

水溶性的 CdSe/ZnS 纳米微粒的合成及表征

谢 颖 徐静娟 于俊生* 陈洪渊

(南京大学化学系, 南京 210093)

用 *L*-半胱氨酸(Cys)作为稳定剂, 合成了水溶性的 CdSe/ZnS 核壳结构的半导体纳米微粒。吸收光谱和荧光光谱表明, CdSe/ZnS 纳米微粒比单一的 CdSe 纳米粒子具有更优异的发光特性。透射电子显微镜(TEM)、ED 和 XPS 表征了 CdSe/ZnS 纳米微粒的结构、分散性及形貌。红外光谱证实半胱氨酸分子中的硫原子和氧原子参加了与纳米粒子表面的金属离子的配位作用。

关键词: 半胱氨酸 CdSe/ZnS 核壳纳米微粒
分类号: O613.5 O614.24*1 O614.43*1

半导体纳米微粒由于具有量子尺寸效应、表面效应以及宏观量子隧道效应, 使其呈现出许多优异的特性。因而在发光材料^[1]、非线性光学材料^[2]、光敏传感器材料、光催化材料^[3]等方面都具有广阔的应用前景。近年来, 用纳米量子点(QD)^[4,5]作为免疫生物学和临床检验学等生命科学研究中的探针和标记已引起了众多科学工作者的极大兴趣。纳米发光量子点作为生物荧光探针, 与传统的有机染料荧光探针相比, 具有激发光谱宽、谱带分布连续、而发射光谱对称、半峰宽窄、发射波长可调, 以及光化学稳定性高、抗漂白能力强等特点。因此, 将纳米发光量子点用于生物标记研究中, 对多色生物标记研究和疾病诊断学的发展具有重要意义。但是, 目前半导体纳米发光量子点的合成工作大多数是在非水体系中进行的, 从而合成的这类发光量子点不能直接用于水溶性的生物体系研究中。因此, 合成水溶性、具有发光量子产率高的半导体纳米量子点就成为新的研究热点之一。

半导体纳米晶体由于具有高的表面区从而使其本征发光效率降低, 尤其在水体系中, 水分子的作用使半导体纳米量子点的发光产率进一步降低。而近年来合成的核壳结构的纳米晶体^[6-8], 由于壳层的存在, 能有效地限制对核的激发, 消除非辐射驰豫途径和防止光化学褪色, 从而提高核层的荧光量子产率^[9]。但是, 当前制备这些具有核壳结构的纳米微粒

的方法都十分复杂, 而且合成工作主要集中在非水体系。在前人工作的基础上, 本文提出了一个简单的合成方法, 采用 *L*-半胱氨酸盐(Cys)作为稳定剂, 合成了水溶性的 CdSe/ZnS 纳米微粒。用吸收光谱和荧光光谱研究表明, 核壳结构的 CdSe/ZnS 纳米微粒比单一的 CdSe 纳米粒子具有更优异的发光特性。并用透射电子显微镜、电子衍射、X 射线光电子能谱和红外光谱表征了这种 CdSe/ZnS 核壳纳米微粒的结构、分散性及形貌。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化镉, 单质硒, 硼氢化钠, *L*-半胱氨酸盐(Cys), 硫化钠, 醋酸锌, pH=7.4 的 Tris-HCl 缓冲液, 无水乙醇。所有试剂均为分析纯试剂, 使用前未做进一步处理, 实验用水为二次去离子水。

1.2 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒的制备

首先制备 NaHSe 溶液。方法如下: 在强磁力搅拌和无氧条件下, 将 20 mL 无水乙醇加入盛有适量单质硒(Se)和少量硼氢化钠(NaBH₄)的反应器中, 用 40 °C 的热水浴加热, 反应 20 min 左右后, 得无色硒氢化钠(NaHSe)的醇溶液。其中反应物的用量根据实验所需, 按以下方程式加入: $\text{NaBH}_4 + \text{Se} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{NaHSe} + \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{H}_2$ 。

