

CdS 纳米晶@碳点复合物膜的电致化学发光

胡佳杰 朱 媛 宋华菊 王 颖 单 云*

(南京晓庄学院, 南京市新型功能材料重点实验室, 南京 211171)

摘要: 采用热解柠檬酸法制备碳点(CDs), 并将之与表面无包裹剂的 CdS 纳米晶(CdS NCs)超声复合制备 CdS 纳米晶@碳点(CdS NCs@CDs)复合物。研究了复合物膜阴极电致化学发光(ECL), 探讨了 CDs 对 CdS 纳米晶膜 ECL 增强的机理。CDs 分散性良好、尺寸在 1.5~4 nm 之间; 与粒径约为 4 nm 的 CdS 纳米晶按体积比 2:3 复合后, 在 360 nm 光激发下复合物具有最强的荧光发射且表现为 CDs 的荧光。同时, 复合物膜产生归属于激发态 CdS 纳米晶的最强的 ECL 发射, 且 ECL 发光峰起置电势正移至 -1.05 V。复合物膜的 ECL 发射是 pH 依赖的, 在 pH 值为 6 时, 复合物膜具有最大的 ECL 强度, 为 CdS 纳米晶膜 ECL 强度的 19 倍。这种 ECL 增强源于 CDs 能束缚大量电子产生局域电场从而促进近邻 CdS 纳米晶激发态的形成与弛豫。

关键词: 半导体; 碳; 纳米粒子; 复合物; 电致化学发光

中图分类号: O649.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0324-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.034

Electrochemiluminescence from CdS Nanocrystals@Carbon Dots Composite Film

HU Jia-Jie ZHU Yuan SONG Hua-Ju WANG Ying SHAN Yun*

(Nanjing Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171, China)

Abstract: Carbon dots (CDs) were prepared by pyrolysis of citric acid and composited with uncapped CdS nanocrystals (NCs) via ultrasonication to obtain CdS NCs@CDs composite. The cathodic electrochemiluminescence (ECL) from CdS NCs@CDs composite film was studied, and the mechanism underlying the ECL enhancement of CdS NCs film by CDs as well. The results showed that CDs were well dispersive and of 1.5~4 nm in diameter. When the volume ratio of CDs to CdS NCs with averagely size of 4 nm was 2:3, the CdS NCs@CDs composite showed the strongest photoluminescence (PL) which originated from CDs under excitation of 360 nm. Simultaneously, the composite film generated the strongest ECL emission ascribed to excited CdS NCs. The composite film had a more positive set on potential (-1.05 V) for ECL generation. ECL emission of the composite film was pH dependent with the maximum ECL emission occurring at pH=6, meanwhile ECL was 19 times larger than that of CdS NCs film. This ECL enhancement was possibly because a large number of electrons can be trapped in CDs to generate localized electric field that facilitates formation and relaxation of excited states of neighboring CdS NCs.

Keywords: semiconductors; carbon; nanoparticles; composite; electrochemiluminescence

0 引 言

电致化学发光(ECL)技术由于具有设备简单、无需外加光源、发光时间和空间可控、背景噪音低等优点

, 已广泛应用于生物传感、水质分析、环境监测等领域^[1-4]。光学稳定性好、表面易于修饰、易于器件化且光电性能可调的半导体纳米晶是 ECL 应用设计的热选材料。特别是 ECL 活性的半导体纳米晶与导

收稿日期: 2019-09-18。收修改稿日期: 2019-11-11。

国家自然科学基金(No.21872071, 21375067)和江苏省自然科学基金(No.BK20161117)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yshan@njxzc.edu.cn

电性能优异的碳纳米管、石墨烯类碳材料的复合结构进一步提升了纳米晶的 ECL 性能, 扩展了 ECL 的应用范围^[5-7]。研究表明, 碳纳米管、石墨烯类材料不仅能显著降低 ECL 反应过程的电子传递阻力, 而且能促进纳米晶激发态的形成从而提高 ECL 发射效率^[5,8]。不过, 作为碳材料新星的碳点(CDs)与纳米晶的复合及其应用研究却鲜见报道。

CDs 是尺寸低于 10 nm 的准球形纳米颗粒, 具有优异的荧光(PL)发射性能、良好的光化学稳定性及生物相容性, 是生物成像、光学传感等领域的热点研究材料^[9-10]。此外, 表面富含含氧基团的 CDs 可产生显著的 ECL 发射, 且与 PL 光谱相比, CDs 的 ECL 发射光谱均有不同程度的红移^[11-12]。虽然 CDs 的 ECL 发射源自表面缺陷态能级的辐射复合, 但是 CDs 的 ECL 发射却通常需要较宽的电势窗, 这大大限制了 CDs 作为直接 ECL 发射物的应用^[13-14]。文献研究发现, CDs 既是电子受体也是电子供体, 其与半导体纳米晶之间存在快速电子转移^[15-16]。这说明, 有望将 CDs 与半导体纳米晶复合, 提升纳米晶的 ECL 发射性能, 从而拓展其在 ECL 领域的应用。

目前, 制备 CDs 的方法有多种, 例如石墨粉的激光烧蚀^[17]、化学和电化学氧化^[18-19]、或含碳前驱体的水热碳化^[20]。本文采用热解柠檬酸的方法制备 CDs, 并将其与表面无包裹剂的 CdS 纳米晶(CdS NCs)复合制备了 CdS 纳米晶 @ 碳点(CdS NCs@CDs)复合物膜, 研究了其电致化学发光性能, 确定了复合物的最佳复合比例, 并探讨了 CDs 对 CdS 纳米晶电致化学发光性能的增强机制, 期望为 CDs 与其它纳米晶的复合提供实验与理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

