

doi:10.3788/gzxb20144309.0916002

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 磁性荧光复合微球的制备与表征

张礼松,王公正,莫润阳,叶明,李晓蒙

(陕西师范大学 物理学与信息技术学院,西安 710062)

**摘 要:**采用水热合成法和 Stöber 法制备了氨基功能化 SiO<sub>2</sub> 包覆的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米微球 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,它与巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点通过酰胺缩合反应,将量子点键合到磁性微球上,制备出单分散性的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 磁性荧光双功能微球.用透射电子显微镜、X-射线衍射仪、荧光分光光度计、振动样品磁强计表征了该纳米复合微球的结构和性能.结果表明:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 磁性荧光复合微球单分散性好,平均粒径为 470 nm,饱和磁化强度为 37.9 emu/g,具有良好的超顺磁性和较高的荧光发光效率.

**关键词:**磁性纳米粒子;CdTe 量子点;磁性荧光微球;发光效率;水热合成法

中图分类号:O61; TB333

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)09-0916002-6

## Preparation and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe Fluorescent Magnetic Microspheres

ZHANG Li-song, WANG Gong-zheng, MO Run-Yang, YE Ming, LI Xiao-Meng

(School of Physics & Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** Monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe magnetic and luminescent double functional composite microspheres were successfully prepared by amide condensation reaction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles coated by SiO<sub>2</sub> with -NH<sub>2</sub>, which were got by hydrolyzing with (3-ammonium propyl) triethoxy silane and CdTe quantum dots modified by thioglycolic acid. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles were received by hydrothermal synthesis method and stöber method. The structures and properties of the composite microspheres were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, fluorescence spectrophotometer and vibrating sample magnetometer. The results demonstrated that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe magnetic and luminescent composite microspheres have good monodispersity, the average particles size is 470 nm and the saturation magnetization is 37.9 emu/g. The submicron magnetic and luminescent composite particles have well superparamagnetism and high efficiency fluorescent light.

**Key words:** Magnetic nanoparticles; CdTe quantum dots; Magnetic fluorescent microspheres; Efficiency fluorescent light; Hydrothermal synthesis method

**OCIS Codes:** 160.2540; 160.3820; 160.4236; 250.5590; 350.4990

## 0 引言

超顺磁性纳米材料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在靶向药物、生物传感、控制释放、固定化酶生物、磁共振成像、DNA 和细胞分离、免疫测定、热疗、高密度信息储存等方面良好的应

用前景受到了越来越广泛的关注<sup>[1-5]</sup>.量子点(Quantum Dots, QDs)粒径小,当粒径接近或小于激子波尔半径时有量子尺寸限域效应,因此量子点的荧光特性随尺寸可控,且与有机染料相比,激发光谱宽、荧光发射光谱窄而对称、荧光发射峰位置可调、荧光寿

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 11274216, 11474192)和陕西省自然科学基金(No. SJ08A15)资助

