[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201403131

www.whxb.pku.edu.cn

基于聚合物多齿配体的高性能 CdTe 量子点的微波水相合成

宇文力辉 薛冰 汪联辉*

(南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023)

摘要: 针对当前水相合成的量子点(QDs)光性能与稳定性等方面存在的不足, 发展了基于聚合物多齿配体的水相制备策略. 利用巯基修饰的聚丙烯酸(PAA-SH)作为多齿配体代替常用的巯基丙酸等单齿配体, 结合微波辅助加热制备了 CdTe 量子点, 研究了多齿配体对量子点的生长机制与荧光性能的影响. 以 PAA-SH 为配体制备的 CdTe 量子点荧光性能优异(荧光量子效率(PLQY)可达 75%), 流体力学直径较小(~10 nm), 稳定性也有明显提高. 基于聚合物多齿配体的量子点制备技术有助于实现生物医学研究中急需的兼具高亮度、高稳定性、小尺寸等特征的高性能量子点生物探针的制备.

关键词: 多齿配体; 高性能; 量子点; 微波水相合成

中图分类号: O649

Synthesis of High Quality CdTe Quantum Dots in Aqueous Solution Using Multidentate Polymer Ligands under Microwave Irradiation

YUWEN Li-Hui XUE Bing WANG Lian-Hui*

(Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, P. R. China)

Abstract: Quantum dots (QDs) have recently attracted considerable attention due to their unique optical properties and potential applications in biomedicine and optoelectronics. Although the organic synthesis of QDs is popular, aqueous synthesis is also very attractive not only for its low cost, low toxicity, and low reaction temperature, but also because the as-prepared QDs can be used directly for bio-related applications without the requirement for complicated surface modification processes. However, the monodentate ligands typically used for aqueous synthesis have limited binding ability, which can lead to weak colloidal stability and low photoluminescence. To solve these problems, we explored the use of multidentate thiol-containing polymer (PAA-SH) as a ligand to synthesize CdTe QDs and studied the influence of the ligand on the growth mechanism and photoluminescent properties of the QDs. PAA-SH was synthesized by conjugating cysteamine to poly(acrylic acid) (PAA) in the presence of dicyclohexylcarbodiimide. CdTe QDs of different sizes were prepared in aqueous solutions using PAA-SH as a ligand under microwave irradiation. The resulting PAA-SH-capped CdTe QDs show high photoluminescence quantum yield (PLQY) (up to 75%) without CdS shell coating, which is much better than the CdTe QDs synthesized using monodentate ligands. Furthermore, the hydrodynamic diameter of the PAA-SH-coated CdTe QDs is about 10 nm, and therefore much smaller than the polymer or SiO₂ encapsulated QDs. In contrast, benefitting from cooperative binding effect of the multiple thiol groups and the high free energy

Received: December 20, 2013; Revised: March 12, 2014; Published on Web: March 13, 2014.

*Corresponding author. Email: iamlhwang@njupt.edu.cn; Tel: +86-25-85866333.

The project was supported by the Major Research Plan of China (2012CB933301), National Natural Science Foundation of China (21204038, 81273409), PCSIRT of the Ministry of Education of China (IRT1148), Ph.D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (20123223110007), Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (BK20130862), Natural Science Foundation of Universities from Jiangsu Province, China (13KJB150029), Open Research Fund of State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, China and Open Research Fund of State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, China.

国家重大科学研究计划(2012CB933301), 国家自然科学基金(21204038, 81273409), 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT1148), 教育部博士点基金(20123223110007), 江苏省自然科学基金(BK20130862), 江苏省高校自然科学基金(13KJB150029), 东南大学生物电子学国家重点实验室和南京大学配位化学重点实验室开放研究基金资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

for the ligand detachment from the QDs surface, PAA-SH-CdTe QDs show high storage stability.

