

Q-CdS/聚合物纳米复合膜的制备与荧光性能*

纪欣 章伟光** 范军 钟 昀

(华南师范大学化学系 广州 510631)

摘要 采用配位化学合成原理,分离制备出颗粒尺寸小于10 nm的单分散性的Q态CdS(Q-CdS)纳米粒子,将Q-CdS纳米粒子与聚合物复合成膜,制备出一系列Q-CdS/聚合物纳米复合膜.用紫外可见吸收光谱与透射电镜研究了纳米复合膜的量子尺寸效应和分散性.通过荧光光谱探讨了不同聚合物基体材料和不同Q-CdS含量的纳米复合膜的荧光发光性能.结果表明,一方面这种以聚合物为基体的纳米复合膜,由于聚合物与Q-CdS之间的相互作用,使纳米复合膜表现出与单一相组分完全不同的特征荧光发射峰;另一方面,随着纳米复合膜中Q-CdS含量的不断增大,纳米复合膜的荧光强度不断增强,在一定浓度时达到最大值.

关键词 Q态纳米CdS, 聚合物复合膜, 荧光性能, 制备, 量子尺寸效应

半导体纳米材料特别是颗粒尺寸小于10 nm的单分散性的Q态CdS纳米粒子(Q-CdS)在光催化、感光材料、新型显示材料等方面所表现出的巨大应用潜力,使之成为当前纳米材料研究和开发的重要对象.这种Q-CdS的物理与化学性质很大程度上依赖于原子的表面能,使其具有明显的量子尺寸效应和优异的光学性质^[1-4].这种特殊的结构使它们在常态下非常的不稳定,人们若想将其特殊性赋诸于实际应用,则需以某种形式与其它材料进行复合与组装.与其它基底材料相比聚合物在复合纳米微粒方面展示了很大的优势,聚合物材料与纳米微粒的复合,一方面可以大大的提高纳米微粒的稳定性,使纳米微粒尺寸在很大范围内得到控制,稳定了纳米微粒的表面修饰层结构,进而实现对纳米微粒特殊性质的微观调控^[5-7];另一方面聚合物也是很好的基体材料,用它们可以生产出具有半导体光学特性的可处理的聚合物薄膜,这些薄膜常常比胶体溶液更稳定,且便于进行光学测量.

各种聚合物-硫化镉纳米复合膜的研究中,制备的方法通常有利用LB膜技术与有序分子薄膜复合的方法^[8],利用正负离子静电吸引的交替分子沉积法^[9]以及原位插层生成法^[10].但这些方法通常不能将CdS纳米颗粒的制备和与聚合物的复合分开来研究,以致于很难全面深入地探讨聚合物和纳米粒子对纳米复合膜性能的影响.本文在前期研究的基础上^[4]首先制备出粒径约为3.56

nm左右的单分散性的Q-CdS纳米粒子.为了获得结构均匀的复合膜,采用溶液共混法将Q-CdS与聚合物复合成膜,制备出一系列Q-CdS/聚合物纳米复合膜.研究了不同聚合物基体材料和Q-CdS的含量对纳米复合膜荧光性能的影响.提供出制备各类Q-CdS/聚合物光电器件的基底材料,可望进一步组装成新型发光二极管(LEDs).

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外光谱采用天美科技有限公司的UV-Vis 8500紫外可见分光光度计在氯仿溶剂中测定.荧光光谱采用日立F-2500型荧光分光光度计,由样品的激发光谱选定365 nm为测定的激发波长、检测器光电倍增管的副高压选为400 V或700 V、狭缝宽度0.25 nm的条件下测定.TEM采用日立H-300透射电子显微镜,将浓度为1 mg/mL的样品滴在铜网上在50 kV下观测、拍照.

CdSO₄、十六烷基三甲基溴化铵、十二硫醇、Na₂S、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、过氧化二苯甲酰(BPO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)均为国产的分析纯试剂,未经进一步纯化.

1.2 单分散性Q态CdS纳米粒子的制备

参照文献[4]的方法,将十六烷基三甲基溴化铵(0.005 mol)加入CdSO₄(0.01 mol)与十二硫醇

* 2003-11-25 收稿,2004-02-16 修稿;广东省自然科学基金资助项目(基金号 990463);** 通讯联系人

(0.02 mol)的混合物中,通入不同量的饱和 H_2S 溶液搅拌反应.用甲苯和丙酮(1:1, V/V)混合液萃取之后用无水乙醇分步沉降,离心分离除去沉淀,上层清液自然挥发、干燥得浅黄色粉末状 Q-CdS.

