



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103525414 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201310493519. 3

(22) 申请日 2013. 10. 21

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5 号

申请人 北京北方世纪纤维素技术开发有限公司

(72) 发明人 王飞俊 李佳 高可政 邵自强

张仁旭 王文俊 李永红

(51) Int. Cl.

C09K 11/65 (2006. 01)

H01F 1/42 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

B82Y 20/00 (2011. 01)

B82Y 25/00 (2011. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及核壳结构多功能纳米复合材料,具体涉及一种碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法,属于材料制备领域。碳量子点磁性荧光双功能纳米材料以磁性粒子 Fe_3O_4 为核,壳聚糖和聚阴离子型纤维素为壳层材料,以碳量子点为荧光材料,通过层层自组装的方法得到。合成磁性流体纳米 Fe_3O_4 后,制备碳量子点;再制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}/\text{CDs}$;最后通过层层自组装制备碳量子点磁性荧光双功能纳米材料。该碳量子点磁性荧光双功能纳米材料生物相容性、稳定性好;磁性、荧光强度可调。

1. 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料,其特征在于:以磁性粒子 Fe_3O_4 为核,壳聚糖和聚阴离子型纤维素为壳层材料,以碳量子点为荧光材料,通过层层自组装的方法得到。

2. 如权利要求 1 所述的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料,其特征在于:所述聚阴离子纤维素为羧甲基纤维素钠、纤维素硫酸钠、纤维素羧酸钠、羧酸纤维素、羧甲基纤维素钾、羧甲基纤维素钠钾、纳米纤维素中的一种。

3. 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,其特征在于:具体步骤如下:

步骤一、磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

步骤二、碳量子点的制备

等质量柠檬酸与尿素加入蒸馏水中形成质量浓度为 20%–40% 的澄清溶液;在微波炉中加热至溶液从无色变成黑棕色簇状固体;将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子,然后加入适量水,离心去除凝聚分子,所得的棕色液体透析纯化,得到小颗粒的碳量子点;

步骤三、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS/CDs$ 的制备

将步骤二所得的碳量子点与壳聚糖溶液混合均匀得到 A,再加入步骤一所得的磁性流体纳米 Fe_3O_4 ,混合均匀得到 B;碳量子点与 CS 质量比例为 1.5–2.5:1; Fe_3O_4 与 A 质量比例为 1–1.2:1 同时将液体石蜡与表面活性剂(span-80)混合,混合比例为 18–22:1;得到混合液 C;将 B 加入到混合液 C 中,常温下充分搅拌后,加入 4%–9% 的醛类;醛基与壳聚糖的摩尔比为 20–2:1;反应结束后用磁铁收集产物;再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤,即可得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS/CDs$ 磁性荧光双功能纳米材料;

步骤四、层层自组装制备碳量子点磁性荧光双功能纳米材料

方法一、将步骤三所得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS/CDs$ 分散在二次水中,加入等质量的碳量子点,二者作用完全后,清洗干净,加二次水分散;加入聚阴离子型纤维素水溶液;至反应完全即完成一次包覆,得到纳米粒子 D;再将纳米粒子 D 加入到壳聚糖溶液中,至二者作用完全即完成一次双层的包覆;即得到磁性荧光双功能纳米材料;

方法二、将步骤三所得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS/CDs$ 分散在二次水中,加入等质量的聚阴离子型纤维素与碳量子点的混合液,二者作用完全即完成一次包覆,得到纳米粒子 E;再将纳米粒子 E 加入到壳聚糖溶液中,至二者作用完全即完成一次双层的包覆;即得到磁性荧光双功能纳米材料;

方法三、将步骤三所得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS/CDs$ 分散在二次水中,加入等质量的聚阴离子型纤维素溶液,二者作用完全即完成一次包覆,得到纳米粒子 F;再将纳米粒子 F 加入到壳聚糖与碳量子点的混合液中,至二者作用完全即完成一次双层的包覆;即得到磁性荧光双功能纳米材料。

