

[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 200510016794.1

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1865394A

[22] 申请日 2005.5.18

[21] 申请号 200510016794.1

[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  
孙雅娟

[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 3 页

## [54] 发明名称

低毒性 ZnSe 蓝紫光量子点的制备方法

## [57] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，是一种低毒性 ZnSe 量子点的制备方法。首先用 ZnO、硬脂酸和十八碳烯，在氮气存在的条件下制得锌的前驱体溶液；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；向锌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 ZnSe 量子点。本发明操作简单、成本较低且合成了蓝紫光量子点。

1、一种低毒性 ZnSe 蓝紫光量子点的制备方法，其特征是：

1) 将 ZnO、硬脂酸和十八碳烯加入到三颈瓶中，加入的 ZnO、硬脂酸和十八碳烯的重量百分比分别为 0.7~0.8%、10.1~10.4%和 88.8~89.2%，在氮气存在的条件下搅拌加热到 150~160℃，保持 3—5 分钟，然后降至室温，制得锌的前驱体溶液；

2) 将硒粉、三正辛基磷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) 向锌的前驱体溶液中加入重量百分比为 13.52~14.21%氧化三正辛基磷和 34.2~35.2%的十六烷基胺，在氮气存在的条件下快速搅拌并加热到 280~300℃后立即将硒的储备液快速注入，降温到 260~280℃，保持 1~10 分钟，取样即为 ZnSe 量子点。

2、根据权利要求 1 所述的低毒性 ZnSe 蓝紫光量子点的制备方法，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 ZnSe 量子点的荧光透明溶液。

3、根据权利要求 1 的所述的低毒性 ZnSe 蓝紫光量子点的制备方法，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 三正辛基磷、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) 称 ZnO 0.0163g、重量百分比为 0.73%，硬脂酸 0.228g、重量百分比为 10.25%，及 2.5ml 十八碳烯、重量百分比为 89.02%，放入三颈瓶内，充氮气，加热到 160℃，保持 5 分钟，直至溶液为无色透明溶液；然后降温至室温，制得锌的前驱体；

3) 向锌的前驱体中加入十六烷基胺 1.5g、重量百分比为 34.7%，氧

化三正辛基磷 0.6g、重量百分比为 13.88%，加热搅拌到 300℃后立即注入硒的储备液，再降温至 260℃，持续 5 分钟，取样即为 ZnSe 量子点。

4、根据权利要求 3 所述的低毒性 ZnSe 蓝紫光量子点的制备方法，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蓝紫光 ZnSe 量子点的透明溶液。

## 低毒性 ZnSe 蓝紫光量子点的制备方法

### 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，是一种半导体蓝紫光 ZnSe 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，制备了低毒性的 ZnSe 蓝紫光量子点。

### 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，然而由于 CdSe 本身的禁带宽度(1.74eV)的限制导致其只能合成绿、黄和红色荧光的量子点，很难合成更短的发光波长的纳米材料；又由于 ZnSe 的禁带宽度(2.58 eV)远远大于 CdSe, 所以更适合于合成短波长的蓝紫光溶胶纳米材料。

### 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锌的前驱体溶液、硒的储备液等过程，目的是提供一种低毒性 ZnSe 蓝紫光量子点的制备方法。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 ZnO、硬脂酸和十八碳烯加入到容器中，如三颈瓶中。加入 ZnO、硬脂酸和十八碳烯的量，按重量百分比计量分别为 0.7~0.8%、10.1~10.4%和 88.8~89.2%。在氮气存在的条件下搅拌加热到 150~

160℃, 保持 3—5 分钟, 然后降至室温, 制得锌的前驱体, 即硬脂酸锌溶液。

2、制备硒的储备液。将硒粉、三正辛基膦和十八碳烯密封在容器中, 如青霉素瓶中。加入硒粉、三正辛基膦和十八碳烯的量, 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, 即硒化三正辛基膦(TOPSe)溶液。

3、向锌的前驱体溶液中加入氧化三正辛基膦和十六烷基胺, 加入氧化三正辛基膦重量百分比为 13.52~14.21%, 加入十六烷基胺重量百分比为 34.2~35.2%。在氮气存在的条件下快速搅拌并加热到 300℃后立即将硒的储备液快速注入, 降温到 260~280℃, 保持 1~10 分钟, 取样即为 ZnSe 量子点, 随着时间的增长, 粒子的粒径会不断长大。

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 ZnSe 量子点的荧光透明溶液。

本发明针对现有技术中对短波长量子点制备方法的严重缺陷, 用氧化锌作原料, 用十八碳烯作高温有机溶剂, 在相对温和、安全的条件下制备了尺寸分布均匀的蓝紫光 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。紫外、可见吸收光谱, 荧光发射光谱等方法的表征结果表明, 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。

## 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 三正辛基膦、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 ZnO 为 0.0163g、重量百分比为 0.73%, 硬脂酸 0.228g、重量百分比为 10.25%, 及 2.5ml 十八碳烯、重量百分比为 89.02%, 放入三颈瓶内, 磁力搅拌的同时充氮气, 用加热套加热到 160℃, 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，制得锌的前驱体。

3、向步骤 2 种加入十六烷基胺 1.5g、重量百分比为 34.7%，氧化三正辛基磷 0.6g、重量百分比为 13.88%，加热搅拌到 300℃后立即注入硒的储备液，然后快速降温至 260℃，持续 5 分钟，取样即为 ZnSe 量子点。

4、将步骤 3 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 ZnSe 量子点的透明溶液。