

Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子的光化学制备

宫培军^{1,2} 赵素芳² 洪军² 姚思德² 余家会³ 李良超¹

¹ (浙江师范大学化学与生命科学学院 物理化学研究所 金华 321004)

² (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

³ (华东师范大学新药创制先进技术研究院 上海 200062)

摘要 用紫外光辐照含有纳米 Fe₃O₄ 磁流体的氯金酸和聚乙烯醇的水溶液, 制备了 Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子, 并用紫外-可见光谱、X 射线衍射和透射电镜对其进行了表征。磁性复合粒子中 Au 纳米粒子具有面心立方结构, 其等离子共振吸收峰分布较窄, 说明金纳米粒子的粒径分布较均匀。TEM 表明该复合粒子具有团簇状结构, 由许多 Au 和 Fe₃O₄ 纳米粒子构成, 尺寸介于 70~230 nm 范围。对照实验表明聚乙烯醇是 Au 纳米粒子与 Fe₃O₄ 之间复合的必需媒介, 据此提出了生成团簇状 Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子的可能机制。

关键词 金磁复合粒子, 紫外辐照, 团簇结构, 聚乙烯醇

中图分类号 O644.1, O631.3

贵金属/磁性材料复合纳米粒子是近年来发展起来的一种复合材料, 兼具贵金属纳米粒子的光学、电化学、表面化学和磁性颗粒的可操纵性, 在生物分离、免疫分析和生物传感器开发等方面具有广泛的应用前景, 受到广泛的研究^[1-3]。其中, 由于金的光学性质、电化学性质、生物相容性和表面组装性能在生物技术方面有独特优势^[4], 金磁复合粒子尤其受到关注。科学家们以磁性纳米粒子为母体, 通过 Au 胶体表面组装^[5, 6]、化学还原^[7]、 γ 射线辐照还原^[8]、声化学法^[1]等制备了具有草莓结构的金磁复合纳米粒子, 其中金纳米粒子分散于磁性微球表面; 此外通过微乳液法^[9]、化学还原^[10, 11]等方法也制备出具有核壳结构的金磁复合粒子。以金胶体为母体, Yu 等^[12]通过热分解 Fe(CO)₅ 制备出哑铃形 Au/Fe₃O₄ 纳米复合粒子。本文对含有纳米 Fe₃O₄ 磁流体的氯金酸和聚乙烯醇的水溶液进行紫外光辐照, 制备了团簇状 Au/Fe₃O₄ 磁性复合物, 并通过对照实验提出磁性复合物中 Au 纳米粒子和 Fe₃O₄ 粒子之间的结合是通过聚乙烯醇的交联作用实现的。

1 实验材料和方法

1.1 原料和仪器

氯金酸 (Chloroauric acid, HAuCl₄), 异丙醇, 聚乙烯醇 124 (Poly(vinyl alcohol), PVA, 分子量约

11 万), 十二烷基磺酸钠 (Sodium dodecyl sulphate, SDS) 均为分析纯试剂, 购自国药集团上海试剂公司。亲水性 Fe₃O₄ 磁流体采用部分还原共沉淀法制备^[13], 定容后测定固含量为 10 mg·mL⁻¹, TEM 统计平均粒径为(8±1) nm。

紫外光源装置自制^[13], 本试验中使用 4 支对称环形分布的 8 W 低压汞灯 (单一波长: 254 nm)。

1.2 Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子的制备

在 100 mL 柱状石英三口瓶中加入含有 1.4×10⁻⁴ mol·L⁻¹ HAuCl₄、3 mol·L⁻¹ 异丙醇和 10 g·L⁻¹ PVA-124 的混合溶液 39.0 mL, 1.0 mL Fe₃O₄ 磁流体 (固含量为 10 mg) 超声分散 2 min 后置于烧瓶中, 搅拌下通 N₂ (除氧) 30 min 后开启紫外光源辐照 45 min, 辐照过程中在反应瓶下方使用风扇鼓风以保持反应体系温度相对恒定。将反应液置于磁铁上磁分离, 收集反应上清液用于紫外-可见光谱分析; 将固相物用去离子水洗涤数次, 取少量的固相物超声分散在水中, 得到 Au/Fe₃O₄ 金磁复合粒子的分散液; 大量的固相物常温真空干燥至恒重。

