基于烷醇酰胺表面活性剂的新型微乳液法制备CdS量子点

齐娜, 李英*

山东大学化学与化工学院, 胶体与界面教育部重点实验室, 济南 250100

* 联系人, E-mail: yingli@sdu.edu.cn

2020-11-14 收稿, 2020-12-14 修回, 2020-12-25 接受, 2021-01-06 网络版发表

国家自然科学基金(21872084, 61575109, 21473103)、山东省重点研发计划(2018GSF117025)和山东大学基本科研业务费(2019GN066)资助

摘要 量子点是一种三维量子限域的纳米材料, 具有优异的发光性能, II-VI族量子点稳定性强, 得到广泛的关注和研究. 在量子点制备方法中, 传统的有机相和水相制备法被广泛应用, 但是其存在反应条件苛刻等局限性. 微乳液具有纳米级尺寸的内核, 是优良的纳米材料微反应器, 能够实现温和条件下制备量子点. 在已有关于微乳液法制备量子点的研究中, 多采用双(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等常规表面活性剂, 较多关注试剂浓度、比例、温度等因素对合成量子点性质的调控, 而关于表面活性剂分子结构对合成材料性质的影响研究尚少. 本研究采用天然椰油酰胺表面活性剂微乳液体系制备了CdS量子点, 通过与传统CTAB微乳液体系对比, 探究了表面活性剂结构对制备量子点材料性能的影响, 为微乳液法制备纳米颗粒提供了新的思路.

关键词 CdS量子点, 微乳液, 椰油酰胺, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)

量子点作为一种三维量子限域的纳米材料, 具有优异的发光性能, 在光电器件、生物成像、光催化等方面都表现出良好的应用性质^[1-3], 其中, II-VI族量子点光电性能更为稳定, 受到广泛关注. 传统的量子点合成方法多采用有机相合成法, 往往在300°C左右的高温下进行^[4,5]. 后来发展的水相合成法, 通过水相中共存的巯基酸等钝化剂控制量子点合成, 通常也需要100°C以上的高温促进快速成核以控制尺寸生长^[6]. 微乳液作为一种胶体分散体系, 具有纳米级尺寸的胶束封闭结构, 是作为微反应器制备纳米材料的优异模板^[7]. 20世纪90年代, 微乳液法制备量子点即开始引起关注, 最初报道的多是琥珀酸酯磺酸钠(AOT)作为乳化剂的三元反相微乳液体系. Lianos和Thomas^[8]将分别含有Cd(ClO₄)₂和Na₂S的AOT微乳液体系在N₂氛围下混合制备了CdS量子点. 作为较早采用经典有机相法合成量子点的科学

家, Brus课题组^[9]也报道了采用AOT微乳液体系制备量子点的方法. 相比于三元微乳液, 含有表面活性剂的多元微乳液的界面性质具有更高的可控性^[7], 是后期微乳液合成量子点材料的主要发展体系. 其中以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为主剂、丁醇或戊醇为助剂的微乳液体系最为常见. 如Chen等人^[10]分别采用醋酸镉和硫脲为反应前体分散在CTAB微乳液中, 混合之后通过反应釜加热得到不同尺寸的CdS量子点.

研究发现, W_0 (水和表面活性剂摩尔比)、助表面活性剂类型、前体浓度、温度等都是影响所合成量子点性质的因素^[11,12]. 在微乳液制备量子点的方法中, 作为反应模板的乳化剂分子包覆在颗粒表面同时起到分散剂的作用. 我们知道, 在传统的有机相和水相量子点合成工艺中, 配体包被在量子点表面, 对量子点的成核和生长起到关键的作用^[13]. 然而在现有的微乳液法合成

引用格式: 齐娜, 李英. 基于烷醇酰胺表面活性剂的新型微乳液法制备CdS量子点. 科学通报, 2021, 66: 1776-1782

Qi N, Li Y. An innovative microemulsion method for preparation of CdS QDs based on alkanolamide surfactants (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1776-1782, doi: [10.1360/TB-2020-1463](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1463)

