

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202302028

www.dxhx.pku.edu.cn

CdSe量子点的制备及其光学性质调控

刘子卓¹, 赵伟^{1,2}, 田浩文¹, 葛明威¹, 铎悠洋¹, 刘安安^{1,2,*}, 邱晓航^{1,3,*}¹南开大学化学学院, 天津 300071²南开大学分析科学研究中心, 天津市生物传感与分子识别重点实验室, 天津 300071³化学国家级实验教学示范中心(南开大学), 天津 300071

摘要: 无机半导体纳米晶量子点以其独特的光学性质, 在生物医学检测、显示器件、光催化等领域有广泛应用。以CdSe量子点的合成及光学性质调控为主题, 设计一个科研型中级无机实验。以学生为主体, 教师为主导, 引导学生对科研中严苛的实验条件进行合理改良, 拓宽学生眼界, 训练学生科研创新及批判性思维, 培养高水平化学科研后备力量。

关键词: 科研性教学; 批判性思维; 量子点; 创新

中图分类号: G64; O6

Preparation and Optical Property Regulation of CdSe Quantum Dots

Zizhuo Liu¹, Wei Zhao^{1,2}, Haowen Tian¹, Mingwei Ge¹, Youyang Duo¹, Anan Liu^{1,2,*}, Xiaohang Qiu^{1,3,*}¹ College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.² Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, Research Center for Analytical Sciences, Nankai University, Tianjin 300071, China.³ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: Inorganic semiconductor nanocrystal quantum dots have been widely used in the fields of biomedical detection, display devices, photocatalysis due to their unique optical properties. This paper has designed a research-type intermediate inorganic experiment on the synthesis and optical property regulation of CdSe quantum dots. Following the student-centric and teacher-led teaching mode, the students are encouraged to make reasonable improvements to reduce the requirement on strict experimental conditions used in the scientific research. The topic of the experiment can broaden students' horizon, train their innovation and critical thinking abilities, cultivating high-level future scientists.

Key Words: Research-type teaching; Critical thinking; Quantum dots; Innovation

1 引言

传统的化学实验课程重在培养学生操作技能, 学生整齐划一地按照既定实验步骤完成实验。随着对一流本科教育质量提升的要求, 在实验教学过程中, 提升学生自主学习与创新能力势在必行。将前沿科研成果与科研思维引入中级无机化学实验, 开展科研型实验教学, 引导学生自主思考, 训练科研创新与批判性思维, 在提升本科教育质量的同时, 为培养高水平化学科研后备力量奠定基础。

收稿: 2023-02-16; 录用: 2023-04-26; 网络发表: 2023-05-16

*通讯作者, Emails: qiuxh@nankai.edu.cn (邱晓航); ananliu@nankai.edu.cn (刘安安)

量子点是一种无机半导体纳米晶,直径通常小于10 nm,具有荧光强度高、吸收光谱宽、发射光谱窄、荧光发射波长可调等独特光学性质^[1]。CdSe量子点是研究相对成熟的量子点,其荧光发射波长可以覆盖整个可见光区。相较于碳量子点,CdSe量子点的粒径更均一,结晶度更高,光学性质更为优异,如荧光强度更高、半峰宽更窄等,更适于转化应用。近年来,CdSe量子点在生物医学检测与成像、背光显示、光电器件、光伏电池及光催化等多个领域有重要应用^[2-4]。尤其是基于其研发的量子点电视,如色彩更鲜艳、分辨率更高,且可降低能耗,有效促进了液晶产业提质升级,在新型显示领域展现出广阔的应用前景,是科技成果转化的典型代表之一。此外,基于CdSe量子点材料研发的抗原、抗体等快速检测试剂盒,以其灵敏度高、准确度高、成本低、操作便捷,可用于居家快检或临床辅助检测^[5]。

