

微波辐射法制备水溶性 CdTe 量子点及其光谱学研究

陈启凡^{1,2}, 杨冬芝¹, 徐淑坤^{1*}, 曲正²

1. 东北大学化学系, 辽宁 沈阳 110004

2. 辽东学院实验中心, 辽宁 丹东 118003

摘要 用半胱胺作为稳定剂, 采用微波辐射加热的方法快速合成了水溶性的 CdTe 量子点。吸收光谱和荧光光谱表明所合成的量子点具有优异的发光性能。透射电子显微镜(TEM)和 X 射线粉末衍射(XRD)表征了量子点的结构和粒径分布。通过荧光发射光谱研究了反应温度、加热时间和配体浓度对量子点晶体生长速度的影响。反应温度提高或稳定剂半胱胺的浓度减小, 纳米晶体的生长速度加快。在一定温度下, 随着反应时间的延长, 量子点发射波长发生红移。与传统的水相回流方法相比微波加热制备水溶性的 CdTe 量子点具有反应速度快、得到的量子点尺寸分布均匀、半峰宽较窄和量子产率较高等特点。

关键词 微波辐射; CdTe 量子点; 半胱胺; 光谱学

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)04-0650-04

引言

量子点优良的发光性质使得它作为生物荧光探针发展很快, 已经在生物大分子的标记^[1,2]、生物多色标记^[3]、生物细胞标记^[4-6]和免疫分析^[7]中取得了很大的进展。目前量子产率高、单分散性好的高质量的量子点主要是在有机溶剂中合成的^[8], 但是由于有机相合成的量子点不具备水溶性, 在用于生物体系中需要进一步的亲水修饰, 使其转变成水溶性的量子点。水相合成的量子点具有水溶性和生物相容性, 可直接用于生物的标记和检测, 而且水相反应条件温和、污染小, 更适合于工业化生产。但是水相合成的量子点通常量子产率很低, 合成发射红色荧光的量子点所需时间较长, 半峰宽较宽。因此研究水相合成量子产率高、单分散性好的量子点具有重要的意义。水相合成量子点的粒径生长速度和结晶性能都不如有机相合成的一个主要原因是水相合成时反应温度低, 因此提高水相合成量子点的温度可以加快纳米晶的生长速度。微波辐射作为一种加热方式具有升温速度快、操作方便等特点, 而广泛用于各种合成化学反应中。近几年用微波加热合成纳米晶体得到了很大发展^[9-12]。本文采用半胱胺作为稳定剂, 通过控温微波加热合成了发射绿色荧光到发射红色荧光的不同粒径的水溶性 CdTe 量子点, 吸收光谱和荧光光谱分析表明所合成的量子点具有优异的光学性能。透射电子显微镜和 X 射线衍射表征了量子点的结构和粒径分布。

通过荧光发射光谱研究了加热温度、时间和半胱胺浓度对纳米晶体生长速度的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WR-T 微波样品处理系统(北京盈安美诚科学仪器有限公司, 带有控温反应系统); LS-55 荧光分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司), 2100 双光束紫外-可见分光光度计(北京瑞利公司); DS-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂); Philips EM 420 透射电镜(Holland, 工作电压 100 kV); pH-3C 型酸度计(上海雷磁分析仪器厂); X'Pert Pro MPD 衍射仪(PW3040/60, 荷兰 PANALYTICAL B.V., X 射线源为 Cu K α , 波长是 0.154 060 nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA), 所有测试均在室温下完成。碲粉(Te 99.999%, 中国医药集团上海化学试剂公司); 氯化镉(CdCl₂ · 2.5H₂O, 国药集团化学试剂有限公司); 硼氢化钠(96%, 中国医药集团上海化学试剂公司); 半胱胺(Cysteamine, TCI 东京化成工业株式会社); 无水乙醇(分析纯, 沈阳新兴试剂厂)。所用水为三次蒸馏水。

