

微流控方法调控CdSe量子点发光特性及配体修饰

刘佳怡 刘珈玮 张帅 刘铁根 侯丽丽

Precise regulation of photoluminescence properties and ligands of CdSe quantum dots based on microfluidic systems

LIU Jia-yi, LIU Jia-wei, ZHANG Shuai, LIU Tie-gen, HOU Li-li

引用本文:

刘佳怡, 刘珈玮, 张帅, 刘铁根, 侯丽丽. 微流控方法调控CdSe量子点发光特性及配体修饰[J]. 中国光学, 优先发表. doi: 10.37188/CO.2025-0162

LIU Jia-yi, LIU Jia-wei, ZHANG Shuai, LIU Tie-gen, HOU Li-li. Precise regulation of photoluminescence properties and ligands of CdSe quantum dots based on microfluidic systems[J]. *Chinese Optics*, In press. doi: 10.37188/CO.2025-0162

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2025-0162>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电控量子点分子的时域量子关联退相干

Decoherence of temporal quantum correlation in electrically controllable quantum-dots molecules

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1206 <https://doi.org/10.37188/CO.EN-2022-0025>

石墨烯量子点荧光增强及pH响应特性研究

Graphene quantum dots fluorescence enhancement and pH response characteristics

中国光学 (中英文). 2023, 16(3): 523 <https://doi.org/10.37188/CO.2023-0053>

ZnO微米棒基质中铕离子的偏振敏感发光特性

Polarization sensitive luminescence properties of europium ions in ZnO microrod matrix

中国光学 (中英文). 2024, 17(4): 742 <https://doi.org/10.37188/CO.2023-0236>

基于PbS量子点光电探测器的脉搏检测系统研究

Research on pulse detection system based on PbS quantum dot photodetector

中国光学 (中英文). 2024, 17(5): 1236 <https://doi.org/10.37188/CO.2024-0018>

浮游藻类细胞微流控-显微图像形变校正方法

Microfluidic-microscopic image deformation correction method for planktonic algal cells

中国光学 (中英文). 2023, 16(4): 788 <https://doi.org/10.37188/CO.2022-0244>

氮化镓基Micro-LED侧壁对外量子效率的影响及侧壁处理技术综述

A review of the effect of GaN-Based Micro-LED sidewall on external quantum efficiency and sidewall treatment techniques

中国光学 (中英文). 2023, 16(6): 1305 <https://doi.org/10.37188/CO.2023-0091>

文章编号 2097-1842(xxxx)x-0001-09

微流控方法调控 CdSe 量子点发光特性及配体修饰

刘佳怡, 刘珈玮, 张 帅*, 刘铁根, 侯丽丽*

(天津大学 精密测试技术及仪器全国重点实验室, 精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

摘要:本研究提出并构建了一种基于微流控技术的 CdSe 量子点“合成-表面配体修饰”一体化新策略,旨在实现对量子点发光性质的精准、高效调控,以满足显示、成像及光学传感等领域对量子点光学特性的特定需求。研究工作首先构建了适用于量子点材料合成的微流控平台,通过高通量精准控制多种反应条件实现高效合成,系统探究了反应温度、时间及前体比对 CdSe 量子点生长过程及其发光性能的影响规律。得益于微流控合成的高效传质与传热,反应时间从传统配体修饰方法的 1 小时,高效缩短至 5 分钟。在此基础上,针对功能化配体修饰过程中量子点发光特性(如发光颜色、半峰宽等)易发生偏移的问题,本研究首次在微流控系统中引入油酸(OA)作为表面修饰配体,通过配体的高效稳定锚定,使量子点发光效率提升 3 倍,有效地抑制了量子点的再生长与团聚行为,显著保持了量子点发光波长和半峰宽的稳定性。本研究创新性使用的微流控技术,不仅为量子点尺寸与发光颜色的精准调控提供了可重复、可放大的平台技术,还实现了量子点发光效率与稳定性的协同优化,为量子点材料在发光显示、量子光源等领域的实际应用奠定了坚实的技术基础。

关键词:量子点材料;发光性能调控;微流控技术;配体修饰

中图分类号:TN304 文献标志码:A doi:10.37188/CO.2025-0162 CSTR:32171.14.CO.2025-0162

Precise regulation of photoluminescence properties and ligands of CdSe quantum dots based on microfluidic systems

LIU Jia-yi, LIU Jia-wei, ZHANG Shuai*, LIU Tie-gen, HOU Li-li*

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, School of Precision Instruments and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

* Corresponding author, E-mail: shuaizhang90@tju.edu.cn; lilihou@tju.edu.cn

Abstract: This research reported a novel integrated strategy based on microfluidic technology for the synthesis and surface ligand modification of CdSe quantum dots (QDs). The strategy aims to achieve precise and efficient regulation of the luminescence properties of QDs to meet the specific requirements for their optical characteristics in fields such as display, imaging, and optical sensing. Firstly, a microfluidic platform suitable for QDs synthesis was developed, enabling high-throughput and precise control of multiple reaction condi-

收稿日期:2025-12-19; 修订日期:xxxx-xx-xx

基金项目:国家重点研发计划(No. 2023YFB3609300);国家自然科学基金(No. 62405216, No. 12274320);中国博士后面上项目(No. 2024M752360);天津大学自主创新项目

