



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113049549 A

(43)申请公布日 2021.06.29

(21)申请号 201911380593.8

G01N 27/48(2006.01)

(22)申请日 2019.12.27

G01N 33/533(2006.01)

G01N 33/58(2006.01)

(71)申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

申请人 纳晶科技股份有限公司

(72)发明人 苏彬 彭笑刚 曹芷源 舒宇飞
殷俊

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 梁文惠

(51)Int.Cl.

G01N 21/64(2006.01)

G01N 21/76(2006.01)

G01N 27/30(2006.01)

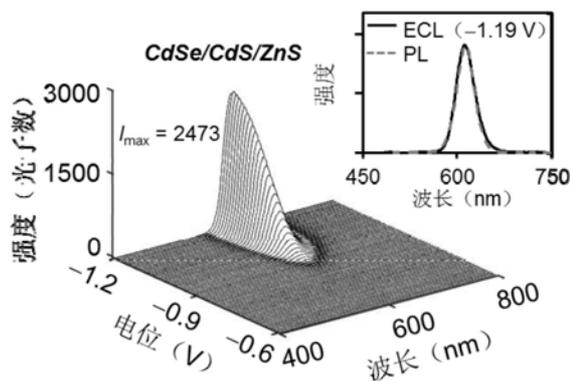
权利要求书1页 说明书8页 附图10页

(54)发明名称

电化学发光剂、生物检测试剂及电化学免疫
测试方法

(57)摘要

本发明提供了一种电化学发光剂、生物检测
试剂、电化学免疫测试方法。该电化学发光剂包
括量子点,该量子点为CdSe/CdS/ZnS核壳量子
点,CdSe为核,CdS为第一壳层,ZnS为第二壳层,
量子点表面包括水溶性配体。该量子点具有优秀
的电化学发光性能和稳定性。



1. 一种电化学发光剂,所述电化学发光剂包括量子点,其特征在于,所述量子点为CdSe/CdS/ZnS核壳量子点,所述CdSe为核,所述CdS为第一壳层,所述ZnS为第二壳层,所述量子点表面包括水溶性配体。
2. 根据权利要求1所述的电化学发光剂,其特征在于,所述第一壳层的厚度为5~8个单层。
3. 根据权利要求1所述的电化学发光剂,其特征在于,所述第二壳层的厚度为2~3个单层。
4. 根据权利要求1所述的电化学发光剂,其特征在于,所述量子点的电化学发光峰值在549~643nm范围内可调,优选地,所述量子点的电化学发光的半峰宽小于40nm。
5. 根据权利要求1所述的电化学发光剂,其特征在于,所述水溶性配体为巯基羧酸类化合物。
6. 根据权利要求1所述的电化学发光剂,其特征在于,所述量子点为油溶性量子点原料经过水溶性配体交换反应制备得到。
7. 根据权利要求1所述的电化学发光剂,其特征在于,所述量子点的电化学发光效率为三联吡啶钌化合物的100倍以上。
8. 根据权利要求1所述的电化学发光剂,其特征在于,所述电化学发光剂在-1.2~0V电位区间连续循环伏安扫描中电化学发光强度的相对标准偏差小于1%。
9. 一种生物检测试剂,其特征在于,所述生物检测试剂包括至少一种如权利要求1~8所述的任一电化学发光剂、与所述电化学发光剂偶联的抗原或者抗体。
10. 一种电化学免疫测试方法,其特征在于,在所述测试方法中,使用了如权利要求1~8所述任一的电化学发光剂。

电化学发光剂、生物检测试剂及电化学免疫测试方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学发光领域,具体而言,涉及一种电化学发光剂、生物检测试剂及电化学免疫测试方法。

背景技术

[0002] 电化学发光(ECL)是一种由电化学反应产生激发态,并由激发态返回到基态所产生的发光现象。电化学发光无需激发光源,具有低背景、高灵敏度、宽线性范围和发光过程时空可控的优势,是目前最先进的免疫分析技术之一。目前,三联吡啶钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)是应用最为广泛的电化学发光分子,广泛应用于商业化的电化学发光分析检测系统中。然而, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的荧光量子产率(PLQY)仅为4.2%,其本身的光学性质($\sim 80\text{nm}$ 半峰宽、百纳秒级辐射寿命、发射波长难以调节)严重限制了电化学发光分析检测的灵敏度。因此,尽管ECL被认为是目前最先进的免疫分析技术,发展高效的电化学发光体是当前ECL领域亟待解决的核心问题。

[0003] 量子点(QDs)是一种尺寸小于激子波尔半径的半导体纳米晶体。受量子限域效应的影响,量子点表现出宽吸收、窄发射且发光波长随尺寸连续可调的优点。随着合成技术的不断发展,制备得到具有理想光学性质(PLQY $\sim 100\%$ 、荧光寿命单指数衰减、稳定非闪烁)的量子点已成为可能。对比QDs与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的光学性质,QDs在ECL领域有着巨大的优势和应用前景。Bard及同事首次报道了Si量子点的电化学发光。随后,II-VI族量子点(如CdSe、CdSe/ZnSe、CdTe等)的ECL性质被广泛研究。然而,这些量子点往往只能分散于有机溶剂,不利于生化分析的应用。邹桂征教授发展了量子点的水相合成策略,并构建了基于CdSe和CdTe QDs的多色电化学发光体系。然而,目前所有用于ECL领域的量子点电化学发光性能不佳且稳定性不好,无法实际应用。因此,迫切需要发展具有高性能的水分散量子点用于电化学发光领域,真正实现量子点作为一种理想发光材料的巨大优势。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种电化学发光剂、生物检测试剂、电化学免疫测试方法,以解决现有技术中的量子点电化学发光性能不佳且稳定性不好的问题。

[0005] 根据本申请的第一个方面,提供了一种电化学发光剂,上述电化学发光剂包括量子点,其特征在于,上述量子点为CdSe/CdS/ZnS核壳量子点,上述CdSe为核,上述CdS为第一壳层,上述ZnS为第二壳层,上述量子点表面包括水溶性配体。

[0006] 进一步地,上述第一壳层的厚度为5~8个单层。

[0007] 进一步地,上述第二壳层的厚度为2~3个单层。

[0008] 进一步地,上述量子点的电化学发光峰值在549~643nm范围内可调,优选地,上述量子点的电化学发光的半峰宽小于40nm。

[0009] 进一步地,上述水溶性配体为巯基羧酸类化合物。

[0010] 进一步地,上述量子点为油溶性量子点原料经过水溶性配体交换反应制备得到。

[0011] 进一步地,上述量子点的相对电化学发光效率为三联吡啶钌化合物的相对电化学发光效率的100倍以上。

[0012] 进一步地,上述电化学发光剂在-1.2~0V电位区间连续循环伏安扫描中电化学发光强度的相对标准偏差小于1%。

[0013] 根据本申请的第二个方面,提供了一种生物检测试剂,该生物检测试剂包括上述至少一种电化学发光剂、与上述电化学发光剂偶联的抗原或者抗体。

[0014] 根据本申请的第三个方面,提供了一种电化学免疫测试方法,在该测试方法中,使用了如上述任意一种或多种电化学发光剂。

[0015] 应用本发明的技术方案,通过在量子点表面包覆ZnS壳层,可以实现高性能、高稳定性的电化学发光。进一步地,通过改变量子点的结构,可以实现多种发光波长的发射,从而提高同时检测被测物质的数量。最后,量子点窄的电化学发射峰可以提高检测灵敏度。本申请的有益效果包括上述效果但不限于此。

