

文章编号: 1000-7032(2025)09-1675-09

多色发光硫量子点-硫化镉复合纳米颗粒的 制备与光学性能

李腾宝, 高鹏翔, 周立*

(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 报道了一种简便高效的方法制备荧光颜色可调的硫量子点-硫化镉(SQDs-CdS)复合纳米颗粒, 采用多种表征技术证实了SQDs-CdS复合纳米颗粒的成功制备。研究结果表明, 通过调节反应温度和溶液pH值, 可以实现复合纳米颗粒发射波长从蓝光到橙光的调控, 这为解决硫量子点(SQDs)荧光颜色难以调控的难题提供了方法。不仅如此, 与单独的SQDs相比, SQDs-CdS复合纳米颗粒的光稳定性提升了25%。同时, 荧光量子产率相较于单独的CdS量子点提高了4.54%。此外, 基于复合纳米颗粒卓越的水分散性, 将其与聚乙烯醇(PVA)水溶液混合后成膜, 能简便地制备出可发射不同颜色荧光的聚合物复合膜, 表明SQDs-CdS复合纳米颗粒在荧光聚合物复合材料、光学器件、柔性显示等领域具有良好的应用潜力。

关键词: 硫量子点; SQDs-CdS复合纳米颗粒; 多色发光; 光稳定性; 荧光聚合物复合膜

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250085 CSTR: 32170.14.CJL.20250085

Preparation and Optical Properties of Multicolor Fluorescent Sulfur Quantum Dot-cadmium Sulfide Composite Nanoparticles

LI Tengbao, GAO Pengxiang, ZHOU Li*

(College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhouli@glut.edu.cn

Abstract: This paper presents a simple and efficient approach for preparing sulfur quantum dots-cadmium sulfide (SQDs-CdS) composite nanoparticles with tunable fluorescence colors. The successful synthesis of SQDs-CdS composite nanoparticles was verified using various characterization techniques. By adjusting the reaction temperature and solution pH, the emission wavelengths of the composite nanoparticles can be tuned across the blue-to-orange fluorescence range, effectively solving the problem of regulating SQDs' fluorescence color. Moreover, compared to pure SQDs, the composite nanoparticles show a 25% enhancement in photostability. Meanwhile, their photoluminescence quantum yield increases by 4.54% relative to CdS quantum dots. Additionally, thanks to their excellent aqueous dispersibility, SQDs-CdS composite nanoparticles can be easily blended with polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution and processed into films, yielding polymer composite films that emit fluorescence in various colors. Thus, SQDs-CdS composite nanoparticles hold potential for applications in fluorescent polymer composites, optical devices, and flexible displays.

Key words: sulfur quantum dots; SQDs-CdS composite nanoparticles; multicolor fluorescence; photostability; fluorescent polymer composite films

收稿日期: 2025-03-21; 修订日期: 2025-04-04

基金项目: 广西科技计划项目(桂科AA25069007); 国家自然科学基金(U24A20511)

Supported by Guangxi Science and Technology Plan Project (Guike AA25069007); National Natural Science Foundation of China (U24A20511)

1 引 言

多色光致发光材料因其独特的可调谐发光特性,在生物医药、光电传感、生物成像等领域展现出广阔的应用前景,一直是材料领域的研究热点^[1-2]。在过去几十年中,已有大量不同发射波长的发光材料被报道^[3-4]。其中,量子点凭借其优异的光学性能,已成为一种优质的荧光材料,并广泛应用于成像、发光二极管以及生物医学等多个领域。以碳量子点(CQDs)为例,研究人员通过采用不同的碳源、调整反应条件以及杂原子掺杂等手段^[5-7],成功实现了从蓝光到近红外光谱区域的多种发射波长的CQDs的制备。这一突破显著拓宽了其应用范围。与CQDs相比,硫量子点(SQDs)作为一种新兴的量子点材料,凭借其独特的组成和优异的性能,吸引了众多研究人员的高度关注^[8-10]。然而,当前的SQDs体系仍面临显著的波长局限性,其荧光发射主要集中在短波长区域,通常仅能发出蓝色荧光或较弱的绿色荧光^[11-18]。此外,大多数SQDs的光稳定性欠佳,容易发生光氧化反应导致荧光效率下降。因此,亟需一种简单有效的方法来调控SQDs的荧光发射波长并增强其光稳定性。

通过与其他材料复合改性,单一荧光颜色的纳米材料能够有效突破其固有的荧光限制^[19]。这种策略不仅可使具有单一发射波长的纳米颗粒在荧光发射光谱区域实现拓展,还能显著提升纳米颗粒本身的光学稳定性。近年来,已有相关研究报道了利用复合手段调控荧光纳米材料的发光特性。例如,Shao等将CQDs与上转换发光纳米粒子复合^[20],成功实现了从紫外区到近红外区域的宽波段发射;杨广武等通过简单混合水溶性氧化锌(ZnO)量子点和CQDs^[21],制备了ZnO/CQDs复合物,实现了荧光光谱连续可调以及白光输出。基于这些研究进展,预计可以通过将SQDs与其他荧光纳米材料复合来调控SQDs的发光特性,从而克服其荧光颜色单一和光稳定性差的缺点。

本文选择硫化镉量子点(CdS QDs)为代表与SQDs复合,采用一种简单高效的方法成功制备了硫量子点-硫化镉(SQDs-CdS)复合纳米颗粒。如图1所示,通过将SQDs溶液和硫脲加入到Cd²⁺前驱体溶液中,充分搅拌后置于油浴锅中回流反应一段时间,即可获得SQDs-CdS复合纳米颗粒。详细考察了不同反应条件下制备的SQDs-CdS复合

