

磁性荧光双功能纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的制备与表征

董淑玲¹ 翁 婷¹ 王秀玲¹ 王红霞¹ 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 以化学共沉淀法制备出 Fe_3O_4 磁性纳米粒子,通过壳聚糖(CS)修饰制备得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性微球,再将 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性微球与表面富含羧基的碳量子点(CQDs)连接,合成了以碳量子点为荧光材料的磁性荧光双功能纳米微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 。经过红外光谱仪(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)、荧光分光光度计、振动样品磁强计(VSM)、荧光显微镜及透射电子显微镜(TEM)对该纳米材料表征。结果表明:双功能纳米微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 饱和磁化强度达到 13.66emu/g,分散性良好,粒径约为 45nm,具有良好的荧光性能及磁响应性,有望取代以半导体量子点作为荧光材料的磁性复合材料,在生物医学等方面得到广泛应用。

关键词 碳量子点, Fe_3O_4 磁性纳米粒子,壳聚糖,双功能纳米微球

Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ bifunctional magnetic fluorescent composite

Dong Shuling¹ Weng Ting¹ Wang Xiuling¹ Wang Hongxia¹ Liu Yongjian^{1,2}

(1.School of Chemistry Biology and Material Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009; 2.Silicon Lake College, Suzhou 215009)

Abstract Magnetic nanoparticles Fe_3O_4 were prepared by hydrothermal coprecipitation, which were modified by chitosan (CS) and then formed magnetic microspheres of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$. At last, the carboxyl-rich carbon quantum dots as fluorescent materials were connected to as-prepared nanoparticles, and then $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ bifunctional magnetic/ luminescent nanocomposites were obtained successfully. By fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectrophotometer, vibrating sample magnetometer (VSM), fluorescence microscope and transmission electron microscopy (TEM) for the characterization of nano materials, the results showed that the saturation magnetic intensity of nanocomposites was 13.66emu/g, with good dispersibility and particle diameter of 45nm. This kind of nanocomposites had good fluorescence properties and magnetic response, and was expected to replace the magnetic nanocomposite of semiconductor quantum dots, which can be widely used in biomedicine and so on.

Key words carbon quantum dots, Fe_3O_4 magnetic nanoparticle, chitosan, bifunctional nanocomposite

磁性荧光双功能纳米材料是由量子点和超顺磁性纳米颗粒结合形成的荧光磁性复合颗粒,既具有磁流体 Fe_3O_4 的磁性也具有量子点的荧光性。这种复合材料集选择、标记、分离和检测等功能于一体,可应用于生物医学领域,并已在免疫检测、靶向治疗和细胞分离等领域,取得了一定的成果^[1-2]。

壳聚糖(CS)是一种天然的多糖衍生物,环保无毒,对细胞无毒副作用,并含有丰富的氨基和羟基使其易于进一步进行化学修饰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性纳米

粒子既具有 CS 的生物亲和性和生物可降解性,还具备了 Fe_3O_4 的超顺磁性、吸附性、靶向性等性能,在水净化与处理^[3]、酶固定领域^[4]、蛋白质的分离提纯^[5]等方面展现出良好的使用效果。

目前所制备的磁性荧光双功能纳米微球主要由 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和半导体量子点构成,本课题组在此方面也做了大量研究^[6-9]。但半导体量子点(CdS、CdTe、ZnSe 等)有一定的毒性,使其在生物医药领域的应用受到了局限。近年来,本课题组着重

基金项目:江苏省高校自然科学基金(13KJB150035);苏州市科技发展计划(应用基础计划—农业)项目(SYN201415)

作者简介:董淑玲(1981-),女,硕士,主要研究方向为材料化学及其应用,分析化学。

于寻找无毒且性能优异的荧光材料,碳量子点(CQDs)因其生物相容性好、发光稳定,能够取代半导体量子点作为荧光标记手段进行活体应用^[10],引起广泛关注。本课题组也开始研究 CQDs 作为荧光材料的磁性荧光复合材料^[11]。本研究首次尝试 CS 包覆的 Fe_3O_4 磁性微球与 CQDs 连接,制备出磁性荧光双功能纳米微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$,并对其进行结构测定与性能表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、盐酸(AR)、氢氧化钠(AR)、无水乙醇(AR)、甲醇(AR),国药集团化学试剂有限公司;壳聚糖(CS, AR)、一水柠檬酸(AR),阿拉丁试剂(上海)有限公司。

