

CuInS₂/ZnS 量子点的微波水热合成与表征

——推荐一个研究型综合实验

陶友荣 吴兴才*

(南京大学化学化工学院, 国家级实验教学示范中心, 南京 210023)

摘要: 介绍一个研究型综合实验——简易微波水热合成 CuInS₂/ZnS 复合量子点及其表征。实验通过 Cu²⁺、In³⁺、Zn²⁺ 和 S²⁻ 离子为原料, 以谷胱甘肽作为稳定剂, 两步微波水热合成水溶性的 CuInS₂/ZnS 复合量子点。用 X 射线衍射法和透射电镜表征它的结构和形貌, 用紫外-可见光吸收、荧光光谱、荧光寿命和荧光照片等表征光学性质, 并探究温度、时间、成份对荧光性质的影响。通过该实验的设计与实施培养学生科学研究的方法和思维能力。

关键词: 研究型综合实验; 微波水热合成; CuInS₂/ZnS 量子点; 荧光光谱; 荧光寿命
中图分类号: G64; O6

CuInS₂/ZnS Quantum Dots

TAO You-Rong WU Xing-Cai*

(National Experimental Teaching Demonstrating Center, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210023, P. R. China)

Abstract: A research-type comprehensive experiment was introduced: a facile microwave-hydrothermal synthesis and characterization of CuInS₂/ZnS composite quantum dots (QDs). In the experiment, water-soluble CuInS₂/ZnS composite QDs were synthesized by a two-step microwave-hydrothermal method using reagents of Cu²⁺, In³⁺, Zn²⁺ and S²⁻ with glutathione as the stabilizer. The structure of the prepared composite QDs was characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmittance electronic microscopy (TEM), and optical properties were characterized by UV-Visible absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, fluorescence lifetime and fluorescence imaging. The effects of temperature, time and the component in the precursors on the fluorescent properties were explored. Scientific research methods and thinking ability of students are trained by designing and accomplishing the experiment.

Key Words: Research-type comprehensive experiment; Microwave-hydrothermal synthesis; CuInS₂/ZnS QDs; Photoluminescence; Fluorescent life

量子点(quantum dots, QDs), 又称半导体纳米晶(semiconductor nanocrystals), 是指粒径通常在 2–20 nm 之间的一种新型发光纳米材料。由于其独特的物理和化学性质, 被广泛应用于磁学、电学、光学、催化和生物学领域^[1–4], 因此, 量子点的合成与应用已成为当前纳米科学研究的重要方向。微波水热法即利用微波作为加热工具, 实现分子水平上的搅拌, 克服水热容器加热不均匀的缺点, 缩短

*通讯作者, Email: wuxingcai@nju.edu.cn

基金资助: 南京大学“十三五”实验教学改革研究重点课题(0205145051)

反应时间,提高工作效率,有加热速度快、加热均匀、无温度梯度、无滞后效应等优点,也是微波化学正在研究的方向^[5]。为了把新的科研成果引入到实验教学中,我们设计了“CuInS₂/ZnS复合量子点的微波水热合成与表征”的研究型综合实验,通过温度、时间、成分调制合成优良的荧光量子点,从而学习量子点的制备、表征及性能测试,使学生在掌握基本实验技能和基础理论的基础上进一步提升独立实验能力和创新意识,特别是培养他们综合运用知识的能力。

1 实验目的

- (1) 了解微波水热法合成的一般步骤以及量子点相关应用。
- (2) 掌握CuInS₂/ZnS水溶性复合量子点的微波水热合成方法和常用表征手段。
- (3) 学习X射线粉末衍射、透射电镜、紫外-可见光光谱仪、荧光光谱仪、荧光寿命测量仪、荧光照相等实验技术。
- (4) 培养学生的学习兴趣,训练学生的科学思维和科研能力。

