

Fe₃O₄/聚乙烯亚胺/金磁性复合材料的光化学制备与表征

彭哲阳 吴文贤 冒卫星 吴凯萍 肖丽伟 吴宾 金雅莉 宫培军

(浙江师范大学化学与生命科学学院 金华 321004)

摘要 以沉淀法合成的 Fe₃O₄/ 聚乙烯亚胺纳米粒子为磁核,采用光化学法在氯金酸水溶液中制备了 Fe₃O₄/ 聚乙烯亚胺 / 纳米金磁性复合材料,并用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和振动样品磁强计表征了产物。结果表明:制备的 Fe₃O₄/ 聚乙烯亚胺磁粒的平均尺寸为 6.8 nm,呈现准超顺磁性,饱和磁化强度为 37.4 A·m²·kg⁻¹。Fe₃O₄ / 聚乙烯亚胺 / 纳米金磁性复合材料呈不规则团状,尺寸介于 13—23 nm 的金粒子分布在由很多 Fe₃O₄ /PEI 聚集而成的亚微米团状体表面;该复合材料呈现准超顺磁性,具有较高的饱和磁化强度 (36.9 A·m²·kg⁻¹) 和良好的磁响应性,有望用于生物分离、生物传感器等领域。

关键词 复合粒子,金胶体,四氧化三铁,聚乙烯亚胺,紫外光辐照,饱和磁化强度

中图分类号 TL13

金胶体具有特殊的光学和电学性质、良好的生物相容性以及表面化学性能,因而被广泛应用于传感器、生化检验、固定化酶等的生物医学领域。研究人员将金胶体修饰在磁性纳米粒子表面,利用磁粒的磁响应性赋予金胶体更好的可控性能,能更方便地实现纳米金在上述领域中的应用。因此,纳米金修饰的磁性复合粒子的制备和性能近来受到广泛关注和深入研究^[1-3]。

在应用于生物医学的诸多领域时,金修饰的磁性复合粒子首先应具备超顺磁性且具有高饱和磁化强度(Ms),这使得复合粒子在无外磁场时不会因磁力吸引而发生团聚,当处于外磁场作用下易于快速磁分离。当前,金修饰的磁性复合粒子的合成策略大致有三种。一为组装法,利用金胶体表面可以组装含巯基或胺基的化合物的性质,在巯基或胺基修饰的磁性粒子的表面组装预先合成的金胶体^[3-5]。二是以磁性粒子为核,借助化学反应将金的前驱物还原为金单质并复合在磁粒表面,典型的制备方法包括化学还原法、γ射线辐照、声化学法等^[6-8],借助此策略可以制备出金粒修饰或金壳层包覆的复合粒子。三为以金胶体为母体,通过化学反应在其表面沉积磁性粒子,Yu等借助此策略制备了哑铃形或花形的金磁颗粒^[9]。由于金的密度远大于磁核的密度,复合材料的 Ms 与其磁含量成正比,因此,高 Ms 的金修饰磁性复合粒子应有较高的磁含量,它

的制备需要在组成控制方面可控性强的合成技术。长期以来,光化学方法被广泛用于金胶体的制备和粒径控制^[10,11]。相比常规化学还原反应,光化学法的可控性更好,能通过调节光照强度和时间来控制还原氯金酸的速度和反应进程,进而控制金胶体的生长进程。宫培军等借助光化学方法在含有纳米 Fe₃O₄ 和聚乙烯醇的氯金酸溶液中制备了 Fe₃O₄/Au 纳米复合粒子。由于 Fe₃O₄ 和 Au 的晶格参数不同,光化学反应生成的金单质无法直接在 Fe₃O₄ 表面成核和包覆,在溶液中均匀成核的 Au 粒子与 Fe₃O₄ 的复合可能是借助在紫外辐照下交联的聚乙烯醇的包裹作用实现的^[12]。显然,这种复合方式不利于调控 Fe₃O₄/Au 的组成和尺寸。

聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)是一种富含亚胺基和胺基、水溶性好的正电性聚合物,常被用于金胶体或其复合材料的制备^[13]。本文以沉淀法制备的 PEI 修饰的 Fe₃O₄ 纳米粒子(Fe₃O₄/PEI)作为磁核,通过紫外光辐照含丙酮和异丙醇的氯金酸溶液制备了 Ms 较高的 Fe₃O₄/聚乙烯亚胺/纳米金磁性复合材料(Fe₃O₄/PEI/Au),并表征了该复合材料的结构、形貌和磁学性能。借助亚胺基(胺基)与金的强相互作用,由光化学反应生成的金可以原位复合在 Fe₃O₄/PEI 磁粒的表面。这种原位反应有望更好地调控该复合材料的组成、进而方便其在生物分离等领域的应用。

浙江省自然科学基金(Y4100074)、金华市科技研究计划一般项目(2010-1-120)、浙江省磁性材料重点创新团队子项目(2011R09006-06)资助

第一作者:彭哲阳,男,1988年10月生,2010年于南昌大学获学士学位,现为浙江师范大学化学与生命科学学院2010级硕士研究生,有机化学专业

通讯作者:宫培军,博士,副教授,E-mail: skygpj@zjnu.cn

收稿日期:初稿 2013-03-01,修回 2013-03-19

1 实验材料和方法

1.1 试剂和仪器

三氯化铁, 无水亚硫酸钠, 氨水, 氯金酸, 丙酮, 异丙醇, 聚乙烯亚胺 (M_w 70000, 50%水溶液) 均为国产分析纯试剂。实验用水为二次蒸馏水。实验所用紫外光源^[14]为3只 Phillip 公司的 8 W 低压汞灯, 其发射波长为 254 nm。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 纳米粒子的制备

将 6.49 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用 100 mL 水溶解于石英三口烧瓶中, 用氮气 (99.9%) 鼓泡 20 min 后滴加 50 mL 0.16 mol/L 亚硫酸钠溶液, 搅拌 30 min 后依次加入 10% PEI 溶液 1 mL 和氨水 10 mL, 在 60°C 下恒温 0.5 h。冷却至室温, 磁分离并用水洗涤固相物多次, 再将固相物超声分散在水中, 即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 纳米粒子分散液($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$)。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{聚乙烯亚胺/纳米金}$ 磁性复合材料制备

取一定体积的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 纳米粒子分散液, 加入氯金酸、丙酮和异丙醇并用水稀释, 使溶液中上述各反应物的浓度分别达到 0.32 g/L、1.0 mmol/L、0.7 mol/L 和 0.7 mol/L。将盛于石英烧瓶的反应液置于紫外光下辐照 10 min。反应结束后, 用蒸馏水洗涤磁性固体数次, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{聚乙烯亚胺/纳米金}$ 磁性复合材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$)。

1.4 材料表征

用荷兰 Philip PW3040/60 X-射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15416$ nm); 用美国 Nicolet Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的化学组成(KBr 压片法); $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的磁含量用 TJA/SDTA851e 型热重分析仪测定 (N_2 气氛, 升温速率: 10°C/min); 用英国 Maerween Zetasizer Nano ZS 电位分析仪测试 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的 ζ 电位 (分散剂: 水; pH 6.5); 用美国 FEI Tecnai G2 F30 S-TWIN 型透射电子显微镜 (配 EDXA 能谱) 观察样品的形貌、尺寸和微区结构; 样品的磁滞回线由美国 Lakeshore 7404 型振动样品磁强计 (VSM) 测试 (测试温度: 25°C)。

2 结果分析与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的表征

图 1 中 a 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的 X 射线衍射图。图中

30.1°、35.4°、43.1°、53.5°、57.0° 和 62.5° 处的衍射信号与面心立方结构 Fe_3O_4 (JCPDS 89-2355) 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 特征衍射峰对应, 证实制备的磁性粒子含有 Fe_3O_4 。

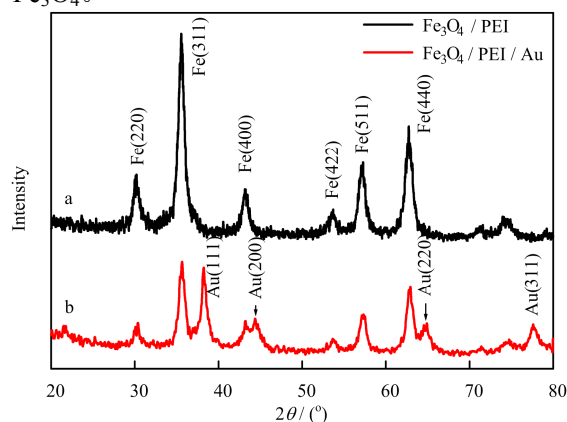


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的 X 射线衍射图
Fig.1 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$

