

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.06.006

Ag-In-Zn-S 四元量子点的制备及其表面修饰

盛 扬,李 帅,段宗权,孙一新,张 嵘

(常州大学 江苏省环境友好高分子材料重点实验室,江苏 常州 213164;常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:采用油相热分解法制备了 Ag-In-Zn-S 四元量子点(AIZS)。通过改变锌的掺杂量实现了对 AIZS 量子点荧光波长的调控(从 622 nm 至 545 nm)。然后使用油胺接枝的聚异丁烯马来酸酐(PBMA-g-OAM)对量子点进行了包埋,得到了具有亲水性的荧光纳米复合粒子。使用 XRD,EDS 和 TEM 对 AIZS 量子点的结构及形貌进行了研究分析。使用荧光分光光度计对量子点的荧光发光性能进行了表征。使用 FT-IR 对两亲性聚合物 PBMA-g-OAM 的组成进行了分析。使用 DLS 及 SEM 对 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子的尺寸,溶液稳定性及形貌进行分析。研究结果表明,所制备的 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子具有稳定良好的荧光性能,是一种潜在的生物医学荧光标记材料。

关键词:量子点;荧光;聚异丁烯马来酸酐;纳米复合粒子

中图分类号:O 613.52

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)06-0039-07

Synthesis and Surface Modification of Ag-In-Zn-S Quaternary Quantum Dots

SHENG Yang, LI Shuai, DUAN Zongquan, SUN Yixin, ZHANG Rong

(Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, Changzhou University, Changzhou 213164, China; School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Ag-In-Zn-S (AIZS) quaternary quantum dots (QDs) were successfully synthesized via thermal decomposition method. By simply changing the amount of Zn precursor, the emission wavelength of the obtained QDs was tuned from 622 nm to 545 nm. After that, these hydrophobic QDs were subject to phase transfer via encapsulation by olaylamine grafted poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) (PBMA-g-OAM). XRD, EDS and TEM were used to characterize the structure of AIZS QDs. Fluorescence spectrometer was used to measure the emission spectra of the QDs. FT-IR was used to con-

收稿日期:2019-03-13。

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20160278)。

作者简介:盛扬(1985—),男,江苏常州人,博士,讲师。通信联系人:张嵘(1969—),E-mail: rzhang@cczu.edu.cn

引用本文:盛扬,李帅,段宗权,等. Ag-In-Zn-S 四元量子点的制备及其表面修饰[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019,31(6):39-45.

firm the formation of the PBMA-g-OAM amphiphilic copolymer. DLS was used to characterize the hydrodynamic size of AIZS/ PBMA-g-OAM nanospheres. SEM was used to demonstrate the morphology of the obtained AIZS/ PBMA-g-OAM nanocomposite.

Key words: quantum dots; fluorescence; poly(isobutylene-alt-maleic anhydride); nanocomposite

量子点是一种新型的半导体纳米材料,在生物医学、能源、环保等领域有着广泛的应用潜力^[1-3]。虽然传统镉基量子点具有优异的荧光性能,但镉作为一种对环境及人体健康有潜在威胁的有毒重金属元素,严重制约了量子点在商业领域的实用推广^[4-6]。最近,欧盟发布环保指令,要求 2019 年起禁止在欧洲销售含镉产品。因此近年来,研究的热点逐渐转向无镉量子点^[7-9]。

I-III-VI 族三元量子点如银铟硫(AgInS_2),铜铟硫(CuInS_2)由于其较窄的带隙,较高的光吸收系数,且不含重金属有毒元素,成为一种极具潜力的含镉量子点的替代材料^[10-14]。这其中, AgInS_2 量子点直接带隙约为 1.9 eV^[15],通过对其尺寸或成分的调控,如掺杂锌元素制备 Ag-In-Zn-S 四元合金量子点(AIZS),可在蓝绿光(≈ 2.5 eV)至近红外光(≈ 1.9 eV)之间调控其带隙宽度,从而改变光学特性,使其在太阳能电池、发光二极管、催化以及医学荧光影像等领域都有很高的应用价值与潜力。^[13,16-20]

