

文章编号:1007-2780(XXXX)XX-0001-10

自组装界面膜驱动的无传统两亲性表面活性剂 反向微乳液法制备高稳定 QD@SiO₂

曾智聪, 谢莹莹, 陈结峰, 金磊*, 张志宽*

(深圳扑浪创新科技有限公司, 广东 深圳 518115)

摘要:量子点(QDs)的高效二氧化硅包覆长期受困于传统表面活性剂引发的荧光淬灭难题,其根本原因在于传统表面活性剂的极性头基(聚氧乙烯链、羟基等)具有配位能力,会与量子点的 Zn、Cd 等金属原子结合,抢占原始配体的配位位点(如油酸),从而导致量子点的配体脱落和表面缺陷态形成。本文提出一种“无皂”反向微乳液法,彻底摒弃传统两亲性表面活性剂,利用异戊醇/乙二醇双助剂在油水界面的自组装行为形成稳定界面膜,构建无传统两亲性表面活性剂的纳米反应器,成功实现了 CdSe/ZnS 量子点的高效二氧化硅包覆。系统研究表明,该方法制备的 QD@SiO₂ 包覆后光致发光量子产率(PLQY)保持在 78.7%~80.6%,远高于传统 TritonX-100 法的 26%。透射电子显微镜显示, SiO₂ 壳层厚度均匀(14.7 nm)、颗粒分散性优良。以初始功率为基准,抗蓝光老化测试 250 小时后,绿光功率保持率达 93%,显著优于传统法的 55%。本研究从界面热力学和动力学角度阐明了无传统两亲性表面活性剂纳米反应器的形成机制及其对量子点光学性能的保护机理,为高亮度、长寿命量子点复合材料的可控合成提供了新路径。

关键词:二氧化硅包覆;表面活性剂;反向微乳液法;荧光稳定性;核壳结构

中图分类号: 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.2026-0086 CSTR:32172.14.CJLCD.2026-0086

Self-assembled interface film-driven reverse microemulsion method without traditional amphiphilic surfactants for the preparation of highly stable QD@SiO₂

ZENG Zhichong, XIE Yingying, CHEN Jiefeng, JIN Lei*, ZHANG Zhikuan*

(College of Shenzhen Fuluang Innovative Technology Co., Ltd., Shenzhen 518115, China)

Abstract: The efficient silica coating of quantum dots (QDs) has long been hindered by the fluorescence quenching problem caused by traditional surfactants. The fundamental reason lies in the competitive adsorption of the hydrophobic chains of surfactants and the surface ligands of QDs, resulting in ligand detachment and the formation of surface defect states. This paper proposes a "soap-free" reverse microemulsion method (Surfactant-Free Reverse Microemulsion, SFRM), completely eliminating traditional amphiphilic surfactants and using isopropanol/ethylene glycol as dual cosolvents to form a stable

收稿日期:2026-05-15;修订日期:2026-06-12.

基金项目:深圳市科技计划项目重点产业研发计划(No.ZDCY20250901095902003)

Supported by Shenzhen Science and Technology Program Key Industry R&D Plan (No. ZD-CY20250901095902003)

*通信联系人, E-mail: jinl@planckinnovation.com; E-mail: zhangzk@planckinnovation.com

interface film at the oil-water interface. A nano-reactor without traditional amphiphilic surfactants is constructed, successfully achieving efficient silica coating of CdSe/ZnS quantum dots. Systematic studies show that the photoluminescence quantum yield (PLQY) of QD@SiO₂ after coating remains at 78.7%~80.6% (average $79.6 \pm 0.78\%$), which is much higher than 26% of the traditional Triton X-100 method. Transmission electron microscopy (TEM) shows that the thickness of the SiO₂ shell layer is uniform (14.7 nm) and the particle dispersion is excellent. Based on the initial power (1.0 mW at $t=0$), the green light power retention rate after 250 hour anti-blue light aging test is 93%, significantly better than 55% of the traditional method. This study clarifies the formation mechanism of the nano-reactor without traditional amphiphilic surfactants from the perspective of interface thermodynamics and kinetics, and the protection mechanism of the optical properties of quantum dots. It provides a new path for the controllable synthesis of high-brightness and long-life quantum dot composite materials.

Key words: quantum dots; silica coating; surfactant; reverse microemulsion method; fluorescence stability; core-shell structure

1 引言

量子点(Quantum Dots, QDs)凭借尺寸可调的荧光发射、高光致发光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)、宽激发/窄发射光谱等优异光学性能,已成为在显示照明、生物成像、光电子器件等领域的核心发光材料^[1-3]。然而,量子点具有极高的比表面积,表面原子占比较大,大量悬挂键和缺陷态成为非辐射复合中心。因此,“裸量子点”对环境高度敏感,在相对湿度 60% 环境中暴露 48 小时,荧光强度衰减一般超过 50%;在 On Chip 封装过程中,封装树脂中的催化剂会导致量子点表面配体脱落,严重限制其实际应用寿命^[4-5]。