纳米颗粒的光学性能。通过调节反应温度和溶液pH等条件,实现了SQDs-CdS复合纳米颗粒发射波长的调控,成功制备了从蓝色荧光到橙色荧光的系列复合纳米颗粒。此外,与纯SQDs相比,SQDs-CdS复合纳米颗粒的光稳定性提升了25%。与CdS QDs相比,复合纳米颗粒的荧光量子产率也提高了4.54%。基于SQDs-CdS复合纳米颗粒优异的水分散性,进一步将其与聚乙烯醇(PVA)进行溶液共混并成膜,成功制备了能够发射不同荧光的复合薄膜。本研究为调控SQDs的荧光颜色和增强其光稳定性提供了一种简便有效的方法,为相关领域的应用拓展奠定了基础。

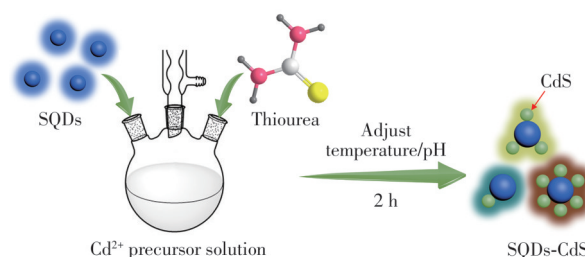


图1 不同发射波长SQDs-CdS复合纳米颗粒制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation of SQDs-CdS composite nanoparticles with different emission wavelengths

2 实 验

2.1 试剂和仪器

主要试剂:升华硫、乙二胺、无水乙醇、氯化镉(CdCl₂)、硫脲(Thiourea)、还原型谷胱甘肽(GSH)、聚乙烯醇(PVA, $M_w=90\ 000\sim98\ 000$, 醇解度90%以上)、氢氧化钠、盐酸均购自北京伊诺凯科技有限公司。

主要测试仪器:荧光光谱仪(型号:Varian Cary 100)、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)(型号:Thermo Nexus 470)、透射电子显微镜(TEM)(型号:JEOL-2010)、X射线光电子能谱(XPS)(型号:Kratos Axis UltraDLD)、紫外可见分光光度计(型号:Shimadzu UV-3600)、X射线衍射仪(XRD)(型号:Holland PANalytical X'Pert PRO)。

2.2 SQDs的制备

荧光SQDs的制备参照我们之前的报道^[17]。将2 g升华硫与20 mL乙二胺在室温下混合并搅拌5 min,形成深棕色前驱体溶液。将该溶液转移至100 mL内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中,在170 °C下反应5 h。反应完成后,将反应釜冷却至室温,通过减压蒸馏去除未反应的乙二胺。接着,

向反应混合物中加入 20 mL 乙醇,使 SQDs 沉淀析出。随后,用乙醇对沉淀进行三次洗涤和离心分离。最后,将产物在真空干燥箱中干燥,得到 SQDs 粉末。利用硫酸奎宁溶液作为参照,测得 SQDs 的荧光量子产率为 49%。

2.3 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的制备

将 61.5 mg 的 GSH、18.3 mg 的 CdCl_2 和 25 mL 超纯水加入到 100 mL 烧瓶中,搅拌至完全溶解均匀,得到 Cd^{2+} 前驱体溶液。随后,使用氢氧化钠溶液将混合溶液的 pH 值调节至 7。接着,将 5 mL 浓度为 1 mg/mL 的 SQDs 溶液和 7.6 mg 硫脲加入到上述混合溶液中,并进行充分搅拌。在该过程中, Cd^{2+} /硫脲/GSH 的量比保持为 1/1/2。然后,将溶液的 pH 值进一步调节至特定值(8~12)。随后,将混合溶液转移至 100 mL 单口烧瓶中,在特定温度(50~90 °C)下进行反应,反应时间为 2 h。反应结束后,将得到的 SQDs-CdS 复合纳米颗粒水溶液与

30 mL 无水乙醇混合,振荡 3 min 之后,将混合液置于高速冷冻离心机中(转速为 14 000 r/min,温度为 16 °C)离心 10 min,收集离心后的沉淀。使用无水乙醇对沉淀洗涤两次后,将沉淀物放入 60 °C 的真空干燥箱中干燥,即得到粉末状的 SQDs-CdS 复合纳米颗粒。作为对比实验,在相同的反应条件下,不添加 SQDs 合成了 CdS QDs。反应体系所选择的原料配比、pH 范围、温度范围等均是基于文献报道^[22-23]并结合前期实验探索结果综合确定的。在本研究中,CdS QDs 以及在不同反应条件下制备的 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的荧光量子产率均是通过以硫酸奎宁溶液为标准参照物进行测定的。

3 结果与讨论

3.1 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的表征

以 pH 为 12、反应温度为 70 °C 条件下制备的 SQDs-CdS 复合纳米颗粒为代表,对其进行了详细的结构表征分析。图 2(a)、(d)、(g)分别展示

