

CdSe/CdS 量子点的制备及光学性能研究

李雪梅¹, 付大友^{1*}, 袁东², 周睿璐¹, 郭雪琰¹

(1. 四川理工学院化学工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 四川理工学院化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用有机金属液相合成法制备的油溶性 CdSe/CdS 量子点在 538 nm 处发射荧光。考察了不同反应时间、反应温度等因素对 CdSe/CdS 量子点荧光强度的影响, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、荧光分光光度计(FL)、傅里叶变换红外光谱仪(IR)等对其进行表征, 考察其晶体结构及荧光性能。结果表明, 随着反应时间的增大, 量子点发射峰逐渐红移, 随着反应温度的升高, 量子点荧光强度逐渐增大。该方法合成的量子点操作相对简单、易于控制, 且合成的量子点晶型稳定, 荧光性能较好, 抗光漂白能力强。

关键词: CdSe/CdS; 量子点; 荧光性能

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0123-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.029

Preparation and optical property investigation of CdSe/CdS quantum dots

LI Xue-mei¹, FU Da-you^{1*}, YUAN Dong², ZHOU Rui-lu¹, GUO Xue-yan¹

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The oil-soluble CdSe/CdS quantum dots prepared by the organic metal liquid phase synthesis method emit fluorescence at 538 nm. The effects of different reaction time and reaction temperature on the fluorescence intensity of CdSe/CdS quantum dots are studied. It is characterized by X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectroscopy (FL) and Fourier transform infrared spectroscopy (IR) etc. Its crystal structure and fluorescence properties are also investigated. The results show that with the extension of reaction time, the emission peak of quantum dots shifts gradually. With the increase of reaction temperature, the fluorescence intensity of quantum dots increases gradually. This synthesis method for quantum dots is relatively simple and easy to control, and the prepared quantum dots have stable crystal, good fluorescence performance and strong anti-bleaching ability.

Key words: CdSe/CdS; quantum dots; fluorescence performance

量子点 (quantum dots, QDs) 作为一种功能型纳米材料, 因其特有的光学特性被国内外的研究学者高度关注。量子点是由 II ~ VI 族、III ~ V 族或 IV ~ VI 族的化学元素组成的半导体纳米颗粒^[1-2]。由于量子点存在尺寸限域效应, 导致量子点相较于传统荧光染料具有众多优势, 如较宽的激发光谱、对称的发射光谱、荧光稳定性强、荧光量子产率高等^[3-6]。目前 II ~ VI 族量子点中, 以 CdSe、CdS 量子点的研究被广泛关注, 各种不同方法的制备也不断出现, 由于制备过程的不同, 得到的量子点的性质也存在差异。目前, CdSe 的制备方法分为有机合成法和水相合成法^[7], 水相合成法制备的量子点具有成本低、水溶性好等优点, 但制备出的量子点荧光强度不高, 结晶不完善; 有机合成法制备的量子点具有尺寸分布均匀、荧光性能好、产率高等优点, 成功应用于化学分析^[8]、生物医学^[9]、能源^[10]等领域。

笔者以液体石蜡为溶剂, 高温下获得油酸修饰

的 CdSe/CdS 量子点。所制备的量子点可以作为荧光探针应用于多个领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化镉 (CdO)、硒粉 (Se)、升华硫 (S, 纯度 >99.5%)、油酸、液体石蜡、甲苯、丙酮, 所用试剂除硫粉是高纯试剂外, 其余均是分析纯; 实验室用水均采用超纯水。

NICOLET 6700 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo 公司生产; Lambda 35 紫外/可见双光束全波段扫描分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司生产; LS55 荧光分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司生产; S4 Explorer X-射线衍射仪, 德国布鲁克 AXE 公司生产; DZ-2BC 真空干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司生产; UP-II 优普超纯水机, 成都超纯科技有限公司生产; AS10200B 超声清洗器, 天津奥特塞恩斯

