

Ag₂Se@Ag₂S 核壳量子点的室温合成及其近红外荧光性能优化

郑文山^a 高冠斌^{*,a,b} 邓浩^a 孙涛垒^{*,b}

(^a 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

(^b 武汉理工大学 化学化工与生命科学学院 神经退行性疾病纳米医药湖北省重点实验室 武汉 430070)

摘要 在 Ag₂Se 量子点表面生长宽禁带无机壳层以消除表面缺陷是提高其光致发光性能的有效方法. 与 Ag₂Se 相比, Ag₂S 带隙更宽, 晶格常数相似, 是 Ag₂Se 量子点的理想壳层. 然而, 室温下精确制备 Ag₂Se@Ag₂S 核壳量子点仍然是一个挑战. 分别采用胶体原子层沉积(c-ALD)法和一锅水相法在室温下合成了油溶性和水溶性的 Ag₂Se@Ag₂S 核壳量子点, 并通过调控配体链长优化了水溶性 Ag₂Se@Ag₂S 核壳量子点近红外荧光性能. 在 c-ALD 法中, 以 1-十二硫醇(DDT)包裹的 Ag₂Se 量子点作为种子, 以油胺(OAM)配位的 Ag(OAM-Ag)和 Na₂S 作为壳层前驱体, 制备的油溶性 Ag₂Se@Ag₂S 核壳结构量子点暂无荧光发射, 随后尝试通过高温退火但仍无法恢复其荧光发射能力. 接着, 在一锅水相法中, 以巯基羧酸(HS-(CH₂)_x-COOH)配位的水溶性 Ag₂Se 量子点为种子, 巯基羧酸配位的 Ag⁺和 Na₂S 作为壳层前驱体, 成功制备出在 1270 nm 处具有近红外荧光增强的水溶性 Ag₂Se@Ag₂S 核壳量子点. 通过改变直链配体巯基羧酸的链长度($x=2, 5, 10, 13$), 发现以中等链长($x=10$)的 11-巯基十一酸(MUA)为配体的水溶性 Ag₂Se@Ag₂S 核壳量子点具有最强的荧光发射. 本文为 Ag₂Se@Ag₂S 核壳量子点制备提供了参考.

关键词 Ag₂Se@Ag₂S; 核壳量子点; 室温合成; 近红外荧光; 配体优化

Room Temperature Synthesis and Near-infrared Fluorescence Performance Optimization of Ag₂Se@Ag₂S Core-shell Quantum Dots

Zheng, Wenshan^a Gao, Guanbin^{*,a,b} Deng, Hao^a Sun, Taolei^{*,b}

(^a State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(^b Hubei Key Laboratory of Nano Medicine for Neurodegenerative Diseases, School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Ag₂Se quantum dots (QDs) is a narrow band-gap (*ca.* 0.15 eV) nanomaterial, which exhibits great potential in near-infrared (NIR) fluorescence emission. However, the bad photoluminescence (PL) performance caused by defects in QDs has limited its application greatly. It is an effective way to improve the photoluminescence performance of Ag₂Se QDs by growing a wide band gap inorganic shell to eliminate surface defects. For Ag₂Se QDs, Ag₂S is an ideal shell due to its wider bandgap (*ca.* 1 eV) and similar lattice constants (0.488 nm for cubic Ag₂S and 0.499 nm for cubic Ag₂Se). However, the precise preparation of Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs at room temperature remains a challenge. In this study, oil-soluble and water-soluble Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs were synthesized by colloidal atomic layer deposition (c-ALD) and one-pot aqueous phase synthesis at room temperature, respectively. The NIR fluorescence properties of water-soluble Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs were optimized by regulating ligand chain length. In c-ALD, the oil-soluble Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs were prepared with 1-dodecanethiol (DDT) coated Ag₂Se QDs as seeds, oleamine (OAM) coordinated Ag (OAM-Ag) and Na₂S as shell precursors, the resultant product showed no fluorescence emission. After high temperature annealing, the fluorescence emission of this oil-soluble Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs could not be recovered. Subsequently, water-soluble Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs with enhanced NIR fluorescence emission at 1270 nm were prepared by using mercaptocarboxylic (HS-(CH₂)_x-COOH) coordinated Ag₂Se QDs as seeds, (HS-(CH₂)_x-COOH) coordinated Ag⁺ and Na₂S as shell precursors in one-pot water phase synthesis. By changing the chain length ($x=2, 5, 10, 13$) of HS-(CH₂)_x-COOH ligand, it is found that the water-soluble Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs which took medium chain length ($x=10$) 11-mercaptopundecanoic acid (MUA) as the ligand exhibited the strongest fluorescence emission. This work provides a reference for the preparation of Ag₂Se@Ag₂S core-shell QDs at room temperature.

Keywords Ag₂Se@Ag₂S; core-shell QDs; room temperature synthesis; near-infrared fluorescence; ligand optimization

* E-mail: gbgao@whut.edu.cn; suntl@whut.edu.cn

Received April 11, 2023; published May 11, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52273110, 21975191) and the Natural Science Foundation of Hubei Province (No. 2021CFB299).

国家自然科学基金(Nos. 52273110, 21975191)和湖北省自然科学基金(No. 2021CFB299)资助.

