

# The Preparation of Magnetic Carbon Quantum Dots

Yudong Wang<sup>1</sup>, Xiaodong Huang<sup>2</sup>, Baoyi Liao<sup>2</sup>, Junna Ding<sup>3</sup>, Yi Liu<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>The First Affiliated Hospital of Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou Guangdong

<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering of Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan Guangdong

<sup>3</sup>The AKDM (Zhongshan) Nano Technology Co. Ltd., Zhongshan Guangdong

Email: \*liuyi915@126.com

Received: Apr. 15<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 4<sup>th</sup>, 2018; published: May 11<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

Due to carbon quantum dots (CQDs) having good biocompatibility and unique optical properties, it is often used as photocatalyst, fluorescent probes, biosensors, drug carriers, etc. In this work, we studied four types water soluble CQDs using different carbon source system by hydrothermal synthesis. Using some characterization methods, such as transmission electron microscopy (TEM), fluorescence spectroscopy (PL) and X-ray diffraction (XRD) method and so on, we prepared the best comprehensive properties of water soluble CQDs. The results showed that the CQDs had stable storage and magnetic responsivity with an average particle size of 3 nm and with the fluorescence quantum yield of the CQDs can reach 50.29%, when the gelatin citric acid composite system was used as carbon source with the ions mole ratio of Fe (II) to Fe (III) = 1:2.

## Keywords

Carbon Quantum Dots, Fluorescence Quantum Yield, Magnetic Responsiveness, Stability

## 磁响应性碳量子点的制备

王玉栋<sup>1</sup>, 黄晓东<sup>2</sup>, 廖宝怡<sup>2</sup>, 丁君娜<sup>3</sup>, 刘 意<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>广东药科大学附属第一医院, 广东 广州

<sup>2</sup>广东药科大学医药化工学院, 广东 中山

<sup>3</sup>安康德美(中山)纳米科技有限公司, 广东 中山

Email: \*liuyi915@126.com

收稿日期: 2018年4月15日; 录用日期: 2018年5月4日; 发布日期: 2018年5月11日

\*通讯作者。

## 摘要

碳量子点(CQDs)因为具有良好生物相容性和独特光学特性常被用作光催化剂、荧光探针、生物传感器、药物载体等。本文研究了用4种不同碳源体系经水热法制备水溶性CQDs,通过透射电镜(TEM)、荧光光谱(PL)及X射线衍射仪(XRD)等方法表征,结果表明:以明胶-柠檬酸复合体系为碳源,当加入适量Fe(II)、Fe(III)离子( $n_{\text{Fe(II)}}:n_{\text{Fe(III)}} = 1:2$ ),可合成平均粒径约3 nm、储存稳定且具有磁响应性的CQDs,其荧光量子产率可高达50.29%。

## 关键词

碳量子点, 荧光量子产率, 磁响应性, 稳定性

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

作为新型的碳纳米材料,碳量子点(carbon dots, CQDs)不仅具有类似于传统量子点的发光性能与小尺寸特性,而且还具有水溶性好、生物毒性低和导电性好的优势,使得CQDs在生物成像[1][2]、传感器[3][4]、光催化[5]、药物载体[6][7][8]等领域具有广泛的应用前景。柯[9]等人以L-抗坏血酸为碳源经水热法合成了高荧光强度的CQDs,并利用其光催化特性实现特定的可见光催化反应;法伊兹[10]等人以磁性碳量子点为载体装载渗透蛋白,可在外部磁场引导下穿过血脑屏障治疗记忆障碍;陆[11]等人合成氮掺杂的碳量子点作为药物载体并通过体外模型证明了小粒径碳量子点可以穿过血脑屏障,这为研究人员克服血脑屏障提供了一种新的给药途径,有望解决目前大部分对脑部疾病具有确切药理作用的药物却无法按预期穿过血脑屏障的矛盾。传统有机小分子染料通常稳定性差,易被“漂白”,CQDs相对荧光量子产率低[12]。因此,如何实现CQDs在其他的活体内的高效生物标记及其毒性分析;如何提高电化学传感器的灵敏度、准确性、选择性及生物毒性低等优势,逐渐成为碳纳米材料领域关注的焦点。

