Ag₂S 基近红外 II 区荧光量子点的水相合成优化探究余梦^{†,b} 张子俊^{†,a} 朱国委^a 谷振华^a 段玉霖^a
余良翀^a 高冠斌^{*,a} 孙涛垒^{*,a,b}^(a) 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070^(b) 武汉理工大学 化学化工与生命科学学院 武汉 430070

摘要 具有近红外 II 区荧光的 Ag₂S 量子点(QDs)因具有带隙窄、Stokes 位移大及光稳定性好等优点而在生物成像领域具有广阔应用前景。然而,传统有机相合成的 Ag₂S 量子点水溶性与生物相容性较差,而水相合成 Ag₂S 量子点的荧光又很难到近红外 II 区,这严重制约了 Ag₂S 量子点的生物医学应用推广。因此,优化探究具有近红外 II 区荧光发射的 Ag₂S 基量子点的水相合成方法具有重要意义。采用核掺杂 ZnS、表面阳离子(Zn²⁺)改性以及调控表面配体制备出一系列 Ag₂S 基量子点,发现核掺杂和表面阳离子改性均使 Ag₂S 基量子点的荧光呈现剂量依赖性蓝移;而将表面配体由树枝状短链(Captopril)更换为长直链(11-巯基十一烷酸, MUA)时, Ag₂S 基量子点的发射峰红移至 1105 nm(近红外 II 区)且半峰宽更窄。本研究发现,相比核掺杂和表面阳离子改性,优化表面配体更容易在水相中制备出具有近红外 II 区荧光的 Ag₂S 基量子点。本工作为近红外荧光量子点的水相合成及优化提供了基础研究数据。

关键词 近红外 II 区荧光; Ag₂S 基量子点; 水相合成; 核掺杂; 表面阳离子改性; 优化表面配体

Synthesis of Ag₂S Based Quantum Dots with Near-infrared-II Fluorescence Emission in WaterMeng Yu^{†,b} Zijun Zhang^{†,a} Guowei Zhu^a Zhenhua Gu^a Yulin Duan^a
Liangchong Yu^a Guanbin Gao^{*,a} Taolei Sun^{*,a,b}^(a) State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070^(b) School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

Abstract Growing numbers of quantum dots (QDs) have been applied in biological fluorescence imaging, especially those QDs with near-infrared-II fluorescence emission, avoiding the interference of autofluorescence of biological tissues, have broad application prospects in the field of fluorescence imaging. In particular, Ag₂S quantum dots (Ag₂S QDs) have drew great attention of researchers in biological fluorescence imaging due to the near-infrared fluorescence emission, large Stokes shift, good light and chemical stability. However, the Ag₂S QDs synthesized in organic phase usually experienced poor water solubility and biocompatibility, while the fluorescence of the Ag₂S QDs synthesized in aqueous phase is difficult to reach the near-infrared-II region, which severely restricts the promotion of Ag₂S QDs in biological fluorescence imaging. Therefore, it is of great significance to optimize and explore the water-phase synthesis method of Ag₂S based quantum dots with near-infrared-II fluorescence emission. The goal of this work is to synthesize Ag₂S QDs with near-infrared-II region fluorescence emission by aqueous phase method. First, captopril modified Ag₂S QDs (Ag₂S@Cap QDs) were prepared in water, and its fluorescence emission peak lied in the near-infrared-II region at 1005 nm. Then a series of Zn:Ag₂S@Cap QDs were prepared in aqueous by introducing ZnS to the Ag₂S core. The results showed that the fluorescence emission peaks of Zn:Ag₂S@Cap QDs blue shifted in a core-doping ZnS-dose dependent manner. Next, a series of Ag₂S@Cap-Zn QDs were prepared in aqueous by introducing Zn²⁺ to the ligand-shell of Ag₂S QDs. The fluorescence emission peaks of these Ag₂S@Cap-Zn QDs also blue shifted in a Zn²⁺-dose dependent manner. Finally, Ag₂S@MUA QDs were prepared by replacing the shell ligand from Cap to 11-mercaptoundecanoic acid (MUA). The fluorescence emission peak of these Ag₂S@MUA QDs red shifted to 1105 nm, locating in the near-infrared-II region, and the width of the fluorescence curve at half-maximum height became narrower, implying better application prospect in biological fluorescence imaging. This work not only successfully prepared a kind of Ag₂S QDs with near-infrared-II fluorescence emission in aqueous phase, but also opened an avenue for the preparation and optimization of semiconductor QDs with near-infrared fluorescence.