收稿日期: 2017-06-22

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目 (LYJ1405)

作者简介: 李雪梅 (1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事化学分析方面的研究, lxm822029@163.com; 付大友 (1964-), 男, 硕士, 教授, 主要从事色谱分析技术研究, 通讯联系人, fdy888@263.net。

特仪器有限公司生产。

1.2 量子点的制备^[11]

量取 40 mL 液体石蜡于 250 mL 的三口烧瓶中,加入一定量硒粉,置于智能磁力搅拌器上,在搅拌的状态下缓慢加热升温到特定温度(220℃),使硒粉完全溶解为酒红色的 Se 前驱体溶液。

量取 20 mL 液体石蜡于 100 mL 的三口烧瓶中,加入一定量硫粉,置于智能磁力搅拌器上,在搅拌的状态下缓慢加热升温至 120℃,使硫粉完全溶解为浅黄色澄清的 S 前驱体溶液。

量取 21 mL 液体石蜡和 4 mL 油酸于 100 mL 三口烧瓶中,加入一定量氧化镉,置于智能磁力搅拌器上,在搅拌的状态下缓慢加热到 150℃,使氧化镉完全溶解为深红色的 CdO 前驱体溶液。

准确移取 5 mL CdO 前驱体溶液,快速注入到硒前驱体溶液中,溶液迅速变为橘色,此时温度会降低,待温度回升至 220℃ 后反应 1 min,之后注入 5 mL 硫前驱体溶液。保持温度不变,间隔不同的反应时间取样,反应进行相应时间,停止加热后,关闭开关,将反应产物静置至室温,即可得到 CdSe/CdS QDs。在反应产物中加入一定量的丙酮促进产物的沉淀,离心将上清液倒掉,再加入甲苯分散产物后离心。重复 3 次,取一些分散在甲苯中,低温避光保存备用,剩余部分置于 60℃ 真空干燥箱中干燥 24 h。得到深红色的固体样品用于仪器表征分析。

1.3 CdSe/CdS QDs 的表征

对 CdSe/CdS QDs 进行红外光谱表征(4 000~400 cm⁻¹),由波峰强度、形状等信息推测量子点的结构和组成。

对 CdSe/CdS QDs 进行 XRD 表征(20~80°),并对量子点的晶体结构进行分析。

1.4 紫外光谱和荧光光谱的测定

将 CdSe/CdS QDs 用甲苯稀释 1 000 倍,超声混匀后用紫外可见分光光度计和荧光分光光度计进行光谱扫描。紫外-可见分光光度计的波长扫描范围为 400~650 nm,荧光光谱激发波长设定为 400 nm,激发狭缝宽度和发射狭缝宽度均为 10 nm,扫描范围为 420~780 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱分析

CdSe/CdS 量子点的 X 射线衍射谱图(XRD)如图 1 所示。由图 1 中可以看出,有 3 个强的衍射峰,其 2θ 值分别为 25.1、41.9、49.3°,分别对应 CdSe 立

方晶系的(111)、(220)、(311) 3 个衍射晶面,该谱图与标准谱图(JCPDS-ICDD19-0191)相吻合,并没有其他杂质峰,表明制备的纳米微粒分散性好,尺寸均匀,具有立方形的结构。根据德拜-谢乐公式 $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ (λ 为 X 射线波长, $\lambda = 0.154$ nm; k 为衍射峰形谢乐常数, $k = 0.89$; β 为衍射峰的半高峰宽,计算时需转化为弧度(rad); θ 为布拉格衍射角,单位为弧度(rad); D 为沿晶面垂直方向的厚度),计算可得粒径大小平均约为 1.94 nm。

