

表面活性剂对 CdSe 量子点荧光性能的影响

胡振龙 杜 锴 黄正喜*

(中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430074)

摘要: 通过添加不同类型的表面活性剂在水相中制备了 CdSe 量子点。用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)对其进行了表征,并用紫外-可见(UV-Vis)和荧光(PL)分光光度法研究了不同类型的表面活性剂对 CdSe 量子点吸收光谱和荧光光谱的影响。结果表明,加入长链的非离子型和阴离子型表面活性剂制备的 CdSe 量子点颗粒只有几个纳米,分散性好,量子点的荧光强度也有明显的增强,而加入阳离子表面活性剂制备的量子点颗粒团聚明显,其荧光出现淬灭。

关键词: 表面活性剂; CdSe 量子点; 荧光

中图分类号: TQ050.4⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0509-06

Effect of Surfactant on Fluorescence Properties of CdSe Quantum Dots

HU Zhen-Long DU Kai HUANG Zheng-Xi*

(College of Chemistry and Material Sciences, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: CdSe quantum dots were prepared in aqueous phase by addition of different surfactants and were characterized by TEM, XRD, XPS. The effect of the surfactant on the spectra of CdSe quantum dots was studied with the UV-Visible (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results show that several nanometer-sized, well-dispersed, fluorescence-enhanced CdSe quantum dots could be obtained by addition of long-chain anionic and non-ionic surfactants. However, the fluorescence of CdSe quantum dots is quenched and the particle aggregation occurs easily by addition of cationic surfactants in the preparation.

Key words: surfactants; CdSe quantum dots; fluorescence

半导体纳米材料由于尺寸效应、表面效应及量子限域效应等而具有很多独特的光学性质,与传统染料相比,具有宽的光谱响应范围、窄且对称的发射峰。CdSe 纳米材料的光学性质尤为突出,在光电器件^[1]、新型发光材料^[2]、离子检测^[3]及生物荧光标记^[4]等方面都有重要的应用前景。

关于量子点的制备方法研究较多,有机金属制备法经过 Peng, Yu, Deng, Sapra, Shen 等^[5-9]不断探索,制备体系已相当成熟。然而,有机相制备过程复杂,条件要求较高,危险性较大,而且有机相制备的量子点的毒性以及油溶性限制了其在生物领域的应用,如果用作荧光探针还需对其进行表面修饰^[10]。在

水相中制备量子点可以克服这系列的问题,成功在水相中制备 CdSe 量子点的报道已很多^[11-12],但是水相制备的量子点表面缺陷较多,量子产率不高,稳定性也较差。为了得到荧光性能好、稳定性高、分散均匀的量子点,人们发现可以使用核壳包覆^[13],与聚合物作用^[14],超声^[15]等方法来制备 CdSe 量子点。表面活性剂由于具有独特的亲水基和疏水基,可以用来修饰水相制备的 CdSe 量子点存在的表面缺陷,使量子点具有很好的分散性。本文探讨了加入不同表面活性剂对水相制备的 CdSe 量子点的荧光性能的影响,进一步优化水相中制备 CdSe 量子点的条件。

收稿日期:2011-08-31。收修改稿日期:2011-11-03。

国家民委科研项目(No.09ZN02)资助。

*通讯联系人。E-mail:zxhuang2005@gmail.com

1 实验部分

1.1 试剂

氯化镉,无水亚硫酸钠,氢氧化钠,柠檬酸三钠,十二烷基苯磺酸钠,乙二醇,异丙醇,盐酸均为分析纯。聚乙二醇 200,聚乙二醇 10000,十六烷基三甲基溴化铵,苄基三甲基氯化铵,四正丁基溴化铵均为化学纯。巯基乙酸(98%),硒粉(99.99%)。

1.2 表征

用 FEI Tecnai G20 型透射电子显微镜(transmittance electron microscope, TEM)观察样品的形貌,工作电压为 200 kV,样品水溶液超声后在附有碳膜的铜网上测试;用 Bruker D8 型 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定样品的晶型,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为线源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $1.2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,计数器为 NaI 晶体闪烁计数器,探测器为 VANTEC-1 探测器;用 PE Labmda Bio35 型紫外-可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)分光光度计测定样品的吸收光谱;用 VG Multilab2000 型 X-射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测量样品表面元素的组成,以 Al 靶为线源,采用 C1s 峰结合能值(284.6 eV)为参考值;用 PE LS-55 型荧光分光光度计测定样品的光致发光(photoluminescence, PL)光谱。

