

文章编号: 1007- 2985(2008) 05- 0075- 06

# Cd 类核壳型纳米粒子的制备及表征\*

陈莉华<sup>1,2</sup>, 覃事栋<sup>1</sup>, 彭桂才<sup>1</sup>, 肖国冬<sup>1</sup>

(1. 吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 2. 湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙 410082)

**摘 要:** 以巯基乙酸为稳定剂, 在水溶液中合成 CdSe 和 CdTe 及  $CdSe_xTe_{1-x}$  核纳米粒子, 用 ZnS 纳米粒子包覆核纳米粒子, 制备出水溶性 CdSe/ZnS 和 CdTe/ZnS 及  $CdSe_xTe_{1-x}/ZnS$  核壳型纳米粒子. 用荧光光谱、高倍透射电镜等技术对核纳米粒子及核壳纳米粒子进行表征, 以荧光光谱研究了时间、稳定剂用量等因素对核壳型纳米粒子光谱特性的影响.

**关键词:** CdSe/ZnS; CdTe/ZnS;  $CdSe_xTe_{1-x}/ZnS$ ; 核壳型纳米粒子

**中图分类号:** T B383

**文献标识码:** A

发光半导体纳米粒子是一种直径在 1~ 100 nm 之间、能够接受激发光产生荧光的半导体纳米颗粒, 具有表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应, 使其在发光材料、光敏传感器、生物荧光探针等方面具有广阔的应用前景.

纳米粒子因粒径小、表面原子比例大、活性高, 使其表面存在着许多缺陷, 因而对电子、空穴的俘获能力很强, 易产生表面缺陷态发光, 即激子态发光很弱, 使荧光量子产率很低. 为了有效地产生激子态发光以获得较大的量子产率, 就要设法制备表面完好的纳米微粒, 或通过表面修饰来减少其表面缺陷. 对纳米粒子的表面修饰不仅可以获得稳定、单分散和具有分散性的纳米微粒, 而且可以通过表面修饰分子与粒子表面的相互作用来控制、改变其光化学特性, 如光谱吸收位置及荧光产率等.

目前主要有 2 种方法对纳米粒子表面进行修饰, 其一是用带巯基或羟基的有机材料与之偶联形成纳米粒子/有机核壳体系. 这种方法可钝化材料、防止粒子聚集、改善其分散性和表面状态, 从而提高纳米粒子的量子产率和稳定性. 另一种方法是以窄带隙半导体纳米粒子为核, 用另一种晶体结构相似、带隙更大的半导体纳米材料包覆, 形成核-壳(core-shell)结构的复合纳米粒子, 如 CdS/ZnO<sup>[1]</sup>, CdS/ZnS<sup>[2]</sup>, CdSe/ZnS<sup>[3]</sup> 等, 这样可使表面无辐射重组位置被钝化, 减少激发缺陷, 显著提高发光效率, 提高光稳定性. 这种核-壳型复合纳米粒子具有许多特别的光学特性. 首先, 激发光波长范围很宽, 不同大小的纳米粒子可由同一波长的光激发. 更重要的是, 纳米粒子的发射波长可通过控制半导体核心直径的大小和组成的材料来“调谐”, 从而可发射绿色-黄色-橙红色等多种颜色. 以 CdSe/ZnS 核壳纳米晶为例, 当 CdSe/ZnS 核心直径为 1.8 nm 时, 发射蓝光; 当 CdSe/ZnS 核心直径为 7 nm 时, 发射红光. 而对于  $CdSe_xTe_{1-x}$  多核纳米粒子来说, 若保持其纳米晶尺寸不变(约 5 nm), 改变其 Se 和 Te 的比例, 即改变组成, 则其发射光谱可在 610 nm~ 800 nm 之间变化<sup>[4]</sup>.

