磁性荧光纳米材料的制备与性能

陈顺^a 张俊俊^a 唐琪^a 魏战勇^b 熊传溪^a 董丽杰^{*,a}

(^a 武汉理工大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

(^b 河南农业大学牧医工程学院 郑州 450002)

摘要 采用表面活性剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)修饰 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子,经质子化后,Fe₃O₄ 磁性纳米粒子表面披覆大量的正电荷,与表面带负电荷的巯基丙酸(MPA)修饰的核壳 CdSe/CdS/ZnS 量子点(QDs)通过强烈的静电作用而发生组装,得到兼具磁性和荧光性能的磁性荧光纳米材料。利用透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 射线衍射仪(XRD)、荧光分光光度计和振动样品磁强计(VSM)等测试手段对磁性荧光纳米材料进行表征。研究表明,由两种粒子组装的核壳结构复合粒子拥有良好的磁性能和荧光性能。

关键词 四氧化三铁;量子点;组装;磁性;荧光

Preparation and Properties of Magnetic Fluorescent Nanomaterials

Chen, Shun^a Zhang, Junjun^a Tang, Qi^a Wei, Zhanyong^b
Xiong, Chuanxi^a Dong, Lijie^{*,a}

(^a School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(^b College of Animal Science and Veterinary Medicine, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002)

Abstract Nanostructure acquiring multiple functionalities is emerging as a promising example for future functional materials. Magnetofluorescent nanomaterials with rapid magnetic response and highly efficient luminescence reveal a great potential in practical applications, such as susceptible biosensor and targeted optical imaging. Taking the best use of magnetic properties and fluorescent properties of nanoparticles, a kind of nanocomposites was devised through assembling magnetic nanoparticles with fluorescent nanoparticles. To date, some strategies have been developed to build various hierarchical magnetofluorescent nanostructure by assembling quantum dots (QDs) and magnetic nanocrystals, such as encapsulation and one-pot synthesis. Herein, we prepared a kind of magnetofluorescent nanocomposites by a new method based on electrostatic interactions. On the basis of previous works, Fe₃O₄ nanoparticles performed good magnetic properties and the multishell quantum dots (CdSe/CdS/ZnS) showed excellent fluorescent properties. In our work, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles were prepared through a high-temperature pyrolysis method and modified by coupling agent 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES). After process of protonation, the surface of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles was covered with a large number of positive charges. And the multishell quantum dots (CdSe/CdS/ZnS) which were prepared through layer-by-layer self-assembly method were modified by mercaptopropionic acid (MPA). Through deprotonation, the surface of the multishell quantum dots was covered with a lot of negative charges. Induced by intense electrostatic interactions, the modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles were assembled with the modified multishell quantum dots (CdSe/CdS/ZnS) into a type of magnetic fluorescent particles. For rigorous study, the particles were characterized by the means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectrophotometer and vibrating sample magnetometer (VSM). The FT-IR pattern and TEM figures confirmed the desirable core-shell nanostructure. The nanocomposites performed well crystallization from the XRD measurement as to the original nanocrystals. The results of fluorescence spectrophotometer and VSM confirmed the nanocomposites inherited both magnetic properties and fluorescent properties well.

Keywords iron oxide; quantum dots; assembly; magnetic; fluorescence

1 引言

以独特功能的纳米粒子为基本单元(如磁性纳米粒

子、半导体纳米晶等),凭借静电力、共价键、范德华力、分子间氢键等作用力,进行可控组装,形成的一维甚至

* E-mail: dong@whut.edu.cn; Tel.: 027-87642572.

Received November 11, 2012; published January 11, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51273157), New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (No. NCET-10-0659) and Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars (No. 20121j0013).

项目受国家自然科学基金(No. 51273157)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-10-0659)以及回国留学人员科研启动基金(No. 20121j0013)的资助。

多维的功能组装体,具有一体多用的优点,在生物医用、微纳器件等领域具有广阔的应用前景^[1-3].磁性荧光纳米材料集合了磁性纳米颗粒的快速磁响应性以及荧光材料的光致发光能力,在多模式成像、细胞标记与分离、药物靶向输送、核磁共振等领域展现出比单一功能基元、如磁性粒子或量子点更广阔的应用空间和更优异的性质,吸引了科研工作者们广泛的研究兴趣^[4-7].

