

掺铅离子硒化镉量子点的水相合成

张毅

(黄山学院 化学系, 安徽 黄山 245041)

摘要:水相合成 CdSe 量子点时掺杂 Pb^{2+} 一步合成了 CdPbSe 三元量子点。控制不同的反应时间得到了不同粒径的量子点, 这些量子点都具有良好的荧光特性, 且荧光发射随合成时间的延长有明显的红移。

关键词:量子点; 水相合成

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-447X(2010)04-0035-03

1 引言

量子点的制备方法很多, 但总的说来可划分为物理法(top-down)和化学法(bottom-up),^[1]前者在这里不做介绍。化学方法, 尤其是胶体化学方法发展极为迅速, 其重要性越来越明显。胶体化学法主要可分为以下两类:

1. 金属有机及其改进的合成路线。作为一种通用而成熟的方法, 金属有机法合成的量子点具有尺寸分布窄、表面缺陷少, 发光效率高优点, 为研究量子点的光、电性质提供了较好的条件, 但其制备过程比较复杂, 设备要求较高, 合成成本较高。

2. 水相合成。对于水相合成来说, 其研究的空间是很广阔的。两种合成方法各具特色, 各有其优缺点, 且在某些方面具有一定的互补性。

已报道的掺杂的元素很多,^[2-4]掺入不同的金属离子具有不同的性能。^[5]因此制备三元量子点是量子点制备中的一个热门话题。

1 仪器和试剂

1.1 仪器

酸度计(pHS-3CT, 上海大普仪器有限公司),

旋转蒸发仪(RE-5220D, 上海长城仪表厂), 磁力搅拌器(85-1, 金坛正基仪器有限公司), 紫外灯(ZF-6, 上海嘉鹏科技有限公司), 电子天平(FA2004, 上海越平科学仪器有限公司), 自制量子点合成装置, 紫外、可见分光光度计(U-3100, Hitachi), 荧光分光光度计(F-4500, Hitachi)并配有红敏光电倍增管(R3896)和10mm标准石英池。

1.2 试剂

Se粉(-60mesh, 99.999%), 巯基乙胺(98+%), 巯基乙醇(98+%), 巯基丙酸(99%), $NaHB_4$ (96%)购于上海国药集团化学试剂有限公司, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (>99.0%)购自上海亭新化工厂, 其他未作特殊说明的试剂均购自上海国药集团化学试剂有限公司。

2 实验方法

在250mL三口烧瓶中加入125mL二次水, 再依次加入0.2864g CdC_2 、256 μ L巯基丙酸、用1mol/L NaOH将溶液的pH值调节为11.2-11.4, 用纯 N_2 将溶液在密封体系中除氧。然后在适当的搅拌速度下, 向溶液中假如新制备的无氧NaHSe溶液(通过80mgSe粉和50mg $NaBH_4$ 反应制备)及0.1mol/L $(C_2H_3COO)_2Pb$ (本实验分两次, 掺杂比例分别为Cd:

收稿日期: 2010-06-28

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金项目(2006kj133B); 黄山市科技局资助项目(2006ZN-18)

作者简介: 张毅(1963-), 安徽肥西人, 黄山学院化学系副教授, 硕士, 研究方向为量子点的制备及应用。

Pb=30:1;Cd:Pb=5:1),将反应液加热到 100℃回流。

回流停止后,将溶胶旋转蒸发浓缩,加入异丙醇沉淀出量子点,然后加入适量的丙酮洗涤两次,离心分离出沉淀,在室温下真空干燥。

3 CdTe 量子点的表征

3.1 荧光光谱

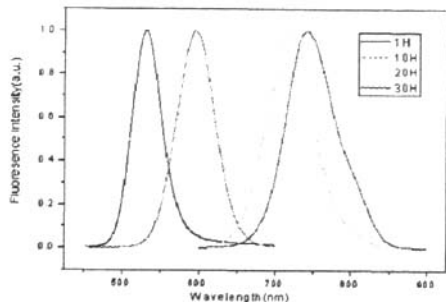


图 1 Cd:Pb=5:1 的 CdPbSe 荧光发射峰随时间的变化

由图 1 我们看到随着回流加热时间的延长,5:1 CdPbSe 的荧光发射峰位逐渐红移,由回流 1 小时的 537.0nm 到加热 30 小时时已经红移到了 727.6nm,总共红移了约 190nm。回流时间再延长,峰位红移则不明显了。