2 实验原理

在过去的二十年中,量子点带有发射光谱可调、量子产率高、荧光寿命长等特点,活跃于能源与纳米医学领域。特别是,I-III-VI CuInS₂(直接带隙:1.5 eV)量子点能够实现从可见光到近红外的发射,紫外-可见光吸收无明显的激子峰,发射光宽度达100–150 nm,荧光寿命达几百纳秒,Stokes位移达0.5–0.6 eV,低毒性,正在探索替代有毒的II-VI基量子点^[6]。它的荧光机制被归因于施主与受主的复合辐射,施主与受主来源于空位、阳离子反位缺陷。ZnS是一个宽带半导体(直接带隙:3.7 eV),它包覆在量子点的表面,有效地钝化表面陷阱,阻止载流子泄漏和非辐射复合,从而提高了量子产率。合成方法主要有:有机相热分解法、溶剂热法、单源前驱体法和热注入法^[7]。然而,它们绝大多数的制备是在有机相中进行,产品的疏水性限制了其在生物标记和生物影像中的应用。为了快速合成水溶性、低毒荧光量子点以满足荧光免疫分析,我们曾用微波水热合成CuInS₂/ZnS量子点,并用于人体白细胞介素6的荧光免疫检测,获得满意的效果^[8]。

具体合成过程:将适量的Cu(NO₃)₂、In(NO₃)₃配成水溶液,加入一定量的还原型的谷胱甘肽(GSH)作为稳定剂,搅拌,用氢氧化钠调节溶液pH到8,然后加入Na₂S溶液,转入微波水热釜,在适当的功率下进行微波加热,铜离子、铟离子与硫离子作为构晶离子,相互吸引构成晶核,通过一定的温度和时间的作用,晶核不断长大,得到CuInS₂纳米晶。冷却,向上述溶液中加入Zn(Ac)₂和Na₂S溶液,再次微波加热,锌离子和硫离子在上述的小晶体表面不断聚集生长,生成CuInS₂/ZnS量子点。为便于教学实验的开展,本实验将原来使用的Discover微波合成仪(CEM,美国)改用700 W的家用微波炉,也获得了良好的效果。

3 实验部分

3.1 试剂

四水合硝酸铟(In(NO₃)₃·4H₂O, 99.9%),还原型谷胱甘肽(GSH, 98%),硝酸铜(Cu(NO₃)₂, 99.5%),二水合醋酸锌(Zn(Ac)₂·2H₂O, 98%),硫化钠(Na₂S, 99%),氢氧化钠(NaOH, AR),罗丹明6G(Rhodamine 6G, AR)。

3.2 仪器

700 W 格兰仕微波炉, 60 mL 耐压聚四氟乙烯反应罐, 微量加液器, TG16G 高速离心机, X射线衍射仪(XRD, Philips X-pert X), 透射电镜(TEM, JEM-2100), 紫外-可见光光谱仪(UV-3600, Shimadzu), 荧光光谱仪(Bruker RF-5300PC), 荧光寿命测量仪(FLS920, Edinburgh, 激发波长

409 nm), 365 nm 1 W 紫外灯。

3.3 CuInS₂/ZnS 量子点的制备

(1) 将含有 0.01 mmol Cu(NO₃)₂、0.04 mmol InCl₃、0.2 mmol GSH 的 19.2 mL 水溶液配制于 100 mL 的烧杯中。用 1.0 mol·L⁻¹ NaOH 调节溶液 pH 到 8.0。在剧烈搅拌下, 溶液由浑浊变澄清。接着, 将 0.8 mL 新配制的 0.05 mol·L⁻¹ Na₂S 溶液加入混合溶液中, 搅拌。

(2) 将上述溶液转移到 60 mL 耐压聚四氟乙烯反应罐中, 然后放入家用微波炉中, 通过低火(110 W)控制反应, 微波辐射 10 min, 获得 CuInS₂量子点溶液, 将其冷却至低于 50 °C, 拧开反应釜盖子。

(3) 将 0.8 mL 0.1 mol·L⁻¹ Zn(Ac)₂ 和 0.8 mL 0.05 mol·L⁻¹ Na₂S 溶液注入装有 CuInS₂量子点的反应釜中, 搅拌混匀, 放入微波炉中再次低火(110 W)微波加热 10 min, 获得 CuInS₂/ZnS 复合量子点溶液, 再将获得的量子点通过加入异丙醇和丙酮, 高速离心进行纯化, 真空干燥, 得到 CuInS₂/ZnS 量子点固体。

