

磁性核壳纳米粒子的制备及其在分离和光谱检测中的应用

陈 帅, 姚建林*, 郭清华, 顾仁敖*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123

摘 要 磁性及其核壳复合纳米粒子由于在不同领域中具有广泛应用而受到研究者的极大关注, 总结了磁性及其核壳纳米粒子常见的制备方法及其各自的特点, 并重点讨论了其在磁分离及光谱检测方面的应用, 也介绍了本课题组在纳米粒子合成及应用方面所做的一部分工作。最后对磁性纳米粒子中存在的问题进行了探讨, 并对其应用前景进行了展望。

关键词 磁性核壳纳米粒子; 磁分离; 光谱检测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3169-06

引 言

磁性及其核壳复合纳米粒子在磁流体、药物靶向释放、催化、医学成像、癌症治疗、分离技术以及光谱检测等诸多领域中具有广泛应用, 常见的磁性纳米粒子有铁氧化物(Fe_3O_4 , Fe_2O_3)、纯金属(Fe , Co)及金属合金(CoPt_3 , FePt)等, 但纯的磁性纳米粒子由于其自身的不稳定性、难修饰、高的化学活性和易氧化等缺点限制了其进一步的应用。研究者通过对其构建不同的包裹壳层, 使磁性纳米粒子表面易修饰和功能性, 并极大的提高了其稳定性。磁性核壳复合纳米粒子, 由于兼有内核的磁性和外壳层材料的特性而极大地拓展了其使用范围。常见的壳层材料有金属材料(金、银), 无机非金属材料(硅、碳)及有机材料(表面活性剂、聚合物)等, 研究者可根据不同的研究需求构建合适的磁性核壳纳米粒子。

1 磁性纳米粒子的合成

在各种磁性纳米粒子中, 铁氧化物以其原料易得且廉价、合成简便并具有良好的生物相容性而受到研究者的极大关注, 常见的铁氧化物纳米粒子的合成方法主要有以下几种。

1.1 共沉淀法

共沉淀法因其实验条件要求低和操作简便, 从而成为制

备磁性纳米粒子的经典方法, 其原理是通过在碱性条件下共沉淀 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 来实现的, 纳米粒子的尺寸、形貌和组成可以通过调节铁盐的种类(盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐或磷酸盐), Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比例, 反应温度, 溶液 pH 值或溶液的离子强度来实现^[1]。最典型的方法是在一定温度下, 将 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 以摩尔比为 1:2 溶于水中, 迅速加入碱, 得到平均粒径约为 10 nm 的 Fe_3O_4 ^[2, 3]。此外也有仅以 Fe^{3+} (或 Fe^{2+}) 为原料, 加入不同的还原剂(或氧化剂), 在水解的同时将其部分还原(或氧化), 最后以单一的铁源为原料得到 Fe_3O_4 磁性纳米粒子^[4, 5]。于文广等^[6]以 FeSO_4 作为铁源, NaOH 溶液作为沉淀剂, NaNO_2 或 NaNO_3 作为氧化剂, 通过氧化沉淀法合成了球形、四方体、八面体和三角形等不同形貌的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子。

1.2 热分解法

热分解法是指通过加热高沸点有机溶剂来分解金属有机化合物来制备磁性纳米粒子的方法^[7~11]。常见的金属有机化合物主要为 $[\text{M}(\text{acac})_n]$, ($\text{M}=\text{Fe}$, Co , Ni , Mn , Cr ; $n=2$ 或 3, $\text{acac}=\text{acetylacetonate}$), 或羰基金属盐 $[\text{M}(\text{CO})_5]$ 。稳定剂主要有脂肪酸、油酸和十六胺等。磁性纳米粒子的尺寸以及形貌和金属有机化合物、表面活性剂及溶剂等反应物的用量有关。高温热分解法制备的磁性纳米粒子具有分散性好、粒径分布窄、尺寸和形貌可控等优点, 但所制的纳米粒子通常只溶于有机溶剂。高小组报道了通过高温热分解法, 以 FeCl_3 为铁源, 2-吡咯烷酮作为溶剂, 在 245 °C 下进行不同时间的反应, 分别合成出粒径为 4, 12, 60 nm 的水溶性

