

基于多巴胺氧化聚合制备 电荷相反纳米磁的研究

孟小琪, 温暖, 张伟, 左芳*

(西南民族大学化学与环境学院, 四川 成都 610041)

摘要:采用不同氧化条件对油/水溶性纳米磁进行聚多巴胺(PDA)功能化,合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 。通过对其进行一系列表征发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 均具有较好的分散性,在 pH 7.0 下带相反电荷(+29.9 mV 和 -26.3 mV);两者饱和磁化强度分别为 48.80 emu/g 和 62.11 emu/g,磁性能良好,且均具有超顺磁性。合成的 PDA 功能化纳米磁有望应用于核磁共振成像、靶向药物递送等生物医学领域。

关键词:多巴胺;功能化改性;相反电荷;超顺磁性;纳米磁

中图分类号:TB383.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0118-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.024

Preparation of oppositely charged nanomagnets based on oxidative polymerization of dopamine

MENG Xiao-qi, WEN Nuan, ZHANG Wei, ZUO Fang*

(School of Chemistry & Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ are synthesized through functionalizing oil/water soluble magnetic nanoparticles by polydopamine (PDA) under different oxidation conditions. Through a series of characterizations, it is found that both $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ exhibit good dispersion and carry opposite charges at pH=7.0 (+29.9 mV and -26.3 mV), which is due to the different compositional structures of PDA on both surfaces. In addition, the saturation magnetization intensity of these two particles is 48.80 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ and 62.11 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, both showing superparamagnetic. In conclusion, the synthesized PDA-functionalized magnetic nanoparticles are expected to be applied in biomedical fields such as nuclear magnetic resonance imaging and targeted drug delivery.

Key words: dopamine; functional modification; opposite charge; nanomagnets; superparamagnetic

近几十年来,随着科学技术的迅速发展,磁性纳米粒子逐渐引起了人们的关注,其具有独特的性能,还可以利用外部磁场进行操控,是一种极具吸引力的材料^[1-5]。其中, Fe_3O_4 尤为出色,可作为成像剂、造影剂、诊断剂等^[6],在核磁共振成像、靶向药物递送、分离检测、诊断治疗、细胞示踪等生物医学领域得到了较为广泛的应用^[7-13]。

对于在生物医学领域的应用,除了要解决 Fe_3O_4 易聚集和存储稳定性差等问题之外^[14],还需要考虑各种因素,如亲疏水性、表面电荷和生物相容性等^[15]。目前, TiO_2 、 SiO_2 等金属/非金属氧化物材料已经被证实可以用于提升 Fe_3O_4 的分散性和稳定性^[16-19]。然而, Fe_3O_4 的表面电荷调节及其功能化改性等仍需进一步的操作,这增加了实验的复杂度,

也降低了产物的产率。因此,寻找一种材料,能够实现 Fe_3O_4 所存在问题的一步解决具有重要意义。

多巴胺(DA)在一定条件下能够氧化聚合生成具有粘附性的聚多巴胺(PDA)^[20-23]。PDA富含羟基、羰基、氨基等基团^[20-23],可作为多功能平台,也可继续与含羟基、硫醇、羧基等基团的分子反应并实现二次功能化^[20-23]。同时,通过改变DA氧化聚合的条件还可以实现对PDA组成结构的调控^[24]。除此之外,PDA还能整合各种多价态的金属阳离子^[25-26]。DA可以实现对 Fe_3O_4 的功能化改性,一步解决其所存在的问题,赋予生物相容性及其他性能。

基于此,笔者首先合成了油/水溶性纳米磁,进一步利用DA并采用不同方法对其进行PDA功能

收稿日期:2022-01-04;修回日期:2022-04-02

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51273220);西南民族大学研究生创新型科研项目(CX2020SZ14)