附图说明

[0016] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0017] 图1示出了对比例1中的量子点在配体交换前后的量子点荧光光谱变化图a和荧光衰减动力学曲线变化图b。

[0018] 图2示出了对比例2中的量子点在配体交换前后的量子点荧光光谱变化图a和荧光衰减动力学曲线变化图b。

[0019] 图3示出了实施例1中的量子点在配体交换前后的量子点荧光光谱变化图a和荧光衰减动力学曲线变化图b。

[0020] 图4示出了对比例3中ECL体系不同电位下的ECL光谱图。

[0021] 图5示出了对比例4中ECL体系不同电位下的ECL光谱图及ECL、PL光谱对比。

[0022] 图6示出了实施例2的ECL体系的不同电位下的ECL光谱图及ECL、PL光谱对比图。

[0023] 图7示出了对比例5中ECL体系的电流及ECL强度随电位变化图。

[0024] 图8示出了实施例2的电流及ECL强度随电位变化图。

[0025] 图9示出了实施例2的ECL体系稳定性测试的结果。

[0026] 图10示出了对比例6中的量子点在配体交换前后的量子点荧光光谱变化图a和荧光衰减动力学曲线变化图b。

[0027] 图11示出了对比例7中ECL体系不同电位下的ECL光谱图。

[0028] 图12示出了对比例8的电流及ECL强度随电位变化图。

[0029] 图13示出了实施例3ECL体系的不同电位下的ECL光谱图。

[0030] 图14示出了实施例4ECL体系的不同电位下的ECL光谱图。

[0031] 图15示出了实施例5ECL体系的不同电位下的ECL光谱图。

[0032] 图16示出了实施例3ECL体系的电流及ECL强度随电位变化图。

[0033] 图17示出了实施例4ECL体系的电流及ECL强度随电位变化图。

[0034] 图18示出了实施例5ECL体系的电流及ECL强度随电位变化图。

[0035] 图19示出了实施例3~5的相对ECL效率柱状图。

具体实施方式

[0036] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0037] 结合背景技术,发明人认为针对生物医学应用生成ECL的最佳量子点应该具有自己的标准,而不是基于理想荧光发光建立的量子点设计原理,ECL和荧光发光两者具有区别和联系。

[0038] 根据本申请的第一个方面,提供了一种电化学发光剂,上述电化学发光剂包括量子点,量子点为CdSe/CdS/ZnS核壳量子点,上述CdSe为核,上述CdS为第一壳层,上述ZnS为第二壳层,量子点表面包括水溶性配体。发明人发现油转水的配体交换过程会在量子点表面引入大量表面缺陷,而表面缺陷的存在严重降低了电子、空穴的注入效率进而淬灭电化学发光,同时,表面缺陷的存在使得量子点表现出与荧光光谱相比红移且展宽的ECL光谱,量子点在ECL领域的优势难以体现。比如实验发现,在非水溶液中具有完美荧光发射的CdSe/CdS核/壳量子点在转化为水溶性量子点后荧光量子产率(PLQY)降至31%并增加了短成分荧光寿命。ZnS具有更宽的禁带宽度,在CdSe/CdS核/壳量子点上外延生长ZnS壳层可以更有效地将激子限域于量子点内部,使配体交换后量子点的光学性质不受影响,该量子点不存在表面缺陷或者具有近乎完美的光学性质。从而保证该电化学发光剂的电化学发光性能及稳定性。

[0039] 在一些实施例中,壳层厚度的选择不影响载流子注入到量子点内部为宜,或者说不影响量子点电化学发光性能显著降低为宜。

[0040] 在一些实施例中,上述第一壳层的厚度为5~8个单层。

[0041] 在一些实施例中,上述第二壳层的厚度为2~3个单层。

[0042] 在一些实施例中,上述量子点电化学发光峰值波长在为549~643nm范围内可调。量子点的电化学发光峰值波长可以通过控制量子点的尺寸进行调节基于该特征结构的量子点可以实现多个发光波长的荧光标记,实现多种疾病标志物的同时检测。优选地,量子点的电化学发光的半峰宽小于40nm,有利于在有限的光谱范围内提供更多可分辨的电化学发光信号。

[0043] 在一些实施例中,上述该水溶性配体为巯基羧酸类化合物。巯基羧酸类化合物优选为巯基丙酸、巯基乙酸,巯基丁酸,巯基戊酸,巯基己酸中的一种或多种。在一些实施例中,量子点的表面配体具有其他特定基团从而可以连接核酸、抗体等生物分子。

[0044] 在一些实施例中,上述量子点为油溶性量子点原料经过水溶性配体交换反应制备得到。相比于直接水相合成法制备的水溶性量子点,该方式获得的量子点具有更加优秀的电化学发光性质。

[0045] 在一些实施例中,上述量子点的电化学发光效率为三联吡啶钌的100倍以上。需要说明的是,目前电化学发光领域没有像电致发光一样的绝对发光效率的测试方法,因此以相对效率作比较。本申请采用在相同的测试条件下,和一种经典且广泛使用的商业化电化学发光分子三联吡啶钌化合物($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)相比。发明人发现当二者采用同样的实验条件对比时,即量子点与三联吡啶钌化合物全部为还原发光时,其相对发光效率差别为6个数量级;当量子点为还原发光,而三联吡啶钌化合物为氧化发光时(各自的最优条件),其相对发

光效率差别为两个数量级,量子点的电化学发光效率是三联吡啶钌的电化学发光效率的100倍以上。

[0046] 在一些实施例中,上述电化学发光剂在-1.2~0V区间的循环伏安扫描中的电化学发光强度的相对标准偏差小于1%。

[0047] 根据本申请的第二个方面,提供了一种生物检测试剂,述生物检测试剂包括至少一种上述电化学发光剂、和与上述电化学发光剂偶联的抗原或者抗体。该生物检测试剂可以实现一种或多种被测物的高效检测。

[0048] 根据本申请的第三个方面,提供了一种电化学免疫测试方法,在上述测试方法中,使用了上述任一种的电化学发光剂。该电化学免疫测试方法具有较高的重现性,也即测试稳定性。

[0049] 在一些实施例中,测试方法包括:准备包含工作电极(氟掺杂氧化锡玻璃电极)、对电极(如Pt丝)和参比电极(如Ag/AgCl)的电化学池,将电化学发光剂(QDs)、共反应剂(如 $K_2S_2O_8$)和支持电解质溶液(如PBS缓冲液)加入电化学池。以电化学工作站施加电化学信号,以光电倍增管(PMT)或光谱仪检测ECL信号。前述部件及试剂的组合简称ECL体系。