取一定量的 *L*-半胱氨酸盐(Cys)加入到

收稿日期: 2004-03-10。收修改稿日期: 2004-04-21。

国家自然科学基金资助项目(No.20275016)。

* 通讯联系人。E-mail: jsyu@nju.edu.cn

第一作者: 谢 颖, 女, 24 岁, 硕士研究生, 研究方向: 分子光谱及分析。

0.05 mol·L⁻¹ 的 Tris-HCl 缓冲液中, 搅拌溶解后, 将 20 mL 浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 新配制的 CdCl₂ 水溶液加入到该溶液中, 使 Cd/Cys 的物质的量比为 1:3, 通 N₂ 气除氧气。在快速搅拌下滴加制备的 NaHSe 醇溶液, 滴毕, 将溶液温度升至 50 ℃, 在密闭反应器中反应 30 min, 得到黄色透明水溶性 CdSe/Cys 纳米微粒体系。

取 3 mL 2.4 mmol·L⁻¹ 的 Na₂S 水溶液和 3 mL 3.2 mmol·L⁻¹ 的 Zn(CH₃COO)₂ 的水溶液, 在快速搅拌下交替滴加到所制的水溶性 CdSe/Cys 纳米微粒的体系中, 将溶液温度控制在 40~50 ℃ 左右。滴毕, 密闭反应器中反应 1 h, 得到水溶性 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒体系。

用上述方法制备的 CdSe/Cys, CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒具有很好的稳定性, 在冰箱中可放置 2 个月以上也不发生沉降。

1.3 仪器

吸收光谱用 Shimadzu UV-3100 型吸收光谱仪测定; 荧光光谱用 Shimadzu RF-5301 型荧光光谱仪测定; 采用 JEM-200CX 透射电镜表征纳米微粒的形貌, 并通过电子衍射(ED)来表征纳米微粒的结构; 利用 Rigaku D/MAX-RA 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)表征纳米微粒的晶体结构; 利用 ESCAL-abMKZ X 射线光电子能谱仪表征纳米微粒中各元素的化学结合状态, 选用 MgKα 激发源, 采用 C1s 的结合能 284.6 eV 为内标; 采用 IFS66V 真空红外光谱仪表征纳米微粒的表面键合结构。Model pHs-2C 型酸度仪(上海大中分析仪器厂)测定体系 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱和荧光光谱研究

纳米微粒的量子尺寸效应在光谱特性上表现为吸收光谱和荧光光谱的结构化和蓝移现象, 因而研究纳米微粒的吸收光谱和荧光光谱对了解纳米微粒的微观分子态、尺寸分布和表面结构具有极其重要的意义^[10,11]。图 1 为 CdSe/Cys 和 CdSe/ZnS/Cys 两种纳米微粒的紫外-可见吸收光谱。由图可见, CdSe 纳米微粒在 300 nm 处具有明显的吸收峰, 与 CdSe 体相材料(1.70 eV)相比产生显著的蓝移, 显示出明显的量子尺寸效应。吸收峰的出现同样也表明了合成的 CdSe 纳米微粒尺寸分布均匀, 1s-1s 电子跃迁分辨率好^[12]。随着 Zn(CH₃COO)₂ 和 Na₂S 水溶液的加入,

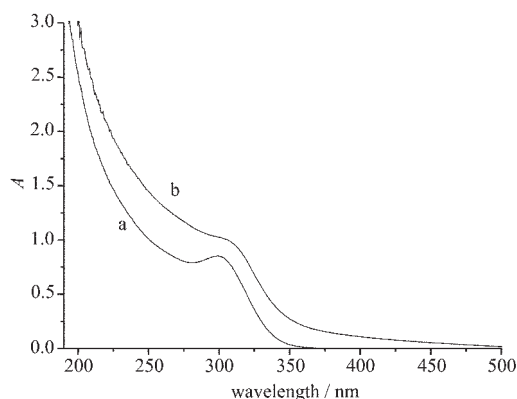


图 1 在 pH=7.4 的 Tris-HCl 缓冲溶液体系中, CdSe/Cys (a) 和 CdSe/ZnS/Cys (b) 纳米微粒的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of the CdSe/Cys (a) and the CdSe/ZnS/Cys nanoparticles (b) in pH 7.4 Tris-HCl solution