本文以设法优选制备CQDs碳源为基础,通过加入一定比例的Fe(II)和Fe(III)离子,试图合成出具有磁场响应性的碳量子点(M-CQDs),为后续探究碳量子点作为透过血脑屏障药物的载体,实现有效治疗脑部疾病提供参考。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要仪器与试剂

聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜(25 ml,东台中凯亚不锈钢制品厂);磁力搅拌器(ZD267型,北京京伟欣业);恒温水浴锅(DF-101S,巩义予华仪器);荧光分光光度计(RF-5301,日本岛津);透射电子显微镜(H-7650,日本日立);冷冻干燥机(LGJ-10C,北京四环科学仪器厂有限公司);高速离心机(JW-2017H,安徽嘉文仪器装备有限公司)。

壳聚糖、明胶、海藻酸钠、 $\beta$ -环糊精、硫酸奎宁荧光分析标准物等,纯度 > 98.0%,购自国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷、丙酮、柠檬酸、三氯化铁六水合物、氯化亚铁四水合物、硫酸等,分析

纯, 购自广州化学试剂厂。

## 2.2. 样品的合成

碳量子点(CQDs)的合成: 方法主要参考文献[13], 具体步骤为: 将 1.2 g 明胶与 6.0 g 柠檬酸构成碳源, 加入有 140 mL 去离子水的烧杯中, 置 50°C 水浴中加热搅拌溶解, 充分溶解后转移至 6 个 25 mL 聚四氟乙烯内衬中, 每个内衬约填装 20 ml, 后 150°C 水热反应 150 min (升温速度为 1°C/min)。自然冷却到室温, 得到棕黄色液体(粗产物 1)。将粗产物 1 用适量二氯甲烷萃取 3 次, 合并上清液, 后以 3000 r/min (室温)离心 15 min, 取上清液, 向其中加入过量的丙酮(80~200 倍体积), 会有少量白色沉淀生成, 经 10,000 r/min(室温)离心 15 min, 取上清液, 再经水透析即可得产物 CQDs。

磁响应性碳量子点(M-CQDs)的合成: 方法与 CQDs 的合成相似, 主要区别在于: 合成体系中需要加入一定量的 Fe(II)和 Fe(III)离子, 即加入 100  $\mu$ L 0.1 mol/L FeCl<sub>2</sub> 溶液、100  $\mu$ L 0.2 mol/L FeCl<sub>3</sub> 溶液。并通过相同后处理得产物 M-CQDs。

## 2.3. 样品测试与表征

采用的主要仪器有: 傅里叶变换红外光谱仪(Perkin-Elmer240Q, 美国 PE)、荧光光度计(RF-5301, 日本岛津)、透射电子显微镜 (JEM2010-HR, 日本电子)。X-射线衍射仪 (D8 ADVANCE, 德国 Bruker)。将样品 CQDs 和 M-CQDs 等分别进行 FT-IR、PL、TEM、XRD 等表征。

磁响应性分析: 将实验 2.2 所得样品 CQDs 和 M-CQDs 分别装入石英比色杯中(10 mm \* 10 mm), 将两块长方体(30 mm \* 20 mm \* 10 mm)钕铁硼强永磁铁置于比色杯两侧, 提供特定平行磁场, 保持磁场作用 5min, 取出磁铁, 通过测试样品磁场作用前后的荧光强度变化分析其磁响应性。

## 2.4. 荧光量子产率(QY)的测定

将少量标准物硫酸奎宁(QY = 0.577)溶于 0.05M 的硫酸溶液, 以此作为参比物, 测量待测物和硫酸奎宁在同一波长(标准物的最大激发波长)下的发射峰积分面积和紫外吸光度(需保持在 0.05 下), 量子产率的计算公式如下[14]:

$$QY_s = QY_r(F_s/F_r)(A_r/A_s)(n_s/n_r)^2$$

注: QY 是量子产率, F 是荧光发射峰面积, A 是在激发波长下的吸光度,  $n$  是溶剂的折射率。其中 s 表示待测物; r 表示参比物。

## 3. 结果与讨论

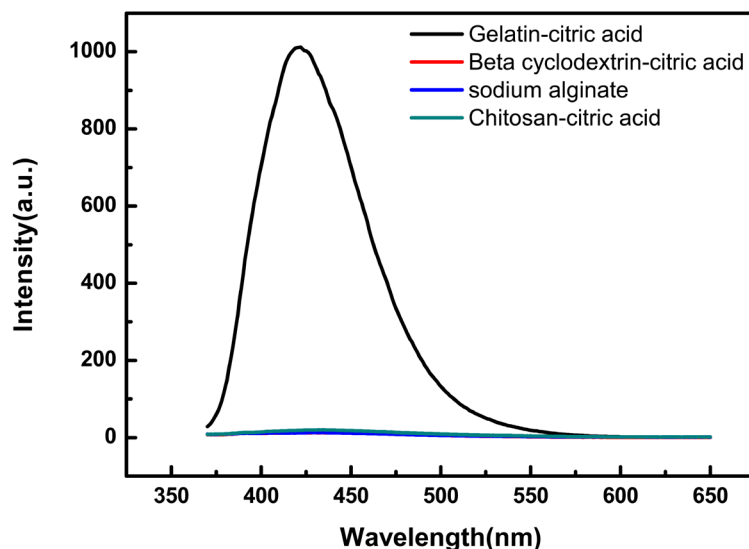
### 3.1. 碳源对荧光强度的影响

控制其他条件相同, 系统探讨了 4 种不同碳源体系中合成的 CQDs 荧光特性, 结果显示: 不同体系制备的 CQDs, 经适当纯化后加入合适体积(40~120 倍)的丙酮进行稀释, 测试 CQDs 的荧光发射光谱, 发现图谱峰形对称, 但其对应出峰位置各不相同, 最大激发光的波长大致分布在 420~450 nm 范围内。

图 1 是不同体系制备的 CQDs 经 100 倍丙酮稀释后的荧光光谱, 对比可知: 以明胶 - 柠檬酸为碳源, 制备的 CQDs 荧光强度最高。

### 3.2. 荧光稳定性分析

由于纳米粒子具有高的表面能, 存在易于发生粒子团聚的趋势, 因此, 经典方法制备的碳量子点常因为稳定性比较差, 而导致其应用受极大限制。采用明胶 - 柠檬酸为碳源, 分别制备 CQDs 和 M-CQDs



**Figure 1.** The fluorescence intensity of carbon quantum dots from different carbon sources

**图 1.** 不同碳源碳量子点的荧光光谱

产物，选用适当体积倍数的丙酮稀释后常温保存，并定期测试其荧光强度，对应样品的稳定性变化如图 2。图 2(a)为不含 Fe 的 CQDs 稳定性变化，其荧光光谱出峰位置、半峰宽随储存时间的变化不明显，即样品只在保存第一天内有一定幅度的下降，随后的一周内变化不明显，但其荧光强度呈现整体下降趋势，一个月后从 860 下降到 653，下降了 24.07%；图 2(b)为含铁的磁响应性 CQDs 的荧光稳定性变化图，其变化规律相似，区别在于荧光强度下降幅度较小，一个月后强度从 927 下降到 744，约下降了 19.91%。因此可推测，CQDs 样品的荧光稳定性与反应时是否加入 Fe 离子有关，对应生成的铁氧化物可使 CQDs 的荧光稳定性相应增加，此特性具有潜在的应用价值。

