

文章编号: 1000-5013(2010)06-0657-04

以巯基羧酸为混合稳定剂制备 CdTe 量子点

周建干, 孙向英, 柯培林

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 选用巯基乙酸、巯基丙酸, 以及两者一定比例的混合物作为稳定剂, 分别在水相中合成表面带负电荷的水溶性 CdTe 量子点, 并对其性能进行比较. 研究结果表明, 以巯基乙酸和巯基丙酸混合物(摩尔比为 1: 4)作稳定剂合成的 CdTe 量子点, 比单独采用巯基乙酸或巯基丙酸作稳定剂制备的 CdTe 量子点具有粒径可控、尺寸均一, 更易获得长波长的量子点, 而且有相对较窄的荧光半峰宽和较高的荧光量子产率.

关键词: CdTe; 量子点; 荧光; 巯基乙酸; 巯基丙酸; 水溶性

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

半导体纳米粒子又称为量子点(Quantum Dots, 简称 QDs), 是一类由 II~VI 族或 III~V 族元素组成的光电学性质独特的纳米颗粒^[1]. 与传统的有机荧光染料或镧系配合物相比, 量子点荧光激发光谱宽且连续分布, 其发射光谱呈对称高斯分布且半峰宽较窄, 还具有不易发生光漂白, 荧光量子产率高及斯托克位移大等优点. 因此, QDs 在生物医学、光电器件等研究领域有着广阔的应用前景^[2-6]. 制备水溶性的 CdTe QDs 不仅是组装具有量子效应的纳米超晶格材料的基础^[7], 同时也是作为生物学标记的荧光物质, 在生物病态检测中具有相当重要的应用价值^[8-11]. 本文选用巯基乙酸、巯基丙酸及两者一定比例混合物作稳定剂, 在水相中合成表面带负电荷的水溶性 CdTe 量子点.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

(1) 仪器. Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国 Varian 公司); UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计(美国 Unico 公司); ZWF 三用紫外分析仪; Ti-U 型倒置荧光显微镜(日本 Nikon 公司).

(2) 试剂. CdCl₂ · 2.5H₂O, 巯基乙酸(TGA)(中国医药(集团)化学试剂有限公司, 分析纯); 巯基丙酸(MPA), 碲粉(Te)(北京百灵威化学技术有限公司, 分析纯); 硼氢化钾(KBH₄)(意大利 Chematek Spa 公司); NaOH(广东汕头西陇化工厂有限公司, 分析纯); 实验用水为 Milli-Q 型超纯水系统(美国 Millipore 公司)提供.

1.2 CdTe 量子点的制备

(1) TGA 稳定的 CdTe QDs 的合成^[12]. 将 0.127 6 g 碲粉和 0.107 9 g 的 KBH₄ 置于 10 mL 比色管中, 加入 10 mL 超纯水, 用高纯氮气脱氧保护 15 min 并在 4 °C 冰箱中反应 12 h 后, 即可得到上清液呈紫色透明的 KHTe 溶液.

在 100 mL 去离子水中加入 0.456 7 g 的 CdCl₂ · 2.5H₂O 和 0.460 6 g 的 TGA, 得到镉前体溶液. 用磁力搅拌器充分搅拌, 同时通入氮气, 加入 NaOH 调节混合溶液的 pH 值到 10.5; 然后, 迅速加入上述新制备的 KHTe 溶液(Cd²⁺: Te²⁺: TGA 的摩尔比为 1: 0.5: 2.5), 继续搅拌 10 min, 使其混合均匀后转移至三颈瓶中; 最后, 加热至 100 °C 回流 6 h, 即可得到 CdTe 量子点(CdTe QDs)溶液.

(2) MPA 稳定的 CdTe QDs 的合成. 按方法(1), 用 0.530 7 g 的 MPA 代替 TGA 作为稳定剂.

收稿日期: 2010-05-03

通信作者: 孙向英(1965-), 女, 教授, 主要从事光化学和电化学传感分析的研究. E-mail: sunxy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20955001, 20575023); 福建省自然科学基金资助项目(D0710017, D0810016); 教育部留学回国人员科研启动项目(2008 年度)

(3) TGA-MPA 共同稳定的 CdTe QDs 的合成. 按方法(1), 将 5 mmol 摩尔比分别为 1: 1 和 1: 4 的 TGA-MPA 混合物代替 TGA 作为稳定剂.