1.2 半胱胺包被的碲化镉纳米量子点的制备

将 100 mL 半胱胺和氯化镉混合溶液的 pH 值用 0.1 mol · L⁻¹ HCl 调到 4.6, 剧烈搅拌下用 N₂ 脱氧 20 min, 然后迅速加入新制备的还原剂硼氢化钠溶液(由碲粉和硼氢化钠合

收稿日期: 2006-08-23, 修订日期: 2006-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20675011)和教育部博士点基金项目(20021045001)资助

作者简介: 陈启凡, 女, 1964 年生, 东北大学化学系副教授 *通讯联系人 e-mail: xushukun46@126.com

成), 继续搅拌 10 min, 可得到黄色的 CdTe 纳米粒子前驱体溶液, 浓度以 Cd^{2+} 计为 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Cysteamine}/\text{HTe}^{-}$ 的摩尔比是 2 : 4 : 1。在聚四氟乙烯消化罐中加入 8 mL CdTe 前驱体溶液, 密封, 然后放在微波消解器中, 设定不同的温度和时间进行微波辐射加热, 升温速度是 $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度波动是 $\pm 1^{\circ}\text{C}$, 加热结束后将罐自然冷却到 50°C 以下, 打开消化罐, 得到不同尺寸的 CdTe 纳米量子点胶体水溶液。所合成的量子点溶液常温密封保存于避光处。

2 结果与讨论

2.1 CdTe 量子点的光学性质

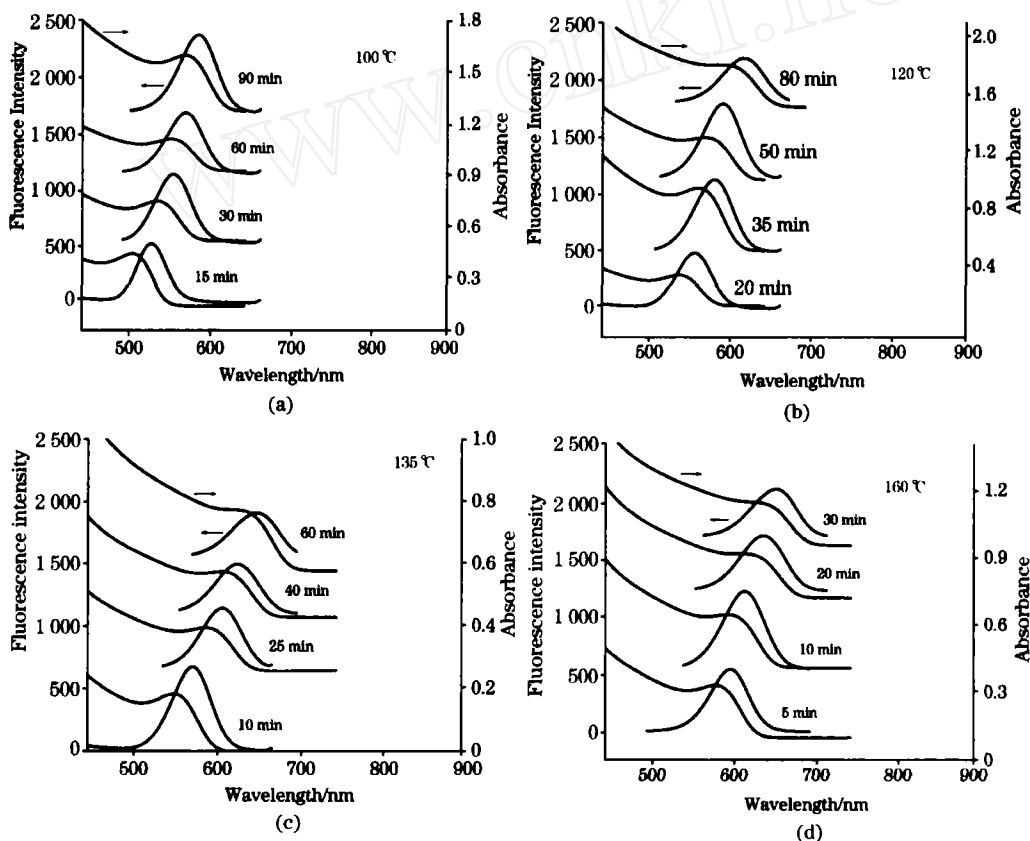


Fig 1 Absorption spectra and fluorescence emission spectra at different temperature for different times

