

# 水溶性 ZnO 量子点制备及其光学性质

庄稼<sup>1</sup>, 迟燕华<sup>2</sup>, 刘猛<sup>2</sup>

(1. 西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500; 2. 西南科技大学化学系, 绵阳 621002)

**摘要** 利用 3-巯丙基三乙氧基硅烷对 ZnO 进行表面修饰后沉积 SiO<sub>2</sub>, 制备出水溶性 SiO<sub>2</sub> 包覆 ZnO 的量子点. 与直接采用正硅酸乙酯沉积包覆 SiO<sub>2</sub> 的 ZnO 量子点相比, 362 nm 处的激子荧光发射峰的强度提高了将近 4 倍. 由于表面引入了巯基官能团, 量子点的水溶性明显提高, 稳定性增强, 即使在较高的盐浓度下也不会团聚. 通过改变条件, 制备出了发光波长在 420 nm 的蓝色荧光量子点.

**关键词** 氧化锌; 水溶性量子点; 表面包覆; 光学性质

**中图分类号** O611.62; O635.1 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)12-2246-06

ZnO 量子点因具有优异的光学、电学等性质而受到人们的关注, 因此相关方面的研究已有不少报道<sup>[1~4]</sup>. 1998 年, Bruchez<sup>[5]</sup> 和 Chan<sup>[6]</sup> 同时报道了采用量子点进行生物荧光标记的研究结果. 之后不断有人制备出量子点并将其用于生物分子的检测试验<sup>[7~10]</sup>. 但使用的量子点多为有一定毒性的 CdS, CdSe, ZnS 和 CdTe 等化合物, 其推广应用具有明显的局限性.

在乙醇溶液中合成的 ZnO 量子点粒径微小, 粒度均匀, 能产生明显的量子限域效应. 但 ZnO 量子点的稳定性不够理想. 原因是 ZnO 量子点的粒径随时间的延长不断长大. 有些研究对此方法进行了改进<sup>[11, 12]</sup>. 其做法是通过以高浓度的表面活性剂包覆 ZnO 量子点, 钝化 ZnO 量子点的表面缺陷来提高量子点的稳定性. 在生物分子检测领域, 由于大量的测试体系为水相, 因此要求合成的 ZnO 量子点在水相和较高的盐浓度环境下具有良好的荧光稳定性. 为了研究 ZnO 量子点在水溶液中与生物分子的作用机理, 就需要寻找恰当的表面修饰材料, 制备出符合生物分析要求的 ZnO 量子点.

由于 SiO<sub>2</sub> 无机包覆材料具有以下优点: (1) 可以阻止纳米粒子在液相中的团聚, 提高纳米材料的稳定性; (2) SiO<sub>2</sub> 表面易于修饰不同种类的官能团, 使之与生物分子进行偶联, 能对生物分子进行有效分析<sup>[13]</sup>; (3) SiO<sub>2</sub> 通常不会对半导体纳米粒子的吸收和发光特性产生影响, 表现出很好的光透明性; (4) 包裹过程简单, 原料廉价. 因此, 本文采用 3-巯丙基三乙氧基硅烷修饰, 并和正硅酸乙酯协同作用于 ZnO 量子点表面, 发生分解沉积效应构成 SiO<sub>2</sub> 包覆层, 合成出 SiO<sub>2</sub> 包覆的 ZnO 量子点, 其稳定性显著提高. 通过相转移, 将包覆的 ZnO 量子点溶解于水相之中, 利用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱对合成的 ZnO 量子点的发光特性进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS) 和 PVP (聚乙烯吡咯烷酮, 分子量 36.50) 为重庆北碚化学试剂厂产品; 正己烷、无水乙醇和 Zn(Ac)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 为成都科龙化工试剂厂产品; 3-巯丙基三乙氧基硅烷 (Fluka 公司); LiOH · H<sub>2</sub>O 为成都金山化工试剂厂产品; NaCl 为成都市联合化工试剂研究所产品. 以上试剂均为分析纯; 2 mol/L 稀 HCl 溶液; 实验用水为一次蒸馏水.

