



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101235284 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200810070625. X

任天令等. “II - VI族半导体研究概况”. 《物理》. 1996, 第 25 卷 (第 11 期), 662-665.

(22) 申请日 2008. 02. 04

审查员 肖鹏

(73) 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 陈曦 王旭东 林志杰

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C09K 11/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1306067 A, 2001. 08. 01, 全文.

WO 2003057773 A1, 2003. 07. 17, 全文.

CN 1523076 A, 2004. 08. 25, 全文.

CN 1301277 A, 2001. 06. 27, 全文.

CN 1577906 A, 2005. 02. 09, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

溶胶 - 凝胶固定水溶性量子点的方法

(57) 摘要

溶胶 - 凝胶固定水溶性量子点的方法, 涉及一种半导体纳米粒子。提供一种操作简单, 能快速有效地在实现水溶性量子点的固定并保持量子点的发光特性的溶胶 - 凝胶固定水溶性量子点的方法。将 3-氨基丙基 - 三甲氧基硅烷和甲醇混匀得混合液 A; 将 CdCl₂ 和巯基乙酸混匀, 用 NaOH 调节溶液 pH 得离子溶液 B; 取混合液 A 置于容器中加入超纯水, 搅拌使 3-氨基丙基 - 三甲氧基硅烷水解得混合液 C; 将盛有混合液 C 的容器封口, 在封口膜上穿孔, 将盛有混合液 B 的容器恒温; 取出盛有混合液 B 的容器, 加入水溶性量子点和离子溶液 B 得混合液 D; 将盛有混合液 C 的容器恒温后, 即得固定有水溶性量子点的凝胶膜。

1. 溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷和甲醇混匀,得混合液 A,按摩尔比 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷与甲醇的比例为 1 : 45 ~ 55 ;

2) 将 CdCl_2 和巯基乙酸混匀,用 NaOH 调节溶液 pH 至 11 ~ 13,得到离子溶液 B 备用,按摩尔比, CdCl_2 和巯基乙酸的比例为 1 : 2 ~ 2.6 ;

3) 取混合液 A 置于容器中,再加入超纯水,搅拌,使 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷水解,得混合液 C,按体积比,混合液 A 与超纯水的比例为 5 : 1 ;

4) 将盛有混合液 C 的容器封口,在封口膜上穿孔,以利于甲醇挥发,将盛有混合液 C 的容器置于 28 ~ 35°C 恒温箱中恒温 45 ~ 55h ;

5) 取出盛有混合液 C 的容器,加入浓度为 $10^{-5}\text{mol/L} \sim 10^{-3}\text{mol/L}$ 水溶性量子点的水溶液和离子溶液 B,得混合液 D,按体积比,水溶性量子点与离子溶液 B 的比例为 1 : 0.25 ~ 0.35 ;

6) 将盛有混合液 D 的容器置于 28 ~ 35°C 恒温箱中恒温后,即得到固定有水溶性量子点的凝胶膜。

2. 如权利要求 1 所述的溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法,其特征在于按摩尔比, 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷与甲醇的比例为 1 : 50。

3. 如权利要求 1 所述的溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法,其特征在于按摩尔比, CdCl_2 和巯基乙酸的比例为 1 : 2.4。

4. 如权利要求 1 所述的溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法,其特征在于容器为聚四氟乙烯容器。

5. 如权利要求 1 所述的溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法,其特征在于超纯水的电阻为 18.2M Ω 。

6. 如权利要求 1 所述的溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法,其特征在于在步骤 4) 中,恒温的时间为 45 ~ 55h。

7. 如权利要求 1 所述的溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法,其特征在于在步骤 6) 中,恒温的时间为 18 ~ 24h。

溶胶 - 凝胶固定水溶性量子点的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种半导体纳米粒子(量子点),尤其是涉及一种溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法。