Supported by National Key R & D Program of China (No. 2023YFB3609300); National Natural Science Foundation of China (No. 62405216, No. 12274320); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (No. 2024M752360); Seed Foundation of Tianjin University

tions for efficient synthesis. We systematically investigated the influence of reaction temperature, time, and precursor ligand ratios on the growth process and luminescence properties of CdSe QDs. Benefiting from the efficient mass and heat transfer of the microfluidic platform, the reaction time was significantly reduced from the 1 hours required by traditional ligand modification methods to just 5 minutes in our design. To address the issue of spectral shifts in luminescence properties (such as emission color and full width at half maximum, FWHM) during functional ligand modification, this research introduced oleic acid (OA) as a surface modification ligand in the microfluidic system. Through efficient and stable anchoring of OA ligands, the luminescence efficiency of the quantum dots was enhanced by threefold, while successfully suppressing re-growth and agglomeration behaviors, thereby maintaining the stability of the emission wavelength and FWHM. The innovative use of microfluidic technology in this research not only provides a reproducible and scalable platform technology for precise regulation of QD size and luminescence color but also achieves synergistic optimization of QD luminescence efficiency and stability. Our strategy paves a technical avenue for the practical application of QDs materials in fields such as luminescent displays and quantum light sources.

Key words: Quantum dots; photoluminescence property regulation; microfluidics; ligand modification

1 引言

半导体量子点材料 (quantum dots, QDs), 作为新一代高性能发光纳米材料, 以其高色纯度、高发光效率、可精准调谐发光光谱的独特光学优势, 在现代光子学与显示技术领域获得广泛关注^[1-5]。在高清彩色显示、电致发光二极管 (light emitting diodes, LEDs)、激光器以及生物发光标记等前沿领域, 量子点被视为可实现下一代高性能光电器件的核心发光材料^[6-11]。然而, 量子点这些令人瞩目的光学特性, 从根本上依赖于其粒径尺寸与表面化学状态^[12-14]。目前 QDs 的制备方法主要采用“热注入法”, 但其烧瓶反应固有的传质、传热不均等问题, 导致无法对量子点的发光光谱进行精准调节, 同时合成的量子点粒径分布不匀, 导致发光光谱展宽严重^[15-16]。上述瓶颈问题, 严重制约了量子点在光学领域的应用性能, 已成为其实现从实验室研究迈向产业化应用的关键障碍。

微流控技术具有高效的传质和传热特性, 能够对其对内部流体进行精确操控, 为量子点材料发光性能的精准调控提供了新的解决方案。将微流控技术应用于量子点的合成, 能够将化学反应约束在微米尺度的通道中, 实现反应温度、停留时间及混合效率的精确控制, 为量子点的均匀成核与生长提供了一个近乎理想的“光学反应腔”^[16-17]。这种卓越的可控性能以及高效的混合效

率, 为量子点合成参数的快速筛选提供了可能, 同时可以实现对所需发光性能的量子点大批量制备, 在加速研发高发光性能量子点材料方面具有强大的潜力^[18-19]。

尽管微流控合成量子点研究已取得一些进展, 但当前的工作仅聚焦于量子点“本身”的制备, 而忽略了决定其最终光学性能与器件适用性的另一关键环节——表面配体调控。量子点的发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY)、光稳定性及其在器件中的电荷注入效率, 均与表面配体相关^[20-21]。例如, 采用胺类配体可有效钝化表面缺陷, 提升发光效率^[22]; 引入手性配体则可赋予量子点圆偏振发光特性^[23], 开拓其在 3D 显示与量子光学中的应用; 将油酸 (OA) 等羧酸类配体修饰量子点表面, 则能够实现量子点与其他功能分子之间的有效结合, 实现分子间能量转移^[24-25]。然而, 传统的量子点合成及配体修饰方法存在固有缺陷: 需要消耗较长时间 (通常为 1 小时以上) 确保量子点表面新配体的锚定^[26-27]。更主要的问题是, 在配体修饰过程中, 因长时间二次加热会导致量子点不可控的“再生长”, 使其发光峰位发生漂移, 改变量子点发光波长^[28]。

基于此, 本研究创新性地构建了一套用于量子点发光性能调控及配体修饰的微流控平台。以 X 型配体磷酸正十八酯 (ODPA) 包覆 CdSe 量子点为例, 系统探索了在微流控方法中对其发光

波长的精准调控^[29-30]。更为重要的是,在精准调控量子点发光特性的基础上,我们进一步创新性地使用微流控技术上实现了量子点材料的有效配体修饰,采用 Z 型 OA 配体在 CdSe 量子点表面实现高效、稳定锚定。结果表明,该配体修饰可将 CdSe 量子点的 PLQY 提升约 3 倍。值得指出的是,得益于微流控合成的高效传质与传热特性,反应时间从传统配体修饰方法的 1 小时,高效缩短至 5 分钟。成功抑制了修饰过程中量子点材料的二次生长,确保了量子点发光波长和半峰宽 (full width at half maximum, FWHM) 在配体修饰前后高度一致性。本研究为制备具有高效发光性能的量子点材料提供了一条高效、可控且极具产业化潜力的技术路径,在推动量子点从“材料”走向“应用”的进程中迈出了关键一步。

2 实验部分

2.1 前体制备

化学药品: 硒粉 (Se, 纯度 99.999%)、1-十八烯 (ODE, 纯度 90%)、氧化镉 (CdO, 纯度 99.99%)、油酸 (OA, 纯度 90%)、三正辛基磷 (TOP, 纯度 97%)、磷酸正十八酯 (ODPA, 纯度 98%) 均购买自上海阿拉丁化学试剂有限公司; 丙酮、甲苯购自天津元立化工有限公司。所有化学品均未经进一步纯化直接使用。