量子点的研究中,关于乳化剂分子结构对量子点表面修饰效果的研究比较有限,探究乳化剂分子结构对量子点性质的影响将有助于扩展对微乳液体系合成纳米颗粒方法的认识,仍是一个值得挖掘的课题.量子点的表面钝化对量子点的发光性能有着关键的影响^[14,15],研究发现,在众多的配体中,胺类配体由于N原子中含有的孤对电子可以与量子点的阳离子部分结合,对量子点具有优异的钝化效果^[16,17].烷醇酰胺是一种有机胺类表面活性剂,也是一种良好的乳化剂^[18],可以作为量子点的表面包被配体.基于烷醇酰胺表面活性剂良好的乳化性能及其作为量子点优异配体的潜质,本工作采用椰子油脂脂肪酸二乙醇酰胺(CDEA)表面活性剂作乳化剂,形成油包水(W/O)微乳液模板制备CdS量子点,并对比CTAB与CDEA微乳液体系,探究了CDEA中有机胺结构对量子点性质的影响.

1 实验

(i) 试剂. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; Na_2S , 分析纯, 天津大茂化学试剂厂; CTAB, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; CDEA, 浙江赞宇科技股份有限公司提供, 纯度>97.7%; 正丁醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 正辛烷, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司. CTAB和CDEA的分子结构式如图1所示.

(ii) 方法. 微乳液配置: 分别取适量 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2S 固体溶于超纯水中, 配置成 0.2 mol L^{-1} 的 Cd^{2+} 、 S^{2-} 前体溶液作为微乳液中的水组分. 称取适量表面活性剂(CTAB、CDEA), 加入一定体积正辛烷, 向其中滴加丁醇, 再逐滴加入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2S 水溶液, 分别得到含有 Cd^{2+} 和 S^{2-} 前体的微乳液(乳化剂配比详见2.1部分).

量子点制备: 将分别含有 Cd^{2+} 和 S^{2-} 前体的CDEA或CTAB微乳液在Ar气氛下混合, 混合后溶液颜色随即由无色变为黄绿色, 继续搅拌30 min. 混合后的样品用丙酮洗涤1次, 以 8000 r min^{-1} 转速离心(TG16-II离心机, 湖南平凡科技有限公司), 再用乙醇离心洗涤3次, 将沉淀在 60°C 下真空干燥, 得到粉末状产品, 将两种微乳液

制备的量子点分别标记为CdS-CDEA和CdS-CTAB.

微乳液滴粒径: 采用Zetasizer Nano-ZS纳米粒度电位仪(英国Malvern公司)测量微乳液滴粒径, 入射光波长为 632 nm , 检测角为 173° , 所有溶液在测试前都通过 $0.22 \mu\text{m}$ 孔径的过滤膜过滤.

荧光(PL)光谱: 将已提纯的量子点分散到乙醇中(0.1% , 质量百分比, 下同), 使用Fluoromax-4高灵敏一体式荧光光谱仪(日本Horiba公司)测量荧光发射光谱, 激发波长为 375 nm , 狭缝宽度为 5 nm , 扫描步长为 1 nm .

高倍透射电子显微镜(HRTEM): 将提纯后的样品粉末分散在乙醇中, 滴加到 $300 \mu\text{m}$ 铜网上, 使用JEM 2100 HRTEM(日本电子株式会社)在 200 kV 的加速电压下对样品形貌进行观察.

X射线衍射仪(XRD): 使用X'pert3衍射仪(荷兰PANalytical公司), 将提纯得到的粉末平铺在样品槽中, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 线($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 在 40 kV 、 40 mA 条件下测量.

红外光谱(FTIR): 采用Nicolet IS5傅立叶变换红外光谱仪(美国Thermo Fisher科技有限公司)衰减全反射附件进行红外光谱测定, 将样品粉末置于样品台上, 光谱记录范围是 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 8 cm^{-1} .

荧光寿命衰减曲线: 将提纯后样品粉末置于石英管中, 通过FLS920时间分辨分子光谱综合测试系统(英国Edinburgh公司)测量荧光寿命衰减曲线, 激发波长为 377.8 nm , 发射波长分别选取发射光强度最大的位置: CdS-CDEA(467 nm)和CdS-CTAB(494 nm).

