

单分散 CdS 纳米晶/PNIPAM 复合水凝胶的制备 及其温敏荧光特性*

宋秋生** 朱小飞 杨 洋

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 采用液体-固体-溶液法(LSS)制备单分散 CdS 纳米晶;通过自由基聚合制备单分散 CdS 纳米晶/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(CdS/PNIPAM)复合温敏水凝胶.采用 HRTEM、XRD、FTIR、DSC、PL 等对 CdS 纳米晶、CdS/PNIPAM 温敏复合凝胶的微观结构与性能进行了表征,变温荧光光谱研究了温度对凝胶荧光性能的影响.结果表明,CdS 纳米晶粒径约为 2.8 nm,单分散性良好;复合凝胶的荧光发射强度与环境温度存在一定的关联性,且呈可逆性.

关键词 CdS, 单分散纳米晶, 复合凝胶, 温敏, 光致发光

纳米晶是介于体相材料与分子间的物质,其尺寸至少有一维在 100 nm 以内,具有特殊的光、电和磁等性能^[1,2]. 纳米晶通常以胶体溶液或固体粉末的状态存在,稳定性和分散性较差^[3,4]. 因此,对纳米晶进行表面修饰,并将其与惰性介质进行复合,以提高其稳定性和加工性成为拓展纳米晶应用的重要方向^[5]. 将纳米晶与聚合物进行复合组装以制备新型复合材料,并利用聚合物介质调节纳米晶的性能,正成为纳米晶材料研究中的前沿课题^[6,7]. 其中,纳米晶与智能聚合物的复合与组装日益引起科学界的关注^[8].

温敏水凝胶是一种智能水凝胶,其吸水量能在某一温度下发生突变性变化,即所吸水量与干凝胶的质量比会在某一温度会发生阶跃式变化^[9]. 化学交联的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)水凝胶由于侧链中既含有亲水性的氨基,又含有疏水性的异丙基,是一种典型的温敏智能水凝胶. 该水凝胶在较低临界溶解温度(lower critical solution temperature, LCST)时显示出体积相转变. 当溶胀温度低于 LCST 时,凝胶吸水溶胀,表现出亲水性;而当温度高于 LCST 时,由于网络结构中亲水/疏水平衡的破坏,而形成坍塌的、去水化的疏水状态^[10].

将温敏聚合物水凝胶与纳米晶进行复合,利用

温敏水凝胶在不同环境温度下聚集态和化学微环境的变化,可为纳米晶创造一种独特的可控复合状态. 探讨这种复合状态下聚合物聚集态和化学微环境变化对纳米晶发光性能影响与机制,对于纳米晶新材料的开发与理论研究具有重要价值.

本文采用液体-固体-溶液界面相转移和相分离(LSS)法^[11]制备单分散 CdS 纳米晶,将其与 PNIPAM 进行复合制备具有荧光温敏性能的复合水凝胶,并对其温敏荧光性能与影响机理进行了研究. 结果表明,复合凝胶中 PNIPAM 的聚集态与微观水环境对 CdS 纳米晶的发光有重要影响;复合凝胶的荧光发射强度与环境温度之间存在一定的关联性,并具有可逆循环特性.

1 实验部分

1.1 实验药品

硫化钠(Na_2S),硫酸镉(CdSO_4),油酸(OA),油酸钠,无水乙醇,氯仿,*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),天津市光复精细化工研究所,分析纯;去离子水,自制;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),上海四回赫维化工有限公司,化学纯,使用前经乙醇重结晶;*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司,分析纯,使用前经正己烷重结晶.

