

# CdTe/CdS 量子点荧光检测探针的制备及性能表征

田雨, 王周利, 蔡瑞, 岳田利, 袁亚宏, 崔璐

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 优化建立简单的量子点制备方法, 获得性能优良的量子点材料对于食品安全检测控制具有重要的促进意义。以巯基乙酸为稳定剂, 通过水热法制备合成了核壳型 CdTe/CdS 量子点, 采用荧光发射光谱及紫外可见光谱等对量子点的光学性能进行了评价, 探究了量子点的稳定性。研究表明: 在 80 °C 回流, 成核 40 min, 包壳 40 min, pH=11,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-}):n(\text{TGA})=1:0.2:7$  的条件下, 制备的量子点具有较优良的性能; 改变上述实验条件, 量子点粒径大小、尺寸分布范围以及荧光强度等都会发生不同程度的改变; 稳定性研究结果表明制备的 CdTe/CdS 量子点随照射时间的延长, 光致发光强度明显增强, 量子产率也明显增加, 从最初的 7.80% 增加到 20.10%, 并在第 11 d 达到最大。研究建立的量子点制备方法可以作为荧光探针在使用过程中根据需要调整合成条件以控制量子点大小, 为食品中质量安全因子的检测提供了技术支撑, 对于保障食品安全具有重要的作用。

**关键词:** CdTe/CdS 量子点; 荧光探针; 制备; 性能表征

文章编号: 1673-9078(2021)01-251-259

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.01.0705

## Preparation and Characterization of CdTe/CdS Quantum Dots Fluorescent Detection Probe

TIAN Yu, WANG Zhou-li, CAI Rui, YUE Tian-li, YUAN Ya-hong, CUI Lu

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** It is important to optimize the establishment of simple quantum dots preparation method and obtain the excellent quantum dots material for food safety. The core-shell CdTe/CdS quantum dots were prepared by hydrothermal method using thioglycolic acid as stabilizer. The optical properties of quantum dots were evaluated by fluorescence emission spectroscopy and UV-Vis spectra. Then, the stability of quantum dots was investigated. The results showed that the quantum dots with excellent performance were prepared under the conditions of 80 °C reflux, nucleation 40 min, cladding 40 min, pH=11,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-}):n(\text{TGA})=1:0.2:7$ . Quantum particle size, size distribution range and fluorescence intensity varied with the change of above experimental conditions. The results of the stability study showed that the photoluminescence intensity of the prepared CdTe/CdS quantum dots increased with the irradiation time, and the quantum yield increased significantly from the 7.80% to 20.10% and reached the maximum at 11th day. The research and establishment of the preparation method can be used as a fluorescent probe to adjust the synthesis conditions according to the needs to control the size of the quantum dots and provide technical support for the detection of quality safety factors in food, which can play an important role in ensuring food safety.

**Key words:** CdTe/CdS quantum dots, fluorescent probe, preparation, characterization

引文格式:

田雨,王周利,蔡瑞,等.CdTe/CdS 量子点荧光探针的制备及性能表征[J].现代食品科技,2021,37(1): 251-259

TIAN Yu, WANG Zhou-li, CAI Rui, et al. Preparation and characterization of CdTe/CdS quantum dots fluorescent probe [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(1): 251-259

量子点 (Quantum Dots, QDs), 也称为半导体纳米晶体, 是由 IIB-VIA 族 (如 CdS、CdSe、ZnSe、CdTe)

收稿日期: 2020-07-26

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2019NY-107)

作者简介: 田雨 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与质量安全

通讯作者: 崔璐 (1981-), 女, 博士, 高级实验师, 研究方向: 农产品加工与质量安全检测

或 IIIA-VA 族 (如 InAs 和 InP) 元素形成的粒径在 1~10 nm 之间的稳定半导体化合物<sup>[1]</sup>。由于其较小的粒径以及水溶性的特殊性质, 经特定的表面处理后具有良好的生物相容性和独特的光学性质<sup>[2]</sup>, 在细胞标记等研究中显现了极大潜力。量子点荧光分析法也为食品检测提供了新的思路与方法<sup>[3]</sup>, 在食品中物质成分的检测<sup>[4]</sup>, 病原体 and 毒素的检测<sup>[5]</sup>等方面具有非常广阔的前景。

量子点粒径较小,存在明显的表面效应。量子点比表面积增大,一方面较大的比表面积会暴露出越来越多的活性位点,使得量子点表面活性大幅度提高,另一方面由于大量悬空键和缺陷存在于颗粒表面,产生大量的光生电子或空穴,从而导致发光量子产率明显降低<sup>[6]</sup>。因此,为了能够得到发光性能良好的量子点,通过表面修饰和表面改性来降低量子点的表面缺陷。目前,对量子点的表面改性技术主要是有机改性和无机表面改性两种方法<sup>[7]</sup>,其中外延生长法是一种最常用的量子点无机物表面修饰法,以此在核心量子点表面包覆更宽带隙半导体材料,从而形成异质核/壳结构。时晨对 CdTe 进行 CdS 溶液包壳回流合成了 CdTe/CdS 量子点,同时他进行浓缩沉淀和纯化之后提高了量子点的化学稳定性<sup>[8]</sup>。在水相中主要是依靠巯基与 Cd<sup>2+</sup>的配位作用,达到有效控制纳米晶体生长的目的<sup>[9]</sup>。目前在水相中合成量子点,大部分是使用加热回流的方法,温度不会超过 100 °C,而且通过回流也能够节省原料。经过表面修饰,不但能提高量子产率,还能提高消光系数,产生更强的荧光<sup>[10]</sup>; Chen et al.以谷胱甘肽为修饰剂合成了 CdTe/CdS 量子点<sup>[11]</sup>,并且所制备出的量子点具有水溶性,这就意味着其具有较好的生物相容性,可以作为探针用于食品检测<sup>[12]</sup>。

本研究在相对较低的温度下使用简单的无机试剂合成水溶性核壳量子点,合成过程不需要添加生物修饰剂。对其光学性能及稳定性都进行了探究,结果表明合成的 CdTe/CdS 量子点可以在使用过程中根据需要调整合成条件以控制量子点大小,为量子点荧光探针的合成与应用提供一定的理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与试剂

硫脲 (Solarbio), 碲粉 (Solarbio), 巯基乙酸 (Solarbio), 氯化镉 (CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硼氢化钠: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; N<sub>2</sub>, 实验中所用水为超纯水。

