|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **分类号：**    **博** 士 学 位 论 文 | | |
| **题** 目： | **CdTe 纳米结构零维/一维间的快速转化及荧光偏振传感研究** | |
| **T i t l e :** | **Investigation toward 0D/1D Fast Transformation of CdTe Nanostructures and Fluorescence Polarization sensing** | |
| **学 科、专 业：** | | **有机化学** |
| **研 究 方 向 ：** | | **有机分析化学** |
| **作 者 姓 名 ：** | | **杜金艳** |
| **导师及职 称：** | | **朱昌青** 教授 |
| **论文提交日期：** | | **2014 年 5 月** |
| **授予学位日期：** | | |
| 安徽师范大学学位评定委员会办公室 | | |

**CdTe 纳米结构零维/一维间的快速转化及荧光偏振传感研究**

**杜金艳**

安徽师范大学博士学位论文二零一四年五月

本论文经答辩委员会全体委员审查，确认符合安徽师 范大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会签名：

主席：（工作单位、职称）委员：

导师：

**安徽师范大学博士学位论文独创性声明**

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名： 日期： 年 月 日

**安徽师范大学博士学位论文授权使用声明**

学位论文作者完全了解安徽师范大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校读学位期间论文工作的知识产权单位属安徽师范大学。学校有权保留并向国家有关部门或 机构送交论文的复印件和电子版，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后遵守此规定）

□保密论文注释：本学位论文属于保密在 年解密后适用本授权书。

□非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

本人签名： 日期：

导师签名： 日期：

目 录

[摘 要](#_Toc686524607) 6

**[Abstract](#_Toc686524608)** 6

[第一章 绪论](#_Toc686524609) 7

**[1.1](#_Toc686524610)** [纳米材料的简介](#_Toc686524610) 7

**[1.1.1](#_Toc686524611)** [纳米材料的概述](#_Toc686524611) 7

**[1.1.2](#_Toc686524612)** [纳米材料的性质](#_Toc686524612) 7

[1. 量子尺寸效应](#_Toc686524613) 7

[2. 表面效应](#_Toc686524614) 7

[3. 小尺寸效应](#_Toc686524615) 8

[4. 宏观量子隧道效应](#_Toc686524616) 8

**[1.1.3](#_Toc686524617)** [纳米材料的应用](#_Toc686524617) 8

[1. 纳米材料在生物化学方面的应用](#_Toc686524618) 8

[2. 纳米材料在荧光传感中的应用](#_Toc686524619) 8

[3. 纳米材料在LED中的应用](#_Toc686524620) 8

**[1.2](#_Toc686524621)** [零维量子点的简介](#_Toc686524621) 8

**[1.2.1](#_Toc686524622)** [量子点的概念](#_Toc686524622) 8

**[1.2.2](#_Toc686524623)** [量子点的性质](#_Toc686524623) 8

**[1.2.3](#_Toc686524624)** [量子点的制备](#_Toc686524624) 9

[1. 反相微胶束法](#_Toc686524625) 9

[2. 有机相合成法](#_Toc686524626) 9

[3.水相合成法](#_Toc686524627) 9

**[1.3](#_Toc686524628)** [一维纳米材料的简介](#_Toc686524628) 9

**[1.3.1](#_Toc686524629)** [一维纳米材料的概念](#_Toc686524629) 9

**[1.3.2](#_Toc686524630)** [一维纳米材料的制备](#_Toc686524630) 9

[1. 真空冷凝法49](#_Toc686524631) 9

[2. 物理粉碎法](#_Toc686524632) 10

[3、 气相法](#_Toc686524633) 10

[1.3 所示。在较低温度的下，固体衬底上的催化剂与体系中其他组分一起形成低](#_Toc686524634) 10

**[1.3.3](#_Toc686524635)** [一维纳米材料的性质及应用](#_Toc686524635) 10

[1. 制备技术及特性研究](#_Toc686524636) 11

[2. 单根纳米结构的性能测试和调制](#_Toc686524637) 11

[3. 纳米元器件组装](#_Toc686524638) 11

**[1.4](#_Toc686524639)** [零维](#_Toc686524639)**[/](#_Toc686524639)**[一维纳米材料的转化](#_Toc686524639) 11

**[1.4.1](#_Toc686524640)** [零维纳米结构向一维纳米结构的转化](#_Toc686524640) 11

**[1.4.2](#_Toc686524641)** [一维纳米结构向零维纳米结构的转化](#_Toc686524641) 12

**[1.5](#_Toc686524642)** [荧光偏振传感](#_Toc686524642) 12

**[1.5.1](#_Toc686524643)** [荧光偏振理论](#_Toc686524643) 12

**[1.5.2](#_Toc686524644)** [荧光偏振技术在生命科学中的应用](#_Toc686524644) 13

**[1.5.3](#_Toc686524645)** [基于纳米材料间维度变化的荧光偏振传感](#_Toc686524645) 14

**[1.6](#_Toc686524646)** [论文设想](#_Toc686524646) 14

[参考文献](#_Toc686524647) 14

[第二章](#_Toc686524648) **[TGA/L-cys CdTe](#_Toc686524648)**[纳米晶和纳米棒的合成、表征及光谱性质研](#_Toc686524648) 18

**[2.1](#_Toc686524649)** [引言](#_Toc686524649) 18

**[2.2](#_Toc686524650)** [实验部分](#_Toc686524650) 18

**[2.2.1](#_Toc686524651)** [仪器和试剂](#_Toc686524651) 19

**[2.2.2](#_Toc686524652)** [合成实验](#_Toc686524652) 19

**[2.2.2.1](#_Toc686524653)****[Te](#_Toc686524653)**[源的制备](#_Toc686524653) 19

**[2.2.2.2](#_Toc686524654)****[CdTe](#_Toc686524654)**[纳米棒的制备](#_Toc686524654) 19

**[2.2.2.3](#_Toc686524655)****[CdTe](#_Toc686524655)**[纳米晶的制备](#_Toc686524655) 19

**[2.3](#_Toc686524656)** [结果与讨论](#_Toc686524656) 19

**[2.3.2](#_Toc686524657)** [加入](#_Toc686524657)**[Te](#_Toc686524657)**[源时的温度对](#_Toc686524657)**[CdTe](#_Toc686524657)**[纳米结构的影响](#_Toc686524657) 20

**[2.3.3](#_Toc686524658)** [加入](#_Toc686524658)**[Te](#_Toc686524658)**[源方式对](#_Toc686524658)**[CdTe](#_Toc686524658)**[纳米棒的影响](#_Toc686524658) 20

**[2.3.4](#_Toc686524659)** [反应物浓度对](#_Toc686524659)**[CdTe](#_Toc686524659)**[纳米棒的影响](#_Toc686524659) 20

**[2.3.5](#_Toc686524660)** [缓冲介质及](#_Toc686524660)**[pH](#_Toc686524660)**[对](#_Toc686524660)**[CdTe](#_Toc686524660)**[纳米棒发光性质的影响](#_Toc686524660) 20

**[2.4](#_Toc686524661)** [结论](#_Toc686524661) 21

[参考文献](#_Toc686524662) 21

[第三章](#_Toc686524663) **[Eu(III)](#_Toc686524663)**[诱导的](#_Toc686524663)**[CdTe](#_Toc686524663)**[纳米结构的一维](#_Toc686524663)**[/](#_Toc686524663)**[零维转化](#_Toc686524663) 22

**[3.1](#_Toc686524664)** [引言](#_Toc686524664) 22

**[3.2](#_Toc686524665)** [实验部分](#_Toc686524665) 22

**[3.2.1](#_Toc686524666)** [仪器及试剂](#_Toc686524666) 22

**[3.2.2](#_Toc686524667)****[CdTe](#_Toc686524667)**[纳米棒的合成](#_Toc686524667) 22

**[3.2.3](#_Toc686524668)** [样品的纯化](#_Toc686524668) 22

**[3.2.4](#_Toc686524669)** [荧光分析](#_Toc686524669) 22

**[3.3.](#_Toc686524670)** [结果与讨论](#_Toc686524670) 22

**[3.3.1](#_Toc686524671)****[CdTe](#_Toc686524671)**[一维](#_Toc686524671)**[/](#_Toc686524671)**[零维转化的实验事实](#_Toc686524671) 23

**[3.3.2](#_Toc686524672)** [机理探讨](#_Toc686524672) 23

**[3.3.2.1](#_Toc686524673)****[CdTe](#_Toc686524673)**[纳米棒与其他稀土金属离子的作用](#_Toc686524673) 23

**[3.3.2.2](#_Toc686524674)****[H2O2](#_Toc686524674)**[、](#_Toc686524674)**[KMnO4](#_Toc686524674)**[溶液对](#_Toc686524674)**[CdTe](#_Toc686524674)**[纳米棒的作用](#_Toc686524674) 23

**[3.3.2.3](#_Toc686524675)** [氧气对](#_Toc686524675)**[CdTe](#_Toc686524675)**[纳米棒发光性能的影响](#_Toc686524675) 23

**[3.3.2.4](#_Toc686524676)****[H2O2](#_Toc686524676)**[和](#_Toc686524676)**[Ce3+](#_Toc686524676)**[对](#_Toc686524676)**[CdTe](#_Toc686524676)**[纳米棒的共同作用](#_Toc686524676) 24

**[3.4](#_Toc686524677)** [结论](#_Toc686524677) 24

[参考文献](#_Toc686524678) 24

[第四章 基于](#_Toc686524679)**[CdTe](#_Toc686524679)**[纳米结构一维](#_Toc686524679)**[/](#_Toc686524679)**[零维转化荧光偏振传感单一稀土金属离子](#_Toc686524679)**[Eu(III)](#_Toc686524679)** 25

**[4.1](#_Toc686524680)** [引言](#_Toc686524680) 25

**[4.2](#_Toc686524681)** [实验部分](#_Toc686524681) 26

**[4.2.1](#_Toc686524682)** [仪器及试剂](#_Toc686524682) 26

**[4.2.2](#_Toc686524683)****[CdTe](#_Toc686524683)**[纳米棒的合成](#_Toc686524683) 26

**[4.2.3](#_Toc686524684)** [样品的纯化](#_Toc686524684) 26

**[4.2.4](#_Toc686524685)** [荧光偏振分析](#_Toc686524685) 26

**[4.3](#_Toc686524686)** [结果与讨论](#_Toc686524686) 26

**[4.3.2](#_Toc686524687)** [分析条件优化](#_Toc686524687) 26

**[4.3.2.1](#_Toc686524688)****[CdTe](#_Toc686524688)**[纳米棒（探针）浓度的优化](#_Toc686524688) 26

**[4.3.2.2](#_Toc686524689)** [缓冲溶液及](#_Toc686524689)**[pH](#_Toc686524689)**[优化](#_Toc686524689) 27

**[4.3.2.3](#_Toc686524690)** [反应时间的优化](#_Toc686524690) 27

**[4.3.2.4](#_Toc686524691)** [选择性测定](#_Toc686524691) 27

**[4.3.2.5](#_Toc686524692)** [分析性能](#_Toc686524692) 28

**[4.4](#_Toc686524693)** [结论](#_Toc686524693) 32

[参考文献](#_Toc686524694) 32

[第五章](#_Toc686524695) **[Eu(III)](#_Toc686524695)**[诱导的](#_Toc686524695)**[CdTe](#_Toc686524695)**[纳米粒子零维](#_Toc686524695)**[/](#_Toc686524695)**[一维快速转化](#_Toc686524695) 34

**[5.1](#_Toc686524696)** [引言](#_Toc686524696) 34

**[5.2](#_Toc686524697)** [实验部分](#_Toc686524697) 34

**[5.2.1](#_Toc686524698)** [试剂](#_Toc686524698) 34

**[5.2.2](#_Toc686524699)** [仪器](#_Toc686524699) 34

[5.2.3](#_Toc686524700) **[CdTe](#_Toc686524700)** [纳米晶的合成见第二章2.2.2.3部分内容。](#_Toc686524700) 35

**[5.2.4](#_Toc686524701)****[CdTe](#_Toc686524701)**[纳米晶的纯化](#_Toc686524701) 35

**[5.2.5](#_Toc686524702)** [荧光分析步骤](#_Toc686524702) 35

**[5.3](#_Toc686524703)** [结果与讨论](#_Toc686524703) 35

**[5.3.1](#_Toc686524704)****[CdTe](#_Toc686524704)**[纳米晶的本性和表征](#_Toc686524704) 35

**[5.3.2](#_Toc686524705)** [零维](#_Toc686524705)**[CdTe](#_Toc686524705)**[纳米晶转化成一维纳米棒](#_Toc686524705) 35

**[5.3.2.1](#_Toc686524706)** [实验事实](#_Toc686524706) 35

**[5.3.2.2](#_Toc686524707)****[CdTe](#_Toc686524707)**[纳米晶转化成纳米棒的中间步骤](#_Toc686524707) 36

**[5.3.2.3](#_Toc686524708)****[Eu(III)](#_Toc686524708)**[离子对](#_Toc686524708)**[CdTe](#_Toc686524708)**[纳米棒形成的贡献](#_Toc686524708) 37

**[5.3.2.4](#_Toc686524709)****[CdTe](#_Toc686524709)**[纳米棒的晶相](#_Toc686524709) 37

**[5.3.2.5](#_Toc686524710)****[CdTe](#_Toc686524710)**[纳米晶的转化条件分析](#_Toc686524710) 37

**[5.4](#_Toc686524711)** [结论](#_Toc686524711) 38

[参考文献](#_Toc686524712) 39

[第六章 基于](#_Toc686524713)**[CdTe](#_Toc686524713)**[纳米结构零维](#_Toc686524713)**[/](#_Toc686524713)**[一维快速可逆转化免标记荧光偏振传感焦磷酸盐](#_Toc686524713) 40

**[6.1](#_Toc686524714)** [引言](#_Toc686524714) 40

**[6.2](#_Toc686524715)** [实验部分](#_Toc686524715) 40

**[6.2.1](#_Toc686524716)** [仪器及试剂](#_Toc686524716) 40

**[6.3](#_Toc686524717)** [结果与讨论](#_Toc686524717) 41

**[6.3.1](#_Toc686524718)****[CdTe](#_Toc686524718)**[纳米结构零维](#_Toc686524718)**[/](#_Toc686524718)**[一维快速可逆转化](#_Toc686524718) 41

**[6.3.2](#_Toc686524719)** [分析条件优化](#_Toc686524719) 44

**[6.3.2.1](#_Toc686524720)****[CdTe](#_Toc686524720)**[纳米晶浓度的优化](#_Toc686524720) 44

**[6.3.2.2](#_Toc686524721)****[Eu(III)](#_Toc686524721)**[浓度的优化](#_Toc686524721) 44

**[6.3.2.3](#_Toc686524722)****[pH](#_Toc686524722)**[的优化](#_Toc686524722) 44

**[6.3.2.4](#_Toc686524723)** [反应时间的优化](#_Toc686524723) 44

**[6.3.2.5](#_Toc686524724)** [干扰和选择性实验](#_Toc686524724) 45

**[6.3.2.6](#_Toc686524725)** [分析性能](#_Toc686524725) 50

[6.4 结论](#_Toc686524726) 51

[参考文献](#_Toc686524727) 51

[工作总结与展望](#_Toc686524728) 54

[博士研究生期间发表的论文](#_Toc686524729) 54

摘 要

近十几年来，无机发光纳米材料因其独特的性能受到了广泛关注。由于量子限域的差别，相同组成的零维与一维发光材料二者的诸多光物理性质有着显著的不同。某些一维纳米棒显示出高度的各相异性，而零维粒子的偏振度则相对小很多。那么如何实现纳米材料零维与一维之间的转化呢？本论文以纳米材料维度转化的文献报道为基础，系统研究分析物诱导的CdTe纳米结构零维/一维之间的快速可逆转换的条件与规律，并根据零维与一维纳米材料间明显的光物理性质差异，基于二者间现场转换构建免标记荧光偏振传感系统。论文共分为六章，具体内容如下：

第一章，引言。首先简单介绍了纳米材料的性质和应用。然后对零维量子点和一维纳米材料的概念、性质、制备方法及应用进行综述。接下来阐述了纳米材料零维/一维间的转化和荧光偏振传感理论及应用进展。最后，提出论文设想。第二章，在文献基础上略作修改，合成水溶性零维CdTe纳米晶和一维CdTe

纳米棒，并对其进行相关表征。

第三章，深入研究稀土金属Eu(III)离子刻蚀一维CdTe纳米棒成为零维CdTe纳米粒子的实验现象，结合热力学的观点，并通过对比实验探索一维CdTe纳米棒转化成零维CdTe纳米粒子的作用机理。

第四章，在掌控一维CdTe纳米棒转化成零维CdTe纳米粒子实验条件的前提下，根据转化过程中引发的荧光偏振信号的明显改变，构建直接荧光偏振检测单一稀土金属Eu(III)离子的传感体系。

第五章，深入研究稀土金属Eu(III)离子诱导的零维CdTe纳米晶转化成高结晶度一维CdTe纳米棒的实验现象及转化的中间细节；对零维/一维转化条件和转化机理、Eu(III)离子的作用、纳米棒晶型的特殊性等进行细致的探索。

第六章，以Eu(III)离子诱导所得的一维CdTe纳米棒作为起点，根据焦磷酸盐(PPi)引起此诱导的一维CdTe纳米棒解聚的实验事实，基于解聚过程中伴随的荧光偏振信号的明显改变提出直接荧光偏振传感小分子(PPi)的新方法。

最后对本论文工作进行总结并提出下一步工作的研究思路。

**关键词：**CdTe 纳米材料； 零维/一维快速转化； 荧光偏振传感； Eu(III) 离子； PPi

I

**Abstract**

In recent years, inorganic luminescent nano-materials, due to their unique performance, have been received the widespread attention. Because of difference in the quantum confined effect, zero-dimensional (0D) and one-dimensional (1D) luminescence materials with the same composition have different optics and physics properties. Specifically, some 1D nanorods (NRs) show a large extent of polarization, 0D nanoparticles (NPs) show much smaller extents of polarization. Nevertheless, how to realize the transformation between 0D and 1D nano-materialsInthisdissertation, basedontheliteraturesaboutdimensiontransformationofnano-materials, theconditionsandrulesabout0D/1DfasttransformationofCdTenanostructureshavebeensystematicallyinvestigated, andin-situlabel-freefluorescencepolarization(FP) sensingsystemshavebeenconstructedbasedonsignificantdifferenceinfluorescencepropertiesof0D/1Dnano-materials. Dissertationisdividedintosixchapters, thespecificcontentisasfollows:

In chapter 1, first, the properties and applications of nano-materials were introduced concisely. Then, the concepts, natures, synthetic methods and applications of 0D quantum dots and 1D nano-materials were summarized. Next, 0D/1D transformation of nano-materials and FP sensing theory with application progress were elaborated. Finally, the ideas of dissertation were presented.

In chapter 2, based on the literature with slight modification, water-solution 0D CdTe nanocrystals (NCs) and 1D CdTe NRs were synthesized and characterized.

In chapter 3, the experimental phenomena, about the transformation from 1D CdTe NRs to 0D CdTe NPs etched by Eu(III) ions, were studied deeply. The reaction mechanism of 1D CdTe NRs to 0D CdTe NPs was explored by contrast experiments and thermodynamic theory.

In chapter 4, a novel label-free FP sensing system for the determination of single rare earth metal Eu(III) ions was developed based on the changes of FP signals during the above transformation process under the premise of controlling transformation experimental conditions from 1D CdTe NRs into 0D CdTe NPs.

II

In chapter 5, the experimental phenomena and intermediate process, about the transformation from 0D CdTe NCs to 1D CdTe NRs with high crystallination induced by rare earth metal Eu(III) ions, were investigated particularly. The transformation conditions and mechanism, the role of Eu(III) ions and peculiarity of the crystalline structure of as-induced 1D CdTe NRs were explored in detail.

In chapter 6, a novel label-free FP method for the determination of pyrophosphate (PPi) was developed based on the FP signal changes resulted from fast transformation of Eu(III) -induced 1D CdTe NRs to 0D CdTe NCs triggered by addition of PPi.

Finally, the full text of dissertation were summarized and the follow-up research ideas were proposed.

**Keywords:** fluorescence polarization; CdTe nanocrystals; CdTe nanorods; Fast transformation; Eu(III); PPi

III

# 第一章 绪论

## **1.1** 纳米材料的简介

### **1.1.1** 纳米材料的概述

纳米科学与技术作为一个独立研究领域是在二十世纪八十年代末提出的，但其最初的设想却要追溯到半个多世纪以前。1959年，著名物理学家、诺贝尔奖获得者Richard Feynman1首次提出了对原子进行人工操控以及按照人的意志创造功能材料的伟大设想，预言纳米科技的出现。1990年在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科技会议，这标志着纳米技术正式诞生。从此，一个将微观基础理论研究与高新技术手段紧密结合起来的新型学科——纳米材料学正式诞生，并一举进入当今材料科学的前沿领域。经过几十年的发展，纳米科学与技术已经成为一个研究内容广泛、研究成果丰富、应用前景光明的炙热领域，为人类的生产生活乃至思维方式带来了巨大的影响。当今社会，无论是人类最普通的生活用品，还是生命科学和信息领域最高端的技术无不渗透着纳米科技的元素。这都意味着人们正在从组成物质的最基本的原子和分子出发，揭示物质各种宏观性质的起源，探索人工合成各种功能材料的方法，Feynman的设想也正在一步步的实现。

在纳米科技领域，纳米材料和技术是研究内容丰富且充满活力的科学分支之一。人们通常界定纳米材料的尺度范围在1~100 nm（介于宏观和微观世界之间），在三维空间中只要有一维在这个尺度范围就被称为纳米材料。纳米材料按维度分为零维、一维、二维这三大类，其中纳米颗粒、量子点属于零维纳米材料；纳米棒、纳米线、纳米管属于一维纳米材料；超晶格、超薄膜属于二维纳米材料。由于这些全新结构的材料具有独特的结构特征，使其在光学、电学、磁学、催化以及传感方面具有广阔的应用前景。

目前，纳米材料的研究方向主要包括以下几个方面：（1）制备方面，追求尺寸均一可控、制备方式多样化、批量合成，以期应用于实际工业生产；（2）结构和性质研究方面，重在探索微观规律，揭示纳米材料的生长机制；（3）纳米尺寸复合方面，该领域的热点是发展新型纳米复合材料；（4）充分利用纳米材料在光催化、光传感及光电转换方面的突出性能，以期在光、电器件方面展现诱人前景。

### **1.1.2** 纳米材料的性质

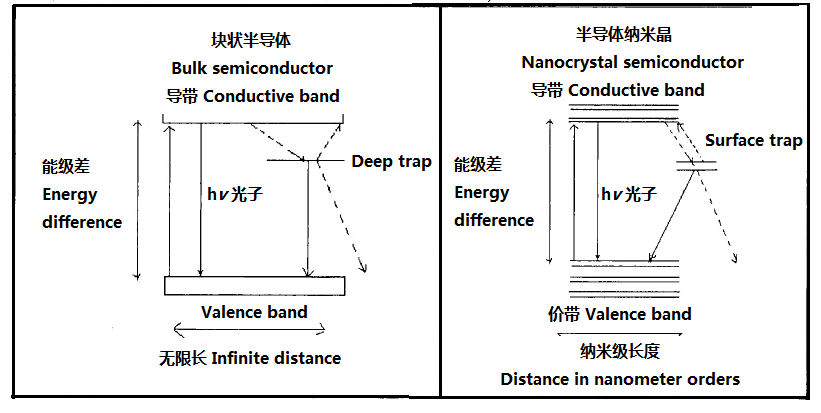
1

纳米材料在尺寸、比表面积以及形状等方面与一般材料有很大不同，其特殊的结构特征导致了尺寸限域并引起尺寸效应、表面效应以及量子限域效应，从而纳米体系具有不同于宏观体系和微观体系的低维物理性质，因此产生了纳米材料的特殊性质，并由此派生出量子点独特的发光特性2。

#### 1. 量子尺寸效应

大块材料的能带可以看作是连续的，而介于原子和大块材料之间的纳米材料的能带分裂为分立的能级。能级间的间距随颗粒尺寸的减小而增大，当粒子尺寸下降到一定值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变成离散能级的现象以及纳米半导体微粒存在不连续的最高占据分子轨道(HOMO)和最低空轨道

（LUMO）的能隙变宽现象称为量子尺寸效应(如图1.1) 3。当粒子尺寸小到可以使分裂的能级间隔大于热能、电场能、磁能和光子能量等特征能量时，则引起能级的改变、能隙的变宽，使粒子的发射能量增加，光学吸收向短波（蓝移）方向移动，直观上表现为材料颜色的不同4，同时呈现出一系列不同于宏观物体的反常特性。这一效应使得纳米粒子具有较高的特异催化性、光学非线性和光催化性质等。



**图1.1** 量子点光致发光原理图 3

**Fig.** **1.1** The photoluminescence principle of the quantum dots

#### 2. 表面效应

表面效应是指随着纳米粒子的粒径减小，大部分原子位于粒子的表面，粒子的比表面积随粒径减小而增大5。球形颗粒的表面积与半径的平方成正比，其体积与半径的立方成正比，故其比表面积（表面积/体积）与半径成反比。随着粒径的不断减小，比表面积不断增加，表面原子数目增加，引起表面能迅速增加以及表面电子自旋构象和电子能谱的改变。这主要是由于处于表面的原子数目较多，其晶场环境和结合能与内部原子的不同而引起的。由于表面原子周围缺少与之相结

2

合的原子，致使表面原子配位不足、不饱和键和悬键数目增多，使这些表面原子极不稳定，极易与其它原子结合。表面效应将引起纳米晶大的表面能和高的表面活性。由于表面原子较高的活性不但能够引起纳米粒子表面原子输运和构型的变化，同时也能引起表面电子自旋构象和电子能谱的改变。

#### 3. 小尺寸效应

当纳米粒子的尺寸与光波的波长、电子的德布罗意波长以及超导态的相干波长或透射深度等物理尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将会被破坏，光、电、磁、声、热力学等方面的性质均会随着粒子尺寸的减小而发生显著的变化，与大块体材料相比有明显的区别，称为小尺寸效应5a，6。对纳米颗粒来说，尺寸变小，比表面积则显著增加，从而使化学活性、磁性、内压、热阻、催化性能、光吸收及熔点等，与普通粒子比较发生很大的变化，并产生一系列奇特的性质。例如，金属纳米颗粒对光吸收显著增强，并伴随吸收峰的等离子共振频移现象；小尺寸纳米颗粒的磁性与大块材料的磁性存在明显的区别，由磁有序态向磁无序态转变，由超导相向正常相转变等等。

#### 4. 宏观量子隧道效应

电子具有波粒二象性。微观粒子具有的贯穿势垒的能力，称之为隧道效应7。也就是说，当微观粒子的总能量低于势垒高度时，该粒子仍然能够贯穿这一势垒。近些年，人们发现一些宏观量，比如微小颗粒的磁化强度，量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应，称之为宏观量子隧道效应(Macroscopic Quantum Tunneling, MQT)。宏观量子隧道效应的研究，无论对于基础研究还是实际应用都具有重要的意义，它对磁带、磁盘进行信息贮存的时间极限具有限定作用。

以上四种效应是纳米粒子的基本特性，这些效应使得纳米粒子呈现出许多奇特的物理性质和化学性质。

### **1.1.3** 纳米材料的应用

#### 1. 纳米材料在生物化学方面的应用

1997年以来，随着量子点合成技术的不断提高，量子点越来越有可能应用于生物学领域。最早提出将荧光量子点用作生物标记物质这一思想的人，是美国加州伯克利大学的Alivisatos小组8和印第安纳大学的Nie小组9.1998年他们同时首次在《Science》期刊上发表了相应的研究结果，他们的研究结果均显示出

3

荧光量子点作为一种新型的生物标记物质，完全可以取代传统有机染料试剂，并且其优良的荧光性能必将为生物标记技术研究带来新的突破，并且由此拉开荧光量子点在生物技术研究领域的序幕。与传统有机染料相比，量子点的确具有多种优势。例如：无机微晶体能够承受多次、频繁的激发和发射，而有机分子无法承受，并导致分解。持久的稳定性能可以允许研究人员较长时间地观察细胞和组织，并能够轻而易举地实现对界面的修饰连接。量子点最大的优点就是具有丰富可调的发射颜色。而生物系统的复杂性则常常需要同时观察几种组分，若使用有机染料进行染色，则需要用不同波长的激发光；然而量子点不存在这种问题，我们可以通过使用大小不同（具有不同的发射颜色）的纳米晶体标记不同生物分子来解决，这时只需要使用单一一种光源就可以即时监控不同的颗粒。正是由于量子点具有这些特殊的光学性质，使其在分子生物学、细胞生物学、生物化学、蛋白质组学、药物筛选、基因组学、生物大分子相互作用等研究领域具有极好的应用前景。

#### 2. 纳米材料在荧光传感中的应用

因为量子点发光性能容易受其表面态的影响，因此一旦量子点的表面与分析

Zhi ku quan 20150721

物之间发生物理或化学反应，必将导致核电子/空穴结合效率的改变，从而引起

其发射光谱变化。基于此原理，我们可以建立量子点作为探针的光学传感器。在众多的传感器中，Cd基光学传感器已广泛应用于离子或者小分子的测定。值得注意的是，随着过量Cd离子的加入，CdS量子点的表面将发生钝化现象。这是因为过量的Cd离子会在量子点表面形成一层Cd(OH) 2，而Cd(OH) 2的带隙比CdS的宽，因此其量子产率明显提高10。同样，Zn2+离子和Mn2+离子的加入可以改善