目前常用的制备方法是采用不同温度下注射锌的前驱体(硬脂酸锌)溶液达到调控量子点荧光波长的方法^[21-22]。如 Tang 等^[23]分别在 120,150,180,210 °C 下反应得到了红、橙、黄、绿色荧光的 AIZS 量子点。然而由于不同温度下生长的驱动力不同,高温与低温下制备的纳米粒子难以保证尺寸一致性,为荧光波长的精确调控和应用带来困难^[23-25]。此外,这些量子点表面由疏水性链段包覆,无法直接应用于生物医学成像,需要进一步进行表面包覆,提高亲水性和生物相容性^[26-27]。

文章采用了同一反应温度条件下,只改变硬脂酸锌投料比的方法,制备了不同锌元素含量的 AIZS 四元量子点。研究了硬脂酸锌投料比变化对荧光波长的影响,发现当锌元素含量提高约 6%可使得荧光波长从 622 nm 蓝移至 545 nm。文章还利用油胺开环制备了聚异丁烯马来酸酐两亲性聚合物,研究了不同开环比例的两亲性聚合物对所得 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子尺寸的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

所有试剂均为分析纯,其中硝酸银,醋酸铟,油胺(OAM),正十八烯(ODE),正十二硫醇(DDT)购自阿拉丁试剂有限公司;升华硫购自上海凌峰化学试剂有限公司;硬脂酸锌购自江苏强盛功能化学股份有限公司;聚异丁烯马来酸酐(PBMA)购自 Sigma-Aldrich。

通过扫描电镜 X 射线能谱分析(EDX, X-Max, 牛津仪器)对获得样品的组成及含量的分析。采用透射电子显微镜(JEM-2100F, 日本电子公司)对量子点的表面形貌进行扫描观察。使用扫描电子显微镜(SUPRA55, 德国蔡司公司)观察 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子。使用激光粒度仪表征 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子的尺寸大小及分布,测试溶剂为 H_2O 。采用红外光谱仪(型号为 Nicolet 460, 美国尼高力公司)对 PBMA-g-OAM 的组成结构进行分析,扫描范围为 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,扫描间隔为 2 cm^{-1} ,扫描 40 次。使用荧光分光光度计(LS45, 美国 PerkinElmer 公司)对不同量子点样品的荧光发射波长进行测试。激发波长为 365 nm,扫描范围为 $400\sim 700\text{ nm}$ 。使用 X-射线衍射仪(D/max-2500pc, 日本理学公司)对不同样品的晶相进行测试表征。

1.2 Ag-In-Zn-S 四元量子点的制备

称取 0.2 mmol 硝酸银,0.2 mmol 醋酸铟,12 mL ODE,28 μL OAM 和 960 μL DDT 加入 50 mL

三口烧瓶中。合成示意图如图1所示,在氮气保护和快速搅拌的条件下加热至 90 °C 保温 60 min 使固体充分溶解,同时,在一个玻璃瓶中加入 12.8 mg 升华硫,200 μL ODE 和 400 μL OAM。另一玻璃瓶中加入一定量的硬脂酸锌,400 μL ODE 和 400 μL OAM。其中,制备橙红色,黄色与绿色荧光量子点所需硬脂酸锌质量分别为 63 mg(0.1 mmol),126 mg(0.2 mmol),189 mg(0.3 mmol)。2 个玻璃瓶均加热至 100 °C,使升华硫及硬脂酸锌完全溶解。三口烧瓶中的反应持续至 60 min 时,使用移液枪将含有升华硫的溶液迅速注入三口烧瓶。反应 20 min 后,以同样方式加入含有硬脂酸锌的溶液。随后,将溶液升温至 180 °C 反应 30 min 停止。溶液冷却后,加入乙醇,离心得到固体沉淀物。使用正己烷完全溶解后再加入乙醇离心,重复 3 次,获得提纯后的 AIZS 量子点,装入离心管中避光保存。