### 3.3. 磁响应性 CQDs 的形貌

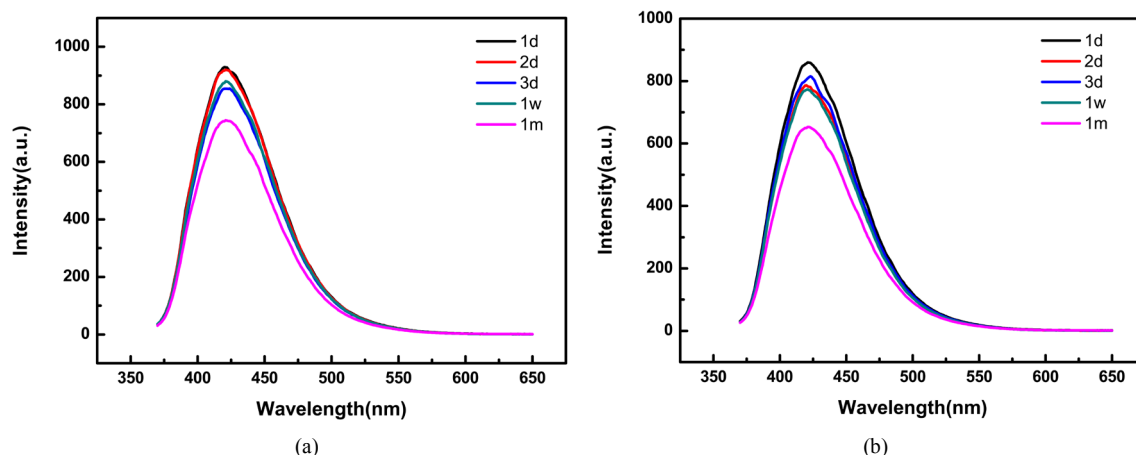
以明胶 - 柠檬酸体系为碳源，添加适量 Fe(II)、Fe(III) 离子，通过水热法制备磁场响应性 CQDs(M-CQDs)，如由图 3 所示。M-CQDs 产物纯化后的冻干物为淡棕黄色固体(3a)，易潮解；易溶于水，其水溶液呈浅棕黄色透明状(3b)，所得碳量子点水溶液可以在 365 nm 紫外灯照射下发射蓝色荧光(3c)；透射电镜图(TEM)显示，M-CQDs 颗粒呈近似球形，其平均直径尺寸约 3 nm(3d)；且 M-CQDs 的粒径分布均匀(3e)。

### 3.4. CQDs 磁场响应性分析

以明胶 - 柠檬酸为碳源分别制备 CQDs、M-CQDs，样品经 100 倍丙酮稀释后在特定平行磁场中处理 5 min，测试磁场作用前后样品的荧光数据。如表 1 所示：不含铁的 CQDs 样品对磁场作用无响应性；而含铁 CQDs 样品对磁场作用产生一定程度的响应，对应样品的荧光强度下降约 6%，但是其出峰位置及对应的半峰宽并无明显变化。因此，这类具有磁响应性的 CQDs(M-CQDs)在靶向成像领域具有潜在的应用前景。

