

• 研究论文 •

核/壳型 CdTe@SiO₂ 荧光纳米复合粒子的制备与表征

尤晓刚 贺蓉* 高峰 邵君 潘碧峰 崔大祥*

(微米/纳米加工技术国家重点实验室 薄膜与微细技术教育部重点实验室
上海交通大学微纳科技研究院 上海 200030)

摘要 利用反相微乳法,以巯基乙酸修饰的水溶性 CdTe 量子点为核,包覆 SiO₂,制备得到核壳型 CdTe@SiO₂ 荧光纳米复合粒子.用紫外-可见(UV-vis)分光光度计,荧光(PL)分光光度计,红外(FT-IR)光谱仪,透射电子显微镜(TEM)等分析测试手段,对得到的荧光纳米复合粒子的性能进行表征,结果表明:得到的 CdTe@SiO₂ 纳米复合粒子是核壳型结构,由 SiO₂ 壳层包覆多个量子点,其大小均匀,水溶性好,有效地提高了量子点的稳定性,大大增强了其抗光漂白性能,为该材料的进一步生物应用打下了良好的基础.

关键词 量子点; 纳米复合粒子; 核壳结构; 光漂白

Preparation and Characterization of CdTe@SiO₂ Core/Shell Luminescent Composite Nanoparticles

YOU, Xiao-Gang HE, Rong* GAO, Feng SHAO, Jun
PAN, Bi-Feng CUI, Da-Xiang*

(National Key Laboratory of Nano/Micro Fabrication Technology, Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication of Ministry of Education, Institute of Micro and Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract CdTe@SiO₂ core/shell luminescent composite nanoparticles were synthesized by the method of reverse microemulsion to coat SiO₂ on water-soluble CdTe QD (quantum dot) cores. And the properties of the as-prepared nanoparticles were characterized by different ways including ultraviolet spectra (UV-vis), fluorescence spectra (FL), FT-IR spectra, and transmission electron microscopy (TEM). The results indicated that the as-prepared nanoparticles had a core/shell structure in which multi-QDs were encapsulated in a single composite nanoparticle. Moreover, the homogeneous nanoparticles had excellent water solubility as well as improved stability and photobleaching resistance. The approach introduced in this paper lays a solid foundation for the biological applications of the nanoparticles.

Keywords quantum dot (QD); composite nanoparticle; core/shell structure; photobleaching

量子点(quantum dots, QDs),由于其特殊的光学性能,近来引起了人们对其在基础研究和技术应用各个领域的广泛兴趣^[1~5].与传统的有机荧光分子相比,量子点具有许多特殊的光学性能:激发光范围宽,可用同一波长的光激发不同的量子点;荧光发射波长可通过改变粒径大小进行“调谐”;具有狭窄对称的荧光发射峰,标

记生物分子时易识别分析;光稳定性强,可经受长时间或者反复光激发,不易发生荧光漂白^[6~10].所以,量子点,特别是水溶性的量子点在生物化学、分子生物学、细胞生物学、基因组学、蛋白质组学、药物筛选及生物大分子相互作用等研究中有极大的应用前景^[11~14].

在水溶液中直接制备的量子点,稳定性较差,其性

* E-mail: rhe@sju.edu.cn or dx cui@sju.edu.cn; Fax: 021-62933291

Received July 3, 2006; revised August 22, 2006; accepted November 14, 2006.

国家自然科学基金(No. 30471599)、上海市科委课题(No. 054119527)、浦江人才计划课题(No. 06PJ14049)和国家 973 计划(2005CB724302-1)资助项目.

能受其应用环境的影响也较大,而 SiO_2 包被的量子点具有显著的优点:粒子不易团聚,光化学稳定性显著增加,光淬灭降到最低限度;硅层无毒且生物相容性好,其表面硅羟基易与硅烷偶联剂反应,易功能化(巯基、氨基、羧基等)以提供特异性结合的位点^[15-17].近年来,有研究者以 SiO_2 包被量子点,但是多采用由 Stöber 等首先提出的 Sol-gel 法^[18](故称为 Stöber 方法^[19]),也有一些采用微乳法^[20],但是一般得到的纳米复合粒子为单个 SiO_2 壳包被单个量子点核的结构^[19,20],因此得到的复合粒子荧光量子产率有较大的降低;而且所用的量子点多为油相中制备,需要首先将其转相至水相中才能进行 SiO_2 的包覆,操作比较复杂^[8].