半导体纳米粒子的合成大多采用胶体化学方法在有机体系中进行, 制备的产物种类多, 粒径可控制,

\* 收稿日期: 2008- 07- 20

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(05A009); 湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室开放课题(2005019); 吉首大学回校博士基金资助项目

作者简介: 陈莉华(1961-), 女, 博士, 吉首大学化学化工学院教授, 主要从事生物化学分析及纳米粒子在化学上的应用研究.

纳米颗粒性能易改善,但所用试剂(如三辛基氧膦 TOPO)毒性大,合成条件苛刻(高温无氧无水),限制了其发展和应用.在温和条件下合成水溶性好、发光量子产率高的纳米粒子成了研究者的追求目标.笔者以巯基乙酸为稳定剂,在水溶液中合成 CdSe 和 CdTe 及 CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 纳米粒子,然后用带隙能更大的 ZnS 纳米粒子包覆核心纳米粒子的表面,制备水溶性 CdSe/ZnS 和 CdTe/ZnS 及 CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/ZnS 核壳型纳米粒子,通过荧光光谱、TEM 图等技术对所制得的纳米粒子进行表征,并对制备过程中时间、稳定剂等影响因素进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

1.1.1 实验仪器 RF-5000 荧光分光光度计(日本岛津);JEM 3010 高倍透射电镜(碳支撑膜,铜网,日本电子 JEOL 公司).

1.1.2 实验试剂 Se 粉和 Te 粉(上海山浦化工有限公司,光谱纯、分析纯);硼氢化钠(天津光复精细化工研究所,分析纯);CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O(湖南师范大学试剂厂,分析纯);ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(天津市大茂化学试剂厂,分析纯);Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O(湖南长沙坪塘化学试剂厂,分析纯);巯基乙酸(天津市远航化学品有限公司,分析纯);高纯 N<sub>2</sub>. 实验中所用超纯水(台湾艾柯 KL-UP-III-20 型超纯水机制备)的电阻率为 10~16 MΩ·cm@25℃,电导率<0.1 μs/cm@25℃.

### 1.2 实验方法

水溶性 CdSe/ZnS 和 CdTe/ZnS 及 CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/ZnS 核壳纳米粒子的合成主要分 2 步进行,首先合成核纳米粒子,然后在外包覆 ZnS 外壳.

1.2.1 CdSe 纳米粒子的合成 按照文献[5]的方法,在三角烧瓶中加入适量水,以高纯 N<sub>2</sub> 除氧 30 min,加入 0.1 g NaBH<sub>4</sub>,0.1 g Se 粉,在维持通 N<sub>2</sub> 除氧条件下加热,使以下反应发生:



当反应液中无气体生成时,得无色 NaHSe 溶液,再加 0.1 g Se 粉,反应 15 min,得红色 Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 溶液:



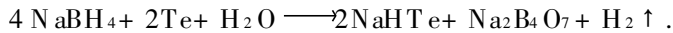
将含 0.011 g CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O 和 3 mL 巯基乙酸的 60 mL 混合液用 1 mol/L NaOH 调节 pH 值为 11.2 后,在三角烧瓶中用高纯 N<sub>2</sub> 除氧 30 min,放置在恒温磁力搅拌器上,开动搅拌器,向其中加入新制备的无氧 Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 溶液 40 mL(8.0×10<sup>-4</sup> mol/L),将此混合反应液加热至 96℃,回流 3 h,取液做荧光光谱检测,若有 465.6 nm 峰出现则说明有 CdSe 核纳米粒子生成,反应停止.

1.2.2 CdSe/ZnS 核壳纳米粒子的合成 分别量取 25 mL 2.0×10<sup>-3</sup> mol/L Na<sub>2</sub>S 溶液和 8.7×10<sup>-3</sup> mol/L ZnSO<sub>4</sub> 溶液,分别通 N<sub>2</sub> 除氧 30 min 后交替逐滴加入反应器中,在持续通 N<sub>2</sub> 除氧条件下,在 96℃ 水浴中加热回流 3 h,然后慢慢冷却至室温,加 1 mL 稳定剂巯基乙酸使之成透明澄清溶液.取样分析,有 734.4 nm 峰出现则说明有 CdSe/ZnS 复合纳米粒子生成,于棕色瓶中避光保存.