* 2011-07-18 收稿,2011-09-01 修稿;安徽省教育厅自然科学研究项目(项目号 2009AJZR0137)和合肥工业大学创新基金(基金号 cxsy2010071)资助;** 通讯联系人,E-mail:sqshfut@126.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11233

1.2 测试仪器

高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM), JEM-100SX 型, 日本电子公司; D/Max-rB 型 XRD 分析仪, 日本 Rigaku 公司; 傅里叶变换红外光谱分析仪 (FT-IR), Spectrum 100 型, 美国 PE 公司; 瑞士 Mettler-Toledo DSC-821 E 型差示扫描量热仪; 荧光分光光度计, F-4600 型, 日本东京日立高新技术公司。

1.3 单分散 CdS 纳米晶的制备

将 0.002 mol CdSO_4 , 0.002 mol Na_2S 分别溶解在 10 mL 去离子水中, 将 2 种溶液倒入容量为 50 mL 的自压式聚四氟乙烯反应釜中均匀混合, 生成橘黄色的絮状沉淀。再加入 10 mL 乙醇, 1.6 g 油酸钠, 2 mL 油酸, 120℃ 保温 10 h 后自然冷却。倒出上层清液, 产物用无水乙醇洗涤、离心, 直至洗涤液为无色, 分离、室温干燥, 得单分散 CdS 纳米晶。

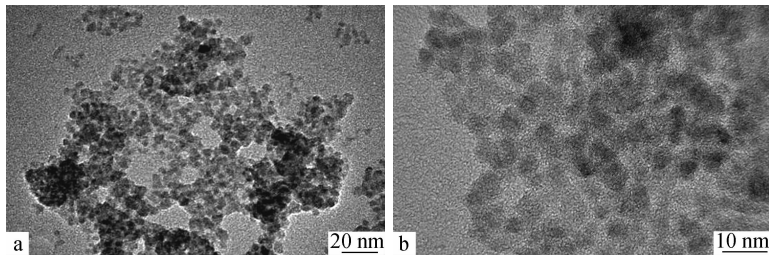


Fig. 1 HRTEM photos of CdS monodisperse nanocrystals

2.1.2 XRD 图谱

图 2 为 CdS 单分散纳米晶的 XRD 图谱。纳米晶的衍射峰位于 26.6°、44.7°、51.8°、70.8°。其中, 26.6°、44.7°、51.8° 对应 CdS 立方晶型 (111)、(220)、(311) 3 个晶面 (JCPDS No. 42-1411), 70.8° 的衍射峰对应 CdS 六方晶型的特征晶面 (331) (JCPDS No. 41-1049)。因此, 制得的 CdS 单分散纳米晶的晶型是以立方晶型为主的混合晶型。根据最强衍射峰 (111) 的半峰宽 β , 运用谢乐公式 $d = k\lambda / (\beta \cos \theta)^{[12]}$ 进行计算, 得该单分散 CdS 纳米晶的平均粒径为 2.78 nm。该结果与图 1 中 HRTEM 照片所示结果一致。

2.1.3 FTIR 图谱

对制备的 CdS 纳米晶进行红外光谱分析, 结果如图 3 所示。油酸的 FTIR 光谱中 (图 3 谱线 a), 724、2856、2926 cm^{-1} 处为 C—H 键的特征吸收峰, 1709 cm^{-1} 处为油酸通过氢键以二聚体形式存在的特征吸收峰^[13]。CdS 的 FTIR 图谱中 (图 3 谱线 b), 619 cm^{-1} 处为 CdS 的特征吸收峰^[14]。

1.4 CdS/PNIPAM 温敏凝胶的制备

称取 2 mg 上述制备的单分散 CdS 纳米晶, 0.2 g NIPAM, 0.2 mg BIS, 1.4 mg 的 AIBN, 0.4 mL 氯仿加入到封管中, 超声振荡 10 min, 使 CdS 纳米晶等充分溶解、分散。将封管反复抽真空并充氮气 3 次后, 置于 60℃ 恒温水浴使物料反应 3 h, 室温抽真空至恒重。将所得凝胶用蒸馏水溶胀, 每隔 10 h 换水 1 次, 持续 1 周以除去小分子化合物; 得 CdS/PNIPAM 温敏复合凝胶。