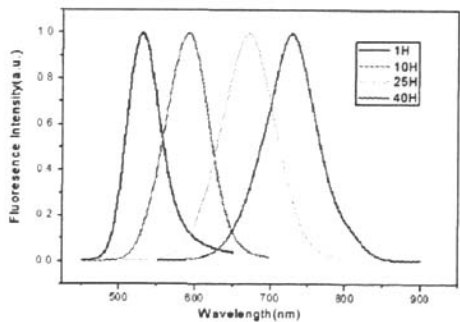


图 2 Cd:Pb=30:1 的 CdPbSe 荧光发射峰随时间的变化

由图 2, 我们看到随着回流时间的延长,30:1 CdPbSe 的荧光发射峰位也逐渐红移,由回流 1 小时的 531.6nm 到加热 40 小时时已经红移到了 741.2 nm,总共红移了 210nm。因此我们可以看出 CdPbSe 的发射峰位是可调的。

通过图 1 和图 2 的对比我们看到掺杂不同比例的 Pb 对反应的进程和结果有一定的影响。相对而言,红移约 200nm5:1 的 CdPbSe 用的时间较短,这说明 5:1 的配比效果较好,能够在合成周期较短的

情况下达到我们所需要发射峰位的量子点。另一方面,5:1 的配比能够合成较强的发射峰,使得红移到了 741.2nm,这使得 5:1 的配比下合成的量子点在远红外区可能有更好的应用。除此之外我们还做了 1:1 的掺杂,但是发现所合成的量子点无荧光发射峰。

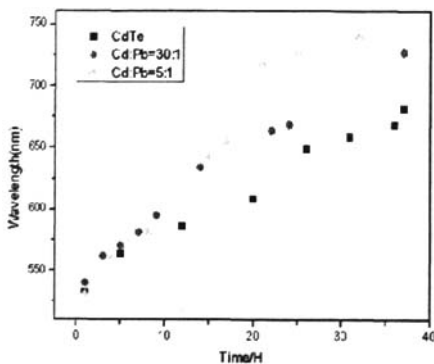


图 3 Cd:Pb=30:1 以及 5:1 的 CdPbSe 发射峰位随时间的变化

由图 3 的各种量子点的发射峰位随时间变化的动力学图我们可以看到在回流 10 小时之内,是否掺杂 Pb 以及掺杂的比例如何对发射峰位的变化速度并无明显的影响,但在回流 10 小时之后时,我们就可以清楚的看到掺杂 Pb 的量子点峰位红移的则较快。而且 5:1 的掺杂比 30:1 的红移更快,因此,我们通过掺杂 Pb 来达到量子点发射峰红移的实验是成功的。

3.2 X 射线粉末衍射光谱

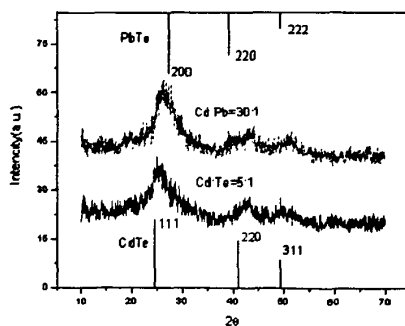


图 4 Cd:Pb=30:1 以及 5:1 的 CdPbSe 的 X 射线粉末衍射图

图 4 是 Pb 的掺杂比例分别为 30:1 以及 5:1 的 X 射线粉末衍射谱图,同时图中还标出了 CdSe 和 PbSe 的 3 个最强衍射峰的位置,30:1 的 CdPbSe 的 3 个最强峰值分别为 $2\theta=27.5^\circ, 42.5^\circ, 51.0^\circ$, 5:1 的 CdPbSe 的 3 个最强峰值分别为 $2\theta=25.0^\circ, 42.5^\circ, 50.2^\circ$,通过与 CdSe 和 PbSe 的标准图谱比较我们发

现两个比例下的 CdPbSe 的最强衍射峰处于 CdSe 和 PbSe 的中间位置, 应该是掺杂以后二者的综合效果。不同掺杂比例下的衍射峰强度无明显影响。

通过衍射峰的半高宽我们可以估算晶粒的尺寸大小。在 Debye-Scherrer 公式 $D = K\lambda / B_{1/2} \cos\theta$, 式中 D 为沿晶面垂直方向的厚度, 可以粗略认为是晶粒的直径, K 为衍射峰形 Scherrer 常数, 一般取 0.89, 为 X 射线波长, $B_{1/2}$ 为衍射峰的半高度, 单位为弧度, θ 为布拉格衍射角。通过这个公式, 可以估算出纳米晶体的颗粒尺寸约为 5nm。

4 结论

我们此次在借鉴前人掺杂 Hg 的基础上, 以相似的掺杂方法以巯基丙酸为稳定剂, 用一种简单的方法合成了水溶性的 CdPbSe 三元量子点, 通过荧光光谱对我们所合成的量子点进行分析, 我们看到通过掺杂来使量子点的发射峰位发生红移的方法是可行的, 30:1 的荧光发射峰最终约在 720nm, 而 5:1 的荧光发射峰最终约在 740nm。XRD 的表征还可以看出我们用掺杂的方法所合成的量子点尺寸较小, 而且性质较稳定。