1 引言

近年来,近红外(NIR)荧光量子点(QDs)已成为光学诊断、生物医学成像、光通信等领域的研究热点^[1-2]。银硫族(Ag_2X , $\text{X}=\text{S}$, Se , Te)近红外荧光量子点因其低毒性受到越来越多研究者的关注^[3]。其中,具有窄带隙的 Ag_2Se 量子点在近红外发光领域有着巨大的应用潜力^[4]。但由于 Ag_2Se 量子点本身晶体结构缺陷所导致的低量子产率极大地限制了其应用潜力。

在激子重组过程中,缺陷会形成可捕获载流子的陷阱,捕获处于激发态的电子或空穴,降低激子的辐射复合概率并导致荧光猝灭^[5]。量子点的缺陷可分为内核缺陷和表面缺陷。对于银硫族量子点,其内核产生缺陷的主要原因是 Ag^+ 高迁移率所产生的阳离子空位^[6],在量子点中掺入杂原子可有效抑制阳离子空位的产生。例如,王强斌团队报道的 Pb 掺杂 $\text{Pb}:\text{Ag}_2\text{Se}$ 量子点^[7]和 Au 掺杂 $\text{Au}:\text{Ag}_2\text{Te}$ 量子点^[8]及具有 AgAuSe ^[9]合金结构的量子点均可有效消除量子点内核中的缺陷,从而提高其量子产率。其中,通过优化表面配体链长获得辛硫醇配位的 AgAuSe 合金量子点^[10]的最高量子产率可达87.2%,是作者能查阅到的迄今为止报道的银硫族量子点的最高量子产率。另一方面,银硫族量子点的表面缺陷则是由表面未配位的悬键所产生。而消除量子点表面缺陷的主要方法是外延生长无机壳层以对量子点进行表面钝化^[11]。壳层材料的选择通常需要注意两个问题:(1)壳层材料的禁带宽度应大于内核材料,以使得激子被束缚在内核中;(2)壳层材料的晶格常数应与内核材料相近,以减小核壳界面由于晶格不匹配所导致的晶格畸变^[11]。 Ag_2S (带隙约1 eV,立方相晶格常数为0.488 nm)相比 Ag_2Se (带隙约0.15 eV,立方相晶格常数为0.499 nm)具有更宽的带隙且二者晶格常数相近。因此,从理论上讲, Ag_2S 是 Ag_2Se 量子点的理想壳层材料,合成 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳结构是提升 Ag_2Se 量子点近红外荧光性能的重要途径。

然而,目前关于银硫族核壳量子点的研究较少,主要有王强斌团队^[12]报道了 $\text{Ag}_2\text{Te}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点,庞代文团队^[13]报道了 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ 核壳量子点。而关于 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的报道则更少,目前已知的仅有李运超团队^[14]曾报道过 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的合成。然而,该方案需要高温、无水和无氧等特殊反应条件,能耗高、成本高且对环境不友好。此外,高温下壳层前驱体的高反应活性容易导致壳层材料均相成核(二次成核)。因此,开发绿色环保、低成本且可控的核壳量子点合成方法成为目前的研究热点。目前,研究比较多的主要有胶体原子层沉积法(colloidal atomic layer deposition, c-ALD)^[15]和一锅水相法。其中, c-ALD法优势在于可在常温下控制壳层单层生长并抑制壳层材料的二次成核,而一锅水相法的优势在于绿色环保低成

本。本研究分别采用 c-ALD 法和一锅水相法尝试制备油溶性和水溶性的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点。在 c-ALD 法中,以十二硫醇(DDT)为配体,通过热注射法制备了荧光发射峰位于1270 nm且晶型为体心立方的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 量子点,并以此为种子逐层生长制备出油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点,结果发现产物失去了荧光发射能力,结合实验推测其原因是壳层结晶度不足,通过高温退火仍无法恢复材料的荧光发射能力。在一锅水相法中,首先通过以配体交换的方式制备巯基羧酸配位的水溶性 Ag_2Se 量子点,并将其作为种子,进一步在水相中合成得到了水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点,通过此方法制备的产物表现出明显的荧光增强。最后,通过优化水相合成方法中的配体链长,发现11-巯基十一酸(MUA)为配体的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光性能最佳。与之前所报道的方法相比较,该方法具备操作简便、绿色环保以及成本低廉等特点。

2 结果与讨论

2.1 胶体原子层沉积法制备油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点

胶体原子层沉积法(c-ALD)制备 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的流程如图1a所示。c-ALD通常包含两个半反应^[15-16]:(1) S^{2-} 与原有有机配体DDT发生配体交换形成表面为 S^{2-} 封端的中间产物;(2)壳层前驱体油胺(OAM)配位的 Ag (OAM-Ag)与 S^{2-} 封端的中间产物反应,生成单层 Ag_2S 包覆的核壳量子点。与传统的壳层生长方法相比, c-ALD的独特之处在于, S^{2-} 封端的中间产物 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{S}^{2-}$ 可以通过沉淀法提纯后再次稳定地溶解在强极性溶剂 N -甲基甲酰胺(NMF)中,在第二个半反应发生时反应体系中无游离的 S^{2-} (已通过沉淀法除去),因此可有效避免二次成核,且可精确控制壳层生长厚度。本研究首先通过热注射法制备DDT配体修饰的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 量子点,然后以该量子点作为种子,通过c-ALD法制备出油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点。

$\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子的透射电子显微图(TEM)如图1b所示,产物呈均匀球形且粒径均一,平均尺寸为 (3.01 ± 0.42) nm(图1b左插图)。从高分辨细节图(图1b右插图)中可以看到清晰的晶格条纹,表明 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子具有良好的结晶性,其晶格条纹间距0.25和0.204 nm分别对应立方相 Ag_2Se 的(022)和(211)晶面。支持信息图S1展示了DDT配位的 Ag_2Se 量子点的吸收光谱,在300~1300 nm的范围内产物未表现出明显的激子吸收峰,与之前报道相似^[10]。而通过c-ALD法生长了 Ag_2S 壳层后,油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的吸收光谱发生了些许变化(支持信息图S1)。油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的TEM如图1c所示,其同样呈均匀球形且尺寸分布较窄,平均尺寸为 (4.9 ± 0.43)