### 1.2 主要仪器与设备

LS-55 荧光分光光度计, 美国 Perkin Elmer 公司; UV-2550 型紫外可见分光光度计, SHINADZU; 电热恒温水浴锅, 北京科伟永兴有限公司; 加热磁力搅拌器, 江苏金怡仪器科技有限公司。

### 1.3 量子点的制备方法

本文依靠巯基乙酸 (TGA) 中巯基与镉离子配位形成稳定剂, 合成了高质量 CdTe/CdS 荧光量子点, 技术路线图如图 1 所示。

#### 1.3.1 碲源前驱体 NaHTe 溶液制备

将 51.0 mg (0.4 mmol) 的 Te 粉和 37.8 mg (1.0 mmol) 的 NaBH<sub>4</sub> 放入小烧杯, 迅速用 20 mL 超纯水将上述试剂分多次移入三颈烧瓶中, 在 60 °C 水浴中加热并通氮气保护使 Te 粉反应 30 min 得到淡紫色澄清的透明的 NaHTe 溶液。实验过程中应该先开水浴以及氮气, 保证三颈烧瓶内的温度, 以及实验前三颈烧瓶内氧气排净, 否则 Te 粉极易被氧化。此外, Te 粉应该随取随用, 并且转移操作要迅速, 否则极易被氧化, 使最终得到的 NaHTe 溶液颜色较深。

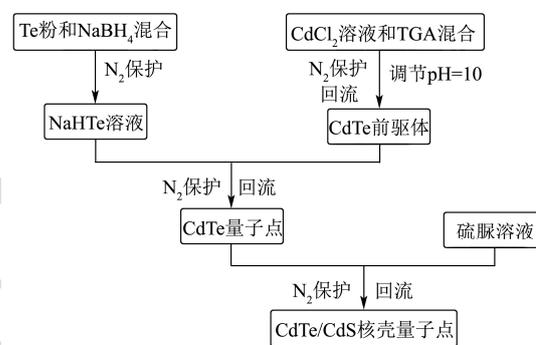


图 1 技术路线图

Fig.1 Technical roadmap

#### 1.3.2 CdTe 量子点的制备

称取 114.20 mg (0.5 mmol) 的 CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O 和 3.50 mmol (242 μL) 的巯基乙酸 (TGA) 混合于 90 mL 超纯水中, 溶液立即出现白色浑浊, 在磁力搅拌的同时滴加 1 mol/L NaOH 溶液, 直至使溶液的 pH 值大于 10, 随着 pH 值的上升溶液逐渐变澄清。将此溶液转移至三颈烧瓶中, 在 80 °C 下密闭通 N<sub>2</sub> 回流, 30 min 后将 5 mL NaHTe 溶液快速注入上述准备好的混合溶液中, 在 80 °C 下密闭通氮气回流 40 min (成核回流时间) 得到水溶性 CdTe 核量子点。

#### 1.3.3 CdTe/CdS 核壳型量子点的制备

将 228.30 mg (3.00 mmol) 硫脲溶解于 20 mL 超纯水中, 加入到上一步已经制备好的 CdTe 量子点溶液中, 在 80 °C 下密闭通氮气回流 40 min (包壳回流时间) 得到水溶性 CdTe/CdS 量子点。

## 1.4 量子点的表征方法

### 1.4.1 量子点的光学性能表征

在本实验中以超纯水为参比, 使用石英比色皿, 测定所制备的 CdTe/CdS 核壳型量子点在 300 nm~800 nm 的紫外可见吸收光谱。荧光发射光谱技术条件为:

激发狭缝 2.50 nm, 发射狭缝 8 nm, 激发波长 380 nm, 利用其表征 CdTe/CdS 量子点的荧光性能。激发波长为使用荧光分光光度计反向寻找得到。

#### 1.4.2 量子点的稳定性表征

量子点产率的计算是对量子点性能评价的一个比较全面的指标。计算过程中使用制备量子点积分荧光面积与激发光波长下的吸光度的比值与量子产率为 89% 的标准物罗丹明 B 的相关比值相比较。室温下的荧光量子产率的测定和计算以罗丹明 B (荧光量子产率为 89%) 作为参考。即通过测量 CdTe 量子点和罗丹明 B 的稀水溶液在同一激发波长下的积分荧光强度和对该波长光的吸光度<sup>[13]</sup>, 并按式(1)计算荧光量子产率:

$$Y_u = Y_s \times \frac{F_u \times A_s}{F_s \times A_u} \times \frac{\eta_u^2}{\eta_s^2} \quad (1)$$

式中:  $Y_u$  和  $Y_s$  分别表示待测物和参比物的荧光量子产率,  $F_u$  和  $F_s$  分别表示待测物和参比物的积分荧光强度,  $A_u$  和  $A_s$  分别表示待测物和参比物对该激发波长的入射光的吸光度,  $\eta_u$  和  $\eta_s$  分别表示待测物和参比物采用的溶剂的折光率, 本实验中所用的溶剂为水和乙醇, 水的折光率  $\eta_u=1.00$ , 乙醇的折光率  $\eta_s=1.359$ <sup>[14]</sup>。测定时, 激发狭缝为 2.50 nm, 发射狭缝 8 nm, 激发光波长 380 nm。

#### 1.5 量子点荧光强度影响因素

采用单因素法, 通过控制变量分别研究量子点形成温度、成核回流时间、包壳回流时间、Cd 前驱体 pH、镉和 TGA 摩尔比、镉和碲摩尔比等因素对量子点性能的影响, 包括对荧光发射光谱发射峰位置, 半峰宽大小及荧光强度等的影响。

##### 1.5.1 量子点合成温度

保持量子点的其他制备条件即成核 40 min, 包壳 40 min, pH=11,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-}):n(\text{TGA})=1:0.2:7$  不变, 在量子点合成温度为 70、80 和 90 °C 时, 观察 CdTe/CdS 量子点体系的荧光发射光谱变化情况。

##### 1.5.2 成核回流时间

保持量子点的其他制备条件即在 80 °C 回流, 包壳 40 min, pH=11,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-}):n(\text{TGA})=1:0.2:7$  的条件不变, 在成核回流时间分别为 30、40 和 50 min 时, 观察 CdTe/CdS 量子点体系的荧光发射光谱变化情况。