4. 如权利要求 3 所述的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,其特征在于:所述步骤三中为了减少反应时间,以及得到颗粒形状和粒径更佳的磁性粒子,在醛类充分分散后,再加入碱性溶液调 pH 至碱性。

5. 如权利要求 3 所述的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤三所述醛类包括甲醛、乙二醛、戊二醛。

6. 如权利要求 3 所述的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤四所述聚阴离子型纤维素与壳聚糖的表面电荷比为 0.75–1.2:1。

7. 如权利要求 3 所述的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,其特征在于:

步骤四中所述方法均能够根据磁性和荧光强度的需求,重复方法中的包覆过程若干次。

碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及核壳结构多功能纳米复合材料,具体涉及一种碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法,属于材料制备领域。

背景技术

[0002] 磁性荧光复合材料由于既具有磁响应性又有荧光可示踪性,在生物医学领域有着广泛的、重要的应用价值,可用于生物分离、纳米药物应用、生物和化学传感等。值得一提的是,磁性荧光复合材料是活体中显像的重要工具,他可以通过磁共振成像监测,也可以通过荧光光学成像。

[0003] 虽然研究人员已经对磁性荧光双功能生物材料进行了广泛的研究,但还存在一些问题,如生物相容性差,生物可降解性差,磁性荧光双功能生物材料的毒性,以及如何保有磁性内核与荧光材料的固有性质,制备磁性、荧光性能优异的双功能材料等。这些问题制约了磁性荧光双功能生物材料的应用。

[0004] 已经有研究工作者对这些问题进行了研究。万钢俊等以 Fe_3O_4 、聚乙烯亚胺、碳量子点和壳聚糖-一氧化氮加成物,通过静电吸附自组装制备了磁性碳量子点/壳聚糖复合微球药物载体(公开号:CN102973948A)。但该材料仅作为外源性一氧化氮供体药物,为缺乏一氧化氮的机体提供一氧化氮;而且该复合微球的制备过程中使用了硫代乙醇酸和聚乙烯亚胺,二者为有机合成物,生物相容性较差;仅靠静电作用将碳量子点吸附在聚乙烯亚胺上,难以保证碳量子点不游离散失,稳定性差;磁性和荧光强度均不可调;磁性碳量子点颗粒分散在有机溶剂甲醇中载药;只能依靠静电作用载药,应用范围小、载药量小等。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决由于现有技术制得的磁性碳量子点/壳聚糖复合微球生物相容性、稳定性差以及磁性、荧光强度不可调,从而导致磁性荧光纳米材料在生物医药领域应用受限的问题,提供一种碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的。

[0007] 本发明的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料,以磁性粒子 Fe_3O_4 为核,壳聚糖和聚阴离子型纤维素为壳层材料,以碳量子点为荧光材料,通过层层自组装的方法得到。

[0008] 聚阴离子纤维素为羧甲基纤维素钠、纤维素硫酸钠、纤维素羧酸钠、羧酸纤维素、羧甲基纤维素钾、羧甲基纤维素钠钾、纳米纤维素中的一种。

[0009] 本发明的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,具体步骤如下:

[0010] 步骤一、磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

[0011] 步骤二、碳量子点的制备

[0012] 等质量柠檬酸与尿素加入蒸馏水中形成质量浓度为 20%-40% 的澄清溶液。在微波炉中加热至溶液从无色变成黑棕色簇状固体。将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子,然后加入适量水,离心去除凝聚分子,所得的棕色液体透析纯化,得到小颗粒的碳量子

点。

[0013] 步骤三、 Fe_3O_4 @CS/CDs 的制备

[0014] 将步骤二所得的碳量子点与壳聚糖溶液混合均匀得到 A, 碳量子点与 CS 质量比例为 1.5-2.5:1; 再加入步骤一所得的磁性流体纳米 Fe_3O_4 , 混合均匀得到 B; Fe_3O_4 与 A 质量比例为 1-1.2:1; 将液体石蜡与表面活性剂 (span-80) 混合, 混合比例为 18-22:1, 得到混合液 C; 将 B 加入到混合液 C 中, 常温下充分搅拌后, 加入 4%-9% 的醛类; 醛基与壳聚糖的摩尔比为 20-2:1; 反应结束后用磁铁收集产物; 再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤, 即可得到 Fe_3O_4 @CS/CDs 磁性荧光双功能纳米粒子;