(iii) 分子动力学模拟(MD). 采用Material Studio软件中的Dmol3模块模拟探究CdS量子点与不同配体分子间的结合作用^[19,20], 建立 $2\times 2\times 3$ 超晶胞CdS晶体(110晶面)模型, 分别加入CTAB与CDEA配体分子, 构建周期性边界条件, 进行结构优化, 相互交联作用使用CGA与PBE函数处理, 迭代计算设定能量收敛公差为 $2\times 10^{-5} \text{ Ha}$, 最大作用力为 $0.004 \text{ Ha } \text{\AA}^{-1}$, 使用DNP(double numerical atomic orbital plus polarization)基组. 分别将单独CdS晶格、表面活性剂分子及两者结合整体结构优化后, 计算结合能表征CdS晶体分别与两种分子的结合

图1 (网络版彩色)CTAB(a)和CDEA(b)表面活性剂的分子结构式

Figure 1 (Color online) Molecular structure of CTAB (a) and CDEA (b) surfactants

能力. 此外, 在Dmol3模块中分别计算CTAB、CDEA分子中的静电势分布.

2 结果与讨论

2.1 CDEA微乳液体系配比探究

现有研究中, 对传统阳离子型表面活性剂CTAB的报道较多^[7,10,12], 其微乳液配比已较为明确, 而对CDEA表面活性剂组装微乳液的报道较少. 本工作首先对CDEA/正丁醇/正辛烷/水四组分W/O微乳液配比进行了探究. 为了确定微乳液配比条件, 常见的方法是绘制三元相图, 但这种方法需要配置大量的样品, 试剂用量大且耗时, 因此本工作选择了正交试验法探究合适的微乳液配比.

根据已有报道中影响微乳液结构的主要因素^[21,22], 选择CDEA与丁醇总质量浓度($W_{\text{CDEA+butanol}}$)、CDEA与丁醇质量浓度比($W_{\text{CDEA}}:W_{\text{butanol}}$)以及水相浓度($W_{\text{水}}$)这3个因素, 设定了3因素4水平 $L_{16}(4^3)$ 表. 由正交试验^[23]规则设计16种配比方案(表S1), 按照每个配比各配置总量为10 g的溶液, 主体溶剂为辛烷, 在超声条件下混合均匀, 观察每个溶液的状态. 部分溶液呈均一透明的状态, 表明微乳液的生成; 部分溶液出现分层, 分别是下相微乳液和上层辛烷溶剂, 改变实验设定的条件因素, 微乳液所占体积比例随之改变.

通过计算 K 值(各因素对应的试验结果指标)和极差得出各因素的最优水平, 以CDEA为主剂配置微乳液的最佳配比范围如下: CDEA与丁醇总量10%~20%, CDEA与丁醇质量比1:1~1:2, 水相含量1%~2%. 三因素中, 水含量以及CDEA与丁醇的比例对微乳液的形成影响较大.

由正交试验确定了CDEA微乳液的最佳配比范围后, 选择其中4种配比配置了W/O微乳液, 如表1所示. 通过动态光散射(dynamic light scattering, DLS)测定各配比下微乳液的液滴粒径, 如图2所示. 分别对比试样1和2、1和3、1和4可知, 高表面活性剂总量、低水含量以及较高的丁醇含量均有利于形成粒径较小的微乳液.

2.2 基于CDEA为主剂的微乳液模板制备CdS量子点

根据上述CDEA适宜配比范围以及已报道的CTAB微乳液体系, 配制CTAB及CDEA微乳液($c_{\text{CDEA}}=0.1(0.3) \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{CTAB}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{丁醇}}=1 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{水}}=$

表1 CDEA微乳液的配比

Table 1 The composition proportion of CDEA microemulsions

试样编号	$W_{\text{CDEA+butanol}}(\%)$	$W_{\text{CDEA}}:c_{\text{butanol}}$	$W_{\text{水}}(\%)$
1	20	1:1	1
2	10	1:1	1
3	20	1:1	2
4	20	2:1	1