[0050] 以下,将通过以下具体实施例对上述电化学发光剂及其应用做进一步的说明。

[0051] 化学品和材料。所有分析级以上的化学药品无需进一步纯化即可直接使用。用超纯水(18.2M Ω cm)制备所有水溶液。 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (99%), $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (99%), $K_2S_2O_8$ (99.99%), 氢氧化钠(96%)和三正丙胺(TPrA, 99%)购自阿拉丁。 $Ru(bpy)_3Cl_2, NH_3 \cdot H_2O$ (25%wt. %), 氧化镉(CdO, 99.99%), 二水醋酸镉($Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, >98%), 二水醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, >99%), 硒粉(Se, 200目, 99.999%), 硫粉(S, 200目, 99.999%), 1-十八烯(ODE, 90%), 癸酸(HCa, 98%), 油酸(OA, 90%), 巯基丙酸(MPA, >99%)和氢氧化四甲铵(TMAH, 在甲醇中25%w/w), 购自Sigma-Aldrich。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, >99%)购自Acros Organics。硬脂酸(HSt, >90%)由东京化学工业公司提供。乙酸乙酯, 甲苯, 己烷, 甲醇, 乙醇和氯仿购自国药控股。氟掺杂氧化锡玻璃电极(FTO, <15ohm/sq)购自珠海凯为光电科技有限公司。

[0052] 对比例1

[0053] CdSe核量子点的制备。将硒粉(1mmol)分散于ODE(10mL)中制备硒悬浊液(Se-SUS)。在一个典型的合成过程中,将CdO(0.2mmol)和硬脂酸(0.5mmol)加入含有4mL ODE的50mL三颈烧瓶中得到混合物。将混合物加热至280℃以获得无色的硬脂酸镉溶液。将反应温度降低到250℃,然后将1mL的硒粉悬浊液迅速注入到三颈烧瓶的溶液中,反应在250℃下进行。5分钟后,以0.2mL/min的速度将Se-SUS滴入溶液中,得到具有目标大小的CdSe核量子点的量子点原液。用紫外可见吸收光谱监测反应过程。

[0054] CdSe核量子点的纯化及配体交换。第一步,将2mL CdSe核量子点的原液与2mL乙酸乙酯混合。4000rpm离心后,去除上清液。再添加2mL乙酸乙酯,重复一次以上操作。第二步,使用1mL甲苯溶解沉淀物,将所得混合物在110℃下加热直至形成清液。然后添加1mL甲醇,4000rpm速度离心,去除上层清液。所得沉淀在1mL甲苯中被重新溶解,再次重复操作一次,得到纯化后的CdSe量子点(经过TEM观察测得平均尺寸为3.1nm),用于量子点的配体交换。配体交换方法见下文。

[0055] 对比例2

[0056] CdSe/CdS核/壳量子点的制备。将Cd(Ac)₂·2H₂O(0.7mmol)、癸酸(0.7mmol)、油酸(2.1mmol)、对比例1中纯化后得到的油溶性CdSe核量子点(0.1μmol)和ODE(4mL)装入50mL三颈烧瓶中得到混合物。然后将混合物加热至260℃并以2mL/h的速度将溶解在ODE(0.1M)中的硫注入到三颈烧瓶的溶液中,直到获得具有目标尺寸的CdSe/CdS核/壳量子点的量子点原液。用紫外可见吸收光谱监测反应过程。

[0057] CdSe/CdS核/壳量子点的纯化及配体交换。首先,将3mL量子点原液与9mL乙醇混合。4000rpm离心后,去除上清液。用2mL甲苯溶解沉淀,然后加入2mL甲醇,混合物在110℃下保持1分钟。之后,以4000rpm的速度离心3分钟,取上清液。再次重复上述步骤,得到纯化后的CdSe/CdS核/壳量子点(经过TEM观察测得平均尺寸为5.6nm,其中CdS壳层为5个CdS单层),用于量子点的配体交换。配体交换方法见下文。

[0058] 实施例1

[0059] CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳量子点的制备。将Zn(Ac)₂·2H₂O(0.5mmol)、癸酸(0.4mmol)、油酸(1.2mmol)、对比例2中纯化得到的CdSe/CdS核/壳量子点(0.05μmol)和ODE(4mL)装入50mL三颈烧瓶中。然后将混合物加热至290℃,以2mL/h的速度将溶于ODE中的硫(浓度为0.1M)注入反应液中,直到得到具有目标尺寸的CdSe/CdS/ZnS核/壳量子点的量子点原液。用紫外可见光谱监测反应过程。

[0060] CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳量子点的纯化及配体交换。将2mL量子点原液与6mL乙酸乙酯混合,在50℃下加热3分钟。4000rpm离心后,去除上清液,加入0.5mL甲苯溶解沉淀。再次重复上述步骤。得到CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳量子点(TEM观察测得平均尺寸为7.1nm,ZnS壳层为3个单层),用于量子点的配体交换。配体交换方法见下文。

[0061] 上述对比例1~2、实施例1中在配体交换前的量子点表面配体为羧酸盐,仅分散于有机溶剂,需将其与巯基丙酸(MPA)进行配体交换使量子点分散于水溶液中。量子点与MPA进行配体交换的典型过程如下:将约0.5μmol纯化得到的油溶性量子点溶解于1mL氯仿中,然后向溶液中添加0.2mL MPA。4000rpm离心5分钟后,去除上清液,并用正己烷洗涤沉淀两次。沉淀在室温下真空干燥以完全除去有机溶剂。最后,将沉淀物溶解在1mL水并加入200μL TMAH。需要说明的是,本申请中CdSe核的浓度由朗伯比尔定律计算得到,其中CdSe的消光系数通过彭笑刚教授发展的方法(Li, J.; Chen, J.; Shen, Y.; Peng, X. Extinction coefficient per CdE (E=Se or S) unit for zinc-blende CdE nanocrystals. Nano Res. 2018, 11, 3991-4004.) 计算得到。外延生长CdS及ZnS壳过程不改变量子点的浓度。

[0062] 图1、图2、图3分别示出了对比例1、对比例2、实施例1中的量子点在配体交换前后的量子点荧光光谱变化图a和荧光衰减动力学曲线变化图b。对比例1~2和实施例1中,配体交换前各个量子点对应的荧光量子产率均大于90%且荧光衰减动力学曲线呈单指数;但MPA配体交换后,对比例1中的量子点其荧光量子产率几乎为0;对比例2中的量子点其荧光量子产率下降至31%且荧光衰减动力学曲线增加了短成分荧光寿命(见图2中τ₁=13.0ns对应的点状分散部分),对应于量子点表面的空穴缺陷;而实施例1中的量子点其荧光量子产率保持在90%以上且仍然为单指数荧光衰减,证明外延生长ZnS壳的必要性和有效性。

[0063] 对比例3

[0064] 取对比例1中的水相量子点(浓度为0.3μmol/L)加入含有10mmol/L K₂S₂O₈的0.1mol/L PBS缓冲液(pH=7.4)中;以氟掺杂氧化锡(简称FTO)导电玻璃作为工作电极,铂

丝作为对电极,银/氯化银电极(内充饱和氯化钾)作为参比电极测试量子点的电化学发光性能。图4示出了对比例3中ECL体系不同电位下的ECL光谱图,可以看出其在-0.6V到-1.2V电位区间内无ECL信号。

[0065] 对比例4

[0066] 与对比例3的不同之处在于量子点种类不同,使用对比例2中完成配体交换的量子点。图5示出了对比例4中ECL体系不同电位下的ECL光谱图。该量子点的起光电位为-0.83V,并于-1.06V达到最大发光强度,ECL光谱与荧光光谱吻合。

