

Fe₃O₄@ Au 纳米材料的制备和光谱性质^①

王超男^{a, b} 方靖淮^{②b}

a(南通大学杏林学院 江苏省南通市外环东路 999 号 226007)

b(南通大学理学院 江苏省南通市外环东路 999 号 226007)

摘 要 采用共沉淀法制备了 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 并以其为晶种利用晶种生长法制备了 Fe₃O₄@ Au 磁性复合纳米粒子。吸收光谱显示 Au 壳层成功包覆在了 Fe₃O₄ 纳米核的表面。以结晶紫为探针分子的表面增强拉曼散射(SERS)光谱展示了 Fe₃O₄@ Au 良好的 SERS 活性。

关键词 复合纳米粒子; 金包四氧化三铁; 表面增强拉曼散射

中图分类号: O657. 32; O657. 33 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2011)04-1869-04

1 引言

磁性纳米材料被广泛应用于磁流体、磁记录材料、磁催化、巨磁电阻材料、生物医学材料和雷达吸波材料等领域^[1, 2], 但是随着人们对磁性纳米材料性能认识及应用要求的不断提高, 制备单一纳米材料越来越难以满足应用要求, 为了提高材料的性能和改善纳米粒子的缺陷, 制备具有纳米结构的表面包覆材料是一种行之有效的手段。通过包覆改性, 可以增加材料的功能, 且由于具有特殊的几何结构, 这类材料在电学、磁学、声学 and 光学等方面表现出奇特的性能。

Au 的化学性质稳定, Au 纳米颗粒具有生物亲和性及独特的光谱特性, 以 Au 包覆磁性纳米颗粒形成核壳结构的纳米复合材料有效克服了磁性纳米颗粒稳定性差, 容易团聚, 表面功能基团少等缺点, 并且给核壳结构的磁性纳米粒子带来了许多单一磁性材料无法得到的新特性, 具有许多新用途^[3]。

本文采用共沉淀法制备了磁性 Fe₃O₄ 晶核, 然后利用晶种生长法在 Fe₃O₄ 晶核表面生长 Au 层, 制备核壳结构的 Au 包 Fe₃O₄ (Fe₃O₄@ Au) 磁光双功能复合纳米粒子, 并利用吸收谱和 SERS 谱研究了 Fe₃O₄@ Au 的光谱特性。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); Inspector 拉曼光谱仪(美国 DeltaNu 公司)。

氯金酸(HAuCl₄ · 4H₂O)、柠檬酸钠(NaC₆H₅O₇ · 2H₂O)、氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O)、硫酸亚铁(FeSO₄ · 7H₂O)和结晶紫(C₂₅H₃₀N₃Cl · 9H₂O), 所用试剂均为分析纯。实验用水均为电阻率为

① 南通大学杏林学院科研基金(2010K106); 国家自然科学基金(30970754); 南通市应用研究计划(K2009058)

② 联系人, 电话: (0513) 85015890; E-mail: fjhui@ntu.edu.cn

作者简介: 王超男(1982—), 女, 浙江省东阳市人, 讲师, 博士, 主要从事纳米材料制备和性能研究工作。

收稿日期: 2011-03-08; 接受日期: 2011-03-31

18. $25\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水, 所有器皿在使用前都经 20% 的硝酸洗液浸泡 12h 后用超纯水洗净并烘干。

2.2 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备

采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒。将 4.46g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.3912g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250mL 经 30min 氮气吹泡(去氧)处理的超纯水中, 得到 FeCl_3 和 FeSO_4 的混合溶液。用去氧处理后的超纯水分别配制浓度为 1mol/L 的柠檬酸钠溶液 19mL 和 1mol/L 的氢氧化铵溶液 100mL, 将两者均匀混合后以 4mL/min 的速率滴加到氮气保护下正剧烈搅拌着的铁与亚铁盐的混合溶液中, 反应温度控制在 50°C 。

滴加开始溶液颜色由淡黄色变为深棕色, 进而变为深黑色。滴加完成后继续搅拌 45 min, 然后将反应所得的 Fe_3O_4 纳米颗粒的悬浮液分别用无水乙醇和超纯水磁分离洗涤 3 遍, 用超纯水定容至 200mL, 密封保存于玻璃瓶中。

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 复合纳米粒子的制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 复合纳米粒子采用晶种生长法制备。将一定量的上述 Fe_3O_4 溶液和 0.7mL 浓度为 0.155mol/L 的柠檬酸钠溶液均匀溶于 200mL 超纯水中。在剧烈搅拌下, 加热该溶液(配冷凝回流管)至沸腾, 快速加入浓度为 0.01mol/L 的 HAuCl_4 溶液 10mL, 溶液颜色随即由淡黄变为棕色, 最后变为红色, 继续搅拌 15min, 反应完成。将反应所得的溶液用 30% 的稀盐酸浸泡 12h, 除去溶液中剩余的 Fe_3O_4 颗粒, 再分别用无水乙醇和超纯水磁分离洗涤 3 遍, 用超纯水定容至 150mL 保存。