1.2.3 CdTe 纳米粒子的合成 在 60 mL 水中加 0.011 g CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O 和巯基乙酸 1 mL,再用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值为 11.2,将此液用高纯 N<sub>2</sub> 除氧 30 min,倒入三孔圆底反应器中,开动搅拌器,向其中加入新制备的无氧 NaTeH 溶液 40 mL,在持续通 N<sub>2</sub> 除氧条件下将此反应液加热回流到 96℃,回流 3 h,得到表面富含 Cd<sup>2+</sup> 的 CdTe 纳米粒子.将该纳米粒子再用巯基乙酸 1 mL 使之稳定.此为用巯基乙酸修饰的纳米粒子溶液,简称 CdTe 纳米粒子.

1.2.4 CdTe/ZnS 核壳纳米粒子的合成 分别量取 25 mL 2.0×10<sup>-3</sup> mol/L Na<sub>2</sub>S 溶液和 8.7×10<sup>-3</sup> mol/L ZnSO<sub>4</sub> 溶液,分别通 N<sub>2</sub> 除氧 30 min 后交替逐滴加入反应器中,在持续通 N<sub>2</sub> 除氧条件下在 96℃ 水浴中加热回流 3 h,然后慢慢冷却至室温,加 1 mL 稳定剂巯基乙酸使之成透明澄清溶液.取样分析,有 732.8 nm 峰出现则说明有 CdTe/ZnS 复合纳米粒子生成,停止反应,溶液于棕色瓶中避光保存.

1.2.5 CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 核壳纳米粒子的合成 在三颈烧瓶中,加 60 mL 水,加入 79 mg NaBH<sub>4</sub>(比 Te 粉过量 1 倍),66.6 mg 高纯 Te 粉,在持续通 N<sub>2</sub> 除氧条件下加热回流 5 h(Te 与 NaBH<sub>4</sub> 的反应远比 Se 与 NaBH<sub>4</sub> 的反应慢),使以下反应发生:



待  $\text{H}_2$  完全排尽后, 冷却溶液, 得到紫红色  $\text{NaHTe}$  溶液, 此溶液浓度为  $8.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

用  $1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液将  $40 \text{ mL}$   $\text{CdCl}_2$  溶液( $8.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) 调节至透明无混浊, 将此液用高纯  $\text{N}_2$  除氧  $30 \text{ min}$ , 倒入三孔圆底反应器中, 加热至  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 开动搅拌器, 向其中加入新制备的无氧  $\text{NaTeH}$  溶液  $30 \text{ mL}$ , 在持续通  $\text{N}_2$  除氧条件下将此反应液加热到  $96 \text{ }^\circ\text{C}$ , 回流  $3 \text{ h}$ . 取样做荧光分析有  $\text{CdTe}$  荧光峰出现后加入  $30 \text{ mL}$  同浓度的新制备的无氧  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  溶液,  $96 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴中回流  $3 \text{ h}$ , 取样做荧光分析, 出现  $616 \text{ nm}$  峰则说明有  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  核纳米粒子的生成, 可进行下一步反应.

1. 2. 6  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子的合成 将上述  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  核纳米粒子溶液在持续通  $\text{N}_2$  除氧条件下降温至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 量取  $25 \text{ mL}$   $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{S}$  溶液(过量)和  $8.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $\text{ZnSO}_4$  溶液, 分别通  $\text{N}_2$  除氧  $30 \text{ min}$  后交替逐滴加入  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  核纳米粒子反应器中, 在持续通  $\text{N}_2$  除氧条件下, 在  $96 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴中加热回流  $3 \text{ h}$ , 然后慢慢冷却至室温, 加  $1 \text{ mL}$  稳定剂巯基乙酸使之成透明澄清溶液. 取样分析, 有  $732.8 \text{ nm}$  峰出现则说明有  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子生成, 停止反应, 溶液于棕色瓶中避光保存.