[0067] 对比例5

[0068] 与对比例3的不同之处在于发光物质种类不同,使用 $0.3\mu\text{mol/L}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液。并使用光电倍增管(PMT)记录ECL强度,PMT偏压为500V,其它条件同对比例3。图7示出了对比例5中ECL体系的电流及ECL随电位变化图。

[0069] 实施例2

[0070] 与对比例3的不同之处在于,使用实施例1得到的完成配体交换的水溶性量子点,图6示出了实施例2不同电位下的ECL光谱图,该量子点的起光电位为-0.87V,并于-1.19V达到最大发光强度,ECL光谱与荧光光谱吻合;图8示出了实施例2的电流及ECL强度随电位的变化图,与对比例5的不同之处在于测试ECL时在光电倍增管(PMT)前设置一个中性滤镜($\text{ND}=4$)以防止光饱和,实施例2的电化学发光强度是对比例5的 4.7×10^5 倍;图9示出了实施例2中量子点的ECL稳定性,与对比例5不同之处仅在与PMT偏压为300V,连续循环伏安扫描下ECL最大发光强度的标准偏差小于1%(图9a),且ECL测试后光学性质不改变(图9b)。该ECL体系经过多轮电位扫描,仍然具有稳定的ECL发光强度,参见图9a;且第125轮的电位扫描后,仍然具有稳定的荧光吸收和单指数荧光衰减,参见图9b。

[0071] 对比例6

[0072] CdSe/CdS核/壳量子点的制备(具有8个单层CdS的壳)。与对比例2的区别仅在与反应时间不同,延长CdS的外延生长时间直至CdSe核外延生长8个单层CdS,经过TEM观察测得平均尺寸为8.1nm。图10示出了量子点在配体交换前后的量子点荧光光谱变化图a和荧光衰减动力学曲线变化图b,配体交换后PLQY降至38%。证明外延生长ZnS层的必要性。

[0073] 对比例7

[0074] 与对比例2的区别仅在于量子点种类不同,使用对比例6制得的8层CdS的水溶性CdSe/CdS量子点。图11示出了对比例7中ECL体系不同电位下的ECL光谱图。从图11可以看出其ECL性质和对比例4近似,证明实施例2的高ECL性能并非来源于量子点尺寸的增加,而是外壳层。

[0075] 对比例8

[0076] 与实施例2的区别在于ECL发光体、共反应剂、工作电极及电位区间不同。以 $0.3\mu\text{mol/L}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 代替核/壳/壳量子点,以10mM三丙胺(TPrA)代替 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,以玻碳电极代替FTO电极,电位扫描速率为100mV/s,扫描区间为0~1.2V。对比例8的电流及ECL强度随电位变化图见图12。量子点相对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的ECL效率计算公式如下:

$$[0077] \quad \Phi_{\text{ECL}} = \left(\frac{\int_0^t \text{ECL} dt}{\int_0^t I dt} \right)_{\text{QD}} / \left(\frac{\int_0^t \text{ECL} dt}{\int_0^t I dt} \right)_{\text{Ru}} \quad (\text{S2})$$

[0078] ECL代表ECL强度,I代表伏安电流,QD代表量子点,Ru代表Ru (bpy)₃²⁺发光物质。

[0079] 计算得到实施例2的ECL效率是对比例5的6.9×10⁵倍,是对比例7的165倍。

[0080] 实施例3

[0081] 按照实施例1的方法制备水溶性的绿色CdSe/CdS/ZnS量子点,其区别仅在与CdSe核的第一激子吸收峰为450nm。TEM测得量子点的平均尺寸为5.9nm。按照实施例2进行ECL体系搭建并进行ECL测试。图13示出了实施例3ECL体系不同电位下的ECL光谱图。图16为实施例3ECL体系的ECL电流及ECL强度随电位变化图。

[0082] 实施例4

[0083] 按照实施例1的方法制备水溶性的黄色CdSe/CdS/ZnS量子点,其区别仅在与CdSe核的第一激子吸收峰为500nm。TEM测得量子点的平均尺寸为6.6nm。按照实施例2进行ECL体系搭建并进行ECL测试。图14示出了实施例4ECL体系不同电位下的ECL光谱图。图17为实施例4ECL体系的ECL电流及ECL强度随电位变化图。

[0084] 实施例5

[0085] 按照实施例1的方法制备水溶性的红色CdSe/CdS/ZnS量子点,其区别仅在与CdSe核的第一激子吸收峰为590nm。TEM测得量子点的平均尺寸为9.0nm。按照实施例2进行ECL体系搭建并进行ECL测试。图15示出了实施例5ECL体系不同电位下的ECL光谱图。图18为实施例5ECL体系的ECL电流及ECL强度随电位变化图。图19示出了实施例3~5的相对ECL效率柱状图。

[0086] 测试方法及仪器如下:

[0087] 在透射电子显微镜(SU-8020,Hitachi,Japan)上以100kV获得TEM(透射电子显微镜透镜)图像。绝对PL量子产率是在结合有光谱仪(QE65000)的积分球(Ocean Optics FOIS-1)上测量的,量子点的溶剂为甲苯。荧光衰减动力学曲线在时间相关的单光子计数(TCSPC)荧光光谱仪(FLS920,爱丁堡仪器,英国)测量。样品用甲苯稀释并用405nm激光器激发,激光频率为2MHz。

[0088] 所有ECL测量均使用经典的三电极体系进行。对于ECL强度测量,使用了由光电倍增管(PMT)和电化学工作站组成的MPI-E ECL分析系统(Remex分析仪器,西安,中国),该系统可以同时记录ECL强度和电流随电压的变化关系。不同电位下ECL光谱图由CHI440A电化学工作站(中国上海)和光谱仪(QE-Pro,Ocean Optics)联用测得。电位扫描速率为100mV/s,每个ECL频谱的积分时间为100ms。

[0089] 发明人发现在非水溶液中合成的具有ZnS外壳的CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳量子点在转化为水溶性后,可以产生非常明亮和稳定的ECL,其ECL效率与它们的PL量子产率近似成比例。CdSe/CdS核/壳量子点体系的ECL的效率要比CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳体系低得多。因此,本申请通过设计量子点的能带和晶格结构,可以实现高效的量子点电化学发光。

[0090] 本申请开发了具有近100%的荧光量子产率(>90%),窄荧光发射峰和单指数荧光衰减动力学曲线的水溶性CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳量子点。该量子点具有高效、稳定且窄带

宽的ECL性质。值得关注的是,在不增加电荷注入障碍的情况下,具有完美荧光发光特性的CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳量子点在水中的ECL效率比传统的Ru(bpy)₃²⁺高2~6个数量级。此外,通过调整CdSe核的尺寸,CdSe/CdS/ZnS核/壳/壳量子点的ECL发射波长随CdSe核的尺寸可调并据此构建了红、黄、绿三色波长分辨的ECL体系。

