水相 CdS 幻数团簇的室温合成及形成路径探究

陈立桅

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123

Evolution of CdS Magic-Size Clusters in Aqueous Solutions at Room-Temperature

Liwei Chen

Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, Jiangsu Province, China.

Email: lwchen2008@sinano.ac.cn

Published online: September 4, 2020.

水相CdS幻数团簇的室温合成及形成路径探索。(a) CdCl₂ (镉源), 硫脲(TU, 硫源), 和3-巯基丙酸(MPA, 配体)在有丁胺(BTA)的碱性水溶液中, 生成吸收峰位在360 nm附近的CdS MSC-360; (b)当反应物投料比保持不变, CdCl₂的浓度 $\geq 4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CdS MSC-360的形成被抑制, 有反应物的自组装发生; (c)提纯后的CdS MSC-360在去离子水中, 其特征吸收峰的强度逐渐减弱; CdS MSC-360转化为其对应的没有特征光学吸收的PCs; (d)放置一天的该水溶液样品与等体积BTA混合, CdS MSC-360的特征吸收峰逐渐恢复; BTA协助PCs转回CdS MSC-360。

水相合成半导体纳米材料具有环境友好、成本低、操作简便等优点, 较有机相合成更接近绿色化学的标准¹⁻⁴。然而, 水溶液中离子环境复杂, 反

应温度受水沸点的限制。如何提高水相合成半导体量子点(quantum dots, QDs)的可控性, 明确水相QDs的形成机理, 一直是胶态半导体纳米材料合成

领域的一个巨大挑战和难题。

胶态半导体QDs的成核和生长过程紧密关联着胶态半导体幻数团簇(magic-size clusters, MSCs)的生成⁵⁻¹⁸。MSCs具有特定的元素组成和精确的空间结构,其合成技术的发展对于丰富和完善半导体QDs的经典和非经典成核理论,研究半导体纳米材料的构效关系,推进半导体QDs的应用研究,有着重大意义。目前,仅有的CdSe MSCs水相合成方法,其反应物稳定性差,反应周期长¹⁹⁻²¹。因此,研发水相半导体MSCs的合成新方法是一个极具挑战又极为重要的研究课题。

近期,四川大学余睨教授研究团队研发了室温水相合成CdS MSCs的新方法,并探索了形成路径,相关研究工作发表在*Nature Communications*上¹。该方法使用CdCl₂为镉源,硫脲(TU)为硫源,3-巯基丙酸(MPA)为配体,在伯胺(如丁胺(BTA))的辅助下,在水溶液中室温合成具有特征吸收峰在360 nm附近的CdS MSCs(简称为CdS MSC-360)(图a)。该合成方法的反应物稳定,反应条件温和,反应周期较短。研究指出,BTA的使用是该室温合成方法的关键。首先,CdCl₂与MPA在碱性条件下形成Cd-MPA复合体,与TU发生配位作用,生成复合物活化TU。然后,BTA诱导该复合物中的TU进行室温分解,形成Cd-S化学键,进一步生成CdS MSC-360。因此,水溶性伯胺(如BTA)是该反应能够在室温进行的必须化合物。

研究团队提出了一个非常重要的假说,反应体系中的Cd-MPA复合体在一定浓度以上会发生自组装,生成较大的自组装体;该自组装体将反应物与水溶液相中的BTA隔离,阻碍BTA诱导复合物中的TU的室温分解。对于具有2CdCl₂-8MPA-20KOH-1TU摩尔投料比的反应体系,当CdCl₂浓度超过4.0 mmol·L⁻¹时,反应物浓度的继续升高会抑制CdS MSC-360的生成(图b)。针对这一非常令人吃惊的十分有趣的反常实验现象,研究团队推测反应体系可能存在自组装行为;于是利用芘(pyrene)作为荧光探针,对Cd-MPA复合体进行了进一步深入的探究。研究发现,当CdCl₂浓度低于4.0 mmol·L⁻¹时,溶液中芘的荧光发射峰上第三和第一特征峰的强度比值(I_3/I_1)与CdCl₂浓度无关,当CdCl₂浓度超过4.0 mmol·L⁻¹时, I_3/I_1 值随CdCl₂浓度增加而增大,表明有自组装体的形成,且临界聚集浓度约为4.0 mmol·L⁻¹。研究团队又利用动态光散射,测试表征Cd-MPA复合体形成的自组装体的直径大于100 nm。进一步的研究还表明,反应体系中的BTA和TU对Cd-MPA复合体的自组装行为

的影响较小。值得注意的实验现象还有,室温条件下TU在BTA的水溶液中保持稳定。因此,对2CdCl₂-8MPA-20KOH-1TU摩尔投料比的反应体系,CdCl₂浓度是2.0 mmol·L⁻¹。

研究还发现,半导体MSCs在水溶液和在有机相的反应形成路径相同,都是由其对应的无特征光学吸收的前驱化合物(precursor compounds, PCs)转化而来的⁵⁻¹⁸。提纯后的CdS MSC-360溶解在去离子水中(1 mg·mL⁻¹),其在369 nm处的特征吸收峰强度随时间逐渐减小(图c)。将静置一天的该水溶液样品与等体积BTA混合,CdS MSC-360的特征吸收峰逐渐恢复(图d)。该可逆转化实验现象表明,CdS MSC-360在水溶液中会逐渐转化为PCs,加入BTA后PCs会转化回CdS MSC-360。傅里叶变换红外光谱测试表明纯化后的CdS MSC-360的表面配体只有MPA;因此,MSCs与其对应的类同分异构体PCs的相互转化,和它们的表面配体密切相关。