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光光谱

图 1-3 为制备得到的  $\text{CdSe}$  和  $\text{CdTe}$  及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  核纳米粒子和相应的  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  和  $\text{CdTe}/\text{ZnS}$  及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子的荧光光谱图. 由图 1 可见:  $\text{CdSe}$  核纳米粒子的最大发射波长在  $465.6 \text{ nm}$  处, 峰形宽而散, 而  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子最大发射波长在  $734.4 \text{ nm}$  处, 峰形变窄而尖锐. 图 2 的  $\text{CdTe}$  核纳米粒子最大发射波长位于  $488 \text{ nm}$ , 对应的  $\text{CdTe}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子的荧光峰在  $732.8 \text{ nm}$  处. 图 3 的  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  核纳米粒子出现了 2 个荧光峰, 即  $464 \text{ nm}$  处荧光峰及  $616 \text{ nm}$  处荧光峰, 覆盖  $\text{ZnS}$  外壳后, 出现了  $732.8 \text{ nm}$  的荧光峰.

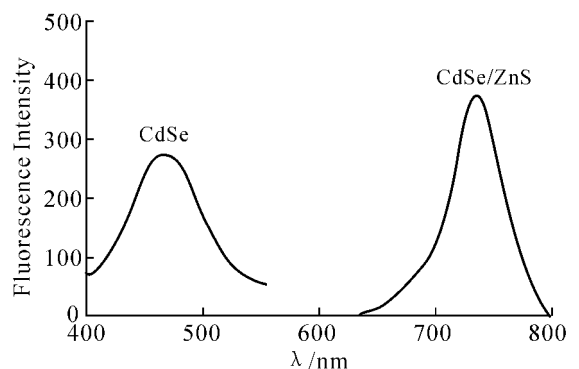


图 1  $\text{CdSe}$  核纳米粒子及  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子荧光图

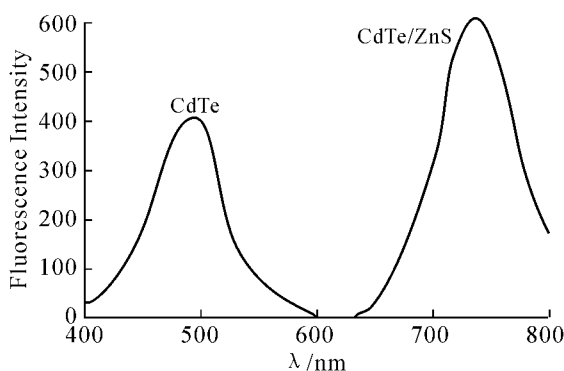


图 2  $\text{CdTe}$  核纳米粒子及  $\text{CdTe}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子荧光图

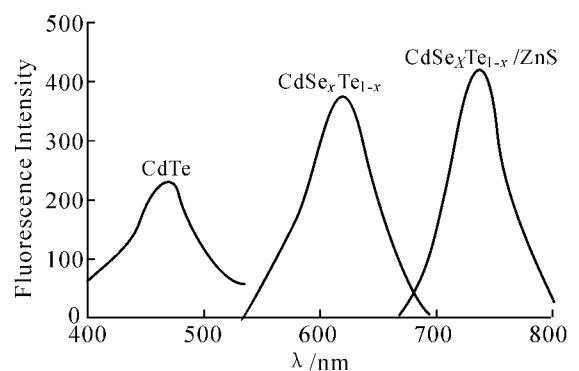


图 3  $\text{CdTe}$  核纳米粒子、 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  核纳米粒子及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子荧光图

上述的几个荧光光谱图体现了纳米粒子的几个重要特征: 单纯的  $\text{CdSe}$  和  $\text{CdTe}$  及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  核纳米粒子粒径较小, 粒子表面存在许多缺陷; 当粒子受光激发后, 产生较强的表面态发光, 表现出谱峰展宽; 而当这些核纳米粒子表面覆盖一层  $\text{ZnS}$  外壳后, 粒径变大, 峰形变窄, 最大发射峰红移, 发光效率提高(荧光强度增大). 纳米粒子的发射波长可通过控制半导体核心直径的大小和组成的材料来“调谐”<sup>[4]</sup>. 本研究中,