背景技术

[0002] 半导体纳米粒子又称量子点(Quantum Dots, QDs),主要是由 II-VI 族元素(如 CdSe, CdTe, CdS, ZnSe 等)和 III-V 族元素(如 InP, InAs 等)组成的纳米晶体,目前研究较多的主要是 CdX(X = S, Se, Te)。由于量子点粒径小,电子和空穴被量子限域,连续能带变成具有分子特性的分立能级结构,因此光学行为与一些有机分子(如:多环芳烃)相似,可以发射荧光。量子点具有激发谱带宽、发射谱带窄(半峰宽小于 40nm)、荧光发射峰的波长可通过其尺寸大小来调节、光稳定性好、量子产率较高和具有可修饰的表面等特性,近年来受到了研究者的广泛关注。

[0003] 1993 年, Murray 等人(Murray et al. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115 :8706-8715)首次采用二甲基镉作为前驱体,以三辛基氧化磷(TOPO)及三辛基磷(TOP)作配体在高温下成功地合成了单分散 CdSe 纳米晶。由于二甲基镉是一种易爆炸的剧毒物质,并且价格昂贵,因此 CdSe 的应用和深入研究受到了很大的限制。从 1998 年开始, Peng 等人(Xiaogang Peng et al. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120 :5343-5344)对合成方法做了较大改进,他们发现二甲基镉并不是唯一的 Cd 源,以 CdO、Cd(AC)₂、Cd(ClO₄)₂ 为原料都可以制备出高质量的 CdSe 纳米晶,这些研究工作对量子点的合成和深入研究起到重要的推动作用。但是,有机相合成量子点需要较苛刻的实验条件,实验中所需的药品昂贵,合成需要在高温下进行,具有一定的危险性,而且合成的量子点不溶于水,不具有生物相容性。2004 年 Bao 等人(Haobo Bao et al. Chem. Mater. 2004, 16 :3853-3859)成功地在水相合成了高质量的 CdTe/CdS 核/壳结构的量子点,其量子产率可高达 85%,并且合成方法简单、安全,成功地解决了量子点的生物相容性问题。

[0004] 量子点合成方法的改进促进了量子点的应用,特别是其在光电子学等领域有着广泛的应用前景。水相合成的量子点在室温空气中容易发生团聚,其稳定性不够好,限制了水溶性量子点的应用。2001 年, Mulvany 等人(Selvan et al. Adv. Mater. 2001, 13 :985-988)的工作迈出了将量子点固定在玻璃基质中的重要一步,但是固定后的量子点具有较低的发光效率(约 10%),而且其荧光强度在一天之内降低了将近一半,说明量子点没有被稳定地固定于玻璃基质中。Gerion 等人(Gerion et al. J. Phys. Chem. B 2001, 105 :8861-8871)成功地将 CdSe 量子点固定在硅纳米颗粒中,其发光效率高达 18%,但是他们使用的方法过于复杂,操作较为繁琐。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种操作简单,能快速有效地在实现水溶性量子点的固定并保持量子点的发光特性的溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法。

[0006] 溶胶-凝胶固定水溶性量子点的方法

[0007] 本发明包括以下步骤：

[0008] 1) 将 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 和甲醇混匀, 得混合液 A, 按摩尔比 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 与甲醇的比例为 1 : (45 ~ 55) ;

[0009] 2) 将 CdCl_2 和巯基乙酸混匀, 用 NaOH 调节溶液 pH 至 11 ~ 13, 得到离子溶液 B 备用, 按摩尔比, CdCl_2 和巯基乙酸的比例为 1 : (2 ~ 2.6) ;

[0010] 3) 取混合液 A 置于容器中, 再加入超纯水, 搅拌, 使 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷水解, 得混合液 C ;按体积比, 混合液 A 与超纯水的比例为 5 : 1 ;

[0011] 4) 将盛有混合液 C 的容器封口, 在封口膜上穿孔, 以利于甲醇挥发, 将盛有混合液 B 的容器置于 28 ~ 35°C 恒温箱中恒温 45 ~ 55h ;

