

硒化镉量子点水相合成及其电化学发光研究

史佳健^{1,2}, 史传国^{1*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通水务集团有限公司, 江苏 南通

收稿日期: 2023年9月3日; 录用日期: 2023年12月21日; 发布日期: 2023年12月30日

摘要

为通过水相合成法制备电化学发光强度高的硒化镉(CdSe)量子点, 本文研究了pH、反应时间、反应温度、Cd与Se的摩尔比以及不同表面保护剂等合成条件对CdSe量子点电化学发光性能的影响。pH10、反应10小时、反应温度95℃、Cd和Se的摩尔比为2:1且保护剂为巯基乙酸(TGA)时, 水相合成的CdSe量子点电化学发光性能最佳, 最适合于电化学发光检测。

关键词

CdSe量子点, 水相合成, 电化学发光

Cadmium Selenide Quantum Dots Synthesized by Aqueous Phase and Investigation of Their Electrochemiluminescence

Jiajian Shi^{1,2}, Chuanguo Shi^{1*}

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Water Affairs Group Limited Company, Nantong Jiangsu

Received: Sep. 3rd, 2023; accepted: Dec. 21st, 2023; published: Dec. 30th, 2023

Abstract

In order to prepare of cadmium selenide quantum dots with high electrochemical luminescence intensity through aqueous phase synthesis method. This article investigated the effect of synthesis

*通讯作者。

conditions on the electrochemiluminescence performance of CdSe quantum dots, such as, pH, reaction time, reaction temperature, molar ratio of Se to Cd, and different surface protectors. The CdSe quantum dots with the best electrochemical luminescence performance optimal were synthesized in aqueous phase conditions of CdSe were pH = 10, Time = 10 h, T = 95°C, and thioglycollic acid as surface protectors, and were most suitable for electrochemical luminescence detection.

Keywords

CdSe Quantum Dots, Aqueous Synthesis, Electrochemiluminescence

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

量子点, 在光学、磁学、化学、生物医学和功能材料等领域有着广泛的应用[1] [2] [3] [4]。与有机相合成法相比, 水相制备的量子点, 毒性低, 成本低廉, 操作比较简单, 具有优越的生物相容性, 可以直接应用于生物体系[5]。电化学发光(ECL)是一种在电极表面发生电化学反应生成发光团激发态进而发光的过程, 无需激发光源、背景噪音低, 是实现物质分析的一个重要技术手段[6] [7] [8]。硒化镉量子点是目前常用电化学发光材料之一[9]。为通过水相合成法制备电化学发光强度高的硒化镉(CdSe)量子点, 本文研究了 pH、反应时间、反应温度、Cd 与 Se 的摩尔比以及不同表面保护剂等合成条件对 CdSe 量子点电化学发光性能的影响。pH = 10、反应 10 小时、反应温度 95°C、Cd 和 Se 的摩尔比为 2:1 且保护剂为巯基乙酸(TGA)时, 水相合成的 CdSe 量子点电化学发光性能最佳。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

实验过程中使用石英双重蒸馏水。所有的化学药品和试剂都未经进一步处理。如下表 1 所示。

Table 1. Experimental reagents

表 1. 实验试剂

试剂名称	试剂规格	来源
巯基乙酸	AR	梯希爱(上海)化成工业
CdCl ₂ ·2.5H ₂ O	AR	上海润捷
Na ₂ Se	AR	国药
盐酸	AR	国药
NaOH	AR	国药
乙醇	AR	国药
丙酮	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
磷酸氢二钾	AR	汕头市西陇化工厂有限公司
磷酸二氢钠	AR	西陇化工股份有限公司
30% H ₂ O ₂	AR	上海凌峰化学试剂有限公司

实验过程中所用到的仪器设备见下表 2。

Table 2. Experimental instruments
表 2. 实验仪器

仪器名称	型号	厂家
电子分析天平	ME204E	梅特勒-托利多上海有限公司
集热式磁力加热搅拌器	DF-II	金坛市荣华仪器制造有限公司
电热恒温干燥箱	DHG-9202-2A	金坛市荣华仪器制造有限公司
台式高速离心机	TG16-WS	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
实验室 pH 剂		梅特勒-托利多上海有限公司
粒度仪	ZS90	马尔文
荧光分光光度计	RF5301pc	日本岛津
紫外光谱仪	UV-2450	日本岛津
电化学发光仪	MPI-E	西安瑞迈