本文采用一步法合成核/壳型 CdTe@SiO_2 荧光纳米复合粒子,即在反相微乳体系,也就是油包水形成的微囊中,正硅酸乙酯(TEOS)水解的方法,以水溶性 CdTe 量子点为核,制备得到了 SiO_2 壳层包被多个量子点的核/壳型 CdTe@SiO_2 荧光纳米复合粒子.该纳米复合粒子水溶性好,稳定性高,大小均一,其抗光漂白性能大大增强.在生物、医药以及诊断等多个领域具有广泛的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂

氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$),碲粉(Te),硼氢化钠(NaBH_4),TritonX-100,正硅酸乙酯(TEOS),氨水($w=27\%$),环己烷,正己醇等购于中国医药(集团)上海化学试剂公司,巯基乙酸(TGA)购于 Sigma 公司,均为分析纯(AR 级).实验中用水均为高纯水(Purelab Plus).

1.2 水溶性 CdTe 量子点的制备

在磁力搅拌下,将 0.0012 mol Te 粉分散于 10 mL 水中,并在其中加入 8 mL NaBH_4 水溶液,反应 15 min 后,即得到 NaHTe 水溶液,备用.在 250 mL 三颈瓶中,磁力搅拌下,将 0.0025 mol $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,加入 0.010 mol 巯基乙酸,用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液调反应液 pH 为 10.然后在适当搅拌速度下加入新制备的 NaHTe 水溶液,将此反应液加热至沸腾并回流,反应不同时间可得到不同粒径和性能的水溶性 CdTe 量子点.

1.3 核壳型荧光纳米粒子的制备

将 50 mL 环己烷、10 mL TritonX-100 以及 8 mL 正己醇混合均匀,加入 600 μL 水以及 400 μL 上述 CdTe QDs 水溶液,搅拌 30 min 形成油包水的微乳液.随后在搅拌下加入 500 μL TEOS,同时加入适量的氨水以促进其水解,反应 24 h.在 8000 r/m 下离心分离,弃去上清液,下层产物分别用乙醇和水洗 3 次后,分散在 3 mL

水中进行性能表征.

1.4 表征

用 UNICAM-UV 300 型紫外分光光度计(美国热电)及 LS 55 型荧光分光光度计(美国 Perkin Elmer)对量子点以及核壳型荧光纳米复合粒子的光学性能进行表征,光学性能测试均在室温下进行.荧光量子产率(PL quantum yield, QY)的计算用相对值来表示,将量子点及核壳型荧光纳米复合粒子发射峰的面积与染料 Rhodamine 6G (QY=95%)溶解在乙醇中的发射峰的面积相比.为了防止重复吸收,控制体系的光密度(OD)小于 0.15^[20].用 JEM2010 型透射电子显微镜(操作电压 120 kV,日本)和荧光显微镜(Axiovert 100M, Carl Zeiss, Oberkochen, 德国),对样品的形貌及其分散状况进行表征.用 EQUINOX 55 型傅立叶变换红外仪(德国 BRUKER)表征产物表面所带官能团.