1.3 表征

UV-1201 型紫外可见分光光度计 (UV-Vis spectroscopy, UV-Vis), 用于金磁复合粒子吸收谱的测定; Rigaku 型 X-射线粉末衍射仪 (X-ray diffraction,

国家自然科学基金 (20504010) 及上海市科委纳米专项 (0452nm068, 0652nm009) 资助

第一作者: 宫培军, 男, 1978 年 11 月出生, 2007 年于中国科学院上海应用物理研究所获博士学位, 无机化学专业, 现从事生物纳米材料的制备及应用研究, 讲师

收稿日期: 初稿 2007-11-26, 修回 2008-01-18

XRD), 用于复合粒子中金组分的晶型测定, 使用 $Cu K\alpha$ 入射线, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$, 2θ 范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$; 用 PHILIPS CM120 型透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 观察稀释的金磁复合粒子分散液, 分散液经 5 min 超声分散, 然后滴于铜网上, 常温真空干燥后用于测试。

2 结果和讨论

2.1 Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子的确证

图 1 给出了金磁复合粒子、Fe₃O₄ 分散液及反应后不含磁性物质的上清液的 UV-Vis 谱。由图可见, 对比同浓度 Fe₃O₄ 分散液吸收谱 (曲线 2), 反应得到的磁性物质的吸收谱 (曲线 1) 显示了金纳米粒子特征的表面等离子共振吸收峰, 而磁分离后剩余的上清反应液 (曲线 3) 几乎无法检测到金纳米粒子, 说明生成的金纳米粒子已与磁流体发生复合。金磁复合粒子与 Fe₃O₄ 吸收曲线的差谱 (插图所示) 清晰地显示金纳米粒子的吸收峰位于 545 nm, 分布窄且较为对称, 说明在磁性复合粒子中 Au 颗粒粒径较为均匀。Fe₃O₄ 和金磁复合粒子的 XRD 谱图见图 2。金磁复合粒子在 2θ 为 38.24° 、 44.29° 和 64.78° 处出现 Au 的特征衍射峰, 与标准图卡 (04~0784) 一致, 分别对应于面心立方结构的 Au 粒子的 110、200 和 220 晶面衍射峰, 同时复合物中 Fe₃O₄ 组分的各衍射峰位置及相对强度与原料一致, 表明 UV 光辐照后生成的磁性组分是由 Au 粒子和 Fe₃O₄ 构成。

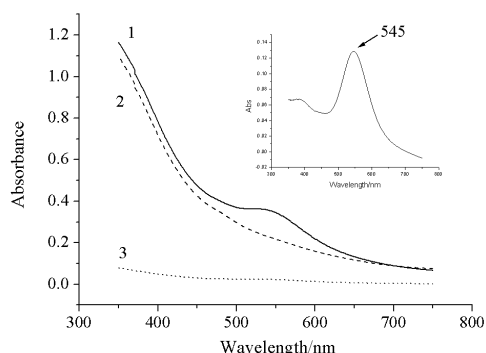


Fig. 1 UV-Vis spectra of aqueous suspension of the Au/Fe₃O₄ composites (1), Fe₃O₄ fluid (2) and the nonmagnetic supernatant obtained from the magnetic separation (3). The inset shows the surface plasmon contribution of gold nanoparticles of the magnetic composites

2.2 Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子的形貌

图 3 给出了 Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子的 TEM 图像。图 3(1) 显示 Au/Fe₃O₄ 磁性复合物呈现不规则的团簇状结构, 复合物尺寸介于 $70 \sim 230 \text{ nm}$ 范围,

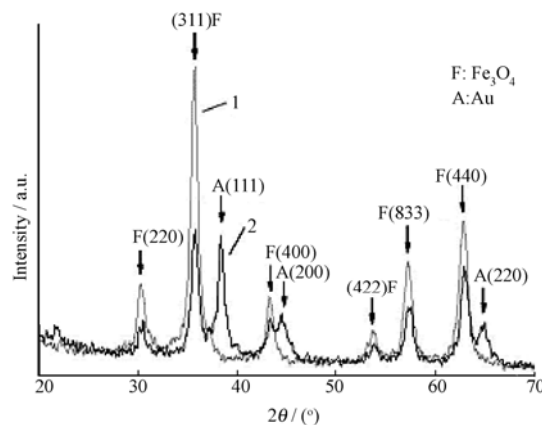


Fig. 2 XRD patterns of Fe₃O₄ (1) and Au/Fe₃O₄ composites (2)