前驱体溶液的制备方法参考已报道的文献^[26]。

Cd 前体: 称取 307 mg CdO (2.4 mmol)、1400 mg ODPA 与 15 mL TOP, 置于 100 mL 三口烧瓶中。将反应体系升温至 120 °C, 并通过三次抽真空-充氮气循环以彻底排除瓶内空气。随后将反应温度升至 300 °C, 持续加热直至溶液变为完全透明, 自然冷却至室温后, 即得到澄清的 Cd 前体溶液。

Se 前体: 称取 290 mg Se (3.6 mmol) 与 2.2 mL TOP, 在 200 °C 下持续搅拌直至 Se 完全溶解, 溶液呈现透明状态, 冷却至室温后, 获得 Se 前体溶液。

油酸镉 (Cd (OA)₂) 前体: 称取 150 mg CdO、1.5 mL OA 与 25 mL ODE, 置于 100 mL 三口烧瓶中。升温至 120 °C 后, 同样经过三次抽真空-充氮气操作以去除氧气。继续升温至 250 °C, 直

至溶液变得透明, 冷却至室温后, 即得油酸镉前体溶液。

2.2 微流控反应平台搭建

本研究构建的量子点微流控合成平台, 主要由两组微流控系统构成, 分别实现 CdSe 量子点的连续合成与后续的量子点配体修饰功能。每组微流控系统由注射单元、微流管道 (内径 0.8 mm)、控温加热装置组成, CdSe 量子点合成及配体修饰原理与微流控平台如图 1 所示。

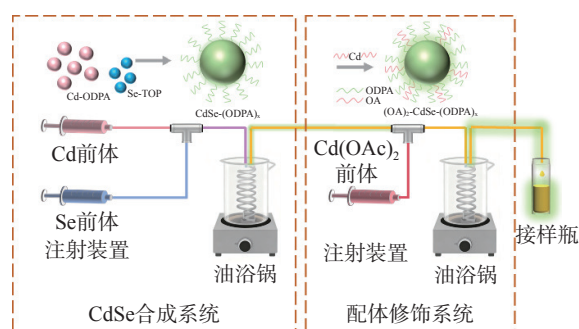


图 1 CdSe 合成、配体修饰示意以及微流控反应平台系统图。

Fig. 1 Synthesis process of CdSe QDs, surface modification of CdSe QDs with OA ligands and the microfluidic synthesis system.

CdSe 量子点连续合成系统: Cd 前体与 Se 前体分别通过两组独立的微流控管道输送, 其流速分别由注射单元精准控制, 并在一个 T 形混合器内实现快速、充分混合。混合后的溶液进入微流管道进行加热。反应温度可精准调控在 200 °C-260 °C, 精度为 ±2 °C。

CdSe 量子点配体修饰系统: 将上述合成的 CdSe 量子点通过微流通道继续流入下一个 T 形连接器, 在此处, 与 Cd (OA)₂ 前体溶液按设定流速进行混合, 混合后的液体导入微流管道, 进行精准加热反应。最后通过采样瓶收集制备的量子点材料。

CdSe 量子点的纯化: 向 CdSe 反应后的原液中加入相当于原体积两倍的丙酮以及一倍的甲苯, 得到的悬浊液后以 8000 r/min 的速度离心 3 min, 得到纯化固体, 并溶解于 1 mL 甲苯。CdSe 经过两次纯化后溶解于甲苯中进行后续表征测试。

2.3 量子点材料表征与发光性能测试

制备的 CdSe 量子点采用紫外可见分光光度

计(Cary 60)测试吸收光谱,发光光谱仪(Cary Eclipse)测试发光光谱。荧光光谱仪(Fluo Time 300)测试荧光寿命,激发波长为 365 nm。X 射线衍射仪(Smartlab9KW)测试 XRD 图谱。场发射电子显微镜(TecnaiG2F20)拍摄 TEM 图像。X 射线光电子能谱仪(K-Alpha+)测试 XPS 图谱。以花的乙醇溶液已知的发光量子产率(PLQY, $\phi=0.92$)为参比标准,测定 CdSe 量子点的 PLQY。为避免内滤效应,样品在激发波长(400 nm)处的吸光度均小于 0.1。量子产率计算公式^[25]如下:

$$\phi_{PLQY} = \phi_r \frac{I A_r n^2}{I_r A n_r^2},$$

式中, ϕ 为发光量子产率, I 为积分发射强度, A 为激发波长处的吸光度, n 为溶剂折射率; 下标 r 代表参比样品。

3 结果与讨论

通过精准调节反应温度、前体总流速及 Cd:Se 前体摩尔比(通过流速比调控),可实现微流控系统中对合成的 CdSe 量子点发光性能的精确控制,具体结果如下:

3.1 反应时间对 CdSe 量子点发光性能的影响

在固定前驱体摩尔比(Cd:Se = 1:1.5)与反应温度(240 °C)的条件下,我们系统研究了反应时间对 CdSe 量子点发光性质的影响。如图 2a 所示,随着反应时间从 30 秒延长至 140 秒, CdSe 量子点的第一激子吸收峰表现出从 480 nm 至 550 nm 连续的红移,同时发光峰也从 500 nm 红移至 563 nm (图 2a,b),覆盖整个绿色光谱范围。根据量子点尺寸效应,吸收和发光光谱的红移表明,在持续的加热条件下,量子点通过奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening)机制持续生长^[31],较小的颗粒溶解并沉积在较大颗粒的量子点上,导致平均粒径逐渐增大。