S440 型扫描电子显微镜 (英国 Leica Cambridge LTD.); 日立 H-700 型透射电子显微镜 (日本); D/

收稿日期: 2007-02-12.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 202171042)、国家电分析化学重点实验室基金 (批准号: 2005007) 和四川省科技厅项目 (批准号: 03GG009-024) 资助.

联系人简介: 庄稼, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机合成及纳米材料研究. E-mail: zhuangjia@swpu.edu.cn

max-III A 型 X 衍射仪(日本理学电机公司), 测量各参数为: Cu 靶  $K\alpha$  辐射, 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.02^\circ$ ; Cary 100 型紫外-可见分光光度计(美国 Varian 公司); RF-5301PC 型荧光光谱仪(日本岛津公司, 氙灯光源: 150 W); Heto-CBN 8-30 超级恒温水浴箱.

## 1.2 实验过程

1.2.1 ZnO 量子点的制备 取 2.2 g (10 mmol)  $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  置于 100 mL 无水乙醇中, 在  $80^\circ\text{C}$  回流 3 h (冷凝管上部接有  $\text{CaCl}_2$  干燥管, 防止水蒸气进入反应体系中). 回流后的溶液为无色透明液体. 用移液管量取此溶液 10 mL 置于 100 mL 烧杯中, 而后加入一定量的表面活性剂 PVP (使体系的质量浓度达到 4 g/L), 溶解, 制成 ZnO 前驱体溶液; 同时称取 0.118 g LiOH 加入到 10 mL 乙醇溶液中, 超声振荡 10 min 使之加速溶解. 将上述 LiOH 溶液逐滴加到剧烈搅拌的前驱体溶液中, 制得 ZnO 量子点 (反应温度为  $50^\circ\text{C}$ ).

1.2.2 纯化和干燥 将大约 20 mL 正己烷加入至 ZnO 溶胶中, 静置 1 h. 离心 10 min (5000 r/min), 移去上层清液, 加入 20 mL 无水乙醇溶解沉淀. 反复 2 次. 将沉淀于室温下真空干燥, 避光下保存在干燥器中.

1.2.3 3-巯丙基三乙氧基硅烷对 ZnO 量子点的表面修饰 移取 ZnO 量子点溶液 25 mL, 在剧烈搅拌下加入一定量的 3-巯丙基三乙氧基硅烷 (MTS), 在  $20^\circ\text{C}$  下反应 10 min.

1.2.4  $\text{SiO}_2$  亚层的合成 用移液管量取上述反应液 10 mL 加入至 100 mL 烧杯中, 剧烈搅拌, 依次加入无水乙醇 10 mL 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液 10 mL, 于  $20^\circ\text{C}$  下反应 1 h. 然后将盛反应液的烧杯放入  $60^\circ\text{C}$  水浴中静置 0.5 h, 通过以上反应, 3-巯丙基三乙氧基硅烷发生缩聚, 在 ZnO 量子点表面形成  $\text{SiO}_2$  亚层.

1.2.5 水溶性  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 量子点的制备 移取上述具有  $\text{SiO}_2$  亚层的 ZnO 量子点 10 mL, 在剧烈搅拌下依次加入无水乙醇 10 mL, 正硅酸乙酯 (TEOS) 22.4  $\mu\text{L}$  (TEOS 与 MTS 的摩尔比为 5:1), 蒸馏水 90  $\mu\text{L}$ , 于  $20^\circ\text{C}$  下反应 30 h, 合成出  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 的水溶性量子点.

1.2.6 纯化和分离 将合成出来的水溶性  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 量子点溶液通过旋转蒸发进行浓缩, 然后向浓缩液中加入等体积的正己烷, 离心 10 min (5000 r/min), 移去上层清液, 加入 20 mL 无水乙醇溶解沉淀. 反复 2 次, 使产物纯化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnO/ $\text{SiO}_2$ 包覆量子点的形成与结构表征

2.1.1 电镜分析 图 1(A) 是  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 水溶性量子点表面形貌和粒径的 SEM 照片. 在优化的条件下可以得到粒径分布比较均匀的球状  $\text{SiO}_2$  对 ZnO 量子点的包裹体, 大部分粒子的粒度在 100 nm 左右. UV-Vis 图谱中的吸收阈值只与 ZnO 有关, 而与  $\text{SiO}_2$  包覆层无关. ZnO 平均半径可由 Brus 的有效质量近似公式<sup>[14]</sup> 进行计算. 将研究体系经 UV-Vis 测试后, 将所得 UV-Vis 光谱的相关数据代入 Brus 质量近似公式, 计算得到 ZnO 量子点的粒径为 5 nm. 这与非水体系未包覆的 ZnO 体系根据 XRD 谱计算的粒径一致. 由此可以推知  $\text{SiO}_2$  包裹层的厚度约为 95 nm.

