

和光溢彩

——铜纳米簇的光致发光现象

陈夏雪, 杨羽萱, 杨若琳, 王一竹, 刘红云*

北京师范大学化学学院, 放射性药物教育部重点实验室, 北京 100875

摘要: 本实验自制谷胱甘肽与半胱氨酸分别配位的铜纳米簇(CuNCs), 根据CuNCs光致发光原理, 设计实验探究配体、氧化剂、pH、溶剂及温度对CuNCs光致发光的影响, 并开发出科普实验试剂盒。本试剂盒携带方便、操作简单、安全性高, 适合多种科普场景, 能够满足具有不同梯度科普需求的人群, 增强公众对纳米材料的了解, 让公众感受到化学之美。

关键词: 铜纳米簇; 光致发光; 梯度科普; 多场景科普; 科普试剂盒

中图分类号: G64; O6

Adjustable Polychromatic Fluorescence: Investigating the Photoluminescent Properties of Copper Nanoclusters

Xiaxue Chen, Yuxuan Yang, Ruolin Yang, Yizhu Wang, Hongyun Liu *

Key Laboratory of Radiopharmaceuticals, Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China.

Abstract: Copper nanoclusters (CuNCs) were synthesized using glutathione and cysteine as ligands, respectively. According to the photoluminescence mechanisms of CuNCs, we investigated the effects of various factors on their photoluminescence properties, including ligands, radicals, pH, solvents, and temperature. Based on these findings, a Copper Nanoclusters Photofluorescence Kit was successfully developed. The kit is portable, safe, and applicable across a broad range of public science education scenarios, effectively engaging the public's interest in nanomaterials and actively enhancing their understanding of the charm of chemistry.

Key Words: Copper nanoclusters; Photoluminescence; Gradient science popularization; Multifaceted science education; Public science test-kit

1 引言

纳米是一种长度单位, 1 nm等于 10^{-9} m。在纳米尺度下, 物质具有与宏观物质不同的特殊效应, 纳米材料因而具有特殊的物理化学性质, 因此被广泛研究、应用。其中, 铜纳米簇(Copper Nanoclusters, CuNCs)是一种新型金属纳米材料, 通常由被配体稳定的几个到几十个铜原子组成。CuNCs的粒径极小, 存在量子限域效应, 由准连续能级变为离散的能级, 电子无法自由地移动和跃迁, 从而具有光致发光的独特性质^[1], 其发光强度受到多种因素(如pH、溶剂等)的调控。由于廉价易得、生物相容性好, CuNCs近年来引起广泛的研究兴趣, 被应用于分析检测、生物成像、催化、LED发光等领域^[2]。

收稿: 2023-08-01; 录用: 2023-09-07; 网络发表: 2023-11-06

*通讯作者, Email: liuhongyun@bnu.edu.cn

基金资助: 2022年北京市级大学生创新创业训练计划项目(S202210027079)

为了展现CuNCs的光致发光现象，我们采用简单安全、环境友好的湿化学还原法制备出具有稳定光致发光性质的CuNCs。我们还设计了一系列实验展示CuNCs的光致发光现象，并探究配体、金属离子、氧化剂、pH、溶剂及温度等影响因素对CuNCs光致发光强度及颜色的调控(图1)。

