

## 功能性 CdSe 纳米晶的合成及自组装膜光致发光

郭应臣\* 卓立宏 黄群增 赵一阳

(南阳师范学院化学与制药工程学院, 南阳 473061)

**摘要:** 以巯基丙酸(RSH)为稳定剂,采用湿化学法合成了功能性 CdSe 纳米晶,用 XRD、TEM 表征其粒度和形貌,用 UV-Vis 监测成核及成膜过程。结果表明:制得的 CdSe 近似呈球形,平均粒径为 48 nm。利用静电自组装法层层组装成 CdSe-PDDA 复合膜,荧光测试表明:所得 CdSe 纳米晶自组装复合膜(CdSe-PDDA)的荧光强度随着组装层数的增加而呈线性增强,该复合膜在 582 nm 附近有黄绿色荧光发射。

**关键词:** CdSe; 纳米晶; 自组装; 膜; 光致发光

中图分类号: O472.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1316-04

## Functionalized CdSe Nanocrystals and Their Self-assembled Films: Preparation and Optical Properties

GUO Ying-Chen\* ZHUO Li-Hong HUANG Qun-Zeng ZHAO Yi-Yang

(College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061)

**Abstract:** CdSe, a functionalized nanocrystal was synthesized with mercaptopropionic acid (RSH) as a stabilizer by a wet chemical method. The nanocrystals were characterized by XRD and TEM. The nucleation process and film forming process were observed by UV-Vis absorption spectra. The functionalized CdSe nanocrystals were in globular shape and the average diameter was 48 nm. The luminous performance of CdSe-PDDA complex pellicle synthesized by static self-assembly was studied by fluorescence emission spectra. The results show that the luminous performance of complex pellicle, compared with CdSe nanocrystals with a single component, change in a certain degree. The composite membrane has a yellowish green fluorescence-emission at 582 nm.

**Key words:** CdSe; nanocrystal; self-assembly; membranes; photoluminescence

半导体纳米晶也称量子点,是由 II-VI 族或 III-V 族元素组成稳定的、表面亲水的纳米晶,因其特殊的光学、光化学、电学及非线性特性已逐渐引起人们的重视<sup>[1-3]</sup>。特别是具有荧光发射波长随尺寸改变连续可调,光化学稳定性和生物兼容性好等诸多优良性质而被广泛应用于生物标识(尤其是荧光细胞标记)、荧光显示、光电器件、光电发光器件、生物传感器等<sup>[4-6]</sup>。但直接利用纳米晶进行标记过程复杂,检测灵敏度低。通过自组装方法将纳米晶组装在具

有较大比表面积微球表面形成致密的纳米晶薄膜,既能增强荧光强度,又能够确保与更多的待标记细胞进行结合,从而极大地提高检测灵敏度<sup>[7]</sup>。

自组装膜(SAMs)是分子通过化学键相互作用自发吸附在固/液或气/固界面而形成的热力学稳定和能量最低的有序膜。由于 CdSe 纳米晶体的水溶性差,并且无法与生物大分子作用,需要对其表面进行功能化修饰,解决其水溶性和与生物相容性问题<sup>[8]</sup>。本工作采用水相法,以巯基丙酸作为稳定剂及

收稿日期:2008-04-16。收修改稿日期:2008-06-15。

河南省自然科学基金(No.0611023700)、河南省教育厅自然科学基金(No.2006150019)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: gycguo@yahoo.com.cn

第一作者:郭应臣,男,52岁,教授;研究方向:功能配合物及纳米材料。

修饰剂,从而合成出水溶性与生物相容性好的 CdSe 纳米晶,然后采用静电自组装法,在石英基片上将带正电荷的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)与带负电荷的 CdSe-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>纳米晶层层组装成自组装膜。并对其粒度、形貌、结构及光学性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氯化镉、硒粉、硼氢化钠、巯基丙酸等试剂均为分析纯,二次蒸馏水。

85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);pHS-3C 精密酸度计(上海精密科学仪器有限公司);UV-Vis 916 紫外-可见分光光度计(澳大利亚);X'Pert Pro MPD 型 X-射线粉末衍射仪(荷兰),测试条件为:Cu 靶,波长为 0.154 056 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度为 4°·min<sup>-1</sup> 在 10°~80°范围内对样品进行扫描。透射电子显微镜采用日本电子株式会社 JEM 100CX-II 型,最大加速电压 100 kV,放大倍数 100~850 000 倍,分辨率 0.14 nm;干燥后放在铜网上进行测定,观察并拍照。荧光光谱采用美国 CARY Eclipse 型荧光分光光度计,通过样品激发波长的测定,除特别说明外,均选择 390 nm 为激发波长,光电倍增管的副高压选为 600 V,狭缝宽度为 5.0 nm,扫描速度为 1 200.00 nm·min<sup>-1</sup> 的条件下测定。

