第 16 卷 第 5 期 物 理 化 学 学 报 Vol. 16, No. 5
2000 年 5 月 ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA May, 2000

CdS 纳米粒子的表面修饰及其对光学性质的影响*

张 宇 付德刚[1] 蔡建东 朱春霞 刘举正 陆祖宏[1]
(东南大学化学化工系,[1]国家分子与生物分子电子学实验室,南京 210096)

摘要 用反胶束法合成了用表面活性剂分子磺基琥珀酸双 -2- 乙基已酯钠盐 (AOT) 进行表面修饰的 CdS 纳米粒子 (记为 CdS/AOT- SO_3^-), 研究了这种纳米粒子在正庚烷 (heptane) 和吡啶 (Py) 溶剂中的荧光及光解行为. 发现其在正庚烷中荧光很强, 而 Py 却强烈地猝灭 CdS 纳米粒子的荧光,用电荷转移猝灭机制进行了解释. 这种解释为 CdS 纳米粒子在 Py 中光解实验进一步证实.

关键词: CdS 纳米粒子, 表面修饰, 荧光猝灭, 光解
学科代码: B030505

对纳米粒子的表面修饰不仅可以获得稳定、单分散和具有良好分散性的纳米粒子,而且可以通过表面修饰分子与粒子表面的相互作用来控制其光化学及光物理过程[1].

在大块晶体中载流子被体相材料中的缺陷态或杂质离子俘获, 在纳米粒子中这些缺陷态很可能位于纳米粒子表面上. 因而在这些微晶中, 表面受陷载流子不但受到晶体连续性作用, 而且也受到稳定剂、溶剂或溶质分子(离子)的作用. 对于具有一定粒子尺寸分布的样品,可以改变微粒表面的化学环境而改变其光谱吸收位置及荧光产率[2]. 对发射微弱红光的 CdS, 表面包覆 $Cd(OH)_2$ 将会在吸收光谱的起峰位置处产生强的荧光光谱[3]. 用少量烷基胺处理 CdS 或 Cd_3As_2 胶体导致荧光强烈增强并且发生蓝移现象,但是高浓度的烷基胺却使荧光猝灭[1]. 脂肪硫醇亦具有相同的作用[1,2]. 芳香性硫酚修饰对 CdS 纳米粒子的荧光具有强烈的猝灭作用[2,4].

本文用反胶束法以表面活性剂分子磺基琥珀酸双 -2- 乙基已酯钠盐 (AOT) 进行表面修饰合成 CdS 纳米粒子, 并且研究了这种纳米粒子在正庚烷和吡啶溶剂中的荧光及光解行为. 发现其在正庚烷中荧光很强, 而 Py 却强烈地猝灭 CdS 纳米粒子的荧光, 且用电荷转移猝灭机制对之进行了解释. 这种解释被 CdS 纳米粒子在 Py 中的光解实验进一步证实.

半导体纳米粒子与有机分子界面的光致电荷转移过程是当前光化学和材料科学研究的一个活跃领域[5,6]. CdS 纳米粒子和亚甲蓝(MB)[5],与甲基紫精(MV^{2+})[6],酞菁铜[7]之间的复合体系的光致电荷转移机制已有文献报导. 这些复合纳米粒子体系的研究在光催化、太阳能转化及光信息记忆等领域具有重要意义.

1 实验部分

1999-09-13 收到初稿,1999-11-15 收到修改稿. 联系人: 付德刚. *国家自然科学基金资助项目 (59582005)

1.1 试剂和仪器

AOT，LR，上海试剂二厂；标准氮气；实验用水为无氧水；其他所用药品均为分析纯，其中正庚烷用 3A 分子筛干燥，吡啶按文献[8]干燥处理；GL 20A 全自动高速冷冻离心机（最高转速 20 000 $r \cdot min^{-1}$），湘西仪器仪表总厂科学仪器厂．

1.2 表面化学修饰的 CdS 纳米粒子合成

用文献[9]的方法在 AOT 反胶束（溶剂为正庚烷，$w(H_2O)/(AOT)=8$，$x=[Cd^{2+}]/[S^{2-}]=1.5$）中合成表面富 Cd^{2+} 的 CdS 纳米粒子溶胶（记为溶胶 **a**）．该溶胶经陈化过夜后，置于 −40 ℃冰箱中冷冻干燥（反胶束水核中的水相成分在低温下以冰的形式析出，过滤即可除去），最后用3A 分子筛充分干燥（记为溶胶 **b**）．取 50 mL 溶胶 **b**，用少量 DMF 破乳，得黄色沉淀，用离心的方法收集，并用少量乙醇洗涤后，用 50 mL Py 再分散又得到黄色稳定的透明的溶胶（记为溶胶 **c**）．