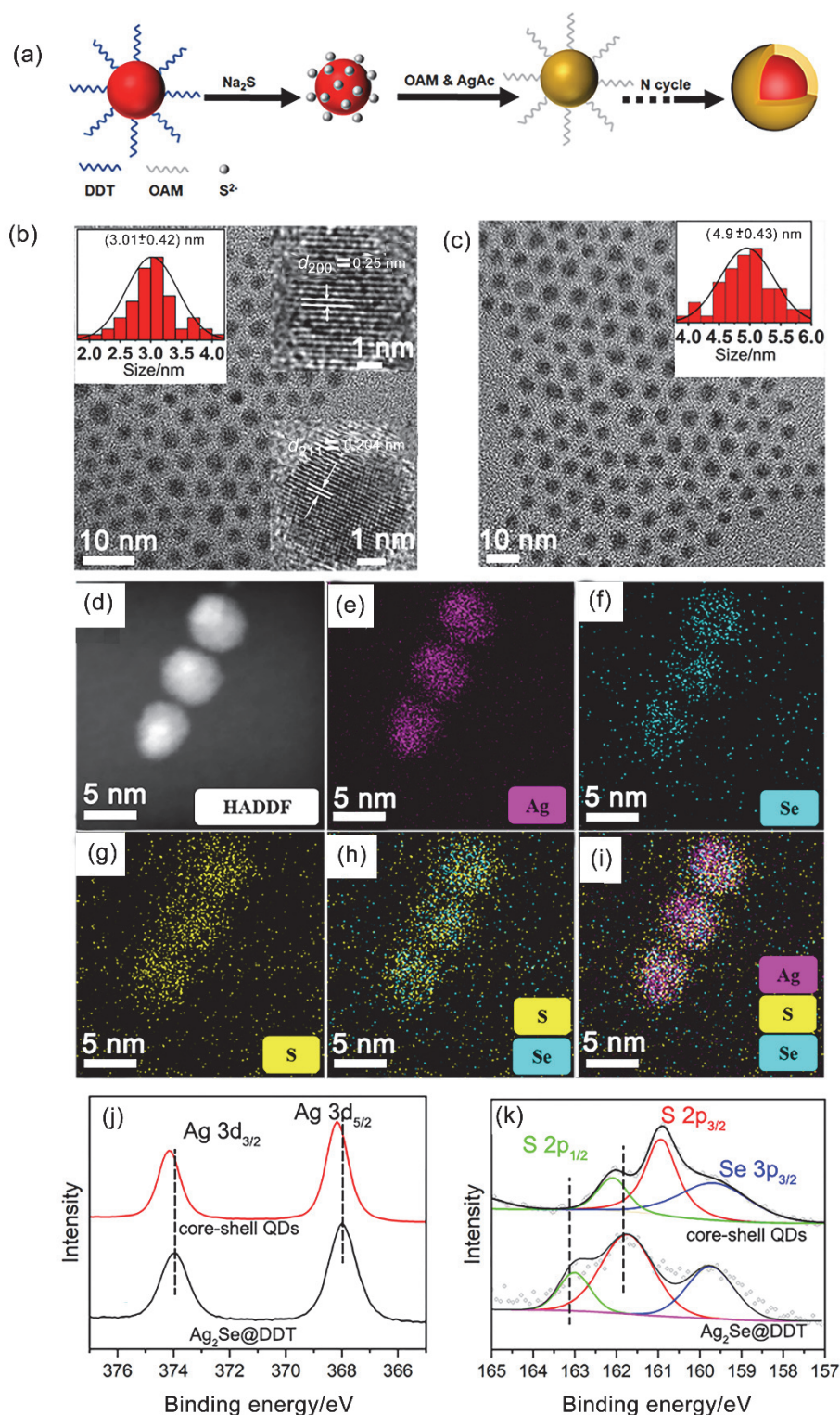


图 1 (a) c-ALD 法制备油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的反应流程示意图, (b) $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子的 TEM 图(插图左为粒径统计直方图, 右为高分辨细节图), (c~i) c-ALD 法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 TEM 图(c)(插图左为粒径统计直方图)、高角环形暗场像(d)、电子能谱扫描 Ag (e)、Se (f)、S (g) 原子分布图, 以及 Se 与 S 叠加图(h)、Ag 与 Se 与 S 叠加图(i), (j~k) $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子(下)和 c-ALD 制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点(上)的 Ag 3d 轨道的高解析电子能谱仪(HR-XPS)(j)和 S 2p 轨道的 XPS 精细谱(k)

Figure 1 (a) Schematic diagram of the preparation process of oil-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs obtained by c-ALD, (b) TEM image (insert: size distribution rectangular diagram and high-resolution TEM image) of $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ seeds, (c~i) TEM image (insert: size distribution rectangular diagram) (c), HAADF image (d), single element of Ag (e), Se (f), S (g) distribution and the overlap of Se, S (h) and Ag, Se, S (i) by EDS mapping of oil-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs, (j~k) high resolution X-ray photoelectron spectrometer (HR-XPS) spectra of Ag 3d region (j) and S 2p region (k) of $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ seeds (bottom line) and oil-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs (top line)

nm(图 1c 插图), 相比 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子增大了约 2 nm, 这符合尺寸增长预期. EDS-Mapping(图 1d~1i)结果显示 S 元素均匀分布在 Ag 元素的外层, 这进一步证实了 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳结构的生成.

对比 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子和油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 XPS 总谱(支持信息图 S2a), 两组样品均含 Ag, C, Se 和 S 元素. 相比于 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子(图 1j 下半部分), 油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 Ag 3d 精细谱(图 1j 上半部分)中, $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 轨道的电子结合能均发生轻微红移. 考虑到 S 元素的电负性大于 Se 元素, Ag 3d 轨道电子结合能的增加是由于 Ag_2S 壳层生成导致的. 在 S 2p 轨道的精细谱中(图 1k), $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子的 $2p_{3/2}$ 电子结合能峰值位于 161.75 eV(图 1k 下半部分), 对应 DDT 中 S 原子的电子结合能^[10], 而油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 $2p_{3/2}$ 的电子结合能峰值则位于 161.4 eV, 对应 Ag_2S 壳层中 S 原子的电子结合能^[6]. 通过监测 c-ALD 法制备过程中量子点的反应现象(支持信息图 S3)和流体力学粒径变化(支持信息图 S4a)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)变化(支持信息图 S4b)、核磁共振氢谱(^1H NMR)变化(支持信息图 S4c), 进一步证明通过 c-ALD 成功合成了油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点.