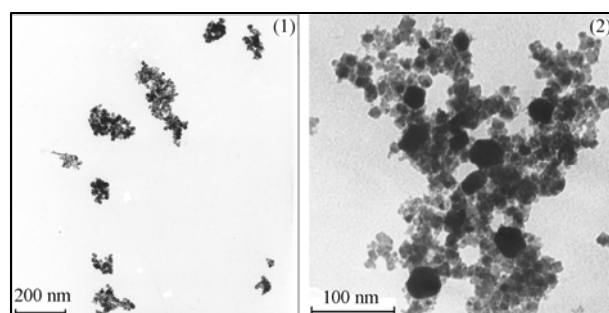


Fig. 3 TEM image of Au/Fe₃O₄ nanocomposites

同时未观察到游离的金纳米粒子, 说明经过短时间超声震荡, 复合物中 Au 纳米粒子不易脱落。图 3(2) 是一团 Au/Fe₃O₄ 复合物的放大图, 图中深色的是 Au 粒子、浅色的是 Fe₃O₄ 粒子, 球形金纳米粒子粒径较均匀 ($26 \pm 8 \text{ nm}$), 分布于众多 Fe₃O₄ 粒子中间。进一步的观察发现, 不同团簇中金粒子的数量及分布并不一致, 这意味着 Fe₃O₄ 粒子和 Au 粒子的复合过程可能具有一定的随意性, 而非某种特定作用产生的结果。

2.3 Au/Fe₃O₄ 磁性复合粒子形成的可能机制

为了探讨金粒子和 Fe₃O₄ 粒子复合的机制, 我们设计了如下对照实验: 固定其他反应物不变, 不使用 PVA 或用 SDS 代替 PVA 进行实验。光照后对照实验反应液中磁性组分的 UV-vis 吸收谱与原料 Fe₃O₄ 一致, 未发现 Au 粒的特征吸收峰; 而红色上清液显示了金纳米粒子的特征吸收峰。据此可见金粒子与 Fe₃O₄ 粒子是通过 PVA 的作用复合的。Eustis 等^[14]研究了在含有乙二醇的水溶液中氯金酸的紫外辐照还原过程机理, 认为受到光辐照的 Au^{III}Cl₄ 络离子被激发, 激发态 Au(III) 络离子被乙二醇还原为 Au(II) 络离子, 同时生成 Cl⁻ 自由基; Au(II)

络离子可以歧化生成更低价的 Au (I) 络离子, Au (I) 络离子被乙二醇还原至 Au 原子, 其中醇分子参与了 Au (III) — Au (II) 和 Au (I) — Au (0) 的还原过程。基于这一过程, 我们认为由于光化学还原过程中生成的 Cl^\cdot 自由基具有强反应性, 从多元醇 PVA 主链的碳原子上抽去氢原子生成 HCl, 并形成具有还原性的大分子自由基 PVA-HC'OH, 该自由基与小分子醇作用相似, 可以参与 Au 离子的还原, 所以多元醇 PVA 大分子在作为稳定剂的同时还具有还原剂的作用。随着反应的进行, 不同 PVA 链上在被抽氢的位点处形成很多自由基, 这些自由基在搅拌过程中由于相互碰撞复合而形成新的化学键, 即 PVA 发生了交联。反应中生成的 Au 纳米粒子和 Fe_3O_4 可能被黏附和包裹于交联的 PVA 网络中, 构成了团簇状 Au/ Fe_3O_4 磁性复合物, 而复合物尺寸和构成的不均一正是由于 PVA 的交联具有一定的随机性。以上过程示意如下:

抽氢: $\text{PVA-CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{PVA-HC}'\text{OH} + \text{HCl}$

还原: $\text{PVA-HC}'\text{OH} + \text{Au}^{n+} \rightarrow \text{PVA-CHO} + \text{Au}^{(n-1)+} + \text{H}^\cdot$