1.3 Q-CdS/聚合物纳米复合膜的制备

采用溶液共混法将 Q-CdS 与聚合物按 1:300 的质量比复合成膜.按此方法,制备得到 Q-CdS/PVP、Q-CdS/PVA、Q-CdS/P(MMA-BA)3 种不同基体的纳米复合膜,以及一系列不同 Q-CdS 含量的 Q-CdS/P(MMA-BA)纳米复合膜.

2 结果与讨论

2.1 Q-CdS/聚合物纳米复合膜的量子尺寸效应

半导体纳米粒子粒径小于或等于激子波尔半径时,在紫外-可见光谱范围内会出现激子光吸收带.并且,随着粒径的变化,吸收峰位置发生相应变化,这就是所谓的量子尺寸效应^[4].图 1 表明,所制得的 Q-CdS 纳米粒子的氯仿溶液在 370 nm 处出现明显的紫外吸收峰.当将此 Q-CdS 以 1:1 的质量比例与 PVP 和 P(MMA-BA)聚合物复合,混合溶液在 370 nm 也出现明显的紫外吸收峰,证明所制备的 Q-CdS/PVP 和 Q-CdS/P(MMA-BA)纳米复合膜也具有明显的量子尺寸效应.

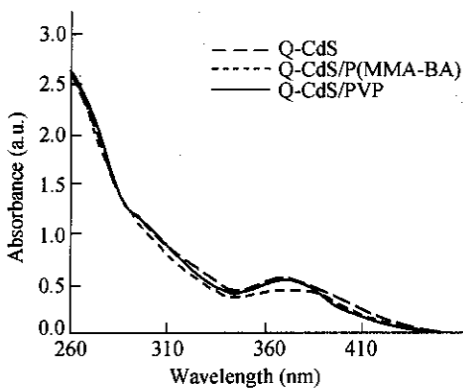


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of Q-CdS and Q-CdS/polymer

有 Brus 方程^[11]

$$E_R^* = E_g + \hbar^2 \Pi^2 (1/m_e + 1/m_h) / 2R^2 - 1.8e^2 / \epsilon R$$

式中 E_R^* 为激发态的能量, E_g 为半导体块材的能隙, $\hbar = 6.6 \times 10^{-34} / 2\pi$ 为普朗克常数, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量, ϵ 为介电常数, R 为粒子半径,对 CdS 而言, $E_g = 2.58$, $m_e = 0.19$, $m_h = 0.8$, $\epsilon = 5.7$.由 Brus 方程推算出复合膜中 Q-CdS 纳米粒子的粒径主要分布在 3.56 nm 大小的

粒径范围.

2.2 Q-CdS/聚合物纳米复合膜的形态

从图 2 可以看到, Q-CdS 纳米粒子在 PVP 中形成大小为 200 ~ 800 nm 左右的球型复合胶束.可见聚合物 PVP 与 Q-CdS 之间产生了一定的相互作用.而在图 3 Q-CdS/P(MMA-BA)复合膜的电镜照片中, Q-CdS 纳米粒子却较均匀的分散在共聚物 P(MMA-BA)中,只是在局部发生微小的团聚.可见共聚物 P(MMA-BA)与 Q-CdS 相互作用较强.

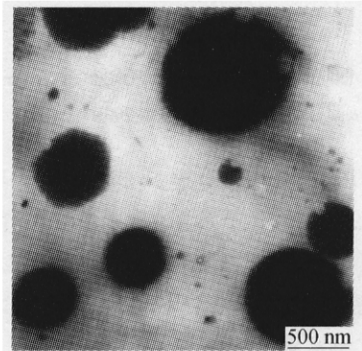


Fig. 2 The TEM photograph of Q-CdS/PVP nanocomposite film

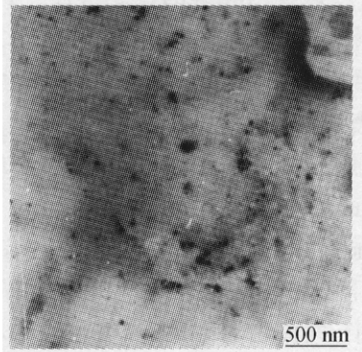


Fig. 3 The TEM photograph of Q-CdS/P(MMA-BA) nanocomposite film

2.3 Q-CdS/聚合物纳米复合膜的荧光性能

2.3.1 不同聚合物基体材料的 Q-CdS/聚合物纳米复合膜的荧光性能

为了探讨基体材料对纳米复合膜荧光性能的影响,选用了 3 种不同的聚合物为基体,以 300:1 的质量比例与 Q-CdS 复合成膜.

从图 4 的荧光光谱图可以看到,与 Q-CdS 和聚合物的荧光光谱相比,3 种不同聚合物基体的 Q-CdS 纳米复合膜都表现出其独特的荧光性能.