作者简介:孟小琪(1996-),女,硕士研究生,研究方向为功能化磁性材料及水凝胶, polymermq@163.com;左芳(1980-),女,博士,研究员,研究方向为有机无机纳米杂化材料,通讯联系人, polymerzf@swun.cn。

化改性,合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA} - \text{NaIO}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$, 并对其进行了表征。实现对纳米磁的功能化改性及其表面电荷的调节,为 PDA 功能化纳米磁在核磁共振成像、靶向药物递送等生物医学领域的应用提供支持。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、油酸 (OA)、甲苯 (C_7H_8)、环己烷 (C_6H_{12})、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、浓盐酸 (HCl), 均为 AR, 成都市科龙化工试剂厂生产; 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), AR, 成都金山化学试剂有限公司生产; 盐酸多巴胺 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$), 质量分数为 98%, 北京百灵威科技有限公司生产; 三羟甲基氨基甲烷 (Tris)、高碘酸钠 (NaIO_4), 均为 AR, 天津科密欧化学试剂有限公司生产; 聚氧代乙烯(5) 壬基苯基醚 (Lgepal CO-520), AR, 上海麦克林生化科技有限公司生产; 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 质量分数为 28%, 成都市科隆化学有限公司生产; 实验用水为去离子水。

1.2 仪器

D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司生产; Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 PerkinElmer 公司生产; Zetasizer Nano-ZS90 型动态光散射仪, 英国 Malvern 公司生产; Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜, 美国 FEI 公司生产; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司生产; Lake Shore 7404 型振动样品磁强计, 美国 Lake Shore 公司生产。

2 实验方法

2.1 油/水溶性纳米磁的合成

采用共沉淀法合成油溶性纳米磁 ($\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$)^[27-28]。首先,称取 4.1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.35 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水中,室温下搅拌 20 min。此后,倒入 25 mL 氨水,随即升温至 80℃,并保持 1 h。加入 1 mL OA 并继续保持 1 h。全程保持 N_2 氛围,反应结束后自然冷却至室温,对反应液进行磁分离,洗涤数次。最后,将产物 $\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散于甲苯中。

水溶性纳米磁 ($\text{W} - \text{Fe}_3\text{O}_4$) 的合成方法与上述 $\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 类似,其在 80℃ 保持 1 h 之后便停止反应,不额外加 OA。

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA} - \text{NaIO}_4$ 的合成

采用改进的反相微乳液法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA} - \text{NaIO}_4$ ^[24,29]。首先,量取 1.3 mL Lgepal CO-520 加入到 20 mL 1 mg/mL 的 $\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 环己烷溶液中,搅拌 20 min。随后,滴加 0.15 mL 氨水,超声 15 min 后继续搅拌 30 min。此后,滴加 0.1 mL 新配制的 25% 的 DA 溶液,搅拌 30 min。接下来,滴加 0.1 mL 12.5 mg/mL 的 NaIO_4 溶液,搅拌 10 min。反应结束后,将反应液用无水乙醇沉淀并进行磁分离,洗涤数次。最后,将产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA} - \text{NaIO}_4$ 分散于去离子水中。

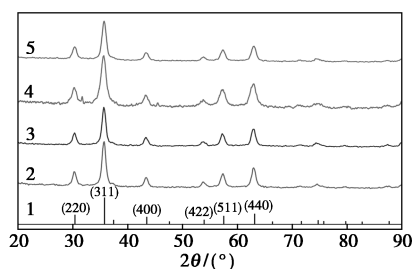
2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 的合成

采用原位氧化聚合法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ ^[30]。首先,称取 120 mg $\text{W} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散于 20 mL 新配制的 Tris-HCl (pH = 8.5) 缓冲液中,超声搅拌 20 min 后加入 40 mg DA,继续超声搅拌 4 h。反应结束后,对反应液进行磁分离,洗涤数次。最后,将产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 分散于去离子水中。