[0091] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

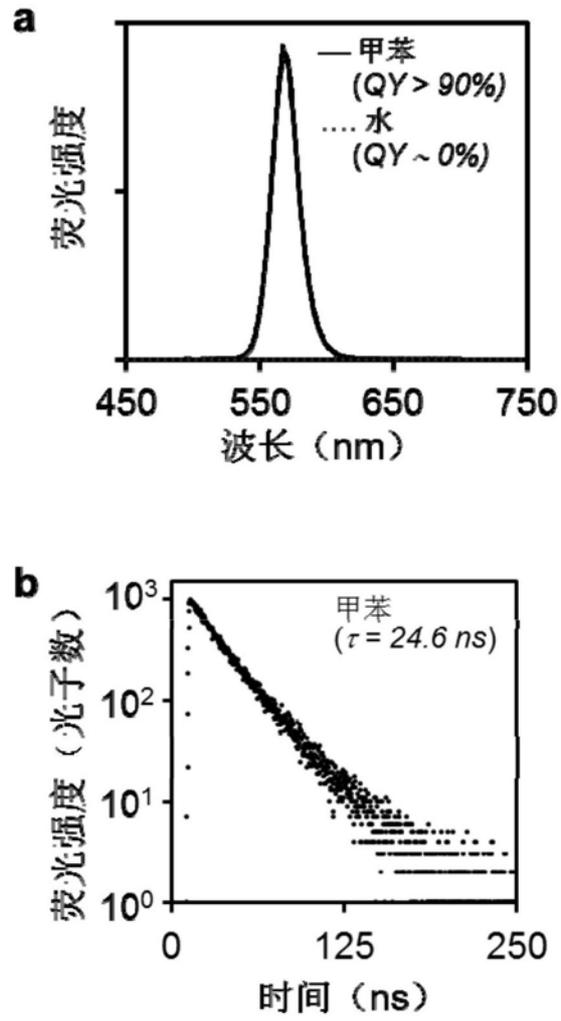


图1

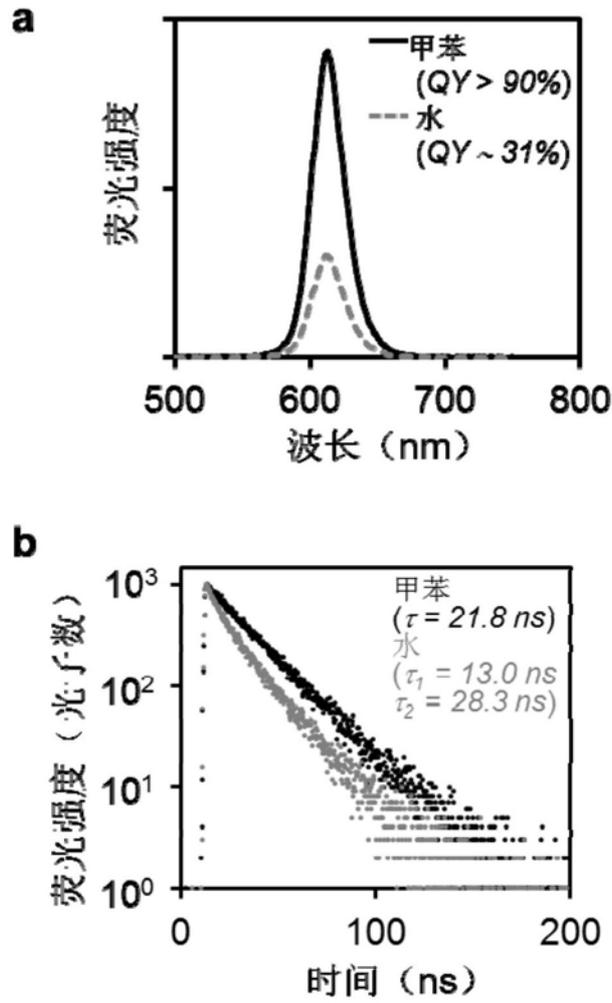


图2

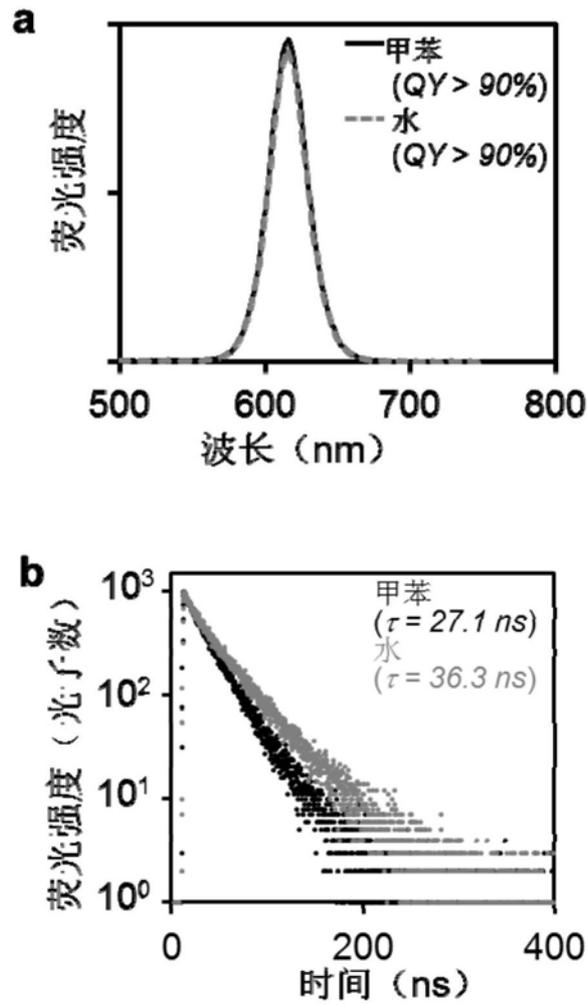


图3

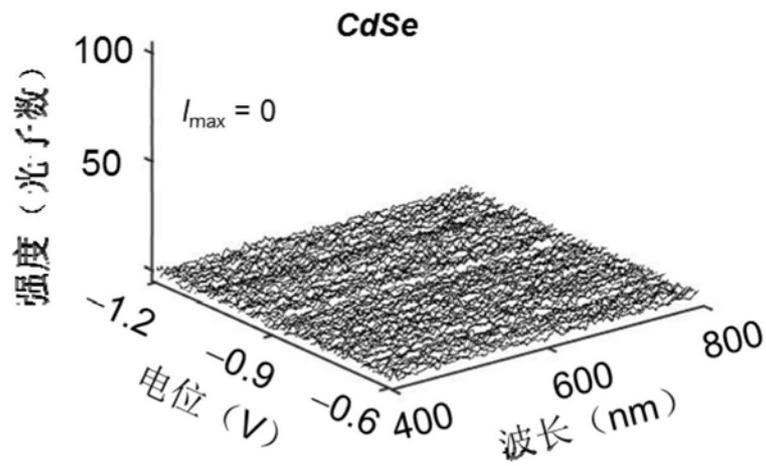