Key Words: Multidentate ligand; High quality; Quantum dots; Microwave aqueous synthesis

1 引言

量子点(QDs)是一类几何尺寸小于其材料的波尔激子半径, 电子运动在三个维度上均被限制的半导体纳米材料。¹ 作为新型的荧光标记物, 量子点比传统有机染料的荧光强度高数十倍, 抗光漂白能力高上百倍, 激发光谱宽, 发射光谱窄, 可单波长激发多波长发射等, 因而在基因检测、免疫分析、细胞标记、活体成像等生物医学领域显示出巨大的应用潜力。²⁻⁴

当前量子点的合成方法主要分为有机相合成与水相合成两类。上世纪九十年代, Bawendi⁵和Peng⁶等发展了高温有机相量子点合成技术, 目前该方法已经广泛应用于各种量子点的合成, 尤其是II-VI族的CdSe系列量子点, 包括CdSe、CdSe/CdS、CdSe/ZnS等。由于该类量子点表面包覆有长烷基链配体, 无法直接分散在水中, 因而需要对量子点进行表面修饰, 通过聚合物包覆、二氧化硅包覆、两亲性配体交换等方法使得量子点具有水分散性和可进一步反应的官能团, 然后才能用于生物医学。^{2,4} 目前有机相量子点的表面修饰存在一些问题: (1) 荧光性能下降。有机相量子点通常具有较高的荧光量子效率(PLQY), 但表面修饰会破坏量子点的表面结构并产生缺陷, 导致荧光性能的明显下降; (2) 尺寸增大。经过聚合物或二氧化硅包覆后, 量子点的尺寸将明显增加(一般在20 nm以上), 导致应用广泛的基于能量转移机理的生物传感器的效率严重下降, 不仅制约检测灵敏度的提高, 而且不利于细胞内传感与成像应用。⁷⁻⁹

为进一步拓展量子点在生物传感与成像领域中的应用, 势必需要发展新颖高效的表面修饰技术。Mattoussi等¹⁰⁻¹²发展了基于二氢硫辛酸类(DHLA)双齿配体的配体交换表面修饰策略。由于双齿配体与量子点的结合能力比巯基丙酸等单齿配体更强, 量子点的稳定性有明显提高, 同时量子点的流体力学直径也较小; Nie¹³与Bawendi¹⁴等则发展了基于聚合物多齿配体包覆的表面修饰策略。他们在聚合物分子中引入巯基、氨基或咪唑等配位基团, 利用多齿协同效应大幅提高了量子点稳定性。尽管有机相量子点的表面修饰已经取得很大进展, 但是仍然存在步骤繁琐、荧光性能下降等难以避免的问题, 成为当前

限制量子点在生物医学领域深入应用的难题。^{7,8}

相对于有机相合成, Rogach等^{15,16}发展的量子点水相制备技术不仅反应温度、试剂价格、试剂毒性均较低, 而且该类量子点无需表面修饰步骤即可直接连接各种生物分子, 进行生物功能化。Yang等¹⁷发展了量子点的高温水热合成技术, 制备了高质量的CdTe量子点。Ren¹⁸与Wang¹⁹等发展了量子点的微波辅助水相合成技术。与普通加热方式相比, 微波加热升温速率快, 加热均匀, 不仅能够提高量子点的荧光性能, 而且可以大幅减少反应时间。目前水相合成已经广泛应用于各种成分与结构的量子点制备, 其中以II-VI族CdTe系列量子点研究最为系统和深入。尽管水相量子点制备简单, 使用方便, 但是性能方面存在不足, 即合成水相量子点通常使用巯基羧酸等配体, 该类配体通过单齿巯基与量子点表面的金属离子配位, 结合力较弱, 容易从表面解离, 导致量子点荧光性能和胶体稳定性下降。我们的研究也发现, 使用弱配体时量子点的表面缺陷较多, 光性能较差。²⁰

由于配体对量子点的生长与光性能具有显著影响, 为改善水相量子点荧光性能, 提高其稳定性, 我们拟使用稳定性更高的巯基多齿配体, 在水相中直接制备量子点, 从而避免复杂的表面修饰步骤以及相应的性能下降问题, 同时也有利于量子点稳定性提高。尽管巯基多齿配体已经用于有机相量子点的表面修饰,^{13,21} 但据我们所知, 目前还未被用于量子点的水相合成。我们使用巯基乙胺修饰聚丙烯酸(PAA)得到PAA-SH, 然后以其作为新型多齿配体制备了一系列CdTe QDs, 研究了该配体对CdTe QDs生长以及光性能的影响。

