1ml/min 的速度向 3) 步溶液中注入锌的储备液, 最后降温至 50°C 即可制得 CdSe / ZnSe 核壳量子点。

4、根据权利要求 3 所述的低毒性 CdSe / ZnSe 核壳量子点的制备方法, 其特征是: 在步骤 3) 中产物加入 5ml 氯仿, 再加入 30ml 丙酮(或甲醇)以 5000r/min 转速离心 10 分钟, 收集沉淀, 用氯仿分散溶解即可得到 CdSe 和 CdSe / ZnSe 量子点的透明溶液。

低毒性 CdSe / ZnSe 核壳量子点的制备方法

技术领域

本发明属于发光材料技术领域,涉及荧光纳米材料,是一种半导体 CdSe / ZnSe 核壳纳米材料的制备方法。本发明采用十八碳烯 (ODE) 的高温有机溶剂,制备了高效低毒性的 CdSe / ZnSe 核壳量子点。

背景技术

近年来,用各种方法制成了半导体宽禁带的 II-VI 族量子点材料,它们在光电器件方面展示出诱人的应用前景,如制成光发射二极管、量子点激光器、生物探针以及光转换器或调制器等。自从 1998 年 Nie 等在《Science》上的有关 CdSe 量子点的报道以来,II-VI、III-V 族半导体纳米材料 (CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, InP, GaAs 等) 就极大的引起了国内外学者的高度重视,在材料的制备上也得到了突飞猛进的喜人成绩。现今的高量子效率的 CdSe 半导体纳米材料具有量子尺寸效应、量子限域效应、高荧光效率、发射谱线窄、激发谱线连续分布等优点,经过更宽的禁带宽度的材料的包覆后 (CdS、ZnS、ZnSe),量子产率又得到了进一步的提高。

随着量子点的不断的被重视,材料的安全性和有效性逐渐被提上了日程,即不仅要求量子点有好的稳定性、单分散性及高效荧光特性以外,还要求其低成本性和低毒性。所以量子点的制备一直以来都是国内外的研究热点。Qu L. H. 等用 CdO、Cd (Ac)₂、CdCO₃ 等镉的弱酸盐和硒粉作原料,用氧化三正辛基磷 (TOPO)、十六烷基胺 (HDA)、硬脂酸作溶剂合成了性能优良的 II-VI 量子点,但是由于氧化三正辛基磷的强烈的毒性以及量子点的不稳定、表面缺陷大等原因严重影响了其安全性及其量子产率。

发明内容

为了解决现有技术存在的缺陷,本发明利用高温有机溶剂通过制备先驱体溶液、硒的储备液、锌的储备液等过程,目的是提供一种低毒性

CdSe/ZnSe 核壳量子点的制备方法。该方法原料安全，价格低廉，操作简单且实验成本较低。

本发明包括如下步骤：

1、制备前驱体溶液。将 CdO、硬脂酸和十八碳烯加入到容器中，如三颈瓶中。加入 CdO、硬脂酸和十八碳烯的量，按重量百分比计量分别为 1.13~1.26%、10.3~11.2%和 87.6~88.5%。在氮气存在的条件下搅拌加热到 180~200℃，保持 3~5 分钟，然后降至室温，制得镉的前驱体，即硬脂酸镉溶液。

2、制备硒的储备液。将硒粉、三正辛基磷和十八碳烯密封在容器中，如青霉素瓶中。加入硒粉、三正辛基磷和十八碳烯的量，按重量百分比计量分别为 3.1~6.2%、31.9~35.3%和 59.3~64.9%。在密封容器中超声 20~60 分钟，直至硒粉全部溶解，制得硒的储备液，即硒化三正辛基磷(TOPSe)溶液。