图4

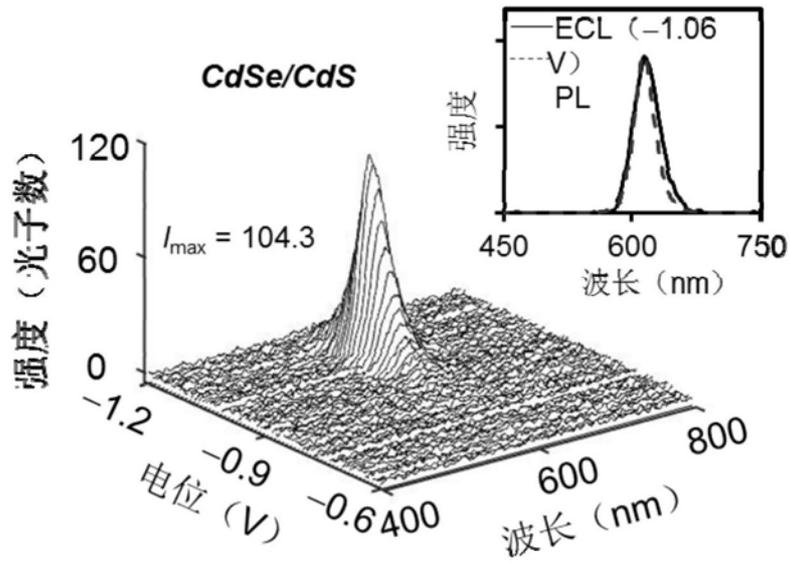


图5

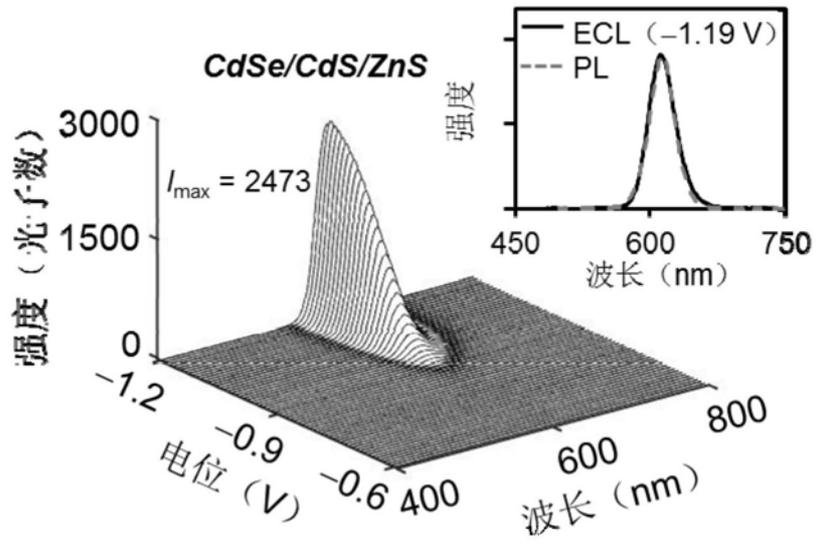


图6

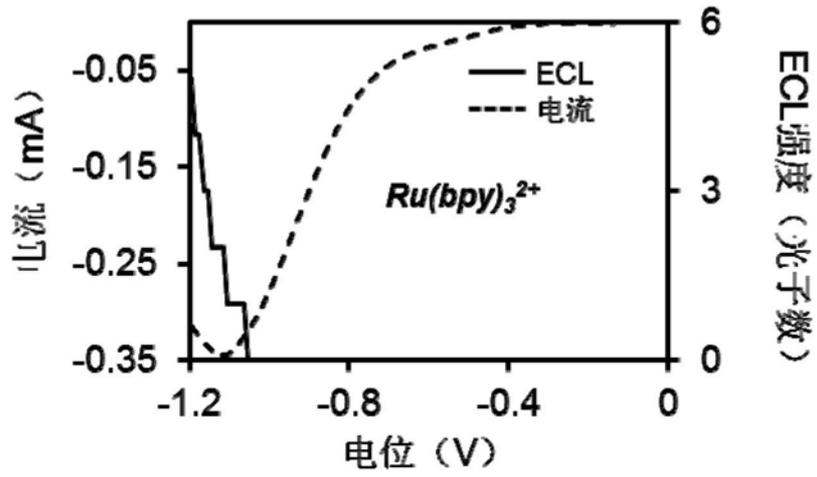


图7

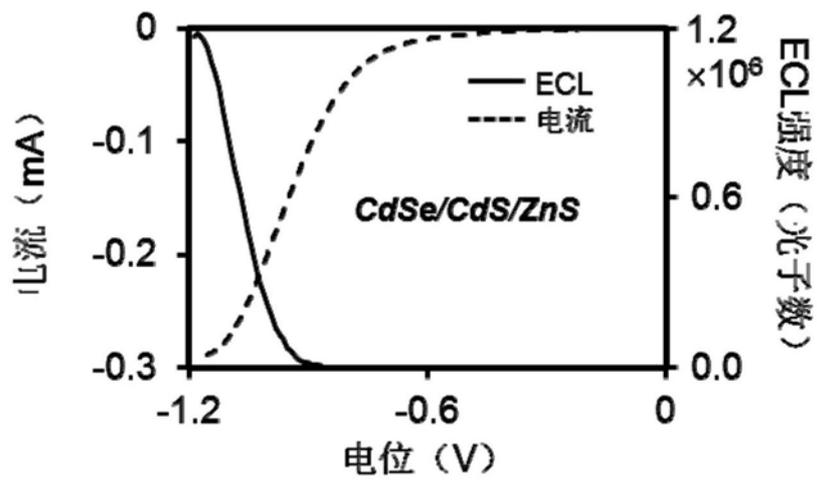


图8

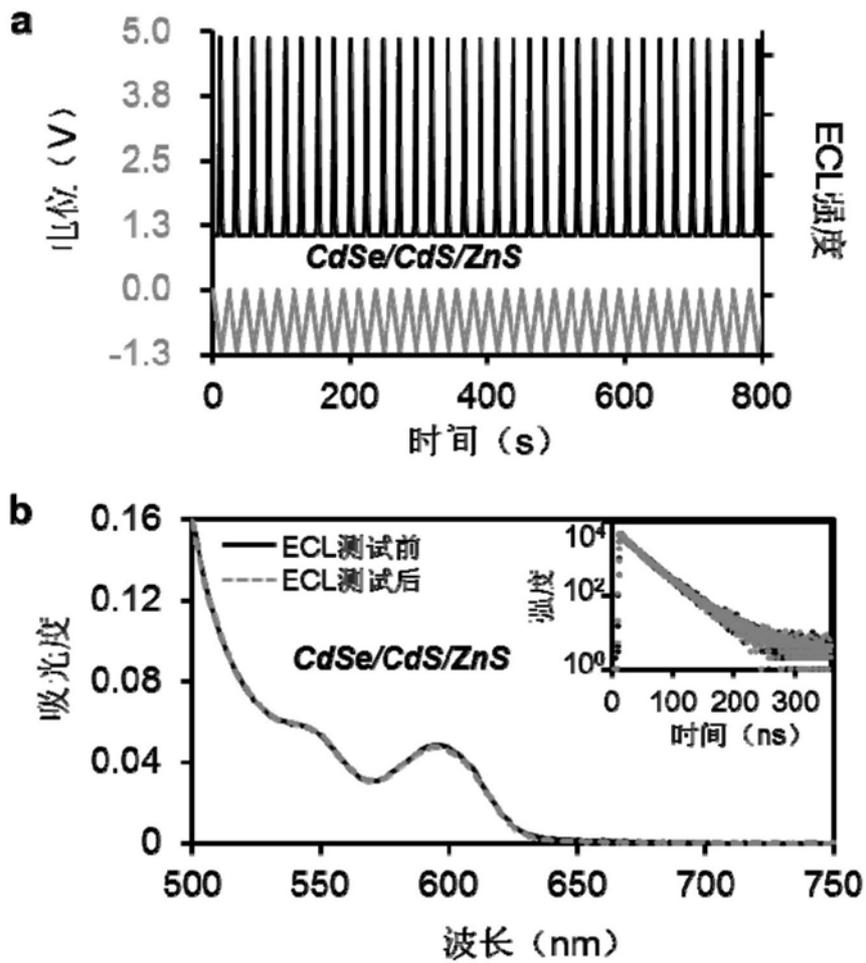