收稿日期: 2011-05-29, 修订日期: 2011-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20573076, 20503019, 20773091)、江苏省自然科学基金项目(BK2005032)和教育部博士点基金项目(20050285019)资助

作者简介: 陈 帅, 1984 年生, 苏州大学材料与化学化工学部研究生 e-mail: chenshuaie@mail@163.com

* 通讯联系人 e-mail: ragu@suda.edu.cn; jlyao@suda.edu.cn

Fe_3O_4 [12]。

1.3 微乳液法

微乳液法是利用由水、油和表面活性剂三元体系形成的微乳液作为反应场所来制备纳米粒子的方法。根据油/水的比例以及微乳液的微观结构,可以分为水包油型(O/W)和油包水型(W/O)两类。微小液滴的尺寸主要是由水和表面活性剂的摩尔比决定,一般在 1~50 nm 范围内,反应在微乳液滴内进行,每一个微乳液滴都可以看成是一个微型反应器,所以得到的纳米粒子尺寸的大小主要是由微乳液滴的大小决定的。Zhou 等 [13] 采用此种方法,以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 FeSO_4 水溶液作为水相,环己烷作为油相, NP-5 和 NP-9 作为表面活性剂,组成 O/W 微乳液体系,成功合成了粒径小于 10 nm 的超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子。Feltin 等 [14] 以 FeCl_2 为铁源与表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)反应生成的 $\text{Fe}(\text{DS})_2$ 为反应前驱体,通过调控 SDS 的浓度和反应温度,成功合成不同粒径的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子。微乳液法得到的产物具有粒径分布窄、形态规则且具有很好的分散性等优点,但通过此方法得到的磁性粒子在结晶度和磁响应性等方面还有待提高,这主要是由于这一制备方法所采用的反应温度比较低所致。

1.4 溶剂热法

溶剂热法是指在反应釜高温、高压的环境中,采用水或有机溶剂作为反应介质,使通常难溶或不溶的物质溶解、反应、重结晶而得到理想的纳米粒子。因为它具有实验操作简单、产物颗粒晶型好、分散性好和形状可控等优点,从而成为一种重要的合成单分散氧化铁纳米颗粒的方法。李亚栋等 [15] 以 FeCl_3 为铁源,乙二醇作为高沸点溶剂,乙酸钠作为稳定剂及沉淀剂,采用溶剂热法通过调控反应时间得到粒径在 200~800 nm 的 Fe_3O_4 颗粒,粒径的大小主要受反应时间的影响。通过电子衍射证明,合成的 200~800 nm 的 Fe_3O_4 颗粒是由 15 nm 左右的 Fe_3O_4 单晶组成,因此其具有超顺磁性。此后赵东元等 [16] 在此基础上以柠檬酸钠作为稳定剂,合成了高度水分散性、生物兼容性的多晶 Fe_3O_4 磁性纳米粒子。

1.5 固相法

固相法作为一种全新的合成方法,其操作简单、产率高、反应选择性好,已经成功地合成了金属原子簇化合物、

金属配合物、亚稳态化合物等。景苏等 [17] 采用室温固相法,通过将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KOH 以摩尔比 1:3 混合,于室温下研磨 30 min,然后用蒸馏水超声清洗,合成纳米 FeOOH ,再将其在一定温度下焙烧一段时间得到氧化铁纳米粒子。徐宏等 [18] 则通过将 NaOH 与 FeCl_2 按一定的摩尔比于研钵中充分研磨,得 Fe_3O_4 纳米粒子。

上面所提到的五种方法在磁性纳米粒子的合成上各有优缺点。共沉淀法是最简便的方法,但粒径分布较宽,形貌较差。而热分解法在控制纳米粒子的大小和形貌上具有很大的优势,但是制备的磁性纳米粒子只能分散在有机溶液中,大大限制了它们在生物医学领域中的应用。微乳液法虽在形貌控制和单分散性上具有很大的优势,但其结晶度和磁响应性等方面还有待于提高。水热法能够合成高质量的磁性纳米粒子,但现阶段研究还较少。固相法操作简单,但其机理还有待于进一步深入研究。