图2 (网络版彩色)不同配比的CDEA微乳液的粒径分布

Figure 2 (Color online) The size distribution of CDEA microemulsion with different composition proportion

$0.5(1) \text{ mol L}^{-1}$). 通过DLS表征两种微乳液中液滴的粒径(图3(a)), CTAB微乳液的粒径($\sim 3.3 \text{ nm}$)小于CDEA微乳液的粒径($\sim 5.9 \text{ nm}$). 随后, 分别采用CDEA和CTAB这两种微乳液作为制备CdS量子点的模板, 利用两种乳化剂制备包含 S^{2-} 和 Cd^{2+} 水溶液的微乳液, 将同一种乳化剂制备的两种前体液混合, 得到由共沉淀反应生成的CdS颗粒, 来探究其性能差异.

2.3 CDEA与CTAB微乳液所制备CdS量子点的性能对比

将制备后的颗粒进行洗涤纯化之后, 分散在无水乙醇中配置0.1%的溶液, 测试其荧光谱图(图3(b)). 两种微乳液制备的CdS样品分别在469 nm(CDEA)和547 nm(CTAB)处有荧光峰, 表明荧光量子点生成, 将两种量子点分别标记为CdS-CDEA和CdS-CTAB. 通过XRD表征其晶体结构(图4(a))为闪锌矿晶型的CdS^[24], HRTEM图像(图5)中晶格条纹间距也说明了同样的结果. 红外光谱表明(图4(b)), CdS-CTAB样品中 1612 cm^{-1} 处的特征峰为 $-\text{N}-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰^[10], CdS-CDEA样品中 1577 cm^{-1} 处的特征峰为 $-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 的伸缩振动

图3 (网络版彩色)CTAB与CDEA微乳液的粒径分布($c_{\text{CDEA}}=0.3 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{CTAB}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$)(a)及所制备量子点的荧光光谱($c_{\text{CDEA}}=c_{\text{CTAB}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$)(b)

Figure 3 (Color online) The size distribution of CTAB and CDEA micro-emulsions ($c_{\text{CDEA}}=0.3 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{CTAB}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$) (a), and the PL spectra of the synthesized CdS QDs ($c_{\text{CDEA}}=c_{\text{CTAB}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$) (b)

图4 (网络版彩色)提纯后CdS-CTAB、CdS-CDEA量子点的XRD谱图(a)、红外谱图(b)和荧光寿命衰减曲线(c)

Figure 4 (Color online) The XRD spectrum (a), FTIR spectrum (b) and lifetime emission decay curve (c) of the purified CdS-CTAB and CdS-CDEA QDs

图5 (网络版彩色)CdS-CTAB(a)和CdS-CDEA(b)量子点的HRTEM图像

Figure 5 (Color online) The HRTEM images of CdS-CTAB (a) and CdS-CDEA (b) QDs

峰^[25], 说明通过微乳液法制备了CdS量子点, 且乳化剂CTAB和CDEA包被在CdS颗粒上面。

根据文献^[26]报道, 微乳液所制备纳米颗粒的尺寸可能受限于微乳液滴的大小。有趣的是, 根据图3可知, 尽管CDEA微乳液滴的粒径要大于CTAB微乳液滴的粒径, 但是其所制备的CdS-CDEA荧光峰波长小于CdS-CTAB的荧光峰, 也就说明前者所制备CdS-CDEA的粒径要小于CdS-CTAB^[27]。通过HRTEM图像(图5)可以直

观地看出这点, CdS-CTAB的粒径在4~7 nm, 而CdS-CDEA的粒径在3~4 nm。相应地, 在XRD谱图中, CdS-CDEA的谱峰明显比CdS-CTAB更宽, 由Scherrer公式($d=k\lambda/\beta\cos\theta$, 其中 d 为晶粒尺寸, k 为Scherrer常数, λ 为X射线波长, β 为半峰宽, θ 为衍射角)^[28]可知, 颗粒粒径越小, 其XRD特征峰的半峰宽越大, 因此, XRD结果同HRTEM、PL谱结果一致, 均表明CdS-CDEA粒径要小于CdS-CTAB。这说明CDEA体系中微乳液滴粒径并不

