

树枝形分子的合成及其对纳米硫化镉生长的控制

刘少锋¹ 陈卫强² 杜振霞^{1*} 段宣明²

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘要: 用发散法合成了以苯胺为核的不同代数的聚酰胺-胺(PAMAM)型树枝状分子, 采用核磁共振仪(NMR)对它们的结构进行了鉴定。又以第4代PAMAM树形分子(G4.0)为模板, 在树形分子空腔内原位合成了硫化镉(CdS)纳米粒子。通过改变 Cd^{2+} 与G4.0树枝状分子的摩尔比可以得到不同粒径的CdS量子点, 并对其光学性能进行了表征。探讨了溶剂对CdS半导体纳米粒子在PAMAM模板中生长的影响。用UV-visible分光光度计和TEM对CdS纳米簇的大小和形貌进行了表征。结果表明TEM观测的CdS纳米簇粒径要大于用Brus公式估算的数值。

关键词: 硫化镉量子点; 聚酰胺-胺; 树枝状分子; 单分散性

中图分类号: O614

引言

半导体纳米粒子由于具有明显的量子尺寸效应, 被形象地称为量子点(quantum dots)。量子点的发射波长可以通过改变粒子尺寸进行调节, 而且其荧光发射具有寿命长、量子效率高以及光学性能稳定等特点, 可望成为新一代的发光材料和荧光探针^[1]。因此, 尺寸可控、荧光量子效率高、具有水溶性等成为半导体量子点研究领域的目标之一。

树枝状大分子(dendrimer)在结构上具有高度的几何对称性、精确的分子结构、大量的官能团、分子内存在空腔及分子链增长具有可控性等特点^[2], 非常适合作为纳米反应器和纳米容器^[3-5], 作为新型合成高分子也已获得蓬勃发展^[6-8]。1985年, Tomalia等报道合成了聚酰胺-胺(PAMAM)型树枝状大分子的通用合成方法^[9]。1998年Sooklal等率先用羟基和胺基为末端基团的PAMAM树枝状分子为稳定剂, 合成了硫化镉(CdS)纳米颗粒^[10]。由于多个CdS粒子存在于多个树形分子之间, 得到的CdS/PAMAM纳米复合粒子的粒径在100 nm左右。

本文以苯胺为核心合成了聚酰胺-胺型树状大

分子, 并对其结构进行了表征。然后以胺端基的第4代PAMAM树形分子(以下简称G4.0)为内模板, 合成了PAMAM树形分子包覆的CdS量子点, 对CdS半导体纳米粒子的生长过程进行了研究。所制备的纳米粒子的尺寸随 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$ 的增大而增大, 其荧光发射波长随粒子尺寸增长而往长波方向移动, 具有可调谐性; 增加溶剂的黏度有助于提高CdS量子点的单分散性。本文提供了一种制备形状及尺寸均一、性能稳定的CdS纳米簇的新方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯胺、丙烯酸甲酯、二氯甲烷、乙二胺、无水甲醇等均为分析纯, 北京化工厂, 使用前均经纯化处理; 乙酸(纯度99.8%)、碘化亚铜(纯度99%), Alfa Aesar公司。

UV-2550紫外可见分光光度计, FL-4500荧光分光光度计, 激发波长355 nm, 日本岛津公司; Gemini-300核磁共振仪, 溶剂为 CDCl_3 , 美国Varian公司; Quattro色谱-质谱联用仪, Micromass公司; H-800透射电镜, 日本日立公司。

1.2 PAMAM的合成

为了保护所用的乙二胺以及生成的胺不被氧化, 实验均在氮气环境下进行。另外, 实验选择甲醇作为Michael加成反应的介质, 反应时乙二胺的用量过量, 反应温度控制在20~50℃之间, 防止分子