2 磁性核壳纳米粒子的合成

磁性核壳纳米粒子是以磁性纳米粒子作为内核,某一功能化材料为外壳,这些核壳结构不仅保持了磁性纳米粒子特殊的磁性能,还增强了其生物相容性,热学、机械和化学稳定性,并使其易功能化,从而获得了一系列新性能。

2.1 金壳层

金由于其高的化学稳定性,好的生物活性,易修饰和功能化以及强的 SERS 活性而受到研究者的极大关注。Mikhaylova 等 [19] 首先利用微乳液法成功制得了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ 磁性核壳纳米粒子。其后, Lyon 等利用种子生长法 [20] 以 9 nm 的磁性铁氧化物纳米粒子为种子,利用盐酸羟胺多次还原 Au^{3+} 的方法,合成了以金为壳层的磁性复合纳米粒子。此后 Wang [21] 和 Goon [22] 也先后采用不同的方法合成了以金为壳层材料的磁性核壳纳米粒子。本课题组先通过共沉淀法合成了 15 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 并利用种子生长法合成了 100 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Au(a)}$ 。其后又通过水热法合成了 100 nm 左右的 Fe_3O_4 , 以 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)为偶联剂连接上 2 nmAu, 再通过还原 Au^{3+} 形成 200 nm 的顺磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au(b)}$, 并成功的将合成的磁性纳米粒子实现功能

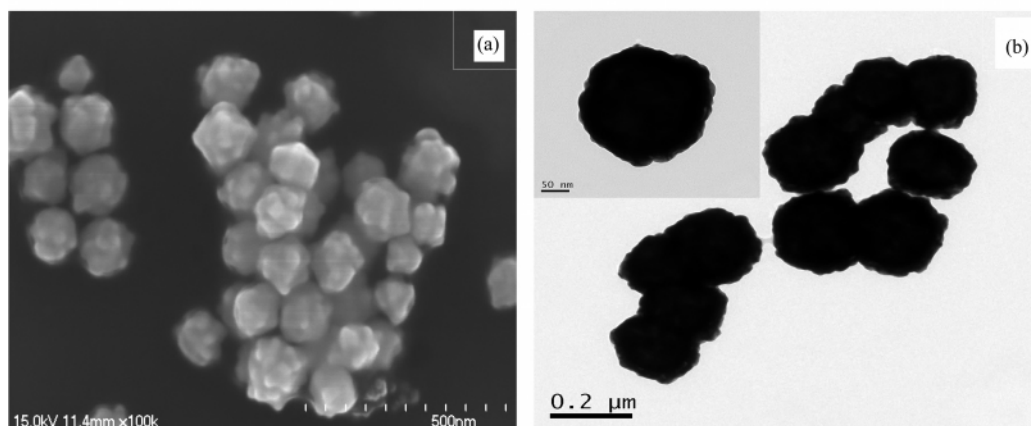


Fig 1 SEM images of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Au(a)}$ and TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au(b)}$

化,应用到抗原的特异性磁分离及光谱检测中(见图 1)。

2.2 硅壳层

以硅作为壳层材料的磁性核壳纳米粒子,由于其中性及 pH 较低的环境中具有良好的稳定性、表面富含羟基功能化和良好的生物相容性而在生物医学领域得到极大的重视。常见的包裹方法为 Stober 法,即将一定量的磁性纳米粒子分散在水/醇混合溶液中,用氨水催化正硅酸乙酯(TEOS)进行水解、缩聚,从而使生成的 SiO_2 包覆在磁性粒子表面,从而得到核壳磁性纳米粒子。壳层的厚度可以通过调节氨水的浓度或 TEOS 和水的比例来加以控制。Philipse 等^[23]通过 Stober 法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 。Xia 等^[24]采用类似的方法对商业化的磁性纳米粒子进行了包裹,并加入硅烷偶联剂改性的荧光有机染料与 TEOS 同时进行水解、缩合反应,进而将荧光染料包埋在 SiO_2 壳层中,制备出具有荧光性质的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米粒子。此外,Stober 法还可用于介孔二氧化硅纳米粒子的制备,Shi^[25]和 Sen^[26]等分别用不同的方法得到介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{MS}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MS}$,并成功将其用于生物磁分离。