1.3 仪器

JEM-2000Ex 透射电子显微镜（TEM）；岛津 UV-2201 紫外 - 可见分光光度计；RF-5000 型荧光光谱仪．

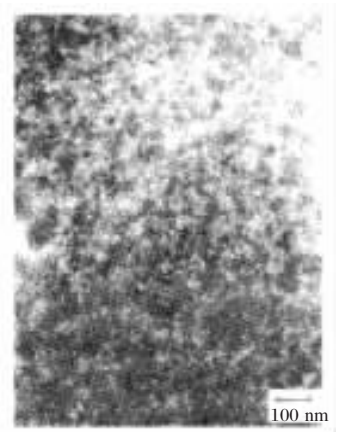

图 1　CdS 纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 1　TEM film of CdS nanoparticle

2 结果与讨论

图 1 是溶胶 **c** 的 TEM 图象．由图可见，所得 CdS 纳米粒子呈球型，粒径 5 nm 左右，尺寸分布均匀．根据电子衍射图的衍射环半径计算对应的晶面间距分别为 0.320、0.199 和 0.169 nm，与标准 ASTM 卡片值比较可知所得 CdS 纳米粒子为面心立方结构的微晶，对应的三个晶面分别是(111)、(220)和(311)．

反胶束法合成 CdS 纳米粒子是在 N_2 保护下将 Na_2S 微乳液不断滴入 $CdCl_2$ 微乳液中．图 2 是此过程中吸收光谱和荧光光谱的变化情况．由图可见，随着 Na_2S 微乳的不断滴入，CdS 粒子不断长大，吸收光谱和荧光光谱均发生明显的红移，表现出明显的量子尺寸效应．图 2(b)中，荧光的不断变弱是由于激发光始终定为 340 nm，逐渐与发射光不匹配．

图 3 是溶胶 **a**，溶胶 **b** 和溶胶 **c** 的发射光谱．由图可见，溶胶 **b**、**c** 相对于溶胶 **a** 分别发生了明显的荧光增强和荧光猝灭的现象．反胶束法合成 CdS 纳米粒子，其粒子是在作为“微型反应器”的反胶束水核中成核并逐渐长大的，并且受到反胶束大小的限制，而使粒子尺寸得到有效的控制．得到的 CdS 纳米粒子是被表面活性剂分子 AOT 所包覆的，使得溶胶 **a** 有很好的稳定性．但是粒子周围和表面活性剂的活性端吸附有较多的水分子，这影响了其发光强度，因为水是有效的荧光猝灭剂[10]．溶胶 **b** 是经过干燥除水处理的，其荧光明显增强．另外，干燥除水处理不仅除去了大部分水，还使得水核中的一些杂质和粒子表面的吸附物随水一起析出，从而使粒子更有效地被 AOT 所修饰，这些都对 CdS 纳米粒子的发光有利．

通常 CdS 纳米粒子有很强的光发射，主要有两类发射带：一是与吸收带边相一致的带 - 带跃迁，二是被表面态捕获后，大于 500 nm 的表面态发射．其中表面态发光与纳米粒子的生长环境有关，受周围介质的强烈影响．对于溶胶 **a**、**b**、**c**，CdS 纳米粒子的发射峰均为 524.8 nm，

并且在 473 nm 左右有一肩峰．前者为纳米粒子的表面态发光；后者为带边发光，与 CdS 纳米粒子的吸收带边(470 nm)相一致(见图 3A)．图 3B 是溶胶 **a**、**b**、**c** 的吸收光谱，表明三种溶胶中 CdS 纳米粒子的尺寸基本一致．这与文献 [2] 中所报导的表面修饰剂的改变对 CdS 纳米粒子的吸收光谱的影响很小的结果相一致．对于溶胶 **c**，其粒径没有变化，但是表面修饰层发生了变化，因为 Py 不仅是作为溶剂，它还是一种与 CdS 纳米粒子表面富集的 Cd^{2+} 有较强配位作用的修饰剂．将沉淀出来的 CdS/AOT 用 Py 溶解后，实际上发生了如图 4 所示的表面替换反应[10]．表面修饰剂的改变强烈地猝灭 CdS 纳米粒子的荧光，猝灭率达 82% 左右．