由本次实验得出的结果以及前人掺杂 Hg 的实验结果我们发现掺杂是合成近红外区量子点的一个很好的方法, 如 CdPbTe, CdHgTe 都是很好的例

子。近红外区量子点由于其在荧光探针领域的应用使得用掺杂的方法合成近红外区的混晶半导体纳米粒子会受到研究人员越来越多的关注, 在这方面的研究也有待于进一步的深入和探索, 也许还会发现很多类似 Hg, Pb 等掺杂效果较好的元素。

参考文献:

- [1] C.M. Niemeyer, Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40:4128-4158.
- [2] Abbas Shah N, Ali A, Aqili A K S. Physical properties of Ag⁺ doped cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 290:452-458.
- [3] Ahmed M U, Jones E D, Stewart N M. Cd self-diffusion in Cu doped CdTe [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 160: 36-40.
- [4] Abbas Shah N, Ali A, Ali Z, et al. Properties of Te-rich cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 284:477-485.
- [5] 陈惠敏, 苏福强, 张保花. 掺 Ag 离子的纳米 CdTe 薄膜的结构和电性能研究 [J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2009, 39(5): 465-469.

责任编辑: 胡德明

Aqueous Synthesis of Pb²⁺ Doped CdSe Quantum Dots

Zhang Yi

(Department of Chemistry, Huangshan University, Huangshan 245041, China)

Abstract: Ternary CdPbSe quantum dots with high fluorescence efficiency are composed by introducing Pb²⁺ in synthesis process of CdSe NCs in aqueous medium. It's found that quantum dots with different particle diameters are obtained with different reaction time. What's more, these quantum dots possess good fluorescence characteristics and their fluorescence emission makes distinct red shifts with the prolonged reaction time.

Key words: quantum dot; aqueous synthesis

掺铅离子硒化镉量子点的水相合成

作者: [张毅, Zhang Yi](#)
 作者单位: [黄山学院化学系, 安徽, 黄山, 245041](#)
 刊名: [黄山学院学报](#)
 英文刊名: [JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)
 年, 卷(期): 2010, 12(5)
 被引用次数: 0次

参考文献(5条)

1. C. M. Niemeyer [Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science](#) 2001
2. Abbas Shah N, Ali A, Aqili A K S [Physical properties of Ag⁺ doped cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique](#) 2006
3. Ahmed M U, Jones E D, Stewart N M [Cd self-diffusion in Cu doped CdTe](#) 1996
4. Abbas Shah N, Ali A, Ali Z [Properties of Te₂rich cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique](#) 2005
5. 陈惠敏, 郭福强, 张保花 [掺Ag离子的纳米CdTe薄膜的结构和电性能研究](#) 2009(5)

相似文献(10条)

1. 学位论文 李良 [荧光量子点和磁性纳米材料的水相合成](#) 2006

量子点(quantum dots, 又称半导体纳米晶体)它是由II族-VI族和III族V族元素组成的无机纳米颗粒, 其尺度约为1-10纳米, 由于尺度量子效应和介电限域效应使它们表现出独特的光致发光性能。主要表现为: 发射和吸收光谱具有尺寸依赖性, 斯托克位移大, 量子产率高, 荧光寿命长, 不易化学和生物降解、光解或漂白。目前量子点已用于免疫分析, 基因分析, 活体及细胞荧光成像等领域。将在细胞生物学、临床诊断、食品安全检测、药物筛选等领域具有广泛的应用前景。由于尺度量子效应, 铁磁性的Fe<, 3>O<, 4>尺度达到3-10纳米时, 也表现出不同于体相材料的超顺磁性(即在磁场存在下具有磁性, 当磁场消失时表现为非磁性)。这种有特殊性能的材料在核磁共振成像、靶向药物治疗、生物分子及细胞分离、临床诊断等方面具有十分广泛的应用。

合成高质量的量子点和磁性纳米晶体采用最广泛的是液相(溶胶)合成方法, 其中又分为有机相合成和水相合成两种。有机相合成方法通常是在高温(300℃)下进行, 其反应速度快, 无论制备量子点还是磁性纳米晶体, 得到的纳米晶体分散度都较好(粒径的相对标准偏差RSD<5%), 结晶程度高。通过此法制得的量子点量子产率高达30~80%。然而, 该反应的条件苛刻, 反应物有毒, 成本高。重要的是有机相合成法得到的纳米晶体难溶于水, 不能直接用于生物标记。通常采用配体交换和包覆的方法, 对纳米晶体的表面进行修饰以增加其亲水性。水相合成法一般是在稳定剂存在下, 通过共沉淀法在较低温度下生成晶核并生长成为纳米颗粒。与有机相合成法相比, 水相合成法具有操作简单、重复性好、且易于规模化制备等优点。但得到的产物质量不高。如量子点量子产率一般较低(<10%), 而且合成时间需要数小时至几天。用水相合成法合成四氧化三铁纳米晶体不仅需要控制较多因素, 如水温、铁离子浓度、pH值等。而且其最大的不足在于合成产物是多分散的(RSD>30%), 结晶度不好。这严重影响其应用, 特别在生物医学领域的应用。