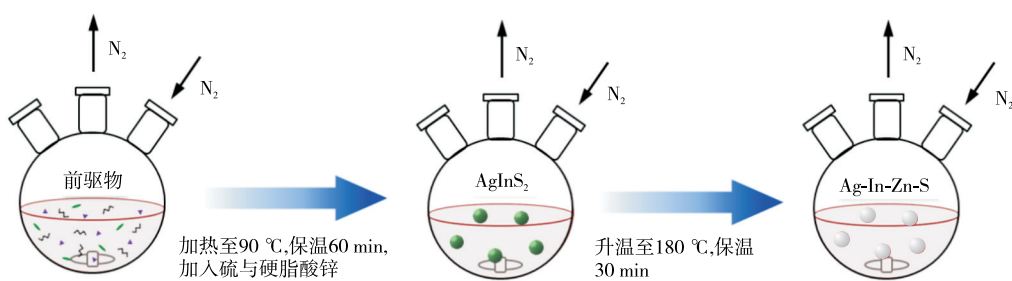


图1 Ag-In-Zn-S 量子点合成示意图

1.3 PBMA-g-OAM 两亲性聚合物的制备

使用油胺开环马来酸酐基团制备 PBMA-g-OAM 两亲性聚合物。开环反应示意图如图2所示。本实验通过调节油胺与 PBMA 中马来酸酐基团的物质的量比 R (0.3~0.8), 可以获得不同马来酸酐开环比例的 PBMA-g-OAM 两亲性聚合物。以制备 R 值为 0.3 的 PBMA-g-OAM 两亲性聚合物为例: 称取 1 g PBMA(含 6.5 mmol 马来酸酐基团), 置于 50 mL 单口烧瓶中, 加入 20 mL 四氢呋喃, 磁力搅拌并加热至 50 °C, 直至 PBMA 逐渐溶解并得到淡黄色透明溶液, 加入 0.521 4 g OAM(1.95 mmol), 控制温度在 50 °C 下, 反应 12 h, 冷却至室温后, 置于通风橱中使溶剂自然挥发, 随后通过真空干燥以去除残余溶剂, 获得淡黄色固体样品待用。

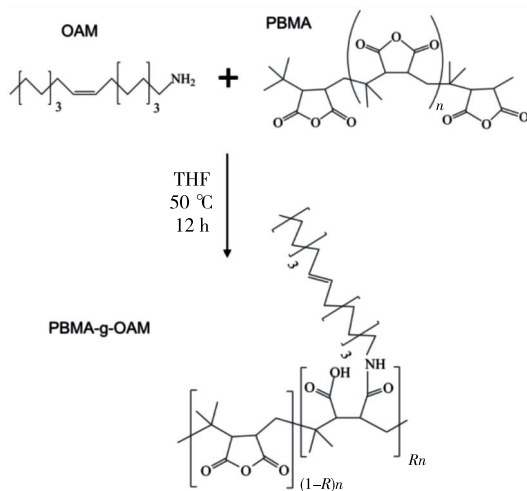


图2 制备 PBMA-g-OAM 两亲性聚合物的反应示意图

1.4 AIZS/PBMA-g-OAM 荧光复合纳米粒子的制备

使用 3 mL 三氯甲烷溶解 50 mg PBMA-g-OAM 后, 向 PBMA-g-OAM 溶液中加入 5 mg AIZS 量子点并混合均匀。持续通风使三氯甲烷挥发完全后放入 50 °C 真空烘箱中干燥 12 h 后取出。向固体中加入 4 mL 水与 1 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液并超声 1 h, 使 PBMA-g-OAM 上残留的马来酸酐基团在碱性条件下充分水解, 获得羧酸基团, 使得复合纳米粒子完全分散于水溶液中, 得到澄清稳定的胶体溶液。

