Fe₃O₄@ZnO@YVO₄:Eu³⁺磁-光-吸波多功能复合纳米颗粒的制备及其性能研究

彭红霞^{1,2*}, 沈梦凡¹, 陈占军¹, 张蕾¹, 田修营¹, 彭秧锡¹

1. 湖南人文科技学院材料与环境工程学院, 精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室, 娄底 417000

2. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083

*通讯作者, E-mail: penghongxia1@126.com

收稿日期: 2017-12-20; 接受日期: 2018-02-28; 网络版发表日期: 2018-05-03

国家自然科学基金(编号: 51704116, 51602101)、中国博士后科学基金(编号: 2017M612582)、湖南省科技计划(编号: 2016TP1028)和湖南省教育厅科学研究项目(编号: 16B136, 17B138)资助项目

摘要 结合溶剂热法和沉淀法以氨基功能化的Fe₃O₄纳米颗粒为磁核, 在其表面先后包覆上ZnO层和YVO₄:Eu³⁺发光层, 制得集磁性-发光性-微波热转换性能于一体的Fe₃O₄@ZnO@YVO₄:Eu³⁺多功能复合纳米颗粒, 并对其结构和性能进行了研究. X射线衍射(XRD)分析表明, Fe₃O₄表面成功包覆上了六方晶系红锌矿ZnO和四方相YVO₄. 透射电子显微镜(TEM)照片表明, 所得的复合纳米颗粒具有明显的核壳结构和球形形貌, 构成核的Fe₃O₄纳米颗粒的尺寸在30~40 nm, Fe₃O₄@ZnO@YVO₄:Eu³⁺多功能复合纳米颗粒的尺寸约为50~60 nm, 壳层厚度约为10 nm. 磁性、荧光光谱和微波热转换特性分析表明, 该复合纳米颗粒同时具有良好的发光性、较强磁性和独特的微波热转换特性, 在药物传输与可控释放领域具有潜在的应用价值.

关键词 Fe₃O₄@ZnO@YVO₄:Eu³⁺, 磁性, 荧光性, 微波热转换性

1 引言

恶性肿瘤的发病率和致死率逐年升高, 已成为危害人类身体健康和生命的重大疾病之一. 目前, 最为广泛的化疗是药物进入人体, 通过全身血液循环, 比较均一地分布到人体的各个部位, 最终少量药物能到达肿瘤部位并起到治疗作用. 这些化疗药物不能分辨正常组织细胞和肿瘤癌变细胞, 导致化疗药物在杀死肿瘤癌变细胞的同时也对正常细胞存在严重的毒副作用. 因此, 国际上提出了一种全新的靶向可控给药方式, 利用一系列手段控制药物定时、定量、定位地在

目标部位释放出来, 靶向定位地对病变部位或器官进行治疗, 选择性地杀死癌细胞而不损伤正常细胞, 从而实现局部治疗的目的.

近年来, 研究人员发现磁性纳米颗粒和发光纳米颗粒复合的新“二合一”双功能纳米颗粒由于在一个实体里同时具有独特的磁、光两种特性, 其作为药物载体不仅可以用外部磁场操纵靶向肿瘤部位, 也可以用荧光成像技术即时观察药物释放过程, 在精准化疗应用中具有至关重要的作用. 其中, 利用磁性Fe₃O₄的大磁矩、高弛豫效能、低毒性、低成本等优点^[1], 以及稀土发光材料(REL)的光化学稳定性好、量子产率

引用格式: Peng HX, Shen MF, Chen ZJ, Zhang L, Tian XY, Peng YX. Preparation and properties of Fe₃O₄@ZnO@YVO₄:Eu³⁺ multifunctional composite nanoparticles with magnetic-luminescent-microwave absorption. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 504–511, doi: 10.1360/N032017-00213

高、深组织部位成像、生物毒性低等特性^[2,3], 设计、合成磁-光双功能复合纳米材料成为当前研究的热点^[4]. 例如, 文献[5]报道用溶胶凝胶法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 核壳结构的双功能纳米颗粒通过磁场引导药物直达患处, 稳定于患处, 进行药物释放. 也有文献^[6]报道 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 复合颗粒, 用于药物载体. 尽管“ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{REL}$ 磁-光双功能复合纳米材料”的研究已取得了一定的进展, 但药物载体由于缺乏可控性而引起的药物难以得到定时、定量、可控地释放这一科学难题一直未得到有效解决.