ZnS和CdS溶胶的发光性能。这种效应的产生源于加入的这些离子钝化了量子点的表面，使量子点表面态被填充或者更加靠近带边11。也正是基于量子点这一性质发展了量子点探针金属离子传感器。此外，加入一些分析物可以猝灭量子点的荧光，使量子点具有更广的应用范围。Rosenzweig12小组发现：以1-巯基甘油为稳定剂的CdS量子点与Zn2+离子作用后，发生了荧光增强现象；而与Cu2+离子作用后，出现荧光猝灭现象。基于上述荧光强度信号的改变，该小组首次将量子点成功应用于传感这两种离子。Kerim等人13设计了一段由5个氨基酸序列构成的五肽，并以此五肽作为合成CdS量子点的稳定剂，根据量子点的荧光猝灭

4

或者增强现象分别测定Cu2+离子和Ag+离子。

除了金属阳离子传感器外，量子点还被用于阴离子传感器。Lakowicz14等使用多磷酸盐作为稳定剂制备了CdS量子点，其荧光效率和荧光寿命都优于传统的荧光素，且其荧光强度不受溶解氧的影响。当向其中加入I-离子时，该量子点的荧光强度发生巨大的衰减，从而实现了溶液中I-离子的实时检测。Liang等人

15 成功地应用量子点猝灭法测定药物安体舒通，并考察了辅药成分EDTA、

CaSO4、纤维素、葡萄糖、淀粉、蔗糖、梨酸醇、甘露醇对测定的影响，发现这些药片中的辅药成分几乎不引起量子点的荧光强度变化，说明该方法测定安体舒通具有很好地选择性。Ji等16用2-巯基乙醇和有机磷水解酶处理CdSe/ZnS量子点，水相中测定磷酸二乙基对硝基苯基酯。这些均为量子点作为荧光传感器奠定了坚实的基础；同时，也说明量子点的应用范围已经越来越广泛了。

#### 3. 纳米材料在LED中的应用

纳米材料用于LED方面，主要是利用发光位置可以通过尺寸调节，较窄的发射谱峰，高的发光效率，以及良好的发光稳定性的优点。Colvin等人17第一次使用CdSe半导体纳米晶制备发光二极管。在应用半导体纳米晶进行发光研究时，

Zhi ku quan 20150721

因为表面有机包覆剂的不稳定性，导致发光性能也不稳定，因此通过在半导体纳

米晶的表面包裹无机壳层（通常采用CdS、ZnS等宽带隙半导体材料），形成核壳结构纳米晶的方法来解决这个问题。这一操作提高了内部核半导体纳米晶的发光效率及发光稳定性，使其能够更好地用于LED的构建18。半导体纳米晶用于发光二极管的结构示意图如图1.2所示19。其中，电子传输层和空穴传输层用来注入载流子，载流子是在半导体纳米晶内部复合发光。



**图1.2** 半导体纳米晶发光二级管原理图19

**Fig.** **1.2** Principle of semiconductor nanocrystals LED19

5

目前，纳米晶在LED方面的应用主要包括两种方法，一是把纳米晶作为发光器件中的电致发光活性层，在外电路作用下纳米晶会发出各种颜色的光，将三基色结合在一起还可以发出白光20。二是利用下转换的方法(down conversion)，即在紫光或蓝光LED外面涂抹纳米晶薄膜，通过紫光或蓝光LED对纳米晶薄膜进行照射，使其整体发出白光21。半导体纳米晶用于发光二极管，目前工作主要集中在两个方面，一是优化电子传输层和空穴传输层；二是开发发光效率高并且发光稳定性良好的绿色环保半导体纳米晶。除此之外，半导体纳米晶在太阳能电池方面的应用也开始起步，主要包括有机无机复合太阳能电池22，全无机纳米晶太阳能电池23，以及染料敏化的纳米晶太阳能电池24。

## **1.2** 零维量子点的简介

### **1.2.1** 量子点的概念

量子点(quantum dots, QDs)又称作半导体纳米微晶体，是一种三维团簇，它是由一定数目的原子组成，其物理、化学性能稳定，尺寸在纳米量级的纳米晶粒。这种微体系的物理行为，如光、电性质等与原子的物理行为相似，因此又被称为

“人造原子”。量子点通常是球形或类球形，是纳米尺寸的原子和分子的集合体，

Zhi ku quan 20150721

粒径范围是1～10 nm25。量子点的光吸收和光发射特性严格受尺寸大小的控制。

晶体颗粒越小，其比表面积就越大，那么分布在表面的原子数目就会越多，当颗粒度在一到几个纳米范围时，其表面原子数可以达到原子总数的50%左右26；然而表面光激发的正电子或者负电子受到钝化，表面的束缚作用就会越大，其表面束缚能也就会越高，所吸收的光能也会越高，将产生量子尺寸效应27，导致其吸收谱带蓝移，荧光发射峰也发生蓝移28。量子点可以由一种半导体材料组成，如可以由II-VI族元素（如CdS、CdTe、CdSe、ZnSe等）和III-V族元素（如InP、InAs等）组成；也可以由两种或两种以上的半导体材料组成核壳结构的纳米粒子。

### **1.2.2** 量子点的性质

由于量子点存在量子限域效应，因而具有既不同于体相材料又有别于一般分子的独特的光学和电子学特性，因此，量子点成了广大科学工作者共同关注的焦点4-5, 29。作为荧光探针，量子点的荧光特性比传统荧光染料具有明显的优越性8。表现在量子点的发射谱峰窄且分布对称，而激发光谱宽且分布连续。作为多分子体系，其荧光效率远高于单个分子。量子点的荧光发射波长可以通过改变其尺寸

6

大小加以调节，不同尺寸的半导体量子点被单一波长的光激发能发出不同颜色的荧光，从而能够实现同时检测。

荧光量子点的优点归纳如：

（1）量子点的发射波长可以通过尺寸和组成进行调控，因而可以获得多种可以分辨的颜色。大小均匀的量子点发射谱峰为对称的高斯分布30；

（2）不同发射波长的量子点可以用同一波长的光激发，而不同染料分子荧光探针则需要多个激发波长；

（3）量子点的发射光谱窄，发光效率高。和罗丹明6G 相比，其荧光强度是它的

20倍，稳定性为它的100倍，而谱线宽度只有它的三分之一；

（4）修饰后的量子点有很好的生物相容性；

（5）量子点荧光寿命长、抗光漂白能力强。

由于量子点具有窄发射、宽激发和发光性质稳定等独特的光学特性，使其广泛应用于各种科学领域。目前，量子点已成为一种理想的荧光探针材料，且广泛应用于生物学和环境科学领域的超灵敏、多组分和多色检测31。Klarreich32全面阐述了量子点在生物学研究中的重要性，他认为量子点是一类对生物化学、细胞

Zhi ku quan 20150721

生物学、分子生物学以及医学研究和发展极其重要的探针材料，对于应用生命科

学研究具有巨大的潜力。

### **1.2.3** 量子点的制备

近年来，量子点的制备技术取得了很大的进展，量子点的合成方法也得到了较大的改进，出现了许多新的合成方法。量子点制备方法主要有反相微胶束法、有机相合成法和水相合成法三种。

#### 1. 反相微胶束法

反相微胶束法可制得单分散性较好的半导体量子点。该法是将Cd、Zn等金属元素前驱体的微乳液和含硫族元素的前驱体微乳液混合在一起，通过胶束的尺寸控制量子点尺寸。反相胶束的粒径大小可以通过两亲性分子和水的比率决定，且此比率是可调的。量子点的尺寸依赖于胶束的尺寸，而胶束的尺寸大小是均匀的，因此量子点的尺寸必定是相对均匀的。1986年，P. Llanos等人33用反相微胶束法就制备出了分散均匀、尺寸可控的CdS量子点；M. L. Steigerwald 课题组

34继续发展了该方法，制备出CdSe量子点溶胶，该溶胶在室温下可以稳定存在

7

数月。该方法还具有另一个重要的优点是可以赋予量子点所期望的形状35。

#### 2. 有机相合成法

Bawendi课题组36以氧化三辛基膦（TOPO）作为有机溶剂，在剧烈搅拌下，将甲基镉(CH3) 2Cd和三辛基磷硒（TOPSe）迅速注射到350℃的TOPO中。此时会产生大量CdSe纳米颗粒。为了阻止继续成核，将温度迅速降低至240℃，然后再将温度升高到260-280℃使核缓慢生长到所需尺寸。Peng等37通过进一步优化工艺条件，将两组体积不同，相同配比的(CH3) 2Cd、Se、TOP的混合溶液先后快速注入到高温的TOPO中，得到了棒状CdSe量子点，从而实现了对量子点纳米晶粒形状的控制。这种方法的缺点是量子点易受杂质和晶格缺陷的影响，因此量子产率较低。

#### 3.水相合成法

量子点在荧光标记等生物学研究领域有着重要的应用，其要求必须是水溶性量子点。所以，改善量子点水溶性必将成为一个活跃的研究领域。一般水溶性量子点采取直接在水相中合成的方法，而用于生物研究领域的量子点不仅要求在水中的分散性好，而且表面稳定剂还必须含有-COOH，-NH2等功能团，所以稳定

Zhi ku quan 20150721

剂的选择至关重要。作为稳定剂的水溶性巯基化合物，包括短链巯基酸类38，巯

基丙氨酸39，短链巯基醇类40 等等。

水相中合成量子点的优势是操作简便、成本低、重复性好、表面电荷和表面性质可控，易引入各种官能团，所以水相合成方法已成为当今研究的热点41。稳定剂对量子点稳定性及功能化起着非常重要的作用，特别是当水溶性量子点作为荧光标记物时，稳定剂的选择显得更加重要42。另外，水相合成法还具有安全、反应条件温和等优点，这是有机合成方法所无法比拟的。

II-VI族量子点的其它合成方法还有模板合成法，是目前材料研究领域最具吸引力的方法之一43。主要包括两种类型的模板：硬模板和软模板。其中硬模板包括介孔聚合物板、无机介孔材料和碳纳米管等；而软模板是指生物模型系统表面活性剂的组装体，例如LB膜、单层膜、液晶等。以尺寸和结构合适的模板为主体，在主体中生成作为客体的纳米粒子，以期获得期望的粒径分布窄、粒径大小可控、易掺杂和易控制反应的超分子纳米粒子。

## **1.3** 一维纳米材料的简介

8

### **1.3.1** 一维纳米材料的概念

一般纳米棒是指长径比较小、纵向形态较直的一维圆柱状（截面或者为多角状）实心纳米材料；相同之处就是，纳米线也是一维实心纳米材料，但长径比较大，形貌可以是直的也可以是弯曲的。目前，对于纳米棒与纳米线之间的界定并无统一标准。按照组成成分，主要有单质、氧化物、氮化物、硫化物和三元化合物纳米棒/纳米线等。

1991年，自日本NEC公司44发现纳米碳管以来，一维纳米材料在基础物理学研究领域以及光电技术应用方面的重要性，立刻引起了科学家们的极大关注。一维纳米材料是电子输运和力学参数尺寸与维度依赖研究的理想体系模型，同时作为纳米连接以及功能组元在纳米电子、光学器件研究领域发挥着核心作用。一维纳米材料有着诸多独特的性质，如高的力学韧性45，高发光效率46，强热电性能47以及低激光发射阈值48。

### **1.3.2** 一维纳米材料的制备

自上个世纪90年代lijima等人发现碳纳米管44之后，其他一维纳米材料的制备和表征也激起了众多科学研究人员的极大兴趣。然而，如何成功地制备具有

Zhi ku quan 20150721

特定维度、生长定向、尺寸和形貌可调控的材料一直是困扰材料科学研究工作者

的关键问题。迄今为止，人们已经通过控制不同的反应条件和晶体生长环境发展了数种制备一维材料的新方法，其中主要包括：物理凝聚法、物理粉碎法、化学沉淀法、溶胶一凝胶法、化学气相沉淀法、微乳液法、水热/溶剂热法和金属有机化合物热解法。

#### 1. 真空冷凝法49

所谓真空冷凝法是指利用真空蒸发、高频感应和加热等手段使原料发生气化或形成等离子体，之后骤冷，由于凝结作用原料将形成纳米微粒，可以通过调节反应过程中的真空度、温度等实验条件来控制材料的尺寸。该方法具有产物纯度高、结晶度高、粒径可控的特点，但对反应设备和技术要求较高。

#### 2. 物理粉碎法

物理粉碎法具体包含下列几种粉碎法：①低温粉碎法50，通常制备一些脆性材料，如SiC等，可以在较低的液氮温度下进行粉碎，从而制备出纳米尺度的材料；②超声波粉碎法51, 2010年中国工程物理研究院刘兰等人52，采用超音速气

9

流粉碎技术低温固相合成出NiO纳米前驱体，然后在NaCI熔盐介质中，650-900℃温度下对前驱体进行焙烧，最终生长出NiO纳米棒；③机械合金法(MA)，机械合金法是在1970年美国INCO公司的Benjamin制备镍的氧化物弥散强化合金纳米材料时发明的一种新工艺。该方法的工艺流程简单，能够制备出常规方法难以得到的高熔点金属或者合金纳米材料，存在的缺点是易引入杂质，且分布不均匀；④机械球磨法，该法是在1988年日本学者Shingu等人53首先提出的，采用该方法成功制得了铝铁合金纳米材料。采用球磨法，若条件控制适当的话，既可以得到单质，还可以得到合金，甚至可以得到复合材料。

#### 3、 气相法

(1)气-液-固(Vapor-Liquid-Solid, VLS)生长

VLS生长法是目前公认的、比较成熟的通过气相反应制备纳米线的方法。该法是1964年Wagner和Elli54在研究Si晶须的生长过程中首次提出来的。2000年，Lieber's课题组55以金作为催化剂在700℃-1000℃温度下合成了CdS、ZnS纳米线，这为半导体纳米材料的成功合成奠定了重要基础。典型的生长过程如图

## 1.3 所示。在较低温度的下，固体衬底上的催化剂与体系中其他组分一起形成低

Zhi ku quan 20150721

共熔的合金液滴，该界面不断容纳气相反应物分子，一旦反应物达到过饱和状态，

将会析出形成晶核，或者异相成核。随着界面层不断吸纳气相反应物分子和晶核的进一步结晶，将推动固-液界面的移动和纳米线的生长。由于此生长机理有利于晶体各向异性的生长，使其在某一个方向择优生长，进而得到高度有序、排列整齐的一维纳米材料。



**图1.3** VLS生长机制

**Fig.** **1.3** Growth mechanism of VLS

(2)气-固(Vapor-Solid, VS)生长

10

VS生长也是一种经典的生长方法。通常用此生长机制解释无催化剂存在下的晶须生长，现在也被用于一维纳米线的合成。该方法一般分为两步：一是通过蒸发、化学还原等方法获得原料的蒸气；二是传输蒸气至低温区，在此过程中，一维纳米材料在固体衬底上进行生长。

与VLS生长机制的共同之处是都要形成蒸气，但是，VS生长机制不需要金属催化剂，这是VS与VLS两种机制最重要的区别。

Wang. Z. L.56等人通过直接蒸发高纯度的SnO2、ZnO、CdO、In2O3以及Ga2O3粉末，分别得到了相应的一维带状纳米材料。2003年C. Ma等人57通过直接蒸发 ZnS 粉末，制备出纤锌矿结构的 ZnS 纳米带。4、液相法

（1）溶液-液相-固相(Solution-Liquid-Solid, SLS)法

该法的机制与VLS方法的机理很类似，仅有的不同在于，VLS生长过程中原材料是由气相提供的，而SLS法生长过程中原材料则是溶液。一般来说，该方法常用低熔点金属（如In、Bi或Sn等）作为助溶剂，相当于VLS生长机制中的催化剂，示意图如下(图1.4)。Buhro 等人58 利用SLS 生长机制，在低温下

Zhi ku quan 20150721

（165-203℃）合成了Ⅲ-Ⅴ族半导体纳米线(InP, GaP, InAs, GaAs)。



**图1.4** 溶液-液相-固相(SLS)法生长机理示意图

**Fig.** **1.4** Growth mechanism of SLS

（2）水热合成(Hydrothermal Synthesis)法

水热合成化学是研究在高温和密闭或高压条件下，物质在溶液中的行为与规律的分支学科。一般是以水作为反应介质，在设定的温度(100~1000℃)和压力(10~100 MPa)条件下进行化学合成59。水热法具有以下优点：①纳米材料是在较低的热应力下进行生长的，其位错密度远远低于在高温熔体中生长得到的纳米晶

11

的位错密度；②反应温度相对较低，这有利于获得低温同质异构体；③密闭系统容易控制反应气氛（氧化或还原反应条件），制备出其他方法难以得到的物质或物相；④体系内存在快速的对流和溶质扩散，故水热产物生长速率较快。

5. 沉淀法60

沉淀法主要包括沉淀转化法、共均匀沉淀法、直接沉淀法及多元醇为介质的沉淀法等。这些方法的共同点是把沉淀剂加入到盐溶液中反应后，再将沉淀进行热处理得到一维纳米材料。其特点是简单易行，但材料尺寸不均匀，纯度不高，该法适用于制备一维氧化物材料。

6．模板法

模板法是选用具有特定结构特征的物质作为模板，引导纳米材料的生长和组装，从而模板的结构被复制到产物中的方法。模板法是另一类具有代表性的一维纳米材料的合成方法，具有方便、通用的特点。理论上，利用该种方法可以制备出任意组成的一维纳米结构材料。

模板主要包括硬模板和软模板。软模板61主要有高分子的自组织结构和生物大分子以及由两亲分子形成的各种有序聚合物，如液晶、自组装膜、胶团等。而硬模板法62，顾名思义，是与软模板相比，具有相对刚性的结构，具体有常用的阳极氧化铝模板63、中孔材料64、碳纳米管65、金属模板66等。因此具有较高的稳定性和良好的空间限域作用，同时该法制备的纳米材料形貌变化较小。

### **1.3.3** 一维纳米材料的性质及应用

与相应的零维纳米材料相比，一维纳米材料因其二维空间量子限域效应的不同，而显示出一些独特的性能，如非线性光学性能、良好的光电性能、光致发光性能以及单电子效应等。2000年，彭笑刚课题组在Nature上首次报道了一维半导体CdSe纳米棒的光学特性；与零维半导体纳米晶相比，一维纳米结构具有更大的斯托克斯位移。同时，纳米棒在聚乙烯-丁烯上出现了极化发射现象，这为一维半导体纳米材料用于生物标记及确定标记材料取向上奠定了理论基础和实验基础37, 67.2002年，唐志勇课题组68在science上报道零维CdTe纳米粒子通过部分去除表面活性剂自组装成一维CdTe纳米线，由于量子限域的下降，其发射谱峰红移20 nm。2007年，Alivisatos69合成了具有生物兼容性的半导体纳米棒，表面进行硅烷化后变得无毒，可以用于荧光生物标记物。

12

一维纳米材料与零维纳米材料相比，具有更多与受体分子结合的位点，而且通过修饰，不仅能增强结合的牢固程度，还可以大大提高选择性和灵敏度。同时实现与客体的多点、阵列结合，这对于多点识别具有重要的应用价值。因此，一维半导体纳米光学探针的合成具有非常重要的理论价值和实际应用价值。同时，与零维纳米材料相比，一维纳米材料长径比较大，根据荧光偏振的原理，其偏振度值较大。如：Lieber等人70就报道了用Au催化生长的InP纳米线，其平行和垂直方向偏振光强度呈现明显的各向异性。平行偏振荧光强度是垂直方向强度的20-50倍。

近几年，一维纳米材料性能的研究主要集中在电子传输行为、力学机械性能、光学特性等物理性质以及尺寸和维度效应方面。这些性能及效应将在构筑纳米光电子器件等功能性元件和集成线路的进程中充当重要的角色。一维纳米材料可作为扫描隧道显微镜的针尖、微电子学方面的微型钻头、纳米器件、光导纤维、复合材料增强剂、纳米激光器、纳米级的单电子量子计算机的存储元件、灵敏的气敏元件等。这些都是极具研究价值和广阔应用前景的领域。2001年，杨培东课题组48利用ZnO纳米线阵列，成功制得了世界上最小的激光器——纳米激光器。同年Lieber课题组利用Si71和InP46纳米线成功组成了各种类型的功能性纳米光电子器件；Lieber和Dekker等人72分别利用碳纳米管和GaN纳米线组装电路，实现数字逻辑运算，在逻辑线路的实际应用方面，取得了突破性的进展。目前，一维纳米材料的光电探测器件已经研制成功，例如：CdS 纳米带光电导器件73，

ZnO74、GaN75纳米线紫外探测器，碳纳米管红外探测器76等等。

到目前为止，对于零维和二维的纳米材料研究较多，对其制备方法及应用研究已取得了明显进展。但是对一维纳米材料的制备和应用研究还需要进一步深入。目前有关一维纳米材料的热点研究主要集中在以下几个方面：

#### 1. 制备技术及特性研究

随着科学技术水平的发展，元件的微型化、集成化、智能化、高存储密度和超快传输等要求需要材料的尺寸越来越小，这些对纳米材料的研究提出了更高的要求。一维纳米材料的制备，当前已成为纳米材料的研究热点和前沿领域。一维纳米材料大规模制备的关键技术在于如何掌控产品的纯度、均匀分散性、稳定性，以及如何按照人们的意愿可控生长，如有序纳米阵列的合成，纳米单元的有序排

13

列与分散等。

#### 2. 单根纳米结构的性能测试和调制

对于单根纳米结构性能的测试和调制，与实现微结构的特征表征与性能开发相互关联。大量的或大面积的纳米材料的性能与单根纳米结构单元的性能存在很大的差别，有时甚至是截然不同的。目前研究工作者通常测试和研究的是大量纳米材料的集合性能，这样单根纳米结构单元的特殊性能可能被集体效应所掩盖，或者有些性能可能被一些杂质或存在缺陷的纳米结构单元间的相互作用而抵消。因此，测量单根纳米结构单元的性能并研究它们之间的相互作用对其性能的影响是未来的一个重要研究领域。近年来，许多科研人员在单一纳米结构单元性能测试方面做了一些探索性工作，并获得了一些重要得研究成果。例如美国佐治亚理工学院的Z. L. Wang教授利用原位透射电子显微镜测量了单根碳纳米管的力学强度和电致场发射效应；之后他们又在改装后的原子力显微镜试样台上测量了无缺陷的单根多壁碳纳米管的电学性能，惊奇地发现电导的量子化台阶77。

#### 3. 纳米元器件组装

纳米科技的最终目标就是按照人们的设计意愿，以原子、分子作为起点，制备具有特殊功能的元器件。所谓人工组装纳米元器件就是按照人们的意愿，利用化学或物理的方法，将纳米尺度的物质结构单元组装排列。近几年来，科研工作者在纳米器件方面做了很多的工作，也取得了阶段性研究成果。2001年Lieber研究小组利用LnP纳米线成功组装了各种类型的功能性纳米元器件；并利用半导体纳米线组成了逻辑门电路46, 71, 72c, 78。

## **1.4** 零维**/**一维纳米材料的转化

零维纳米结构材料属于低维纳米结构材料体系的重要成员，同时它也是构筑低维纳米结构材料的基础，对纳米材料学的发展起着举足轻重的作用。零维纳米结构材料的诸多优异物理性能和结构特征，使其在新兴电子学和生物学研究领域应用前景广泛。纳米颗粒的小尺寸效应引起光吸收的显著增加，大幅度改善了涂料及化妆品的性能，对人们的生活和健康具有十分重要的实际价值。例如高密度纳米孪晶金属铜比传统粗晶粒铜的拉伸强度强10倍以上，同时保持了金属铜的导电性能79。在小尺寸下铁磁性向超顺磁性的转变，表明作为磁存储介质的磁粉颗粒尺寸不能无限地减小80。

14

量子点作为荧光标记物是纳米生物学研究发展的起初阶段。到目前为止，基于零维纳米结构材料发展的纳米生物学研究主要包括五大方向81。如图1.5所示，即：标记、示踪、检测、诊断和治疗。



**图1.5** 基于零维纳米结构体系发展的五大纳米生物学领域81

**Fig.** **1.5** Five nanobiology fields based on 0D nanostructures

标记和示踪都是生物体系研究中的定位手段。标记是指量子点的荧光标记。示踪主要应用在超顺磁性纳米颗粒的MRI成像技术中82，此种方法比量子点荧光标记法更精确，探测深度更大，是跟踪活体新陈代谢过程的重要手段。检测是探测生物体微化学环境的重要手段。零维纳米结构材料对生物小分子、蛋白、酶或DNA的检测，一般借助于贵金属纳米颗粒的表面等离子耦合共振光谱83或者是量子点的荧光光谱84。诊断和治疗是零维纳米结构体系在临床医学应用的体现。基于零维纳米材料体系开展的疾病治疗研究，是借助纳米颗粒的可控致毒机制，目前的工作仅限于磁性纳米颗粒85和金属纳米颗粒86。

零维纳米结构材料因为三个维度受限而具有诸多优越的性能，但零维纳米结构材料因为组分和结构的单一性，使其不能集多种功能于一身，在纳米生物学研究领域中的应用也受到很大限制。所以，发展高级结构纳米材料体系，开发具备多种功能的纳米结构材料，是未来低维纳米结构体系深度研究的焦点。

维度是区分和归类纳米结构材料的重要指标之一，不同维度的纳米结构材料之间是很难逾越的。但是，从低维到多维的转化过程中，也存在着很大的关联和

15

途径。前面已经提到，2002年唐志勇课题组在science上报道通过部分去除CdTe零维纳米晶表面的稳定剂，使得纳米粒子间的静电排斥作用减弱，放置几天后纳米晶自组装成高结晶度的纳米线（图1.6），其物理性质也相应的发生了特异性的转变。这一发现使我们认识到不同维度的纳米材料间并不是不可逾越的，而是相互关联的。对于不同维度纳米结构材料之间的关联和互动的认识有助于我们从更高层面分析纳米材料体系的规则和真谛。



**图1.6** CdTe纳米线的HRTEM照片68

**Fig.** **1.6** HRTEM image of CdTe nanowires

### **1.4.1** 零维纳米结构向一维纳米结构的转化

纳米结构从零维到一维转化的实现不仅能够带动纳米结构制备方法论的发展，而且能为纳米材料的深度研究应用提供更多的优越产品。比如，纳米颗粒链能形成新的带宽材料87、链状的纳米光纤88、高密度磁记录材料89以及高效的小分子90等等。一维链状金属颗粒在其相邻距离足够近时，因存在等离子共振光谱耦合现象而产生独特的连贯性光学特性91。例如，一维纳米颗粒链作为等离子波导传输可以克服光波传输的衍射极限92。

目前，纳米材料从零维到一维结构的构造方法主要有表面刻蚀法93、液相模板组装法94、胶束转移法95、自发聚集法96、电偶极相互作用法68和磁偶极相互作用法97。由于自组装法具有简单、灵活及低成本的优点，现已成为纳米化学和纳米技术中重要的制备方法之一98。Rogach等报道99标准生理磷酸盐缓冲溶液能够降低纳米粒子间的静电排斥作用，可以加速零维纳米晶向一维纳米线的转化过程（图1.7）。

16



**图1.7** (a-d)红光和(e, f)绿光CdTe纳米晶自组装的纳米线共聚焦显微镜照片99 **Fig. 1.7** Confocal microscopy images of nanowires self-assembled from red- (a-d) and green-emitting (e, f) CdTe NCs.

2010年，George Thomas和他的合作者100报道向CdTe纳米粒子水溶液中加

入高浓度水合肼(2.0 M)，通过水合肼与纳米粒子表面的相互作用部分去除了稳定剂，减小了纳米粒子间的静电排斥作用，致使纳米粒子发生聚集，之后在偶极-偶极相互作用下自组装成高结晶度的CdTe纳米棒(图1.8)。Zhang等101报道在结构类似于巯基乙酸的配体存在下，低温储存前驱体的稀溶液，同样可以得到一维

CdTe纳米棒（图1.9）。



17

**图1.8** (A) CdTe纳米粒子的TEM照片；(B) CdTe纳米线的TEM照片100

**Fig. 1.8** (A) TEM image of CdTe nanoparticles; (B) TEM image of CdTe nanowires.



**图1.9** (a, b)一维CdTe纳米棒的TEM和HRTEM镜照片；(c)一维CdTe纳米棒的吸收光谱和光学照片101a

**Fig. 1.9** (a) TEM image and (b) HRTEM image of 1D CdTe nanocrystals obtained by 8 h storage of 2.4 mM precursor solutions in the simultaneous presence of TGA and TG at 80°C. Their SAED pattern is shown in the inset of part a; (c) Corresponding UV-vis absorption spectrum and optical photograph.

### **1.4.2** 一维纳米结构向零维纳米结构的转化

由于对机理认识十分困难，因此对于纳米材料维度变化的研究进展比较缓慢。但是，纳米材料维度变化的实现对于器件智能化及器件敏感化有着重要的作用，因此引起了各领域学者的广泛兴趣。从高维度到低维度的转变通常可以借助于自身瓦解，驱动力具体为腐蚀和应力等。

目前，纳米材料从一维到零维的转化主要依赖刻蚀机理实现，即采用化学或物理方法选择性地从纳米材料表面去除多余的材料，进而实现纳米材料一维到零维的转化。2006年，Tsung等报道用中等强度的氧化剂O2连续选择性刻蚀Au纳米棒的方法（图1.10）。这种方法有望用来制备任何长度、均匀尺寸的纳米棒。另外，观察到的各向异性氧化行为为Au纳米棒生长机理的研究提供了一些线索

102.2011年，Sun课题组103利用金纳米粒子和SCN-体系，通过Cu2+离子的存在与否实现对H2O2的比色法传感。当Cu2+离子存在的条件下，Cu2+离子与NH3形成Cu(NH3) 6，而Cu(NH3) 6 可以分解H2O2，抑制金纳米粒子的氧化刻蚀，因此金纳米粒子可以维持其红色，基于金纳米粒子颜色变化检测Cu2+离子。

2+ 2+

18



**图1.10** (a) Au纳米棒氧化过程吸收光谱图；（b）合成Au纳米棒的TEM照片；（c）变短的Au纳米棒的TEM照片；(d) Au纳米棒氧化得到的球形Au纳米粒子的

TEM照片102

**Fig. 1.10** Oxidation of Au NRs (a) UV-visible spectra acquired every 1min; (b) TEM image of as-synthesized Au NRs; (c) TEM image of shortened Au NRs; (d) TEM image of spherical Au nanoparticles obtained from Au NR oxidation.