磁力搅拌器(DF-101D 型)、超声波清洗仪(KQ5200B 型),巩义市予华仪器有限公司;电子天平(YP802N 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;高压反应釜(YZ-HRL 型),上海岩征实验仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum BX II 型),美国 PerkinElmer 公司;紫外-可见分光光度计(T9CS 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 Perkin Elmer 公司;荧光显微镜(OLYMPUS DP73 型),日本奥林巴斯公司;透射电镜(TEM, Tecnai G² F20 S-Twin 型),美国 PEI 公司;振动样品磁力计(VSM, 7410 型),美国 Lake Shore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的制备

Fe_3O_4 磁性纳米粒子采用共沉淀法制备得到^[6],将适量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中,按摩尔比 1:1.75 加入三口烧瓶中,氮气保护下,70℃ 恒温搅拌,反应一定时间后,氨水调节 pH=10,继续反应 2h,洗涤并烘干备用。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性纳米粒子的合成

参考相关文献^[12],将 CS 溶解在 0.05mol/L HCl 溶液中,配制成 0.2%(wt,质量分数,下同)的溶液。60℃ 恒温搅拌,同时滴加 NaOH 调节溶液的 pH。取一定量干燥后的磁性纳米 Fe_3O_4 加入到 CS 溶液中,超声一定时间后,用永久磁铁分离,无水乙醇和蒸馏水洗涤数次,真空中干燥 24h,得到

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性纳米粒子。

1.2.3 CQDs 的制备^[13]

将 50mL 0.2mol/L 柠檬酸水溶液,加入到反应釜中,在 200℃ 下反应 5h,得到黄色溶液,反应液冷却后,离心分离,取淡黄色上层清液,经透析袋(截留量为 1000)透析 24h,除去杂质,得到 CQDs 溶液。

1.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 纳米粒子的制备

取一定量上述制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 纳米粒子,溶于甲醇溶液中,超声分散 10min,加入适量 CQDs 溶液,滴加 Tris-HCl 缓冲液,调节体系的 pH=6—7。将混合溶液置于恒温摇床中,40℃ 下反应 24h。磁铁分离,去离子水洗涤多次,即得到磁性荧光双功能纳米微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 表面有游离的 $-\text{NH}_2$,可以共价键和 CQDs 制备出磁性荧光纳米复合粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 FT-IR 谱图见图 1。由图 1 曲线(a)可知,588 cm^{-1} 处为 Fe—O 键吸收峰,1600 和 3400 cm^{-1} 处为羟基伸缩和弯曲振动吸收峰,说明 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒成功制得。由图 1 曲线(b)可知,590 cm^{-1} 处为 Fe—O 键吸收峰,1104 cm^{-1} 处为 CS 中 C—O—C 的伸缩振动峰;1614 cm^{-1} 处宽吸收峰为 CS 中 N—H 振动峰和 Fe_3O_4 中—OH 弯曲振动吸收峰相重叠引起的;2910 和 2960 cm^{-1} 处为 CS 中—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动峰;3430 cm^{-1} 处为 CS 中—OH 和—NH 的伸缩振动峰,并与 Fe_3O_4 中 3400 cm^{-1} 处—OH 伸缩振动吸收峰重叠。因此,CS 成功包覆在 Fe_3O_4 表面上。

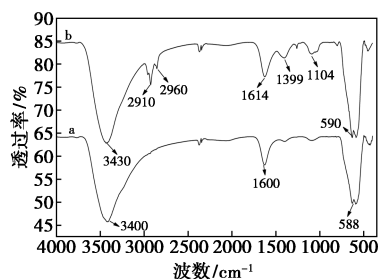


图 1 Fe_3O_4 (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ (b)的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 XRD 谱图见图 2。由图 2 曲线(a)可知,在 $2\theta = 30.30^\circ$ 、 35.51° 、 43.20° 、 53.68° 、 57.41° 和 62.12° 处出现明显的特征峰,峰的

位置、强度结果与粉末衍射 PDF 卡(JCPDS No. 82-1533)上标准 Fe_3O_4 相的数据基本吻合。表明制备所得 Fe_3O_4 磁性纳米粒子为反立方尖晶石型,且具有单一相的立方晶系结构。