图9

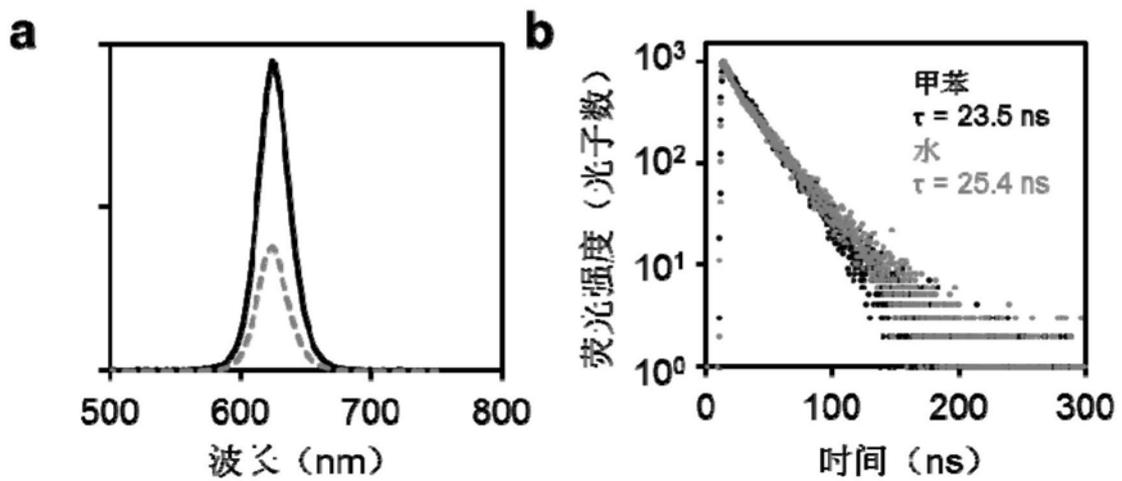


图10

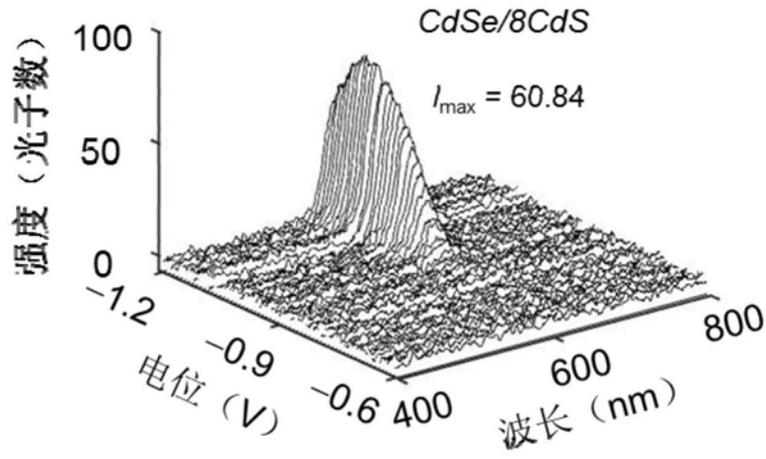


图11

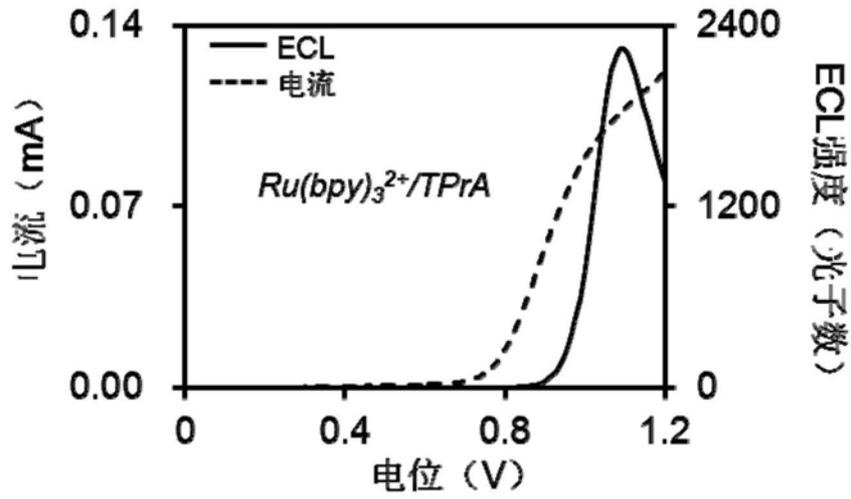


图12

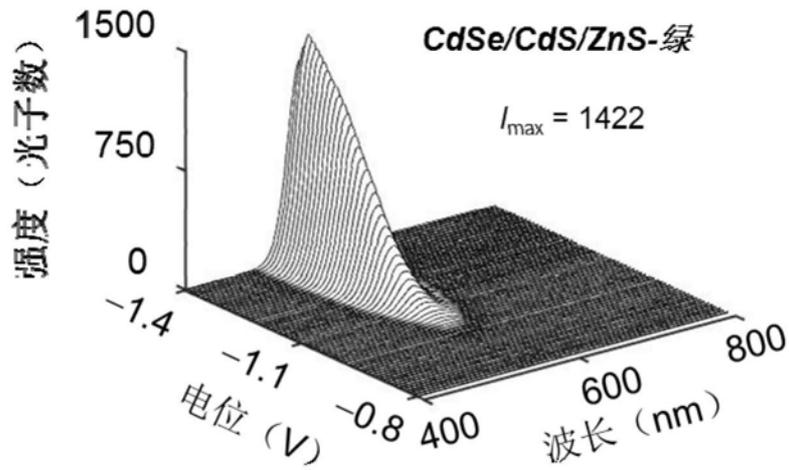


图13

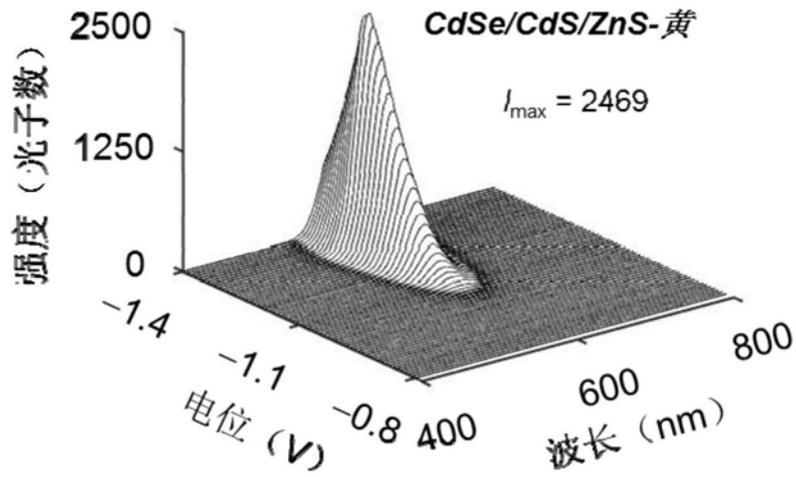