是量子点尺寸的主要影响因素,而CDEA微乳液对量子点尺寸的控制效果可能与分子中的有机胺结构有关.根据有关QDs配体修饰的研究结果^[16,17],有机胺上N原子的孤对电子可与量子点阳离子部分结合,是优良的量子点配体^[29].通过荧光寿命测量(图4(c))发现,CdS-CDEA的荧光寿命显著高于CdS-CTAB,根据文献^[29],量子点表面钝化有利于提高荧光寿命,表明CDEA对于量子点表面具有较好的钝化效果.此外,由红外光谱图中也可以看出,CdS-CDEA中-N(R)₂伸缩振动峰明显向短波数方向移动,这可能是由于醇胺基团与CdS表面较强的结合作用引起的诱导效应.

2.4 CdS与配体分子结合作用分析

构建CdS晶体模型与配体分子的结合模型,得到最终优化构型如图6所示.按照公式 $E_b = E_{\text{combination}} - E_{\text{CdS}} - E_{\text{ligand}}$ (E_b 为结合能, $E_{\text{combination}}$ 、 E_{CdS} 、 E_{ligand} 分别为组装体能量、CdS与配体各自的能量)^[20]计算结合能: $E_{\text{CdS-CTAB}} = -0.0616$ Ha, $E_{\text{CdS-CDEA}} = -0.0865$ Ha.可见,CdS与CDEA配体的结合能相比于CdS与CTAB配体的结合能更负,也就说明CdS与CDEA的结合更强,这与上述实验结果相一致.此外,通过计算CTAB与CDEA的分子电子密度分布(图6(c), (d))发现,CTAB中含N头基处正电荷为主,这不利于CdS生长阶段CTAB分子与量子点表面结合及对颗粒团聚的抑制^[26],而CDEA中含N头基处正负电荷均衡,有利于其与量子点的表面的结合,正如文献^[30]所说,有机胺结构与II-VI族量子点的正、负电性部分均有结合,是控制量子点生长的优良配体.

综合分析这些结果得出,CDEA对CdS量子点表面的包被作用更强、钝化效果更好,从而更有效地控制小尺寸量子点的生成.

图6 (网络版彩色)CdS晶体与CDEA和CTAB结合体通过Dmol3模拟计算后的构象优化结果.(a) CdS+CTAB; (c) CdS+CDEA; CTAB(b)与CDEA(d)分子静电势分布. C, 灰色; H, 白色; O, 红色; N, 蓝色; Br, 绿色; Cd, 橙色; S, 黄色; 静电势图中标尺由蓝到红, 范围为-0.025~0.3 V, 蓝色表示负电性, 红色表示正电性

Figure 6 (Color online) The Dmol3 optimized structure of combination of CdS crystals with CDEA and CTAB. (a) CdS + CTAB; (c) CdS + CDEA; the electrostatic potential distribution of CDEA (b) and CTAB (d). The atoms were labeled as below: C-grey, H-white, O-red, N-blue, Br-green, Cd-orange, S-yellow. The electrostatic potentials were ranged from blue to red with a scale from -0.025 to 0.3 V that blue referred to electronegativity while red referred to electropositivity

3 结论

本工作研究了采用醇胺酰胺CDEA微乳液体系制备CdS量子点的方法,通过正交试验探索了CDEA作为主表面活性剂微乳液的合适配比,对比CDEA微乳液与传统的CTAB微乳液合成的CdS量子点的性质,表明CDEA的有机胺结构有助于增强乳化剂对量子点表面的钝化修饰效果,对CdS量子点的生长具有更好的控制效果.本工作将乳化剂分子对量子点的修饰作用与量子点在微乳液中的制备结合起来,有望为微乳液法制备纳米材料提供新的思路.