$[\text{Cd}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HTe}^{-}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cysteamine}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2 CdTe 量子点的结构表征

图 2(a) 是在 120°C (微波加热 20 min) 所得到的 CdTe 量子点的透射电子显微镜 (TEM 放大 82 000 倍) 图像, 从图中可以看到该 CdTe 量子点为球形颗粒, 其粒径尺寸分布较均匀, 平均粒径为 2 nm 左右, 其对应的电子衍射图为衍射环, 表明生成的纳米粒子是微晶结构。

图 2(b) 是 120°C (微波加热 20 min) 所合成的 CdTe 量子点的 X 射线衍射图, 从图中可见 CdTe 量子点 2θ 的值是 24.027, 39.741, 46.977, 很好地对应于立方 (Cubic) 晶型 CdTe 的谱图 (01-075-2086), X 射线峰的宽化显示出所合成的晶体是非常小的纳米晶体。从 XRD 的峰宽可以计算出 CdTe 颗粒的尺寸约为 1.7 nm (Debye-Scherrer 公式: $D =$

图 1 是将所合成的前驱体溶液在 $100, 120, 135, 160^{\circ}\text{C}$ 加热不同时间合成的量子点的紫外可见吸收光谱 (狭缝 1 nm) 和荧光发射光谱, 其激发狭缝和发射狭缝均为 10 nm, 扫描速度 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 激发波长 350 nm, (发射峰位在 620 nm 以上量子点的激发波长是 400 nm)。随温度的升高和加热时间的增加, CdTe 量子点的粒径在逐渐长大, 从 100°C 加热 15 min 到 160°C 加热 30 min, 溶液吸收光谱的最大吸收峰位从 511 nm 红移到 634 nm, 荧光发射光谱从 535 nm 红移到 660 nm, 表现了明显的量子尺寸效应。荧光发射光谱的半峰宽在 41 到 65 nm 之间, 表明所合成的量子点粒径较均匀, 单分散性好。

$\frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, 与电镜照片基本相符。

2.3 不同温度下量子点的生长规律

图 3 是在不同温度下随加热时间的增加量子点荧光发射光谱峰位的变化趋势, 从图中可见低温 ($100, 120^{\circ}\text{C}$) 时量子点晶粒生长速度缓慢, 有利于制备受激发射绿光和黄光的小粒径的量子点 (500~590 nm), 高温 ($135, 160^{\circ}\text{C}$) 时量子点晶体生长速度显著加快, 有利于制备粒径较大的量子点, 即受激发射橙光和红光的量子点 (590~660 nm)。

2.4 不同稳定剂浓度对合成 CdTe 纳米晶体生长速度的影响

稳定剂半胱胺的浓度对合成稳定的 CdTe 前驱体溶液影响很大, 当固定 $[\text{Cd}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Cys-}$

teamine/ HTe^- 的摩尔比是 1 : 1 : 0.5 或 1 : 3 : 0.5 时, 合成的前驱体溶液中均有黑色的碲粉沉淀形成, 表明半胱胺的浓度太小或太大都不能合成稳定的前驱体溶液。因此本实验选