通过“自下而上”(bottom-up)的自组装方式构建磁性荧光纳米粒子,具有体系可控、结构可调、层次有序的组装优势.本文以预先制备的磁性纳米粒子和荧光量子点作为组装基元,采用表面修饰以及质子化和去质子化处理,让功能粒子表面披覆大量电荷,通过静电作用,构筑了一类以超顺磁性的 Fe_3O_4 初级纳米晶为核,以多层核壳量子点 CdSe/CdS/ZnS 为壳层的新型磁性荧光纳米材料.这种方法不仅解决了两种粒子直接复合时荧光性能易于淬灭的难题,同时为多功能纳米材料的结构构筑提出了新的途径,为拓展多功能纳米粒子的应用奠定了基础.

2 结果与讨论

采用高温裂解法^[8],可以制备粒径均一、单分散的 Fe_3O_4 磁性纳米晶,对其进行 APTES 活性表面修饰, Fe_3O_4 纳米晶表面披覆有大量的氨基,通过质子化作用,磁性纳米晶表面带有一定数目的正电荷 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_3^+$).连续离子层吸附反应法(SILAR)制备的 CdSe/CdS/ZnS 核壳量子点^[9]表面包覆有十八胺配体,可以保持优异的单分散结构,采用配体交换技术,MPA 披覆在 QDs 的表面,经 pH 值调节,可以得到水溶性量子点(QDs-COO^-).通过静电相互作用, QDs-COO^- 有序地组装在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_3^+$ 纳米晶的表面,得到水分散性良好的磁性荧光纳米复合颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-QDs}$).

2.1 微观形貌分析

图 1 分别为 APTES 修饰后的 Fe_3O_4 纳米粒子、MPA 修饰的核壳量子点、磁性荧光纳米材料的 TEM 照片和 HRTEM 照片.由图 1a 可以看出, APTES 修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米晶,粒径尺寸约为 12 nm,保持了磁性纳米晶的规则球形和均一尺寸(图 S2, a),经 APTES 表面修饰后, Fe_3O_4 磁性纳米粒子没有发生团聚,依然保持良好的单分散性能.图 1b 所示的巯基丙酸修饰的量子点(MPA-QDs),粒度均匀、尺寸均一、直径约为 5 nm,也具有初始量子点优异的单分散性(图 S2, b).采用静电组装,可以发现荧光量子点有序地排列在 Fe_3O_4 磁性纳米晶的周围(图 1, c),通过 HRTEM(图 1, d)的晶格条纹分析可以发现,内核为 Fe_3O_4 纳米粒子,外层为核壳量子点.由此可见,两种功能基元的单分散性能及其表面结构和尺寸特征是诱导和构筑这种核壳结构的关键.

图 1 APTES 修饰后的 Fe_3O_4 纳米粒子(a)、MPA 修饰的核壳量子点(b)、磁性荧光纳米材料(c)的 TEM 照片和磁性荧光纳米材料(d)的 HRTEM 照片

Figure 1 The TEM images of APTES modified Fe_3O_4 nanoparticles (a), MPA modified QDs (b), magnetic fluorescent Fe_3O_4 -QDs nanoparticles (c) and HRTEM images of Fe_3O_4 -QDs nanoparticles (d)