综上所述,四川大学余睨教授研究团队原创性地研发了CdS MSC-360的室温水相合成方法。对于该基于水溶性伯胺(如BTA)的新方法,在反应机理方面,研究团队提出了新的三个重要假说,1)伯胺促进了Cd-TU复合物中已活化的TU的室温分解,以及无特征光学吸收的PCs向MSCs的转化;该假说为水相制备QDs和MSCs提供了新的研究思路。2) CdCl₂与MPA在碱性条件下形成的Cd-MPA复合体会有自组装行为;这也许是现阶段水相室温合成QDs普遍使用较低浓度的反应前驱物的根本原因。3)水相和有机相的MSCs有共同的形成路径,是由对应的PCs转化而来;因此,余氏二步演化路径模型¹⁰⁻¹⁸也应该适用于水相QDs的生成。该水相MSCs的水相室温合成和反应路径探索¹,为半导体纳米材料的合成技术发展成为一个完整的科学体系,提供了翔实的科学实验数据支撑和坚实的科学理论基础。

References

- (1) Wan, W.; Zhang, M.; Zhao, M.; Rowell, N.; Zhang, C.; Wang, S.; Kreouzis, T.; Fan, H.; Huang, W.; Yu, K. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4199. doi: 10.1038/s41467-020-18014-6
- (2) Jing, L.; Kershaw, S. V.; Li, Y.; Huang, X.; Li, Y.; Rogach, A. L.; Gao, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10623. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00041
- (3) Yao, D.; Liu, Y.; Li, J.; Zhang, H. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 277. doi: 10.1016/j.ccllet.2018.07.012
- (4) Aires, A.; Möller, M.; Cortajarena, A. L. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5729. doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01484

- (5) Zhang, B.; Zhu, T.; Ou, M.; Rowell, N.; Fan, H.; Han, J.; Tan, L.; Dove, M. T.; Ren, Y.; Zuo, X.; *et al. Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2499. doi: 10.1038/s41467-018-04842-0
- (6) Liu, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, *35*, 451. [刘忠范. 物理化学学报, **2019**, *35*, 451.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201807016
- (7) Zhang, J.; Li, L.; Rowell, N.; Kreouzis, T.; Willis, M.; Fan, H.; Zhang, C.; Huang, W.; Zhang, M.; Yu, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 2725. doi: 10.1021/acs.jpclett.9b01005
- (8) Luan, C.; Tang, J.; Rowell, N.; Zhang, M.; Huang, W.; Fan, H.; Yu, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4345. doi: 10.1021/acs.jpclett.9b01601
- (9) Gao, D.; Hao, X.; Rowell, N.; Kreouzis, T.; Lockwood, D. J.; Han, S.; Fan, H.; Zhang, H.; Zhang, C.; Jiang, Y.; *et al. Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1674. doi: 10.1038/s41467-019-09705-w
- (10) Zhu, T.; Zhang, B.; Zhang, J.; Lu, J.; Fan, H.; Rowell, N.; Ripmeester, J. A.; Han, S.; Yu, K. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5727. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02014
- (11) Liu, M.; Wang, K.; Wang, L.; Han, S.; Fan, H.; Rowell, N.; Ripmeester, J. A.; Renoud, R.; Bian, F.; Zeng, J.; Yu, K. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15467. doi: 10.1038/ncomms15467
- (12) Zhang, J.; Hao, X.; Rowell, N.; Kreouzis, T.; Han, S.; Fan, H.; Zhang, C.; Hu, C.; Zhang, M.; Yu, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3660. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b01520
- (13) Wang, L.; Hui, J.; Tang, J.; Rowell, N.; Zhang, B.; Zhu, T.; Zhang, M.; Hao, X.; Fan, H.; Zeng, J.; *et al. Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800632. doi: 10.1002/advs.201800632
- (14) Palencia, C.; Yu, K.; Boldt, K. *ACS Nano* **2020**, *14*, 1227. doi: 10.1021/acsnano.0c00040
- (15) Li, L.; Zhang, J.; Zhang, M.; Rowell, N.; Zhang, C.; Wang, S.; Lu, J.; Fan, H.; Huang, W.; Chen, X.; Yu, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12013. doi: 10.1002/anie.202001608
- (16) Zhang, H.; Luan, C.; Gao, D.; Zhang, M.; Rowell, N.; Willis, M.; Chen, M.; Zeng, J.; Fan, H.; Huang, W.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16943. doi: 10.1002/anie.202005643
- (17) Liu, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, *36*, 2005052. [刘忠范. 物理化学学报, **2020**, *36*, 2005052.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202005052
- (18) Liu, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2008014. [刘忠范. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2008014.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202008014
- (19) Deng, D.; Yu, J. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 602. doi: 10.1021/cg5012007
- (20) Park, Y.-S.; Dmytruk, A.; Dmitruk, I.; Kasuya, A.; Okamoto, Y.; Kaji, N.; Tokeshi, M.; Baba, Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18834. doi: 10.1021/jp107608b
- (21) Baker, J. S.; Nevins, J. S.; Coughlin, K. M.; Colón, L. A.; Watson, D. F. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3546. doi: 10.1021/cm2013347