参考文献

- Owen J, Brus L. Chemical synthesis and luminescence applications of colloidal semiconductor quantum dots. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10939–10943
- Dai X, Deng Y, Peng X, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: Towards the dawn of commercialization. *Adv Mater*, 2017, 29: 1607022
- Zhou J, Yang Y, Zhang C. Toward biocompatible semiconductor quantum dots: From biosynthesis and bioconjugation to biomedical application. *Chem Rev*, 2015, 115: 11669–11717
- Peng Z A, Peng X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 183–184
- Yu W W, Peng X. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: Tunable reactivity of monomers. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2368–2371
- Rajh T, Micic O I, Nozik A J. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots. *J Phys Chem*, 1993, 97: 11999–12003

- 7 Curri M L, Agostiano A, Manna L, et al. Synthesis and characterization of CdS nanoclusters in a quaternary microemulsion: The role of the cosurfactant. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 8391–8397
- 8 Lianos P, Thomas J K. Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles. *Chem Phys Lett*, 1986, 125: 299–302
- 9 Steigerwald M L, Alivisatos A P, Gibson J M, et al. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 3046–3050
- 10 Chen R, Han B, Yang L, et al. Controllable synthesis and characterization of CdS quantum dots by a microemulsion-mediated hydrothermal method. *J Lumin*, 2016, 172: 197–200
- 11 Zhang P, Gao L. Synthesis and characterization of CdS nanorods via hydrothermal microemulsion. *Langmuir*, 2003, 19: 208–210
- 12 Singh S, Guleria A, Singh A K, et al. Radiolytic synthesis and spectroscopic investigations of cadmium selenide quantum dots grown in cationic surfactant based quaternary water-in-oil microemulsions. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 398: 112–119
- 13 Yu W W, Wang Y A, Peng X. Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: Ligand effects on monomers and nanocrystals. *Chem Mater*, 2003, 15: 4300–4308
- 14 Chatterjee A, Priyam A, Bhattacharya S C, et al. Differential growth and photoluminescence of ZnS nanocrystals with variation of surfactant molecules. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2007, 297: 258–266
- 15 Ji H, Cao J, Feng J, et al. Fabrication of CuS nanocrystals with various morphologies in the presence of a nonionic surfactant. *Mater Lett*, 2005, 59: 3169–3172
- 16 Puzder A, Williamson A J, Zaitseva N, et al. The effect of organic ligand binding on the growth of CdSe nanoparticles probed by *ab initio* calculations. *Nano Lett*, 2004, 4: 2361–2365
- 17 Ji X, Copenhaver D, Sichmeller C, et al. Ligand bonding and dynamics on colloidal nanocrystals at room temperature: The case of alkylamines on CdSe nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5726–5735
- 18 Trujillo-Cayado L A, Alfaro M C, Muñoz J. Effects of ethoxylated fatty acid alkanolamide concentration and processing on d-limonene emulsions. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2018, 536: 198–203
- 19 Wang C, Hu Z Y, Zhao H, et al. Probing conducting polymers@cadmium sulfide core-shell nanorods for highly improved photocatalytic hydrogen production. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 521: 1–10
- 20 Zheng K, Yang Q, Tan C J, et al. A two-dimensional van der Waals CdS/germanene heterojunction with promising electronic and optoelectronic properties: DFT + NEGF investigations. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 18330–18337
- 21 Buchold D H M, Feldmann C. Microemulsion approach to non-agglomerated and crystalline nanomaterials. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1002–1011
- 22 Wolf S, Feldmann C. Microemulsions: Options to expand the synthesis of inorganic nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15728–15752
- 23 Hao J C, Wang H Q, Lu R H, et al. Study on microemulsion phase behavior and microstructure (in Chinese). *Sci China Ser B*, 1997, 27: 131–139 [郝京诚, 汪汉卿, 鲁润华, 等. 微乳液相行为和微观结构的研究. 中国科学B辑, 1997, 27: 131–139]
- 24 Lee Y H, Lee Y P, Chiang C J, et al. A new strategy for co-assembling π -conjugated polymer/cadmium sulfide hybrids into an efficient charge-transporting nanochannel array by using an all-conjugated diblock copolymer motif. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14600–14612
- 25 Yu Z Y, Guo P. Study on synthesis of oleic alkanolamide by infrared spectroscopy (in Chinese). *China Surfactant Deterg Cosmet*, 1993, 6: 11–16 [余仲元, 郭鹏. 合成油酸烷醇酰胺的红外光谱研究. 日用化学工业, 1993, 6: 11–16]
- 26 Guleria A, Singh S, Rath M C, et al. Tuning of photoluminescence in cadmium selenide nanoparticles grown in CTAB based quaternary water-in-oil microemulsions. *J Lumin*, 2012, 132: 652–658
- 27 Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *J Phys Chem*, 1986, 90: 2555–2560
- 28 Curri M L, Leo G, Alvisi M, et al. CdS nanocrystals from a quaternary water-in-oil microemulsion: Preparation and characterization of self-assembled layers. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 243: 165–170
- 29 Liu J B. Preparation, imaging of quantum dots and their applications in chemical and biological analyses (in Chinese). Doctor Dissertation. Changsha: Hunan University, 2011 [刘剑波. 量子点的制备、成像及其在化学生物分析中的应用研究. 博士学位论文. 长沙: 湖南大学, 2011]