本文主要针对目前硒化镉量子点和四氧化三铁磁性纳米晶体水相合成法的一些缺陷, 进行了以下工作:

1) 在前人研究的基础上, 对传统水相合成CdTe量子点的方法进行了改进, 使水相合成的CdTe量子点的荧光量子产率从文献报道的<10%提高到40~67%, 达到有机相合成法合成产物相当的量子产率。

2) 将微波辐射引入量子点的水相合成。使用这种方法, 在较温和的温度(100℃~160℃)下, 几分钟到四十五分钟内快速合成出发射波长从绿色到近红外光的一系CdTe量子点。合成的CdTe具有很高的量子产率(40~60%), 包括发红光(650 nm~730 nm)量子点也具有近40%的量子产率, 而这在一般水热法和有机相合成法中很难实现。这种方法克服了水相合成高质量量子点中速度慢的缺点, 得到的量子点的粒径分布和荧光性能都能与有机相合成法相媲美。

3) 将微波法扩展到超顺磁性纳米四氧化三铁的合成。利用多元醇(甘油)和巯基丙酸为混合稳定剂来控制纳米晶体的生长。在200℃微波加热一到两小时合成出5~8 nm、粒径分布大约为16%的四氧化三铁纳米晶体。由于表面包覆着甘油和巯基丙酸, 得到的四氧化三铁纳米晶体具有优良的水溶性。磁性表征结果表明产物是超顺磁性的, 具有较高的比饱和磁强度。为其进一步在生物和分析化学水环境中的应用奠定了基础。同时发现微波合成法也可用来合成尖晶石四氧化三钴纳米晶体。在非常短时间内(十分钟)以及较低的温度下(100℃~160℃)可合成出高质量球形和立方的尺寸均一10~20 nm尖晶石四氧化三钴纳米晶体。实验并且证明了微波水热法合成的四氧化三钴的机理, 二价钴氧化成三价钴的氧化剂是溶解氧而不是前人报道的硝酸根离子(以硝酸钴为钴源)。

4) 在水相中利用种子诱导法合成出CdTe@Co(OH)<, 2>、CdTe@Ni(OH)<, 2>和CdTe@FeOOH三种磁性和荧光双功能核壳纳米材料。与文献报道的方法用磁性纳米材料作为核不同, 该法以水相合成的发荧光的CdTe量子点为核, 加入钴、铁、镍等过渡金属盐溶液, 金属离子在碱性和稳定剂存在情况下逐渐水解, 生成氢氧化物沉积在CdTe纳米颗粒的表面形成核壳结构。磁性表征证明这种材料具有一定的磁性, 非常有趣的是包覆上磁性的氢氧化物后, 量子点依然具有较好的发光性能。

2. 会议论文 翁吉芳, 宋兴涛, 李良, 钱惠锋, 陈克樱, 徐学敏, 任吉存 [水相合成的CdTe量子点用于活细胞成像](#)

本文提出了一种控温微波水相合成CdTe量子点的新方法, 其表面被MPA(3-mercaptopropionic acid)。该法所用的条件温和, 设备简单, 成本低廉; 制得的量子点水溶性和稳定性好, 量子产率高达40%。由于CdTe量子点表面被MPA包覆, 易与生物大分子连接。UEA-1(Ulexeuropoasagglutinin-1, 荆豆凝集素)是一种糖蛋白, 可特异性与人血管内皮细胞膜表面的 α -L-fucoSe(α -L-岩藻糖)结合。本文用UEA-1与量子点连接, 作为荧光探针, 成功用于活细胞成像。

3. 学位论文 韦盛志 [水相合成CdTe量子点在生物制品及药物分析中的应用研究](#) 2008

近年来, 由于量子尺寸效应和表面效应, 半导体量子点已成为人们研究的热点。鉴于量子点优良的光学特性, 如: 激发光谱宽, 发射光谱窄而对称, 光化学稳定, 荧光寿命长, 荧光量子产率高等, 将其应用于生物分子的分析测试, 势必提高分析的灵敏度和选择性。若表面未加充分钝化, 则量子点的荧光特性对周围环境的变化非常敏感, 这是此类荧光探针检测无机离子、DNA、蛋白质的理论基础。尽管量子点在生物医学尤其是生物荧光标记中得到广泛的研究和应用, 但还有很多有待解决的问题: 如何发展和完善量子点的合成方法, 提高量子点的稳定性及生物相容性; 以及怎样采取更好的方法解决量子点与生物分子偶联, 形成特异性、稳定的探针等等。

本文在前人工作的基础上做了一些有益的工作, 并得到了一些创新结果, 其主要内容归纳如下:

1. 以巯基乙酸为稳定剂, 在水相中合成了稳定性好、荧光强度高的CdTe量子点, 并用此量子点成功地标记了生物大分子糜蛋白酶。通过改变体系的

反应温度和pH值以及改变糜蛋白酶浓度等实验条件,跟踪检测了CdTe量子点荧光光谱性质的变化,探讨了糜蛋白酶对CdTe量子点的荧光光谱的影响。同时,运用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱、同步荧光光谱、圆二色光谱等手段,研究了CdTe量子点对糜蛋白酶结构和构象的影响。研究结果表明,与量子点结合后 α -Chy的UV-Vis光谱中196 nm处的峰位发生红移,而220nm处峰位发生蓝移,说明CdTe量子点改变了 α -Chy的二级结构。同时,糜蛋白酶的内源荧光在加入CdTe量子点后发生明显荧光猝灭。在不同pH的条件下,由荧光猝灭数据可得CdTe量子点和糜蛋白酶的键合常数的数量级均为 10^3 ,键合过程中主要是氢键作用力或范德华力(pH=9.05)与疏水作用力或静电作用力(pH=7.20)。同步荧光光谱的略有红移,说明了色氨酸残基的微环境因CdTe量子点的加入发生了较大的改变,环境的极性增强,疏水性减弱。圆二色光谱结果显示,CdTe量子点诱导 α -Chy的二级结构发生了改变。对标记了CdTe量子点的糜蛋白酶进行了酶活性的测定,在两个不同pH值、相互作用24h后糜蛋白酶的相对活力还能保持74%以上。

2. 在pH=6.40的2mM KH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲溶液中,当固定波长差为220nm时,CdTe量子点的同步荧光最大发射位于310nm。一定量蛋白质的加入能明显增强体系的同时荧光强度,并且荧光强度变化与血清白蛋白浓度间存在良好的线性关系,据此建立了一种高灵敏度的测定微量蛋白质的方法。考察了 $\Delta\lambda$ 的选择、缓冲液pH值、反应时间、量子点浓度、反应时间、反应温度等多种因素的影响。该方法测定人血清白蛋白的线性范围为0.08~2.80 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,检出限为0.032 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,10次重复测定1.80 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的血清白蛋白相对标准偏差为1.05%。该方法用于实际样品的测定,结果满意。

3. 基于一定量的迷迭香酸对CdTe量子点荧光的猝灭效应,据此建立了一种高灵敏度的测定微量迷迭香酸的同步荧光方法。在pH=5.70的缓冲溶液中,当固定波长差为210nm时,CdTe量子点的同步荧光最大发射位于320nm。在最佳实验条件下,迷迭香酸浓度在0.36~11.52 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (1×10^{-6} ~ 3.2×10^{-5} M)范围内与CdTe量子点的同步荧光强度间存在良好的线性关系。其线性回归方程为: $F_0/F=(0.9317\pm 0.0137)+(0.1289\pm 0.0023)\times c(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$,相关系数 $r=0.9982$,检测下限为0.16 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。10次重复测定2.16 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的迷迭香酸相对标准偏差为2.80%。同时对它们的同步荧光猝灭机理进行了探讨。

4. 会议论文 [陈奇丹,林章碧,万异,苏星光,金钦汉 利用水相合成的CdTe量子点作为荧光共振能量转移给体的研究](#)

2003

本文研究在选定的pH值条件下,CdTe纳米粒子与带正电荷的硫代罗丹明亲和素分子在静电相互作用下发生能量转移。

5. 学位论文 [万异 水相合成量子点用于生物分子检测的研究](#) 2004

半导体量子点(QDs)由于具有量子尺寸效应、表面界面效应和小尺寸效应而具有优异的光学性质、光电催化特性和光电转换特性。由于半导体纳米粒子具有这些独特的光学和电学性质,其在免疫生物学和临床检验学等研究中的潜在应用价值已引起了广大科学工作者的极大关注。量子点在生物体系中作为荧光标记物时,与传统的荧光染料(如罗丹明6G或其他有机染料分子)相比,显示出明显的优越性:QDs的激发光谱宽,且连续分布,而发射光谱呈对称分布且宽度窄,颜色可调(即不同大小的半导体量子点能被单一波长的光激发而发出不同颜色的光)。另外,QDs具有良好的光稳定性,其荧光会在很长时间持续发光,这是有机染料分子所不具备的。

纳米粒子与生物分子的连接主要通过共价键、静电作用、氢键、疏水作用等方式结合,或是先将纳米粒子嵌入到高分子微球中做成编码高分子微球,然后再把生物分子探针连接到这类高分子微球表面上。然而在这些应用中所使用的纳米粒子大都是在有机溶剂中制备的,其制备条件比较苛刻,反应步骤也比较复杂,成本较高,这给进一步推广应用带来了一定的困难。因此,研究在水溶液中直接合成半导体量子点及其在生物医学中的应用具有重要意义。