图 2 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的红外光谱。3400—3200 cm^{-1} 范围内宽而强的吸收带是 PEI 中亚胺基和胺基的 N—H 伸缩振动峰, 样品含有的微量水 (由热重分析证实) 的 O—H 伸缩振动峰在 3400 cm^{-1} 附近与 N—H 振动峰发生叠加; 2925 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 对应于 PEI 中亚甲基的 C—H 反对称和对称伸缩振动峰; 1621 cm^{-1} 对应于亚胺基和胺基的 N—H 变形振动峰。582 cm^{-1} 处强吸收带为 Fe_3O_4 的特征振动带, 相比纯 Fe_3O_4 振动带 578 cm^{-1} ^[15] 向高波数方向移动, 这可能意味着 PEI 与 Fe_3O_4 存在相互作用。由此确认制备的磁性粒子为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 。热重分析表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 中含有约 2.0% 的水分, 继续升温至 662°C 后样品达到恒重, 此时样品的总失重率为 11.7%, 表明 PEI/ Fe_3O_4 的

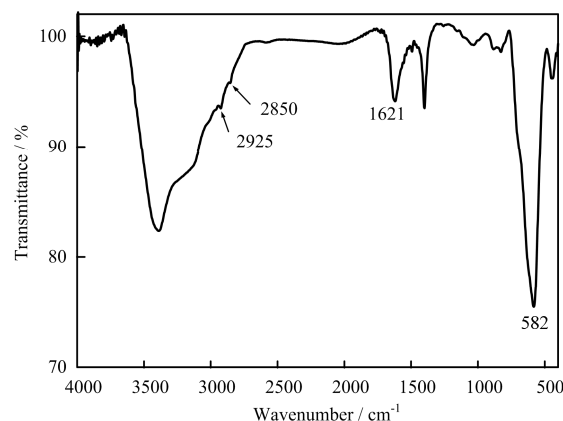


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$

磁含量约为 88%。PEI 的修饰没有显著降低 Fe₃O₄/PEI 的磁含量,这对于保证磁粒具有高的饱和磁化强度非常重要。此外, Fe₃O₄/PEI 的 ζ 电位曲线(图 3)表明该磁性粒子的 ζ 电位为 +34.9 mV,远高于 Fe₃O₄ 的 ζ 电位值(接近于 0)^[16],如此高的正电位以及 PEI 链上丰富的亚胺基和胺基可以确保光化学还原反应生成的金单质被牢固结合在磁粒表面。

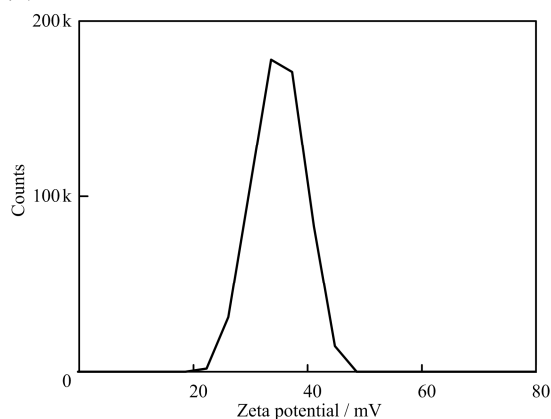
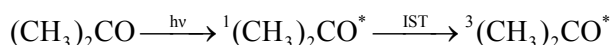