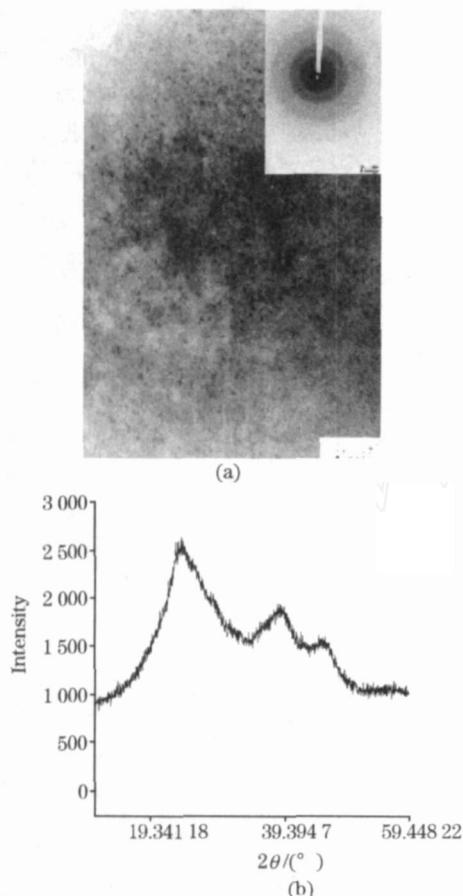


Fig 2 TEM image and electron diffraction pattern (a) and XRD pattern (b) of CdTe QDs with microwave irradiation for 20 min at 120 °C

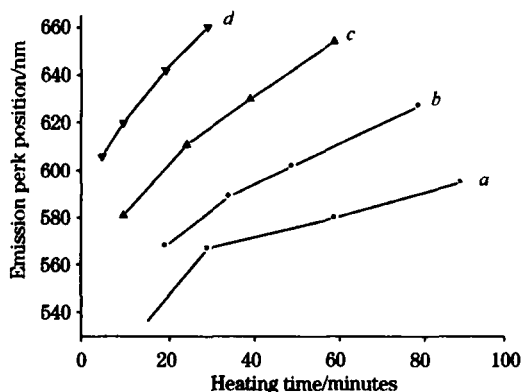


Fig 3 Photoluminescence peak position of CdTe QDs heated for different times with microwave irradiation

$[\text{Cd}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HTe}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{Cysteamine}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 a: 100 °C; b: 120 °C; c: 135 °C; d: 160 °C

用 Cd^{2+} / Cysteamine/ HTe^- 的摩尔比是 1 : 2 : 0.5 和 1 : 2.4 : 0.5。当固定前驱体的浓度不变即 $[\text{Cd}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HTe}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变稳定剂半胱胺的浓度分别是 $[\text{Cysteamine}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cysteamine}] = 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将合成的前驱体溶液分别在 135 °C 微波加热 10 min 和在 160 °C 微波加热 5 min, 自然冷却到室温, 然后进行荧光发射光谱的测定(激发波长是 350 nm, 激发和发射狭缝均为 10 nm), 如图 4, 可以看出随半胱胺浓度的增大, 纳米晶体的粒径增长速度减慢, 发射光谱蓝移, 因此可以通过调整配体的浓度来控制粒径的生长速度。

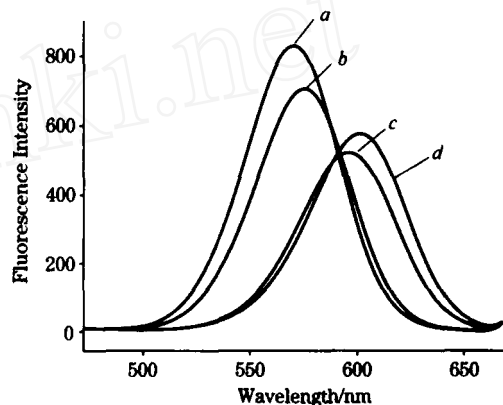


Fig 4 Fluorescence emission spectra of CdTe QDs synthesized with different concentrations of cysteamine, $[\text{Cd}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HTe}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

a: $[\text{Cysteamine}] = 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 microwave irradiation 10 min at 135 °C;
 b: $[\text{Cysteamine}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 microwave irradiation for 10 min at 135 °C;
 c: $[\text{Cysteamine}] = 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 microwave irradiation 5 min at 160 °C;
 d: $[\text{Cysteamine}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 microwave irradiation for 5 min at 160 °C