同年Seung Koo Shin课题组104报道在氯甲烷溶剂中，化学刻蚀和光化学刻

蚀对CdS纳米线、CdSe纳米棒和CdSe四面体的尺寸和形貌的影响。用三丁基膦作为化学刻蚀剂，纳米棒的长轴优先变短；若同时用烷基胺和三丁基膦作为化学刻蚀剂，直径和长度同时变短，而且对直径的影响更加显著。目前化学刻蚀主要通过氧化还原反应或者置换反应实现。

## **1.5** 荧光偏振传感

荧光偏振方法是一种通过检测荧光标记分子或者固有荧光分子的荧光强度变化来研究分子之间相互作用的有力工具105，是生物化学研究领域和药物测试的重要手段。

### **1.5.1** 荧光偏振理论

荧光偏振技术的原理起源于偏振光的概念。光是由微小的波构成的，光波可以在任何一个平面均匀地振动。当其通过某些平面时，有可能因为受到平面的作用将光波的能量分成不均匀的光束，相应的振动平面也发生变化，可能在某一方

19

向的振动强于或者弱于其他平面，这种光称之为“偏振光”。在化学研究中经常用到偏振光理论，这是因为偏振光在通过某种分子的溶液时，其振动性质会发生改变，如偏振平面发生扭转等，根据扭转方向和角度，能够对溶液中分子的结构做出判断。现在，将偏振光和荧光分子结合形成的荧光偏振理论，正在生物学理论和应用研究中大显身手106。

1926年Perrin107首次描述了他所观察到的荧光偏振现象。当以一束单一波长的偏振光照射荧光物质溶液时，后者吸收并释放相应的偏振荧光。若被激发的荧光物质处于静止状态时，该物质将保持原有激发光的偏振性；处于运动状态时，该物质发出的偏振光将有别于原有激发光的偏振特性，这就是所谓的荧光消偏现象。由于任何物质都是处于不断运动的状态，液相环境中的荧光分子更不例外。所以当受到偏振光激发时，荧光分子的运动状态（旋转或翻转）；荧光分子与其它分子的相互作用（结合或排斥）；其所处环境的性质（溶液的粘度、温度等），这些因素都有可能影响这个荧光分子受激发后发出的偏振光的性质。分析和比较研究此现象，就有可能揭示物质活动的内在规律性，达到研究的目的。具体来说，当小的荧光分子在平面偏振光激发下，在荧光寿命内小分子在溶液中的旋转速度很快，所以发射光的大部分是去极化的。然而，当荧光分子结合到大分子上后，它的体积增大，旋转速度减慢，所以在与激发光相同平面上的发射光增强，去极化减弱，偏振度增加。

分子的偏振度值与旋转相关时间(rotational correlation time, τ)、绝对温度(absolute temperature, T)、粘度(viscosity, η)、分子体积(molecular volume, V)及气体常数(gas constant, R)相关（方程1）。

*r*

*r*  0

[1*RT* /*V*]

###### （方程1)

由方程1可知，当η和T恒定时，偏振度r与v直接相关。在实验过程中，分子体积会因分子的结合、解离或降解以及构象变化而变化。

偏振度是荧光强度的比值，是无量纲的数。偏振度值的大小可以用来检测分子在荧光寿命内的旋转程度。荧光偏振度的测量如图1.11所示。荧光强度通过偏振器测量。当荧光发射信号与激发偏振光的方向平行时，观察到的荧光强度称

为*I*||；同样，当荧光发射信号与激发偏振光的方向垂直时，观察到的荧光强度称

20

为*I*。用这些荧光强度值计算荧光偏振度(anisotropy)(方程2)。



**图1.11** 荧光偏振测量示意图108

**Fig.** **1.11** Schematic diagram for measurement of fluorescence anisotropy

*r* *I*|| *I*

*I*|| 2*I*

###### （方程2)

在早期的文献和出版物中，偏振度经常用polarization这个词语。Polarization可以这样定义（方程3）

*P**I*|| *I*

*I*|| *I*

###### （方程3)

Anisotropy和polarization可以互相转化（方程4和5）

*r* 2*P* 3 *P*



*P* 3*r*



*2* *r*

###### （方程4)

###### （方程5)

在实际测量过程中，受测量仪器的影响，荧光强度的测量会出现偏差，故需要对整个系统进行校正。通常利用已知偏振度值的商品化荧光探针分子对所用检测系统进行校正，得到G因子。G因子是检测系统对垂直和平行偏振光选择性的比值。图1.12是荧光偏振的L-模式（或单通道）检测方法示意图。Anisotropy的计算采用下面的公式：

*r* *Ivv* *GIvH*

*Ivv* 2*GIvH*

21

###### （方程6)



**图1.12** 荧光偏振L-模式测定方法示意图108

**Fig. 1.12** Schematic diagram for L-format measurements of fluorescence anisotropy.

### **1.5.2** 荧光偏振技术在生命科学中的应用

近年来，以“荧光偏振”这种物理现象为基础的技术手段正在生命科学研究领域扮演越来越重要的角色109。同时生命科学研究作为一种应用型学科，也越来越依靠以物理学或化学为起点的各种研究方法和研究手段。荧光偏振检测技术是一种荧光标记检测技术，它把荧光物质分子标记在特定的物质分子上，使本来微弱的反应信号转化成强烈的荧光信号，并同时在光路的合适位置加上起偏器和检偏器就可以测出待测物质的偏振荧光强度，该法大大提高了方法的灵敏度和特异性。对于分子结合的分析方法中，荧光偏振法是一个独特的分析方法，该方法不需要分离游离和结合的示踪物，并且所有测定均在溶液中进行，可达到真正的平衡，因此具有所需样品量少，重复性好，灵敏度高，操作简便等多种优势，必将成为生命科学研究领域的新宠儿。

荧光偏振技术可以用来研究生命科学领域分子之间的相互作用，以及分子与所处环境（“小”至核酸和蛋白结构，“大”至整个细胞）的相互作用。与传统研究方法相比，荧光偏振检测在溶液中进行，可以最大程度的模拟真实生命环境，并实时跟踪监测分子间结合与分离的变化。

22

荧光偏振免疫技术(Fluorescence Polarization Immunoassay, FPIA)是一项相对成熟的技术。荧光标记的小分子抗原在溶液中的旋转速度较快，荧光偏振度较小；当荧光标记的小分子抗原与其相应的抗体结合后，形成的大分子在溶液中旋转速度变慢，荧光偏振度增大。FPIA最大特点是：不需要物理分离结合和未结合的抗原或抗体，即可直接测定，这样标记免疫分析更容易实现自动化。Jolley等第一次应用FPIA方法检测人血清中的氨基糖甙类抗生素，被认为是FPIA方法在药物检测领域应用的开端110。Colbert等人使用美国Abbott公司的TDx/FLx荧光偏振分析仪，首次通过FPIA测定血液中农药百草枯的残留111。FPIA可以用于检测因受体-配体112、DNA-蛋白113、肽链-蛋白114结合而体积增加的实验，或因解离、酶降解使体积减小的实验。近年来，国外有关FPIA方法应用于临床检验、农药残留量分析、毒品分析、食品监测和环境等方面的报道逐年增加，各种方法相继出现并逐步推广应用。

### **1.5.3** 基于纳米材料间维度变化的荧光偏振传感

荧光传感的基础是分析物诱导的荧光信号变化108。迄今，大部分的荧光传感体系都是依据荧光发射强度的改变来建立的115。这种体系简单、易建、适用范围广，但其传感的可靠性也常受到诸如光源强度不稳定、能改变发射强度的干扰作用机制较多等不利因素的影响。

荧光的优势之一就是其测量参数较多，这为人们选择适合的传感信号提供了更大的空间。其中，依靠荧光偏振信号发展的荧光偏振技术已成为生命科学研究中一种不可缺少的分析方法。值得一提的是，与发射强度相比，荧光偏振信号几乎不受光源强度不稳定等因素的干扰，因为荧光各相异性是一个比值108。同时，荧光偏振度的大小主要取决于探针分子的旋转扩散速率和介质粘度，荧光探针本身的某些组成及表面态变化、以及一般的聚集和解聚过程往往会引发荧光发射强度、波长、寿命的较大改变，但对荧光偏振信号影响却很小116。这必然增加了荧光偏振信号测量的可靠性，但同时也为构建荧光偏振传感体系带来巨大的困难。

近十几年来，无机纳米发光材料因其独特的性能受到了广泛关注。作为一种不同于传统有机染料的新型探针材料，其在生物分析领域中的优势日益凸显8-9。迄今人们的研究已经涉及不同组成、结构（包括核壳）的零维发光量子点，以及

23

一维和二维材料，许多重要的发现为发展新型荧光传感体系带来了巨大契机28,

117. 由于量子限域的差别，相同组成的零维与一维发光材料二者的诸多光物理性质有显著的不同118。人们发现，某些一维纳米棒显示出高度的各相异性，而零维纳米粒子的偏振度则相对小很多116b, 119. Lieber等人就报道了用Au催化生长的InP纳米线，其平行和垂直偏振光强度呈现明显的各向异性。平行偏振荧光强度是其垂直方向的20-50倍70。另外，人们对一维材料的生长机制及制备条件做了较深入的研究，已经可以成功地从零维量子点直接制备获得一维纳米棒或纳米线68, 101a。更值得一提的是，某些介质条件99和特定物质100对零维到一维的转化起关键作用。这些工作为我们工作的开展提供了重要依据。

## **1.6** 论文设想

荧光传感的优势在于其测量参数较多，这为人们选择适合的传感信号提供了空间。其中，依据荧光强度信号变化建立的传感体系极易受光源稳定性的影响。为了提高信号选择性，相继出现了比率法荧光，红外或近红外发射，时间分辨荧光传感方法等等。事实上，荧光偏振传感也具有很好的选择性和可靠性。分析物诱发荧光偏振信号变化成为荧光偏振传感的前提条件。根据文献调研发现，某些一维纳米棒显示出高度的各向异性，而零维粒子的偏振度则相对小很多。那么如何实现纳米材料零维与一维之间的快速转化以期诱发巨大的荧光偏振信号变化是荧光偏振传感的关键因素。

本论文结合文献报道和实验室的工作基础，建立了两个维度转化体系和两个荧光偏振传感体系，拟开展的工作如下：

(1)深入研究稀土金属Eu(III)离子刻蚀一维CdTe纳米棒成为零维纳米粒子的实验现象，结合热力学的观点，并通过对比试验探索一维CdTe纳米棒转化成零维

CdTe纳米粒子的作用机理。在掌控转化实验条件的前提下，根据纳米棒转化成纳米粒子过程中引发的荧光偏振信号的明显改变，构建直接荧光偏振检测单一稀土金属Eu(III)离子的传感体系。

(2)深入研究稀土金属Eu(III)离子诱导的零维CdTe纳米晶转化成高结晶度一维

CdTe纳米棒的实验现象及转化的中间细节；对零维/一维转化条件和转化机理、

Eu(III)离子的作用、纳米棒晶型的特殊性等进行细致的探索。接下来，以此诱导所得的一维CdTe纳米棒作为起点，根据焦磷酸盐(PPi)引起此诱导的CdTe纳米棒解聚的实验事实，基于解聚过程中伴随的荧光偏振信号的明显改变建立直接荧

24

光偏振传感小分子(PPi)的新方法。

参考文献

[1]. Feynman, R. P., There's Plenty of Room at the Bottom–An Invitation to Enter a New Field of Physics, 1959. *Adres:* [*http: //www.*](http://www/) *zyvex. com/nanotech/feynman. html* **2010**.

[2]. Schroedter, A.; Weller, H.; Eritja, R.; Ford, W. E.; Wessels, J. M., Biofunctionalization of silica-coated CdTe and gold nanocrystals. *Nano Letters* **2002,** *2*, 1363-1367.

[3]. (a) Brus, L., A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *The Journal of chemical physics* **1983,** *79*, 5566; (b) Henglein, A., Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews* **1989,** *89*, 1861-1873.

[4]. Wang, Y.; Herron, N., Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *The Journal of Physical Chemistry* **1991,** *95*, 525-532.

[5]. (a) Halperin, W., Quantum size effects in metal particles. *Reviews of Modern Physics* **1986,** *58*, 533-608; (b) Ball, P.; Garwin, L., Science at the atomic scale. *Nature* **1992,** *355*, 761-766.

[6]. Brus, L., Quantum crystallites and nonlinear optics. *Applied Physics A* **1991,** *53*, 465-474.

[7]. 张立德; 牟季美, 纳米结构与纳米材料. 北京: 科学出版社: 2000.

[8]. Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* **1998,** *281*, 2013-2016.

*[9].* Chan, W. C.; Nie, S., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science***1998,** *281*, 2016-2018.

[10]. Moore, D. E.; Patel, K., Q-CdS photoluminescence activation on Zn2+ and Cd2+ salt introduction. *Langmuir* **2001,** *17*, 2541-2544.

[11]. Sooklal, K.; Cullum, B. S.; Angel, S. M.; Murphy, C. J., Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn2+. *The Journal of Physical Chemistry* **1996,** *100*, 4551-4555.

[12]. Chen, Y.; Rosenzweig, Z., Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes. *Analytical Chemistry* **2002,** *74*, 5132-5138.

[13]. Gattás -Asfura, K. M.; Leblanc, R. M., Peptide-coated CdS quantum dots for the optical detection of copper (II) and silver (I). *Chemical Communications* **2003,** 21, 2684-2685.

[14]. Lakowicz, J. R.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; Murphy, C. J., Luminescence spectral properties of CdS nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999,** *103*, 7613-7620.

[15. Liang, J.; Huang, S.; Zeng, D.; He, Z.; Ji, X.; Ai, X.; Yang, H., CdSe quantum dots as luminescent probes for spironolactone determination. *Talanta* **2006,** *69*, 126-130.

[16. Ji, X.; Zheng, J.; Xu, J.; Rastogi, V. K.; Cheng, T. -C.; DeFrank, J. J.; Leblanc, R. M., (CdSe) ZnS quantum dots and organophosphorus hydrolase bioconjugate as biosensors for detection of paraoxon. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** *109*, 3793-3799.

[17. Colvin, V.; Schlamp, M.; Alivisatos, A., Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature* **1994,** *370*, 354-357.

[18. (a) Chen, Y.; Vela, J.; Htoon, H.; Casson, J. L.; Werder, D. J.; Bussian, D. A.; Klimov, V. I.; Hollingsworth, J. A.," Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130*, 5026-5027; (b) Dabbousi, B.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K.; Bawendi, M.,

25

(CdSe) ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997,** *101*, 9463-9475; (c) Reiss, P.; Protiere, M.; Li, L., Core/shell semiconductor nanocrystals. *small* **2009,** *5*, 154-168; (d) Xie, R.; Kolb, U.; Li, J.; Basché, T.; Mews, A., Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/Zn0. 5Cd0. 5S/ZnS multishell nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2005,** *127*, 7480-7488.

[19]. Talapin, D. V.; Lee, J. -S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V., Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chemical Reviews* **2009,** *110*, 389-458.

[20]. Steckel, J. S.; Zimmer, J. P.; Coe‐Sullivan, S.; Stott, N. E.; Bulovi, V.; Bawendi, M. G., Blue

Luminescence from (CdS) ZnS core–shell nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*

**2004,** *43*, 2154-2158.

[21]. Suhail, A.; Khalifa, M.; Saeed, N.; Ibrahim, O., White light generation from CdS nanoparticles illuminated by UV-LED. *European physical journal. Applied physics* **2010,** *49*, 30601-30605.

[22]. (a) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P., Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science* **2002,** *295*, 2425-2427; (b) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Libby, W. C.; Whiting, G. L.; Alivisatos, A. P., Controlling the morphology of nanocrystal–polymer composites for solar cells. *Advanced Functional Materials* **2003,** *13*, 73-79.

[23]. (a) Gur, I.; Fromer, N. A.; Geier, M. L.; Alivisatos, A. P., Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution. *Science* **2005,** *310*, 462-465; (b) Wu, Y.; Wadia, C.; Ma, W.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P., Synthesis and photovoltaic application of copper (I) sulfide nanocrystals. *Nano Letters* **2008,** *8*, 2551-2555; (c) Guo, Q.; Kim, S. J.; Kar, M.; Shafarman, W. N.; Birkmire, R. W.; Stach, E. A.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W., Development of CuInSe2 nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells. *Nano Letters* **2008,** *8*, 2982-2987.

[24]. (a) Kamat, P. V., Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters*TheJournalofPhysicalChemistryC***2008,** *112*, 18737-18753; (b) Peter, L. M.; Riley, D. J.; Tull, E. J.; Wijayantha, K. U., PhotosensitizationofnanocrystallineTiO2byself-assembledlayersofCdSquantumdots. *ChemicalCommunications***2002,** 10, 1030-1031.

[25]. Murray, C. B.; Kagan, C.; Bawendi, M., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science* **2000,** *30*, 545-610.

[26]. Weiguang, Z.; Yun, Z.; Jun, F.; Siqiao, S.; Ning, T.; Minyu, T.; Longmin, W., Preparation, morphology, size quantization effect and photocatalytic properties of CdS Q-nanocrystals. *Science in China Series B: Chemistry* **2003,** *46*, 196-206.

[27]. Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., The quantum mechanics of larger semiconductor clusters (" quantum dots"). *Annual Review of Physical Chemistry* **1990,** *41*, 477-496.

[28]. Costa-Fernández, J. M.; Pereiro, R.; Sanz -Medel, A., The use of luminescent quantum dots for optical sensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2006,** *25*, 207-218.

[29]. Leutwyler, W. K.; Bürgi, S. L.; Burgl, H., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* **1996,** *271*, 933-937.

[30]. Jaiswal, J. K.; Simon, S. M., Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging. *Trends in cell biology* **2004,** *14*, 497-504.

[31]. Jaiswal, J. K.; Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Simon, S. M., Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates. *Nature biotechnology* **2002,** *21*, 47-51.

[32]. Klarreich, E., Biologists join the dots. *Nature* **2001,** *413*, 450-452.26

[33]. Lianos, P.; Thomas, J. K., Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles. *Chemical Physics Letters* **1986,** *125*, 299-302.

[34]. Steigerwald, M.; Alivisatos, A.; Gibson, J.; Harris, T.; Kortan, R.; Muller, A.; Thayer, A.; Duncan, T.; Douglass, D.; Brus, L., Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1988,** *110*, 3046-3050.

[35]. Jovanovi, D. J.; Lj Validži, I.; Jankovi, I. A.; Bibi, N.; Nedeljkovi, J. M., Synthesis and characterization of shaped ZnS nanocrystals in water in oil microemulsions. *Materials Letters* **2007,** *61*, 4396-4399.

[36]. Murray, C.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **1993,** *115*, 8706-8715.

[37]. Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P., Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **2000,** *404*, 59-61.

[38]. Kuwabata, S.; Ueda-Sarson, K.; Torimoto, T., Preparation method allowing self-isolation of CdS nanocrystals emitting intense band-gap luminescence. *Chemistry Letters* **2004,** *33*, 1344-1345.

[39]. Vogel, W.; Dhayagude, D.; Chitra, R.; Sen, D.; Mazumder, S.; Kulkarni, S., Identification of mass fractal in chemically synthesized ZnS quantum dots. *Journal of materials science* **2002,** *37*, 4545-4553.

[40]. Kho, R.; Torres-Martı́nez, C. L.; Mehra, R. K., A simple colloidal synthesis for gram-quantity production of water-soluble ZnS nanocrystal powders. *Journal of colloid and interface science* **2000,** *227*, 561-566.

[41]. 李军; 袁航; 赵奎; 洪霞; 刘艳梅; 马岚; 白玉白; 李铁津, CdTe 纳米晶与蛋白相互作用研究. *高等学校化学学报***2003,** *24*, 1293-1295.

[42]. (a) Zhang, H.; Yang, B., X-ray photoelectron spectroscopy studies of the surface composition of highly luminescent CdTe nanoparticles in multilayer films. *Thin Solid Films* **2002,** *418*, 169-174; (b) Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., Thiol -capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002,** *106*, 7177-7185.

*[43].* 齐利民; 马季铭, 超分子模板法合成具有复杂形态的无机材料. *化学通报***1997,** *5, 127-132.*

[44]. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991,** *354*, 56-58.

[45]. Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M., Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* **1997,** *277*, 1971-1975.

[46]. Duan, X.; Huang, Y.; Cui, Y.; Wang, J.; Lieber, C. M., Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature* **2001,** *409*, 66-69.

[47]. Zhang, Z.; Sun, X.; Dresselhaus, M.; Ying, J. Y.; Heremans, J., Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. *Physical Review B* **2000,** *61*, 4850.

[48]. Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P., Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science* **2001,** *292*, 1897-1899.

[49]. 张燕红; 邱向东, 超细颗粒材料的制备(一). *稀有金属***1997,** *21*, 451-457.

[50]. 王鸿福, 涡轮膨胀空气制冷在胶粉生产中的应用及其前景. *橡胶工业***1994,** *41*, 607-608.

[51]. Chen, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C.; Lu, J.; Wang, P.; Chen, X., Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. *Carbon* **2004,** *42*, 753-759.

*[52].* 刘兰; 聂福德; 曾贵玉; 谯志强, 超音速气流粉碎下NiO 纳米棒的低温固相制备. 应用化

*学***2010,** *27*, 454-457.

27

[53]. Shingu, P.; Huang, B.; Nishitani, S.; Nasu, S., Nano-Meter Order Crystalline Structures of Al-Fe Alloys Produced by Mechanical Alloying. *Proceedings of JIMIS-5, Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys* **1988,** *29*, 3-10.

*[54].* Wagner, R.; Ellis, W., Vapor‐liquid‐solid mechanism of single crystal growth. *Applied PhysicsLetters* **1964,** *4*, 89-90.

[55]. Duan, X.; Lieber, C. M., General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Advanced Materials* **2000,** *12*, 298-302.

[56]. Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L., Nanobelts of semiconducting oxides. *Science* **2001,** *291*, 1947-1949.

[57]. Ma, C.; Moore, D.; Li, J.; Wang, Z. L., Nanobelts, nanocombs, and nanowindmills of wurtzite ZnS. *Advanced Materials* **2003,** *15*, 228-231.

[58]. (a) Trentler, T. J.; Hickman, K. M.; Goel, S. C.; Viano, A. M.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E., Solution-Liquid-SolidGrowth of Crystalline Ill-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth. *Science* **1995,** *270*, 1791-1794; (b) Buhro, W. E.; Hickman, K. M. ;

Trentler, T. J., Turning down the heat on semiconductor growth: Solution‐chemical syntheses

And the solution‐liquid‐solid mechanism. *Advanced Materials* **1996,** *8*, 685-688.

[59]. Rabenau, A., The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985,** *24*, 1026-1040.

[60]. Mazdiyasni, K. S.; Dolloff, R.; Smith, J., Preparation of High‐Purity Submicron Barium TitanatePowders. *Journal of the american Ceramic Society* **1969,** *52*, 523-526.

[61]. Paul, P. V. B.; Samuel, I., Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies. *Nature* **1996,** *380*, 325-328.

[62]. Martin, C. R. *Nanomaterials--a membrane-based synthetic approach*; DTIC Document: 1994.

[63]. (a) Zhang, Q.; Li, Y.; Xu, D.; Gu, Z., Preparation of silver nanowire arrays in anodic aluminum oxide templates. *Journal of materials science letters* **2001,** *20*, 925-927; (b) Routkevitch, D.; Chan, J.; Davydov, D.; Avrutsky, I.; Xu, J.; Yacaman, M.; Moskovits, M. In *Electrochemical fabrication of the nano-wire arrays: template, materials and applications*, MRS Proceedings, Cambridge Univ Press: 1996. (c) Pollack, H. N.; Huang, S.; Shen, P. -Y., Climate change record in subsurface temperatures: a global perspective. *Science* **1998,** *282*, 279-281.

[64]. (a) Vartuli, J.; Malek, A.; Roth, W.; Kresge, C.; McCullen, S., The sorption properties of as-synthesized and calcined MCM-41 and MCM-48. *Microporous and mesoporous materials* **2001,** *44*, 691-695; (b) Gleiter, H., *Nanocrystalline materials*. Springer: 1991.

[65]. 韦进全; 江斌; 李延辉; 吴德海, 碳化硼纳米线的制备和结构. *物理化学学报***2004,** *20*, 256-259.

[66]. Masuda, H.; Fukuda, K., Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **1995,** *268*, 1466-1468.

[67]. Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2000,** *122*, 12700-12706.

[68]. Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* **2002,** *297*, 237-240.

[69]. Fu, A.; Gu, W.; Boussert, B.; Koski, K.; Gerion, D.; Manna, L.; Le Gros, M.; Larabell, C. A.; Alivisatos, A. P., Semiconductor quantum rods as single molecule fluorescent biological labels. *Nano Letters* **2007,** *7*, 179-182.28

[70]. Morales, A. M.; Lieber, C. M., A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* **1998,** *279*, 208-211.

[71]. Cui, Y.; Lieber, C. M., Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science* **2001,** *291*, 851-853.

[72]. (a) Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, P., Carbon nanotube inter-and intramolecular logic gates. *Nano Letters* **2001,** *1*, 453-456; (b) Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C., Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science* **2001,** *294*, 1317-1320; (c) Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y.; Lauhon, L. J.; Kim, K. -H.; Lieber, C. M., Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science* **2001,** *294*, 1313-1317.

[73]. Jie, J.; Zhang, W.; Jiang, Y.; Meng, X.; Li, Y.; Lee, S., Photoconductive characteristics of single-crystal CdS nanoribbons. *Nano Letters* **2006,** *6*, 1887-1892.

[74]. Kind, H.; Yan, H.; Messer, B.; Law, M.; Yang, P., Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Advanced Materials* **2002,** *14*, 158.

[75]. Han, S.; Jin, W.; Zhang, D.; Tang, T.; Li, C.; Liu, X.; Liu, Z.; Lei, B.; Zhou, C., Photoconduction studies on GaN nanowire transistors under UV and polarized UV illumination. *Chemical Physics Letters* **2004,** *389*, 176-180.

[76]. Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A.; Haddon, R. C., Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films. *Science* **2006,** *312*, 413-416.

[77]. (a) Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z.; de Heer, W. A., Carbon nanotube quantum resistors. *Science* **1998,** *280*, 1744-1746; (b) Poncharal, P.; Wang, Z.; Ugarte, D.; De Heer, W. A., Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science* **1999,** *283*, 1513-1516.

[78]. Huang, Y.; Duan, X.; Wei, Q.; Lieber, C. M., Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science* **2001,** *291*, 630-633.

[79]. Yoon, S.; Albers, A. E.; Wong, A. P.; Chang, C. J., Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor. *Journal of the American Chemical Society* **2005,** *127*, 16030-16031.

[80]. Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M. -P., Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles. *Advanced Materials* **1998,** *10*, 259-261.

[81]. 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., Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science* **2005,** *307*, 538-544.

[82]. (a) Maynard, A. D., Nanotechnology: assessing the risks. *Nano Today* **2006,** *1*, 22-33; (b) Benderbous, S.; Bonnemain, B., Superparamagnetic nanoparticles as blood-pool contrast agents. Contribution to MRI preclinical investigations. *Der Radiologe* **1995,** *35* (11 Suppl 2), S248-S252; (c) Bao, Y.; Beerman, M.; Krishnan, K. M., Controlled self-assembly of colloidal cobalt nanocrystals. *Journal of magnetism and magnetic materials* **2003,** *266*, L245-L249; (d) Shultz, M. D.; Calvin, S.; Fatouros, P. P.; Morrison, S. A.; Carpenter, E. E., Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents. *Journal of magnetism and magnetic materials* **2007,** *311*, 464-468.

[83]. (a) Choi, Y.; Ho, N. H.; Tung, C. H., Sensing phosphatase activity by using gold nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2007,** *46*, 707-709; (b) Nam, J. -M.; Thaxton, C. S.; Mirkin, C. A., Nanoparticle-based bio-bar codes for the ultrasensitive detection of proteins. *Science* **2003,** *301*, 1884-1886; (c) Park, S. -J.; Taton, T. A.; Mirkin, C. A., Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes. *Science* **2002,** *295*, 1503-1506; (d) Rosi, N. L.; Giljohann, D. A.; Thaxton, C. S.; Lytton-Jean, A. K.; Han, M. S.; Mirkin, C. A.,

29

Oligonucleotide-modified gold nanoparticles for intracellular gene regulation. *Science* **2006,** *312*, 1027-1030; (e) Stoeva, S. I.; Lee, J. S.; Thaxton, C. S.; Mirkin, C. A., Multiplexed DNA detection with biobarcoded nanoparticle probes. *Angewandte Chemie* **2006,** *118*, 3381-3384; (f) Taton, T. A.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L., Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes. *Science* **2000,** *289*, 1757-1760.

