

# 半导体发光 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点合成及应用

刘应凡, 张艳辉, 王国庆

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 郑州 450002)

**摘 要:**近年来窄带隙溶胶半导体纳米晶引起人们极大关注,该类纳米晶在光学、电学、生物医疗、材料科学等其他领域有着非常重要的应用.大量研究证实了  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点具有许多优异性能,比如:近红外荧光发射、低毒性、荧光量子效率高、稳定性好、成本低和合成设备简单.与传统的量子点(含有重金属 Cd, Hg, Pb 元素)相比,近红外发光的  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点避免了重金属离子本身固有的毒性,并且因其具有低毒性被用在生物医疗中.在本文中详细讨论了半导体发光  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点的性质、晶体结构和合成方法,并对  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点的生物相容性评价方法以及在生命科学领域的应用进行了阐述.

**关键词:**  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; 量子点; 合成; 发光

**中图分类号:** O413.3

**文献标志码:** A

过去的 20 年间,胶体半导体纳米晶在材料科学中表现出重要的优势,并且作为量子点而被熟知.量子点被作为特殊材料用在光学和电子器件方面,因其具有独特的光学和电学特性.如用单一光源激发量子点,伴随有多个发射和最小光谱重叠,通过改变量子点的尺寸、形状和组成,量子点能够发射出宽波长范围的荧光<sup>[1]</sup>.1998 年,两个研究小组首次将量子点作为荧光探针用在生物医学领域<sup>[2-3]</sup>.后来,人们对量子点在生物领域中的应用进行了深入的尝试和探索,量子点的合成方法也显得尤为重要,通过改善合成方法,可得到高质量的量子点<sup>[4-5]</sup>.对量子点表面进行化学修饰,可降低对细胞的毒性,使其对生物体危害减少,提高生物相容性<sup>[6]</sup>.人们研究了量子点在众多领域中的应用,尤其把量子点在临床中的应用作为终极目标.然而,很多量子点中含有强毒性元素(如: Cd, Pb, Hg),从而限制其应用,难以用于生物体系<sup>[7-9]</sup>.因此,人们将目光转向了不含毒性元素的纳米晶,如纳米银、硫化银等<sup>[10-11]</sup>,尤其是具有近红外发光的  $\text{Ag}_2\text{S}$  半导体纳米晶成为人们心中理想的材料.生物医学应用中,  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点展现了优异的荧光发光性能.

$\text{Ag}_2\text{S}$  作为硫族银化物材料,具有许多特异的物化性质,既是一种窄带隙半导体,同时也是一种离子导体.  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点(Quantum Dots, QDs)的三维粒径介于 1~10 nm 之间,由于具有高的比表面积和量子尺寸效应,可以表现出与本体材料不同的特殊性能,并由此派生出独特的发光特性.  $\text{Ag}_2\text{S}$  QDs 具有发射光谱对称、荧光强度高、光稳定性好,较好的生物相容性和较低的生物毒性,较好的非线性光学性质和较大的磁阻效应等特点,在荧光分子探针、生物传感、光学与电子器件的制备中具有重要的应用价值<sup>[12]</sup>.

本文中着重突出  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点的多种合成方法和光学性能,并总结了  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点在生物成像等方面的应用.

## 1 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点的合成

1999 年, Brelle 等<sup>[13]</sup>首次报道了半胱氨酸和谷胱甘肽稳定的半导体溶胶  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米晶的合成,其平均直径为 9 nm,吸收波长在 600~800 nm 内是连续增长的,但没有报道其发光性能.2003 年, Zhao 等<sup>[14]</sup>报道了多个结合顺序可控的超晶格结构  $\text{Ag}_2\text{S}$  半导体溶胶纳米颗粒,2004 年, Liu 等<sup>[15]</sup>报道了以正十二硫醇为溶

收稿日期:2015-08-13;修回日期:2016-01-08.

基金项目:国家自然科学基金(21171150)

第 1 作者简介(通信作者):刘应凡(1968-),男,河南许昌人,郑州轻工业学院副教授,博士,研究方向:纳米发光材料;  
E-mail: yfliu@zzuli.edu.cn.