1.3 CdSe 量子点的制备

Na_2SeSO_3 前驱体制备:称取 1.7 g 无水 Na_2SO_3 溶解于 40 mL 水中,转入 100 mL 三颈瓶中,通 N_2 10 min,在磁力搅拌下升温至 $90\ ^\circ\text{C}$ 后,加入 0.6 g Se 粉,全程 N_2 保护回流 5 h。过滤即得淡黄色澄清透明 Na_2SeSO_3 前驱体,避光保存。

水相制备 CdSe 量子点:称取 0.087 g $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 水中,加入 52 μL 巯基乙酸。加 NaOH 溶液调节 pH 为 5 左右^[16],移入三颈瓶中通 N_2 10 min,磁力搅拌下升温至 $50\ ^\circ\text{C}$ 后,加入 2 mL Na_2SeSO_3 前驱体,全程 N_2 保护。在反应时间为 10、30、60、120 min 时取 3 mL 溶液存放(此为原样),备用。反应结束后,取少量溶液加入乙醇后离心,重复洗涤、离心 2~3 次, $80\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥。

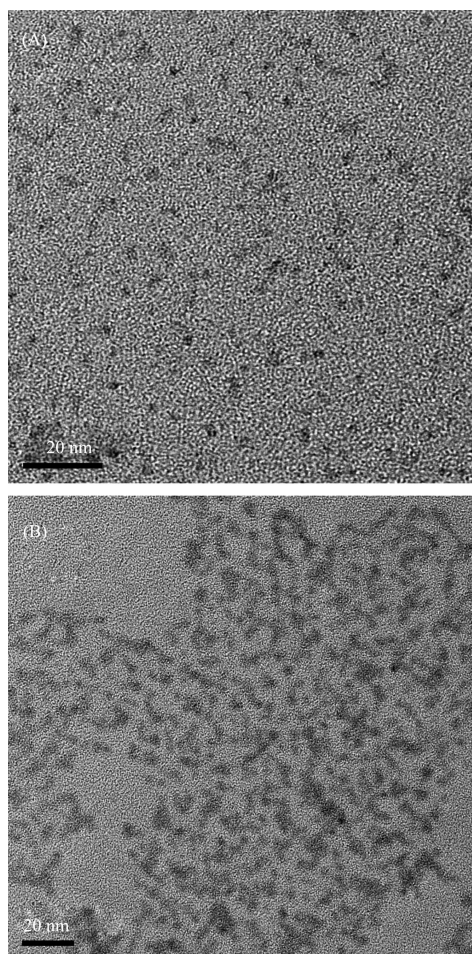
以下实验是在加入巯基乙酸后分别加入下列表面活性剂,重复上面的步骤。所加表面活性剂分别为:聚乙二醇 200(polyethylene glycol 200, PEG200)、聚乙二醇 10000(polyethylene glycol 10000, PEG10000)、乙

二醇(ethylene glycol, EG)、异丙醇(isopropyl alcohol, IPA);柠檬酸三钠(sodium citrate, SC)、十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS);十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethylammonium bromide, CTAB)、四正丁基溴化铵(tetrabutylammonium bromide, TBAB)、苄基三甲基氯化铵(benzyl trimethyl ammonium chloride, BTMAC)。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对 CdSe 颗粒尺寸的影响

图 1 所示为加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点的 TEM 图。从图 1 可以看出,加入聚乙二醇 200(图 1(A))和柠檬酸三钠(图 1(B))后, CdSe 量子点近似呈球形,分散性很好,尺寸约为 3~4 nm。但是加入阳离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点团聚比较明显。



(A) PEG 200; (B) SC

图 1 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点的 TEM 图
Fig.1 TEM images of CdSe QDs prepared by addition of surfactants