[84]. Huerta-Fontela, M.; Galceran, M. T.; Ventura, F., Ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of stimulatory drugs of abuse in wastewater and surface waters. *Analytical Chemistry* **2007,** *79*, 3821-3829.

**[85].** Otto, K., Volumetric modulated arc therapy: IMRT in a single gantry arc. *Medical physics* **2007,** *35*, 310-317.

[86]. (a) Horváth, D.; Toth, L.; Guczi, L., Gold nanoparticles: effect of treatment on structure and catalytic activity of Au/Fe2O3 catalyst prepared by co‐precipitation. *Catalysis letters* **2000,** *67*, 117-128; (b) Kim, K. -H.; Yamada, M.; PARK, D. -W.; Miyake, M., Particle size control of 11-mercaptoundecanoic acid-protected Au nanoparticles by using heat-treatment method. *Chemistry Letters* **2004,** *33*, 344-345.

[87]. Park, S. H.; Qin, D.; Xia, Y., Crystallization of mesoscale particles over large areas. *Advanced Materials* **1998,** *10*, 1028-1032.

[88]. Sun, S.; Murray, C.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* **2000,** *287*, 1989-1992.

[89]. Hyeon, T., Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications* **2003,** 8, 927-934.

[90]. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews* **2005,** *105*, 1103-1170.

[91]. Zhao, L.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C., The extinction spectra of silver nanoparticle arrays: influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003,** *107*, 7343-7350.

[92]. (a) Citrin, D., Coherent excitation transport in metal-nanoparticle chains. *Nano Letters* **2004,** *4* (9), 1561-1565; (b) Weber, W.; Ford, G., Propagation of optical excitations by dipolar interactions in metal nanoparticle chains. *Physical Review B* **2004,** *70*, 125429.

[93]. Wei, Q. -H.; Su, K. -H.; Durant, S.; Zhang, X., Plasmon resonance of finite one-dimensional Au nanoparticle chains. *Nano Letters* **2004,** *4*, 1067-1071.

[94]. (a) Deng, Z.; Tian, Y.; Lee, S. H.; Ribbe, A. E.; Mao, C., DNA‐Encoded Self‐Assembly of

Gold Nanoparticles into One‐Dimensional Arrays. *Angewandte Chemie* **2005,** *117*, 3648-3651;

(B) Warner, M. G.; Hutchison, J. E., Linear assemblies of nanoparticles electrostatically organized on DNA scaffolds. *Nature materials* **2003,** *2*, 272-277.

[95]. Kang, Y.; Erickson, K. J.; Taton, T. A., Plasmonic nanoparticle chains via a morphological, sphere-to-string transition. *Journal of the American Chemical Society* **2005,** *127*, 13800-13801.

[96]. Penn, R. L.; Banfield, J. F., Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science* **1998,** *281*, 969-971.

[97]. Tang, Z.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Glotzer, S. C.; Kotov, N. A., Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets. *Science* **2006,** *314*, 274-278.

*[98].* Chen, H.; Lesnyak, V.; Bigall, N. C.; Gaponik, N.; Eychmüller, A., Self-assembly of TGA-capped CdTe nanocrystals into three-dimensional luminescent nanostructures. *Chemistry of Materials*

30

**2010,** *22*, 2309-2314.

[99]. Volkov, Y.; Mitchell, S.; Gaponik, N.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F.; Kelleher, D.; Rogach, A. L., In‐Situ Observation of Nanowire Growth from Luminescent CdTe Nanocrystals in a Phosphate Buffer Solution. *ChemPhysChem* **2004,** *5*, 1600-1602.

[100]. Nair, P. V.; Thomas, K. G., Hydrazine-Induced Room-Temperature Transformation of CdTe Nanoparticles to Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010,** *1*, 2094-2098.

[101]. (a) Zhang, H.; Wang, D.; Yang, B.; Möhwald, H., Manipulation of aqueous growth of CdTe nanocrystals to fabricate colloidally stable one-dimensional nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128*, 10171-10180; (b) Zhang, H.; Wang, D.; Möhwald, H.,

Ligand‐Selective Aqueous Synthesis of One‐Dimensional CdTe Nanostructures. *Angewandte*

*Chemie International Edition* **2006,** *45*, 748-751.

[102]. Tsung, C. -K.; Kou, X.; Shi, Q.; Zhang, J.; Yeung, M. H.; Wang, J.; Stucky, G. D., Selective shortening of single-crystalline gold nanorods by mild oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128*, 5352-5353.

[103]. Fang, Y. -M.; Song, J.; Chen, J. -S.; Li, S. -B.; Zhang, L.; Chen, G. -N.; Sun, J. -J., Gold nanoparticles for highly sensitive and selective copper ions sensing—old materials with new tricks. *Journal of Materials Chemistry* **2011,** *21*, 7898-7900.

[104]. Lim, S. J.; Kim, W.; Jung, S.; Seo, J.; Shin, S. K., Anisotropic etching of semiconductor nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2011,** *23*, 5029-5036.

[105]. (a) Checovich, W. J.; Bolger, R. E.; Burke, T., Fluorescence polarization--a new tool for cell and molecular biology. *Nature* **1995,** *375*, 254-256; (b) Nasir, M. S.; Jolley, M. E., Fluorescence polarization: an analytical tool for immunoassay and drug discovery. *Combinatorial chemistry & high throughput screening* **1999,** *2*, 177-190.

[106]. 赵晨; 张亮; 倪原, 荧光偏振技术在生命科学中的研究进展. *现代生物医学进展***2010,** 16, 3154-3156.

[107]. 张振亚; 梅兴国, 现代荧光免疫分析技术应用及其新发展. *生物技术通讯***2006,** *17*, 677-680.

[108]. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer: 2007.

[109]. Chen, X.; Levine, L.; Kwok, P. -Y., Fluorescence polarization in homogeneous nucleic acid analysis. *Genome Research* **1999,** *9*, 492-498.

[110]. Jolley, M.; Stroupe, S.; Schwenzer, K.; Wang, C.; Lu-Steffes, M.; Hill, H.; Popelka, S.; Holen, J.; Kelso, D., Fluorescence polarization immunoassay. iii. an automated system for therapeutic drug determination. *Clinical chemistry* **1981,** *27*, 1575-1579.

*[111].* Colbert, D.; Coxon, R., Paraquat measured in serum with the Abbott TDx. *Clinical chemistry***1988,** *34*, 1948-1949.

[112]. Bolger, R.; Wiese, T. E.; Ervin, K.; Nestich, S.; Checovich, W., Rapid screening of environmental chemicals for estrogen receptor binding capacity. *Environmental health perspectives* **1998,** *106*, 551.

[113]. Ozers, M. S.; Hill, J. J.; Ervin, K.; Wood, J. R.; Nardulli, A. M.; Royer, C. A.; Gorski, J., Equilibrium binding of estrogen receptor with DNA using fluorescence anisotropy. *Journal of Biological Chemistry* **1997,** *272*, 30405-30411.

[114]. Wu, P.; Brasseur, M.; Schindler, U., A high-throughput STAT binding assay using fluorescence polarization. *Analytical biochemistry* **1997,** *249*, 29-36.

*[115].* (a) Xu, X.; Liu, X.; Nie, Z.; Pan, Y.; Guo, M.; Yao, S., Label-free fluorescent detection of protein kinase activity based on the aggregation behavior of unmodified quantum dots. *Analytical*

31

*Chemistry* **2010,** *83* (1), 52-59; (b) Gerhards, C.; Schulz-Drost, C.; Sgobba, V.; Guldi, D. M., Conjugating Luminescent CdTe Quantum Dots with Biomolecules. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008,** *112*, 14482-14491.

[116]. (a) Hu, Q.; Tay, L. -L.; Noestheden, M.; Pezacki, J. P., Mammalian cell surface imaging with nitrile-functionalized nanoprobes: biophysical characterization of aggregation and polarization anisotropy in SERS imaging. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129*, 14-15; (b) Acharya, S.; Sarma, D.; Golan, Y.; Sengupta, S.; Ariga, K., Shape-dependent confinement in ultrasmall zero-, one-, and two-dimensional PbS nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131*, 11282-11283.

117. (A) Murphy, C. J., Peer reviewed: optical sensing with quantum dots. *Analytical Chemistry* **2002,** *74*, 520 A-526 A; (b) Eychmüller, A., Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000,** *104*, 6514-6528; (c) Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H. -J.; Bawendi, M., Type-II quantum dots: CdTe/CdSe (core/shell) and CdSe/ZnTe (core/shell) heterostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125*, 11466-11467; (d) Tang, B.; Niu, J.; Yu, C.; Zhuo, L.; Ge, J., Highly luminescent water-soluble CdTe nanowires as fluorescent probe to detect copper (II). *Chem. Commun.* **2005,** 33, 4184-4186.

118. (A) Li, J.; Wang, L. -W., Comparison between quantum confinement effects of quantum wires and dots. *Chemistry of Materials* **2004,** *16*, 4012-4015; (b) Schulz-Drost, C.; Sgobba, V.; Guldi, D. M., Zero-versus One-Dimensional Water-Soluble CdTe Nanocrystals Synthesis and Photophysical Characterization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111*, 9694-9703.

119. Giblin, J.; Protasenko, V.; Kuno, M., Wavelength sensitivity of single nanowire excitation polarization anisotropies explained through a generalized treatment of their linear absorption. *ACS nano* **2009,** *3*, 1979-1987.

32

# **第二章** **TGA/L-cys CdTe**纳米晶和纳米棒的合成、表征及光谱性质研

**究**

## **2.1** 引言

II-VI族半导体纳米材料显示出尺寸依赖的光学性质，无论从基础理论研究还是实际应用的角度都备受人们关注1.2003年，Younan Xia课题组在Advance

Materials纳米专刊综述中写道，“直到现在，有关一维纳米结构应用的研究进展依然很慢，这可能是因为合成尺寸可控、化学组成固定、纯度高、结晶度好的一维纳米材料较为困难的缘故”。早期纳米晶是在有机相中制备的，因此存在不溶于水、生物相容性差的缺点。而水相合成方法所需设备简单、操作方便、可重复性高、成本低、所得产物表面电荷和表面性质可调、各种官能团引入容易。水相半导体纳米材料的新合成路线始终是该领域科研人员的研究重点2。

##### 一、 一维CdTe纳米棒的水相合成

1、零维纳米材料诱导法

2002年，Zhiyong Tang3等在science上发表文章，报道通过部分去除表面活性剂，零维CdTe量子点自组装成一维纳米棒，该纳米棒具有更高的量子产率。

Tang开辟了零维量子点自组装制备纳米棒的新方法。随后，George Thomas4 和

Rogach课题组5也相继报道的一维CdTe纳米棒的自组装法。

2、加入Te源法

目前，这种方法最容易实现可控合成和引入各种官能团，关于使用该方法合成纳米棒的报道很多。Dayang wang6等人考察了不同的修饰剂对一维CdTe纳米材料的影响。吉林大学的白玉白课题组7制备了高发光性能的水溶性巯基乙酸和巯基丙氨酸双修饰剂CdTe纳米棒。2007年Chem. Comm.8上报道用二甲氨基巯基乙醇和巯基丙氨酸两种修饰剂制备带正电荷的高发光CdTe纳米线的新方法。

3、一步合成法

为了避免由于Te源加入量的不准确对纳米棒合成造成的不可控性，2009年，天津大学的王涛等人9报道了一步法合成纳米棒的方法，即在反应器中一次性加入所有的原料（四水合硝酸镉、柠檬酸钠、亚碲酸钠、L-半胱氨酸、二次水），加热回流就可以得到一维纳米棒。通过控制回流时间来控制一维纳米棒的长径

33

比。遗憾的是，通过该方法制备纳米棒耗时较长，且转化率比较低，使得应用受到一定的限制。由于纳米晶体的生长对反应条件非常敏感，要快速、简便、可控地合成具有高发光性能且稳定性良好的一维纳米棒，仍具挑战性。

##### 二、 CdTe纳米晶的水相合成

目前，合成水溶性CdTe纳米晶比较成熟的方法分为以下几个步骤10：首先是Cd元素与巯基化合物（或者其他稳定剂）形成配合物。然后用1.0 M的NaOH溶液调节pH至9.0-11.0左右，再用高纯度N2或者Ar将该溶液在密闭环境下脱氧和保护。适当搅拌下，向上述溶液中加入新鲜制备的无氧NaHTe溶液。最后将此溶液加热至沸腾，回流不同时间，即可得到不同尺寸大小的CdTe纳米晶的溶胶。与有机相合成的纳米晶比较，存在一定的缺点，即发光效率偏低，荧光半峰宽较宽（约60-100 nm），制备红区发光纳米晶所需时间较长，需要后处理提高产品质量等。尽管如此，具备诸多优点的水溶性纳米晶也必将拥有广阔的应用前景。

本章中，在实验室前期工作和文献报道的基础上，优化制备条件，合成出高发光性能的水溶性CdTe纳米晶和纳米棒，通过光谱和透射电子显微镜等手段对其进行了表征。

## **2.2** 实验部分

### **2.2.1** 仪器和试剂

Te粉(-60mesh, 99.999%)、巯基乙酸(TGA)、L-半胱氨酸(L-cys)、Cd(ClO4) 2·6H 2O购自Alfa Aesar（德国），NaBH4(96%)、CdCl2·2.5H 2O和其他的常规试剂购于上海国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯，未经处理直接使用。所有实验用水均为二次去离子水。

Hitachi U-3010 紫外分光光度计（日立公司），Hitachi F-4500型荧光分光光度计（日立公司），JEM-2010型透射电子显微镜（日本），PHS-3C酸度计（上海大普仪器有限公司），磁力搅拌器（上海志威电器有限公司），TG-16W台式离心机（长沙湘智离心机仪器有限公司），10 mm标准石英比色皿。

### **2.2.2** 合成实验

本章主要参考2004年Chem. Comm.7上一篇关于双修饰剂一维纳米棒合成方法的报道，并在该文献基础上，略作修改进行合成。

34

#### **2.2.2.1** **Te**源的制备

1、碲氢化钠(NaHTe)溶液的制备

由于Al2Te3等作为Te源价格昂贵，因此实验中我们使用NaHTe溶液作为

Te源合成CdTe纳米棒。NaHTe溶液的制备是根据文献略加修改的方法11。将

0.030 g NaBH4和0.015 g Te粉置于小瓶中，混匀，封紧瓶口，然后用注射器注入

0.5 mL二次水，将针头插于瓶塞上用于排出反应产生的H2。在不同温度下，该反应所需时间不同。在40℃下，1小时后，反应基本结束。在较低温度下，反应所需时间较长。反应结束后，上层为淡粉色或无色透明的NaHTe水溶液，下层为白色固体Na2B4O7·10H 2O。反应方程式如下：

4 NaBH4+2Te+7H2O=2NaHTe+ Na2B4O7+14H2↑

由于NaHTe极易被空气中的氧气氧化，故需要密封以隔绝空气，建议现用现合成。 2、H2Te气体的制备

虽然NaHTe溶液作为Te源具有一定的优势，但是在取用过程中，存在极易被氧化且取用量难以控制等缺点。然而对于纳米晶和纳米棒的可控合成，Te源质量及用量的控制是实验成功与否的关键。为了解决这一关键问题，我们利用NaHTe溶液和稀H2SO4溶液在无氧条件下进行反应，放出的H2Te气体作为Te源，以Ar作为载气，将H2Te气体直接导入到反应体系中。

#### **2.2.2.2** **CdTe**纳米棒的制备

1、在50 mL三颈瓶中加入0.1320g Cd(ClO4) 2·6H 2O，然后加入50 mL二次水，剧烈搅拌使其充分溶解；接着在磁力搅拌下依次加入40μL TGA和0.0304 g L-cys。

2、用1.0 M NaOH溶液调节pH至11.0，然后通入Ar，以除去溶液中的溶解氧，30 min后将溶液加热至30-40℃。

3、利用改进装置（图2.1），2号三颈瓶加入Cd(ClO4) 2·6H 2O, L-cys和TGA，

1号三颈瓶加入Te粉，NaBH4和二次水制备新鲜的NaHTe溶液，从4号入口处用注射器缓慢注入0.5 M稀硫酸，从3号口通入载气(Ar)，导入2号三颈瓶中（导气管置于液面以下），此时反应体系中各物质的摩尔比为Cd2+: TGA: L-cys: HTe-

=1:1.8:0.6:0.5. 在油浴中加热回流，并伴随剧烈搅拌。反应一定时间后，得到的

35

黄绿色溶液，即为一维CdTe纳米棒溶胶。纳米棒的长度随回流时间的增加而变长，通过吸收光谱或荧光光谱可以进行实时监测。



**图2.1** 改进后CdTe纳米晶和纳米棒的合成装置图

**Fig.** **2.1** The modified syntheis device of CdTe NCs and NRs.

#### **2.2.2.3** **CdTe**纳米晶的制备

按照文献报道7略加修改，在TGA和L-cys作为稳定剂的情况下，回流氯化铬和新鲜制备的碲氢化钠水溶液。

##### 1、 在50 mL三颈瓶中加入CdCl2·2.5H 2O (0.0444 g, 0.194 mmol)，然后加入

50mL二次水，剧烈搅拌使其充分溶解；接着在磁力搅拌下依次加入TGA (20µL,

0.28 mmol)和L-cys (0.0152 g, 0.0865 mmol)。

##### 2、 用1.0 M NaOH溶液调节pH至11.0，然后通入氩气30min，以除去溶液中的溶解氧。

3、利用如图2.1所示改进装置，2号三颈瓶加入CdCl2·2.5H 2O, L-cys和TGA，

1号三颈瓶加入Te粉，NaBH4和二次水制备新鲜的NaHTe，从4号入口处用注射器缓慢注入0.5 M稀硫酸，从3号口通入载气(Ar)，导入2号三颈瓶中（导气管

置液面以下），此时反应体系Cd2+: TGA: L-cys: HTe-的摩尔比为1: 1.44: 0.48: 0.4.

反应混合物在油浴中升温至100 ℃后继续回流5 min。所得黄绿色的溶液就是

CdTe纳米晶。

## **2.3** 结果与讨论

**2.3.1****回流时间对CdTe纳米棒的影响**

36

由于纳米材料的量子限域效应，随着合成反应的不断进行，在降低表面能的驱动下，小颗粒溶解，并在大颗粒上析出，使得纳米材料不断生长。

在反应条件及前驱体各物质的比例确定的条件下，我们考察了回流时间对纳米棒荧光光谱和形貌的影响。

从荧光光谱可以直接看出，随着回流时间逐渐增加(0 min-20 min-40 min)，荧光光谱明显红移，且前20 min波长红移比较明显（图2.2）。这是由于量子限域下降的缘故。透射电子显微镜照片(TEM)可以更加直观地反应纳米棒的形貌与时间的依赖关系。如图2.3A所示，在0 min时，未观察到明显的一维纳米结构形貌，而主要是零维结构形式。在接下来的熟化过程中，我们观察到明显的维度变化（图2.3 B），且纳米材料的长度随回流时间的增加而增长（图2.3 C），与荧光光谱结果一致。

**B**

**A**

**C**

**1.0**

**Fluorescence Intensity(a.u.)**

**0.8**

**0.6**

**0.4**

**0.2**

**0.0**

**400** 450 500 550 600 650

**Wavelength(nm)**

**图 2.2** 不同回流时间的CdTe纳米棒荧光发射光谱图(A) 0 min, (B) 20 min，(C) 40 min



**Fig.** **2.2** Fluorescence emission spectra of nanorods with different reflux time ((A) 0 min，(B) 20 min，(C) 40 min, respectively)

**图2.3** 不同回流时间CdTe纳米棒的TEM照片((A) 0 min，(B) 20 min，(C) 40 min)

**Fig.** **2.3** TEM of CdTe NRs with different reflux time ((A) 0 min，(B) 20 min，(C) 40

37

Min, respectively)

### **2.3.2** 加入**Te**源时的温度对**CdTe**纳米结构的影响

经典的晶体生长理论认为，结晶过程是由成核与生长两个过程组成的。在结晶时，首先要在母液中形成具有一定尺寸（临界尺寸）的晶核，随后在这些晶核上不断凝聚母液中的原子进行生长。若晶核过多，则容易生长为零维的材料。

本实验是通过控制加入Te源时的温度来控制晶核数量的。合成CdTe纳米棒时，我们选择加入Te源的温度在30-40℃之间；若温度太高，则H2Te被氧化的可能性增大，不利于材料合成。然而，在合成CdTe纳米晶时，我们通常采取冰浴前驱体溶液的方法，来降低反应物的温度，选择加入Te源的温度在0℃左右。

### **2.3.3** 加入**Te**源方式对**CdTe**纳米棒的影响

生长是一种相变过程，其实质是生长基元从周围环境中不断通过界面进入晶格的过程。水热条件下的晶体生长，受到诸多因素的影响，而前驱体的浓度对晶体的结构、形貌和生长速度影响最为明显。

采用NaHTe溶液快速注入法加入Te源，首先NaHTe溶液很容易被空气中的氧气氧化，另外在取用过程中，也很难控制Te源的注入量。而采用H2Te气体导入的方式加入Te源，虽然可以精确控制Te源的用量，但是H2Te气体的毒性很大，使其应用受到限制。本实验中，我们通过稀H2SO4溶液和NaHTe溶液在无氧的条件下反应来制备H2Te气体，既发挥了两种方法的优势，也避免了其短处。

### **2.3.4** 反应物浓度对**CdTe**纳米棒的影响

水溶性半导体纳米材料的发光性能，极易受到辐射、激烈撞击、pH和温度等环境因素的影响。根据奥氏熟化机理，纳米颗粒的大小和形貌受纳米颗粒单体的结合与溶解之间的平衡的影响。而较高浓度的反应物，或者较高浓度的前驱体有利于一维纳米结构材料的生长。

图2.4的TEM照片可以看出，其他条件相同的情况下，反应物浓度较高时（见2.2.2.2 CdTe纳米棒的制备），得到的是一维纳米结构，而浓度较低时（高浓度的1/4），得到的是零维纳米晶。这也正是本论文中CdTe纳米晶的合成条件。另外，在合成CdTe纳米晶时，我们调整了反应物的摩尔比，适当增加了Cd盐的

38

加入量，以此来抑制纳米棒或纳米线的生成12。



**图2.4**低浓度前驱体(A)和高浓度前驱体(B)条件下, CdTe纳米棒TEM照片。**Fig. 2.4** TEM of CdTe NRs in the presence of low concentration (A) or high concentration (B) precursor.

### **2.3.5** 缓冲介质及**pH**对**CdTe**纳米棒发光性质的影响

我们分别考察了Na2HPO4-NaH2PO4 (pH 6.0-9.0)、Na2CO3-NaHCO3 (pH

9.0-11.0)和Tris-HCl (pH 7.0-9.0)三种缓冲介质及pH对CdTe纳米棒发光性能的影响。

从图2.5荧光光谱图可以看出，缓冲介质对纳米棒的发光性能影响并不明显，但是缓冲介质的pH却对纳米棒的发光性能影响很大。在酸性条件下，纳米棒的荧光强度很低，而在中性及弱碱性环境下，纳米棒的荧光强度较高。并且在

pH小于4.0或大于12.0时，纳米棒的荧光强度迅速降低，甚至出现沉淀。这与相关报道一致12。TGA和L-cys的pKa分别是3.53和5.02。溶液中的TGA和L-cys与纳米棒表面的Cd原子以Cd-S键配位，以钝化纳米材料表面的空穴并通过强的静电斥力使其在水中稳定存在。当pH小于4.0时，纳米棒表面的修饰剂质子化，导致负电荷急剧减少而在重力的作用下发生沉降。当pH大于12.0时，溶液中过量的Cd2+会发生水解而在纳米棒表面包裹一层Cd(OH) 2，导致纳米棒荧光强度呈现下降趋势。在中性及弱碱性条件下，纳米棒的荧光强度主要与Cd-S键的配位能力有关。

39

**pH>7**

**pH=7 pH<7**

**8000**

**7000**

**Fluoresence Intensity**

**6000**

**5000**

**4000**

**3000**

**2000**

**1000**

**0**

**400** 450 500 550 600 650 700

**/nm**

**图2.5** 不同pH条件下CdTe纳米棒的荧光发射光谱图

**Fig.** **2.5** Fluorescence emission spectra of CdTeNRs in different pH condition

## **2.4** 结论

本章中，我们成功合成了水溶性CdTe一维纳米棒和零维纳米晶。就合成的注意事项总结如下：首先，Te源的加入方式和用量的控制是可控合成的关键因素之一。以H2Te气体作为Te源有利于防止Te源被氧化，且能够更加准确的控制导入Te2-的量，是可控合成的第二个关键因素。其次，加入Te源时的温度和反应物浓度是控制纳米棒长径比的重要因素。实验发现，在30-40℃导入Te源，且加大反应物的浓度，有利于一维CdTe纳米棒的生长；在0℃左右导入Te源，较低的反应物浓度，有利于得到零维CdTe纳米晶。

参考文献

1. (A) Leutwyler, W. K.; Bürgi, S. L.; Burgl, H., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* **1996,** *271*, 933-937; (b) Klimov, V.; Mikhailovsky, A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J.; Leatherdale, C.; Eisler, H. -J.; Bawendi, M., Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science* **2000,** *290*, 314-317; (c) Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* **1998,** *281*, 2013-2016; (d) Chan, W. C.; Nie, S., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science* **1998,** *281*, 2016-2018; (e) Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P., Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **2000,** *404*, 59-61; (f) Mirkin, C. A.; Taton, T. A., Materials chemistry: Semiconductors meet biology. *Nature* **2000,** *405*, 626-627.

2. Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., Thiol -capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002,** *106*, 7177-7185.

3. Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* **2002,** *297*, 237-240.

40

4. Nair, P. V.; Thomas, K. G., Hydrazine-Induced Room-Temperature Transformation of CdTe Nanoparticles to Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010,** *1*, 2094-2098.

5. Volkov, Y.; Mitchell, S.; Gaponik, N.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F.; Kelleher, D.; Rogach, A. L., In‐Situ Observation of Nanowire Growth from Luminescent CdTe Nanocrystals in a Phosphate Buffer Solution. *ChemPhysChem* **2004,** *5*, 1600-1602.

6. (A) Zhang, H.; Wang, D.; Möhwald, H., Ligand‐Selective Aqueous Synthesis of

One‐Dimensional CdTe Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition* **2006,** *45*, 748-751; (b) Zhang, H.; Wang, D.; Yang, B.; Möhwald, H., Manipulation of aqueous growth of CdTe nanocrystals to fabricate colloidally stable one-dimensional nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128*, 10171-10180.

7. Li, J.; Hong, X.; Li, D.; Zhao, K.; Wang, L.; Wang, H.; Du, Z.; Li, J.; Bai, Y.; Li, T., Mixed ligand system of cysteine and thioglycolic acid assisting in the synthesis of highly luminescent water-soluble CdTe nanorods. *Chem. Commun.* **2004,** 15, 1740-1741.

8. Sgobba, V.; Schulz-Drost, C.; Guldi, D. M., Synthesis and characterization of positively capped CdTe quantum wires that exhibit strong luminescence in aqueous media. *Chemical Communications* **2007,** 6, 565-567.

9. Wang, T.; Jin, Z.; Shi, Y.; Li, W.; Yang, J., Kinetic growth of one-dimensional zinc-blende CdTe nanocrystals by aqueous synthesis at low temperature. *Crystal Growth & Design* **2009,** *9*, 5077-5082.

10. (A) Gao, M.; Kirstein, S.; Möhwald, H.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998,** *102*, 8360-8363; (b) Rogach, A. L.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Gaponik, N.; Lesnyak, V.; Shavel, A.; Eychmüller, A.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F., Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111*, 14628-14637.

11. (A) Klayman, D. L.; Griffin, T. S., Reaction of selenium with sodium borohydride in protic solvents. A facile method for the introduction of selenium into organic molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1973,** *95*, 197-199; (b) Zhang, H.; Zhou, Z.; Yang, B.; Gao, M., The influence of carboxyl groups on the photoluminescence of mercaptocarboxylic acid-stabilized CdTe nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003,** *107*, 8-13.