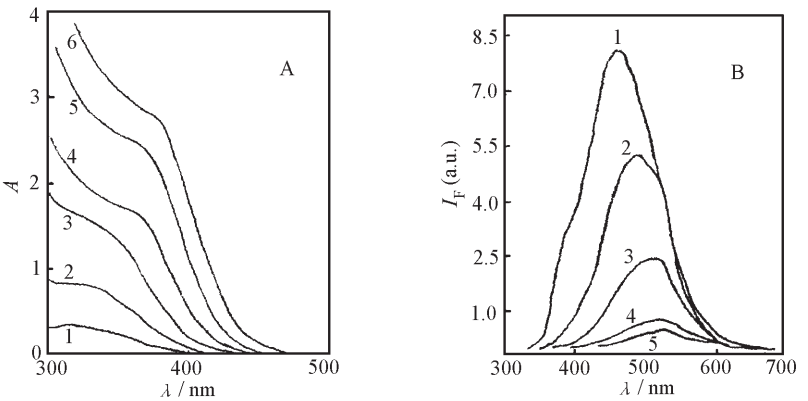

图 2　纳米粒子合成过程中吸收光谱(A)与荧光光谱(B)的变化

Fig. 2　The change of absorption spectra(A) and fluorescence spectra(B) in the synthesis of CdS nanoparticle

The volume percentages of dropped Na_2S microemulsion into $CdCl_2$ microemulsion are as follows: 1)3%, 2)10%, 3)30%, 4)40%, 5)70%, 6)100%

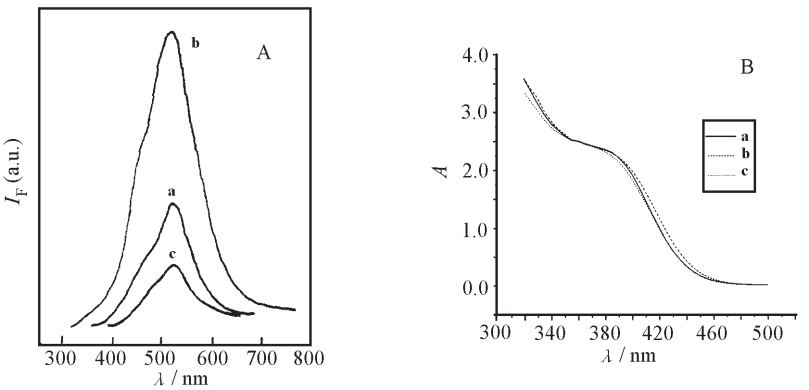

图 3　溶胶 a、b 和 c 的荧光光谱(A)和吸收光谱(B)

Fig. 3　Fluorescence(A) and absorption(B) spectra of CdS colloids

a)CdS/AOT in heptane; b)dried a in heptane; c)CdS/Py/AOT in pyridine

猝灭机制可以通过能量转移、电荷转移，也可以通过表面吸附分子对纳米 CdS 表面态能级的修饰改变整个体系的发光．对于 CdS 纳米粒子，其发射光谱与 Py 分子的吸收光谱交叠很少，因而可以忽略能量转移机制．另外，CdS 纳米粒子表面的 AOT 被 Py 分子取代后，若表面态

能级发生改变，则发射峰应蓝移或红移，而与图 3A 中发射峰均不变化不相符．文献[11]报导了 CdS/Py/AOT-SO_3^- 纳米粒子的 XPS 谱，指出 Py 中的氮原子与粒子表面 Cd^{2+}发生配位作用而使氮原子发生较大的化学位移（由 398 eV 到 403.6 eV），从而说明氮原子到镉原子有较大的电子转移，使得修饰在粒子表面上的 Py 分子具有一定的正电性．另外，有关研究荧光猝灭的文献已报导了吡啶阳离子有较强的接受电子的能力[12]．这种特性使得修饰在粒子表面的 Py 可以直接从光激发的粒子的导带或表面态捕获电子，从而导致粒子荧光的电荷转移猝灭．其电子转移过程如图 5 所示．