当选用 PVP 为基体材料时, PVP 本体在 420 nm 处有极强的荧光特征发射峰.当 PVP 与 Q-CdS 复合成膜后,在 420 nm 处的荧光发射峰,纳米复

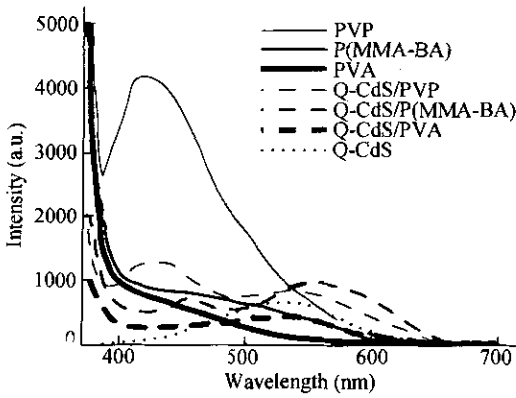


Fig. 4 The fluorescence spectra of Q-CdS, polymer and Q-CdS/polymer nanocomposite films (in 700V)

合膜与 PVP 本体相比明显减弱,说明 Q-CdS 对聚合物 PVP 的本体荧光发射有一定淬灭作用;而在 550 nm 处的荧光发射峰,纳米复合膜与 Q-CdS 相比有所增强.这说明聚合物 PVP 对 Q-CdS 在 550 nm 处的荧光发射又有一定的增强作用.因此,结合电镜照片(如图 2 所示)可以得出,在纳米复合膜中,聚合物 PVP 与 Q-CdS 之间产生了相互作用能,使复合膜表现出独特的荧光特性.

当选用 P(MMA-BA)为基体材料时,P(MMA-BA)没有明显的荧光特征发射峰.当 P(MMA-BA)与 Q-CdS 复合成膜后,由于相互作用,纳米复合膜在 460 nm 处出现了一个新的荧光峰.而纳米复合膜在 570 nm 处的荧光发射峰与单纯的 Q-CdS 相比强度明显增大,且荧光峰位置发生一定的红移,从 550 nm 移至 570 nm.上述现象可解释为,在纳米复合膜中,共聚物 P(MMA-BA)与 Q-CdS 界面产生相互作用能,表现出明显的介电局域效应^[12],在光照射下粒子表面的场强边界效应增大,导致复合膜荧光性能大大增强,从而出现一个新的荧光峰.此外,分散在聚合物中的 Q-CdS 粒子部分团聚(如图 3 所示),使微粒间相互作用的局域场发生起伏,导致在复合膜中,550 nm 处 Q-CdS 的特征荧光明显增强,且荧光峰的位置发生红移.

Table 1 Fluorescence intensity of Q-CdS/P(MMA-BA) nanocomposite films containing different contents of Q-CdS

Samples	a	b	c	d	e	f	g
$M_{Q-CdS} : M_{Polymer}$	0.005:1	0.017:1	0.033:1	0.050:1	0.067:1	0.083:1	0.167:1
Intensity (a. u.)	14	21.2	27.5	35.2	35.9	34	19.2

随着 Q-CdS 含量的变化纳米复合膜的荧光强度会相应发生变化.起初,纳米复合膜的荧光强度随着 Q-CdS 浓度的增大而增大,在 Q-CdS 与 P(MMA-BA)质量配比为 0.067:1 时达到极大值,

当基体材料改为 PVA 时,由于聚合物 PVA 也没有荧光,当 PVA 与 Q-CdS 复合后,纳米复合膜只在 550 nm 处出现 Q-CdS 的特征荧光峰,峰强度与单纯的 Q-CdS 相比有所减弱,可以看出 PVA 与 Q-CdS 之间的相互作用比较弱.

2.3.2 不同 Q-CdS 含量的 Q-CdS/聚合物纳米复合膜的荧光性能 为了研究复合膜中两相组分的配比对纳米复合膜荧光性能的影响,选用 P(MMA-BA)为基体与不同质量数的 Q-CdS 复合成膜,制备并测定一系列不同 Q-CdS 含量 Q-CdS/P(MMA-BA)纳米复合膜的荧光性能,结果如图 5 所示.纳米复合膜的荧光强度随 Q-CdS 含量的变化情况如图 6 和表 1 所示.