剂, 炔硫基金属和硫代乙酰胺反应制备单分散性  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米晶。

$\text{Ag}_2\text{S}$  量子点的合成主要采用化学法。化学法制备  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点的原料主要分为前驱体和配体两类。其中, 前驱体是  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点形成的核心部分; 配体又称为稳定剂, 用于保持  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点的分散性、防止聚集、控制形貌, 起到表面保护与修饰的作用。在化学法制备过程中要经历快速成核和 Ostwald 熟化过程。根据  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点制备过程中所采用的溶剂种类的不同, 可将量子点的制备方法大致分为两大类: 有机相合成法和水相合成法。

### 1.1 有机相合成法

有机相合成法, 又称有机金属高温分解法。目前, 该法是合成量子点最常用的一种化学方法, 也是最成功的合成高质量纳米粒子的方法之一。如 Murray 在 1993 年首先提出了这一制备方法, 利用 Se、Te、Cd 等有机金属作为前驱体, 在配位溶剂 TOPO 中制备出了 CdS, CdSe, CdTe 量子点<sup>[16]</sup>。

有机相合成法是在无水无氧的条件下, 高沸点的有机溶剂中利用前驱体热解制备量子点的方法, 即将有机金属前驱体溶液注射进有机配位溶剂液中, 前驱体在无水无氧及高温条件下迅速热解并成核, 晶核缓慢生长成为纳米晶粒。该方法制备的量子点具有种类多和量子产率高等优点, 其粒径分布可用多种手段控制。

王强斌等<sup>[17]</sup> 在无氧下以单源前驱体  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}$ , 依次加入油酸(OA)、十八胺(ODA)和十八烷(ODE)合成粒径为  $10.2 \pm 0.4 \text{ nm}$  近红外发光半导体  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点, 合成路线如图 1。Wan 等<sup>[18]</sup> 在氩气保护下利用 AgAc 作为前驱体, 于配位溶剂谷胱甘肽 (glutathione, GSH) 中制备出了  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点, 从图 2 的 TEM 图中可以看出,  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点的平均粒径大小为  $7.6 \pm 0.4 \text{ nm}$ 。Santanu Paria 等<sup>[19]</sup> 在微波加热下, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为稳定剂合成核壳结构 ZnS  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点。

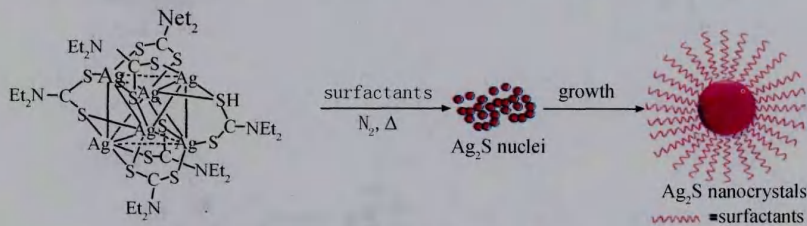


图1 单源前驱体有机相合成近红外发光半导体  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点路线

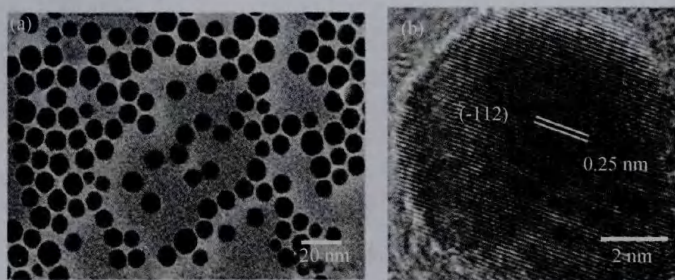


图 2 (a) 有机相合成 GSH- $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点 TEM 图和 (b) 高分辨率透射电镜图

通过有机相合成法制备的量子点具有较高的量子产率和窄的发射峰, 但是有机相合成法所需原料成本较高, 反应条件要求苛刻, 操作过于复杂, 实验条件不易控制, 毒性较大且易燃易爆, 并且用于生命科学领域需要进行相转移合成水溶性量子点, 其步骤烦琐。因此, 研究在水溶液中直接合成量子点, 即为水相合成法, 对于量子点的进一步推广及应用具有重要意义。

### 1.2 相转移法制备水溶性量子点

一些量子点的有机相合成在性能上优于水相合成, 但量子点在生物体系中应用需具有水溶性。通过相转移法可以使疏水性的量子点转换为水溶性的量子点。相转移法主要有两个途径: ①配体交换法, 采用一端带有配位基团, 另一端带有亲水性基团的双功能配体, 将原有的油溶性的配体交换。②另一种则是采用聚合

物包裹,多数为双亲聚合物,其亲油性的一端与量子点表面原有的配体相结合作用,另外一端亲油性的基团暴露在量子点的外面,形成胶束,从而得到了水溶性的量子点.例如:Dai等<sup>[20]</sup>在有机相中得到油溶性的 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点,然后利用二氢硫辛酸(DHLA)作为配体交换剂通过相转移方法得到水溶性的 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点.