第一作者:张礼松(1987-),男,硕士研究生,主要研究方向为多功能性纳、微米复合材料. Email: song0203@yeah.net

导师(通讯作者):王公正(1965-),男,副教授,博士,主要研究方向为多功能性纳、微米复合材料. Email: gongzhw@snnu.edu.cn

收稿日期:2014-01-20;录用日期:2014-04-11

<http://www.photon.ac.cn>

命长<sup>[6-7]</sup>,被广泛应用于体内和体外细胞标记、生物探针及传感器等领域<sup>[8-9]</sup>.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. Xia 等于 2002 年把有机荧光素共价连接到了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  上<sup>[10]</sup>,2007 年曹雪波采用模板法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CdTe}$  磁性荧光复合材料<sup>[11]</sup>,Yi 等率先采用反相微乳液法将  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和 CdSe 同时包埋在  $\text{SiO}_2$  壳层里面,制备出磁性荧光纳米复合微球<sup>[12]</sup>.目前以磁性微球为核,荧光物质为壳的制备方法多采用静电吸引力作用实现连接,这样制备的磁性荧光微球具有良好的荧光性能和磁性,但是量子点容易被洗脱,标记和检测具有不稳定性<sup>[13-16]</sup>.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子具有易团聚、抗腐蚀性差、难于洗涤和分离且会吸收量子点的能量而使得荧光强度减弱等不足<sup>[17]</sup>.本课题组在制备图案化多功能复合材料的基础上<sup>[18-21]</sup>进行了深入研究.在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子与荧光量子点之间引入一层  $\text{SiO}_2$  保护层,形成核壳结构,然后通过 3-氨丙基三乙氧基硅烷((3-ammonium propyl) Triethoxy Silane, APTES)在表面生成活性基团. CdTe 量子点采用水相合成法制备,并以巯基乙酸为稳定剂,制得的量子点表面带羧基.通过酰胺缩合反应,成功把量子点键合到磁性微球上,量子点产率较高,在荧光标记和靶向药物方面具有广阔的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、无水乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )、聚乙二醇-4000( $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28%)、碲粉(Te)、氯化镉( $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )、巯基乙酸( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ )、磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )、磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )等试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,为分析纯,未经纯化直接使用. 1-乙基-3-(3-二甲胺丙基)碳化二亚胺盐酸盐(1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide Hydrochloride, EDC, 97%)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES, 98%)等试剂均购于 Sigma 公司,未经纯化直接使用. 四乙氧基硅烷(Tetraethyl Orathosilicate, TEOS)经减压蒸馏纯化. 实验用水均为去离子后的二次蒸馏水. 取 61 mL 磷酸氢二钠(0.2 mol/L)和 39 mL 磷酸二氢钠(0.2 mol/L)加入到 100 mL 容量瓶中,即得 pH=7 的磷酸缓冲溶液.

实验仪器为: Rigaluc(D/Max-3c)全自动 X-射线粉末衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)、(JEM-2100)透射

电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)、PE 公司(PE LS55)荧光分光光度仪、Lake Shore 公司的 Model VSM-7307 型振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM).

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米微球

用水热法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米微球,主要操作步骤如下:称取 2.370 8 g 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 70 mL 乙二醇,在磁力搅拌下形成均匀溶液,然后加入 6.266 1 g 无水乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )和 1.750 1 g 聚乙二醇( $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ),在 54℃ 条件下,磁力搅拌 30 min,直到形成均匀混合溶液,超声 10 min,转入反应釜,200℃,恒温反应 6 h,取出冷却至室温.在磁铁的辅助下,用去离子水、无水乙醇交替洗涤黑色沉淀 5 次,除去未反应的试剂和杂质,最后将产物冷冻干燥,保存待用.

#### 1.2.2 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米微球

利用改进的 Stöber 法对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子进行  $\text{SiO}_2$  包覆,操作步骤如下:称取 100 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子分散于 0.01 mol/L 的 20 mL HCl 溶液中,超声分散 2 min,在磁铁的辅助下,用二次水洗涤 4 次.把上述经盐酸溶液处理过的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球加入到 80 mL 无水乙醇、20 mL 去离子水和 1 mL 浓氨水(28%)混合溶液中.逐滴加入 0.3 mL TEOS,在高纯氮气保护下,27℃,600 r/min 机械搅 6 h.磁铁辅助下分离  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米微球,用无水乙醇和去离子水交替洗涤 6 次,最后冷冻干燥,保存待用.

#### 1.2.3 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 纳米微球

将 0.2 g 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米微球分散到 160 mL 异丙醇中,超声分散 10 min,在高纯氮气保护下,70℃ 水浴加热,逐滴加入 0.2 mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),反应 6 h.磁铁辅助分散在 40 mL 的去离子水中保存待用.

#### 1.2.4 CdTe 量子点的制备

##### 1) Te 前体的制备

将 0.02 g Te 粉和 0.16 g  $\text{NaBH}_4$  置入 50 mL 三口烧瓶中,并向其中加入 6 mL 乙醇和 2 mL 二次水,在 60℃、高纯氮气保护下反应半个小时.黑色碲粉逐渐消失,溶液从带有金属光泽的灰黑色逐渐变成淡紫色,并逐渐变浅,产生白色的硼酸钠晶体,上层清液即为  $\text{NaHTe}$ ,移取上层清液备用.

