

CdSe 量子点的制备及其被聚乳酸包被的研究

谷 俐, 李 菲, 张 洋, 谷丹青

(嘉兴学院 生物与化工学院, 浙江 嘉兴, 314001)

摘 要: 以巯基乙酸为稳定剂, 制备 CdSe 量子点, 并考察聚乳酸对量子点的包被。采用透射电镜对 CdSe 量子点被聚乳酸包被前后的形貌进行观察, 采用 X 射线粉末衍射、紫外可见吸收光谱、荧光光谱和荧光显微镜对产物进行分析和表征。研究表明: CdSe 为闪锌矿型(立方晶)的球形纳米晶, 量子点的平均尺寸为 4 nm, 具有明显的量子尺寸效应和较强的荧光强度; 组装聚乳酸的量子点相对于纯的量子点尺寸明显增大(40 nm), 荧光强度有所增强, 且量子点被包裹在内核, 具有明显的核壳结构。

关键词: 量子点; 聚乳酸; 包被; 荧光

中图分类号: TQ050.4^{†3}

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)04-0904-05

Preparation of CdSe quantum dots and coating with polylactide

GU Li, LI Fei, ZHANG Yang, GU Dan-qing

(College of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: With thioglycolic acid as stabilizing agent, cadmium selenide (CdSe) quantum dots were prepared, and the coating of CdSe with polylactide was studied. By means of X-ray diffractometry, ultraviolet absorption spectroscopy, spectrofluorimetry, transmission electronic microscope and fluorescent microscope, CdSe was identified as cubical nanocrystal with an even size of 4 nm, and enjoys obvious quantum size effect and strong fluorescence. Compared with pure quantum dots, CdSe quantum dots coated with polylactide are characterized with large size, typical nuclear shell structure and stronger fluorescence.

Key words: quantum dots; polylactide; coating; fluorescence

量子点(Quantum dots, QDs)具有优良的光谱特征和光化学稳定性, 荧光纳米材料作为荧光标记物, 与传统有机荧光染料相比, 具有激发谱线范围宽、发射谱线窄、发光效率高、发光颜色可调, 并且光稳定性好等优点^[1-3]。因此, 利用量子点作为作荧光探针特异性标记药物分子、生物分子、细胞及整个动物体, 在生物和医学的多色成像方面已取得重大进展^[4-9]。由于 CdSe 的毒性较大, 需要在其表面进行包覆和修饰, 一方面降低毒性, 另一方面, 通过在外层引入活性基团,

有利于增强荧光示踪剂与生物素的亲和力和特异性。人们对量子点表面包裹壳聚糖衍生物、二氧化硅、磁流体等的研究取得了进展^[10-13]。聚乳酸以其良好的生物相容性、可完全降解性和无毒副性而在骨科固定和组织修复材料、外科缝合线、眼科植入材料、药物控制释放体系等生物医学研究领域得到广泛应用^[14-15]。本文作者以巯基乙酸为稳定剂, 采用水相法合成了 CdSe, 并用聚乳酸对其进行包裹, 得到量子点-聚乳酸的复合体, 对产物的晶体结构、光学特性进行分析。

收稿日期: 2008-09-20; 修回日期: 2008-12-06

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y406469); 嘉兴市科技局资助项目(20041007); 浙江省教育厅资助项目(20070601)

通信作者: 谷 俐(1972-), 女, 湖南慈利人, 副教授, 从事生物医用材料研究; 电话: 0573-83646195; E-mail: guli@mail.zjxu.edu.cn

1 实验

1.1 试剂

试剂为: 硒粉(纯度为 99.99%)、亚硫酸钠(AP)、氯化镉(AP)、巯基乙酸(AP)、氢氧化钠(AP)、四氢呋喃(CP)、甲醇(CP), 均由国药集团上海化学试剂公司提供; 聚乳酸(相对分子质量为 20 000~40 000), 实验室自制; 去离子水, 自制。