在 CdSe 表面包裹上一定尺寸的 ZnS 层, 得到的核壳型纳米微粒的吸收峰从 300 nm 变化到 310 nm, 红移了 10 nm, 表明了纳米微粒的尺寸效应。同时, 在图 1 中可以观察到 CdSe/ZnS 纳米微粒的 1s-1s 峰的峰宽增大了, 也未出现 ZnS 纳米团簇的特征吸收峰, 这不仅说明了 CdSe 核的电子态得到了少量修饰, 还表明了 ZnS 在 CdSe 核表面外延生长, 而没有脱离 CdSe 核单独形成 ZnS 纳米团簇。

图 2 是在相同条件下制备的 CdSe/Cys 纳米微粒和 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒的荧光光谱, 激发波长为 320 nm, 激发和发射狭缝均为 5 nm。从图中可以看到, CdSe 纳米微粒的最大荧光发射波长为 515 nm, 相对荧光强度约为 160; 而同样条件下合成的 CdSe/ZnS 纳米微粒的荧光发射强度接近 580, 最大发射波长为 544 nm。由此可以看出, 随着 ZnS 包裹在 CdSe 核外, 使其荧光发射强度大大增强, 荧光增强因子约为 3.5 倍。这是由于壳层作用的存在, 它有效地限制了对核的激发, 消除了非辐射驰豫途径和阻止光化学褪色, 从而提高了核层 CdSe 的荧光量子产率。由此, 可以相信 CdSe/ZnS 纳米微粒的荧光发射来自于激子的重新复合, 而不是表面态的发射。最大发射波长从 CdSe 的 515 nm 变化到了 CdSe/ZnS 的 544 nm, 红移了 29 nm。这一现象意味着纳米粒子尺寸的变化。

结合图 1 和图 2 可以看出, 一方面, 发射波长的选择可以保持相对稳定, 而激发波长随纳米微粒的尺寸变化则呈现较宽的波长范围。另一方面, 保持相

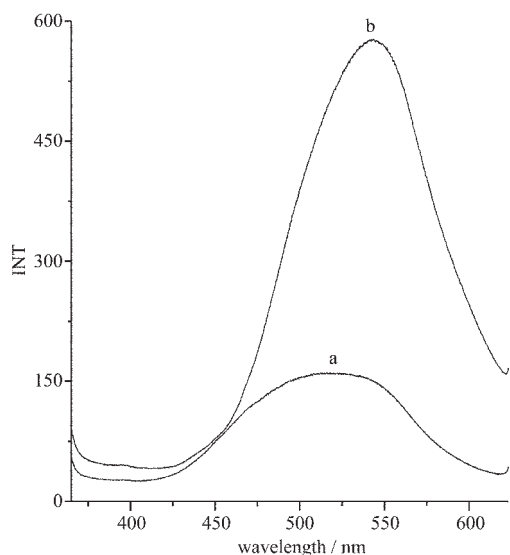


图 2 在 pH=7.4 的 Tris-HCl 缓冲溶液体系中, CdSe/Cys (a) 和 CdSe/ZnS/Cys (b) 纳米微粒的荧光光谱, 激发波长为 320 nm

Fig.2 Room temperature photoluminescence spectra of the CdSe/Cys(a) and the CdSe/ZnS/Cys nanoparticles (b) at the excitation wavelength (320 nm) in pH 7.4 Tris-HCl solution

