

碳量子点磁性纳米复合材料的制备与表征

翁 婷 王胜男 王秀玲 董淑玲 刘勇健*

(1.苏州科技学院化学生物与材料工程学院,苏州 215009;

2.江苏省环境功能材料重点实验室,苏州 215009)

摘 要 采用一步法在高压反应釜中合成了粒径均一、荧光性能优异的碳量子点(CQDs)。再以化学共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 粒子,通过聚多巴胺(PDA)修饰制备得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 。本实验首次以 PDA 为桥梁,将 Fe_3O_4 纳米颗粒与 CQDs 连接,合成了以 CQDs 为荧光材料的多功能复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@ \text{CQDs}$ 。经过傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射、振动样品磁强计、透射电子显微镜及荧光分光光度计等对该纳米复合物表征。结果表明:CQDs 粒径约 10nm,连接后的复合纳米粒子粒径在 40nm 左右,分散性良好且兼具优异的磁响应性和荧光发光性能。该复合微球无毒且生物相容性高,可以取代半导体量子点磁性纳米复合材料并广泛应用于药物分离、可视化和靶向治疗等生命科学领域。

关键词 碳量子点, Fe_3O_4 纳米粒子,聚多巴胺,复合材料

Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of carbon quantum dots

Weng Ting Wang Shengnan Wang Xiuling Dong Shuling Liu Yongjian

(1.School of Chemistry Biology and Material Engineering,Suzhou University of Science and Technology,Suzhou 215009;2.The Key Laboratory of Environmental Functional Materials of Jiangsu Province,Suzhou 215009)

Abstract The carbon quantum dots with uniform particle size and excellent fluorescence were synthesized by one step method in the condition of high pressure reaction kettle. Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation were modified by poly dopamine(PDA), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ microspheres were obtained. Fe_3O_4 nanoparticles were connected with carbon quantum dots by poly dopamine for the first time.Multifunctional composite microspheres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@ \text{CQDs}$ were synthesized,which regarded carbon quantum dots as fluorescent materials.The nanocomposites were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR),X-ray diffraction (XRD),vibrating sample magnetometer (VSM),transmission electron microscopy (TEM) and fluorescence spectrophotometer.The results showed that the particle diameter of carbon quantum dots was about 10nm,the size of composite nanoparticles was about 40nm.More importantly,the nanoparticles had good dispersion,excellent magnetic response and fluorescence.The magnetic nanocomposite of carbon quantum dots had no toxicity and high biocompatibility,which can replace the magnetic nanocomposite of semiconductor quantum dots and be applied in the field of life science,such as medicine separation,visualization,targeted therapy and so on.

Key words carbon quantum dot, Fe_3O_4 nanoparticle,poly dopamine,composite material

碳量子点(CQDs)是一种尺寸在 10nm 以下的类球形新型碳纳米材料。自 Scrivens 组的研究人员利用电泳纯化由电弧放电法制备单壁碳纳米管时首次得到发光碳点^[1]以来,碳量子点就由于其优异的荧光效应以及可替代半导体量子点而广受青睐^[2]。

常用的半导体量子点(CdS、CdTe、ZnSe 等)由于重金属元素的引入使其具有毒性,极大地限制了其在生物医药领域的应用,而碳量子点不仅具备优异的光学及电学特性,而且其毒性低、生物相容性好、发光稳定且可在生物体内长时间作用,能够取代半导

基金项目:国家自然科学基金(51103120)

作者简介:翁婷(1991-),女,硕士,主要研究方向为材料化学及其应用。

联系人:刘勇健。

体量子点作为荧光标记手段进行活体应用^[3]。

Fe₃O₄ 磁性纳米粒子具有超顺磁性和高矫顽力,且制备简单、表面易于功能化,具有良好的生物活性^[4-5]。近年来,磁性纳米颗粒在生物检测、药物的定向输送、DNA 检测、传感器等方面应用十分广泛^[6-8]。

将磁性纳米粒子和量子点键合,形成兼具可视化和可追踪性的磁性荧光纳米复合材料。目前所制备的磁性荧光纳米粒子主要由半导体量子点和磁核 Fe₃O₄ 构成^[9]。Martin 等^[10]在 Fe₃O₄ 表面沉积聚多巴胺(PDA),制备了 Fe₃O₄@PDA 单分散磁性纳米粒子,该复合物可捕获嗜肺军团菌的抗体,实验论证了 Fe₃O₄@PDA 在生物体内有良好的选择性和稳定性。本课题组^[11]以甘氨酸和甲基丙烯酸甲酯为修饰剂和联结剂,并与 CdSe/CdS 量子点连接,得到半导体量子点磁性纳米复合物。本研究首次以 PDA 为桥梁,以碳量子点取代半导体量子点,制备出碳量子点磁性复合材料 Fe₃O₄/PDA@CQDs。该碳量子点磁性纳米复合材料有望取代半导体量子点磁性纳米复合材料应用于药物分离、可视化和靶向治疗等生命科学领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多巴胺(DA,AR)、一水柠檬酸(AR),阿拉丁试剂(上海)有限公司;氨水(24%),中国上海试剂总厂;七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O,纯度≥99.0%)、六水三氯化铁(FeCl₃·6H₂O,纯度≥99.0%)、无水乙醇(AR)、甲醇(AR),国药集团化学试剂有限公司。