* E-mail: gbgao@whut.edu.cn (高冠斌); suntl@whut.edu.cn (孙涛垒)

† 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

Received July 16, 2021; published August 13, 2021.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21975191, 21805218, 51873168) and the National innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (No. 202110497008).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21975191, 21805218, 51873168)和国家级大学生创新创业训练计划(No. 202110497008)资助。

Keywords near-infrared-II fluorescence; Ag₂S QDs; aqueous synthesis; core-doping; cationic-modification; optimizing surface ligand

1 引言

近红外 II 区荧光(1000~1700 nm, NIR-II)极大克服了传统荧光(400~900 nm)面临的强组织吸收、散射及自发荧光干扰,在活体成像中可实现更高的组织穿透深度和空间分辨率,被视为最具潜力的下一代活体荧光影像技术^[1-12]. 近年来国内外科学家研究出了一系列性能优异的近红外 II 区荧光探针^[1],按化学组成可分为有机荧光染料和无机纳米荧光探针. 与传统的有机荧光染料相比,半导体量子点作为典型的无机纳米荧光探针,具有激发光谱范围宽、发射光谱窄、斯托克斯位移大、发射光谱可调、量子产率高和光稳定性好等优势,因而在活体荧光影像领域具有更广阔的应用前景. 其中,以王强斌团队^[11]发现和研究的新型 Ag₂S 基近红外 II 区荧光量子点体系最具代表性. 尽管 Ag₂S 基量子点的光致发光效率很难与 Cd、Pb、Hg 基半导体量子点竞争,但其稳定的理化性质和优异的生物相容性使其成为近 10 年来研究最多的近红外活体荧光探针^[11-21].

量子点荧光探针的发展在一定程度上受到化学合成工艺的影响. 量子点的化学合成方法根据分散剂的种类可分为有机相合成法和水相合成法. 目前有机相合成法能够制备出粒径均一、量子产率高、稳定性好的量子点^[7-13]. 例如,王强斌课题组^[11]运用有机相方法制备出的 Ag₂S 量子点荧光发射峰可达 1058 nm. 但运用该有机相合成出的量子点水溶性和生物相容性较差,将量子点运用到生物领域需要将其配体从有机相转到水相,该过程工艺繁琐且会减少量子点的产量并降低其荧光量子产率. 另一方面,水相合成的量子点具有水溶性好、易于引入表面配体及环境友好的优良特性^[1-7]. 例如, Acar 等^[10]使用 2-巯基丙酸作配体, Na₂S 作硫源, AgNO₃ 为银源,在水相中制得了荧光发射光谱从 780 nm 到 950 nm 可调的 Ag₂S 量子点. 但不幸的是,当前水相合成的 Ag₂S 量子点的荧光发射很难到近红外 II 区,严重制约 Ag₂S 量子点在生物医学应用的推广. 因此,优化探究具有近红外 II 区荧光发射的 Ag₂S 基量子点的水相合成方法具有重要意义.

本工作首先以卡托普利(Cap)为配体,在水相中优化制备条件得到荧光发射峰位于 1005 nm 的近红外 II 区的 Ag₂S@Cap 量子点,随后分别采用核掺杂 ZnS 和表面阳离子(Zn²⁺)改性制备出一系列的 Ag₂S 基量子点,发现两种方法均使 Ag₂S 基量子点的荧光发射峰呈现剂量依赖式的蓝移. 最后,通过将表面配体由树枝状短链的 Cap 更换为长直链的 11-巯基十一烷酸(MUA),发现 Ag₂S 基量子点的荧光发射峰红移至 1105 nm(近红外 II 区)且半峰宽更窄. 本工作成功地在水相中通过优化表面配体制备出了具有近红外 II 区荧光的 Ag₂S 基量子点,

为 Ag₂S 基及其他近红外荧光量子点的水相合成及优化提供了基础研究数据.

2 结果与讨论

2.1 Ag₂S@Cap 量子点的表征及其近红外荧光

Ag₂S@Cap 量子点的透射电子显微镜图(TEM)如图 1a 所示,可以发现该 Ag₂S 量子点呈现均匀球型,粒径均一. 从高分辨细节图(图 1a 右上插图)可以看到清晰的晶格条纹,用 Digital Micrograph 测定 Ag₂S@Cap 量子点的晶面间距为 0.238 nm,表明该 Ag₂S 量子点是 α -晶型. 动态光散射(DLS)的测量结果(图 1b)表明 Ag₂S@Cap 量子点的水合粒径为 3.89 nm,与 TEM 观察结果相符. 此外,Ag₂S@Cap 量子点的 Zeta 电势达到 -54.6 mV(图 1c),表明其在水溶液中稳定性非常好.