[0015] 为了减少反应时间, 以及得到颗粒形状和粒径更佳磁性粒子, 在醛类充分分散后, 再加入碱性溶液调 pH 至碱性;

[0016] 所述醛类包括甲醛、乙二醛、戊二醛;

[0017] 步骤四、层层自组装制备碳量子点磁性荧光双功能纳米材料

[0018] 方法一、将步骤三所得的 Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中, 加入等质量的碳量子点, 二者作用完全后, 清洗干净, 加二次水分散; 加入聚阴离子型纤维素水溶液; 至作用完全即完成一次包覆, 得到纳米粒子 D; 再将纳米粒子 D 加入到壳聚糖溶液中, 至二者作用完全即完成一次双层的包覆; 即得到磁性荧光双功能纳米材料;

[0019] 根据磁性和荧光强度的需求, 可重复上述包覆过程若干次;

[0020] 聚阴离子型纤维素与壳聚糖的表面电荷比为 0.75-1.2:1;

[0021] 方法二、将步骤三所得的 Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中, 加入等质量的聚阴离子型纤维素与碳量子点的混合液, 二者作用完全即完成一次包覆, 得到纳米粒子 E; 再将纳米粒子 E 加入到壳聚糖溶液中, 至二者作用完全即完成一次双层的包覆; 即得到磁性荧光双功能纳米材料;

[0022] 根据磁性和荧光强度的需求, 可重复上述包覆过程若干次;

[0023] 聚阴离子型纤维素与壳聚糖的表面电荷比为 0.75-1.2:1;

[0024] 方法三、将步骤三所得的 Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中, 加入等质量的聚阴离子型纤维素溶液, 二者作用完全即完成一次包覆, 得到纳米粒子 F; 再将纳米粒子 F 加入到壳聚糖与碳量子点的混合液中, 至二者作用完全即完成一次双层的包覆; 即得到磁性荧光双功能纳米材料;

[0025] 根据磁性和荧光强度的需求, 可重复上述包覆过程若干次;

[0026] 聚阴离子型纤维素与壳聚糖的表面电荷比为 0.75-1.2:1;

[0027] 有益效果

[0028] 1、本发明的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料, 以碳量子点为荧光材料。由于碳量子点无毒的特性, 良好的生物相容性和环境安全性以及水溶性确保了碳量子点可以放心地应用于活体细胞的检测, 不用担心荧光材料对活体细胞的影响而导致误诊, 也可以长时间研究细胞中生物分子之间的相互作用。

[0029] 2、本发明的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料, 生物相容性和降解性好, 而且原料来源广泛且具有可再生性。聚阴离子型纤维素是以纤维素为基材经过化学改性得到的纤维素衍生物, 具有和纤维素一样的生物降解性和良好的生物相容性。纤维素来源于棉花、木材、植物秸秆等, 是地球上最丰富的可再生天然多糖。壳聚糖 (CS) 是甲壳素的脱乙酰化产

物,含有大量氨基,是唯一的天然聚阳离子高聚物。同时,壳聚糖具备生物相容性好,可生物降解,无毒等特性。

[0030] 3、本发明的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,采用层层自组装技术,获得磁性及荧光性能可调节的双功能材料。其中碳量子点用天然高分子材料包覆,阻止了碳量子点的游离,提高了稳定性;磁性、荧光强度可通过壳层材料的层数以及碳量子点的加入量来调控。

[0031] 4、本发明的碳量子点磁性荧光双功能纳米材料的制备方法,由于碳量子点无毒、水溶、生物相容性好,聚阴离子型纤维素和壳聚糖具有良好的生物相容性和降解性以及原料来源广泛且可再生,同时采用了简单、易行的层层自组装法,药物不仅是通过正负电荷吸附在磁性荧光双功能纳米材料的表面,而且还能够渗入壳层材料的空隙中,提高载药量;得到的磁性荧光双功能纳米材料在细胞标记与吸收、生物成像、药物探测和疾病诊断、载药等生物医药领域有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0032] 以下根据实施例详细地说明本发明,但本发明并不限于实施例。