1.2 CdSe 量子点的制备

首先, 将 0.395 g 硒粉溶解在 100 mL 过饱和亚硫酸钠溶液中得到硒代硫酸钠溶液; 称取 0.228 g 氯化镉溶解在 100 mL 蒸馏水中, 然后, 滴加 0.5 mL 巯基乙酸, 溶液中出现大量白色沉淀, 在白色沉淀中逐渐加入 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液, 直到溶液的 pH 值达到 9.0 左右, 白色沉淀缓慢溶解变成无色透明的巯基乙酸镉溶液为止; 量取 10 mL 巯基乙酸镉, 加入 40 mL 蒸馏水, 再加入硒代硫酸钠溶液, 超声分散 25 min, 使其混合均匀, 然后, 加热回流, 溶液的颜色逐渐由无色透明转变成淡黄色, 直到最后变成亮黄色为止, 即得到 CdSe 量子点。

1.3 制备聚乳酸包裹的 CdSe 量子点

聚乳酸由 L 型乳酸经减压蒸馏法合成丙交酯, 再以丙交酯为单体, 辛酸亚锡为引发剂本体聚合而得, 聚乳酸粘均相对分子质量为(8~10)万, 取自制的聚乳酸 1.056 g 置于 250 mL 洁净烧杯中, 用 3.5 mL 四氢呋喃将其完全溶解得到无色透明溶液, 滴加一定量的 CdSe 量子点溶液, 两者混合均匀后, 溶液呈黄色, 体系在搅拌条件下慢慢滴加入甲醇, 直到出现淡黄色沉淀为止。然后, 超声分散 15 min 后, 再置于漩涡混合器震荡混合 30 min, 超滤除去多余的量子点。

1.4 CdSe 及 CdSe-聚乳酸复合体的表征

实验中, 使用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, MagNa-IR550)、紫外-可见分光光度计(SHIMADZU 3150 紫外可见分光光度计)、分子荧光光谱仪(FLS920, 英国)、X 射线粉末衍射仪(Pert-Pro MPD, 荷兰)、透射电子显微镜(Philip Techna G20 透射电子显微镜)、荧光显微镜, 对所得到的 CdSe 量子点的结构、形貌和光学性质进行研究。

2 结果与讨论

单质硒可以与亚硫酸钠缓慢反应得到透明的溶

液, 原理可以用下面的方程式来表示: $\text{Se} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 。硒代硫酸钠在碱性环境中可以释放出 Se^{2-} ($\text{Na}_2\text{SeSO}_3 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Se}^{2-} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), 而在酸性环境中硒代硫酸钠则释放出单质硒 ($\text{Na}_2\text{SeSO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Se} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)。因此, 为了避免析出单质硒, 所有的反应应该在碱性条件下进行。

巯基乙酸与 Cd^{2+} 混合后, 将会得到巯基乙酸镉白色沉淀。这种白色沉淀在碱性条件下逐渐溶解, 转变成可溶解的离子。在本实验中, 当将巯基乙酸滴加至 CdCl_2 溶液中出现的白色沉淀即巯基乙酸镉, 测得此时溶液的 pH 值大约为 3.0, 溶液呈酸性。而在碱性条件下, 这种沉淀需逐渐溶解才转变成可溶解的离子。同时, 考虑到硒代硫酸钠在酸性条件下会释放出单质硒, 因此, 为了使得到的白色沉淀溶解转变成可溶解的离子和避免硒代硫酸钠析出单质硒, 必须使反应在碱性条件下进行。在白色沉淀中慢慢滴加配制好的 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液, 直到溶液的 pH 值达到 9.0 左右为止。这时, 白色沉淀将缓慢溶解变成无色透明的溶液, 溶液呈碱性, 然后, 在透明溶液中加入硒代硫酸钠, 以保证反应在碱性条件下进行, 从而不会使硒代硫酸钠析出硒单质。

图 1 所示为 CdSe 量子点的 X 射线衍射谱。结果表明, 量子点具有闪锌矿结构。在衍射花样中每个峰的峰形都较宽, 这是量子点的尺寸很小引起的。利用谢乐公式计算出的量子点的尺寸大约为 4 nm。