2 实验部分

2.1 PAA-SH的合成

在100 mL的两口烧瓶中加入1.26 g (27.8 mmol) 巯基乙胺盐酸盐, 5.0 g (68.5 mmol, -COOH) 聚丙烯酸, 60 mL无水*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 搅拌至全部溶解。将反应瓶中的空气抽去并置换为氮气, 然后以高纯氮气鼓泡30 min。将3.9 g (27.8 mmol) *N,N*-环二己基碳二亚胺(DCC)溶于20 mL

DMF 中, 在氮气鼓泡除氧后逐滴滴加于反应瓶中, 室温下搅拌 24 h 后停止反应. 抽滤除去反应生成的白色不溶固体(*N,N*-二环己基脲), 在滤液中滴加 $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠乙醇溶液, 体系生成白色浑浊物. 当溶液 pH 值大于 7 以后, 继续搅拌 1 h, 过滤得到 PAA-SH 的钠盐, 将滤饼溶于 20 mL 超纯水, 冻干得到白色粉末状固体.

2.2 NaHTe 溶液的制备

在样品瓶中加入 95.7 mg 碲粉, 75 mg 硼氢化钠, 抽真空除去瓶中空气, 充入高纯氮气. 通过注射器加入 3 mL 超纯水, 在氮气保护下超声 30 min, 碲粉完全消失后将得到无色的 NaHTe 溶液($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.3 以 PAA-SH 为配体合成 CdTe QDs

在 1000 mL 的超纯水中加入 229 mg CdCl_2 (1.25 mmol), 911 mg PAA-SH (2.1875 mmol, $-\text{SH}$). 充分搅拌, 加入 20% 的 NaOH 水溶液, 调节 pH 至 12.0. 反应体系中通入高纯氮气鼓泡 30 min, 以除氧注射器加入 1 mL 新制备的 NaHTe 水溶液, 得到 CdTe 前体溶液. 设定反应所需的温度($130\text{--}150^\circ\text{C}$)与加热时间, 使用微波辅助加热装置(CEM)制备不同发光波长的 CdTe QDs.

2.4 其它

实验中使用的试剂、仪器以及荧光量子效率的测试过程详见 Supporting Information.

3 结果与讨论

3.1 巯基聚合物多齿配体 PAA-SH 的合成

如图 1 所示, PAA-SH 的合成参考了 Nie 等¹³的方法并进行了修改. 在无水非质子溶剂 DMF 中, DCC 可将巯基乙胺与聚丙烯酸缩合生成酰胺, 反应可在室温下进行, 生成的白色固体副产物可通过抽滤除去. 滤液中加入氢氧化钠的乙醇溶液可使未与巯基乙胺反应的羧基形成钠盐, 从溶液中析出. 根据产物的核磁谱图分析(图 S1), 化学位移位在 2.8–3.4

图1 巯基修饰聚丙烯酸(PAA-SH)多齿配体的合成
Fig.1 Synthesis of thiol-modified PAA (PAA-SH) ligand
DMF: dimethyl formamide; DCC: dicyclohexylcarbodiimide

之间存在巯基乙胺的亚甲基质子峰, 表明巯基已经引入聚丙烯酸侧链. 根据侧链亚甲基质子峰与主链质子峰(δ , 1.0–2.3)的面积比, 结合聚合物的重复单元数(~ 25), 可估算出单个 PAA-SH 多齿配体分子中平均含有 6 个巯基.

3.2 基于 PAA-SH 的 CdTe QDs 水相制备

由于巯基可与 Cd 离子配位, 在多齿协同作用下, PAA-SH 与量子点表面的结合能力将比普通单齿配体更强. 如图 2 所示, 虽然 PAA-SH 为聚合物, 但是其主链长度较短, 分子量较小($M_w \sim 2500$), 而且主链具有柔性, 可在量子点生长过程中调整结构, 适应量子点的表面, 形成紧密的聚合物配体保护层, 从而具有较小的尺寸.¹³ 另一方面, 由于聚合物多齿配体的结合力比小分子单齿配体更强, 量子点生长需要更高的反应温度, 普通水相加热条件难以满足大尺寸量子点的生长. 微波辅助加热不仅具有升温迅速、加热均匀的优点, 而且加热温度与反应压力均可通过程序控制, 此前已被成功地用于多种量子点的制备,^{19,22,23} 因而非常适于研究聚合物多齿配体调控下的量子点水相合成.