图 3 Fe₃O₄/PEI 的 ζ 电位图
Fig.3 ζ -potential of Fe₃O₄/PEI

2.2 Fe₃O₄/PEI/Au 的制备

在含有高浓度丙酮的氯金酸溶液中,作为光敏剂的丙酮将吸收近乎全部光子生成激发单线态,经系间跃迁转变为激发三线态,后者与氢供体(如异丙醇)发生的抽氢反应生成强还原性的羟羰自由基,羟羰自由基将 AuCl₄⁻经多次还原直至金单质^[11,17]。体系内溶解的氧气是丙酮激发三线态的淬灭剂,导致羟羰自由基的产量和 AuCl₄⁻的还原速率降低。然而,由于氧气的溶解度很低(反应过程未搅拌),氧气对金单质的生成的阻滞效果较小^[11]。上述过程可以用如下反应式表示:

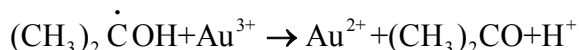
丙酮的光激发:



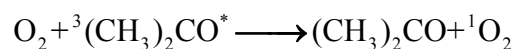
羟羰自由基的生成:



Auⁿ⁺的还原和 Au 粒子的生成:



氧气的阻滞作用:



实验发现丙酮可以使反应在较短时间内生成尺寸较小且分布较均匀的金胶体。图 4 给出了反应液在不同光照时刻的吸收光谱。当体系不含丙酮时,相比原料(辐照时间 0 min, 曲线 a),紫外光辐照 10、20、30 和 60 min 后的反应液(曲线 b-e)在 530-800 nm 可见光区的吸收强度随时间呈现轻微增强,但未出现明显的金胶体的表面等离子共振吸收峰(SPR)的信号。当添加丙酮时,光照 10 min 后反应液的吸收光谱(曲线 f)在约 547 nm 处有吸收较强的金胶体 SPR 峰。图 4 中插图为曲线 b-f 分别去除原料吸收谱(曲线 a)后的差谱,由于丙酮和氯金酸在该区域的吸光度为零,该差谱可以反映出体系中金胶体 SPR 峰随时间的演变^[7]。由插图可见,相比曲线 f 中窄而强的 SPR 峰,曲线 b-e 的 SPR 峰总体上分布宽且强度低,但是随着反应时间的增加,SPR 峰的强度逐渐增大且位置从 595 nm 红移至 745 nm。这是由于当丙酮的浓度远大于氯金酸的浓度时,抽氢反应生成的羟羰自由基可以在短时间内将大量氯金酸还原为 Au 单质,依据成核-生长理论, Au 在高过饱和度时形成的晶核较多,在 Fe₃O₄/PEI 的正电性亚胺基和胺基对 Au 的强相互作用以及高分子链对 Au 粒子的稳定作用下,最终形成数目较多、尺寸较小的 Au 粒子,对应于 SPR 峰窄而强。当体系不含丙酮时, AuCl₄⁻将吸收光子,经历光激发、还原、歧化等过程生成金单质^[10],较慢的还原反应速率可能导致 Au 粒的二次成核,体系中金粒的尺寸分布较宽,金粒尺寸随光照时间的增加逐渐增大,对应于插图中曲线 b-e 的 SPR 峰较宽且值峰红移。

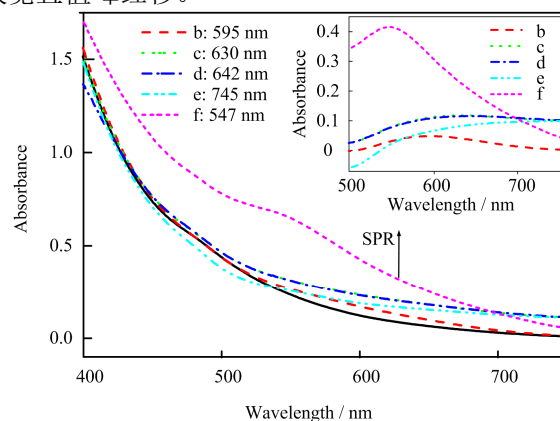


图 4 反应液在不同光照时刻的吸收光谱。插图为不同光照时刻下扣除原料吸收后反应液的吸收谱

Fig.4 Absorption spectra of the reaction mixtures at various time intervals during irradiation. The insets show the background-removed spectra of the reaction mixtures

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的表征

图 1 中 b 为所得磁性产物的 X 射线衍射图。除了与图 1a 一致的 Fe_3O_4 的特征衍射峰,图中 38.2° 、 44.3° 、 64.6° 和 77.6° 处衍射峰与面心立方结构的 Au 标准图卡 (JCPSD89-3697) 的特征峰 (111)、(200)、(220) 和 (311) 一致,证明光化学反应实现了 Au 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的复合且不会改变 Fe_3O_4 的晶体结构。