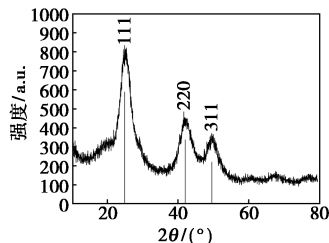


图 1 CdSe/CdS QDs 的 X 射线衍射图

2.2 红外光谱分析

CdSe/CdS QDs 的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,3 430 cm⁻¹附近有一段明显的对称波峰,这是 O—H 键的对称伸缩振动峰,在 2 925 cm⁻¹和 2 853 cm⁻¹附近尖锐的吸收峰主要是 C—H 键的伸缩振动峰,1 709 cm⁻¹附近较弱的吸收峰是 C=C 双键的伸缩振动峰,1 536 cm⁻¹和 1 435 cm⁻¹处为—COO—的反对称和对称伸缩振动峰,说明油酸基团包覆在量子点表面。1 311 cm⁻¹为 C—H 键的弯曲振动峰,724 cm⁻¹是 Cd—Se 的特征振动峰。以上分析说明合成了油酸修饰的 CdSe/CdS QDs,并且油酸基团与量子点之间存在比较好的键合关系。

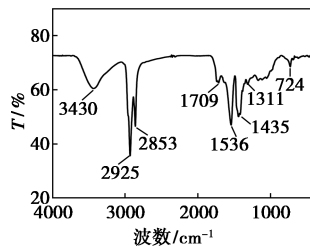
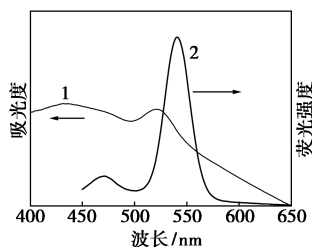


图 2 CdSe/CdS QDs 的红外光谱图

2.3 光谱分析

CdSe/CdS QDs 的紫外-可见吸收光谱图及荧光光谱图如图 3 所示。由图 3 中谱线 1 可以看出, CdSe/CdS QDs 的吸收光谱在 400~650 nm 波长范围内都有吸收,约在 520 nm 处有明显的特征吸收峰,表明实验所合成的量子点具有良好的发光性质。由图 3 中谱线 2 可以看出,当激发波长为 400 nm

时, CdSe/CdS QDs 的荧光吸收峰位于 538 nm 处, 此峰型连续对称分布并且狭窄, 半高宽约为 30 nm。



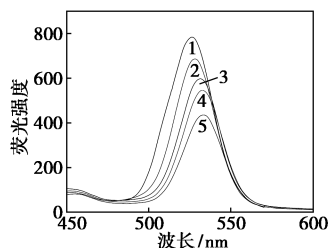
1—紫外-可见吸收光谱图; 2—荧光光谱图

图3 CdSe/CdS QDs 的紫外-可见吸收光谱图及荧光光谱图

2.4 影响因素

2.4.1 反应时间的影响

为了研究反应时间与 CdSe/CdS QDs 发光性质之间的关系, 考察了反应时间对 CdSe/CdS QDs 光学性质的影响。不同反应时间(1、2、3、4、5 min)下合成的 CdSe/CdS QDs 的荧光光谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着反应时间的增加, 样品的吸收峰逐渐发生红移, 从 526 nm 红移到 533 nm, 但吸收峰的峰形相似且对称分布, 量子点的粒径也逐渐增大^[12]。并且随着反应时间的增加, 吸收峰位置变化幅度减小, 这是因为反应最初 S 前驱体的加入, 使 CdS 迅速生成并包裹在 CdSe 外, 吸收峰位置移动幅度大, 但随着反应时间的增加, CdS 的增多并紧密吸附在 CdSe 表面, 抑制 QDs 的长大, 从而使吸收峰位置变化减小。



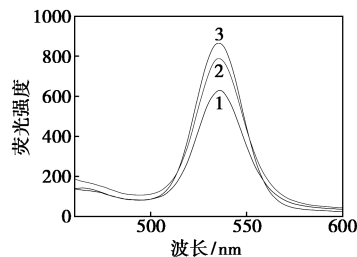
1—1 min; 2—2 min; 3—3 min; 4—4 min; 5—5 min