2 结果与讨论

2.1 纳米晶的结构表征

2.1.1 HRTEM 照片

对制得的 CdS 纳米晶的颗粒形态采用 HRTEM 进行了表征, 结果如图 1 所示。制得 CdS 纳米晶粒径约 2.8 nm, 粒径均匀; 说明制备的 CdS 纳米晶具有良好的单分散性。

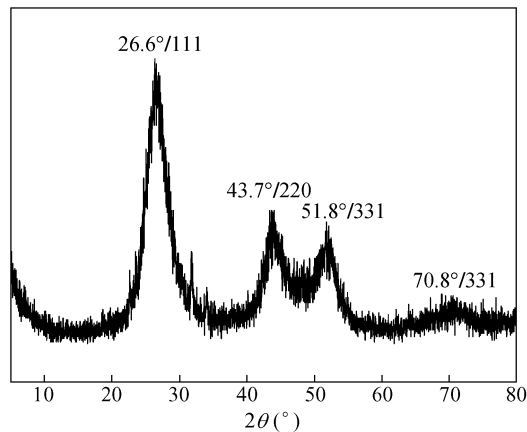


Fig. 2 XRD pattern of CdS nanocrystal

单分散纳米晶的 FTIR 光谱中 (图 3 谱线 c), 1709 cm^{-1} 处油酸二聚体的特征吸收峰消失, 在 1426、1563 cm^{-1} 处出现了分别检出 COO— 的对称和反对称伸缩振动吸收峰。这说明制备的单分散 CdS 纳米晶中羧基与 CdS 形成了配位。

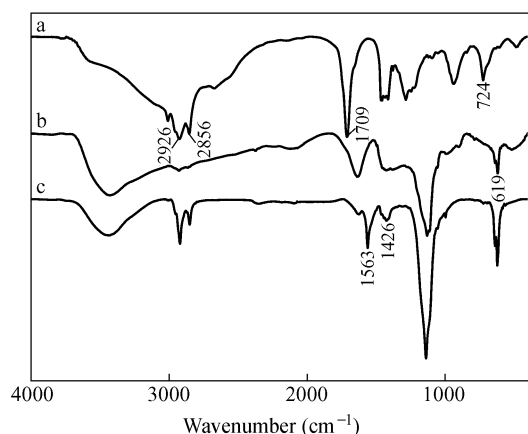


Fig. 3 FTIR spectra of samples (a) oleic acid, (b) CdS and (c) CdS nanocrystal

2.1.4 PL 光谱

研究表明, CdS 单分散纳米晶有 2 种典型的特征发射峰, 一个位于 410 ~ 490 nm, 另一个位于 520 ~ 570 nm. 一般认为, 410 ~ 490 nm 处的发射峰属高能态发光带, 缘于其带隙发光; 520 ~ 570 nm 处的发射峰则与纳米晶表面形态、杂质与缺陷有关^[14,15]. CdS 纳米晶的 PL 图谱(图 4)显示, LSS 法制备的 CdS 纳米晶在 469 nm 处的带隙发射峰较弱, 533 nm 处的表面态发射峰较强. 这是因为, 样品制备时采用的 Cd/S 摩尔比为 1:1, 缺硫导致键态严重失配; CdS 纳米晶比表面积较大, 表面原子所占比例很高; 在颗粒表面出现大量的缺陷、镉和硫空位、悬空键等构成的表面态^[16]. 这些表面态属于束缚能级, 位于半导体的带隙内. 表面态对电子和空穴有较强的捕获作用, 当处于激发态的电子被表面态捕获后, 再以辐射跃迁形式回到基态, 导致表面态发光加强, 带隙发光减弱. 这说明该纳米晶的表面虽经油酸进行配位, 尚不足以钝化纳米晶的表面缺陷.