1.3 CdTe 量子点的纯化

为除去量子点溶液中多余的 CdCl₂ 和巯基羧酸, 减少干扰物对 CdTe 发光的影响, 需要对新制备的 CdTe 溶液进行纯化操作. 取 CdTe 粗品溶液, 加入一定体积的乙醇, 混合均匀并静置 15 min; 然后, 在离心机(10 000 r · min⁻¹) 中离心 5 min, 弃去上清液, 再用少量超纯水重新溶解沉淀物. 最后, 在得到的溶液中再加入乙醇, 重复上述操作, 重复 3 遍, 以达到较好纯化 CdTe QDs 溶液的目的.

2 结果与讨论

2.1 CdTe 量子点的荧光显微图

以 TGA、MPA, 以及摩尔比为 1: 4 的 TGA-MPA 混合物作稳定剂合成的 CdTe 量子点, 每隔 1 h 取一次样品进行测定, 得到不同反应时间的荧光显微图. 由 MPA 为稳定剂制备的 CdTe 量子点的荧光显微图可见, 回流几分钟以后, 出现较强的绿色荧光, 通过延长回流时间可以得到不同粒径的量子点; 随着量子点粒径逐渐增大, 可以得到绿、黄、桔红、红色荧光的 CdTe 量子点, 显示出明显的量子尺寸效应. 以 TGA, 摩尔比为 1: 4 的 TGA-MPA 混合物作稳定剂制备的 CdTe 量子点具有相似的变化, 只是 TGA 为稳定剂的 CdTe 量子点需回流更长时间才能得到红色的量子点.

2.2 CdTe 量子点的光谱图

不同稳定剂在 100 °C 下回流 6 h, 所制备的 CdTe 量子点的紫外可见吸收和荧光光谱, 如图 1 所示.

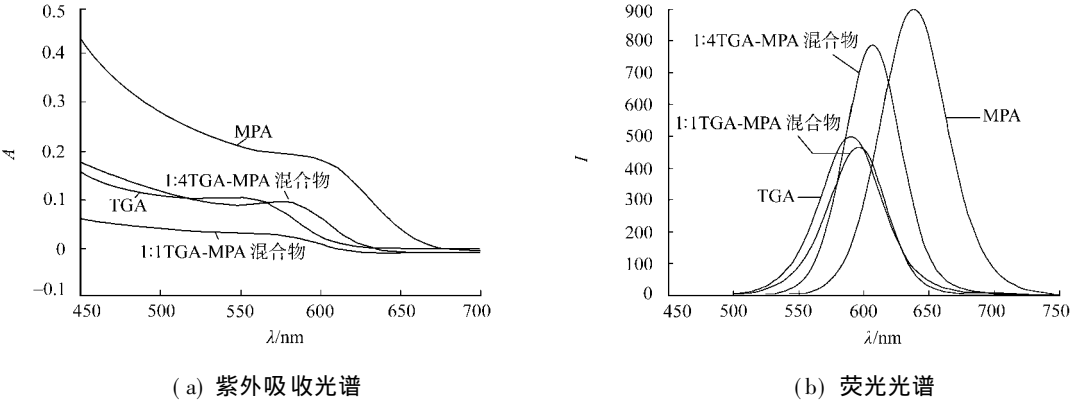


图 1 不同稳定剂的 CdTe 量子点的光谱图

Fig. 1 Spectral of different stabilizer of CdTe QDs

从图 1(a) 可知, CdTe 量子点的紫外可见吸收光谱有明显的吸收峰, 说明合成的量子点粒径分布均匀, 1s-1s 电子跃迁的分辨率好. 图 1(a) 中量子点的吸收光谱不是单吸收峰, 而是很宽范围的吸收. 所以量子点的激发波长范围较宽, 因而不同粒径的量子点能同时被同一单色光源激发而发出不同颜色的荧光. 这一点不同于普通有机染料分子^[13].

从图 1(b) 可知, CdTe 量子点的荧光光谱(激发光波长为 400 nm, 激发光和反射光光栅均为 2.5 nm) 的峰形窄且对称. 以 TGA, MPA, 摩尔比为 1: 1 和 1: 4 的 TGA-MPA 混合物作稳定剂制备的 CdTe QDs, 其半峰宽分别为 56, 60, 53, 51 nm, 粒径分布均一.

由图 1 可知, 巯基羧酸溶液合成荧光纳米微粒可以通过控制稳定剂的种类和与 Cd²⁺ 的比例等制备条件, 达到控制微粒的生长速度和尺寸. 在溶液中, Cd²⁺ 既可以与稳定剂的巯基作用, 又能与羧基作用. 在适当的条件下, 硫镉化合物与量子点表面的相互作用最强, 形成较厚的复合物层, 有效减少了微粒的表面缺陷, 将与表面相关的非辐射复合转变为辐射复合, 从而提高发光效率, 降低纳米晶的生长速度.