12. 牛金叶. CdTe 纳米量子线荧光探针的制备，性质及其分析应用研究. ft东师范大学, 2005。

41

# **第三章** **Eu(III)**诱导的**CdTe**纳米结构的一维**/**零维转化

## **3.1** 引言

由于对机理的认识十分困难，关于纳米材料维度变化的研究进展缓慢。但是，实现纳米材料维度变化，对于智能化器件及敏感器件的构建有着重要的作用，因此仍然引起了各领域研究人员的广泛兴趣。Kotov和他的合作者1通过部分去除

CdTe纳米晶表面的稳定剂，使得纳米粒子间的静电排斥作用减弱，放置几天后自组装成高结晶度的纳米线。Rogach等人2发现标准生理磷酸盐缓冲溶液能够进一步降低纳米粒子间的静电排斥作用，大大加速文献1的过程，几个小时就能完成纳米棒的形成。2010年，George Thomas3报道了向CdTe纳米粒子水溶液中加入高浓度水合肼(2.0 M)，水合肼与纳米粒子表面的相互作用起到了去除稳定剂的作用，从而减小了纳米粒子间的静电排斥作用，致使纳米粒子发生聚集，之后在偶极-偶极相互作用下聚集的纳米粒子自组装成高结晶度的CdTe纳米棒。

纳米材料一维到零维的转化主要依赖刻蚀机理实现的，即采用化学或物理方法选择性地从纳米材料表面去除多余的材料，从而实现纳米材料一维到零维的转化。2011年，Sun课题组利用金纳米粒子和SCN-体系，通过Cu2+离子的存在与否实现对H2O2的比色法传感。当Cu2+离子存在的条件下，Cu2+离子与NH3形成Cu(NH3) 6，而Cu(NH3) 6 可以分解H2O2，抑制金纳米粒子的氧化刻蚀，因此金纳米粒子可以维持其红色，基于金纳米粒子颜色变化检测Cu2+离子4。

2+ 2+

同年Seung Koo Shin课题组5报道在CCl4溶剂中，化学刻蚀和光化学刻蚀对CdS纳米线、CdSe纳米棒和CdSe四面体的尺寸和形貌的影响。用三丁基膦作为化学刻蚀剂，纳米棒的长轴优先变短；若同时用烷基胺和三丁基膦作为化学刻蚀剂，直径和长度同时变短，而且对直径的影响更加显著。李盼等人6通过向体系中引入痕量水造成弱氧化气氛，采用金属性单壁碳纳米管选择性刻蚀的方法制备高密度单壁碳纳米管阵列。

总的来说，按照化学作用的原理，目前的化学刻蚀可以分为化学反应刻蚀、光电化学刻蚀和电化学刻蚀。目前主要利用各向异性刻蚀、选择性刻蚀和计算机控制无掩模刻蚀等方法进行纳微结构的表面图案化以及纳米材料的维度控制。下面简单介绍一下这几种刻蚀方法：

42

1、各向异性刻蚀

所谓各向异性刻蚀是指在一定的刻蚀条件下，纳米晶体各个晶面的刻蚀速率不同。利用纳米晶体的各向异性刻蚀原理，可以得到高度各向异性的孔、沟、光栅和台面等。

2、选择性刻蚀

选择性刻蚀是指对一种纳米材料的刻蚀速率远远超过对其他纳米材料的刻蚀速率或者同一种纳米材料但是具有不同的导电类型、不同的掺杂成分、不同的掺杂程度。包括电化学刻蚀、光电化学刻蚀等。例如：在p型Si上外延n型Si的薄层，在含有联胺或者氢氧化钠的溶液中，p型Si发生电化学腐蚀而溶解，而

n型Si 发生阳极氧化生成氧化膜7。

3、无掩模刻蚀或光电化学刻蚀

在实际的生产工艺中，利用刻蚀剂刻蚀，存在操作比较繁琐且尺寸难于微型化的缺点。近年来，光助或光电化学无掩模刻蚀的方法逐步崭露头角。即用一束聚焦激光在纳米材料/电解液界面上形成局部的亮区和暗区，在此局部的微区间形成电势差和浓度差，从而实现纳米材料表面局部光电化学刻蚀8。

本章主要研究三价稀土金属Eu(III)离子对一维CdTe纳米棒的刻蚀作用。通过荧光光谱和透射电子显微镜等手段对实验现象进行表征。通过对比其他稀土金属离子、氧化试剂与一维CdTe纳米棒的相互作用所产生的实验现象，并结合电极电势的数值等，探索Eu(III)离子刻蚀一维CdTe纳米棒的作用机理。

## **3.2** 实验部分

### **3.2.1** 仪器及试剂

L-半胱氨酸(L-cys, 98%)、巯基乙酸(TGA, 99%)、六水合高氯酸镉

(Cd(ClO4) 2·6H 2O, 99%)、Te粉(-60mesh, 99.999%)、Eu(NO3) 3·6H 2O (99.9%)购自

Alfa Aesar，NaBH4(96%)购于上海国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯，使用时均不进行二次处理。所有实验用水均为二次去离子水。

Hitachi F-4500型荧光分光光度计（日立公司），Hitachi U-3010紫外分光光度计（日立公司），PHS-3C酸度计（上海大普仪器有限公司），磁力搅拌器（上海志威电器有限公司），TG-16W台式离心机（长沙湘智离心机仪器有限公司），JEM-2010透射电子显微镜，FLS 920瞬态/稳态荧光光谱仪，Zetasizer Nano S90纳米粒度

43

仪，10 mm标准石英比色皿。

### **3.2.2** **CdTe**纳米棒的合成

在前人文献报道9的基础上，利用TGA和L-cys作为稳定剂，合成水溶性

CdTe纳米棒。具体实验过程如下：首先，将Cd(ClO4) 2·6H 2O (0.131 g, 0.286 mmol)溶解在50ml水中，然后剧烈搅拌下加入TGA(40µL, 0.56 mmol)和L-cys (0.0304 g, 0.173 mmol)。接下来通过逐滴加入1.0 M NaOH溶液将pH调至11.00左右。在溶液中通入Ar 30 min，用以除去溶液中的溶解氧。随后，导入0.16 mmol无氧H2Te气体（H2Te气体是由NaHTe溶液和稀H2SO4溶液反应得到）。操作过程中需要在Ar保护下于40℃导入上述溶液中。前驱体混合物从无色变为橙色，油浴中加热至100℃，并在此温度下继续回流20 min。所得到的CdTe纳米棒胶体溶液自然冷却至室温即可。

### **3.2.3** 样品的纯化

纯化的目的是除去未反应掉的Cd2+、巯基化合物等。目前纯化方式主要有渗析法和离心法，本实验采用的是离心法。即CdTe纳米棒和乙醇溶液1: 1(v/v)混合。在1000 rpm转速下，离心6-10 min，重复3-4次。将得到的沉淀放在20°C的真空干燥箱中干燥2 h，最后分散在水中以备下一步实验。根据Yu et al.10提出的公式计算，此CdTe纳米棒的浓度是1.1×10 -6 M。

### **3.2.4** 荧光分析

在一系列10 mL具塞试管中，依次加入200μL纯化过的CdTe纳米棒溶液和一定量的Eu(III)离子或其它待测离子。混合物用0.1 M pH 7.5的Tris-HCl缓冲溶液定容至2 ml，振荡摇匀，室温下放置约30 min进行测定。激发波长设置为380

nm。

## **3.3.** 结果与讨论

### **3.3.1** **CdTe**一维**/**零维转化的实验事实

图3.1A是CdTe纳米棒的透射电子显微镜照片，从图中可以明显观察到纳米棒的粒径分布相对较窄；纳米棒的直径为20 nm，长度可达300-500 nm。向该体系中加入较少的Eu(III)离子，如图3.1 B所示，纳米棒遭到破坏，但仍然保持一维结构的形貌。随着Eu(III)离子的量继续增加，一维结构逐渐被破坏为准零维结构（图

3.1 C)。

44



**图3.1** (A) CdTe纳米棒; (B) CdTe纳米棒加入5.0×10 -7 M Eu(III)离子; (C) CdTe纳米棒加入7.0×10 -7 M Eu(III)离子的TEM照片

**Fig.** **3.1** (A) TEM of CdTe NRs; (B) TEM of CdTe NRs in the presence of 5.0×10 -7

M Eu(III) ions; (C) TEM of CdTe NRs in the presence of 7.0×10 -7 Eu(III) ions.

图3.2是CdTe纳米棒中加入不同浓度Eu(III)离子的荧光发射光谱图。从图中可以看出，随着Eu(III)离子浓度的逐渐增加，CdTe纳米棒的荧光强度逐渐降低，且伴随着发射波长的蓝移。这一现象可以解释为这种维度的变化使纳米晶的量子限域显著增加，使纳米材料的发射波长发生蓝移11。

**图3.2**在不同浓度Eu(III)离子存在的条件下，CdTe纳米棒的荧光发射光谱图。**Fig. 3.2** Fluorescence emission spectra of CdTe NRs in the presence of different concentrations of Eu(III) ions.



### **3.3.2** 机理探讨

上述结果表明，Eu(III)离子和CdTe纳米棒之间发生了相互作用。当Eu(III)离子加入到CdTe纳米棒溶液中以后，一维CdTe纳米棒确实转化成了零维纳米颗粒。同时，一维CdTe纳米棒溶液的荧光发射光谱也相应地发生了改变。这种

45

有趣的现象引起了我们极大的关注。

#### **3.3.2.1** **CdTe**纳米棒与其他稀土金属离子的作用

众所周知，稀土金属离子的性质很相似，如原子半径接近，化学性质相似，配位能力相近等。我们考虑是否因为稀土金属离子与CdTe纳米棒的强配位效应，使得CdTe纳米棒转化成零维纳米颗粒呢？为此，我们考察了其他16种稀土金属离子与CdTe纳米棒的相互作用情况。在与Eu(III)离子的测试条件相同的情况下，其他稀土金属离子没有引起CdTe纳米棒的荧光发射峰蓝移（图3.3）。



**图3.3** CdTe纳米棒在不同浓度的(a) Yb3 +和(b) Ce3 +存在条件下的荧光发射光谱。**Fig. 3.3** Fluorescence emission spectra of CdTe NRs in the presence of different concentrations of (a) Yb3+ and (b) Ce3+.

上述实验现象表明，稀土金属Eu(III)离子对CdTe纳米棒的刻蚀作用不是源

于强配位能力。那么为什么稀土金属离子中只有Eu(III)离子能够使CdTe纳米棒发生维度的变化呢？一种可能的解释是，Eu(III)离子的氧化作用导致了CdTe纳米棒的维度变化。考虑到Eu3+/Eu2+和Te/CdTe的氧化还原电极电势，氧化还原电对Eu3+/Eu2+的电极电势是-0.35 V，Te / CdTe是-0.64V。理论上，Eu3+和CdTe中Te2-之间能够发生氧化还原反应，可表示为Eu3+ + CdTe→Eu2++Te+Cd2+。在所有

17种稀土离子中，形成二价稀土离子的趋势是Eu3+/Eu2+＞Yb3+/Yb2+＞Sm3+/Sm2+

＞Tm3+/Tm2+。而Yb3+/Yb2+的电极电势是-1.05 V，已经不能氧化CdTe中Te2-。这可能就是为什么只有Eu (III)离子能够刻蚀CdTe纳米棒的原因。

#### **3.3.2.2** **H2O2**、**KMnO4**溶液对**CdTe**纳米棒的作用

为了深刻理解氧化反应机理，我们考察了强氧化剂H2O2、KMnO4溶液与CdTe纳米棒的相互作用情况。如图3.4所示，H2O2、KMnO4溶液的加入，不但没有出

46

现荧光强度猝灭现象，反而观察到了荧光强度的增强。我们认为H2O2、KMnO4溶液的强氧化性钝化了CdTe纳米棒的表面，使之表面缺陷减少，故此出现荧光增强现象12。再者，H2O2溶液也没有引起CdTe纳米棒长径比的变化（图3.5）。然而Eu(III)离子的氧化作用温和，通过逐步溶解CdTe纳米棒，诱导了纳米材料从一维到零维的快速转换。另一个有趣的现象是，如果在溶液中进一步加入Eu(III)离子（即过量的Eu(III)离子），此时会导致CdTe纳米粒子的聚集（图3.6）。这与之前报道的很多工作实验现象一致13。



**图3.4** CdTe纳米棒在不同浓度的（a）H2O2溶液和（b）KMnO4溶液存在下的荧光发射光谱图。

**Fig. 3.4** Fluorescence emission spectra of CdTe NRs in the presence of different concentrations of (a) H2O2 and (b) KMnO4 solution.



**图3.5** CdTe纳米棒在不同浓度的H2O2溶液和Eu(III)离子存在下长径比的变化。**Fig. 3.5** The change of aspect ratio of CdTe NRs in the presence of different concentrations of H2O2 solution and Eu(III) ions.

47



**图3.6** CdTe纳米棒在过量的Eu(III)离子(1.0×10 -6 M)存在下的TEM照片。

**Fig.** **3.6** TEM image of CdTe NRs with excessive Eu(III) ions (1.0×10 -6 M).

#### **3.3.2.3** 氧气对**CdTe**纳米棒发光性能的影响

众所周知，在某种程度上Te2-的不稳定性可能源于水中溶解氧的氧化作用，这可以通过向样品中通入惰性气体除氧的方法解决。从图3.7可以看出，溶液中无氧（通入Ar除去O2）和富氧（充入O2）两种情况下，CdTe纳米棒与Eu(III)离子相互作用后，荧光强度没有明显区别；同时，荧光发射波长也完全相同（图7. b）。这些实验现象表明溶解氧对本实验结果影响甚微。也就是说，诱导CdTe纳米棒引起维度变化的是Eu(III)离子，而非溶解氧的作用。



**图3.7** CdTe纳米棒和Eu(III)离子在无氧和富氧条件下反应的(a)荧光发射光谱和

（b）归一化荧光发射光谱

**Fig.** **3.7** (a) Fluorescence and (b) normalized fluorescence emission spectra of CdTe NRs in the presence of Eu(III) ions under oxygen-free and oxygen-saturated

48

conditions.

#### **3.3.2.4** **H2O2**和**Ce3+**对**CdTe**纳米棒的共同作用

如前所述，CdTe纳米棒的刻蚀不能只归因于氧化作用，更不是单纯的配位机理。那么是否两种共同作用的结果呢？为此，我们考察了H2O2溶液和Ce3+离子对CdTe纳米棒的共同作用。图3.8是H2O2溶液和Ce3+离子跟CdTe纳米棒相互作用的荧光发射光谱图。由图可知，H2O2溶液和Ce3+离子共同加入到CdTe纳米棒的溶液中，没有引起CdTe纳米棒荧光发射峰的蓝移以及荧光强度的降低。由此，我们认为例如H2O2溶液和Ce3+离子的组合体系（该体系中既含有强氧化剂，也含有强配位剂）也不能实现CdTe纳米棒的维度变化。



**图3.8** CdTe纳米棒在2.0×10-6 M H2O2溶液和Ce3+离子存在下的荧光发射光谱。**Fig. 3.8** Fluorescence emission spectra of CdTe NRs in the presence of 2.0×10 -6 M H2O2 solution and Ce3+ ions.

## **3.4** 结论

本章中我们发现了三价稀土金属Eu(III)离子刻蚀一维CdTe纳米棒至零维纳米颗粒的实验现象，并通过透射电子显微镜、荧光光谱仪和纳米粒度仪等仪器手段对这一现象进行表征。通过对比实验（CdTe纳米棒与其他稀土金属离子的作用，H2O2、KMnO4溶液与CdTe纳米棒的作用，O2对CdTe纳米棒发光性能的影响，H2O2溶液和Ce3+离子对CdTe纳米棒的共同作用）分析三价稀土金属Eu(III)离子与一维CdTe纳米棒的作用机理。我们初步认为三价稀土金属Eu(III)离子对CdTe一维纳米棒的刻蚀源于Eu(III)离子本身温和的氧化能力和强的配位能力共

49

同协作的结果。具体过程可能是：首先Eu(III)离子与CdTe纳米棒表面的羧基（或者氨基）发生配位作用，由于Eu(III)离子的配位能力比Cd2+离子的配位能力强得多，CdTe纳米棒表面配体将被Eu(III)离子争夺而脱落，CdTe纳米棒的稳定性遭到破坏；这时Eu(III)离子将有机会和Te2-发生氧化还原反应，最后使CdTe纳米棒彻底坍塌。这里也体现了Eu(III)离子作用的唯一性，为后续选择性的传感单一稀土金属Eu(III)离子奠定了基础。

参考文献

[1]. Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* **2002,** *297*, 237-240.

[2]. Volkov, Y.; Mitchell, S.; Gaponik, N.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F.; Kelleher, D.; Rogach, A. L., In‐Situ Observation of Nanowire Growth from Luminescent CdTe Nanocrystals in a Phosphate Buffer Solution. *ChemPhysChem* **2004,** *5*, 1600-1602.

[3]. Nair, P. V.; Thomas, K. G., Hydrazine-Induced Room-Temperature Transformation of CdTe Nanoparticles to Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010,** *1* (14), 2094-2098.

[4]. Fang, Y. -M.; Song, J.; Chen, J. -S.; Li, S. -B.; Zhang, L.; Chen, G. -N.; Sun, J. -J., Gold nanoparticles for highly sensitive and selective copper ions sensing—old materials with new tricks. *Journal of Materials Chemistry* **2011,** *21*, 7898-7900.

[5]. Lim, S. J.; Kim, W.; Jung, S.; Seo, J.; Shin, S. K., Anisotropic etching of semiconductor nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2011,** *23*, 5029-5036.

*[6].* 李盼; 张锦, 水刻蚀法制备半导体性单壁碳纳米管阵列. *2011*中国材料研讨会论文摘要集**2011**.

[7]. Hirata, M.; Suwazono, S.; Tanigawa, H., Diaphragm Thickness Control in Silicon Pressure Sensors Using an Anodic Oxidation Etch‐Stop. *Journal of The Electrochemical Society* **1987,** *134*, 2037-2041.

[8]. Rauh, R.; Le Lievre, R., Microphotoelectrochemical Etching of n‐GaAs Using a ScannedFocused Laser. *Journal of The Electrochemical Society* **1985,** *132*, 2811-2812.

[9]. Li, J.; Hong, X.; Li, D.; Zhao, K.; Wang, L.; Wang, H.; Du, Z.; Li, J.; Bai, Y.; Li, T., Mixed ligand system of cysteine and thioglycolic acid assisting in the synthesis of highly luminescent water-soluble CdTe nanorods. *Chem. Commun.* **2004,** 15, 1740-1741.

[10]. Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X., Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2003,** *15*, 4300-4308.

[11]. Tsung, C. -K.; Kou, X.; Shi, Q.; Zhang, J.; Yeung, M. H.; Wang, J.; Stucky, G. D., Selective shortening of single-crystalline gold nanorods by mild oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128*, 5352-5353.

[12]. Lee, J.; Govorov, A. O.; Kotov, N. A., Bioconjugated superstructures of CdTe nanowires and nanoparticles: Multistep cascade Förster resonance energy transfer and energy channeling. *Nano Letters* **2005,** *5*, 2063-2069.

[1] 3. Mayilo, S.; Hilhorst, J.; Susha, A. S.; Höhl, C.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Rogach, A. L.; Feldmann, J.,

50

Energy transfer in solution-based clusters of CdTe nanocrystals electrostatically bound by calcium ions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** *112*, 14589-14594.

51

# 第四章 基于**CdTe**纳米结构一维**/**零维转化荧光偏振传感单一稀土金属离子**Eu(III)**

## **4.1** 引言

稀土元素是重要的战略元素，具有诸多其他元素所不具备的光、电、磁等特性。目前，已广泛应用于高科技领域和日常生活的各个方面1。而这些重要的用途，是由于稀土元素具有独特的4f电子层结构、很强的自旋轨道耦合、大的原子磁矩、与其他元素形成稀土配合物时，配位数可在6-12之间调节等特性，但这些特点又给分析检测带来了较大的困难。

稀土总量的测定方法主要有中子活化分析法2、电感耦合等离子体原子发射光谱法3。另外，还有用高效液相色谱法4及电感耦合等离子体质谱法5等等。非常遗憾的是，这些方法均需要复杂、昂贵的仪器，而且流程复杂，耗时较长，尤其是在批量样品检测时，存在一些困难。最致命的是，因为稀土元素化学性质相似性极强，目前还难以实现对单一稀土元素的选择性检测。因此，目前急需创建一种高效、高选择性的单一、特定稀土离子的检测方法。

众所周知，荧光方法具有高效、实时、灵敏度、准确度和选择性好的优势6。尤其是新技术的引入促进了诸如时间分辨荧光测定7、荧光偏振测定8等荧光分析方法的发展，使荧光分析法成为一种十分重要、且有效的光谱分析法和表征手段，也为选择性检测稀土元素提供了可能性。

高选择性荧光传感是得到可靠结果的一个重要的前提条件；同时，除了探针和分析物之间特定的相互作用，传感系统的选择性很大程度上取决于检测信号的选择性。为了提高信号选择性、减少背景干扰，比率荧光方法9，长波长（近红外）荧光检测10和时间分辨荧光分析7逐渐成为检测微量分析物的强有力工具。此外，荧光方法的优势在于具有较多的测量参数。其中，荧光偏振技术具有重复性好、快速、准确和自动化高通量的特点11，目前，作为一种重要的荧光检测方法已经在各个领域得到了广泛的应用，包括临床12、食品8、生物医学13和环境领域14等。然而，直接荧光偏振传感体系的建立是非常困难的15。近些年，我们发现由于量子尺寸效应，半导体纳米晶表现出有别于大尺寸晶体的独特的性质16。据文献报道17，纳米晶体的维度变化会导致荧光偏振信号的变化。

52

因此，在本章中，我们提出了一种基于Eu(III)离子快速诱导一维CdTe纳米棒转化成零维纳米颗粒的过程中引起的荧光偏振信号变化，高灵敏、高选择性直接荧光偏振检测单一稀土离子的新方法。实验发现，在Eu(III)离子存在下，一维

CdTe纳米棒可以迅速转化成零维纳米颗粒；同时伴随着荧光偏振度的迅速减小。重要的是，荧光偏振度的值与Eu(III)离子的浓度成正比关系，线性范围是1.2×10-7 - 7.2×10 -7 M，检测限1.0×10 -8 M。该方法用于检测合成样品中Eu(III)离子的含量，结果令人满意。

## **4.2** 实验部分

### **4.2.1** 仪器及试剂

L-半胱氨酸(L-cys, 98%)、巯基乙酸(TGA, 99%)、(Cd(ClO4) 2·6H 2O，99%)、

Te粉(-60 mesh, 99.999%)、Eu(NO) 3·6H 2O (99.9%)购自Alfa Aesar, NaBH4(96%)购于上海国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯，使用时均不进行二次处理。

Hitachi F-4500型荧光分光光度计（日立公司），Hitachi U-3010紫外分光光度计（日立公司），PHS-3C酸度计（上海大普仪器有限公司），磁力搅拌器（上海志威电器有限公司），TG-16W台式离心机（长沙湘智离心机仪器有限公司），JEM-2010透射电子显微镜，FLS 920瞬态/稳态荧光光谱仪，10 mm标准石英比色皿。

### **4.2.2** **CdTe**纳米棒的合成

见第三章3.2.2部分内容

### **4.2.3** 样品的纯化

见第三章3.2.3部分内容

### **4.2.4** 荧光偏振分析

在一系列10 mL具塞试管中，依次加入1 ml 0.1 M pH 7.5的Tris-HCl缓冲溶液，200μL纯化过的CdTe纳米棒溶液和一定量的Eu(III)离子或其它待测离子。用二次水定容至2 ml，振荡摇匀，室温下放置约10 min，最后在室温(25±1°C)

下测定荧光偏振度。在荧光偏振信号的测量中，激发波长设置为380 nm，发射波长设定在荧光发射峰位置。

## **4.3** 结果与讨论

**4.3.1** **CdTe一维/零维转化过程的实验事实**

53

我们在第三章已经对Eu(III)离子所致的一维CdTe纳米棒向零维纳米颗粒转化的实验事实进行了详细的描述和讨论，本章不再赘述。但值得注意的是，上述一维CdTe纳米棒转化为零维纳米颗粒的过程引起了荧光偏振信号的巨大改变。据报道17a，纳米材料维度的变化将导致荧光偏振信号的变化。考虑到荧光偏振信号的显著特性和Eu(III)离子对CdTe纳米结构维度变化的具体影响，Eu(III)离子诱导的CdTe 纳米结构维度变化和荧光偏振技术的有机结合将成为检测

Eu(III)离子的理想方法。线路图如图4.1所示。



**图4.1** 基于CdTe纳米结构一维到零维的转化引起的荧光偏振信号的改变检测

Eu(III)离子的机理示意图。

**图4.1** Schematic illustration of the Eu(III) ions detection mechanism via the variation of fluorescence polarization induced by dimension transformation from one-dimension to zero-dimension of CdTe nanostructures.

### **4.3.2** 分析条件优化

#### **4.3.2.1** **CdTe**纳米棒（探针）浓度的优化

为了研究一维CdTe纳米棒浓度的影响，我们考察了相同浓度的Eu(III)离子对一系列不同浓度一维CdTe纳米棒的荧光波长信号的影响（图4.2）。结果表明，纳米棒的浓度太大，将会导致检测限升高；而纳米棒的浓度极低时，又会使工作曲线的线性范围变窄。纳米棒的最优浓度期望能给出最低的检测限和最宽的线性范围。综合考虑，我们选择2.2×10 - 7 M 的一维CdTe纳米棒用于进一步的实验。

54



**图4.2**不同浓度CdTe纳米棒的荧光波长变化。其中Eu(III)离子的浓度为0.4μM. **Fig. 4.2** Effect of CdTe NRs concentration on the change of fluorescence wavelength. The concentration of Eu(III) ions is 0.4μM.

#### **4.3.2.2** 缓冲溶液及**pH**优化

首先我们考察了不同缓冲介质对传感体系的影响。发现不同的缓冲介质对纳米棒的稳定性影响差异很大。同样，缓冲溶液的pH对纳米棒的稳定性也有不小的影响，在中性到弱碱性条件下，纳米棒的稳定性良好18。基于此，我们重点考察了NaHCO3-Na2CO3、PBS、Tris-HCl缓冲介质对传感体系的影响。实验发现，在PBS和NaHCO3-Na2CO3缓冲介质中，纳米棒虽然可以稳定存在，然而Eu(III)离子的加入对一维CdTe纳米棒荧光发射波长影响不大。其原因可能是镧系磷化物的溶度积常数很小(Ksp≤10-24.4) 19, PBS中的磷酸根离子与加入的Eu(III)离子迅速转化为磷酸铕沉淀，无法实现对一维CdTe纳米棒的刻蚀。因此，在荧光光谱中观察不到明显的谱峰蓝移现象20。对于NaHCO3-Na2CO3缓冲体系的同样现象，也可以解释为镧系元素与碳酸盐的稳定常数很小。而Tris-HCl缓冲溶液不存在这样的情况，因此，本实验选择Tris-HCl缓冲溶液作为缓冲介质。

接下来，我们考察了不同pH的0.1 M Tris-HCl缓冲溶液对传感体系的影响。如图4.3所示，在pH 7.5时，一维CdTe纳米棒荧光发射峰位置的蓝移程度最大，约11 nm。所以我们采用pH 7.5的0.1 M Tris-HCl缓冲溶液作为缓冲介质。

55



**图4.3** 一维CdTe纳米棒荧光发射波长变化值与pH的关系。

**Fig. 4.3** Effect of pH on the change of fluorescence emission wavelength of 1D CdTe NRs.

#### **4.3.2.3** 反应时间的优化

在pH 7.5的0.1 M Tris-HCl缓冲溶液中，一维CdTe纳米棒的荧光发射光谱在两小时内未发生明显变化（图4.4A）。向其中加入Eu(III)离子之后，荧光发射波长迅速蓝移，且在至少两小时内保持稳定（图4.4B）。因此，在后续实验中，我们选择一维CdTe纳米棒与Eu(III)离子作用10 min之后进行测试。



**图4.4** (A) CdTe纳米棒的荧光发射波长随时间的变化；（B）在0.4μMEu(III)离子存在下，CdTe纳米棒的荧光发射波长随时间的变化。

**Fig.** **4.4** (A) The fluorescence wavelength of CdTe NRs changed as a function of time;

(B) The fluorescence wavelength of CdTe NRs changed as a function of time in the presence of 0.4μM Eu(III) ions.

#### **4.3.2.4** 选择性测定

我们对该方法的选择性进行了测试。首先，我们考察了稀土金属离子包括

56

Gd(III)，Nd(III)，Er(III)，Tm(III)，Yb(III)，Sm(III)，Tb(III)对一维CdTe纳米棒荧光强度信号和荧光偏振信号的影响（图4.5）。我们发现，这些稀土金属离子对一维CdTe纳米棒荧光偏振信号无明显的影响，而荧光强度信号选择性较差。接下来，我们又考察了常规金属离子，包括Ca2 +, Cu2 +，Ba2+，K +和Mg2+等对一维CdTe纳米棒荧光强度信号和荧光偏振信号的影响（图4.6）。结果表明，只有Eu(III)离子可以诱发荧光偏振信号大幅度的降低，其他离子引起的荧光偏振信号变化可以忽略不计；然而荧光强度信号的选择性较差。这些选择性测试的结果表明该传感体系具有良好的反应选择性（第三章的实验结果）和信号选择性。这种高选择性可能归因于Eu(III)离子和一维CdTe纳米棒之间的独特的相互作用，使得一维CdTe纳米棒转变成零维纳米颗粒，其运动能力增强，荧光偏振度降低21。



**图4.5** 稀土金属离子对一维CdTe纳米棒荧光强度和荧光偏振度的影响。所有金属离子的浓度均为0.4μM。

**Fig. 4.5** Fluorescence intensity and polarization responses of 1D CdTe NRs to rare earth metal ions. The concentration of all metal ions was 0.4μM.



**图4.6** 常见金属离子对一维CdTe纳米棒荧光强度和荧光偏振度的影响。所有金

57

属离子的浓度均为0.4μM。

**Fig. 4.6** Fluorescence intensity and polarization responses of 1D CdTe NRs to common metal ions. The concentration of all metal ions was 0.4μM.