4 表 征

4.1 X射线粉末衍射(XRD)表征

图 1a 显示的是 CuInS₂/ZnS 量子点的 XRD 图。三个主峰 2θ 值分别为 27.9°、46.3°和 54.8°, 分别对应于四方 CuInS₂的(112)、(024)和(116)衍射面(JCPDS No. 47-1372)。与 CuInS₂量子点的衍射峰对比, CuInS₂/ZnS 量子点峰的位置右移, 这表明由于锌离子的扩散, CuInS₂/ZnS 量子点的晶体结构发生畸变。由于 ZnS 的负载量少, 难于从 XRD 上观测到峰。宽阔的衍射峰表明材料具有小尺寸。

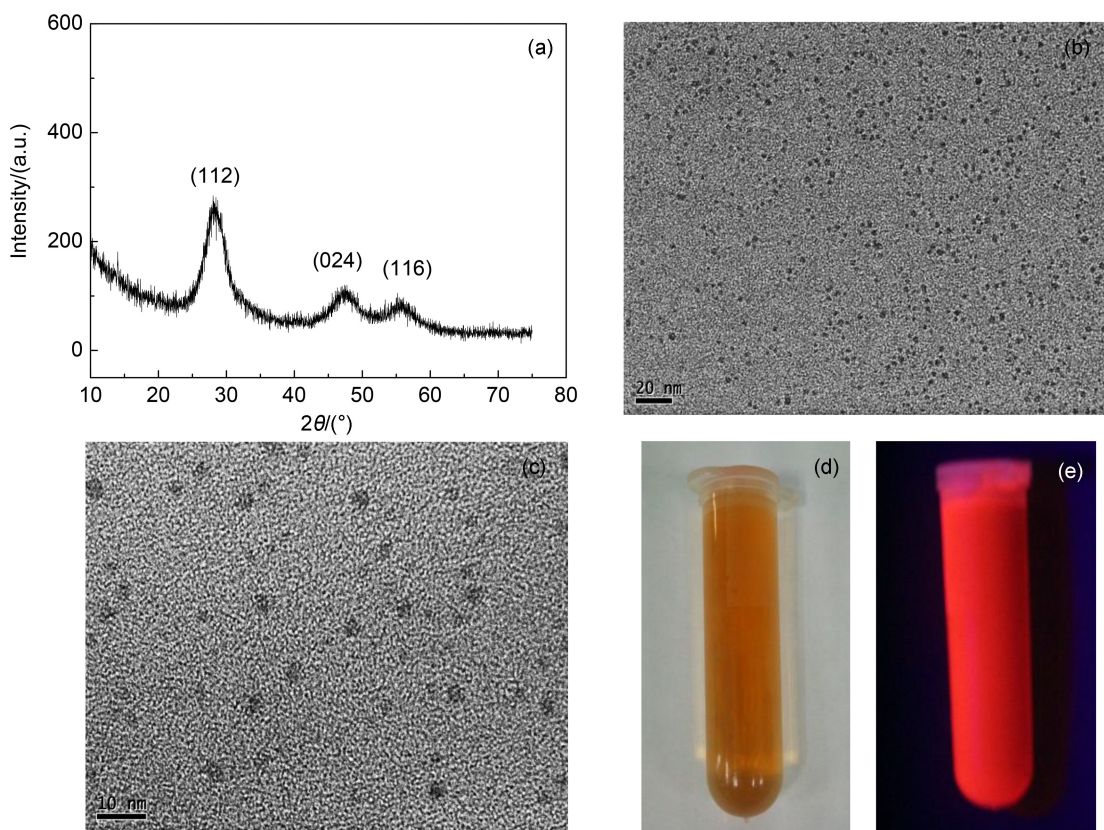


图 1 CuInS₂/ZnS 量子点的 XRD 图(a), 透射电镜照片(b, c), 在自然光下的照片(d), 以及在 1 W 365 nm 紫外光下的照片(e)
电子版为彩色

