第 48 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 1
2020 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190301

一步法水相制备 Cu–In–Zn–S 量子点及其荧光性能

徐彦乔[1]，陈　婷[1,2]，王连军[2,3]，江　莞[2,3]，江伟辉[1,2]，谢志翔[1]

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333001；2. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心，江西 景德镇 333001；
3. 东华大学材料科学与工程学院，上海 201620)

摘　要：采用简单的一步法制备了水溶性 Cu–In–Zn–S (CIZS)四元量子点，利用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和荧光光谱仪等测试手段研究了反应温度、阳离子浓度和前驱体溶液 pH 值对样品的物相组成、显微形貌以及荧光性能的影响规律。结果表明：随着反应温度的升高，量子点的结晶度逐渐提高，荧光强度显著增强，当反应温度为 95 ℃时，荧光强度达到了最高值；随着阳离子浓度的逐渐增大，量子点的粒径逐渐减小，导致其发光峰位由 634 nm 蓝移至 617 nm，当阳离子浓度为 1.5 mmol/L 时，量子点的荧光强度最高。此外，当溶液 pH 值=5.0 时，配体对量子点的表面钝化效果最佳，荧光强度达到最高值。红外光谱表明，量子点表面存在多种功能基团，赋予了量子点优异的水溶性，因此在生物成像领域具有广阔的应用前景。

关键词：量子点；水相制备；荧光性能；铜铟锌硫
中图分类号：O482.31　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0021–07
网络出版时间：2019–08–16



Preparation and Fluorescence Properties of Cu–In–Zn–S Quantum Dots by One-step Aqueous Phase Method

XU Yanqiao[1], *CHEN Ting*[1,2], *WANG Lianjun*[2,3], *JIANG Wan*[2,3], *JIANG Weihui*[1,2], *XIE Zhixiang*[1]

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;
2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;
3. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Cu–In–Zn–S (CIZS) quaternary quantum dots (QDs) were prepared *via* a facile one-step method in aqueous solution. The effects of reaction temperature, cationic concentration and pH value of precursor solution on the phase composition, microscopic morphology and photoluminescence (PL) property were investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and fluorescence spectrophotometry. The results show that the crystallinity of QDs can be improved as the reaction temperature is increased, resulting in the increase of PL intensity. The PL intensity of CIZS QDs becomes the maximum value at 95 °C. The particle size of CIZS QDs gradually decreases with the increase of cationic concentration, causing a blue shift of PL peaks from 634 nm to 617 nm. The optimized cationic concentration of precursor is 1.5 mmol/L. Moreover, the surface defects are effectively passivated by ligands at pH value of 5.0, resulting in the intense emission intensity. Based on the results by Fourier transform infrared spectroscopy, there are lots of functional groups on the surface of QDs, having a superior water solubility of QDs. The CIZS QDs have a promising application prospect in bio-imaging field.

Keywords: quantum dots; aqueous phase preparation; fluorescence property; copper–indium–zinc–sulfide

收稿日期：2019–05–07。　修订日期：2019–07–11。
基金项目：国家自然科学基金(51402135，51432004，51774096)；江西省杰出青年人才资助计划项目(20171BCB23071)；江西省自然科学基金(20181BAB216009，20171BAB216008)；江西省教育厅基金(GJJ180708，GJJ180707)项目。
第一作者：徐彦乔(1992—)，男，博士研究生。
通信作者：陈　婷(1984—)，女，博士，副教授。

Received date: 2019–05–07.　**Revised date:** 2019–07–11.
First author: XU Yanqiao (1992–), male, Doctoral candidate.
E-mail: xuyanqiao1234@163.com
Correspondent author: CHEN Ting (1984–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: chenting@jci.edu.cn

量子点又称半导体纳米晶，粒径一般为2～10 nm，由于具有较强的量子限域效应，其连续的能带结构变为分立的能级结构，赋予量子点独特的光电性质，引起了科研工作者的研究兴趣，在太阳能电池、照明、显示以及生物领域得到了广泛的应用[1−4]。Shen等[2]将 CdSe/ZnS 量子点与 YAG:Ce, Gd 荧光粉、InGaN 芯片封装成白光发光二极管(LED)器件，器件的显色指数可达 90，发光效率可达 80 lm/W，已达到商业应用的要求。近期，Shen 等[3]通过设计合成核壳结构 CdSe/ZnSe 量子点，研发出兼具高亮度、高效率和长寿命的三基色量子点发光二极管(QLED)器件，多项性能指标创世界纪录，有望实现 QLED 同时在高性能显示和照明领域得到应用。

虽然上述报道极大推动了量子点的商业化应用进程，但是高毒性可致癌的 Cd 元素会对自然环境和人体健康造成极大的危害。为此，探索新型绿色量子点成为了科研人员亟待解决的重要难题。Ⅰ–Ⅲ–Ⅵ族多元量子点(如：$CuInS_2$[5]、$AgInS_2$[6]、$CuGaS_2$[7]等)作为一类新型绿色环保的量子点，具有不含有毒重金属元素、发射谱覆盖范围广、可调性好、Stokes 位移大、荧光寿命长等优点[8]，是替代传统 Cd 基量子点的理想材料，在商业领域有着广阔的应用前景。

