

ZnO@SiO₂核壳量子点的制备及其荧光性能的研究

黄文艺 魏慧丹 史智鹏 白大伟 马蓝宇 李利军*

广西科技大学生物与化学工程学院, 广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西 柳州 545006

摘要 用一种操作简单、反应条件温和的方法制备了分散性好的超微小 ZnO@SiO₂核壳量子点透明溶液,利用透射电子显微镜(TEM)、紫外吸收光谱(UV)、荧光光谱(FL)、纳米粒度和 ZETA 电位分析仪等技术对所制备纳米粒子的粒径大小、吸收光谱、发光性质进行表征。结果表明,ZnO@SiO₂核壳量子点平均粒径在 3~5 nm,在紫外灯下发出黄绿色荧光,紫外最大吸收在 330 nm 左右,可以发射出 510 nm 的荧光。同时,系统地考察了 pH 值、温度、不同金属阳离子以及不同阴离子对量子点荧光强度的影响。实验结果表明:当 pH≤7 时,量子点荧光完全猝灭;当 pH>7 时,量子点荧光强度随着 pH 值的增加而增强,当 pH 为 9.0 时,荧光强度达到最大,然后随着 pH 值的升高荧光略有降低。量子点随着温度的升高荧光强度逐渐降低,当温度达到 50 ℃以上荧光完全猝灭。一价金属离子对量子点荧光强度基本没有影响,二价金属离子对量子点荧光削弱程度的大小顺序为 Fe²⁺>Mn²⁺>Cu²⁺>Pb²⁺>Co²⁺>Ba²⁺>Mg²⁺,三价金属离子对量子点荧光削弱程度的大小顺序为 Fe³⁺>Cr³⁺>Bi³⁺>Al³⁺。其中,Fe³⁺、Fe²⁺、Bi³⁺、Cr³⁺、Mn²⁺等金属离子对量子点的荧光有猝灭作用,PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻等离子对量子点荧光稍有增加作用,HCO₃⁻、CO₃²⁻、CH₃COO⁻、SO₃²⁻等阴离子对量子点的荧光有削弱甚至猝灭的作用,Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻等离子对量子点荧光几乎没有影响。

关键词 物理光学; 氧化锌; 荧光; 稳定性; 猝灭

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0816002

Preparation of ZnO@SiO₂ Core-Shell Quantum Dot and the Fluorescent Properties Research

Huang Wenyi Wei Huidan Shi Zhipeng Bai Dawei Ma Lanyu Li Lijun

Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou, Guangxi 545006, China

Abstract A simple, rapid and mild condition method for preparing ZnO@SiO₂ core-shell structures quantum dots is reported. Particle sizes, ultraviolet-visible (UV-vis) absorption and emission spectra are characterized using transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet spectrometry, fluorescence spectroscopy (FL), nanometer particle size analyzer and ZETA potentials techniques. The results show that ZnO@SiO₂ core-shell structures quantum dots with particles sizes from 3 to 5 nm, it could emit yellow green fluorescence under the excitation of UV-vis light. Its maximum absorption wavelength is 330 nm, whereas the maximum fluorescence emission wavelength is located at 510 nm. The pH, temperature, different metal cations and anion's influence on the fluorescence intensity of quantum dots are studied. The results show that when pH≤7, the fluorescence of quantum dots is quenched completely, however, when pH>7, the fluorescence of quantum dots is enhanced with the pH increases, fluorescence intensity reach maximum when pH is 9.0, and then gradually reduce with the increase of pH. Gradually with the increase of temperature fluorescence intensity is reduced, when the temperature is above 50 ℃ fluorescence quenching completely. A valence metal ions has no effect on quantum dot fluorescent intensity, divalent metal ions on the fluorescent weaken degree of order is Fe²⁺>Mn²⁺>Cu²⁺>Pb²⁺>Co²⁺>Ba²⁺>Mg²⁺, trivalent metal ions on the fluorescent weaken degree of order is Fe³⁺>Cr³⁺>Bi³⁺>Al³⁺. Metal ions, such as Fe³⁺、Fe²⁺、Bi³⁺、Cr³⁺、Mn²⁺, can make the fluorescence quenching; PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻ ion can make the fluorescence of quantum

收稿日期: 2015-03-02; 收到修改稿日期: 2015-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(31060219)、广西教育厅科研项目(2012LX261)、广西科技攻关计划项目(1348018-3)

作者简介: 黄文艺(1975—),男,博士,高级实验师,主要从事纳米材料方面的研究。E-mail: hwenyii@tom.com

dots slightly increased; HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 SO_3^{2-} anion can make the fluorescent weaken even quenching; Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ion has no effect on fluorescence almost.