2.2 复合凝胶的结构与性能

2.2.1 FTIR 图谱

图 5 给出了 CdS/PNIPAM 温敏复合凝胶的 FTIR 图谱. 图 5 谱线 b 中 3600 ~ 3200 cm^{-1} 范围内有一个很宽的吸收带, 为 —NH— 的吸收峰. 3074 cm^{-1} 附近处为次强酰胺带的倍频伸缩振动峰. 2973、2937、2878 cm^{-1} 处为甲基及次甲基的 C—H 振动峰. 1650 cm^{-1} 处附近为酰胺基中羰基的伸缩振动峰. 1264 cm^{-1} 附近为 C—N 的伸缩振动峰, 1460 cm^{-1} 处附近为 —CH_3 的不对称弯曲振动峰, 1387、1367 cm^{-1} 处附近为 $\text{—CH(CH}_3)_2$ 上双

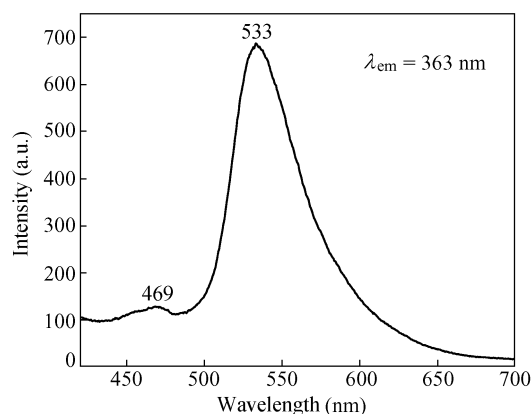


Fig. 4 PL spectrum of CdS nanocrystal

甲基的对称振动偶合分裂而形成的峰. 1173 cm^{-1} 处附近为 $\text{—CH(CH}_3)_2$ 中的 C—C 的收缩振动峰. 与 NIPAM 的 FTIR 图谱(图 5(b))相比, 可以发现 1625 cm^{-1} 处 NIPAM 中 C=C 吸收峰消失, 说明 NIPAM 已经发生聚合.

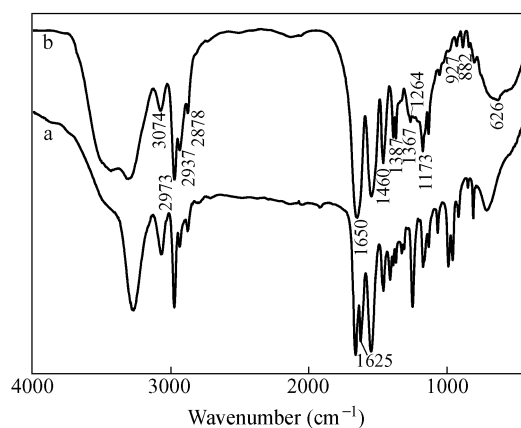


Fig. 5 FTIR spectra of hydrogels (a) NIPAM and (b) CdS/PNIPAM hydrogel

2.2.2 DSC 曲线

温敏性水凝胶随环境温度的变化而发生的体积相转变, 是凝胶发生相分离过程所致, 在该过程中伴有一定的相变热^[17]. 因此, 通过对水凝胶进行了 DSC 测试分析复合凝胶的 LCST. 为进行比较, 制备了不含 CdS 纳米晶的 PNIPAM 凝胶. 两者的 DSC 曲线如图 6 所示. 曲线显示, 两者均具有明显的相变过程; 与不含单分散 CdS 纳米晶的 PNIPAM 凝胶相比, 复合凝胶的 LCST 从 31.7℃ 升高至 32.5℃. 这是由于复合凝胶中单分散 CdS 纳米晶与 PNIPAM 形成的杂化网络使凝胶分子链的运动受到一定限制所致.