磁力搅拌器(JB-3 型),上海雷磁仪器厂;电子天平(YP1201N 型),上海精密科学仪器有限公司;恒温摇床(HZQ-QB 型),苏州威尔实验用品有限公司;强力电动搅拌器(JB90-D 型),上海华琦科学仪器有限公司;高压反应釜(YZ-HRL 型),上海岩征实验仪器有限公司;超声波清洗机(KQ-3000E 型),上海绿宇精密仪器制造有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum BX II 型),美国 PerkinElmer 公司;紫外分光光度计(TU-1901 型),北京普析通用公司;X-射线衍射仪(XRD, XPert-Pro MPD 型),荷兰帕纳科公司;荧光分光光度计(LS55 型),美国 PerkinElmer 公司;透射电镜(TEM, TecnaiG220 型),美国 PEI 公司;磁强计(VSM, 7410 型),美国 Lake Shore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 碳量子点的制备

配制 0.2mol/L 一水柠檬酸水溶液,加入到 50mL 反应釜中,在 200℃ 下反应 5h,得到黄色溶液,将反应液离心分离,取淡黄色上层清液,即为碳量子点溶液^[12]。碳量子点表面富含羟基和羧基。

1.2.2 Fe₃O₄/PDA 磁性纳米颗粒的制备

(1)Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒的制备

Fe₃O₄ 纳米颗粒通过化学共沉淀法制得。按 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 摩尔比为 1:1.7,分别取 3.35g FeSO₄·7H₂O 和 5.27g FeCl₃·6H₂O 溶于 100mL 水中,将混合液均匀地倒入三口烧瓶中,通入氩气保护,70℃ 恒温搅拌,滴加浓氨水调节 pH=11,继续反应 2h。反应结束后用去离子水洗涤 3 次,60℃ 下真空干燥,研磨成粉,备用。

(2)PDA 修饰 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒的制备

称取 0.3g 多巴胺溶于 150mL 去离子水中,用 100mmol/L Tris-HCl 缓冲液调节溶液的 pH=8.5,加入适量上述粉末状 Fe₃O₄,超声 30min,70℃ 下反应 24h。分别用乙醇、去离子水洗涤,100℃ 下真空干燥^[13]。在有氧潮湿的条件下,多巴胺会自聚生成 PDA,包覆在 Fe₃O₄ 表面,同时 PDA 包含的邻苯二酚和氨基基团具有很高的活性,可以和碳量子点表面的羧基发生接枝反应,从而可以作为磁性材料和荧光材料的联结剂^[14-16]。

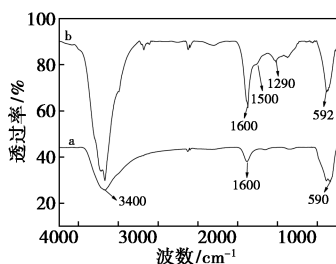
1.2.3 Fe₃O₄/PDA@CQDs 纳米复合材料的制备

称取少量的 Fe₃O₄/PDA 纳米颗粒,溶于甲醇溶液中,超声 10min,均匀分散后加入适量碳量子点溶液,置于恒温摇床中,反应 24h。在外部磁场的帮助下分离提纯,并用去离子水洗涤 3 次,即得到磁性荧光纳米复合材料 Fe₃O₄/PDA@CQDs。

2 结果与讨论

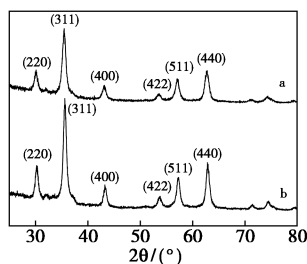
2.1 FT-IR 分析

图 1 是 PDA 修饰 Fe₃O₄ 前后的 FT-IR 谱图。由图 1 曲线(a)可知,590cm⁻¹处为 Fe₃O₄ 中 Fe—O 键的吸收峰,3400 和 1600cm⁻¹处分别为羟基的伸缩和弯曲振动吸收峰,说明磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒已成功制得。由图 1 曲线(b)可知,592cm⁻¹处为 Fe—O 键的吸收峰;1290、1500 和 1600cm⁻¹处是 PDA 聚合物中苯环的吸收峰,其中 1600cm⁻¹处与 Fe₃O₄ 在 1600cm⁻¹处的羟基弯曲振动吸收峰重叠;在 3400cm⁻¹处的宽峰表明有羟基和氨基大量重叠。因此,PDA 成功包覆在 Fe₃O₄ 表面上。