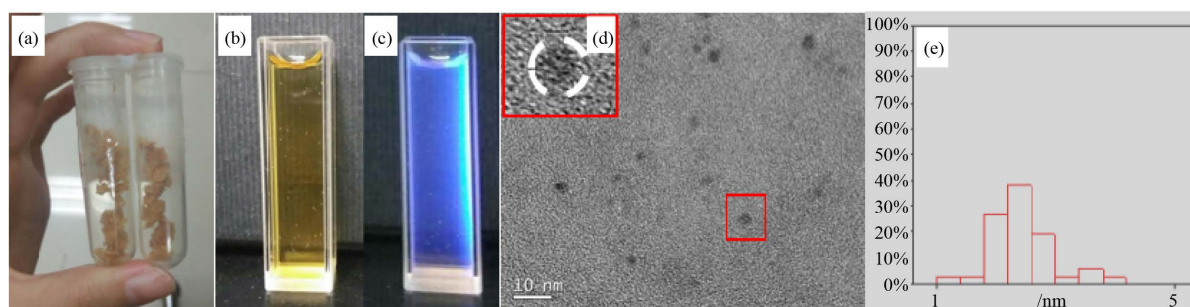
### 3.5. M-CQDs 的 XRD 分析

在明胶 - 柠檬酸体系为碳源，通过添加适量含铁化合物，可制备磁响应性 CQDs (M-CQDs)，其冻干



**Figure 2.** The stability of fluorescence of magnetic carbon quantum dots: (a) CQDs; (b) M-CQDs

**图 2.** 碳量子点荧光稳定性变化图: (a) CQDs; (b) M-CQDs



**Figure 3.** The appearance and transmission electron microscope (TEM) of M-CQDs

**图 3.** 磁响应性 CQDs(M-CQDs)的外观及 TEM 图

**Table 1.** The fluorescence data of CQDs, M-CQDs under the magnetic field or not

**表 1.** 样品 CQDs、M-CQDs 磁场作用前后的荧光数据

是否含铁	是否磁场作用下	峰强度	峰位置(nm)	半峰宽(nm)
否	否	914	421	69.0
否	是	910	421	69.0
是	否	931	421	69.5
是	是	896	421	69.3

物 XRD 测试结果如图 4, M-CQDs 中存在 Fe-C, Fe-O, C-N, C=O 等作用力, 其中 Fe 主要以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF: 52-1449, 33-0664) 和  $\text{Fe}_3\text{C}$  (PDF: 03-0400) 等形态存在[15]; 量子点结构中存在  $\text{C}_3\text{N}_4$  (PDF: 50-1250); 其表面还可能存在一定的羧基(如氧化石墨烯  $\text{N}_2\text{O}_5\text{C}_{16}$  PDF: 46-0870, 39-0580) [16]。

### 3.6. M-CQDs 荧光量子产率

经对比有无含 Fe 的碳量子点样品的荧光量子产率, 结果显示, 采用明胶-柠檬酸体系合成含 Fe 的具有磁响应性 CQDs(M-CQDs), M-CQDs 的荧光量子产率远高于文献值[13] [16], 可高达 50.29%, 对比不含铁的碳量子点(CQDs)而言, 高约 10%。因此, 通过加入适量的 Fe 离子, 可获得高荧光强度、荧光量子产率高且磁场响应的 CQDs(M-CQDs)。

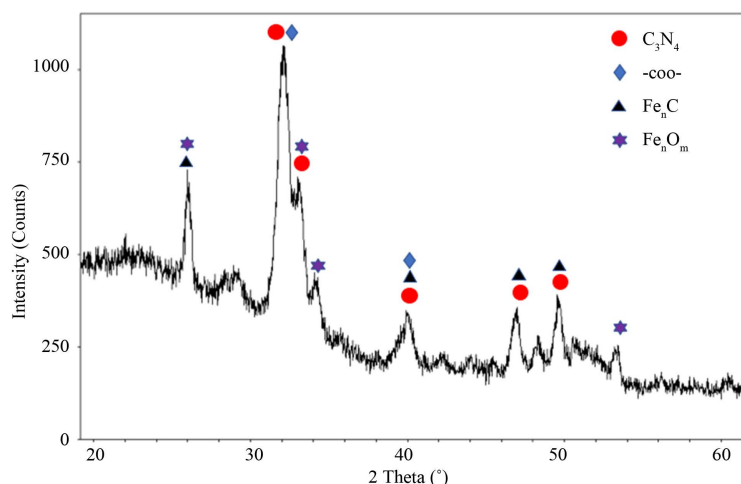


Figure 4. The XRD of magnetic responsiveness CQDs (M-CQDs)

图 4. 磁响应性碳量子点(M-CQDs)的 XRD

#### 4. 结论

本文以明胶-柠檬酸为碳源, 采用水热法一步合成碳量子点(CQDs), 综合分析得主要结论有:

- 1) 以明胶-柠檬酸为碳源合成的碳量子点的荧光强度、荧光量子产率均高达于其他三类体系的产品。
- 2) 在反应体系中以 1:2 的比例加入 Fe(II)和 Fe(III)离子可以使碳量子点产生磁响应性, 其机制为制得的碳量子点通过静电吸附作用组装到铁离子表面, 从而产生磁响应性。
- 3) 在明胶-柠檬酸体系中引入 Fe, 可以制备具有磁响应性平均粒径约 3 nm 碳量子点, 其荧光量子产率高达 50.29%, 且稳定性良好等。这对于磁性碳量子点在生物传感器、药物载体等方面获得进一步应用具有重大的研究意义。