**图4.7一维**CdTe纳米棒的荧光偏振度与Eu(III)离子浓度之间的关系。

**Fig. 4.7** The fluorescence polarization of 1D CdTe NRs versus the concentration of Eu(III) ions.

#### **4.3.2.5** 分析性能

我们在最优的实验条件下记录了一维CdTe纳米棒在加入Eu(III)离子之后的荧光偏振信号。随着Eu(III)离子浓度的增加，荧光偏振信号明显降低。荧光偏振度和Eu(III)离子浓度之间呈良好的线性关系(R = 0.990)，标准曲线的线性范围是

1.2×10 -7 - 7.2×10 -7 M (图4.7)，根据IUPAC标准计算22，Eu(III)离子的检测限

（LOD）是1.0×10 -8 M。我们在实验中获得的标准方程是

P = 0.0698 - 0.0088c

其中，P表示Eu(III)离子存在下，一维CdTe纳米棒的荧光偏振度；c表示

Eu(III)离子的浓度。该方法应用于合成样品中Eu(III)离子的检测，结果列于表4.1。回收率大部分在95.0 - 105%之间。说明我们所提出的方法是可靠而且实用的。

58

**表4.1** 合成样品中Eu(III)离子的检测

**Table** **4.1** Determination of Eu(III) ions in synthesized samples

| Sample s | Coexisting substance | Coexisting concentration/  M | Eu founded/10-7M | Eu added/10-7  M | Total Eu  /10-7M | Recovery (%) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | Ca2+, Cu2+,  Ba2+, K+ | 1.0×10 -7 | 2.2840 | 1.5000 | 3.8389 | 103.6 |
| 2 | Ca2+, Cu2+,  Ba2+, K+ | 1.0×10 -6 | 2.5206 | 1.5000 | 3.9934 | 98.19 |
| 3 | Ca2+, Cu2+,  Ba2+, K+ | 3.0×10 -6 | 3.3995 | 1.5000 | 4.8385 | 95.83 |
| 4 | Zn2+, Mn2+  Ag+ , Al3+ | 1.0×10 -7 | 2.8055 | 1.5000 | 4.2518 | 96.42 |
| 5 | Zn2+, Mn2+  Ag+, Al3+ | 1.0×10 -6 | 3.1001 | 1.5000 | 4.5198 | 94.65 |
| 6 | Zn2+ , Mn2+  Ag+ , Al3+ | 3.0×10 -6 | 2.6896 | 1.5000 | 4.1914 | 100.12 |
| 7 | Gd3+, Nd3+  Er3+, Tm3+ | 1.0×10 -7 | 3.2691 | 1.5000 | 4.7631 | 99.60 |
| 8 | Gd3+, Nd3+  Er3+,Tm3+ | 1.0×10 -6 | 3.6361 | 1.5000 | 5.2272 | 106.07 |
| 9 | Gd3+, Nd3+  Er3+, Tm3+ | 3.0×10 -6 | 3.0977 | 1.5000 | 4.6018 | 100.27 |
| 10 | Sm3+, Yb3+,  Tb3+, Ce3+ | 1.0×10 -7 | 2.9432 | 1.5000 | 4.3797 | 95.77 |
| 11 | Sm3+, Yb3+,  Tb3+, Ce3+ | 1.0×10 -6 | 2.9455 | 1.5000 | 4.4473 | 100.12 |
| 12 | Sm3+, Yb3+,  Tb3+, Ce3+ | 3.0×10 -6 | 3.4333 | 1.5000 | 5.0075 | 104.95 |
| 13 | Ca2+, Zn2+  Gd3+, Ce3+ | 1.0×10 -7 | 3.1943 | 1.5000 | 4.7902 | 106.39 |
| 14 | Ca2+, Zn2+  Gd3+, Ce3+ | 1.0×10 -6 | 3.1436 | 1.5000 | 4.7950 | 110.09 |
| 15 | Ca2+, Zn2+  Gd3+, Ce3+ | 3.0×10 -6 | 2.6921 | 1.5000 | 4.1286 | 95.77 |

## **4.4** 结论

总体来看，我们构建了一种新颖的、免标记的荧光偏振传感方法检测单一稀土金属Eu(III)离子。该方法是基于一维CdTe纳米棒快速转化成零维纳米颗粒过程中产生的荧光偏振信号变化进行传感的。该方法具有良好的反应选择性和信号

59

选择性，对于合成样品中Eu(III)离子含量的检测，回收率大部分为95.0% - 105%。因此，我们建立了一种直接荧光偏振传感单一稀土金属Eu(III)离子的新方法。

参考文献

[1]. 郭勇全; 肖萍; 孙良顺; 申金龙; 刘汉卿; 赵蔡斌, 茶叶中稀土元素与人体健康. *化工科技市场***2010,** 11, 16-18.

[2]. Wang, Y.; Sun, J.; Chen, H.; Guo, F., Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* **1997,** *219*, 99-103.

[3]. Djingova, R.; Ivanova, J., Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. *Talanta* **2002,** *57*, 821-829.

[4]. Moraes, N.; Shihomatsu, H.; Zinner, L.; Miranda Jr, P., High-performance liquid chromatography determination of rare earth elements in solutions from solvent extraction process. *Journal of alloys and compounds* **1997,** *249*, 133-135.

[5]. Cao, X.; Zhao, G.; Yin, M.; Li, J., Determination of ultratrace rare earth elements in tea by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion and AG50W-x8 cation exchange chromatography. *Analyst* **1998,** *123*, 1115-1119.

[6]. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer: 2007.

[7]. Zhu, D.; Chen, Y.; Jiang, L.; Geng, J.; Zhang, J.; Zhu, J. -J., Manganese-doped ZnSe quantum dots as a probe for time-resolved fluorescence detection of 5-fluorouracil. *Analytical Chemistry* **2011,** *83*, 9076-9081.

[8]. Ruta, J.; Perrier, S.; Ravelet, C.; Fize, J.; Peyrin, E., Noncompetitive fluorescence polarization aptamer-based assay for small molecule detection. *Analytical Chemistry* **2009,** *81*, 7468-7473.

[9]. Yang, R. -H.; Chan, W. -H.; Lee, A. W.; Xia, P. -F.; Zhang, H. -K.; Ke'An L i\*, A ratiometric fluorescent sensor for AgI with high selectivity and sensitivity. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125*, 2884-2885.

[10]. Zhao, X.; Shippy, S. A., Competitive immunoassay for microliter protein samples with magnetic beads and near-infrared fluorescence detection. *Analytical Chemistry* **2004,** *76*, 1871-1876.

[11]. (a) Zhang, M.; Guan, Y. -M.; Ye, B. -C., Ultrasensitive fluorescence polarization DNA detection by target assisted exonuclease III-catalyzed signal amplification. *Chem. Commun.* **2011,** *47*, 3478-3480; (b) Choi, J. -W.; Kang, D. -K.; Park, H.; deMello, A. J.; Chang, S. -I., High-throughput analysis of protein–protein interactions in picoliter-volume droplets using fluorescence polarization. *Analytical Chemistry* **2012,** *84*, 3849-3854.

[12]. (a) Rossi, A. M.; Taylor, C. W., Analysis of protein-ligand interactions by fluorescence polarization. *Nature protocols* **2011,** *6*, 365-387; (b) Baughman, B. M.; Jake Slavish, P.; DuBois,

R. M.; Boyd, V. A.; White, S. W.; Webb, T. R., Identification of influenza endonuclease inhibitors using a novel fluorescence polarization assay. *ACS chemical biology* **2012,** *7*, 526-534; (c) Tian, Y.; Camacho, R.; Thomsson, D.; Reus, M.; Holzwarth, A. R.; Scheblykin, I. G., Organization of bacteriochlorophylls in individual chlorosomes from Chlorobaculum tepidum studied by 2-dimensional polarization fluorescence microscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133*, 17192-17199; (d) Kaneko, T.; Matsui, H.; Shimokawa, O.; Nagano, Y.; Kanho, R.;

60

Suzuki, H.; Fukuda, K.; Moriwaki, T.; Abei, M.; Endo, S., An Optical Cancer Diagnosis With Fluorescence Polarization. *Gastroenterology* **2011,** *140*, S-749.

13. (A) Jameson, D. M.; Ross, J. A., Fluorescence polarization/anisotropy in diagnostics and imaging. *Chemical Reviews* **2010,** *110*, 2685-2708; (b) Huang, Y.; Zhao, S.; Chen, Z. -F.; Liu, Y. -C.; Liang, H., Ultrasensitive endonuclease activity and inhibition detection using gold nanoparticle-enhanced fluorescence polarization. *Chem. Commun.* **2011,** *47*, 4763-4765; (c) Yu, L.; Zhong, M.; Wei, Y., Direct fluorescence polarization assay for the detection of glycopeptide antibiotics. *Analytical Chemistry* **2010,** *82*, 7044-7048; (d) Rezvani, Z. N.; Mayer, R. J.; Chan, W. C., 5-Carboxyfluorescein tagged N-phenylanthranilamide as a tracer reagent for fluorescence polarization: a robust method to screen MAPK pathway allosteric inhibitors. *Chemical Communications* **2010,** *46*, 2043-2045; (e) Hafner, M.; Vianini, E.; Albertoni, B.; Marchetti, L., Grü ne, I., Gloeckner, C., and Famulok, M. Displacement of protein-bound aptamers with small molecules screened by fluorescence polarization. *Nat. Protoc* **2008,** *3*, 579-587.

14. (A) Zhang, M.; Le, H. -N.; Wang, P.; Ye, B. -C., A versatile molecular beacon-like probe for multiplexed detection based on fluorescence polarization and its application for a resettable logic gate. *Chemical Communications* **2012,** *48*, 10004-10006; (b) Zhu, Z.; Ravelet, C.; Perrier, S.; Guieu, V. r.; Fiore, E.; Peyrin, E., Single-stranded DNA binding protein-assisted fluorescence polarization aptamer assay for detection of small molecules. *Analytical Chemistry* **2012,** *84*, 7203-7211; (c) Perrier, S.; Ravelet, C.; Guieu, V.; Fize, J.; Roy, B.; Perigaud, C.; Peyrin, E., Rationally designed aptamer-based fluorescence polarization sensor dedicated to the small target analysis. *Biosensors and Bioelectronics* **2010,** *25*, 1652-1657; (d) Ton, X. -A.; Acha, V.; Haupt, K.; Tse Sum Bui, B., Direct fluorimetric sensing of UV-excited analytes in biological and environmental samples using molecularly imprinted polymer nanoparticles and fluorescence polarization. *Biosensors and Bioelectronics* **2012,** *36*, 22-28.

15. Jameson, D. M.; Croney, J. C., Fluorescence polarization: past, present and future. *Combinatorial chemistry & high throughput screening* **2003,** *6*, 167-176.

16. (A) Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* **2002,** *297*, 237-240; (b) Huang, Y.; Zhao, S.; Chen, Z. -F.; Shi, M.; Liang, H., Amplified fluorescence polarization aptasensors based on structure-switching-triggered nanoparticles enhancement for bioassays. *Chem. Commun.* **2012,** *48*, 7480-7482.

17. (A) Hu, J.; Li, L. -s.; Yang, W.; Manna, L.; Wang, L. -w.; Alivisatos, A. P., Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science* **2001,** *292*, 2060-2063; (b) Acharya, S.; Sarma, D.; Golan, Y.; Sengupta, S.; Ariga, K., Shape-dependent confinement in ultrasmall zero-, one-, and two-dimensional PbS nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131*, 11282-11283.

18. Swayambunathan, V.; Hayes, D.; Schmidt, K. H.; Liao, Y.; Meisel, D., Thiol surface complexation on growing cadmium sulfide clusters. *Journal of the American Chemical Society* **1990,** *112*, 3831-3837.

19. Jonasson, R.; Bancroft, G.; Nesbitt, H., Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1985,** *49*, 2133-2139.

20. (A) Byrne, R. H.; Liu, X.; Schijf, J., The influence of phosphate coprecipitation on rare earth distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996,** *60*, 3341-3346; (b) Liu,

61

L.; Peng, Q.; Li, Y., Preparation of CdSe quantum dots with full color emission based on a room temperature injection technique. *Inorganic chemistry* **2008,** *47*, 5022-5028.

21. Liu, J.; Yang, X.; Wang, K.; Wang, D.; Zhang, P., Chemical etching with tetrafluoroborate: a facile method for resizing of CdTe nanocrystals under mild conditions. *Chemical Communications* **2009,** 40, 6080-6082.

22. Committee, A. M., Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit.

*Analyst* **1987,** *112*, 199-204.

62

# **第五章** **Eu(III)**诱导的**CdTe**纳米粒子零维**/**一维快速转化

## **5.1** 引言

近年来，一维纳米结构，包括纳米线、纳米棒、纳米片等，已经成为交叉学科的研究焦点。由于一维纳米材料的量子限域效应，这些材料在纳米传感器1、光电器件2、电子学以及光学领域有着潜在而广阔的应用前景3。自然而然地，这些一维纳米结构材料的合成必将成为前提条件。就纳米棒和纳米线的合成方法而言，目前主要是纳米晶的点基单轴生长理论，例如软4、硬模板法5、种子生长法6等等。由于溶液合成方法具有合成灵活、表面化学可控等优点而倍受青睐。然而，这种合成战略所需反应条件苛刻，例如需要较高的温度。

另一种获得纳米棒或纳米线的方法是零维纳米粒子的组装法7。由于该法简单、灵活而且成本低，现在已经成为纳米化学和纳米技术领域的重要合成方法8。

Kotov和他的合作者7d实现了室温下CdTe纳米晶向高结晶度纳米线的自组装，但需要几天的时间才能完成。最近，George Thomas和他的合作者7f报道在2.0 M水合肼存在下，立方闪锌矿结构的CdTe纳米粒子线性聚集后，重结晶得到六方铅锌矿结构的CdTe纳米线。此方法室温下需要36小时。Rogach课题组7e发现标准磷酸盐缓冲溶液能够进一步减小纳米晶之间的静电排斥作用，因此6-8小时即可观察到纳米线。Zhang等9报道在巯基乙酸存在下，储存CdTe前驱体溶液2h后可以得到一维铅锌矿结构的CdTe纳米材料。该法所需时间大大缩短，但需要升高温度至80℃。虽然目前已存在这些关于零维CdTe纳米晶向一维纳米结构转化过程的报道，但尚需解决反应耗时较长和条件苛刻的问题。

本章中，我们设计了一个快速、温和的方法合成一维CdTe纳米棒。即室温下通过向零维CdTe纳米晶的水溶液中加入Eu(NO3) 3·6H 2O(简称Eu(III))，在30

min内，零维CdTe纳米晶就转化成了高结晶度的纳米棒。通过光谱法和显微技术研究了零维CdTe纳米晶向一维CdTe纳米棒的转化过程。我们认为聚集粒子的取向连接是高结晶度一维CdTe纳米棒形成的主要途径，并且提出Eu(III)离子的强配位效应减小了零维CdTe纳米晶的ζ电势，本质上加速了纳米晶的聚集，有助于纳米晶向纳米棒的转化。

## **5.2** 实验部分

63

### **5.2.1** 试剂

Te粉(-60mesh, 99.999%)、巯基乙酸(TGA)、L-半胱氨酸(L-cysteine)、Eu(NO3) 3·6H 2O (99.99%)购自Alfa Aesar（德国），NaBH4(96%)、CdCl2·2.5H 2O和其他的常规试剂购于上海国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯，未经处理直接使用。所有实验用水均为二次去离子水。

### **5.2.2** 仪器

Hitachi F-4500型荧光分光光度计（日立公司），Hitachi U-3010 紫外分光光度计（日立公司），JEM-2010型透射电子显微镜（日本），Shimadzu- Maxima-XRD-6000型X射线衍射仪，ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪，PHS-3C酸度计（上海大普仪器有限公司），磁力搅拌器（上海志威电器有限公司），TG-16W台式离心机

（长沙湘智离心机仪器有限公司），FLS 920瞬态/稳态荧光光谱仪，10 mm标准石英比色皿。

### 5.2.3 **CdTe** 纳米晶的合成见第二章2.2.2.3部分内容。

### **5.2.4** **CdTe**纳米晶的纯化

纳米晶转化成纳米棒重要的步骤之一是去除多余的稳定剂7d。为了完成这一操作步骤，零维CdTe纳米晶胶体溶液需旋转蒸发使之浓缩3倍（目的是为了便于离心）；然后1: 1滴加丙酮(v/v)后，在1000 rpm转速下高速离心6-10 min。所得沉淀物真空干燥后，分散在pH 11.0的NaOH溶液中。此时，溶液的pH为8.2。根据Yu 10提出的公式进行计算，此时零维CdTe纳米晶的浓度是1.9×10 -5 M。为了避免在纯化过程中稳定剂的过分消耗，只用丙酮沉淀一次。所有实验均在室温下进行。

### **5.2.5** 荧光分析步骤

在一系列10 ml具塞试管中，分别依次加入200μL零维CdTe纳米晶和不同量的Eu(III)离子。用二次水稀释至一定体积，振荡摇匀，放置30 min。最后荧光强度、荧光寿命均在室温下(25±1°C)测定。所有的荧光检测均在相同的条件下进行：激发波长设置为380 nm，激发和发射狭缝宽度均设置为5 nm，扫描范围设

置为420-700 nm。

## **5.3** 结果与讨论

64

### **5.3.1** **CdTe**纳米晶的本性和表征

众所周知，与传统的有机染料相比，荧光量子点半导体纳米晶具有一些独特的优点，并且作为荧光探针引起了广泛的关注，包括宽吸收、窄发射、发射波长可调以及尺寸可变11。这里，为了满足零维/一维转化的需要，零维CdTe纳米晶必须具有合适的尺寸，更重要的是高结晶度。在实际的实验中，我们借助于荧光强度和发射波长等信号选择最佳的CdTe纳米晶。

通过各种光谱和微观的方法表征零维CdTe纳米晶（图5.1A，图5.2曲线a 和

b）: （i）零维CdTe纳米晶具有较宽的紫外吸收光谱，第一激子峰位于461 nm处。

（ii）荧光发射峰位于520 nm处；且宽度较窄而强度很大，表明所制备的纳米晶尺寸分布均匀，谢乐公式12分析得知粒子的直径大约为4 nm，与TEM照片结果一致（图5.1A）。由XRD(图5.3曲线a)分析得知，零维CdTe纳米晶具有立方闪锌矿结构，这些结果与以前的报道完全一致13。与国际中心衍射数据(ICCD)(粉末衍射文件015-0770)中立方闪锌矿CdTe的2θ数值比较，XRD峰位置有点偏移，这是由于表面TGA合并的原因。这些峰位置的移动与Weller13的报道吻合。

**图5.1** (A)零维CdTe纳米晶的TEM照片（插图是单个CdTe纳米晶的HRTEM照片）；(B)向零维CdTe纳米晶溶液中加入1.0×10 -7 M Eu(III)离子，30 min后获得的一维CdTe纳米棒的TEM照片；(C, D)单根CdTe纳米棒的HRTEM照片和选区电子衍射模式。



**Fig.** **5.1** (A) TEM image of 0D CdTe NCs and HRTEM image of a single CdTe NC in

65

The inset; (B) TEM image of 1D CdTe NRs obtained after adding 1.0×10 -7 M Eu(III) ions into CdTe NCs for 30 min; (C, D) HRTEM images of a single CdTe NR and SAED pattern of the same CdTe NR in the inset of (C).



**图5.2**零维CdTe纳米晶（a, a'）和零维CdTe纳米晶中加入1.0×10 -7 M Eu (III)离子（b, b'）的紫外吸收光谱和荧光发射光谱。

**Fig. 5.2** UV-vis absorption and fluorescence emission spectra of 0D CdTe NCs in the (a, b) absence and (a', b') presence of 1.0×10-7 M Eu (III) ions.



**图5.3** (a)零维CdTe纳米晶和(b)零维CdTe纳米晶中加入5.0×10 -8 M Eu (III)

离子的X射线粉末衍射图谱，证明是立方闪锌矿结构。

**Fig. 5.3** XRD patterns of 0D CdTe NCs in the (a) absence and (b) presence of 5.0×10-8 M Eu (III) ions, demonstrating their cubic zinc blende structure.

### **5.3.2** 零维**CdTe**纳米晶转化成一维纳米棒

#### **5.3.2.1** 实验事实

66

令人惊奇的是，通过TEM照片可以看到在零维CdTe纳米晶中加入5.0×10 -8

M Eu(III)离子，30 min后，其转化成为直径为15±2 nm的纳米棒（图5.1 B）. 图

5.1的C图和D图是CdTe纳米棒的高分辨透射电子显微镜照片。纳米棒的晶面间距为0.372 nm，对应于立方CdTe结构的（111）晶面。这些晶面沿垂直于纳米棒长轴的方向排列。图5.1 C的内插图是CdTe纳米棒的选区电子衍射模式，表明

CdTe纳米棒具有立方闪锌矿结构。确定晶体结构最主要的证据是X射线粉末衍射，图5.3的曲线b是CdTe纳米棒的X射线粉末衍射图谱，表明CdTe纳米棒具有立方闪锌矿结构，与国际中心衍射数据(ICCD)(粉末衍射文件015-0770)中立方闪锌矿CdTe的2θ数值基本一致。这些结果表明一维CdTe纳米结构的形成未改变原始零维CdTe纳米晶的晶相。唯一的变化在于（111）晶面的衍射峰明显变得尖锐，表明所得到的CdTe纳米棒是沿着CdTe的（111）晶面生长的。紫外吸收光谱中第一激子峰的位置发生明显红移（图5.2 a'），荧光最大发射波长也发生了

明显的红移，并且伴随着荧光强度的降低（图5.2 b'）。吸收光谱和荧光光谱的红移表明纳米粒子整个尺寸的增加；纳米棒表现出较弱的荧光是由于一维纳米结构与零维纳米结构相比较弱的量子限域14。



**图5.4**（a）零维CdTe纳米晶的时间分辨荧光衰减曲线；（b）零维CdTe纳米晶中加入5.0×10 -8 M Eu (III)离子，12小时后的时间分辨荧光衰减曲线。

**Fig. 5.4** Time-resolved fluorescence decay curves (λex = 380 nm) of 0D CdTe NCs before (a) and after (b) addition of 5.0×10 -8 M Eu (III) ions (performed after 12 h), recorded at the emission maxima.

67

图5.4表明由于Eu(III)离子的加入，CdTe纳米结构的荧光寿命由35 ns降低到27 ns，平均寿命的降低再一次证实了CdTe纳米结构长径比的增加15。平均寿命通过下面描述的公式计算16。

* * 2  * * 2  * * 2

**  1 1 2 2 3 3

*Avg* * *  * *  * *

1 1 2 2 3 3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Eu(III)** | **τ1,ns** | **τ2,ns** | **τavg,ns** | **χ2** |
| Absence | 18.95(61.95) | 46.68(38.65) | 35 | 1.042 |
| Presence | 11.94(38.79) | 30.86(61.21) | 27 | 1.010 |

同时，我们把诱导所得的CdTe纳米棒和直接合成的CdTe纳米棒做了比较。我们合成了荧光发射峰位于550 nm的CdTe纳米棒（图5.5，其荧光发射波长与诱导所得的CdTe纳米棒相同），此CdTe纳米棒称为裸棒。荧光发射光谱的结果表明裸CdTe纳米棒的荧光比诱导所得的CdTe纳米棒的荧光强（图5.6）。这可能是因为诱导所得的CdTe纳米棒存在较多的结构缺陷，这些缺陷将扮演激子通道或“黑洞”；激子流入这样的“黑洞”没有光辐射17。裸CdTe纳米棒的荧光寿命为30 ns (图5.7)（前面我们提到Eu(III)离子诱导所得的CdTe纳米棒的荧光寿命是27 ns)，荧光寿命的增加清楚的表明非辐射电荷合并速率的减小7f。



**图5.5** 裸CdTe纳米棒的TEM照片

**Fig.** **5.5** TEM image of bare CdTe NRs.

68



**图5.6**（a）裸CdTe纳米棒；(b) Eu(III)离子诱导所得的CdTe纳米棒的荧光发射光谱



**Fig.** **5.6** Fluorescence emission spectra of (a) bare CdTe NRs; (b) Eu(III) -induced CdTe NRs

**图5.7** (a)裸CdTe纳米棒；(b) Eu(III)离子诱导的CdTe纳米棒的荧光衰减曲线**Fig. 5.7** Fluorescence decay curves of (a) bare CdTe NRs; (b) Eu(III) -induced CdTe NRs.

#### **5.3.2.2** **CdTe**纳米晶转化成纳米棒的中间步骤

为了揭示Eu(III)离子诱导零维CdTe纳米晶转化成一维CdTe纳米棒的中间过程，我们通过透射电子显微镜捕捉到了转化过程的照片。在加入Eu(III)离子之前，零维CdTe纳米晶分散状态良好（图5.8下行，0 min）。加入Eu(III)离子之后，在起初阶段（图5.8下行, 5-10 min），纳米晶的直径增加到大约15 nm，基本上等于CdTe纳米棒的直径。20 min之后，纳米棒基本形成。随后，Cd2+和Te2-将会从CdTe聚集体内部或者周围的较小粒子中分离出来，并扩散到线性组装的纳米

69

粒子中，最后填充到它们的缝隙里7f。这个过程导致了高结晶度、均匀纳米棒的形成（图5.8下行, 30 min）。继续孵化至60 min, CdTe纳米棒的长度和直径保持不变（图5.8下行, 60 min）。一系列团聚粒子的高分辨透射电子显微镜照片如图

5.9所示。从图5.9（A）图可以看出，粒子的晶面排列完美，并且粒子是优先沿着（111）方向进行合并的。其原因是（111）面的原子密度较高，所以其表面能比其他晶面，例如（100）和（110）晶面，表面能高18。除此之外，我们还捕捉到了粒子合并过程中出现的位错现象（图5.9（B））。这些实验现象充分说明聚集粒子的取向连接是高结晶度CdTe纳米棒形成的一个主要途径。相邻粒子的瓶颈被填平和表面变得光滑通过传统的奥氏熟化过程完成，此过程对纳米棒的整体生长也有贡献

7c。



**图5.8** (上行)不加Eu(III)离子的情况下，零维CdTe纳米晶孵化不同时间的TEM

照片。从左向右分别为：0 min, 60 min, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h；（下行）零维CdTe纳米

晶中加入5.0×10 -8 M Eu(III)离子，孵化不同时间的TEM照片。从左向右分别为：

0, 5, 10, 20, 30, 60 min。

**Fig. 5.8** (Upper panel) TEM images of 0D CdTe NCs in the absence of Eu(III) ions after incubating different times. From left to right: 0 min, 60 min, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, respectively; (Lower panel) TEM images of 0D CdTe NCs upon addition of 5.0×10 -8 M Eu(III) ions after incubating different times. From left to right: 0, 5, 10, 20, 30, 60 min, respectively.

70



**图5.9**（A）取向连接形成的二聚体的HRTEM照片；（B）带有位错的非完美合并的CdTe纳米棒的HRTEM照片。标尺为2 nm。

**Fig. 5.9** HRTEM images of (A) dimers formed by oriented attachment; (B) HRTEM image of CdTe NRs containing edge dislocations due to imperfectly oriented aggregation. The scale bar represents 2 nm.

#### **5.3.2.3** **Eu(III)**离子对**CdTe**纳米棒形成的贡献

前面我们已经证明Eu(III)离子诱导零维CdTe纳米晶向一维CdTe纳米棒的转化能够快速实现。然而，若没有Eu(III)离子的参与，这个过程的进行是相当缓慢的。一般来说，孵化6小时才能观察到类似棒状的结构，欲得到平均直径5 nm，

长度为40 nm的均匀纳米棒至少需要8小时（图5.8上行）。毫无疑问，Eu(III)离子能够加速零维CdTe纳米晶向一维CdTe纳米棒的转化过程。同时，我们注意到，Eu(III)离子诱导所得的CdTe纳米棒的直径比纳米晶的直径大。由于纳米棒直径的增加，可以排除单个纳米晶组装成纳米棒的可能性。这些结果也暗示了

CdTe纳米棒是通过聚集的纳米晶组装形成的。然而，Eu(III)离子具体起什么作用呢？表面电荷和胶体的稳定性在纳米粒子转化成其他形状的过程中起着重要的作用19。测量ζ电势可以提供一些有用的信息。我们通过测量ζ电势值，考察了有Eu(III)离子和无Eu(III)离子存在条件下，CdTe纳米晶表面的电荷密度。由于纳米晶表面羧基和氨基的存在，纳米晶的ζ电势很负(-46.6 mV)。溶液中纳米晶之间强烈的排斥作用力阻止纳米晶的聚集。部分去除稳定剂之后，ζ电势有所增加(-28.7 mV)。有趣的是，CdTe纳米晶中加入Eu(III)离子，10 min之后，ζ电势发生明显的变化(-16.1 mV)。这些结果表明Eu(III)离子和CdTe纳米晶表面的

71

相互作用大大减小了纳米晶的表面电荷密度，导致纳米晶之间相互排斥作用减弱。重要的是，Eu(III)离子和纳米晶表面配体的强配位作用从实质上减小了粒子间的排斥，并引起纳米晶的快速聚集。纳米晶的扩散步骤是取向连接的决速步20。

X射线光电子能谱结果表明纳米棒中含有Cd，Te和Eu元素，其中Eu元素的含量大概为0.94% (wt%)（图5.10）。值得注意的是，向上述CdTe纳米棒中加入PO43-离子，30 min后，一维CdTe纳米棒解聚成为零维CdTe纳米晶（图5.11）。这些实验事实进一步确定了在上述过程中Eu(III)离子的配位效应。因此，我们认为Eu(III)离子的强配位作用力是零维CdTe纳米晶快速转化成一维CdTe纳米棒的主要原因。



**图5.10** 在1.0×10 -7 M Eu (III)离子存在下，零维CdTe纳米晶的(A) Cd 3d, (B) Te 3d, (C) Eu 3d, (D)整体核水平光电子谱图。

**Fig. 5.10** (A) Cd 3d, (B) Te 3d, (C) Eu 3d, (D) Survey core level photoelectron spectra of 0D CdTe NCs in the presence of 1.0×10 -7 M Eu (III) ions.