2.2. 实验过程

CdSe 量子点合成: 制取 0.16 mol/L 的 Na_2Se 溶液备用。称取 0.2283 g 的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 蒸馏水中。将氯化镉溶液倒入三口烧瓶中, 开启搅拌, 加入 1 mL 巯基乙酸等表面保护剂。用 NaOH 调节 pH, 选取 pH = 8, 9, 10, 11 四个值。随后, 逐滴滴入 1 mL 的 Na_2Se 溶液, 每次 10 μL 滴入, 开启加热 95 $^\circ\text{C}$, 回流 12 个小时。加入等量乙醇, 静止一个小时, 以 11000 r/min 的转速离心, 每次 3 min。放入真空箱, 50 $^\circ\text{C}$ 干燥。配置 1 mg/mL 的 CdSe 量子点水溶液。

工作电极的制备: 裁取 10 \times 48 mm 的 ITO 玻璃, 依次用丙酮、乙醇、水清洗三次, 每次 5 min, 吹干 ITO, 滴加 100 μL 的溶液在 ITO 玻璃上面, 等自然风干。

电化学发光实验: 5 mL pH = 7 的 PBS 缓冲液和 10 μL H_2O_2 加入电化学发光池, 铂电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, ITO 修饰电极为工作电极, 在 0~−1.3 v 的范围内以 0.1 v/s 的速度扫描, 记下电化学发光强度。

3. 结果与讨论

3.1. pH 对合成 CdSe 量子点光学性能和电化学发光性能的影响

图 1 为不同 pH 条件下合成的 CdSe 量子点的紫外 - 可见光谱图。图中可以看到 400 到 450 处有一个肩峰。pH 从 8 到 11, 肩峰分别在 411 nm、430 nm、430 nm、437 nm 处。出现了第一激子吸收, 说明了合成成功。根据带隙能计算公式 $E_g = 1240/\lambda$ 。因为 pH 值的增加, 发生轻微红移。

合成时的 pH 值是影响量子点 ECL 的重要因素之一。由图 2 可以看出, pH = 10 时合成的 CdSe 量子点电化学发光强度最高。这可能是由于随着合成 pH 值增加, 导致吸附在量子点表面的路易斯碱改变了其表面状态, ECL 强度逐渐增大。pH 值越高, 量子点生长速度越快, 可能会发生一定程度的团聚, ECL 强度逐渐减小。故选择 pH = 10 的时候作为最佳 pH, 后面的合成实验中都采用 pH = 10。

3.2. 加热时间对合成 CdSe 量子点电化学发光性能的影响

由图 3 可看出, 随着合成加热时间增加, 量子点电化学发光强度升高后趋于稳定。这是因为量子点电化学发光与其结构密切相关。在合成最初阶段量子点的成核, 由于原子的数目很少不能够形成有序晶

体, 其电化学发光强度比较低; 反应进行一段时间后, 原子数量达到一定程度, 有足够的原子按照一定晶型结构生长为有序晶体, 其电化学发光强度随之升高。在加热 10 h 时候, 量子点的电化学发光强度最好, 与加热 12 小时的电化学发光强度差不多, 而加热 6 h 的电化学发光强度则很弱。考虑操作简便, 选择 10 h 为最佳加热时间。后面的合成实验中都采用加热 10 小时。