实验表明, 相同条件下以 MPA 为稳定剂的体系中, CdTe QDs 随着回流时间增加粒径增长较快, 但得到的微粒荧光发射峰分布较宽. 这说明单独用 MPA 作稳定剂所合成的微粒尺寸不均一; 以 TGA 作稳定剂的反应体系中, CdTe QDs 随着回流时间粒径增长较慢; 以摩尔比 1: 1 和 1: 4 的 TGA-MPA 混合作稳定剂制备的 CdTe QDs 随着回流时间的延长而缓慢增长, 回流相同时间制备的量子点的吸收峰

位和荧光发射峰位都介于以 MPA 和 TGA 单独稳定的量子点之间, 但其半峰宽更窄, 尺寸均一性比单独稳定剂制备的 CdTe QDs 好. 所以, 以 TGA-MPA 混合物作稳定剂制备的 CdTe QDs 尺寸比较均匀, 也说明微粒的尺寸与采用的稳定剂的性质和结构有关.

从不同摩尔比的 TGA-MPA 混合物制备的 CdTe QDs 荧光光谱的半峰宽数据可知, TGA 的含量较高时, 其半峰宽相应增加, 而且 TGA 含量增加使合成大尺寸、长波长的微粒时间大大增加. 因此, 用摩尔比为 1: 4 的混合稳定剂制备的 CdTe QDs 粒径可控, 尺寸更均一, 更易获得长波长的量子点.

2.3 CdTe 量子点粒径分析

根据吸收光谱的吸收峰波长值, 可以采用经验公式对 CdTe QDs 的粒径 D 进行推算^[14], 有

$$D = (9.812\ 7 \times 10^{-7}) \lambda_{\max}^3 - (1.714\ 7 \times 10^{-3}) \lambda_{\max}^2 + 1.006\ 4 \lambda_{\max} - 194.84.$$

上式中: λ_{\max} 为量子点的最大吸收波长. 由此可以算出以 TGA, MPA, 摩尔比为 1: 1, 1: 4 的 TGA-MPA 混合物作稳定剂制备的 CdTe QDs, 其粒径分别为 3.2, 3.6, 3.3, 3.4 nm. 巯基羧酸制备的 CdTe QDs 粒径都很小.

2.4 荧光量子效率的测定

将荧光光谱的光峰积分面积 F 及相应的吸收值 A 代入公式^[15], 即

$$Y_u = Y_s \left(\frac{F_u}{F_s} \right) \left(\frac{A_s}{A_u} \right).$$

式中: Y, F 和 A 分别表示荧光量子产率、积分荧光强度和吸光度; 下标 u 和 s 分别代表待测物质和参比物质; 采用的参比物为罗丹明 B(荧光量子效率为 90%).

经计算可以得出, 以 TGA, MPA, 摩尔比为 1: 1 和 1: 4 的 TGA-MPA 混合物作稳定剂制备的量子点, 其产率分别为 24%, 19%, 34%, 37%. 以巯基羧酸制备的 CdTe QDs 量子产率都较高, 且混合稳定剂制备的量子产率更高.

2.5 CdTe 量子点光漂白性及稳定性

为了测定 CdTe QDs 的抗光氧化性, 研究量子点在紫外灯照射下的荧光光谱及紫外吸收光谱的变化. 以 TGA, MPA, 摩尔比为 1: 1 和 1: 4 的 TGA-MPA 混合物作稳定剂, 用 ZWF 三用紫外分析仪的紫外光照射制备的 CdTe QDs, 分别测其荧光和紫外吸收光谱, 如图 2 所示.

由图 2 可见, 摩尔比为 1: 1 的 TGA-MPA 混合物为稳定剂制备的 CdTe QDs, 其紫外吸收和荧光强度降低幅度随着光照时间的延长变化都比较平缓, 峰形也基本上不变; 而摩尔比为 1: 4 的 TGA-MPA 混合物为稳定剂制备的 CdTe QDs, 其抗光氧化性更好.

将上述制备的 CdTe QDs 在室温下避光放置 1 a 后, 其荧光发射峰的峰位红移了 5~ 10 nm, 荧光峰的相对强度稍微下降但变化都不大. 这说明巯基羧酸对 CdTe QDs 具有很好的稳定作用.