图 1 Ag₂S@Cap 量子点的(a) TEM 图(插图: 高分辨细节图)、(b)水合粒径、(c) Zeta 电势、(d) Ag₂S@Cap 量子点(黑色)和 Cap(红色)的傅里叶红外光谱图、(e) Ag₂S@Cap 量子点的紫外-可见光光谱图和(f) Ag₂S@Cap 量子点近红外荧光光谱图

Figure 1 (a) TEM image of Ag₂S@Cap QDs (insert: high resolution image), (b) hydrated particle size of Ag₂S@Cap QDs, (c) Zeta potential of Ag₂S@Cap QDs, (d) FT-IR spectra of Ag₂S@Cap QDs (black curve) and Cap (red curve), (e) UV-Vis absorption spectrum of Ag₂S@Cap QDs, and (f) near-infrared fluorescence spectrum of Ag₂S@Cap QDs

红外光谱的测试结果如图 1d 所示, 与纯卡托普利分子(Cap)相比, $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点在 2550 cm^{-1} 的巯基伸缩振动峰消失, 表明是 Cap 分子通过 Ag—S 键锚定到 Ag_2S 量子点的表面. 紫外-可见吸收光谱(图 1e)表明 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点在 $200\sim 800\text{ nm}$ 区间内无明显的吸收峰. 选用 450 nm 波长作为激发光, $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的荧光发射峰为 1005 nm (图 1f), 达到近红外 II 区.

2.2 核掺杂 ZnS 的 Ag_2S 基量子点的近红外荧光

尽管通过优化制备条件在水相成功制备出了荧光发射峰位于 1005 nm 的 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点, 但其荧光发射仅刚达到近红外 II 区, 我们仍然希望能够在水相中继续通过核掺杂或其他方法来制备出发射波段更加红移的 Ag_2S 基量子点. 于是, 我们尝试在合成过程中加入 Ag 源时按比例引入 Zn 源(控制 Zn/Ag 物质的量之比分别为 $1:9$ 、 $3:7$ 和 $1:1$), 希望在 Ag_2S 核中掺入部分 Zn, 进而制备出不同掺杂比的 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点. TEM 形貌图见图 S4a, 从高角环形暗场像(HAADF)以及能量色散 X 射线光谱-面分析(EDX mapping)中可以看出, 在 Ag 出现的区域, 都有 S 和 Zn 出现(图 2a~2d), 证明 Ag_2S 核中 Ag 被 Zn 部分取代, 即表明核掺杂 ZnS 成功.

随后, 采用 ICP-OES 测得三种 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的实际掺杂比分别为 0.5% 、 1.6% 、 7.8% (图 S5a), 其紫外光谱图见图 S6a, 接着采用 DLS 对三种不同掺杂比的 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点进行水合粒径与 Zeta 电势测量. DLS 测试结果表明 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的水合粒径会随着核掺杂 ZnS 浓度的升高而增大(图 2e). Zeta 电势测定结果显示 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的 Zeta 电势绝对值随着核掺杂 ZnS 浓度的升高而减小(图 2f), 表明随着核掺杂 ZnS 浓度的升高, Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的水溶液稳定性下降. 红外光谱(图 2g)显示三种核掺杂量子点的红外光谱与未掺杂的 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的一致, 表明量子点的核掺杂对配体 Cap 及其与内核的链接方式没有影响. 最后, 荧光光谱结果显示 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的荧光发射峰随着核掺杂 ZnS 浓度的升高而呈现出剂量依赖性蓝移(图 2h), 直接掉出了近红外 II 区. 该研究结果表明, 在 Ag_2S 量子点内核引入 ZnS 从而改变内核的组份这种核掺杂的方法并不能使 Ag_2S 基量子点的荧光发射红移.