二氧化硅(SiO₂)因其良好的化学稳定性、生物相容性及光学透明性,成为量子点包覆改性的理想壳层材料^[6]。通过二氧化硅包覆可以有效隔绝水氧侵蚀,保护量子点表面配体结构,提升材料的稳定性和使用寿命。然而,现有的二氧化硅包覆技术存在诸多缺陷。在极性溶剂中直接水解缩合硅氧烷时,二氧化硅易无序生长,导致量子点有效包覆率低,抗蓝光老化性能不佳。传统反向微乳液法依赖非离子型表面活性剂(如 OP-10、TritonX-100、Legpal CO-520 等),其疏水长链会与量子点表面原始配体(如油酸、TOPO)竞争吸附位点,造成配体层脱落或紊乱,暴露出表面悬挂键,显著增加了非辐射复合中心,导致量子点光效大幅下降,包覆后 PLQY 通常低于

30%^[7-8]。Zhu 等人在合成 SiO₂@CdTe@SiO₂ 纳米颗粒时发现,无巯基保护的情况下荧光保留率不足 20%^[9]。引入巯基保护后,荧光保留率提升至 85%,最终 QY 为 61%。Wang 等人通过界面优化实现 70% 的荧光保留率^[10]。上述研究表明,表面活性剂诱导的荧光淬灭已成为制约性能提升的关键瓶颈,而非传统认知中的“必要牺牲”。其根本机制在于,表面活性剂优先吸附于量子点表面,其极性头基与原始配体发生竞争性置换,导致配体脱落,暴露的悬挂键形成非辐射复合通道,从而严重淬灭荧光。

为解决上述问题,本文提出一种无传统两亲性表面活性剂反向微乳液法(Surfactant-Free Reverse Microemulsion, SFRM)用于量子点的二氧化硅包覆。该策略彻底摒弃传统两亲性表面活性剂,利用异戊醇/乙二醇双助剂在油水界面的自组装行为形成稳定界面膜,构建“油包水(W/O)”型反向微乳液纳米反应器。在该体系中,异戊醇和乙二醇分子倾向定位于油水界面,难以进入液滴内部,因此基本不与位于液滴中心的量子点表面配体发生接触,从根源上避免了传统表面活性剂法中的竞争吸附和配体脱落问题,且无需复杂的表面活性剂去除步骤,流程更为简洁。实验结果表明,包覆前未改性量子点的平均初始 PLQY 为 87.6%,平均粒径为 9.4 nm。经 SFRM 法包覆后, QD@SiO₂ 平均壳层厚度~14.7 nm,平均 PLQY 为 79.6%,较包覆前下降约 9.0%。而传统 Triton X-100 方法形成的产物形貌不规则,壳

层厚度不均,存在大量未包覆或部分包覆的量子点,平均 PLQY 仅为 26%。在 20 mA 恒流驱动、环境温度 30℃ 的抗蓝光老化测试下, SFRM_QD@SiO₂ 封装 LED 灯珠在 250 小时连续工作后,绿光功率保持率为 93% (以初始功率 $t=0$ 时的 1.0 mW 为基准),而 TX100_QD@SiO₂ 的保持率仅为 55%,未包覆量子点为 39%。通过拉伸指数衰减模型拟合并考虑激活上升段时间, SFRM_QD@SiO₂ 的 T50 寿命(功率衰减至原始亮度 50% 的时间)约为 746 小时,是 TX100_QD@SiO₂ 的 ~3 倍(284 h),是未包覆 SiO₂ 的 QDs 的 ~5 倍(174 h)。上述数据表明, SFRM 法从根本上消除了竞争吸附导致的荧光淬灭,同时通过致密、完整的二氧化硅壳层为量子点提供了长期有效的物理保护。本文进一步从界面热力学和动力学角度,系统阐明了双助剂协同稳定无传统两亲性表面活性剂微乳液的形成机制,揭示了“配体保留”型核壳界面结构对量子点荧光性能的保护机理,并建立了无表面活性剂微环境中二氧化硅壳层可控生长的动力学模型。该策略为高稳定性、高亮度量子点复合材料的设计合成提供了新路径。

2 实 验

2.1 实验材料

绿光 CdSe/ZnS 量子点(浓度 50 mg/mL)、环己烷、正辛烷、正癸烷、甲苯、巯基丙酸(1M)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、异戊醇、乙二醇、乙酸乙酯、甲基叔丁基醚、氨水(28 wt%)、正硅酸乙酯(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)、非离子表面活性剂 TritonX-100、乙醇,所有试剂均为分析纯,购自阿拉丁,未经进一步提纯直接使用。

2.2 实验仪器

透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100F, 200 kV)、荧光分光光度计(犀谱光电, XP-MFS-02)、绝对量子产率测试仪(犀谱光电, XP-QY-LED-4, 积分球法)、LED 封装测试系统(鑫晶硕 XJS-L03)、高速离心机(湘仪 L550)、傅里叶红外光谱仪(赛默飞 iS50)真空干燥箱。

2.3 实验方法

2.3.1 量子点表面改性

取 1 mL 绿光 CdSe/ZnS 量子点溶液(50 mg/mL)

分散于 5 mL 环己烷中,加入 500 μ L 巯基丙酸(1M),室温下 600 rpm 搅拌 1 小时。巯基与量子点表面 Zn²⁺ 配位结合,羧基向外延伸,实现量子点从非极性向极性的转变。改性后量子点通过离心纯化(3 000 rpm, 10 min)除去过量巯基丙酸,重新分散于 DMF 中备用。