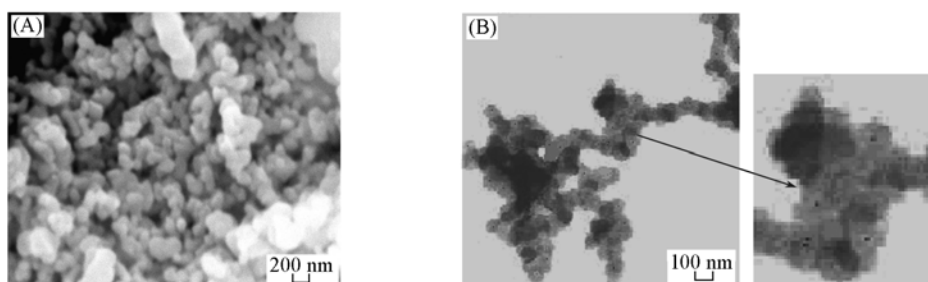


Fig. 1 SEM(A) and TEM(B) images of the ZnO quantum dots capped with  $\text{SiO}_2$

图 1(B) 是该包裹体的 TEM 照片, 从照片进一步看出, 包裹体的形貌和粒径与 SEM 照片是一致的, 并在一些粒子中心可见深色圆点, 这是 ZnO 处于  $\text{SiO}_2$  包裹体之中的原因. 圆点的粒度在 5 ~ 8 nm

左右,与用 Brus 有效质量近似公式计算所得结果基本一致,表明  $\text{SiO}_2$  对 ZnO 实现了包覆.

2.1.2 XRD 分析 图 2(A)是在非水溶液中制备的 ZnO 量子点样品的 XRD 谱,ZnO 量子点的衍射峰在图 2 中被标出,特征峰与纯 ZnO 的标准 PDF 卡片(36-1451)基本一致,证实本实验合成的 ZnO 量子点为六方纤锌矿结构.同时,XRD 谱图没有出现其它衍射峰,表明 Zn 前驱体已完全转化为 ZnO 量子点,没有其它副产物生成.衍射峰的半峰宽明显宽化,这是因为生成了微小 ZnO 量子点的缘故.以(110)的半峰宽按谢乐公式计算得到 ZnO 量子点的粒径为 5.0 nm,与用 Brus 公式计算的结果一致.

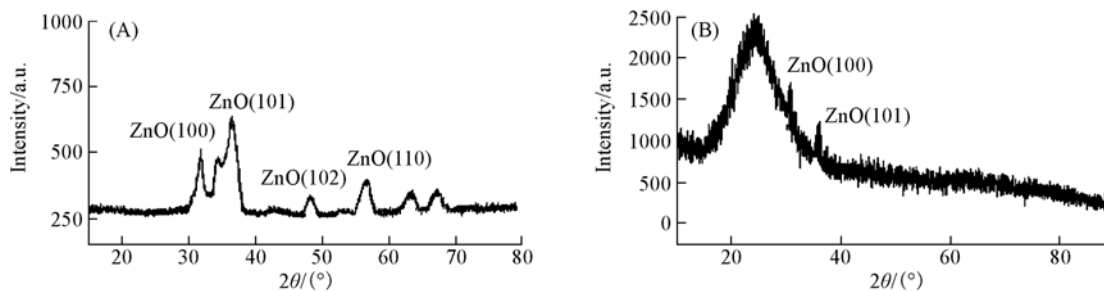


Fig. 2 XRD patterns of the ZnO(A) and ZnO/SiO<sub>2</sub>(B) quantum dots

图 2(B)是  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 水溶性量子点的 XRD 谱图.在衍射角为 22°的位置有一个明显的宽化衍射峰,这属于典型的  $\text{SiO}_2$  非晶峰.而在 32°和 37°处仅出现氧化锌的两个较弱峰,其余的峰均由于宽化严重而被  $\text{SiO}_2$  的峰掩盖.其原因在于  $\text{SiO}_2$  包覆后 ZnO 量子点的粒径很小,并且包覆层较厚,遮盖了 ZnO 量子点的表面衍射峰,使 XRD 图谱只呈现出  $\text{SiO}_2$  的非晶衍射峰.