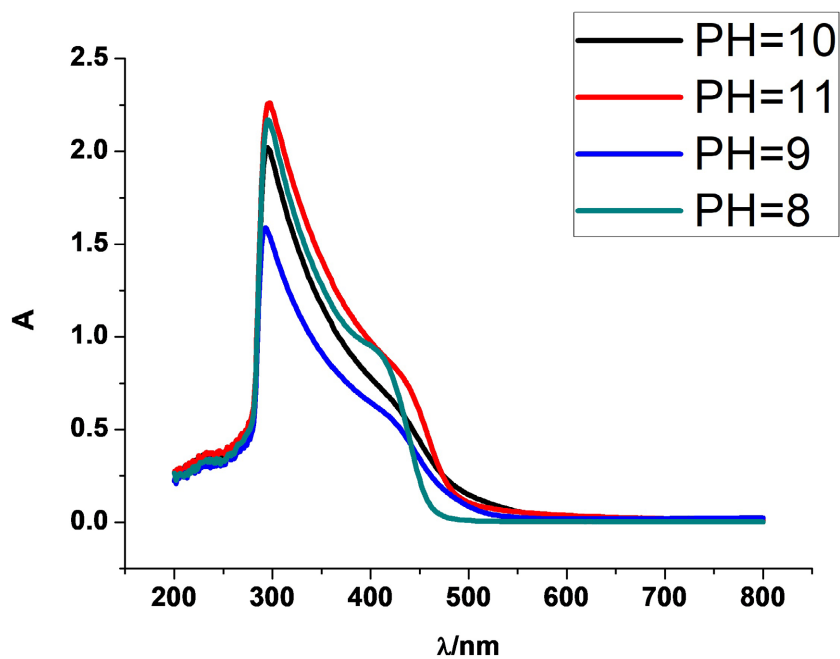


Figure 1. Ultraviolet absorption spectra of CdSe quantum dots synthesized at different pH values

图 1. 不同 pH 下合成的 CdSe 量子点的紫外吸收图

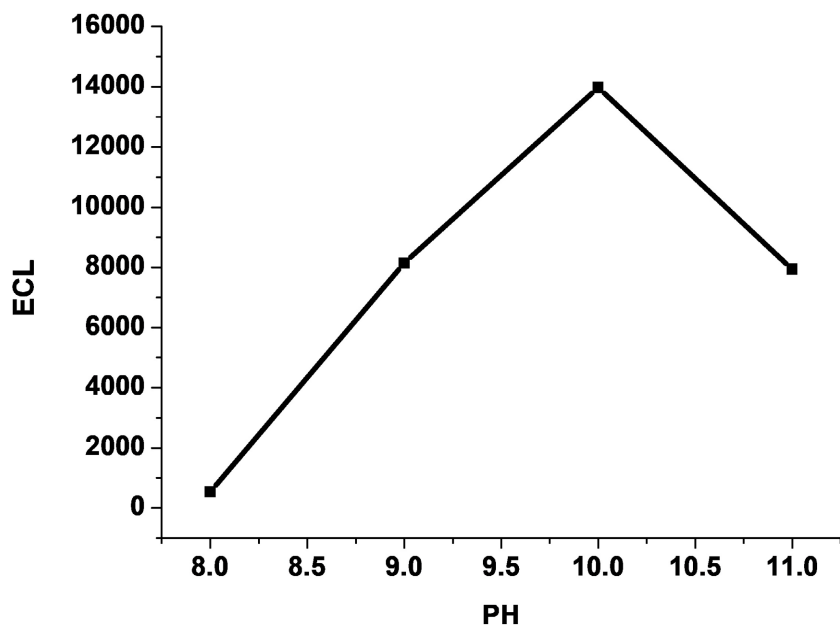


Figure 2. Electrochemiluminescence intensity of CdSe quantum dots synthesized at different pH values

图 2. 不同 pH 下合成的 CdSe 量子点的电化学发光强度

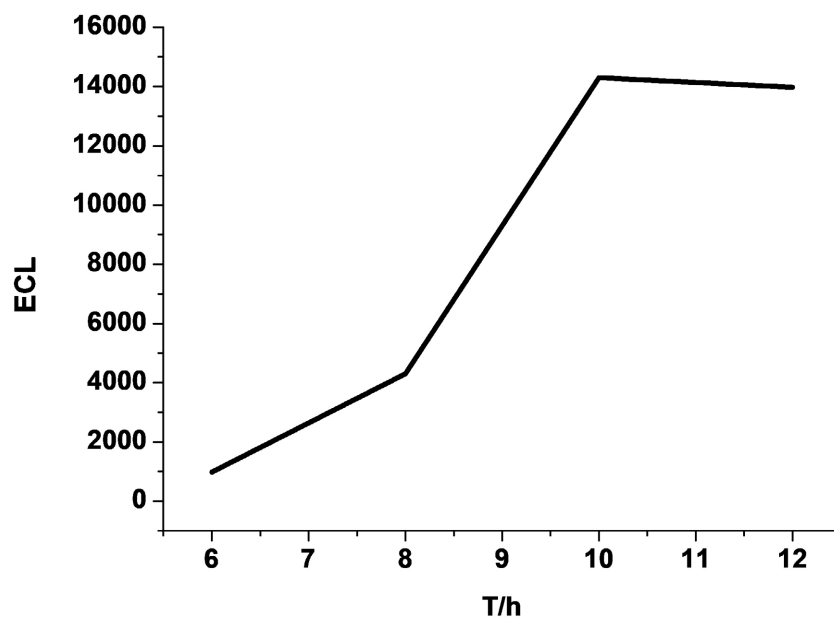


Figure 3. Electrochemiluminescence intensity of CdSe quantum dots synthesized at different reaction time