2.2 CdSe QDs 晶型与结构分析

图 2 是在水相中制备的 CdSe 量子点的 XRD 图。图 2 中标出的衍射峰 $2\theta=25.3^\circ, 42.0^\circ$ 和 49.7° , 分别为(111)、(220)、(311)晶面的特征峰, 符合 CdSe 标准衍射卡 (PDF No.19-0191) 峰位, 说明所制备的 CdSe 量子点为立方晶型。据图 2 中的 XRD 数据, 用 Scherrer 公式^[17]估算晶粒尺寸, CdSe 量子点的平均粒径为 2.8 nm。

图 3(A)中除了 C、O、S、Se、Cd 等元素的特征能谱^[18]峰, 没有其它元素的能谱峰, 说明形成了巯基乙酸修饰的 CdSe 量子点。

图中的峰值 285.10 eV 对应 C1s 的结合能, 峰值 531.86 eV 对应 O1s 的结合能, 峰值 163.92 eV 对应 S2P 的结合能, 图 3(B)和图 3(C)中 404.63, 411.50

和 54.09 eV 分别为 Cd3d_{5/2}, Cd3d_{3/2} 和 Se3d 结合能, 更清晰的说明生成了 CdSe。

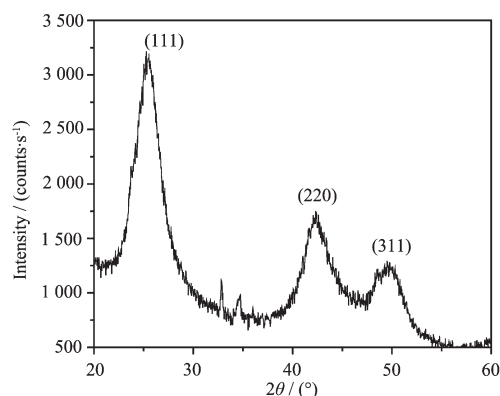
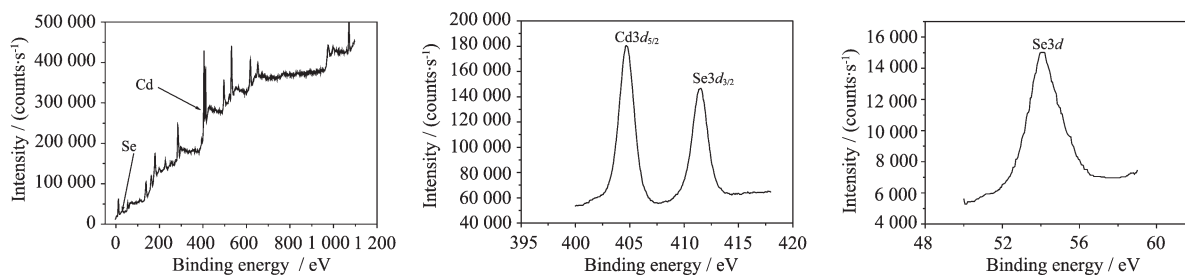


图 2 CdSe 量子点的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of CdSe QDs



(A) full spectra; (B) Cd3d; (C) Se3d

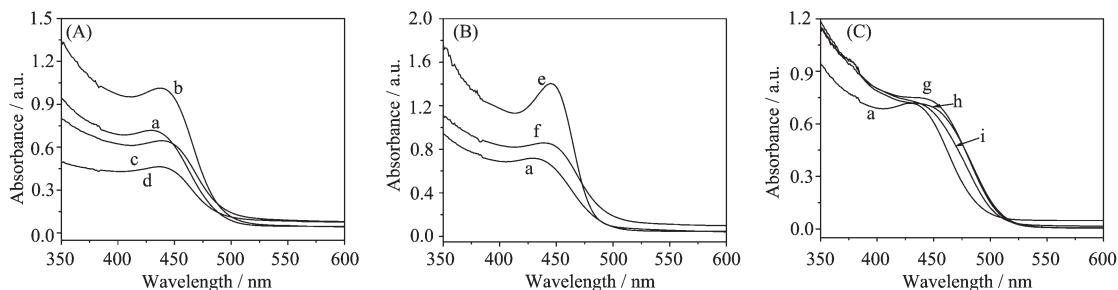
图 3 CdSe 量子点的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of the CdSe QDs

2.3 紫外-可见光谱分析

图 4 是加入各种不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点的紫外-可见吸收图谱。从图 4(A)中我们可以看到, 加入聚乙二醇 200 制备的 CdSe 量子点具有最强的吸收峰, 峰位约 450 nm, 与体相的吸收峰 680 nm^[19]相比, 出现了明显的蓝移, 表现为量子尺寸效应。再依次是原样, 加入异丙醇, 乙二醇制备的