更为重要的是, PLQY 和发光光谱的 FWHM 随反应时间呈现出非单调性的变化规律(图 2c)。在反应初期(40-80 s), PLQY 随反应时间延长而迅速升高,并在 80 秒时达到峰值(~5.0%),同时 FWHM 达到最小值 43 nm。充足的生长时间使得量子点表面的缺陷充分地钝化和修复,从而减少了发光非辐射复合通道,提升了 PLQY^[32]。然

而,当反应时间超过 80 秒后(如延长至 120 秒), PLQY 开始下降, FWHM 展宽。这可能是由于过长的生长时间导致的过度奥斯特瓦尔德熟化;另一方面,长时间高温环境可能引起表面配体(ODPA)的部分解析或降解,暴露出更多的表面缺陷态,从而猝灭发光^[16]。因此,80 s 是微流控系统制备高 PLQY 与窄粒径尺寸分布的 CdSe 量子点最佳反应时间,与之对比的是,热注入法的最佳反应时间长达 3 min。对 30 s、80 s 和 100 s 生长时间合成的 CdSe 测试了其发光寿命(图 2d),其结果与 PLQY 呈现出一致的规律。80 s 生长时间下的 CdSe 的拥有长达 45.2 ns 的发光寿命,非辐射复合占比最少,即表面缺陷态相对较少^[32]。

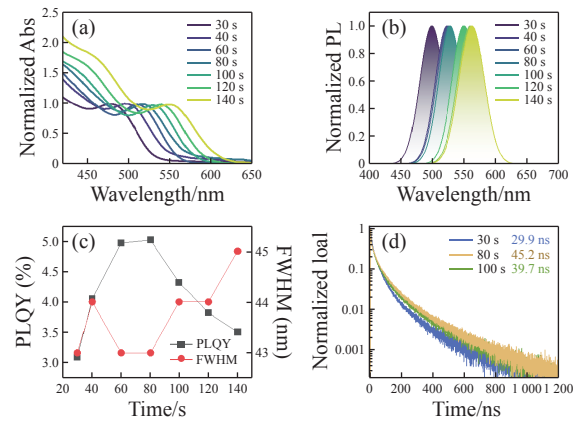


图 2 不同反应时间下, CdSe 量子点的 (a) 吸收光谱 (b) 发光光谱 (c) PLQY 和 FWHM。 (d) 加热时间为 30 s、80 s 和 100 s 的 CdSe 发光寿命曲线。

Fig. 2 (a) Absorption spectra, (b) PL spectra (c) PLQY and FWHM of CdSe QDs at different reaction times. (d) The PL lifetime of CdSe QDs reacted of 30 s, 80 s and 100 s.

3.2 反应温度对 CdSe 量子点发光性能的影响

为了探究反应温度对量子点发光性能的影响,在固定前驱体摩尔比(Cd:Se=1:1.5)与最佳反应时间(80 s)的条件下,我们对反应温度进行了梯度设置(210-250 °C)。结果如图 3a, b 所示,随着反应温度升高, CdSe 量子点的第一吸收峰从 480 nm 逐渐发生红移至 530 nm, 发光峰从 505 nm 红移至 547 nm, 表明粒径随温度升高而增大(2.20 nm 增加至 2.70 nm)。不同反应时间的样品在紫外光激发下呈现出青光变为黄绿光趋势。较高的温度显著提高了前驱体的反应活性与单体的生成速率,导致瞬间成核密度增加。同时,高温也加速了

单体在已形成晶核上的扩散与沉积速率, 从而促进了量子点的快速生长^[31]。图 3c 展示了 PLQY 和 FWHM 随温度的变化关系。在 200 °C 的较低温度下, 量子点结晶性差、表面缺陷多, 因此 PLQY 较低; 随着温度升至 240 °C, 表面修复动力学过程优化, 量子点获得良好的结晶度和表面钝化, 此时 PLQY 达到最高值 5.0 %。当温度进一步升高至 250 °C 时, 过高的温度导致成核爆发过于剧烈, 加剧配体的热分解, 破坏表面钝化层, 致使 PLQY 从峰值下降^[33-34]。因此, 240 °C 被确定为该体系下最佳反应温度。以 230 °C、240 °C 和 250 °C 生长反应温度下合成的 CdSe 为例测试了其发光寿命(图 3d), 其结果与 PLQY 规律一致。

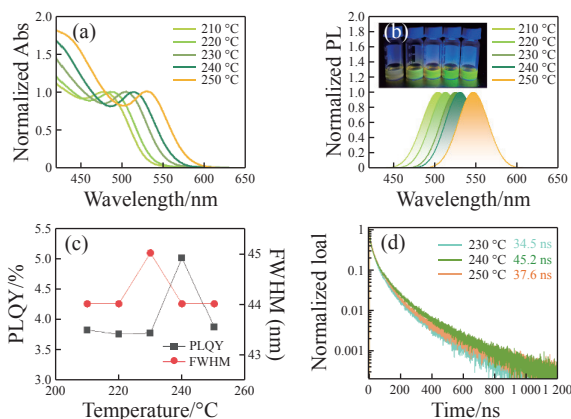


图 3 不同反应温度下, CdSe 的 (a) 吸收光谱 (b) 发光光谱以及紫外光下不同粒径 CdSe 发光照片。 (c) PLQY 和 FWHM。 (d) 反应温度 230 °C、240 °C 和 250 °C 的 CdSe 发光寿命曲线。

Fig. 3 (a) Absorption spectra, (b) PL spectra (insert photos are CdSe with varied diameters under UV light), and (c) PLQY and FWHM of CdSe QDs at different reaction times. (d) The PL lifetime of CdSe under reaction temperature at 230 °C, 240 °C and 250 °C.