同的激发波长, 通过改变纳米粒子的尺寸来选择发射波长。纳米微粒的这种优异的发光特性对生物分子标记及设计新的生物分子探针具有极其重要的意义。

2.2 透射电子显微镜分析 (TEM)

图 3(A)和图 3(B)分别是 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒的透射电子显微镜(TEM)和电子衍射(ED)图。从图 3(A)可观察到 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒呈近似球形, 其粒子尺寸略大于相同条件下制备的单个 CdSe 纳米粒子尺寸, 这表明通过 ZnS 包裹在 CdSe 核上的确形成了一种核壳结构的纳米微粒, 其粒子尺寸要小于 5 nm。

对应的电子衍射图主要为衍射环, 表明生成的 CdSe/ZnS/Cys 纳米粒子为一种多晶结构。CdSe/ZnS/Cys 纳米粒子具有晶面分别为 (111), (220) 和 (311), 这个结果与相同条件下合成的 CdSe/Cys 纳米粒子的晶面参数是一致的。这表明在 CdSe 核外包裹上 ZnS 后, 对于 CdSe 核的晶型并未有明显的改变。

2.3 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

图 4(A)和 4(B)分别为 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒中 Cd 和 Se 元素的 X 射线光电子能谱(XPS)。在扣除

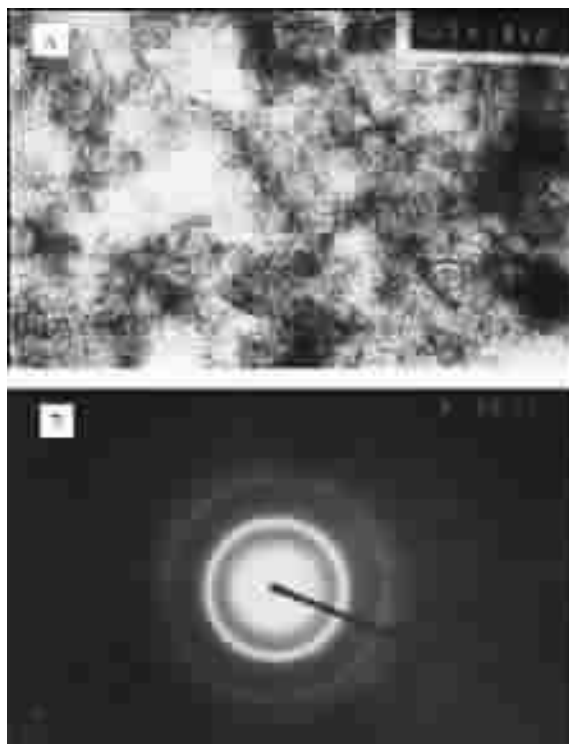


图 3 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒的透射电子显微镜(TEM)(A) (放大 10 万倍)和电子衍射(ED)(B)图

Fig.3 TEM (Enlarged 1×10^5 times) (A) and ED images (B) of the CdSe/ZnS/Cys nanoparticles

XPS 仪器参数 10.55 eV 之后, 其样品中 $\text{Cd}3d_{3/2}$ 电子结合能为 404.00 eV, $\text{Cd}3d_{5/2}$ 电子结合能为 410.76 eV, $\text{Se}3d$ 电子结合能为 52.75 eV。图 4(C)为 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒中 S 元素的 X 射线光电子能谱(XPS), 测出该样品中 $\text{S}2p$ 电子结合能为 159.00 eV, 由于 Se 和 S 元素有相近的电子结合能范围, 因此 Se 元素会干扰 S 元素的检测。我们测出样品中 $\text{S}2p$ 电子结合能为 159.00 eV, 而根据文献值可知 $\text{S}2p$ 电子结合能范围应在 160.50~169.00 eV 范围内, 所以我们推测 $\text{Se}3p$ 电子结合能应为 159.00 eV, 而在图 4(C)中出现的电子结合能为 160.60 eV 处的峰应为 $\text{S}2p$ 峰。图 4(D)为 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒中 Zn 元素的 X 射线光电子能谱(XPS), 其样品中 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 电子结合能为 1020.15 eV, $\text{Zn}2p_{1/2}$ 电子结合能为 1043.25 eV, 这与文献值相符合, 证实了 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒的形成。