柠檬酸、氢氧化钠、丙酮、硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 购自国药集团化学试剂有限公司(中国上海)。所有试剂均为分析纯, 使用前未处理。含 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液(pH 值为 5、6、7、8、9、10)用作电致化学发光检测液。实验用水为二次蒸馏水。

ECL-电势曲线由 MPI-E 型多功能电化学和电致化学发光分析系统记录(中国西安瑞迈电子仪器有限公司)。直径为 3 mm 的玻碳电极(GCE)、Pt 丝和饱和甘汞电极(SCE)分别作为工作电极、对电极和参比电极。工作窗口置于光电倍增管前, 测量时光电倍

增管电压设置为 500 V。CdS 纳米晶膜及 CdS NCs@CDs 复合物膜的 ECL 光谱通过在光窗前分别放置 400、420、440、460、480、500、520、540、560、580、600、620、640、660、680、700 nm 滤光片(带宽为 10 nm)获得。CDs、CdS 纳米晶及其复合物的形貌、选区衍射、化学元素分布由日本 JEOL 2100 型透射电子显微镜(TEM)表征, 加速电压 200 kV。CDs、CdS 纳米晶及其复合物的紫外可见吸收光谱(UV-Vis)由 Shimadzu UV-3600 型紫外-可见-近红外光谱仪记录(Shimadzu Co.)。不同复合比例的 CdS NCs@CDs 复合物的荧光发射光谱由 Hitachi F-4500 荧光光谱仪记录。CDs 及 CdS 纳米晶的结构由 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS)表征, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长为 0.02° 。红外光谱(IR)由红外光谱仪记录(Nicolet-6700)。CDs 及 CdS NCs@CDs 复合物的荧光衰减曲线由爱丁堡 FLS 1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪记录, 激发光波长为 340 nm, 测试温度为室温, 并通过爱丁堡公司提供的软件进行数据分析和处理。

1.2 CDs 的制备

CDs 按文献^[21]的方法稍作改进制备。称取 1 g 固体柠檬酸, 加入到 100 mL 的烧瓶中。烧瓶置于油浴中加热至 180°C , 保持 25 min。加热过程中柠檬酸先开始融化, 然后颜色逐渐由无色变为棕色并有大量气泡产生。缓慢加入 50 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液于烧瓶中, 并超声 5 min。CDs 溶液加入到 150 mL 丙酮中, 在 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, 取上清液, 在旋转蒸发仪上将溶剂蒸干, 得到 CDs。

1.3 无包裹剂 CdS 纳米晶的合成

无包裹剂 CdS 纳米晶按文献^[22]方法制备。称取 0.1860 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 的二次蒸馏水中。该溶液置于恒温油浴中边搅拌边加热到 70°C , 最后加入新鲜配制的 30 mL $0.085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液。反应在 70°C 下回流 3 h。反应混合物经离心分离后, 用无水乙醇洗 1 次、水洗 3 次以去除吸附在纳米晶表面的杂质。制备的纳米晶超声分散于蒸馏水中得到浓度为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的分散液并在 4°C 下保存用于进一步表征与制备复合物。

1.4 CdS NCs@CDs 复合物的制备

CDs 分散于蒸馏水中得 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的分散液。CDs 分散液和 CdS 纳米晶分散液按不同体积比混合置于超声波仪器中, 超声 30 min 得 CdS NCs@CDs

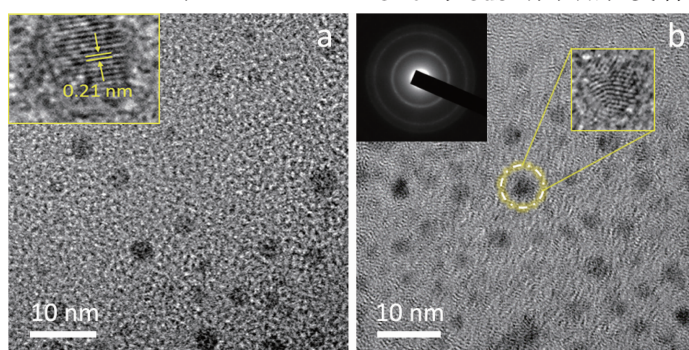
复合物。将 10 μL 复合物分散液滴涂于玻碳电极表面,室温干燥成膜后用于电致化学发光性能表征。成膜前,玻碳电极依次在 500#、1000#、3000# 砂纸上打磨,并超声清洗。

2 结果与讨论

2.1 碳点、CdS 纳米晶及其复合物形貌结构表征

CDs 及 CdS 纳米晶的形貌尺寸通过 TEM 图表征,结果如图 1 所示。图 1a 中 CDs 分散性良好、没有团聚,尺寸在 1.5~4 nm 之间,尺寸分布较窄。图 1a 插图 of CDs 的高分辨 TEM (HRTEM),0.21 nm 的晶格间距对应于石墨烯的面内晶格间距,说明了碳

结构的形成,证实 CDs 制备成功^[23]。图 1b 中 CdS 纳米晶为具有晶体结构的类圆形颗粒,颗粒尺寸为 3~5 nm,平均粒径为 4 nm。CDs 及 CdS 纳米晶的结构由 XRD 表征。CdS 纳米晶的 XRD 图中 2θ 为 26.6° 、 43.9° 和 51.7° 处出现宽的衍射峰,分别对应于立方相 CdS 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面,说明制备的 CdS 纳米晶是立方闪锌矿结构^[24](图 2),这与图 1b 的选区衍射插图结果一致。CDs 在 $2\theta=20^\circ$ 处出现 1 个强衍射峰,对应于石墨块材的 (002) 晶面^[25],验证了 CDs 的形成(图 2)。CdS 纳米晶与 CDs 复合后,形成紧密连接的团聚体。C、O、Cd、S 元素的分布图像说明,CDs 与 CdS 纳米晶在复合物中分布较为均匀(图 3,