## 2.2 $\text{SiO}_2$ 包覆 ZnO 量子点及其发光性能

2.2.1  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 前后的荧光光谱 图 3(A)为经 MTS(3-巯丙基三乙氧基硅烷)修饰后再包覆  $\text{SiO}_2$  的 ZnO 量子点的荧光光谱.与未包覆的 ZnO 量子点的荧光光谱相比, $\text{SiO}_2$  包覆的水溶性 ZnO 量子点的荧光光谱在 362 nm 处的激子发射峰强度显著增强,520 nm 处的表面态荧光发射峰几乎消失.表明  $\text{SiO}_2$  对 ZnO 量子点实现了有效包覆,大大降低了 ZnO 量子点的表面缺陷,促进了激子发射能力,使 ZnO 量子点的紫外波段的发光性能显著提高,比未经 MTS 修饰直接用  $\text{SiO}_2$  溶胶包覆的 ZnO 量子点的激子发射峰强度<sup>[14]</sup>提高了将近 4 倍[图 3(B)],说明本方法对 ZnO 量子点的包覆的效果较好.

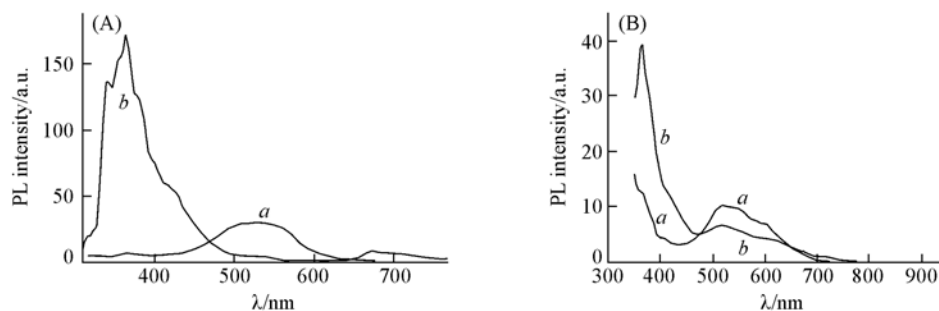


Fig. 3 Fluorescence spectra of non-coated(a) and  $\text{SiO}_2$ -coated(b) ZnO quantum-dots

(A)  $\text{SiO}_2$ -coated after MTS modification; (B)  $\text{SiO}_2$ -coated directly without MTS modification.

2.2.2 对 ZnO 的修饰包覆 MTS 经修饰后合成水溶性 ZnO 量子点的过程如下(图 4):(1) MTS 通过巯基官能团吸附在 ZnO 量子点表面,对量子点进行有效修饰;(2)在  $\text{OH}^-$  存在下,MTS 通过缩聚在 ZnO 量子点表面形成  $\text{SiO}_2$  亚层;(3)引入一定量的 TEOS 和 MTS,在  $\text{OH}^-$  存在下,进一步缩聚在  $\text{SiO}_2$  亚层表面,合成  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 量子点,并在表面耦合有巯基( $\text{HS}-$ ),从而决定了该量子点的良好水溶性.

2.2.3 MTS 用量对 ZnO 量子点的表面修饰效果 MTS 可通过巯基与 ZnO 量子点间发生强劲吸附,对量子点进行有效的表面修饰.图 5 为加入不同量的 MTS 后 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱. ZnO 量子点表现出明显的激子吸收峰,表明本文所合成出的量子点粒径分布非常集中.随着 MTS 加入量的增大,激子吸收峰的强度逐渐减弱.这是因为巯基电离出的  $\text{H}^+$  对 ZnO 量子点发生选择性刻蚀,导致量子点的表面积逐渐减小,使吸收峰的峰值逐渐减小.