2.3.2 反向微乳液体系构建

将 40 mL 环己烷和 20 mL 正辛烷混合作为油相, 2 mL 非质子型极性溶剂 DMF 为水相,加入 10 mL 异戊醇和 5 mL 乙二醇作为双助表面活性剂至 150 mL 三颈烧瓶中,室温下 600 rpm 搅拌 30 分钟,形成稳定透明的反向微乳液。为优化体系组成,设置不同异戊醇/乙二醇体积比(1:2、1:1、2:1、纯异戊醇、纯乙二醇)进行对比实验,通过目测观察。

2.3.3 二氧化硅包覆量子点制备

将 5 mL 巯基丙酸改性后的量子点溶液缓慢滴加入上述反向微乳液中,继续搅拌 30 分钟使其分散均匀。随后加入 2 mL 正硅酸乙酯(TEOS)和 2 mL 氨水,室温下 600 rpm 继续搅拌 24 小时,使 TEOS 在微乳液液滴内水解缩合完成包覆反应。反应结束后,加入大量乙醇破乳, 3 000 rpm 离心 5 分钟收集沉淀,依次用环己烷和乙醇洗涤两次,于 60~80 °C 真空干燥箱中烘干 1 小时,得到二氧化硅包覆量子点(QD@SiO₂)

为验证无表面活性剂体系的优势,设置以下对照组(1)传统表面活性剂法(QD@SiO₂-TX100):油相改为 40 mL 环己烷+20 mL 正辛烷+10 g TritonX-100,水相为 2 mL DMF+4 mL 氨水,其余步骤以上相同。(2)无配体保护对照:量子点不经过巯基丙酸改性,直接进行 SFRM 包覆。(3)无氨水对照:不加入氨水催化剂,考察碱性环境对包覆的影响。

3 结果和讨论

3.1 微乳液体系构建与材料研究

图 1 展示了 SFRM 法自组装界面膜驱动量子点二氧化硅包覆的完整机理。油相(环己烷/正辛烷)与水相(DMF/氨水)在异戊醇/乙二醇双助剂协同作用下形成光学透明且静置稳定的分散体系,具备纳米级液滴特征,可视为无传统两亲性表面活性剂的反向微乳液体系。异戊醇

具有疏水戊基尾和亲水羟基,锚定在油水界面降低界面张力。乙二醇具有双羟基结构,与水相形成强氢键网络,同时与异戊醇发生分子间氢键作用,两者协同形成致密界面膜,将水相分割为纳米级液滴。经巯基丙酸改性的量子点(表面羧基化)与液滴内水相亲和,被限域在液滴中心。

TEOS 分子从油相扩散至油水界面,穿越界面膜进入液滴内部,在氨水催化下发生水解缩合。由于 TEOS 扩散速率远快于水解反应速率(扩散特征时间 $\sim\mu\text{s}$,反应特征时间 $\sim$ 数秒),每个液滴内硅源供应均匀,避免了油相中独立成核。二氧化硅在量子点表面逐渐生长,形成壳层。

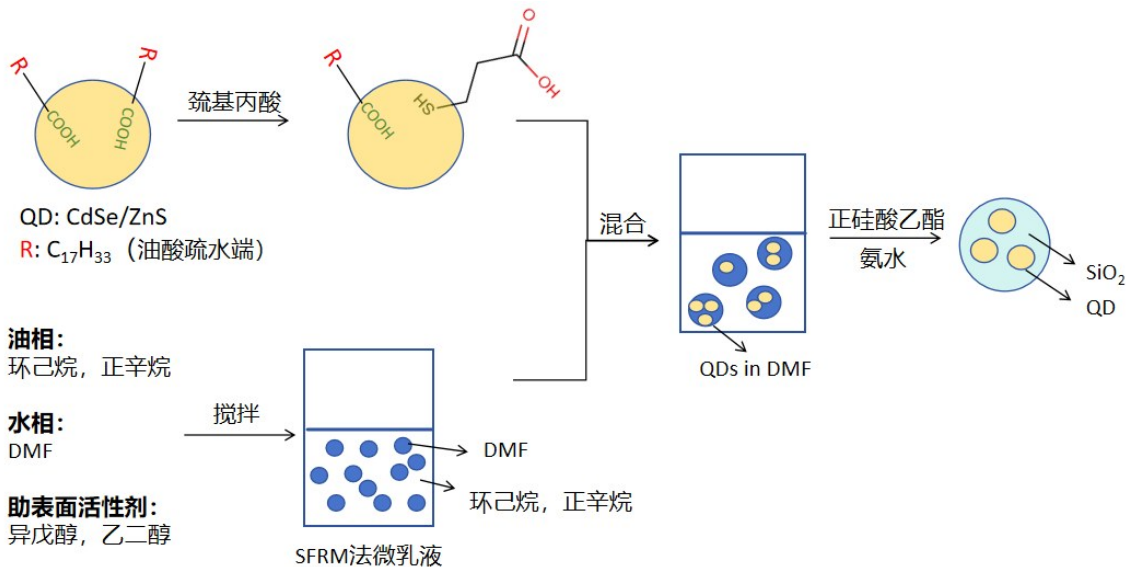


图1 SFRM法二氧化硅包覆量子点的机理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the mechanism for silica-coating quantum dots by the SFRM method