2 结果与讨论

2.1 光学性能

通过紫外-可见图谱和荧光图谱跟踪 CdTe 量子点的制备过程.图 1 为反应不同时间(20~240 min)得到的巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点的紫外吸收和荧光发射图谱.吸收图谱(图 1a)表明:随着反应时间的延长, CdTe 量子点的最大吸收波长发生明显红移(520~560 nm),同时量子点的粒径也逐渐变大.一般认为,在粒子生长中,发生 Ostwald 熟化过程^[21]:在任何单体浓度下,存在一个临界尺寸,即生长速率平衡点.比临界尺寸小的纳米粒子有负的增长速率(溶解),而比临界尺寸更大的纳米粒子生长速率强烈依赖于尺寸.随着颗粒逐渐长大,单体浓度达到平衡,这时临界尺寸大于平均尺寸,比临界尺寸小的颗粒随反应时间延长开始溶解,导致颗粒缩小或最终消失,而比临界尺寸大的颗粒继续增长,导致最终尺寸分布变宽,这可以从吸收峰随粒子尺寸的增加而变宽得到证明,而窄的尺寸分布则对应非常尖锐的吸收峰.荧光发射图谱(图 1b)也很清楚地表明随着反应时间的延长, CdTe 量子点的最大发射峰发生了显著的红移(550~590 nm),进一步证明了随着反应时间的延长,得到的量子点粒径变大.而且随着粒子的生长,其荧光发射峰半峰宽(Full Width Half Maximum, fwhm)逐渐变大.同时,从荧光图谱的发射峰的半峰宽,可以估计粒子大概的尺寸分布,如反应 40 min 得到的 CdTe 量子点的半峰宽为 38 nm,说明该粒子的尺寸分布在 10%左右^[22].

制备得到的巯基乙酸修饰的量子点虽然有强的对称的荧光发射光谱,但是,巯基配位物与 Cd 存在配位

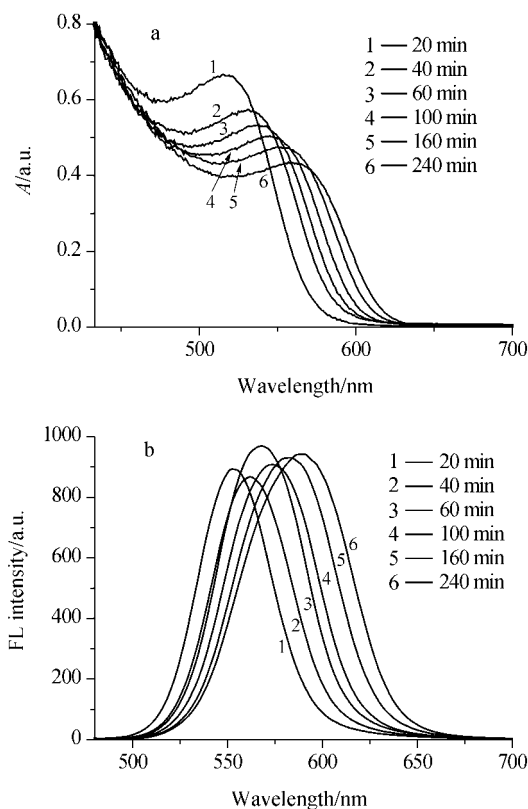


图 1 不同反应时间得到的 CdTe 量子点的紫外-可见图谱和荧光图谱

Figure 1 UV-Vis and FL spectra of CdTe QDs synthesized at different reaction times

平衡, 当游离的巯基乙酸除去时, 配位平衡被打破, 配位的巯基乙酸可能会脱落而使量子点分解; 此外, 巯基乙酸容易发生氧化, 使得量子点的稳定性下降, 导致荧光强度的减弱, 抗光漂白性能下降, 严重阻碍了其进一步的生物应用研究^[23]. 本文以合成得到的巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点(最大吸收峰为 552 nm, 最大发射峰为 582 nm)为核, 包覆 SiO₂ 壳层, 制备了核/壳型荧光纳米复合粒子. 以不同光学性能(最大发射峰)的 CdTe 量子点为核, 可以得到不同光学性能的荧光纳米复合粒子.