Inset of (a): HRTEM of CDs; Inset of (b): SAED pattern

图 1 CDs (a) 及 CdS 纳米晶(b)的 TEM 图

Fig.1 TEM images of CDs (a) and CdS NCs (b)

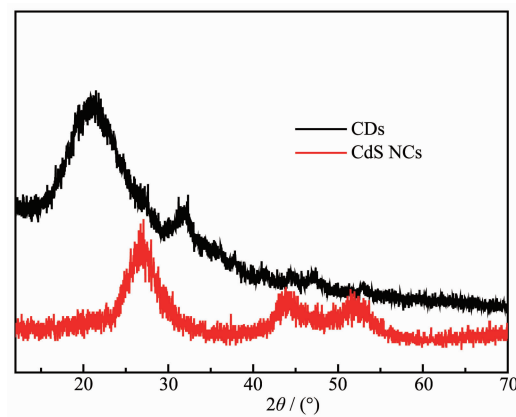


图 2 CDs 及 CdS 纳米晶的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CDs and CdS NCs

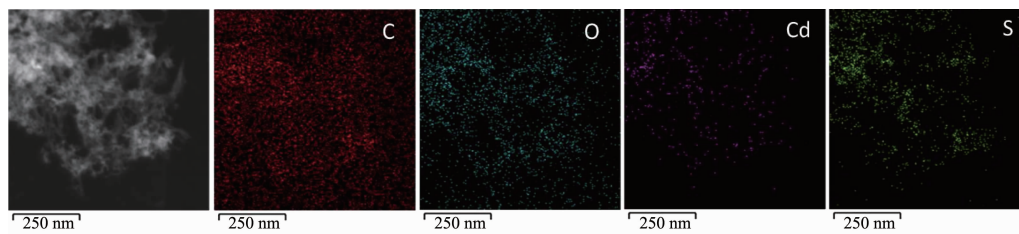


图 3 CdS NCs@CDs 复合物的 TEM 图及化学元素分布图

Fig.3 TEM image and chemical element mapping of CdS NCs@CDs composite

CDs 和 CdS 纳米晶的体积比为 2:3)。

2.2 紫外-可见吸收与红外光谱

CdS、CdS 纳米晶及其复合物的紫外-可见吸收光谱如图 4 所示。从 CdS 纳米晶吸收谱的微分曲线得出 CdS 纳米晶的带边吸收峰位于 470 nm。CdS 块材的带隙宽度为 2.42 eV, 吸收边位置在 512 nm 附近^[26]。与 CdS 块材相比, 纳米晶的吸收边发生显著蓝移, 显示出了量子尺寸效应。CDs 在 325 和 360 nm 处的 2 个吸收肩峰分别对应于 C=O 双键的 δ - π^* 跃迁和 sp^2 团簇中的 π - π^* 跃迁, 与文献报道的一致^[27-28]。这也说明本文制备的 CDs 表面具有含氧基团。CDs 与 CdS 纳米晶分别按体积比 1:4、2:3、3:2 及 4:1 复合后的吸收光谱具有相似的谱形, 均主要表现为 CDs 的吸收特征。这说明 CdS 纳米晶不影响 CDs 的吸收跃迁, 但 CDs 却能改变 CdS 纳米晶的带边吸收^[29]。引起这种现象的原因可能是当 CdS 纳米晶与 CDs 复合后, 两者之间存在快速的电荷转移, 这减少了 CdS 纳米晶带边的电子态密度。除此之外, CDs 的消光系数比 CdS 纳米晶大。为了进一步说明复合物中 CDs 与 CdS 纳米晶的相互作用, 分别对 CDs、CdS 纳米晶及其复合物(体积比为 2:3)进行了 IR 光谱表征, 结果如图 5 所示。CdS 纳米晶、CDs 及其复合物的 IR 光谱中均出现 2 个来自 O-H 键的伸缩振动峰, 分别位于 3 431 和 1 640 cm^{-1} 附近^[30]。CDs 的 IR 谱图中, 在 1 566 和 1 408 cm^{-1} 处有 2 个强的特征吸收带, 其分别对应于 COO⁻ 的反对称和对称伸缩振动, 说明了 CDs 表面富含含氧基团^[31], 这与紫外-可见吸收光谱结果一致。当 CdS 纳米晶与 CDs 复合后, O-H 键伸缩振动吸收峰有明显偏移, 且 COO⁻ 的反对称伸缩振动峰展宽而对称伸缩振动峰有少许红移。这证实了 CDs 表面的含氧基团与无包裹剂的

