

巯基乙酸修饰 ZnS 纳米颗粒的水相合成及表征

孙伟, 钟江华, 张灿英, 江宏, 焦奎

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以巯基乙酸(HSCH₂COOH, RSH)为表面修饰剂,采用水相合成法制备了表面修饰巯基乙酸的 ZnS 纳米颗粒. 采用透射电子显微镜、粒度分布、X 射线衍射和红外光谱等对 ZnS 纳米颗粒进行了表征, 并对 ZnS 纳米粒子的制备条件进行了详细的考察. 结果表明,水相合成法的最佳制备条件为:反应 pH 值 8.0, Zn²⁺:S²⁻:RSH(摩尔浓度比)为 1:1.34:2. 在最佳条件下可制备粒径小(11 nm)且粒度分布窄、分散性好的 ZnS 纳米粒子,其晶体属面心立方β-闪锌矿结构.

关键词: 硫化锌; 巯基乙酸; 纳米粒子; 合成

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)05-0984-05

1 前言

半导体纳米粒子又称为量子点,是 II~VI 族或 III~V 族元素组成的一种直径在 1~100 nm 之间的纳米晶粒. 由于量子点的半径小于或接近激子玻尔半径,具有表面效应和小尺寸效应等特点,使其拥有独特的光学和电学性质,应用领域越来越广泛,特别是在生命科学研究中具有深远的应用前景^[1,2]. 半导体纳米粒子作为生物探针的研究已有较多报道,多数是将其作为荧光生物探针,这是基于半导体纳米粒子具有良好的光学性质,如发射光谱呈对称分布且宽度窄、光发射波长可以通过调节半导体纳米粒子的大小来进行控制等,所以在荧光生物分析中应用较为广泛^[3,4]. 由于不同半导体纳米粒子所含的金属元素不同,金属离子的电化学信号不同,因此半导体纳米粒子也可作为电化学探针用于电化学生物分析^[5]. Zhu 等^[6,7]将 CdS, PbS 等纳米粒子作为特定序列寡核苷酸标记物进行了 DNA 电化学分析,一定条件下,该探针与固定在玻碳电极表面的待测 DNA 序列进行杂交反应,利用阳极溶出式差脉冲伏安法间接测定 Cd²⁺或 Pb²⁺的量,从而实现对待测基因片段识别和检测.

半导体纳米粒子作为生物探针必须满足 2 个条件:

(1) 具有良好的稳定性,这是前提;(2) 具有良好的水溶性,这是关键. Bruchez 等^[8]制备了 CdSe-CdS 核-壳结构的纳米粒子,并在壳外面包覆了一层 SiO₂,其表面经不同基团修饰后作为荧光探针,能控制其与生物分子之间的相互作用. Chan 等^[9]将 ZnS/CdSe 纳米粒子的表面修饰上巯基乙酸,使其可以与转铁蛋白相结合形成纳米粒子标记物,其结构示意图如图 1 所示,通过纳米粒子的光学性质可以达到对转铁蛋白的测定.

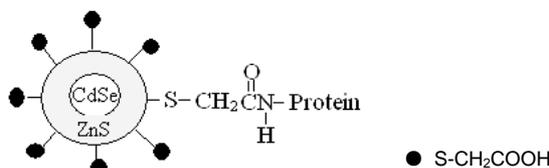


图 1 ZnS/CdSe 纳米粒子与蛋白质连接示意图
Fig.1 Scheme of a ZnS-capped CdSe nanoparticles conjugating with protein

近年来有各种合成 ZnS 纳米粒子的报道. 梁兵等^[10]以微乳液法制备了粒径为 30 nm 左右的 ZnS 纳米粒子; 李兰英等^[11]在水热条件下制备了 ZnS 纳米晶聚体,聚集粒径为 20~50 nm; Qian 等^[12]用水热法合成了平均粒径为 6 nm 的 ZnS; 郭广生等^[13]研究了反应温度、时间、pH 等参数对 ZnS 纳米颗粒分散的影响,制备了 50 nm~3 μm 的 ZnS 微粒; Williamms 等^[14]用加热分解硫代乙酰胺的方法制备了微米级的均分散 ZnS 纳米粒子. 但这些方法多是在有机溶剂中制备纳米粒子,制备条件苛刻,反应步骤也比较复杂,成本较高,给推广应用带来了一定的困难. 近年来在水溶液中制备纳米粒子用于标记生物分子的研究也有报道^[15,16],但对合成纳米粒子的条件没有进行详细讨论. 本工作采用简单的水相合成方法,以巯基乙酸为稳定剂,在水溶液中合成了巯基乙酸修饰的功能性 ZnS 纳米粒子,对其结构进行了表征,并讨论了不同的反应条件对制备 ZnS 纳米粒子的影响.