图 2 分别为 CdTe 量子点及荧光纳米复合粒子的紫外-可见图谱和荧光图谱. 从图 2a 可以看出, 得到的荧光纳米复合粒子的最大吸收峰发生了蓝移, 且与包硅前相比, 吸收峰明显变得平坦. 在荧光图谱中(图 2b)同样也观察到了蓝移现象(最大发射峰 582~569 nm), 且荧光纳米复合粒子的发射峰的半峰宽变大, 但仍具有很好的对称性. 这一现象已经有相关的报道^[16,17], 分析认为吸收和发射峰蓝移的原因在于, 随着硅层的包被, 可能导致量子点表面结构的调整, 填补了表面缺陷. 另外, CdTe 量子点在包被硅层的过程中, 由于巯基乙酸大量地从量子点表面离去, 使得 CdTe 量子点进一步发生光氧化, 从而导致发射峰的蓝移. 与 SiO₂ 壳层包覆单个量

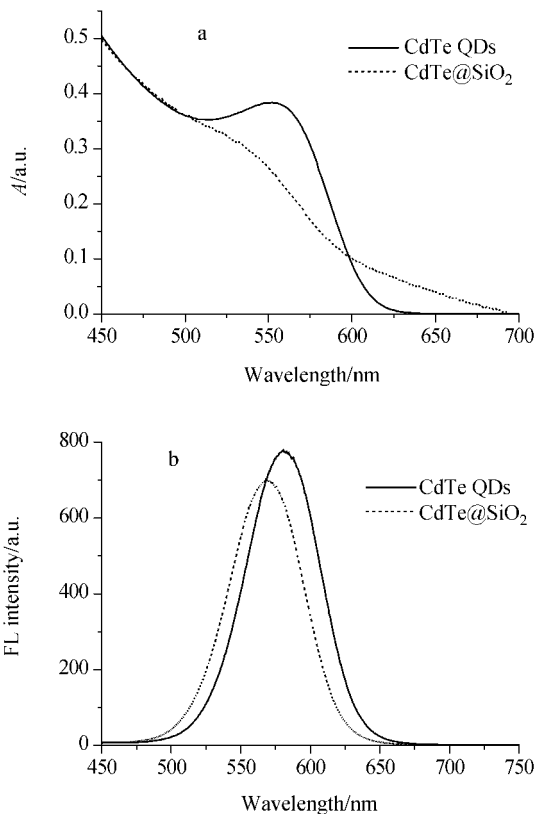


图 2 CdTe 量子点及荧光纳米复合粒子的紫外-可见图谱和荧光图谱

Figure 2 UV-Vis and FL spectra of CdTe QDs and luminescent composite nanoparticles

子点核的结构^[19,20]相比, 本文制备了 SiO₂ 壳包被多个量子点的核/壳型 CdTe@SiO₂ 荧光纳米复合粒子, 其荧光量子产率有了明显的提高, 达到 10%.

图 3 是 CdTe 量子点以及荧光纳米复合粒子的荧光-时间图, 通过对两种粒子随时间的荧光强度的测试, 来检测其抗光漂白性能. 从图中可以看出, 未包硅的量子点, 在持续的激发光照射下发生了荧光淬灭, 其荧光强度随着时间的延长急速降低; 相反, 荧光纳米复合粒子则相当稳定, 其荧光强度在超过 4 h 的照射下几乎保持不变. 而且可以看到, 在测试的初始阶段, 荧光纳米复合粒子的荧光强度有升高的现象, 大约达到了初始值的 120%, 然后基本保持不变. 这表明, 相比较 CdTe 量子点, 荧光纳米复合粒子的硅层对量子点的荧光性能具有很大的影响, 有效地提高了稳定性, 并大大增强了其抗光漂白性能, 有效地防止了淬灭. 同时, 我们还考察了放置时间对于荧光纳米复合粒子稳定性的影响, 结果表明: 该 CdTe@SiO₂ 荧光纳米复合粒子稳定性好, 便于保存, 在室温下放置 4 个月以上, 其荧光性能几乎保持不变.