针对这个问题, 本文拟在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{REL}$ 磁-光双功能复合纳米材料中引入吸波材料, 构建一种由磁性靶向、荧光成像、微波加热控制定时、定量地释放药物的新型无机纳米载体, 以提高抗肿瘤药物的治疗效果, 同时还可以降低抗肿瘤药物对人体正常细胞的毒副作用.

由于微波吸收材料具有局部加热迅速、对生物组织的穿透性好、安全性高、易于控制等优点, 使得微波材料在生物医药方面的应用越来越广泛. 微波吸收材料主要有纳米金属与合金吸波材料、碳纳米管吸波材料、纳米陶瓷吸波材料、纳米氧化物吸波材料、纳米碳化硅吸收剂等^[7]. 其中, 对 Fe_3O_4 、 ZnO 、 TiO_2 和 SnO_2 等结构简单、性能优异的纳米氧化物微波吸收材料的研究较多^[8]. 研究发现, 红锌矿结构的氧化锌纳米颗粒具有优异的微波热响应特性, 可以吸收一定频率的微波将其转化为热能^[9]. 通过 ZnO 对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面进行修饰和改性包覆可以得到同时具有磁性靶向运输和微波热转换特性的纳米颗粒.

基于以上研究现状, 本文构建了一种新型核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 磁-吸波-光多功能纳米颗粒, 并研究了其结构、形貌和性能. 其中, ZnO 隔层起到阻隔磁性物质与稀土发光材料直接接触的同时, 还可以利用其微波吸收性, 实现药物的定时定量释放, 以获得磁性靶向、荧光成像、微波加热控制定时、定量释放药物的新型无机纳米颗粒.

2 实验部分

2.1 试剂与表征

实验药品均为分析纯, 无需进一步纯化. 浓硝酸、

氢氧化钠购于衡阳市凯信化工试剂有限公司(中国); 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%)、乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 96.0%)购于北京朝阳区通惠化工厂(中国); 乙酸锌($(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, 99.0%)、聚乙二醇(6000)购于天津科密欧化学试剂有限公司(中国); 偏钒酸铵(NH_4VO_3 , 0.2 mol/L)、氧化钇(Y_2O_3 , 99.99%)、氧化铕(Eu_2O_3 , 99.99%)购于天津市光复科技发展有限公司(中国); 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.5%)购于湘中化学试剂有限公司(中国); 无水醋酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{COONa}$, 99.0%)购于上海光铎科技有限公司(中国); 实验用水为去离子水.

德国Bruker D8 FOCUS多晶粉末X-射线衍射仪(XRD)进行分析, (以 $\text{Cu-K}\alpha 1$ 为X射线源, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, 衍射角为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 步长为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描速率为 $0.1^\circ/\text{s}$). 采用日本JEOL公司的JEM-2010型透射电子显微镜观察粒子的形貌和尺寸. 用美国Quantum Design公司的MPMS-XL-7超导量子干涉磁测量系统(SQUID)对样品的磁学性能进行测试. 采用日本HITACHI公司的F-7000型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试(测量范围为 $300\sim 700 \text{ nm}$, 扫描速率为 $240 \text{ nm}/\text{min}$, 步长为 5 nm , 采用Xe灯做激发源). MCR-3微波化学反应器观察载体的微波热转化效率.

2.2 样品的制备

2.2.1 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备

将 1.0 g 六水合三氯化铁溶于 30 mL 乙二醇中, 然后加入 2.0 g NaAc 和 6.5 g 乙二醇, 室温下搅拌 30 min , 把所得溶液转移到 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在恒温箱中 200°C 恒温反应 6 h . 室温下冷却后, 将釜内黑色沉淀用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 用磁铁吸附来收集, 所制得的黑色沉淀在 50°C 下干燥 5 h , 得到 Fe_3O_4 纳米颗粒.

2.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米颗粒的制备

将 1.2 g 乙酸锌溶于 50 mL 去离子水中配制为乙酸锌溶液, 取氢氧化钠 0.506 g 配制成适量溶液. 将 Fe_3O_4 纳米颗粒加入乙酸锌溶液中, 磁力搅拌 45 min , 边搅拌边将一定量的氢氧化钠溶液滴入乙酸锌溶液中, 继续磁力搅拌 45 min . 用去离子水和无水乙醇清洗 $3\sim 5$ 次后在恒温箱中 50°C 干燥 8 h , 室温下冷却后在马弗炉中 500°C 烧结 3 h , 最终得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米颗粒.