2.2 化学结构与晶型分析

图 2 分别为原始 Fe_3O_4 纳米粒子、APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子、原始量子点、MPA 修饰量子点、磁性荧光纳米粒子 Fe_3O_4 -QDs 的红外光谱图.与初始的 Fe_3O_4 纳米粒子的红外光谱(图 2, a)相比, APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子的红外光谱(图 2, b)在 3407, 1563 和 1037 cm^{-1} 处均出现了明显的吸收峰,分别对应于 N—H 的伸缩振动峰、N—H 的弯曲振动峰和 Si—O 伸缩振动峰^[10],表明通过配体交换, APTES 成功地修饰到 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面上.在原始量子点的红外光谱图(图 2, c)中 1632 cm^{-1} 处对应于 N—H 的弯曲振动峰,这是因为 SILAR 法制备的量子点,其表面配体为十八胺^[11].经过 MPA 修饰后,初始量子点表面的十八胺配体与 MPA 发生交换,与图 2, c 相比, MPA 修饰量子点的红外光谱图(图 2, d)中 1632 cm^{-1} 处对应于 N—H 的弯曲振动峰消失,而在 1706 cm^{-1} 处出现了羧基的 C=O 伸缩振动峰,表明 MPA 披覆在核壳量子点的表面^[12].通过复合粒子的红外光谱(图 2, e)可以看出,在 1037 和 1706 cm^{-1} 附近分别有 Si—O 伸缩振动峰和羧基的 C=O 伸缩振动峰,表明 MPA 修饰的量子点组装到了 APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子表面.

图 3 分别为原始 Fe_3O_4 磁性纳米粒子、APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子、磁性荧光纳米复合粒子 Fe_3O_4 -QDs 和原始量子点的 XRD 图.相比于原始 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的 XRD 谱图(图 3, a), APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子

图2 原始 Fe_3O_4 纳米粒子(a)和 APTES 修饰后的 Fe_3O_4 纳米粒子(b)的红外光谱图和原始核量子点(c)和 MPA 修饰的核壳量子点(d)以及复合粒子(e)的红外光谱图

Figure 2 The FT-IR spectra of Fe_3O_4 nanoparticles (a) and APTES modified Fe_3O_4 nanoparticles (b) and FT-IR spectra of QDs (c) and MPA modified QDs (d) and composite particles (e)

的 XRD 图(图 3, b)在 $15^\circ \sim 28^\circ$ 范围出现宽化的特征峰, 这是因为 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面上包覆有 APTES 有机层. 原始量子点为多层核壳结构, 表面披覆有十八胺配体, 其 XRD 谱图(图 3, d)中 $20^\circ \sim 30^\circ$ 和 $40^\circ \sim 50^\circ$ 出现了宽化的特征峰^[11]. Fe_3O_4 -QDs 复合粒子的 XRD 图可以看出, APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子与 MPA 修饰的多层核壳量子点特征峰的叠加使特征峰更加宽化, 出现在 $15^\circ \sim 30^\circ$ 处, 说明 Fe_3O_4 -QDs 复合粒子中既有 Fe_3O_4 纳米晶, 又含有多层核壳量子点, 同时由于 Fe_3O_4 纳米粒子的衍射峰较强, $40^\circ \sim 50^\circ$ 处 QDs 的峰强度被弱化.

图3 原始 Fe_3O_4 纳米粒子(a), APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子(b), 磁性荧光纳米粒子 Fe_3O_4 -QDs (c)和原始量子点(d)的 XRD 图

Figure 3 The XRD patterns of Fe_3O_4 nanoparticles (a), Fe_3O_4 nanoparticles modified by APTES (b), magnetic and fluorescent nanoparticles Fe_3O_4 -QDs (c) and original QDs (d)

2.3 光学性能分析和磁性分析

图 4a 是 365 nm 波长激发下量子点、MPA 修饰量子点以及纳米复合粒子的荧光光谱图. 与原始量子点相比, MPA 修饰的量子点与 Fe_3O_4 -QDs 复合粒子的荧光发