使用规格为 0.2 μm 的滤筛除去未反应的固体。随后使用预处理过的透析袋对得到的溶液进行透

析,除去多余的 NaOH 等杂质,获得 pH 为中性的 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子溶液。

2 结果与讨论

2.1 AIZS 量子点结构表征

图 3 是以 0.2 mmol 硬脂酸锌为锌前驱体所制备的样品的 XRD 衍射图和 TEM 照片。从图 3(a)可知,在 $2\theta=28.2^{\circ}, 46.2^{\circ}, 54.5^{\circ}$ 处出现明显的衍射峰,相比于纯相的 AgInS_2 的衍射峰位置有所红移,相比于纯相的 ZnS 则有所蓝移。主要归因于 Zn 元素的掺杂引起了晶格常数的变化,使得四方相的 AgInS_2 逐渐过渡为立方相的 ZnS ^[25]。此外, AgInS_2 纳米晶体的 XRD 射线衍射峰明显比块体材料宽。这是由于纳米颗粒尺寸较小,结晶性下降以及尺寸分布宽化导致。由谢乐公式可知, AIZS 量子点晶粒粒径约为 3.3 nm。由图 3(b)可知, AIZS 量子点分散性良好,没有发生明显的团聚现象。其粒径分布较为均一(≈ 4.0 nm),与谢乐公式计算值接近。

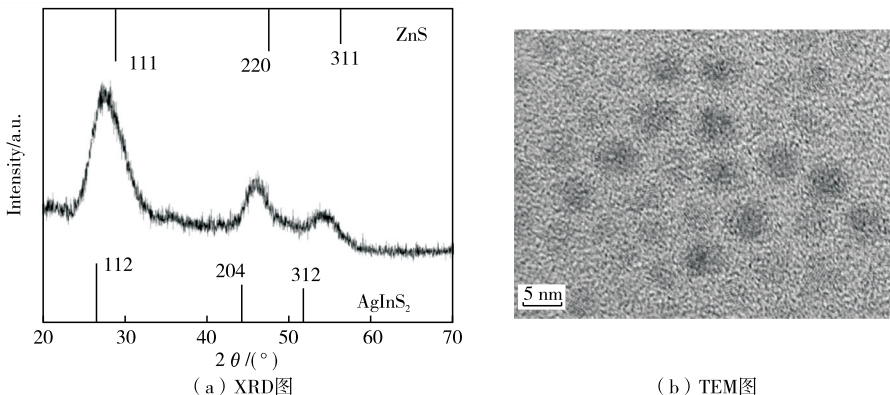


图 3 黄色荧光 AIZS 量子点的 XRD 和 TEM 图

2.2 AIZS 量子点成分分析

为了调控 AIZS 量子点的荧光性能,通过调节硬脂酸锌用量以改变量子点成分。表 1 为不同荧光波长的 AIZS 量子点通过 EDX 得到的元素组成。当硬脂酸锌用量为 0.1 mmol 时,量子点中锌的摩尔分数达 17.0%,远高于投料比的 11.1%,表明硬脂酸锌的反应效率高于硝酸银和醋酸铜。而当硬脂酸锌用量分别提高了 2 倍和 3 倍,锌元素在量子点中的摩尔分数增加幅度有限,仅从 17.0% 提高到 20.5%。这表明采用热分解法制备 AIZS 合金量子点时,锌元素在 AgInS_2 量子点中的掺杂比例具有一定的上限。这可能是因为 ZnS 为立方相而 AgInS_2 为四方相,二者晶体结构与晶格常数差异较大。另外 Zn 原子与 Ag 及 In 原子半径相差也比较大,也是有限掺杂的原因之一。