2.3 表面 Zn^{2+} 改性的 Ag_2S 基量子点的近红外荧光

由于通过核掺杂并未获得具有近红外 II 区荧光的 Ag_2S 基量子点, 我们进一步尝试通过表面阳离子改性的方法来制备发射波段更加红移的 Ag_2S 基量子点. 向 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点中按照 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ag}^+$ $1:9$ 、 $3:7$ 和 $1:1$ 三种不同物质的量之比加入 Zn^{2+} 进行表面阳离子改性, 制得 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 量子点, TEM 形貌图见图 S4b, 从 HAADF 图以及 EDX mapping 图中可以看出, 在 Ag 出现的区域, 都有 S 和 Zn 出现, 证明 Zn 被成功地引入到了 Ag_2S 量子点表面(图 3a~3d), 即表面阳离子改性成功.

图 2 (a)核掺杂 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的扫描透射电子显微镜高角环形暗场照片(HAADF), 电子能谱扫描得到的 Ag (b)、S (c) 和 Zn (d)原子分布图及三种核掺杂 Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 与 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的水合粒径(e)、Zeta 电势(f)、傅里叶红外光谱(g)和近红外荧光光谱(h)图.

Figure 2 (a) HAADF images of Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ QDs via core doping ZnS, single element of Ag (b), S (c) and Zn (d) distribution by EDS mapping, hydrated particle size (e), Zeta potential (f), FT-IR spectra (g) and near-infrared fluorescence spectra (h) of $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ QDs and three Zn: $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ QDs core-doped with different dose of ZnS

同样采用 ICP-OES 测得三种 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 量子点的实际掺杂比分别为 2.5% 、 3.4% 、 6.5% (图 S5b), 其紫外光谱图见图 S6b, 接着同样采用 DLS 对三种 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 量子点进行水合粒径与 Zeta 电势测量. DLS 测试结果表明 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 基量子点的水合粒径随着表面 Zn^{2+} 浓度的升高而增大(图 3e). Zeta 电势测试结果显示 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 基量子点的 Zeta 电势绝对值随着表面 Zn^{2+} 浓度的升高而减小(图 3f), 表明随着表面 Zn^{2+} 浓度的升高, $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 基量子点的水溶液稳定性下降. 红外光谱(图 3g)显示三种表面阳离子改性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 基量子点的红外光谱与未表面改性的 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的一致, 表明量子点的表面阳离子改

性对配体 Cap 及其与内核的链接方式没有影响. X 射线光电子能谱(XPS)测试结果(图 S7)进一步证实了 Zn^{2+} 在水溶液中会与量子点表面配体 Cap 的羧基电离产生的 COO^- 成盐进而将 Zn^{2+} 引入到 Ag_2S 量子点表面制备出 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 量子点.

图 3 (a) 阳离子改性制备 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 量子点的扫描透射电镜高角环形暗场照片(HAADF), 电子能谱扫描得到的 Ag (b)、S (c) 和 Zn (d) 原子分布图以及三种表面 Zn^{2+} 阳离子改性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 与 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的水合粒径(e)、Zeta 电势(f)、傅里叶红外光谱(g)和近红外荧光光谱(h)图

Figure 3 (a) HAADF images of $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ QDs prepared by ligand cationic modification of Zn^{2+} , single element of Ag (b), S (c) and Zn (d) distribution by EDS mapping, hydrated particle size (e), Zeta potential (f), FT-IR spectra (g) and near-infrared fluorescence spectra (h) of $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ QDs and three $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ QDs prepared by ligand cationic modification of Zn^{2+} with different doses

最后, 荧光光谱结果显示 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 基量子点的荧光发射峰随着表面 Zn^{2+} 浓度的升高而呈现出剂量依赖性的蓝移(图 3h), 同样掉出了近红外 II 区. 该研究结果表明, 在 Ag_2S 量子点表面引入 Zn^{2+} 从而改变量子

点表面配体在水溶液中的状态(配体 Cap 分子中的 COO^- 与 Zn^{2+} 成盐)这种表面阳离子改性的方法同样不能使 Ag_2S 基量子点的荧光发射红移.

2.4 更换长直链配体 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点近红外荧光

因为上述两种方法制得的 Ag_2S 基量子点的荧光发射均发生蓝移, 与预期目标相反. 因此我们将尝试更换表面配体来对 Ag_2S 量子点的荧光发射峰位置进行调控. 将表面配体由树枝状短链的 Cap 更换为长直链的 11-巯基十一烷酸(MUA). MUA 与 Cap 的共同点是二者都是医药合成中间体, 具有良好的生物相容性, 且分子结构中都有一个 SH 与一个 COOH.