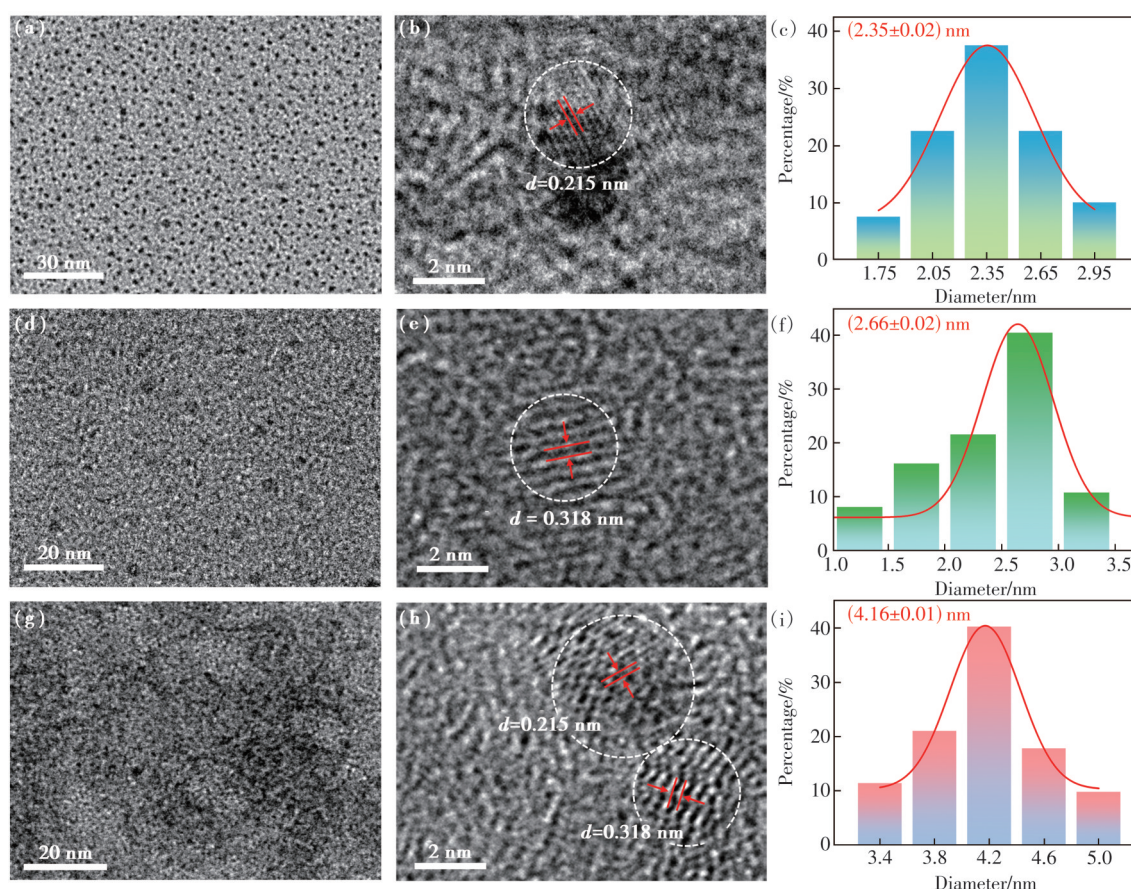


图 2 SQDs 的 TEM 照片(a)、高分辨 TEM 照片(b)和粒径分布图(c);CdS QDs 的 TEM 照片(d)、高分辨 TEM 照片(e)和粒径分布图(f);SQDs-CdS 复合纳米颗粒的 TEM 照片(g)、高分辨 TEM 照片(h)和粒径分布图(i)

Fig. 2 TEM image(a), high-resolution TEM image(b) and particle size distribution(c) of SQDs. TEM image(d), high-resolution TEM image(e) and particle size distribution(f) of CdS QDs. TEM image(g), high-resolution TEM image(h) and particle size distribution(i) of SQDs-CdS composite nanoparticles

了 SQDs、CdS QDs 和 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的 TEM 照片。SQDs 和 CdS QDs 均呈现出均匀的准球形结构,而复合纳米颗粒则呈现出不规则形貌。高分辨 TEM 照片中, SQDs 和 CdS QDs 的晶格条纹间距分别为 0.215 nm(图 2(b))和 0.318 nm(图 2(e)),这与文献报道值一致^[17,22]。相比之下, SQDs-CdS 复合纳米颗粒的高分辨 TEM 照片(图 2(h))中出现了两种不同类型的晶格条纹,分别对应于 SQDs 和 CdS QDs 的晶格特征^[22]。此外,通过利用 Image J 软件进行粒径分析,发现 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的粒径为 (4.16 ± 0.01) nm(图 2(i)),显著大于 SQDs 的粒径 $((2.35 \pm 0.02)$ nm)(图 2(c))和 CdS QDs 的粒径 $((2.66 \pm 0.02)$ nm)(图 2(f)),有力地证实了 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的成功制备。

从 FTIR 谱图可以看出(图 3(a)),纯 SQDs 以及 SQDs-CdS QDs 共混物均出现了明显的 S—O 特征峰。然而,在 SQDs-CdS 复合纳米颗粒中,这一特征峰消失,表明复合纳米颗粒并非二者简单的共混物,而是 CdS QDs 与 SQDs 的表面发生了结合(如图 1 所示)。另外, SQDs-CdS 复合纳米颗粒呈现出与 CdS QDs 相似的 FTIR 谱图,这是由于二者具有类似的表面结构,进一步证实了复合纳米颗粒的成功制备。与纯 SQDs 和 CdS QDs 呈现明显的结晶特征峰不同(图 3(b)), SQDs-CdS 复合纳米颗粒的 XRD 谱图仅在 27.5° 和 47.2° 处出现了宽特征峰,分别归属于 CdS 的 (101) 晶面和 (103) 晶面^[23]。这一结果表明, SQDs-CdS 复合纳米颗粒不是二者简单的共混物,而是 SQDs 与 CdS 结合形成了纳米复合结构。