目前,制备CdSe的经典方法是热注射法,即以醋酸镉、油酸镉等作为镉前体,以有机膦-硒(如三正辛基膦硒)为硒前体,在隔绝水、氧的条件下,在一定温度,以注射的方式快速混合两种前体,实现量子点的成核与生长,得到粒径相对均一(荧光半峰宽较窄)的量子点^[6-8]。然而,烷基膦属于易燃危险品,有还原性,需要在无水无氧的苛刻条件下使用,对环境污染较大,且价格高昂^[9,10]。因此经典的热注射合成法不适合直接用于本科无机化学实验。

基于此,我们以学生为主体、教师为主导,引导学生对经典合成方法进行思考并加以改良,在空气氛围下以无膦法合成CdSe量子点,实现对量子点荧光发射波长的连续调控,一锅制备多色荧光量子点,并初步研究量子点的生长与荧光发射波长的关系。在传统实验教学中,学生按照已知实验步骤即可完成实验,自主思考能力及批判性思维无法得到训练,而在科研型实验教学中,实验方案由学生在调研文献后自行设计,并与教师讨论后加以实施,使学生的自主思考能力得到提升。通过该研究型实验的开展,可以从文献调研、实验设计与实施、材料表征、数据分析与讨论、实验反思、实验拓展、论文撰写等方面对学生进行全方位训练。在此基础上,给学生自主开展拓展实验的空间,提升学生综合运用化学知识与原理解决实际问题的能力,训练其科研思维及批判性思维,培养高水平化学科研后备力量。

2 实验目的

- (1) 了解无机半导体荧光纳米晶量子点的结构、性质及应用前景。
- (2) 掌握热注射法合成CdSe量子点的一般步骤和表征光学性质的常用方法。
- (3) 学习实验背景调研、方案设计、实施、数据处理与讨论、总结的科研全过程。
- (4) 培养学生科研创新能力和批判性思维。
- (5) 激发学生学习兴趣,培养学生综合运用知识解决问题的能力。

3 实验原理

量子点是因电子态限域效应表现出尺寸依赖性质的纳米晶^[11]。通常由无机晶核和表面配体组成。无机晶核的组成和尺寸决定了其电子结构,即带隙,从而决定了量子点光学性质。在量子点无机晶核组成和尺寸已知的条件下,可用式(1)对带隙 E_g 进行估算:

$$E_g = E_{g,\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

其中, $E_{g,\text{bulk}}$ 是该组分块体材料的带隙, R 为量子点的半径, m_e 和 m_h 是电子和空穴的有效质量。此外,量子点具有量子限域效应,其荧光发射波长取决于材料组成和粒径。同种量子点,随着粒径增大,荧光发射波长逐渐红移,因此,可以通过调控其生长,制备不同粒径与荧光发射波长的量子点。可见,无机晶核组分决定着量子点的带隙可调范围,以CdSe量子点为例,其带隙宽度为1.8 eV,荧光发射峰可以覆盖整个可见光区域。对于同种量子点而言,粒径越大,带隙越窄,荧光发射峰红移。因此,可以通过调控量子点的粒径实现对发射波长的调控。LaMer等在1972年提出了胶体成核生

长模型^[12], 当前体反应生成的单体浓度迅速增大, 并达到临界成核浓度时, 发生成核过程, 晶粒数目迅速增多。随着单体用于成核, 其浓度降低, 导致成核速率减慢, 进入生长阶段, 晶粒数目基本不变的同时, 纳米晶的粒径不断增大。当单体浓度进一步降至溶解度及以下时, 体系进入熟化阶段。可见, 纳米晶的粒径取决于晶核组成以及生长时间。此外, 体系中单体用于成核与生长阶段的比例, 亦可用于调控纳米晶的粒径。

4 实验仪器与药品

4.1 仪器

数显型磁力搅拌器, 微量移液器, 便携式紫外灯(激发波长: 308 nm), 荧光光谱仪(FLS1000, Edinburgh), 紫外-可见分光光度计(UV-3600 PLUS, Shimadzu), 分析天平。