图 5 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的 TEM 图及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的能谱图。图 5 (a) 显示 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 普遍为 (6.8 ± 1.0) nm 的球形粒子,但其中存在少数 22–26 nm 的大粒子,粒子较好的分散性归结于高的表面电位带来的电荷排斥力。图 5 (b) 显示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的暗场 TEM 图, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 呈现不规则团状,尺寸为亚微米级,是由众多聚集的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 颗粒和一些散布在其表面的明亮的 Au 颗粒组成,其中 Au 粒子的尺寸介于 13–23 nm, Au

的存在也被 EDX 谱 (图 5 (d)) 所证实。图 5 (c) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 局部区域的高分辨透射电镜图,测得实线区域 A 和虚线区域 F 的晶格条纹宽度分别为 0.21 nm 和 0.25 nm (见图 5 (c) 的插图),分别对应于 XRD 谱图中 Au (200) 和 Fe_3O_4 (311) 晶面间距,表明 A 和 F 区域对应于 Au 粒子和 Fe_3O_4 粒子, Au 粒子处于多个聚集态 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 粒子的表面。亚微米尺寸 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 形成的原因在于:一是由于在光化学反应中生成的丙酮激发三重态的抽氢作用无专一性,会导致 PEI 链在被抽氢后转变为带有活性自由基的高分子链,不同磁粒表面的 PEI 链上活性自由基的复合 (即链终止反应) 导致 PEI 的交联和磁粒的聚集,这种交联反应类似于羟基自由基参与的光化学法制备高交联度的 PEI 纳米水凝胶的过程^[18]。;二是不同磁粒表面 PEI 上亚胺基或胺基与 Au 粒子的结合导致磁粒的聚集。

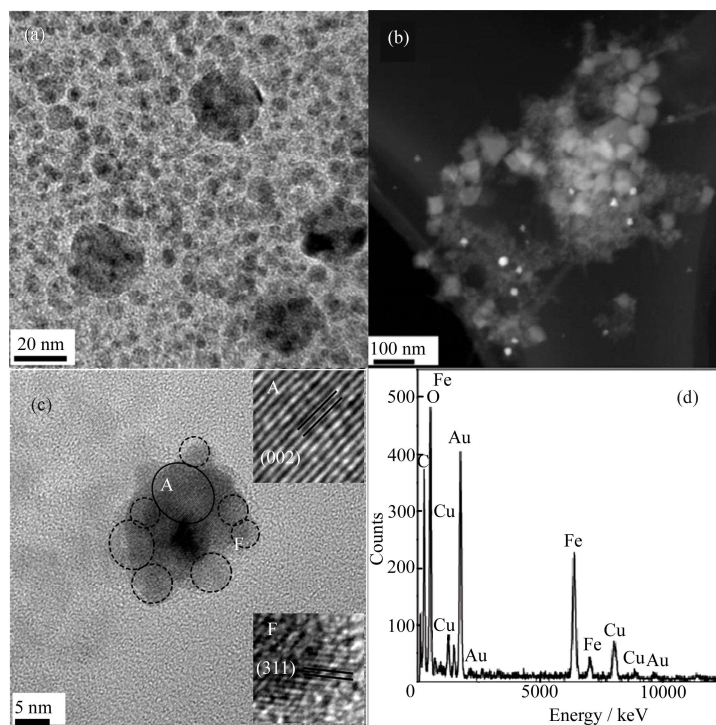


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ (b, c) 的 TEM 图及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的 EDX 谱 (d)
Fig.5 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ (b, c) and EDX spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ (d)

图 6 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的室温磁滞回线,样品均无明显的磁滞现象。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 具有较高的饱和磁化强度 M_s ($37.4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)、较小的剩余磁化强度 M_r ($2.4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) 和矫顽力 H_c ($2.7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$)。Li 等研究了不同尺寸 Fe_3O_4 在室温下的磁学行为,发现粒子尺寸小于 10 nm 时呈现超顺磁性,大于 25 nm 时呈现铁磁性,介于 10–25 nm 之间呈现准