3 结果与分析

3.1 PDA 功能化纳米磁的结构形貌表征

PDA 功能化前后纳米磁的 XRD 分析结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,2 种 PDA 功能化纳米磁所有特征衍射峰的位置和宽度均与尖晶石结构的初始油/水溶性纳米磁^[30] (标准图谱 JCPDS No.75-0449) 保持一致,只是相应的衍射峰的强度略有减弱。说明非晶化合物 PDA 的包覆并不会使纳米磁的晶型改变,但会使其衍射峰强度降低。



1—JCPDS No.75-0449; 2— $\text{W} - \text{Fe}_3\text{O}_4$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$;
4— $\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$; 5— $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA} - \text{NaIO}_4$

图 1 PDA 功能化前后纳米磁的 XRD 图

PDA 功能化前后纳米磁的 TEM 表征结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, $\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{W} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子均为近似球形, 平均粒径约为 10 nm, 且粒子间均发生了一些聚集的现象。而经过 PDA 功能化之后, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA} - \text{NaIO}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 的形貌均没

有发生明显的改变,依旧为近似的球形,平均粒径约为 15 nm 和 12 nm。与此同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 表现出良好的单分散性,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 也具有比较好的分散性,2 种 PDA 功能化纳米磁均未出现明显的聚集现象。说明进行 PDA 的功能化改性能够有效地提升纳米磁的分散性。除此之外,从两者插图中也可以更清楚地看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 表面颜色较浅的 PDA 包覆层的厚度相较于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 厚了约 1.5 nm,这也说明其表面 PDA 的质量分数相对更高。

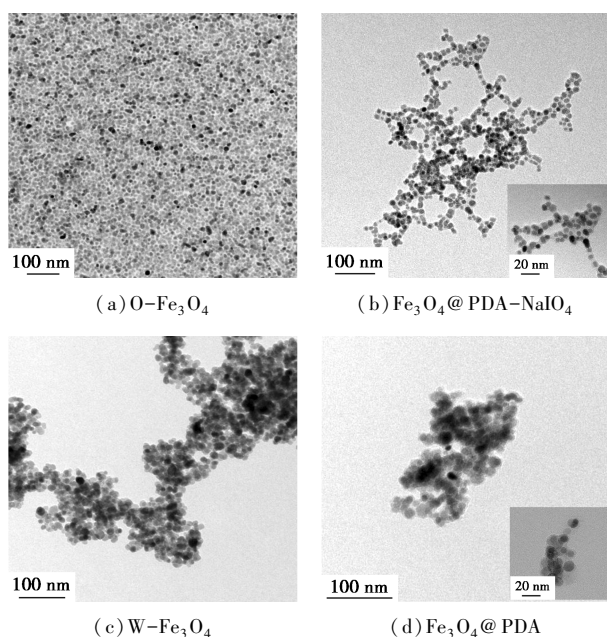
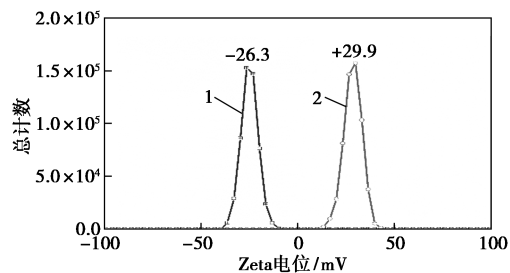


图 2 PDA 功能化前后纳米磁的 TEM 图

3.2 PDA 功能化纳米磁的表面 PDA 的表面电荷及组成结构表征

对 2 种 PDA 功能化纳米磁的水溶液进行 Zeta 电位表征,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 pH=7.0 的条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 的表面 Zeta 电位为 +29.9 mV,这也和我们前期工作中的结果保持一致^[24],而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 的表面 Zeta 电位为 -26.3 mV,两者所带的表面电荷恰好相反。与此同