2004 年 Castro 等[9]以己硫醇为配体，在溶剂钛酸辛二脂中通过热分解单一前驱体 $(PPh_3)_2CuIn(SEt)_4$ 于 200 ℃获得粒径为 2~4 nm 的 $CuInS_2$(CIS)胶体颗粒，其量子产率仅为 4.4%。随后，Zhang 等[10]以低毒性的金属醋酸盐原料，十二硫醇和油酸为配体，采用热注入法制备了粒径大小为 3~7 nm 的 Cu–Zn–In–S(CZIS)量子点，通过调节反应温度和 Cu/Zn 比例实现了量子点尺寸和组分的精确调控，其发射峰位可在 620~750 nm 可调，量子产率可达 70%。Kim 等[11]以 CuI 和 $In(Ac)_3$ 为反应前驱体，1-辛硫醇为配体和硫源，采用热注入法在十八烯溶剂中于 230 ℃制备了粒径为 3~7 nm 的 CIS 量子点，并利用宽带隙的 ZnS 进行包覆，量子产率高达 89%。然而，上述量子点表面被疏水性的长链有机分子修饰，导致量子点在水相中的溶解性较差，极大限制了其在生物领域的应用[12−14]。虽然通过配体交换反应或包覆两性聚合物可实现对量子点的亲水性转化，但是上述过程增大了操作难度，同时还带来了量子点荧光性能衰减等严重问题[15−16]。此外，有机相合成过程中往往需要高温、惰性气氛等苛刻的实验条件，还需要消耗大量易挥发的有机溶剂，极大增加了制备成本[17]。因此，直接在水相中制备该量子点是解决上述问题的有效途径。

本工作使用谷胱甘肽和柠檬酸钠为配体平衡各阳离子的化学反应活性，采用一步法在水相中低温制备 CIZS 量子点，利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、荧光光谱仪对 CIZS 量子点的物相、形貌以及荧光性能进行表征，研究了反应温度、阳离子浓度、溶液 pH 值对量子点的晶体结构、显微形貌和荧光性能的影响，获得了发光峰位在 617~659 nm 范围内可调的 CIZS 量子点。

1 实验

1.1 CIZS 量子点的制备

将 $CuCl_2·2H_2O$、$InCl_3·4H_2O$ 和 $Zn(OAc)_2·2H_2O$ 各 0.02 mmol 溶于一定量的去离子水中，形成金属离子浓度为 1.0~3.0 mmol/L 的澄清溶液。随后加入 0.1229 g 谷胱甘肽(GSH)和 0.0588 g 二水合柠檬酸钠(SC)，不断磁力搅拌均匀，并用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液将上述溶液的 pH 值调节为 3.5~5.5。然后向上述溶液中加入与金属离子等摩尔数预先配制的 $Na_2S·9H_2O$(1.0 mol/L)溶液，得到亮黄色的反应前驱体，将其分别置于 75、85、95 ℃的恒温磁力搅拌器中反应 1.5 h 得到 CIZS 量子点溶液。待上述溶液自然冷却后，加入约 2 倍体积的异丙醇溶液进行离心洗涤处理，除去溶液中多余的盐类及有机配体，最后将沉淀放置在真空干燥箱中于 60 ℃干燥 4 h 得到量子点粉末。

1.2 CIZS 量子点的表征和测试

采用 DX-2700B 型 X 射线衍射仪(Cu-K_α 辐射，λ=0.154 nm)对量子点样品进行物相分析，以确定所制备产物的物相组成，扫描范围 2θ =10°~70°，步长 0.02°。采用 JEM-2010 型透射电子显微镜分析样品的显微结构。采用 F-7000 型荧光光谱仪测量样品的光致发光(PL)性能。用 Nicolet 5700 型 Fourier 变换红外光谱(FTIR)仪对样品进行红外分析，其中测量的波数范围为 4 000~400 cm^{-1}；以上测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 CIZS 量子点的影响

反应温度是影响量子点的成核与生长的重要因素，对 CIZS 量子点的荧光性能有着重要的影响。图 1 是反应温度分别为 75、85、95 ℃时制备 CIZS 量子点的 XRD 谱。从图 1 可以看出，样品的衍射峰均出现了明显的宽化现象，说明样品的粒径较小[18]；同时，与四方相 $CuInS_2$ (JCPDS 27-0159)的标准卡片相比，所有样品的衍射峰均有向大角度偏

移的趋势。这主要是因为，Zn^{2+}的半径(0.074 nm)小于 Cu^{+}(0.077 nm)和 In^{3+}(0.080 nm)的半径，Zn^{2+}掺入到晶格中造成了晶胞参数的减小，导致样品的衍射峰向大角度方向移动，这进一步说明 CIZS 四元合金量子点的形成[19]。此外，随着反应温度的升高，样品的衍射峰愈发尖锐，由 Scherrer 公式可知，量子点的粒径在逐渐增大[10]。