4.2 试剂

Se粉、1-十八烯(ODE)、氧化镉(CdO)、油酸(OA)、油胺(ODA)、无水乙醇、正己烷, 均为分析纯。

5 实验方案

实验方案由学生进行文献调研后自行设计, 并与指导教师充分讨论完善后实施, 因此具有一定的开放性。如果学生自行设计的实验方案不合理(如无相关实验设备、试剂或方案无可行性等), 可参照下述方案开展实验。

5.1 前体制备

Se前体: 将0.188 g Se粉(2.4 mmol)、1.94 g ODA (7.2 mmol)和18 mL ODE加入至50 mL三口烧瓶中, 搅拌下升温至100 °C, 保温20 min, 继续升温至220 °C保温3 h。制备得到的Se前体为黄色透明溶液, 降温后凝固成黄色固体, 保存于室温, 使用前需加热至100 °C。

Cd前体: 将15.4 mg CdO (0.12 mmol)、114 μ L OA (0.36 mmol)、5 mL ODE加入至25 mL三口烧瓶中, 在空气氛围、搅拌条件下加热至240 °C, 使其全部溶解, 变为无色透明溶液, 现配现用。

5.2 量子点的合成

准备12个10 mL试管, 每个试管中加入3 mL无水乙醇用于猝停反应, 并用记号笔标记序号。4.1小节中制备的Cd前体加热至280 °C, 快速注入2 mL Se前体溶液, 开始计时, 在反应5、10、15、30、60、120、180、240、300、360、480、600 s时分别用滴管取样(约0.5 mL)加入相应试管。

5.3 光学性质表征

试管摇晃均匀后静置, 待量子点沉淀后将试管中的乙醇用滴管吸去, 用正己烷分散。制备得到的量子点溶液用手提式紫外灯激发, 肉眼观察荧光。用紫外可见分光光度计和荧光光谱仪测定吸收光谱(400–700 nm)和荧光光谱(420–750 nm)。

6 结果与讨论

通过文献调研可知, 量子点的结构特征决定了其荧光发射波长主要由无机晶核的组成和尺寸决定, 本实验研究对象为CdSe量子点, 因此学生在设计实验方案时, 均设计通过尺寸调控实现对发射波长的调控。

6.1 时间对荧光发射波长的影响

通过设计实验, 调控Se前体与Cd前体的反应时间, 多组学生观察到, 随反应时间延长, 得到一系列在紫外灯激发下, 从蓝色到红色荧光的量子点(图1), 基本上覆盖了整个可见光区。量子点的光学性质用紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪进一步表征(图2a和2b)。量子点的吸收光谱表明, 制备得到的量子点有明显的激子吸收峰, 且随反应时间增加, 激子吸收峰从505 nm红移至620 nm。相应的, 荧光发射峰位置从520 nm红移到630 nm, Stokes位移为10–15 nm。