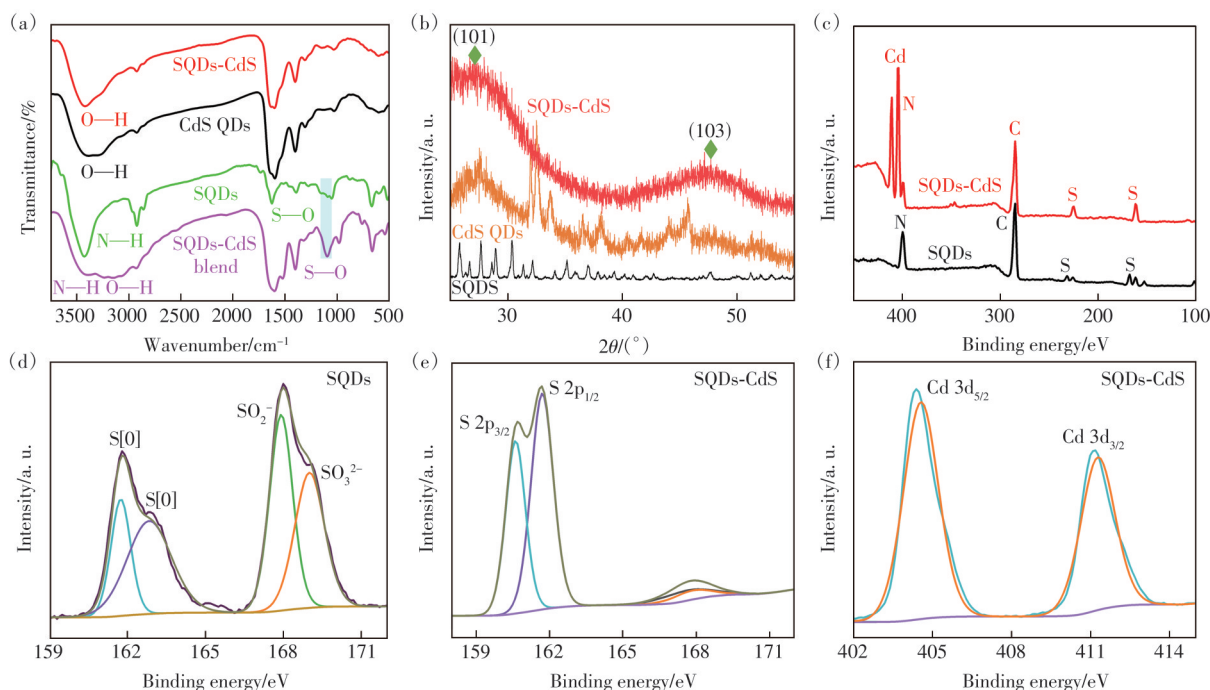


图 3 (a)SQDs-CdS 复合纳米颗粒、CdS QDs、SQDs 以及 SQDs-CdS 共混物的 FTIR 谱;(b)SQDs、CdS QDs 和 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的 XRD 谱;(c)SQDs 和 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的 XPS 全谱;(d)SQDs 的高分辨 XPS S 2p 谱;(e)SQDs-CdS 复合纳米颗粒的高分辨 XPS S 2p 谱;(f)SQDs-CdS 复合纳米颗粒的高分辨 XPS Cd 3d 谱

Fig. 3 (a)FTIR spectra of SQDs-CdS composite nanoparticles, CdS QDs, SQDs, and SQDs-CdS blend. (b)Powder XRD patterns of SQDs, CdS QDs and SQDs-CdS composite nanoparticles. (c)XPS survey spectra of SQDs and SQDs-CdS composite nanoparticles. (d)High-resolution XPS S 2p spectra of SQDs. (e)High-resolution XPS S 2p spectra of SQDs-CdS composite nanoparticles. (f)High-resolution XPS Cd 3d spectra of SQDs-CdS composite nanoparticles

SEM 元素成像图显示(补充文件图 S1),复合纳米颗粒呈现出强烈的 Cd 元素和 S 元素信号。与此同时,与单独的 SQDs 的 XPS 全谱图相比(图 3(c)),SQDs-CdS 复合纳米颗粒的 XPS 谱图中出现了显著的 Cd 元素信号,这与预期的复合纳米颗粒的组成一致。另外, SQDs 的 XPS S2p 光谱中有 4 个

特征峰(图 3(d)),分别对应零价态硫(161.8 eV 和 162.9 eV)、SO₂⁻(167.9 eV)和 SO₃²⁻(169.0 eV)。然而,在 SQDs-CdS 复合纳米颗粒中,由于 SQDs 表面存在 CdS 组分,其 XPS S 2p 光谱特征与单独的 SQDs 明显不同。复合纳米颗粒在 160.6 eV 和 161.7 eV 出现了特征峰(图 3(e)),分别对应于

S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2},在167.9 eV处的特征峰则属于氧化态硫。在复合纳米颗粒的XPS Cd 3d谱图中(图3(f)),404.4 eV和411.1 eV处出现了明显的特征峰,分别对应于Cd 3d_{5/2}和Cd 3d_{3/2}。值得注意的是,这些特征峰的位置与文献报道的相应峰位置存在明显偏移^[24],这可能是由于CdS与SQDs之间存在相互作用所致。这些结果进一步证实了SQDs-CdS复合纳米颗粒的成功制备。

3.2 SQDs-CdS复合纳米颗粒的光学性能

从紫外-可见光吸收光谱(图4(a))中可以观

察到,纯SQDs的吸收峰位于337 nm,纯CdS QDs的吸收峰位于367 nm,而SQDs-CdS复合纳米颗粒的吸收峰则红移到了378 nm。这种红移现象是由于SQDs与CdS QDs之间形成了复合结构,导致其尺寸增大所致。从复合纳米颗粒的荧光光谱(图4(b))可以看出,改变激发波长对其发射波长的影响较小,主要影响其荧光发射强度。复合纳米颗粒的最佳激发波长为400 nm,对应的发射峰为545 nm。与纯SQDs的发射波长424 nm(图4(c))相比,SQDs-CdS复合纳米颗粒的发射峰发

