

层层自组装法制备碳包覆的 Fe_3O_4 碳量子点 磁性荧光双功能材料

王胜男¹ 庄 虹² 刘勇健^{1,2*}

(1.苏州科技大学化学生物与材料工程学院,苏州 215009;2.硅湖职业技术学院,苏州 215009)

摘 要 通过化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,在其表面包覆碳层,形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性微球,采用层层自组装法将聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)修饰到微球表面。将该微球与表面富含羧基的碳量子点(CQDs)连接,得到碳包覆的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQDs}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{CQDs}$) 磁性荧光双功能复合微球。通过 X 射线衍射(XRD)、振动样品磁强计(VSM)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光分光光度计和荧光显微镜等表征手段对该复合微球进行结构表征以及性能测试。结果表明:复合微球粒径约为 50nm,饱和磁强度为 23.39emu/g,这种性能优异的磁性荧光双功能复合微球有望在生命科学领域得到广泛应用。

关键词 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,层层自组装法,碳量子点,双功能复合微球

Preparation of bifunctional magnetic fluorescent composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{CQDs}$ by layer-by-layer self-assembly method

Wang Shengnan¹ Zhuang Hong² Liu Yongjian^{1,2}

(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 Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were prepared by chemical coprecipitation method, which were coated by carbon, and $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ magnetic microspheres were obtained. Then the microspheres were modified with polydiallyldimethyl (PDDA) by layer-by-layer self-assembly technique. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C} @ \text{CQDs}$ magnetic fluorescent bifunctional composite microspheres were successfully prepared by connecting the microspheres with the carboxyl-rich carbon spots. The composite microspheres were characterized by X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), scanning electron microscope (SEM), fluorescence spectrophotometer, fluorescence microscope and so on. The results showed that the size of microspheres was about 50nm, the saturation magnetic intensity was 23.39emu/g. It was expected that the microspheres will be widely used in life sciences application.

Key words Fe_3O_4 magnetic nanoparticle, layer-by-layer self-assembly method, carbon quantum dot, bifunctional composite microsphere

Fe_3O_4 纳米粒子由于具有超顺磁性和饱和磁强度高、优异的磁学性能^[1],相对稳定的化学性质以及良好的生物相容性,在药物传递^[2]、磁共振成像^[3]、DNA 与细胞分离^[4]、生物传感器^[5-6]、水中污染物的去除^[7]等方面的应用十分广泛。

碳量子点,通常定义为尺寸在 10nm^[8] 以下的新型碳材料,是继碳纳米管、纳米金刚石和石墨烯之后,最受关注的碳纳米材料之一。作为一种新型的

荧光材料,碳量子点(CQDs)具备更宽而连续的激发光谱、优异的荧光性能及良好的生物相容性和低毒性^[9],大大突破了传统金属量子点材料在生物领域的应用限制,并且可以通过化学修饰的手段实现功能化,在生物成像^[10]、荧光标记^[11]和分析检测^[12]等领域有着良好的应用前景。随着纳米材料的广泛应用,兼有磁性能和荧光性能的磁性荧光双功能复合材料越来越受到学者们的广泛关注。因 Fe_3O_4 粒

基金项目:国家自然科学基金(51103120)

作者简介:王胜男(1993-),女,硕士,主要研究方向为材料化学及其应用。

联系人:刘勇健。

子比表面积大,在没有稳定剂的作用下具有疏水性表面,使粒子容易发生团聚,本研究通过一步水热法^[13]在 Fe_3O_4 粒子表面包覆一层碳层,相比以往研究的热点集中在聚合物和 SiO_2 包覆层上,碳层具有化学稳定性好、生物相容,易于表面改性等优点^[14],是一种多功能的包覆材料,从而可以在很小的空间禁锢磁性颗粒,避免了外界环境对它们的影响^[15],并且大大减弱了 Fe_3O_4 粒子对 CQDs 的猝灭作用。Wang 等^[16]制备了碳包覆的磁性微球,把微球与 CdTe 量子点连接,形成核壳结构的磁性荧光纳米微球,并且把这种双功能材料作为 Cu^{2+} 检测的荧光探针。本研究首次通过层层自组装法将碳包覆的磁性微球和 CQDs 连接,制备出具有优异磁性能和荧光性能的磁性荧光复合微球。层层自组装法相比于一般的官能团偶联法具有很大的优势,比如具有温和的制备条件,能够控制及调整微球的尺寸、厚度等,从而能够有效降低磁性粒子对量子点荧光的猝灭。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 99.0\%$)、六水三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 99.0\%$)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)、氨丁三醇(AR), Aldrich 公司;一水柠檬酸(AR)、葡萄糖(AR)、氨水(24%)、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(YP1201N 型),上海精密科学仪器有限公司;磁力搅拌器(JB-3 型),上海雷磁仪器厂;超声波清洗仪(KQ-3000E 型),上海绿宇精密仪器制造有限公司;高压反应釜(YZ-HRL 型),上海岩征实验仪器有限公司;荧光分光光度计(LS55 型),美国 Perkin Elmer 公司;振动样品磁力计(VSM, 7410 型),美国 Lake Shore 公司;扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200 型),荷兰 FEI 公司;荧光分光光度计(LS55 型),美国 Perkin Elmer 公司;恒温摇床(HZQ-QB 型),苏州威尔实验用品有限公司;荧光显微镜(OLYMPUS DP73 型),日本奥林巴斯公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert-Pro MPD 型),荷兰帕纳科公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的制备