由图 3(a) 和 (b) 可见, 随微波辐射时间延长, CdTe QDs 的带边吸收峰从 490 nm 逐渐移动到 530 nm 左右, 相应的荧光(PL)发射峰从 530 nm 左右增加到 570 nm 左右. 根据量子限域效应, 量子点尺寸增大时其吸收峰与荧光发射峰均发生红移,^{1,24} 因而可知量子点的尺寸随反应时间延长而逐渐增大. 在其它条件相同时, 以巯基丙酸(MPA)为配体, 在 120°C 下生长 5 min 时, CdTe QDs 的荧光发射峰在 560 nm 以上;¹⁹ 而以 PAA-SH 为配体在 140°C 下生长 5 min 时, CdTe QDs 的荧光发射峰仅能达到 530 nm 左右. 由于微波加热效率很高, 通常情况下反应温度提高 10°C 即可大幅度加快量子点的生长,¹⁹ 然而即使反应温度比 MPA 为配体的生长体系高 20°C , 使用

图2 以 PAA-SH 为配体结合微波辅助加热在水相合成 CdTe QDs

Fig.2 PAA-SH used as multidentate ligand for CdTe QDs synthesis in aqueous solution assisted with microwave irradiation

图3 (a)通过微波辅助加热制备的CdTe QDs的紫外-可见吸收光谱和(b)荧光(PL)发射光谱($\lambda_{ex}=400$ nm)的时间演化曲线;
PAA-SH 包覆的CdTe QDs水分散液在(c)可见光和(d)紫外光下($\lambda_{ex}=365$ nm)的照片

Fig.3 (a) Temporal evolution of UV-Vis absorption and (b) photoluminescence (PL) emission ($\lambda_{ex}=400$ nm) spectra;
PAA-SH coated CdTe QDs with different colors under (c) ambient and (d) UV irradiation ($\lambda_{ex}=365$ nm)

$$n(\text{Cd}):n(\text{SH}):n(\text{Te})=1:1.75:0.2, \text{pH}=12, T=140^\circ\text{C}$$

PAA-SH 配体的 CdTe QDs 生长速度仍然明显较慢, 表明多齿配体与量子点的结合能力远高于单齿配体. 图 3(c)与(d)为 CdTe QDs 的水分散液在自然光和紫外光(365 nm)下的照片. 从图中可见, 通过控制反应时间可以得到一系列从绿光到红光的不同发光颜色的 CdTe QDs.

3.3 多齿配体对量子点生长与性能的影响

由于量子点几何尺寸极小, 大量原子处于表面并且成键不饱和, 配体分子通过与其成键而构成量子点的一部分, 控制着量子点与环境之间的物质与能量的交换, 不仅对量子点的光电性质有显著影响, 而且是量子点可制备的关键因素,^{25,26} 因而我们首先考察了 PAA-SH 配体的用量, 即 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 的比例对量子点生长与光性能的影响. 实验发现, 当 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 低于 1 时, CdTe 前体溶液容易形成混浊, 无法制备稳定的量子点, 因而更低的比例不再讨论.