4.2 透射电镜(TEM)的形貌观察

图1b、1c显示单分散的CuInS₂/ZnS量子点,基本呈球形,大小较为均一,平均粒径约3.3 nm。

4.3 量子点溶液在紫外光照射下的荧光观察

将制得的CuInS₂/ZnS量子点溶液在自然光和1 W 365 nm紫外光下照射,发现自然光下呈现橙色,如图1d所示,在紫外光下发射橘红色荧光,见图1e。

4.4 量子点的紫外-可见光吸收和荧光光谱

图2a是CuInS₂/ZnS量子点的紫外吸收光谱,从图中可知CuInS₂/ZnS量子点的吸收边在366 nm (3.39 eV)处。图2b是CuInS₂/ZnS纳米晶的荧光光谱,左侧的是激发光谱,用646 nm波长光作为发射光,右侧的是发射光谱,用424 nm波长光激发,从图中可以发现发射范围在550–750 nm间,660 nm荧光最强(橙色),stokes位移是136 nm。

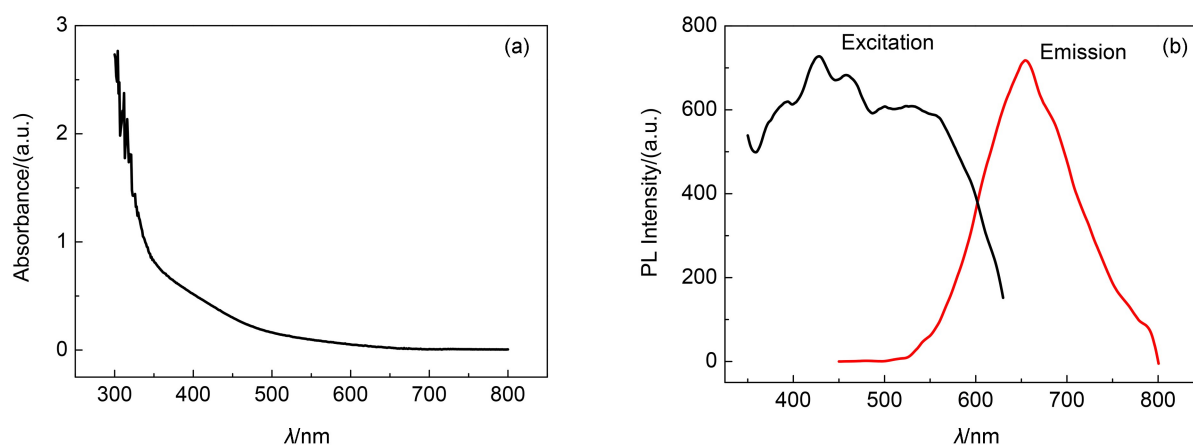


图2 CuInS₂/ZnS量子点的紫外-可见光吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

4.5 荧光寿命

图3是CuInS₂/ZnS量子点在405 nm光激发下的荧光寿命衰减曲线。可以按双指数函数拟合,曲线拟合方程如下:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

其中 τ_1 、 τ_2 表示PL发射的衰减时间, A_1 、 A_2 表示 $t=0$ 衰减部分的相对权重。拟合结果如表1所示。根

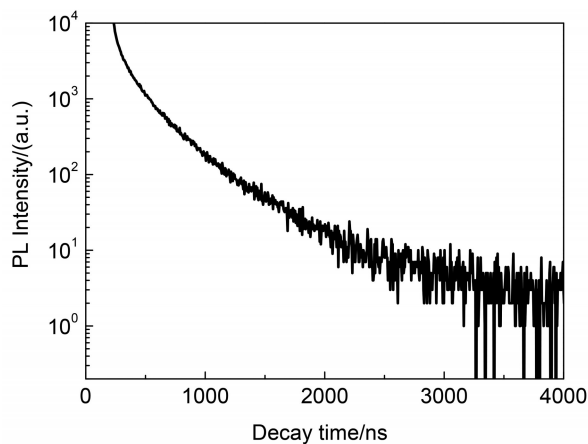


图3 CuInS₂/ZnS量子点溶液在405 nm光激发下的荧光寿命衰减曲线

据平均寿命公式 $\tau_{av} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$ 计算其平均寿命为 319.8 ns。我们把快速衰减时间 (τ_2) 归因于表面缺陷态的辐射复合过程, 而较慢的衰减时间 (τ_1) 归于供体-受体的辐射复合过程或受体与深缺陷相关的重组机制。