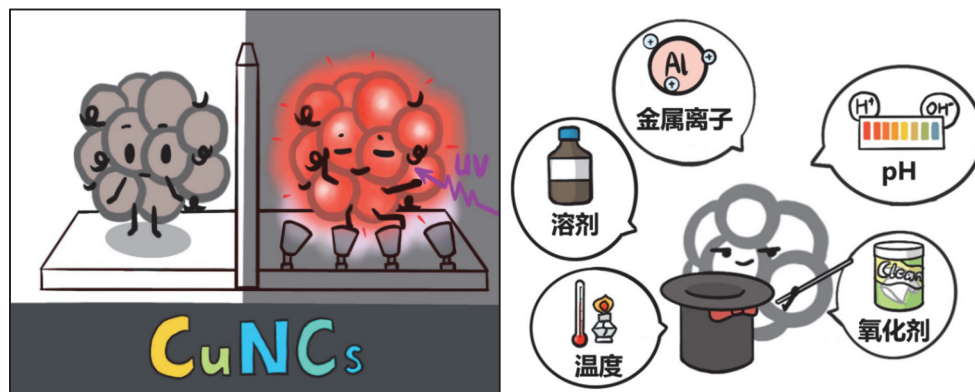


图1 铜纳米簇原创动画形象

电子版为彩图，下同

本科普实验所用的原料廉价易得、稳定，实验过程安全、简单且便于实施。我们将一系列反应物制成试剂盒，有利于进行居家实验，并分梯度进行科普。借助生活中便宜易得的商品化验铲笔，小学生可观察到神奇的光致发光现象，并动手实验，感受到化学的趣味性；中学生通过扫描二维码观看教学视频，并亲身实践，将实验现象与理论知识相联系，巩固非可见波段的光和电子的能级跃迁等知识，感受丰富多彩的化学物质与化学反应；化学及相关专业大学生从中可学习纳米材料的物理化学性质，后续可自行探究基于CuNCs的光致发光性质的定量分析检测，巩固仪器分析的相关知识 with 实验操作；公众可以科学了解纳米材料，并能够理性分辨以“纳米材料”为名进行营销的商品。

2 实验部分

2.1 实验原理

分别以谷胱甘肽(GSH)与半胱氨酸(Cys)为配体，采用湿化学还原法制备CuNCs。铜离子被配体还原为铜原子后，进而与配体的巯基形成配位键，在稳定高速搅拌下，形成较为稳定且发光性能较好的CuNCs (图2)。

合成方案的实验原理简单、易懂，对实验条件要求较低，操作方便快捷，不涉及大量腐蚀性试剂或高浓度重金属等危害试剂，整体安全性高、绿色环保。一般中学的化学实验室也具有自行合成的条件。

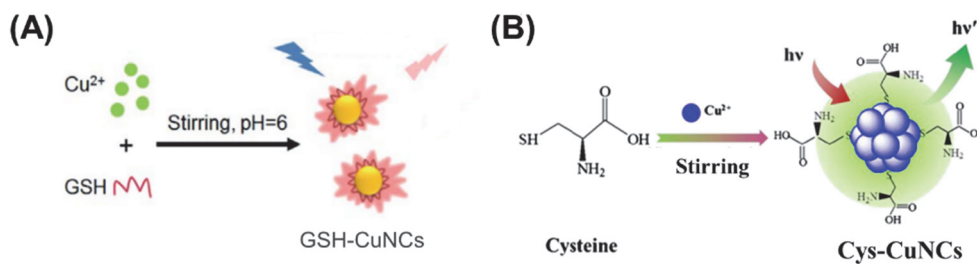


图2 CuNCs的合成方法

(A) GSH-CuNCs^[3]; (B) Cys-CuNCs^[4]

2.2 试剂或材料

去离子水、二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、谷胱甘肽(GSH)、半胱氨酸(Cys)、NaOH、HCl、十八水合硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、 H_2O_2 (3%水溶液)、异丙醇、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、无水甲醇、漂白粉。

以上试剂均购于北京化学试剂公司, 均为分析纯。漂白粉为普通商品, 线上线下的超市可购得。

2.3 仪器和表征方法

实验所用主要仪器见表1。其他实验用品包括: 烧杯、移液枪、试管、洗耳球和镊子等。

表1 合成及表征仪器

仪器名称	型号	制造商
荧光分析仪	FS5	英国爱丁堡仪器公司
分析天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
离心机	TGL-16G	上海安亭科学仪器厂
傅里叶变换-红外光谱仪(FT-IR)	Nicolet-380	美国Nicolet公司
透射电子显微镜(TEM)	Tecnai G2 F20	美国FEI公司

2.4 实验步骤

2.4.1 CuNCs的制备

(1) 谷胱甘肽配位铜纳米簇(GSH-CuNCs)的制备^[3]。

在室温条件下, 将5 mL $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 溶液逐滴加入5 mL $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的GSH溶液中。在搅拌条件下, 将 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液pH调至6.0–7.0, 制得无色的GSH-CuNCs分散系, 搅拌0.5 h后, 收集液体产物, 可获得在紫外灯照射下产生粉红色荧光的GSH-CuNCs(图3A内插图)。用荧光光谱表征, 在365 nm激发光的照射下, 在620 nm处可以观察到GSH-CuNCs明显的发射峰(图3A), 说明GSH-CuNCs具有良好的光致发光性质。将产物置于冰箱中并于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存, GSH-CuNCs的光致发光性质可维持至少一周时间。通过对比FT-IR图(图3B), 可以发现: GSH样品在 2546 cm^{-1} 处表现出S–H键的伸缩振动, 而在GSH-CuNCs样品中没有观察到该峰, 说明形成GSH-CuNCs时, 巯基参与反应。而GSH和GSH-CuNCs样品中都观察到位于 $3300\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ 范围的O–H键的伸缩振动峰, 以及羰基在 1700 cm^{-1} 左右的伸缩振动峰, 说明合成了被GSH稳定的CuNCs^[5]。经TEM表征, 合成的GSH-CuNCs呈球形(图3C), 平均直径为3.5 nm(图3D)。