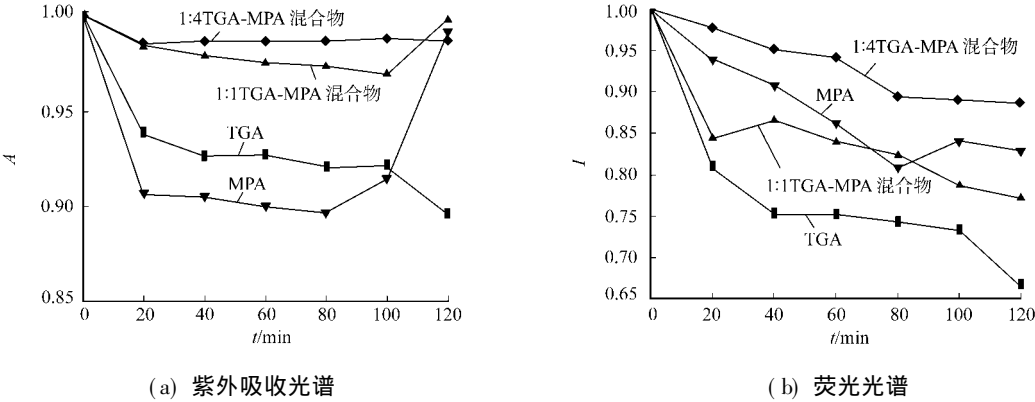


图 2 CdTe 量子点归一化光谱强度与紫外灯照射时间的关系

Fig. 2 Relationship of normalized spectral of CdTe QDs vs irradiating time under UV lamp

3 结束语

采用水溶液法合成了巯基乙酸、巯基丙酸、以及巯基乙酸和巯基丙酸共同稳定的 CdTe 量子点. 相

同条件下, TGA-MPA 混合物作稳定剂制备的 CdTe 量子点, 比单独采用 TGA 或 MPA 作稳定制备的 CdTe 量子点尺寸更均一, 有相对较高的荧光效率和相对较窄的荧光半峰宽. 制备性质优良的水溶性量子点, 进一步拓展了纳米材料在分析化学和生命科学中的应用领域.

参考文献:

- [1] ALIVISATOS A P. Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots[J]. Science, 1996, 271(5251): 933-937.
- [2] KLIMOV V I, MIKHAILOVSKY A A, XU S, et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots[J]. Science, 2000, 290(5490): 314-317.
- [3] COE S, WOO W K, BAWENDI M, et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices[J]. Nature, 2002, 420(6917): 800-803.
- [4] BRUCHEZ M J, MORONNE M, GIN P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [5] CHAN W C, NIE Shu-ming. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection[J]. Science, 1998, 281(5385): 2016-2016.
- [6] WU Xing-yong, LIU Hong-jian, LIU Jian-quan, et al. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots[J]. Nature Biotechnology, 2002, 21(1): 41-46.
- [7] 刘辉, 孙向英, 杨燕花等. 荧光性 CdTe 量子点自组装膜的合成及对 Cu^{2+} 的界面传感[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2009, 30(5): 533-537.
- [8] 孙宝权, 徐咏蓝, 衣光舜, 等. 半导体纳米晶体的光致发光特性及在生物材料荧光标记中的应用[J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1130-1136.
- [9] TAYLOR J R, FANG M M, NIE S. Probing specific sequences on single DNA molecules with bioconjugated fluorescent nanoparticles[J]. Anal Chem, 2000, 72(9): 1979-1986.
- [10] MIRKIN C A, TATON T A. Semiconductors meet biology[J]. Nature, 2000, 405(6787): 626-627.
- [11] HAN Ming-yong, GAO Xiao-hu, SU J Z, et al. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules[J]. Nat Biotechnol, 2001, 19(7): 631-635.
- [12] ZHANG H, WANG L P, YANG B. Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe nanocrystals[J]. Adv Mater, 2003, 15(20): 1712-1715.
- [13] 鹿霞, 钟文英, 于俊生. 高量子产率水溶性 CdTe 量子点的制备与表征[J]. 分析实验室, 2009, 28(1): 36-40.
- [14] YU W W, QU Lian-hua, GUO Wen-zhuo, et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals[J]. Chem Mater, 2003, 25(14): 2854-2860.
- [15] 许金钧, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 12.

Preparation of Mercapto Carboxylic Acid-Stabilized CdTe Quantum Dots in Aqueous Solution

ZHOU Jian-gan, SUN Xiang-ying, KE Pei-lin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The water-soluble CdTe quantum dots (QDs) whose surface were negatively charged were synthesized in aqueous solution with thioglycolic acid (TGA), mercaptopropionic acid (MPA) and a certain proportion mixture of them, respectively, and its properties were compared. The results indicated that TGA-MPA (molar ratio was 1: 4) co-stabilized CdTe QDs displayed size tunable, highly uniform in diameter, easier prepared long wavelength quantum dots, a relatively narrower FWHM and higher quantum yield compared to single TGA or MPA stabilized CdTe QDs.

Keywords: CdTe; quantum dots; fluorescence; thioglycolic acid; mercaptopropionic acid; water-soluble

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)