如图 4(a) 所示, 保持其它反应条件不变, 当 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 的比例分别为 1.00、1.50、2.00 时, 在 140 °C 下微波加热 10 min 制备的 CdTe QDs 的荧光发射峰分别位于 555、545、538 nm, 可知低 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 比例下得到的 CdTe QDs 尺寸较大, 即在相同条件下, 减少 PAA-SH 的用量将提高量子点的生长速率. 延长反应时间, 量子点生长速率与配体用量之间的规律保持不变, 与使用单齿配体时量子点的生长规

律相似,^{27,28} 其内在机制主要是减少配体用量可以降低量子点表面的配体密度, 增大反应前体向量子点的扩散速度, 提高量子点的生长速率.^{25,27}

PAA-SH 的用量不仅调控量子点的生长速度, 而且对量子点的荧光性能也有明显的影响. 如图 4 (b) 所示, 当 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 的比例分别为 1.00、1.50、2.00 时, CdTe QDs 的 PLQY 分别可达 60%、75%、48%, 即 CdTe QDs 的荧光量子效率(PLQY)随 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 的增大而先升高后降低. 当 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 较低时, 量子点的生长速度较快, 但是缺乏足够的巯基钝化表面缺陷, 因而 PLQY 较低; 当 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 过高时, 量子点的生长速度较慢, 达到同样尺寸所需时间过长, 表面可能因氧化而生成缺陷, 也会导致荧光性能下降; 当 PAA-SH 用量适中时, 量子点能够均匀生长, 表面处于缺陷较少的优化状态, 因而 PLQY 最高, 与使用单齿配体生长 CdTe QDs 时配体用量对荧光性能的影响类似.²⁷

前体溶液的 pH 值和反应温度对于 CdTe QDs 的生长速度也有着直接的影响. 如图 5(a) 所示, 其它反应条件相同时, pH 值较高的情况下 CdTe QDs 的发射波长更长, 即量子点的尺寸更大, 生长速度更快. 这一现象可能与巯基羧酸配体与 Cd 离子形成的配合物性质有关. 巯基羧酸配体的硫醇和羧基均能和 Cd 配位, 形成的配合物是量子点生长的前体. 由于

图4 不同的 $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ 比例下 CdTe QDs 荧光发射峰(a)与荧光量子效率(PLQY)(b)随时间的变化曲线
Fig.4 Temporal evolution of PL emission peaks (a) and photoluminescence quantum yields (PLQYs) (b) of CdTe QDs under different $n(\text{SH}):n(\text{Cd})$ ratios
 $n(\text{Cd}):n(\text{Te})=1:0.2$, $\text{pH}=12$, $T=140^\circ\text{C}$

该类配合物在较高的 pH 下溶解度更大, 所以当量子点前体的表观浓度一定时, 提高体系的 pH 可以增大前体的溶解度, 加速量子点的生长。^{27,29} 提高反应温度可以增大反应前体的溶解度, 加快配体在量子点表面的吸附-解吸附动态过程, 增强溶液中前体向量子点表面的扩散, 因而较高的反应温度下量子点的生长更快, 如图 5(b) 所示。

当配体用量一定时, CdTe QDs 的荧光性能受前体溶液的 pH 值和反应温度的影响较小, 而主要与量子点荧光发射波长相关。如图 6(a) 所示, CdTe QDs 生长过程中 PLQY 存在“亮窗”现象: 即荧光发射峰在 540–570 nm 范围的量子点均具有较高的 PLQY, 反应条件的变化并不影响两者的相关性。该现象在量子点的水相和有机相合成中均有报道, 一般认为量子点在生长过程中存在表面结构相对完善的阶段, 此时表面缺陷较少, PLQY 较高。^{6,30} 从图 6(b) 可见, 以 PAA-SH 为配体生长的 CdTe QDs 的 PLQY 可

达 75%, 明显高于使用单齿巯基配体(如巯基乙酸、巯基丙酸等)合成的 CdTe QDs (40%–60%),¹⁵ 其原因可能有以下几方面: 首先, PAA-SH 的多巯基具有协同作用, 不易在反应、后处理等过程中从量子点表面脱落, 能够有效地消除量子点的表面缺陷; 其次, PAA-SH 多齿配体与量子点表面的结合能较高, 有助于控制前体向量子点表面的均匀扩散, 从而形成缺陷更少的 CdTe 纳米晶体。