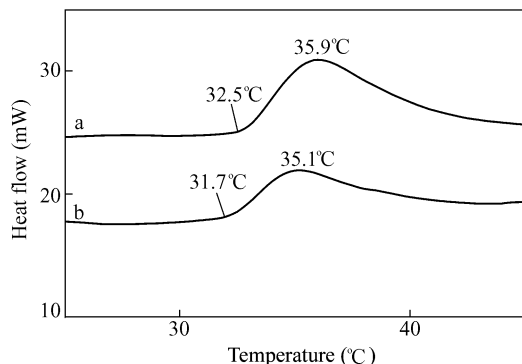


Fig. 6 DSC curves of CdS/PNIPAM hydrogel (a) and PNIPAM hydrogel (b)

2.3 复合凝胶的温敏荧光性能

2.3.1 变温 PL 光谱

复合凝胶的 PL 光谱(图 7)显示,其发射峰主要为位于 477 nm 处的高能态发光带;并随温度升高,在 32 ~ 35°C 间发生突变性增强. 575 nm 处的低能态发光带不明显,当环境温度升高至 40°C 左右时,在 575 nm 处出现弱的发射峰. 将复合凝胶 PL 谱图中不同温度下 477 nm 发射峰强度绘于图 8. 可清晰地看出,该复合凝胶的荧光强度与环境温度之间存在明显的关联特性. 结合 DSC 分析的结果可以发现,复合凝胶荧光强度的变化与其相变过程十分一致. 即其发射峰强度在 32 ~ 35°C 间发生突变性变化. 这说明随环境温度改变,在凝胶发生溶胀-坍塌的过程中,凝胶的荧光强度也随之发生了相应的突变性变化.

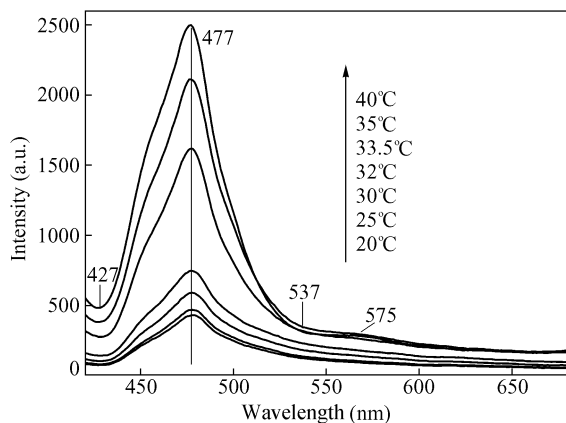


Fig. 7 PL spectra of CdS/PNIPAM hydrogel at different temperatures ($\lambda_{em} = 363$ nm)

复合凝胶中 PNIPAM 并不具有荧光性能,其荧光发射主要缘于 CdS 纳米晶. 因此,复合凝胶中这种荧光强度与环境温度之间的有规律变化表明,在环境温度发生改变的情况下,复合凝胶聚集

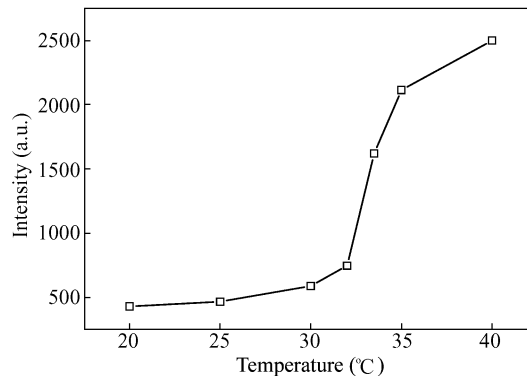


Fig. 8 PL intensity of the hydrogel of CdS/PNIPAM at 477 nm as a function of temperature

态结构与化学环境的变化,直接导致了 CdS 纳米晶荧光性能的变化.

张宇和 Spanhel 等^[18,19]的研究表明,水是 CdS 纳米晶有效的荧光淬灭剂. 在较低的环境温度下(<LCST),复合凝胶高度溶胀并吸附大量的水,造成凝胶的发射峰强度降低;随温度升高,凝胶逐步收缩并坍塌,随之水被大量排出,使得纳米晶周围的水环境发生突变性变化,使得其荧光强度随之发生阶跃式增强.