2.3 聚合物壳层

聚合物已被广泛运用于纳米粒子的表面改性中,可通过化学键合或物理吸附包裹在磁性纳米粒子的表面,来提高磁性粒子的稳定性和生物相容性。更具意义的是,聚合物通常具有丰富的官能团,可以直接负载药物进行靶向药物治疗等。常用的聚合物材料可分为合成聚合物和天然聚合物:典型的合成聚合物包括聚乙二醇(PEG)^[27, 28]、聚乙烯基吡咯烷酮^[29]和聚丙烯酸^[30]等;天然聚合物主要包括葡聚糖^[31]、蛋白^[32]和多肽^[33]等。Sun 等^[34]以聚乙二醇 6 000 对共沉淀法制备的 Fe_3O_4 粒子进行包裹,使 Fe_3O_4 磁性粒子具有更好的生物相容性和分散性,但聚合物壳层在相对较高的温度下稳定性较差。

2.4 碳壳层

碳材料由于其具有优异的稳定性和良好的生物相容性而受到研究者的广泛关注。包覆石墨型碳层后,纳米粒子的抗氧化性及抗酸腐蚀性得到极大增强^[35]。由此,碳材料的引入进一步拓宽了磁性金属纳米粒子的应用范围。Gedanken^[36]等用声化学方法合成了 $\text{Co}@ \text{C}$ 纳米粒子,但其分散性较差。Lu^[37]等以糠基乙醇为碳源合成了粒径约 11 nm 的 $\text{Co}@ \text{C}$,而有趣的是以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为碳源只能得到不完整的 C 层,由此说明碳源的选择对合成具有极大影响。虽然 C 包裹在磁性粒子上具有极大优势,但由于其合成机理的不明确常常导致粒子形成团簇,影响了后续的应用。因此,碳材料的包裹将做为一个挑战供研究者们去攻克。

3 磁性核壳纳米粒子在磁靶向分离方面的应用

磁分离是利用功能化的磁性纳米粒子的表面配体与受体之间的特异性结合,通过施加外磁场来实现对磁性粒子的快速分离,从而实现对特异性受体的分离。磁分离由于其操作简单,费用低廉而受到研究者的极大关注,研究者已在金属

离子和细胞、蛋白质的磁分离以及催化剂的循环利用等不同领域展开了相关的工作。

3.1 金属离子的磁分离

Susan 等通过在磁性硅纳米粒子表面修饰上有识别功能的超分子主体分子杯芳烃衍生物,应用于对废水中铜系和镉系金属离子的富集分离^[38]。Takafuji 等通过在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面修饰上聚(1-乙烯咪唑)聚合物可除去二价金属离子 Cu^{2+} , Ni^{2+} 和 Co^{2+} ,而且在不同的实验条件下可以对不同离子进行选择性的分离^[39]。Hai^[40]等通过在磁性纳米粒子表面共价连接 11-十一烷酸形成自组装分子层,用来吸附 Cd^{2+} 。Liu^[41]等通过共沉淀法合成 Fe_3O_4 ,再在其表面连接上 humic acid (HA)形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 磁性复合纳米粒子,然后对水中的 $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 进行了分离。本课题组颜雪等将表面修饰了巯基十二烷酸分子的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Au}$ 磁性核壳纳米粒子加入到铬酸根离子溶液中,通过将 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Au}$ 磁性核壳纳米粒子表面羧基化,利用羧基与铬酸根以及水之间的相互作用,通过外加磁场对铬酸根离子进行了富集,可有效降低介质中铬酸根离子的浓度,并通过基于 SERS 的方法评价了铬酸根离子的富集分离效果:经 SERS 检测表明 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬酸根离子磁分离后其浓度降低了约 4~6 个数量级^[42]。其后又通过 MBA 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Au}$ 进行修饰使其表面带羧基,羧基和金属离子进行螯合,通过施加外磁场进行 Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的分离,最后通过组装三明治结构并利用 SERS 对其进行了分离效果的鉴定,发现高浓度体系中的重金属离子的浓度可以降低 10 个数量级以上。从上可见磁分离法在金属离子的分离方面有着高效、便捷的优势,但如何实现金属离子的特异性分离仍值得进一步研究。