采用与 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点类似的制备方法, 在水相中优化条件制备出 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点. 透射电镜(TEM)图(图 4a)显示 $\text{MUA}@\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点呈现球形, 分散均匀且粒径均一. 从高分辨细节图(图 4a 右上插图)可以看到清晰的晶格条纹, 用 Digital Micrograph 测得其晶面间距为 0.241 nm, 表明该 Ag_2S 量子点是 α -晶型. DLS 的测量结果(图 4b)表明 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的水合

图 4 (a) $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的 TEM 图(插图为高分辨细节图)、 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 与 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的(b)水合粒径图及(c) Zeta 电势、(d) $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点和 MUA 的傅里叶红外光谱和 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 与 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的(e)紫外-可见吸收光谱图及(f)近红外荧光光谱图

Figure 4 (a) TEM image of $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ QDs (insert: high resolution image), (b) hydrated particle size and (c) Zeta potential of $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ QDs and $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ QDs, (d) FT-IR spectra of $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ QDs and MUA and (e) UV-Vis absorption spectra and (f) near-infrared fluorescence spectra of $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ QDs and $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ QDs

粒径为 4.15 nm, 与 TEM 观察结果相符. 此外, $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的 Zeta 电势为 -46.7 mV (图 4c), 表明其在水溶液中稳定性良好.

红外光谱的测试结果如图 4d 所示, 与 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点的红外光谱类似, $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点在 2500 cm^{-1} 的巯基伸缩振动峰也消失, 表明 MUA 分子与 Cap 一样都是通过 Ag—S 键锚定到 Ag_2S 量子点的表面. 紫外-可见吸收光谱 (图 4e) 显示 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点在 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 区间内同样无明显的吸收峰, 但是和 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点相比吸光度普遍增强. 同样选用 450 nm 波长作为激发光, 结果显示 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的荧光发射峰达到 1105 nm (图 4f), 相比 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点红移了 100 nm 且半峰宽明显变窄, 达到近红外 II 区, 且 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的荧光强度相比同浓度的 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点提高了 1.3 倍, 表明 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点相比 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 具有更优异的近红外荧光性能. 为了评价两种配体修饰的 Ag_2S 量子点的光稳定性, 我们将相同浓度的两种不同配体的 Ag_2S 量子点连续测试 5 次荧光光谱, 每次间隔 5 min , 结果如图 S8 所示, 发现两种 Ag_2S 量子点均具有良好的光稳定性.

3 结论

先后采用核掺杂 ZnS 和表面阳离子 (Zn^{2+}) 改性以及调控表面配体制备出一系列 Ag_2S 基量子点, 发现核掺杂和表面阳离子改性均使 Ag_2S 基量子点的荧光呈现剂量依赖性蓝移; 研究还发现, 将表面配体由树枝状短链 (Captopril) 更换长直链 (11-巯基十一烷酸, MUA) 后, Ag_2S 基量子点的发射峰红移至 1105 nm (近红外 II 区) 且半峰宽更窄. 本研究发现, 相比核掺杂和表面阳离子改性, 优化表面配体更容易在水相中制备出具有近红外 II 区荧光的 Ag_2S 基量子点. 本工作为近红外荧光量子点的水相合成及优化提供了方向和基础研究数据.

4 实验部分

称取硝酸银和 Cap 按照 1 : 2 的物质的量之比溶于超纯水中, 超声分散至完全溶解. 随后将混合溶液缓慢加入烧瓶内. 用 NaOH 溶液调节混合溶液 pH 至 $9 \sim 10$, 反应 30 min . 配制 Na_2S 溶液 ($0.5 \text{ mmol Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 mL 超纯水), 并将其缓慢滴加入到烧瓶中, 反应 30 min 后, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 90 min . 冷却至室温, 得到 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点粗液. 合成流程图见图 S1. 反应结束后, 将溶液进行超滤离心, 结束后洗涤 3 次. 最后将所得浓缩液冷冻干燥, 得到 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点固体粉末.

核掺杂法制备 $\text{Zn}:\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点是在合成过程中加入 Ag 源硝酸银时按比例引入 Zn 源醋酸锌 (控制 Zn/Ag 物质的量之比分别为 1 : 9、3 : 7 和 1 : 1). 合成流程图示意图见图 S2, 具体操作见支撑材料. 简介如

下: 称取 Cap 及不同掺杂比例的乙酸锌混合溶解. 将混合溶液缓慢加入烧瓶内. 配制硝酸银溶液并加入, 用 NaOH 溶液调节混合溶液 pH. 配制 Na_2S 溶液, 并将其缓慢滴加到烧瓶中, 反应 30 min . 然后再 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 90 min . 冷却至室温, 得到 $\text{Zn}:\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点溶液, 后续过程同 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点制备过程.