3.3 前体摩尔比对 CdSe 量子点发光性能的影响

前体的摩尔比是调控量子点发光性能的另一关键。在固定 80 s 加热时间与最佳反应温度 240 °C 的条件下, 我们通过调节 Cd 与 Se 前体的流速比, 改变反应体系中的 Se/Cd 摩尔比。揭示随着 Cd 前体摩尔比例的升高, 所合成的 CdSe 量子点的吸收峰从 500 nm 逐渐红移到 545 nm, 发光峰从 521 nm 红移到 557 nm(图 4a,b)。当镉元素过量时, 此时仅有极微量晶核在较长时间内形成,

而这些晶核会迅速生长至不溶性的较大尺寸^[16]。前体摩尔比对量子点光学性能的影响尤为显著(图 4c)。当 Se/Cd 比例适当时(1.5:1), CdSe 量子点的六晶相立方体结构中的 Cd 与 Se 比例接近于理想的化学计量比 1:1(即每个 Cd 原子被 4 个 Se 原子以正四面体方式配位, 每个 Se 原子也被 4 个 Cd 原子以正四面体方式配位), 同时, 富 Se 的环境有利于形成缺陷密度低的量子点表面^[35], 因而表现出较高的 PLQY (~5.0 %)以及较长的发光寿命(图 4d, 45.2 ns)。因此, 基于微流控技术精确控制前体摩尔比对于获得高发光性能的量子点至关重要。

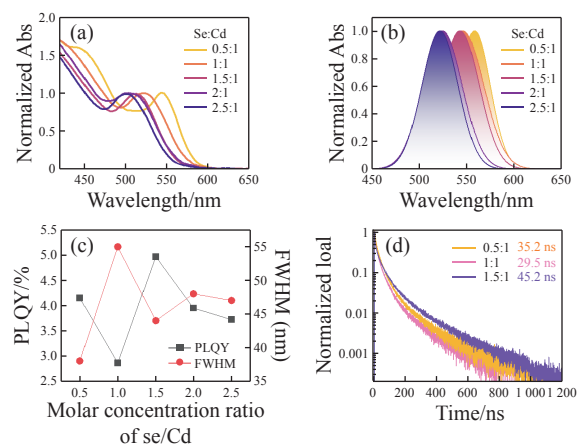


图 4 CdSe 量子点 (a) 吸收光谱 (b) 发光光谱 (c) PLQY 和 FWHM 随 Se:Cd 的摩尔比的变化。 (d) Se/Cd 前体摩尔比值为 0.5、1 和 1.5 时的 CdSe 发光寿命。

Fig. 4 (a) Absorption spectra, (b) photoluminescence spectra, (c) peaks position of Abs and PL and (d) The PL lifetimes of CdSe at Se/Cd molar ratios of 0.5, 1 and 1.5.

3.4 微流控系统实现配体修饰以提升 CdSe 发光性能

通过对反应时间、反应温度以及前体摩尔比的精准调控, 我们利用微流控系统快速筛选出了最佳发光性能的 CdSe 量子点的合成条件。为提升 CdSe 发光性能, 我们在微流控平台上进一步实现了 OA 配体的后期修饰。将 OPA 为配体的 CdSe 量子点原液和 Cd(OA)₂ 前体溶液按设定流速进行混合, 混合后的液体在加热单元中停留时间为 5 min(230 °C)即可实现有效的配体修饰。在忽略微流控法与热注入法在前体制备时间差异的前提下, 微流控法的全程配体修饰工艺耗时仅为 5 分钟, 显著短于热注入法所需的 60 分钟以

上^[22]。针对配体修饰前后,量子点发光性能变化,我们选取第一激子吸收峰位于 545 nm 的 CdSe 量子点为例进行分析。配体修饰前后,两种量子点的第一吸收峰和发光峰位置保持不变(图 5a, b),未见任何红移或蓝移。这一结果证明,在微流控系统进行的 OA 修饰过程中,量子点的核心尺寸没有发生任何变化,其发光特性被完好地保留。这与传统热注入法配体修饰常伴随的二次生长问题形成鲜明对比^[24]。TEM 图像(图 5a, b 插图)结果表明,量子点形貌与粒径在修饰前后完全一致。粒径分布统计直方图显示,配体修饰前后 CdSe 545 的平均粒径尺寸均为 3.0 nm。但配体修饰后的 CdSe 粒径分布更集中于 3.0 nm 附近,对应其发射光谱的展宽更小,发光质量更高。因此,高效的配体修饰可以归因于微流控系统高效的传热过程。所采用的微流控管道内径仅为 0.8 mm,管路内流体温度可在极短时间内升至热源温度。高效的传热特性以及高热能利用率保证了在 CdSe 合成阶段,大量均一晶核同步形成且均匀生长,显著提升量子点的粒径均一性与晶体完整性^{[36][37]}。