[0033] 实施例 1:

[0034] 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法,具体步骤如下:

[0035] 1) 磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

[0036] 利用共沉淀法,称取 1.3g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.5g $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,溶解于预先经氮气脱气的去离子水中,通入 N_2 保护,加热至 69°C ,然后快速搅拌、缓慢加入 6mL 氨水。反应 1h 后,利用外加磁场将所得沉淀从反应介质中分离出来,并用二次水清洗三次,得到纳米 Fe_3O_4 悬浮液,超声 20min,得到的黑色溶液即为纳米 Fe_3O_4 磁流体。

[0037] 2) 碳量子点的制备

[0038] 2g 柠檬酸与 2g 尿素加入 13mL 蒸馏水中形成澄清溶液。在微波炉中加热 40min 至溶液从无色变成黑棕色簇状固体。将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子,然后加入 200mL 蒸馏水,离心,所得的棕色液体透析 24h,得到碳量子点溶液。

[0039] 3) 磁性荧光纳米材料的制备

[0040] 取 81mL4g/L 碳量子点溶液与 15mL12mg/mL 壳聚糖(CS)乙酸溶液混合,超声分散 15min,加入 71mL8.5mg/mL Fe_3O_4 悬浮液,再超声分散 20min。所得的混合液在搅拌下缓慢加入到 80mL 液体石蜡和 4mLspan-80 的混合液中,充分搅拌。加入 10mL7% 戊二醛,在 40°C 下搅拌 1h,用 0.1g/LNaOH 溶液调 PH 至 9,升温至 70°C ,继续反应 2h,得到的产物用磁铁收集。再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤,得到 Fe_3O_4 @CS/CDs。

[0041] 取 0.2g Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中,加入 50mL4g/L 碳量子点,24h 后,清洗干净,加二次水分散;然后加入到 50mL1g/L 纳米纤维素水溶液中,超声分散 15min;将所得微球清洗三次,用二次水分散,加入到 40mL 壳聚糖的醋酸溶液(将壳聚糖溶解于 0.1mol/L 醋酸溶液中,配成 1% 的溶液), 23°C 下恒温震荡 25min,将所得微球清洗三次即完成一个双层的包覆。重复以上步骤一次即得到 2 个双层的磁性荧光双功能纳米材料;

[0042] 用 TEM 测得该磁性荧光双功能纳米材料的粒径为 30nm;用磁强计测得其饱和磁强度为 13emu/g;用日立 F-7000 荧光光度计,狭缝宽度 5nm 测 2.5g/L 磁性荧光双功能纳米材

料的荧光强度为 500。

[0043] 实施例 2：

[0044] 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法，具体步骤如下：

[0045] 1) 磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

[0046] 利用共沉淀法，称取 1.4g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，0.5g $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，溶解于预先经氮气脱气的去离子水中，通入 N_2 保护，加热至 70°C ，然后快速搅拌、缓慢加入 6ml 氨水。反应 1.5h 后，利用外加磁场将所得沉淀从反应介质中分离出来，并用二次水清洗三次，得到纳米 Fe_3O_4 悬浮液，超声 25min，得到的黑色溶液即为纳米 Fe_3O_4 磁流体。

[0047] 2) 碳量子点的制备

[0048] 1.5g 柠檬酸与 1.5g 尿素加入 10mL 蒸馏水中形成澄清溶液。在微波炉中加热 45min 至溶液从无色变成黑棕色簇状固体。将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子，然后加入 200mL 蒸馏水，离心，所得的棕色液体透析 24h，得到碳量子点溶液。