### 1.3 水相合成法

水相合成法的基本原理是在水溶液中利用水溶性的配体作为稳定剂,直接合成水溶性的纳米粒子.目前主要有巯基化合物和聚合物作为稳定剂.其中巯基化合物以性质稳定、价格便宜、毒性较小等优点而广泛应用.

余绍宁等<sup>[21]</sup>在常温水相中成功合成以牛血清蛋白稳定的尺寸小于10 nm的 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点,并通过毒性评价证实了BSA- $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点具有良好的生物相容性. Ibrahim等<sup>[22]</sup>研究了2-巯基乙酸为稳定剂在20℃下水相合成近红外 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点,粒径小且稳定性好. Mehdi等<sup>[23]</sup>以氨基硫脲和硫脲为配体,在微波辅助下成功合成性能稳定的 $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{AgInS}_2$ 量子点.反应过程如图3.王森<sup>[24]</sup>等以 $\text{Ag}(\text{OAc})$ 和十二硫醇(n-dodecanethiol, DDT)成功合成单斜 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点.

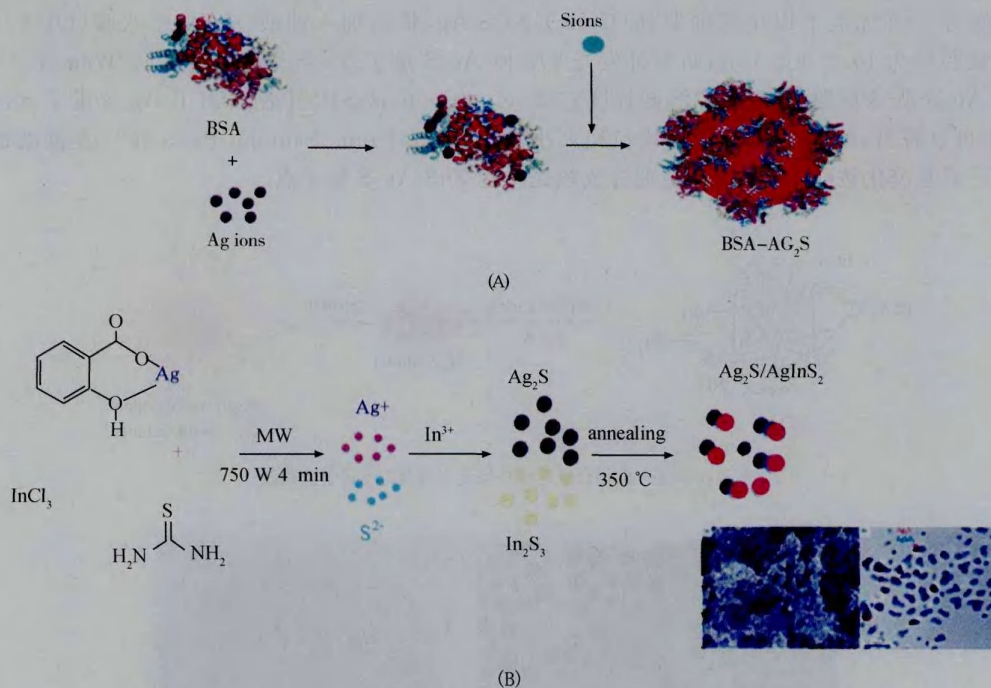


图3 (A)BSA- $\text{Ag}_2\text{S}$  QDs合成; (B)微波辅助 $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{AgInS}_2$  QDs合成

图4中,我们课题组分别以手性青霉胺为稳定剂在水相中合成手性 $\text{Ag}_2\text{S}$ 和 $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zn NCs<sup>[4]</sup>,其在500~700 nm展现出了尺寸可调的发光.圆二色测试表明两种量子点在300~700 nm产生明显的镜面效应.XRD测试表明均为单斜晶型.由于同时具有手性和发光的特性,青霉胺稳定的 $\text{Ag}_2\text{S}$ 和 $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zn NCs可以应用于生物成像以及生化传感等领域.