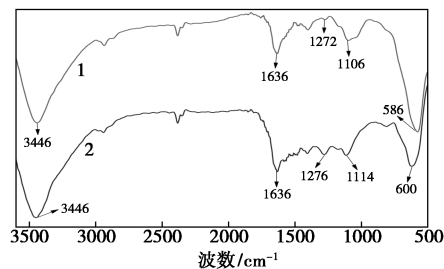


1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$

图 3 PDA 功能化纳米磁的 Zeta 电位图

时,这样的表面电荷值也反映出 2 种 PDA 功能化纳米磁在水溶液中均具有较好的稳定性^[31-32],而这正是由于形成的 PDA 中富含羟基和氨基等亲水性基团^[20-24,29-30,33-34]。这一结果表明,可以利用不同方法一步实现对纳米磁表面电荷的调节及其稳定性的提升。

2 种纳米磁均包覆有 PDA,而其所带的表面电荷却恰恰相反,这是由于 2 种表面 PDA 组成结构的不同导致的。因此,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 进行了 FT-IR 表征,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 590 cm^{-1} 附近处两者均出现了归属于 Fe—O 的伸缩振动峰^[30]。而在 3446 cm^{-1} 处的峰归属于 N—H 的伸缩振动^[32], 1636 cm^{-1} 处的峰则归属于苯环上 C=C 的伸缩振动^[24,30],另外,两者也都在 1270 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 附近出现了归属于酚 C—O 和 C—O—H 的伸缩振动峰^[24,30],这些吸收峰均与 PDA 的特征吸收峰保持一致。除此之外,通过对比两者在 1270 cm^{-1} 附近归属于酚 C—O 的特征吸收峰的强度发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 中酚羟基含量相对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 明显更低一些。结果表明,纳米磁表面均已经成功引入了 PDA,并且 2 种 PDA 功能化纳米磁表面 PDA 在组成结构上会有所不同,且相应的酚羟基含量有着明显差异。



1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$

图 4 PDA 功能化纳米磁的 FT-IR 图

利用 XPS 对 2 种 PDA 功能化纳米磁表面 PDA 的元素组成进行表征,结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ 中均出现归属于 PDA 的 C 和 N 的峰^[20,24-25,30,33-34],且前者的强度更高,这是由于其表面 PDA 的含量相对更高,这也与图 2 中的结果相符。从图 5(b) 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 的 C=O 质量分数更高(18.50%),表明其 PDA 结构中含有更丰富的醌。而从图 5(c) 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 的 R—NH₂ 质量分数也明显更高(40.32%)。从图 5(d) 中可以看出,相比于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-$

NaIO_4 在约 719 eV 处出现了 1 个归属于 Fe_2O_3 的较为明显的卫星 (Satellite) 峰^[35-36], 这是部分 Fe_3O_4 被 NaIO_4 氧化, 有可能会致其磁性能的减弱。由于这部分 Fe_2O_3 的质量分数相比于 Fe_3O_4 可能较少, 因而没有在图 1 的 XRD 图谱中观察到与之对应的特征衍射峰。结合 FT-IR 和 XPS 的结果, 说明 2 种 PDA 功能化纳米磁表面的 PDA 虽然同为酚醌共存的结构, 但他们组成结构中醌和 R-NH₂ 质量分数的差异也十分显著。