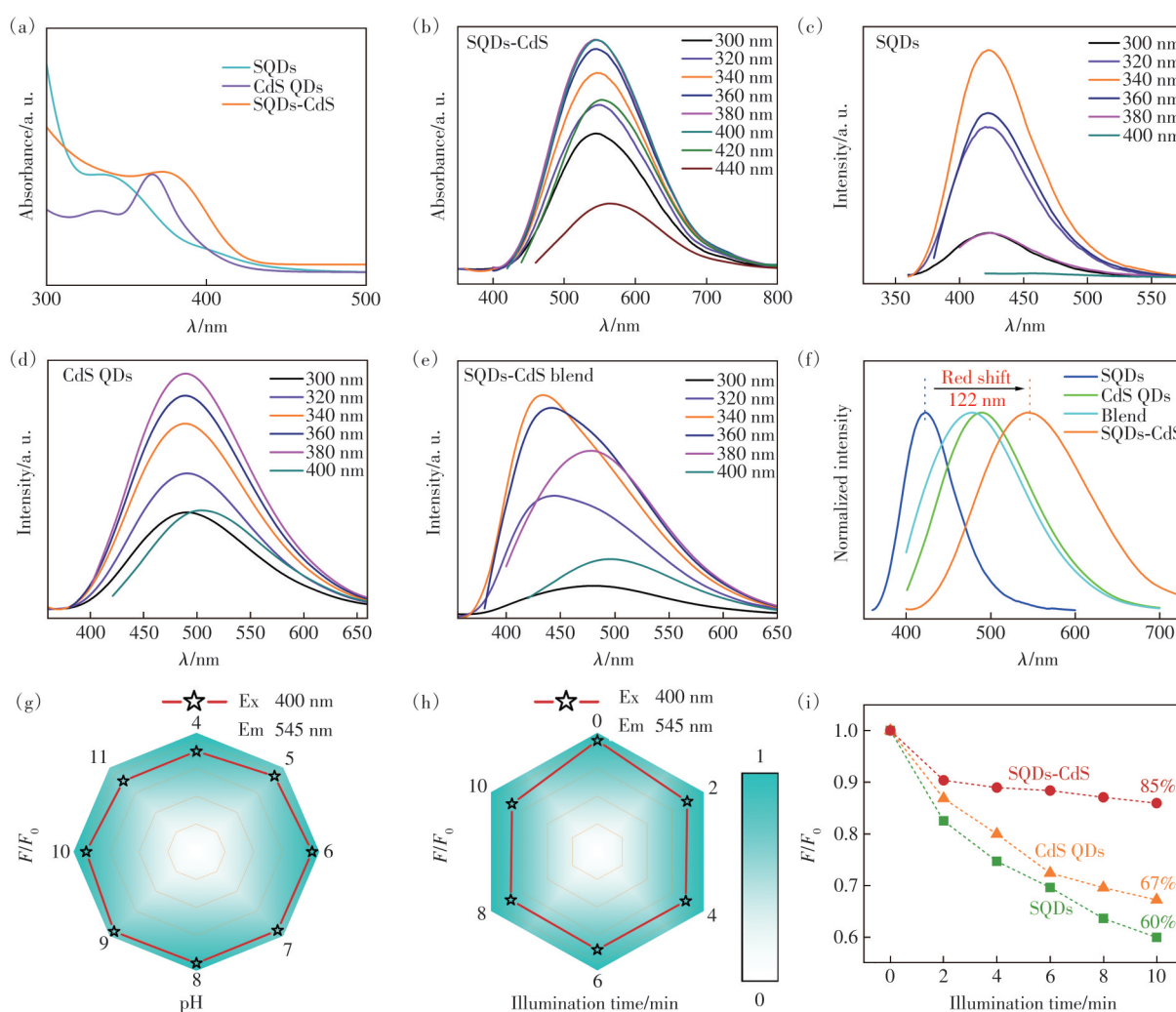


图4 (a)SQDs、CdS QDs和SQDs-CdS复合纳米颗粒的紫外-可见光吸收光谱;SQDs-CdS复合纳米颗粒(b)、SQDs(c)、CdS QDs(d)以及SQDs与CdS共混物(e)的荧光光谱;(f)最佳激发波长下,SQDs、CdS QDs、SQDs-CdS复合纳米颗粒以及SQDs与CdS共混物的荧光光谱;溶液pH值(g)和紫外灯照射时间(h)对SQDs-CdS复合纳米颗粒荧光强度的影响;(i)SQDs、CdS QDs和SQDs-CdS复合纳米颗粒随紫外光照射时间延长的荧光淬灭情况

Fig. 4 (a) UV-Vis absorption spectra of SQDs, CdS QDs, and SQDs-CdS composite nanoparticles. Fluorescence spectra of SQDs-CdS composite nanoparticles(b), SQDs(c), CdS QDs(d), and SQDs-CdS blend(e). (f) Fluorescence spectra of SQDs, CdS, SQDs-CdS blend, and SQDs-CdS composite nanoparticles with optimal excitation. Effects of solution pH(g) and UV light illumination(h) on the fluorescence intensity of SQDs-CdS composite nanoparticles. (i) Fluorescence quenching of SQDs-CdS composite nanoparticles, SQDs and CdS QDs with the extension of UV light illumination time

生了显著的红移,成功实现了从蓝色荧光区到黄色荧光区的转变。

为了验证荧光颜色的改变是源于复合结构的形成,对比了 CdS QDs(图 4(d))以及 SQDs 与 CdS QDs 共混后的荧光光谱(图 4(e))。结果显示,CdS QDs 的最佳激发波长为 380 nm,对应的发射波长为 489 nm。在相同激发波长下,SQDs-CdS 复合纳米颗粒的发射峰红移至 545 nm,这是由于复合纳米颗粒的尺寸更大,从而导致荧光光谱发生红移。相比之下,SQDs 与 CdS QDs 共混后的荧光光谱仅表现为 SQDs 和 CdS QDs 荧光光谱的物理叠加。当激发波长为 340 nm 时,共混物的发射波长为 424 nm,与 SQDs 的发射波长一致;而当激发波长增加至 380 nm 时,共混物的发射波长红移至 489 nm,与 CdS QDs 的发射波长相匹配。此外,通过对比这四种材料的最佳发射峰位置(图 4(f)),发现 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的发射峰相较于其他三种材料均发生了显著的红移,不仅证实了复合纳米颗粒的成功合成,也表明其具有与单一组分不同的独特荧光特性。

SQDs-CdS 复合纳米颗粒的水分散液具有良好的荧光稳定性。调节其水分散液的 pH 从 5 至 10,其荧光强度几乎不受影响(图 4(g))。即使在较强酸性(pH=4)或碱性(pH=11)条件下,荧光强度也仅下降