采用化学共沉淀法^[17]制备 Fe_3O_4 纳米粒子。分别配制浓度为 0.5mol/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,按 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 摩尔比为 $1:1.75$,将上

述两种盐溶液混合均匀后倒入三口烧瓶中,搅拌下通入氩气。 70°C 下反应一段时间后滴加氨水,调节 $\text{pH}=11$,待黑色胶状物质生成后继续反应 30min ,冷却后用无水乙醇和去离子水交替洗涤至中性,放入烘箱烘干备用。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性纳米颗粒的制备

取上述制备好的 Fe_3O_4 纳米粒子在 0.1mol/L HNO_3 中超声 10min ,在蒸馏水洗涤至中性后分散在 0.5mol/L 葡萄糖溶液中继续超声 10min ,再将溶液转移至 50mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 180°C 下反应 6h 。所得到的纳米粒子用乙醇洗涤后干燥,即可得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性纳米粒子。

1.2.3 CQDs 的制备

采用一步水热法^[18]合成 CQDs 。称取 2.1g 柠檬酸放入烧杯中,倒入 50mL 去离子水,置于超声波仪器中,边超声边搅拌溶解柠檬酸。然后把溶液加入到反应釜中,加热到 200°C ,在此温度下保温 5h ,冷却至室温后离心,取上清液,经截留量为 1000 的透析袋透析 24h (每 3h 换 1 次水),除去未反应的柠檬酸和其他杂质,得到纯 CQDs 溶液。

1.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{CQDs}$ 磁性荧光双功能复合微球的制备

将一定浓度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 溶液分散到 20mL 0.2% (质量分数)PDDA 溶液中,混合超声后在磁力搅拌器下搅拌 30min ,在 8000r/min 下离心,用氨丁三醇溶液洗涤,重新分散在 PDDA 溶液中。上述步骤重复 3 次后将包覆多层聚电解质的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 溶液分散到 CQDs 溶液中,在摇床上反应过夜,用磁铁分离,洗涤多次后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{CQDs}$ 磁性荧光双功能复合微球。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

取干燥后的纯 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性微球,分别进行 XRD 分析,结果见图 1。由图 1 曲线(a)可知,在 $2\theta=30.21^\circ$ 、 35.69° 、 43.28° 、 53.79° 、 57.36° 和 62.84° 处出现了明显的特征峰,分别对应反尖晶石型立方相 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面,峰的强度和位置与粉末衍射 PDF 卡(JCP DS No. 82-1533)上的标准数据基本吻合。表明合成的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒为反立方尖晶石型,且图中的衍射峰较为尖锐,没有其他杂质峰存在,说明合成的磁性纳米粒子结晶度很好。从图 1 曲线(b)可知,6 个特征峰的位置和宽度基本上没

有发生改变,说明包覆的碳层并不影响 Fe₃O₄ 的晶体结构,除了 Fe₃O₄ 特征峰以外没有其他的特征峰,可以看出包覆的碳是无定形碳,并且因为包覆碳层的影响,Fe₃O₄@C 的 XRD 衍射峰的强度变弱。

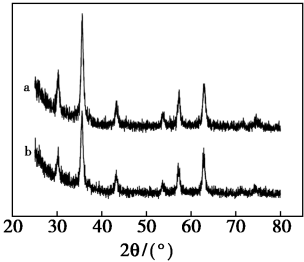


图 1 Fe₃O₄ (a)和 Fe₃O₄@C(b)的 XRD 谱图

2.2 荧光光谱分析

CQDs 和 Fe₃O₄@C@CQDs 的荧光发射光谱图见图 2。由图可知,当激发波长为 360nm 时,CQDs 的最大发射峰出现在 450nm,与 Fe₃O₄@C 连接后,最大发射峰出现在 441nm,可见发射峰发生了 9nm 的蓝移。这是由于 CQDs 与 Fe₃O₄@C 的偶极与偶极的相互作用减小,使其斯托克位移减小^[19],所以谱图发生了蓝移。由图还可看出,连接后的磁性荧光复合微球 Fe₃O₄@C@CQDs 仍然具有优良的荧光强度。