2 实验

2.1 仪器与试剂

JEM-2000EX 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司), Zeta-3000HSA 型粒度分布仪(英国 MALVERN 公司),

D/max r B X 射线衍射仪(日本理学公司), 510P 型 FT-IR 红外光谱仪(美国尼高力公司), 78HW-1 型磁力加热搅拌器(江苏金坛金城国胜实验仪器厂)。

ZnCl₂(莱阳市双双化工有限公司), Na₂S·9H₂O(天津市化学试剂三厂), 巯基乙酸(Mercaptoacetic acid, HSCH₂COOH, RSH, 天津市远航化学品有限公司)。所用试剂均为分析纯, 实验用水均为电阻率大于 18 mΩ·cm 的高纯水。

2.2 功能性 ZnS 纳米粒子的制备

本实验采用自制的水相合成装置, 以广口瓶为反应容器, 内加磁子, 置于磁力搅拌器上, 瓶口以橡胶塞封闭并连接分液漏斗及充氮装置。典型样品的制备过程如下: 将 38.4 μL 巯基乙酸加入到 50 mL 5.0 mmol/L ZnCl₂ 溶液中混合均匀, 然后用 0.5 mol/L NaOH 溶液调节混合液的 pH 值到 8.0 左右, 通入氮气 30 min 以除去混合液和容器中的氧气。在磁力搅拌和氮气保护下, 向上述混合液中缓慢滴加 50 mL 6.7 mmol/L 的 Na₂S 溶液, 滴加完毕后, 继续搅拌 24 h, 即可得到含 ZnS 纳米粒子的溶胶。巯基乙酸修饰于 ZnS 纳米粒子表面, 既是稳定剂又

是生物相容剂, 它可使 ZnS 纳米粒子与生物大分子(如 DNA、蛋白质等)结合, 从而使其具有功能性。为了研究制备条件的影响, 分别改变混合液的 pH 值、巯基乙酸的加入量和 Na₂S 溶液的加入量等条件, 进行了对比实验。

2.3 表征

将所制 ZnS 纳米粒子溶胶直接用透射电子显微镜观察其大小及形貌, 用粒度分布仪进行粒度分析。将所制 ZnS 纳米粒子溶胶用高速离心机离心分离后洗涤、60 °C 真空干燥后所得沉淀用 X 射线衍射仪测定其晶体结构, 用红外光谱仪对其进行红外光谱分析。

3 结果与讨论

3.1 典型样品分析

3.1.1 透射电镜及粒度分布分析

图 2 为所制 ZnS 典型样品的透射电镜照片及粒度分布。由图可知, 典型样品中 ZnS 纳米粒子外形为球形, 粒度较小, 平均粒径约为 11 nm, 并且分布较窄, 分散较好。

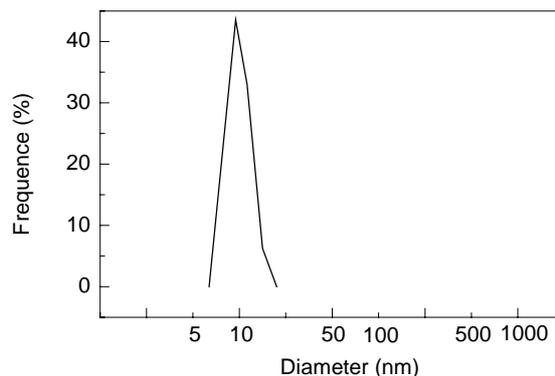
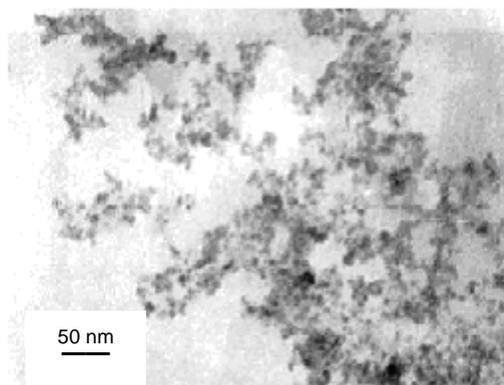