图4 不同反应时间下 CdSe/CdS QDs 的荧光光谱图

2.4.2 反应温度的影响

考察了反应温度对 CdS/CdSe QDs 光学性能的影响。不同反应温度(200、210、220℃)下合成的 CdSe/CdS QDs 的荧光光谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着反应温度的升高, 量子点荧光强度逐渐增大。这是因为温度的升高有利于量子点表面结构的重新排列, 高温提供了重排的能量, 温度越高,

能量越大, 晶体表面缺陷减少, 从而导致量子点荧光强度的增大^[13]。因此, 最终选择反应温度为 220℃。



1—200℃; 2—210℃; 3—220℃

图5 不同反应温度下 CdSe/CdS QDs 的荧光光谱图

2.4.3 紫外激发时间的影响

量子点的荧光稳定性是评价量子点光学性能的重要手段, 量子点的荧光稳定性越好, 其应用范围越广。为了研究 CdSe/CdS QDs 的光稳定性, 将制备的 CdSe/CdS QDs 在 365 nm 的紫外灯下照射不同的时间, 测定其荧光强度的变化。不同紫外照射时间下 CdSe/CdS QDs 的荧光强度如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 连续照射 1 h 后, CdSe/CdS QDs 荧光强度变化幅度小, 说明制备的量子点稳定性好。

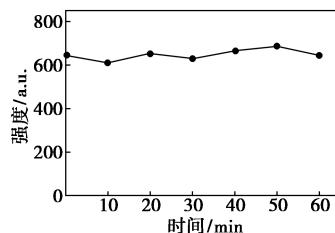


图6 不同紫外照射时间下 CdSe/CdS QDs 的荧光强度

3 结论

以硒粉、氧化镉、硫粉为原料, 液体石蜡为溶剂, 在高温条件下合成了以油酸修饰的 CdSe/CdS QDs。XRD 测试结果表明, CdSe/CdS QDs 具有明显的立方结构, 平均粒径大约为 1.94 nm。研究不同制备条件下 CdSe/CdS QDs 的光学性质发现, 随着反应时间的增大, 量子点的发射光谱出现红移现象, 在 220℃ 温度下制备的量子点荧光性能最好, 拥有良好的光学稳定性。

参考文献

- [1] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science, 1998, 281(5385): 2013-2016.

均孔径大。如果按照尺寸匹配原则来选择原料,平均粒径大,给烧结带来困难。在大孔径的支撑体上进行复合膜制备的合适工艺是用较小粒子涂膜,通过控制合适的固含量和涂膜时间等,可得到一定厚度、一定孔径且孔径分布较窄的膜^[15]。因此,选用纳米氧化铝在蜂窝陶瓷表面进行复合膜制备。制备过程如下:

将蜂窝陶瓷切成长方体试条,用去离子水进行彻底清洗,除去表面灰尘,然后用电热干燥箱干燥,自然冷却至室温。用放大镜挑选表面完整无缺陷的试条用于陶瓷超滤膜的制备。

将纳米氧化铝粉末和去离子水按比例加入圆底烧瓶中,机械搅拌器搅拌形成均匀分散的涂膜液。将烘干的试条在铸膜液中多次浸涂,并在每次浸涂后立即进行干燥。最后一次干燥完成后,将试条放入马弗炉进行烧结,设定好烧结温度和烧结时间,烧结完成后关闭加热控温装置,待马弗炉自然冷却至室温。

1.2 氧化铝蜂窝陶瓷超滤膜的表征

利用德国蔡司集团生产的 Merlin 场发射扫描电镜观察复合膜表面以及截面的形貌。利用 STA499C 对无负载的氧化铝膜进行热重分析。

1.3 氧化铝蜂窝陶瓷超滤膜的通量测定

1.3.1 纯水通量的测定

用自制膜过滤装置(如图1所示)测定膜的纯水通量。实验过程中通过空压机对与其相连陶瓷超滤膜加压使悬浮液透过膜,控制测定时的压力为0.1 MPa,用量筒量取固定时间内透过液的体积,计