图 3. 不同加热时间下合成的 CdSe 量子点的电化学发光强度

3.3. 加热温度对合成 CdSe 量子点电化学发光性能的影响

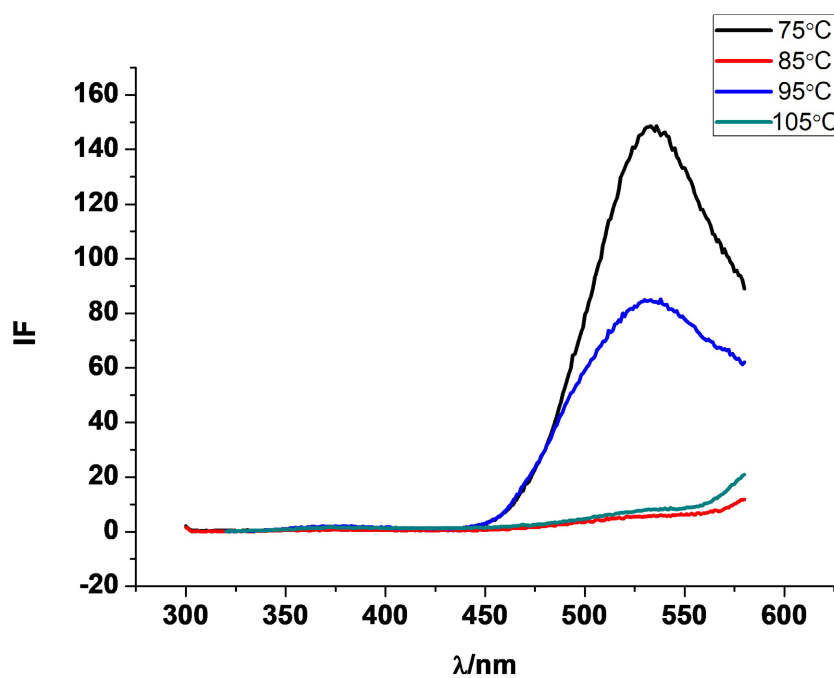


Figure 4. Fluorescence spectrogram of CdSe quantum dots synthesized at different reaction temperature

图 4. 不同加热温度下合成的 CdSe 量子点荧光光谱图

由图 4 可以分析由四个反应温度 75°C, 85°C, 95°C, 105°C, 四个反应温度下的激发波长分别是 533 nm, 不发光, 532 nm, 不发光。并且加热温度为 75°C 的荧光效果更佳好。

由图 5 可知, 在 95℃ 的时候, 电化学发光强度最高。可见荧光发光和电化学发光并不一样, 75℃ 的荧光效果最佳, 并不能直接影响此量子点的电化学发光效果。这可能与不同反应温度下, 量子点晶体结构不同有关。此后实验采用 95℃ 作为最佳反应温度。

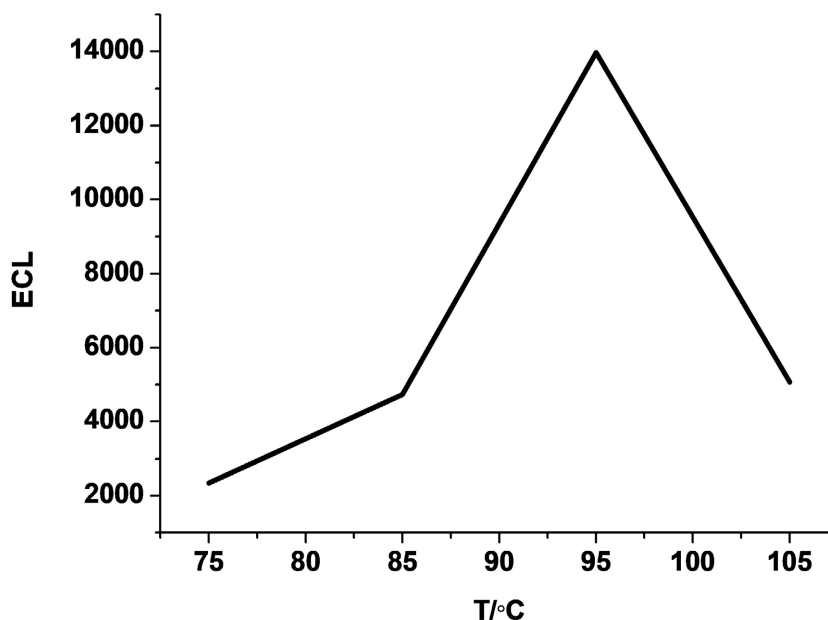


Figure 5. Electrochemiluminescence intensity of CdSe quantum dots synthesized at different reaction temperature