##### 1.5.3 包壳回流时间

保持量子点的其他制备条件即在 80 °C 回流, 成核 40 min, pH=11,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-}):n(\text{TGA})=1:0.2:7$  的条件不变, 在包壳回流时间分别为 30、40 和 50 min 时, 观察 CdTe/CdS 量子点体系的荧光发射光谱变化

情况。

##### 1.5.4 Cd 前驱体 pH

保持量子点的其他制备条件即在 80 °C 回流, 成核 40 min, 包壳 40 min,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-}):n(\text{TGA})=1:0.2:7$  的条件不变, 在初始 pH 值分别为 9、10 和 11 时, 观察 CdTe/CdS 量子点体系的荧光发射光谱变化情况。

##### 1.5.5 镉和 TGA 摩尔比

保持量子点的其他制备条件即在 80 °C 回流, 成核 40 min, 包壳 40 min, pH=11,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-})=1:0.2$  的条件不变, 在  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{TGA})$  分别为 1:5、1:7 和 1:10 时, 观察 CdTe/CdS 量子点体系的荧光发射光谱变化情况。

##### 1.5.6 镉和碲摩尔比

保持量子点的其他制备条件即在 80 °C 回流, 成核 40 min, 包壳 40 min, pH=11,  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{TGA})=1:7$  的条件不变, 在  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Te}^{2-})$  分别为 1:0.1、1:0.2、1:0.32 时, 观察 CdTe/CdS 量子点体系的荧光发射光谱变化情况。

#### 1.6 数据统计

运用 Excel 2010 和 Origin 8.5 软件进行数据统计分析和图像的绘制。所有数据平行测定三次取平均值。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 量子点光学性能表征

##### 2.1.1 量子点的 UV-Vis 吸收光谱

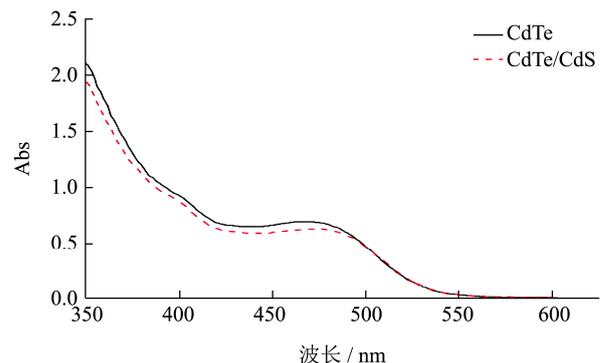


图 2 CdTe 及 CdTe/CdS 量子点的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of CdTe and CdTe/CdS quantum dots

图 2 为 CdTe 及 CdTe/CdS 量子点的吸收光谱。由图 2 可见, CdTe/CdS 量子点的吸收峰波长为 477 nm, 较 CdTe 核量子点吸收峰波长 (466 nm) 发生红移, 表明纳米晶晶粒逐渐长大, CdS 已被成功修饰到 CdTe 纳米晶的外表面。

图 2 分别为有无包壳的 CdTe 纳米晶的紫外可见吸收光谱。吸收峰的出现说明量子点颗粒已经形成,

其电子能级也由连续能级转化为类似分子的分裂能级,量子点内电子发生轨道跃迁,其最大吸收峰指示了最低激发能的大小。从图 2 中可以看出, CdTe 及 CdTe/CdS 量子点吸收光谱分别在 466 nm 和 477 nm 处呈现出明显的结构化峰,说明有无包壳的两种量子点分裂能级的能级间距有所差别, CdTe 量子点溶液经过包壳,吸收光谱逐渐向波长较长的方向移动,即 CdTe/CdS 量子点的电子能级间距较小,说明其量子点颗粒较大,实现了成功包壳的目的。同时, CdTe/CdS 量子点吸收峰也逐渐展宽,结构化峰逐渐变得平缓,这表明体系中的 CdTe/CdS 量子点粒子尺寸分布也逐渐变宽<sup>[15]</sup>,粒径的大小开始不均匀。

### 2.1.2 量子点的荧光光谱

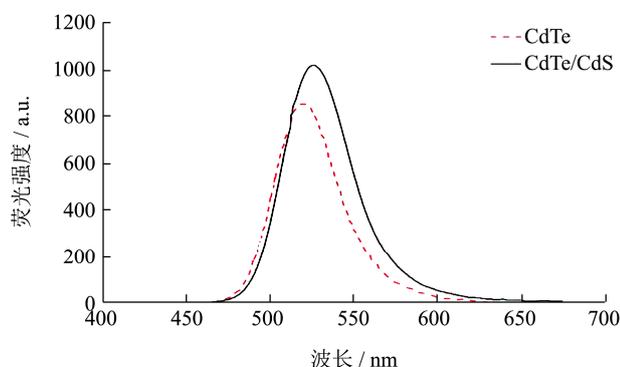


图 3 CdTe 及 CdTe/CdS 量子点的荧光发射光谱

Fig.3 Fluorescence emission spectra of CdTe and CdTe/CdS quantum dots

由图 3 可得 CdTe 粒子荧光发射峰波长为 519.50 nm, CdTe/CdS 荧光发射峰波长为 526 nm,由此可见 CdTe/CdS 核壳型纳米晶的最大发射峰波长发生明显红移,与紫外可见吸收光谱展现的一样,表明 CdTe 核量子点的外表面已经成功修饰上一层 CdS 外壳,量子点粒径明显增大。且 CdTe、CdTe/CdS 荧光光谱狭窄且对称,半峰宽约 44 nm,表明量子点粒径分布均匀。

由图 3 可以看出, CdTe 及 CdTe/CdS 量子点发射峰均呈高斯分布,发射光谱具有良好的对称性,无拖尾现象。相应的 CdTe 量子点荧光发射峰波长为 519.5 nm,半峰宽较窄为 35.40 nm,而 CdTe/CdS 量子点的荧光发射光谱发射峰所对应波长红移至 526 nm,荧光发射光谱的半峰宽也逐渐增大<sup>[16]</sup>,这主要是由于 Ostwald Ripening 机制所导致的结果<sup>[17]</sup>。反应一开始时,普遍生成粒径较小的量子点,随着时间的增长,温度的增加,量子点浓度开始变大,此时浓度较大的颗粒较小的纳米晶开始快速生长,系统中粒径开始普遍增大并且趋于一致;随着反应的进行,小颗粒单体浓度逐渐下降,剩余的小粒径的量子点开始反向溶解,