### 1.2 NaHSe 溶液的制备

参照文献<sup>[9]</sup>的方法制备:往小玻璃瓶中通入氮气除氧 5 min,然后依次加入小磁力搅拌子、0.074 0 g NaBH<sub>4</sub> 和 10 mL 二次蒸馏水,并轻轻振荡小瓶,完全溶解后加入 0.079 g Se 粉。振荡小瓶直至所有的反应物由黑色变成乳白色,盖上塞子,置于磁力搅拌器上,在 4 °C 下恒温反应 2 h。制得 0.10 mol·L<sup>-1</sup> 无色 NaHSe 溶液。

### 1.3 功能性 CdSe 纳米晶的制备

在 1 L 三颈烧瓶中注入 960.0 mL 二次蒸馏水,通入氮气,加入 0.157 g 巯基丙酸作稳定剂,然后在磁力搅拌下缓慢滴加 5.0 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 CdCl<sub>2</sub> 溶液,用 1.0 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 调 pH 值为 9.00~10.00,加入 0.10 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaHSe 溶液 2.0 mL,在室温下搅拌反应 2 h,然后在 70~80 °C 水浴中磁力搅拌反应 1.0 h,得淡黄色透明 CdSe 纳米溶胶。反应前驱体液各组分的物质的量的配比  $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Se}^{2-})$

$:n(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})=1:0.4:3$ 。用旋转蒸发仪浓缩溶胶至 60 mL,然后,加入 20~30 mL 丙酮,即析出沉淀,离心分离并经数次洗涤后,在真空干燥箱中干燥,得桔黄色水溶性的 CdSe 纳米晶粉体。一部分样品用于多晶粉末 XRD 的检测,一部分重新溶于二次蒸馏水中得光学透明的溶胶,用于光学测试。

### 1.4 CdSe 纳米晶多层膜的静电自组装

石英基片的预处理:石英基片置于 70 °C 铬酸洗液中 30 min,取出后用二次蒸馏水冲洗,N<sub>2</sub> 吹干,备用。

CdSe 纳米粒子与聚阳离子电解质的多层自组装:(1) 基片浸入 20.0 mmol·L<sup>-1</sup> 的 PDDA 水溶液(pH=4.50)中约 10 min;(2) 用二次蒸馏水冲洗数次,N<sub>2</sub> 吹干;(3) 基片浸入 0.5 g·L<sup>-1</sup> 的 CdSe 纳米粒子的分散相中约 10 min;(4) 重复(2)步骤。重复步骤(1)~(4)可得到纳米粒子与聚电解质交替的多层膜。测定多层膜组装过程的紫外吸收光谱及荧光光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CdSe 纳米晶的物相分析

图 1 所示为 CdSe 纳米颗粒的 XRD 衍射图,图中出现了 3 个衍射峰( $2\theta=25.4^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $50.6^\circ$ ),它们分别与立方相的 CdSe (PDF No.19-191) 的(111),(220),(311)面的衍射峰位置相对应,可知该产物为立方晶系纤锌矿结构的 CdSe。衍射峰展宽,表明 CdSe 的颗粒的粒径已达到纳米级特性<sup>[10,11]</sup>。

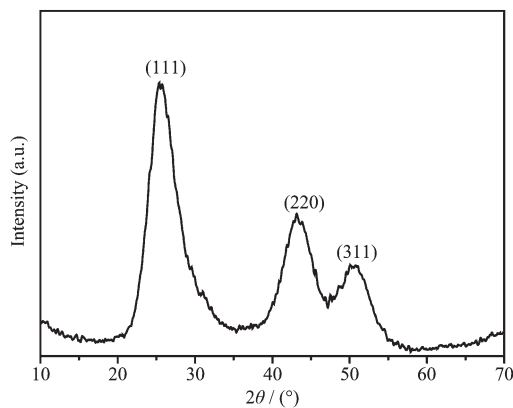


图 1 CdSe 纳米晶 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of CdSe nanocrystals

### 2.2 CdSe 纳米晶的电镜分析

图 2 是 CdSe-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>纳米微粒透射电镜照片,从 TEM 照片可见,合成的 CdSe 纳米粒子间有团聚现象,颗粒近似呈球形,粒径集中分布的范围较宽,在 30~60 nm 之间。通过测定 100 个 CdSe