Key words physical optics; zinc oxide; fluorescence; stability; quenching

OCIS codes 160.2540; 260.1560; 260.2510

1 引 言

氧化锌(ZnO)是一种II-VI族宽禁带半导体氧化物,纳米氧化锌由于其量子尺寸所具有的独特光电特性,在常温下具有3.37 eV的禁带宽度,激子结合能高达60 meV,使其成为半导体材料中极具发展前景的材料。相对其他量子点(QDs)而言,纳米氧化锌具有无毒的物理性质,基于纳米氧化锌量子点的研究迅速成为热点,量子点荧光的变化主要是由于荧光共振能量转移(FRET)^[1]、电子转移(ET)^[2]以及在量子点表面发生的一些其他相互作用力^[3],比如静电作用、氢键作用等,利用纳米氧化锌作为荧光标记的生物分析检测也迅速展开。目前,对氧化锌量子点荧光影响因素的研究主要关注于制备量子点的过程中不同条件的影响和荧光发射机理上量子点表面结构引起的影响。Yavarinia等^[4]研究发现纳米氧化锌的平均粒径随着制备过程中温度、搅拌速度、反应物浓度的增加而增大,而荧光发射峰则随着粒子粒径的增加产生红移现象。就氧化锌荧光发射的机理有文献报道氧化锌发射荧光是由于氧空位和氧缺陷的共同作用^[5],Morfa等^[6]实验发现随着缺陷的降低会使电子迁移率不断的升高,电子迁移率升高导致电子-空穴增多,使荧光降低。Jacobsson等^[7]则从热力学和动力学方面解释了粒径增大发射峰红移的现象和缺陷对氧化锌量子点荧光降低的原因。由于裸露的水溶性量子点的稳定性较差,其发光性能受环境的影响也较大,为了增加水溶性QDs的光化学稳定性和热稳定性,一般有三种方式包括有机配体、包裹无机壳层和在纳米粒子表面进行聚合^[8]。有文献报道对QDs表面进行修饰或包覆,制成核/壳型QDs纳米复合物^[9-10],Siddiquey等^[11]利用正硅酸乙酯(TEOS)包裹不同厚度的纳米粒子研究其光催化性能和光学性能,实验表明包覆一定厚度可使量子点稳定甚至在一定程度上增强了量子点的荧光,常用的包覆功能性基团有氨基、羧基、巯基等。目前利用硅烷偶联剂包裹二氧化硅壳层的最多^[12],Li等^[13]制备了ZnO QDs/SiO₂,通过300℃的焙烧发现纳米复合材料的荧光有108%的增强。虽然QDs外包覆二氧化硅层形成QDs@SiO₂核/壳结构后,不仅可以改善其水溶性,而且还能有效地钝化核内QDs的表面陷阱,在一定程度上提高量子点的稳定性。但是实验发现氧化锌量子点的荧光仍然受到各种因素的影响,如pH值、温度、不同金属阳离子以及不同阴离子等,对于这些因素是如何影响量子点荧光的研究还没有被报道过,系统研究这些因素对荧光的影响可以有效地为进一步探究量子点稳定性及扩大纳米材料光学性能的应用范围提供理论基础。因此,在本文中利用一种简单温和的方法制备了核壳结构的氧化锌核壳量子点,该方法条件要求低,以乙醇为溶剂,以聚乙二醇(PEG-200)为分散稳定剂,制备的纳米粒子颗粒较小且分散性好,粒子分布均匀,适合大规模的工业化生产。除此之外,本文制备的氧化锌量子点是澄清透明的液体,紫外屏蔽效果和透明性很好,具有应用前景。通过对氧化锌量子点的包覆研究其荧光性能,进一步研究了pH、温度以及各种离子对量子点荧光的影响,对量子点有削弱和猝灭作用的离子做了对比分析,并解释了削弱量子点荧光的原因。这将对氧化锌量子点在分析中的应用提供了很好的基础,也是研究量子点稳定性的基础。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

LS45分子荧光/磷光/发光分光光度计(美国PerkinElmer),场致发射透射电子显微镜JEM-2100(日本JEOL),Zetasizer Nano ZS90纳米粒度和ZETA电位分析仪(英国Malvern),UV-2102 PC紫外可见分光光度计(上海江仪仪器有限公司),DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市科华仪器设备有限公司)

二水合乙酸锌、氢氧化钠、浓氨水、氯化钠、无水乙醇、无水氯化钙、氯化镁、硝酸钾、硫酸钠、磷酸钠、氯化铵、碳酸钠、氯化铁、三氯化铁、氯化钡(广东汕头市西陇化工股份有限公司),聚乙二醇200、正硅酸乙酯(阿拉丁试剂有限公司),五水硫酸铜、硫酸铁铵、硫酸亚铁铵、硫酸锰、硝酸铝、硝酸铋、硫酸钴、乙酸铬、乙酸钠、硝酸铅、氯化钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、碳酸氢钠、亚硫酸钠(国药集团化学试剂有限公司)。

以上所有试剂规格为分析纯,且实验过程中所有水均用二次水。

2.2 ZnO@SiO₂核壳量子点的合成

2.2.1 ZnO 量子点的制备

纳米氧化锌的制备是以乙醇为溶剂,二水合醋酸锌和氢氧化钠为原料,以聚乙二醇(PEG-200)为分散剂,在温和的条件下制备了粒径小且分散性好的纳米氧化锌。具体操作步骤如下。

溶液的配制:称取 2.195 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 溶于 100 mL 无水乙醇,配置成 0.1 mol/L 的醋酸锌溶液,同样称取 0.4 g NaOH 溶于 100 mL 无水乙醇,配置成 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液。

纳米氧化锌的制备:将上述 100 mL Zn(CH₃COO)₂ 的乙醇溶液于 65 °C 水浴锅中搅拌溶解 20 min,同时 100 mL NaOH 的乙醇溶液于 50 °C 水浴锅中搅拌溶解 20 min,随后把 Zn(CH₃COO)₂ 乙醇溶液冷却至 50 °C 水浴锅,随之加入 5 ml 聚乙二醇 200(PEG 200),均匀搅拌 10 min,然后将 NaOH 溶液迅速加入 Zn(CH₃COO)₂ 乙醇溶液,于 50 °C 反应 10 min,得纳米 ZnO 溶液。