相比有机相合成法,水相合成法操作简单、成本低.由于量子点是直接在水相中合成的,既解决了量子点的水溶性问题,又提高了量子点的稳定性.但水相法往往经过长时间的回流过程才能得到理想的荧光性能和尺寸分布.

## 2 $\text{Ag}_2\text{S}$ 量子点的应用

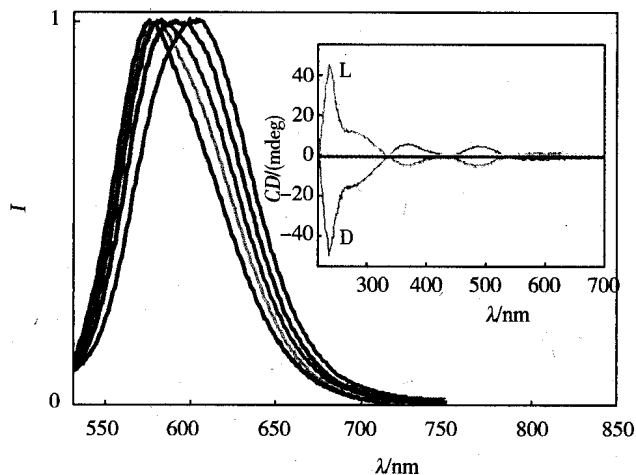
### 2.1 光电应用

$\text{Ag}_2\text{S}$ 有以下3种不同结构的同素异形体的形式存在,如表1.

表1 Ag<sub>2</sub>S 的存在结构形式

名称	结构	稳定存在温度
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S	单斜晶系	$\leq 178$ °C
$\beta$ -Ag <sub>2</sub> S	体心立方结构(bcc)	178~600 °C
$\gamma$ -Ag <sub>2</sub> S	面心立方结构(fcc)	$\geq 600$ °C

室温下,Ag<sub>2</sub>S 在空气中稳定好,导电能力处于导体和绝缘体之间,其电学性质比较特殊,具有电阻滞后温度和电压变化产生的收缩的特性,有潜在的光电电池应用,可以用来制备具有量子电导效应的 Ag<sub>2</sub>S 量子点纳米开关、非挥发性记忆元件和逻辑电路等<sup>[25]</sup>。

图4 青霉胺-Ag<sub>2</sub>S-Zn NCs的荧光光谱图和原二色图

## 2.2 毒性评价

随着量子点应用领域的拓宽和深入,人们对这种材料的生物毒性评价更加关注. 毒性评价是所合成 Ag<sub>2</sub>S 量子点材料对生物体的影响和生物体对所合成 Ag<sub>2</sub>S 量子点材料的反应. 所合成 Ag<sub>2</sub>S 量子点材料不破坏或排斥生物体则为 Ag<sub>2</sub>S 量子点生物相容性良好,也就是毒性低或无毒性. 组成 Ag<sub>2</sub>S 量子点的材料是含银贵金属,这种材料对细胞和动物体是否会产生毒性以及产生毒性的高低等都需要进行评价,故而生物相容性的评价是 Ag<sub>2</sub>S 量子点应用生命科学领域前必不可少的关键环节. 溶血试验和 MTT 法是量子点等纳米材料毒性评价最具代表性的两种方法<sup>[26]</sup>。

### 2.2.1 溶血试验

溶血试验,是生物材料与血液接触所产生对血液破坏能力的量度,一般观察是否能够导致血栓形成、红细胞的破坏和血小板的减少或激活等. 如果材料有溶血作用,则提示材料可能具有细胞毒性. 血液相容性实验对 Ag<sub>2</sub>S 量子点在生物体应用研究有着重要的作用.