3.2 蛋白质和细胞的磁分离

Xu 等^[43]通过合成 $\text{M}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-DA-NTA}$ ($\text{M} = \text{Co}$ 或 SmCo_5 , DA=dopamine, NTA=nitrilotriacetic acid)磁性复合纳米粒子对相应的特异性蛋白进行了分离。Bucak 等^[44]用磷脂对 8 nm Fe_3O_4 纳米粒子进行包覆,并应用于对蛋白质混合物中的单一蛋白质进行了分离。Wang 等^[45]在超顺磁性 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CdSe-ZnS}$ 核壳复合磁性纳米粒子的表面修饰抗周期蛋白抗体,通过抗周期蛋白抗体和表达在乳肿瘤细胞表面的周期蛋白特异性结合,从血清溶液中分离出 MCF-7 乳肿瘤细胞。Gu 等^[46]通过在 2~3 nm FePt 磁性纳米粒子上修饰万古霉素,用于选择性地吸附和分离革兰氏阳性细菌细胞,其后又通过合成磁性纳米粒子对蛋白质进行了磁分离^[47]。Zhong^[48]小组成功合成了以氧化铁为核金为壳层的磁性核壳纳米粒子,并将其初步应用到特异性抗原的磁分离中。本课题组鲍等首先合成水溶性 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Au}$ 磁性纳米粒子,通过对其表面修饰山羊抗人 IgG 制成免疫磁性核壳纳米粒子,应用到人和小鼠混合抗原的特异性分离中,实验结果显示 12 h 后人抗原得到很好的分离,而小鼠抗原基本未受到很大的影响^[49]。其后陈帅等又对三组分抗原进行了逐次分离,二组分抗原同时一次分离及三组分抗原同时分离。实验结果显示,由于抗体抗原对高的特异性,此种磁分离法能够很好的对相应抗原进行分离^[50]。但由于 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Au}$ 磁性较弱,分离效

率较低,其后又通过合成大粒径、强磁性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$, 使其分离速度进一步提高,在 15 min 内能完全分离目标抗原而不影响其他抗原的存在。

3.3 催化剂的循环利用

磁性纳米粒子在催化方面体现出极大的优势,首先通过构建磁性核壳纳米粒子可能发展一种新型的催化剂,壳层材料提供催化活性物种,磁核起到协同催化的作用,从而提高催化效率。其次,通过磁分离可以实现催化剂的循环利用,极大的降低了催化的费用。Shin 等^[51]通过一步反应将 Ag 沉积在磁性 Fe_2O_3 上,用于 NaBH_4 对硝基苯酚的催化还原,同时成功实现了对催化剂的循环利用。Xuan 等^[52]通过制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Polyaniline} @ \text{Au}$ 提高了催化剂的可循环利用次数。 $\text{Ge}^{[53]}$ 等利用多孔的 SiO_2 外壳来保护 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 负载的 Au 催化剂以提高其循环利用次数,并避免了在循环过程中催化剂粒子从载体表面脱落。本课题组韩三阳等通过合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Au}(2 \text{ nm})$ 和 2 nmAu 应用在 NaBH_4 对硝基苯酚的还原体系中,实验结果显示,相比单独的 2 nmAu , $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Au}(2 \text{ nm})$ 具有很高的催化活性,从而证实了氧化物载体所起的作用。其后又合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{Au}(2 \text{ nm})$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C} - \text{Au}(2 \text{ nm})$,通过比较两者的催化活性,证实了在催化过程中存在电荷从 Fe_3O_4 到 Au 界面上的转移,并且实现了纳米粒子的循环利用,循环次数高达 33 次。