尤为重要的是,在保持粒径不变的同时,OA 配体修饰显著提升了量子点的发光性能。在相同摩尔浓度下,修饰后量子点的发光强度大幅增强,其发光寿命从 29.5 ns 提升至 44.7 ns(图 5c)。为了验证 OA 配体修饰量子点提升 PLQY 的普适性,我们基于微流控平台对不同粒径的 CdSe 量子点均进行了 OA 配体修饰,其 PLQY 平均提升了约 3 倍(图 5d)。其中, CdSe 515 的 PLQY 增强效果最为显著,从 5.0% 提升至 18.7%。CdSe 量子点的发光增强归因于 OA 对量子点表面更有效的钝化,填补了 ODPA 未能完全覆盖的表面位点,从而显著提高了辐射复合效率^[27]。

对配体修饰前后 CdSe 的 XRD 和 XPS 的测试进一步表征了配体修饰对于其表面结晶状态以及元素构成的影响。如图 5e 所示, CdSe 545 在配体修饰前后的 XRD 图谱在 2θ 为 25.66° 、 42.16° 和 49.78° 附近出现三个衍射峰,分别对应六方晶相 CdSe 的 (111)、(220) 及 (311) 晶面,与标准卡片 PDF#019-191 相符,证明了 CdSe 量子点的成功制备。修饰后, 25.66° 附近衍射峰的半高宽由 7.8° 减小至 5.3° ,说明材料结晶度提高、表面缺陷

减少^[38],证明了配体修饰对 CdSe 表面缺陷的修复作用。

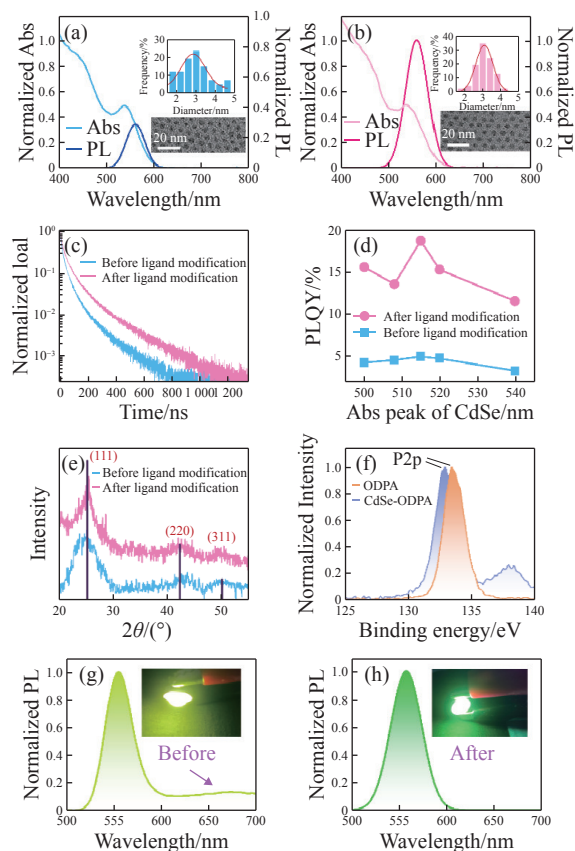


图 5 配体修饰 (a) 前 (b) 后 CdSe 545 的吸收光谱、发光光谱。插图为 TEM 图像以及粒径统计。(c) 配体修饰前后的发光寿命。(d) 不同粒径 CdSe 在微流控配体修饰前后的 PLQY。(e) CdSe 545 配体修饰前后的 XRD 衍射图谱。(f) ODPA 和微流控配体修饰前 CdSe 545 的 P 2p XPS 图谱。配体修饰 (g) 前 (h) 后 CdSe 545 的在紫外 LED 激发下的发光光谱图。

Fig. 5 Ligand modification of (a) before and (b) after CdSe 545: Absorption spectra, photoluminescence spectra, TEM images, and particle size statistics. (c) PL lifetimes, (d) PLQYs of CdSe with different particle sizes, (e) XRD diffraction patterns of CdSe 545 before and after ligand modification. (f) P2p XPS spectra of ODPA and CdSe 545 before microfluidic ligand modification. Luminescence spectra and photos of CdSe 545 under UV LED excitation (g) before and (h) after ligand modification.

随后通过 XPS 分析验证了基于微流控系统的有效配体修饰工艺。如图 5f 所示,对比纯 ODPA 与 CdSe-ODPA 复合体系的 P 2p 谱,后者 P 2p 峰位由结合能 133.4 eV 显著偏移至 132.9 eV ($\Delta = 0.5$ eV),该负向位移对应于 ODPA 中磷酸基团的 P-O 键与 Cd^{2+} 之间形成了配位共价键^[39],证

实 ODPA 作为配体锚定于量子点表面。原始 CdSe-ODPA 样品中 P 元素质量百分比为 6.47%, 经 OA 配体修饰处理后, P 含量降至 4.07%。经原子量校正并换算为摩尔百分比后, 获得配体修饰前后的 Cd^{2+} 与 P 的摩尔比分别为 1 : 17.6 和 1 : 9.3, 修饰后 ODPA 残留量约为原始量的 53%。这一计算结果表明 OA 分子有效取代部分解离的 ODPA, 并与 Cd^{2+} 形成配位共价键锚定于 CdSe 表面^[27]。

最后, 我们基于配体修饰前后的 CdSe 545 制备了光致发光器件以证明其在发光显示领域的应用潜力(图 5 g, h)。将修饰前后的 CdSe 545 量子点分别与 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)共混, 并涂覆于 LED 芯片表面。在 365 nm 光激发下, 涂层中的量子点被激发并发光。配体修饰前的 CdSe 量子点在紫外光 LED 激发下, 发光呈现黄绿色, 由于其具有长于 600 nm 的发光成分, 主要来源于量子点表面缺陷态发光。而经过配体修饰后的 CdSe 量子点, 其发光颜色更接近纯净的绿色, 缺陷发光显著减弱, 说明配体修饰有效钝化了表面缺陷, 提升了发光单色性。这一结果不仅证明了配体修饰工艺对量子点发光质量的改善, 也进一步展现了基于微流控平台的量子点合成与表面工程在光电器件中的应用潜力。