2.2 一锅水相法制备水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点

一锅水相法制备水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的反应流程如图 2a 所示. 首先通过配体交换将油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子转相为巯基羧酸($\text{HS}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$)配位的水溶性 Ag_2Se 种子(如: $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$), 随后加入巯基羧酸配位的 Ag^+ 和 Na_2S 作为壳层前驱体来制备水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点.

水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子的 TEM 如图 2b 所示, 产物呈均匀的球形且粒径均一, 平均尺寸为 (2.73 ± 0.32) nm(图 2b 左插图), 与油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子相近(图 1b 左插图). 高分辨 TEM 图像显示 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子同样具有清晰的晶格条纹, 其晶面间距为 0.25 nm(图 2b 右插图), 对应体心立方相 Ag_2Se 的(022)晶面, 表明经过相转移后的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子仍保持着体心立方晶型结构. 同时, 水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子的吸收光谱同样无明显的激子吸收峰(支持信息图 S5), 与油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子保持一致. 而通过一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的吸收光谱(支持信息图 S5)与 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子高度相似, 表明产物中无杂质引入. 水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 TEM 如图 2c 所示, 其同样呈均匀球形且尺寸分布较窄, 平均尺寸为 (4.4 ± 0.38) nm(图 2c 插图), 相比于 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子增大了约 1.7 nm, 这同样符合尺寸增长预期. EDS-Mapping(图 2d~2i)图清晰地显示 S 元素均匀分布在壳层, 而 Se 元素分布在内核位置, Ag 元素在内核和外壳均匀分布, 这进一步证实了水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的生成. XPS 结果(图 2j~2k 和支持信息图 S6)显示

一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点与 c-ALD 所制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点相似, 均发生了 Ag 3d 轨道电子结合能的红移以及 S 2p 轨道电子结合能的蓝移. 以上结果均表明通过一锅水相法成功制备出水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点.

2.3 室温下 c-ALD 法制备的油溶性和一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光性能对比

首先, 分别将两种方法制备的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光性能与其对应的种子进行对比, 结果如图 3a~3b 所示, 油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子的荧光发射峰的位置处于近红外二区的 1270 nm(图 3a 黑色曲线), 而通过 c-ALD 法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光(图 3a 红色曲线)发生了猝灭. 与之对应的是, 水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子的荧光发射峰的位置同样位于近红外二区的 1270 nm(图 3b 黑色曲线), 而通过一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光(图 3b 红色曲线)相比其种子呈现出明显的荧光强度增强现象, 与核壳量子点的预期荧光性能提升相符.

随后, 进一步探究了 c-ALD 方法中荧光猝灭的原因. 前人的报道指出通过 c-ALD 法在室温下制备的核壳量子点荧光猝灭的主要原因通常是壳层结晶性不良^[17]. 因此, 分别对比了油溶性和水溶性两种 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点与其对应的种子的粉末 X 射线衍射(XRD). 结果如图 3c~3d 所示, 油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子(图 3c 黑色曲线)和水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子(图 3d 黑色曲线)的 XRD 衍射峰与前人报道的小尺寸 Ag_2Se 量子点的衍射图谱相同^[10,18], 且与体心立方相 Ag_2Se PDF 卡片(No.27-0619)对应一致, 进一步表明制备的水溶性和油溶性 Ag_2Se 种子均为体心立方相. 相比油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子(图 3c 黑色曲线), 通过 c-ALD 制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 XRD 衍射峰几近全部消失(图 3c 红色曲线), 无明显的衍射峰, 表明其壳层结晶不良, 这可能是其荧光猝灭的主要原因. 而通过一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 XRD 衍射峰(图 3d 红色曲线)相比水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子(图 3d 黑色曲线)发生了略微的拉宽与红移, 推测这是由立方相的 Ag_2S 壳层生长引起的, 立方相的 Ag_2Se 种子在壳层生长过程中为壳层 Ag_2S 提供了定向作用, 类似的现象在之前的报道中也曾被提及^[17]. 上述结果表明室温下通过一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点相比 c-ALD 法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点具有更好的壳层结晶性.

前人研究指出高温退火可有效提升 c-ALD 法制备产物的壳层结晶性能, 从而恢复其荧光发射能力^[17]. 因此, 进一步尝试高温退火来处理 c-ALD 法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点. 然而, 当退火温度高于 120 °C 时, 产物会迅速聚沉, 这一现象与前人报道类似^[19]. 而从 120 °C 及以下温度开始退火则无法恢复量