2.2.2 ZnO@SiO₂核壳量子点的制备

溶液的配制:移液管量取 200 μL 浓 NH₃·H₂O 到 100 mL CH₃CH₂OH 中稀释,超声混合均匀,置于容量瓶中保存待用。

纳米氧化锌核壳结构的制备:将上述纳米 ZnO 溶液冷却至 37 °C,搅拌中逐滴加入 8 ml 二次水,800 μL TEOS, 20 mL NH₄OH 稀释液,37 °C 搅拌反应 1 h,TEOS 水解过程中 pH 从 8.61 降低至 7.24,制得 ZnO@SiO₂核壳量子点。将纳米粒子于 4 °C 保存待用。

制得的 ZnO@SiO₂核壳量子点离心分离,用无水乙醇反复洗涤以除去未反应的离子,将洗涤后的产品取出,在温度为 110 °C 下烘干,最后进行表征。用场致发射透射电子显微镜、傅里叶红外光谱(FT-IR)及 X 射线衍射(XRD)表征其结构,用 LS45 分子荧光/磷光/发光分光光度计测量其荧光强度,用纳米粒度和 ZETA 电位分析仪表征其粒径分布,用紫外可见分光光度计测其紫外吸收。

3 ZnO@SiO₂核壳量子点的结果分析

ZnO@SiO₂核壳量子点在 330 nm 的紫外区有很宽的吸收,在 330 nm 激发光下,510 nm 处有很高的荧光发射峰。这种宽范围的荧光发射峰可能是由于表面缺陷的影响。氧化锌量子点的荧光图谱说明氧化锌量子点发射的是黄绿光。ZnO@SiO₂核壳量子点的粒子形态特征通过分析透射电镜图(TEM),图 1 为 TEM 显示了 ZnO@SiO₂核壳量子点的形态,可以看出他们是分散均匀的,粒径在 3~5 nm 范围内,且二氧化硅壳层很薄,表面修饰的氧化锌增加了其水溶性和生物兼容性。图 2 为所制备的 TEOS 包覆的 ZnO 量子点粉末样品的 X 射线衍射(XRD)图,其衍射峰已标出,在衍射角 $2\theta=32.01^\circ$ 、 36.14° 、 47.84° 、 56.89° 、 63.10° 、 68.19° 处都出现了氧化锌的衍射峰。如图 2 所示,合成氧化锌量子点样品的特征峰和 JCPDS 卡标准值基本一致,表明所合成的 ZnO 量子点为六方纤锌矿结构。从图 2 可以看出,其衍射峰较尖锐,特征峰明显,说明制备的 TEOS 包覆的 ZnO 量子点结晶良好。为了进一步研究 TEOS 分子与 ZnO 的表面相互作用,对 TEOS 包裹的 ZnO 量子点进行了红外表征,如图 3 所示。图中在 3473 cm^{-1} 左右的宽吸收峰是 O-H 的伸缩振动吸收峰,在 1604 cm^{-1} 和 1415 cm^{-1} 左右的吸收峰可归属为 N-H 弯曲振动吸收峰, 945 cm^{-1} 左右的峰和 1000 cm^{-1} 左右的峰分别为 C-N 和 Si-O 的伸缩