即使是 Cd 属纳米粒子, 当其组成不同, 其发射峰位置也相应不同. 如 CdSe 和 CdTe 及  $CdSe_xTe_{1-x}$  核纳米粒子, 其最大发射峰分别位于 465.8, 488, 616 nm, 充分体现了组成对纳米粒子发射峰位的影响; 当这 3 种核纳米粒子覆盖 ZnS 外壳后, 由于粒径变大, 最大发射峰红移, 但 3 种核壳纳米粒子的发射峰位却相差不多, 是否因为覆盖 ZnS 外壳使它们的粒径趋于相同导致发射峰位差异缩小, 还有待后续实验验证.

## 2.2 电镜分析

图 4-6 为加壳前后 CdSe 和 CdTe 及  $CdSe_xTe_{1-x}$  核纳米粒子及 CdSe/ZnS 和 CdTe/ZnS 及  $CdSe_xTe_{1-x}/ZnS$  核壳纳米粒子的高倍透射电镜图(TEM). 图中核纳米粒子(左图)均比核壳纳米粒子(右图)均匀, 但后者的粒径均比前者大, 电镜分析与荧光光谱分析结果得到相互印证.

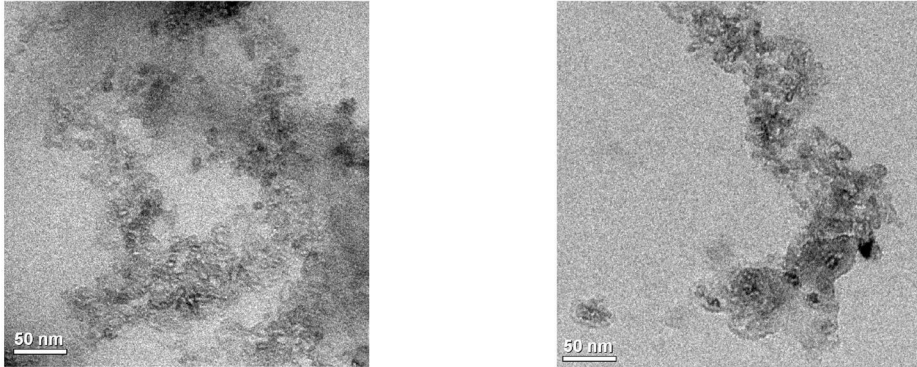


图 4 CdSe 核纳米粒子(左)及 CdSe/ZnS(右)核壳纳米粒子 TEM

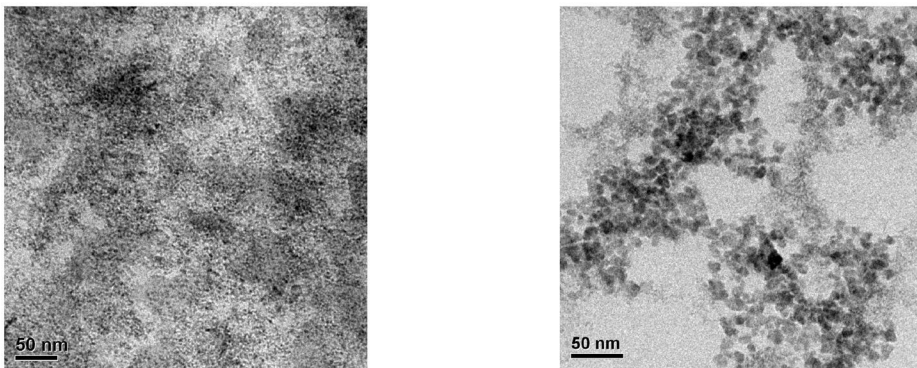


图 5 CdTe 核纳米粒子(左)及 CdTe/ZnS(右)核壳纳米粒子 TEM

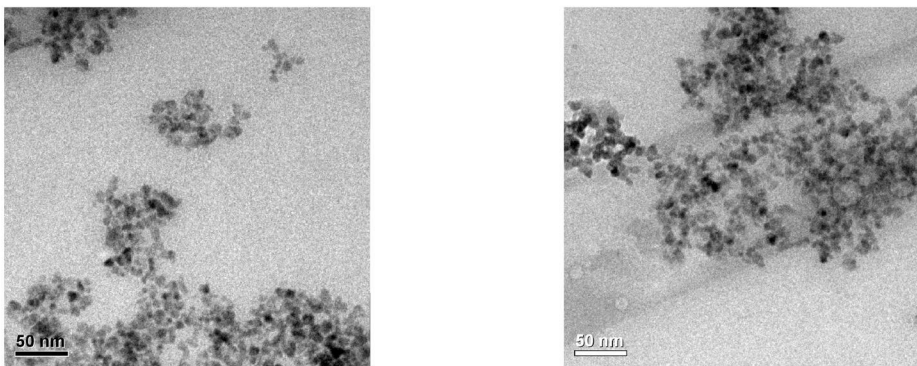


图 6  $CdSe_xTe_{1-x}$  纳米粒子(左)及  $CdSe_xTe_{1-x}/ZnS$ (右)核壳纳米粒子 TEM

## 2.3 反应时间对核壳纳米粒子光谱性质的影响

在核纳米粒子和核壳纳米粒子的合成中, 反应时间对其光谱特性(峰强度及峰位置)有至关重要的影响. Peng 曾报道<sup>[6]</sup> CdTe, CdSe 和 CdS 核纳米粒子生长时间不同, 得到的纳米粒子粒径和光谱特性(最大峰位及峰强度)也不同. 本研究中, 反应时间对不同种类的核壳纳米粒子合成的影响也不同, 下面分别讨论.

2.3.1 合成时间对  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  纳米粒子种类的影响 当将  $\text{NaTeH}$  与  $\text{CdCl}_2$  溶液反应 2 h 33 min, 溶液中有  $\text{CdTe}$  生成, 出现 464 nm 且强度为 328 的荧光峰. 