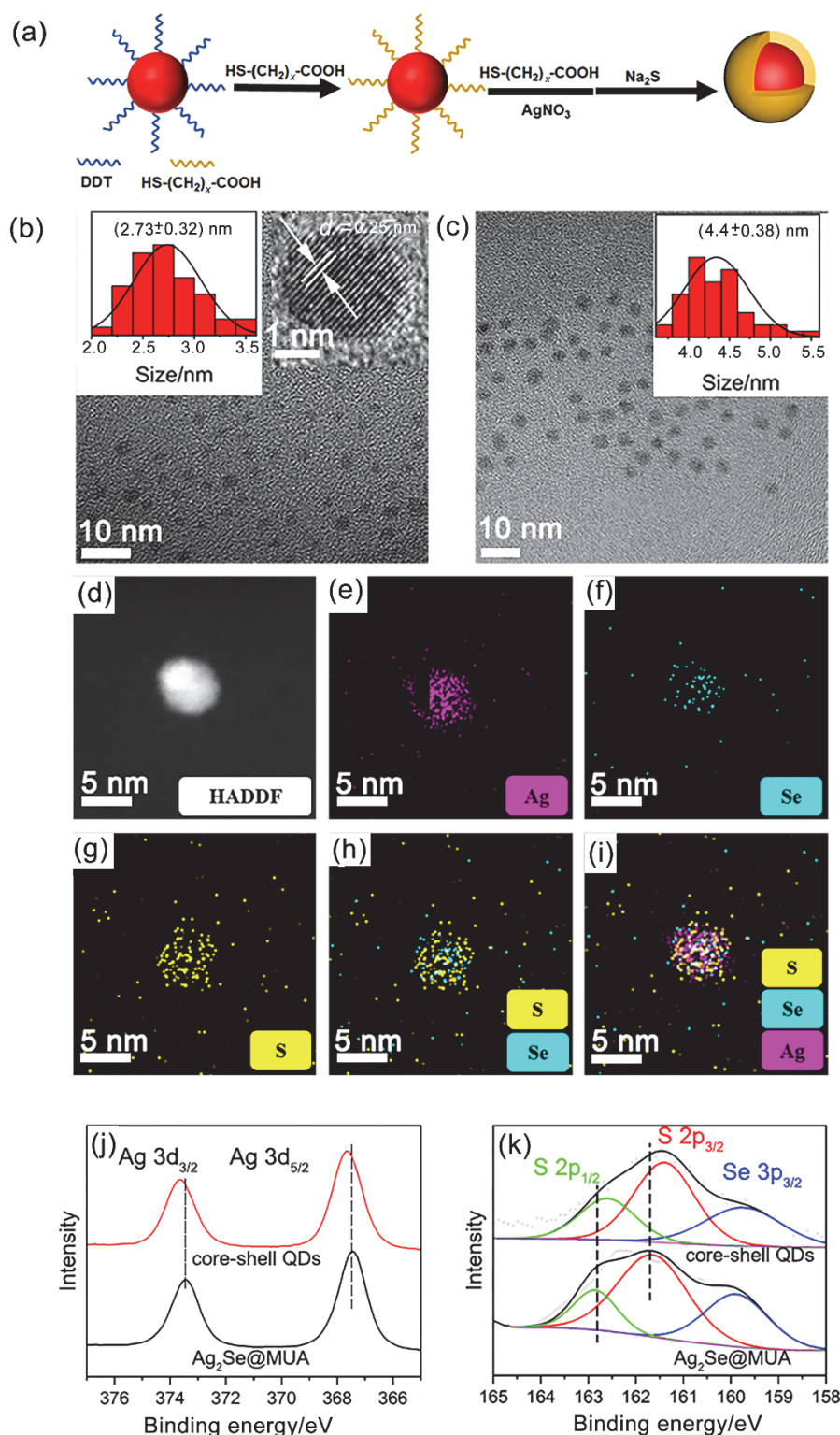


图 2 (a)一锅水相法制备水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的反应流程示意图, (b) $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子的 TEM 图(插图左为粒径统计直方图, 右为高分辨细节图), (c~i)一锅水相法制得的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的 TEM 图(c)(插图为粒径统计直方图)、高角环形暗场像(d)、电子能谱扫描 Ag (e)、Se (f)、S (g)原子分布图以及 Se 与 S 叠加图(h)、Ag 与 Se 与 S 叠加图(i), (j~k) $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子(下)和一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点(上)的 Ag 3d 轨道的 XPS 精细谱(j)和 S 2p 轨道的 XPS 精细谱(k)

Figure 2 (a) Schematic diagram of the preparation process of water-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs obtained by one-pot aqueous synthesis, (b) TEM image (insert: size distribution rectangular diagram and high-resolution TEM image) of $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ seeds, (c~i) TEM image (insert: size distribution rectangular diagram) (c), HAADF image (d), single element of Ag (e), Se (f), S (g) distribution and the overlap of Se, S (h) or Ag, Se, S (i) by EDS mapping of water-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs, (j~k) HR-XPS spectra of Ag 3d region (j) and S 2p region (k) of $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ seeds (bottom line) and water-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs (top line)

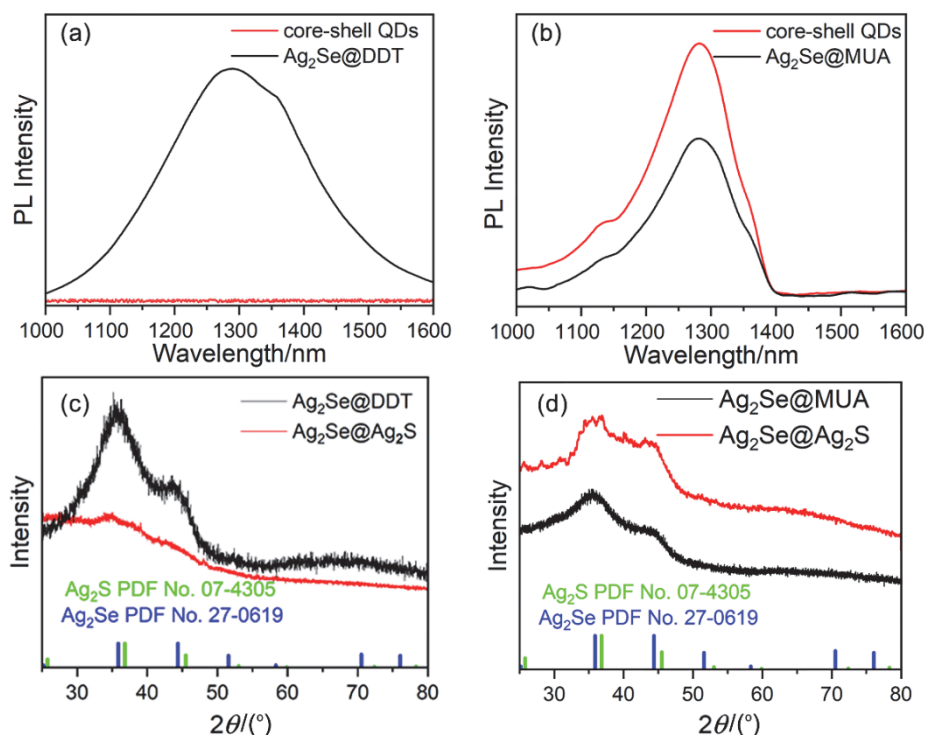


图 3 (a)油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子(黑色)和 c-ALD 法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点(红色)的近红外荧光发射光谱(激发波长为 808 nm), (b)水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子(黑色)和一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点(红色)的近红外荧光发射光谱(激发波长为 808 nm), (c)油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子(黑色)和 c-ALD 法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点(红色)粉末 XRD 衍射图, (d)水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子(黑色)和一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点(红色)的粉末 XRD 衍射图.