另外,值得注意的是,与 CdS 纳米晶相比,复合凝胶在 477 nm 处的带隙发光明显增强,575 nm 处的荧光发射峰几乎消失. 这说明低温下复合凝胶中纳米晶的表面缺陷明显减少,其捕获激发态电子的能力受到显著抑制. 这是由于 PNIPAM 中大量的酰胺基团与纳米晶表面形成了配位作用,起到表面钝化作用,使表面态发射峰受到抑制,而带隙发光相应增强^[20]. 随温度升高,凝胶发生明显收缩,PNIPAM 中酰胺基团与纳米晶的配位作

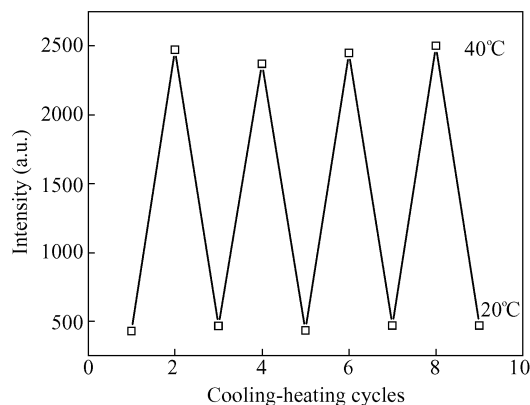


Fig. 9 Intensity change of PL intensity of CdS/PNIPAM hydrogel as a function of cooling-heating cycles between 20°C and 40°C

用相应弱化,纳米晶表面的缺陷随之显露,575 nm 处的荧光发射峰有所增强。

2.3.2 凝胶荧光强度变化的循环特性

为考察该复合凝胶荧光强度与环境温度之间关联性的稳定性,我们将其分别置于 20℃ 或 40℃ 的环境温度下,测定其荧光强度结果如图 9 所示。结果说明,复合凝胶的这种荧光温敏特性具有相当强的变化规律,在温度由 20 ~ 40℃ 冷热循环次数为 5 时,其在 20℃ 和 40℃ 时荧光强度基本维持同一水平。说明所制备复合凝胶是一种稳定的荧光温敏材料且其荧光温敏特性具有一定的可逆特

性。

3 结论

采用 LSS 制备了 CdS 纳米晶,并将其与聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺复合制备温敏水凝胶。研究表明,CdS 纳米晶粒径均匀,单分散性好。复合凝胶具有明显的荧光特性,且其荧光强度与温度之间存在明显的关联性;随温度升高,荧光发射强度增强;随温度降低,荧光发射强度变弱并在凝胶 LSTC 附近发生突变性变化。