(2) 半胱氨酸配位铜纳米簇(Cys-CuNCs)制备^[4]。

在室温条件下, 将10 mL $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 溶液逐滴加入10 mL $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cys溶液中。在搅拌条件下, 加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液调pH至12.0, 溶液逐渐变深棕色。搅拌1 h后, 收集液体产物, 可获得在紫外灯照射下产生明亮蓝绿色荧光的Cys-CuNCs(图4A内插图)。用荧光光谱表征, 在395 nm激发光的照射下, 在502 nm处可以观察到明显的发射峰(图4A), 说明Cys-CuNCs具有良好的光致发光性质。将产物置于冰箱 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏条件下保存, Cys-CuNCs的光致发光性质可稳定两周左右。通过对比FT-IR谱图(图4B), Cys样品在 2552 cm^{-1} 处表现出S–H键的伸缩振动, 但在Cys-CuNCs样品中没有观察到该峰, 说明形成Cys-CuNCs时, 巯基参与反应。Cys样品和Cys-CuNCs样品的FT-IR光谱中都出现在 $3300\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的O–H的伸缩振动峰, 以及在 1700 cm^{-1} 左右存在羰基的伸缩振动峰, 说明合成了被Cys稳定的CuNCs。用TEM表征, 发现Cys-CuNCs呈球形(图4C), 平均直径为2.4 nm(图4D)。

2.4.2 金属离子对GSH-CuNCs荧光的影响

配制一系列浓度的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(0 、 0.2 和 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 各取1 mL加入1 mL的GSH-CuNCs分散系中, 振荡混匀。静置一段时间后, 分别在自然光和紫外灯下观察实验现象, 并用荧光光谱表征。

发现Al(III)能够显著增强GSH-CuNCs的荧光(图5), 可能是因为Al(III)与GSH-CuNCs表面的GSH发生配位作用, 导致GSH-CuNCs发生聚集, 大量配位键的形成极大地限制了GSH配体在GSH-CuNCs表面的振动和旋转, 从而通过降低非辐射衰减, 发射增强, 这种作用被称为聚集诱导发光^[6]。