本文第一部分的实验工作是以巯基丙酸(HS-CH₂CH₂COOH)为稳定剂,在水溶液中合成了具有窄而对称的带边发射的CdTe半导体纳米粒子(FWHM=40nm,尺寸为3nm,量子效率为20~30%),并用此纳米粒子来标记生物分子牛血清白蛋白。

该部分详细地研究了利用所合成的CdTe纳米粒子标记牛血清白蛋白的实验条件,在选定的实验条件下,成功地使CdTe纳米粒子与牛血清白蛋白相结合,并通过光谱数据、电泳、高效液相色谱、荧光显微图像等加以证实。选用水相合成的纳米粒子不仅解决了半导体纳米粒子的水溶性问题,而且由于在该纳米粒子的外面包覆了一层巯基丙酸(HS-CH₂CH₂COOH),借助于其外端的羧基,即可与生物分子中的胺基通过酰胺键相结合,从而达到标记生物分子的目的。

与单独的CdTe纳米粒子的溶液相比,CdTe-牛血清白蛋白溶液的吸收光谱在400~600nm范围内较为低矮,其发射光谱发生蓝移(8nm),但发射峰的峰宽不变,而且随着缓冲液pH值的增加,CdTe-BSA的荧光发射谱的强度逐渐降低。为了进一步证实加入了牛血清白蛋白后,CdTe纳米粒子溶液的吸收光谱和发射光谱的变化是CdTe纳米粒子与牛血清白蛋白分子相互作用的结果,我们进一步对该体系做了电泳分析,结果发现用CdTe纳米粒子标记了的牛血清白蛋白和单独的牛血清白蛋白两个带之间有明显的差别,前者比后者滞后。这是由于标记了CdTe纳米粒子后牛血清白蛋白的分子量增大的结果。本实验还将透析过的CdTe-BSA和单独的BSA溶液通过高效液相色谱柱,对流出液进行荧光检测,结果显示CdTe-BSA溶液的流出峰的保留时间为5.78min,单独的BSA的流出峰的保留时间为5.99min。这从另一侧面证实了电泳分析的结果。此外,通过荧光显微检测的结果也显示CdTe纳米粒子与牛血清白蛋白分子之间发生了相互作用。

本文第二部分实验是基于静电相互作用的原理成功地将在水溶液中合成的量子点应用于亲和素的标记,并系统地研究了标记前后体系的发射光谱和吸收光谱的变化以及盐浓度、亲和素浓度和量子点大小对体系的光谱影响。

实验中所采用的CdTe量子点也是在水相中合成的表面被巯基丙酸(HS-CH₂CH₂COOH)包覆的半导体纳米晶体。这不仅解决了半导体纳米晶体的水溶性问题,而且由于在该纳米晶体的外面包覆了一层巯基丙酸,在选定的pH值条件下,其表面带负电荷,它能与带正电荷的生物分子通过静电相互作用而结合,从而达到标记生物分子的目的。

实验中通过光谱的变化证实了CdTe量子点与亲和素之间的结合反应。与单独CdTe量子点相比,标记了亲和素的量子点的发射光谱的峰位红移了9nm,发射光谱的峰宽不变;吸收光谱变得较平坦,且吸收值增强。通过改变体系的pH值验证了CdTe-亲和素溶液发射光谱和吸收光谱的变化确实是由CdTe量子点与亲和素之间的结合反应引起的。实验证明CdTe量子点-亲和素体系的光谱在pH值从7变到9的范围内几乎没有什么变化,而当体系pH值超过亲和素的等电点时,体系的荧光光谱则会变成类似于单独量子点的谱图。这一现象证明量子点和亲和素之间是通过静电作用结合的。实验还考察了盐浓度对QDs-亲和素体系的影响情况,结果发现随着盐浓度的增大,QDs-亲和素体系的荧光峰位逐渐蓝移,而单独量子点的荧光峰位基本不变,这说明盐浓度的增加削弱了CdTe量子点与亲和素分子之间的结合作用。此外,本实验还进一步考察了亲和素浓度和量子点尺寸对体系光谱的影响。

总之,用量子点代替传统荧光染料来标记生物分子具有极大的潜力和优势,该方法简单、快速,为生物医学研究提供了一种非传统的荧光检测新方法,也为下一步用量子点标记抗体、DNA或核酸奠定了基础。这种新型的荧光生物探针可以用于实时监测或细胞内的示踪。

6. 期刊论文 [万异,林章碧,陈奇丹,张皓,杨柏,苏星光,金钦汉 水相合成CdTe量子点标记亲和素前后光谱变化的研究](#)

—分析仪器2004(3)