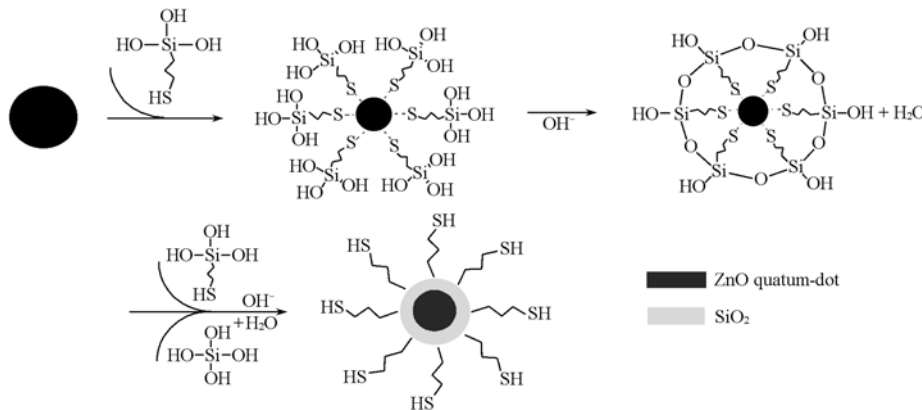


Fig. 4 Synthesis routes of water soluble ZnO quantum dots coated by SiO<sub>2</sub>

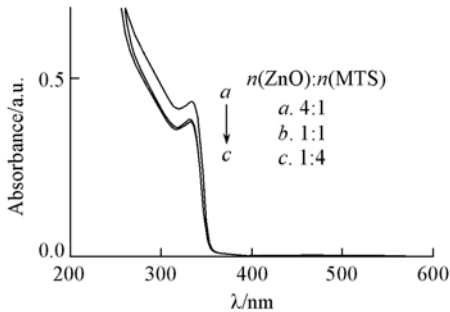


Fig. 5 UV-Vis absorbance of ZnO quantum dots obtained after adding different amounts of MTS

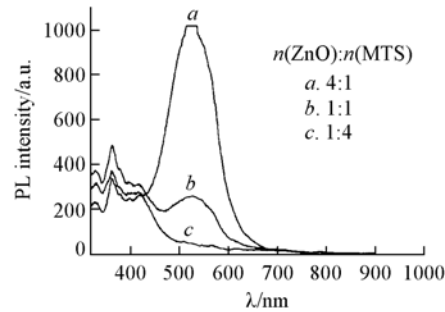


Fig. 6 Fluorescence spectra of ZnO quantum dots obtained after adding different amounts of MTS

图6为加入不同量的MTS后制得的ZnO量子点的荧光光谱. 当 $n(\text{ZnO}):n(\text{MTS}) = 4:1$ 时, 由于MTS的含量较低, 不能对量子点表面进行有效修饰. 在520 nm处出现明显的表面缺陷态荧光发射峰. 随着MTS加入量的增大, ZnO量子点的表面缺陷态发射峰强度明显减弱, 362 nm处的激子发射峰增强,  $n(\text{ZnO}):n(\text{MTS}) = 1:4$ 时表面缺陷态发射峰几乎消失. 表明MTS可以通过巯基与ZnO量子点间的强吸附作用, 对量子点进行有效修饰, 均匀地吸附在ZnO量子点表面, 减少了ZnO量子点的表面缺陷. 因此实验中选择 $n(\text{ZnO}):n(\text{MTS})$ 的恰当比例, 使MTS对ZnO量子点表面修饰产生明显的效果.

2.2.4 SiO<sub>2</sub>亚层的合成 在OH<sup>-</sup>存在条件下, MTS通过缩聚反应相互之间发生偶联, 在量子点表面形成SiO<sub>2</sub>亚层<sup>[15]</sup>. 图7(A)为ZnO与MTS的摩尔比为4:1时不同反应时间下ZnO量子点的紫外-可见吸收光谱. 随着反应进行, 吸收波长发生红移, 吸收强度不断增强, 这与文献[14]报道的实验现象一致. 产生此现象的主要原因是MTS分子间通过缩聚反应发生偶联, 不断在ZnO量子点表面形成SiO<sub>2</sub>包覆层, 使吸收波长发生红移, 同时随SiO<sub>2</sub>包覆层厚度的不断增加, SiO<sub>2</sub>在320~450 nm处的吸收值不断增强. 因此, 通过控制反应时间可以使MTS分子通过缩聚反应相互间发生偶联, 在ZnO量子点表面形成一定厚度的SiO<sub>2</sub>亚层. 为后续SiO<sub>2</sub>对ZnO量子点的进一步包裹创造了条件.