2.2 红外图谱分析

图 4 为量子点以及荧光纳米复合粒子的红外光谱

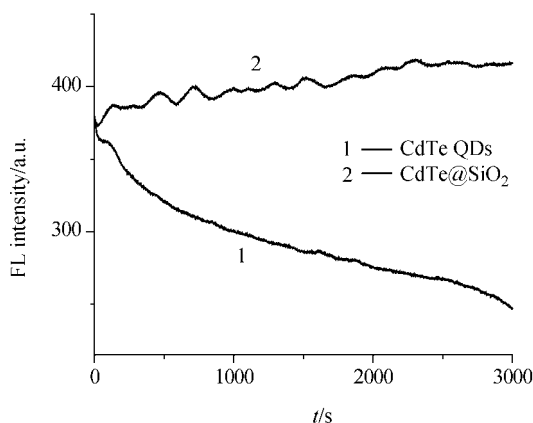


图3 量子点和荧光纳米复合粒子荧光-时间图

Figure 3 FL-time spectra of CdTe QDs and luminescent composite nanoparticles

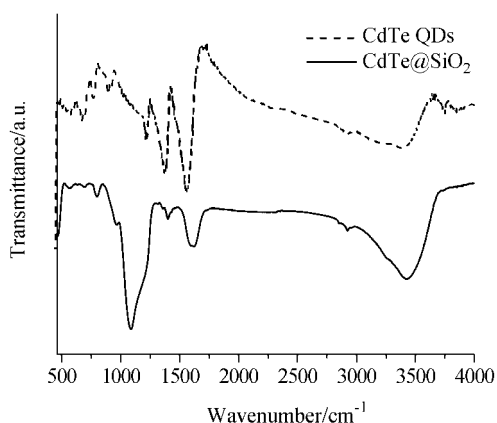


图4 量子点和荧光纳米复合粒子红外光谱图

Figure 4 FT-IR spectra of CdTe QDs and luminescent composite nanoparticles

图,从图中可以看出巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点以及荧光纳米复合粒子的特征吸收. 在 3400 cm^{-1} 处两者均有一个较宽的吸收峰,为巯基乙酸中羧羟基的特征吸收峰;在 1600 和 1400 cm^{-1} 处两者均有吸收峰,为巯基乙酸中羧基的特征吸收峰. 而荧光纳米复合粒子在 1100 cm^{-1} 产生一个很强的吸收峰,为一 $\text{Si}=\text{O}$ 的特征吸收峰,表明量子点成功地被 SiO_2 壳层包被.

2.3 TEM 以及荧光显微镜照片分析

图 5 为荧光纳米复合粒子的电镜照片. 由图可见,用反相微乳法制备的荧光纳米复合粒子为明显的核壳型结构,粒子呈球形,平均粒径为 $(50 \pm 5)\text{ nm}$,尺寸分布较为均一. 同时从图可以看出,每个纳米粒子中都含有多个量子点的聚合物,从而有效地增加荧光强度,硅层平均厚度为 20 nm . 通过改变反应体系中 TEOS、水以及 TritonX-100 等的量,可以得到粒径大小可调的核壳型荧光纳米复合粒子. 图 6 为荧光显微镜在荧光模式下

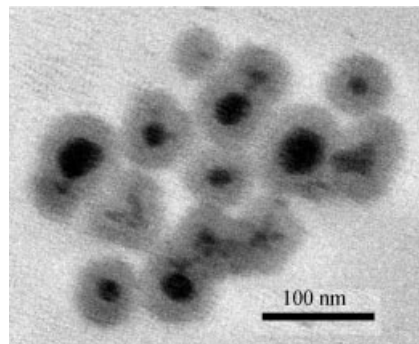


图5 荧光纳米复合粒子的透射电镜照片

Figure 5 TEM image of luminescent composite nanoparticles

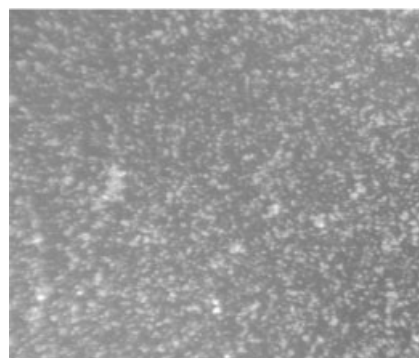


图6 荧光纳米复合粒子的荧光显微镜照片

Figure 6 Fluorescence microscope image of luminescent composite nanoparticles

得到的荧光纳米复合粒子的照片. 在荧光显微镜下可以观察到,荧光纳米复合粒子分散较好,并且具有很强的黄色荧光,是由荧光纳米复合粒子中的 CdTe 量子点所发射的. 这也证明了透射电镜照片所显示的核壳结构具有优良的荧光性能.