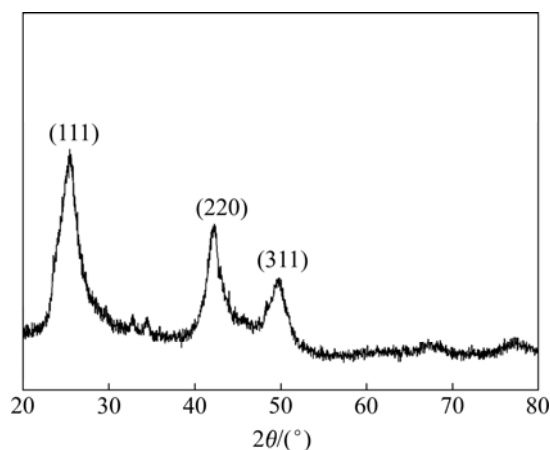


图 1 CdSe 量子点的 X 射线衍射花样

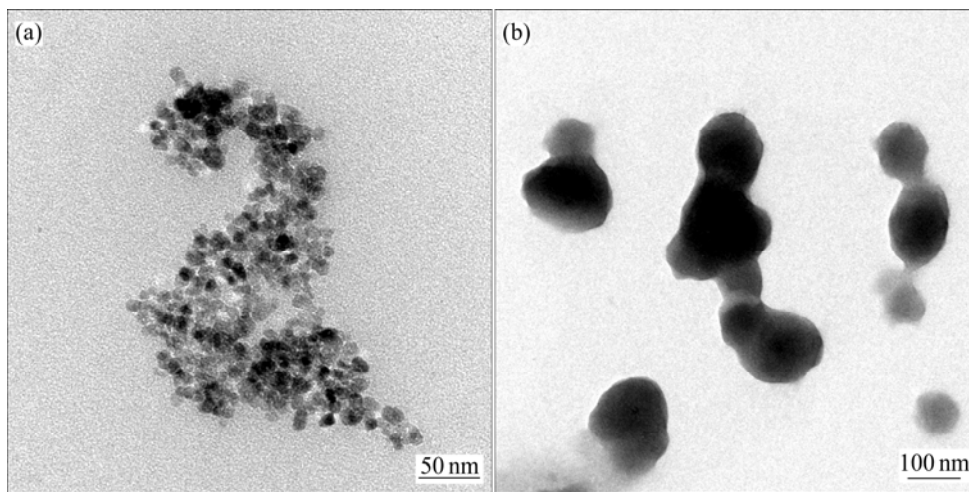
Fig.1 XRD pattern of CdSe quantum dot

图 2 所示为量子点包裹聚乳酸前后的 TEM 像。从图 2 可以看出, 在聚乳酸包裹之前 CdSe 量子点呈近似球形, 并且球状晶体的平均尺寸在 4 nm 左右(图 2(a)), 与谢乐公式计算的结果相符合。而经过聚乳酸包裹之后, 量子点的尺寸明显增加(40 nm 左右, 图