图 5. 不同加热温度下合成的 CdSe 量子点电化学发光强度图

3.4. 硒与镉的摩尔比对合成 CdSe 量子点电化学发光性能的影响

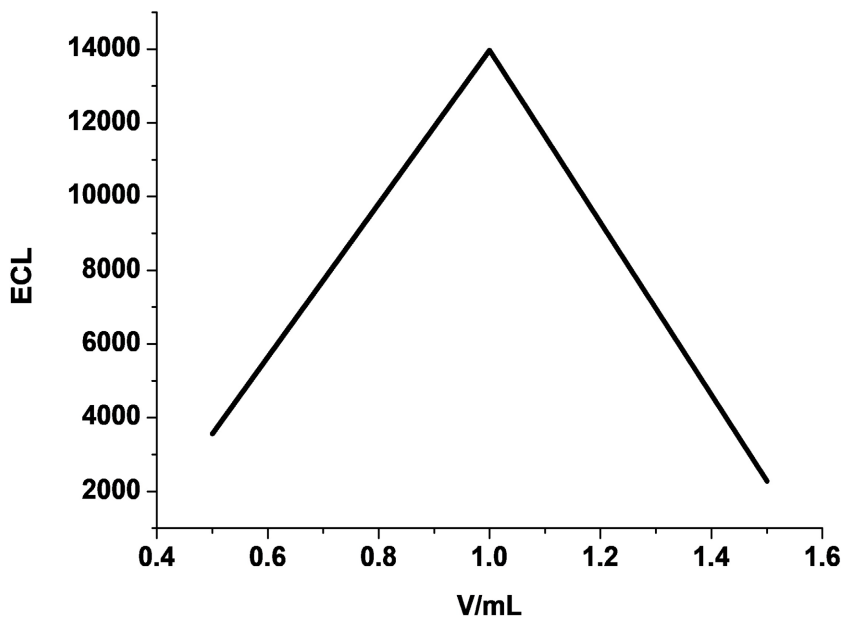


Figure 6. Electrochemiluminescence intensity of CdSe quantum dots synthesized at different molar ratio of Se to Cd

图 6. 不同硒与镉的摩尔比合成的 CdSe 量子点电化学发光强度图

硒化镉量子点前驱体溶液中 Cd 与 Se 摩尔比是影响其电化学发光性质的重要因素。固定 Cd 物质的量为 0.001 mol, 分别加入 0.5 mol/L 硒酸钠体积为 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL, 得到硒与镉的摩尔比合成分别为 2:0.5、2:1、2:1.5 的硒化镉量子点。不同硒与镉的摩尔比合成的 CdSe 量子点电化学发光强度见图 6。如果硒源含量太低, 不利于硒化镉量子点成核后形成晶体, 电化学发光强度较低; 随着硒源含量升高, 量子点生长加快, 得到较高的电化学发光强度; 如果硒源含量继续增加, 又会抑制量子点纳米晶体的生长, 导致其电化学发光强度降低。由图可以非常直观的看出, 在 Cd、Se 摩尔比为 2:1 时, 发光强度最强的, 而且与摩尔比在 4:1 和 4:3 的时候相比, 相差很大的。故选择 Cd、Se 摩尔比为 2:1 时作为最优条件。

3.5. 不同表面保护剂对合成 CdSe 量子点电化学发光性能的影响

在 CdSe 量子点的水相合成过程中, 分别选择巯基乙酸、巯基丙酸、巯基丁酸作为表面保护剂。从图 7 可以看出, 随着表面保护剂中碳原子数的增加, 所合成的 CdSe 量子点的电化学发光强度逐渐降低。这可能归因于不同表面保护剂对量子点在电极表面导电性不同。故选择巯基乙酸作为表面保护剂。