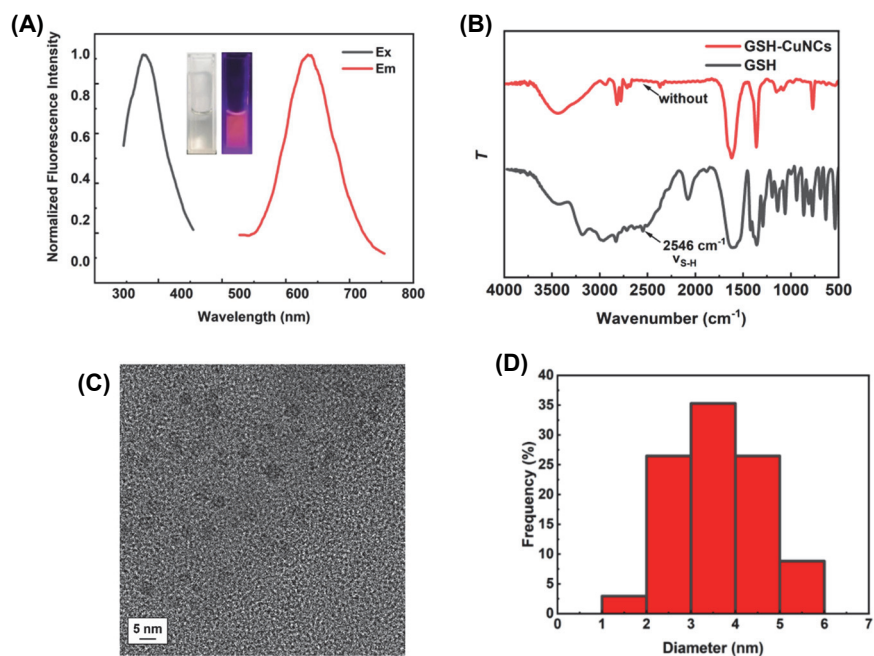


图3 GSH-CuNCs的部分表征

(A) 荧光光谱以及自然光(左)/紫外光(右)照射下照片; (B) FT-IR图;
(C) TEM图; (D) 粒径分布图

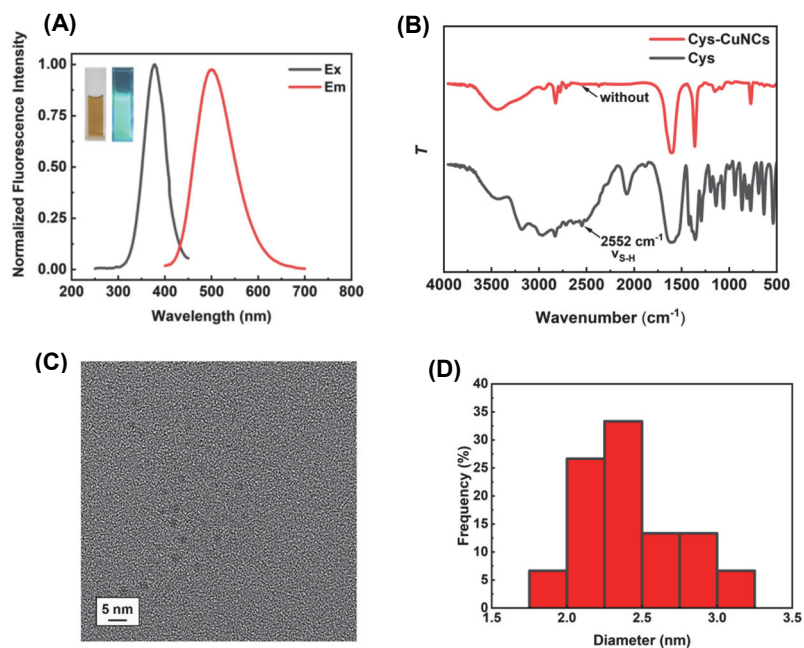


图4 Cys-CuNCs的部分表征

(A) 荧光光谱以及自然光(左)/紫外光(右)照射下照片; (B) FT-IR图;
(C) TEM图; (D) 粒径分布图

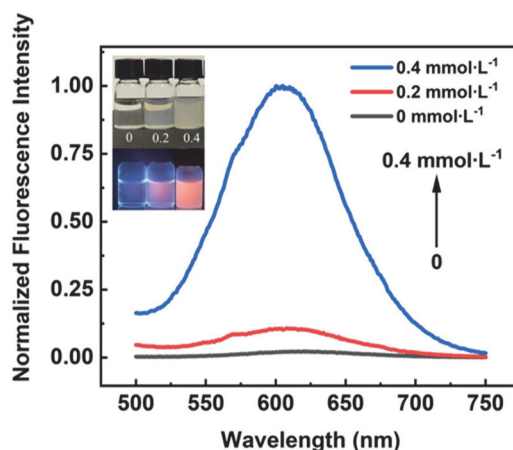


图5 自然光(上)/紫外光(下)照射下不同浓度 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中的GSH-CuNCs及其荧光光谱图

2.4.3 溶剂对GSH-CuNCs荧光的影响

在0.5 mL的GSH-CuNCs分散系中, 分别加入1.5 mL DMSO、DMF、乙醇、异丙醇、甲醇和水, 振荡混匀。静置一段时间后, 分别在自然光和紫外灯下观察, 荧光颜色和强度发生明显变化(图6A、6B)。利用荧光光谱表征, 发现相比于分散在水中的GSH-CuNCs, 分散在各溶剂中的GSH-CuNCs的最大发射峰发生一定变化: 分散在DMSO中的GSH-CuNCs的最大发射峰蓝移至612 nm; 分散在DMF中的最大发射峰蓝移至606 nm; 分散在乙醇中的最大发射峰位置几乎不变; 分散在异丙醇的最大发射峰红移至632 nm; 分散在甲醇的最大发射峰蓝移至608 nm。且分散在各溶剂中的GSH-CuNCs的荧光强度均明显增加。这是因为加入上述溶剂后, GSH-CuNCs的表面配体发生重排, 以减少有机溶剂与配体分子在水/有机溶剂界面上的接触, 聚集成紧凑有序的GSH-CuNCs组装体, 发生聚集诱导发光, 进而使得荧光强度增大^[5]。