图 1 Fe_3O_4 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ (b) 的 FT-IR 谱图

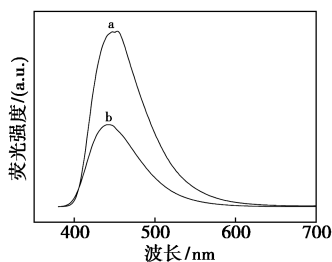
2.2 XRD 分析

将制备好的纯 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 磁性微球真空干燥, 进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。由图 2 曲线 (a) 可知, 峰的位置、强度结果与粉末衍射 PDF 卡 (JCP DS No. 82-1533) 上的标准 Fe_3O_4 相的数据基本吻合。表明由化学共沉淀法制备所得的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒为反立方尖晶石型, 且具有单一相的立方晶系结构。从图 2 曲线 (b) 可以看出, 6 个特征衍射峰的位置没有发生改变, 说明合成的磁性纳米颗粒仍然是反立方尖晶石型。峰的强度有所增强, 表明 PDA 已成功修饰了 Fe_3O_4 纳米颗粒。

图 2 Fe_3O_4 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ (b) 的 XRD 谱图

2.3 荧光分光光度计分析

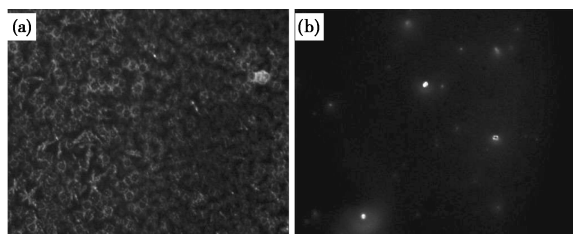
图 3 为试样的荧光发射光谱图。由图可知, 复合物出现荧光性能, 说明碳量子点成功连接 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 。当激发波长为 360nm 时, 碳量子点的最大发射峰出现在 453nm, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 的最大发射峰出现在 442nm, 可见发射峰发生了 11nm 的蓝移。这是由于碳量子点与多巴胺修饰后的磁性纳米颗粒相互作用, 其表面微环境发生改变, Stokes 位

图 3 碳量子点 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子 (b) 的荧光发射光谱图

移减小, 所以谱图发生蓝移。并且碳量子点受 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 的猝灭作用, 荧光强度明显下降。

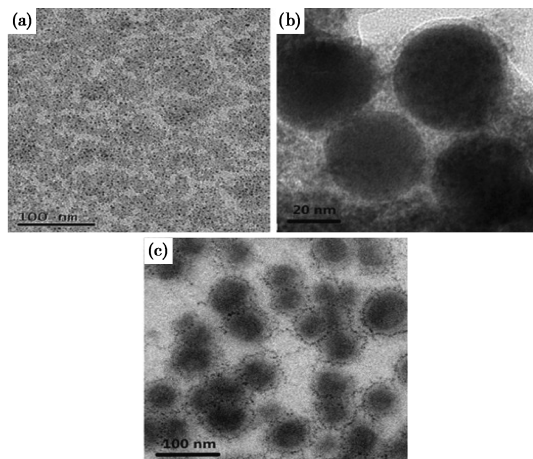
2.4 荧光显微镜分析

图 4 为试样的荧光显微镜图。由图可知, 纯的碳量子点和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子的发光性能及分散性良好。

图 4 碳量子点 (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子 (b) 的荧光显微镜图

2.5 TEM 分析

将合成的碳量子点、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子溶于去离子水中, 超声分散后进行 TEM 分析, 结果如图 5 所示。由图可知, 碳量子点颗粒分散性良好, 粒径在 10nm 左右; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 的形貌接近球形, 粒径在 30nm 左右; 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子中, 碳量子点已连入 Fe_3O_4 表面, 且 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子的平均粒径在 40nm 左右。

图 5 碳量子点 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ (b) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子 (c) 的 TEM 图

2.6 磁性能分析

用 VSM 测量了 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 的磁性能, 结果如图 6 所示。在室温条件下 ($T=300\text{K}$), Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 的饱和磁化强度分别为 55.8、33.9 和 26.9 emu/g。由图可知, 3 种材料均表现出超顺磁性; 磁滞回线均经过原点, 无磁滞现象, 剩磁和矫顽