图 2 ZnS 纳米粒子典型样品的 TEM 照片及粒度分布
Fig.2 TEM image and particle size distribution of ZnS nanoparticles

3.1.2 XRD 分析

ZnS 纳米粒子典型样品的 X 射线衍射图谱如图 3 所示。图中 3 个衍射峰的 2θ 分别为 28.70° , 47.92° 和 56.94° , 这与面心立方 β -闪锌矿(JCPDS 5-566)的(110), (220)和(311)面相对应, 即所合成的纳米粒子为 β -闪锌矿结构 ZnS。图中衍射峰出现宽化, 说明所制备的 ZnS 粒子晶粒尺寸较小, 利用谢乐公式计算得其晶粒尺寸为 11.2 nm。电镜、粒度分析和 XRD 三种方法表征的结果较为一致。

3.1.3 红外光谱分析

图 4 为巯基乙酸钠及 ZnS 典型样品的红外光谱图。

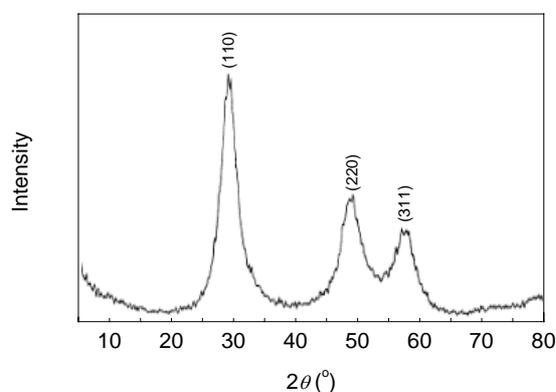


图 3 ZnS 典型样品的 XRD 图
Fig.3 XRD pattern of ZnS nanoparticles

从巯基乙酸钠的 IR 谱图可见, $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{O-H}}$ 峰, 1579 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C=O}}$ 的特征峰, 1413 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{O-H}}$ 与 $\delta_{\text{CH-H}}$ 的混合峰, 1207 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C-O}}$ 的特征峰, 930 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{O-H}}$ 的中强峰, $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{C-S}}$ 的特征峰, 2900 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{CH-H}}$ 的特征峰, $2600\sim 2550\text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{S-H}}$ 的特征峰。

在 ZnS 典型样品的 IR 图谱中, 3411 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{O-H}}$ 峰, 1626 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C=O}}$ 的特征峰, 1382 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{O-H}}$ 与 $\delta_{\text{CH-H}}$ 的混合峰, 1230 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C-O}}$ 的特征峰, 928 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{O-H}}$ 的峰, 而 $2600\sim 2550\text{ cm}^{-1}$ 未出现 $\nu_{\text{S-H}}$ 的特征峰, 说明巯基乙酸中 S—H 键被破坏, 巯基与 ZnS 粒子表面发生键合, 巯基乙酸已被成功修饰于 ZnS 的表面。

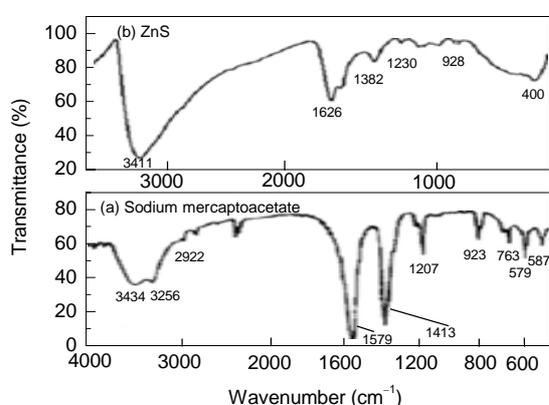


图4 巯基乙酸钠及 ZnS 典型样品的红外光谱图
Fig.4 FT-IR spectra of sodium mercaptoacetate and ZnS typical sample