基于静电相互作用的原理,采用水相合成的CdTe量子点来标记生物分子亲和素,并利用荧光和紫外分光光度法系统地研究了标记前后体系的发射光谱和吸收光谱的变化。与单独CdTe量子点相比,标记了亲和素的量子点发射光谱的峰位红移了9nm,发射光谱的峰宽不变;吸收光谱变得较平坦,且吸收值增强。通过改变体系的pH值、荧光显微图像以及免疫印迹分析等手段验证了CdTe-亲和素溶液发射光谱和吸收光谱的变化确实是由CdTe量子点与亲和素之间的结合反应引起的。

7. 学位论文 [尹翔 水相合成的CdTe量子点在生物标记和基因转染中的研究](#) 2007

由于半导体纳米粒子(也称半导体量子点,Quorum dots,简称QDs)具有独特的光学和电学性质,其在生物学和医学等研究中的潜在的应用价值已引起了广大科学工作者的极大关注。作为荧光探针,QDs的光学特性比荧光分析中常用的有机染料有明显的优越性。目前生物标记的研究中使用的QDs多采用金属有机化学法制备。此方法制备条件比较苛刻、反应步骤比较复杂、成本高、毒性较大,并且合成的QDs并不十分适于生物应用,必须预先对其表面进行修饰,其步骤比较繁琐。最重要的是处理后得到的QDs水溶液的稳定性大大降低。与金属有机化学法相比,水相合成法操作简单、毒性小、成本低,由于纳米粒子是直接在水相中合成的,这不仅解决了纳米粒子的水溶性问题,而且大大提高了QDs的稳定性。本论文所完成的研究即为将水相合成的CdTe QDs作为荧光探针用于生物标记方面的研究。

本论文介绍了一种通过水相合成高荧光强度CdTe量子点的制备方法,并将所制备的CdTe QDs通过共价偶联作用标记了人血清白蛋白(HSA),检测并证实量子点@MS的荧光标记,为量子点标记生物蛋白进一步研究和应用奠定了基础。我们还将量子点通过静电吸附作用与壳聚糖纳米粒结合,制备成了一种具备优良荧光性能的纳米基因载体,并利用该载体对BEL-7402细胞系实现了pEGFP-C1质粒的体外基因转染,充分体现了CdTe QDs在基因转染中的荧光

标记的作用, 为以后的体内荧光标记示踪研究提供了有力的支持。

8. 期刊论文 [黄朝表](#), [吴川六](#), [张丹宁](#), [郑晋生](#), [赖金平](#), [李舒艳](#), [赵一兵](#), [HUANG Chaobiao](#), [WU Chuanliu](#), [ZHANG Danning](#), [ZHENG Jinsheng](#), [LAI Jinping](#), [LI Shuyan](#), [ZHAO Yibing](#) [ZnSe量子点的水相合成及光诱导荧光增敏效应](#) - [浙江师范大学学报\(自然科学版\)](#) 2009, 32(1)

在水相中, 以巯基乙酸(TGA)为稳定剂制备了具有短波长荧光的ZnSe量子点. 研究了ZnSe量子点光诱导荧光增敏的机理, 并提出通过补加Zn²⁺和ITGA以提高光诱导荧光增敏效率以及所得ZnSe量子点的稳定性这一新思路. 研究结果表明, 提高补加的Zn²⁺和ITGA的量即可增加ZnSe量子点表面ZnS壳层的厚度, 更好地钝化其表面, 从而不仅可显著提高ZnSe量子点的荧光量子产率(最高可接近15%), 而且可大大地提高其表面的抗氧化性和荧光稳定性.

9. 学位论文 [韩君君](#) [量子点的水相合成及表征](#) 2009

目的: 半导体纳米量子点(QDs)由于其超微尺寸导致了量子限制效应, 这赋予了其独特的光学和电子学性质, 在生物学、医学和分析科学等领域逐渐发挥出越来越大的作用. 目前生物标记的研究中使用的QDs多采用金属有机化学法制备. 此方法制备条件比较苛刻、反应步骤比较复杂、成本高、毒性大, 并且合成的QDs并不十分适于生物应用, 必须预先对其表面进行修饰, 其步骤比较繁琐. 与金属有机化学法相比, 水相合成法操作简单、毒性小、成本低, 由于纳米量子点是直接在水相中合成的, 这不仅解决了纳米量子点的水溶性问题, 而且大大提高了QDs的稳定性.

方法: 分别在有氧和无氧条件下通过水相合成了CdSe、CdTe两种量子点, 并在核外包被不同组分的壳, 重点研究了反应时间, 最适用量, 反应物比例, 反应温度, pH值, 包被时间等反应条件对各量子点粒径, 荧光吸收与发射光谱以及量子产率的影响. 采用紫外分光光度计, 荧光分光光度计, 透射电子显微镜, 酶标仪, 粒度仪, 荧光共聚焦显微镜, 荧光共聚焦扫描电镜等多种手段对所合成的量子点进行表征.