2.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒的制备

以氧化钕和氧化铕为原料, 分别配制其0.2 mol/L 硝酸盐溶液备用. 称取0.175 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 分散在38 mL 0.2 mol/L $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和2 mL 0.2 mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液中, 75℃磁力搅拌下滴加40 mL NH_4VO_3 (0.2 mol/L)溶液搅拌2 h, 磁分离后, 用去离子水和无水乙醇各洗3次, 60℃干燥, 得到产物.

2.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒的合成过程

如图1所示, 选用溶剂热法以六水合三氯化铁、醋酸钠和聚乙二醇为原料制得 Fe_3O_4 纳米颗粒. Fe_3O_4 表面的氨基与 Zn^{2+} 形成配位键, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 将沉积于 Fe_3O_4 表面, 通过烧结将 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 壳层变为 ZnO . 然后, 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米颗粒分散于硝酸钕和硝酸铕溶液中, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 表面的羟基与稀土离子 Y^{3+} 和 Eu^{3+} 之间存在共价键作用, 在 NH_4VO_3 的沉淀作用下使 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 沉积在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米颗粒表面, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒.

3 结果与讨论

3.1 XRD分析

图2为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的XRD图. 图2(a)中 30.1° 、 35.5° 、 43.1° 、 56.9° 和 62.5° 处出现了衍射峰, 与 Fe_3O_4 的XRD标准谱(PDF#19-0629)非常吻合, 分别对应立方晶石结构的 Fe_3O_4 的晶体的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面. 图2(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米颗粒的XRD谱图, 除了能清楚地检索到样品中存在立方尖晶石结构的 Fe_3O_4 晶体外, 图中 31.8° 、 34.4° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.9° 和 67.8° 处的特征峰位与 ZnO 的XRD标准谱(PDF#36-1451)吻合良好, 对应结构为六方晶系红锌矿的 ZnO 纳米晶体, 表明 ZnO 以六方红锌矿结构成功地包覆在了 Fe_3O_4 表面. 图2(c)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒XRD图, 图中除了存在 Fe_3O_4 和 ZnO 的特征峰外, 还可见与 YVO_4 的XRD标准谱(PDF#17-0341)吻合良好的衍射峰, 对应结构为四方相的 YVO_4 , 证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 表面成功沉积了 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 且XRD

图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 多功能复合纳米颗粒的形成过程示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of the formation process of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ multifunctional nanocomposites (color online).

图2 样品的XRD图. (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (网络版彩图)

Figure 2 XRD diagram of samples. (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (color online).

图谱未出现 Fe_3O_4 、 ZnO 和 YVO_4 相组成以外多余的杂峰, 表明在合成过程中核与壳层之间没有发生其他的化学反应, 此外, 尖锐的强峰也表明样品的结晶较好.

3.2 TEM分析

为了更清晰地观察复合颗粒的形貌以及包覆层的厚度, 对制备的 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒的形貌和核壳结构分别进行了透射电子显微镜分析. 图3为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的TEM照片, 图3(a)是 Fe_3O_4 的透射电子显微镜图, 可以看出, Fe_3O_4 颗粒为球形, 粒径分布较均匀, 表面光滑, 粒径在40~60 nm. 图3(b, c)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的TEM图, Fe_3O_4 表面包覆了一层 ZnO 小晶粒, 与

图 3 (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的高倍透射电子显微镜照片; (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的透射电子显微镜照片; (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合颗粒的电子衍射图(网络版彩图)

Figure 3 High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$; (e) TEM of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$; (f) electronic diffraction patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites (color online).