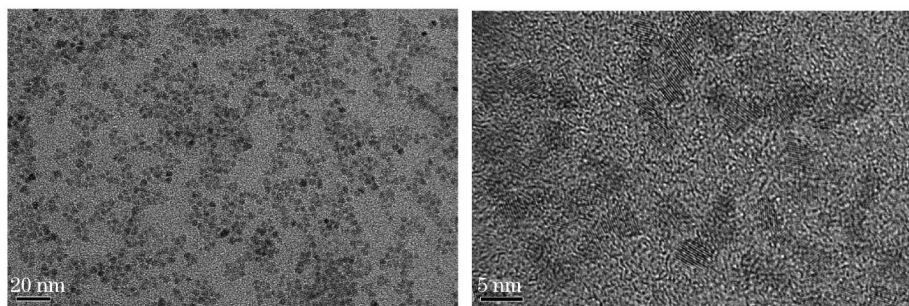


图 1 ZnO@SiO₂核壳量子点的 TEM 图

Fig.1 TEM of ZnO@ SiO₂ core-shell quantum dots

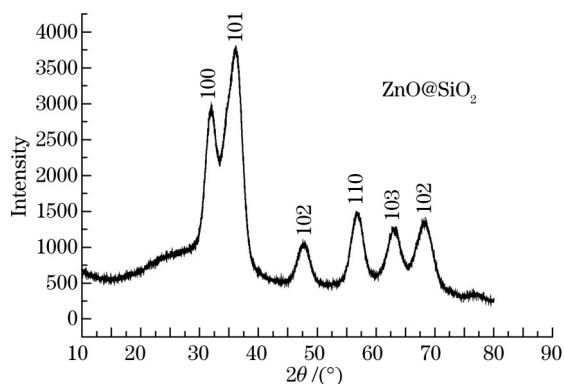


图2 ZnO@SiO₂核壳量子点的XRD图谱

Fig.2 XRD pattern of ZnO@SiO₂ core-shell quantum dot

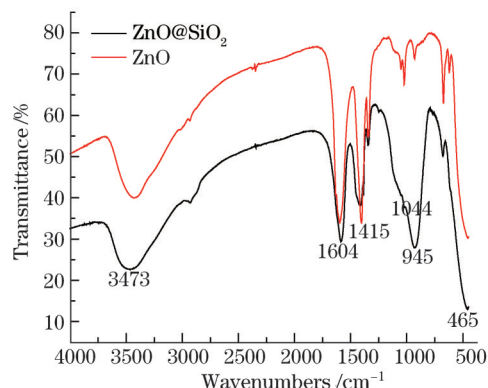


图3 ZnO和ZnO@SiO₂的红外光谱

Fig.3 FT-IR spectra of ZnO and ZnO@SiO₂

振动吸收峰。而在 465 cm⁻¹左右的强吸收峰为 Zn-O 的伸缩振动吸收峰,表明样品中含有大量的 Zn-O 键。从红外光谱数据进一步证实了 ZnO 量子点表面包覆上了 TEOS。ZnO@SiO₂核壳量子点的粒径由动态光散射和紫外分析,图 4(a)为 ZnO@SiO₂核壳量子点的紫外吸收光谱图,图中可看出量子点在 330 nm 左右有个宽的吸收峰,图 4(b)为 ZnO@SiO₂核壳量子点的动态光散射粒径分布图谱,很明显 ZnO@SiO₂核壳量子点的粒径分布在 3~5 nm 处。

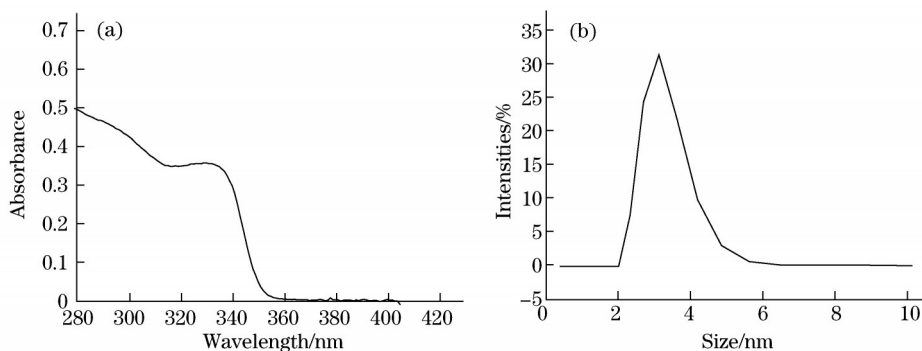


图4 ZnO@SiO₂核壳量子点的紫外吸收光谱图和动态光散射(DLS)分析图。(a)为紫外吸收光谱图;(b)为动态光散射分析图

Fig.4 Ultraviolet absorption spectrum and the dynamic light scattering (DLS) analysis diagram of ZnO@SiO₂ core-shell quantum dot.

(a) Ultraviolet absorption spectrum; (b) DLS analysis diagram

4 ZnO@SiO₂核壳量子点荧光稳定性的影响因素

4.1 不同 pH 值的溶剂对荧光的影响

有文献研究发现溶液的 pH 值对纳米粒子的荧光性能有很大的影响。Liu 等^[14]在不同 pH 下制备了纳米银团簇量子点,发现 pH 过低和过高都会减弱荧光的强度,酸性条件下会发生完整的质子化过程,减少了发射纳米团簇,使荧光降低。Wu 等^[15]利用量子点制备了一种高灵敏度、高选择性的光学葡萄糖纳米生物传感器,但是它只能在碱性生理 pH 条件下应用。Chen 等^[16]在通过制备 BSA-ZnO 量子点,利用二价铜离子可使量子点荧光猝灭建立检测铜离子的分析方法,同时实验结果表明酸性条件下荧光会降低。Yuna 等^[17]研究了 pH 对铜离子掺杂氧化锌量子点的荧光性能的影响,实验发现 pH 为 8.5 的时候为最佳值,pH 为 10 的时候荧光强度立刻降低。

前人研究发现不同的缓冲溶液对荧光的影响很小^[18],主要是不同的 pH 值对荧光的影响比较大,测定了酸性范围内的荧光,不管酸性程度如何荧光都完全猝灭,因此选用了 pH 范围在碱性范围内的 tris 缓冲溶液。为了考察不同 pH 值对 ZnO@SiO₂核壳量子点荧光的影响,分别配制 pH 为 7.0、7.6、8.0、8.5、9.0、9.5 6 个梯度的 tris 缓冲溶液,将上述制备好的纳米氧化锌的乙醇溶液分别用不同 pH 的缓冲溶液稀释 200 倍,混合均匀,在 330 nm 的激发波长下测其荧光强度。图 5 为不同 pH 缓冲溶剂所得荧光强度对比图。由图 5 可知,随着 pH 值的升高量子点的荧光强度逐渐增大,pH=9.0 时量子点的荧光最高,pH 超过 9.0 后,量子点的荧光强