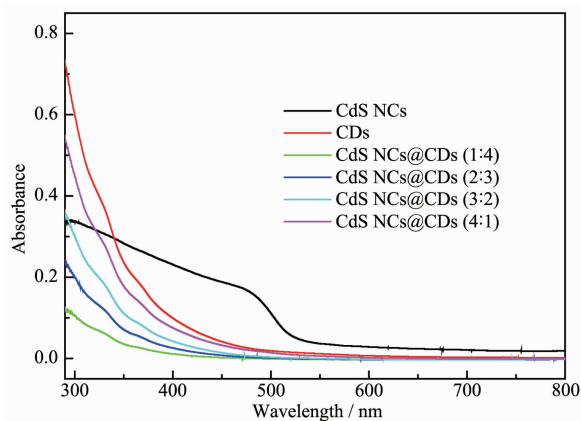


图 4 样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of the samples

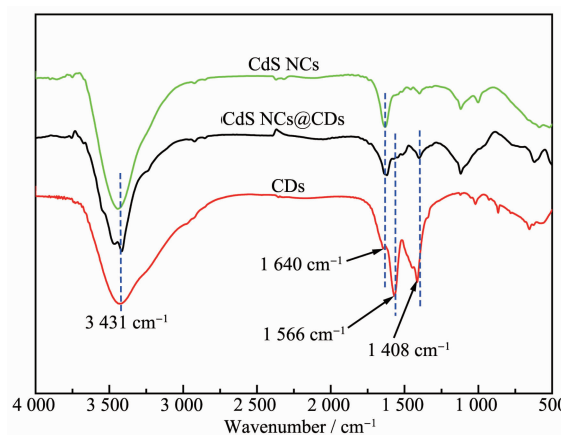


图 5 CDs、CdS NCs 和 CdS NCs@CDs 复合物的 IR 光谱

Fig.5 IR spectra of CDs, CdS NCs and CdS NCs@CDs composite

CdS 纳米晶有相互作用。

2.3 荧光发射光谱

CDs 及其与 CdS 纳米晶复合物的荧光发射光谱如图 6 所示。CDs 的荧光发射具有激发依赖(图 6a)。CDs 在 340 nm 的激发光下具有最强的荧光发射, 发射峰在 417 nm, 半峰宽为 75 nm。当激发波长移至 360 nm 时, CDs 的荧光发射峰红移至 460 nm 且大幅减弱。随着激发波长进一步增加, 荧光发射峰位置有少许红移且伴随着小幅的强度减弱。尽管 CDs 表面具有大量缺陷, 如碳空位、不规则碳环等, 但表面缺陷态发射所占比例较小, 观察到的具有激发依赖性的蓝光发射主要归属于 CDs 内小 sp^2 团簇束缚的电子空穴对的辐射复合, 且发射依赖于 sp^2 团簇尺寸^[15,17,32]。由于 sp^2 团簇大小对 CDs 尺寸具有依赖性, 可知所制备的 CDs 尺寸分布较窄, 与 TEM 结果一致。表面无包裹剂的 CdS 纳米晶荧光发射较弱, 在 400 nm 激发下发射峰位于 520 nm 处, 其源于表面缺陷态发射^[33](图 6b)。

CDs 与 CdS 纳米晶分别按体积比 4:1、3:2、2:3 和 1:4 复合后, 采用 340 和 360 nm 两种波长激发, 荧光发射谱如图 6(c,d)所示。激发波长为 340 nm 时, 随着复合物中 CdS 纳米晶数目的增多, 复合物的发射强度逐渐增加。当复合比为 1:4 时荧光发射强度最大, 而发射峰位置不变且与 CDs 相同(图 6c)。当用 360 nm 激发时, 复合比为 2:3 时荧光发射最强, 此外还伴随着发射谱形变化及发射峰位置偏移(图 6d)。由于用蒸馏水代替 CdS 纳米晶与 CDs 复合观察不到荧光增强现象, 这里的荧光增强不是由