试验过程:取新鲜动物(如小白兔)血液,除去纤维蛋白原,加 10 倍量生理盐水、摇匀、离心,弃去上清液. 沉淀的红细胞再用同量的生理盐水重复洗涤 3~4 次,至上清液不显红色为止. 将所得红细胞用生理盐水配成质量分数为 2% 悬液. 取 7 支试管并分别编号,按不同配比量依次加入质量分数为 2% 的红细胞悬液和生理盐水,摇匀后,置于 37 °C 恒温箱放置 30 min,分别加入各种不同浓度的水溶性材料液和对照液,摇匀后再置于 37 °C 恒温箱中. 定期观察,共观察 4 h. 溶液在经过离心后,取上清液在 545 nm 波长处测 A 值,按下式计算溶血率(Hemolytic ratio):

$$\text{Hemolytic ratio} = \frac{A_{\text{test}} - A_{\text{negative control}}}{A_{\text{positive}} - A_{\text{negative control}}} \times 100\% \quad (1)$$

(1)式中,生理盐水为阴性对照,A 值为 0.034;蒸馏水为阳性对照,A 值为 0.084.

### 2.2.2 MTT法

MTT法,也称MTT色度法,即四甲基偶氮唑盐微量酶反应比色法,是1983年由Mosroam提出并应用于免疫学研究,最近才在半导体纳米晶应用于生物领域前的检测.该法的基本原理是,线粒体琥珀酸脱氢酶能够催化四甲基偶氮唑盐形成蓝紫色结晶物并沉积于细胞中,二甲基亚砜(DMSO)可使结晶物溶解显色,结晶物结晶形成数目的多少与活细胞的数目和功能状态呈正相关.MTT法可以快速、准确、灵敏地反映出细胞增殖程度和材料对细胞造成的细胞毒性损害程度.按公式(2)计算细胞的相对增殖度(relative growth rate, RGR):

$$RGR = \frac{\text{实验孔吸光度值}}{\text{阴性对照孔吸光度值}} \quad (2)$$

细胞毒性标准分6级评定材料的毒性程度: $RGR \geq 100\%$ 为0级, $75\% \sim 99\%$ 为1级, $50\% \sim 74\%$ 为2级, $25\% \sim 49\%$ 为3级, $1\% \sim 24\%$ 为4级,0为5级.

近年来MTT法已经在实验中得到广泛的验证,如Van Dijkhuizen-Readers ma等<sup>[27]</sup>MTT法对亲水与疏水的聚乙醚酯高聚物进行了生物相容性的评价.

### 2.3 活体成像

用于活体成像时,量子点在光稳定方面优于荧光染料和荧光蛋白.由于光漂白作用不明显,量子点可进行长时间的成像记录.由于尺寸较小的水溶性 $Ag_2S$ 量子点生物毒性较低,因此具有优良荧光性能的 $Ag_2S$ 量子点也是比较理想的生物荧光标签.Maysinger等人<sup>[28]</sup>通过活体成像证明了转基因小鼠大脑内,量子点导致的星形胶质细胞的激活,这种方法被广泛应用于检测活体动物对纳米粒子的组织反应.随后量子点的生物应用逐渐从细胞标记扩展到活体成像领域,如图5所示,为了减少组织自体荧光对成像的干扰,Frangioni等人使用了近红外发射的 $Ag_2S$ 量子点进行活体成像<sup>[29]</sup>.