为大粒径的生长提供材料,此时情况变成小颗粒纳米晶变得更小,大颗粒纳米晶生长得更大,即粒径范围开始变得越来越宽<sup>[18]</sup>。

### 2.1.3 量子点的稳定性表征

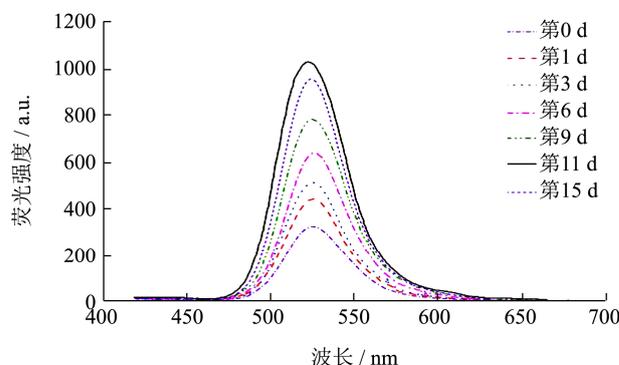


图 4 CdTe/CdS 荧光强度随时间的变化

Fig.4 Changes of fluorescence intensity of CdTe/CdS with time

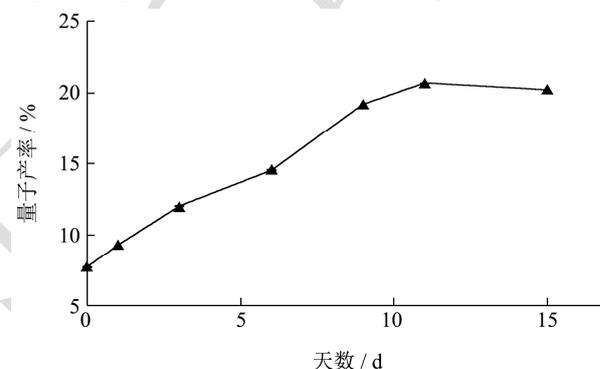


图 5 CdTe/CdS 量子产率随时间的变化

Fig.5 Changes of quantum yield of CdTe/CdS with time

试验中,称物质的在同一激发波长下的积分荧光强度和对该波长光的吸光度的比值为绝对量子产量,选取荧光量子产率为 89% 的罗丹明 B 为标准参照物,由于标准物罗丹明 B 的各项性质都比较稳定,其绝对量子产量是一个定值。为了保证实验的准确性,实验过程中,测定浓度为  $3 \times 10^{-5}$ 、 $4 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-5}$ 、 $8 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的标准物罗丹明 B 积分荧光强度对吸光度的标准曲线,标准曲线的斜率即为罗丹明 B 的绝对量子产量。同理,每天测定稀释 10 倍、9 倍、8 倍、7 倍、6 倍的自制量子点的积分荧光强度对吸光度的标准曲线,标准曲线的斜率即为当天量子点的绝对量子产量。将每天量子点绝对量子产量与罗丹明 B 绝对量子产量相比,再按公式计算即可得出每天的荧光量子产率。这种计算荧光量子产率的方法使用积分荧光面积以及标准曲线斜率的方法,最大限度地保证了量子产率计算的准确性,但所得产率也可能会偏低。

由图 4 可知,在自然光下,制备的 CdTe/CdS 量子点荧光强度逐渐增大,这主要是光致发光的结果。量子点吸收自然光能量,载流子发生跃迁以及放出光

子发射荧光的过程导致量子点荧光强度进一步增大。发射峰半宽度逐渐增加,结合荧光发射峰蓝移可以推测量子点粒径范围变宽,平均粒径变窄,这可能是由于光照作用下的光化学蚀刻作用,而且这种光化学降解作用很大程度上首先作用于大粒径的纳米晶<sup>[19]</sup>。

如图5所示,经自然光照射后,量子产率也有明显增加,从最初的7.80%增加到20.10%,并在第11 d达到最大。这在很大程度上那个取决于量子点荧光强度的快速增长,此外自然光的照射也加速了Te原子的氧化,后期对于CdTe/CdS量子点的紫外可见吸收产生了较为明显的影响。

## 2.2 不同因素对CdTe/CdS量子点性能的影响

### 2.2.1 量子点的形成温度

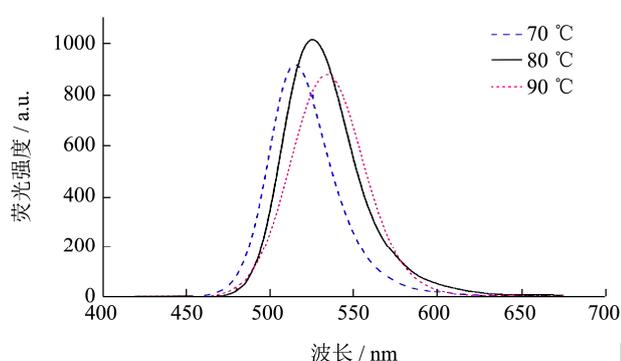


图6 不同CdTe/CdS量子点形成温度下量子点荧光发射光谱

Fig.6 Fluorescence emission spectra of quantum dots at different CdTe/CdS formation temperatures

由图6分析可得,随着反应温度的提高,图中发射峰位置由515 nm移到534.5 nm,表明量子点的粒径在实验反应温度下,随反应温度的升高而增大,这是量子尺寸效应的表现之一。此外,由图6得到70、80、90 °C下合成的Te/CdS量子点,半峰宽逐渐变大,可以推测在实验温度下,温度越高,量子点的尺寸分布越大。这是因为温度升高后,在Ostwald Ripening机制的影响下,体系内的尺寸分布变大<sup>[20]</sup>。

一般情况下,量子点荧光强度会随着温度的升高而增大,但在过高的温度下,容易造成量子点快速生长,体积或粒径迅速增长,但没有充分的时间完成表面CdS壳层的完善,从而造成量子点表面结构不完整;另一方面,巯基乙酸容易从脱离表面,降低配体包覆的效果,也可能导致缺陷增多,从而导致量子点的荧光强度下降<sup>[19,20]</sup>。

也就是说,在一定温度范围内,温度升高,量子点生长速度变快,粒径增大,量子点尺寸分布变大,在荧光发射光谱上表现为发射峰红移,半峰宽增大。但过高的温度反而会导致量子点结构粗糙,缺陷增多,