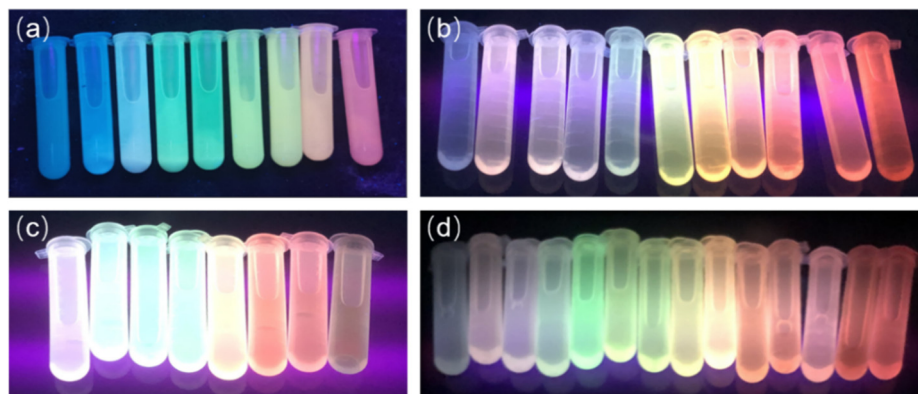


图1 CdSe量子点在紫外灯下的实物图

a-d为不同实验组得到的荧光发射波长在可见光区连续可调的CdSe量子点

由图1和图2的结果可知，紫外灯激发下，肉眼观察到的量子点的荧光颜色和其荧光发射波长相对应，随着反应时间的延长，吸收/发射波长红移，表明量子点的带隙减小，根据式(1)可知，量子点的粒径逐渐增大，符合随时间增加颗粒生长的规律。荧光发射峰的半峰宽约为30 nm，表明制备得到的量子点粒径较为均一。

Se前体的制备需要约4 h，根据课时安排，无法做到现配现用，因此所用Se前体在空气氛围下室温保存一周，并在空气气氛下进行合成反应。产物的光谱表征结果表明，Se前体在室温下保存一周仍然具有活性，且空气中的水、氧对量子点的波长调控影响不大(图2)。