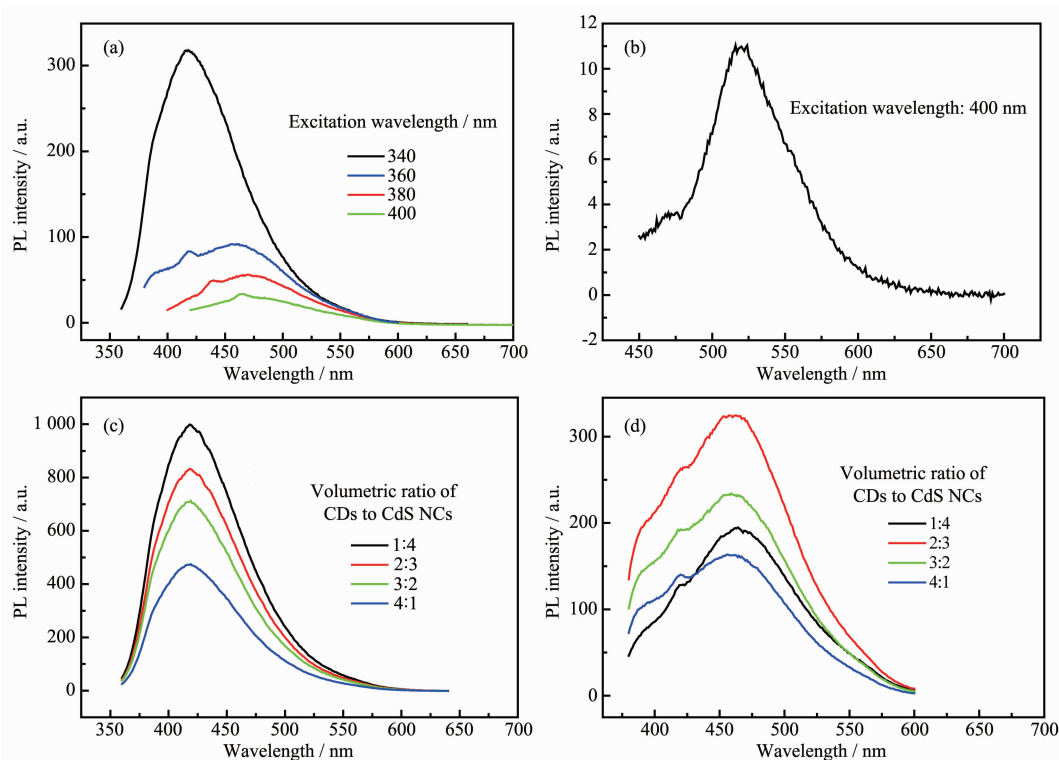


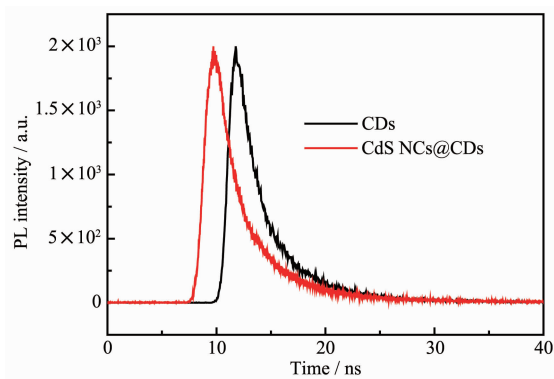
图 6 CDs、CdS 纳米晶及 CdS NCs@CDs 复合物的荧光发射光谱: (a) CDs 在不同波长光激发下的荧光发射光谱; (b) CdS 纳米晶荧光发射光谱; CdS NCs@CDs 复合物在(c) 340 nm 和(d) 360 nm 光激发下的荧光发射光谱

Fig.6 Photoluminescence (PL) spectra of CDs, CdS NCs and CdS NCs@CDs composites; (a) PL emission spectra of CDs under excitation of different wavelengths; (b) PL emission spectrum of CdS NCs; PL emission spectra of CdS NCs@CDs composites under (c) 340 nm and (d) 360 nm excitation

CDs 的数目减少引起的,而是归因于 CdS 纳米晶与 CDs 间存在快速电子转移,这与紫外可见吸收光谱结果一致。此外,理论上 CdS 纳米晶的导带底能级位于 -0.8 eV 附近,而 CDs 的导带底能级位于 -0.5 eV 附近(以电势计)^[34-35],因此 340、360 nm 激发下跃迁到导带的电子易于快速转移到 CDs 上,从而增强 CDs 的荧光发射,且 CdS 纳米晶的数目越多则增强越多。当用 360 nm 的激发光、复合比为 1:4 时,复合物的荧光发射强度减弱且发光峰位置稍红移,这是由该波长激发下 CDs 的表面缺陷态发射贡献比例加大导致的。当大量 CdS 纳米晶的激发电子转移到 CDs 时被其表面的缺陷发射态束缚形成带电激子(trion),引起发射峰偏移且强度减弱^[36]。

为说明荧光发射过程中 CdS 纳米晶的荧光被猝灭而 CDs 的荧光增强,两者之间确实存在快速电荷转移,我们测定了 CDs 和 CdS NCs@CDs 复合物(两者 CDs 浓度一致)的荧光衰减曲线,激发波长同为 340 nm (图 7, CDs 和 CdS 纳米晶的体积比为 2:3)。对图 7 中 2 条荧光衰减曲线用双指数函数 $I_t = A +$

$B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2}$ 进行拟合,结果列于表 1。表中, τ_1 和 τ_2 分别为快慢荧光寿命, Φ_1 和 Φ_2 分别为 τ_1 和 τ_2 所占权重,可表示为 $\Phi_i = \frac{B_i \tau_i}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2} \times 100\%$, $i=1$ 或 2。由图可知, CDs 与 CdS 纳米晶复合后,其快慢荧光寿命



Volumetric ratio of CDs to CdS NCs=2:3

图 7 CDs 及 CdS NCs@CDs 复合物的荧光衰减曲线
Fig.7 PL decay curves of CDs and CdS NCs@CDs composite

表 1 CDs 及 CdS NCs@CDs 复合物的荧光衰减曲线的双指数拟合

Table 1 Bi-exponential fitting of PL decay curves of CDs and CdS NCs@CDs composite

	τ_1 / ns	τ_2 / ns	Φ_1 / %	Φ_2 / %
CDs	1.97	5.43	50.52	49.48
CdS NCs@CDs	2.16	6.20	58.09	41.91

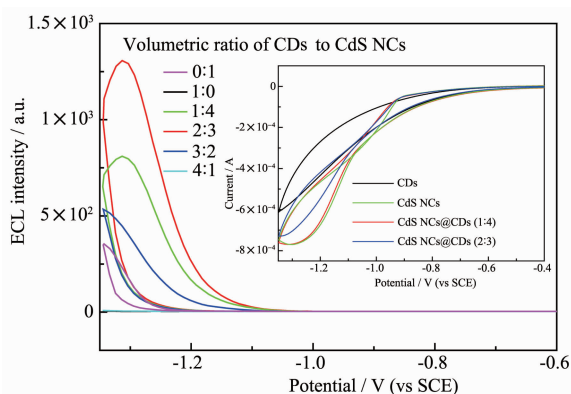
(τ_1, τ_2)均有显著延长,同时伴随着所占权重的变化。这说明 CDs 与 CdS 纳米晶之间存在快速电荷转移,且这种转移提高了 CDs 中电子-空穴对辐射复合的几率。其中,短寿命 τ_1 对应于辐射复合过程,而长寿命 τ_2 对应于非辐射复合过程。