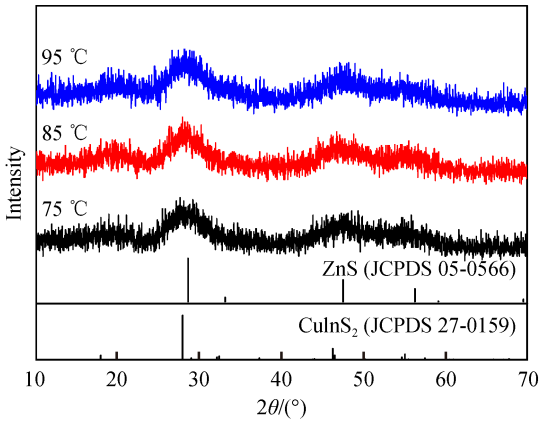
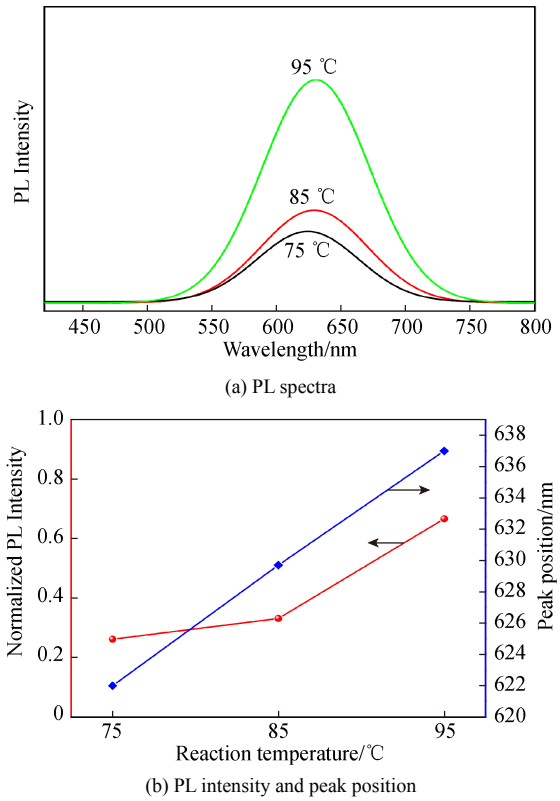


图 1　不同反应温度制备的 CIZS 量子点的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of Cu–Zn–In–S (CZIS) quaternary quantum dots (QDs) prepared at different reaction temperatures

图 2 为不同反应温度制备 CIZS 量子点的荧光性能。从图 2 可以看出，随着反应温度的逐渐升高，量子点的荧光强度得到了显著的提高，当反应温度为 95 ℃时，量子点的荧光强度达到了最高值。这主要是因为较高的反应温度促进了量子点的成核与生长，有利于量子点的形成；同时，较高的反应温度有利于量子点表面原子的重建，起到了降低量子点表面缺陷浓度的作用，可有效降低非辐射复合通道的数量，因此其荧光强度逐渐增加[20–21]。此外，随着反应温度的升高，量子点发光峰的中心位置由 622 nm 红移到 637 nm。结合图 1 可知，反应温度的升高造成了量子点粒径的增大，导致量子限域效应减弱，因此发光峰发生了红移现象[22]。

图 3 为不同反应温度下制备的 CIZS 量子点的 TEM 照片。从图 3 可以看出，75~95 ℃时制备的量子点均呈类球形，并且具有良好的分散性。随着反应温度由 75 ℃增加至 95 ℃，量子点的粒径由 2 nm 增加至 4 nm 左右，说明粒径增大是造成荧光光谱(图 2a)红移的直接原因，进一步证实了反应温度的升高有利于量子点的生长[17]。此外，从高分辨照片可以看出，随着反应温度的升高，样品的晶格条纹逐渐变得清晰，说明反应温度的升高可提高样品的结晶度，当反应温度为 95 ℃时，样品可观察到明显的晶格条纹，其晶面间距为 0.321 nm，对应着四方相 $CuInS_2$ (JCPDS 27-0159)的(112)晶面[23]。



PL—Photoluminescence.

图 2　不同温度制备的 CIZS 量子点的荧光性能

Fig. 2　Fluorescence properties of CIZS QDs prepared at different reaction temperature

2.2　阳离子浓度对 CIZS 量子点的影响

图 4 为阳离子浓度分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mmol/L 时，在 95 ℃反应 1.5 h 制备的 CIZS 量子点的 XRD 谱。从图 4 可以看出，所有样品的衍射图谱在 2θ 为 27.9°、46.2°、55.1°均呈现出 3 个明显的衍射峰，分别对应着四方黄铜矿结构 $CuInS_2$ 的(112)、(204)、(312)晶面。在阳离子浓度为 1.0~3.0 mmol/L 条件下制备的样品的衍射峰均位于四方相 $CuInS_2$ (JCPDS 27-0159)与立方相 ZnS (JCPDS 05-0566)的标准卡片之间，说明在该阳离子浓度范围内均能够合成 CIZS 量子点[24]。

图 5 为不同阳离子浓度制备 CIZS 量子点的荧光性能。从图 5 可以看出，随着前驱体溶液中阳离子浓度的逐渐增大，量子点的荧光强度逐渐增强；当阳离子浓度为 1.5 mmol/L 时，荧光强度达到最高值；若继续增大阳离子浓度，量子点的荧光强度逐渐降低。同时，随着阳离子浓度的逐渐增大，量子点发光峰的中心位置逐渐蓝移。根据 Gibbs–Thompson 的经典成核理论公式可知：