收稿日期: 2007-03-01

第一作者: 男, 1980年生, 硕士生

*通讯联系人

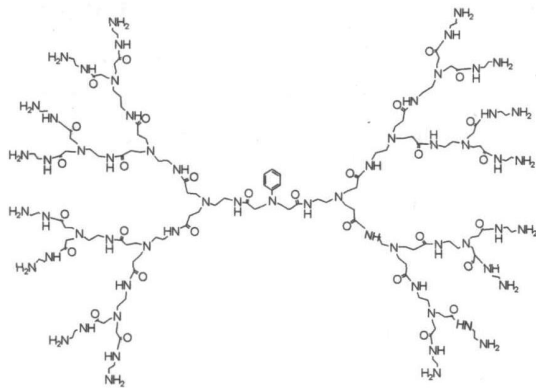
E-mail: duzx@mail.buct.edu.cn

内环化及逆 Michael 加成反应的发生。

1.2.1 G0.5 PAMAM 的合成 称取苯胺 (2.98 g)、碘化亚铜 (1.14 g) 加入三口烧瓶中,先后加入 4.6 g 乙酸、10 g 丙烯酸甲酯,然后加热回流 19 h,冷却至室温。混合液用 10 mL 二氯甲烷稀释,水洗 3 次,分液后有机相用硫酸钠干燥,减压蒸馏可得淡黄色液体。

1.2.2 G1.0 PAMAM 的合成 在冰浴条件下,将 9.6 g 乙二胺滴加至除氧的 20 mL 甲醇中,氮气保护下室温搅拌 2 h,再滴加 2.65 g G0.5 PAMAM 并在避光条件下室温搅拌 48 h。减压除去多余溶剂,得淡黄色液体。

1.2.3 G1.5 PAMAM 的合成 在冰浴条件下,将 3.21 g G1.0 PAMAM 滴加至除氧的 40 mL 甲醇中,氮气保护下室温搅拌 2 h,再滴加 2.57 g 丙烯酸甲酯,在避光和室温下搅拌 72 h。减压除去多余溶剂,得浅黄色液体。重复合成 G1.0 和 G1.5 两步反应,可依次获得 G2.0 ~ G4.0 的 PAMAM,整个反应均在甲醇介质中进行。G4.0 的 PAMAM 树枝形分子结构如下所示。



1.3 CdS 量子点的制备

在室温,用甲醇配制浓度为 1×10^{-4} mol/L 的 PAMAM 树枝状分子稀溶液,剧烈搅拌下滴加入浓度为 0.01 mol/L 的乙酸镉甲醇溶液。将树枝状分子的甲醇溶液和乙酸镉的甲醇溶液按一定摩尔比例 (0.5/1 ~ 7.5/1) 加入三口烧瓶中,室温下搅拌反应 48 h,使 Cd^{2+} 与树形分子充分配位,再滴加 0.01 mol/L 硫化钠的甲醇溶液,使 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{S}^{2-}) = 2/1$,搅拌反应 2 h,制得 PAMAM 树枝状分子保护的 CdS 纳米簇。

1.4 丙三醇为溶剂时 CdS 量子点的制备

在室温,用丙三醇配制浓度为 1×10^{-4} mol/L PAMAM 树枝状分子稀溶液,剧烈搅拌下滴加入浓

度为 0.01 mol/L 的乙酸镉-甲醇溶液。将树枝状分子的丙三醇溶液和乙酸镉-甲醇溶液按一定摩尔比 (0.5/1 ~ 5/1) 加入三口烧瓶中,加热到 100 ,搅拌反应 48 h,使 Cd^{2+} 与树形分子充分配位,在此温度下滴加 0.01 mol/L 硫化钠的甲醇溶液,使 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{S}^{2-}) = 2/1$,搅拌反应 2 h,制得 PAMAM 树枝状分子保护的 CdS 纳米簇。

2 结果与讨论

2.1 PAMAM 的 ^1H NMR 分析

对所合成的产物用 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 进行表征,可以得到树枝形聚合物各官能团中 H 的化学位移及个数(如表 1 所示)。