##### 2) CdTe 量子点的制备

在 100 mL 的三口烧瓶中分别加入 0.23 g  $\text{CdCl}_2$ , 0.2 mL 巯基乙酸和 35 mL 二次水,进行磁性搅拌,待溶液中的固体完全溶解后调整反应体系的 pH 值至 10.8,并通氮气除氧 30 min.然后将新制备的  $\text{NaHTe}$  溶液快速加入溶液中,观察到溶液由无色透明变为浅

橘黄色,在高纯氮气保护下磁力搅拌 20 min,然后把反应液加热到 98℃,避光,分别冷凝回流 2、4、6、8、24、27 h,每隔一段时间在反应液中取一定量样品,测定其荧光光谱.在相同条件下另制备回流 2h 的样品,冷却后加入 80 mL 无水乙醇,10 000 r/min 下离心 5 min,弃去清液,将固体重新分散在 20 mL 去离子水中保存待用,即得到巯基乙酸修饰 CdTe 量子点.

### 1.2.5 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 纳米微球的制备

图 1 是该合成过程示意图.量取 5 mL CdTe (回流 2 h)分散液,加入 2 mg EDC,避光,室温反应 30 min 活化.取 10 mL Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 溶液,经磁性分离后分散在 10 mL pH=7.0 的磷酸缓冲溶液中,加入 EDC 活化的 CdTe,高纯氮气保护下,室温,避光反应 12 h,磁性分离 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 纳米粒子,用去离子水洗

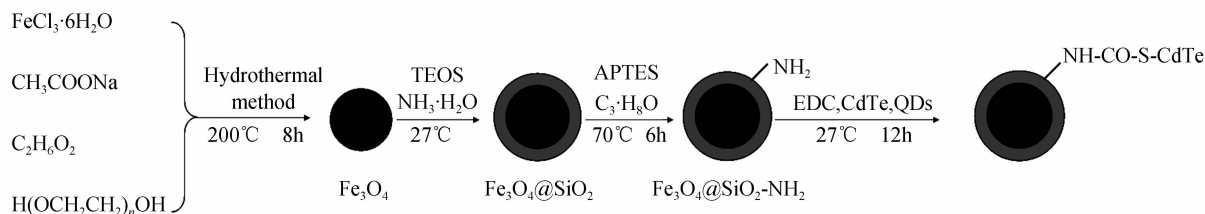


图 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 微球的合成机理

Fig. 1 Schematic illustration for preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe microspheres

涤 3 次后分散在去离子水中.

## 2 结果与讨论

### 2.1 透射电子显微镜表征

图 2 分别为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米微球、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米微球、CdTe 量子点、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 磁性荧光微球的透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 图. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米微球、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米微球和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 纳米微球呈规

则球形,结构完整,分散性好,粒度分布均匀,表面光滑. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米微球由小的十几纳米的粒子聚集组成,是聚集体,平均粒径为 320 nm, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 壳核纳米微球的平均粒径为 450 nm,包覆硅层的厚度为 65 nm. CdTe 量子点分散均匀,平均粒径为 10 nm 左右. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 纳米微球的平均粒径约为 470 nm,与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米微球相比略有增加,增加的厚度即为 CdTe 层,说明已经成功的把 CdTe 量子点键合到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米微球上了.