约 10%,这表明复合纳米颗粒具有良好的耐酸碱性能。同时,其还展现出高的光稳定性。在 365 nm 紫外灯下照射 10 min 的过程中,其荧光强度仅缓慢下降,并逐渐趋于稳定,最终荧光强度仅降低约 15%(图 4(h))。而纯 SQDs 和 CdS QDs 在相同条件下表现出急剧的荧光衰减,照射 10 min 后,荧光强度分别下降了 40% 和 33%(图 4(i))。这一结果证实了复合纳米颗粒的光稳定性较纯 SQDs 和 CdS QDs 均有显著提升。这种提升主要归因于 SQDs 表面引入了 CdS,使其能够有效抵御紫外光照射引起的直接光氧化作用。同时,CdS 的引入可以有效抑制光生载流子的复合,减少光生空穴对 SQDs 表面缺陷的氧化作用,从而提高复合纳米颗粒的光稳定性。另外,对在相同反应条件下(pH=12、60 °C、反应 2 h)制得的 CdS QDs 和 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的荧光量子产率进行了对比。发现 CdS QDs 的荧光量子产率为 9.71%,而复合纳米颗粒则达到了 14.25%。这表明,通过与 SQDs 复合,可以显著提升外层 CdS 的荧光量子产率。

3.3 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的光学性能调控

通过对反应体系的 pH 值和反应温度进行调节,能够对 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的荧光发射波长实现有效调控。图 5(a)展示了不同 pH 值条件

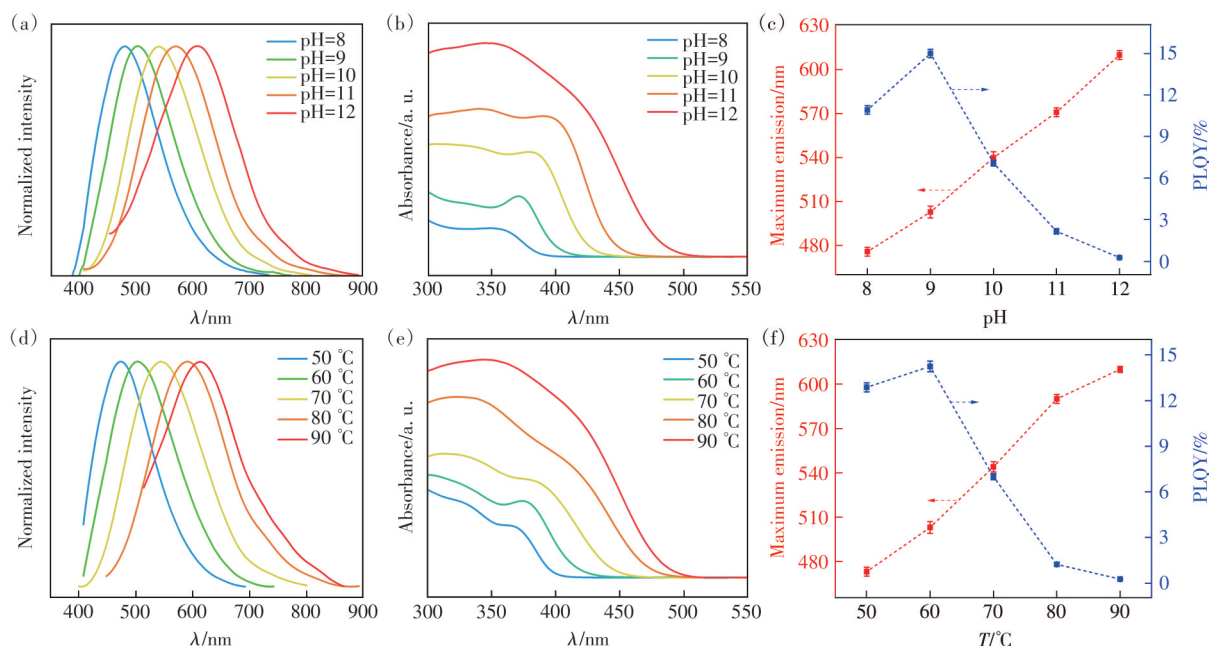


图 5 不同 pH 条件下制得的 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的荧光光谱(a)、吸收光谱(b)、最大发射峰与荧光量子产率(c);不同温度条件下制得的 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的荧光光谱(d)、吸收光谱(e)、最大发射峰与荧光量子产率(f)

Fig. 5 Emission (a), absorption (b), maximum emission peak and fluorescence quantum yields (c) of SQDs-CdS composite nanoparticles prepared under different pH conditions. Photoluminescence emission (d), absorption (e), maximum emission peak and fluorescence quantum yields (f) of SQDs-CdS composite nanoparticles prepared at different temperature

下,在90℃反应2 h制备的SQDs-CdS复合纳米颗粒的荧光光谱。从图中可以清晰地看出,随着pH值从8逐渐增加到12,复合纳米颗粒的最佳激发波长对应的发射峰从476 nm逐渐红移到610 nm。图5(b)的紫外-可见光吸收光谱也显示,随着pH值上升,SQDs-CdS复合纳米颗粒的紫外吸收峰位置持续发生红移。同时,在不同pH条件下制备的CdS QDs也表现出荧光发射波长随反应体系pH值升高而逐渐红移的现象(补充文件图S2)。这一现象表明,随着pH值的增大,复合纳米颗粒表面的CdS QDs尺寸可能逐渐增大。为了验证这一推断,测定了在不同pH条件下制备的复合纳米颗粒在水中的尺寸。结果表明,随着反应体系的pH从8增加到12,复合纳米颗粒在水中的平均粒径从3.1 nm逐渐增大至7.4 nm(补充文件图S3),与我们的推测一致。为了更全面地评估不同pH值条件下制备的SQDs-CdS复合纳米颗粒的光学性能,对其荧光量子产率进行了测定。如图5(c)所示,荧光量子产率呈现出先上升后下降的趋势。当pH值为9时,SQDs-CdS复合纳米颗粒的荧光量子产率达到最高值,为15%。这一现象可能与溶液中OH⁻浓度的变化密切相关。随着溶液pH值的升高,OH⁻浓度不断增加,促进了硫脲的分解,进而使溶液中S²⁻的浓度也随之增加。然而,当pH值继续增大时,Cd²⁺会与溶液中的OH⁻反应生成Cd(OH)₂,这会阻碍Cd²⁺与S²⁻的反应,从而影响复合纳米颗粒的形成及光学性能。