参考文献:

- [1] XING W SH, ZHANG SH, AN R T, *et al.*. Low-temperature synthesis of tetrapod CdSe/CdS quantum dots through a microfluidic reactor[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(46): 19474-19483.
- [2] PASCUAL-ESCO A, LLEONART P, CALVO-LÓPEZ A, *et al.*. Live synthesis of selective carbon dots as fluorescent probes for cobalt determination in water with an automatic microanalyzer[J]. *Microchimica Acta*, 2023, 190(10): 400-410.
- [3] 李力, 耿会娟, 张天昊, 等. 基于 PbS 量子点光电探测器的脉搏检测系统研究[J]. *中国光学(中英文)*, 2024, 17(5): 1236-1243.
LI L, GENG H J, ZANG T H, *et al.*. Research on pulse detection system based on PbS quantum dot photodetector[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(5): 1236-1243. (in Chinese).
- [4] 袁曦, 郑金桔, 李海波, 等. Mn 掺杂 ZnSe 量子点变温发光性质研究[J]. *中国光学*, 2015, 8(5): 806-813.
YUAN X, ZHENG J J, LI H B, *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence properties of Mn-doped ZnSe quantum dots[J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(5): 806-813. (in Chinese).
- [5] 李子洋, 李焯赫, 李慧珺, 等. 微流控技术制备荧光纳米材料研究进展[J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1524-1541.
LI Z Y, LI X H, LI H J, *et al.*. Research progress in preparation of fluorescent nanomaterials by microfluidic technique[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(10): 1524-1541. (in Chinese).
- [6] CHEN ZH, MAN ZH W, RAO SH CH, *et al.*. Rigid crosslinker-assisted nondestructive direct photolithograph for patterned QLED displays[J]. *Light: Science & Applications*, 2025, 14(1): 251.
- [7] MADKHLI A Y, SHIRBEENY W, ALWAFY R. Improvement of cobalt-doped ZnS QD emission intensity and linewidth for future diode laser application[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2021, 150: 106807.

4 结 论

本研究设计了一套用于量子点合成的微流控反应平台, 实现了对 CdSe 量子点发光位置、强度、半峰宽的精准调控, 快速筛选出了最佳发光性能 CdSe 量子点的合成条件。创新性地在微流控系统中实现了 CdSe 量子点的表面配体修饰, 在提高量子点发光强度的同时, 保留了量子点的核心尺寸和发光位置特征。得益于微流控反应器的连续微流特性, 反应液体积在短时间内有效加热, 满足配体修饰的能量需求, 避免了传统烧瓶反应过程中因量子点二次生长或团聚导致的发光峰位偏移、发光谱线展宽及发光淬灭等问题, 实现了发光性能的协同优化。本研究提出的微流控合成与修饰一体化方法, 兼具高效率与高可控性的优势。在最优反应条件下, 该平台制备 CdSe 量子点的产率为 0.6 mL/min。未来采用蠕动泵装置作为前体注入设备, 可实现单批次大容量的量子点材料合成。依托量子点微流控合成技术的优势, 未来进一步合成多层核/壳结构量子点, 可以进一步提高材料的发光效率, 为面向发光显示、量子光源等领域的量子点材料优化与规模化制备, 提供一条创新且高效的技术路径。