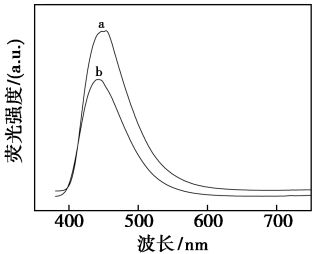


图 2 CQDs (a)和 Fe₃O₄@C@CQDs (b)的
荧光发射光谱图

2.3 磁性能分析

Fe₃O₄、Fe₃O₄@C 和 Fe₃O₄@C@CQDs 的 VSM 曲线见图 3。由图可知,三者的磁滞回线均经过原点,无磁滞现象,剩磁和矫顽力均为零,表现出

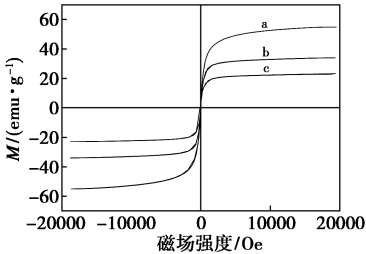


图 3 Fe₃O₄ (a)、Fe₃O₄@C(b)和 Fe₃O₄@C@CQDs (c)的
VSM 曲线图(室温)

超顺磁性。它们的饱和磁化强度分别为 54.78、34.05 和 23.39emu/g,因为碳层的影响,Fe₃O₄@C 和 Fe₃O₄@C@CQDs 的饱和磁化强度有所降低,但是仍然具有较好的磁响应性。

磁铁吸附 Fe₃O₄@C@CQDs 溶液的日光照图见图 4。由图可知,把 Fe₃O₄@C@CQDs 分散在水中,呈黑色均匀的悬浮液,当在溶液一侧放置磁铁时,Fe₃O₄@C@CQDs 用时 15s 便被磁铁吸附到一边,展现出优异的磁性能。

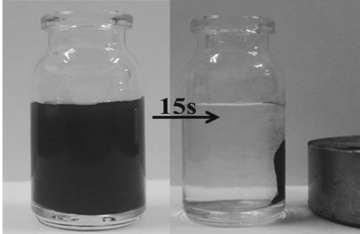


图 4 磁铁吸附 Fe₃O₄@C@CQDs 溶液的日光照图

2.4 荧光显微镜分析

图 5 为 CQDs 和 Fe₃O₄@C@CQDs 的荧光显微镜图。由图可见,纯 CQDs 具有极强的荧光信号,复合后的 Fe₃O₄@C@CQDs 也显示出良好的分散性和优异的荧光性能。

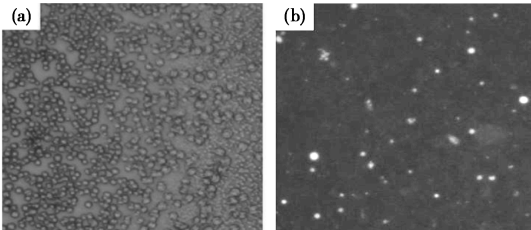


图 5 CQDs (a)和 Fe₃O₄@C@CQDs (b)的荧光显微镜图

2.5 SEM 分析

Fe₃O₄@C 和 Fe₃O₄@C@CQDs 在不同放大倍

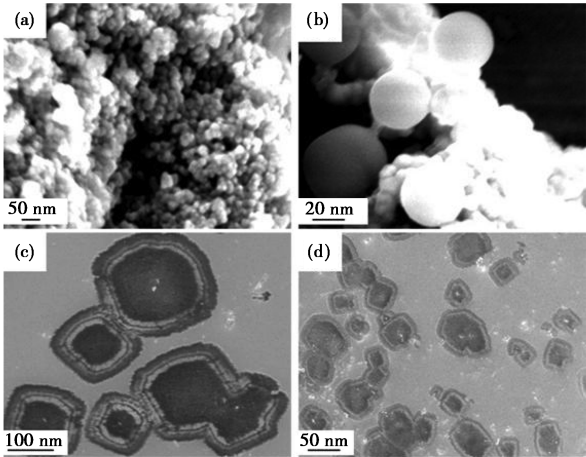


图 6 Fe₃O₄@C(a—b)和 Fe₃O₄@C@CQDs(c—d)的
SEM 图

[(a)×50000;(b)×80000;(c)×120000;(d)×50000]

率下的 SEM 图见图 6。由图 6(a)—图 6(b)可知,碳包覆的 Fe_3O_4 均呈大小均一的球状,平均粒径在 40nm 左右。由图 6(c)—图 6(d)可知,连接后的磁性荧光双功能微球具有良好的分散性,呈核壳结构,且平均粒径在 50nm 左右。