无表面活性剂微乳液的形成是本研究的关键基础。我们系统研究了异戊醇/乙二醇双助剂比例对微乳液稳定性的影响(表1)。结果表明,单独使用异戊醇或乙二醇均无法形成稳定微乳液,纯异戊醇体系搅拌后立即浑浊,1小时内完全破乳;纯乙二醇体系根本不能与油相混溶,呈明显两相分离。当异戊醇:乙二醇体积比为2:1时,体系呈现透明均一状态,室温静置24小时以上无明显变化,表现出最佳稳定性。作为对照,在仅使用纯异戊醇或纯乙二醇的条件下进行包覆实验,均无法获得有效包覆的QD@SiO₂产物(量子点团聚严重),进一步证实了双助剂协同形成稳定界面膜的必要性。当比例为1:1时,体系虽能短暂保持均一透明,但稳定时间仅为6小时;比例为1:2时,体系呈微微浑浊状态,稳定时间不足2小时。这一比例依赖性可从界面分子组装角度解释。异戊醇具有较强的疏水尾部(戊基)和亲水羟基,倾向于锚定在油水界面,降低界面张力。乙二醇则具有双羟基结构,可与水相形成强氢键

网络,同时与异戊醇的羟基发生分子间氢键作用。当异戊醇过量(2:1)时,界面覆盖度适中,氢键网络协同效应最强,形成稳定的界面膜;当乙二醇比例升高时,过量的乙二醇倾向于进入水相,削弱界面锚定能力;当异戊醇比例过高时,界面膜过于松散,稳定性下降。

不同制备方法下量子点包覆前后形貌变化如图2、图3和图4所示。图2为未包覆SiO₂的量子点透射电镜图像,量子点呈均匀分散的球形颗粒

表1 异戊醇与乙二醇比例对微乳液稳定性的影响
Tab. 1 Effect of isoamyl alcohol to ethylene glycol ratio on microemulsion stability

异戊醇:乙二醇(v/v)	外观状态	稳定时间
纯异戊醇	与油相分层	小于一小时
纯乙二醇	浑浊	小于一小时
2:1	均一,透明	24小时以上
1:1	均一,透明	6小时
1:2	微微浑浊	2小时

粒,平均粒径约为 9.4 nm,粒径分布较为均一。从图 3 可以看出,SFRM 法制备的 QD@SiO₂ 呈现均匀的球形结构,分散性良好,平均粒径为 38.8 nm,且无明显团聚现象。高倍 TEM 图像显示,量子点表面形成了一层二氧化硅壳层,壳层厚度约 14.7 nm,能够为量子点提供良好的物理保护。这表明反向微乳液体系中的微小液滴起到了有效的空间限制作用,使二氧化硅在量子点表面有序生长。相比之下,图 4 为传统 Triton X-100 表

面活性剂法制备的对照样品。结果显示,传统法产物形貌不规则,存在大量未包覆或部分包覆的量子点,完整包覆的颗粒占比不足 60%,且壳层厚度不均,部分区域出现二氧化硅独立成核现象(空白二氧化硅球)。这一差异反映了表面活性剂对包覆过程的负面影响:Triton X-100 吸附在量子点表面后,不仅破坏原始配体层,还扰动液滴内硅源的水解缩合动力学,导致硅源无序生长和独立成核。

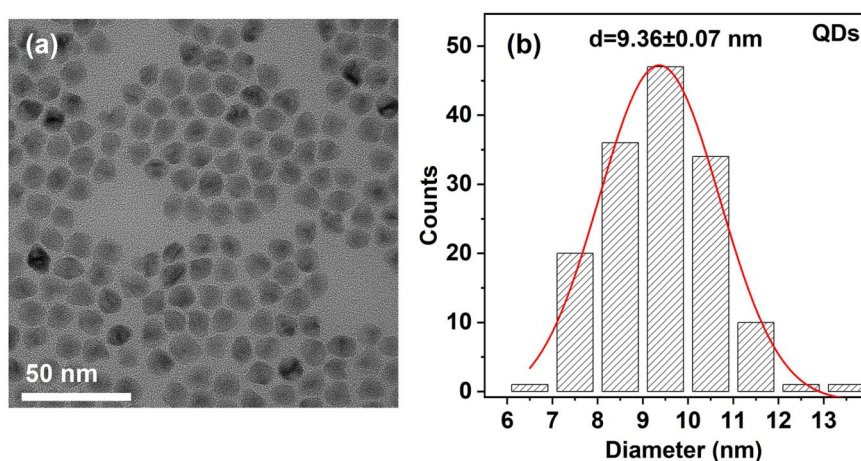


图 2 未包覆 SiO₂ 的 QDs 的 (a) 透射电镜(TEM)图像及 (b) 粒径分布

Fig. 2 (a) TEM image and (b) particle size distribution of uncoated QDs

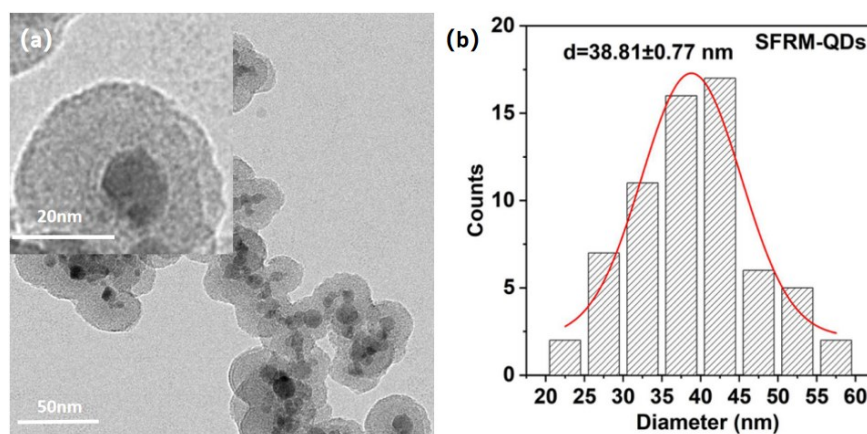


图 3 SFRM 法制备的 QD@SiO₂ 的 (a) 透射电镜(TEM)图像及 (b) 粒径分布

Fig. 3 (a) TEM image of QD@SiO₂ prepared by the SFRM method and (b) particle size distribution