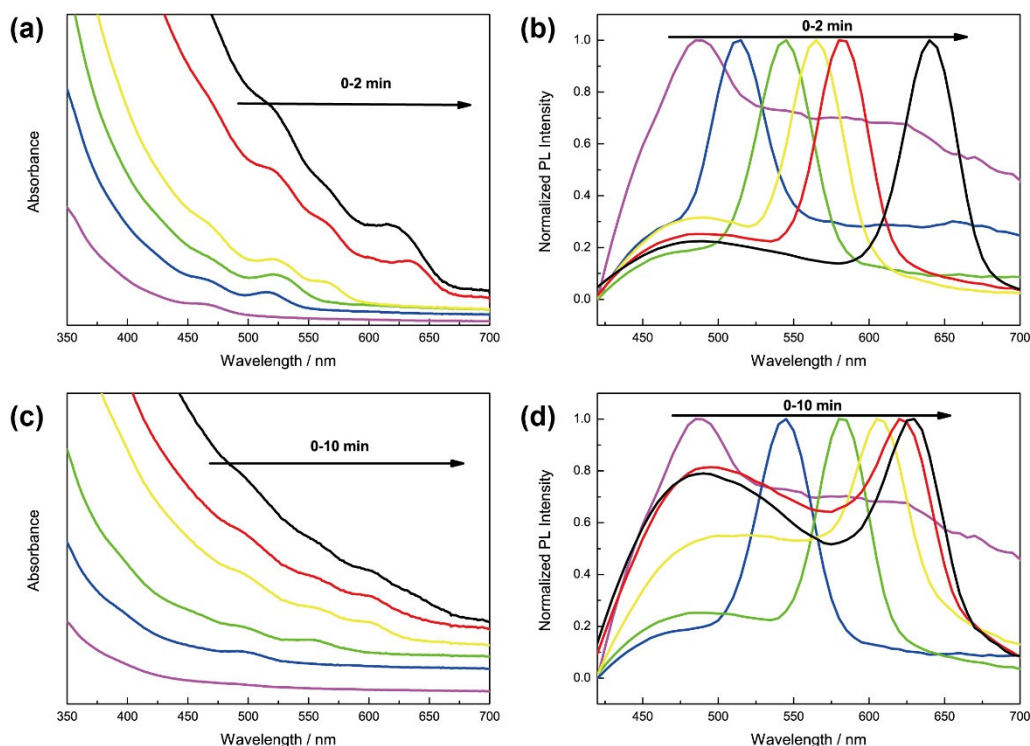


图2 量子点光学性质表征

(a, b) Se前体保存一周，在空气气氛下合成的量子点的荧光光谱和吸收光谱；

(c, d) Se前体合成后直接在水-无氧条件下合成的量子点的荧光光谱和吸收光谱

6.2 纯化对荧光发射波长的影响

如图2所示,不同发射波长的量子点均在约470 nm处出现一个宽峰,且峰位置不随量子点的荧光峰位置移动而变化,故推测不是量子点的荧光峰。在进行荧光光谱表征时,体系并未纯化,取出的样品用正己烷分散后直接测定。因此,推测该宽峰是体系中剩余反应物或溶剂的荧光发射峰。经过对反应溶剂、Cd前体、Se前体进行表征,发现Se前体在紫外灯照射下产生蓝光,且其荧光光谱表明,在470 nm处有一宽峰(图3)。Cd前体与Se前体的投料比为1:2,过量Se前体对量子点荧光产生干扰^[13]。

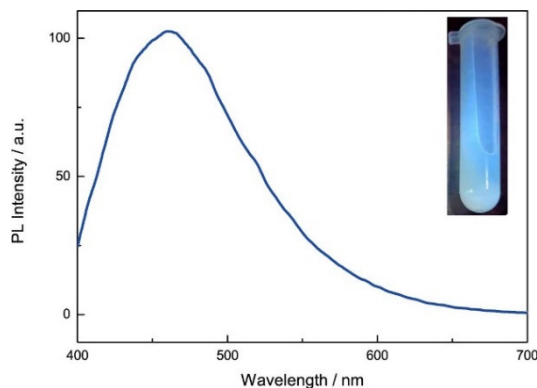


图3 Se前体的荧光光谱及在紫外灯激发下的实物图

该体系中,制备得到的量子点表面配体为油酸,羧基与量子点表面Cd配位,长链烷基用于量子点的胶体稳定。经典的量子点纯化方法,是用量子点的不良溶剂(极性溶剂),如丙酮或甲醇沉淀量子点(高速离心),未配位的配体、前体、单体可以溶解于该极性溶剂中,而后再用非极性溶剂,如正己烷重新分散沉淀的量子点,重复多次,实现量子点的纯化。而常用的丙酮为易制毒试剂,甲醇有一定毒性,不适于本科实验。因此,将纯化方法改良为用乙醇沉淀,并将离心改为静置。Se前体(ODE-Se)在无水乙醇中的溶解度不高,由于尺寸不同,量子点沉降更快,用滴管吸出上层甲醇初步实现量子点的纯化。纯化后,量子点的荧光发射光谱干扰明显减小,但无法完全消除Se前体的干扰(图4)。

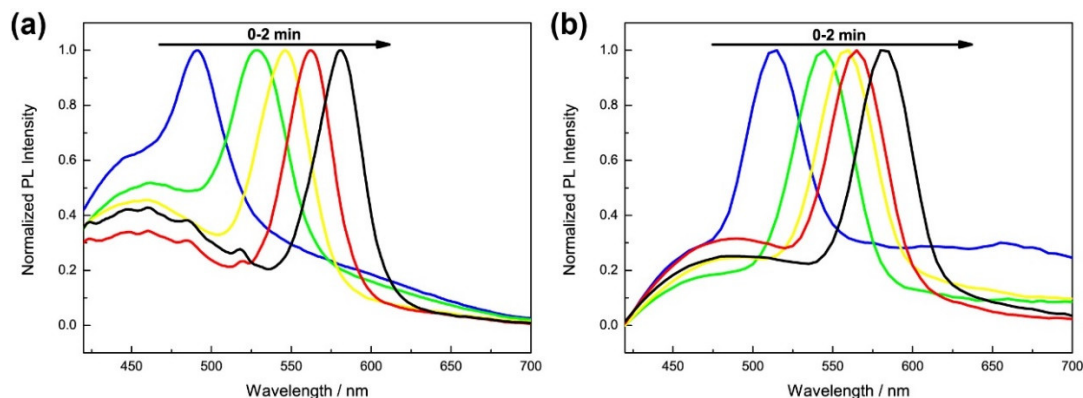


图4 纯化前(a)与纯化后(b)的量子点荧光光谱

7 实验教学组织运行方式

7.1 实验安排

本实验涉及热注射合成技术、光学性质表征、数据处理等环节,建议在修完无机化学课程的本科生中开设,为8学时的中级无机化学实验,每个实验班最多30人,分组完成。具体实验安排如图5所示。