3 结论

通过化学共沉淀法制备出 Fe_3O_4 纳米粒子,并进一步对其表面进行改性,制备出碳包覆的磁性微球,采用层层自组合法以 PDDA 对 Fe_3O_4 @C 表面进行修饰,使微球表面带上大量的正电荷,与表面富含负电荷的碳量子点通过静电作用制备出核壳型磁性荧光双功能复合微球 Fe_3O_4 @C@CQDs。通过 XRD、荧光分光光度计、VSM、荧光显微镜和 SEM 等一系列的表征,证明了该微球粒径在 50nm 左右,在室温条件下,饱和磁强度为 23.39emu/g。这种性能优异的复合材料有望在细胞分离、荧光标记和免疫分析等众多生命科学领域得到广泛应用。

参考文献

- [1] He H, Gao C. Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional graphene nanosheets coated with high-density Fe_3O_4 nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(11): 3201-3210.
- [2] Li X, Huang X, Liu D, et al. Synthesis of 3D hierarchical Fe_3O_4 /graphene composites with high lithium storage capacity and for controlled drug delivery[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(44): 21567-21573.
- [3] Hu C, Xia T, Gong Y, et al. Emulsifier-free emulsion polymerized poly(MMA-HEMA-Eu(AA)3Phen)/ Fe_3O_4 magnetic fluorescent bifunctional nanospheres for magnetic resonance and optical imaging[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(2): 135-146.
- [4] Xia D L, Chen Y P, Chen C, et al. Comparative study of bio-safety, DNA, and chromosome damage of different-materials-modified Fe_3O_4 in rats[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2015, 177(5): 1069-1082.
- [5] Gu W, Deng X, Gu X, et al. Stabilized, superparamagnetic functionalized graphene/ Fe_3O_4 @Au nanocomposites for a magnetically-controlled solid-state electrochemiluminescence biosensing application[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(3): 1876-1881.
- [6] Ghaemi M, Absalan G. Study on the adsorption of DNA on Fe_3O_4 nanoparticles and on ionic liquid-modified Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Microchimica Acta, 2014, 181(1): 45-53.
- [7] Yang H, Hao L, Du C, et al. A systematic examination of the morphology of hydroxyapatite in the presence of citrate[J]. Rsc Advances, 2013, 3(45): 23184-23189.
- [8] Lim S Y, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1): 362-381.
- [9] Gosso S, Gavello D, Giachello C N, et al. The effect of CdSe-ZnS quantum dots on calcium currents and catecholamine secretion in mouse chromaffin cells[J]. Biomaterials, 2011, 32(34): 9040-9050.
- [10] Ahmed E, Morton S W, Hammond P T, et al. Fluorescent multiblock π -conjugated polymer nanoparticles for in vivo tumor targeting[J]. Advanced Materials, 2013, 25(32): 4504-4510.
- [11] Lecroy G E, Sonkar S K, Yang F, et al. Toward structurally defined carbon dots as ultracompact fluorescent probes[J]. Acs Nano, 2014, 8(5): 4522-4529.
- [12] Ding C, Zhu A, Tian Y. Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and in vivo bioimaging[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 47(1): 20-30.
- [13] Qi D, Zhang H, Tang J, et al. Facile Synthesis of mercaptophenylboronic acid-functionalized core shell structure Fe_3O_4 @C@Au magnetic microspheres for selective enrichment of glycopeptides and glycoproteins[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(20): 9221-9226.
- [14] Demir C R, Titirici M M, Antonietti M, et al. Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: synthesis and lithium storage performance[J]. Chemical Communications, 2008, 32(32): 3759-3761.
- [15] Dantas T L P, Mendonça V P, José H J, et al. Treatment of textile wastewater by heterogeneous fenton process using a new composite Fe_2O_3 /carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 118(1-2): 77-82.
- [16] Wang H, Sun L, Li Y, et al. Layer-by-layer assembled Fe_3O_4 @C@CdTe core/shell microspheres as separable luminescent probe for sensitive sensing of Cu^{2+} ions[J]. Langmuir, 2011, 27(18): 11609-11615.
- [17] 顾银君, 王秀玲, 陈恭, 等. 氨基硅烷化磁性纳米粒子的制备与表征[J]. 苏州科技学院学报(自然科学版), 2012, 29(1): 42-46.
- [18] Li F, Liu C, Yang J, et al. Mg/N double doping strategy to fabricate extremely high luminescent carbon dots for bioimaging[J]. Rsc Advances, 2014, 4(7): 3201-3205.
- [19] Hodlur R M, Rabinal M K. A new selenium precursor for the aqueous synthesis of luminescent CdSe quantum dots[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244(1): 82-88.