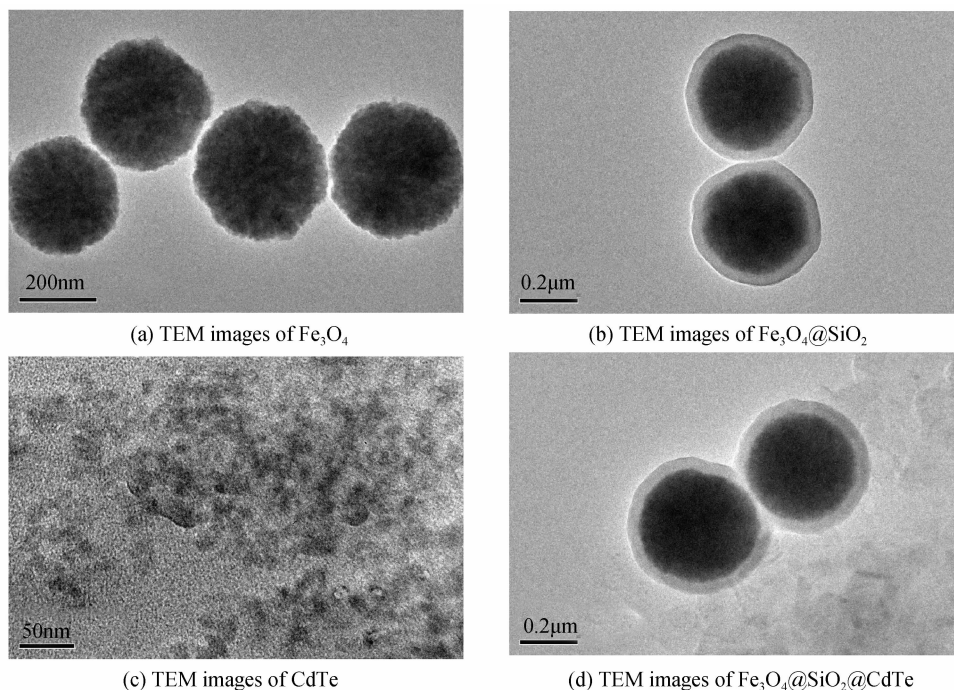


图 2 微球的透射电镜照片  
Fig. 2 TEM images microspheres

### 2.2 X 射线衍射分析

图 3 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米微球、CdTe 量子点、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe 荧光复合微球的 X 射

线衍射 (X Ray Diffraction, XRD) 图,由曲线 a 可以看出在  $\theta = 30.39^\circ$ 、 $35.72^\circ$ 、 $43.20^\circ$ 、 $53.73^\circ$ 、 $57.38^\circ$  和  $62.87^\circ$  出现特征衍射峰,6 个衍射峰对应的值分别为

220、311、400、422、511、440。其对应的各个晶面间距  $d$  值与 PDF 卡片(JCPDS 75-1609,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准谱图)一一对应,说明产物确为具有立方晶系结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。而且图中衍射峰较为尖锐,无其他杂质晶相衍射峰存在,说明合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子结晶度良好。曲线  $b$  为  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  的 XRD 图,与曲线  $a$  图特征峰基本一致,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  仍为结晶状态, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  中的  $SiO_2$  以无定型形式存在。曲线  $c$  为 CdTe 量子点的 XRD 图,可以看出 CdTe 量子点的晶体结构为立方闪锌矿结构,分别对应于 CdTe 立方晶系的晶面。曲线  $d$  为  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ CdTe 的 XRD 图,可以看出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球与巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点特征峰的叠加出现了特征峰,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ CdTe 复合粒子中既有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶,又含有 CdTe 量子点,已经成功地把 CdTe 量子点键合到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ CdTe 磁性复合微球上了。

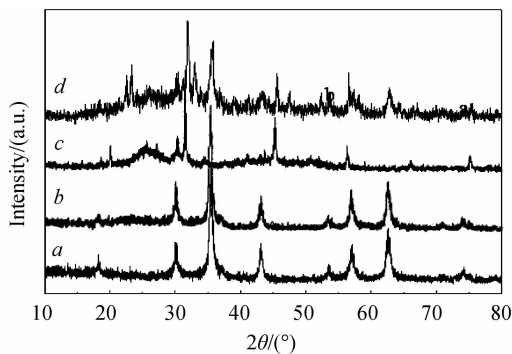


图3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 、CdTe、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$  的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ , CdTe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$

### 2.3 荧光特性表征

图4为不同回流时间制备的 CdTe 量子点的荧光发射光谱图(测定时将样品稀释相同的倍数),从图中看出:巯基乙酸稳定的 CdTe 量子点随着回流时间的增加(时间依次为(a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, (d) 8 h,