为了探究 SiO₂ 壳层的包覆情况以及量子点表面油酸配体的状态,对纯 QD 和 SFRM-QD@SiO₂ 样品进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试。原始未包覆量子点在 2925 cm^{-1} 出现亚甲基—CH₂—不对称伸缩和 $2852/2853\text{ cm}^{-1}$

出现—CH₂—对称伸缩,来自量子点表面有机配体(油酸、油胺等长链烷烃配体),未包覆 QD 与包覆后 QD@SiO₂ 均出现该组峰,说明 SiO₂ 包覆后量子点表面原有有机配体保留。经巯基丙酸改性后,巯基—SH 优先和 QD 金属位点配位结

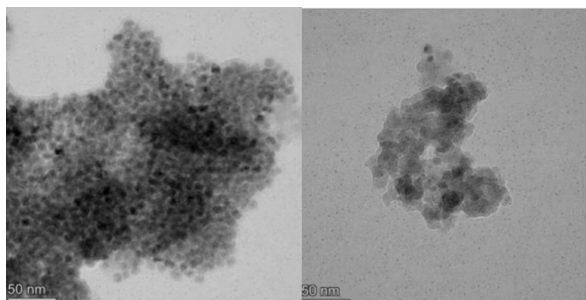


图4 传统包覆方法(对比)

Fig. 4 TEM image of QD@SiO₂ prepared by the conventional coating method

合,另一端—COOH裸露在颗粒表面,因此在红色区域1710 cm⁻¹出现羰基(C=O)伸缩峰。此外,在实验过程中QD经过巯基丙酸改性后,非极性QD优先溶于极性相DMF中,佐证羧基的接入成功。最后,红色区间1093 cm⁻¹为SiO₂的Si—O—Si反对称伸缩振动,是二氧化硅最标志性红外特征峰,且906 cm⁻¹出现Si—OH硅羟基弯曲/伸缩振动,证明量子点表面成功包覆了SiO₂氧化硅壳层^[11]。

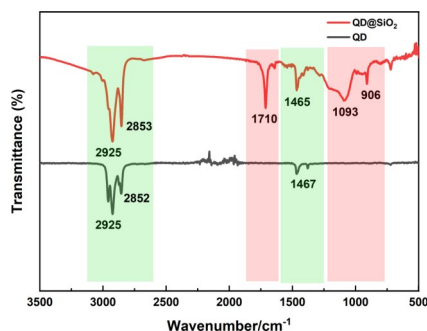
图5 SFRM法制备的QD@SiO₂与未包覆QD的FTIR图像

Fig. 5 The FTIR images of QD@SiO₂ prepared by SFRM and images of QD without coating

3.2 光学性能探究与稳定性分析

包覆前后的量子点(QD)及其二氧化硅包覆样品(QD@SiO₂)的光致发光(PL)光谱如图6所示。未被包覆的量子点的发射峰中心波长为535 nm,半峰宽(FWHM)为24.35 nm。经SFRM法包覆后,SiO₂包覆后,QD@SiO₂的发射峰中心波长红移至537 nm(红移2 nm),FWHM为24.71 nm(增加0.36 nm)。发射峰中心波长红移2 nm主要原因是原始QD表面配体(有机

配体,介电常数_{有机}≈2~3)被SiO₂($\epsilon_{\text{SiO}_2} \approx 3.9$)取代,量子点周围介质介电常数升高,激子受周围介质的介电屏蔽作用增强,电子与空穴之间的库仑相互作用被削弱,激子结合能下降,光学带隙窄化,发光能量降低、波长红移。此外,半峰宽FWHM从24.35 nm轻微增至24.71 nm也佐证新增界面表面态分布不均,能级离散度变大,光谱展宽,和红移现象协同出现。综上,SiO₂是壳层包覆,仅表面微环境改变,量子点尺寸无明显长大。

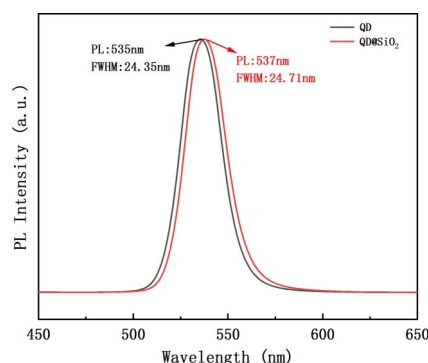
图6 SFRM法制备的QD@SiO₂与未包覆QD的PL光谱图

Fig. 6 The PL spectrum diagram of QD@SiO₂ prepared by SFRM and images of QD without coating