[0049] 3) 磁性荧光纳米材料的制备

[0050] 取 97mL4.5g/L 碳量子点溶液与 20mL10mg/mL 壳聚糖 (CS) 乙酸溶液混合，超声分散 25min，加入 70mL10mg/mL Fe_3O_4 悬浮液，再超声分散 20min。所得的混合液在搅拌下缓慢加入到 65mL 液体石蜡和 3mLspan-80 的混合液中，充分搅拌。加入 12mL4% 戊二醛，在 30°C 下搅拌 1h，用 0.1g/LNaOH 溶液调 PH 至 9，升温至 75°C ，继续搅拌 2h，得到的产物用磁铁收集。再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤，得到 Fe_3O_4 @CS/CDs。

[0051] 取 0.2g Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中，加入 80mL 碳量子点与羧酸纤维素的混合液 (40mL4g/L 碳量子点与 40mL1g/L 羧酸纤维素溶液混合得到)，超声分散 20min，静置 24h 后，清洗干净，加二次水分散；然后加入到 40mL 壳聚糖的醋酸溶液 (将壳聚糖溶解于 0.1mol/L 醋酸溶液中，配成 1% 的溶液)， 25°C 下恒温震荡 30min，将所得微球清洗三次即得到一个双层的磁性荧光双功能纳米材料；

[0052] 用 TEM 测得该磁性荧光双功能纳米材料的粒径为 30nm；用磁强计测得其饱和磁强度为 15emu/g；用日立 F-7000 荧光光度计，狭缝宽度 5nm 测 2.5g/L 磁性荧光双功能纳米材料的荧光强度为 600。

[0053] 实施例 3：

[0054] 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法，具体步骤如下：

[0055] 1) 磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

[0056] 利用共沉淀法，称取 1.4g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，0.5g $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，溶解于预先经氮气脱气的去离子水中，通入 N_2 保护，加热至 70°C ，然后快速搅拌、缓慢加入 6ml 氨水。反应 1.5h 后，利用外加磁场将所得沉淀从反应介质中分离出来，并用二次水清洗三次，得到纳米 Fe_3O_4 悬浮液，超声 25min，得到的黑色溶液即为纳米 Fe_3O_4 磁流体。

[0057] 2) 碳量子点的制备

[0058] 3g 柠檬酸与 3g 尿素加入 10mL 蒸馏水中形成澄清溶液。在微波炉中加热 45min 至溶液从无色变成黑棕色簇状固体。将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子，然后加入 250mL 蒸馏水，离心，所得的棕色液体透析 24h，得到碳量子点溶液。

[0059] 3) 磁性荧光纳米材料的制备

[0060] 取 60mL5g/L 碳量子点溶液与 20mL7.5mg/mL 壳聚糖 (CS) 乙酸溶液混合，超声分散

20min,加入 60mL7.5mg/mL Fe_3O_4 悬浮液,再超声分散 20min。所得的混合液在搅拌下缓慢加入到 80mL 液体石蜡和 4mLspan-80 的混合液中,充分搅拌。加入 10mL7% 戊二醛,在 40℃下搅拌 1h,用 0.1g/LNaOH 溶液调 PH 至 9,升温至 70℃,继续反应 2h,得到的产物用磁铁收集。再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤,得到 Fe_3O_4 @CS/CDs 磁性荧光双功能纳米材料。

[0061] 取 0.2g Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中,加入 80mL 碳量子点与纤维素硫酸钠的混合液(30mL4g/L 碳量子点与 50mL1g/L 纤维素硫酸钠溶液混合得到),超声分散 20min,静置 24h 后,清洗干净,加二次水分散;然后加入到 40mL 壳聚糖的醋酸溶液(将壳聚糖溶解于 0.1mol/L 醋酸溶液中,配成 1% 的溶液),25℃下恒温震荡 30min,将所得微球清洗三次即得到一个双层的磁性荧光双功能纳米材料;

[0062] 用 TEM 测得该磁性荧光双功能纳米材料的粒径为 50nm;用磁强计测得其饱和磁强度为 15emu/g;用日立 F-7000 荧光光度计,狭缝宽度 5nm 测 2.5g/L 磁性荧光双功能纳米材料的荧光强度为 500。

[0063] 实施例 4:

[0064] 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法,具体步骤如下:

[0065] 1) 磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

[0066] 利用共沉淀法,称取 1.4g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.5g $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,溶解于预先经氮气脱气的去离子水中,通入 N_2 保护,加热至 70℃,然后快速搅拌、缓慢加入 6ml 氨水。反应 1.5h 后,利用外加磁场将所得沉淀从反应介质中分离出来,并用二次水清洗三次,得到纳米 Fe_3O_4 悬浮液,超声 25min,得到的黑色溶液即为纳米 Fe_3O_4 磁流体。

[0067] 2) 碳量子点的制备

[0068] 3g 柠檬酸与 3g 尿素加入 10mL 蒸馏水中形成澄清溶液。在微波炉中加热 45min 至溶液从无色变成黑棕色簇状固体。将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子,然后加入 250mL 蒸馏水,离心,所得的棕色液体透析 24h,得到碳量子点溶液。

[0069] 3) 磁性荧光纳米材料的制备

[0070] 取 60mL5g/L 碳量子点溶液与 20mL7.5mg/mL 壳聚糖(CS)乙酸溶液混合,超声分散 20min,加入 60mL7.5mg/mL Fe_3O_4 悬浮液,再超声分散 20min。所得的混合液在搅拌下缓慢加入到 80mL 液体石蜡和 4mLspan-80 的混合液中,充分搅拌。加入 10mL7% 戊二醛,在 40℃下搅拌 1h,用 0.1g/LNaOH 溶液调 PH 至 9,升温至 70℃,继续反应 2h,得到的产物用磁铁收集。再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤,得到 Fe_3O_4 @CS/CDs 磁性荧光双功能纳米材料。

[0071] 取 0.2g Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中,加入 80mL 碳量子点与纤维素硫酸钠的混合液(60mL6g/L 碳量子点与 20mL1g/L 纤维素硫酸钠溶液混合得到),超声分散 20min,静置 24h 后,清洗干净,加二次水分散;然后加入到 40mL 壳聚糖的醋酸溶液(将壳聚糖溶解于 0.1mol/L 醋酸溶液中,配成 1% 的溶液),25℃下恒温震荡 30min,将所得微球清洗三次即得到一个双层的磁性荧光双功能纳米材料;

[0072] 用 TEM 测得该磁性荧光双功能纳米材料的粒径为 50nm;用磁强计测得其饱和磁强度为 15emu/g;用日立 F-7000 荧光光度计,狭缝宽度 5nm 测 2.5g/L 磁性荧光双功能纳米材料的荧光强度为 700。

[0073] 实施例 5:

[0074] 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法,具体步骤如下:

[0075] 1) 磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

[0076] 利用共沉淀法,称取 $1.3\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.6\text{gFeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 溶解于预先经氮气脱气的去离子水中,通入 N_2 保护,加热至 70°C ,然后快速搅拌、缓慢加入 4ml 氨水。反应 1h 后,利用外加磁场将所得沉淀从反应介质中分离出来,并用二次水清洗三次,得到纳米 Fe_3O_4 悬浮液,超声 25min ,得到的黑色溶液即为纳米 Fe_3O_4 磁流体。

[0077] 2) 碳量子点的制备

[0078] 3g 柠檬酸与 3g 尿素加入 20mL 蒸馏水中形成澄清溶液。在微波炉中加热 50min 至溶液从无色变成黑棕色簇状固体。将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子,然后加入 300mL 蒸馏水,离心,所得的棕色液体透析 24h ,得到碳量子点溶液。

[0079] 3) 磁性荧光纳米材料的制备

[0080] 取 $50\text{mL}4.2\text{g/L}$ 碳量子点溶液与 $13\text{mL}8\text{mg/mL}$ 壳聚糖 (CS) 乙酸溶液混合,超声分散 20min ,加入 $35\text{mL}10\text{mg/mLFe}_3\text{O}_4$ 悬浮液,再超声分散 20min 。所得的混合液在搅拌下缓慢加入到 70mL 液体石蜡和 4mLspan-80 的混合液中,充分搅拌。加入 $8\text{mL}7\%$ 戊二醛,升温至 60°C ,反应 5h ,得到的产物用磁铁收集。再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CS/CDs}$ 。