72



**图5.11** 加入2.0×10 -6 M PO4 离子，30分钟后，一维CdTe纳米棒的TEM照片。

3-

**Fig. 5.11** TEM image of 1D CdTe NRs upon addition of 2.0×10 -6 M PO4 ions after 30 min.

3-

#### **5.3.2.4** **CdTe**纳米棒的晶相

我们注意到，在以前的文献报道中7d, 7f，9，零维CdTe纳米晶转化成一维CdTe

纳米棒时，都存在晶相转化的现象。然而，本实验却只得到了立方闪锌矿结构的

CdTe纳米棒。我们认为可能有以下几点原因：第一，本实验中零维CdTe纳米晶的浓度为1.9×10 -5 M，和文献相比7d, 7f，9，此浓度是很低的。在较低的浓度下，因为堆积层错密度不够高，不足以诱发六方结构的外延生长21，所以沿着立方（111）方向的生长占了主导地位22。第二，在5.3.2.3部分已经提到，Eu(III)离子加入后，纳米晶之间的相互作用变弱，加快了纳米棒的生长速度。根据文献21，这种加速诱导了立方闪锌矿结构的优先生长。第三，根据文献报道23，虽然立方相转化成六方相需要的活化能较低，以至于能够在室温下完成转化。然而，在本实验中，把孵化时间延长至12小时，也未见六方铅锌矿结构的纳米棒出现。原因是Eu(III)离子的配位效应增加了相转化的活化能，使得原子键的破坏和重组不能在室温下完成。

#### **5.3.2.5** **CdTe**纳米晶的转化条件分析

我们研究了一些二价金属离子，包括浓度为5.0×10 -8 M的Mg(II)，Ca(II)，

Cu(II)，Mn(II)，Cd(II)，Ag（I）离子等诱导零维CdTe纳米晶转化的情况。与Eu(III)离子不同的是，这些离子的加入并没有使零维纳米晶转化成一维纳米棒，而是发生了三三两两的聚集（图5.12）。此外，我们用稀土金属离子La(III)取代这些二价金属离子，得到了一维CdTe纳米棒（图5.13）。考虑与三价稀土金属离子相比，二价金属离子的配位能力相对较弱，所以它们仅能够引起零维CdTe纳米晶无规

73

则的聚集。这些团聚体内部或周围必然存在着一些缝隙，这些缝隙容易引起一些小的纳米粒子再次聚集，形成如图5.12所示的集合体结构。然而三价稀土金属离子与L-cys的-NH2和-COO-的强配位作用能够使零维CdTe纳米晶之间距离迅速拉近，并形成相对稳定的单元。之后，在纳米粒子间强的偶极-偶极相互作用下，团聚的CdTe纳米粒子借助于取向连接机理形成纳米棒。

再者，零维CdTe纳米晶的尺寸也很大程度上影响CdTe纳米结构零维/一维转化的可能性。纳米晶的尺寸越大，它们之间的静电排斥作用也就越大24。这种情况下，对于三价稀土金属离子来说，迅速缩短纳米晶之间的距离是很困难的。另一方面，组装单元的尺寸越大，取向连接生长的可能性越小25。因此，在本实验中，Eu(III)离子未能使直径大约10 nm的零维CdTe纳米晶转化成一维CdTe纳米棒（图5.14）。然而纳米晶的尺寸太小，结晶度非常低；在这种条件下，借助于取向连接生长机理的晶体生长是不能发生的。



**图5.12** 向直径为4 nm的零维CdTe纳米晶中加入5.0×10 -8 M (A) Ag(I), (B) Cu(II), (C) Mg(II), (D) Mn(II)，30分钟后的TEM照片。

**Fig. 5.12** TEM images of 0D CdTe NCs with the diameter of about 4 nm in the presence of 5.0×10 -8 M (A) Ag(I), (B) Cu(II), (C) Mg(II), (D) Mn(II) after 30 min.

74



**图5.13** 向直径为4 nm的零维CdTe纳米晶中加入2.0×10 -8 M La(III)，30分钟后的TEM照片。

**Fig. 5.13** TEM images of 0D CdTe NCs with the diameter of about 4 nm in the presence of 2.0×10 -8 M La(III) after 30 min.



**图5.14** (A) 直径为10 nm的零维CdTe纳米晶的TEM照片；(B) 向(A)中加入5.0

×10 -8 M Eu(III)离子，30分钟后的TEM照片。

**Fig. 5.14** (A) TEM image of 0D CdTe NCs with the diameter of about 10 nm (B) TEM image of 0D CdTe NCs in the presence of 5.0×10 -8 M Eu(III) ions after 30 min.

同时，我们研究了Eu(III)离子的加入量对诱导所得的一维CdTe纳米棒长径

比的影响。图5.15是加入不同浓度Eu(III)离子时得到的CdTe纳米棒的TEM照片。所有照片都是在相同条件下获取的，即零维CdTe纳米晶的浓度为1.9×10 -5

M，诱导时间均为30 min。由图5.15可以看出，随着Eu(III)离子浓度的增加，所得CdTe纳米棒的长径比也逐渐增加。然而，当加入的Eu(III)离子过多时，将观察不到CdTe 纳米棒。原因可能是加入过多的Eu(III)离子时，未参与成棒的

Eu(III)离子必然会与形成的CdTe 纳米棒表面的-COO-和-NH2配位，即与CdTe

75

纳米棒表层的Cd2+竞争稳定剂。与Cd2+离子相比，Eu(III)离子与-COO-和-NH2的配位作用更强，导致CdTe纳米棒表面的稳定剂剥落，纳米棒的稳定性遭到破坏。这一点与第三章的研究结果一致。



**图5.15**向直径为4 nm的零维CdTe纳米晶中加入(A) 5.0×10 -8 M, (B) 1.0×10 -7 M,

(C) 1.0×10 -6 M Eu(III)离子，30分钟后的TEM照片。

**Fig.5.15** TEM image of 0D CdTe NCs with the diameter of about 4 nm in the presence of (A) 5.0×10 -8 M, (B) 1.0×10 -7 M, (C) 1.0×10 -6 M Eu(III) ions after 30 min.

此外，我们发现L-cys的量也大大影响CdTe纳米棒的长径比。L-cys的量越

多，所得CdTe纳米棒的长径比越大（图5.16）。根据文献报道，虽然偶极-偶极相互作用有助于线性生长，L-cys也能促进纳米棒沿着一个特定的晶面一维生长26。Kotov和他的合作者7d发现TGA-CdTe零维纳米晶通过甲醇洗涤去除稳定剂后，放置几天的时间，在强偶极-偶极相互作用力下，自组装成纳米线。然而，向TGA-CdTe零维纳米晶中加入稀土金属离子Eu(III), 30 min后，纳米晶聚集成了较大的团簇而没有形成纳米棒。这些较大尺寸的团簇借助于取向连接机理形成纳米棒是非常困难的。所以这些实验也证明了在零维CdTe纳米晶转化成一维CdTe纳米棒的过程中就促进一维生长方面L-cys起到了重要的作用。同时我们也得出一个结论，过大尺寸的单元不利于取向连接晶体生长，这一点与以前的报道一致

25.

76



**图5.16** (A)含有0.0854 mmol L-cys的零维CdTe纳米晶转化得到的一维CdTe纳米棒的TEM照片；(B)含有0.125 mmol L-cys的零维CdTe纳米晶转化得到的一维CdTe纳米棒的TEM照片。

**Fig5.16** TEM images of 1D CdTe NRs transformed from 0D CdTe NCs containing (A) 0.0854 mmol L-cys; (B) 0.125 mmol L-cys.

## **5.4** 结论

本章中，我们建立了一种快速、温和室温下合成均匀、高结晶度、立方闪锌矿结构一维CdTe纳米棒的新方法。这一方法的亮点在于零维CdTe纳米晶转化方法制备一维CdTe纳米棒的速度很快，只需要30 min；条件温和，室温下就能完成。通过实验现象分析，我们认为Eu(III)离子的强配位效应减小了CdTe纳米晶的ζ电势，因此加速了CdTe纳米晶的聚集，有利于零维CdTe纳米晶向一维CdTe纳米棒的转化。聚集粒子的取向连接是形成高结晶度一维CdTe纳米棒的主要途径。我们提出的战略将为室温下合成高结晶度一维半导体纳米结构开启新的道路。

参考文献

[1]. Wang, J., Biomolecule‐Functionalized Nanowires: From Nanosensors to Nanocarriers. *ChemPhysChem* **2009,** *10*, 1748-1755.

*[2].* Tian, B.; Kempa, T. J.; Lieber, C. M., Single nanowire photovoltaics. *Chemical Society Reviews***2009,** *38*, 16-24.

[3]. McAlpine, M. C.; Friedman, R. S.; Jin, S.; Lin, K. -h.; Wang, W. U.; Lieber, C. M., High-performance nanowire electronics and photonics on glass and plastic substrates. *Nano Letters* **2003,** *3*, 1531-1535.

[4]. Foss Jr, C. A.; Hornyak, G. L.; Stockert, J. A.; Martin, C. R., Template-synthesized nanoscopic

77

Gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape. *The Journal of Physical Chemistry* **1994,** *98*, 2963-2971.

[5]. Yu, Y. -Y.; Chang, S. -S.; Lee, C. -L.; Wang, C. C., Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997,** *101*, 6661-6664.

[6]. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J., Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chemical Communications* **2001,** 7, 617-618.

[7]. (a) Hermanson, K. D.; Lumsdon, S. O.; Williams, J. P.; Kaler, E. W.; Velev, O. D., Dielectrophoretic assembly of electrically functional microwires from nanoparticle suspensions. *Science* **2001,** *294*, 1082-1086; (b) Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H., Selbstorganisation

Von ZnO: Von Nanopartikeln zu Nanostäbc hen. *Angewandte Chemie* **2002,** *114*, 1234-1237; (c) Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H., Self‐Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods. *Angewandte Chemie International Edition* **2002,** *41*, 1188-1191; (d) Tang, Z.; Kotov, N. A.;

Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires.

*Science* **2002,** *297*, 237-240; (e) Volkov, Y.; Mitchell, S.; Gaponik, N.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F.; Kelleher, D.; Rogach, A. L., In‐Situ Observation of Nanowire Growth from Luminescent CdTe Nanocrystals in a Phosphate Buffer Solution. *ChemPhysChem* **2004,** *5*, 1600-1602; (f) Nair,

P. V.; Thomas, K. G., Hydrazine-Induced Room-Temperature Transformation of CdTe Nanoparticles to Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010,** *1*, 2094-2098.

8. Colilla, M.; Izquierdo-Barba, I.; Sánchez-Salcedo, S.; Fierro, J. L.; Hueso, J. L.; Vallet-Regi, M. a., Synthesis and characterization of zwitterionic SBA-15 nanostructured materials. *Chemistry of Materials* **2010,** *22*, 6459-6466.

9. (A) Zhang, H.; Wang, D.; Möhwald, H., Ligand‐Selective Aqueous Synthesis of

One‐Dimensional CdTe Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition* **2006,** *45*, 748-751; (b) Zhang, H.; Wang, D.; Yang, B.; Möhwald, H., Manipulation of aqueous growth of CdTe nanocrystals to fabricate colloidally stable one-dimensional nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128*, 10171-10180.

10. Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X., Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2003,** *15*, 4300-4308.

11. Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* **1998,** *281*, 2013-2016.

12. Cullity, B., Elements of X-ray Diffraction, 1978, 102. *Addison-Welsley, London*.

13. Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H., Thiol -capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002,** *106*, 7177-7185.

14. Yu, H.; Li, J.; Loomis, R. A.; Gibbons, P. C.; Wang, L. -W.; Buhro, W. E., Cadmium selenide quantum wires and the transition from 3D to 2D confinement. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125*, 16168-16169.

15. Lim, S. J.; Kim, W.; Jung, S.; Seo, J.; Shin, S. K., Anisotropic etching of semiconductor nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2011,** *23*, 5029-5036.

16. Selmarten, D.; Jones, M.; Rumbles, G.; Yu, P.; Nedeljkovic, J.; Shaheen, S., Quenching of semiconductor quantum dot photoluminescence by aπ-conjugated polymer. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** *109*, 15927-15932.

17. Lee, J.; Govorov, A. O.; Kotov, N. A., Bioconjugated superstructures of CdTe nanowires and

78

Nanoparticles: Multistep cascade Förster resonance energy transfer and energy channeling. *Nano Letters* **2005,** *5*, 2063-2069.

18. Zhang, J.; Sun, K.; Kumbhar, A.; Fang, J., Shape-control of ZnTe nanocrystal growth in organic solution. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** *112*, 5454-5458.

19. Zhang, H.; Edwards, E. W.; Wang, D.; Möhwald, H., Directing the self -assembly of nanocrystals beyond colloidal crystallization. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006,** *8*, 3288-3299.

20. (A) Penn, R. L., Kinetics of oriented aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** *108*, 12707-12712; (b) Ribeiro, C.; Lee, E. J.; Longo, E.; Leite, E. R., A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. *ChemPhysChem* **2005,** *6*, 690-696.

21. Zhang, J. -Y.; William, W. Y., Formation of CdTe nanostructures with dot, rod, and tetrapod shapes.

*Applied Physics Letters* **2006,** *89*, 123108.

22. Schulz-Drost, C.; Sgobba, V.; Guldi, D. M., Zero-versus One-Dimensional Water-Soluble CdTe Nanocrystals Synthesis and Photophysical Characterization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111*, 9694-9703.

23. Suzuki, K.; Ichihara, M.; Takeuchi, S.; Nakagawa, K.; Maeda, K.; Iwanaga, H., In situ TEM observation of dislocation motion in II–VI compounds. *Philosophical Magazine A* **1984,** *49*, 451-461.

24. Zhang, H.; Liu, Y.; Zhang, J.; Wang, C.; Li, M.; Yang, B., Influence of interparticle electrostatic repulsion in the initial stage of aqueous semiconductor nanocrystal growth. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** *112*, 1885-1889.

25. Zhang, J.; Huang, F.; Lin, Z., Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale* **2010,** *2*, 18-34.

26. Sgobba, V.; Schulz-Drost, C.; Guldi, D. M., Synthesis and characterization of positively capped CdTe quantum wires that exhibit strong luminescence in aqueous media. *Chemical Communications* **2007,** 6, 565-567.

79

# 第六章 基于**CdTe**纳米结构零维**/**一维快速可逆转化免标记荧光偏振传感焦磷酸盐

## **6.1** 引言

阴离子在生物学，化学和环境科学领域扮演着重要角色1-4。焦磷酸盐(PPi)

是维持正常细胞功能的一种重要的阴离子，其在生物学中也有许多其他的应用

5-8。理所当然，PPi的选择性检测必将成为一个重要的研究焦点。到目前为止，

PPi的检测方法主要包括荧光化学传感法9-18，比色法19-22，酶法23, 24，电致化学发光法(ECL) 25，色谱法26，等等。其中，基于荧光强度信号的传感方法引起了人们广泛的关注12。为了提高信号选择性，也出现了比率法荧光10（消除荧光强度不稳定因素的干扰），红外或近红外发射27（消除短波干扰），时间分辨荧光传感方法28（消除短寿命荧光物质干扰）。事实上，荧光偏振传感也具有很好的选择性29。然而，到目前为止，没有检索到荧光偏振方法传感PPi的报道。其原因是，在低粘度的溶液中，小荧光团的旋转扩散速率通常大于其发射速率，这样获得可测的偏振度值是很困难的。在这种情况下，发射是消偏的30。为了获得可测的荧光偏振信号变化，首先必须用大分子标记荧光探针；然后，通过分析物诱导或分子间的相互作用，改变整个分子的旋转扩散速率31。然而，像应用荧光强度信号一样，能否不加标记构建荧光偏振传感系统呢？

幸运的是，最近关于零维发光量子点，一维和二维材料的重要发现为发展新型荧光传感方法带来了契机。鉴于一些一维纳米棒表现出很大的偏振度，而零维纳米颗粒偏振度较小32, 33。另外据文献报道34-37，零维纳米颗粒可以转化成一维纳米棒或纳米线。本章中，我们设计了一个离子诱导的CdTe零维纳米晶和一维纳米棒之间的快速可逆转化体系，并利用转化过程中荧光偏振信号的显著变化构建了一种简单、可行的免标记的荧光偏振检测PPi的新方法。干扰实验表明，荧光偏振信号比荧光强度信号和寿命信号更加可靠。该方法应用于检测稀释尿液样本中PPi的含量，回收率在95.2%至103%之间。故我们提出了一种新颖的、免标记的直接检测小分子（如PPi）的新思路。

## **6.2** 实验部分

80

### **6.2.1** 仪器及试剂

Te粉(-60 mesh, 99.999%)、巯基乙酸(TGA, 99%)、L-半胱氨酸(L-cys，

98%）和Eu(NO3) 3·6H 2O(99.99%)购自Alfa Aesar，CdCl2·2.5H 2O、NaBH4、Na4P2O7和其他常规试剂购于上海国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯，使用时均不进行二次处理。实验用水均为二次去离子水。所有实验均在周围环境中进行。

Hitachi F-4500型荧光分光光度计（日立公司），Hitachi U-3010紫外分光光度计（日立公司），PHS-3C酸度计（上海大普仪器有限公司），磁力搅拌器（上海志威电器有限公司），TG-16W台式离心机（长沙湘智离心机仪器有限公司），JEM-2010透射电子显微镜，FLS 920瞬态/稳态荧光光谱仪，10 mm标准石英比色皿。

6.2.2 **CdTe 纳米晶的合成**见第二章2.2.2.3部分内容。

6.2.3 **CdTe纳米晶的纯化**见第五章5.2.4部分内容。

**6.2.4****荧光测量和参数确定**

在一系列10 ml具塞试管中，依次加入1.0 ml 0.1 M pH 8.1的Tris-HCl缓冲溶液，760μL零维CdTe纳米晶溶液和不同量的Eu(III)离子，然后在溶液中加入

PPi。用二次水稀释至一定体积，振荡摇匀，放置30 min。最后，荧光强度、寿命和偏振度均在室温(25±1°C)下测定。所有样品的荧光测定均在相同条件下进行：激发波长设置为380 nm，激发和发射的狭缝宽度均设置为5 nm，扫描范围设置为420-700 nm。在CdTe纳米结构的荧光偏振测量中，将聚丙烯酰胺（PAM，

5.0%）添加到样品中用来终止反应过程和稳定信号。发射波长设置为CdTe纳米结构荧光发射峰位置。通过偏振器来测量发射强度。当发射偏振的方向与激发偏振

平行时，强度表示为*I*。同样，当发射偏振的方向与激发偏振垂直时，强度被称为*I*。这些强度值可用来计算荧光各向异性



*r**I I*



*I*

2*I*

偏振度的计算公式为

81

*P* *I*



*I*

*I*

*I*



偏振度和各向异性值可用如下公式转换

*P* 

3*R* 2 *r*

荧光各向异性衰减曲线，r（t），根据下面的公式进行推导30

*R*(*t*) 

*IVV* (*t*)*G**IVH* (*t*)

*IVV* (*t*)2*G**IVH* (*t*)

其中的G因子按照公式*G**IHV* (*t*) / *IHH*（*t*）计算，I代表荧光强度信号，下角标分别代表激发和发射偏振器定义的方向（H代表平行，V代表垂直）。在各向异性衰减曲线指数拟合中，脉冲信号达到最大值时作为时间的零点。

## **6.3** 结果与讨论

### **6.3.1** **CdTe**纳米结构零维**/**一维快速可逆转化

图6.1 A是零维CdTe纳米晶的TEM照片，粒子的平均直径大约是4 nm，其荧光发射峰位于520 nm处（图6.2 A，曲线a）。令人惊讶的是，向此零维CdTe纳米晶中加入Eu(III)离子，相互作用30 min后，我们观察到平均直径约15 nm的一维CdTe纳米棒（图6.1 B）。荧光发射峰和紫外可见吸收峰都发生明显的红移（图6.2，曲线

b），这表明纳米粒子整个尺寸的增加37。这些实验事实，我们已经在第五章进行了详细的讨论。令我们高兴的是，Eu(III)离子加入后，CdTe纳米结构的荧光偏振信号显著增加（图6.3 A）。



**图6.1** (A)零维CdTe纳米晶的TEM照片；(B)向零维CdTe纳米晶中加入1.0×10-7 M Eu(III)离子，30 min后的TEM照片；(C)在(B)的基础上加入2.0×10 -7 M PPi, 30 min后的TEM照片。

**Fig.** **6.1** (A) TEM image of 0D CdTe NCs; (B) TEM image of 0D CdTe NCs 30 min

82

After addition of 1.0×10 -7 M Eu(III) ions; (C) TEM image of (B) 30 min after addition of 2.0×10 -7 M PPi.

**图6.2** (A)（a） 零维CdTe纳米晶（紫色的圆点）的荧光发射光谱；（b） 加入1.0×10 -7 M Eu(III)离子，30 min后诱导形成的一维CdTe纳米棒的荧光发射光谱（绿色的三角形）；（c）加入2.0×10 -7 M PPi, 30 min后解聚的CdTe纳米粒子（蓝色的正方形）的荧光光谱；(B)（a）零维CdTe纳米晶（紫色的圆点）的紫外可见吸收光谱；（b）加入1.0×10-7 M Eu(III)离子，30 min后诱导形成的一维CdTe纳米棒的紫外可见吸收光谱（绿色的三角形）；（c）加入2.0×10 -7 M PPi, 30 min后解聚的CdTe纳米粒子（蓝色的正方形）的紫外可见吸收光谱。



**Fig. 6.2** (A) Fluorescence emission spectra of (a) 0D CdTe NCs (magenta circle); (b) as-induced 1D CdTe NRs 30 min after addition of 1.0×1 0-7 M Eu(III) ions (green triangle); (c) as-disaggregated CdTe NCs 30 min after addition of 2.0×10 -7 M PPi (blue square); (B) UV-vis absorption of (a) 0D CdTe NCs (magenta circle); (b) as-induced 1D CdTe NRs 30 min after addition of 1.0×10 -7 M Eu(III) ions (green

Triangle); (c) as-disaggregated CdTe NCs 30 min after addition of 2.0×10 -7 M PPi

(Blue square).

83



**图6.3** (A) CdTe纳米结构零维/一维可逆转化过程中荧光偏振信号的变化趋势（绿色的方框代表CdTe纳米晶，其偏振度通过（B）计算而来；红色的圆圈代表CdTe/Eu，其偏振度通过（C）计算而来；蓝色的三角代表CdTe/Eu/PPi，其偏振度通过（D）计算而来）；（B）零维CdTe纳米晶溶液的荧光强度光谱；（C）零维CdTe纳米晶溶液中加入1.2×10 -7 M Eu(III)离子，30 min后的荧光强度光谱；（D）向（C）中加入2.0×10 -7 M PPi, 10 min后的荧光强度光谱。

**Fig. 6.3** (A) Change tendency of FP signals during the reversible transformation of 0D/1D CdTe nanostructures (green square represented NCs, whose polarization was derived through (B); red circle represented CdTe/Eu complex, whose polarization was derived through (C); blue triangle represented CdTe/Eu/PPi complex, whose polarization was derived through (D)); (B) Fluorescence intensity spectra of 0D CdTe NCs solution; (C) Fluorescence intensity spectra of 0D CdTe NCs solution 30 min

After addition of 1.2 ×10 -7 M Eu(III) ions; (D) Fluorescence intensity spectra of

(C) 10 min after addition of 2.0×10 -7 M PPi.

84



**图6.4** (A)直接合成的一维CdTe纳米棒的TEM照片；(B) 向(A)中加入2.0×10 -7

M PPi, 30 min后的TEM照片。

**Fig.** **6.4** (A) TEM image of directly synthesized of 1D CdTe NRs. (B) TEM image of

(A) 30 min after addition of 2.0×10 -7 M PPi.

值得一提的是，诱导所得的一维CdTe纳米棒在加入低浓度PPi，30 min之内分解成为零维CdTe纳米粒子（图6.1 C）；同时，荧光发射峰基本上回到之前零维CdTe纳米晶的荧光发射峰位置（图6.2，曲线c），紫外可见吸收光谱也大致恢复。令人兴奋的是，在这种条件下，荧光偏振信号明显降低（图6.3 A）。然而，直接合成的一维CdTe纳米棒未能被PPi分解(图6.4)。XPS结果表明，诱导所得的一维CdTe纳米棒含有Eu元素，约占0.94% (wt%)（此数据和图谱已在第五章讨论过）。为了比较Eu(III) /CdTe，Eu(III) /PPi和CdTe/PPi的亲和力，我们研究了不同浓度的PPi对Eu(III)离子诱导所得的一维CdTe纳米棒荧光猝灭程度的影响。从Stern-Volmer方程38中，我们可得到荧光猝灭的最佳描述。

*F*1*Ksvc*

*F*0

式中，F0是没有分析物时纳米颗粒的初始荧光强度，F是存在分析物时的荧光强度，KSV是Stern-Volmer猝灭常数，c是分析物的浓度。

85



**图6.5**（A）随着Eu(III)离子浓度的增加，零维CdTe纳米晶的荧光强度猝灭图；（B）

5.0×10 -8 M PPi存在下，随着Eu(III)离子浓度的增加，零维CdTe纳米晶的荧光强度猝灭图；(C) 1.0×10 -7 M PPi存在下，随着Eu(III)离子浓度的增加，零维CdTe纳米晶的荧光强度猝灭图(注：(A) (B)和(C)中Eu(III)离子的浓度为0 - 8.0×10 -8 M); (D) (A) (B)和(C)的Stern-Volmer曲线；(E)在8.0×10 -8 M Eu(III)离子存在下，加入0.2 - 10.0µM PPi后，零维CdTe纳米晶荧光强度的变化。(F) (E)的Stern-Volmer曲线。

**Fig.** **6.5** Changes in the fluorescence emission spectra of 0D CdTe NCs upon addition of 0 - 8.0×10 -8 M Eu(III) ions in the present of (A) 0 M; (B) 5.0×10 -8 M; (C) 1.0 ×

10 -7 M PPi; (D) Stern-Volmer plot of (A), (B) and (C); (E) Changes in the

86

Fluorescence emission spectra of 0D CdTe NCs on addition of 0.2 - 10.0µM PPi in the presence of 8.0×10 -8 M Eu(III) ions. (F) Stern-Volmer plot of (E).

图6.5 A，B和C表示在不同浓度PPi的存在下，零维CdTe纳米晶的荧光强度

随着Eu(III)离子浓度的变化关系。图6.5 D给出了Eu(III)离子的Stern-Volmer图。当Eu(III)离子浓度相同时，加入的PPi浓度越高，荧光猝灭程度越低。随着PPi浓度的增加，荧光强度又逐渐增加(图6.5 E). PPi对CdTe纳米粒子的保护作用可以理解为PPi和Eu(III)离子之间具有很强的结合力，原因是Eu(III)离子和PPi形成的复合物的稳定常数（K）高于Eu(III)离子和羧基（或氨基）形成的复合物的稳定常数

39, 40. 因此，我们认为Eu(III)离子和PPi及CdTe表面的羧基（氨基）的竞争配位是

CdTe纳米结构零维/一维转化和相应荧光偏振信号改变的原因所在(Scheme 1)。



**示意图1** Eu(III) /CdTe/PPi作用的动力学过程

**Scheme 1** Kinetic scheme of the Eu(III) /CdTe/PPi complex formation.

为了进一步研究CdTe/Eu(III) /PPi复合物在溶液中的作用形式，我们检测了5.0% PAM水溶液中CdTe/Eu(III) / PPi复合物的时间分辨荧光各向异性衰减曲线。图6.6是CdTe，CdTe/Eu和CdTe/Eu/PPi激发之后前14 ns期间，荧光各向异性衰减模式。图6.6中所有曲线指数拟合后所得参数（各向异性寿命τ，旋转相关时间θ，极值偏振度r0）列于表6.1中。我们发现三个样品具有不同的旋转运动：零维CdTe纳米晶运动很快，旋转相关时间是0.261 ns；加入Eu(III)离子后，旋转运动变慢，旋转相关时间增大至0.557 ns；PPi的加入又使运动加快，相应的旋转相关时间减小至0.360 ns。旋转相关时间的明显变化是由于CdTe纳米结构形貌和尺寸的变化

30，这一点与极值偏振度的数值一致。这些结果暗示着PPi分子抑制了Eu(III)离子

诱导的CdTe纳米粒子的聚集。考虑到这些发现，我们认为PPi的解聚效应可能与

Eu(III)离子和PPi的优先配位有关，也正是这个原因导致了诱导所得的一维CdTe

87

纳米棒瓦解。重要的是，在一维CdTe纳米棒转化成零维CdTe纳米粒子过程中，我们观察到了荧光偏振信号的明显减小，这为检测PPi提供了前提条件。



**图6.6**（绿色方框）零维CdTe纳米晶的时间分辨荧光各向异性衰减曲线；（红色圆圈）零维CdTe纳米晶中加入1.0×10 -7 M Eu(III)离子后的时间分辨荧光各向异性衰减曲线；（蓝色三角）诱导所得的一维CdTe纳米棒中加入2.0×10 -7 M PPi后的时间分辨荧光各向异性衰减曲线。

**Fig. 6.6** Time-resolved fluorescence anisotropy decays of 0D CdTe NCs (green square); 0D CdTe NCs after addition of 1.0×10 -7 M Eu(III) ions (red circle); as-induced 1D CdTe NRs after addition of 2.0×10 -7 M PPi (blue triangle).