3 结 论

本文首次以半胱胺为表面修饰剂在水溶液中通过微波辐射合成了 CdTe 量子点, 通过改变加热温度和时间, 可以改变 CdTe 量子点的粒径大小, 得到发射绿色荧光到发射红色荧光的不同粒径的量子点。紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱表明所合成的量子点具有优异的发光性质。透射电子显微镜表征结果显示所合成的量子点为球形颗粒、粒径分布均匀。X 射线衍射结果表明所合成的 CdTe 量子点是立方 (Cubic) 晶型结构。实验中发现改变反应温度和稳定剂半胱胺的浓度都会对纳米晶体粒径的生长速度产生影响。反应温度高, 纳米晶体的生长速度加快。稳定剂半胱胺的浓度增大, 纳米晶体的粒径生长速度减慢, 因此可以根据实际需要选择合适的反应温度和配体浓度来控制纳米晶体的生长速度, 得到尺寸不同的单分散的量子点。

参 考 文 献

- [1] Ji X J, Zheng J Y, Xu J, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(9): 3793.
- [2] HUANG Feng-hua, PENG Yi-ru(黄风华, 彭亦如). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1102.
- [3] Goldman E R, Clapp A R, Anderson G P, et al. Anal. Chem., 2004, 76(3): 684.
- [4] Tanke H J, Dirks R W, Raap T. Current Opinion in Biotechnology, 2005, 16: 1.
- [5] Bentzen E L, Tomlinson I D, Mason J, et al. Bioconjugate Chem., 2005, 16(6): 1488.
- [6] Vu T Q, Maddipati R, Blute T A, et al. Nano Lett., 2005, 5(4): 603.
- [7] Bhatia S N, Chan W C W, Derfus A M. Nano Lett., 2004, 4(1): 11.
- [8] Peng Z A, Peng X G. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 183.
- [9] Panda A B, Glaspell G, El-Shall M S. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 2790.
- [10] WU Hua-qiang, SHAO Ming-wang, GU Jia-shan, et al(吴华强, 邵名望, 顾家山, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 949.
- [11] Li L, Qian H F, Ren J C. Chem. Commun., 2005, 25: 528.
- [12] Chu M Q, Shen X Y, Liu G J. Nanotechnology, 2006, 26: 444.

Spectroscopy Study of Aqueous CdTe Quantum Dots Synthesized by Microwave Irradiation Method

CHEN Qi-fan^{1,2}, YANG Dong-zhi¹, XU Shu-kun^{1*}, QU Zheng²

1. Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110004, China

2. Experiment Center, Liaodong University, Dandong 118003, China

Abstract Water-soluble CdTe nanocrystals capped with cysteamine were synthesized rapidly in aqueous solution by microwave irradiation with controllable temperature. Absorption and fluorescence spectra showed that these prepared CdTe quantum dots had good optical properties. The structure and diameter were characterized by the transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD). The effects of heating temperature, irradiation time and the concentrations of cysteamine on the growing velocity of CdTe QDs synthesized were also investigated. With the increase in the temperature and concentration of cysteamine, the nanoparticles grow faster, and for a longer reaction time, the maximum emission wavelength of the nanoparticles shows a red shift. Compared with the conventional aqueous synthesis, the microwave irradiation method showed some advantages such as the rapid velocity, good dispersibility and uniformity, narrow FWHM (full width at half maximum) and high quantum yield.

Keywords Microwave irradiation; CdTe QDs; Cysteamine; Spectroscopy

(Received Aug. 23, 2006; accepted Nov. 28, 2006)

* Corresponding author