超顺磁性^[19]。由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的尺寸小于或接近 Fe_3O_4 由铁磁性向准超顺磁性转变的临界尺寸 (约 25 nm),多数粒子处于单磁畴状态,因而呈现准超顺磁性。在复合金粒后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的 M_s 、 M_r 和 H_c 分别为 $36.9 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $2.4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.8 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由于复合在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的高分子表层的少量金粒未与 Fe_3O_4 直接结合,没有明显影响 Fe_3O_4

对外磁场的变化响应, 因而 M_r 和 H_c 在金粒复合前后无显著变化; 但是金粒的存在降低了复合材料的磁含量, 因此 M_s 轻微降低。较高的 M_s 和较大的尺寸赋予 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 良好的磁响应性, 借助 NdFeB 磁铁 ($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 25\text{ mm}$) 可以在 3 min 内完全磁分离分散在水中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 。良好的磁响应性对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 作为磁性载体用于生物分离和检测等过程至关重要。

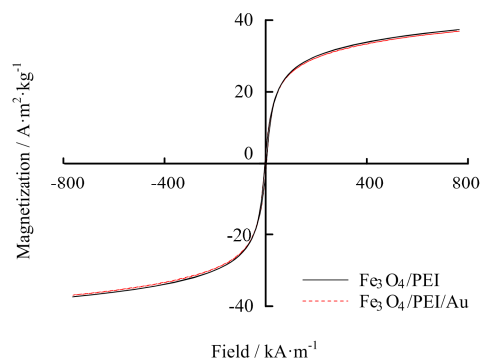


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的室温磁滞回线
Fig. 6 Room-temperature magnetic hysteresis loop for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$

3 结论

本文采用沉淀法合成磁含量为 88% 的 Fe_3O_4 /聚乙烯亚胺纳米粒子, 高的 ζ 电位和饱和磁化强度以及高密度的亚胺基和胺基使其适合作为制备高 M_s 的纳米金修饰磁性复合颗粒的磁核。采用光化学法制备了不规则团状、亚微米级尺寸的 Fe_3O_4 /聚乙烯亚胺/纳米金磁性复合材料, 丙酮的使用有助于反应体系快速生成较小尺寸的金粒子。TEM 证实该磁性复合材料由 13–23 nm 的金粒子散布在众多 Fe_3O_4 /聚乙烯亚胺粒子聚集体的表面, 在室温下呈现准超顺磁性, 具有较高的饱和磁化强度 ($36.9\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) 和良好的磁响应性。良好的磁学性能使该复合材料有望作为磁性载体应用于生物分离和检测等领域。

参考文献

- 1 Zhai Y, Zhai J, Wang Y, *et al.* Fabrication of iron oxide core/gold shell submicrometer spheres with nanoscale surface roughness for efficient surface-enhance Raman scattering [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(17): 7009-7014
- 2 李建平, 陈绪胃. 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{GOx}$ 的新型磁性敏感膜葡萄糖传感器的研制 [J]. *化学学报*, 2008, **66**(1): 84-90
- 3 崔亚丽, 张连营, 苏婧, 等. 组装型金磁微粒的制备及其在免疫学检测中的应用 [J]. *中国科学 B*, 2006, **6**(2): 159-165
- 4 王显祥, 黄硕, 单志, 等. 自组装制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 复合纳米粒子用于固定化葡萄糖氧化酶[J]. *科学通报*, 2009, **54**(4): 430-435
- 5 陈央妮, 周眉, 吴文贤, 等. 草莓型纳米金磁颗粒的制备及其核酸分离性能 [J]. *化工新型材料*, 2012, **40**(4): 85-87
- 6 Xu Z, Hou Y, Sun S. Magnetic Core/Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Ag}$ Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(28): 8698-8699
- 7 Seino S, Kinoshita T, Otome Y, *et al.* γ -ray synthesis of composite nanoparticles of noble metals and magnetic iron oxides [J]. *Scripta Materialia*, 2004, **51**(6): 467-472
- 8 吴伟, 贺全国, 陈洪, 等. Fe_3O_4 磁性纳米粒子的超声包金及其表征[J]. *化学学报*, 2007, **65**(13): 1273-1279
- 9 Yu H, Chen M, Rice P M, *et al.* Dumbbell-like bifunctional Au- Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Nano Lett*, 2005, **5**(2): 379-382
- 10 Eustis S, Hsu H Y, El-Sayed M A. Gold nanoparticle formation from photochemical reduction of Au^{3+} by continuous excitation in colloidal solutions. A proposed molecular mechanism [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(11): 4811-4815
- 11 Marin M L, McGilvray K L, Scaiano J C. Photochemical strategies for the synthesis of gold nanoparticles from