[0081] 取 $0.1\text{gFe}_3\text{O}_4\text{@CS/CDs}$ 分散在二次水中,加入 $30\text{mL}1\text{g/L}$ 的羧甲基纤维素钠溶液,超声分散 20min ,静置 24h 后,清洗干净,加二次水分散;然后加入到 60mL 碳量子点与壳聚糖的混合液(将壳聚糖溶解于 0.1mol/L 醋酸溶液中,配成 1% 的溶液,取 30mL 壳聚糖溶液与 30mL 碳量子点混合)中, 25°C 下恒温震荡 30min ,将所得微球清洗三次即得到磁性荧光双功能纳米材料。

[0082] 用 TEM 测得该磁性荧光双功能纳米材料的粒径为 50nm ;用磁强计测得其饱和磁强度为 14emu/g ;用日立 F-7000 荧光光度计,狭缝宽度 5nm 测 2.5g/L 磁性荧光双功能纳米材料的荧光强度为 300 。

[0083] 实施例 6:

[0084] 碳量子点磁性荧光双功能纳米材料及其制备方法,具体步骤如下:

[0085] 1) 磁性流体纳米 Fe_3O_4 的合成

[0086] 利用共沉淀法,称取 $1.3\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.6\text{gFeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 溶解于预先经氮气脱气的去离子水中,通入 N_2 保护,加热至 70°C ,然后快速搅拌、缓慢加入 4ml 氨水。反应 1h 后,利用外加磁场将所得沉淀从反应介质中分离出来,并用二次水清洗三次,得到纳米 Fe_3O_4 悬浮液,超声 25min ,得到的黑色溶液即为纳米 Fe_3O_4 磁流体。

[0087] 2) 碳量子点的制备

[0088] 3g 柠檬酸与 3g 尿素加入 20mL 蒸馏水中形成澄清溶液。在微波炉中加热 50min 至溶液从无色变成黑棕色簇状固体。将得到的固体转移至烘箱中去除残留小分子,然后加入 300mL 蒸馏水,离心,所得的棕色液体透析 24h ,得到碳量子点溶液。

[0089] 3) 磁性荧光纳米材料的制备

[0090] 取 $50\text{mL}4.2\text{g/L}$ 碳量子点溶液与 $13\text{mL}8\text{mg/mL}$ 壳聚糖 (CS) 乙酸溶液混合,超声分散 20min ,加入 $35\text{mL}10\text{mg/mLFe}_3\text{O}_4$ 悬浮液,再超声分散 20min 。所得的混合液在搅拌下缓慢加入到 70mL 液体石蜡和 4mLspan-80 的混合液中,充分搅拌。加入 $8\text{mL}7\%$ 戊二醛,升温至 60°C ,反应 5h ,得到的产物用磁铁收集。再依次用石油醚、丙酮、蒸馏水充分洗涤,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CS/}$

CDs。

[0091] 取 0.1g Fe_3O_4 @CS/CDs 分散在二次水中,加入 30mL1g/L 的羧甲基纤维素溶液,超声分散 20min,静置 24h 后,清洗干净,加二次水分散;然后加入到 60mL 碳量子点与壳聚糖的混合液(将壳聚糖溶解于 0.1mol/L 醋酸溶液中,配成 1% 的溶液,取 30mL 壳聚糖溶液与 30mL 碳量子点混合)中,25℃ 下恒温震荡 30min,将所得微球清洗三次即完成一个双层的包覆。重复以上步骤两次即得到 3 个双层的磁性荧光双功能纳米材料。

[0092] 用 TEM 测得该磁性荧光双功能纳米材料的粒径为 60nm;用磁强计测得其饱和磁强度为 10emu/g;用荧光光度计测得其有较强的荧光 860。

[0093] 由上述实施例可知,通过控制量子点的加入量以及包覆的层数,会得到磁性和荧光强度不同的磁性荧光纳米材料。

[0094] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。