度有所降低。ZnO 在 510 nm 附近的绿色发光带与它的本征缺陷有关,之前有观点认为引起 ZnO 绿色发光的缺陷是锌空位,而锌空位是一种受主缺陷,而氢是施主,氢原子可以通过 H-O 键而钝化锌空位,造成 pH 降低时荧光强度降低。作为一种 ZnO 生长环境中极难去除的元素,氢作为杂质进入 ZnO 中几乎是无法避免的,在半导体中人们早已发现氢是一种两性杂质,在氧化锌中始终是一种浅施主,它很可能是引起氧化锌荧光降低的原因。溶液的 pH >9 继续增加,OH⁻影响了粒子布朗运动,使颗粒之间的引力和斥力发生变化,从而颗粒之间团聚严重,粒径不均匀,荧光有微弱的降低,另外由于氧化锌是双性的,在强酸和强碱下都发生水解,因此 9.0 为最佳 pH 值。为了测定其他阴阳离子对荧光的影响,选用 pH=9.0 的缓冲溶剂。

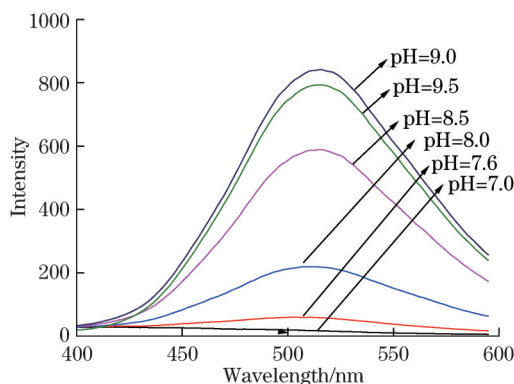


图 5 不同 pH 值 ZnO@SiO₂ 核壳量子点的荧光光谱图, ZnO@SiO₂ 浓度为 0.0025 mol/L

Fig.5 Fluorescence spectra of ZnO@SiO₂ core-shell quantum dots at different pH, the concentration of ZnO@SiO₂ is 0.0025 mol/L

4.2 温度对量子点荧光的影响

温度也会影响量子点的荧光强度。Kodama 等^[19]在研究氧化锌量子点的发光衰变机理时发现:随着温度的升高荧光衰变的越多,而且不仅荧光的衰变与温度有关,还与激发能量有关。Li 等^[20]经过热力学第三定律及杨氏模量的理论研究证明了量子点荧光受温度影响是由于高温热效应使得激发能量升高,电子吸收能量会以非辐射的形式回到基态,使荧光降低。为了考察不同的温度对核壳量子点荧光强度的影响,将制备的 ZnO@SiO₂ 溶液用 pH=9.0 的缓冲溶液稀释 20 倍,然后分别取 350 μL 到盛有 3 mL 缓冲溶剂的离心管中,置于 16 °C、20 °C、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 等不同温度的恒温槽中水浴 10 min,然后测量其荧光强度。如图 6 所示,随着温度的逐渐升高,量子点的荧光强度显著下降,当温度达 50 °C 时,量子点的荧光已完全猝灭。ZnO@SiO₂ 核壳量子点是发黄绿光的,根据文献[21]得知绿光的发射来源主要是各种缺陷,主要缺陷是氧空位,电子在导带、价带及缺陷能级之间跃迁,产生能量的吸收和释放,必然会发射出某种波长的荧光,温度升高使量子点体系的整体能量增加,电子吸收能量会以非辐射的形式回到基态,使荧光降低。

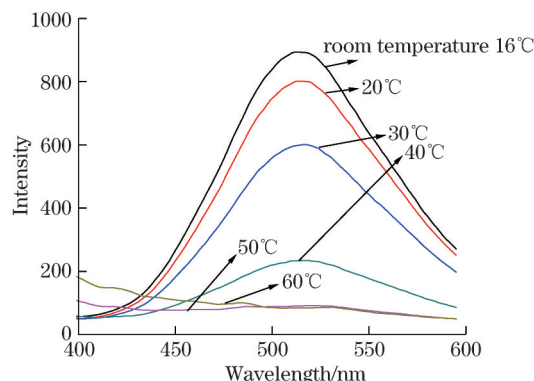


图 6 不同温度下 ZnO@SiO₂ 核壳量子点的荧光光谱图, ZnO@SiO₂ 物质的量浓度 s 为 0.0025 mol/L

Fig.6 Fluorescence spectra of ZnO@SiO₂ core-shell quantum dots at different temperatures, the mole concentration of ZnO@SiO₂ is 0.0025 mol/L

4.3 不同阳离子对量子点荧光的影响

不同价态的金属离子对量子点的荧光强度有不同程度的影响。Hines 等^[22]研究了量子点表面化学,从三

个方面说明了影响量子点表面状态的因素,量子点表面状态的改变会引起量子点复合动力学的变化,电子和空穴的之间的作用也是在量子点表面,改变量子点的表面状态会改变量子点的荧光。金属离子可以透过量子点的壳层结构直接进入量子点核结构,分散在量子点表面,接受电子,导致电子-空穴增多,缺陷增加使荧光降低。Yang等^[23]利用Ag⁺对ZnO/CdS@SiO₂核壳量子点荧光的猝灭作用,成功用于检测银离子,实验同时发现Cu²⁺对ZnO/CdS@SiO₂核壳纳米结构的荧光有一定的猝灭。利用过渡金属离子对量子点荧光的猝灭作用,Zhang等^[24]制备了传感器用来检测Pb²⁺,Azizian等^[25]制备了银掺杂氧化锌的水溶液可增加Cu²⁺的吸收,Sharma等^[26]制备了亚胺链接的纳米氧化锌,用来特异性检测Al³⁺和Co²⁺。