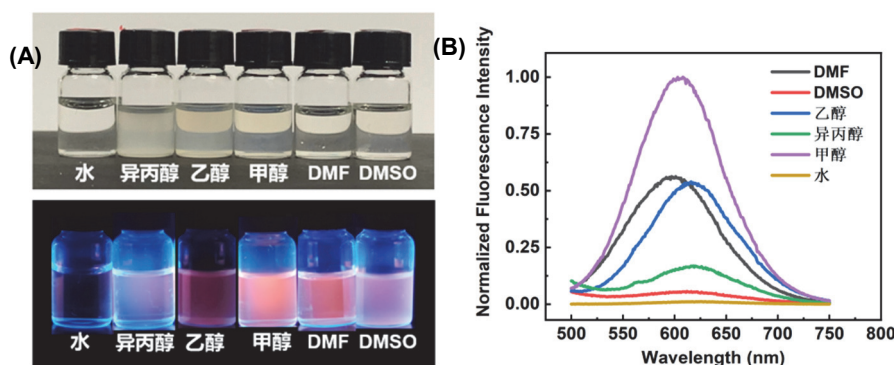


图6 (A) 自然光(上)/紫外光(下)照射下分散在不同溶剂中的GSH-CuNCs;
(B) 分散在不同溶剂中的GSH-CuNCs的荧光光谱

电子版为彩图

2.4.4 温度对GSH-CuNCs荧光的影响

将2 mL乙醇溶剂中分散的GSH-CuNCs在100 °C水浴下加热30 s, 分别在自然光和紫外灯下观察加热前后荧光变化。荧光光谱表征结果显示, 加热后GSH-CuNCs在650 nm的发射峰强度显著降低, 颜色也发生明显变化(图7)。造成以上变化的可能原因是随着温度的升高, GSH-CuNCs的碰撞频率和非辐射跃迁速率增加, 而辐射跃迁速率保持不变, 从而导致荧光强度降低^[7]。

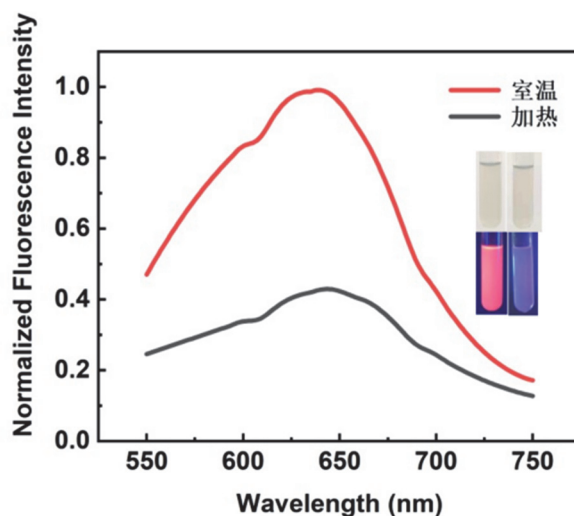


图7 室温(左)和加热后(右)的GSH-CuNCs(乙醇中分散)的荧光光谱图及自然光(上)/紫外光(下)照射下的照片

2.4.5 氧化剂对Cys-CuNCs荧光的影响

(1) H_2O_2 猝灭Cys-CuNCs。

在1 mL Cys-CuNCs中加入1 mL 3%的 H_2O_2 水溶液，在自然光和紫外灯下观察。荧光光谱表征结果显示Cys-CuNCs在502 nm的荧光显著降低(图8)，这是因为 H_2O_2 将Cys-CuNCs中的Cu(0)或Cu(I)氧化为Cu(II)，使得Cys-CuNCs结构被破坏，导致荧光猝灭^[8]。