实验过程中保持其他实验条件不变, 改变加入的 Fe_3O_4 溶液的量, 使其分别为 1.5、3 mL 和 4mL, 制备了 3 个 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 样品, 分别将其命名为 S15、S3 和 S4。

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 复合纳米粒子的性能表征

利用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计测量样品的紫外-可见吸收光谱。拉曼光谱用 Inspector 拉曼光谱仪进行测量, 激发光源采用波长为 785nm 的 He-Ne 激光器, SERS 光谱的积分时间均为 1s。在测定样品的拉曼光谱前, 先将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 溶液和 $1.0\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的结晶紫溶液按照 9:1 的比例混合注入玻璃管中, 超声混合均匀后进行测量。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 复合纳米粒子的吸收光谱

图 1 是在不同 Fe_3O_4 加入量的条件下制备的 S15、S3 和 S4 3 个 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 样品的吸收光谱, 所有样品都在 530nm 附近出现特征吸收峰。 Fe_3O_4 在紫外-可见区域为一几乎平坦的吸收带^[4]。而纳米尺寸的 Au 粒子在一定波长的光激发下, 其内部自由电子随光的电场周期振荡也将在颗粒内协同运动, 颗粒表面电荷分布随电场周期进行规律性变化, 即产生粒子的表面等离子体共振 (SPR), 其共振频率与电子密度、颗粒大小、形状和周围介质密切相关^[5]。图 1 中的吸收峰为典型的 Au 粒子的共振吸收峰, 它的出现说明 Au 壳已经成功包覆到 Fe_3O_4 纳米核的表面。

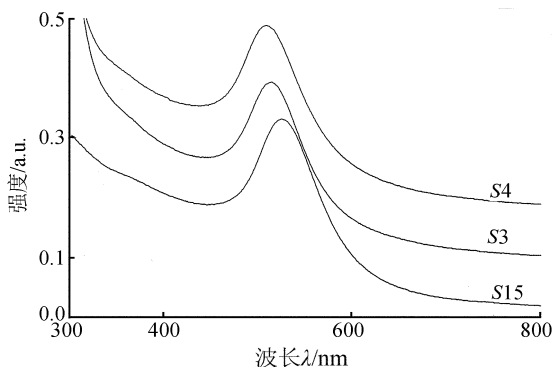


图 1 在 Fe_3O_4 加入量不同的条件下制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 样品的吸收光谱

加入量的减少,意味着在用晶种法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 的过程中晶种数量的减少,在其他实验条件完全相同的情况下,将有更多的 Au 生长到 Fe_3O_4 核的表面,即随着 Fe_3O_4 加入量的减少,其表面包覆的 Au 逐渐增多。Graf C 等对 Au 及其包覆结构的光学性能进行了研究^[6],发现随着 Au 包覆量的增加,在核表面被完全包覆前,其吸收峰逐渐红移,至完全包覆后, Au 的吸收峰表现出蓝移。图 1 呈现的随着 Au 包覆量的增加吸收峰红移的现象反映出 Fe_3O_4 粒子的表面可能没有完全被 Au 包覆。

3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 复合纳米粒子的 SERS 光谱

以结晶紫(CV)为探针分子研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 的表面增强拉曼散射(SERS)活性。图 2 是固体结晶紫的拉曼光谱和样品 S3 的 SERS 光谱,两者的谱峰位置完全相对应。图中位于 523 、 570 、 914cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫的放射状芳香骨架振动,而 730 、 810 、 1179cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫的 C—H 键振动, 1371cm^{-1} 的谱峰对应于 N-Phenyl 振动, 1296 、 1444 、 1535 、 1588 、 1622cm^{-1} 的谱峰则对应于结晶紫芳香环的振动^[7]。

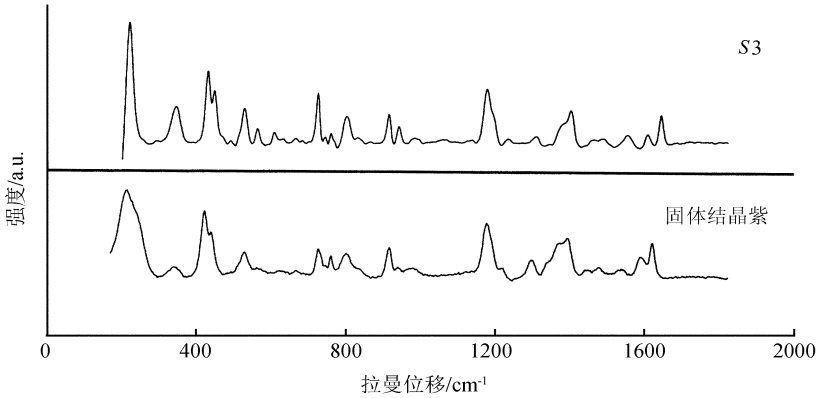


图 2 固体结晶紫的拉曼光谱和以结晶紫为探针分子的样品 S3 的 SERS 光谱

图 3 是 S15、S3 和 S4 3 个 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 样品的 SERS 光谱。三者都呈现了较好的 SERS 活性,并且随着制备时 Fe_3O_4 用量的减少, SERS 峰强度逐渐增强。从前面的分析可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 样品的表面可能没有完全被 Au 包覆,且 Fe_3O_4 用量越少,其表面包覆的 Au 的量越多,即 SERS 的活性点越多,因此 SERS 光谱逐渐增强。