为了系统考查不同价态、不同金属阳离子对量子点荧光的影响以及不同离子对荧光猝灭的程度,选定pH=9.0的缓冲溶剂作为稀释量子点的溶剂,考查不同阳离子对量子点荧光的影响,分别配制摩尔浓度为0.01 mol/L的Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Pb²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Bi³⁺、Cr³⁺的一系列水溶液,配制2.5 μmol/L的ZnO@SiO₂水溶液,分别取3.9 mL样品于一系列4 mL离心管中,分别加入Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Pb²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Bi³⁺、Cr³⁺溶液100 μL,振荡均匀,静置20 min测其荧光,如图7所示。由图7(a)可知,Na⁺、K⁺一价金属阳离子对荧光强度没有明显的影响,而铵根离子对荧光强度有一定的增强作用。这可能由于铵根离子的水解电离作用使溶液pH值有微弱的变化引起的。由图7(b)可知,Ca²⁺离子对荧光强度没有明显的影响,而Mg²⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Pb²⁺等二价金属离子对荧光有不同程度的影响。其中,Fe²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺对量子点荧光有直接猝灭作用,且Fe²⁺的猝灭程度要略高于Mn²⁺,其次是Cu²⁺。而Pb²⁺离子显著地降低了量子点的荧光强度。Mg²⁺、Ba²⁺、Co²⁺对量子点荧光强度有一定的影响,且荧光削弱的程度基本一致。由图7(c)可知,三价金属离子对量子点荧光的削弱程度为Fe³⁺ > Cr³⁺ > Bi³⁺ > Al³⁺。

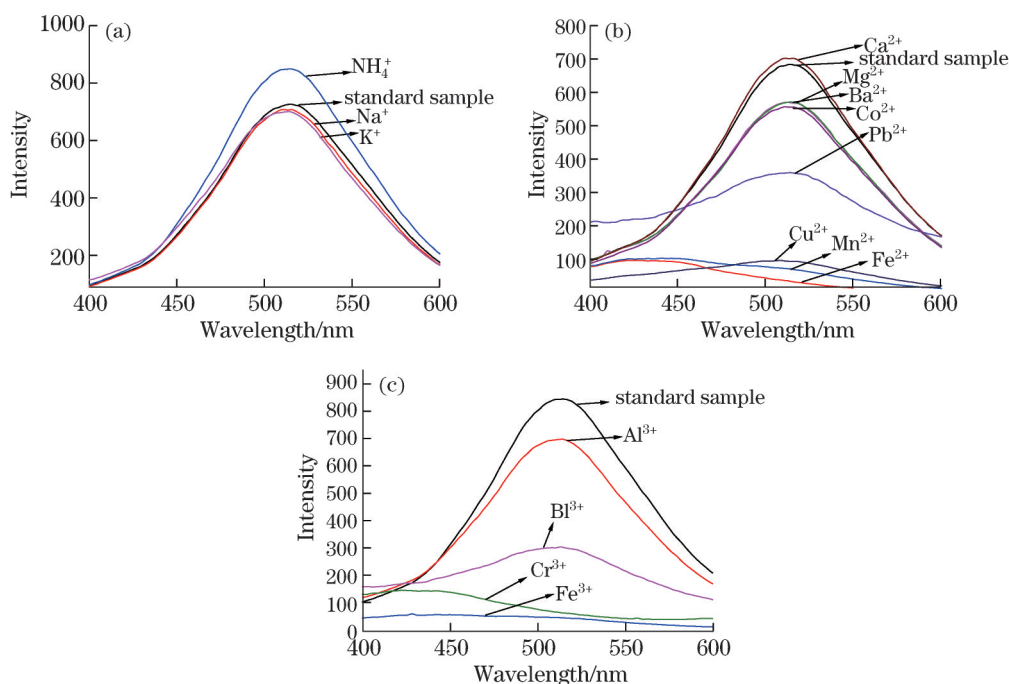


图7 不同阳离子对量子点荧光的影响光谱图。(a)为一价阳离子;(b)为二价阳离子;
(c)为三价阳离子;所有离子浓度为0.25 μmol/L

Fig.7 Fluorescent spectra of different cations of quantum dot. (a) Monovalent cations; (b) the bivalent cation;
(c) trivalent cations, all the ion concentration is 0.25 μmol/L

氧化锌量子点发射荧光现象主要是由于价带中的电子受激向导带跃迁,产生电子空穴对,当处于高能态的电子向下跃迁时,将同空穴复合,或通过缺陷能级与空穴间接复合,向外以光子形式释放出能量而产生的。其中通过表面缺陷态间接复合而发光是电子空穴对复合的一种主要形式,一般认为绿光发射来源于各种缺陷,电子在导带、价带及缺陷能级之间跃迁,必然会产生能量的吸收和释放,发射出荧光。当氧化锌量子点表面的载流子密度增加,氧化锌中的受激电子通过无辐射跃迁至金属离子的最低未占轨道中,导致电