表 1 不同硬脂酸锌投料条件下制备的 AIZS 量子点元素的摩尔分数及荧光波长

$n(\text{Ag}) : n(\text{In}) :$	$x(\text{Ag})$	$x(\text{In})$	$x(\text{S})$	$x(\text{Zn})$	λ/nm
$n(\text{S}) : n(\text{Zn})$	/%	/%	/%	/%	
1 : 1 : 2 : 0.5	22.5	10.7	49.8	17.0	622
1 : 1 : 2 : 1	22.3	10.5	48.6	18.6	575
1 : 1 : 2 : 1.5	22.4	9.5	47.6	20.5	545

2.3 PBMA-g-OAM 红外表征

图 4 是 2 种反应单体 PBMA, OAM 及产物 PBMA-g-OAM 的红外谱图。在 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处出现

N—H 的特征吸收峰,来自于油胺上的氨基。在产物的红外谱图中,1 800 cm⁻¹及 1 710 cm⁻¹出现了 2 个不同的羰基吸收峰,分别对应羧基基团及酰胺基团中的羰基。表明油胺分子成功引发 PBMA 上的马来酸酐开环,生成含有羧基及酰胺基团的两亲性聚合物。

2.4 PBMA-g-OAM 包覆前后 AIZS 量子点荧光性能表征

通过调节硬脂酸锌用量,制备了具有绿色、黄色与橙红色荧光的 AIZS 量子点。荧光光谱(图 5)表明,当硬脂酸锌的用量从 0.1 mmol 提高到 0.3 mmol,AIZS 量子点的荧光发射波长从 622 nm 蓝移至 545 nm。尽管实际量子点中锌元素比例仅增加了 3.5%,其带隙宽度已发生显著变化。这是由于当更多的锌掺杂进 AgInS₂ 晶格后,改变了量子点的能带结构,使得带隙变宽,光谱蓝移^[23]。综合元素分析和荧光性能表征结果,锌元素的比例变化对量子点荧光波长具有显著的调控作用。仅仅通过控制硬脂酸锌用量这一简单步骤,实现了量子点的荧光发射波长的调控。所实现的调控幅度与一般文献中报道的提高注射温度的方法具有同等的调控效果,而操作起来更加简单易控。

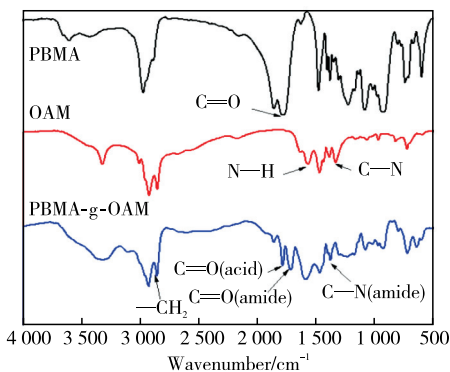


图 4 PBMA,OAM 及 PBMA-g-OAM 的红外谱图

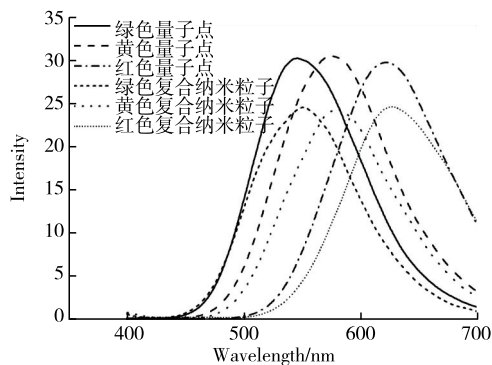


图 5 AIZS 和 AIZS/PBMA-g-OAM 的荧光发射光谱图

量子点经两亲性聚合物 PBMA-g-OAM 包覆后,其荧光波长具有小幅度的红移,但红移幅度小于 5 nm,表明晶体结构与组分没有发生明显变化。同时荧光强度略有降低,这是由于水溶液中的一些阴离子(如 OH⁻)对量子点具有一定的淬灭作用^[24]。综上,量子点经表面包埋前后,荧光性能基本得到保留。