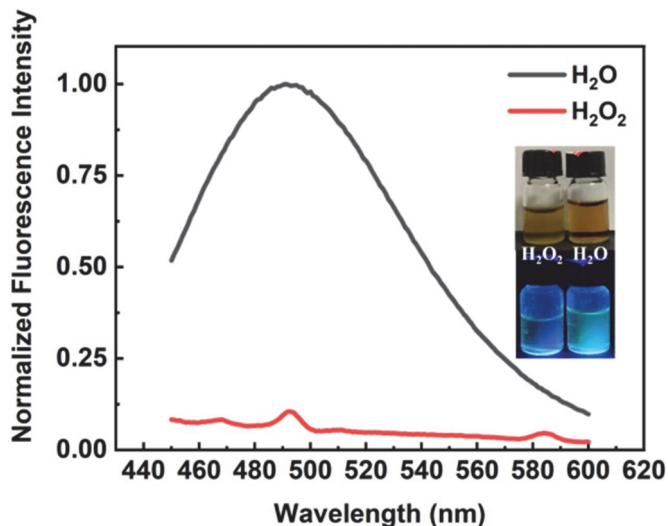


图8 自然光(上)/紫外光(下)照射下Cys-CuNCs与 H_2O 和 H_2O_2 相互作用后的荧光光谱图

(2) 漂白粉猝灭Cys-CuNCs荧光。

在2 mL Cys-CuNCs中加入4 mg漂白粉，在自然光和紫外灯下观察，发现荧光强度有一定程度的降低(图9)。其可能原因是目前商业化的漂白粉的有效成分为过氧碳酸钠($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)，与 H_2O_2 具有类似的氧化能力，能够将Cys-CuNCs中的Cu(0)或Cu(I)氧化为Cu(II)，使得Cys-CuNCs结构被破坏，导致荧光猝灭。

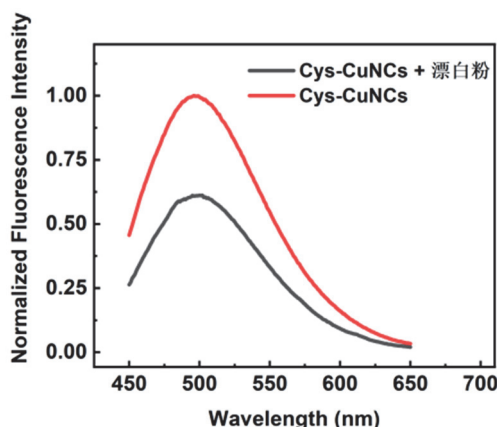


图9 Cys-CuNCs与漂白粉相互作用后的荧光光谱图

2.4.6 pH对Cys-CuNCs荧光的影响

取若干份1 mL Cys-CuNCs, 分别用约 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀盐酸调节溶液pH至12.0、9.0、7.0、5.0和3.0, 在自然光和紫外灯下观察。荧光光谱表征结果显示502 nm处的荧光强度随酸度的增大而明显降低(图10A、图10B)。其可能原因是Cys-CuNCs带有负电荷, 在碱性条件下由于具有较强的静电斥力作用而较稳定。而在酸性条件下, 由于质子浓度的增加使Cys-CuNCs的负电荷被迅速中和, 导致荧光强度急剧降低^[4]。

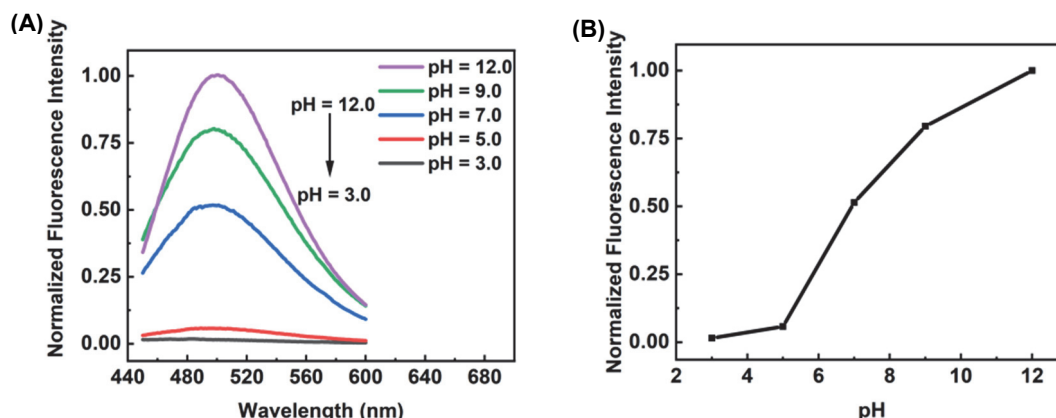


图10 (A) 不同pH下Cys-CuNCs的荧光光谱图; (B) 502 nm处发射强度与pH的关系图

3 科普展示和互动方案

3.1 试剂盒设计

3.1.1 试剂盒组成

试剂盒由药品与辅助材料两部分组成(图11)。主要药品有两种铜纳米簇(Cys-CuNCs与GSH-CuNCs, 编号#A组), 以及使铜纳米簇的荧光强度或颜色发生改变的试剂(根据与Cys-CuNCs或GSH-CuNCs作用分别编号为#B或#C组)。辅助材料包括说明书、用以观察荧光的紫外验钞笔、测试pH的耗材、制作装饰品“心愿瓶”的材料、废液回收管等。本试剂盒成本低廉, 实验现象丰富直观, 且附有全面的安全提示, 适合于公众科普活动。