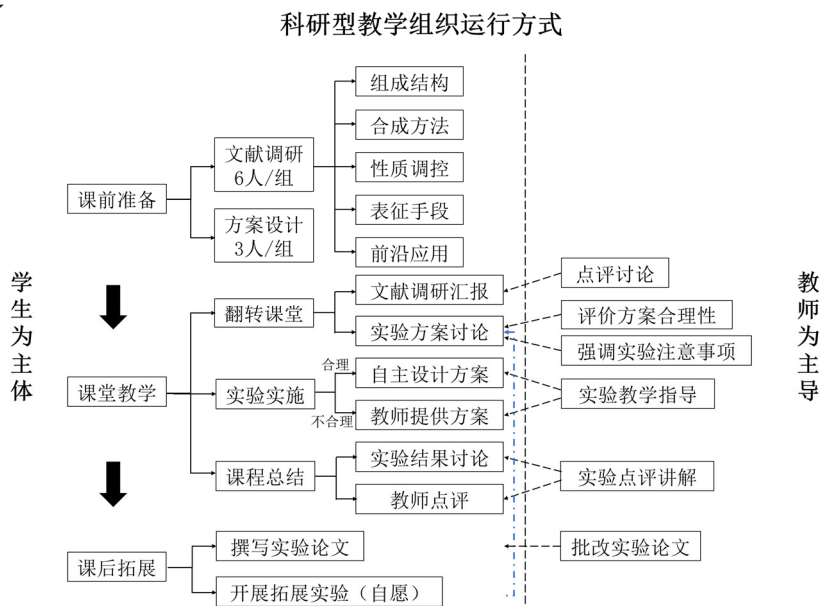


图5 本课程组织运行方式

(1) 实验准备(文献调研)。

提前2周要求学生查阅相关文献,了解CdSe量子点的结构、性质、合成方法及应用的研究进展,思考CdSe在性质、合成方法方面的不足,并撰写预习报告。同时每6人一组,准备文献调研PPT,分别从量子点的组成结构、合成方法、性质调控、表征方法、前沿应用等5个方面,在实验课时进行10 min的汇报。

3人一组设计实验方案,并与指导教师讨论方案合理性,合理方案进一步实施,不合理方案(如无相关实验条件、试剂或无可行性等)可参照教师提供参考方案实施实验。

(2) 课堂教学。

3人/组开展实验。学生按实验方案开展实验,指导教师针对实验过程中存在的问题及观察到的线性进行讲解点评与教学指导,引导学生深刻理解CdSe QDs的研究成果。

(3) 课后拓展。

实验报告以论文形式完成,包括背景介绍、实验原理、实验步骤、实验结果与讨论、总结、展望等,训练学生实验能力、数据处理和分析能力以及撰写科技论文的能力。鼓励学生在课后开展拓展实验。

7.2 教学特点及方法

本实验为科研型实验教学,通过课前文献调研,使学生初步了解纳米材料的独特光学性质,并设计调控量子点发射波长的实验方案。通过翻转课堂的讨论,加深学生对量子点的认识,讨论实验方案的合理性,培养学生综合运用理论知识和实验结果解决科研问题的能力。该科研型实验教学不提供成熟的实验方案(表1),而是以学生为主体、教师为主导,以问题导向教学法进行启发式教学,调动学生的积极性,自主设计实验方案,训练学生自主创新意识和批判性思维,激发学生的科研热情。本实验已在本校的无机化学实验2-2课程中连续开展两个学期,学生在实验总结时表示“实验所得产物色彩丰富,视觉效果极佳,体现了化学之美”“体会到了科研的魅力,期待进一步开展拓展实验”“理解原理后,知道量子点电视的高色域不是黑科技了”。