CdSe 量子点。加入阴离子表面活性剂制备的量子点吸收图谱如图 4(B)所示, 峰强依次是加入柠檬酸三钠制备的 CdSe 量子点、原样、加入十二烷基苯磺酸钠制备的 CdSe 量子点, 对比图 4(A)和图 4(B), 加入非离子和阴离子表面活性剂制备的量子点的最大吸收峰都出现了红移, 这是因为加入的表面活性剂通过配位吸附在量子点表面, 增大了量子点的尺寸。图



(A) non-ionic surfactants; (B) anionic surfactants; (C) cationic surfactants

a: original sample; b~d: PEG 200, IPA, EG e, f: SC, SDBS; g~i: CTAB, TBAB, BTMAC

图 4 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点紫外-可见吸收图谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of CdSe QDs prepared by addition of surfactants

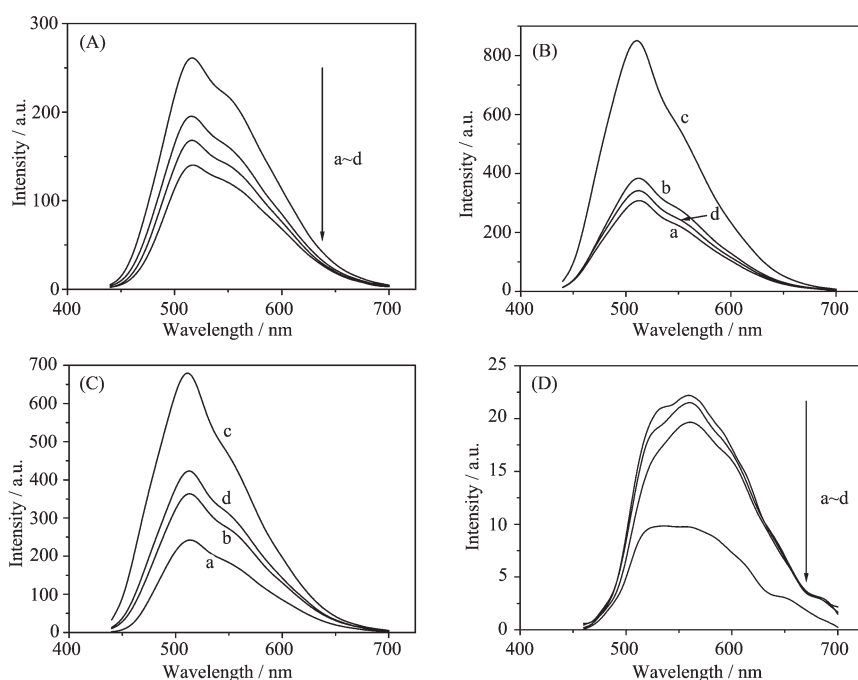
4(C)显示了加入阳离子表面活性剂后 CdSe 量子点也有很强的吸收,最大吸收峰与原样相比出现了较大的红移,这是因为阳离子表面活性剂所带的正电荷与溶液中带负电荷的量子点发生静电作用,引起团聚。

2.4 CdSe 荧光性能的影响因素

(1) 时间的影响

反应时间对加入不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点荧光的影响如图 5。从图 5(A)和 5(D)中我们发现,随着反应时间的增加,原样和加入阳离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光强度不断下降。原因可能是在加入 Se 的前驱体后,迅速形成了 CdSe 纳米粒子,随着反应时间的增加,纳米粒子的

稳定性开始下降,出现团聚;而加入阳离子表面活性剂后,带正电的表面活性剂与带负电的量子点静电吸引使得量子点更容易团聚。从图 5(B)和(C)中可以看出加入非离子和阴离子的表面活性剂后,CdSe 量子点的荧光强度随着反应时间的增加,都是先增加后减小,在反应时间为 60 min 时,荧光强度达到最大。这可能是因为非离子表面活性剂在水溶液中产生氢键,这种氢键使得表面活性剂较容易地吸附于纳米粒子表面形成一层保护膜,故与带负电的巯基乙酸修饰的纳米粒子产生静电排斥作用,起到很好的分散作用;阴离子表面活性剂的双键氧与纳米粒子 Cd^{2+} 配位^[20]及整体的静电排斥作用起到好的分散效果。取 60 min 样做浓度影响实验。