图14

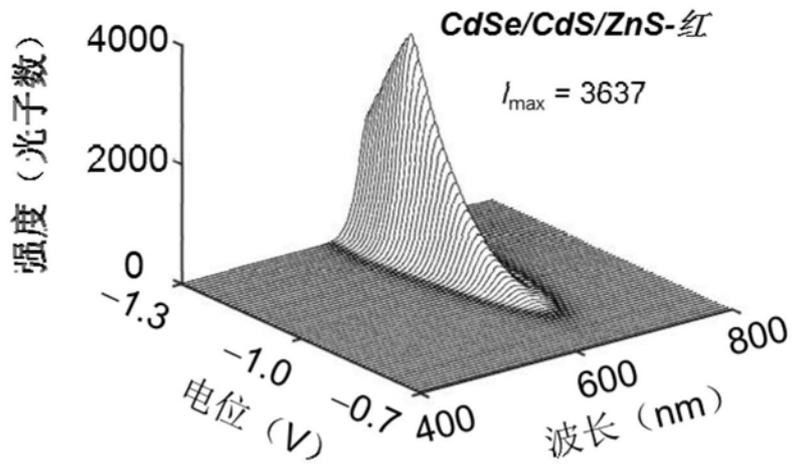


图15

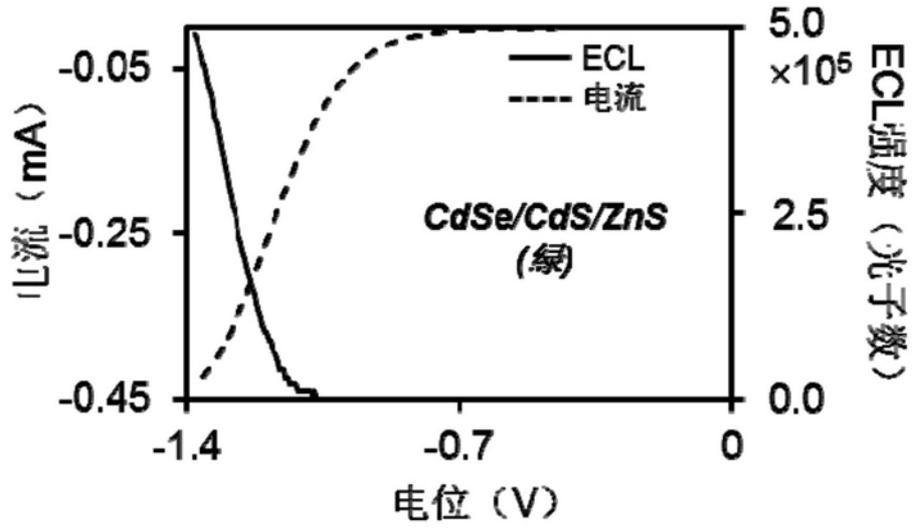


图16

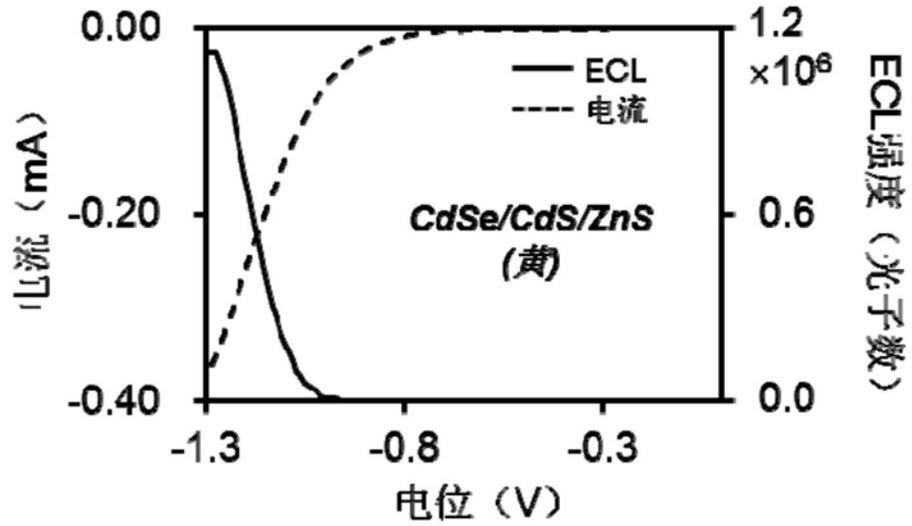


图17

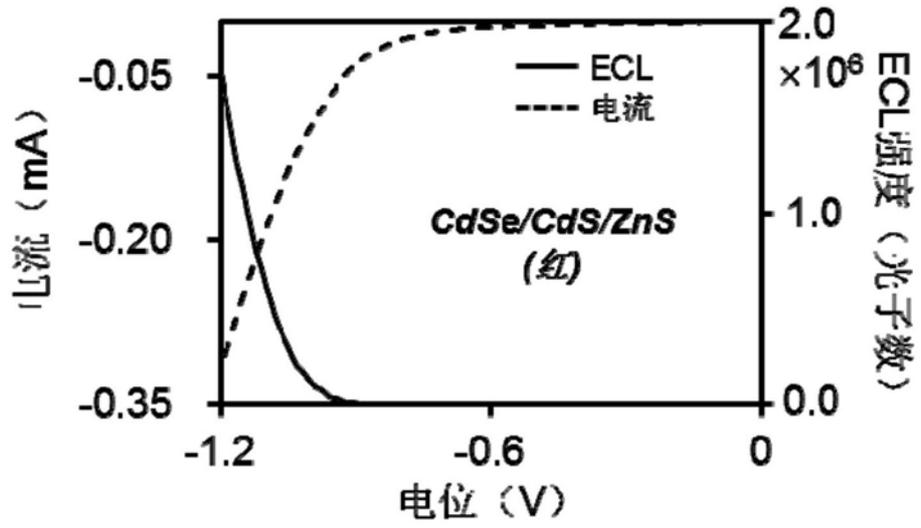


图18

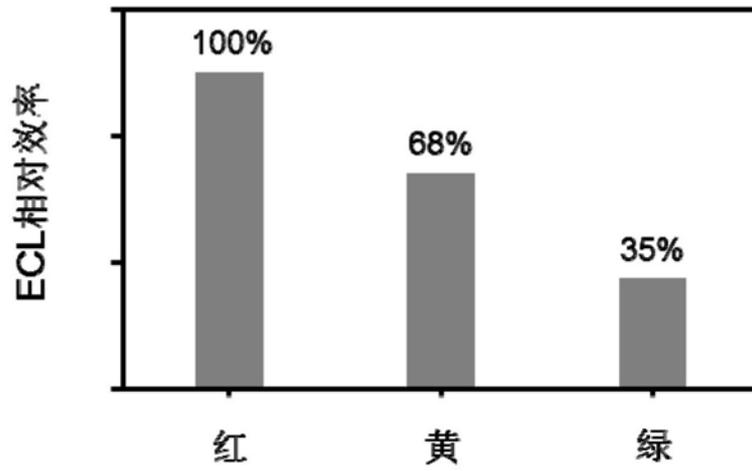


图19