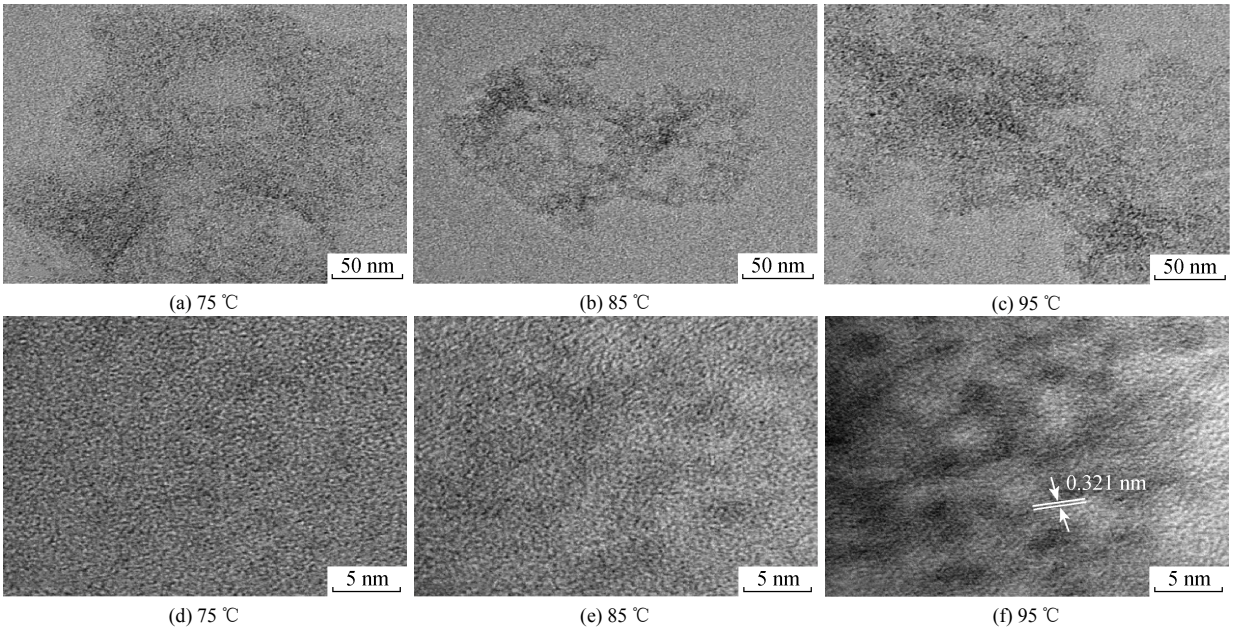


图 3　不同反应温度下制备 CIZS 量子点的 TEM 照片

Fig. 3　TEM images of CIZS QDs prepared at different reaction temperatures

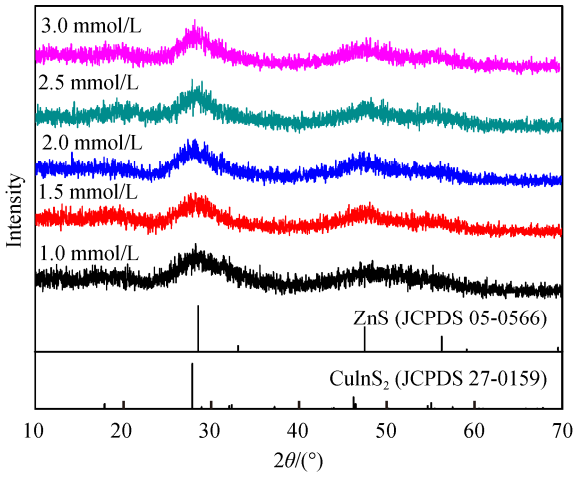


图 4　不同阳离子浓度下制备 CIZS 量子点的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of CIZS QDs prepared at different cationic concentrations

$$\ln\frac{c}{c_s}=\frac{2\sigma\cdot M}{dRT\cdot r_{crit}} \tag{1}$$

式中：c 为溶液的相对浓度；c_s 为溶液的饱和度；d 为晶体的密度；σ 为溶液的表面张力；R 为摩尔气体常数；T 为绝对温度；r_{crit} 为晶核临界半径；M 为晶体分子的摩尔质量。当 S^{2-} 前驱体溶液与 Cu^{+}、In^{3+}、Zn^{2+} 前驱体溶液混合后，CIZS 晶核的数量取决于各阴、阳离子的浓度。在浓度较低的条件下，量子点的成核数量较少，易形成大尺寸的颗粒，而溶液中依然存在着大量的单体，有利于参与量子点的表面重建，减少量子点的表面缺陷态浓度，因此可提高其荧光强度。然而，在浓度较高的条件下，易形成大量的晶核，这些晶核在生长过程中快速消耗溶液中的单体，导致溶液中单体的数量急剧减少，无法