[0012] 5) 取出盛有混合液 B 的容器, 加入浓度为 10^{-5}mol/L ~ 10^{-3}mol/L 的水溶性量子点和离子溶液 B, 得混合液 D ;按体积比, 水溶性量子点与离子溶液 B 的比例为 1 : (0.25 ~ 0.35) ;

[0013] 6) 将盛有混合液 C 的容器置于 28 ~ 35°C 恒温箱中恒温后, 即可得到固定有水溶性量子点的凝胶膜。

[0014] 按摩尔比, 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 与甲醇的比例最好为 1 : 50。

[0015] 按摩尔比, CdCl_2 和巯基乙酸的比例最好为 1 : 2.4。

[0016] 容器最好采用聚四氟乙烯容器。超纯水的电阻可为 18.2M Ω 。

[0017] 在步骤 4) 中, 恒温的时间最好为 45 ~ 55h。

[0018] 在步骤 6) 中, 恒温的时间最好为 18 ~ 24h。

[0019] 本发明通过固定条件的优化, 采用 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APS) 作为包埋量子点的前驱体, APS 分子结构中带有 $-\text{NH}_2$, 而巯基乙酸 (TGA) 或巯基丙酸 (MPA) 等做配体形成的水溶性量子点表面带有 $-\text{COOH}$, 由于 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 之间的相互作用, 可以很好地稳定量子点, 使得包埋量子点后形成的凝胶膜均匀、透明、并具有良好的光学特性和稳定性。因此制备的凝胶膜具有很好的光学通透性, 制备的凝胶膜均匀, 与玻璃、光纤等载体有较好的粘合作用 ;本发明最大限度地保持了水溶性量子点的发光特性 ;固定后的量子点发射峰狭窄而对称, 发光效率高。固定后的量子点在空气中有较好的稳定性, 能长期保存。

具体实施方式

[0020] 以下实施实例将对本发明作进一步的说明。

[0021] 实施例 1

[0022] 将 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 和甲醇按摩尔比 1 : 45 混匀, 取 10mL 混合液置于 50mL (直径 4.5cm) 的聚四氟乙烯烧杯中, 加入 2mL 超纯水 (电阻 18.2M Ω), 于室温下搅拌 1h 以加速 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷的水解 ;使用 PARAFILM 封口膜将聚四氟乙烯烧杯封口, 在封口膜上穿几个小孔, 以利于甲醇挥发, 然后将该聚四氟乙烯烧杯置于 28°C 恒温箱中 55h ;取出聚四氟乙烯烧杯, 加入 1mL 浓度为 $2 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的巯基乙酸稳定的水溶性 CdTe 量子点和 0.3mL 离子溶液 (取 2.5mL 0.8mol/L 的 CdCl_2 溶液于 100mL 容量瓶中, 加入 60mL 超纯水, 再加入 0.29mL 巯基乙酸, 然后使用 1.0mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 至 11, 定容至 100mL, 得离子溶液) ;再次将聚四氟乙烯烧杯置于 28°C 恒温箱中 24h 后, 即可得到透明

的、固定有水溶性量子点的凝胶膜。

[0023] 实施例 2

[0024] 将 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 和甲醇按摩尔比 1 : 48 混匀,取 10mL 混合液置于 50mL (直径 4.5cm) 的聚四氟乙烯烧杯中,加入 2mL 超纯水 (电阻 18.2M Ω),于室温下搅拌 1h 以加速 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷的水解;使用 PARAFILM 封口膜将聚四氟乙烯烧杯封口,在封口膜上穿几个小孔,以利于甲醇挥发,然后将该聚四氟乙烯烧杯置于 30 $^{\circ}$ C 恒温箱中 50h;取出聚四氟乙烯烧杯,加入 1mL 浓度为 1×10^{-4} mol/L 的巯基乙酸稳定的水溶性 CdTe 量子点和 0.25mL 离子溶液 (取 2.5mL 0.8mol/L 的 CdCl₂ 溶液于 100mL 容量瓶中,加入 60mL 超纯水,再加入 0.37mL 巯基乙酸,然后使用 1.0mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 至 12,定容至 100mL,得离子溶液);再次将聚四氟乙烯烧杯置于 30 $^{\circ}$ C 恒温箱中 22h 后,即可得到透明的、固定有水溶性量子点的凝胶膜。