(A) original sample; (B) PEG 200; (C) SC; (D) BTMAC

a~d: 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, respectively

图 5 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点随反应时间变化的荧光光谱图

Fig.5 PL spectra of CdSe QDs prepared by addition of surfactants with different reflux times

(2) 浓度的影响

浓度对加入不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点荧光的影响如图 6。图 6(A)和 6(D)显示了原样和加入阳离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点随着浓度的减小,荧光强度先增加后减小。这是因为它们的分散性本身就不太好,随着浓度的减小,会变得更分散,减少了荧光淬灭,所以荧光强度会有所增加,但是随着浓度变得更小,由朗伯-比尔定律,浓度变得更稀后,荧光强度会变弱。由图 6(B)和(C)我们看到,

加入非离子和阴离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光强度随着浓度的减小而减小,这是因为制备的量子点分散性很好,随着浓度变小,荧光强度会变弱。

(3) 表面活性剂的影响

图 7 是加入各种不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光光谱图。与原样相比,加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光峰都出现了红移,加入阳离子制备的量子点的荧光峰红移更大,这是由于

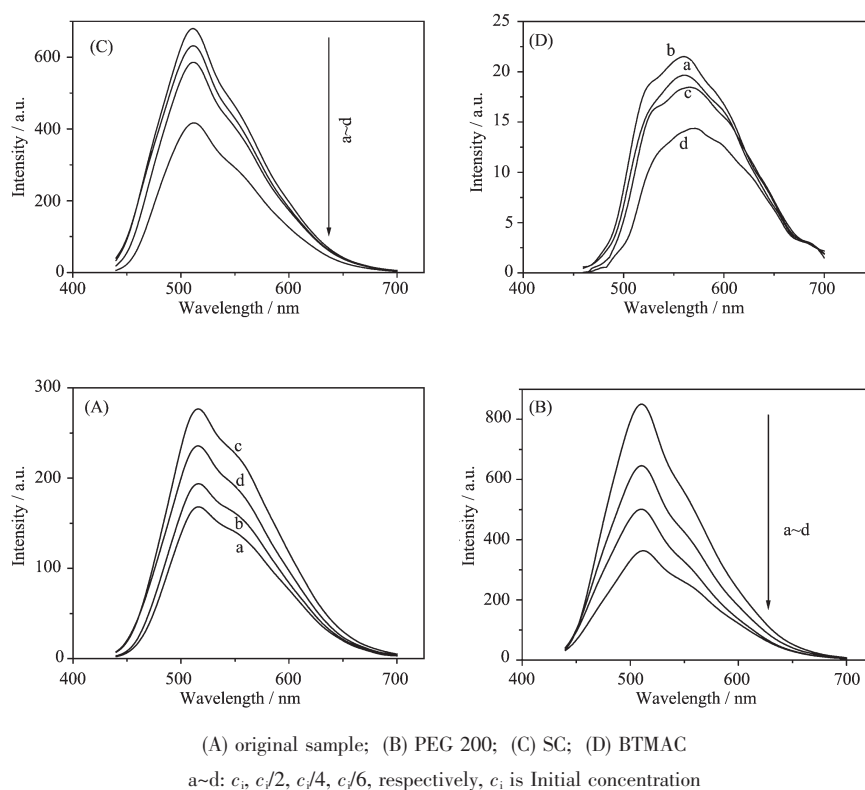


图 6 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点随着浓度的变化的荧光光谱图

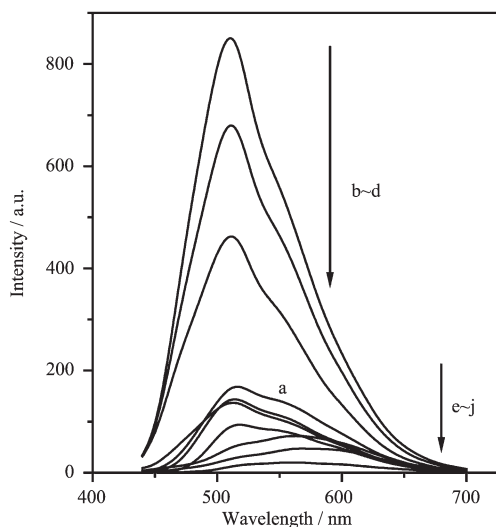
Fig.6 PL spectra of CdSe QDs prepared by addition of surfactants with different concentration