Figure 3 (a) PL emission spectra of $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ seeds (black) and oil-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs (red) obtained by c-ALD with an excitation wavelength of 808 nm, (b) PL emission spectra of $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ seeds (black) and water-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs (red) obtained by one-pot aqueous synthesis with an excitation wavelength of 808 nm, (c) powder XRD patterns of $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ seeds (black) and oil-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs (red) obtained by c-ALD, (d) powder XRD patterns of water-soluble $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ seeds (black) and $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ core-shell QDs (red) obtained by one-pot aqueous synthesis

子点的荧光发射(支持信息图 S7).

为了进一步证明同在室温下两种方法所制备的产物会表现出不同的结晶性能. 在室温下以 Na_2S 为 S 前驱体, 分别采用 OAM-Ag 和 MUA-Ag 为 Ag 前驱体, 在油溶性正己烷/NMF 溶剂和水溶液中制备了油溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{OAM}$ 和水溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 两种量子点, 所得产物的 TEM 图片如支持信息图 S8 所示. 通过水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 表现出了清晰的晶格条纹证明其具备良好的结晶性, 这与之前的报道一致^[20]. 而在两相溶剂中合成的油溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{OAM}$ 却无明显的晶格条纹. 两种产物的荧光光谱表明(支持信息图 S9), 水溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点表现出较强的荧光发射, 而油溶性的 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{OAM}$ 量子点则无荧光发射. 以上结果表明, 虽然两种方法的反应温度均为室温, 但由于反应前驱体及反应溶剂的极性不同, 水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的结晶性能也会优于两相法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{OAM}$ 量子点, 从而导致水溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{MUA}$ 量子点的荧光性能优于两相法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{OAM}$ 量子点. 这一结果间接证明了在室温下一锅水相法制备的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点相比 c-ALD 法制备的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点具

有更优异的近红外荧光性能的主要原因是水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点相比油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点具有更好的壳层结晶性.

2.4 配体链长对一锅水相法制备水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点荧光性能的影响

为了进一步探究一锅水相法中配体链长对合成水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点荧光性能的影响, 选取四种不同链长的巯基羧酸($\text{HS}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$, 3-巯基丙酸(MPA, $x=2$), 6-巯基己酸(MHA, $x=5$), 11-巯基十一酸(MUA, $x=10$)和 14-巯基十四酸(MTA, $x=13$))作为配体进行研究. 首先, 通过配体交换将油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子转至水相制得四种不同链长巯基羧酸配位的水溶性 Ag_2Se 种子($\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MPA}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MHA}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 和 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MTA}$). 红外光谱显示四种不同链长的巯基羧酸位于 $2450\sim 2650\text{ cm}^{-1}$ 处的巯基伸缩振动峰在四种水溶性 Ag_2Se 种子的红外光谱中均消失(图 S10), 这表明四种巯基羧酸配体均通过巯基与量子点配位. 对比四种链长巯基羧酸配位的 Ag_2Se 种子的荧光发射, 发现中等链长的 MUA ($x=10$) 配体修饰的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子拥有最强的荧光发射(图 4a), 配体链长过长(MTA,

$x=13$)或过短(MHA, $x=5$)都会影响 Ag_2Se 量子点的荧光发射强度, 而配体链长最短的 MPA ($x=2$)修饰的 $\text{Ag}_2\text{Se}@MPA$ 则无荧光发射。

TEM 图像表明, 转相后以中等链长 MUA ($x=10$)为配体的 $\text{Ag}_2\text{Se}@MUA$ 种子仍为规整球形且分散均匀(图 2b), 形貌保持最好。而较短链的 MHA ($x=5$)和最长链的 MTA ($x=13$)配位的 $\text{Ag}_2\text{Se}@MHA$ 和 $\text{Ag}_2\text{Se}@MTA$ 的尺寸分布变宽, 呈现部分团聚, 最短链的 MPA ($x=2$)配位的 $\text{Ag}_2\text{Se}@MPA$ 种子则发生了明显团聚(支持信息图 S11)。结合该现象推测配体链长影响 Ag_2Se 种子的荧光发射性能的可能原因是短链 MPA 配体在配体交换过程

中反应活性过高, 使得量子点表面状态遭到破坏, 引起产物聚集并导致了荧光猝灭; 而长链 MTA 配体由于自身位阻效应导致表面配体密度较低, 致使配体对量子点表面保护不足。

随后, 分别选用具有荧光发射的 $\text{Ag}_2\text{Se}@MHA$, $\text{Ag}_2\text{Se}@MUA$ 和 $\text{Ag}_2\text{Se}@MTA$ 为种子, 选用 MPA, MHA 和 MUA 为壳层配体(MTA 难溶于水, 故排除在外), 通过一锅水相法合成一系列 $\text{Ag}_2\text{Se}@Ag_2S$ 核壳量子点。如图 4b~4d 所示, 各组中以 MUA 为壳层配体所制备的 $\text{Ag}_2\text{Se}@Ag_2S$ 核壳量子点均表现出了最强的荧光发射能力, 不同核壳配体修饰的 $\text{Ag}_2\text{Se}@Ag_2S$ 核壳量子点的荧