2.4 红外光谱研究

为了探讨 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒表面富镉离子与 L-半胱氨酸的作用方式, 分别记录了 L-半胱氨酸盐酸盐(图 5A)和 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒(图 5B)

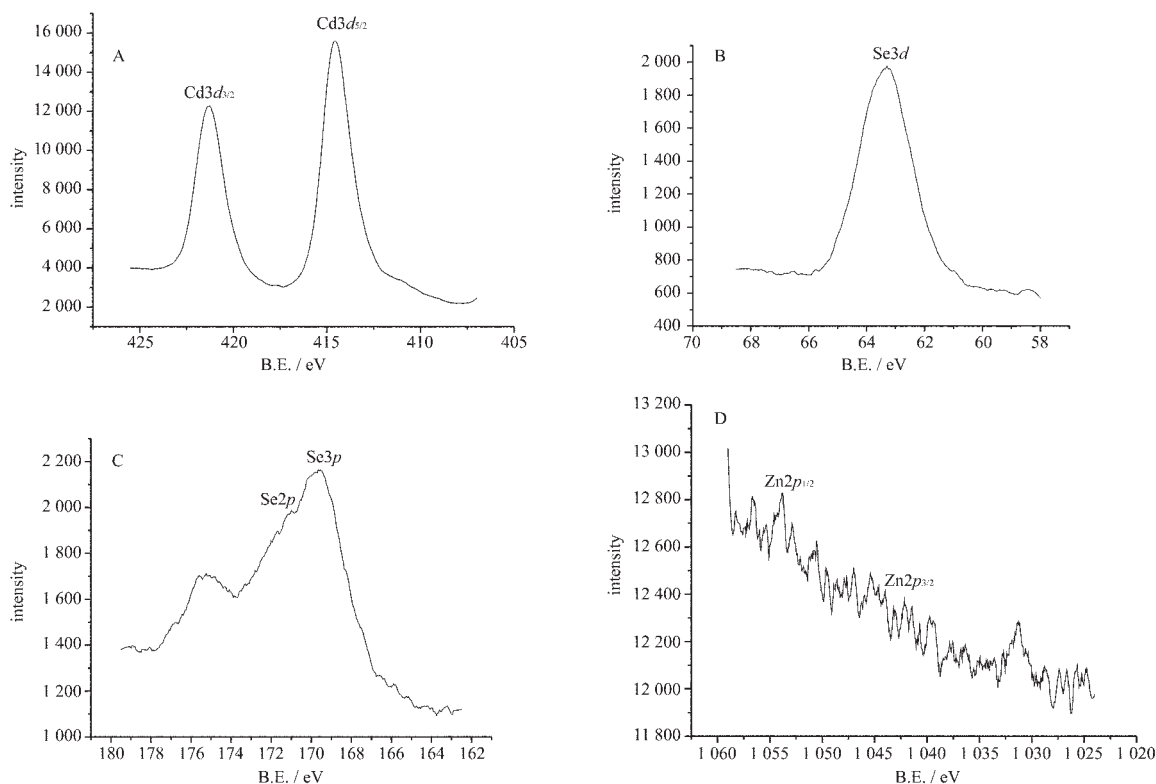


图 4 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒中 Cd, Se, S 和 Zn 元素的 X 射线光电子能谱(XPS)