3.4 量子点的结构与形貌

图 7(a) 是以 PAA-SH 为配体制备的 CdTe QDs 的透射电镜图, 从图中可见量子点尺寸在 4 nm 左右, 分散均匀且无明显团聚, 而使用 MPA 等单齿配体制备的 CdTe QDs 在 TEM 表征时常出现较明显的团聚, 表明 PAA-SH 多齿配体可有效包覆量子点表面, 形成空间位阻, 减小量子点聚集。从图 7(b) 的高分辨透射电镜图中可见 CdTe QDs 具有非常清晰的晶格条纹, 表明量子点的结晶质量很高。图 7(c) 为 CdTe

图5 不同 pH 值(a)和不同反应温度(b)下 CdTe QDs 荧光发射峰的时间演化曲线
Fig.5 Temporal evolution of PL emission peak of CdTe QDs at different pH values (a) and temperatures (b)
 $n(\text{Cd}):n(\text{SH}):n(\text{Te})=1:1.75:0.2$

图6 不同pH值(a)和不同反应温度(b)下制备的CdTe QDs的PLQY
Fig.6 PLQY of CdTe QDs grown at different pH values (a) and temperatures (b)
 $n(\text{Cd}):n(\text{SH}):n(\text{Te})=1:1.75:0.2$

QDs的XRD衍射图, 其中最强峰(111)晶面的 2θ 为 24.9° , 与CdTe立方相(JCPDS #75-2086)的衍射角(24.0°)非常接近, 表明制备的CdTe QDs为立方结构晶体. 为进一步研究聚合物多齿配体对量子点尺寸增大的影响, 动态光散射(DLS)被用于表征CdTe QDs的流体力学直径. 从图7(d)可见, 三种不同发光颜色的CdTe QDs的流体力学直径均在10 nm左右, 远小于聚合物或 SiO_2 包覆的有机相量子点的流体力学直径(20–30 nm).⁴ 以上结果表明, 尽管PAA-SH属于聚合物配体, 但是由于其分子量相对较小, 且主链

具有柔性, 可在量子点表面自组装成紧密的配体层, 对量子点的流体力学尺寸增加有限, 因而有利于量子点在生物传感与成像领域的应用.

3.5 量子点的稳定性

由于配体在量子点表面和水溶液之间存在动态平衡, 量子点的配体在存储或者使用过程中会向环境扩散. 当量子点表面失去配体后, 表面将会产生缺陷, 可进一步氧化或发生其它反应, 从而导致光性能下降; 同时, 量子点表面的静电斥力减小, 引起量子点胶体稳定性下降, 容易产生聚集甚至沉淀. 巯基

图7 (a) CdTe QDs的透射电镜(TEM)和(b)高分辨透射电镜(HRTEM)图像; (c) CdTe QDs的X射线衍射(XRD)谱图; (d)不同发光波长的CdTe QDs的流体力学尺寸

Fig.7 (a) Transmission electron microscopy (TEM) and (b) high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of CdTe QDs; (c) X-ray diffraction XRD patterns of CdTe QDs; (d) hydrodynamic diameters of CdTe QDs with different emission wavelengths

多齿配体可在量子点表面形成稳定而致密的聚合物配体保护层,从而减缓配体的脱落,有利于保持量子点的光性能,提高存储稳定性.实验表明,以MPA为配体制备的CdTe QDs一般可在4 °C的避光条件下保存半年左右而无明显混浊,而使用PAA-SH多齿配体的CdTe QDs可在相同条件下保存一年以上,表明后者具有更好的稳定性,因而有助于量子点生物探针的储存及其在复杂生物环境中的应用.

4 结 论

使用聚合物多齿配体结合微波加热在水相中制备了高质量CdTe QDs.作为新颖的多齿配体,PAA-SH可以通过多齿协同作用有效调控量子点的生长和荧光性能.基于该配体制备的CdTe QDs的PLQY可达75%,其荧光性能明显优于使用普通单齿配体制备的CdTe QDs;同时,PAA-SH包覆的CdTe QDs的流体力学直径仅10 nm左右,明显小于聚合物或二氧化硅包覆的有机相量子点;另外,使用PAA-SH制备的CdTe QDs具有良好的储存稳定性.

总之,PAA-SH可作为性能优异的新型配体,用于高亮度、小尺寸、高稳定性的高性能量子点水相合成,而且有望用于金属、硫族化合物半导体等其它纳米材料的制备.