包覆前后量子点的PLQY测试结果汇总于表2。包覆前,三个平行样品的初始PLQY分别为87.2%、88.0%和87.5%,平均值为PLQY为87.6%,表明量子点原料质量稳定、批次一致性良好。经SFRM法包覆后,三个平行样品的PLQY分别为79.5%、78.7%和80.6%,平均值为79.6%,较包覆前平均下降约9.0%。尽管存在一定程度的降低,样品仍保持较高发光效率,表明SFRM法能够在实现二氧化硅包覆的同时有效保护量子点的光学性能。作为对比,采用传统TritonX-100表面活性剂法对同一批QDs进行包覆,包覆后PLQY仅为26%,降幅高达70%。

这一显著差异揭示了传统表面活性剂法的根本缺陷。TritonX-100的极性头基(聚氧乙烯辛基苯基醚)会与量子点表面油酸配体发生竞争吸附。TritonX-100在量子点表面的吸附常数($K \approx 10^5 \text{ M}^{-1}$)高于油酸($K \approx 10^4 \text{ M}^{-1}$),导致部分配体被表面活性剂取代后从量子点表面脱落,暴

表 2 不同方法制备的 QD@SiO₂ 的荧光量子产率

 Tab. 2 PLQY of QD@SiO₂ prepared by different methods

种类	包覆前 PLQY	包覆后 PLQY
SFRM-1	87.2%	79.5%
SFRM-2	88%	78.7%
SFRM-3	87.5%	80.6%
传统 TritonX-100 包覆	87.4%	26%
无巯基丙酸改性	87.1%	63%
无氨水包覆	88.2%	86%

露表面悬挂键,大幅增加非辐射复合概率,从而严重淬灭量子点的荧光性能^[12]。相比之下, SFRM 体系采用的异戊醇和乙二醇,两者的吸附常数为 $10^1 \sim 10^2 \text{ M}^{-1}$,属于弱物理吸附,吸附能力远低于 TritonX-100(强化学吸附)或油酸(羧基化学配位)从而避免包覆过程中量子点表面的原油酸配体的过多脱落。此外,双助剂分子不进入水相液滴内部与量子点表面接触,不与原始油酸配体发生交联,锚定在油水界面;而 TritonX-100 的含苯环疏水长链,一定程度会与量子点原始配体油酸的疏水端发生长链包裹,形成空间位阻,不利于后续硅烷偶联剂在量子点表面水解缩合形成二氧化硅包覆。综上,由于采用短链双助剂分子,量子点原始配体层得以完整保留,非辐射复合中心被有效抑制,包覆后量子产率保持在 79.6% 的高水平。巯基丙酸改性引入的羧基与硅源存在弱相互作用(氢键),改性后的量子点通过羧基与液滴内水相亲和,被限域在液滴中心。但这种弱相互作用不足以破坏配体层结构,反而有助于引导二氧化硅在量子点表面均匀生长。根据 Smoluchowski 方程,在扩散控制下,单个 TEOS 分子被任一球形液滴捕获的速率常数为 $K_R = 4\pi R_d D$ (R_d 为微乳液液滴半径 40 nm, D 为 TEOS 在烷烃油相中的扩散系数 $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) $= 5.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 。在 $6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 体积的水相(DMF+氨水)中,假设所有的水相都被分割成了半径为 40 nm 的独立球形液滴,且液滴之间不融合。每个 TEOS 分子同时被 $n = 2.24 \times 10^{16}$ 个液滴“竞争捕获”,TEOS 从油相扩散至界面的平均特征时间(液滴间扩散) $\tau_{\text{diff}} = 1 / (n \cdot K_R) \approx 88 \text{ ms}$ 。当 TEOS 到达油水界面后,需要穿越由异戊醇/乙二醇组成的界面膜进入液滴内部,所需时间估算 $\tau_{\text{transfer}} = R_d / 3k_m$ (R_d 为微乳液液滴半径, k_m

为界面传质系数)。取 $k_m \approx 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (典型致密界面膜值),计算得 $\tau_{\text{transfer}} \approx 1.33 \text{ ms}$ 。TEOS 穿越界面膜(1.33 ms)约为扩散相遇时间(88 ms)的 1/66,因此,扩散相遇是整个传质过程的限速步骤。即使如此,88 ms 的相遇时间仍比 TEOS 在液滴内的水解缩合反应特征时间(1~100 s)快 1~3 个数量级,确保 TEOS 能够被均匀消耗,实现二氧化硅壳层在量子点表面的受控生长,同时有效抑制油相中的独立成核。

为进一步验证 SFRM 体系中各组分的作用,我们设置了对照实验。量子点不经过巯基丙酸改性,直接进行 SFRM 包覆,包覆后 PLQY 为 63%。该值低于 SFRM 法的 79.6%,表明巯基丙酸在界面亲和性调控中起关键作用。巯基与量子点表面 Zn^{2+} 配位结合,羧基向外延伸,引入的羧基与硅源存在弱相互作用(氢键),改性后的量子点通过羧基与液滴内水相亲和,被限域在液滴中心,有助于引导二氧化硅在量子点表面均匀生长。不加入氨水催化剂几乎无包覆发生。这表明氨水催化的碱性环境是 TEOS 水解缩合的必要条件,缺乏氨水时二氧化硅壳层无法有效形成。综合上述结果, SFRM 体系采用的异戊醇和乙二醇均为短链分子,不具备长疏水链结构。异戊醇的疏水戊基尾使其倾向于锚定在油水界面,乙二醇的双羟基结构通过氢键网络增强界面膜稳定性,两者协同形成致密界面膜,将水相分割为纳米液滴。由于双助剂分子倾向于定位于油水界面,难以进入液滴内部,它们基本不与位于液滴中心的量子点表面配体发生接触。因此,量子点原始配体层得以完整保留,非辐射复合中心被有效抑制,包覆后平均 PLQY 保持在 79.6% 的高水平。巯基丙酸改性引入的羧基与硅源之间存在弱相互作用(氢键),但这种弱相互作用不足以破坏配体层结构,反而有助于引导二氧化硅在量子点表面均匀生长。这一“配体保留”机制是 SFRM 法能够维持高 PLQY 的核心原因。