3、制备锌的储备液。将硬脂酸锌溶于 4ml 甲苯中，硬脂酸锌的重量百分比为 8.1~12.1%，在 60℃水浴中保持 10 分钟，制得硬脂酸锌的储备液。

4、向镉的前驱体溶液中加入氧化三正辛基磷和十六烷基胺，加入氧化三正辛基磷重量百分比为 13.52~14.77%，加入十六烷基胺重量百分比为 34.2~36.2%。在氮气存在的条件下快速搅拌并加热到 260~280℃后立即将硒的储备液快速注入，降温到 180~200℃，保持 1~10 分钟，取样即为 CdSe 量子点，随着时间的增长，粒子的粒径会不断长大。

5、以 0.1ml/min 的速度向 4 步溶液中加入硬脂酸锌的储备液，最后冷却至 30~50℃，即可完成壳的包覆，制得 CdSe/ZnSe 核壳量子点。

将上述所得的溶液与 3~5ml 氯仿互溶，然后用丙酮(或甲醇)沉化 2~3 次，离心收集沉淀，再溶解于氯仿即可得到 CdSe 和 CdSe/ZnSe 量子点的强荧光透明溶液。

本发明针对现有技术中量子点制备方法的严重缺陷，用十八碳烯代替了氧化三正辛基磷的高温有机溶剂和十六烷基胺的助溶剂的作用，降低了

因为溶剂带来的毒性，在相对温和、安全的条件下制备了不同粒径的尺寸分布均匀的 CdSe/ZnSe 量子点。采用本发明，原料安全，价格低廉，操作简便，实验成本低且产物荧光效率高。透射电镜，紫外、可见吸收光谱，荧光发射光谱等方法表征结果表明，产物有好的单分散性，荧光效率高。可应用于光发射二极管、量子点激光器以及生物探针等。

附图说明

图 1 为 3.2nm CdSe 和 4.3nmCdSe / ZnSe 量子点的吸收光谱；其中 a 为 CdSe 的吸收光谱，b 为和 CdSe / ZnSe 的吸收光谱；

图 2 为 3.2nm CdSe 和 4.3nmCdSe / ZnSe 量子点的荧光发射光谱光谱；其中 c 为 CdSe 的荧光发射光谱光谱，d 为和 CdSe / ZnSe 的荧光发射光谱光谱。

具体实施方式

实施例

1、称取硒粉 0.079g、重量百分比为 3.33%，放入青霉素瓶中，加入 1ml 三正辛基磷、重量百分比为 33.55%，以及 2ml 十八碳烯、重量百分比为 63.12%，密封后超声 30 分钟左右使硒粉全部溶解，制得硒的储备液。

2、称取硬脂酸锌 0.318g、重量百分比为 8.4%，放入青霉素瓶中，加入 4ml 甲苯，在 60℃水浴中保持 10 分钟，制得锌的储备液。

3、称取 CdO 为 0.0256g、重量百分比为 0.6%，硬脂酸为 0.228g、重量百分比为 5.37%，及 2.4ml 十八碳烯、重量百分比为 44.6%，放入三颈瓶内，磁力搅拌的同时充氮气，用加热套加热到 200℃，保持 5 分钟，直至溶液为无色透明溶液；然后自然降温至室温。制得镉的前驱体。加入十六烷基胺 1.5g、重量百分比为 35.3%，氧化三正辛基磷 0.6g、重量百分比为 14.13%，加热搅拌到 280℃后立即注入硒的储备液，然后快速降温至 180℃，持续 5 分钟，取样即为 CdSe 量子点。

4、以 0.1ml/min 的速度向 3 步溶液中注入硬脂酸锌的储备液，最后降温至 50℃即可制得 CdSe / ZnSe 核壳量子点。

5、将步骤 3、4 中的产物放入离心管中并加入 5ml 氯仿,再加入 30ml 丙酮(或甲醇)离心 10 分钟 (5000r/min),弃上清液,收集沉淀,重复该步骤 2~3 次最后将沉淀用氯仿分散溶解即可得到 CdSe 和 CdSe / ZnSe 量子点的透明溶液。