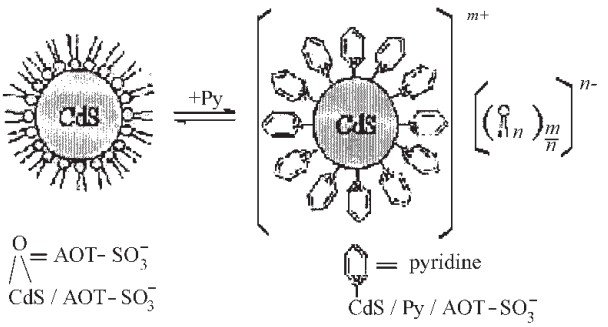

图 4　CdS 纳米粒子表面替换反应过程

Fig. 4　The exchange-reaction process on the surface of the CdS nanoparticle

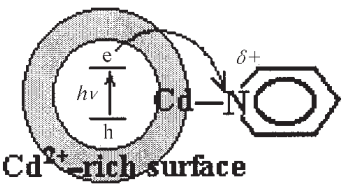

图 5　CdS 纳米粒子的电荷转移猝灭过程

Fig. 5　The process of charge-transfer quenching in the CdS nanoparticle

为了进一步证实上述电荷转移猝灭机制，对溶胶 **b** 和溶胶 **c** 同时进行光解实验，并用吸收光谱跟踪检测，结果如图 6 所示．由图可见，CdS/AOT-SO_3^- 在正庚烷中对紫外光的稳定性较好，而在 Py 溶液中，由于发生了表面替换反应，而使得 CdS 纳米粒子在光照下迅速光解，表现在吸收边的逐渐蓝移和吸收强度逐渐变小．CdS/AOT-SO_3^- 纳米粒子之所以在 Py 中光解更加迅速，正是由于 Py 对 CdS 粒子修饰后，光生电子不断地转移到 Py 分子中，从而导致粒子中 S^{2-}的氧化．值得注意的是，光解到一定程度，在吸收光谱上出现了明显的激子吸收峰（图 6(B) 中曲线 5）．这是因为对于纳米粒子，由于表面效应而具有较高的表面空穴浓度；同时由于小尺寸效应，电子运动的平均自由程短，空穴约束电子形成激子的几率比常规材料高得多．而且颗粒尺寸越小，形成激子的几率越大，激子浓度越高．当 CdS 纳米粒子由于光解而变小到一定程度时，便出现强的激子吸收峰．

表面修饰层的改变强烈影响 CdS 纳米粒子的发光性质，但对吸收光谱却没有影响（图 3）．这一现象可由介电限域效应解释[13]．Takagahara 等人采用有效质量近似法把不同介质中的超微粒系统的能量以有效里德堡能量为单位近似表述为

$$E_g = E_g' + \frac{\pi^2\alpha_B^2}{R^2} - \frac{3.572\ \alpha_B}{R} - \frac{0.248\ \varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \Delta E$$

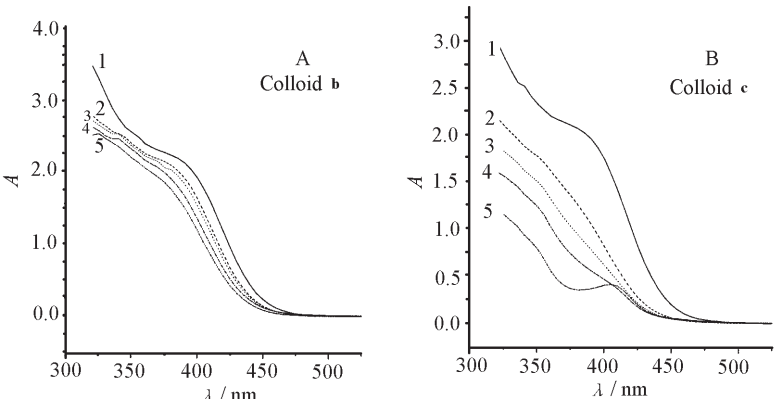

图 6　溶胶 b (A)和 c (B)在不同光照时间下的吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectra of CdS colloids b (A) and c (B) under illumination at different times

1)0 min; 2)20 min; 3)40 min; 4)60 min; 5)100 min;

(**b**, dried CdS/AOT in heptane; **c**, CdS/Py/AOT in pyridine)