交联: $\text{PVA-HC}'\text{OH} + \text{PVA-HC}'\text{OH} \rightarrow \text{PVA-HC}(\text{OH})\text{-HC}(\text{OH})\text{PVA}$

其中, PVA- CH_2OH , PVA-HC'OH 和 PVA-HC(OH)-HC(OH)PVA 分别表示 PVA 大分子、PVA 大分子自由基和交联的 PVA。

本文中异丙醇是用作辅助试剂同时参与 Au 的还原, 作为竞争因素可以降低 PVA 的交联程度。研究发现当其他条件相同、不添加异丙醇时, 光照 45 min 得到的反应液含有少量微小的毛絮状物质, 若继续光照至 60 min, 黑色絮状物增多, 该物质可以被磁分离, 可能是在紫外光辐照过程中 PVA 过度交联而形成大尺寸的絮状 Au/ Fe_3O_4 /PVA 团聚物。固定其它反应条件, 不同异丙醇用量对 Au/ Fe_3O_4 复合物的 UV-vis 吸收谱的影响见图 4 所示。当异丙醇浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应不再生成微小的絮状物, 说明异丙醇的加入抑制了 PVA 的交联, 此时复合物中金粒子的吸收峰位于 556 nm 附近 (曲线 1)。当异丙醇浓度增大至 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 (曲线 2), 金粒子的吸收峰蓝移至 545 nm, 说明复合物中金粒子的粒径随着异丙醇的增加而变小; 继续增大异丙醇浓度至 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (曲线 3), 吸收峰位置基本没有变化, 位于 544 nm 附近。同时, 曲线 2 和 3 的吸收峰宽度相近, 而曲线 1 的吸收峰较宽, 反映了曲线 1 对应的复合物中金粒子的粒径分布较宽。这可能是由于与大分子 PVA 相比, 异丙醇浓度较高, 在还原 Au 的过程中, 使用较高浓度的异丙醇会加快金的还原速度, 在反应初期易于形成高浓度 Au(0)过饱和

溶液, 有利于形成较多的 Au 核, 进而经过后续的 Au 还原和 Au 粒子生长过程, 最终产物中 Au 纳米粒子较小且粒径分布更窄; $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙醇已超过 Au 还原反应所需的浓度, 因此异丙醇浓度的继续增大并不能引起金粒子粒径的进一步减小。考虑到 PVA 的交联程度可能影响金磁复合物的形成, 本文所用异丙醇的浓度为 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。关于异丙醇的用量对金磁复合物组成及尺寸的细致影响及证实 PVA 交联的深入研究正在进行。

抽氢: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{Cl}^\cdot \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}'\text{OH} + \text{HCl}$

还原: $(\text{CH}_3)_2\text{C}'\text{OH} + \text{Au}^{n+} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{Au}^{(n-1)+} + \text{H}^\cdot$

本实验未能制备出核壳结构的 Au/ Fe_3O_4 复合物, 其主要原因可能在于 Fe_3O_4 表面没有可以吸附、负载或固定 Au 的位点, 因而光化学辐照过程中生成的 Au (0) 只能在反应液中成核、生长, 却无法以 Fe_3O_4 为核, 在其表面附着和生长。 Fe_3O_4 表面不易附着 Au 的现象也出现在 Lyon 等使用羟胺多次还原氯金酸制备核壳性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ 的研究中, 他们发现使用 Fe_3O_4 则难以获得核壳型 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 复合物^[10]。

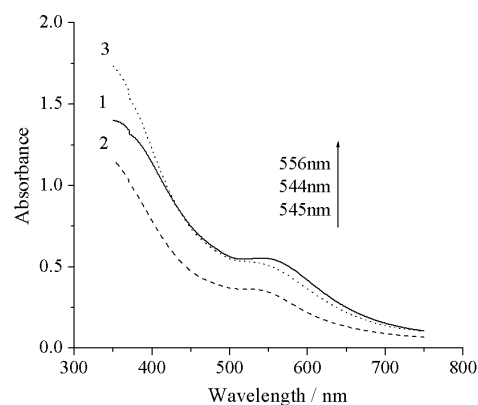


Fig. 4 UV-vis spectra of Au/ Fe_3O_4 composites as a function of the addition of isopropanol. Isopropanol concentration: $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Curve 1), $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Curve 2), $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Curve 3)