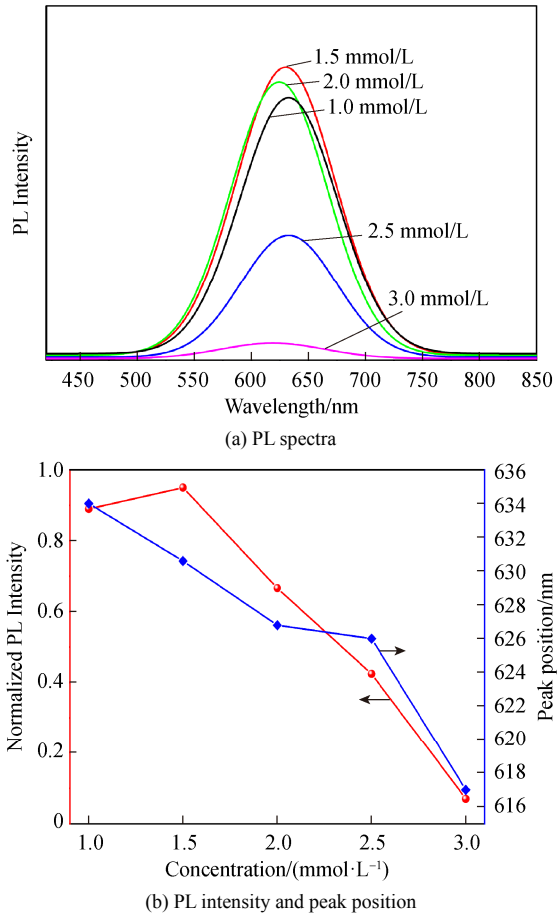


图 5　不同阳离子浓度下制备 CIZS 量子点的荧光性能

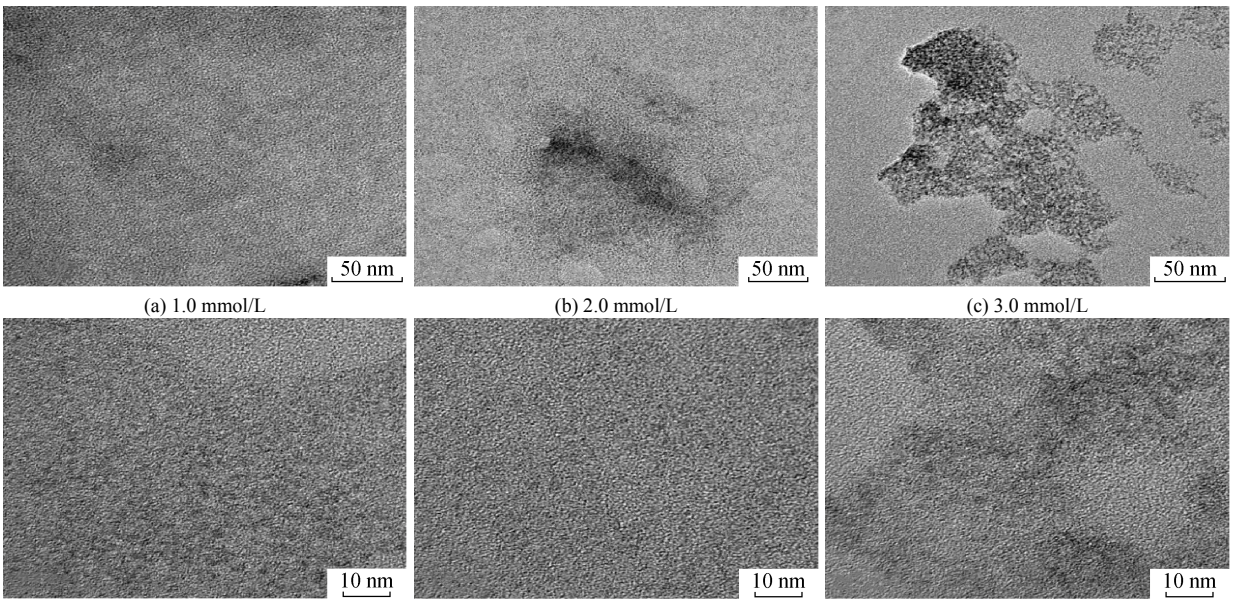
Fig. 5　Fluorescence properties of CIZS QDs prepared at different cationic concentrations

对量子点的表面缺陷进行有效地修饰，造成荧光强度的降低[25]。因此，随着阳离子浓度的增大，量子点的粒径逐渐减小，导致其发光峰位由 634 nm 蓝移至 617 nm。

为进一步揭示阳离子浓度与量子点显微形貌间的内在联系，图 6 为阳离子浓度分别为 1.0、2.0、3.0 mmol/L 时，在 95 ℃反应 1.5 h 制备 CIZS 量子点的 TEM 照片。从图 6 可见，样品均呈类球形。当阳离子浓度为 1.0 mmol/L，样品的分散性较好，粒径在 3 nm 左右；随着浓度增加至 2.0 mmol/L，量子点的粒径减小至 2 nm 左右；当阳离子浓度增加到 3.0 mmol/L 时，量子点出现了严重的团聚现象，单个小颗粒的粒径约为 2 nm 左右。这主要是因为过高的阳离子浓度有利于量子点的成核，导致所形成晶粒的数目显著增加，但晶粒的尺寸较小，由于小尺寸晶粒具有较高的表面能，最终造成晶粒间的团聚[26]。