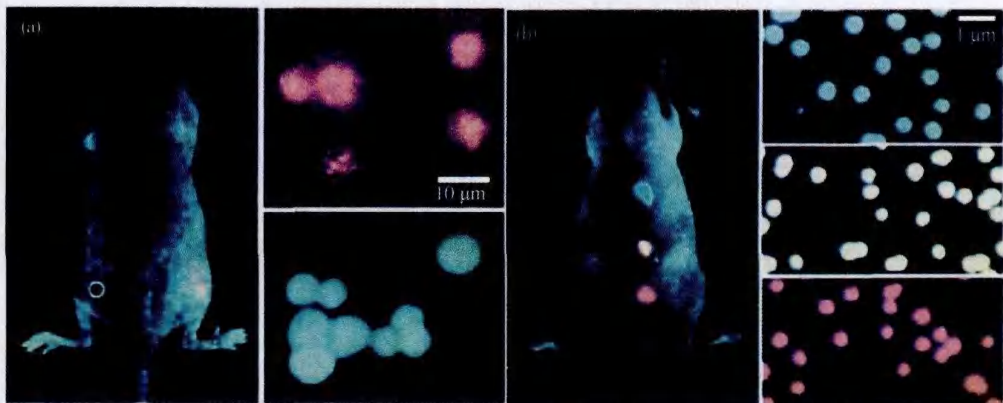


图5 近红外发射的 $Ag_2S$ 量子点进行活体成像

### 2.4 $Ag_2S$ 量子点在药物输送中的生物成像

Tan等制备了纳米级的光触发NO传送媒介,组成了由CS包覆的SNO和 $Ag_2S$ 量子点(图6)<sup>[18]</sup>.图6中展示了在活体细胞中,合成的 $Ag_2S$ -CS-SNO纳米微球发出明亮的近红外荧光并释放NO.Tan等<sup>[30]</sup>进一步设计了光致发光 $Ag_2S$ 量子点作为NO的传送系统,GSH包覆的 $Ag_2S$ 量子点与SNO结合后形成 $Ag_2S$ -GSH-SNO纳米粒子.在紫外灯或可见光照射下,这些纳米粒子释放出NO;近红外灯激发下,可发射出用于生物成像的近红外荧光.体外实验和体内小鼠成像实验证明了 $Ag_2S$ -GSH-SNO能发射出易观察到的近红外荧光,同时在活体细胞和小动物体中释放NO,这证明了多功能纳米材料在诊断及成像方面的新应用.类似地Tan等模拟了具有生物功能的 $Ag_2S$  QDs @CS-RBS纳米微球,其被用于生物医疗方面<sup>[31]</sup>.在可见光照射下,纳米微球可释放出NO,当被近红外激光激发时,能发出近红外荧光.这些有趣的发现证明了 $Ag_2S$ 量子点在生物医疗方面潜在的应用.

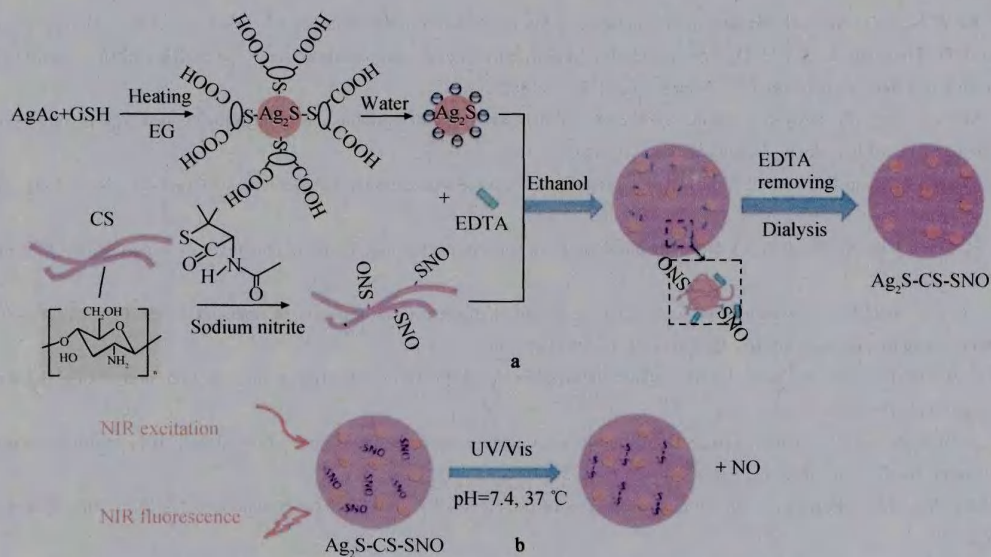


图6 (a)  $\text{Ag}_2\text{S}$ -CS-SNO纳米粒子合成过程; (b)光触发下,  $\text{Ag}_2\text{S}$ -CS-SNO纳米球释放NO过程图<sup>[8]</sup>。

### 3 展 望

半导体  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点具有毒性低、生物相容性好以及发光稳定等特点在生物活体成像领域逐渐显示出突出的优越性,已成为纳米发光材料领域和生命科学领域研究者所关注的热点之一,但这些领域未来仍然有很多问题需要解决。诸如:(1)  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点在生物领域应用过程中的稳定性问题,如何解决  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点分解、团聚、猝灭或光漂白等;(2) 制备出发光波长可调的  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点问题,如何控制量子点的荧光波长从可见荧光到近红外荧光发射;(3)  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点器件问题,如何使量子点应用到近红外检测器方面;能否代替目前广泛使用的  $\text{HgCdTe}$  检测器;如何使量子点应用到近红外激光器及可见-近红外全波长激光器方面。(4)  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点荧光探针问题,如何利用  $\text{Ag}_2\text{S}$  量子点作为高灵敏和选择性好的荧光探针应用于分子检测及肿瘤标记等。