(A): Cd3d, (B): Se3d, (C): S2p, Se3p, (D): Zn2p

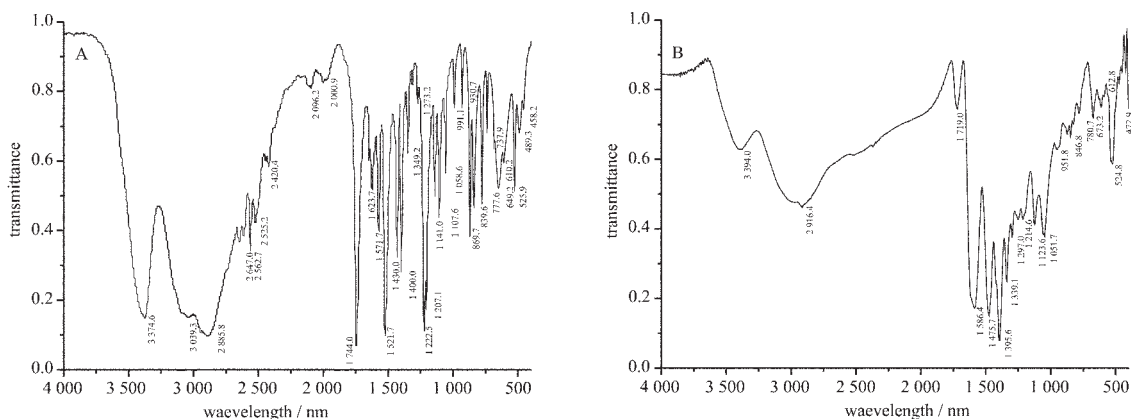
Fig.4 X-ray photoelectron spectra of thin cast films of Cys-capped CdSe/ZnS nanoparticles
(A) cadmium 3d, (B) selenium 3d, (C) sulfur 2p and selenium 3p, (D) zinc 2p levels of CdSe/ZnS samples图 5 *L*-半胱氨酸盐酸盐(A)和 CdSe/ZnS/Cys (B)纳米微粒的傅立叶变换红外光谱

Fig.5 FT-IR spectra of the pure Cys (A) and Cys-capped CdSe/ZnS nanoparticles (B)

的傅立叶变换红外光谱。与标准光谱比较表明,图 5A 中 *L*-半胱氨酸盐酸盐的红外光谱图与标准光谱图一致^[13]。比较图 5(A)和图 5(B),可以发现,在 CdSe/ZnS/Cys 纳米微粒红外光谱中,*L*-半胱氨酸盐酸盐在 2562.7 cm⁻¹ 的 S-H 键伸缩振动峰消失了,这表明 *L*-半胱氨酸盐酸盐的确是巯基的硫原子与 CdSe/

ZnS 纳米微粒表面的金属离子结合的。在图 5(A)中,与 NH₃⁺有关的红外光谱峰,如对称和反对称伸缩振动 (2885.8 cm⁻¹)、倍频 (2000.9 cm⁻¹)、面内弯曲 (1571.7 cm⁻¹)、面外弯曲 (1521.7 cm⁻¹)等谱峰,在图 5 (B)中都消失了。但是,在图 5(B)中出现了 NH₂ 和 C-NH₂ 的伸缩振动 (3394.0 cm⁻¹ 和 1051.7 cm⁻¹)^[14]。由

此可以推断,在 CdSe/ZnS 纳米微粒的结构中,*L*-半胱氨酸酸盐中的 NH_3^+ 是以 NH_2 的形式存在的。

在图 5 (A) 中, $1\,744.0\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是羰基振动峰, $3\,374.6\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,222.5\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别是 -COOH 中 -OH 的对称伸缩和面内弯曲振动。这些谱峰在图 5(B) 中均未出现,与此相应的是,在图 5(B) 中出现了 $1\,586.4\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,475.7\text{ cm}^{-1}$ 两个新的振动峰,这两组振动峰均对应为羧酸盐 (-COOM) 的反对称和对称振动,故在 CdSe/ZnS 纳米微粒中,*L*-半胱氨酸酸盐是以羧酸盐的形式存在的。由此推测 *L*-半胱氨酸分子中的氧原子参加了与 CdSe/ZnS 纳米微粒表面的金属离子的配位作用。