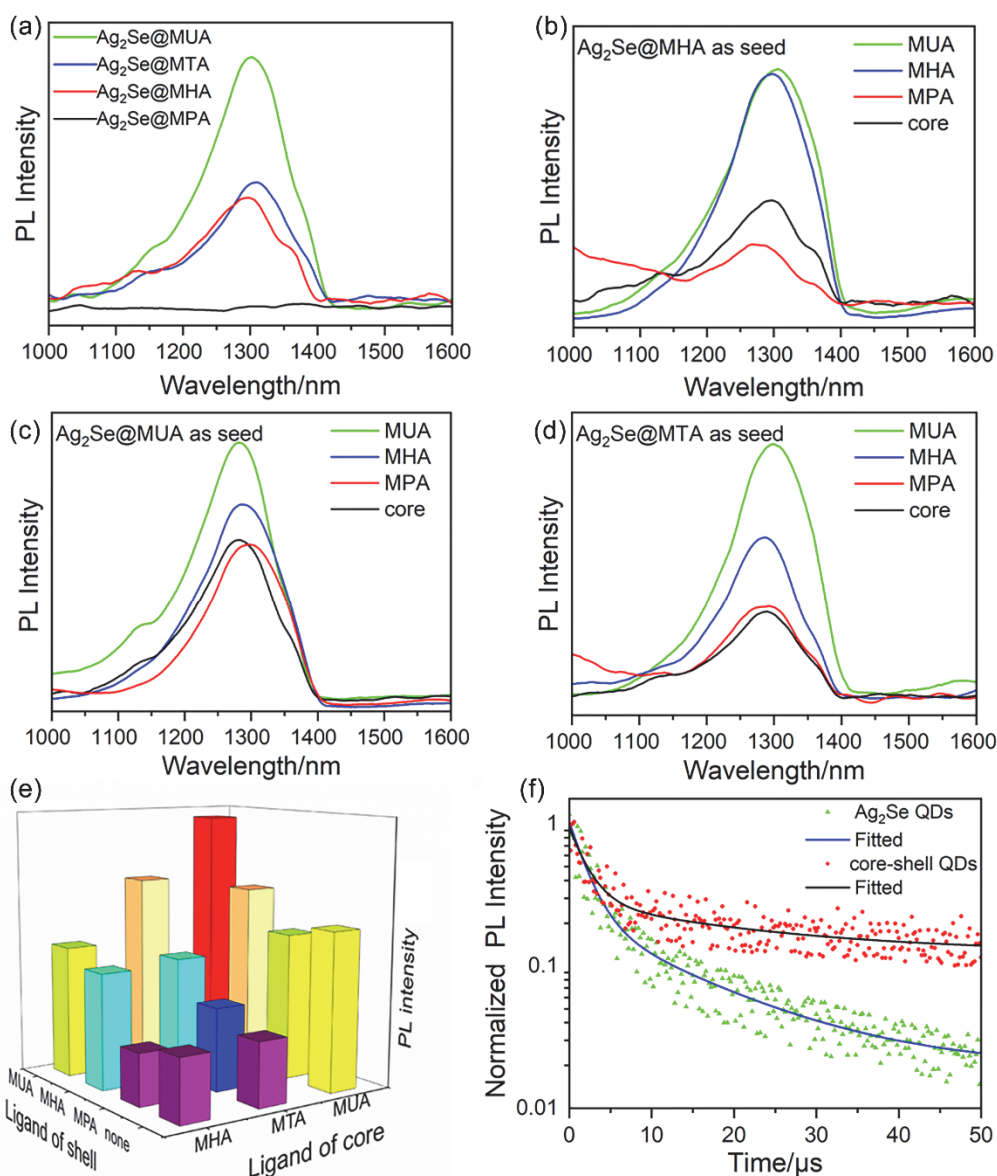


图 4 (a)不同链长巯基羧酸修饰的 Ag_2Se 量子点的荧光发射光谱, (b~d)以 $\text{Ag}_2\text{Se}@MHA$ (b), $\text{Ag}_2\text{Se}@MUA$ (c), $\text{Ag}_2\text{Se}@MTA$ (d)为种子, 以不同链长巯基羧酸为壳层配体制备的核壳量子点的荧光发射光谱, (e)不同 Ag_2Se 量子点种子及核壳量子点的荧光强度对比, (f) $\text{Ag}_2\text{Se}@MUA$ 量子点(绿色)及以其为种子以 MUA 为壳层配体制备的核壳量子点(红色)的荧光衰减曲线(激发波长均为 808 nm)

Figure 4 (a) PL emission spectra of Ag_2Se seeds with different mercaptocarboxylic acids ligand. (b~d) PL emission spectra of $\text{Ag}_2\text{Se}@Ag_2S$ core-shell QDs which took $\text{Ag}_2\text{Se}@MHA$ (b), $\text{Ag}_2\text{Se}@MUA$ (c), $\text{Ag}_2\text{Se}@MTA$ (d) as seeds and with different mercaptocarboxylic acids as shell ligand. (e) Comparison of PL intensity of different Ag_2Se seeds and different $\text{Ag}_2\text{Se}@Ag_2S$ core-shell QDs. (f) PL decay curves of $\text{Ag}_2\text{Se}@MUA$ seeds (green) and $\text{Ag}_2\text{Se}@Ag_2S$ core-shell QDs with MUA as shell ligand (red). All PL emission spectra were obtained with an excitation wavelength of 808 nm

光强度对比见图 4e(具体数值见支持信息表 S1 和表 S2)。其中,核壳均以 MUA 为配体的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光发射强度最高,其相对荧光量子产率为 3.2%(以吡啶菁氯为参照)。随后,测试了其荧光衰减曲线(采用双指数函数进行拟合,详细计算结果见支持信息表 S3),结果如图 4f 所示,核壳均以 MUA 为配体的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的长寿命荧光组分达到 77%,相比 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{MUA}$ 种子(长寿命荧光组分为 62%)增长了 15%,长寿命组分的增加使得样品的平均荧光寿命由 4.39 μs 增加至 21.78 μs ,与前人报道的通过弥补表面缺陷提升量子点荧光强度及荧光寿命的变化规律一致,其长寿命荧光可归结为量子点表面的辐射复合^[7]。上述结果表明,结晶较好的 Ag_2S 壳层可有效消除 Ag_2Se 内核的表面缺陷,进而提升 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光强度并延长其荧光寿命,与前人报道一致^[6-7]。将该 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点在 4 $^\circ\text{C}$ 大气环境下放置 15 d,其荧光强度依然保持在 95%以上(支持信息图 S12),表明其具备较好的荧光稳定性。