为了研究反应温度对复合纳米颗粒光学性能的影响,在其他条件保持不变(pH值为12,反应时间为2 h)的情况下,对比了不同反应温度下制备的SQDs-CdS复合纳米颗粒的光学性能。如图5(d)所示,随着反应温度从50℃升高到90℃,SQDs-CdS复合纳米颗粒的最佳激发波长对应的发射峰位置从473 nm红移至610 nm。与此同时,图5(e)中的紫外吸收峰位置也出现了明显的红移现象,与荧光光谱的结果一致。光谱红移现象是由于复合纳米颗粒尺寸增大导致的,这表明在较高温度下进行反应更有利于制备出尺寸较大的复合纳米颗粒。荧光量子产率的测定结果(图5(f))显示,SQDs-CdS复合纳米颗粒的荧光量子产率先是随着反应温度的升高而增加,随后又开始下降。当反应温度为60℃时,其荧光量子产率达到最高值,为14.25%。综合上述结果可知,通过调节反应体系的pH值和反应温度,能够有效地调控SQDs-CdS复合纳米颗粒的尺寸、荧光发射波长、吸收波长、荧光量子产率等光学性能。

制得的不同尺寸的SQDs-CdS复合纳米颗粒均具有良好的水分散性(图6(a))和胶体稳定性,其水分散液在室温下静置两个月后仍无沉淀析出。此外,在365 nm紫外灯照射下,这些复合纳米颗粒的水分散液能够发出从蓝色到橙色的荧光(图6(b))。基于这些复合纳米颗粒的优异水分散性和荧光特性,将其与PVA水溶液在室温下混合,搅拌后干燥成膜,成功制备了一系列能够发

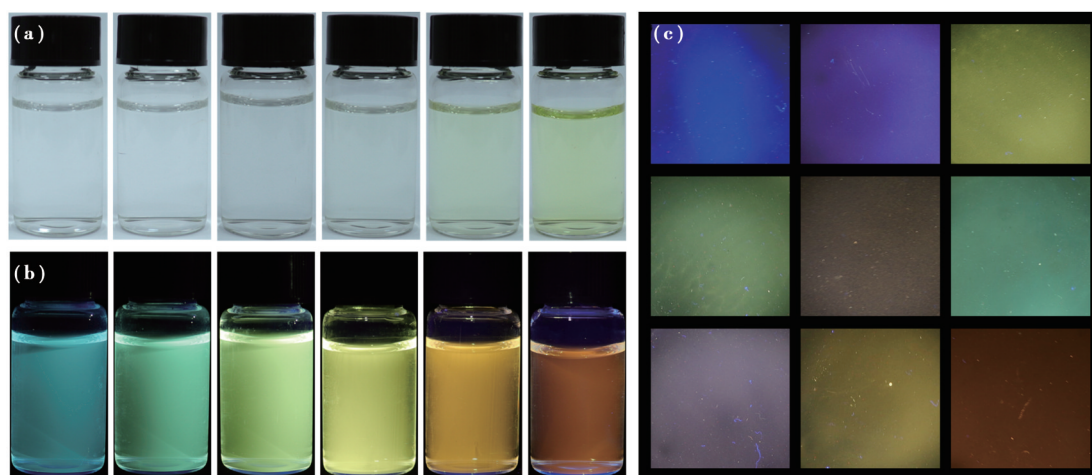


图6 不同发射波长的SQDs-CdS复合纳米颗粒水分散液在日光下(a)和365 nm紫外灯下(b)的照片;(c)不同发射波长的SQDs-CdS/PVA聚合物复合膜在365 nm紫外灯下的发光照片

Fig. 6 Photographs of aqueous dispersions of SQDs-CdS composite nanoparticle with different emission under daylight(a) and 365 nm UV lamp (b). (c)Photographs of SQDs-CdS/PVA polymer composite films with different emission under 365 nm UV lamp

射不同荧光颜色的 SQDs-CdS/PVA 聚合物复合膜。如图 6(c)所示,在 365 nm 紫外灯照射下,这些复合膜展示了丰富的荧光颜色,且荧光分布均匀,表明 SQDs-CdS 复合纳米颗粒在荧光聚合物复合材料、光学器件、柔性显示等领域具有应用潜力。

4 结 论

本文通过简单的一锅反应成功制备了一种新型的 SQDs-CdS 复合纳米颗粒,并采用多种表征手段对其结构和性能进行了全面分析,证实了复合纳米颗粒的生成。通过调节反应体系的 pH 值和反应温度,可以有效地调控 SQDs-CdS 复合纳米颗粒的荧光发射波长、吸收波长、荧光量子产率等光学性能。与纯 SQDs 相比,SQDs-CdS 复合纳米颗粒的光稳定性显著提升了 25%。与纯 CdS QDs 相

比,复合纳米颗粒的荧光量子产率也提高了 4.54%。SQDs-CdS 复合纳米颗粒不仅具有良好的水分散性,还展现出优异的荧光稳定性和溶液加工性能。将其与 PVA 复合,成功制备了一系列聚合物复合膜。这些膜在 365 nm 紫外灯照射下,能够展现出丰富多样的荧光颜色,并且荧光分布均匀。综上所述,通过构建 SQDs-CdS 复合结构,不仅有效拓宽了 SQDs 的荧光发射波长范围,实现了可调控的发射波长,还显著增强了其光稳定性。这一创新方法巧妙地解决了传统 SQDs 在荧光发射波长和光稳定性方面的局限性,为相关领域的应用拓展提供了一种简便且高效的解决方法。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250085>

参 考 文 献:

- [1] GORRIS H H, WOLFBEIS O S. Photon-upconverting nanoparticles for optical encoding and multiplexing of cells, biomolecules, and microspheres [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(13): 3584-3600.
- [2] DOU Q Q, IDRIS N M, ZHANG Y. Sandwich-structured upconversion nanoparticles with tunable color for multiplexed cell labeling [J]. *Biomaterials*, 2013, 34(6): 1722-1731.
- [3] WANG F, LIU X G. Multicolor tuning of lanthanide-doped nanoparticles by single wavelength excitation [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47(4): 1378-1385.
- [4] JIANG K, SUN S, ZHANG L, *et al.* Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(18): 5360-5363.
- [5] HAO Q Q, QIAO L, SHI G, *et al.* Effect of nitrogen type on carbon dot photocatalysts for visible-light-induced atom transfer radical polymerization [J]. *Polym. Chem.*, 2021, 12(20): 3060-3066.
- [6] MIAO X, YAN X L, QU D, *et al.* Red emissive sulfur, nitrogen codoped carbon dots and their application in ion detection and theranostics [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(22): 18549-18556.
- [7] WANG K Q, DONG J, SUN L P, *et al.* Effects of elemental doping on the photoluminescence properties of graphene quantum dots [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(94): 91225-91232.
- [8] 张博涵, 田震, 李迪, 等. 发光碳纳米点的带隙调控及应用 [J]. *发光学报*, 2019, 40(6): 691-712.
ZHANG B H, TIAN Z, LI D, *et al.* Luminescent carbon dots: bandgap modulation and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(6): 691-712. (in English)
- [9] 马金珠, 张森, 史玉娥, 等. 发光硫纳米点的合成、光学性质与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1627-1637.
MA J Z, ZHANG M, SHI Y E, *et al.* Synthesis, optical properties and applications of luminescent sulfur nanodots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(12): 1627-1637. (in Chinese)
- [10] 廖静, 刘承昊, 朱云霄, 等. 硫量子点的合成及其在光学传感中的应用 [J]. *发光学报*, 2024, 45(9): 1431-1444.
LIAO J, LIU C H, ZHU Y X, *et al.* Synthesis of sulfur quantum dots and their application in optical sensing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(9): 1431-1444. (in Chinese)
- [11] 黄铮钰, 黄泽明, 周立. 高荧光效率硫量子点的简单制备及其在对硝基苯酚检测中的应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 952-960.
HUANG Z Y, HUANG Z M, ZHOU L. Facile synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots for detection of 4-

- nitrophenol [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 952-960. (in Chinese)
- [12] WANG H G, WANG Z G, XIONG Y, *et al.* Hydrogen peroxide assisted synthesis of highly luminescent sulfur quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(21): 7040-7044.
- [13] ZHANG W Y, LIANG H D, QIN X Y, *et al.* Double-network luminescent films constructed using sulfur quantum dots and lanthanide complexes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(35): 40136-40144.
- [14] LI D Z, SHAO H L, YANG F M, *et al.* Fluorescent and antibacterial sulfur quantum dots as calcium sulfate scale inhibitor [J]. *Desalination*, 2023, 555: 116547.
- [15] BAI Z W, SHEN L H, WEI J H, *et al.* Layered sulfur nanosheets prepared by assembly of sulfur quantum dots: implications for wide optical absorption and multiwavelength photoluminescence [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(11): 10749-10756.
- [16] ZHAO L, SHA T J, LIU Y F, *et al.* Rapid and large-scale synthesis of chiral and fluorescent sulfur quantum dots for intracellular temperature monitoring [J]. *Chem. Biomed. Imaging*, 2024, 2(12): 817-824.
- [17] GAO P X, HUANG Z Y, TAN J S, *et al.* Efficient conversion of elemental sulfur to robust ultrabright fluorescent sulfur quantum dots using sulfur-ethylenediamine precursor [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2022, 10(14): 4634-4641.
- [18] GAO P X, ZHONG W H, LI T B, *et al.* Room temperature, ultrafast and one-step synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots probe and their logic gate operation [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 666: 221-231.
- [19] MA Z R, LI P, JIAO M, *et al.* Ratiometric sensing of butyrylcholinesterase activity based on the MnO₂ nanosheet-modulated fluorescence of sulfur quantum dots and *o*-phenylenediamine [J]. *Microchim. Acta*, 2021, 188(9): 294.
- [20] SHAO K, JIN Y Q, PAN Z F, *et al.* Carbon dots@upconversion nanoparticles: conjugate manipulation and luminophore confinement enabling aqueous-phase orthogonal multicolor phosphorescence-upconversion luminescence [J]. *Small*, 2025, 21(10): 2410969.
- [21] 杨广武, 张守超, 王翠红, 等. 氧化锌量子点和碳量子点及其复合物的制备与发光性能的研究 [J]. *发光学报*, 2017, 38(10): 1287-1294.
- YANG G W, ZHANG S C, WANG C H, *et al.* Preparation and optical properties of zinc oxide, carbon and their quantum dot mixture [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(10): 1287-1294. (in Chinese)
- [22] AHAMAD T, MAJEED KHAN M A, KUMAR S, *et al.* CdS quantum dots: growth, microstructural, optical and electrical characteristics [J]. *Appl. Phys. B*, 2016, 122(6): 179.
- [23] CAO S W, YUAN Y P, FANG J, *et al.* In-situ growth of CdS quantum dots on g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1258-1266.
- [24] PATIL A B, CHAUDHARY P L, ADHYAPAK P V. Carbon dots-cadmium sulfide quantum dots nanocomposite for 'on-off' fluorescence sensing of chromium (VI) ions [J]. *RSC Adv.*, 2024, 14(18): 12923-12934.



李腾宝(1999-),男,广西玉林人,硕士研究生,2022年于桂林理工大学获得学士学位,主要从事高分子与纳米材料的研究。
E-mail: 604056508@qq.com



周立(1983-),男,湖南益阳人,博士,教授,博士生导师,2010年于湖南大学获得博士学位,主要从事纳米材料与天然多糖的研究。
E-mail: zhouli@glut.edu.cn