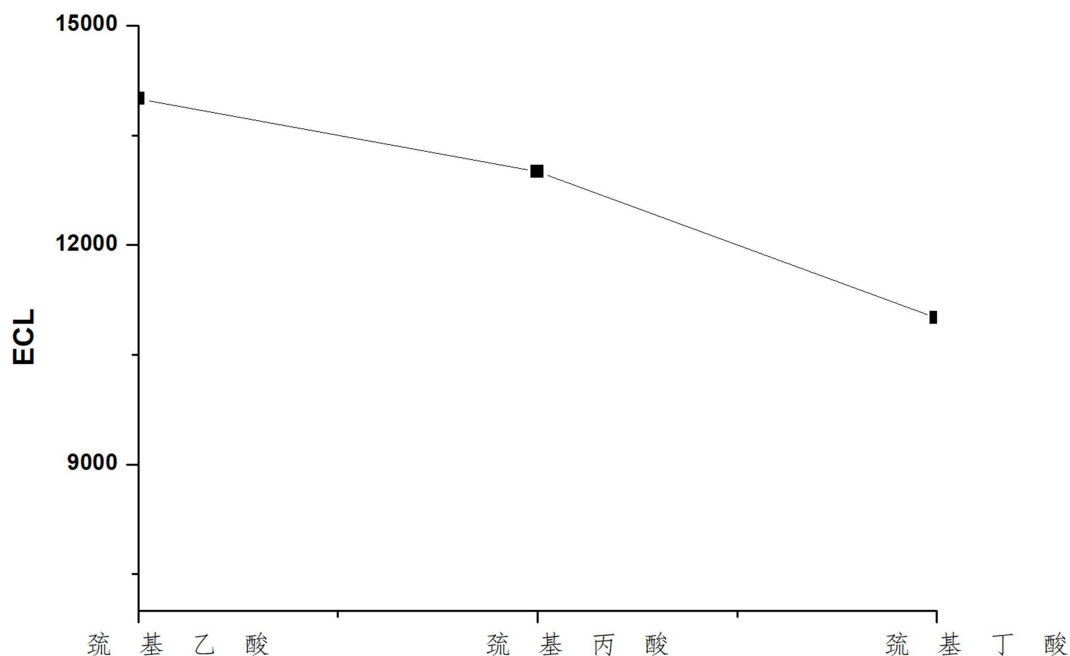


Figure 7. Electrochemiluminescence intensity of CdSe quantum dots synthesized at different different surface protectors

图 7. 不同表面保护剂合成的 CdSe 量子点电化学发光强度图

4. 结论

通过控制变量法水相合成电化学发光强度最佳的 CdSe 量子点。实验证明, pH = 10、反应 10 小时、反应温度 95℃、Cd 和 Se 的摩尔比为 2:1 且保护剂为巯基乙酸时, 水相合成的 CdSe 量子点电化学发光性能最佳, 适合于电化学发光检测。

参考文献

- [1] 韩建军, 张继承, 刘晗伊, 等. IV-VI 族量子点在玻璃中的可控生长及其光学性能研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 1046-1053.
- [2] 许周速, 冯文举, 刘小峰, 等. 近红外 IV-VI 族半导体量子点掺杂玻璃及光纤研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 49(12): 220101.

2021, 58(15): 240-255.

- [3] 胡振龙, 杜锴, 黄正喜. 表面活性剂对 CdSe 量子点荧光性能的影响[J]. 无机化学学报, 2012(3): 509-514.
- [4] 徐强, 谢修敏, 张伟, 等. 半导体量子点量子光源研究进展[J]. 激光技术, 2020, 44(5): 575-586.
- [5] 丁美玲, 王坤, 朱维菊, 等. 巯基丙酸修饰的硒化镉量子点检测银离子[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(3): 420-428.
- [6] 史传国, 徐静娟, 陈洪渊. 普鲁士蓝/CdS 纳米复合物电致化学发光及其 H₂O₂ 传感应用(英文) [J]. 无机化学学报, 2011(10): 2005-2012.
- [7] Huo, X.L., Chen, Y., Bao, N., *et al.* (2021) Electrochemiluminescence Integrated with Paper Chromatography for Separation and Detection of Environmental Hormones. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, **334**, Article 129962. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129662>
- [8] Zhao, Q.Q., Zhu, W.K., Cai, W.R., *et al.* (2022) TiO₂ Nanotubes Decorated with CdSe Quantum Dots: Abifunctional Electrochemiluminescent Platform for Chiral Discrimination and Chiral Sensing. *Analytical Chemistry*, **94**, 9399-9406. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c01383>
- [9] 张连梅, 王宇红, 赵英杰, 等. 基于半导体量子点的电致化学发光试剂的研究进展[J]. 化学试剂, 2022, 44(2): 169-177.