结果: ①在有氧条件下, 以巯基乙酸为修饰剂, 在水溶液中合成了稳定的CdSe/SiO₂量子点, 研究了各个因素(反应温度, 反应时间, 最适用量, pH值, 包被时间等)对量子点粒径, 荧光吸收与发射光谱以及量子产率的影响. ②在无氧条件下, 以巯基乙酸为修饰剂, 在水溶液中合成了CdTe量子点, 研究了反应时间, 反应温度, 最适用量, pH值等对量子点的影响.

结论: ①在有氧条件下, 以巯基乙酸为修饰剂, 在水溶液中合成的CdSe/SiO₂量子点, 粒径均匀, 均为球形, 随反应时间以及包被时间不同, 粒径随之改变, 荧光发射光谱也随之改变, 实现了通过反应时间与包被时间对量子点尺寸的调谐作用. ②在无氧条件下, 以巯基乙酸为修饰剂, 在水溶液中合成的CdTe量子点, 荧光激发光谱广, 发射光谱尖锐, 量子产率高, 荧光强度大, 并实现了通过改变反应时间与反应物比例来调谐量子点的尺寸.

10. 学位论文 [张霄](#) [荧光半导体纳米复合粒子的水相合成和表征](#) 2007

目前, 荧光半导体纳米粒子(NPs), 又称为荧光半导体量子点(QDs), 在生物医学研究中的应用的可行性和重要意义已经是有目共睹, 相关的研究理论、合成制备和应用成果日益增多. 尽管如此, 我们不难发现, 还存在许多有待解决的问题和很宽广的研究空间. 在量子点应用的道路上, 关键要解决的问题是如何提高量子点的光化学稳定性和水溶性, 而且量子点的表面修饰是其生物应用的前提.

II—VI型半导体量子点, 随尺寸改变在可见光区具有宽的发射范围. 其中在水相合成的CdS, CdSe纳米量子点体系, 其发射光谱较弱, 且可调光谱范围较窄, 而CdTe量子点随尺寸变化其发射光谱可覆盖整个可见光区, 从而成为研究的热点之一.

鉴于此, 本课题在前人工作的基础上对CdTe量子点的制备及其表面无机物修饰做了如下研究:

本文利用不同的Te源, NaHTe和Na₂TeO₃, 分别在水相中制备CdTe量子点, 并对其生长过程和荧光性能分别做出讨论和比较. 文中详细探讨了反应时间, 反应前驱体的pH值和前驱体中反应物的摩尔比等条件对反应过程的影响, 并得到了制备高质量的CdTe量子点的最佳合成工艺. 在以NaHTe做作为Te源, 以TGA作为稳定剂的水相制备方法中, 应用适当的搅拌速度和反应温度为100℃的条件下, 经研究得到最佳的反应时间是180分钟, 最佳的前驱体pH值为8.2, 最佳的前驱体中反应物镉的摩尔比为4.0:1, 制备出了具有高质量绿色荧光的CdTe量子点. 在以Na₂TeO₃作为Te源, 以L—cysteine作为稳定剂的水相制备方法中, 应用适当搅拌速度, 反应温度为100℃和pH值为8.6的条件下, 经研究得到最佳的反应时间为55分钟, 最佳的前驱体中反应物镉的比例为6.0:1, 同样制备出了具有高质量绿色荧光的CdTe量子点. 这两种水相制备方法, 原料价格低廉, 操作简便, 安全, 环保. 但相比较而言, 以Na₂TeO₃作为Te源的水相制备方法, 原料利用率更高, 前驱体制备速度更快, 重复性更好, 是合成水溶性量子点较好的制备方法.

在获得高质量的CdTe量子点的基础上, 本文进一步探讨了采用无机化合物来包覆CdTe量子点来获得具有更好的荧光性能的纳米粒子的制备方法, 成功合成了CdTe/Cd(OH)₂和CdTe/ZnS核壳型无机纳米复合粒子. 由于Cd(OH)₂和ZnS等无机化合物的包覆, 使得所制备的核壳型无机纳米复合粒子的粒径大于CdTe量子点, 因此在其荧光强度大大增强的同时其荧光发射峰发生明显红移. 在本文中通过荧光光谱对Cd(OH)₂和ZnS包裹CdTe量子点, 所制备的核壳结构的形成进行研究, 这是除发射波长的红移、粒子粒径的增大和X射线光电子能谱(XPS)测定纳米晶表面元素组成等判定无机物包裹CdTe量子点的核壳结构以外的另一更为简单实用的依据. 同时, 经过大带隙无机化合物包覆后, 纳米粒子的光稳定性大大增强.

合成出的CdTe/Cd(OH)₂和CdTe/ZnS这两种核壳型纳米复合粒子, 具有更强的荧光量子效率, 更好的光稳定性和更长的荧光寿命, 这相对于CdTe量子点, 更加有利于在生物学上的应用.

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxxyb201005012.aspx

授权使用: 黄山学院学报(qkhsxy), 授权号: d6c5c959-7eda-485a-84a3-9ebd00b87024

下载时间: 2011年4月6日