**表6.1** CdTe/Eu(III) /PPi复合物的各向异性衰减参数

**Table** **6.1** Anisotropy decay parameters for CdTe/Eu(III) /PPi complex

| Sample | τ(ns) | r0 | θ(ns) |
| --- | --- | --- | --- |
| CdTe | 0.483 | 0.0235 | 0.261 |
| CdTe/Eu | 0.534 | 0.115 | 0.557 |
| CdTe/Eu/PPi | 0.773 | 0.0389 | 0.360 |

### **6.3.2** 分析条件优化

#### **6.3.2.1** **CdTe**纳米晶浓度的优化

为了研究CdTe纳米晶浓度的影响，我们考察了相同浓度的Eu(III)离子对一系列不同浓度CdTe纳米晶的荧光偏振信号的影响。图6.7表明，当CdTe纳米晶的浓度逐渐增加时，荧光偏振度亦缓慢增大。当浓度增加到7.2×10 - 6 M时，荧光偏振度开始减小。根据文献报道41，CdTe纳米晶的浓度太大不利于纳米晶沿

88

着特定的晶面优先生长。当CdTe纳米晶的浓度极低时，诱导所得的一维CdTe纳米棒荧光偏振信号减弱，将会导致工作曲线的线性范围变窄。CdTe纳米晶的最优浓度期望能给出最低的检测限和最宽的线性范围。综合考虑，我们选择7.2×10 - 6 M 的CdTe纳米晶用于进一步的实验。



**图6.7**不同浓度CdTe纳米晶的荧光偏振信号。P0表示无Eu(III)离子存在的情况，P表示1.0×10 -7 M Eu(III)离子存在的情况。

**Fig. 6.7** Effect of CdTe NCs concentration on the relative FP signals in the absence (P0) and presence (P) of Eu(III) ions. The concentration of Eu(III) ions is 1.0×10 -7 M.

#### **6.3.2.2** **Eu(III)**浓度的优化

图6.8是Eu(III)离子的浓度对CdTe纳米结构荧光偏振信号的影响。由图可知，荧光偏振度随Eu(III)离子浓度的增加而增大，在Eu(III)离子浓度为1.45×10 -7 M时达到最大值。然而，若Eu(III)离子的浓度进一步增加，荧光偏振信号明显降低。不同浓度的Eu(III)离子诱导所得的CdTe纳米棒的长径比不同可以解释我们所观察到的荧光偏振信号的变化42。适当的减少Eu(III)离子的浓度有利于提高分析的灵敏度；然而，当Eu(III)离子的浓度过低时，线性范围明显缩小。因此，我们选择1.2×10 -7 M Eu(III)离子用于进一步的实验。

89



**图6.8** 向CdTe纳米晶中加入浓度分别为0, 2.0, 5.0, 7.0, 10.0, 15.0, 17.0, 18.0, 19.0,

22.0, 25.0 and 27.0×10 -7 M Eu(III)离子之后的荧光偏振信号。结果是六次实验的平均值±标准偏差。

**Fig.** **6.8** FP signals of the CdTe NCs upon addition of Eu(III) ions (0, 2.0, 5.0, 7.0, 10.0, 15.0, 17.0, 18.0, 19.0, 22.0, 25.0 and 27.0×10 -7 M). Results show mean ±

Standard deviation in six assays.

#### **6.3.2.3** **pH**的优化

在酸性条件下，CdTe纳米晶是不稳定的43；在强碱性条件下，将会形成Eu(OH) 3沉淀(Ksp[Eu(OH) 3] =8.9×10 -24)。根据计算，当Eu(III)离子的浓度为1.2×10 -7 M时，pH达到8.6可形成Eu(OH) 3。因此，为了确定检测PPi的最佳条件，我们研究了pH 7.0 - 9.5之间时的荧光偏振信号（图6.9）。从图6.9可以看出，在pH 8.1时，CdTe纳米结构的荧光偏振信号变化最大。因此，我们选择pH 8.1 的

0.1 M Tris-HCl缓冲溶液用于进一步的实验。



**图6.9** pH对诱导所得CdTe纳米棒的相对荧光偏振信号的影响。P0代表加入PPi

之前的信号，P代表加入PPi之后的信号。Eu(III)离子和PPi的浓度分别是1.2 ×

90

10-7 M 和2.0×10 -7 M。结果是六次实验的平均值±标准偏差。

**Fig. 6.9** Effect of pH on the relative FP signals of as-induced CdTe NRs before (P0) and after (P) addition of PPi. The concentration of Eu(III) ions and PPi is 1.2×10 -7 M and 2.0×10 -7 M, respectively. Results show mean±standard deviation in six assays.

#### **6.3.2.4** 反应时间的优化

我们考察了反应时间对荧光偏振信号的影响。结果表明，CdTe纳米晶和Eu(III)离子在室温下反应30 min，荧光偏振信号达到最大值（图6.10）。当上述体系达到最大信号后，我们即加入PPi。每隔几分钟记录一次荧光偏振信号，图6.11表明在10 min后荧光偏振信号达到最小值。此时，向体系中加入PAM，继续记录荧光偏振信号。如图6.12所示，荧光偏振信号稳定时间超过120 min，这样我们有足够长的时间对体系中PPi进行检测。



**图6.10** 在1.2×10 -7 M Eu(III)离子存在下，CdTe纳米晶的荧光偏振度随时间的变化。

**Fig.** **6.1** **0**The FP of CdTe NCs changed as a function of time in the presence of 1.2

×10 -7 M Eu(III) ions.

91



**图6.11** 在1.2×10 -7 M Eu(III)离子和2.0×10 -7 M PPi存在下，CdTe纳米晶的荧光偏振度随时间的变化。

**Fig.** **6.11** The FP of CdTe NCs changed as a function of time in the presence of 1.2

×10 -7 M Eu(III) ions and 2.0×10 -7 M PPi.

**图6.12**在1.2×10 -7 M Eu(III)离子和2.0×10 -7 M PPi及PAM存在下，CdTe纳米晶的荧光偏振度随时间的变化。



**Fig.** **6.12** The FP of CdTe NCs changed as a function of time in the presence of 1.2

×10 -7 M Eu(III) ions, 2.0×10 -7 M PPi and PAM.

#### **6.3.2.5** 干扰和选择性实验

为了评估该方法的选择性，我们进行了干扰测试。结果如表6.2和6.3所示，大多数相对较高浓度的常规离子不影响荧光偏振信号的检测。一些具有较强配位能力的阳离子，如Ca(II)和Cd(II) 44，相对较低的浓度时可以共存，可能是因为这些阳离子也参与零维CdTe纳米晶向一维CdTe纳米棒的转化过程。此外，高浓度的常见配位试剂（如EDTA）在某种程度上干扰PPi的检测。然而，由于配位

92

能力的不同，PO4 (Pi)几乎不干扰荧光偏振信号。这一结果恰恰支持了我们提出的PPi解聚诱导所得一维CdTe纳米棒的机理。表6.2和6.3还说明干扰离子在很大程度上影响荧光强度和荧光寿命信号，而对荧光偏振信号几乎没有影响。这些发现证明了荧光偏振信号的可靠性。

3-

**表6.2** 一些共存阳离子的干扰

**Table** **6.2** Interferences from some coexisting cations

| Coexisting substance | Coexisting  Concentration (×10 -7 mol·L-1) | Change of  Fluorescence intensity (%) | Change of  Fluorescence life-time (%) | Change of  Fluorescence polarization (%) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Non | - | 0 | 0 | 0 |
| Ba2+ | 100 | -23.2 | 1.4 | 2.3 |
| Mg2+ | 100 | -19.3 | -3.2 | 4.4 |
| Fe2+ | 100 | 2.4 | 2.2 | -2.5 |
| Cu2+ | 100 | 10.8 | 75.8 | 4.5 |
| Ca2+ | 10 | -3.1 | 3.6 | 2.3 |
| Zn2+ | 100 | 5.5 | 4.3 | -1.9 |
| Ag+ | 100 | 32.9 | 58.3 | 2.5 |
| Pb2+ | 100 | -2.6 | 6.9 | -1.7 |
| Hg2+ | 100 | -76.1 | 33.6 | 7.5 |
| Cd2+ | 10 | -3.9 | 8.0 | 4.1 |
| Mn2+ | 100 | -14.8 | 22.9 | 0.96 |
| Co2+ | 100 | -3.6 | 34.9 | -0.60 |
| Cr3+ | 100 | -16.1 | 21.4 | 1.1 |

CdTe纳米晶的浓度为7.2×10 -6 M；Eu(III)离子的浓度为1.2×10 -7 M；共存阴离子是Cl- 。

93

**表6.3** 一些共存阴离子的干扰

**Table** **6.3** Interferences from some coexisting anions

| Coexisting substance | Coexisting  Concentration (×10 -7 mol·L-1) | Change of  Fluorescence intensity (%) | Change of  Fluorescence life-time (%) | Change of  Fluorescence polarization (%) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Non | - | 0 | 0 | 0 |
| F- | 150 | -13.0 | 1.7 | 0.8 |
| 2-  B4O7 | 150 | -56.6 | 15.0 | 2.2 |
| -  NO2 | 150 | 12.8 | 8.8 | 3.1 |
| 2-  S2O3 | 150 | -10.3 | 21.6 | 1.9 |
| EDTA | 150 | -16.2 | 22.5 | -15.9 |
| 2-  SO3 | 150 | 12.4 | 1.3 | 0.2 |
| I- | 150 | 12.2 | -2.2 | -1.1 |
| 2-  SO4 | 150 | 39.1 | -10.3 | -3.6 |
| -  NO3 | 150 | 24.7 | -4.5 | 1.1 |
| S2- | 150 | -54.1 | -4.4 | -2.2 |
| SCN- | 150 | -3.1 | 22.8 | -0.9 |
| dopamine | 150 | 11.2 | 20.1 | 3.2 |
| (NH4)2Mo4O13 | 150 | -48.9 | -29.9 | -3.4 |
| C9H11NO2 | 150 | -3.4 | 9.9 | -1.5 |
| 3-  PO4 | 150 | -8.6 | 5.2 | -2.3 |

CdTe纳米晶的浓度为7.2×10 -6 M；Eu(III)离子的浓度为1.2×10 -7 M；PPi的浓度

为2.0×10 -7 M；共存阳离子是Na+。

#### **6.3.2.6** 分析性能

我们在最优的实验条件下记录了Eu(III)离子诱导所得的一维CdTe纳米棒在加入PPi之后的荧光偏振信号。随着PPi浓度的增加，荧光偏振信号明显降低。荧光偏振度的比值和PPi浓度的对数值呈良好的线性关系(R = 0.995), PPi的检测范围是2.0×10–5 M - 1.0×10 -9 M (图6.13)，根据IUPAC标准计算45，PPi 检

测限(LOD)是8.0×10−10 M. 六次测定（含2.0×10−7 M PPi）的相对标准偏差是

94

1.9%。因此，我们所提出的方法具有高灵敏度和可重复性。我们在实验中获得的标准方程是

*P*0*P*1.360.108log *c P*0

P0和P分别是诱导所得的一维CdTe纳米棒在无PPi和有PPi存在时的荧光偏振度，c是PPi的浓度。



**图6.13**诱导所得的一维CdTe纳米棒荧光偏振度的比值与PPi浓度对数之间的关系图。结果是六次实验的平均值±标准偏差。

**Fig. 6.13** Plot of FP ratios [(P0-P) /P0] of as-induced 1D CdTe NRs at peak emission versus the logarithm of the concentration of PPi. Results show mean±standard deviation in six assays.

**表6.4** 实际样品中PPi的检测

**Table** **6.4** Determination of PPi in real samples

| Samples | PPi founded/10-6 M a,b | PPi added/10-6 M | Total PPi/10-6 M b | RSD% | Recovery(%) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 6.0169 | 4.0 | 10.1534 | 2.1 | 103 |
| 2 | 5.6134 | 4.0 | 9.4221 | 1.8 | 95.2 |

a 1.8倍稀释尿液样品的测定结果。

b 六次测定的平均值。

该方法应用于尿样中PPi的检测。根据文献10方法，我们对样品进行了预处理，然后稀释1.8倍作为实验样品，结果列于表6.4。检测结果与之前的文献10结果相一致，且回收率在95.2 - 103%之间。我们将此方法与文献方法比较（表6.5），我们的方法具有更宽的线性范围和更低的检测限。这些研究结果表明本方

95

法是可靠而且实用的。**表6.5** PPi检测方法的比较

**Table** **6.5** Comparison of PPi detection methods

| Analytical Methods | Analytical ranges and LOD | Ref. |
| --- | --- | --- |
| FP method | 2.0 × 10 -5 M -1.0 ×10 -9 M/0.8nM | This work |
| Fluorescence method | 1.0 × 10-6 -5.0 × 10-4 M/ 4.0 × 10-7 M | 10 |
| Colorimetric method | 20-180nM/0.8nM | 19 |
| Ensemble analytical method | 112-278ppb/112ppb | 21 |
| electrogenerated  Chemiluminescence method | 6.6-13.3μM/ 4.0 μM | 22 |

## 6.4 结论

总体来看，我们构建了一种新颖、免标记的荧光偏振传感方法检测PPi，该方法是基于离子诱导的零维CdTe纳米晶和一维CdTe纳米棒之间快速可逆转化过程中产生的荧光偏振信号的变化进行传感的。与其他荧光信号相比，荧光偏振信号几乎不受干扰，因此可靠性更强。该方法已成功应用于检测稀释尿液样品中PPi的含量，回收率为95.2% - 103%。因此，我们建立了一种直接荧光偏振检测小分子（如PPi）的新方法。

参考文献

[1]. Weller, M., *Protein phosphorylation*. Pion Ltd.: 1979.

[2]. Chakrabarti, P., Anion binding sites in protein structures. *J. Mol. Biol.* **1993,** *234*, 463-482.

[3]. Bodin, P.; Burnstock, G., Purinergic signalling: ATP release. *Neurochem. Res.* **2001,** *26*, 959-969.

[4]. Berg, J. M., Zinc finger domains: from predictions to design. *Acc. Chem. Res.* **1995,** *28*, 14-19.

[5]. SiLcox, D. C.; McCarty, D. J., Measurement of Inorganic Pyrophosphate in Biological Fluids, Elevated Levels In Some Patients With Osteoarthritis, Pseudogout, Acromegaly, And Uremia. *Journal of Clinical Investigation* **1973,** *52*, 1863.

[6]. Ronaghi, M.; Karamohamed, S.; Pettersson, B.; Uhlén, M.; Nyrén, P., Real -time DNA sequencing using detection of pyrophosphate release. *Anal. Biochem.* **1996,** *242*, 84-89.

[7]. Zyryanov, G. V.; Palacios, M. A.; Anzenbacher, P., Rational Design of a Fluorescence turn-on Sensor Array for Phosphates in Blood Serum. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007,** *46*, 7849-7852.

[8]. Beer, P. D.; Gale, P. A., Anion recognition and sensing: the state of the art and future perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001,** *40*, 486-516.

[9]. Liu, Y.; Schanze, K. S., Conjugated polyelectrolyte-based real-time fluorescence assay for alkaline phosphatase with pyrophosphate as substrate. *Anal. Chem.* **2008,** *80*, 8605-8612.

[10]. Shao, N.; Wang, H.; Gao, X.; Yang, R.; Chan, W., Spiropyran-based fluorescent anion probe and

96

Its application for urinary pyrophosphate detection. *Anal. Chem.* **2010,** *82*, 4628-4636.

[11]. Das, P.; Chandar, N. B.; Chourey, S.; Agarwalla, H.; Ganguly, B.; Das, A., Role of Metal Ion in Specific Recognition of Pyrophosphate Ion under Physiological Conditions and Hydrolysis of the Phosphoester Linkage by Alkaline Phosphatase. *Inorg. Chem.* **2013,** *52*, 11034-11041.

[12]. Mikata, Y.; Ugai, A.; Ohnishi, R.; Konno, H., Quantitative Fluorescent Detection of Pyrophosphate with Quinoline-Ligated Dinuclear Zinc Complexes. *Inorg. Chem.* **2013,** *52*, 10223-10225.

[13]. Nishizawa, S.; Kato, Y.; Teramae, N., Fluorescence sensing of anions via intramolecular excimer formation in a pyrophosphate-induced self-assembly of a pyrene-functionalized guanidinium receptor. *J. Am. Chem. Soc.* **1999,** *121*, 9463-9464.

[14]. Bao, Y.; Wang, H.; Li, Q.; Liu, B.; Li, Q.; Bai, W.; Jin, B.; Bai, R., 2, 2'-Biimidazole-based conjugated polymers as a novel fluorescent sensing platform for pyrophosphate anion. *Macromolecules* **2012,** *45*, 3394-3401.

[15]. Guo, Z.; Zhu, W.; Tian, H., Hydrophilic copolymer bearing dicyanomethylene-4 H-pyran moiety as fluorescent film sensor for Cu2+ and pyrophosphate anion. *Macromolecules* **2010,** *43*, 739-744.

[16]. Gunnlaugsson, T.; Davis, A. P.; O'Brien, J. E.; Glynn, M., Fluorescent sensing of pyrophosphate and bis-carboxylates with charge neutral PET chemosensors. *Org. Lett.* **2002,** *4*, 2449-2452.

[17]. Liang, L. J.; Zhao, X. J.; Huang, C. Z., Zn (II) complex of terpyridine for the highly selective fluorescent recognition of pyrophosphate. *Analyst* **2012,** *137*, 953-958.

[18]. Villamil-Ramos, R.; Barba, V.; Yatsimirsky, A. K., Selective fluorometric detection of pyrophosphate by 3-hydroxyflavone-diphenyltin (IV) complex in aqueous micellar medium. *Analyst* **2012,** *137*, 5229-5236.

[19]. Deng, J.; Yu, P.; Yang, L.; Mao, L., Competitive Coordination of Cu2+ between Cysteine andPyrophosphate Ion: Toward Sensitive and Selective Sensing of Pyrophosphate Ion in Synovial Fluid of Arthritis Patients. *Anal. Chem.* **2013,** *85*, 2516-2522.

[20]. Lee, D. H.; Im, J. H.; Son, S. U.; Chung, Y. K.; Hong, J. -I., An azophenol-based chromogenic pyrophosphate sensor in water. *J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125*, 7752-7753.

[21]. Bhowmik, S.; Ghosh, B. N.; Marjomäki, V.; Rissanen, K. T., Nanomolar Pyrophosphate Detection in Water and in a Self-Assembled Hydrogel of a Simple Terpyridine-Zn2+ Complex. *J. Am.* Chem. Soc. **2014,** *136*, 5543-5546.

[22]. Lohani, C. R.; Kim, J. -M.; Chung, S. -Y.; Yoon, J.; Lee, K. -H., Colorimetric and fluorescentsensing of pyrophosphate in 100% aqueous solution by a system comprised of rhodamine B compound and Al3+ complex. *Analyst* **2010,** *135*, 2079-2084.

[23]. Datta, B. K.; Mukherjee, S.; Kar, C.; Ramesh, A.; Das, G., Zn2+ and Pyrophosphate Sensing: Selective Detection in Physiological Conditions and Application in DNA-Based Estimation of Bacterial Cell Numbers. *Anal. Chem.* **2013,** *85*, 8369-8375.

[24]. Pathak, R. K.; Hinge, V. K.; Rai, A.; Panda, D.; Rao, C. P., Imino-phenolic-pyridyl conjugates of calix [4] arene (L1 and L2) as primary fluorescence switch-on sensors for Zn2+ in solution and in HeLa cells and the recognition of pyrophosphate and ATP by [ZnL2]. *Inorg. Chem.* **2012,** *51*, 4994-5005.

[25]. Shin, I. -S.; Bae, S. W.; Kim, H.; Hong, J. -I., Electrogenerated chemiluminescent anion sensing: Selective recognition and sensing of pyrophosphate. *Anal. Chem.* **2010,** *82*, 8259-8265.

[26]. Marques, S. M.; Peralta, F.; Esteves da Silva, J. C., Optimized chromatographic and

97

Bioluminescent methods for inorganic pyrophosphate based on its conversion to ATP by firefly luciferase. *Talanta* **2009,** *77*, 1497-1503.

[27]. Cheng, T.; Wang, T.; Zhu, W.; Chen, X.; Yang, Y.; Xu, Y.; Qian, X., Red-emission fluorescent probe sensing cadmium and pyrophosphate selectively in aqueous solution. *Org. Lett.* **2011,** *13*, 3656-3659.

[28]. Zhu, D.; Chen, Y.; Jiang, L.; Geng, J.; Zhang, J.; Zhu, J. -J., Manganese-doped ZnSe quantum dots as a probe for time-resolved fluorescence detection of 5-fluorouracil. *Anal. Chem.* **2011,** *83*, 9076-9081.

[29]. Zhang, D.; Shen, H.; Li, G.; Zhao, B.; Yu, A.; Zhao, Q.; Wang, H., Specific and Sensitive Fluorescence Anisotropy Sensing of Guanine-Quadruplex Structures via a Photoinduced Electron Transfer Mechanism. *Anal. Chem.* **2012,** *84*, 8088-8094.

[30]. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer: 2009.

[31]. Ruta, J.; Perrier, S.; Ravelet, C.; Fize, J.; Peyrin, E., Noncompetitive fluorescence polarization aptamer-based assay for small molecule detection. *Anal. Chem.* **2009,** *81*, 7468-7473.

[32]. Acharya, S.; Sarma, D.; Golan, Y.; Sengupta, S.; Ariga, K., Shape-dependent confinement in ultrasmall zero-, one-, and two-dimensional PbS nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2009,** *131*, 11282-11283.

[33]. Giblin, J.; Protasenko, V.; Kuno, M., Wavelength sensitivity of single nanowire excitation polarization anisotropies explained through a generalized treatment of their linear absorption. *ACS nano* **2009,** *3*, 1979-1987.

[34]. Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M., Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* **2002,** *297*, 237-240.

[35]. Zhang, H.; Wang, D.; Yang, B.; Möhwald, H., Manipulation of aqueous growth of CdTe nanocrystals to fabricate colloidally stable one-dimensional nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128*, 10171-10180.

[36]. Volkov, Y.; Mitchell, S.; Gaponik, N.; Rakovich, Y. P.; Donegan, J. F.; Kelleher, D.; Rogach, A. L., In‐Situ Observation of Nanowire Growth from Luminescent CdTe Nanocrystals in a Phosphate Buffer Solution. *ChemPhysChem* **2004,** *5*, 1600-1602.

[37]. Nair, P. V.; Thomas, K. G., Hydrazine-Induced Room-Temperature Transformation of CdTe Nanoparticles to Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010,** *1*, 2094-2098.

[38]. Wu, P.; Li, Y.; Yan, X. -P., CdTe quantum dots (QDs) based kinetic discrimination of Fe2+ and Fe3+,

And CdTe QDs-fenton hybrid system for sensitive photoluminescent detection of Fe2+. *Anal. Chem.*

**2009,** *81*, 6252-6257.

[39]. Jonasson, R.; Bancroft, G.; Nesbitt, H., Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985,** *49*, 2133-2139.

[40]. Byrne, R. H.; Liu, X.; Schijf, J., The influence of phosphate coprecipitation on rare earth distributions in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996,** *60*, 3341-3346.

[41]. Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P., Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **2000,** *404*, 59-61.

[42]. Hu, J.; Li, L. -s.; Yang, W.; Manna, L.; Wang, L. -w.; Alivisatos, A. P., Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science* **2001,** *292*, 2060-2063.

[43]. Swayambunathan, V.; Hayes, D.; Schmidt, K. H.; Liao, Y.; Meisel, D., Thiol surface complexation on growing cadmium sulfide clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1990,** *112*, 3831-3837.98

[44]. Mayilo, S.; Hilhorst, J.; Susha, A. S.; Höhl, C.; Franzl, T.; Klar, T. A.; Rogach, A. L.; Feldmann, J., Energy transfer in solution-based clusters of CdTe nanocrystals electrostatically bound by calcium ions. *J. Phys. Chem. C* **2008,** *112*, 14589-14594.

[45]. Committee, A. M., Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst* **1987,** *112*, 199-204.

99

#### 工作总结与展望

**工作总结**

本文工作概括的讲是关于CdTe纳米结构间的零维/一维可逆转化，并基于维度变化引起的荧光偏振信号变化构建免标记的荧光偏振传感体系。具体为

(1)深入研究了稀土金属Eu(III)离子刻蚀CdTe一维纳米棒成为零维CdTe纳米粒子的实验现象，提出了氧化配位的刻蚀机理。根据Eu(III)离子诱导的一维CdTe纳米棒转化成零维CdTe纳米粒子过程中引发的荧光偏振信号的明显改变，构建了直接荧光偏振检测单一稀土金属Eu(III)离子的传感体系。

(2)深入研究了稀土金属Eu(III)离子诱导的零维CdTe纳米晶转化成高结晶度一维CdTe纳米棒的实验现象，提出了基于配位作用的纳米粒子自组装机理。然后，以此诱导所得的一维CdTe纳米棒作为起点，根据焦磷酸盐(PPi)引起此诱导的一维CdTe纳米棒解聚的实验事实，基于解聚过程中伴随的荧光偏振信号的明显改变建立了直接荧光偏振检测小分子(PPi)的传感体系。

**工作展望**

(1)为了弄清稀土金属Eu(III)离子在CdTe纳米结构维度变化中所起的作用，进一步考察在同一体系中，Eu(III)离子是否能够实现CdTe纳米结构维度间的可逆转化。

(2)通过调控CdTe纳米粒子的尺寸和诱导金属离子的尺寸，能否得到一个普适的规律，使我们的方法更具有普遍适用性。

(3)考虑纳米粒子表面配体的电子结构特征，设想一些有机小分子能否诱发纳米粒子的维度变化，并建立分析测定诱导物的传感体系。

100

#### 博士研究生期间发表的论文

1. **Jinyan Du**, Xiawei Dong, Shujuan Zhuo, Weili Shen, Lilin Sun and Changqing Zhu\*, Eu(III) -Induced Room-Temperature Fast Transformation of CdTe Nanocrystals into Nanorods, *Talanta*, 2014, **122**, 229-233

2. **Jinyan Du**, Li Ye, Meili Ding, Yuting Chen, Shujuan Zhuo, Changqing Zhu\*, Label-Free Fluorescence Polarization Detection of Pyrophosphate Based on 0D/1D Fast Transformation of CdTe Nanostructures. *Analyst*, DOI:10.1039/C4AN00266K.

3. **Jinyan Du**, Xiawei Dong, Shujuan Zhuo, Changqing Zhu\*, Eu3+-induced rapid transformation of CdTe nanorods to nanoparticles and high selective fluorescence polarization sensing. Anal. Chem., prepared.

4. Yucheng Huang\*, **Jinyan Du,** Tao Zhou, Chongyi Ling, Sufang Wang, Baoyou Geng. On the role of Au in graphene growth on Ni surface. *ACS Catal.,* 2014, 4, 892-902.

5. Yucheng Huang\*, **Jinyan Du,** Chongyi Ling, Tao Zhou, Sufan Wang. Methane dehydrogenation on Au/Ni surface alloys–a first principles study. *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 1343-1354.

6. Yucheng Huang\*, Chongyi Ling, Meng. Jin, **Jinyan Du,** Tao Zhou, Sufan Wang. Water adsorption and dissociation on Ni surface: Effects of steps, dopants, coverage and self-aggregation. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2013, 15, 17804-17817.

7. Yucheng Huang\*, **Jinyan Du,** Tao Zhou, Sufan Wang. First-principles Study toward CO Adsorption on Au/Ni Surface Alloys. *ChemPhysChem*, 2012, 13, 3909-3915.

101

致**谢**

本论文是在朱昌青教授的悉心指导下完成的。自2009年从师朱昌青教授以来，朱老师在学习、科研和生活上给予我莫大的关心、指导和帮助。特别是从论文的选题到方案设计，从研究工作的具体实施到论文的最终完成，无不倾注着朱老师的大量心血。朱老师扎实的理论基础、活跃的学术思维和敏锐的科学洞察力，是我学术上追求的目标；朱老师严谨的治学态度、执着的科学精神和宽容豁达的师德风范，是我学习的榜样。几年来由此结成的师生情谊将成为我一生中最宝贵的财富。

由衷感谢化材学院的王伦老师、方宾老师、周运友老师、赵广超老师、耿保友老师、吴华强老师、杨周生老师、张玉忠老师、王海燕老师、张明翠老师、李茂国老师、朱英贵老师、倪永红老师、唐业仓老师、王素凡老师、夏云生老师、卓淑娟老师、陈红旗老师、孙礼林老师、张洪涛老师、周涛老师、沈伟丽老师、对我的关心、支持、鼓励和帮助；感谢学院所有领导和老师为我们提供的良好的学习和科研环境。感谢大型仪器测试中心的张萍老师、沐小龙老师、汪祺老师、余楠老师、吴孔林老师、于长江老师为了我们繁琐的分析测试工作付出的辛苦努力。

感谢本实验室邵太丽、钱章生、郝丹、宋磊、张伟、田大慧、桂美芳、董夏薇、宋雪飞、张文竹、卫燕、贡佳佳、安旭婷、叶莉、张萍、许贤杰等同学在生活和科研上的交流和帮助。感谢化材学院、教研室领导和同仁及诸多老师的帮助与关心，感谢学校为我们提供良好的学习环境和实验场所。

还要感谢我的家人，他们的宽容、理解和支持是我顺利完成学业的有力保证。儿子自2008年出生以来，我的丈夫黄玉成就到南京大学攻读博士学位，家里一直由我的公婆照顾，他们付出了很多。2010年7月份，我的丈夫完成学业之后，主动承担家里的大小事务。特别是在我情绪低落的时候，他总是安慰我、开导我、帮助我、鼓励我，让我能坚持走下去！

最后，向在百忙之中审阅我论文的各位专家以及参加论文答辩的所有老师和同学表示衷心的感谢！

杜金艳

2014年5 月

102