2.3　pH 值对 CIZS 量子点的影响

反应前驱体溶液的 pH 值对金属离子与配体的连接方式、量子点的生长以及表面性质有着重要的影响。图 7 为阳离子浓度为 1.5 mmol/L 条件下，pH 值分别为 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5 时，在 95 ℃反应 1.5 h 制备的 CIZS 量子点的光致发光(PL)光谱及发光强度、峰位变化折线图。从图 7 可以看出，随着溶液 pH 值的增大，CIZS 量子点的荧光强度逐渐增强；当 pH 值为 5.0 时，荧光强度最高；若进一步增

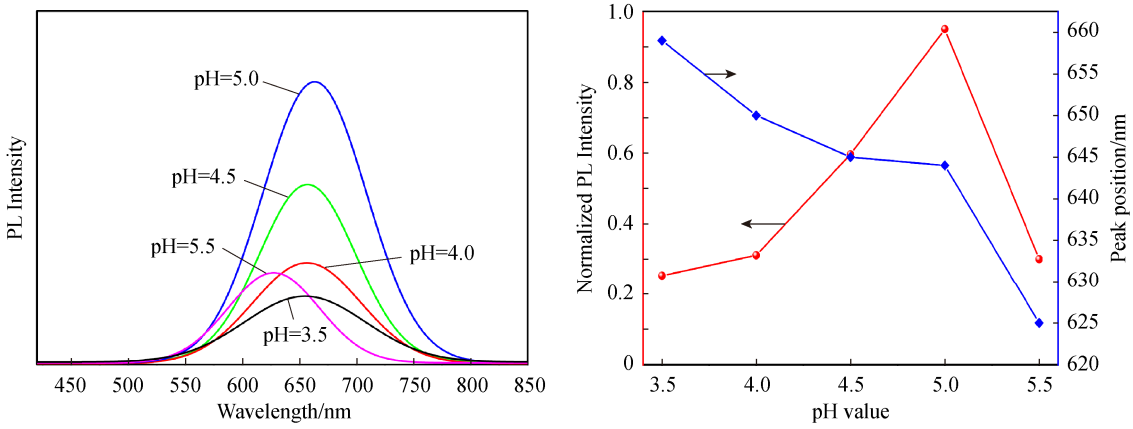


(a) 1.0 mmol/L　(b) 2.0 mmol/L　(c) 3.0 mmol/L

(d) 1.0 mmol/L　(e) 2.0 mmol/L　(f) 10 mmol/L

图 6　不同阳离子浓度制备 CIZS 量子点的 TEM 照片

Fig. 6　TEM images of CIZS QDs prepared at different cationic concentrations



(a) PL spectra　(b) Fluorescence intensity and peak position

图 7　不同 pH 值下制备 CIZS 量子点的荧光性能

Fig. 7　Fluorescence properties of CIZS QDs prepared at different pH values

大 pH 值，发光强度逐渐降低。这是因为谷胱甘肽分子中的各功能基团其解离常数(pK_a)存在着差异(2个—COOH：pK_a=2.13、3.71；—NH_2：pK_a=8.74；—SH：pK_a=9.66；—NH：pK_a=11.70)，由于各基团在不同 pH 值下发生的去质子化过程存在差异，导致不同复合物的形成[27]；随着 pH 值的增大，配体中的功能基团逐渐发生去质子化过程，并与量子点的表面原子结合，可有效钝化量子点的表面缺陷态，因此荧光强度逐渐提高。此外，随着 pH 值的逐渐增大，量子点的发光峰位由 659 nm 蓝移至 625 nm。这是因为 pH 值对量子点的生长起到了重要作用[28]，随着 pH 值的逐渐增大，配体中去质子化功能基团的数量逐渐增多，它们与金属离子结合形成复合物，导致溶液中金属离子的浓度逐渐下降，抑制了量子点的生长[29]。因此，CIZS 量子点发光峰的位置随着溶液 pH 值增大而逐渐蓝移。

为进一步研究 CIZS 量子点的表面性质，图 8 分别给出了配体 GSH、SC 以及 pH 值在 5.0 时制备 CIZS 量子点的 FTIR 光谱。从图 8 可以看出，GSH 分子中含有多种功能基团，在 1 599 和 1 713 cm^{-1} 处对应着羧基 C＝O 键的伸缩振动峰[30]；1 536 和 1 661 cm^{-1} 分别对应酰胺基团的 N—H 变形和 C＝O 伸缩振动峰[31]；在 2 525 cm^{-1} 处为—SH 的伸缩振动峰[32]。在 SC 的 FTIR 谱线，1 591 和 1 395 cm^{-1} 处分别对应着 COO^-的反对称和对称伸缩振动峰[33]。与 GSH 的红外光谱相比，CIZS 量子点在 2 525 cm^{-1} 处—SH 的特征峰消失，说明—SH 与金属离子存在配位作用。同时，在 1 591、1 599 cm^{-1} 处 COO^-的反对称伸缩振动峰移动至 1 580 cm^{-1} 处，说明羧基与量子点表面有作用。此外，CIZS 量子点在 1 535 cm^{-1} 处存在着—NHR 的特征峰。综合以上分析可知，量子点表面具有多种功能基团，赋予量子点优异的水溶性，说明该量子点在生物成像领域具有广阔的应用前景。