加入表面活性剂后, 配位以及静电作用使得量子点的粒径有所增大, 由于量子尺寸效应使得发射光谱

出现红移。从荧光强度来看聚乙二醇 1000、异丙醇、乙二醇对 CdSe 量子点的荧光影响不明显, 这是因为聚乙二醇 1000 水溶性不好, 不能起到很好的分散效果, 异丙醇、乙二醇属于小分子醇类, 吸附在量子点表面后不能形成有效的空间位阻; 十六烷基三甲基溴化铵, 四正丁基溴化铵, 苄基三甲基氯化铵对 CdSe 量子点荧光有明显的淬灭作用; 聚乙二醇 200, 柠檬酸三钠, 十二烷基苯磺酸钠对 CdSe 量子点荧光有明显的增强作用, 因为它们都具有较长的碳链, 能形成有效的空间位阻。其中聚乙二醇 200 使 CdSe 量子点的荧光有最大的增强, 这是因为聚乙二醇 200 不仅具有醇类的羟基, 在水中能够形成氢键, 而且由于高分子结构, 静电斥力加上高分子的空间位阻效应, 起到最好的分散作用。

3 结 论

通过控制温度在 50 °C, pH=5, 加入不同的表面活性剂后, 在水相中制备出了水溶性好的 CdSe 半导体量子点。结果表明长链的非离子和阴离子的表面活性剂对 CdSe 量子点的荧光有很大的增强, 对其分散性及稳定性也有一定的促进作用。加入阳离



a: original sample; b~d: PEG 200, SC, SDBS, respectively; e~j: PEG 10000, IPA, EG, CTAB, TBAB, BTMAC, respectively

图 7 加入不同表面活性剂制备 CdSe 量子点的荧光光谱图

Fig.7 PL spectra of CdSe QDs prepared by addition of different surfactants

子表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光出现淬灭,分散性和稳定性反而下降。

参考文献:

- [1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, **1994**, **370**(6488):354-357
- [2] ZHANG Qing-Bin (张庆彬), ZENG Qing-Hui (曾庆辉), ZHENG Jin-Ju (郑金桔), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2009**, **30**(6):843-846
- [3] Chan Y H, Chen J, Liu Q, et al. *Anal. Chem.*, **2010**, **82**(9): 3671-3678
- [4] MENG Lei (孟磊), SONG Zeng-Xuan (宋增璇). *Prog. Biochem. Biophys. (Shengwu Huaxue Yu Shengwu Wuli Jinzhan)*, **2004**, **31**(2):185-187
- [5] Peng Z A, Peng X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(1):183-184
- [6] Yu W W, Peng X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(13): 2368-2370
- [7] Deng Z, Cao L, Tang F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(35):16671-16675
- [8] Sapra S, Rogach A L, Feldmann J. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**(33):3391-3395
- [9] Shen H, Wang H, Tang Z, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, **11**(8):1733-1738
- [10] Dubertret B, Skourides P, Norris D J, et al. *Science*, **2002**, **298**(5599):1759-1762
- [11] Chen X, Hutchison J L, Dobson P J, et al. *J. Mater. Sci.*, **2009**, **44**(1):285-292
- [12] Xia Y S, Zhu C Q. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**(14):2103-2105
- [13] Zhang W, Chen G, Wang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**(20):9723-9731
- [14] Wu Z, Zhao Y, Qiu F et al. *Colloids. Surf. A*, **2009**, **350**(1/2/3):121-129
- [15] Wang T L, Wang Y C, Chang Y H, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, **11**(1):167-173
- [16] 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
- [17] Xu D, Shi X, Guo G, et al. *J. Phys. Chem B*, **2000**, **104**(21): 5061-5063
- [18] Christ B V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*. XPS International, Inc., **1999**.
- [19] Yan Y L, Li Y, Qian X F, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **103**(2):202-206
- [20] DENG Da-Wei (邓大伟), YU Jun-Sheng (于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):701-707