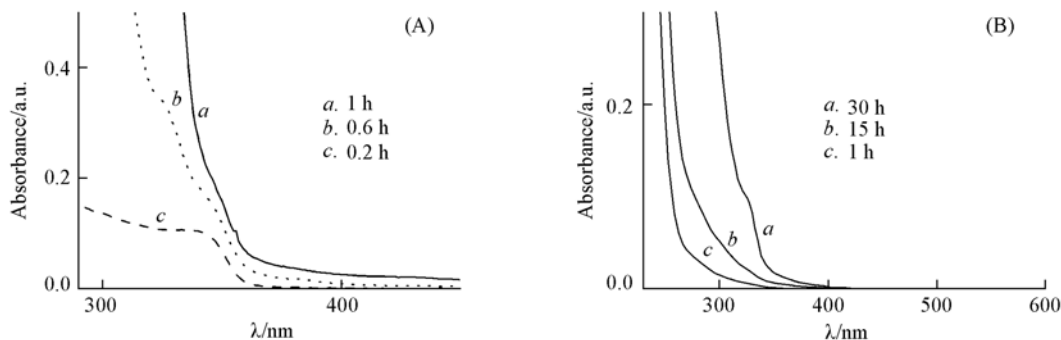


Fig. 7 UV-Vis spectra of ZnO quantum dots at different reaction time

(A) Without TEOS; (B) with TEOS.

2.2.5  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 量子点的形成 随着  $\text{SiO}_2$  包覆层厚度的增加, UV-Vis 光谱的吸收强度、荧光光谱发射强度均不断增加<sup>[16]</sup>. 由图 7(B) 可知, 当向 MTS 与 ZnO 作用已形成的  $\text{SiO}_2$  亚层体系中加入 TEOS 后, 随着时间的推移, 紫外-可见吸收光谱中的 280 ~ 360 nm 处的吸收波长发生红移, 吸收不断增强. 荧光光谱(图 8) 中在 362 nm 处的激子发射峰强度显著增强, 说明 MTS 和 TEOS 相互间发生偶联, 不断缩聚在  $\text{SiO}_2$  亚层表面,  $\text{SiO}_2$  层不断增厚, 对 ZnO 量子点的包覆作用不断提高, 降低了 ZnO 量子点的表面缺陷, 有效地提高了激子发射能力, 使 ZnO 量子点的紫外波段的发光性能显著提高.

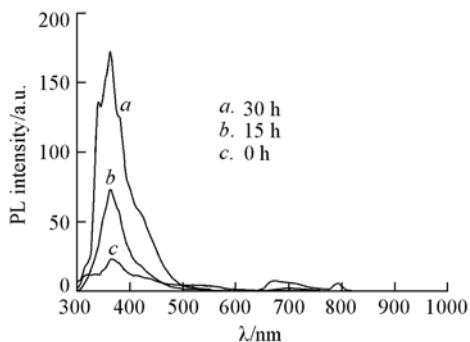


Fig. 8 Fluorescence spectra of ZnO quantum dots at different reaction time

2.2.6 量子点的水溶性分析 通常,  $\text{H}_2\text{O}$  会对 ZnO 量子点的发光特性产生强烈影响<sup>[17]</sup>. 随着  $\text{H}_2\text{O}$  量的增加, ZnO 量子点间发生团聚, 水溶性和发光性能相当不稳定. 而本文制备的  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 量子点即使在纯水环境中较高的盐浓度下 (100 mmol/L) 仍然具有稳定的发光性能 (见图 9 和图 10), 表明本实验合成的是具有  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 结构的复合粒子. 如果以 ZnO 包覆  $\text{SiO}_2$  的结构形式存在, 当  $\text{H}_2\text{O}$  和盐浓度发生改变时, 量子点的水溶性和发光性能会随之所受到的影响而改变.