2.5 AIZS/PBMA-g-OAM 水溶性纳米复合粒子结构和形貌表征

合成过程中调控所加入 OAM 和 PBMA 的物质的量比 $R(R = n(\text{OAM}) : n(\text{PBMA}))$,可以调节两亲性聚合物 PBMA-g-OAM 的亲水性,从而在量子点包覆的过程中,调控纳米复合粒子粒径。表 2 总结了 R 值分别为 0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8 时动态光散射(DLS)测得的 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子的粒径大小变化。

随着 R 值增加,纳米复合粒子粒径逐渐增大。这可能是由于随着参与反应的 OAM 的含量的增加,PBMA 的开环比例增加,使得 OAM 非极性侧链增多,引起聚合物链段疏水性增加和分子尺寸增大,从而导致所制备的复合纳米粒子的粒径也逐渐增大。

通过 SEM 对 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合纳米粒子的形貌进行了表征。图 6 是在 $R = 0.4$ 条件下制备的 AIZS/PBMA-g-OAM 纳米复合粒子的 SEM 图。纳米复合粒子呈较均匀的球形,并具有良好的

表 2 不同 R 值条件下 AIZS/PBMA-g-OAM 的 DLS 粒径大小

R	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
尺寸	28±5	35±7	45±5	49±5	52±11	77±9

的分散性。当 $R = 0.4$ 时,复合纳米粒子的粒径为 (36.2 ± 1.7) nm。结果与动态光散射 DLS 粒径接近。

3 结 论

采用热分解法制备了掺杂锌的银铟硫量子点(AIZS),通过控制锌前驱物的用量,实现了对 AIZS 量子点发射波长的调控。尽管当硬脂酸锌用量提高到 3 倍时,锌元素的掺杂比例仅仅提高了 3.5%,所制备的量子点的荧光波长从 622 nm 蓝移至 545 nm,实现了较大范围的调控。该制备方法实现的波长调控范围与文献报道普遍使用的改变形核温度的方法相当,同时兼具简便易行的优点。采用油胺接枝的聚异丁烯马来酸酐(PBMA-g-OAM)对疏水性 AIZS 量子点进行包埋,获得了具有良好亲水性的 AIZS/PBMA-g-OAM 荧光纳米复合粒子。所制备的 AIZS 不仅可用于疏水性应用,也可用于亲水性应用,使其成为一种极具潜力的生物医学荧光标记探针材料。

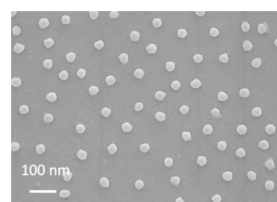


图 6 AIZS/PBMA-g-OAM 荧光纳米复合粒子的扫描电镜图

参考文献:

- [1]季洪雷,周青超,潘俊,等.量子点液晶显示背光技术[J].中国光学,2017,10(5):666-680.
- [2]国云,周敏.量子点生物传感器及其在生物医学分析检测中的应用[J].传感器与微系统,2017,36(11):6-9,13.
- [3]OWEN J, BRUS L. Chemical synthesis and luminescence applications of colloidal semiconductor quantum dots[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(32): 10939-10943.
- [4]SHENG Y, LIAO L D, THAKOR N V, et al. Nanoparticles for molecular imaging[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2014, 10(10): 2641-2676.
- [5]MUGNANO M, MEMMOLO P, MICCIO L, et al. In vitro cytotoxicity evaluation of cadmium by label-free holographic microscopy[J]. Journal of Biophotonics, 2018, 11(12): e201800099.
- [6]SHARMA V K, MCDONALD T J, SOHN M, et al. Assessment of toxicity of selenium and cadmium selenium quantum dots: a review[J]. Chemosphere, 2017, 188: 403-413.
- [7]XU G X, ZENG S W, ZHANG B T, et al. New generation cadmium-free quantum dots for biophotonics and nanomedicine[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(19): 12234-12327.
- [8]WANG H C, ZHANG H, CHEN H Y, et al. Cadmium-free InP/ZnSeS/ZnS heterostructure-based quantum dot light-emitting diodes with a ZnMgO electron transport layer and a brightness of over $10\,000\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ [J]. Small, 2017, 13(13): 1603962.
- [9]SANDRONI M, GUERET R, WEGNER K D, et al. Cadmium-free CuInS₂/ZnS quantum dots as efficient and robust photosensitizers in combination with a molecular catalyst for visible light-driven H₂ production in water[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(7): 1752-1761.
- [10]CAI C Q, ZHAI L L, MA Y H, et al. Synthesis of AgInS₂ quantum dots with tunable photoluminescence for sensitized solar cells[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 11-18.
- [11]GABKA G, BUJAK P, KOTWICA K, et al. Luminophores of tunable colors from ternary Ag-In-S and quaternary Ag-In-Zn-S nanocrystals covering the visible to near-infrared spectral range[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, PCCP, 2017, 19(2): 1217-1228.
- [12]GUAN Z Y, TANG A W, LYU P, et al. New insights into the formation and color-tunable optical properties of multinary Cu-In-Zn-based chalcogenide semiconductor nanocrystals [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(10): 1701389.
- [13]WANG J, DENG T, DENG D W, et al. Quaternary alloy quantum dots with widely tunable emission-a versatile system to fabricate dual-emission nanocomposites for bio-imaging[J]. RSC Advances, 2016, 6(59): 53760-53767.