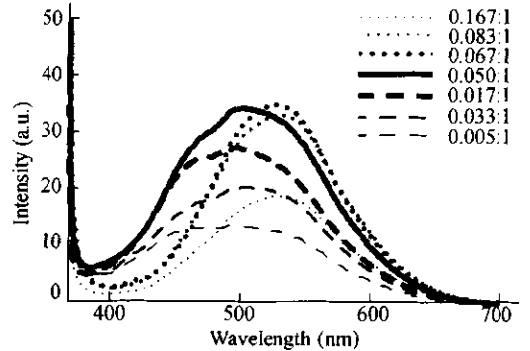


Fig. 5 Fluorescence spectra of Q-CdS/P(MMA-BA) nanocomposite films with different ratio of Q-CdS and P(MMA-BA) (in 400V)

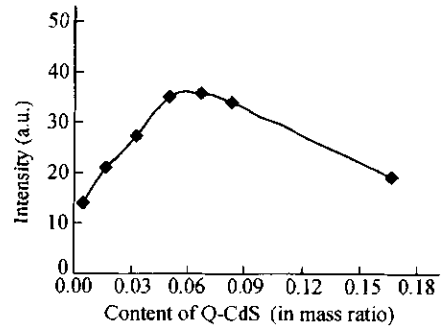


Fig. 6 Fluorescence intensity with different contents of Q-CdS in P(MMA-BA) films

再继续增大 Q-CdS 纳米粒子浓度,纳米复合膜的荧光强度反而减小.所以通过调节纳米复合膜中 Q-CdS 与聚合物的质量配比,可以制备出最佳荧光效果的纳米复合膜.

本文采用溶液共混法制备出一系列 Q-CdS/聚合物纳米复合膜,研究了不同聚合物基体材料和不同 Q-CdS 含量对纳米复合膜荧光性能的影响.结果表明,PVP 与 Q-CdS 复合时,使 PVP 本体荧光减弱,却使 Q-CdS 的特征荧光增强;当 P(MMA-BA)与 Q-CdS 复合时,纳米复合膜在 460 nm 处出现了一个新的荧光峰,而纳米复合膜在 570 nm 处的荧光发射峰与单纯的 Q-CdS 相比强度

明显增大,且荧光峰位置发生一定的红移;当 PVA 与 Q-CdS 复合后,纳米复合膜只在 550 nm 处出现 Q-CdS 的特征荧光峰,故 PVA 与 Q-CdS 之间的相互作用较弱.在纳米复合膜中,随着 Q-CdS 含量不断增大纳米复合膜的荧光强度不断增大,在一定浓度时达到最大值.这些性能对于研制开发新的半导体纳米光电器件具有重要的指导意义.

REFERENCES

- 1 Wang Y, Suna A, McHugh J. *J Chem Phys*, 1990, 92(11): 6927 ~ 6939
- 2 Alivisatos P. *Science*, 1996, 271: 933 ~ 937
- 3 Soloviev V N, Eichhofer A, Fenske D, Banin U. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2354 ~ 2364
- 4 Zhang W G, Zhang Y, Fan J, Sun S Q, Tang N, Tan M Y, Wu L M. *Science in China(Series B)*, 2003, 46(2): 196 ~ 206
- 5 Yang C S, Awschalom D D, Stucky G D. *Chem Mater*, 2002, 14: 1277 ~ 1284
- 6 Zhang J G, Coombs N, Kumacheva E. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14512 ~ 14513
- 7 Potapova I, Mruk R, Prehl S, Zentel R, Basche T, Mews A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 320 ~ 321
- 8 Tian Y C, Wu C J, Fendler J H. *J Phy Chem*, 1994, 98: 4913 ~ 4918
- 9 Xiong H M, Zhou Z, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Supramolecular Science*, 1998, 5: 623 ~ 626
- 10 Huang Jinman(黄金满), Yang Yi(杨毅), Yang Bai(杨柏), Liu Shiyong(刘式壻), Shen Jiacong(沈家骢). *Chem J Chin Univ(高等化学学报)*, 1995, 16(12): 1976 ~ 1977
- 11 Brus L E. *J Chem Phys*, 1986, 90(12): 2555 ~ 2560
- 12 Wang Y, Herron N. *J Phys Chem*, 1991, 95: 525 ~ 532

PREPARATION AND FLUORESCENCE PROPERTIES OF Q-CdS/POLYMER NANOCOMPOSITE FILMS

JI Xin, ZHANG Weiguang, FAN Jun, ZHONG Yun

(*Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631*)

Abstract Q-CdS nanoparticles ($d < 10$ nm) were prepared by synthetic methods of coordination chemistry. Then a series of Q-CdS/polymer nanocomposite films were successfully prepared by mixing Q-CdS with polymers. Their size quantization effect and dispersion were observed in UV-Vis spectra and TEM image. Fluorescent properties of nanocomposite films of different kind polymers or different Q-CdS contents, were studied by fluorescent spectra. Compared to CdS nanoparticles or pure polymers, nanocomposite films which were made of polymer and Q-CdS have special fluorescence spectra due to interaction between them. The fluorescence intensity of nanocomposite films increased with the Q-CdS nanoparticle content, showing a maximum at the ratio Q-CdS/Polymer = 0.067/1 by wt.

Key words Q-CdS, Polymer nanocomposite film, Fluorescence properties, Preparation, Size quantization effect