表 1 PAMAM 的 ^1H NMR 数据
Table 1 ^1H NMR data for PAMAM dendrimer

PAMAM 的代数	化学位移
0.5	(a) 2.6, (b) 3.67, (c) 3.69, (d) 6.76, (e) 7.26
1.0	(a) 1.66, (b) 2.47, (c) 2.78, (d) 3.28, (e) 3.63, (f) 6.65, (g) 7.27
1.5	(a) 2.38, (b) 2.50, (c) 2.71, (d) 3.29, (e) 3.61, (f) 3.68, (g) 6.66, (h) 6.79, (i) 7.20
2.0	(a) 1.59, (b) 2.33, (c) 2.49, (d) 2.78, (e) 3.23, (f) 3.63, (g) 6.78, (h) 7.27, (i) 7.51, (j) 7.95
2.5	(a) 2.34, (b) 2.42, (c) 2.48, (d) 2.78, (e) 3.23, (f) 3.65, (g) 6.64, (h) 6.77, (j) 6.97, (j) 7.18, (k) 7.51
3.0	(a) 1.45, (b) 2.34, (c) 2.47, (d) 2.82, (e) 3.28, (f) 3.62, (g) 6.67, (h) 6.76, (i) 7.18, (j) 7.55, (k) 7.72, (l) 7.92
3.5	(a) 2.33, (b) 2.41, (c) 2.53, (d) 2.75, (e) 3.26, (f) 3.65, (g) 6.61, (h) 6.76, (i) 6.94, (j) 7.04, (k) 7.15, (l) 7.38, (m) 7.58
4.0	(a) 1.63, (b) 2.32, (c) 2.52, (d) 2.73, (e) 2.83, (f) 3.22, (g) 3.28, (h) 3.65, (i) 6.68, (j) 6.76, (k) 7.20, (l) 7.48, (m) 7.66, (n) 7.86

从表 1 可以看出,所有的半代产物和整代产物的 a, b, c, d, e (高代为 g, h) 位置的 H 化学位移基本相同,这是因为所对应的树状高分子内的有机官能团相同,说明它们骨架 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-$ 所处的化学环境相似。G0.5 树枝状分子的氢数目和理论结构一致,从合成 G1.0 开始由于加入的过量的乙二胺 (EDA) 未能完全除尽,导致以乙二胺为核生成少量低代树枝状分子,所以氢数会大于理论

值。G3.5 和 G4.0 的氢谱数据如下。

G3.5 () : 2.33 (m, 28 H), 2.41 (m, 40 H), 2.53 (m, 32 H), 2.75 (m, 60 H), 3.26 (m, 32 H), 3.65 (m, 52 H), 6.61 (t, 1 H, $J = 7.5$ Hz), 6.76 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 6.94 (bs, 1 H), 7.04 (bs, 2 H), 7.15 (m, 2 H), 7.38 (bs, 1 H), 7.58 (bs, 2 H)。

G4.0 () : 1.63 (bs, 48 H), 2.32 (m, 32 H), 2.52 (m, 28 H), 2.73 (m, 60 H), 2.83 (m, 32 H), 3.22 (m, 28 H), 3.28 (m, 56 H), 3.65 (t, 4 H, $J = 6.7$ Hz), 6.68 (t, 1 H, $J = 7.5$ Hz), 6.76 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.20 (dd, 2 H, $J = 7.5$ Hz, $J = 8.4$ Hz), 7.48 (bs, 2 H), 7.66 (bs, 8 H), 7.86 (bs, 4 H)。

2.2 PAMAM 的 ESI-TOF 分析

一般质谱只能分析低代数树枝形聚合物,随着合成代数的提高,不容易得到树枝形聚合物的分子离子,观察不到其质谱行为。本文采用电喷雾时间飞行质谱 (ESI-TOF) 对 PAMAM 树枝状分子进行了表征。

由于 G3.5 分子量较大,故对其用 ESI-TOF 进行分析, PAMAM G3.5 内部带有多个氨基,容易带上多电荷,形成 1535 的分子离子峰 $[M + 2H]^2+$, 1023 的分子离子峰 $[M + 3H]^3+$, 768 的分子离子峰 $[M + 4H]^4+$, 1434, 1334, 1234 为 G3.5 合成过程中出现的有部分缺陷的产物 (图 1)。