3 结论

本研究在室温下分别采用了 c-ALD 和一锅水相合成法制备了油溶性和水溶性两种 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点。两种方法中, c-ALD 在精确控制壳层生长方面有着巨大的优势,但由于室温下壳层结晶性不良所导致的产物荧光猝灭仍是未来需要克服的难点。而一锅水相合成法虽无法精确调控壳层厚度,但仍可制备出具有荧光增强效果的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点。在所有直链巯基羧酸($\text{HS}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$)配体中,以链长度适中的 MUA($x=10$)为核壳配体的水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点的荧光发射强度最强,且具备较强荧光稳定性。本文为室温制备具有近红外荧光增强的 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点提供了参考。

4 实验部分

c-ALD 法制备油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点: 首先采用王强斌等^[8]报道的热注射法制备 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子。随后执行 c-ALD 法,在第一个半反应中,称取 15.6 mg (0.2 mmol) 无水 Na_2S 溶于 NMF 中,与 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子的正己烷溶液混合在剧烈搅拌下反应 30 min。反应结束后,取下层棕黑色溶液,用乙腈为沉淀剂将产物洗涤两次,后将产物重新溶于 NMF 中备用。在第二个半反应中,称取 66.8 mg (0.4 mmol) AgAc 与 0.5 mL OAM 混合后溶于正己烷中,与第一个半反应所得产物混合在剧烈搅拌下反应 30 min。反应结束后,取上层棕黑色溶液,以乙醇为沉淀剂洗涤两次,后将沉淀溶于正己烷中

备用。将上述两个半反应按需重复 n 次,即可得到包含 n 层壳层的油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点。

一锅水相法制备水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点: 首先称取 0.4 mmol 的巯基羧酸(MPA, MHA, MUA 或 MTA)溶于水中,用 1 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 至 12,将巯基羧酸水溶液与油溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{DDT}$ 种子的正己烷溶液混合,加入异丙醇作为过渡溶剂,在剧烈搅拌下反应 12 h 后离心沉淀获得水溶性 Ag_2Se 种子。后称取适量 AgNO_3 和巯基羧酸按照物质的量比 1 : 2 溶于水中,超声分散至完全溶解,用 1 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 至 12。后加入水溶性 Ag_2Se 种子溶液在剧烈搅拌下反应 30 min,后缓慢滴加 0.01 mol/L 的 Na_2S 水溶液,滴加完成后继续反应 30 min,最后用截留分子量为 30 K 的透析袋在水中透析提纯,即可得到水溶性 $\text{Ag}_2\text{Se}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳量子点。

References

- [1] Lu, H.; Carroll, G. M.; Neale, N. R.; Beard, M. C. *ACS Nano* **2019**, *13*, 939.
- [2] Lian, W.; Fang, Z.; Tu, D.; Li, J.; Han, S.; Li, R.; Shang, X.; Chen, X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 625 (in Chinese). (廉伟, 方泽铠, 涂大涛, 李嘉尧, 韩思远, 李仁富, 商晓颖, 陈学元, 化学学报, **2022**, *80*, 625.)
- [3] Chen, S.; Tang, T.; Huang, B.; Liu, F.; Cui, R.; Zhang, M.; Sun, T. *ACS App. Nano Mater.* **2022**, *5*, 3415.
- [4] Li, C.; Wang, Q. *ACS Nano* **2018**, *12*, 9654.
- [5] Pu, C.; Qin, H.; Gao, Y.; Zhou, J.; Wang, P.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3302.
- [6] Pan, L. J.; Tu, J. W.; Yang, L. L.; Tian, Z. Q.; Zhang, Z. L. *Adv. Optical Mater.* **2022**, *10*, 2102806.
- [7] Yu, M.; Yang, X.; Zhang, Y.; Yang, H.; Huang, H.; Wang, Z.; Dong, J.; Zhang, R.; Sun, Z.; Li, C.; Wang, Q. *Small* **2021**, *17*, e2006111.
- [8] Yang, H.; Huang, H.; Ma, X.; Zhang, Y.; Yang, X.; Yu, M.; Sun, Z.; Li, C.; Wu, F.; Wang, Q. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2103953.
- [9] Yang, H.; Li, R.; Zhang, Y.; Yu, M.; Wang, Z.; Liu, X.; You, W.; Tu, D.; Sun, Z.; Zhang, R.; Chen, X.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2601.
- [10] Sun, Z.; Liu, C.; Yang, H.; Yang, X.; Zhang, Y.; Lin, H.; Li, Y.; Wang, Q. *Nano Res.* **2022**, *15*, 8555.
- [11] Eagle, F. W.; Park, N.; Cash, M.; Cossairt, B. M. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 977.
- [12] Zhang, Y.; Yang, H.; An, X.; Wang, Z.; Yang, X.; Yu, M.; Zhang, R.; Sun, Z.; Wang, Q. *Small* **2020**, *16*, e2001003.
- [13] Jiang, P.; Zhu, C.; Zhu, D.; Zhang, Z.; Zhang, G.; Pang, D. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 964.
- [14] Tang, S.; He, C.; Li, D.; Cai, W.; Fan, L.; Li, Y. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 11355.
- [15] Ithurria, S.; Talapin, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18585.
- [16] Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J. S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10612.
- [17] 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.
- [18] Sahu, A.; Qi, L.; Kang, M.; Deng, D.; Norris, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6509.
- [19] Sagar, L. K.; Walravens, W.; Zhao, Q.; Vantomme, A.; Geiregat, P.; Hens, Z. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6953.
- [20] Yu, M.; Zhang, Z.; Zhu, G.; Gu, Z.; Duan, Y.; Yu, L.; Gao, G.; Sun, T. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1281 (in Chinese). (余梦, 张子俊, 朱国委, 谷振华, 段玉霖, 余良翀, 高冠斌, 孙涛垒, 化学学报, **2021**, *79*, 1281.)

(Lu, Y.)