### 参 考 文 献

- [1] Taylor A, Wilson K M, Murray P, et al. Long-term tracking of cells using inorganic nanoparticles as contrast agents[J]. Chem Soc Rev, 2012,41:2707-2717.
- [2] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science,1998,281:2013-2016.
- [3] Chan W C W, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection[J]. Science,1998,281:2016-2018.
- [4] Liu Y F, Wang L, Zhang Y H, et al. Synthesis and characterization of chiral  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{S-Zn}$  nanocrystals[J]. RSC Advances,2014, 4:53142-53148.
- [5] Liu Y F, Xie B, Yin Z G, et al. Synthesis of highly stable  $\text{CdTe/CdS}$  quantum dots with biocompatibility[J]. Eur J Inorg Chem,2010,10: 3010-3016.
- [6] Liu Y F, Yu J S. In situ synthesis of highly luminescent glutathione-capped  $\text{CdTe/ZnS}$  quantum dots with biocompatibility[J]. J Colloid Interf Sci,2010,351:1-9.
- [7] Liu Y F, Yu J S. Selective synthesis of  $\text{CdTe}$  and high luminescence  $\text{CdTe/CdS}$  quantum dots: The effect of ligands[J]. J Colloid Interf Sci,2009,333(2):690-698.
- [8] Zhang W H, Yang J, Yu J S. Synthesis of stable near-infrared emitting  $\text{HgTe/CdS}$  core/shell nanocrystals using dihydrolipoic acid as stabilizer[J]. J Mater Chem,2012,22:6383-6388.
- [9] Zhang W H, Sui C X, Wang X, et al. Determination of chromium(V)-induced genotoxicity using  $\text{CdTe/ZnS}$  nanocrystals as fluorescent probes[J]. Analyst,2014,139:6357-6360.
- [10] Liu Y F, Wang G Q, Zhao J B, et al. Synthesis of chiral silver nanoclusters capped with small molecules[J]. Colloid Surface A,2013,

426;12-17.