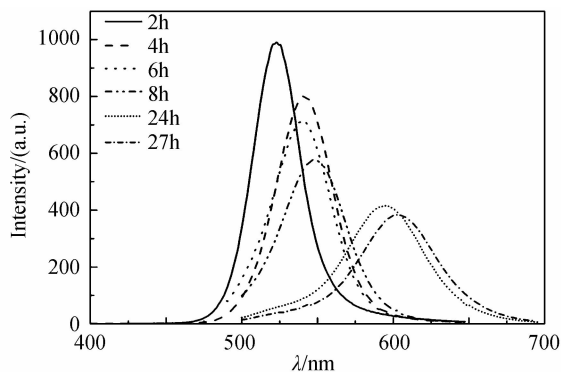


图4 不同回流时间 CdTe QDs 的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of CdTe QDs under the condition of different reflux time

(e) 24 h, (f) 27 h),量子点的荧光发射峰逐渐红移,量子点发射峰位置随尺寸大小的可调谐性是量子点的主要性质之一<sup>[17,23]</sup>。发射峰红移,表明量子点的尺寸随着回流时间的增加,量子点的最可积粒径逐渐增大<sup>[22]</sup>。另外,随着回流时间的增加,荧光谱的半宽峰增大,表明量子点的粒径分布逐渐变宽,量子点的荧光强度减弱,回流 2 h 的量子点荧光强度最强,因此,本文采用回流 2 h 的 CdTe 量子点作进一步修饰。

图5为回流 2 h 的 CdTe 量子点和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$  磁性荧光复合微球的荧光发射光谱(测样是浓度相同),从图中看出: $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$  磁性荧光复合微球的荧光强度略弱于 CdTe 量子点的光谱光强,产生这种现象的原因是连接时发生了荧光自猝灭效应<sup>[24]</sup>;此外,CdTe 量子点荧光发射峰在 520 nm 附近,峰型对称, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$  磁性荧光复合微球的荧光发射峰也在 520 nm 附近(发射峰稍有差异属于正常的测量误差),峰型左右对称,由此可知 CdTe 已经成功键合到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  纳米微球上。

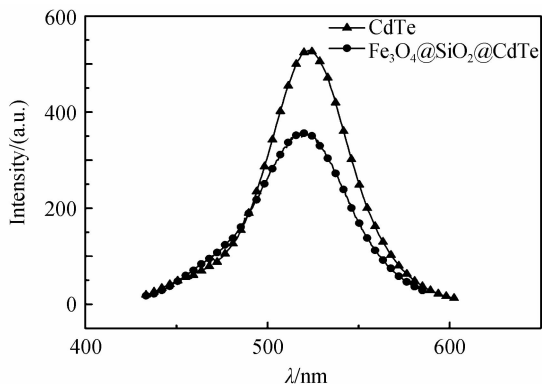
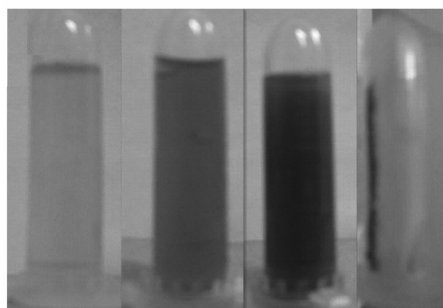


图5 CdTe 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$  荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence emission spectra of CdTe and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$

图6(a)分别为 CdTe 量子点(左一 2 h 和左二 27 h)、均匀分散的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$  磁性荧光复合微球(左三)和磁铁作用下的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@CdTe$  磁性荧光复合微球(左四)在普通光照射下的照片,图6(b)为其在汞灯照射下的照片,可以看出量子点发出很强的荧光;随着回流时间的增加,颜色从亮绿色逐渐变为



(a) Under normal light



(b) Under mercury lamp excitation

图6 不同光照片的实物照片

Fig. 6 Photographs of different light conditions

橙色,同时荧光强度稍有减弱;均匀分散于水中的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe磁性荧光复合微球有较强的绿色荧光,与回流2h的CdTe量子点荧光强度相比略有减弱;外加磁场时Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe磁性荧光复合微球完全被吸引到磁铁附近,并发出较强的荧光,水相中没有荧光,说明CdTe量子点完全键合到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>微球上了。