3.1.2 实验内容

受众购买试剂盒后, 可通过扫描试剂盒内二维码来获取操作指导视频, 在视频指导下滴加各类试剂, 用紫外验钞笔照射即可观察CuNCs的光致发光及其变化(试剂盒内另附具体操作的说明书)。

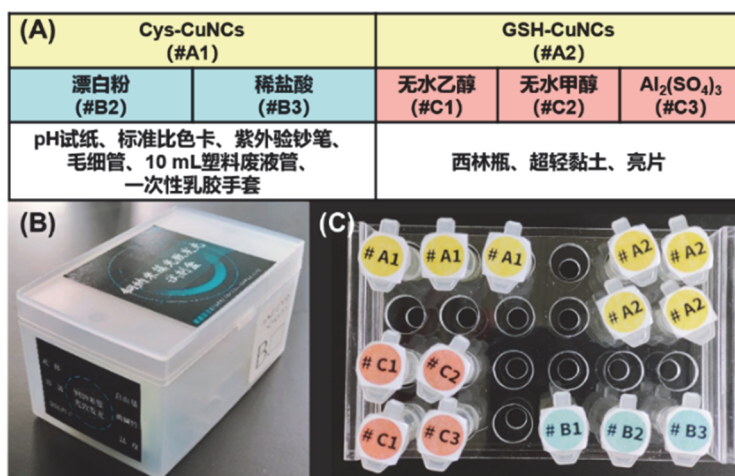


图11 铜纳米簇光致发光试剂盒

(A) 组成表; (B) 试剂盒外观; (C) 内部试剂

3.2 梯度科普

本试剂盒配有不同深度的讲解视频, 实现了数字化渠道的梯度科普。同时, 本试剂盒适用于学校教学、居家实验、社会科普活动等, 使用场景丰富, 达成多环境科普的目标(图12A)。学校可通过订购本试剂盒或参考“合成方法”视频自行配制, 开展相关兴趣课程, 实现教学的理论与实践相结合。而在居家条件下, 学生可在家长的引导下使用试剂盒, 按照二维码提供的讲解视频及说明书进行实验, 探索荧光变化(图12B)。



图12 (A) 部分实验演示图; (B) 试剂盒内附有的梯度科普永久二维码

3.2.1 面对小学生: 试剂盒演示+装饰品制作

小学生可以借助试剂盒观察CuNCs的荧光, 并在教师或专业人员的指导下改变实验条件, 感受CuNCs荧光颜色和亮度的变化。此外, 本试剂盒还配有相应材料, 以供小学生们用实验产物制作装饰品“心愿瓶”, 利用自然光和紫外灯下的光影变化表现不同场景, 以此激发其对科学的探索兴趣。

3.2.2 面对中学生: 课本知识拓展+动画讲解

借助本试剂盒, 中学生可以巩固并拓展电子的能级跃迁相关知识, 理解纳米材料的基本概念, 体验实验探究的过程。此外, 试剂盒内还附有原创讲解动画的二维码, 可利用数字化渠道快捷直观、生动有趣地呈现实验的基本原理, 将理论教学和动手实践相结合, 可适用于中学生线上、线下教学活动(图13)。



图13 借助试剂盒开展线上、线下科普活动

3.2.3 面对普通大众：科普动画+试剂盒演示

对于普通大众，可通过参与公共科普活动、观看科普动画视频等途径观察铜纳米簇荧光的神奇变化，了解铜纳米簇光致发光的原理与相关应用^[9,10]，进而揭开以纳米簇为例的纳米材料的神秘面纱，感受化学的魅力。基于以上试剂盒开展的公共科普活动，有利于传扬辩证的科技观，发展公众的理性意识，提高国民的科学素养。

3.2.4 面对大学生(化学及相关专业)：模块化综合设计实验

在本科阶段，化学及相关专业本科生已学习过有关电子跃迁以及荧光产生的相关知识。本实验项目涉及纳米簇的制备、多色荧光调控、大型仪器表征等内容，丰富连贯，高校可以根据实验课程安排加以灵活设计，从而深化为大学化学综合实验(14学时)。