3 结论

本文用巯基乙酸为修饰剂,在水相中合成具有优良光性能的水溶性 CdTe 量子点;并且采用反相微乳液方法,在温和的实验条件下,以合成的 CdTe 量子点为核, SiO_2 为壳层,制备得到核/壳型荧光纳米复合粒子,具有以下优点:

(1) 该制备方法简单,操作容易,无需高温、高压及其他苛刻的实验条件.

(2) 通过改变不同粒径的量子点为核,可以得到不同光学性能的荧光纳米复合粒子;通过改变反应试剂的物质的量,可以有效地控制荧光纳米复合粒子的粒径.

(3) 制备得到的荧光纳米复合粒子是 SiO_2 壳层包裹多个量子点的核/壳结构,粒子大小较均一,分散性好,具有良好的荧光稳定性及抗光漂白性能.

(4) 硅层包覆的荧光纳米复合粒子易于表面功能化, 有利于进行进一步的生物标记及应用。

综上所述, 本文制备的核壳型荧光纳米复合粒子为生物、医药以及诊断等多个领域的应用提供了良好的发光材料, 具有广泛的应用前景。

References

- 1 Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, 295, 2425.
- 2 Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. *Science* **2000**, 290, 314.
- 3 Michalet, X.; Pinaud, F.; Lacoste, T. D.; Dahan, M.; Bruchez, M. P.; Alivisatos, A. P.; Werss, S. *Single Mol.* **2001**, 2, 261.
- 4 Chan, W.; Nie, S. *Science* **1998**, 281, 2016.
- 5 Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2000**, 404, 59.
- 6 Gaponik, N.; Radtchenko, I. L.; Sukhorukov, G. B.; Rogach, A. L. *Langmuir* **2004**, 20, 1449.
- 7 Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12142.
- 8 Gerion, D.; Pinaud, F.; Williams, S. C.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8861.
- 9 Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 468.
- 10 Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9463.
- 11 Kwon, K.-W.; Shim, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10269.
- 12 Shan, G.-Y.; Li, D.; Feng, L.-Y.; Kong, X.-G.; Liu, Y.-C.; Bai, Y.-B.; Li, T.-J.; Sun, J.-Z. *Chin. J. Chem.* **2005**, 23, 1688.
- 13 Zhang, C.; O'Brien, S.; Balogh, L. *J. Phys. Chem B* **2002**, 106, 10316.
- 14 Li, P.; Liu, M.-C.; Zhang, C.-L.; Cheng, Y.-X.; Zhang, L.; Jin, L.-T. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1075 (in Chinese). (李平, 刘梅川, 张成林, 程欲晓, 张莉, 金利通, 化学学报, **2005**, 63, 1075.)
- 15 Cao, Y.-C.; Huang, Z.-L.; Liu, T.-C.; Wang, H.-Q.; Zhu, X.-X.; Wang, Z.; Zhao, Y.-D.; Liu, M.-X.; Luo, Q.-M. *Anal. Biochem.* **2006**, 351, 193.
- 16 Salgueirino-Maceira, V.; Correa-Duarte, M. A.; Spasova, M.; Liz-Marzan, L. M.; Farle, M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 509.
- 17 Zhao, W.; Gu, J.; Zhang, L.; Chen, H.; Shi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8916.
- 18 Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- 19 Darbandi, M.; Thomann, R.; Nann, T. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5720.
- 20 Yang, Y.-H.; Gao, M.-Y. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2354.
- 21 Peng, X. G.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- 22 Qu, L.-H.; Peng, X.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2049.
- 23 Li, C.-H.; Wang, K.-M.; Tan, W.; Li, J.; Fu, Z.-Y.; Wang, Y.-L.; Liu, J.-B.; Yang, X.-H. *Chin. Sci. Bull.* **2005**, 50, 1318 (in Chinese). (李朝辉, 王柯敏, 谭蔚, 李军, 付志英, 王益林, 刘剑波, 羊小海, 科学通报, **2005**, 50, 1318.)

(A0607036 YANG, X.; DONG, H. Z.)