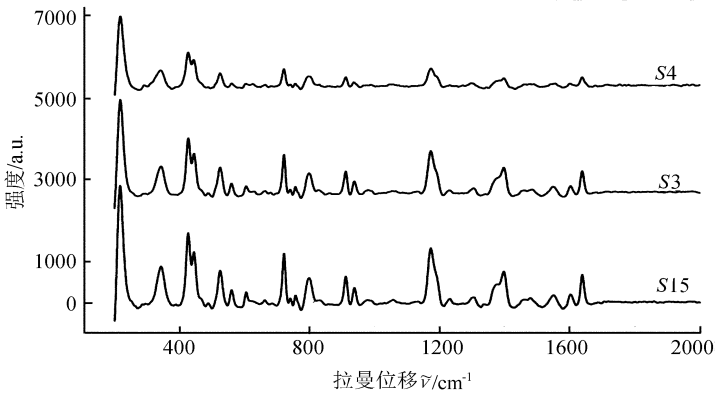


图 3 样品 S15、S3 和 S4 的 SERS 活性比较

4 结论

采用晶种生长法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 复合纳米粒子,并对其吸收光谱和 SERS 光谱进行了研究。吸收光谱显示在晶种生长法制备过程中 Au 成功包覆在了 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面,而没有独立成核。并且随着制备时 Fe_3O_4 晶种量的减少, Au 的表面等离子共振吸收峰发生红移。SERS 光谱显示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 良好的 SERS 活性,使其在具备磁性的同时还可以作为有效的 SERS 基底,并且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 中 Au 的包覆量越多, SERS 活性越强。

参考文献

- [1] 陈功,殷堵. 磁性纳米材料在生物医学领域的应用[J]. 中国医学装备, 2006, 3(8): 30—32.
- [2] 蔡力锋,林旺,胡小琼等. 新型螯合磁性纳米 Fe_3O_4 的制备及其性能研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1260—1263.
- [3] Cui Y L, Hui W L, Wang H R *et al.* Preparation and Mechanism of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Core/Shell Super-Paramagnetic Microspheres[J]. *Science in China Ser. B Chemistry*, 2004, 47(2): 152—158.
- [4] 彭菊村,吴波英,陈杰. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 磁性纳米复合微粒的制备和表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 504—508.
- [5] 蔡光旭,蒋昌忠,任峰等. Ag 纳米颗粒的光吸收和透射电镜研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2007, 53(5): 589—592.
- [6] Graf C, Bhaderen A V. Metallodielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications[J]. *Langmuir*, 2002, 18(2): 524—534.
- [7] 李东飞,曹彪,杨光. 银胶溶液 pH 值对结晶紫的表面增强拉曼光谱增强效果的影响[J]. 光散射学报, 2009, 21(2): 132—135.

Preparation and Spectral Properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ Nano Materials

WANG Chao-Nan^{a,b} FANG Jing-Huai^b

a(Xinglin College, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007, P. R. China)

b(School of Science, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007, P. R. China)

Abstract Fe_3O_4 nano particles were prepared by co-precipitation method, which were used as seed crystals for the growth of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ magnetic composite nano materials. Absorption spectra showed that Au was coated on the surface of Fe_3O_4 core successfully. Surface-enhanced Raman scattering spectra with crystal violet as molecular probes demonstrated the good SERS activities of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ samples.

Key words Composite Nano Particles; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$; Surface-Enhanced Raman Scattering

如何上网查阅核心期刊发表的论文

(你的论文在发表之后两个月左右,上网才能检索到)

1. 在浏览器的地址栏上输入“核心期刊”。当出现菜单后,点击“核心期刊目录”,再点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”,即可查阅各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》,请查第4编:自然科学,再查06/07—化学/晶体学,第21号即是。

也可以在浏览器的地址栏上输入 www.google.cn 或 www.baidu.com,再输入“核心期刊”后,点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”,即可查阅各学科的“核心期刊”。

2. 上中国期刊网,点击“核心期刊导航”。

1) 在浏览器上输入“www.cnki.net”然后回车,进入中国知网(即中国期刊网)首页。

2) 找到“学术文献总库特色导航”,点击“期刊大全(9268种)”,进入“中国学术文献网络出版总库”。

3) 点击左侧“核心期刊导航”,首页出现后,找到“第四编自然科学(351种期刊)”,即可查阅自然科学各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》,请点击“化学/晶体学类”,出现期刊的“图形方式”(即期刊的封面)后,在第1页的第3排左起第2图即为《光谱实验室》。点击《光谱实验室》即可查阅有关内容。

目前,《光谱实验室》是中国期刊网独家网上出版期刊,因而在其他网站上将查不到该刊内容。