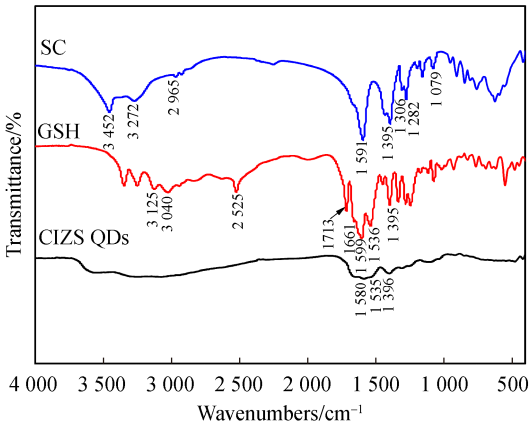


图 8　GSH、SC 和 pH=5.0 制备的 CIZS 量子点的 FTIR 光谱

Fig. 8　FTIR spectra of glutathione (GSH), sodium citrate dihydrate (SC) and CIZS quantum dots prepared with pH=5.0

3　结论

采用简单的一步法水相制备了 CIZS 四元量子点，系统研究了反应温度、阳离子浓度和反应前驱体的 pH 值对 CIZS 量子点的物相组成、显微形貌以及荧光性能的影响规律。

1) 升高反应温度有利于量子点的生长和表面原子的重建，可显著提高量子点的荧光强度，当反应温度为 95 ℃时，荧光强度最高。

2) 随着阳离子浓度逐渐增大，量子点的发光峰位由 634 nm 蓝移至 617 nm，当阳离子浓度为 1.5 mmol/L 时，量子点的荧光强度最高。

3) pH 值对金属离子与配体的连接方式、量子点的生长以及表面性质有着重要的影响，当 pH 值=5.0 时，配体对量子点的钝化效果最佳。

4) CIZS 量子点表面存在着多种功能基团，赋予了其优异的水溶性，显示其在生物成像等水相环境中具有潜在的应用前景。

参考文献：

[1] JUNG E H, JEON N J, PARK E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)[J]. Nature, 2019, 567: 511–515.

[2] SHEN C, LI K, HOU Q, et al. White LED based on YAG:Ce,Gd phosphor and CdSe–ZnS core/shell quantum dots[J]. IEEE Photonic Technol, 2010, 22(12): 884–886.

[3] SHEN H, GAO Q, ZHANG Y, et al. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency[J]. Nat Photonics, 2019, 13(3): 192–197.

[4] QIAN H, DONG C, PENG J, et al. High-quality and water-soluble near-infrared photoluminescent CdHgTe/CdS quantum dots prepared by adjusting size and composition[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(45): 16852–16857.

[5] PARK S H, HONG A, KIM J H, et al. Highly bright yellow-green-emitting $CuInS_2$ colloidal quantum dots with core/shell/shell architecture for white light-emitting diodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(12): 6764–6771.

[6] HU X, CHEN T, XU Y, et al. Hydrothermal synthesis of bright and stable $AgInS_2$ quantum dots with tunable visible emission[J]. J Lumin, 2018, 200: 189–195.

[7] CHANG S H, CHIU B C, GAO T L, et al. Selective synthesis of copper gallium sulfide ($CuGaS_2$) nanostructures of different sizes, crystal phases, and morphologies[J]. Cryst Eng Common, 2014, 16(16): 3323–3330.

[8] KIM J H, KIM B Y, JANG E P, et al. A near-ideal color rendering white solid-state lighting device copackaged with two color-separated Cu–X–S (X=Ga, In) quantum dot emitters[J]. J Mater Chem C, 2017,

5(27): 6755–6761.

[9] CASTRO S L, BAILEY S G, RAFFAELLE R P, et al. Synthesis and characterization of colloidal $CuInS_2$ nanoparticles from a molecular single-source precursor[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(33): 12429–12435.

[10] ZHANG J, XIE R, YANG W. A simple route for highly luminescent quaternary Cu-Zn-In-S nanocrystal emitters[J]. Chem Mater, 2011, 23(14): 3357–3361.

[11] KIM J H, YANG H. High-efficiency Cu-In-S quantum-dot-light-emitting device exceeding 7%[J]. Chem Mater, 2016, 28(17): 6329–6335.

[12] GUO W, CHEN N, TU Y, et al. Synthesis of Zn–Cu–In–S/ZnS core/shell quantum dots with inhibited blue-shift photoluminescence and applications for tumor targeted bioimaging[J]. Theranostics, 2013, 3(2): 99–108.

[13] CHEN X, CHEN S, XIA T, et al. Aqueous synthesis of high quality multicolor Cu-Zn-In-S quantum dots[J]. J Lumin, 2017, 188: 162–167.

[14] LIU Y, CHEN X, MA Q. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of high-quality CuInZnS/ZnS quantum dots[J]. New J Chem, 2018, 42(6): 4102–4108.

[15] WU R, WANG T, WU M, et al. Synthesis of highly stable CuInZnS/ZnS//ZnS quantum dots with thick shell and its application to quantitative immunoassay[J]. Chem Eng J, 2018, 348: 447–454.

[16] CHEN F, YAO Y, LIN H, et al. Synthesis of CuInZnS quantum dots for cell labelling applications[J]. Ceram Int, 2018, 44(S1): S34–S37.