加入  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  溶液反应 3 h 后, 出现 465.6 nm 处荧光强度为 508.6 的荧光峰和 619.6 nm 处荧光强度为 74.43 的荧光峰, 其中 465.6 nm 处的峰为  $\text{CdTe}$  产生(较之 2 h 33 min 时的 464 nm 峰该峰红移了 1.6 nm), 而 619.6 nm 处的峰则为  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  的峰, 即  $\text{Se}$  的加入取代部分  $\text{Te}$  进而形成  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  多核纳米粒子. 由于  $\text{CdSe}$  较易形成, 所以本实验中采用先合成  $\text{CdTe}$  再加入  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  取代部分  $\text{Te}$  的办法制备  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  多核纳米粒子. 2 min 后, 465.6 nm 处的  $\text{CdTe}$  荧光强度减弱为 480, 而 619.6 nm 处的  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  减弱为 68.6. 将此溶液在水浴中再反应 15 min, (累积反应时间为 3 h 20 min), 并加入稳定剂巯基乙酸 1.5 mL 后, 465.6 nm 处的  $\text{CdTe}$  荧光强度再次升高为 654, 而 619.6 nm 处荧光强度也相应升高为 82.6. 这一现象表明: 反应时间对  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  多核纳米粒子的生成至关重要,  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  刚加入时就能取代部分  $\text{Te}$  生成  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ; 但如果反应时间过长, 则有可能  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$  与  $\text{Cd}$  单独成核生成  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ , 导致  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  峰强度下降, 单独  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$  峰强度上升, 但如果加入稳定剂, 情况将有所不同, 关于稳定剂的影响将稍后讨论.