表1 CuInS₂/ZnS 量子点双指数拟合的荧光寿命

样品	n_{Cu}/n_{In}	τ_1/ns	$A_1/\%$	τ_2/ns	$A_2/\%$	Lifetime/ns
CuInS ₂ /ZnS QDs	1 : 4	364.6	58.8	114.7	41.0	319.8

5 量子产率(QY_s)测量^[9]

量子点的量子产率是通过测量量子点和染料的稀溶液在相同激发波长下的荧光积分强度 and 对该波长的吸光度比较来获得: $QY_s = [(A_r L_s n_s^2)/(A_s L_r n_r^2)]QY_r$ (A_s 和 A_r 分别是样品和参比在激发波长下的吸光度; L_s 和 L_r 分别是样品和参比在激发波长荧光的积分强度; n_s 和 n_r 分别是样品和参比的折射率; QY_s 和 QY_r 分别是样品和参比的量子产率)。此实验中, 样品的荧光量子产率以罗丹明 6G 的乙醇溶液为参比 ($QY_r=95\%$)。在 424 nm 的光激发下, 样品的量子产率为 26%。

6 影响 CuInS₂/ZnS 量子点合成的因素

6.1 微波功率对量子点荧光性能的影响

按照上述 3.3 节实验条件, 将微波功率改变, 让其分别处于低火(110 W)、中低火(150 W)、中火(400 W)、中高火(550 W)、高火(700 W) 5 min 下进行实验, 得到的产品(从左至右)经 365 nm 紫外光照射, 未发现荧光现象(图 4a)。

6.2 微波时间对量子点荧光的影响

按照上述 3.3 节实验条件, 将微波加热时间改变, 让其分别经历 3、5、6、7、8 min 低火下进行实验, 得到的产品(从左至右)经 1 W 365 nm 紫外光照射, 显示在 8 min 下的产品有强的荧光(图 4b)。即, 在低火下(110 W), 随着时间的延长, 当达到 8 min 时, 在紫外光照射下, 产品发出橘红色荧光。

6.3 Cu/In 比例对量子点荧光的影响

按照上述 3.3 节实验条件, 将 Cu/In 比例改变, 从左至右 Cu/In 摩尔比分别 1 : 1、1 : 2、1 : 4、1 : 6、1 : 8、1 : 10 和不含 Cu, 低火微波 10 min 下进行实验, 得到的产品(从左至右)经自然光和 1W 365 nm 紫外光照射, 现象如图 5 所示。其中图 5a 是不同 Cu/In 的 CuInS₂/ZnS 量子点在自然光下的照片, 图 5b 是不同 Cu/In 的 CuInS₂/ZnS 量子点在 365 nm 紫外光照射下的照片。从图 5b 中可见, 随着 Cu/In 摩尔比例的改变, 荧光强度发生改变, 当 Cu/In 摩尔比为 1 : 4 时, 荧光最强。因此, 通过调节功率、时间、