表面阳离子 (Zn^{2+}) 改性制备 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 量子点需要两步制备过程. 首先, 合成出粒径均一的 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点, 然后通过加入乙酸锌溶液进行表面阳离子改性, 得到 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap-Zn}$ 量子点. 具体合成流程图见图 S3, 具体操作见支撑材料. 后续提纯、超滤、冷冻干燥过程同 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点.

$\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的制备过程与 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{Cap}$ 量子点类似, 只是将配体更换为 MUA.

References

- [1] Sang, R.; Xu, X.; Wang, Q.; Fan, Q.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 901 (in Chinese). (桑若愚, 许兴鹏, 王其, 范曲立, 黄维, 化学学报, **2020**, *78*, 901.)
- [2] Zhang, M.; Yue, J.; Ran, C.; Ma, Z.; Dai, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus-Agrar. Ser.* **2018**, *115*, 201806153.
- [3] Gao, G.; Gong, D.; Zhang, M.; Sun, T. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 363 (in Chinese). (高冠斌, 龚德君, 张明曦, 孙涛垒, 化学学报, **2016**, *74*, 363.)
- [4] Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
- [5] Niu, Z. *Natl. Sci. Rev.* **2017**, *4*, 167.
- [6] Mo, D.; Hu, L.; Zeng, G.; Chen, G.; Wan, J.; Yu, Z.; Huang, Z.; He, K.; Zhang, C.; Cheng, M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, *101*, 2713.
- [7] Zhu, J.; Tang, Y.; Wang, G.; Mao, J.; Liu, Z.; Sun, T.; Wang, M.; Chen, D.; Yang, Y.; Li, J.; Deng, Y.; Yang, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 14470.
- [8] Feng, Y.; Wang, X.; Huang, J.; Dong, P.; Wang, C. *Chem. Eng. J.* **2020**, *390*, 124525.
- [9] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [10] Hocaoglu, I.; Natali, M.; Erdem, R.; Ozen, C.; Kurt, A.; Sennaroglu, A.; Acar, H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14674.
- [11] Du, Y.; Xu, B.; Fu, T.; Cai, M.; Li, F.; Zhang, Y.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1470.
- [12] Luo, X.; Chen, M.; Yang, Q. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 373 (in Chinese). (罗兴蕊, 陈敏文, 杨晴来, 化学学报, **2020**, *78*, 373.)
- [13] Wang, J.; Yang, F.; Gao, G.; Sun, T. *J. Inorg. Mater.* **2019**, *34*, 1156. (王君诚, 杨菲菲, 高冠斌, 孙涛垒, 无机材料学报, **2019**, *34*, 1156.)
- [14] Gan, Z.; Liu, Y.; Wang, L.; Jiang, S.; Xia, N.; Yan, Z.; Wu, X.; Zhang, J.; Gu, W.; He, L.; Dong, J.; Ma, X.; Kim, J.; Wu, Z.; Xu, Y.; Li, Y.; Wu, Z. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5572.
- [15] Guo, J.; Guo, M.; Wang, F.; Jin, W.; Chen, C.; Liu, H.; Li, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16712.
- [16] Thiessen, A. N.; Zhang, L.; Oliynyk, A. O.; Yu, H.; O'Connor, K. M.; Meldrum, A.; Veinot, J. G. C. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6838.
- [17] Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435.
- [18] Valizadeh, A.; Mikaeili, H.; Samiei, M.; Farkhani, S. M.; Zarghami, N.; Kouhi, M.; Akbarzadeh, A.; Davaran, S. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 480.
- [19] Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183.
- [20] Anc, M. J.; Pickett, N. L.; Gresty, N. C.; Harris, J. A.; Mishra, K. C. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, 3071.
- [21] Xu, Y.; Zhao, Y.; Zhang, Y.; Cui, Z.; Wang, L.; Fan, C.; Gao, J.; Sun, Y. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 393 (in Chinese). (徐毅, 赵彦, 张叶俊, 崔之芬, 王丽华, 樊春海, 高基民, 孙艳红, 化学学报, **2018**, *76*, 393.)

(Zhao, C.)