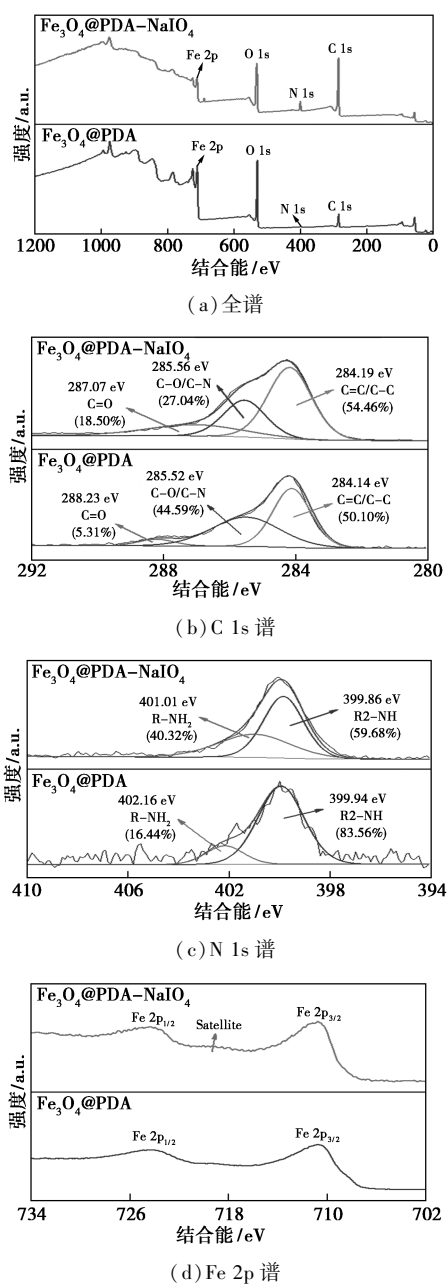


图 5 PDA 功能化纳米磁的 XPS 图

虽然 PDA 的形成机理和具体的组成结构仍然尚未完全清楚。研究人员普遍认为在 PDA 形成的初始阶段, DA 在碱性条件下被氧化成多巴醌

(DQ), 并迅速通过 Michael 加成反应分子内环化生成多巴胺色素, 其经进一步氧化和重排反应形成 PDA 的关键性前驱体——5, 6-二羟基吲哚 (DHI)^[37-39], 如图 6 所示。随后, DHI 通过共价氧化聚合和非共价自组装的方式形成 PDA^[37]。

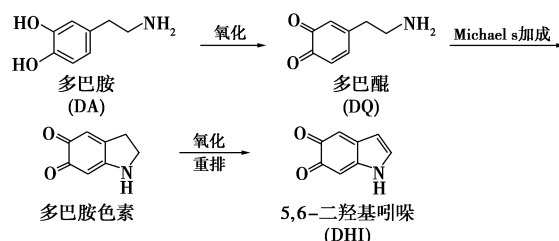


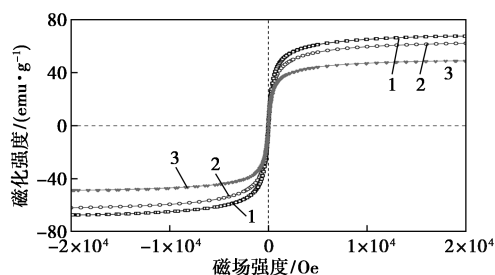
图 6 PDA 形成的初始阶段示意图

PDA 结构中存在着儿茶酚、醌和氨基等基团^[20-24, 29-30, 33-34]。PDA 的电荷主要来源于其结构中的氨基的质子化和儿茶酚的解离。与大多数研究一致, 用空气中氧气作为氧化剂制得的 Fe_3O_4 @PDA 带负电荷。而研究发现采用 NaIO_4 作为氧化剂制得的 PDA 功能化纳米粒子带正电荷。根据前文所述的 FT-IR 和 XPS 中的结果及他人相关工作^[37-39], 初步推断所制备的 2 种 PDA 功能化纳米磁表现为携带相反的表面电荷的原因如下: 当以 NaIO_4 为强氧化剂时, 相比于原位氧化聚合法中的以 O_2 为弱氧化剂, DA 在氧化聚合过程中会产生更高的氢原子抽离率, 使得 DA 中的 R-NH₂ 在发生质子化的同时还阻止了其分子内 Michael 加成反应的进行^[24, 33], 这也进一步造成了 Fe_3O_4 @PDA- NaIO_4 的组成结构中 R-NH₂ 的质量分数相对于 Fe_3O_4 @PDA 会明显更高, 使得其拥有更多可发生质子化的 R-NH₂, 进而影响其表面 PDA 的电荷值, 使得 Fe_3O_4 @PDA- NaIO_4 表现为携带正电荷。