CdSe 量子点和 CdSe / ZnSe 核壳量子点的吸收(图 1)和发射(图 2)光谱见附图。

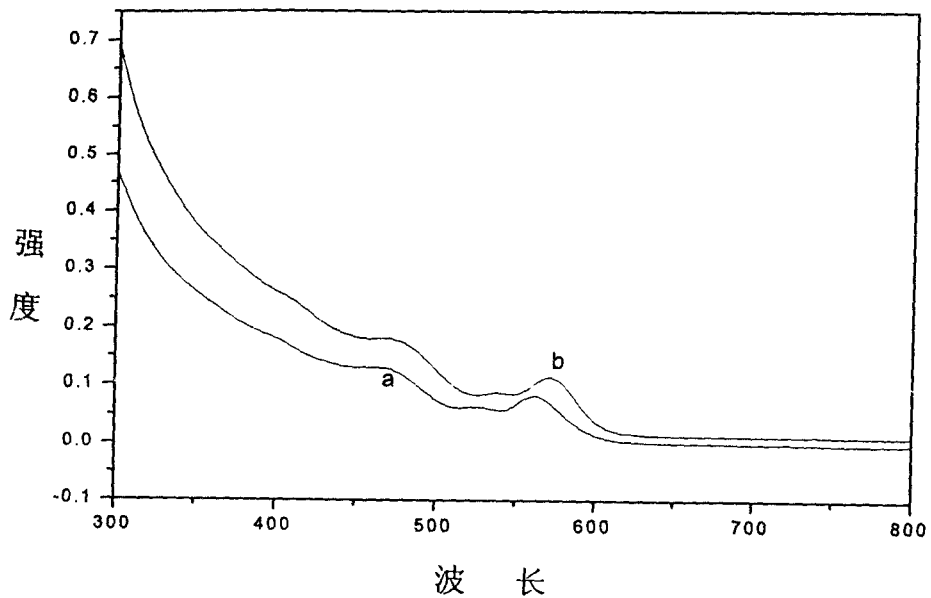


图 1

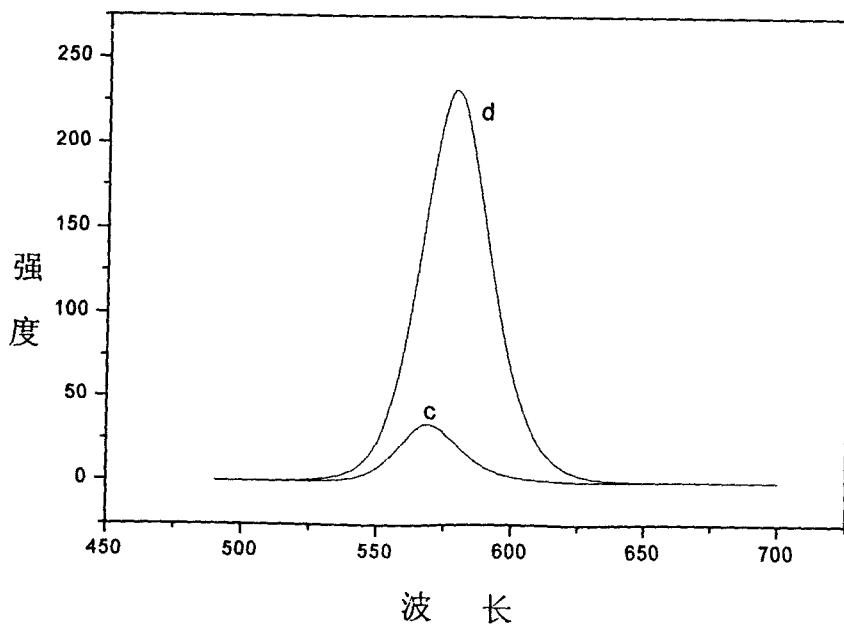


图 2