3.2 pH 值对 ZnS 粒子粒径的影响

为研究制备条件对 ZnS 粒径的影响, 在制备中保持 $\text{Zn}^{2+}:\text{S}^{2-}:\text{RSH}$ (摩尔浓度比) 为 1:1.34:2, 改变反应混合液 pH 值, 研究 pH 值对所制备 ZnS 粒子大小的影响, 结果见图 5。当反应混合液的 pH 为 5.0 时, 所合成的 ZnS 粒子粒径较大, 平均粒径达 433 nm; 随 pH 值升高, ZnS 粒子的粒径减小且分布范围变窄。当 pH 值为 7.0 时平均粒径为 23.3 nm; 当 pH 值为 8.0 时平均粒径为 11.2 nm; 然而当 pH 值达到 9.5 时粒度分布变宽, 变为 3 峰分布, 即除了 10 nm 左右的分布峰, 还存在 2 个大的分布峰。为此在后续的研究中固定 pH 值为 8.0。

pH 值对 ZnS 粒度的影响是由于 pH 值影响巯基乙酸的修饰作用及 ZnS 纳米粒子的生长过程。当反应 pH 为 5.0 时, 溶液中生成的 $\text{Zn}^{2+}\text{-SR}$ 复合物的量很少^[17,18], 巯基乙酸的修饰作用弱; 当滴加 Na_2S 溶液后, 溶液中游离的 Zn^{2+} 与 S^{2-} 反应成较大的 ZnS 粒子; pH 值为 8.0 时, 巯基乙酸与 Zn^{2+} 复合充分, 能够抑制 ZnS 粒子的长

大, 因此粒径小且分布窄; 当 pH 为 9.5 时, 高 pH 值影响了 ZnS 粒子的稳定作用, 颗粒间发生团聚, 因此又出现了 2 个大的分布峰。

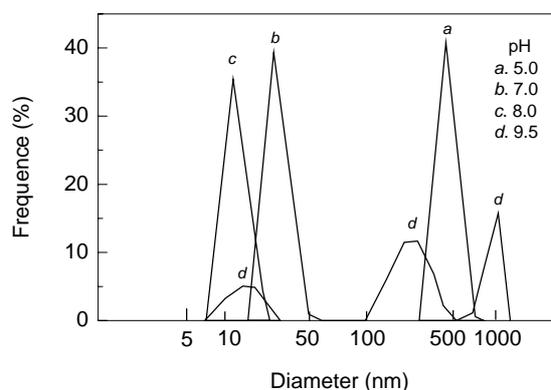


图5 不同 pH 值条件下所制备的 ZnS 粒子的粒度分布
Fig.5 Particle size distributions of ZnS nanoparticles at different pH values

3.3 Na_2S 浓度对 ZnS 粒子粒径的影响

固定 $[\text{RSH}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 为 2 和 pH 值为 8.0, 改变 Na_2S 溶液的加入量, 考察了不同的 $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 比对所制备 ZnS 粒子大小的影响, 结果如图 6 所示。由图可知, 当 $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 为 0.48 时, 所制备的 ZnS 粒子粒度较大, 随 $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 比的增加 ZnS 粒子粒度减小。当 $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 比为 1.07 时, ZnS 粒子粒度出现了 2 峰分布, 1 峰为 21.7 nm, 另 1 峰为 228.5 nm; 当 $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 比为 1.34 时, ZnS 粒子平均粒径为 12.4 nm; 而当 $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 比达 1.61 时, 制备的 ZnS 粒子的粒径反而增大, 平均粒径为 66.4 nm。这是由于当 S^{2-} 浓度小时, 生成的 ZnS 粒子少, 相对过多的巯基乙酸使 ZnS 纳米粒子聚结成团聚体, 随 S^{2-} 浓度增加, 生成的 ZnS 粒子增多, 巯基乙酸充分的修饰作用使 ZnS 的粒径减小。而当 $[\text{S}^{2-}]$ 过大, 由于 Na_2S