射峰没有发生红移或蓝移, 且峰形对称, 只是荧光强度出现不同程度的降低. 荧光量子点被 MPA 等表面活性剂修饰以后, 通常荧光强度会降低, 与文献^[11]报道一致, MPA 修饰的量子点的荧光强度是初始量子点的荧光强度的 70%(图 4, a). 而对于 Fe_3O_4 -QDs 复合粒子, 其荧光强度是 MPA 修饰的量子点荧光强度的 35.5%, 这不是由于组装后的复合粒子荧光性能被抑制, 而是由于复合粒子中量子点含量降低所致. 按照紧密堆积模型进行估算, Fe_3O_4 -QDs 复合粒子中荧光量子点的含量约为复合粒子的 30%, 对比 QDs-MPA 与 Fe_3O_4 -QDs 复合粒子的荧光强度, 峰值下降与量子点浓度下降比例相当, 这说明由于表面配体的有效保护, 这种方法所制备的磁性荧光纳米颗粒, 磁性内核没有对壳层量子点产生淬灭, 有效地保护了荧光量子点的荧光性质.

图 4b 是在 $T=300\text{ K}$ 下, 原始 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子和磁性荧光纳米复合粒子 Fe_3O_4 -QDs 的磁滞回线. $T=300\text{ K}$ 下, 原始 Fe_3O_4 磁性纳

图4 (a)量子点、MPA 修饰的量子点以及磁性荧光纳米复合粒子 Fe_3O_4 -QDs 的荧光光谱和(b) $T=300\text{ K}$ 下原始 Fe_3O_4 磁性纳米粒子、APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子和磁性荧光纳米复合粒子 Fe_3O_4 -QDs 的磁滞回线

Figure 4 The PL spectra of magnetic fluorescent nanoparticles Fe_3O_4 -QDs in comparison to the original QDs and QDs modified by MPA (a) and hysteresis loops of Fe_3O_4 nanoparticles, Fe_3O_4 nanoparticles modified by APTES and magnetic fluorescent nanoparticles Fe_3O_4 -QDs at 300 K (b)

米粒子的饱和磁化强度为 $39.8 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; APTES 修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度为 $15.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 磁性荧光纳米复合粒子 Fe_3O_4 -QDs 的饱和磁化强度为 $14.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe_3O_4 -QDs 复合纳米粒子与修饰前后的初级纳米晶一样, 矫顽力和剩磁均为零, 呈现与 Fe_3O_4 一致的超顺磁性。

由此可见, Fe_3O_4 -QDs 复合纳米粒子同时具有 QDs 的光致发光性能以及 Fe_3O_4 纳米粒子的室温超顺磁性。

将浓度为 5% 的 Fe_3O_4 -QDs 复合纳米粒子水溶液分别在日光和紫外光下进行观察, 如图 5 所示。日光下磁性荧光纳米复合粒子 Fe_3O_4 -QDs 的水溶液呈浅棕黄色(图 5, a)。在激发波长为 365 nm 的紫外光下, 溶液显现鲜红色, 而且溶液色泽均一(图 5, b), 可以说明制备的 Fe_3O_4 -QDs 复合粒子在水中有良好分散性。在外加磁场作用下, 溶液中的磁性荧光复合粒子在数分钟内便可以从水中分离。分离后, 溶液变得澄清透明, 棕黄色的分离物附在瓶壁上。在紫外光照射下, 瓶壁上的分离物呈亮红色(图 5, c 和图 5, d)。由此可以看出, Fe_3O_4 -QDs 复合纳米粒子具有优异的水分散性能, 同时兼具良好磁响应性和光致发光能力。

图 5 水溶液中磁性荧光纳米复合粒子 Fe_3O_4 -QDs 在日光下的光学照片(a)和紫外光下的光学照片(c), 以及在外加磁场作用下日光下照片(b)和紫外光下照片(d)

Figure 5 Photographs of magnetic fluorescent nanoparticles Fe_3O_4 -QDs dispersed in water (a) and with UV irradiation (c) and those under an external magnetic field without (b) and with UV irradiation (d)

3 结论

采用 APTES 修饰 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 与经 MPA 修饰后的量子点进行组装, 制备了具有良好水分散性的 Fe_3O_4 -QDs 磁性荧光纳米复合颗粒。 Fe_3O_4 -QDs 磁性荧光纳米复合颗粒的荧光发射峰在 624 nm 处, 峰形对称, 室温下具有超顺磁性能。 Fe_3O_4 -QDs 磁性荧光纳米颗粒在外加磁场作用下, 具有快速的磁响应性能, 在紫外光照射下, 磁吸后的产物发出明亮的红色荧光, 兼具磁性荧