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, 271, 933. doi: 10.1126/science.271.5251.933
- (2) Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science* **2005**, 307, 538. doi: 10.1126/science.1104274
- (3) Mattoussi, H.; Palui, G.; Na, H. B. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2012**, 64, 138.
- (4) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 435. doi: 10.1038/nmat1390
- (5) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706. doi: 10.1021/ja00072a025
- (6) Qu, L. H.; Peng, X. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2049. doi: 10.1021/ja017002j
- (7) Zrazhevskiy, P.; Sena, M.; Gao, X. H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4326. doi: 10.1039/b915139g
- (8) Sapsford, K. E.; Algar, W. R.; Berti, L.; Gemmill, K. B.; Casey, B. J.; Oh, E.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1904. doi: 10.1021/cr300143v
- (9) Dubavik, A.; Sezgin, E.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Schwille, P.; Eychmüller, A. *ACS Nano* **2012**, 6, 2150.
- (10) Uyeda, H. T.; Medintz, I. L.; Jaiswal, J. K.; Simon, S. M.; Mattoussi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3870.
- (11) Susumu, K.; Uyeda, H. T.; Medintz, I. L.; Pons, T.; Delehanty, J. B.; Mattoussi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13987. doi: 10.1021/ja0749744
- (12) Stewart, M. H.; Susumu, K.; Mei, B. C.; Medintz, I. L.; Delehanty, J. B.; Blanco-Canosa, J. B.; Dawson, P. E.; Mattoussi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9804. doi: 10.1021/ja102898d
- (13) Smith, A. M.; Nie, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11278. doi: 10.1021/ja804306c
- (14) Liu, W. H.; Greytak, A. B.; Lee, J.; Wong, C. R.; Park, J.; Marshall, L. F.; Jiang, W.; Curtin, P. N.; Ting, A. Y.; Nocera, D. G.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 472. doi: 10.1021/ja908137d
- (15) Rogach, A. L.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Gaponik, N.; Lesnyak, V.; Shavel, A.; Eychmüller, A.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14628. doi: 10.1021/jp072463y
- (16) Gaponik, N.; Rogach, A. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 8685. doi: 10.1039/c000916d
- (17) Zhang, H.; Wang, L.; Xiong, H.; Hu, L.; Yang, B.; Li, W. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1712.
- (18) Li, L.; Qian, H. F.; Ren, J. C. *Chem. Commun.* **2005**, 528.
- (19) He, Y.; Lu, H. T.; Sai, L. M.; Lai, W. Y.; Fan, Q. L.; Wang, L. H.; Huang, W. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 13352. doi: 10.1021/jp061719h
- (20) Yuwen, L.; Lu, H.; He, Y.; Chen, L.; Hu, M.; Bao, B.; Boey, F.; Zhang, H.; Wang, L. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2788. doi: 10.1039/b924579k
- (21) Liu, L.; Guo, X. H.; Li, Y.; Zhong, X. H. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3768. doi: 10.1021/ic902469d
- (22) Jiang, W.; Mardiyani, S.; Fischer, H.; Chan, W. C. W. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 872. doi: 10.1021/cm051393+
- (23) He, Y.; Lu, H. T.; Sai, L. M.; Su, Y. Y.; Hu, M.; Fan, C. H.; Huang, W.; Wang, L. H. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3416. doi: 10.1002/adma.200701166
- (24) Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2555. doi: 10.1021/j100403a003
- (25) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2005**, 437, 664. doi: 10.1038/nature04165
- (26) Kilina, S.; Ivanov, S.; Tretiak, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7717. doi: 10.1021/ja9005749
- (27) Shavel, A.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19280. doi: 10.1021/jp063351u
- (28) Zou, L.; Gu, Z.; Zhang, N.; Zhang, Y.; Fang, Z.; Zhu, W.; Zhong, X. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2807. doi: 10.1039/b801418c
- (29) Niu, H. J.; Gao, M. Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, 45, 6462.
- (30) Guo, J.; Yang, W. L.; Wang, C. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17467. doi: 10.1021/jp044770z