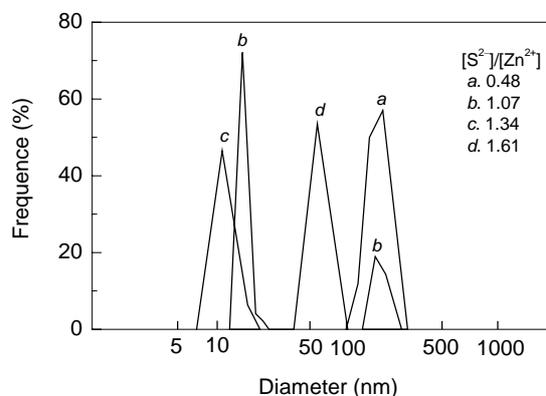


图6 不同 $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 条件下所制 ZnS 粒子的粒度分布
Fig.6 Particle size distributions of ZnS nanoparticles at different $[\text{S}^{2-}]/[\text{Zn}^{2+}]$ ratios

增加压缩了 ZnS 粒子的双电层, 使粒子团聚粒径增大。

3.4 巯基乙酸用量对 ZnS 粒子粒径的影响

固定 $[S^{2-}]/[Zn^{2+}]$ 比为 1.34, 反应 pH=8.0, 分别加入不同量的巯基乙酸, 考察了巯基乙酸用量对制备 ZnS 粒子粒径的影响, 结果如图 7 所示。从图可以看出, $[RSH]/[Zn^{2+}]$ 为 0.56 时, 所得的 ZnS 粒子粒径较大; 随着巯基乙酸量的增加, ZnS 粒子粒径也逐渐变小; $[RSH]/[Zn^{2+}]$ 为 1.16 时, ZnS 粒子出现双峰分布; $[RSH]/[Zn^{2+}]$ 为 1.73 时, ZnS 粒子的粒径为 70.6 nm; 当 $[RSH]/[Zn^{2+}]$ 为 2.0 时, ZnS 纳米粒子半径为 12.4 nm; 而当 $[RSH]/[Zn^{2+}]$ 为 2.31 时, ZnS 纳米粒子半径反而增大。这是由于巯基乙酸对 ZnS 表面的修饰作用与其加入量有关, 当加入量少时, 巯基乙酸不足以覆盖 ZnS 颗粒表面, 起不到抑制颗粒团聚的作用; 随加入量增加 ZnS 颗粒表面覆盖率提高, 抑制团聚作用增强, 粒度减小; 但是当巯基乙酸过量时, 溶液中过量的巯基乙酸反而由于架桥作用导致颗粒团聚, 从而粒度增加。实验固定巯基乙酸与 Zn^{2+} 的摩尔浓度最佳比为 2.0。

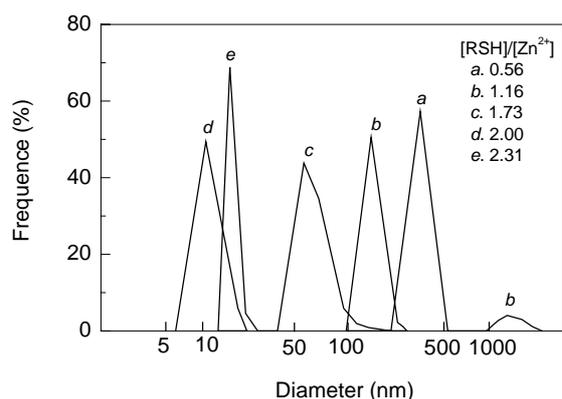


图7 不同 $[RSH]/[Zn^{2+}]$ 条件下所制 ZnS 颗粒粒径分布
Fig.7 Size distributions of ZnS nanoparticles at different $[RSH]/[Zn^{2+}]$ ratios

4 结论

采用简单的水相合成方法, 在水溶液中合成了具有良好水溶性和生物相容性的功能性纳米粒子 RSH/ZnS。结果证明合成的 ZnS 粒子为纳米级, 粒度小(11 nm)且分布窄, 其晶体属面心立方 β -闪锌矿结构。红外光谱结果表明稳定剂巯基乙酸已被成功修饰于 ZnS 纳米粒子表面。研究了合成条件对 ZnS 纳米粒子粒径的影响, 其最佳条件为: 反应 pH 值 8.0, $Zn^{2+}:S^{2-}:RSH$ (摩尔浓度比)为 1:1.34:2。