子从能级跃迁回价带的几率减少,荧光强度降低。由于金属活泼性不同、最外层失电子的能力不同,释放吸收电子的能力不同,尤其是 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等变价的过度金属离子,如 Fe^{3+} ,QDs表面吸附的 Fe^{2+} 或其络合物可以从价带上捕获空穴形成 Fe^{3+} ,同时 Fe^{3+} 又能从导带上捕获光生电子生成 Fe^{2+} ,从而有效地减少QDs光生电子和空穴的复合,导致QDs的荧光显著猝灭。QDs受光激发后在导带中形成光生电子,在价带中形成空穴,这种电子-空穴对具有很强的氧化和还原活性。 Cu^{2+} 可以结合到量子点的表面,直接从光激发的量子点的导带捕获电子,还原为铜原子,从而导致量子点电荷转移而使荧光猝灭^[27]。 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 等这些活泼性金属离子可能由于电子未填满的过渡金属离子易捕获光生电子,导致其与空穴复合的机会减少,使QDs的荧光出现不同程度的猝灭。而 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等这些相对过渡金属不够活泼的稳定的离子形态,在对氧化锌量子点的表面光电子没有很强的作用,浓度低时对量子点的荧光几乎没有影响。

4.4 不同阴离子对量子点荧光的影响

为了考查不同阴离子对量子点荧光的影响,选定 $\text{pH}=9.0$ 的缓冲溶剂作为稀释量子点的溶剂,分别配制物质的量浓度为 0.01 mol/L 的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 各个离子的水溶液,配制 $2.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的 ZnO@SiO_2 水溶液,分别取 3.9 mL 样品于一系列 4 mL 离心管中,分别加入 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 溶液 $100\text{ }\mu\text{L}$,振荡均匀,静置 20 min 测其荧光,如图8所示。图8(a)得知,稳定的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 对量子点的荧光没有大的影响,而不稳定的亚硫酸根离子对荧光可直接猝灭。图8(b)知,部分水解强度大的阴离子 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 可能由于水解作用使溶液 pH 比原始溶液略有升高而对荧光有微弱的增强作用。而 HCO_3^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 水解电离后的结果与原始溶液 pH 相比有所降低。就离子水解电离这方面各种离子对荧光的作用与上述 pH 值对荧光的影响是一致的。除了电子空穴的直接复合与通过表面缺陷态间接复合以外,另一种电子与空穴复合的方式为杂质能级复合,氢杂质在 p 型半导体中以 H^+ 存在,是一种施主,而在 n 型半导体中以 H^- 存在,也就是说 H 的作用总是抵消纳米材料中原有的导电类型,降低电子空穴的复合几率。归根结底这些可水解电离的离子对量子点荧光的增敏或猝灭作用都源于 H^+ 对量子点表面态的作用, H^+ 与量子点表面产生强烈的相互作用,使荧光有所降低或升高。

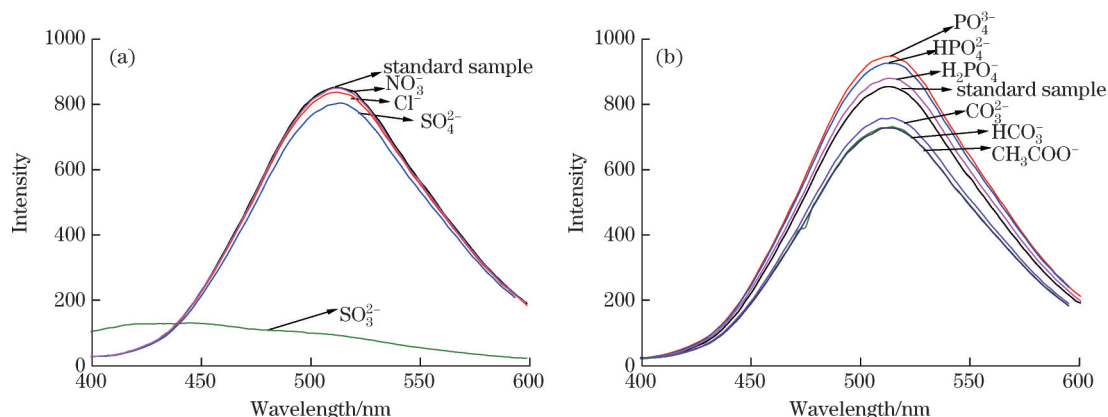


图8 不同阴离子对量子点荧光的影响光谱。(a)为不发生电离和水解作用的;(b)为易发生电离水解的,所有离子浓度为 $0.25\text{ }\mu\text{mol/L}$

Fig.8 Fluorescent spectra of different anions of quantum dot. (a) Not ionization and hydrolysis; (b) easy ionizes and hydrolysis; all the ion concentration is $0.25\text{ }\mu\text{mol/L}$

5 结 论

利用一种操作简单,反应迅速的方法制备了粒径小且分散均匀的纳米氧化锌核壳结构量子点,并且深入地研究了氧化锌量子点的荧光影响因素,实验发现碱性条件下随 pH 值的升高荧光会增强, $\text{pH}=9.0$ 时荧光强度达到最大,然后随着 pH 值的升高荧光逐渐降低;随着温度的升高荧光不同程度的降低; Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 等金属离子和 SO_3^{2-} 阴离子对量子点的荧光有削弱甚至猝灭的作用,而 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子对量子点荧光几乎没有影响, PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等离子对荧光有不同程度的增强作用。 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 等离子对荧光有不同程度的削弱作用。由此利用他们的荧光猝灭作用可以对这些离