- [8] KAILASA S K, MAKWANA K P, DESHPANDE M P, *et al.*. Synthesis of trypsin-protected CsPbCl₃ fluorescent nanocrystals for hydroxyl radical sensing[J]. *Microchimica Acta*, 2025, 192(4): 217.
- [9] 叶芸, 喻金辉, 林淑颜, 等. 量子点背光技术的研究进展[J]. *中国光学*, 2020, 13(1): 14-27.
YE Y, YU J H, LIN SH Y, *et al.*. Progress of quantum dot backlight technology[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(1): 14-27. (in Chinese).
- [10] LIU Y T, SUN Y Y, YAN X H, *et al.*. Realizing low voltage-driven bright and stable quantum dot light-emitting diodes through energy landscape flattening[J]. *Light: Science & Applications*, 2025, 14(1): 50.
- [11] 吴加其, 王程杨, 陆红波, 等. 2-己基癸酸改性的全溶液制备的 CsPbBr₃ 量子点发光二极管[J]. *液晶与显示*, 2024, 39(7): 875-882.
WU J Q, WANG CH Y, LU H B, *et al.*. All-solution-processed CsPbBr₃ quantum dot light-emitting diodes modified with 2-hexyldecanoic acid ligand[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(7): 875-882. (in Chinese).
- [12] YU W W, QU L H, GUO W ZH, *et al.*. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(14): 2854-2860.
- [13] MARTINEZ M S, NOLEN M A, POMPETTI N F, *et al.*. Controlling electronic coupling of Acene chromophores on quantum dot surfaces through variable-concentration ligand exchange[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(15): 14916-14929.
- [14] WANG J D, LI M Y, FAN W X, *et al.*. Ligand compensation enabling efficient and stable exciton recombination in perovskite QDs for high-performance QLEDs[J]. *Applied Physics Reviews*, 2024, 11(3): 031405.
- [15] YEN B K H, STOTT N E, JENSEN K F, *et al.*. A continuous-flow microcapillary reactor for the preparation of a size series of CdSe nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(21): 1858-1862.
- [16] CAMPALANI C, PETIT G, MONBALIU J C M, *et al.*. Aqueous continuous flow synthesis of cadmium chalcogenide quantum dots: opportunities and challenges[J]. *JACS Au*, 2026, 6(1): 38-58.
- [17] CHENG R, MA K ZH, YE H G, *et al.*. Magnetothermal microfluidic-directed synthesis of quantum dots[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(19): 6358-6363.
- [18] NING Y H, GUAN SH, CHENG CH T, *et al.*. Microfluidic synthesis of monodispersed sharp emitting perovskite CsPbBr₃ quantum dots via multidimensional parameterization[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(2): 758-765.
- [19] EPPS R W, DELGADO-LICONA F, YANG H, *et al.*. Accelerated multi-stage synthesis of indium phosphide quantum dots in modular flow reactors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(4): 2201845.
- [20] 李正顺, 岳圆圆, 张艳霞, 等. 丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜电子转移机制[J]. *中国光学 (中英文)*, 2015, 8(3): 428-438.
LI ZH SH, YUE Y Y, ZHANG Y X, *et al.*. Electron transfer mechanism of butylamine-capped CdSe quantum dot sensitized nanocrystalline TiO₂ films[J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(3): 428-438. (in Chinese).
- [21] 蔡俊虎, 王晨辉, 胡新培, 等. CdSe/CdS 量子点聚合物复合材料的水致荧光可逆特性[J]. *发光学报*, 2022, 43(5): 714-724.
CAI J H, WANG CH H, HU X P, *et al.*. Water-driven photoluminescence reversibility in CdSe/CdS quantum dots polymer composite[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(5): 714-724. (in Chinese).
- [22] KUMAR K, LIU Q, HILLER J, *et al.*. Fast, infrared-active optical transistors based on dye-sensitized CdSe nanocrystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(51): 48271-48280.
- [23] HAN P P, DU T L, YANG X W, *et al.*. Optical activity and excitonic characteristics of chiral CdSe quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(12): 3249-3257.
- [24] HOU L L, OLESUND A, THURAKKAL S, *et al.*. Efficient visible-to-UV photon upconversion systems based on CdS nanocrystals modified with triplet energy mediators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(47): 2106198.
- [25] LIU J Y, ZHANG SH, XI L, *et al.*. Powering molecular motors with light across the rainbow using quantum dots[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(39): 35255-35263.
- [26] MONGIN C, GARAKYARAGHI S, RAZGONIAEVA N, *et al.*. Direct observation of triplet energy transfer from semiconductor nanocrystals[J]. *Science*, 2016, 351(6271): 369-372.
- [27] JEONG D W, PARK T H, LEE J H, *et al.*. Efficient addition of desired carboxylate ligands to CdSe quantum dots passivated with phosphonic acids[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(41): 22929-22936.

- [28] CARBONE L, NOBILE C, DE GIORGI M, *et al.*. Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 2942-2950.
- [29] YU W W, WANG Y A, PENG X G. Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(22): 4300-4308.
- [30] 王佳彤, 黄启章, 高剑峤, 等. CdSe 量子点滤光片尺寸、温度依赖的光学特性[J]. 中国光学, 2021, 14(1): 163-169.
WANG J T, HUANG Q ZH, GAO J Q, *et al.*. Size and temperature dependence of spectral transmittance for CdSe colloidal quantum dot film filters[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 163-169. (in Chinese).
- [31] SOWERS K L, SWARTZ B, KRAUSS T D. Chemical mechanisms of semiconductor nanocrystal synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(8): 1351-1362.
- [32] WUISTER S F, VAN DRIEL F, MEIJERINK A. Luminescence and growth of CdTe quantum dots and clusters[J]. *ChemInform*, 2003, 34(23): 1253-1258. (查阅网上资料, 未找到对应的页码信息, 请确认补充).
- [33] PENG Z A, PENG X G. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(1): 183-184.
- [34] OWEN J S, CHAN E M, LIU H T, *et al.*. Precursor conversion kinetics and the nucleation of cadmium selenide nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(51): 18206-18213.
- [35] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [36] GERVAIS T, JENSEN K F. Mass transport and surface reactions in microfluidic systems[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(4): 1102-1121.
- [37] SHESTOPALOV I, TICE J D, ISMAGILOV R F. Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system[J]. *Lab on a Chip*, 2004, 4(4): 316-321.
- [38] BHAND G R, CHAURE N B. Synthesis of CdTe, CdSe and CdTe/CdSe core/shell QDs from wet chemical colloidal method[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 68: 279-287.
- [39] OSWALD S. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.

作者简介:



刘佳怡(2000—), 女, 天津人, 博士研究生, 2022年获得天津大学精密仪器与光电子工程学院学士学位, 现为天津大学精密仪器与光电子工程学院博士研究生, 主要从事高效纳米材料制备以及光致变色方面的研究。E-mail: ljiy_666@tju.edu.cn



侯丽丽(1984—), 女, 吉林长春人, 教授, 博士生导师。2013年获得荷兰格罗宁根大学博士学位, 现工作于天津大学精密仪器与光电子工程学院, 主要从事量子点材料、光响应分子材料及其光电子器件研究。E-mail: lilihoulili@tju.edu.cn