并最终导致荧光强度下降。

### 2.2.2 成核回流时间

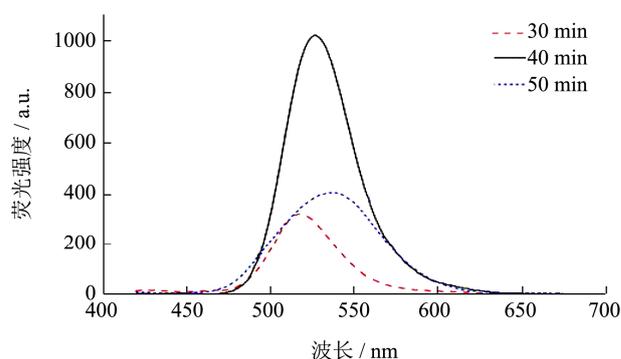


图7 不同成核回流时间下量子点荧光发射光谱

Fig.7 Fluorescence emission spectra of quantum dots under different nucleation time

由图7可得,当成核回流时间分别为30、40、50 min时,CdTe/CdS量子点的荧光发射光谱的发射峰随着成核回流时间的增长红移,说明CdTe量子点粒径增大,能隙变窄。由图7可以观察到,成核回流时间更加显著地影响着量子点粒径分布范围。这是因为随着回流时间的增加,Ostwald熟化过程逐渐占据主导地位。反应一开始时,普遍生成粒径较小的量子点,随着时间的增长,温度的增加,量子点浓度开始变大,此时浓度较大的颗粒较小的纳米晶开始快速生长,系统中粒径开始普遍增大并且趋于一致;随着反应的进行,小颗粒单体浓度逐渐下降,剩余的小粒径的量子点开始反向溶解,而为大粒径的生长提供材料,此时情况变成小颗粒纳米晶变得更小,大颗粒纳米晶生长得更大,即粒径范围开始变得越来越宽。

随着回流时间的增长CdTe/CdS量子点荧光强度先增大后减小,在反应时间为40 min时达到最大值。这可能是因为在一开始碲前驱体溶液刚和镉前驱体溶液混合时,形成的晶核的结晶性不好,荧光强度较弱。随着反应时间的延长,荧光强度逐渐增大,说明量子点表面缺陷被逐渐修复完善。当量子点和量子点的表面缺陷减少的表面结构达到最好的状态后,随着反应时间的增加,颗粒尺寸的增加,继续生长的表面原子的增长可能会打破已经平衡并完善的空间结构,导致量子点的空间布局发生变化,并导致量子点的荧光强度下降<sup>[22]</sup>。

也就是说,成核回流时间显著影响量子点粒径分布范围,在一定时间范围内,增加成核回流时间会使得量子点粒径分布逐渐变宽。这可以用Ostwald熟化机制来解释,即短时间内小粒径的纳米晶快速生长,溶液中量子点粒径趋于一致。随着成核回流时间增长,小粒径的纳米晶粒径变得更小,大粒径的纳米晶经过

生长粒径变得更大,从而表现为量子点粒径尺寸分布变宽。与此同时,量子点的平均粒径会变大。但成核回流时间过长则会导致量子点 CdTe 核部分的表面结构发生变化,影响荧光强度及荧光量子产率。

### 2.2.3 包壳回流时间

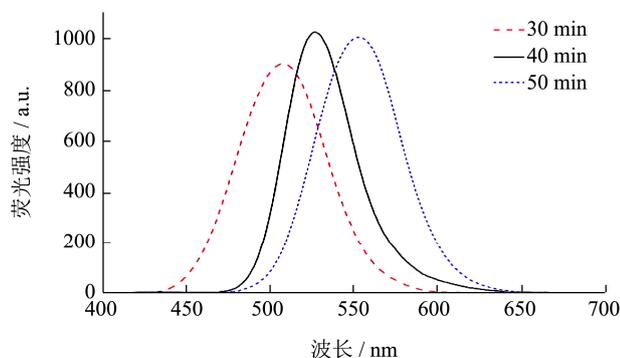


图8 不同包壳回流时间下量子点荧光发射光谱

Fig.8 Fluorescence emission spectra of quantum dots at different reflow time

由图8可得,当包壳回流时间分别为30、40、50 min时,CdTe/CdS量子点的荧光发射光谱的发射波长依次红移,而且红移范围比较大,说明量子点的包壳回流时间显著影响量子点的尺寸。这是因为随着回流时间的增长,逐渐完成包壳过程,粒径越来越大,相对应地,比表面积相对越小,其量子点表面约束能力越低,激发电子跃迁及发射荧光所需能量越少,发射峰发生红移,表现出典型的量子尺寸效应。

随着时间的延长 CdTe 核上逐渐形成一层均匀的 CdS 壳,这不仅增加了颗粒的尺寸,而且有助于缺陷表面的修复。荧光强度逐渐增大,得到高质量的量子点。随着反应时间的延长,量子点的荧光先增后减,包壳回流时间为40 min合成得到的量子点荧光强度最强。当量子点和量子点的表面缺陷减少的表面结构达到最好的状态后,随着反应时间的增加,颗粒尺寸的增加,继续生长的表面原子的增长可能会打破已经平衡并完善的空间结构,并导致量子点的荧光强度下降<sup>[23]</sup>。

也就是说,量子点的包壳回流时间显著影响量子点的尺寸。在包壳回流的过程中,在一定时间范围内,随时间的延长,将在 CdTe 核上逐渐形成一层均匀的 CdS 壳,实现 CdTe 核的表面修复。与之相伴地就会造成量子点尺寸变大,由于量子尺寸效应,在荧光发射光谱上就会表现为发射峰红移。与成核回流时间的影响相似,如果包壳回流时间过长反而会导致核壳型量子点表面结构发生变化,影响荧光强度和荧光量子产率。