REFERENCES

- 1 Wang D H, Xie T, Li Y D. *Nano Res*, 2009, 2(1): 30 ~ 46
- 2 Wang D S, Li Y D. *Adv Mater*, 2011, 23(9): 1044 ~ 1060
- 3 Peng Qing(彭卿), Li Yadong(李亚栋). *Science in China Series B: Chemistry*(中国科学 B 辑:化学), 2009, 39(10): 1028 ~ 1052
- 4 Hu Y Y, Liu X P, Ma X, Rawal A, Prozorov T, Akinc M, Mallapragada S K, Schmidt-Rohr K. *Chem Mater*, 2011, 23(9): 2481 ~ 2490
- 5 Sun H Z, Zhang H, Zhang J H. *J Phys Chem C*, 2008, 112(7): 2317 ~ 2324
- 6 Choi J J, Bealing C R, Bian R, Hughes K J, Zhang W Y, Smilgies D M, Hennig R G, Engstrom R J, Hanrath T. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(9): 3131 ~ 3138
- 7 Zhang Hao(张皓), Yang Bai(杨柏). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2008, 29(2): 217 ~ 229
- 8 Wei Haotong(魏浩桐), Yang Bai(杨柏). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (9): 939 ~ 949
- 9 Zheng Xiaoming(郑晓明), Jiang Tao(蒋涛), He Feng(贺枫). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (8): 895 ~ 902
- 10 Zhao Changwen(赵长稳), Zhuang Xiuli(庄秀丽), Chen Xuesi(陈学思), Jing Xiabin(景遐斌). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (11): 1096 ~ 1101
- 11 Wang X, Zhuang J, Peng Q, Li Y D. *Nature*, 2005, 437: 120 ~ 123
- 12 Su Pengfei(苏鹏飞), Chen Guo(陈国), Zhao Jun(赵珺). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2011, 32(7): 1472 ~ 1477
- 13 Tang Huitong(唐恢同). *Spectral Identification of Organic Compounds*(有机化合物的光谱鉴定). Beijing(北京): Beijing University Press(北京大学出版社), 1992. 147 ~ 148
- 14 Liu Chenglin(刘成林), Zhang Xinyi(张新夷), Zhong Juhua(钟菊花), Zhu Yihua(朱以华), Zhang Guobin(张国斌). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), 2009, 28(4): 394 ~ 397
- 15 Deng D, Shi M M, Chen F, Chen L, Jiang X X, Chen H Z. *Solar Energy*, 2010, 84: 771 ~ 776
- 16 Song Bing(宋冰), Cheng Ke(程轲), Wu Chao(武超), Du Zuliang(杜祖亮). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报), 2009, 23(1): 89 ~ 92
- 17 Zhu Dongyu(朱东雨), Guo Jianwei(郭建维), Liang Liyan(梁利岩), Luo Jianxin(罗建新), Li Huan(李欢), Lü Mangeng(吕满庚). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (7): 857 ~ 853
- 18 Zhang Yu(张宇), Fu Degang(付德刚), Cai Jiandong(蔡建东), Zhu Chunxia(朱春霞), Liu Juzheng(刘举正), Lu Zuhong(陆祖宏). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2000, 16(5): 431 ~ 436
- 19 Lubomir Spanhel, Marc A. Anderson. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2278 ~ 2284
- 20 Cong Rimin(丛日敏), Luo Yunjun(罗运军), Yu Huaqing(于怀清). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报), 2007, 23(8): 1347 ~ 1352

PREPARATION OF MONODISPERSE CdS NANOCRYSTALS/PNIPAM HYDROGEL AND ITS THERMOSENSITIVE FLUORESCENCE

Qiu-sheng Song, Xiao-fei Zhu, Yang Yang

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract In order to investigate the influence of polymer aggregate state and chemical environment on the fluorescent performance of nanocrystal, monodisperse CdS nanocrystal is prepared *via* liquid-solid-solution synthesis (LSS) strategy, and monodisperse CdS nanocrystals/poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) complex hydrogel are prepared by radical polymerization. The microstructure and performance of the monodisperse CdS nanocrystal and the complexes hydrogel are characterized by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and photoluminescence (PL). As evidenced from the HRTEM photos and XRD patterns, CdS nanocrystals show well monodispersity, and their size is about 2.8 nm. PL spectrum shows that CdS nanocrystal has a strong emitting peak around 533 nm and a weak emitting peak around 469 nm. DSC curves suggest that the complex hydrogel is thermosensitive, and LCST of which is higher than that of PNIPAM hydrogel. The results of PL spectra and DSC curves indicate that the complex hydrogel shows well thermosensitive-fluorescent performance, the variation of the fluorescent intensity of the complex hydrogel is in good agreement with its phase transformation. With variation of environmental temperature from 20°C to 45°C, the complex hydrogel changes from swollen state to collapse state, and the chemical environment around CdS nanocrystal changes from hydrophilic to hydrophobic, quantum yield of CdS nanocrystal changes respectively. The lower the environmental temperature is kept, the lower fluorescent intensity of the complex hydrogel is observed, and the fluorescent intensity changes sharply around its LCST. Testing on PL intensity change of CdS/PNIPAM hydrogel as a function of cooling-heating cycles between 20°C and 40°C demonstrates that the thermosensitive-fluorescent performance of the CdS/PNIPAM hydrogel is reversible.

Keywords CdS, Monodispersed nanocrystals, Complex hydrogel, Thermosensitive, Photoluminescence