算复合膜的纯水通量:

$$J = V/St \quad (1)$$

式中: J 为纯水通量; S 为复合膜的有效分离面积; t 为作用时间; V 为 t 时间内获得的滤液体积

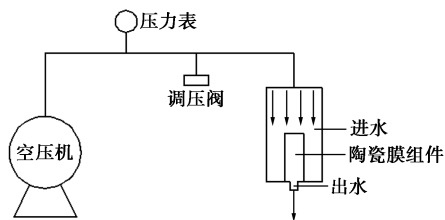


图1 复合陶瓷网格膜过滤装置

1.3.2 料液通量和截留率的测定

利用纳米粒度超细炭粉悬浮液表征膜的分离性能;利用马尔文 NanoZS 粒径分析仪对进水以及膜出水和支撑体出水的悬浮液分别进行粒径分析。

以超细炭粉悬浮液为料液进行氧化铝蜂窝陶瓷膜的超滤实验,实验装置及相关操作同纯水通量的测定,料液通量的计算同纯水通量。通过进水和出水的体积和浊度变化计算膜的截留率。

利用 SGZ-1A 浊度仪测量进水浊度和出水浊度,通过与标准曲线的对比计算,得出陶瓷超滤膜的截留率。标准曲线是悬浮液中炭粉的质量分数与浊度的拟合曲线,通过配制并测定不同质量分数的炭粉悬浮液的浊度来绘制。其中,截留率计算式为:

$$R = (1 - C_p/C_b) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率; C_p 为进水炭粉质量分数; C_b 为出水炭粉质量分数。

(上接第125页)

- [2] Kuang H, Zhang Y, Ma W, et al. Recent developments in analytical applications of quantum dots [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(10): 1620-1636.
- [3] Han M Y, Gao X, Su J Z, et al. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules [J]. Nat Biotechnol, 2001, 19: 631-635.
- [4] Warren C W Chan, Shu Ming Nie. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2002, 13: 40-46.
- [5] Cassette E, Pons T, Bouet C, et al. Synthesis and characterization of near-infrared Cu-In-Se/ZnS core/shell quantum dots for in vivo imaging [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(22): 6117-6124.
- [6] 李雪梅, 付大友, 袁东, 等. 量子点荧光探针在分析检测中的应用研究 [J]. 现代化工, 2017, (06): 205-208.
- [7] 谭艳芝. 量子点的应用及研究进展 [J]. 广州化工, 2007, 35(3): 5-7.

- [8] 黄珊, 马建强, 肖琦, 等. 油溶性 CdSe 量子点荧光探针直接检测农药水胺硫磷 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2853-2857.
- [9] Qiu H, Zhang B B, Wu Y, et al. Surface engineering and characterization of quantum dots and its application in living cell imaging [J]. Medical Journal of Chinese People's Liberation Army, 2016, 41(5): 368-372.
- [10] Sang H I, Yong H L, Sang I S, et al. Quantum-dot-sensitized solar cells fabricated by the combined process of the direct attachment of colloidal CdSe quantum dots having a ZnS glue layer and spray pyrolysis deposition. [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26(23): 18576-80.
- [11] 朱莎. 在油酸-石蜡体系下 CdS/CdSe 量子点的制备及其光学性能研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2012.
- [12] 唐爱伟, 滕麟, 高银浩, 等. CdSe 纳米晶的制备条件对发光特性的影响 [J]. 发光学报, 2005, (05): 70-74.
- [13] 杨卫海. 分子印迹聚合物、量子点及其复合微球的制备 [D]. 湖北: 华中农业大学, 2010. ■