### 2.2.4 Cd 前驱体 pH

由图9可以看出,体系的 pH 值由9增大至11时,

发射峰位置发生轻微红移,由量子尺寸效应可以推测量子点的粒径受 pH 影响不大。但量子点的发光强度增减的幅度较大,说明 pH 对量子点本体的形成过程影响较大。由此可以推测在 pH 为10的体系中,溶液中存在最适数量的 Cd<sup>2+</sup>,可以与巯基乙酸的巯基通过配位组成稳定剂 Cd-TGA<sup>[24]</sup>。但 pH 值过高时,溶液中存在大量的 OH<sup>-</sup>,浓度较大的 OH<sup>-</sup>就会和 Cd<sup>2+</sup>结合生成沉淀,Cd<sup>2+</sup>的减少一方面使核壳型量子点得原料减少,不利于量子点的形成,降低了体系的荧光强度和量子产率;另一方面,没有足够的 Cd<sup>2+</sup>可以与稳定剂巯基乙酸结合,最终形成的量子点稳定性不能够得到保证<sup>[25]</sup>。

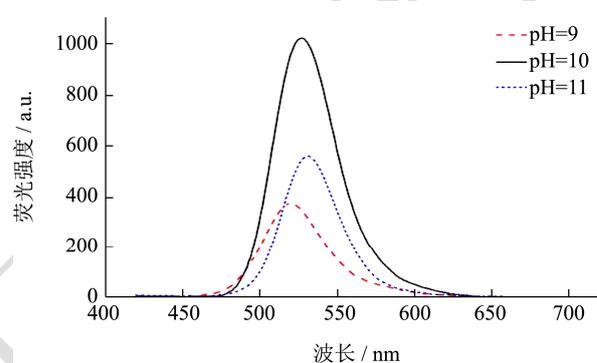


图9 不同初始 pH 下量子点荧光发射光谱

Fig.9 Fluorescence emission spectra of quantum dots at different initial pH

本实验中巯基乙酸作为稳定剂发挥着至关重要的作用。当 CdTe/CdS 量子点生成后,表面会吸附游离的 Cd<sup>2+</sup>,Cd<sup>2+</sup>可以与巯基乙酸的巯基配位,形成 Cd-TGA 复合物,此时 CdTe/CdS 量子点的的外侧存在 Cd<sup>2+</sup>与巯基乙酸的巯基组成的复合物 Cd-TGA,这种复合物中 TGA 的羧基以阴离子的形式存在,从而使量子点表面的吸附层全都带上负电荷,同负相斥,量子点得以稳定存在<sup>[26]</sup>。但一些因素也会影响这种表面吸附层的状态,例如,Cd-TGA 复合物在溶液存在着分解平衡,如果溶液中相关粒子浓度发生变化就会严重影响这种吸附层的状态。体系 pH 值的改变将会严重地影响量子点的合成并带来一系列相关的变化,首先 OH<sup>-</sup>的含量决定了巯基乙酸的离子状态,给 Cd-TGA 复合物形成的吸附层的稳定性带来一定程度的不同,并最终使产物的荧光特性也随之发生变化。研究 pH 值对 CdTe/CdS 量子点荧光的影响实际上就是研究 pH 对巯基乙酸的作用<sup>[16]</sup>。

也就是说,研究 pH 值对 CdTe/CdS 量子点荧光的影响实际上就是研究 pH 值对巯基乙酸的作用。体系要维持碱性环境,在碱性环境中 Cd-TGA 复合物与 CdTe/CdS 量子点表面相互作用最强,能维持一定数量

的 Cd-TGA 复合物吸附在 CdTe/CdS 量子点表面,一方面有利于形成稳定的配位键弥补量子点表面缺陷;另一方面碱性环境中,巯基乙酸的羧酸基团将以阴离子的形式存在,从而使量子点表面带上负电荷,同负相斥,量子点得以稳定存在。但 pH 值过高,OH<sup>-</sup>过量,浓度较大的 OH<sup>-</sup>就会和 Cd<sup>2+</sup>结合生成沉淀,影响量子点荧光强度和稳定性。

### 2.2.5 镉和 TGA 摩尔比

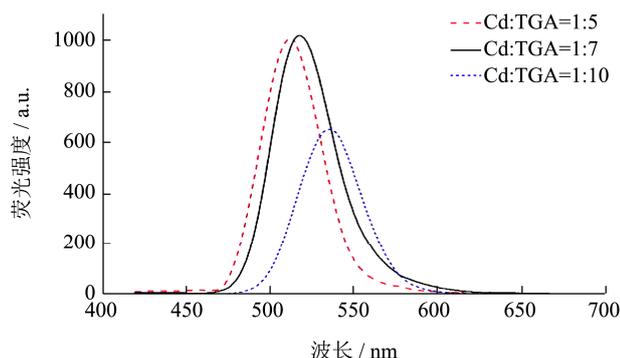


图 10 不同镉和 TGA 摩尔比下量子点荧光发射光谱

Fig.10 Fluorescence emission spectra of quantum dots at different molar ratios of cadmium and TGA

制备的三种量子点溶液激发波长为 380 nm 条件下测其荧光光谱,由图 10 可见,随着巯基乙酸用量增大,最大发射峰位置红移。这是因为 TGA 加入到 CdCl<sub>2</sub> 溶液中,存在一个 (2) 的络合平衡:



改变镉和 TGA 的摩尔比,络合平衡就会发生移动,结果就是改变体系中的 Cd-TGA 复合物的存在状态,从而影响目标量子点的荧光强度和量子产率<sup>[27]</sup>。当 TGA: Cd<sup>2+</sup>比例过小,由于缺乏 TGA,体系中存在的大部分 TGA 将和 Cd<sup>2+</sup>形成复合物,除此之外,还剩余许多游离的 Cd<sup>2+</sup>,Cd<sup>2+</sup>过量,浓度较大的 Cd<sup>2+</sup>会和 NaOH 生成沉淀,晶核原料的减少就会导致晶核合成减少。随着 TGA: Cd<sup>2+</sup>比例增大,平衡向反方向移动,Cd<sup>2+</sup>被消耗,从而在反应的成核回流阶段生成的 CdTe 晶核相应减少,同时剩余大量未反应的 Te<sup>2-</sup>,这些 Te<sup>2-</sup>会抢占量子点表面原先用于和巯基乙酸配位的 Cd<sup>2+</sup>的位点,导致 TGA 不能和 Cd<sup>2+</sup>配位形成稳定剂,量子点表面缺陷较多,因而发光效率降低。而 TGA: Cd<sup>2+</sup>比例过大,即络合完全的情况下,造成 TGA 大量浪费<sup>[20]</sup>。