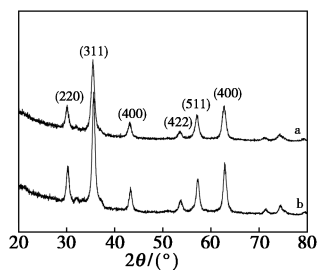


图2 Fe_3O_4 (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ (b)的 XRD 谱图

由图2曲线(b)可以看出,6个特征衍射峰的位置、宽度和峰形基本未变,说明合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性纳米粒子仍然是反立方尖晶石型,并没有改变磁性 Fe_3O_4 的晶型,且结晶较好。其衍射峰的强度增大,说明晶粒尺寸变大,进一步说明了磁性纳米粒子已被 CS 修饰。

2.3 荧光光谱分析

图3为 CQDs 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的荧光发射光谱图(采用荧光分光光度计)。由图可知,两者的发射光谱均对称分布,纯 CQDs 量子点的半峰相较于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的宽,但总体而言均较狭窄。当激发波长为 360nm 时,CQDs 最大发射峰位于 446nm 处,与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性纳米粒子连接之后,最大发射峰发生了 5nm 的蓝移,位于 441nm。这是由于 CQDs 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 磁性纳米粒子连接后,其表面结构与水溶液中的纯 CQDs 有较大改变,表面缺陷被填补^[14],所以谱图发生蓝移。

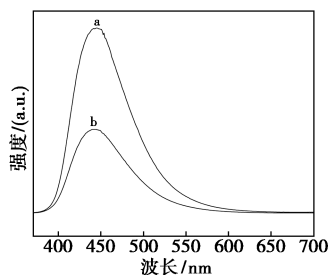


图3 CQDs(a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ (b)的
荧光发射光谱图

用积分球计算 CQDs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的荧光量子产率,分别为 45.01% 和 10.37%。

2.4 VSM 分析

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的 VSM 曲线见图4。由图可知,磁滞回线均经过原点,无磁滞现象,剩磁和矫顽力均为零,表现出超顺

磁性。在室温下, Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度为 55.84emu/g,CS 修饰后其饱和磁化强度为 20.10emu/g,表明 Fe_3O_4 的磁响应性受表面 CS 的影响大幅度降低, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的饱和磁化强度进一步降低为 13.66emu/g,从侧面说明 CQDs 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 连接成功。

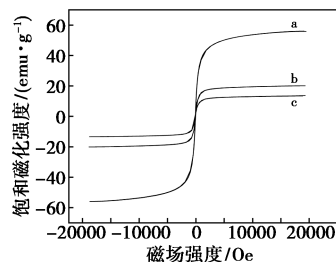


图4 室温下 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ (b)和
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ (c)的 VSM 曲线图

2.5 荧光性能分析

CQDs 量子点和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的荧光显微镜图见图5。由图可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 微粒分散性较好,但发光现象比 CQDs 微弱,侧面说明 CQDs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 连接成功。

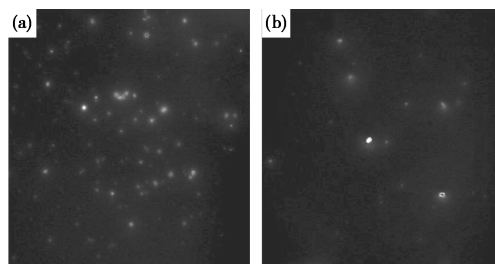


图5 CQDs 量子点(a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ (b)的
荧光显微镜图

2.6 TEM 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的 TEM 图见图6。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的粒径在 30nm 左右,形貌接近球形。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ 的平均粒径 45nm 左右,为核壳结构,分散状况较好。

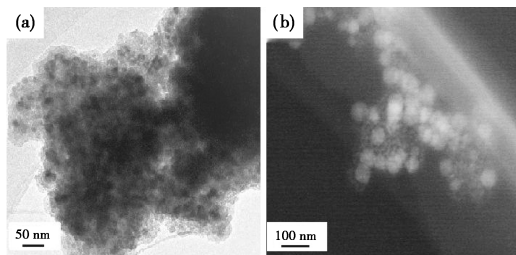


图6 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@\text{CQDs}$ (b)的 TEM 图

3 结论

采用化学共沉淀法制备出 Fe_3O_4 纳米粒子,CS

表面包覆, FT-IR 和 XRD 分析证实了 CS 成功包覆了 Fe_3O_4 。再与 CQDs 连接, 成功制得磁性荧光双功能纳米微粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@ \text{CQDs}$ 。结合荧光显微镜、TEM、VSM 等表征发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}@ \text{CQDs}$ 具有良好的相对荧光强度及磁响应性, 饱和磁化强度达到 13.66emu/g, 分散性良好, 粒径约为 45nm, 经过计算, 该纳米复合物的量子产率达到 10.37%。以 CQDs 作为荧光材料的磁性荧光双功能复合材料有望在生物医学等方面得到广泛应用。