子进行定量分析检测,但更重要的价值是制备更加稳定的氧化锌量子点,从而扩大其光学应用范围。

参 考 文 献

- 1 Jeon S M, Yoo S I, Kim K S, *et al.*. Controlled fluorescence resonance energy transfer between ZnO nanoparticles and fluorophores in layer-by-layer assemblies[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(10): 6819–6824.
- 2 Zhao D, Song H J, Hao L Y, *et al.*. Luminescent ZnO quantum dots for sensitive and selective detection of dopamine[J]. *Talanta*, 2013, 107: 133–139.
- 3 Wu Y L, Tok A I Y, Boey F Y C, *et al.*. Surface modification of ZnO nanocrystals[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(12): 5473–5479.
- 4 Yavarinia N, Alveroglu E, Celebioglu N, *et al.*. Effects of temperature, stirring velocity and reactant concentration on the size and the optical properties of ZnO nanoparticles[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 135: 170–177.
- 5 Anshuman S, Navendu G. Probing the dominance of interstitial oxygen defects in ZnO nanoparticles through structural and optical characterizations[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 14569–14578.
- 6 Anthony J M, Nicholas K, Matthias K, *et al.*. Effect of defects on the behavior of ZnO nanoparticle FETs[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(16): 8312–8315.
- 7 Jacobsson T J, Edvinsson T. Absorption and fluorescence spectroscopy of growing ZnO quantum dots: Size and band gap correlation and evidence of mobile trap states[J]. *Inorganic chemistry*, 2011, 50 (19): 9578–9586.
- 8 Xiong H M, Wang Z D, Xia Y Y. Polymerization initiated by inherent free radicals on nanoparticle surfaces: A simple method of obtaining ultrastable (ZnO) polymer core-shell nanoparticles with strong blue fluorescence[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 748–751.
- 9 Mikrajuddin A, Shinji S, Kikuo O. Synthesis of ZnO/SiO₂ nanocomposites emitting specific luminescence colors[J]. *Optical Materials*, 2004, 26(1): 95–100.
- 10 Nicolay A, Lanzutti A, Poelman M, *et al.*. Elaboration and characterization of a multifunctional silane/ZnO hybrid nanocomposite coating[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 379–388.
- 11 Iqbal A S, Takeshi F, Masahide S, *et al.*. Sonochemical synthesis, photocatalytic activity and optical properties of silica coated ZnO nanoparticles[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(4): 750–755.
- 12 Shrabani P, Ashok B, Durga B. Ordered dispersion of ZnO quantum dots in SiO₂ matrix and its strong emission properties[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 353(1): 30–38.
- 13 Li Y Q, Yang Y, Sun C Q, *et al.*. Significant enhancements in the fluorescence and phosphorescence of ZnO quantum dots/SiO₂ nanocomposites by calcination[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(44): 17397–17401.
- 14 Liu Y F, Wang G Q, Zhao J B, *et al.*. Synthesis of chiral silver nanoclusters capped with small molecules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 426: 12–17.
- 15 Wu W, Zhou T, Aiello M, *et al.*. Construction of optical glucose nanobiosensor with high sensitivity and selectivity at physiological pH on the basis of organic-inorganic hybrid microgels[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(12): 2603–2610.
- 16 Chen Z, Wu D. Monodisperse BSA-conjugated zinc oxide nanoparticles based fluorescence sensors for Cu²⁺ ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192: 83–91.
- 17 Yuan H, Xu M, Huang Q Z. Effects of pH of the precursor sol on structural and optical properties of Cu-doped ZnO thin films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 616: 401–407.
- 18 Qu J Y, Zhu Z Y, Wu C D, *et al.*. Preparation of ZnS: Ni/ZnS quantum dots with core/shell structure and application for detecting cefoperazone-sulbactam[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 121: 350–354.
- 19 Kanako K, Takashi U. Variations in decay rate of green photoluminescence in ZnO under above- and below-band-gap excitation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(41): 23977–23985.
- 20 Li J W, Ma S Z, Liu X J, *et al.*. ZnO meso-mechano-thermo physical chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(5): 2833–2852.
- 21 Rodnyi P A, Khodyuk I V. Optical and luminescence properties of zinc oxide (review)[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2011, 111(5): 776–785.
- 22 Douglas A H, Prashant V K. Recent advances in quantum dot surface chemistry[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6 (5): 3041–3057.
- 23 Yang C X, Sun X Y, Liu B. Visual and trap emission spectrometric detections of Ag (I) ion with mesoporous ZnO/CdS@SiO₂ core/shell nanocomposites[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 746: 90–97.

- 24 Zhang B T, Lu L L, Hu Q C, *et al.*. ZnO nanoflower-based photoelectrochemical DNzyme sensor for the detection of Pb^{2+} [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 56: 243–249.
- 25 Saeid A, Mahsa B. Enhanced adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution by Ag doped nano-structured ZnO[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 196: 198–203.
- 26 Hemant S, Karan N, Narinder S, *et al.*. Imine linked chemosensors coupled with ZnO: Fluorescent and chromogenic detection of Al^{3+} [J]. *Materials Letters*, 2012, 84: 104–106.
- 27 Šimšiková M, Čechal J, Zorkovská A, *et al.*. Preparation of CuO/ZnO nanocomposite and its application as a cysteine/homocysteine colorimetric and fluorescence detector[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 123: 951–958.

栏目编辑: 张浩佳