2.2.7 水溶性蓝色荧光量子点 ( $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO) 的制备 在制备  $\text{SiO}_2$  包覆层的过程中, 将反应液放入 60 °C 水浴中, 把静置时间从 0.5 h 提高到 1 h 后, 所得到  $\text{SiO}_2$  包覆 ZnO 的量子点表现出特异的发光现象. 图 11 为合成产物的光致发光效应照片; 日光灯下量子点不发光, 溶液透明清澈, 紫外灯下则表现为明显的蓝色混浊荧光液体. 该液体的荧光光谱 [图 12(A)] 在 420 nm 处出现明显的蓝色荧光峰, 发射峰形状对称, 没有明显的红移拖尾, 半峰宽为 46 nm, 荧光颜色非常集中, 表现出良好的发光性能.

该浊液的紫外-可见吸收光谱 [图 12(B)] 中, 在 260 和 310 nm 处出现明显的紫外吸收峰, 与制备的  $\text{SiO}_2$  包覆的水溶性 ZnO 荧光量子点的吸收光谱有明显的区别, 说明此发光量子点具有特殊的发光机理.

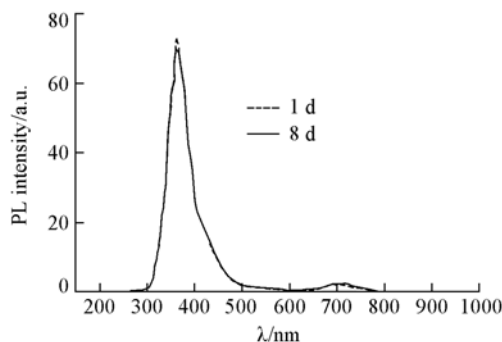


Fig. 9 Fluorescence spectra of ZnO quantum dots in water solution

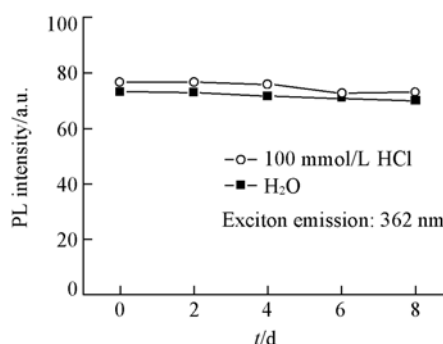


Fig. 10 Effect of  $\text{H}_2\text{O}$  and NaCl concentration on fluorescence properties of ZnO quantum dots

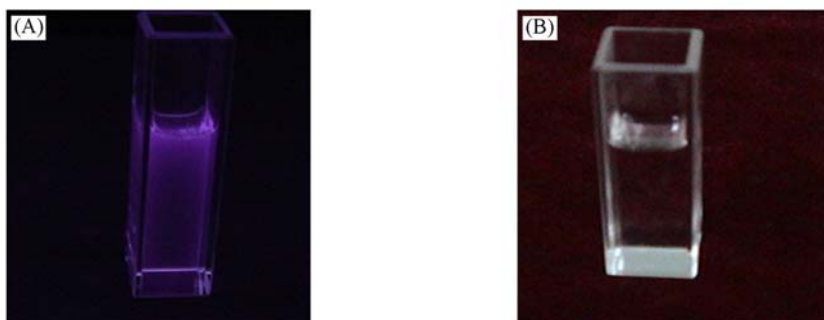


Fig. 11 Photos of ZnO quantum dots under the UV lamp(A) and daylight lamp(B)

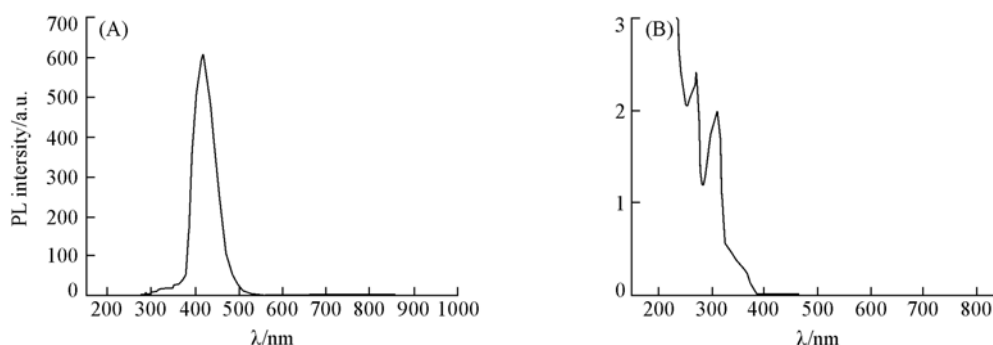


Fig. 12 Fluorescence(A) and UV-Vis(B) spectra of water-soluble blue ZnO quantum dots coated by SiO<sub>2</sub>