力均为零。但是磁性能逐渐减弱: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ 是由于 Fe_3O_4 表面的修饰剂多巴胺的影响, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 是由于多巴胺及结合的碳量子点相对数量增加,其形成的磁屏蔽作用增大,阻碍了磁强计对样品的检测。这也从侧面说明了碳量子点与 Fe_3O_4 连接成功。

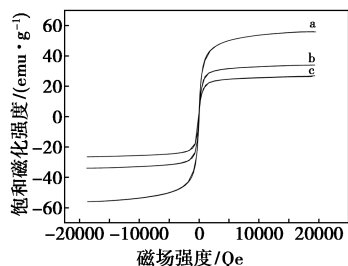


图6 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$ (b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}@\text{CQDs}$ 纳米粒子(c)的磁滞回归线图

3 结论

采用一步法,以一水柠檬酸为原料合成粒径均一、荧光性能优异的碳量子点。以化学共沉淀法合成了磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 ,并以 PDA 修饰,PDA 包覆 Fe_3O_4 并引入氨基,不仅增强了 Fe_3O_4 纳米粒子的分散性及生物相容性,且首次作为联结剂使 Fe_3O_4 纳米粒子与碳量子点连接,制得一种无毒性的碳量子点磁性纳米材料。通过 TEM、VSM、荧光分光光度计及荧光显微镜等手段对所合成的磁性荧光纳米微粒进行结构和性能的表征。结果表明,合成的磁性荧光纳米微粒粒径均匀且分散性好,荧光性能优异,磁感应性良好,其饱和磁化强度为 26.9emu/g。这种新型双功能磁性荧光纳米材料有望取代半导体量子点磁性纳米材料在生物学、材料学和医学等方面得到广泛应用。

参考文献

- [1] Yu X J, Liu J J, Yu Y C, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/ TiO_2 nanosheet composites[J]. Carbon, 2014, 68(3): 718-724.
- [2] Zhao H X, Liu L Q, Liu Z D, et al. Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off-on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots[J]. Chemical Communications, 2011, 47(9): 2604-2606.
- [3] 颜范勇,邹宇,王蒙,等.荧光碳点的制备与应用[J].化学进展, 2014, 2(1): 61-74.
- [4] Chen Y X, He L H, Shang P J, et al. Micro-sized and nano-sized Fe_3O_4 particles as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2011, 27(1): 41-45.
- [5] Zhang J, Yao Y, Huang T, et al. Uniform hollow Fe_3O_4 spheres prepared by template-free solothermal method as anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 78(9): 502-507.
- [6] Li Wenzhang, Li Jie, Tan Zeming. Synthesis and characterization of APTIS- Fe_3O_4 nanoparticles for transfection as gene carriers[J]. Chem J Chinese Universities, 2009, 30(12): 2331-2336.
- [7] Corr S A, Byrne S J, Tekoriute R, et al. Linear assemblies of magnetic nanoparticles as MRI contrast agents[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(13): 4214-4215.
- [8] Yang Y, Liang Q, Li J, et al. $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ multi-walled nanotubes with tunable magnetic properties and their application as anode materials for lithium batteries[J]. Nano Research, 2011, 4(9): 882-890.
- [9] 顾银君,王秀玲,赵勤,等.荧光磁性双功能树状分子微球的制备与表征[J].高等学校化学学报, 2012, 33(5): 885-891.
- [10] Martin M, Salazar P, Jimenez C, et al. Rapid legionella pneumophila determination based on a disposable core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@poly(dopamine)$ magnetic nanoparticle immunoplatfrom[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 887: 51-58.
- [11] 甫亚锋,王秀玲,刘勇健,等.新型磁性荧光双功能纳米复合物的制备与表征[J].现代化工, 2016, 36(7): 109-113.
- [12] 田瑞雪,武玲玲,赵清,等.碳量子点的氨基化及其对发光性能的影响[J].化工新型材料, 2014, 42(1): 90-92.
- [13] 李晓燕,宋娟,张升晓,等.聚多巴胺包覆的 Fe_3O_4 去除水体中的染料[J].环境工程学报, 2015, 9(12): 5807-5812.
- [14] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [15] Postma A, Yan Y, Wang Y J, et al. Selfpolymerization of dopamine as a versatile and robust technique to prepare polymer capsules[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(14): 3042-3044.
- [16] Liu S, Fu J, Wang M, et al. Magnetically separable and recyclable Fe_3O_4 -polydopamine hybrid hollow microsphere for highly efficient peroxidase mimetic catalysts[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 459: 69-77.

收稿日期: 2016-10-18