2.4 CdS NCs@CDs 复合物膜的电致化学发光性能

图 8 为 CDs、CdS 纳米晶及二者不同比例复合后的复合物在玻碳电极表面成膜后的 ECL-电势曲线。在共反应剂 $S_2O_8^{2-}$ 存在下,CDs 膜没有显著的 ECL 发射,而 CdS 纳米晶膜具有较强的 ECL 发射,ECL 发射峰起置电势在 -1.2 V 附近。随着 CDs 的加入,复合物膜的 ECL 发射强度显著增加(ECL 发射强度以发射峰高度计)。在体积比为 2:3 时,复合物膜具有最强的 ECL 发射,且 ECL 发射峰起置电势正移至 -1.05 V,同时 ECL 发射峰位正移至 -1.29 V 处。当复合物中 CDs 的比例继续增加时(体积比为 3:2),复合物膜的 ECL 发射强度显著下降,而 ECL 发射峰起置电势不变。进一步增加 CDs 时,复合物膜的 ECL 发射几乎完全猝灭。由于用同比例的蒸馏水代替 CDs 分散液稀释 CdS 纳米晶制备的纳米晶膜 ECL 发射强度均不同程度地下降,因而复合物膜 ECL 增强不是由纳米晶的浓度变化引起的。复合物

膜的 ECL 变化与在 360 nm 光激发下的荧光发射变化类似。不过与荧光发射不同,复合物膜的 ECL 发射来源于激发态 CdS 纳米晶的弛豫。文献^[37]研究表明,CdS 纳米晶与共反应剂 $S_2O_8^{2-}$ 在电极表面共同还原后生成了还原态的 CdS 纳米晶(CdS^-)和氧化性极强即空穴注入能力强的 $SO_4^{\cdot-}$ 自由基,两者发生电子传递后生成激发态 CdS 纳米晶(CdS^*),其发射光子回到基态。因此, $S_2O_8^{2-}$ 在电极表面的还原对 ECL 反应至关重要。图 8 插图给出了 $S_2O_8^{2-}$ 在 CDs、CdS 纳米晶及复合物膜(体积比为 1:4 和 2:3)修饰的玻碳电极的循环伏安曲线。显然, $S_2O_8^{2-}$ 在碳点膜修饰的玻碳电极表面具有较大的还原阻力,这是由于 CDs 表面带有较多含氧基团所致。并且, $S_2O_8^{2-}$ 在 CdS NCs@CDs 复合物膜(体积比为 2:3)修饰的玻碳电极表面的还原峰电势 (-1.35 V) 明显负于相应的 ECL 发射峰电势 (-1.29 V)。这说明 CDs 对 CdS 纳米晶 ECL 的增强不是源于其对共反应剂还原的促进。

ECL 反应过程中,电子和空穴在 CdS 纳米晶内有效注入形成稳定的激发态 CdS 纳米晶是获得高发射强度的先决条件。在玻碳电极表面施加负于 CdS 纳米晶导带底能级对应的电势确保了电子在 CdS 纳米晶及 CDs 中的注入。同时,高浓度的共反应剂 $S_2O_8^{2-}$ 在电极表面还原产生了大数目的强空穴注入剂 $SO_4^{\cdot-}$,其标准电极电势大于 3 V^[38],易于将空穴注入 CdS 纳米晶(其价带顶能级对应电势约为 1.8 V)和 CDs(其价带顶能级对应电势约为 2.25 V)内^[34-35]。一方面,比较 CdS 纳米晶和 CDs 的价带顶能级可知,空穴易于从 CDs 转移至 CdS 纳米晶,因此 CDs 的存在促进并稳定了空穴在 CdS 纳米晶中的注入。另一方面,CDs 是优良电子受体,注入到 CDs 的大量电子可被其表面态能级束缚或在 CDs 内的导电通道中穿梭,从而产生稳定的局域电场。Wu 等^[39]利用化学剥层法制备了金属 T 相掺杂的半导体 Td 相 ReS_2 纳米板。光激发时,T 相产生热电子,会越过 T/Td 界面,产生内建电场。研究发现,内建电场能显著影响 Td 相内激子的形成。该项工作中,T 相区域之间的距离为 9 nm。在最近的一项研究中^[40],针尖状 $NiCo_2S_4-xP_x$ 纳米线阵列能够催化 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的阴极 ECL 发射。实验和理论证明催化源于针尖处聚集的局域电子。前面的 TEM 分析表明复合物中 CdS 纳米晶与 CDs 是近邻相接的。因此,CDs 束缚电子形成局域电场可促进近邻 CdS 纳米晶中高能电子的快速跃迁,大大提高电子空穴对的辐射复合速率,从而显著提高 CdS



Scan rate: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, scan range: $-1.35 \sim 0$ V, pH value of buffer: 8.0

图 8 不同复合比例合成的复合物膜的 ECL-电势曲线

Fig.8 ECL-potential curves of composite membranes synthesized with different composite ratios

纳米晶的 ECL 发射强度。当复合物中 CDs 比例过大时, CdS 纳米晶数目大幅减少, 相应地复合物膜的 ECL 发射减弱甚至淬灭。根据以上讨论, 图 9 给出了 CDs 对 CdS 纳米晶 ECL 的增强机理。

CdS 对 CdS 纳米晶 ECL 增强的同时也改变了纳米晶的 ECL 发射光谱(图 10a, 体积比为 2:3)。CdS 纳米晶膜具有一个宽且拖尾的 ECL 发射峰, 峰位于 522 nm, 与其荧光发射峰位置(520 nm)非常相近。这说明 CdS 纳米晶的 ECL 和荧光发射来自相同的表面态能级的辐射跃迁。而 CdS NCs@CDs 复合物膜的 ECL 光谱除了位于 520 nm 的 ECL 发射峰外, 在长波方向出现了一发射肩峰, 峰位约为 600 nm。IR 光谱显示, CDs 表面富含含氧基团, 与表面无包裹剂的 CdS 纳米晶超声复合后, 与 CdS 纳米晶表面有相