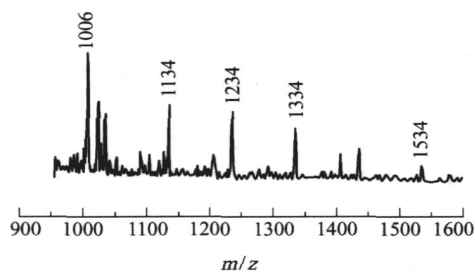


图 1 G3.5 的 ESI-TOF 数据

Fig. 1 ESI-TOF analysis of G3.5

2.3 CdS 量子点发光的可调谐性

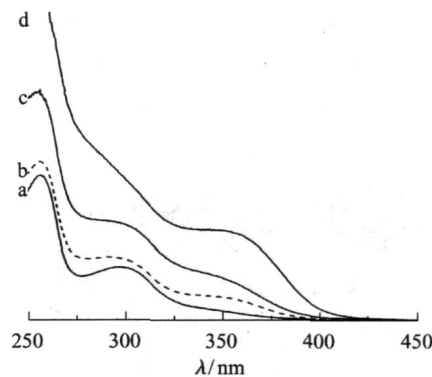
在 0.1 mmol/L 的 PAMAM 甲醇溶液中,控制 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{S}^{2-})$ 为 2:1, 改变 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$, 合成了一系列 CdS 量子点样品。图 2a 为其紫外可见吸收光谱图,随着 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$ 增大, CdS 量子点的吸收光谱逐渐红移。利用 Brus

等提出的吸收带隙与粒子半径间的关系式 (1) 可以粗略估算 CdS 纳米簇的大小^[11]。

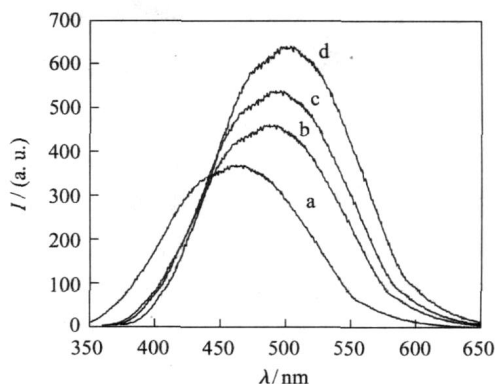
$$E_R^* = E_g + \frac{h^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) + \frac{1.86e^2}{R} + \text{小项} \quad (1)$$

式中, E_R^* 为激发态的能量,与粒径有关; E_g 为半导体块体材料的能隙; R 为纳米颗粒的半径; m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量; ϵ 为介电常数; e 为一个电子的电荷。

从对应的发射光谱可以看出 (图 2b), 随粒径变大, 发射光谱红移, 最大发射波长从 460 nm 红移到 503 nm。发光颜色从紫色变为蓝色, CdS 量子点的相关数据总结在表 1 中。由此可见, 通过改变 Cd^{2+} 与 PAMAM 树枝状分子的摩尔比, 可以得到一系列不同发光颜色的 CdS 量子点, 实现发光的可调谐性。甲醇制备的 CdS 量子点单分散性数据见表 2。



(a) 吸收光谱



(b) 发射光谱

$n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$: a—0.5; b—3.0; c—5.0; d—7.5

图 2 不同的 CdS 量子点的吸收光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 2 Absorption spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of CdS quantum dots

通过透射电镜观察到的 CdS 簇粒径 (图 3) 均大于用 Brus 公式估算的 CdS 簇尺寸, 这是因为 Brus

表 2 不同 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$ 时 CdS 量子点的光物理数据
Table 2 Photophysical data for CdS quantum dots prepared with different ratios of $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$