光双重功能。这种磁性荧光纳米材料可以作为一种多功能探针, 在生物医用、靶向识别等领域具有重要应用。

4 实验部分

采用高温裂解法, 可以制备分散于氯仿、粒径均一、结构规整、单分散的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒。量取 50 mL Fe_3O_4 磁性纳米粒子氯仿分散液(0.2 mg/mL), 滴加 25 μL 蒸馏水, 继续加入 250 μL 3-氨丙基三乙氧基硅烷, 在往复多功能摇床上温和振荡 24 h, 在半月形磁铁上对样品进行磁分离, 保持磁吸的情况下, 移除上清液, 并用乙醇洗涤沉淀 3 次以去除多余的 APTES, 继续向产物中滴加 25 μL 稀盐酸, 再进行超声和磁分离, 重复 3 次后得到磁性纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_3^+$), 均匀地分散于去离子水中。

量取 10 mL 实验室自制的 CdSe/CdS/ZnS 核壳量子点氯仿溶液, 加入 3 mL 巯基丙酸, 采用配体交换技术, 获得巯基丙酸修饰的核壳量子点, 加入过量的氯仿进行洗涤, 在离心机中以 10000 r/min 进行离心分离, 去除上清液后继续滴加氯仿, 重复洗涤 3 次后向离心产物中缓慢滴加 pH=10 的 NaOH 水溶液 5 mL, 巯基丙酸修饰的量子点均匀的分散在水中, 得到水溶性量子点(QDs-COO⁻)。

量取 5 mL $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_3^+$ 磁性纳米粒子水溶液, 滴加 10 mL 的 QDs-COO⁻ 水溶液, 滴加速率保持在 2 mL/min, 匀速搅拌, 滴加完毕后持续搅拌 6 h, 磁分离移走上清液, 用去离子水洗涤 3 次后, 将产物分散于去离子水中, 得到水分散性良好的磁性荧光纳米复合颗粒(Fe_3O_4 -QDs)。

References

- [1] Bishop, K. J. M.; Wilmer, C. E.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *Small* **2009**, *5*, 1600.
- [2] Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzan, L. M. *ACS Nano* **2010**, *4*(7), 3591.
- [3] Kim, J. Y.; Lee, J. E.; Lee, J. W.; Jang, H. Y.; Kim, S. W.; An, K.; Yu, J. H.; Hyeon, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4789.
- [4] Gao, J.; Gu, H.; Xu, B. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*(8), 1097.
- [5] Hu, L.; Ma, Z. Z.; Ji, M. W.; Zhang, L. X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 3028. (胡磊, 马振叶, 纪明卫, 张利雄, 化学学报, **2011**, *69*, 3028.)
- [6] Yin, H. Z.; Liu, H.; Li, Y. Y.; He, X. W.; Chen, L. X.; Li, W. Y. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 734. (尹洪宗, 刘辉, 李园园, 何锡文, 陈朗星, 李文友, 化学学报, **2005**, *63*, 734.)
- [7] Chen, Y.; Chen, H. R.; Zhang, S. J.; Chen, F.; Zhang, L. X.; Zhu, M.; Wu, H. X.; Guo, L. M.; Feng, J. W.; Shi, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 270.
- [8] Park, J. N.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J. G.; Noh, H. J.; Kim, J. Y.; Park, J. H.; Hwang, N. M.; Hyeon, T. H. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891.
- [9] Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W. Z.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567.
- [10] Sun, X. P.; Wei, W. T. *Langmuir* **2010**, *26*(9), 6133.
- [11] Xie, R. G.; Kolb, U.; Li, J. X.; Bache, T.; Mews, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7480.
- [12] Mopolola, I.; Emmanuel, L.; Tebello, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *198*, 7.

(Qin, X.)