3 结 论

本文提出了一种简单可行的合成水溶性核壳纳米粒子的方法。用 *L*-半胱氨酸作为稳定剂,成功地合成了水溶性的 CdSe/ZnS/Cys 核壳纳米粒子。CdSe 核的吸收比体相材料产生较大的蓝移,表现出明显的量子尺寸效应。CdSe/ZnS/Cys 核壳纳米粒子的荧光发射产率约为相同条件制备的 CdSe/Cys 纳米粒子的 3.5 倍。CdSe/ZnS/Cys 核壳纳米粒子的荧光发射来自于激子的发射,而不是表面态发射。红外光谱证实半胱氨酸分子中的硫原子和氧原子参加了与纳米粒子表面的金属离子的配位作用,从而使合成的纳米粒子更加稳定。CdSe/ZnS/Cys 核壳纳米粒子高的荧光产率对于发光材料和生物分子探针具有潜在

的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Leon R., Petroff P. M., Leonard D. *Science*, **1995**,**267**,1966.
- [2] Pool R. *Science*, **1994**,**263**,1698.
- [3] CHEN De-Wen(陈德文), WANG Su-Hua(王素华) *Zhongguo Kexue(B)(Science in China(B))*, **1996**,**16**,262.
- [4] Bruchez M. Jr, Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. *Science*, **1998**,**281**,2013.
- [5] Chan W. C. W., Nie Shuming *Science*, **1998**,**281**,2016.
- [6] Eychmuller A., Mews A., Welle H. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208,59.
- [7] Hines M. A., Guyot-Sionnest P. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**, 468.
- [8] Peng X. G., Schlamp M. C., Kadavanich A. V., Alivisatos A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**,7019.
- [9] Spahnel L., Haase M., Weller H., Henglein A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**,**109**,5649.
- [10] Brus L. E. *New. J. Chem. (Fr)*, **1987**,**11**,23.
- [11] Chestnoy N., Harris T. D., Hull R., Brus L. E. *J. Phys. Chem.*, **1986**,**90**,3393.
- [12] Rogach A. L., Kornowski A., Gao M. Y. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**,3065.
- [13] *Sadtler Standard Infrared Spectra*, Sadtler Research Laboratories, Inc. Press: Philadelphia, **1963**,p21937.
- [14] Nakanishi K., Solomon P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*, HOLDED-DAY, INC. Press: San Francisco, **1977**,p33~43.

Synthesis and Characterization of Water-Soluble CdSe/ZnS Core-shell Nanoparticles

XIE Ying XU Jing-Juan YU Jun-Sheng* CHEN Hong-Yuan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The water-soluble CdSe/ZnS core-shell nanoparticles have been synthesized by using *L*-cysteine hydrochloride as stabilizer. The optical properties of CdSe nanoclusters and the influence of ZnS shell on the CdSe core were studied by UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy. A remarkable emission enhancement with a factor of 3.5 for CdSe/ZnS core-shell nanoparticles in the intensity was observed compared to the CdSe nanoparticles. The maximum emission wavelength of CdSe/ZnS nanoparticles had a slight redshift. The absorption spectrum of CdSe/ZnS core-shell structure showed a small redshift as compared to the CdSe core. TEM, ED and XPS were used to characterize the size, shape and composition of CdSe/ZnS nanoclusters. Results of FT-IR show that sulfur and oxygen atoms in *L*-cysteine molecules took part in coordination with metal ions on the surface of the nanoparticles. There also existed amino-group on the surface of the core-shell nanoparticles. The above results demonstrate that the CdSe/ZnS nanoparticles are with a high degree of size-distribution and monodispersity in addition to the superior chemical stability and good optical characteristics.

Keywords: CdSe/ZnS nanoparticle *L*-cysteine hydrochloride