参考文献

- [1] Kim J, Kim H S, Lee N, et al. Multifunctional uniform nanoparticles composed of a magnetite nanocrystal core and a mesoporous silica shell for magnetic resonance and fluorescence imaging and for drug delivery[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47(44): 8438-8441.
- [2] 黄孟琼, 王秀玲, 刘勇健, 等. 双功能荧光磁性复合物的合成及应用[J]. *应用化工*, 2010, 39(4): 595-599.
- [3] Paulino A T, Belfiore L A, Kubota L T, et al. Effect of magnetite on the adsorption behavior of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, and $\text{Cu}(\text{II})$ in chitosan-based hydrogels[J]. *Desalination*, 2011, 275(1-3): 187-196.
- [4] Pospiskova K, Safarik I. Low-cost, easy-to-prepare magnetic chitosan microparticles for enzymes immobilization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(2): 545-548.
- [5] Podzus P E, Daraio M E, Jacobo S E. Chitosan magnetic microspheres for technological applications: preparation and characterization[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404(18): 2710-2712.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Wang X L, Wei L, Tao G H, et al. Synthesis and characterization of magnetic and luminescent $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ nanocomposites using aspartic acid as linker[J]. *Chin Chem Lett*, 2011, 22(2): 233-236.
- [9] Wang X L, Gu Y J, Dong S L, et al. Preparation and characterization of bifunctional dendrimer modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ nanoparticles with both luminescent and superparamagnetic properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 70: 122-128.
- [10] 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.
- [11] 翁婷, 王胜男, 王秀玲, 等. 碳量子点磁性纳米复合材料的制备与表征[J]. *化工新材料*, 2018, 46(2): 222-225.
- [12] Wang Y H, Yu C M, Gu H Y, et al. The hemoglobin-modified electrode with chitosan/ Fe_3O_4 nanocomposite for the detection of trichloroacetic acid[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(5): 1337-1344.
- [13] 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.
- [14] 尤晓刚, 贺蓉, 高峰, 等. 核/壳型 CdTe/SiO_2 荧光纳米复合粒子的制备与表征[J]. *化学学报*, 2007, 65(6): 561-565.

收稿日期: 2017-04-19

(上接第 120 页)

- [10] Tu J, Zhao X B, Cao G S, et al. Improved performance of LiMn_2O_4 cathode materials for lithium ion batteries by gold coating[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(27): 3251-3254.
- [11] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode[J]. *Cheminform*, 2002, 33(21).
- [12] Tian R, Liu H, Jiang Y, et al. Drastically enhanced high-rate performance of carbon-coated LiFePO_4 nanorods using a green chemical vapor deposition (CVD) method for lithium ion battery: a selective carbon coating process[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(21): 11377-11386.
- [13] Kang K M, Kim H W, Kwak H Y. Characteristics of LiFePO_4/C composite prepared by sonochemical method under multibubble sonoluminescence[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(2): 688-696.
- [14] Li Q, Zhou Z, Liu S S, et al. Growth of FePO_4 nanoparticles on graphene oxide sheets for synthesis of $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ [J]. *Ionics*, 2016, 22(7): 1027-1034.
- [15] Yu F, Zhang L, Lai L, et al. High electrochemical performance of LiFePO_4 cathode material via in-situ microwave exfoliated graphene oxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 240-248.
- [16] Cui Y, Zhao X, Guo R. Enhanced electrochemical properties of LiFePO_4 cathode material by CuO and carbon co-coating[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 490(1): 236-240.
- [17] Cui Y, Zhao X, Guo R. High rate electrochemical performances of nanosized ZnO and carbon co-coated LiFePO_4 cathode[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(7): 844-849.
- [18] 孟立君, 陈恩, 邓伯华, 等. 纳米 LiFePO_4 /石墨烯复合材料的制备与表征[J]. *化工新材料*, 2015, 43(4): 200-202.
- [19] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. *Solid State Communications*, 2004, 129(5): 311-314.
- [20] Yang X L, Peng G, Zhang L L, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 cathode material promoted by CdO and carbon co-coating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(12): A2096-A2099.

收稿日期: 2017-04-18