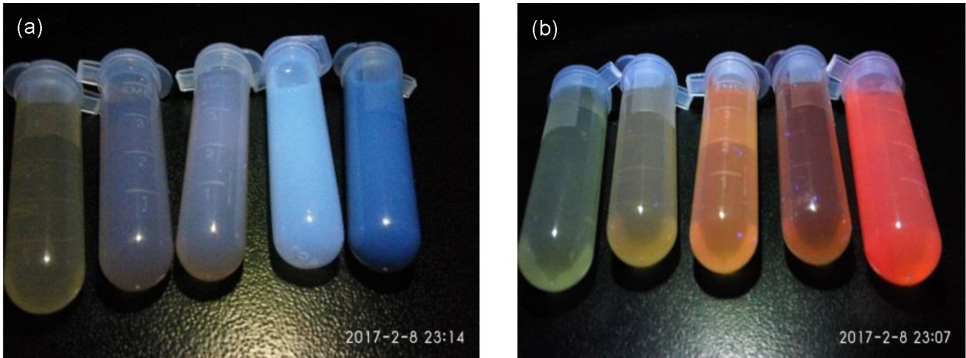


图4 CuInS₂/ZnS 量子点在 365 nm 的紫外光照射下的照片
(a) 不同功率; (b) 在 110 W 下不同时间
电子版为彩色

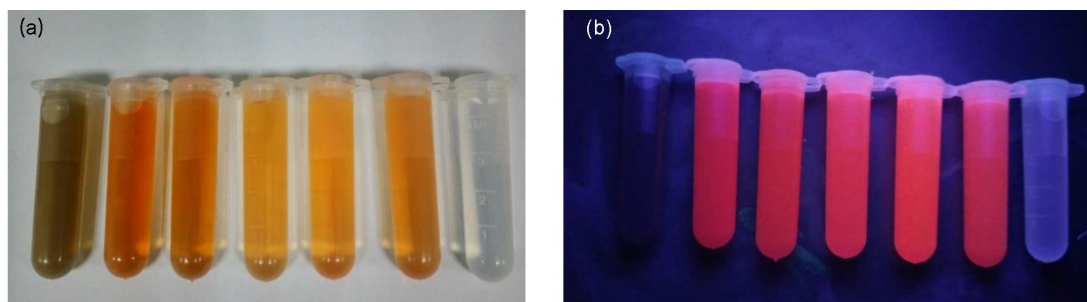


图5 不同Cu/In的CuInS₂/ZnS量子点分别在自然光(a)和365 nm紫外光(b)照射下的照片
电子版为彩色

前驱体中Cu和In的比例，可控制合成出高品质CuInS₂/ZnS量子点。

7 思考题

- (1) 什么是量子点？与传统的荧光染料相比，发光量子点有什么优点？
- (2) 解释CuInS₂/ZnS量子点的光致发光机制。

8 实验拓展

在调研资料的基础上，进行实验设计，如变换铜离子为银离子，或变换硫元素为硒元素，或通过构晶离子比例的改变；时间，温度的改变等，合成新的性能优良的发光量子点，并对其表征和性质的测定。

9 结 语

水热/溶剂热合成无机量子点是无机化学领域的重要合成方法，微波加热方式的快速、简便将越来越成为化学合成的重要手段。通过本实验的开设，系统训练了学生微波水热合成技术和无机量子点的表征技术。特别是，荧光量子点在紫外光照下直接能看到颜色，不需要用荧光光谱仪就能初步了解物质的荧光发射性质，直观有趣，能激发同学们的实验热情。本实验原料经济易得、无毒，合成装备简单，非常适合学生的实验教学；产品的进一步表征，让学生了解一些大型仪器的使用方法；通过讲解该量子点在生物细胞荧光探针方面的应用，让学生开阔了眼界。该实验适合高年级本科生与低年级研究生的实验教学，学生也可根据自己的需求和条件选做其中的部分实验。

参 考 文 献

- [1] Zhang, W. J.; Zhang, H.; Feng, Y. Y.; Zhong, X. H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 11066.
- [2] Xie, R. G.; Rutherford, M.; Peng, X. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5691.
- [3] Zhan, H. J.; Zhou, P. J.; He, Z. Y.; Tian, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *15*, 2487.
- [4] Bae, Y.; Myung, N.; Bard, A. J. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1153.
- [5] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学. 北京: 科学出版社, 1999.
- [6] Aldakov, D.; Lefrancois, A.; Reiss, P. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3756.
- [7] Tian, S. Z.; Fu, M.; Hoheisel, W.; Mleczko, L. *Chem. Eng. J.* **2016**, *289*, 365.
- [8] Xiong, W. W.; Yang, G. H.; Wu, X. C.; Zhu, J. J. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2013**, *5*, 8210.
- [9] Cao, X. D.; Li, C. M.; Bao, H. F.; Bao, Q. L.; Dong, H. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3773.