[0025] 实施例 3

[0026] 将 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 和甲醇按摩尔比 1 : 50 混匀,取 10mL 混合液置于 50mL (直径 4.5cm) 的聚四氟乙烯烧杯中,加入 2mL 超纯水 (电阻 18.2M Ω),于室温下搅拌 1h 以加速 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷的水解;使用 PARAFILM 封口膜将聚四氟乙烯烧杯封口,在封口膜上穿几个小孔,以利于甲醇挥发,然后将该聚四氟乙烯烧杯置于 33 $^{\circ}$ C 恒温箱中 48h;取出聚四氟乙烯烧杯,加入 1mL 浓度为 5×10^{-4} mol/L 的巯基乙酸稳定的水溶性 CdTe 量子点和 0.3mL 离子溶液 (取 2.5mL 0.8mol/L 的 CdCl₂ 溶液于 100mL 容量瓶中,加入 60mL 超纯水,再加入 0.34mL 巯基乙酸,然后使用 1.0mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 至 13,定容至 100mL,得离子溶液);再次将聚四氟乙烯烧杯置于 33 $^{\circ}$ C 恒温箱中 20h 后,即可得到透明的、固定有水溶性量子点的凝胶膜。

[0027] 实施例 4

[0028] 将 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 和甲醇按摩尔比 1 : 52 混匀,取 10mL 混合液置于 50mL (直径 4.5cm) 的聚四氟乙烯烧杯中,加入 2mL 超纯水 (电阻 18.2M Ω),于室温下搅拌 1h 以加速 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷的水解;使用 PARAFILM 封口膜将聚四氟乙烯烧杯封口,在封口膜上穿几个小孔,以利于甲醇挥发,然后将该聚四氟乙烯烧杯置于 35 $^{\circ}$ C 恒温箱中 45h;取出聚四氟乙烯烧杯,加入 1mL 浓度为 5×10^{-5} mol/L 的巯基乙酸稳定的水溶性 CdTe 量子点和 0.35mL 离子溶液 (取 2.5mL 0.8mol/L 的 CdCl₂ 溶液于 100mL 容量瓶中,加入 60mL 超纯水,再加入 0.29mL 巯基乙酸,然后使用 1.0mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 至 12,定容至 100mL,得离子溶液);再次将聚四氟乙烯烧杯置于 35 $^{\circ}$ C 恒温箱中 18h 后,即可得到透明的、固定有水溶性量子点的凝胶膜。

[0029] 实施例 5

[0030] 将 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (APS) 和甲醇按摩尔比 1 : 55 混匀,取 10mL 混合液置于 50mL (直径 4.5cm) 的聚四氟乙烯烧杯中,加入 2mL 超纯水 (电阻 18.2M Ω),于室温下搅拌 1h 以加速 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷的水解;使用 PARAFILM 封口膜将聚四氟乙烯烧杯封口,在封口膜上穿几个小孔,以利于甲醇挥发,然后将该聚四氟乙烯烧杯置于 30 $^{\circ}$ C 恒温箱中 52h;取出聚四氟乙烯烧杯,加入 1mL 浓度为 1×10^{-3} mol/L 的巯基乙酸稳定的水溶性 CdTe 量子点和 0.3mL 离子溶液 (取 2.5mL 0.8mol/L 的 CdCl₂ 溶液于 100mL 容量瓶中,加入 60mL 超纯水,再加入 0.34mL 巯基乙酸,然后使用 1.0mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 至 11,定容

至 100mL, 得离子溶液); 再次将聚四氟乙烯烧杯置于 30℃ 恒温箱中 22h 后, 即可得到透明的、固定有水溶性量子点的凝胶膜。