互作用。这种相互作用产生了新辐射复合中心, 从而引起了发射肩峰的出现。

前面的讨论说明 CdS 纳米晶的 ECL 主要来自表面态能级的辐射跃迁, 因此其对检测液 pH 值较为敏感。图 10b 给出了检测液的 pH 值对 CdS 纳米晶膜及 CdS NCs@CDs 复合物膜 ECL 发光强度的影响。从图中可知, CdS 纳米晶膜的 ECL 发射强度随 pH 值增加而增大, 在 pH 值为 9 时到达最大值; 而 CdS NCs@CDs 复合物膜在 pH 值为 6 时获得最大的 ECL 发射强度, 之后随着 pH 值的增加 ECL 发光强度缓慢下降。2 种膜对 pH 值的不同响应验证了 CDs 对 CdS 纳米晶 ECL 发射的调控作用。先前的研究^[41-42]指出, pH 值对纳米晶 ECL 的影响主要在于 2 个方面: 一是 pH 值可改变纳米晶表面的带电状态,

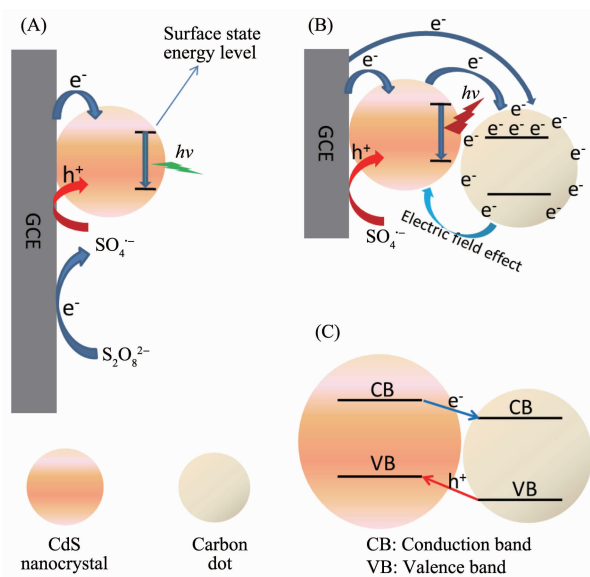
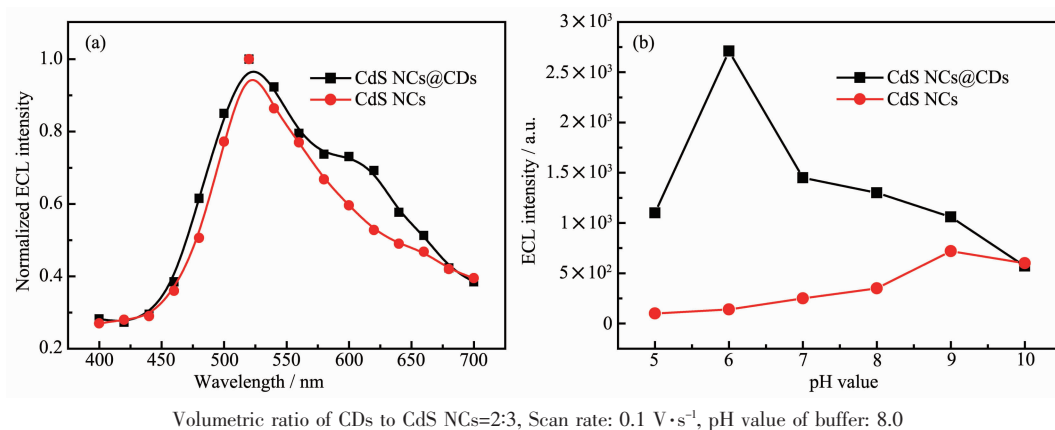


图 9 CDs 对 CdS 纳米晶膜的 ECL 发射增强机理示意图

Fig.9 Schematic mechanism for CDs-induced enhancement of ECL from CdS NCs film



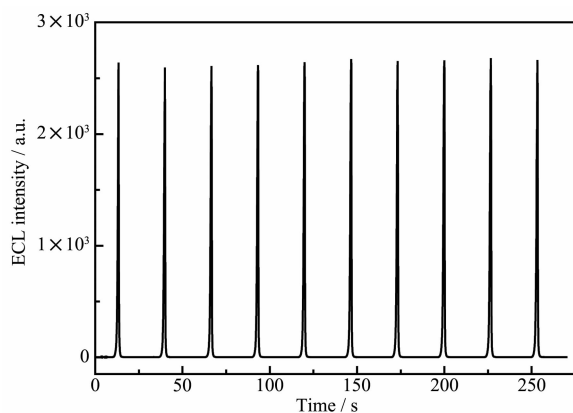
Volumetric ratio of CDs to CdS NCs=2:3, Scan rate: 0.1 V·s⁻¹, pH value of buffer: 8.0

图 10 CdS 纳米晶膜及 CdS NCs@CDs 复合物膜的 ECL 光谱 (a) 和 pH 对其 ECL 的影响 (b)

Fig.10 ECL emission spectra (a) and pH dependence of ECL of CdS NCs film and CdS NCs@CDs composite film (b)

从而影响电子传递;二是 pH 值影响 ECL 反应体系中自由基、纳米晶激发态的稳定性。在碱性条件下,数目增加的 OH⁻使得纳米晶表面负电荷增多,这无疑增加了电极向 CdS 纳米晶注入电子的阻力,不过在碱性条件下反应体系中自由基和激发态 CdS 纳米晶稳定性增加。两者的相互作用造成在 pH 值为 9 时 CdS 纳米晶膜产生最大 ECL 发射,这与文献^[41-42]的研究结果类似。紫外可见吸收及 IR 光谱表明 CDs 表面富含羧基,这在碱性条件下会大大增加电子传递阻力。可见,在酸性条件下 CDs 对 CdS 纳米晶 ECL 发射的促进作用更明显。在 pH 值为 6 时,复合物膜的 ECL 发射强度是 CdS 纳米晶膜的 19 倍。