2(b)), 很显然, 这是在量子点的表面包裹了一层聚乳酸造成的。

除了 TEM 结果之外, 还使用红外光谱进一步证

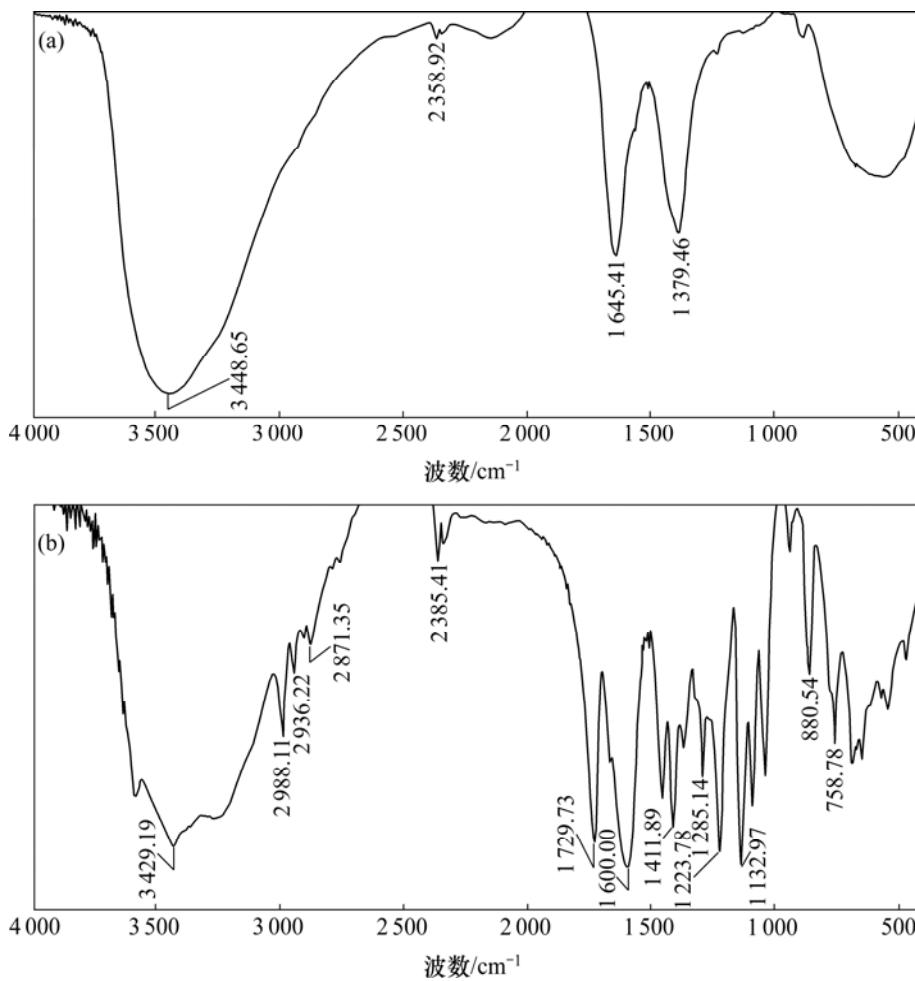
实在 CdSe 量子点上包裹了一层聚乳酸。图 3(a)所示为聚乳酸包裹之前量子点的红外光谱, 图 3(b)所示为聚乳酸包裹之后量子点的红外光谱。



(a) 包裹聚乳酸前; (b) 包裹聚乳酸后

图 2 CdSe 量子点的 TEM 像

Fig.2 TEM images of CdSe quantum dot



(a) 未包被聚乳酸的 CdSe 量子点; (b) 聚乳酸包裹的 CdSe 量子点

图 3 CdSe 量子点的红外光谱

Fig.3 IR spectrum of CdSe quantum dot

比较图 3(a)和 3(b)可看到, 其吸收峰明显不同, 聚乳酸包裹的 CdSe 量子点的红外光谱图量子点中, 在 $3\,429.19\text{ cm}^{-1}$ 处有强吸收峰, 判断其为—OH 的吸收峰; 在 $2\,988.11\text{ cm}^{-1}$ 处有强吸收峰, 判断其为—CH₃ 的对称伸缩振动吸收峰; 在 $1\,379.46\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰判断为—CH₃ 的对称变形振动; $1\,295.14\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,223.78\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰对应 C—O 的伸缩振动, $1\,132.97\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 C—O—C 伸缩振动。这些吸收峰都是聚乳酸中的基团相对应的吸收峰。这些结果充分说明了聚乳酸已经成功地包覆到 CdSe 量子点上。

图 4 所示为包裹了聚乳酸的 CdSe 量子点的紫外可见吸收光谱。量子点从 500 nm 左右就开始显现非常强的光学吸收。CdSe 体相材料的带隙能为 1.70 eV, 所以, 量子点与 CdSe 体相材料相比产生了显著的蓝移, 显示出明显的量子尺寸效应。而从 CdSe 量子点的荧光光谱图(图 5)中可观察到包裹了聚乳酸的 CdSe