在  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  多核纳米粒子溶液中, 覆盖  $\text{ZnS}$  外壳, 继续反应 2 h 后, 619.6 nm 处荧光强度减小至 41.66, 新出现了 732.8 nm 处荧光峰, 强度为 311.29, 此峰为  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  多核-壳纳米粒子的峰.

2.3.2 加热时间对  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  荧光强度的影响 表 1 列出加热时间对  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  荧光强度的影响结果.

表 1 加热时间对  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  荧光强度的影响

时间	$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 619.6 nm 处荧光强度 F	$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$ 732.8 nm 处荧光强度 F
升温前 1 min	242.00	253.95
1 h	66.24	304.91
2 h	41.66	311.29
2.5 h	10	395.82
3 h	无	162.14

结果表明: 欲使  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  多核纳米粒子较完全地被  $\text{ZnS}$  覆盖, 最佳时间为 2.5 h, 时间不足  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  未被完全覆盖, 大于 3 h 核壳纳米粒子荧光量子产率将下降.

2.3.3 时间对  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子合成的影响 在 3 种核纳米粒子中,  $\text{CdSe}$  是最易合成的, 可按照文献[6]合成, 也可通过固体法<sup>[7]</sup>合成. 本实验中按文献[6]方法用硼氢化钠法合成, 耗时 3 h, 然后滴加  $\text{ZnSO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液, 覆盖  $\text{ZnS}$  外壳. 3 h 后覆盖完全, 其后荧光效率不再随时间变化, 且在 48 h 内基本保持不变. 该情况与李文友<sup>[8]</sup>合成  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  时类似.

2.3.4 时间对  $\text{CdTe}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子合成的影响 该核壳纳米粒子合成过程中耗时最长的一步是  $\text{NaTeH}$  的合成, 因为  $\text{Te}$  与  $\text{NaBH}_4$  在水溶液中反应非常缓慢, 且产率低, 在量子点系列研究中, 笔者曾利用乙二胺法<sup>[9]</sup>进行合成, 效果优于前者.

本法中仍用  $\text{NaTeH}$  与  $\text{CdCl}_2$  反应形成, 合成过程与  $\text{CdSe}$  类似. 回流 3 h 后可得  $\text{CdTe}$ , 产率较  $\text{CdSe}$  产率低, 但覆盖  $\text{ZnS}$  外壳的速度与  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  类似, 均在短时间内完成且非常稳定. 这是因为较之于多核  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  纳米粒子来说, 单核  $\text{CdSe}$  和  $\text{CdTe}$  纳米粒子的体积相对较小, 表面能高, 活性极高, 能很快与壳材料反应, 在短时间内完成包覆反应. 其次, 壳材料是在已有的  $\text{CdSe}$  或  $\text{CdTe}$  核材料表面生长, 没有单纯纳米晶生长过程中小粒子溶解、大粒子生长的过程, 故包覆反应能很快完成, 且由于包覆充分, 结束了核的生长, 从而使核壳体系保持稳定.

2.4 稳定剂对核/壳纳米粒子合成的影响

$\text{CdSe}/\text{ZnS}$  和  $\text{CdTe}/\text{ZnS}$  及  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnS}$  核壳纳米粒子均不溶于水, 它们需与偶联剂结合后转变为水溶性纳米粒子才具有应用意义. 本实验用巯基乙酸作为稳定剂, 巯基与纳米粒子中的  $\text{Cd}$  结合, 羧基使之溶于水. 实验结果表明: 巯基乙酸加入量对纳米粒子荧光量子产率有较大影响.