为评估 QD@SiO₂ 在实际器件环境中的长期光学稳定性,将不同样品封装为 On-Chip 型 LED 灯珠,在 20 mA 恒流驱动、环境温度 30 °C 的条件下进行抗蓝光老化测试,连续监测 250 小时内绿光功率(mW)的变化(如图 7 所示)。SFRM_QD@SiO₂ 封装 LED 灯珠在 250 小时老化后绿光

功率 (mW) 保持率为 93%, 而传统 TX100_QD@SiO₂ 及未包覆 SiO₂ 的量子点的保持率分别为 55% 和 39%。采用拉伸指数衰减模型 (Kohlrausch-Williams-Watts 模型) 对功率衰减曲线进行拟合:

$$I = I_{\text{peak}} \cdot e^{-[(t - t_{\text{peak}})/\tau]^\beta}$$

其中, I_{peak} 为峰值功率, t_{peak} 为达到峰值功率的时间, τ 为特征衰减时间, β 为拉伸指数。拟合所得参数见表 3。

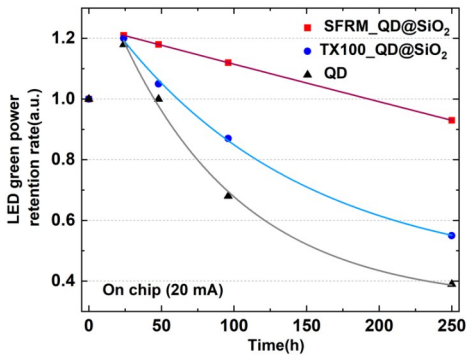


图 7 不同量子点样品的 On chip 抗蓝光老化测试结果, 拉伸指数衰减模型进行拟合。

Fig.7 On-chip blue light aging test results of different samples

根据拟合结果, SFRM_QD@SiO₂ 从功率峰值到峰值一半的寿命 T_{p50} (h) 为 573 小时, 而 TX100_QD@SiO₂ 和 QDs 分别为 193 小时和 117 小时。若考虑初始功率衰减至 50% 的时间 (T_{050}), 并包含上升段 ($t_{\text{peak}}=24$ h) 后, SFRM_QD@SiO₂ 为 746 小时, 而 TX100_QD@SiO₂ 和 QDs 为 284 小时和 174 小时。上述结果表明, SFRM 法制备的 QD@SiO₂ 在 On-Chip 封装条件下具有显著更优的抗蓝光老化性能。从水氧阻隔机制分析, 根据 Fick 第二定律稳态扩散通量估算, 水分子在二氧化硅中的扩散系数 $D \approx$

10^{-12} m²/s, 在理想条件下穿透 15 nm 壳层的特征时间为 $\tau \approx L^2/D \approx (15 \times 10^{-9})^2/10^{-12} \approx 0.2$ ms, 远小于老化测试的时间尺度 (数百小时)。^[13] 因此, 壳层的保护作用并非仅依赖物理阻隔, 更可能与以下两种机制相关: 一是完整致密的壳层延长了水分子的有效扩散路径, 降低了到达量子点表面的通量; 二是壳层限域空间内降解产物的局部饱和效应抑制了光氧化反应的进一步进行。TEM 表征结果进一步为此提供了结构证据。SFRM 法制备的 QD@SiO₂ 壳层连续、均匀, 而传统法由于包覆不均匀或配体脱落, 导致大量量子点暴露于蓝光辐照下, 易发生光氧化降解。

综上所述, SFRM 法的核心机理可概括如下: (1) 界面自组装: 异戊醇锚定油水界面降低界面张力, 乙二醇通过氢键网络增强界面膜稳定性, 两者协同形成致密的界面膜, 将水相分割为纳米液滴。(2) 配体保留: 双助剂分子不进入液滴内部与量子点表面接触, 不与原始油酸配体发生竞争吸附, 量子点表面配体层得以绝大部分保留, 有效抑制非辐射复合中心形成。(3) 空间限域生长: 巯基丙酸改性的量子点通过羧基与液滴内水相亲和, 被限域在液滴中心。TEOS 从油相扩散至界面的特征时间 (~ 88 ms) 远小于 TEOS 在液滴内部水解缩合的特征时间 (约分钟级)。因此, TEOS 有充分时间均匀扩散至所有液滴, 在氨水催化下于液滴内部水解缩合。由于液滴尺寸远大于量子点核心, 二氧化硅只能在量子点表面生长, 形成核壳结构, 避免了独立成核。SFRM 法从根本上消除了竞争吸附导致的荧光淬灭, 并通过完整致密的二氧化硅壳层实现了优异的长期稳定性, 为高稳定性量子点复合材料的设计合成提供了新路径。