纳米粒子,进行粒径统计,得出平均粒径为 48 nm。

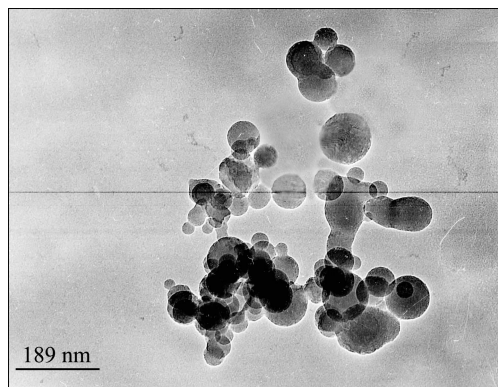
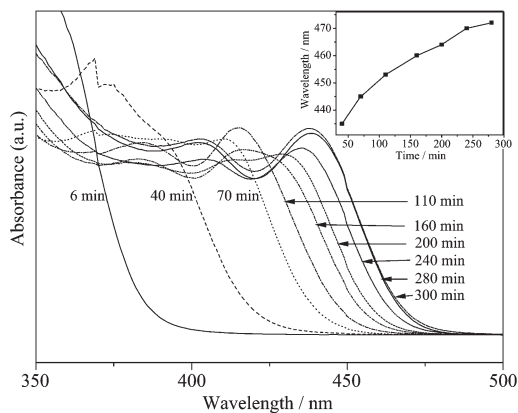


图 2 CdSe 纳米晶的 TEM 照片  
Fig.2 TEM image of CdSe nanocrystals

### 2.3 CdSe 纳米晶紫外-可见吸收光谱

图 3 中所示为不同时间阶段时所测 CdSe 纳米晶的紫外-可见吸收光谱。其吸收边在 435~475 nm 范围中变化。相对于粉体相 CdSe 的吸收边(712 nm)有明显的蓝移,这表明制备的样品具有明显的量子尺寸效应。CdSe 纳米粒子的生长可由其溶液的颜色与紫外-可见吸收光谱的变化来判断。从图 3 中所示不同时间阶段时所测 CdSe 纳米晶的紫外-可见吸收曲线变化,明显地表现出 CdSe 纳米粒子的生长过程。激子吸收峰的出现是生成 CdSe 纳米粒子或簇的标志<sup>[12]</sup>。从加入 NaHSe 到出现明显的第一激子吸收峰,大约经历了 30 min。在碱性条件下,NaHSe 释放  $\text{Se}^{2-}$  是一个缓慢的过程。当释放的  $\text{Se}^{2-}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  的离子积大于其溶度积 ( $\text{CdSe } K_{\text{sp}}=1\times 10^{-34}$ ) 时,会生成小的 CdSe 晶核,此时溶液的颜色变为浅黄色。随着不断的回流反应,吸收光谱的吸收边向

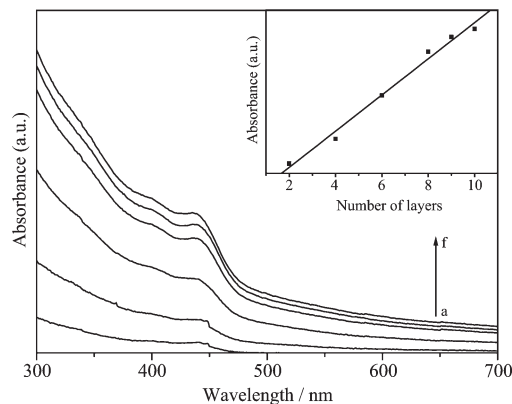


Inset one is the absorbance band-edge as a function of reaction time  
图 3 不同反应时间 CdSe 纳米晶的紫外-可见吸收光谱,插图为反应时间与吸收边的关系

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of CdSe nanocrystals synthesized at different time

长波方向移动,同时溶液的颜色加深。这表明纳米粒子初始晶核的长大,或者发生 Ostwald 陈化过程<sup>[13]</sup>,小颗粒溶解,大颗粒的长大。插图所示为吸收边与反应时间的关系,由图 3 表明随反应时间的延长,第一激子吸收峰位置的波长是增加的,这种几乎呈线性的增加表明:在回流过程中,纳米粒子是持续生长的,随着反应时间的增长,CdSe 纳米粒子缓慢增大,最后趋于恒定。

图 4 为 CdSe 纳米晶不同层组装膜的紫外-可见吸收光谱图,插图为组装层数与吸收强度的关系。由图 4 可以看出,CdSe 第二层自组装复合膜(CdSe-PDDA)的吸收带边为 465 nm,吸收肩峰出现在 435 nm 处,随着自组装复合膜层数的增加,吸收带边向长波移动,到第 10 层吸收带边移到 490 nm,与液相 CdSe 纳米晶相比其吸收带边红移了 25 nm。这是 CdSe 颗粒经层层自组装后,粒径略增大而表现出的量子尺寸效应,也进一步说明自组装膜的成功组装。