3.3 科普效果

目前，我们已举办了面向初中生的线下科普实验课程以及面向高中生的线上兴趣讲座。

在线下活动中，教师讲授本试剂盒的实验原理与安全指示，并指导学生动手操作，在观察实验现象的同时也做好实验记录(图14A)。通过本次活动，学生们对纳米材料的概念和铜纳米簇的光致发光原理有了基本的认识，学习并巩固了如振荡操作、紫外验钞笔的正确使用等的实验技能。在同学们的评价中可以看出，本实验方案原理简单易懂、现象鲜明有趣，同学们在亲身动手实践过程中，感受化学的魅力与纳米材料的妙用(图14B)。

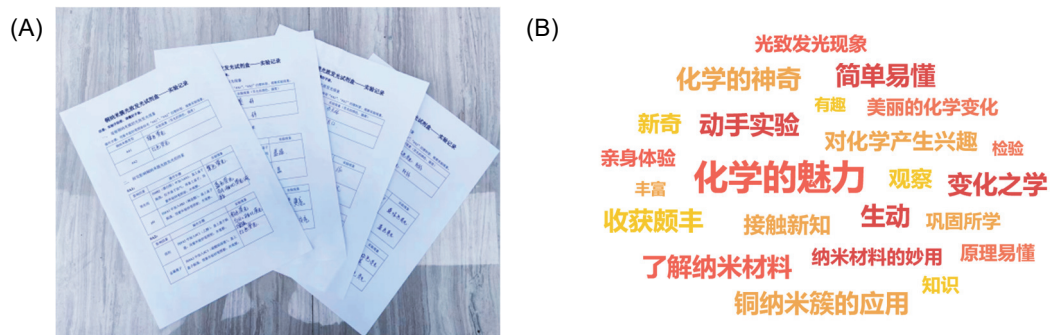


图14 (A) 学生实验记录；(B) 学生活动心得体会

在线上活动中, 由教师介绍背景知识和材料合成原理, 并结合试剂盒展示实验现象, 从而向中学生科普铜纳米簇光致发光性质的基本原理, 加深他们对“结构决定性质”的理解, 带领他们感受课本之外多样的化学物质与化学变化。通过同学们的活动反馈可以看出, 本次活动很好地达成了科普目的, 其中简单有趣的科普动画很好地帮助他们了解实验原理, 而丰富有趣的实验体验则极大地激发了他们对化学学科的兴趣。

4 结语

总体而言, 本文所提供的基于试剂盒的科普实验方案兼具简单安全、通俗有趣的优点。将铜纳米簇及其相关试剂制备为试剂盒, 不仅极大地便利了传播携带, 而且适应于学校教学、居家实验、公众科普活动等多重场景。针对不同年龄阶段和化学知识基础的群体, 本文还提供了不同层次的具体科普方案, 结合其原有知识进行拓展, 以丰富有趣且操作简单的实验为主体, 辅以生动易懂的讲解动画, 最终希望实现吸引大众对魅力化学的兴趣、助力公众培养科学思维能力的科普目的。

参 考 文 献

- [1] An, Y.; Ren, Y.; Bick, M.; Dudek, A.; Waworuntu, E. H.; Tang, J.; Chen, J.; Chang, B. S. *Biosens. Bioelectron.* **2020**, 154, 112078.
- [2] Shahsavari, S.; Hadian-Ghazvini, S.; Saboor, F. H.; Oskouie, I. M.; Hasany, M.; Simchi, A.; Rogach, A. L. *Mater. Chem. Front.* **2019**, 3 (11), 2326.
- [3] Lin, L. Y.; Hu, Y. F.; Zhang, L. L.; Huang, Y.; Zhao, S. L. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, 94, 523.
- [4] Cui, M. L.; Song, G.; Wang, C.; Song, Q. J. *Microchim. Acta* **2015**, 182, 1371.
- [5] Yuan, J.; Wang, L.; Wang, Y. T.; Hao, J. C. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26 (16), 3545.
- [6] Jalili, R.; Khataee, A. *Microchim. Acta* **2019**, 186, 29.
- [7] Wang, C.; Ling, L.; Yao, Y.; Song, Q. J. *Nano Res.* **2015**, 8 (6), 1975.
- [8] Fei, Q.; Yang, Q. Q.; Wang, B. J.; You, J. M. *Talanta* **2020**, 207, 120289.
- [9] Aparna, R. S.; Anjali-Devi, J. S.; Sachidanandan, P.; George, S. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2018**, 254, 811.
- [10] Zhang, C.; Liang, M.; Shao, C. Y.; Li, Z. W.; Cao, X.; Wang, Y. X.; Wu, Y. N.; Lu, S. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, 6 (3), 1283.