3.3 PDA 功能化纳米磁的磁性能表征

PDA 功能化前后纳米磁的磁性能表征结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 未功能化的纳米磁 (Fe_3O_4) 的饱和磁化强度为 67.48 emu/g, 而经过 PDA 功能化之后的 Fe_3O_4 @PDA- NaIO_4 和 Fe_3O_4 @PDA 则分别为 48.80 emu/g 和 62.11 emu/g, 虽均有所降低, 但仍然具有良好的磁性能。 Fe_3O_4 @PDA- NaIO_4 磁性能下降更明显的原因是其表面 PDA 包覆层的厚度更厚以及部分 Fe_3O_4 被氧化成了 Fe_2O_3 , 这也与图 2 和图 5 中的结果相符。除此之外还发现, PDA 功能化前后纳米磁的剩磁和矫顽力均为 0, 因而其均表现为超顺磁性。结果表明, 2 种 PDA 功能化纳米磁均具有良好的磁性能, 因而在核

磁共振成像、靶向药物递送等生物学领域的应用具有极大的潜力。



1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$

图 7 PDA 功能化前后纳米磁的磁滞回线图

4 结论

(1) 对油/水溶性纳米磁进行 PDA 功能化改性能够有效提高其分散性和稳定性。

(2) 研究了 2 种 PDA 功能化纳米磁表面 PDA 在组成结构上的差异,并初步推断了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{NaIO}_4$ 表面正电荷的来源。

(3) 实现了对 PDA 功能化纳米磁表面电荷的调节,这项策略同样也适用于合成其他有电荷相反需求的微/纳米粒子,然而其规模化合成仍是挑战,后续有待进一步研究改进。

(4) PDA 功能化纳米磁具有超顺磁性,且磁性能良好,有望在核磁共振成像、靶向药物递送等生物学领域得到广泛的应用。

参考文献

- [1] Lu A H, Salabas E L, Schuth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(8): 1222–1244.
- [2] Peng S, Sun S H. Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe_3O_4 nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(22): 4155–4158.
- [3] Gao J H, Gu H W, Xu B. Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis, and biomedical applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(8): 1097–1107.
- [4] Colombo M, Carregal-Romero S, Casula M F, et al. Biological applications of magnetic nanoparticles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(11): 4306–4334.
- [5] Nikitin M P, Zelepukin I V, Shipunova V O, et al. Enhancement of the blood-circulation time and performance of nanomedicines via the forced clearance of erythrocytes [J]. *Nature Biomedical Engineering*, 2020, 4(7): 717–731.
- [6] Cardoso V F, Francesko A, Ribeiro C, et al. Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7(5): 1700845.
- [7] Nicolas-Boluda A, Yang Z, Guilbert T, et al. Self-assemblies of Fe_3O_4 nanocrystals: Toward nanoscale precision of photothermal

effects in the tumor microenvironment [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(4): 2006824.