- [14]周蓓莹, 陈东, 刘佳乐, 等. CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点的水相制备与性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(3): 279-283.
- [15]MAO B D, CHUANG C H, MCCLEESE C, et al. Near-infrared emitting AgInS₂/ZnS nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(25): 13883-13889.
- [16]TANG X S, CHEN W W, ZU Z Q, et al. Nanocomposites of AgInZnS and graphene nanosheets as efficient photocatalysts for hydrogen evolution[J]. Nanoscale, 2015, 7(44): 18498-18503.
- [17]KOBOSKO S M, KAMAT P V. Indium-rich AgInS₂-ZnS quantum dots: Ag-/ Zn-dependent photophysics and photovoltaics[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(26): 14336-14344.
- [18]FAHMI M Z, CHANG J Y. Potential application of oleylamine-encapsulated AgInS₂-ZnS quantum dots for cancer cell labeling[J]. Procedia Chemistry, 2016, 18: 112-121.
- [19]ZHU B Y, JI W, DUAN Z Q, et al. Low turn-on voltage and highly bright Ag-In-Zn-S quantum dot light-emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(17): 4683-4690.
- [20]YE Y, ZANG Z G, ZHOU T W, et al. Theoretical and experimental investigation of highly photocatalytic performance of CuInZnS nanoporous structure for removing the NO gas[J]. Journal of Catalysis, 2018, 357: 100-107.
- [21]GIRMA W M, FAHMI M Z, PERMADI A, et al. Synthetic strategies and biomedical applications of I-III-VI ternary quantum dots[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(31): 6193-6216.
- [22]LI S Q, TANG X S, ZANG Z G, et al. I-III-VI chalcogenide semiconductor nanocrystals: synthesis, properties, and applications[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(4): 590-605.
- [23]TANG X S, HO W B A, XUE J M. Synthesis of Zn-doped AgInS₂ nanocrystals and their fluorescence properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(17): 9769-9773.
- [24]SHENG Y, TANG X S, XUE J M. Synthesis of AIZS@SiO₂ core-shell nanoparticles for cellular imaging applications[J]. J Mater Chem, 2011, 22(4): 1290-1296.
- [25]SHENG Y, TANG X S, PENG E, et al. Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging[J]. J Mater Chem B, 2013, 1(4): 512-521.
- [26]OH J K. Surface modification of colloidal CdX-based quantum dots for biomedical applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(39): 8433.
- [27]CHEN H T, WANG T, LI K M, et al. Effects of surface modification of quantum dots on viability and migration of triple-negative breast cancer cells[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 485: 51-58.

(责任编辑:李艳)