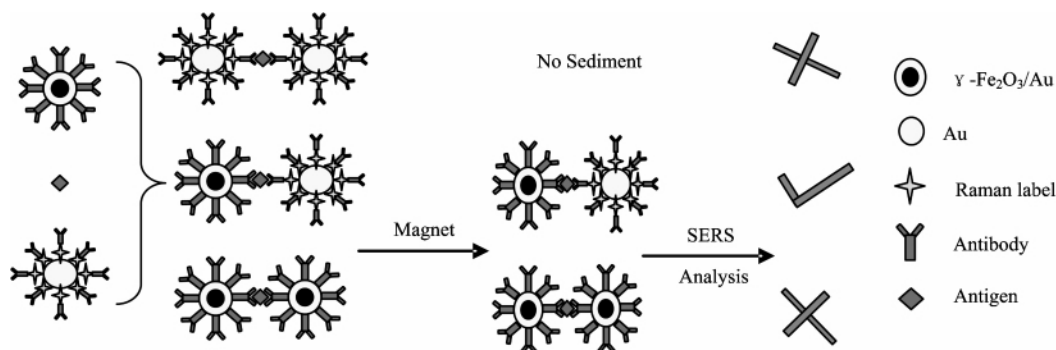


Fig 2 Schematic illustration of SERS immunoassay

4 磁性核壳纳米粒子在光谱检测方面的应用

4.1 磁富集光谱检测

本课题组鲍芳等用种子生长法制备了铁氧化物/金磁性核壳纳米粒子,而外壳 Au 具有强的 SERS 活性,通过施加磁场对其加以富集,利用 SERS 对其的磁场靶向性进行检测。

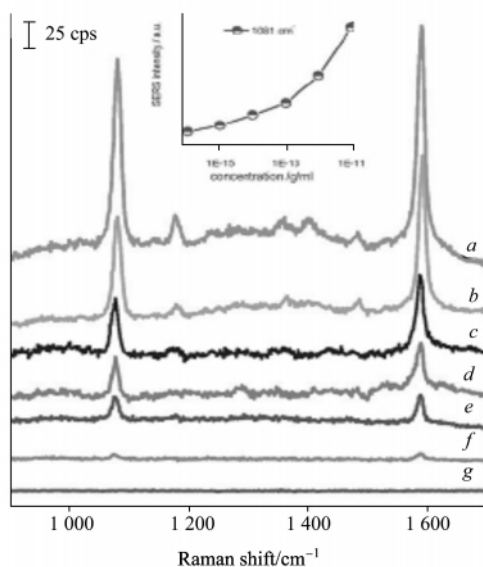


Fig 3 SER spectra and calibration curve of immunoassay for rabbit IgG of various concentrations

a: $10 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$; b: $1 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$; c: $100 \text{ fg} \cdot \text{mL}^{-1}$; d: $10 \text{ fg} \cdot \text{mL}^{-1}$; e: $1 \text{ fg} \cdot \text{mL}^{-1}$; f: $0.1 \text{ fg} \cdot \text{mL}^{-1}$; g: blank

测。在溶胶中加入吡啶(Py)作为标记分子进行 SERS 检测,实验中发现能检测到 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甚至更低浓度的标记分子^[54]。其后韩等又通过种子生长法成功制得磁性 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Au} / \text{Ag}$ 核壳纳米粒子^[55],分别以苯硫酚(TP)和对巯基苯胺(PATP)为探针分子,通过调节磁性核壳纳米粒子双金属外壳 Au 和 Ag 的比例,研究了磁性复合纳米粒子的 SERS 活性。实验结果发现,具有双金属壳的磁性复合纳米粒子的 SERS 活性明显强于单金属 Au 壳,并初步研究了此核壳复合纳米粒子对溶液中低浓度物种的磁性富集作用,利用 SERS 实时监测了富集过程中 SERS 信号强度的变化,同时通过磁富集可望进一步提高 SERS 的检测限,目前的初步研究结果为将此类材料用于磁分离并结合 SERS 进行高灵敏度原位监测及评价提供了实验依据。

4.2 蛋白质光谱检测

SERS 应用在蛋白质检测方面在国内外已得到了广泛的应用^[56, 57],近期本课题组 Chen 等利用磁分离免疫检测法对特异性抗原检测进行了初步研究^[58],实验中分别制备了铁氧化物/金磁性核壳免疫纳米粒子和对巯基苯甲酸(MBA)标记金免疫纳米粒子,由于磁性免疫纳米粒子通过特异性抗原与标记免疫金进行特异性结合,再通过外磁场实现靶向富集,利用 SERS 进行快速检测(图 2)。