图 11 给出了 pH 值为 6 时 CdS NCs@CDs 复合物膜(体积比为 2:3)在 ECL 检测液中扫描 10 圈的 ECL-时间图。可以看出,复合物膜能产生强且稳定的共反应剂 ECL,非常有望用于固态 ECL 生物传感器的设计。



Volumetric ratio of CDs to CdS NCs=2:3; In 0.05 mol·L⁻¹ K₂S₂O₈+0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH=6.0) under continuous cyclic potential scan for 10 cycles; Scan rate: 0.1 V·s⁻¹; Scan range: -1.35~0 V

图 11 CdS NCs@CDs 复合物膜连续循环伏安扫描 10 圈的 ECL-时间图

Fig.11 ECL-time diagram of 10 cycles of continuous cyclic voltammetry of the CdS NCs@CDs composite membrane

3 结 论

本文实验验证了热解柠檬酸法制备的 CDs 与表面无包裹剂的 CdS 纳米晶复合后能够增强 CdS 纳米晶的电致化学发光,增强倍数可达 19 倍。CDs 是优异的电子受体,其在电子注入时能束缚大量电子产生局域电场,从而促进近邻 CdS 纳米晶激发态的形成和弛豫,进而增强 CdS 纳米晶的 ECL。我们

提出的局域电场效应为电致化学发光纳米晶与 CDs 的复合提供了新思路。鉴于半导体纳米晶的多样性,可以预见各种基于 CDs 的、具有强 ECL 发射复合物的出现。

参考文献:

- [1] Shan Y, Wu H Y, Xiong S J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**:2017-2021
- [2] Wang H J, Yuan Y L, Zhuo Y, et al. *Anal. Chem.*, **2016**,**88**: 2258-2265
- [3] Wu Z, Hu J, Zeng T, et al. *Anal. Chem.*, **2017**,**89**:2039-2048
- [4] Huang Y Z, Li L, Zhang Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:32591-32598
- [5] Jiang D, Du X J, Liu Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:3093-3100
- [6] Tian L, Wang X R, Wu K X, et al. *Sens. Actuators B*, **2019**, **286**:266-271
- [7] Pang X H, Li J X, Zhao Y B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:19260-19267
- [8] Chen H M, Zhang H, Yuan R, et al. *Anal. Chem.*, **2017**,**89**: 2823-2829
- [9] Loo A H, Sofer Z, Boua D, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:1951-1957
- [10] Liu J H, Cao L, LeCroy G E, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:19439-19445
- [11] Zheng L Y, Chi Y W, Dong Y Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:4564-4565
- [12] Dong Y Q, Zhou N N, Lin X M, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**:5895-5899
- [13] Niu W J, Zhu R H, Cosnier S, et al. *Anal. Chem.*, **2015**,**87**: 11150-11156
- [14] Zhang P J, Xue Z J, Luo D, et al. *Anal. Chem.*, **2014**,**86**: 5620-5623
- [15] Li H T, He X D, Kang Z H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:4430-4434
- [16] FENG Chang(冯昌), DENG Xiao-Yan(邓晓燕), NI Xiao-Xiao(倪晓晓), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**31**(12):2349-2357
- [17] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**: 7756-7757
- [18] Yang F, LeCroy G E, Wang P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**:25604-25611
- [19] SANG Li-Xia(桑丽霞), LIN Jia(蒯佳), GE Hao(葛昊), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2017**,**33**(12):2454-2462
- [20] ZHANG Xiao-Zhe(张筱喆), ZHANG Wen-Jun(张文君),

- ZHANG Zu-Xing(张祖星), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(1):1-6
- [21]Martindale B C M, Hutton G A M, Caputo C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:6018-6025
- [22]Wang J, Shan Y, Zhao W W, et al. *Anal. Chem.*, **2011**,**83**:4004-4011
- [23]Gan Z X, Hao Y L, Shan Y. *ChemNanoMat*, **2016**,**2**:171-175
- [24]Aboulaich A, Billaud D, Abyan M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**:2561-2569
- [25]Mondal S, Yucknovsky A, Akulov K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**,**141**:15413-15422
- [26]Chen W, Lin Z J, Wang Z G, et al. *Solid State Commun.*, **1996**,**100**:101-104
- [27]Xu X Y, Bao Z J, Zhou G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:14118-14124
- [28]Yu P, Wen X M, Toh Y R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:25552-25557
- [29]Shan Y, Xu J J, Chen H Y. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:5079-5081
- [30]Yang G H, Wan X J, Liu Y J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:34744-34754
- [31]Xu H, Yang X P, Li G, et al. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**,**63**:6707-6714
- [32]Eda G, Lin Y Y, Mattevi C, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:505-509
- [33]Pileni M P. *Catalysis Today*, **2000**,**58**:151-166
- [34]Lv S Z, Li Y, Zhang K Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:38336-38343
- [35]Yang H, Holloway P H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:9705-9710
- [36]Hao Y L, Gan Z X, Zhu X B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**:2956-2962
- [37]Jie G F, Liu B, Miao J J. *Talanta*, **2007**,**71**:1476-1480
- [38]White H S, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,**104**:6891-6895
- [39]Wu S Y, Shan Y, Guo J H, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**,**8**:2719-2724
- [40]Zhou G, Hu Y Y, Long L Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2020**,**262**:118305
- [41]Wang X F, Xu J J, Chen H Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:17581-17585
- [42]Liu X, Jiang H, Lei J P, et al. *Anal. Chem.*, **2007**,**79**:8055-8060