简单理解,假设 Cd<sup>2+</sup>的量一定,改变 TGA 的量,通过平衡的移动看 Cd<sup>2+</sup>的量会如何变化。TGA 不足时,Cd<sup>2+</sup>过量,浓度较大的 Cd<sup>2+</sup>会和 NaOH 生成沉淀,严重时可能导致晶核不能生成;合适比例的 TGA 能保证一定的 Cd<sup>2+</sup>生成 CdTe 核量子点;TGA: Cd<sup>2+</sup>比

例一旦超过最适比例,平衡向反方向移动,Cd<sup>2+</sup>减少,而未反应的 Te<sup>2-</sup>浓度则增大,这些 Te<sup>2-</sup>会抢占量子点表面原先用于和巯基乙酸配位的 Cd<sup>2+</sup>的位点,导致 TGA 不能和 Cd<sup>2+</sup>配位形成稳定剂,量子点表面缺陷较多,因而发光效率降低,若 TGA 比例过大还会造成浪费。

### 2.2.6 镉碲摩尔比

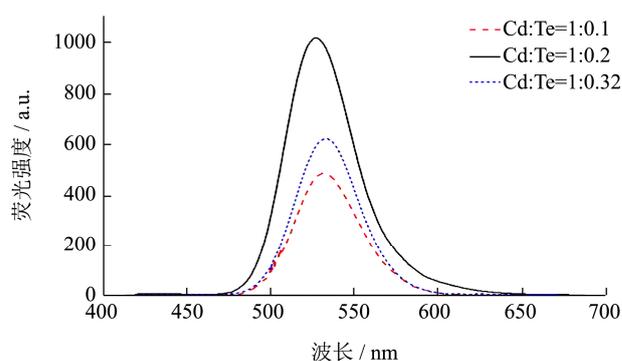


图 11 不同镉碲摩尔比下量子点荧光发射光谱

Fig.11 Fluorescence emission spectra of quantum dots at different molar ratios of cadmium and tellurium

由图 11 可知,镉碲比为 1:0.2 的量子点的呈现出较好的峰形以及较大的荧光强度。Cd<sup>2+</sup>不仅是量子点合成的原料,还是维持量子点稳定性的重要元素,而 Te<sup>2-</sup>仅仅作作为 CdTe 核量子点的原料,因此溶液中镉碲摩尔比应当适当增大。在镉离子适当过量的情况下,可以形成紧密的 Cd-TGA 吸附层,稳定量子点,提高荧光效率<sup>[28]</sup>。而当 Te 离子过量的情况下,这些 Te<sup>2-</sup>会抢占量子点表面原先用于和巯基乙酸配位的 Cd<sup>2+</sup>的位点,导致最终导致配位于量子点颗粒表面的稳定剂减少<sup>[21]</sup>。同时考虑到 pH 的作用,合成过程中镉碲比也不能过高,否则过高浓度的镉离子会倾向于先和调 pH 的 NaOH 生成 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀,影响量子点合成质量。

也就是说,适当较大的镉碲比可以形成紧密的 Cd-TGA 吸附层,稳定量子点,提高荧光效率;当 Cd 与 Te 的摩尔比较小时,可能会造成 CdTe/CdS 量子点表面优先吸附 Te<sup>2-</sup>,导致量子点稳定性不好,甚至不能得到量子点。当镉碲比过高,过高浓度的镉离子会倾向于先和调 pH 的 NaOH 生成 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀,影响量子点合成质量。

## 3 结论

3.1 采用水热法,用简单的无机试剂巯基乙酸作为量子点的稳定剂,在 80 °C 回流,成核 40 min,包壳 40 min, pH=11, n(Cd<sup>2+</sup>):n(Te<sup>2-</sup>):n(TGA)=1:0.2:7 的实验条件下合成了核壳型 CdTe/CdS 量子点。通过对制备的

CdTe/CdS 量子点的紫外可见吸收光谱以及荧光发射光谱的分析,对制备的量子点稳定性进行初步探究,结果表明制备的CdTe/CdS量子点随照射时间的延长,光致发光强度明显增强,同时,经自然光照射后,量子产率也有明显增加,从最初的7.80%增加到20.10%,并在第11 d达到最大。改变合成过程中各参数的大小,包括量子点形成温度、成核回流时间、包壳回流时间、Cd前驱体pH、镉和TGA摩尔比、镉碲摩尔比等条件,量子点的粒径大小、尺寸分布范围以及荧光强度等都会发生不同程度的改变。

3.2 本实验不需要高温高压反应釜或是高温油浴,在相对较低的温度下使用简单的无机试剂合成了水溶性核壳量子点,方法简单,可重复性好,反应时间短,CdTe/CdS量子点生长速度较快,CdTe/CdS量子点荧光性能及稳定性较好。本实验对于量子点的吸收及发射性能都进行了探究,合成的CdTe/CdS量子点可以作为荧光探针在使用过程中根据需要调整合成条件,控制量子点大小,应用范围较广,潜力巨大。