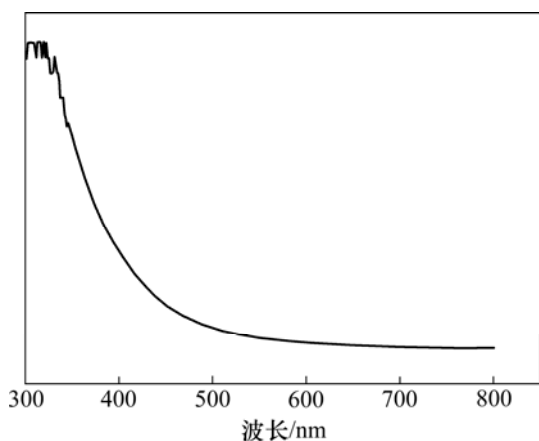


图 4 包裹聚乳酸 CdSe 量子点的紫外可见吸收光谱
Fig.4 UV spectrum of CdSe quantum dot coated with poly lactic acid

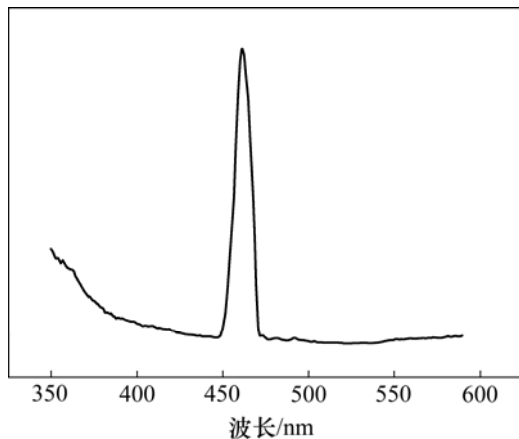


图 5 包裹聚乳酸 CdSe 量子点的荧光光谱
Fig.5 Fluorescence spectrum of CdSe quantum dot coated with poly lactic acid

量子点仍然保持了量子点非常强的荧光效应, 荧光最大发射波长为 465 nm。另外, 通过荧光显微镜观察所得到的产品的发光现象, 此产品能发射出绿色荧光(图 6)。

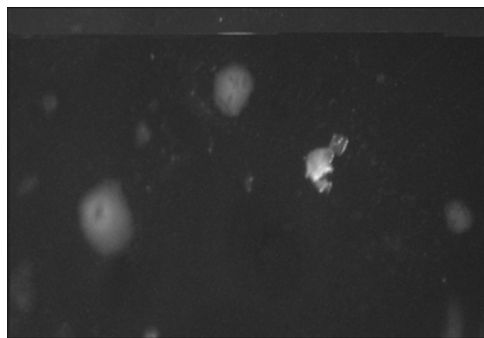


图 6 包裹聚乳酸 CdSe 量子点的荧光显微结构
Fig.6 Fluorescent microstructure of CdSe quantum dot coated with poly lactic acid

3 结 论

a. 通过水相合成的方法, 以巯基乙酸为稳定剂, 合成出球形的、粒径为 4 nm 左右的闪锌矿晶型的 CdSe 量子点, 并使用二步法合成 L 型聚乳酸, 以聚乳酸包裹量子点。

b. 被聚乳酸包裹之后, 量子点的粒径由原来的 4 nm 增加到 40 nm, 量子点聚乳酸的复合微球分散不如纯的量子点的分散均匀。

c. 包裹了聚乳酸的量子点仍然保持了非常强的荧光效应, 荧光最大发射波长为 465 nm, 在荧光显微镜下聚乳酸量子点微球发射出绿色荧光, 强度相对于纯的量子点改变不明显。

d. 预计具有良好生物相容性的聚乳酸的包裹将使量子点的毒性显著降低, 从而可在生物医学领域获得广泛应用。

参考文献:

- [1] 关柏鸥, 张桂兰, 汤国庆. 半导体纳米材料的光学性能及研究进展[J]. 光电子·激光, 1998, 9(3): 261-263.
GUAN Bo-ou, ZHANG Gui-lan, TANG Guo-qing. Optical features and research progress of semiconductor nanomaterials [J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 1998, 9(3): 261-263.
- [2] PENG Xiao-gang, Manna L, YANG Wei-dong, et al. Shape control of CdSe nanocrystals[J]. Nature, 2000, 404(6773): 59-61.
- [3] Mitchell G P, Mirkin C A, Letsinger R L. Programmed assembly

- of DNA functionalized quantum dots[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(35): 8122–8123.
- [4] 陈书堂, 徐冀川, 汪裕萍, 等. 高温热解法制备硒化镉纳米晶体[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(2): 113–116.
CHEN Shu-tang, XU Ji-chuan, WANG Yu-ping, et al. Synthesis of CdSe nanocrystals by the pyrolysis methods[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(2): 113–116.
- [5] 刘舒曼, 徐征, 徐叙璐, 等. CdSe 纳米晶的制备及性能表征[J]. *光电子·激光*, 2003(1): 48–51.
LIU Shu-man, XU Zheng, XU Xu-rong, et al. Preparation and characterization of CdSe nanocrystal[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2003(1): 48–51.
- [6] 谢颖, 徐静娟, 于俊生, 等. 水溶性 CdSe/ZnS 纳米微粒的合成及表征[J]. *无机化学学报*, 2004, 20(6): 47–51.
XIE Ying, XU Jing-juan, YU Jun-sheng, et al. Synthesis and characterization of water-soluble CdSe/ZnS core-shell nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 20(6): 47–51.
- [7] 孙宝全, 徐咏蓝, 衣光舜, 等. 半导体纳米晶体的光致发光特性及在生物材料荧光标记中的应用[J]. *分析化学*, 2002, 30(9): 1130–1136.
SUN Bao-quan, XU Yong-lan, YI Guang-shun, et al. Photoluminescence properties of semiconductor nanocrystals and their applications in biological fluorescent probes[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 30(9): 1130–1136.
- [8] 杨正义, 陈吉峰, 叶怡均, 等. 金属、半导体纳米晶体在生物检测及分析上的应用[J]. *物理双月刊*, 2001, 23(6): 667–676.
YANG Zheng-yi, CHEN Ji-feng, YE Yi-jun, et al. Application in analysis and biodetection of metal and semiconductor nanocrystal[J]. *Physics Bimonthly*, 2001, 23(6): 667–676.
- [9] Marcel B J, Mario M, Peter G, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2013–2016.
- [10] Nimal M, Dabbousi B O, Bawendi M G, et al. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals[J]. *Nature*, 1996, 383(6603): 802–804.
- [11] Franck B, Claire W, Jacky R, et al. Fluorescence-modified superparamagnetic nanoparticles: Intracellular uptake and use in cellular imaging[J]. *Langmuir*, 2006, 22(12): 5385–5391.
- [12] 王石泉, 李娟, 徐铸德, 等. 硒化镉量子点的二氧化硅包覆[J]. *胶体与聚合物*, 2007, 25(1): 23–24.
WANG Shi-quan, LI Juan, XU Zhu-de, et al. The synthesis and photoluminescences (PL) spectra of silica-coated CdSe QDs[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2007, 25(1): 23–24.
- [13] Kim J Y, Osterloh F E. ZnO-CdSe nanoparticle clusters as directional photoemitters with tunable wavelength[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10152–10153.
- [14] 徐海星, 闫玉华, 万涛, 等. 壳聚糖-L-乳酸复合不对称膜的制备与表征[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2007, 38(3): 433–438.
XU Hai-xing, YAN Yu-hua, WAN Tao, et al. Preparation and characterization of chitosan-L-lactic acid composite asymmetric membrane[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2007, 38(3): 433–438.
- [15] 范宁伟, 剪英红, 景丽洁, 等. 聚乳酸的合成及分析[J]. *合成化学*, 2003, 6(11): 530–532.
FAN Ning-wei, JIAN Ying-hong, JING Li-jie, et al. Synthesis and analysis of poly lactide[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2003, 6(11): 530–532.