其中 R 为粒子半径; α_B 为体相材料的激子波尔半径; E_g' 为体相材料的吸收带隙; ε_1、ε_2 分别为超微粒和介质的介电常数; 第二项为导致蓝移的电子 - 空穴空间限域能; 第三项为导致红移的电子 - 空穴库仑作用能; 第四项为考虑介电限域效应后的表面活化能; 第五项为能量修正项. 可见吸收光谱是红移或蓝移,应视公式中哪一项起主要作用决定. 对超微粒子表面进行化学修饰后,如果 ε_1、ε_2 相差较大,便产生明显的介电限域效应,屏蔽效应减弱,从而使上述式中的第四项成为主要影响因素. 例如, 对于 PbS 其介电常数为 130, 则其纳米粒子的吸收光谱受表面修饰分子影响很大[14]. 但对 CdS 纳米粒子,介电常数只有 5.7,虽然 Py(ε = 12.7)介电常数大于 AOT 的介电常数[15], 但对 E_g 的贡献仍然很小. 所以 CdS 纳米粒子的吸收光谱对表面包覆层并不敏感.

3　结论

(1)用电荷转移机制解释了 CdS 纳米粒子的荧光猝灭现象,是由于在光激发下表面修饰配体 Py 能够从 CdS 纳米粒子的导带或价带直接捕获电子的结果.

(2)不同的表面修饰剂(AOT-SO_3^-和 Py)对 CdS 纳米粒子的吸收光谱影响很小,并用介电限域效应进行了解释.

参　考　文　献

1　Dannhauser T, O'Neil M, Johansson K, *et al. J. Phys. Chem.*, **1986, 90:** 6074

2　Resch U, Eychmiiller A, Haase M, *et al. Langmuir,* **1992, 8:** 2215

3　Spanhel L, Haase M, Weller H, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **1987, 109:** 5646

4 Robin R, Chandler, Coffer L. *J. Phys. Chem.,* **1993, 97:** 9767
5 Regan B O′, Gratzel M. *Nature,* **1991, 353:** 373
6 Patrick B, Kamat P V. *J. Phys. Chem.,* **1992, 96:** 1423
7 Wang Baohui, Wang Dejun, Cao Yunwei, *et al. Acta Physico-Chimica Sinica,* **1996, 12**(2): 177
[王宝辉,王德军,曹云伟,等. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996, 12**(2): 177]
8 Duan Changqiang. Handbook of Modern Chemical Reagents, Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 844p
[段长强. 现代化学试剂手册, 北京:化学工业出版社, 1988. 844p]
9 Steigerwald M L, Alivisatos A P, Gison J M, *et al. J. Am. Chem. Soc.,* **1988, 110:** 3046
10 Spanhel L, Anderson M A. *J. Am. Chem. Soc.,* **1990, 112:** 2278
11 Fu Degang, Li Ming, Wang Xin, *et al. Supramolecular Science,* **1998, 5:** 495
12 Chen Guozhen. Fluorescence Analysis, Beijing: Science Press, 1990. 122p
[陈国珍. 荧光分析法,北京:科学出版社, 1990. 122p]
13 Takagahara T. *Phys. Rev., B,* **1993, 47:** 4569
14 Wang Y, Suna A, Mahler W, *et al. J. Chem. Phys.,* **1987, 87:** 7315
15 Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 71th Ed. Plorida: CRC Press. 1990-1991. 8-46pp

Surface-modification of CdS Nanoparticle and its Optical Properties*

Zhang Yu Fu Degang[1] Cai Jiandong Zhu Chunxia Liu Juzheng Lu Zuhong[1]
(Department of Chemistry and Chemical Engineering, [1]National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract The surface-modified CdS nanoparticle (named as CdS/AOT- SO_3^-) with surfactant, AOT, was synthesized by reverse micelle method. The fluorescence properties and photolysis behavior of this CdS were studied in heptane and pyridine. The results show that the fluorescence of the CdS nanoparticle is intense in heptane, but is strongly quenched by pyridine. These results are explained by the charge-transfer quenching mechanism. The viewpoint is also further proved by the photolysis experiments of the CdS nanoparticle in pyridine.

Keywords: CdS nanoparticle, Surface-modification, Fluorescence quenching, Photolysis

Received 1998-09-13, revised 1999-11-15. Correspondent: Fu Degang. *The Project Supported by NSFC(59582005)