- [8] Kim D H, Kim D W, Jang J Y, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{void}@ \text{microporous}$ organic polymer-based multifunctional drug delivery systems: Targeting, imaging, and magneto-thermal behaviors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(33): 37628–37636.
- [9] Luo Y, Du S N, Zhang W, et al. Core@shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Mn}^{2+}$ -doped $\text{NaYF}_4: \text{Yb}/\text{Tm}$ nanoparticles for triple-modality T_1/T_2 -weighted MRI and NIR-to-NIR upconversion luminescence imaging agents [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(60): 37929–37937.
- [10] Luo Y, Zhang W, Liao Z F, et al. Role of Mn^{2+} doping in the preparation of core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{upconversion}$ nanoparticles and their applications in T_1/T_2 -weighted magnetic resonance imaging, upconversion luminescent imaging and near-infrared activated photodynamic therapy [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7): 466.
- [11] Li S, Zhao X, Yu X, et al. Fe_3O_4 nanozymes with aptamer-tuned catalysis for selective colorimetric analysis of ATP in blood [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(22): 14737–14742.
- [12] Luo K Y, Zhao J L, Jia C Z, et al. Integration of Fe_3O_4 with Bi_2S_3 for multi-modality tumor theranostics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 22650–22660.
- [13] Zhang T B, Li G L, Miao Y Q, et al. Magneto-thermal regulation of in vivo protein corona formation on magnetic nanoparticles for improved cancer nanotherapy [J]. *Biomaterials*, 2021, 276: 121021.
- [14] Liu S X, Yu B, Wang S, et al. Preparation, surface functionalization and application of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 281: 102165.
- [15] Mosayebi J, Kiyasatfar M, Laurent S. Synthesis, functionalization, and design of magnetic nanoparticles for theranostic applications [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 6(23): 1700306.
- [16] Chen W J, Tsai P J, Chen Y C. Functional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell magnetic nanoparticles as photokilling agents for pathogenic bacteria [J]. *Small*, 2008, 4(4): 485–491.
- [17] Li W, Yang J P, Wu Z X, et al. A versatile kinetics-controlled coating method to construct uniform porous TiO_2 shells for multifunctional core-shell structures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(29): 11864–11867.
- [18] Deng Y H, Deng C H, Qi D W, et al. Synthesis of core/shell colloidal magnetic zeolite microspheres for the immobilization of trypsin [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(13): 1377–1382.
- [19] Shao M F, Ning F Y, Zhao J W, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{layered double hydroxide}$ core-shell microspheres for magnetic separation of proteins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1071–1077.
- [20] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426–430.
- [21] Pérez-Mitta G, Tuninetti J S, Knoll W, et al. Polydopamine meets solid-state nanopores: A bioinspired integrative surface chemistry approach to tailor the functional properties of nanofluidic diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(18): 6011–6017.
- [22] Du S N, Luo Y, Liao Z F, et al. New insights into the formation mechanism of gold nanoparticles using dopamine as a reducing agent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 523: 27–