表 3 外推下降段 T_{50} 拟合参数

Sample	I_{peak}	β	t_{peak}	T(h)	T_{p50} (h)	T_{050} (h)	T_{50} (h)
SFRM_QD@SiO ₂	1.21	1.049	24	812	573	722	746
TX100_QD@SiO ₂	1.20	0.788	24	307	193	260	284
QDs	1.18	0.846	24	180	117	150	174

注: 特征时间 τ : 峰值功率 I_{peak} 衰减到 I_{peak} 的 $1/e \approx 36.8\%$ 所需的时间; T_{p50} : I_{peak} 衰减到 I_{peak} 的 50% 所需时间; T_{050} : I_{peak} 减到 I_0 初始功率的 50% 所需时间; $T_{50} = T_{050} + t_{\text{peak}}$ 。

4 结 论

本文提出无传统两亲性表面活性剂反向微乳液法(SFRM)制备 QD@SiO₂,以异戊醇/乙二醇双助剂自组装形成稳定界面膜,从根源避免表面活性剂引发的荧光淬灭。实验表明,该法制备

的 QD@SiO₂壳层厚度均匀(14.7 nm)、分散性好,包覆后平均 PLQY 达 79.6%,远高于传统 TritonX-100 法的 26%。抗蓝光老化 250 小时后,绿光功率保持率 93%,T₅₀ 寿命 746 小时,是传统法的 3 倍、未包覆量子点的 5 倍。该方法兼顾高发光效率与长期稳定性,为高性能量子点复合材料合成提供了高效新路径。

参 考 文 献:

- [1] GARCÍA DE ARQUER F P, TALAPIN D V, KLIMOV V I, *et al.* Semiconductor quantum dots: technological progress and future challenges[J]. *Science*, 2021, 373(6555): eaaz8541.
- [2] QUESADA-GONZALEZ D, MERKOÇI A. Quantum dots for biosensing: Classification and applications [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 113: 110-130.
- [3] PENG X G, MANNA L, YANG W D, *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals[J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 59-61.
- [4] VELPUGONDA J L, VARNAKAVI N, YERICH M, *et al.* A universal high-resolution micro-patterning technique for solution-processed materials[J]. *Light: Advanced Manufacturing*, 2025, 6(1): 8.
- [5] SHAO L J, GAO Y F, YAN F. Semiconductor quantum dots for biomedical applications[J]. *Sensors*, 2011, 11(12): 11736-11751.
- [6] 李金铎, 刘志福, 任瑛琪, 等. 钙钛矿量子点复合光子晶体薄膜的快速制备及结构显色、荧光性能[J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 807-816.
- LI J D, LIU Z F, REN Y Q, *et al.* Rapid preparation of perovskite quantum dot composite photonic crystal films and structure color and fluorescence properties[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(6): 807-816.
- [7] GERION D, PINAUD F, WILLIAMS S C, *et al.* Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(37): 8861-8871.
- [8] 邱琦, 李迎建, 吕维忠, 等. 表面处理对反相微乳液中 II-VI 族量子点的影响[J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2011, 28(1): 21-26.
- QIU Q, LI Y J, LÜ W Z, *et al.* Impact of surface passivation and modification on II-VIs quantum dots recovered from reverse micelle template[J]. *Journal of Shenzhen University (Science and Engineering)*, 2011, 28(1): 21-26.
- [9] ZHU Y, LI Z, CHEN M, *et al.* Synthesis of robust sandwich-like SiO₂@CdTe@SiO₂ fluorescent nanoparticles for cellular imaging[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(2): 421-423.
- [10] WANG R C, MA W, FENG Q, *et al.* Toward ultra-stable barrier-free quantum dots-color conversion film via zinc phenylbutyrate modification[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17(12): 18790-18799.
- [11] 彭孔浩, 彭微, 白安琪, 等. NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ 荧光纳米传感器检测牛奶中过氧化氢[J]. *分析化学*, 2024, 52(5): 685-694.
- PENG K H, PENG W, BAI A Q, *et al.* Preparation of a fluorescent nanosensor based on NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ for detection of hydrogen peroxide in milk[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(5): 685-694.
- [12] SINGHA A, ROY A. Quantitative analysis of photo-thermal stability of CdSe/CdS core-shell nanocrystals[J]. *J Mater Res*, 2006, 21(6): 1385-1392.

- [13] Eftekhari-Bafrooei A, Nihonyanagi S, Borguet E. Spectroscopy and dynamics of the multiple free OH species at an aqueous/hydrophobic interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(41): 21734-21741.

作者简介:



曾智聪,男,学士,研发工程师,2014年于深圳大学学士学位,主要从事量子点包覆方面的研究。E-mail: zengzc@planckinnovation.com



张志宽,男,博士,高级工程师。2005年于香港科技大学获得博士学位,主要从事半导体量子点发光材料及其在新型显示技术中的应用研究。E-mail: zhangzk@planckinnovation.com



金 磊,女,博士,副研究员。2019年于加拿大国立科学研究院(Institut national de la recherche scientifique, INRS)获得博士学位,主要从事半导体纳米晶的合成设计与光电转换器件的开发,致力于推动绿色能源技术与高效光电器件的创新。E-mail: jinl@planckinnovation.com