对 CdSe/ZnS 和 CdTe/ZnS 核壳纳米粒子来说, 不论是核纳米粒子 CdSe 和 CdTe, 还是核壳纳米粒子, 均需用适量巯基乙酸与之偶联, 使之形成水溶性的核纳米粒子或核壳纳米粒子. 当溶液中没有巯基乙酸时, 核壳纳米粒子有弱荧光但峰形较宽, 当加入 1.5 mL 巯基乙酸时, 荧光强度增加, 峰形变尖锐而窄. 但对 CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 纳米粒子来说, 仅需在合成过程中加入少量巯基乙酸稳定就可得到荧光强度高、峰形窄、对称的荧光峰. 在覆盖 ZnS 外壳时, 壳体液中只需 1.5 mL 巯基乙酸即可得到水溶性较好的、稳定的、峰形对称的核壳纳米粒子.

在合成 3 种核壳纳米粒子时, 巯基乙酸量都不能太大, 否则将与 Cd 竞争形成 Cd<sup>2+</sup> 巯基乙酸纳米粒子, 该纳米粒子的荧光峰位于 624 nm.

由此可见, 巯基乙酸是核壳纳米粒子溶于水的必要条件, 但过多的巯基乙酸将对核壳纳米粒子产生不利影响, 该结果与文献[8]的报道一致.

影响核壳纳米粒子荧光特性的因素还有 pH 值、离子强度、表面修饰剂如胃蛋白酶等, 这些已分别在笔者纳米粒子的系列研究<sup>[7,9]</sup>中有详细讨论, 此文不再赘述.

### 参考文献:

- [1] 孙聆东, 付雪峰, 钱程, 等. 水热法合成 CdS/ZnO 核壳纳米粒子 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 879- 882.
- [2] 周建安, 李冬梅, 桑文斌, 等. 核壳结构 CdS/ZnS 纳米微粒的制备与光学特性 [J]. 化学物理学报, 2004, 17(5): 637- 640.
- [3] 谢颖, 徐静娟, 于俊生, 等. 水溶性的 CdSe/ZnS 纳米微粒的合成及表征 [J]. 无机化学学报, 2004, 20(6): 663- 667.
- [4] BAILEY R E, SMITH A M, NIE S M. Quantum Dots in Biology and Medicine [J]. Physica E, 2004, 25: 1- 12.
- [5] DANIEL L K, GRIFFIN T S. Reaction of Selenium with Sodium Borohydride in Protic Solvents: A Facile Method for the Introduction of Selenium into Organic Molecules [J]. Am. Chem. Soc., 1973, 95(1): 197- 199.
- [6] PENG Z A, PENG X G. Formation of High-Quality CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor [J]. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 183- 184.
- [7] 陈莉华, 卜晓英, 文世才, 等. CdSe 量子点的合成及标记胃蛋白酶的研究 [J]. 分析化学, 2007, 35(8): 1 211- 1 214.
- [8] 梅芳, 何锡文, 李娟, 等. 水溶性 CdSe/CdS 核壳纳米粒子制备的影响因素及其对 CdSe/CdS 光谱特性的影响 [J]. 化学学报, 2006, 64(22): 2 265- 2 270.
- [9] 陈莉华, 覃事栋, 李朝阳. 胃蛋白酶对 CdTe 纳米粒子的表面修饰及分析应用 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(2): 277- 282.

## Preparation and Characterization of Cd-group Core/Shell Luminescent Composite Nanoparticles

CHEN Lihua<sup>1,2</sup>, QIN Shidong<sup>1</sup>, PENG Guocai<sup>1</sup>, XIAO Guodong<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China; 2. State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha 410082, Hunan China)

**Abstract:** CdSe/ZnS, CdTe/ZnS and CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/ZnS core/shell luminescent composite nanoparticles were synthesized in the aqueous to coat ZnS on water-soluble CdSe, CdTe and CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> QD (Quantum Dots) core. The properties of the as-prepared nanoparticles were characterized by fluorescence spectra and transmission electron microscopy (TEM). Fluorescence spectra were used to probe the effect of time and the quantity of stable reagent (mercaptoethylic acid) on the spectral characterization of core/shell nanoparticles.

**Key words:** CdSe/ZnS; CdTe/ZnS; CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/ZnS; Core/shell nanoparticles; fluorescence spectra

(责任编辑 易必武)