[17] 徐彦乔, 陈婷, 江莞, 等. 配体对水相一锅法制备Cu-In-Zn-S量子点的影响[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(6): 842–848.
XU Yanqiao, CHEN Ting, JIANG Wan, et al. J Ceram (in Chinese), 2017, 38(6): 842–848.

[18] 高友良. 银纳米粒子的绿色合成及其SERS性能和应用研究[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(3): 277–280.
GAO Youliang. J Ceram (in Chinese), 2014, 35(3): 277–280.

[19] WANG X, DAMASCO J, SHAO W, et al. Synthesis of Zn–In–S quantum dots with tunable composition and optical properties[J]. Chem Phys Chem, 2016, 17(5): 687–691.

[20] YU Y L, XU L R, CHEN J, et al. Hydrothermal synthesis of GSH–TGA co-capped CdTe quantum dots and their application in labeling colorectal cancer cells[J]. Colloid Surf B, 2012, 95: 247–253.

[21] ZHANG J, SUN W, YIN L, et al. One-pot synthesis of hydrophilic $CuInS_2$ and $CuInS_2$-ZnS colloidal quantum dots[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(24): 4812–4817.

[22] XIANG W, MA X, LUO L, et al. Facile synthesis and characterization of core/shell Cu–In–Zn–S/ZnS nanocrystals with high luminescence[J]. Mater Chem Phys, 2015, 149-150: 437–444.

[23] ZHANG B, WANG Y, YANG C, et al. The composition effect on the optical properties of aqueous synthesized Cu–In–S and Zn–Cu–In–S quantum dot nanocrystals[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(38): 25133–25141.

[24] LENG Z, HUANG L, SHAO F, et al. Facile synthesis of Cu–In–Zn–S alloyed nanocrystals with temperature-dependent photoluminescence spectra[J]. Mater Lett, 2014, 119: 100–103.

[25] LI L, QIAN H, FANG N, et al. Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions[J]. J Lumin, 2006, 116: 59–66.

[26] 何春燕, 姜浩锡, 张敏华, 等. 超临界抗溶剂法制备纳米氧化铝颗粒[J]. 催化学报, 2007, 28(10): 890–894.
HE Chunyan, JIANG Haoxi, ZHANG Minhua, et al. Chin J Catal(in Chinese), 2007, 28(10): 890–894.

[27] ZHANG J, LI J, ZHANG J, et al. Aqueous synthesis of ZnSe nanocrystals by using glutathione as ligand: the pH-mediated coordination of Zn^{2+} with glutathione[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(25): 11087–11091.

[28] CHEN Y, HUANG L, LI S, et al. Aqueous synthesis of glutathione-capped Cu^+ and Ag^+-doped $Zn_xCd_{1-x}S$ quantum dots with full color emission[J]. J Mater Chem C, 2013, 1(4): 751–756.

[29] CHEN J, LI D, CHENG T, et al. Aqueous synthesis of high-fluorescence CdZnTe alloyed quantum dots[J]. J Alloy Compd, 2014, 589: 539–544.

[30] HUANG P C, JIANG Q, YU P, et al. Alkaline post-treatment of Cd(II)-glutathione coordination polymers: Toward green synthesis of water-soluble and cytocompatible CdS quantum dots with tunable optical properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(11): 5239–5246.

[31] WEI R J, HU J C, ZHOU T F, et al. Ultrathin SnS_2 nanosheets with exposed {001} facets and enhanced photocatalytic properties[J]. Acta Mater, 2014, 66: 163–171.

[32] WANG Q S, FANG T T, LIU P, et al. Direct synthesis of high-quality water-soluble CdTe:Zn^{2+} quantum dots[J]. Inorg Chem, 2012, 51(17): 9208–9213.

[33] 邓大伟, 于俊生. 柠檬酸钠稳定的水溶性CdSe和CdSe/CdS量子点的荧光特性[J]. 无机化学学报, 2008, 24(5): 701–707.
DENG Dawei, YU Junsheng. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2008, 24(5): 701–707.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



陈婷，博士，景德镇陶瓷大学副教授，硕士生导师。主持国家自然科学基金、江西省自然科学基金、江西省教育厅基金等多项课题，以第一作者/通信作者身份在 Sens. Actuators B、J. Power Sources，J. Eur. Ceram. Soc，J. Colloid Interf. Sci.等 SCI/EI 收录期刊上发表论文 40 余篇。2017 年获江西省杰出青年人才，2018 年获江西省百千万人才。主要研究方向为纳米荧光材料、透氧膜和陶瓷色料。



徐彦乔，景德镇陶瓷大学材料学博士研究生，研究方向为荧光纳米晶的制备及其在光电领域中的应用。所在课题组研究项目包括：水相快速合成 Cu-In-Zn-S 绿色量子点及其荧光性能研究；大功率 LED 用玻璃陶瓷复合材料的低温制备技术研究；离子液体辅助微波快速合成 Cu-In-Zn-S 量子点及其荧光性能研究；离子液体中制备纳米 CeO2 及其光催化性能研究；室温离子液体辅助制备 ZnO 及催化性能研究；Al 掺杂 ZnO 纳米多孔材料的制备及其气体敏感性能研究。