3 结论

本文提出一种光化学制备 Au/ Fe_3O_4 磁性复合物的方法。通过将亲水性 Fe_3O_4 磁流体分散于含有 HAuCl_4 、PVA 和异丙醇的溶液中, 紫外光辐照下制备了团簇状 Au/ Fe_3O_4 磁性复合物, 其中粒径均匀的 Au 纳米粒子分散于 Fe_3O_4 粒子中。对照实验表明 PVA 是促成 Au 纳米粒子和 Fe_3O_4 粒子复合的必要因素, 异丙醇的使用降低了 PVA 的交联程度, 并在一定范围使复合物中金粒子的粒径减小, 据此认为可能的复合机制为 Au 和 Fe_3O_4 粒子被交联的

PVA 黏附和包裹, 从而构成团簇状 Au/ Fe₃O₄ 磁性复合粒子。

参考文献

- Mizukoshi Y, Seino S, Okitsu K, *et al.* Ultrason Sonochem, 2005, **12**(3): 191-195
- Zhang H, Meyerhoff M E. Anal Chem, 2006, **78**(2): 609-616
- Stoeva S I, Huo F, Lee J S, *et al.* J Am Chem Soc, 2005, **127**(44): 15362-15363
- Daniel M C, Astruc D. Chem Rev, 2004, **104**(1): 293-346
- Caruntu D, Cushing B L, Caruntu G, *et al.* Chem Mater, 2005, **17**(13): 3398- 3402
- 崔亚丽, 张连营, 苏婧, 等. 中国科学, B 辑, 2006, **36**(2): 159-165
CUI Yali, ZHANG Lianying, SU Jing, *et al.* Sci Chin Ser B-Chem (in China), 2006, **49**(6): 534-540
- Chen M, Yamamuro S, Farrell D, *et al.* J Appl Phys, 2003, **93**(10): 7551-7553
- Seino S, Kinoshita T, Otome Y, *et al.* Chem Lett, 2003, **32**(8): 690—691
- Lin J, Zhou W, Kumbhar A, *et al.* J Solid State Chem, 2001, **159**(1): 26-31
- Lyon J L, Fleming D A, Stone M B, *et al.* Nano Letters, 2004, **4**(4): 719-723
- Lu Q H, Yao K L, Xi D, *et al.* J Magn Magn Mater, 2006, **301**(1): 44-49
- Yu H, Chen M, Rice P M, *et al.* Nano Lett, 2005, **5**(2): 379-382
- 宫培军, 孙汉文, 洪军, 等. 中国科学, B 辑, 2006, **36**(4): 331-337
GONG Peijun, SUN Hanwen, HONG Jun, *et al.* Sci Chin Ser B-Chem(in China), 2007, **50**(2): 217-223
- Eustis S, Hsu H-Y, El-Sayed M A. J Phys Chem B, 2005, **109**(11): 4811-4815

Photochemical preparation of Au/Fe₃O₄ composites

GONG Peijun^{1,2} ZHAO Sufang² HONG Jun² YAO Side² YU Jiahui³ LI Liangchao¹

¹ (College of Chemistry and Life Science, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

² (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

³ (College of New Drug Innovation Research and Development, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

ABSTRACT Au/Fe₃O₄ composites were formed by irradiating the aqueous solution of HAuCl₄ containing poly(vinyl alcohol) (PVA) with UV light at a wavelength $\lambda=254$ nm in the presence of Fe₃O₄ nanoparticles. The properties of the as-prepared composites were characterized by means of ultraviolet spectra (UV-vis), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM), respectively. XRD pattern confirmed the face-centered cubic phase of Au nanoparticles in the composites. The surface plasmon resonance band of the sample was rather narrow, which indicated a relatively narrow size distribution of Au nanoparticles. TEM revealed that Au/Fe₃O₄ composites with a size range of 70~230 nm had cluster structure, composed of a number of Au and Fe₃O₄ nanoparticles. Furthermore, it turned out that PVA was necessary for constructing the composites. A possible mechanism was proposed for the formation of Au/Fe₃O₄ composites.

KEYWORDS Au-contained magnetic composite, UV irradiation, Cluster structure, Poly(vinyl alcohol)

CLC O644.1, O631.3