Inset figure is the absorption intensity of UV-Vis spectra as a function of layer numbers

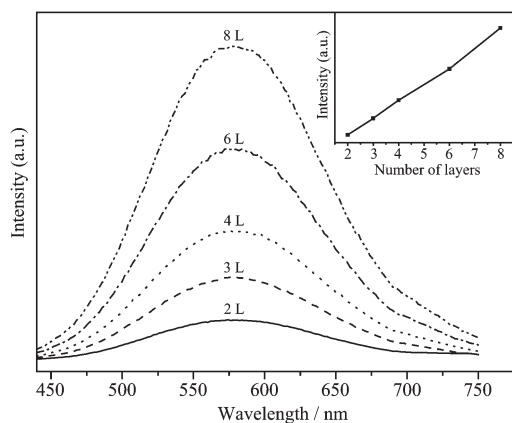
图 4 CdSe 自组装膜的紫外-可见吸收光谱图,a~f 分别为 2,4,6,8,9,10 层膜,插图为组装膜层数与吸收强度的关系

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of CdSe self-assembled films with different number of layers, the number of a~f was 2, 4, 6, 8, 9, 10, respectively

### 2.4 CdSe 纳米晶自组装膜的荧光光谱

图 5 是水溶性 CdSe 纳米晶自组装膜的荧光吸收光谱,插图为自组装膜层数与吸收强度的关系。所得自组装膜的荧光发射峰的位置稍有改变,比自组装前水溶性 CdSe 纳米晶的发射峰的位置向长波稍有移动,在激发波长为  $\lambda_{\text{ex}}=390$  nm 时,CdSe 纳米晶样品原溶液的荧光发射峰位于 572 nm 处,而水溶性 CdSe 纳米晶自组装膜的发射峰位于 582 nm,

红移 10 nm, 这与 CdSe 固体的荧光发射峰相接近。随着 CdSe 纳米晶自组装层数的增加, 所得复合膜 (CdSe-PDDA) 的荧光发射峰的位置没有明显变化, 但其荧光强度随着自组装层数的增加而逐渐增强, 呈线性关系。这表明聚电解质 PDDA 和 CdSe 纳米晶之间有很好的结合性, 实现了 CdSe 纳米晶通过 PDDA 在石英基片上的层层静电自组装。从 CdSe 纳米晶自组装复合膜的荧光发射光谱看该复合膜能发出黄绿色荧光。



Inset one is the absorption intensity as a function of layer numbers

图 5 CdSe 纳米晶自组装膜的荧光发射光谱, 插图为自组装膜层数与吸收强度的关系

Fig.5 Fluorescence spectra of CdSe nanocrystals self-assembled films

#### 参考文献:

- [1] Mu J, Gu D Y, Xu Z Z. *Appl. Phys. A*, **2005**,**80**(7):1425~1429
- [2] Wei Q L, Kang S Z, Mu J. *Colloids Surf. A*, **2004**,**247**:125~127
- [3] XU Wan-Bang(徐万帮), WANG Yong-Xian(汪勇先), LIANG Sheng(梁 胜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(7):1220~1226
- [4] Mamedova N N, Kotov N A, Rogach A L, et al. *Nano Lett.*, **2001**,**1**(6):281~286
- [5] Wang S P, Mamedova N N, Kotov N A. *Nano Lett.*, **2002**,**2**(8):817~822
- [6] LI Xiang-Qing(李向清), MU Jin(穆 劲), LI Feng(李 凤). *Optoelectronic Technology (Guangdianzi Jishu)*, **2006**,**26**(2):84~87
- [7] LIN Zhang-Bi(林章碧), SU Xing-Guang(苏星光), ZHANG Hao(张 皓), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(2):216~220
- [8] QIN Yuan-Bin(秦元斌), YANG Xi(杨 曦), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):851~855
- [9] Klayman D L, Griffin T S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**,**95**:197~199
- [10] XU Rong-Hui(许荣辉), WANG Yong-Xian(汪勇先), JIA Guang-Qiang(贾广强), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(2):217~219
- [11] JING Bin(经 斌), HUANG Yi(黄 怡), CHEN You-Ning(陈佐宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):928~932
- [12] GUO Ying-Chen(郭应臣), ZHUO Li-Hong(卓立宏), QIAO Zhan-Ping(乔占平). *Chemical Research and Application (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2007**,**19**(1):37~41
- [13] Ma X D, Qian X F, Yin J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**,**252**:77~81