7.3 安全注意事项

该实验涉及高温反应,准备隔热手套,以及应急烫伤膏等药品;手提式紫外灯对眼睛有伤害,需准备防护眼镜。

表1 科研型实验教学与传统实验教学比较

阶段	传统实验教学		科研型实验教学	
	任务	能力培养	任务	能力培养
课前准备	学生预习	学习	文献调研	自主思考
			方案设计	批判创新
课堂教学	教师讲解实验	学习、理解	汇报文献调研	总结、表达
			方案讨论	自主思考
	完成实验步骤	操作技能	方案实施	操作技能
			课程总结	分析、讨论
课后拓展	撰写实验报告	总结、讨论	撰写论文	总结、论文撰写
			拓展实验	科研创新

8 实验拓展

在本实验基础上,进一步引导学生思考影响量子点光学性质的因素,如考察Cd前体与Se前体投料比、合成温度等的影响。提升量子产率,如改变表面配体组成、投料比、包覆壳层等。合成其他组分且性质优良的量子点,研究其光学性质。此外,还可以对量子点进行表面修饰,用于生物检测,如抗原/抗体检测试剂盒、荧光防伪、荧光成像等。

9 结语

本实验为科研型教学实验,以无机半导体纳米晶量子点为研究对象,使学生了解无机功能纳米材料的研究思路,提升科研能力,包括查阅文献、实验技能、数据分析与处理、讨论总结等。该实验课程以学生为主体、教师为主导,激发学生对科研的兴趣,为学生在本科期间参加科研课题奠定良好基础。实验产物颜色丰富,视觉效果极佳,适于化学专业本科生的实验教学,有充分的实验拓展空间。通过培养学生的科研创新能力及批判性思维,旨在培养高端化学科研人才后备力量。

参 考 文 献

- [1] Owen, J.; Brus, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (32), 10939.
- [2] García de Arquer, F. P.; Talapin, D. V.; Klimov, V. I.; Arakawa, Y.; Bayer, M.; Sargent, E. H. *Science* **2021**, *373* (6555), 640.
- [3] Sayevich, V.; Robinson, Z. L.; Kim, Y.; Kozlov, O. V.; Jung, H.; Nakotte, T.; Park, Y. S.; Klimov, V. I. *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16*, 673.
- [4] Liu, J.; Zhu, H.; Lin, L.; Zhao, W.; Zhu, X.; Pang, D. W.; Liu, A. A. *Small* **2023**, *19* (16), 2206272.
- [5] Liu, J.; Lin, L.; Yao, P.; Zhao, W.; Hu, J.; Shi, X. H.; Zhang, S.; Zhu, X.; Pang, D. W.; Liu, A. A. *Anal. Chem.* **2022**, *94* (24), 8818.
- [6] Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (1), 183.
- [7] Qu, L.; Peng, A.; Peng, X. G. *Nano Lett.* **2001**, *1* (6), 333.
- [8] Bullen, C. R.; Mulvaney, P. *Nano Lett.* **2004**, *4* (12), 2303.
- [9] Deng, Z.; Cao, L.; Tang, F.; Zou, B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (35), 16671.
- [10] Jasieniak, J.; Bullen, C.; Embden, J. V.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (44), 20665.
- [11] Zhao, W.; Liu, A. A.; Liu, Z. Y.; Pang, D. W. *Sci. Sin. Chim.* **2022**, *52* (9), 1492.
- [12] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847.
- [13] Bullen, C.; Embden, J.; Jasieniak, J.; Cosgriff, J. E.; Mulder, R. J.; Rizzardo, E.; Gu, M.; Raston, C. L. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (14), 4135.