#### 2.4 磁特性的表征

图7分别为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>纳米微球和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe磁性荧光复合微球常温下的磁滞回线,图中磁滞回线均为“S”型且关于原点对称,随着外加磁场增大,磁化强度迅速增大,直到饱和,而当外加磁场减弱时,粒子的磁性随之减弱直至消失,两条曲线重合的非常好,没有剩磁,再次证明纳米微球是由小到十几纳米的粒子聚集组成,是聚集体,因此具有超顺磁性<sup>[26]</sup>。从图中还可以看出Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>纳米微球和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe磁性荧光复合微球的饱和磁化强度分别为69.6 emu/g,64.8 emu/g和37.9 emu/g,表明磁性荧光复合微球具有良好的磁响应性。

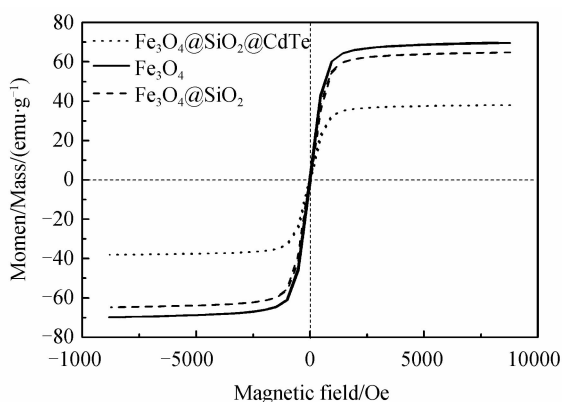


图7 磁滞回线

Fig. 7 Hysteresis loops

### 3 结论

采用水热合成法制备Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米粒子,经3-氨丙基三乙氧基硅烷修饰后,成功地与巯基乙酸修饰

的CdTe量子点连接,最终制备出具有较高荧光发光效率、良好单分散性、超顺磁性的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe磁性荧光复合微球。另外,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe磁性荧光复合微球荧光发射峰在520 nm处,峰形对称,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CdTe磁性荧光复合微球具有良好的磁性和较高的荧光发光效率,这在细胞和分子生物学等医学领域具有非常广阔的应用空间。

#### 参考文献

- [1] HAYASHI K, ONO K, SUZUKI H, *et al.* One-Pot Biofunctionalization of magnetic nanoparticles via thiol-ene click reaction for magnetic hyperthermia and magnetic resonance imaging [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22** (12): 3768-3772.
- [2] SALADO J, INSAUSTI M, LEZAMA L, *et al.* Preparation and characterization of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: an electron magnetic resonance study [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(11): 2879-2885.
- [3] MAJEWSKI A P, SCHALLON A, FREITAG V J, *et al.* Dual-responsive magnetic core-shell nanoparticles for nonviral gene delivery and cell separation [J]. *Biomacromolecules*, 2012, **13**(3): 857-866.
- [4] ZHU Y, IKOMA T, HANAGATA N, *et al.* Rattle-type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> hollow mesoporous spheres as carriers for drug delivery [J]. *Small*, 2010, **6**(3): 471-478.
- [5] MEDEIROS S F, SANTOS A M, FESSI H, *et al.* Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011, **403**(1): 139-161.
- [6] LI H B, ZHANG Y, WANG X Q, *et al.* Calixarene capped quantum dots as luminescent probes for Hg<sup>2+</sup> ions [J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(7): 1474-1477.
- [7] FERNÁNDEZ-ARGÜELLES M T, JIN W J, M COSTA-FERNÁNDEZ J, *et al.* Surface-modified CdSe quantum dots for the sensitive and selective determination of Cu (II) in aqueous solutions by luminescent measurements [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **549**(1): 20-25.
- [8] BAKALOVA R, ZHELEV Z, OHBA H, *et al.* Quantum dot-based western blot technology for ultrasensitive detection of tracer proteins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(26): 9328-9329.
- [9] PLASS R, PELET S, KRUEGER J, *et al.* Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106** (31): 7578-7580.
- [10] LU Y, YIN Y, MAYERS R T, *et al.* Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach [J]. *Nano Letters*, 2002, **2**(3): 183-186.
- [11] LAN X M, CAO X B, QIAN W H, *et al.* Long Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires decorated by CdTe quantum dots: Synthesis and magnetic-optical properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **18**(8): 2340-2345.
- [12] YI D K, SELVAN S T, LEE S S, *et al.* Silica-coated nanocomposites of magnetic nanoparticles and quantum Dots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127** (14): 4990.
- [13] HANG J M, YAO C C, XU S C, *et al.* Synthesis and characterization of CdTe @ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic and multifunctional nanoparticles [J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2009, **7**(1): 111-113.