- 34.
- [23] Liu F, He X, Lei Z, *et al.* Facile preparation of doxorubicin-loaded upconversion @ polydopamine nanoplateforms for simultaneous in vivo multimodality imaging and chemophothermal synergistic therapy [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2015, 4 (4): 559–568.
- [24] Zhang W, Liao Z F, Meng X Q, *et al.* Fast coating of hydrophobic upconversion nanoparticles by NaIO₄-induced polymerization of dopamine; Positively charged surfaces and *in situ* deposition of Au nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146821.
- [25] D'Ischia M, Napolitano A, Pezzella A, *et al.* Chemical and structural diversity in eumelanins: Unexplored bio-optoelectronic materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48 (22): 3914–3921.
- [26] Duan J Y, Bai L F, Xu K Z, *et al.* Polydopamine protected hollow nanosphere with AuAg-nanoframe-core @ carbon @ AuAg-nanocrystals-satellite hybrid nanostructure (AuAg @ C @ AuAg/PDA) for enhancing nanocatalysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121276.
- [27] Qin Z L, Du S N, Luo Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of superparamagnetic and red luminescent bifunctional Fe₃O₄ @ Mn²⁺-doped NaYF₄: Yb/Er core @ shell monodisperse nanoparticles and their subsequent ligand exchange in water [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 378: 174–180.
- [28] An P, Zuo F, Wu Y P, *et al.* Fast synthesis of dopamine-coated Fe₃O₄ nanoparticles through ligand-exchange method [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(9): 1099–1102.
- [29] 张伟, 左芳, 李欣华. 一种通过多巴胺快速氧化聚合将油性纳米粒子转换为水溶性的方法: CN111205675B [P]. 2021-06-22.
- [30] 杜思南, 罗阳, 左芳, 等. 聚多巴胺包覆 Fe₃O₄ 纳米粒子异相芬顿催化降解亚甲基蓝 [J]. *精细化工*, 2017, 34(6): 676–681.
- [31] Lin S Y, Wu S H, Chen C H. A simple strategy for prompt visual sensing by gold nanoparticles; General applications of interparticle hydrogen bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(30): 4948–4951.
- [32] 张伟, 廖正芳, 阿尔普丁·艾尼娃尔, 等. 掺杂上转换纳米粒子的温敏性发光水凝胶的制备及性能 [J]. *精细化工*, 2020, 37(2): 270–277.
- [33] Xuan Y, Jiang G C, Li Y Y, *et al.* Inhibiting effect of dopamine adsorption and polymerization on hydrated swelling of montmorillonite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 422: 50–60.
- [34] Zhang C, Ou Y, Lei W X, *et al.* CuSO₄/H₂O₂-induced rapid deposition of polydopamine coatings with high uniformity and enhanced stability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 3054–3057.
- [35] Wilson D, Langell M A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 6–13.
- [36] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [37] Hong S, Na Y S, Choi S, *et al.* Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4711–4717.
- [38] Delparastan P, Malollari K G, Lee H, *et al.* Direct evidence for the polymeric nature of polydopamine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(4): 1077–1082.
- [39] Della Vecchia N F, Avolio R, Alfè M, *et al.* Building-block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin-type platform tunable through a quinone control point [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1331–1340. ■
-
- (上接第 117 页)
- [10] Li Y, Zhu S, Liu Q, *et al.* Carbon-coated SnO₂ @ C with hierarchically porous structures and graphite layers inside for a high-performance lithium-ion battery [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 22(6): 2766–2777.
- [11] Yang Y, Ding Y, Cheng T, *et al.* Hydrothermal growth and electrochemical performance of carbon-coated porous SnO₂ nanospheres [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(10): 7058–7063.
- [12] 于聪. 炼锡废渣多组分回收工艺 [D]. 常州: 江苏理工学院, 2015.
- [13] 魏婕. 碳量子点及纳米颗粒的制备、改性及其在光催化制氢领域的应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [14] Zhen C, Ma L, Li S, *et al.* Simple approach to carboxyl-rich materials through low-temperature heat treatment of hydrothermal carbon in air [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8686–8691.
- [15] Idibie C A, Abdulkareem S A, Pienaar C, *et al.* Mechanism and kinetics of sulfonation of polystyrene butadiene rubber with chlorosulfonic acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(4): 1600–1604.
- [16] Kudre T G, Bhaskar N, Sakhare P Z. Optimization and characterization of biodiesel production from rohu (*Labeo rohita*) processing waste [J]. *Renewable Energy*, 2017, 113(dec): 1408–1418.
- [17] Xiao J, Chen S. Changes of infrared absorption wave number of aromatic-ring C=C bond of vitrinite and their significance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(12): 1048–1050.
- [18] Muruganatham S, Anbalagan G, Ramamurthy N. FT-IR and SEM-EDS comparative analysis of medicinal plants, *Eclipta Alba Hassk* and *Eclipta Prostrata Linn* [J]. *Romanian Journal of Biophysics*, 2009, 19(4): 285–294.
- [19] Liu M, Jia S, Gong Y, *et al.* Effective hydrolysis of cellulose into glucose over sulfonated sugar-derived carbon in an Ionic Liquid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(24): 8167–8173.
- [20] Khabashesku V N. Condensation polymers having covalently bound carbon nanotubes: US, US8398950 B2 [P]. 2009-05-14.
- [21] Minhua, Zhang, Anxia, *et al.* High activity ordered mesoporous carbon-based solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 204: 210–217.
- [22] Nakajima K, Hara M, Hayashi S. Environmentally benign production of chemicals and energy using a carbon-based strong solid acid [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 90(12): 3725–3734. ■