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Dantas N. O. , Monte A. F. G. , Cardoso W. A. , *et al.* . Microeles. J. [J] , 2005 , **36** : 234—236
- [ 2 ] Gruzintsev A. N. , Volk V. T. , Emelchenko G. A. , *et al.* . Thin Solid Films[J] , 2004 , **459** : 111—116
- [ 3 ] Fanyao Q. , Santos D. R. , Dantas N. O. , *et al.* . Physica E[J] , 2004 , **23** : 410—415
- [ 4 ] Halimi Q. , Boudine B. , Sebais M. , *et al.* . Mate. Sci. & Eng. C[J] , 2003 , **23** : 1111—1115
- [ 5 ] Bruchez M. , Moronne M. , Alivisatos A. P. . Science[J] , 1998 , **281** : 2013—2016
- [ 6 ] Chan W. C. W. . Science[J] , 1998 , **281** : 2016—2018
- [ 7 ] Hotz C. Z. . Methods Mol. Biol. [J] , 2005 , **303** : 1—17
- [ 8 ] Pinaud F. , Michalet X. , Bentolila L. A. , *et al.* . Biomaterials[J] , 2006 , **27**(9) : 1679—1687
- [ 9 ] Smith A. M. , Ruan G. , Rhyner M. N. , *et al.* . Ann. Biomed. Eng. [J] , 2006 , (1) : 1—12
- [ 10 ] XU Hai-E(徐海娥) , YAN Cui-E(闫翠娥) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2007 , **28**(1) : 169—172
- [ 11 ] Tong Y. H. , Liu Y. C. . Journal of Sol-Gel Science and Technology[J] , 2004 , **30** : 157—161
- [ 12 ] Lin G. . Applied Physics Letters[J] , 2000 , **76**(20) : 2901—2903
- [ 13 ] Chan W. , Maxwelld J. , Gao X. H. , *et al.* . Curr. Opin. Biotechnol. [J] , 2002 , **13**(1) : 40—46
- [ 14 ] Brus L. . Appl. Phys. [J] , 1991 , **53** : 465—474
- [ 15 ] LIU Meng(刘猛) , ZHUANG Jia(庄稼) , CHI Yan-Hua(迟燕华) . Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J] , 2006 , **22**(4) : 651—655
- [ 16 ] Daniele Gerion , Fabien Pinaud. . J. Phys. Chem. B[J] , 2001 , **105** : 8861—8871
- [ 17 ] Reyes J. P. , Mruakami S. Y. , Pal B. , *et al.* . Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J] , 2003 , **160** : 69—7

## Preparation and Optic Properties of Water-Soluble ZnO Quantum Dots

ZHUANG Jia<sup>1\*</sup> , CHI Yan-Hua<sup>2</sup> , LIU Meng<sup>2</sup>

(1. Department of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Department of Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)

**Abstract** SiO<sub>2</sub>/ZnO water-soluble quantum dots were prepared by modification of (3-mercaptopropyl) triethoxysilicane. The emission spectral peak of exciton fluorescence was raised by about 4 times in comparison with that of the quantum dots obtained by direct SiO<sub>2</sub> deposit on ZnO without modification. The introduction of hydrosulfide group(HS—) on ZnO, renders the quantum dots good water solubility, unique fluorescent stability and anti-congregation even at higher NaCl concentration. The water soluble blue SiO<sub>2</sub>/ZnO quantum dots were also prepared by this method with some modification of the reaction conditions. The photogenic wavelength of this blue quantum dots was found to be 420 nm. The emission spectra were very symmetrical without obvious red tail. The full widths half maximum were only 46 nm.

**Keywords** ZnO; Water-soluble quantum dot; Surface coating; Optic property

(Ed. : M, G)