补充材料

表S1 正交试验方案设计

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “基于烷醇酰胺表面活性剂的新型微乳液法制备CdS量子点”

An innovative microemulsion method for preparation of CdS QDs based on alkanolamide surfactants

Na Qi & Ying Li*

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

* Corresponding author, E-mail: yingli@sdu.edu.cn

Quantum dots (QDs) are three-dimensional quantum confined nanomaterials, which have good application prospects in many fields, such as photoelectric devices, biological imaging, environmental sensing, and photocatalysis based on the special nano effects and good photoelectric properties. The II-VI semiconductor QDs should be the most widely studied QDs, because of the excellent luminous property. The organic and water phase synthesis methods are commonly used in the preparation of quantum dots, which are commonly proceeded at high temperature that could be energy-intensive. Due to the nano-scale core of micelles in microemulsion, it was a good template for preparation of nano materials that making it possible for preparation of QDs under mild conditions.

In traditional exploration of microemulsion method for QDs preparation, factors containing agent concentration, addition ratio, temperature etc. were widely explored for the effect on QDs properties, while the effect induced by surfactant structure was rarely considered. As ligand structure showed obvious effect on QDs property in traditional solvent thermal preparation process, investigation about the effect of surfactant structure in microemulsion method should be meaningful.

In this work, considering the advantage of organic amine structure in passivation of QDs surface, an innovative microemulsion system for preparation of CdS QDs based on alkanolamide surfactant coconut diethanol amide (CDEA) was explored and compared with traditional microemulsion cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). Through orthogonal test, appropriate concentration for CDEA microemulsion formation was explored firstly. And then CdS QDs were prepared through mixing microemulsions containing two precursors (Cd^{2+} and S^{2-}) respectively. After purification, luminance spectrum and crystal structure were characterized indicating the formation of CdS QDs. FTIR measurements were conducted showing the encapsulation of CDEA and CTAB ligands at surface of QDs. According to measurements of size distribution and morphology, QDs prepared by CDEA microemulsion showed smaller diameter than that prepared by CTAB microemulsion. In addition, fluorescent lifetime of CdS-CDEA QDs was longer than CdS-CTAB QDs meaning the stronger passivation to QDs by CDEA surfactant. Through molecular simulation, CDEA was found to have more abundant charge comparing with CTAB contributing to the stronger binding interaction with CdS QDs. The experimental and simulation results consistently indicated the better passivation to QDs surface of organic amine structure.

In conclusion, an innovative microemulsion method was proposed for preparing CdS QDs and the product property was compared with that prepared by traditional CTAB microemulsion. Through combination of experiment and simulation measurements, encapsulation effect of different surfactant structures was investigated indicating the tunable property of nano-particles through surfactant selection in microemulsion methods. This work provides a new inspiration for microemulsion methods in nano-materials preparation.

CdS QDs, microemulsion, coconut diethanol amide, cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)

doi: [10.1360/TB-2020-1463](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1463)