## 参考文献

- [1] Menezes F D D, Jr A G B, Moreira W L, et al. CdTe/CdS core shell quantum dots for photonic applications [J]. *Microelectronics Journal*, 2005, 36(11): 989-991
- [2] Salerno G, Scarano S, Mamusa M, et al. A small heterobifunctional ligand provides stable and water dispersible core-shell CdSe/ZnS quantum dots (QDs) [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(42), 19720-19732
- [3] 马良,贺亚萍,张宇昊.量子点荧光分析法在食品污染物分析中的应用[J].*食品科学*,2013,34(21):389-393  
MA Liang, HE Ya-ping, ZHANG Yu-hao. Quantum dot fluorescence analysis in the application of contaminants in food analysis [J]. *Food Science*, 2013, 34(21): 389-393
- [4] Bonilla J C, Bozkurt F, Ansari S, et al. Applications of quantum dots in food science and biology [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 53: 75-89
- [5] Mishra P, Bhat B R. Aggregative ways of graphene quantum dots with nitrogen-rich edges for direct emission spectrophotometric estimation of glucose [J]. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 223(5): 117325
- [6] Al-Jamal, W T. Core-shell semiconductor nanocrystals: effect of composition, size, surface coatings on their optical properties, toxicity and pharmacokinetics [J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2017, 23(3): 340-349
- [7] Zaba C, Bixner O, Part F, et al. Preparation of water-soluble, PEGylated, mixed-dispersant quantum dots, with a preserved photoluminescence quantum yield [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(32): 27068-27076
- [8] 时晨.水相量子点 CdTe/CdS 的生物标记及其生物应用[D].上海:上海交通大学,2009  
SHI Chen. Bioconjugation of CdTe/CdS quantum dots with proteins and their bio-applications [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009
- [9] Tomczak N, Janczewski D, Han M Y, et al. Designer polymer-quantum dot architectures [J]. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(5): 393-430
- [10] Gao C Y, Donath E, M6hwald H. Spontaneous deposition of water-soluble substances into microcapsules: phenomenon, mechanism and application [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(20): 3743-3947
- [11] Jian-qi Chen, An Xiao, Zheng-wei Zhang, et al. The synthesis and modification of CdTe/CdS core shell quantum dots [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 151: 506-509
- [12] Yu Y, Lai Y, Zheng XL, et al. Synthesis of functionalized CdTe/CdS QDs for spectrofluorimetric detection of BSA [J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2007, 68(5): 1356-1361
- [13] 谢宪,于梅花,张惠萍,等.抗坏血酸还原亚碲酸钠水相合成CdTe量子点[J].*高等学校化学学报*,2015,36(4):608-613  
XIE Xian, YU Mei-hua, ZHANG Hui-ping, et al. Aqueous synthesis of CdTe quantum dots via ascorbic acid reducing sodium tellurite [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(4): 608-613
- [14] 江珊珊,谢民强,符小艺.叶酸受体靶向的CdTe/CdS量子点荧光探针的制备和表征[J].*中山大学学报*,2013,34(3): 331-338  
JIANG Shan-shan, XIE Min-qiang, FU Xiao-yi. Synthesis and characterization of folate targeting CdTe/CdS quantum dots fluorescent probe [J]. *Journal of Sun Yat-sen University (Medical Sciences)*, 2013, 34(3): 331-338
- [15] Marin R, Vivian A, Skripka A, et al. Mercaptosilane-passivated CuInS<sub>2</sub> quantum dots for luminescence thermometry and luminescent labels [J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2019, 2(4): 2426-2436
- [16] Tian X, Cao L X, Liu W, et al. Synthesis and photoluminescent properties of core/shell structure ZnS:Cu/ZnS quantum dots [J]. *Chin J Lumin*, 2012, 33(7): 736-741
- [17] Shi P. Synthesis and luminescent properties of water-soluble CdTe nanocrystals [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2008, 25(3):

- 390-393
- [18] 甘婷婷,张玉钧,肖雪,等.以巯基丙酸为稳定剂的水溶性 CdTe 量子点的水热合成及表征[J].发光学报,2012,33(12): 1309-1314  
GAN Ting-ting, ZHANG Yu-jun, XIAO Xue. Hydrothermal synthesis and characterization of mercaptopropionic acid modified water-soluble CdTe quantum dots [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2012, 33(12): 1309-1314
- [19] Talapin D V, Rogach A L, Weller H. Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency [J]. Journal of American Chemistry Society, 2002, 124: 5782-5790
- [20] 杜保安,郭红,高璐,等.在水相中优化合成 CdTe 半导体量子点[J].河北大学学报,2011,31(2):176-180  
DU Bao-an, GUO Hong, GAO Lu, et al. Optimized synthesis of CdTe semiconductor quantum dots in water phase [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2011, 31(2): 176-180
- [21] Rodzik-Czalka L, Lewandowska-Lancucka J, Gatta V, et al. Nucleobases functionalized quantum dots and gold nanoparticles bioconjugates as a fluorescence resonance energy transfer (FRET) system-synthesis, characterization and potential applications [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 479-490
- [22] Xu R H, Wang Y X, Xu W B, et al. Study on synthesis and fluorescent property of CdS nanocrystals [J]. J Synth Crys, 2006, 35(5): 1007-1011
- [23] 徐昕.水溶性量子点的制备及性能研究[D].上海:上海交通大学,2011  
XU Xin. Synthesis and characterization of water-soluble luminescent quantum dots [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2011
- [24] 郭红.在水相中优化合成 CdX 半导体纳米材料[D].保定:河北大学,2011  
GUO Hong. Optimize synthesis of CdX semiconductor nanomaterials in waterphase [D]. Baoding: Hebei University, 2011
- [25] 李峥,汪勇先,张国欣,等.稳定剂对水相制备 CdTe 量子点的荧光性能和细胞毒性影响研究[J].无机材料学报,2010,25(5):495-499  
LI Zheng, WANG Yong-xian, ZHANG Guo-xin, et al. Luminescent properties and cytotoxicity of CdTe quantum dots with different stabilizing agents [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(5): 495-499
- [26] Li M J, Wang C L, Han K, et al. Preparation of CdTe nanocrystal-polymer composite microspheres in aqueous solution by dispersing method [J]. ChinSci Bull, 2005, 50(7): 621-625
- [27] 王荣芳.水溶性量子点和量子点/分子筛纳米复合材料的制备及其应用研究[D].南宁:广西大学,2014  
WANG Rong-fang. Synthesis of water-solubility quantum dots and quantum dots/zeolite nanocomposites and their application study [D]. Nanning: Guangxi University, 2014
- [28] 王益林,黄武,王荣芳,等.颜色可调的高荧光 CdTe 量子点的水相合成[J].高等学校化学学报,2011,32(12):2727-2732  
WANG Yi-lin, HUANG Wu, WANG Rong-fang, et al. Synthesis of highly emissive, color-tunable CdTe quantum dots in aqueous solution [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(12): 2727-2732

---

(上接第 291 页)

- [26] 马凤岐.紫苏:吟配十年灯火梦[J].养生月刊,2020,41(8): 692-694  
MA Feng-qi. *Perilla*: lights dream songs with ten years [J]. Journal of Preserve One's Health Magazine, 2020, 9(8): 692-694
- [27] 藏亚运.紫苏迷迭香酸生物活性及其应用研究[D].太原:中北大学,2018  
ZANG Ya-yun. *Perilla rosemary* acid biological activity and application research [D]. Taiyuan: University of North, 2018
- [28] 董和.三羟基十八碳二烯酸的抗动脉粥样硬化及抗动脉粥样化活性[J].国外医药(植物药册),1996,3:132  
DONG He. Three eighteen carbon dienehydroxy acid resistance against atherosclerosis and atherosclerosis activity [J]. Foreign Medical (Plant Medicine Fascicle), 1996, 3: 132