参考文献:

- [1] 谭翠燕, 梁汝强, 阮康成. 量子点在生命科学中的应用 [J]. 生物化学与生物物理学报, 2002, 34(1): 1-5.
- [2] Rosenthal S J. Bar-coding Biomolecules with Fluorescent Nanocrystals [J]. Nature Biotechnol., 2001, 19: 621-622.
- [3] Elghanian R, Storhoff J J, Mucic R C. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles [J]. Science, 1997, 277(5328): 1078-1080.
- [4] 汪乐余, 赵长庆, 朱昌青, 等. 功能性 ZnS 纳米荧光探针的合成及其光谱性质研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(1): 98-101.
- [5] Palecek E, Fojta M, Tomschik M. Electrochemical Biosensors for DNA Hybridization and DNA Damage [J]. Biosens. Bioelectron., 1998, 13: 621-628.
- [6] Zhu N N, Zhang A P, Wang Q J, et al. Lead Sulfide Nanoparticles Oligonucleotide Label for Electrochemical Stripping Detection of DNA Hybridization [J]. Electroanalysis, 2004, 16(23): 577-582.
- [7] Zhu N N, Zhang A P, He P G, et al. Cadmium Sulfide Nanocluster-based Electrochemicals Tripping Detection of DNA Hybridization [J]. Analyst, 2003, 128: 260-264.
- [8] Bruchez J M, Moronne M, Gin P. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels [J]. Science, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [9] Chan W C W, Nie S M. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection [J]. Science, 1998, 281(5385): 2016-2018.
- [10] 梁兵, 孙小军. ZnS 纳米粒子的微乳液合成研究 [J]. 当代化工, 2006, 35(3): 169-172.
- [11] 李兰英, 郭峰, 古国华, 等. 水热法制备均分散的硫化锌纳米晶聚集体 [J]. 青岛科技大学学报, 2005, 26(3): 211-214.
- [12] Qian Y T, Su Y, Chen Q W, et al. Hydrothermal Preparation and Characterization of Nano Crystalline Powder of Sphalerite [J]. Mater. Res. Bull., 1995, 30(5): 601-605.
- [13] 郭广生, 刘颖荣, 王志华, 等. 单分散 ZnS 颗粒制备参数的研究 [J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(2): 56-58.
- [14] Williams R, Yocom P N, Stofko F S, et al. Preparation and Properties of Spherical Zinc Sulfide Particles [J]. J. Colloid Interface Sci., 1985, 106(2): 388-392.
- [15] 林章碧, 苏星光, 张皓, 等. 用水溶液中合成的量子点作为生物荧光标记物的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 216-220.
- [16] 李军, 袁航, 赵奎, 等. CdTe 纳米晶与蛋白相互作用研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(7): 1293-1295.
- [17] Urgih B. Stereochemistry of Polynuclear Cadmium(II) Thioglycolates: Crystal Structure of Cadmium(II) Bisthioglycolate [J]. Helv. Chim. Acta, 1974, 57: 513-519.
- [18] Hayes D, Micic O, Nenadovic M, et al. Radiolytic Production and Properties of Ultrasmall Cadmium Sulfide Particles [J]. J. Phys. Chem., 1989, 93(11): 4603-4608.

Synthesis and Characterization of ZnS Nanoparticles Modified with Mercaptoacetic Acid in Aqueous Solution

SUN Wei, ZHONG Jiang-hua, ZHANG Can-ying, JIANG Hong, JIAO Kui

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

Abstract: A simple synthesis method of ZnS nanoparticles for biological probe application in aqueous solution was proposed by using mercaptoacetic acid (RSH) as modifier. The conditions for the synthesis of ZnS nanoparticles were carefully investigated and the optimal conditions were obtained as pH at 8.0 and $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{S}^{2-}]:[\text{RSH}]$ at 1:1.34:2. ZnS nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), size distribution instrument and FT-IR spectra. The results showed that ZnS nanoparticles were mono-dispersed face-centered cubic β -sphalerite with average size of about 11 nm.

Key words: ZnS; mercaptoacetic acid; nanoparticle; synthesis