溶剂	$n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$	吸收带边/ nm	CdS 量子点 半径/nm ^{a)}	PL 发射峰 位置/nm	半峰宽/ nm
甲醇	0.5	378	2.3	460	125
	1	383	2.7	473	122
	3	386	2.8	487	121
	5	390	3.0	493	117
	7.5	400	3.3	503	115
丙三醇	0.5	421	3.9	449	110
	1	429	4.3	454	108
	3	435	4.9	468	107
	5	440	5.1	479	105

a) 通过 Brus 公式计算得到

公式计算的是 CdS 纳米簇的尺寸,而 TEM 观察的是外围包覆了树形分子的 CdS 簇/PAMAM 树形分子的纳米复合粒子的尺寸,所以要比 Brus 公式估算值大,这也与 Brus 公式的精确度和 TEM 的分辨率有关。

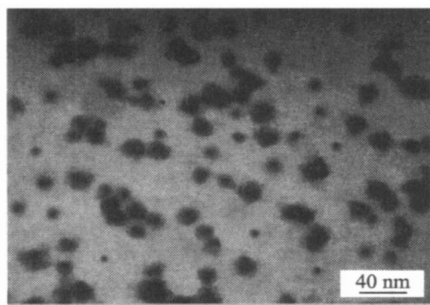


图 3 CdS/G4.0 纳米复合粒子的 TEM 照片

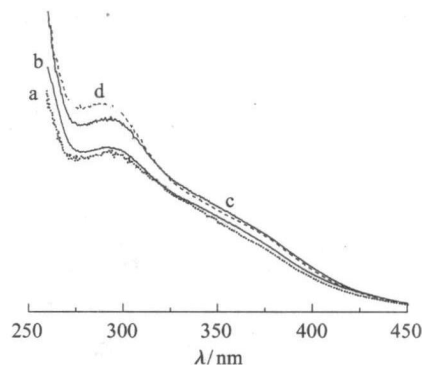
Fig. 3 TEM image of CdS/G4.0 PAMAM nano-composite

2.4 溶剂对 CdS 量子点粒度的影响

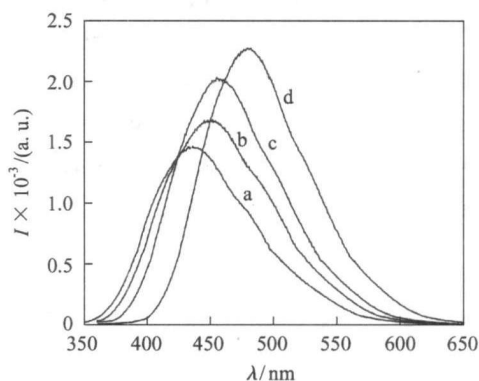
CdS 量子点的结构和性质受合成条件包括如树枝状分子的类型、合成的温度、溶剂类型等的影响很大。在总结前人的工作^[6]及上面的实验,本文发现用甲醇为溶剂所制备的 CdS 量子点发射光谱半峰宽大,单分散性不好,于是考虑选择一种溶剂在高温下制备 CdS 量子点。丙三醇不仅沸点很高,而且具有很高的黏度,可以抑制 CdS 量子点在形成以后由于相互作用力而发生团聚,能够更好地促进树枝状分子的模板作用^[7]。

发射光谱的半峰宽 (FWHM) 可以反映出所制备的纳米粒子的单分散性,半峰宽较窄表明粒子的

单分散性较好。由图 4 可见,用丙三醇在 100 制备的 CdS 量子点发射光谱半峰宽变窄,说明单分散性明显改善,和甲醇制备的 CdS 量子点单分散性的比较数据见表 2。可见,随溶剂及制备温度的不同,吸收光谱的吸收边发生了红移,这是由于 S^{2-} 加入后,形成大量的微小晶核和极少量较大的晶核,小晶核的溶解度比大晶核大,所以不稳定,在高温下更容易溶解,溶解出的离子重结晶于大晶核上,故出现了大晶核长大成纳米粒子,小晶核消失。这是一个 Ostwald 熟化过程^[3]。