- [14] WANG D S, HE J B, NISTA R, *et al.* Superparamagnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beads- CdSe/ZnS quantum dots core-shell nanocomposite particles for cell separation[J]. *Nano Letters*, 2004, **4**(3): 409-413.
- [15] LI L, EUGENE S G C, LIU Z Y, *et al.* Double-layer silica core-shell nanospheres with superparamagnetic and fluorescent functionalities[J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, **461**(1-3): 114-117.
- [16] LIU B, XIE W X, WANG D P, *et al.* Preparation and characterization of magnetic luminescent nanocomposite particles[J]. *Materials Letters*, 2008, **62**(17): 3014.
- [17] WANG B, ZHAO Q H, LIU L L. Two-dimensional chemically tunable patterns with cellular structures fabricated via thermal pressing method[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **500**(1): 180-185.
- [18] WANG G Z, ZHANG Y, FANG Y. Flower-like SiO<sub>2</sub>-coated polymer/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite microspheres of superparamagnetic properties: preparation via a polymeric microgel template method[J]. *The American Ceramic Society*, 2007, **90**(7): 2067-2072.
- [19] WANG Gong-zheng, XIA Hui-yun, ZHANG Ying. Magnetic composite microspheres with patterned surface structures: preparation in situ and characterization[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(18): 2051-2056.  
王公正, 夏惠芸, 张颖, 等. 表面图案化磁性复合微球的原位制备与表征[J]. *化学学报*, 2007, **65**(18): 2051-2056.
- [20] FANG Y, BAI C L, ZHANG Y. Preparation of metal sulfide-polymer composite microspheres with patterned surface structures[J]. *Chemical Communications*, 2004: 804-805.
- [21] HE Ya-ni, XU Xiao-rong, YAN Xiao-min, *et al.* Fluorescence composite microspheres with decorated surface structures: Preparation and characterization [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, **28**(3): 27-34.  
贺亚妮, 徐晓荣, 闫晓敏, 等. 表面可修饰的荧光复合微球的制备及表征[J]. *复合材料学报*, 2011, **28**(3): 27-34.
- [22] YANG Wei-hai, LI Wan-wan, SUN Kang. Hydrothermal synthesis of cysteamine-stabilized CdTe quantum dots[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, **29**(4): 681-685.  
杨卫海, 李万万, 孙康. 水热法合成巯基乙胺稳定的 CdTe 量子点[J]. *高等学校化学学报*, 2008, **29**(4): 681-685.
- [23] WANG X L, WEI L, TAO G H, *et al.* Synthesis and characterization of magnetic and luminescent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CdTe nanocomposites using aspartic acid as linker [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2011, **22**(2): 233-236.
- [24] LI X Z, WANG L, ZHOU C, *et al.* Preliminary studies of application of CdTe nanocrystals and dextran-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles in sandwich immunoassay[J]. *Clinica Chimica Acta*, 2007, **378**(1): 168-174.
- [25] DENG H, LI X L, PENG Q, *et al.* Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**(18): 2782-2785.
- [26] SUN P, ZHANG H Y, LIU C, *et al.* Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CdTe magnetic/fluorescent nanocomposites and their applications in immuno-labeling and fluorescent imaging of cancer cells[J]. *Langmuir*, 2012, **6**(2): 1278-1284.