实验结果显示,此免疫检测法具有很好的特异性,能够对 $0.1 \sim 1 \text{ fg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的特异性抗原进行检测(图 3),这是由于在纳米粒子的聚集区域出现了“热点”,这样显著增加了标记分子的 SERS 信号,从而进一步提高了检测的灵敏度,基于 SERS 的磁免疫检测法有望应用于高灵敏度免疫分析中。

5 展 望

随着纳米技术在不同领域的快速发展,各种功能化磁性纳米粒因其特殊的优点而得到了极大的关注,已有较多关于其合成和应用方面的报道。氧化铁磁性纳米粒子的制备、表面改性方法很多,并不断地被改进和发展,但制备方法都有

各自的优缺点,因此制备方法还需扬长避短,进一步完善。选择合适的方法,合成粒子尺寸均匀、形貌可控,分散性和稳定性好的纳米氧化铁粒子以应对实际需求。其次磁性纳米粒子在磁分离和光谱检测中应用还需进一步研究,以提高其分离效率和实现光谱检测的便利性和灵敏度。总之,磁性纳米粒因其优异的性能必将得到更大的发展和应用。

References

- [1] Lu A H, Salabas E L, Schth F. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 2007, 46(8): 1222.
- [2] Kang Y S, Risbud S, Rabolt J F, et al. *Chem. Mater.*, 1996, 8(9): 2209.
- [3] Babes L, Denizot B, Jallet P J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 212(2): 474.
- [4] Sugimoto T, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 74(1): 227.
- [5] Qu S C, Yang H B, Li M H, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 215(1): 190.
- [6] YU Wen-guang, ZHANG Lai-tong, QIAO Xiao-jing(于文广, 张来同, 乔小晶). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2006, 24(7): 1263.
- [7] Zeng H, Li J, Sun S, et al. *Nature*, 2002, 420(6914): 395.
- [8] Park J, An K, Hyeon T, et al. *Nat. Mater.*, 2004, 3(12): 891.
- [9] Sun S, Zeng H, Li G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(1): 273.
- [10] Rockenberger J, Scher E C, Alivisatos A P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(19): 11595.
- [11] Jana N R, Chen Y, Peng X. *Chem. Mater.*, 2004, 16(20): 3931.
- [12] Li Z, Sun Q, Gao M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(1): 123.
- [13] Zhou Z H, Wang J, Liu X. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(6): 1704.
- [14] Feltin N, Peleni M P. *Langmuir*, 1997, 13(15): 3927.
- [15] Deng H, Li X L, Li Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(18): 2782.
- [16] Liu J, Sun Z K, Zhao D Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(1): 1.
- [17] JING Su, LU Xin-yu(景 苏, 鲁新宇). *Journal of Nanjing University of Technology(南京工业大学学报)*, 2002, 24(6): 52.
- [18] XU Hong, LIU Jian-hong, CHEN Pei, et al(徐 宏, 刘剑洪, 陈 沛, 等). *Chinese Journal of Explosives & Propellants(火炸药学报)*, 2002, (3): 51.
- [19] Mikhaylova M, Kim D K. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2472.
- [20] Lyon J L, Fleming D A, Williams M E, et al. *Nano Letters*, 2004, 4(4): 719.
- [21] Wang L Y, Luo J, Zhong C J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(46): 21593.
- [22] Goon I Y, Lai L M H, Amal R, et al. *Chem. Mater.*, 2009, 21(4): 673.
- [23] Philipse A P, van Bruggen M P B, Pathmamanoharan C. *Langmuir*, 1994, 10(1): 92.
- [24] Lu Y, Yin Y, Xia Y, et al. *Nano Lett.*, 2002, 2(3): 183.
- [25] Zhao W R, Gu J L, Shi J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(25): 8916.
- [26] Sen T, Sebastianelli A, Bruce I J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(22): 7130.
- [27] Nathan K, Glen E F, Zhang M Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(23): 7206.
- [28] Gupta A K, Curtis A S G. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2004, 15(4): 493.
- [29] D'Souza A J, Schowen R L, Topp E M. *J. Cont. Rel.*, 2004, 94(1): 1977.
- [30] Burugapalli K, Koul V, Dinda A K. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2004, 68(2): 210.
- [31] Mikhaylova M, Kim D K, Muhammed M, et al. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2472.
- [32] Mikhaylova M, Kim D K, Muhammed M, et al. *Chem. Mater.*, 2004, 16(12): 2344.
- [33] Toprak M S, McKenna B J, Stucky G D, et al. *Advanced Materials*, 2007, 19(10): 1362.
- [34] Sun J, Hou Z, Peng H. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 80A(2): 333.
- [35] Chan H B S, Ellis B L, Tsang S C, et al. *Adv. Mater.*, 2004, 16(2): 144.
- [36] Nikitenko S I, Koltypin Y, Gedanken A, et al. *Angew. Chem.*, 2001, 113(23): 4579.
- [37] Lu A H, Li W C, Schüth F, et al. *Chem. Commun.*, 2005, 41(1): 98.
- [38] Susan E, Parzuchowski P, Böhmer Volker, et al. *Chem. Commun.*, 2001, 37(5): 417.
- [39] Takafuji M, Ide S, Xu Z H, et al. *Chem. Mater.*, 2004, 16(10): 1977.
- [40] Hai B, Wu J, Scherson D A, et al. *Langmuir*, 2005, 21(7): 3104.
- [41] Liu J F, Zhao Z S, Jiang G B. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(8): 6949.