- [11] Liu Y F, W L, Bu C B, et al. Synthesis of luminescent Ag nanoclusters with antibacterial activity[J]. *J Nanomater*, 2015;792095.
- [12] Duman F D, Hocaoglu I, Ozturk D G, et al. Highly luminescent and cytocompatible cationic  $\text{Ag}_2\text{S}$  NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection[J]. *Nanoscale*, 2015,7;11352-11362.
- [13] Brelle M C, Zhang J Z, Nguyen L, et al. Synthesis and ultrafast study of cysteine and glutathione-capped  $\text{Ag}_2\text{S}$  semiconductor colloidal nanoparticles[J]. *J Phys Chem A*, 1999,103;10194-10201.
- [14] Gao F, Lu Q Y, Zhao D Y, et al. Controllable assembly of ordered semiconductor  $\text{Ag}_2\text{S}$  nanostructures[J]. *Nano Lett*, 2002,3(1);85-88.
- [15] Liu Z P, Liang J B, Xu D, et al. A facile chemical route to semiconductor metal sulfide nanocrystals superlattices[J]. *Chem Commun*, 2004,23;2724-2725.
- [16] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G, et al. Synthesis and characterization of nearly monodisperse  $\text{CdE}$  ( $\text{E}=\text{sulfur, selenium, tellurium}$ ) semiconductor nanocrystallites[J]. *J Am Chem Soc*, 1993,115;8706-8715.
- [17] Du Y P, Xu B, Fu T, et al. Near-Infrared photoluminescent  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots from a single source precursor[J]. *J Am Chem Soc*, 2010,132(5);1470-1471.
- [18] Tan L J, Wan A J, Li H L, et al.  $\text{Ag}_2\text{S}$  Quantum dots conjugated chitosan nanospheres toward light-triggered nitric oxide release and near-infrared fluorescence imaging[J]. *Langmuir*, 2013,29;15032-15042.
- [19] Ghosh R, Chaudhuri, Paria S, et al. Optical properties of double-shell hollow  $\text{ZnS-Ag}_2\text{S}$  nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2013,117;23385-23390.
- [20] Hong G Y, Robinson J T, Zhang Y J, et al. In Vivo fluorescence imaging with  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots in the second near-infrared region [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012,51;9818-9821.
- [21] Yang H Y, Zhao Y W, Zhang Z Y, et al. One-pot synthesis of water-dispersible  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window[J]. *Nanotechnology*, 2013,24;055706.
- [22] Hocaoglu I, Erdem R, Acar H Y, et al. Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots[J]. *J Mater Chem*, 2012,22;14674-14681.
- [23] Mehdi M K, Masoud S N. A simple microwave approach for synthesis and characterization of  $\text{Ag}_2\text{S-AgInS}_2$  nanocomposites[J]. *Composites: Part B*, 2014,56;490-496.
- [24] Wang M, Wang Y, Tang A W, et al. Optical properties and self-assembly of  $\text{Ag}_2\text{S}$  nanoparticles synthesized by a one-pot method[J]. *Materials Letters*, 2012,88;108-111.
- [25] Liang C H, Terabe K, Hasegawa T, et al. Resistance Switching of an Individual  $\text{Ag}_2\text{S/Ag}$  Nanowire Heterostructure[J]. *Nanotechnology*, 2007,18(48);1-5.
- [26] Montanaro L, Campoccia D, Arciola C R. Advancements in molecular epidemiology of implant infections and future perspectives. *Biomaterials*[J]. 2007,28(34);5155-5168.
- [27] Van D R, Hesselting S C, Kaim P E, et al. Biocompatibility and degradation of poly(ether-ester) microspheres; in vitro and in vivo evaluation[J]. *Biomaterials*, 2002,23(24);4719-4729.
- [28] Maysinger D, Behrendt M, Lalancette-Herbert M, et al. Real-time imaging of astrocyte response to quantum dots: In vivo screening model system for biocompatibility of nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2007,7(8);2513-2520.
- [29] Kim S, Lim Y T, Soltész E G, et al. Near infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping[J]. *Nat Biotechnol*, 2004,22;93-97.
- [30] Tan L, Wan A, Li H, et al. Conjugating S-nitrosothiols with glutathione stabilized  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots for controlled nitric oxide release and near-infrared fluorescence imaging[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013,5;11163-11171.
- [31] Tan L, Wan A, Zhu X, et al. Visible light-triggered nitric oxide release from near-infrared fluorescent nanospheric vehicles[J]. *Analyst*, 2014,139;3398-3406.

## Application and Synthesis of Silver Sulfide Quantum Dots

LIU Yingfan, ZHANG Yanhui, WANG Guoqing

(College of Material and Chemistry Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Narrow bandgap colloidal semiconductor nanocrystals have attracted increasing attention in recent years and studies have demonstrated their significant applications in optics, electronics, biomedicine, materials science, and other areas. Many studies have investigated colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots (QDs) due to their numerous advantages, such as near-infrared (NIR) emission, low toxicity, high quantum yields, high photo-colloidal stability, low cost, and facile synthesis. Compared

with conventional NIR QDs (which contain heavy metal elements such as Cd, Hg, or Pb), NIR emissive Ag<sub>2</sub>S QDs avoid the intrinsic hazard of heavy metal ions in biomedical applications. In this paper, we discuss the nature, crystal structure and synthesis methods of the Ag<sub>2</sub>S quantum dots. Biocompatibility evaluation and application in the field of life sciences of the Ag<sub>2</sub>S quantum dots are also described.

**Keywords:** Ag<sub>2</sub>S; quantum dots; synthesis; luminescence

---

(上接第 81 页)

## Synthesis of Bis-binaphthophosphole Ligands

CHEN Hui, ZHANG Yinlong, YANG Zhenqiang, QU Fengbo, YANG Ruina

(Institute of Chemistry Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Bis-binaphthophospholyl ethane and bis-binaphthophospholyl propane were synthesized by reductive cleavage of BINAP with lithium metal, and their structures were characterized by NMR and HRMS. The reaction process was optimized after tracked by <sup>31</sup>P NMR, and diphenyl phosphine generated as the by-product in the process was removed by vacuum distillation.

**Keywords:** Binaphthophosphole; BINAP; reductive cleavage; synthesis; character