- Au(III) and Au(I) using photoinduced free radical generation [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 16572-16584
- 12 宫培军, 赵素芳, 洪军, 等. Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子的光化学制备[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2008, **26**(2): 108-111
- GONG Peijun, ZHAO Sufang, HONG Jun, *et al.* Photochemical preparation of Au/Fe₃O₄ composites[J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2008, **26**(2): 108-111
- 13 Goon I Y, Lai L M H, Lim M, *et al.* Fabrication and dispersion of gold-shell-protected magnetite nanoparticles: systematic control using polyethyleneimine [J]. *Chem Mater*, 2009, **21**(4): 673-681
- 14 Gong Peijun, Sun Hanwen, Hong Jun, *et al.* In-situ synthesis of PHEMA magnetic nanogels via photochemical method [J]. *Sci China B(in China)*, 2007, **50**(2): 217-223
- 15 Luo Y L, Fan L H, Xu F, *et al.* Synthesis and characterization of Fe₃O₄/PPy/ P(MAA-co-AAm) trilayered composite microspheres with electric, magnetic and pH response characteristics[J]. *Mater Chem Phys*, 2010, **120**(2-3): 590-597
- 16 Peng Z G, Hidajat K, Uddin M S. Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2004, **271**(2): 277-283
- 17 Henglein A. Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O₂, CCl₄, and some metal ions [J]. *Chem Mater*, 1998, **10**(1): 444-450
- 18 徐冬梅, 洪军, 孙汉文, 等. 以光诱导 Fenton 反应控制 M-PEIs 纳米凝胶的粒径 [J]. *高分子学报*, 2007(4): 389-393
- XU Dongmei, HONG Jun, SUN Hanwen, *et al.* Size controlling of M-PEIs nanogels via photo-induced Fenton reaction[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007(4): 389-393
- 19 Li L, Yang Y, Ding J, *et al.* Synthesis of magnetite nanooctahedra and their magnetic field-Induced two-/three- dimensional superstructure [J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(10): 3183-3191

Photochemical preparation and characterization of Fe₃O₄/poly ethyleneimine/Au nanocomposites

PENG Zheyang WU Wenxian MAO Weixing WU Kaiping
XIAO Liwei WU Bin JIN Yali GONG Peijun

(College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

ABSTRACT Core-shell magnetite/polyethyleneimine nanoparticles (Fe₃O₄/PEI) were synthesized by a precipitation method using polyethyleneimine (PEI) as a stabilizer. Au colloids-modified magnetic nanocomposites (Fe₃O₄/PEI/Au) were then prepared by a photochemical method in a HAuCl₄ aqueous solution, using Fe₃O₄/PEI as the magnetic core. The samples were characterized by transmission electron microscope, X-ray diffraction and vibrating sample magnetometer. The results showed that Fe₃O₄/PEI nanoparticles with a mean size of 6.8 nm were quasi-superparamagnetic and the saturated magnetization is at about 37.4 A·m²·kg⁻¹. The obtained Fe₃O₄/PEI/Au is irregular in shape, composed of a sub-micron aggregate of Fe₃O₄/PEI nanoparticles and some Au colloids with sizes ranging from 13 nm to 23 nm. Additionally, the quasi-superparamagnetic nanocomposites are magnetically susceptible and the saturated magnetization reaches 36.9 A·m²·kg⁻¹. Therefore, Fe₃O₄/PEI/Au nanoparticles can be used in many areas including bioseparation and biosensors.

KEYWORDS Composites, Au colloids, Fe₃O₄, Polyethyleneimine, UV irradiation, Saturated magnetization

CLC TL13