- [42] YAN Xue, YAO Jian-lin, GU Ren-ao, et al(颜 雪, 姚建林, 顾仁敖, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2010, 68(13): 1267.
- [43] Xu C J, Xu K M, Xu B, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(32): 9938.
- [44] Bucak S, Jones D A, Hatton T A, et al. Biotechnol. Prog., 2003, 19(2): 477.
- [45] Wang D S, He J B, Rosenzweig Z, et al. Nano Letters, 2004, 4(3): 409.
- [46] Gu H W, Ho P L, Xu B, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(51): 15702.
- [47] Gu H W, Xu K M, Xu B, et al. Chem. Commun., 2006, 42(9): 941.
- [48] Park H Y, Schadt M J, Zhong C J, et al. Langmuir, 2007, 23(17): 9050.
- [49] Bao F, Yao J L, Gu R A. Langmuir, 2009, 25(18): 10782.
- [50] CHEN Shuai, YAO Jian-lin, GU Ren-ao, et al(陈 帅, 姚建林, 顾仁敖, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2010, 68(21): 2151.
- [51] Shin K S, Choi J Y, Kim K, et al. Catalysis Letters, 2009, 133(1): 1.
- [52] Xuan S H; Wang Y X J, Leung K C F, et al. Langmuir, 2009, 25(19): 11835.
- [53] Ge J P, Zhang Q, Yin Y D, et al. Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 47(46): 8924.
- [54] BAO Fang, YAO Jian-lin, GU Ren-ao(鲍 芳, 姚建林, 顾仁敖). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(8): 1552.
- [55] HAN San-yang, YAO Jian-lin, GU Ren-ao, et al(韩三阳, 姚建林, 顾仁敖, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2010, 68(7): 641.
- [56] GE Ming, CUI Yan, GU Ren-ao(葛 明, 崔 颜, 顾仁敖). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(1): 110.
- [57] Larmour I A, Faulds K, Graham D. Chem. Sci., 2010, 1(2): 151.
- [58] Chen S, Yao J L, Gu R A, et al. Chem. Commun., 2011, 47(14): 4225.

Preparation of Core-Shell Magnetic Nanoparticles and Its Application in Separation and Spectral Detection

CHEN Shuai, YAO Jian-lin*, GUO Qing-hua, GU Ren-ao*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract Magnetic nanoparticles as well as core-shell magnetic nanocomposites are of great interest for researchers due to their potential applications in lots of areas. In the present review, the authors summarized several universal synthetic methods of nanocomposites and their specific properties. In the following, the authors focused on the applications of functionalized magnetic nanoparticles in separation and spectral detection, along with the introduction of some work in the authors' lab. At last, the questions remaining in magnetic nanoparticles and the application perspectives of magnetic nanocomposites were discussed.

Keywords Magnetic core-shell nanoparticles; Magnetic separation; Spectral detection

(Received May 29, 2011; accepted Aug. 20, 2011)

* Corresponding author