#### 基金项目

本工作获得了广东省广州市越秀区科技计划项目(2017-WS-016)资助。

#### 参考文献

- [1] Fu, H., Ji, Z., Chen, X., *et al.* (2017) A Versatile Ratiometric Nanosensing Approach for Sensitive and Accurate Detection of  $Hg^{2+}$  and Biological Thiols Based on New Fluorescent Carbon Quantum Dots. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **409**, 2373-2382. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0183-3>
- [2] Sun, C., Yu, Z., Peng, W., *et al.* (2016) Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots from Garlic for Selective Detection of  $Fe^{3+}$ . *Nanoscale Research Letters*, **11**, 110-118. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1326-8>
- [3] Fu, X., Gu, D., Zhao, S., *et al.* (2017) A Dual-Readout Method for Biothiols Detection Based on the NSET of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots-Au Nanoparticles System. *Journal of Fluorescence*, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s10895-017-2095-1>
- [4] Wu, X., Song, Y., Yan, X., *et al.* (2017) Carbon Quantum Dots as Fluorescence Resonance Energy Transfer Sensors for Organophosphate Pesticides Determination. *Biosensors and Bioelectronics*, **94**, 292-297. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.010>
- [5] 黄启同, 林小凤, 李飞明, 等. 碳量子点的合成与应用[J]. 化学进展, 2015, 27(11): 1604-1614.
- [6] 万钢俊, 桂日军, 李慧丽, 等. Method for Preparing Drug Carrier Based on Magnetic Carbon Quantum Dot/Chitosan Composite Microsphere, CN 102973948 A[P]. 2013.
- [7] Samantara, A.K., Maji, S., Ghosh, A., *et al.* (2016) Good's Buffer Derived Highly Emissive Carbon Quantum Dots: Excellent Biocompatible Anticancer Drug Carrier. *Journal of Materials Chemistry B*, **4**, 2412-2420. <https://doi.org/10.1039/C6TB00081A>

- [8] Yao, H., Li, S., Zeng, M., *et al.* (2016) Construction of Magnetic-Carbon-Quantum-Dots-Probe-Labeled Apoferritin Nanocages for Bioimaging and Targeted Therapy. *International Journal of Nanomedicine*, **11**, 4423-4438. <https://doi.org/10.2147/IJN.S108039>
- [9] Ke, J., Li, X., Zhao, Q., *et al.* (2017) Upconversion Carbon Quantum Dots as Visible Light Responsive Component for Efficient Enhancement of Photocatalytic Performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, **496**, 425-433.
- [10] Amin, F.U., Hoshidar, A.K., Do, T.D., *et al.* (2017) Osmotin-Loaded Magnetic Nanoparticles with Electromagnetic Guidance for the Treatment of Alzheimer's Disease. *Nanoscale*, **9**, 10619-10632. <https://doi.org/10.1039/C7NR00772H>
- [11] Lu, S., Guo, S., Xu, P., *et al.* (2016) Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Dots with Real-Time Live-Cell Imaging and Blood-Brain Barrier Penetration Capabilities. *International Journal of Nanomedicine*, **11**, 6325-6336. <https://doi.org/10.2147/IJN.S119252>
- [12] 郭亮. 水热氧化法合成碳量子点及荧光猝灭检测环境样品中痕量砷[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2015.
- [13] Sahu, S., Behera, B., Maiti, T.K., *et al.* (2012) Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice: Application as Excellent Bio-Imaging Agents. *Chemical Communications*, **48**, 8835-8841. <https://doi.org/10.1039/c2cc33796g>
- [14] 魏永巨, 李娜, 秦身钧. 磺基水杨酸的荧光光谱与荧光量子产率[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(6): 647-651.
- [15] 苏喜. 新型磁性碳量子点设计制备及其用于 CTC 检测研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [16] Tang, S. and Cao, Z. (2011) Adsorption of Nitrogen Oxides on Graphene and Graphene Oxides: Insights from Density Functional Calculations. *Journal of Chemical Physics*, **134**, 044710-044724. <https://doi.org/10.1063/1.3541249>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-8287, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjmce@hanspub.org](mailto:hjmce@hanspub.org)