(a) 吸收光谱



(b) 发射光谱

$n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$: a—0; b—0.5; c—1.0; d—5.0

图 4 在丙三醇中不同 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$ 时的 CdS 量子点的吸收光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 4 Absorption spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of CdS quantum dots prepared in glycerine with different ratios of $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$

3 结论

(1) 用发散法合成了以苯胺为核的 4 代聚酰胺胺 (PAMAM) 型树枝状分子。

(2) 以 G4 树枝状分子为模板,原位合成了分散性好、尺寸分布窄的 CdS 纳米粒子。

(3) 随着 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{PAMAM})$ 变大, CdS 量子点的吸收光谱逐渐红移, 并且吸收强度也随比值增大而变大, 粒径变大, 同时发射光谱红移, 发光颜色从紫色变为蓝色, 得到一系列不同发光颜色的 CdS 量子点, 实现了发光的可调谐性。

(4) 用丙三醇在高温制备的 CdS 量子点单分散性明显改善, 形成的粒子尺寸要比在甲醇中要大, 是一种有效果调节 CdS 量子点的新方法。

参考文献:

- [1] 张立德. 纳米结构和纳米材料[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 79 - 85.
- [2] CROOKS R M, ZHAO M, SUN L, et al. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 181 - 190.
- [3] WU X C, BITTNER A M, KERN K. Synthesis, photoluminescence, and adsorption of CdS/dendrimer nanocomposites[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 230 - 239.
- [4] KNECHT M R, WRIGHT D W. Dendrimer mediated formation of multicomponent nanospheres [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 4890 - 4895.
- [5] SCOTT R W J, WILSON O M, CROOKS R M. Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 692 - 704.
- [6] BUFORD I LEMON, CROOKS R M. Preparation and characterization of dendrimer-encapsulated CdS semiconductor quantum dots[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 12886 - 12887.
- [7] KUMAR S, CHANDRA R. Temperature dependent studies of CdS nanoparticles in viscous matrix[J]. *Optical Materials*, 2005, 27(8): 1346 - 1349.
- [8] YOKOYAMA S, OTOMO A, NAKAHAMA T, et al. Dendrimers for optoelectronic applications[J]. *Top Curr Chem*, 2003, 228: 205 - 226.
- [9] TOMALIA D A, BAKER H, DEWALD J, et al. A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules [J]. *Polymer J*, 1985, 17: 117 - 132.
- [10] SOOKLAL K, HANUS L H, PLOEHN K J, et al. A Blue-Emitting CdS/Dendrimer Nanocomposite [J]. *Adv Mater*, 1998, 10: 1083 - 1087.
- [11] BRUS L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory [J]. *J Phys Chem*, 1986, 90: 2555 - 2560.

Synthesis of a polyamidoamine dendrimer and the preparation of CdS/ polyamidoamine dendrimer nanocomposites

LIU ShaoFeng¹ CHEN WeiQiang² DU ZhenXia¹ DUAN XuanMing²

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract: A series of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers with an aniline amino group at the center have been prepared through repetitive Michael addition and amidation reactions. Their structures were characterized by ¹H NMR spectroscopy. Well-dispersed CdS quantum dots (QDs) with narrow size-distribution were prepared using generation 4.0 (G4.0) amine-terminated PAMAM dendrimers as the template. A series of CdS/ PAMAM dendrimer nanocomposites with different diameters were prepared by addition of Na₂S to a methanol solution of Cd²⁺/ PAMAM complexes with different Cd²⁺/ PAMAM ratios. The resulting CdS/ PAMAM nanocomposites were characterized by UV-visible and photoluminescence spectrophotometry and TEM. The stability, diameter and dispersion of the CdS clusters were found to be significantly affected by varying the ratio of Cd²⁺ to G4.0 PAMAM dendrimer. The results also showed that the dispersion of CdS/ PAMAM nanocomposites was better and the diameters were larger when glycerine was used as the solvent in place of methanol.

Key words: CdS quantum dots; polyamidoamine; dendrimer; monodispersity