未包裹的 Fe_3O_4 纳米颗粒相比, 可以清楚地看到ZnO以小晶粒的形式包裹在 Fe_3O_4 表面。图3(d)是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 高分辨透射电子显微镜图, 从图中清楚地观察到晶格线, 壳层区域的晶面间距为0.203 nm, 核部区域的晶面间距为0.293 nm, 分别对应于ZnO的(110)晶面和 Fe_3O_4 的(220)晶面, 此外未观察到其他明显的晶格线, 表明样品具有核壳结构且结晶度良好。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒TEM图如图3(e)所示, 核壳结构根据图中核部和壳层的衬度不同来观察, 黑色区域为对电子束穿透较差的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, 而壳层的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 对电子束的穿透性较好, 显示为较浅的灰色区域, 说明 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 成功沉积在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 复合纳米颗粒的

表面。值得注意的是, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒的表面比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (图3(b))的表面要光滑很多, 这也证明了在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 表面包覆上了一层 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 层。由图3(f)的复合纳米颗粒的电子衍射图可见清晰的衍射环和衍射斑点, 说明该复合纳米颗粒为多晶结构。

图4为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒的能量色散谱分析图, 从EDS谱图中可以明显看到样品中存在钇(Y)、钒(V)、铕(Eu)、锌(Zn)、氧(O)和铁(Fe)元素的峰, Cu和C元素的峰是由基片产生的, 结合XRD分析, 进一步证实样品为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合颗粒。

3.3 发光性分析

图5是 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒的激发和发射光谱。在激发光谱(a)中可以看出, Eu^{3+} 在检测波长为618 nm的激发下, 在250~350 nm的激发带是 VO_4^{3-} 对紫外光的吸收而产生的^[10], 处于激发态的 VO_4^{3-} 的能量可以通过共振的方式传给稀土离子。 Y^{3+} 是荧光惰性离子, 所以掺杂的 Eu^{3+} 中的4f电子可以接受 VO_4^{3-} 的能量并且其电子从高能级向低能级跃迁, 发射红光。在314 nm激发下得到的发射光谱图中, 出现了 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=1\sim4$)的能级跃迁, 其中在617 nm处的发射峰最强, 归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的能级跃迁。在589 nm处是 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的能级跃

迁, 在652 nm处的发射峰对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的能级跃迁。且没有出现 VO_4^{3-} 的发射峰, 说明 VO_4^{3-} 和 Eu^{3+} 之间具有有效的能量传递。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒与纯 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒的发射峰位置相同^[11], 只是发射强度有所减弱, 减弱的主要原因是: 复合颗粒的壳层 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 较薄; 内核黑色 Fe_3O_4 具有强吸光性; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒仍具有 Eu^{3+} 离子的特征红光发射, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒作为药物载体可以对药物运输过程中起到跟踪和监控的作用。

3.4 磁性分析

图6为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:$

图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合颗粒的EDS谱图(网络版彩图)

Figure 4 EDS spectrum of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites (color online).

图5 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (b)的激发光谱图(A)和发射光谱图(B)

Figure 5 The excitation spectra (A) and emission spectra (B) of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (b).

图 6 Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (c)复合纳米颗粒的磁滞回线图(网络版彩图)

Figure 6 Magnetic hysteresis loops of pure Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (c) (color online).

Eu^{3+} 复合纳米颗粒的磁滞回线图, 从图中可以清楚地看到3种样品具有相似的磁性, 且样品饱和磁化强度分别为72.1、42.3和31.2 emu/g. 由图可见, 与 Fe_3O_4 颗粒相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合颗粒的饱和磁性强度均有所降低, 这是因为 Fe_3O_4 粒子表面包覆了 ZnO 和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 后使磁性的 Fe_3O_4 质量分数降低(引入的非磁性物质越多, 磁性降低得越多). 尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒饱和磁化强度比 Fe_3O_4 略小, 但其磁滞回线仍具有较高的饱和磁化强度, 可用作磁靶向药物载体.

图7为分散在去离子水中的 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒在外加不同时间磁场的作用下, 磁响应性对比图. 由图可见, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒分别迅速聚集到磁铁附近, 其中 Fe_3O_4 粒子比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒更快地聚集到磁铁附近, 表明相比 Fe_3O_4 粒子, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的磁响应性有所减弱, 但 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒仍具有良好的磁响应特性, 可以用在磁性分离和磁靶向药物载体等方面.

3.5 微波热转化性

纳米颗粒的微波-热转换作用产生的热量与微波

图 7 在外加不同时间磁场的作用下, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米复合颗粒的磁响应性图(网络版彩图)

Figure 7 Magnetic response ability of Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites dispersed in aqueous solution under the magnetic field at different time (color online).

强度以及微波照射时间相关^[12]. 为了检测 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒的微波热响应性能, 我们对合成的纳米颗粒以及作为溶剂的生理盐水溶液分别进行了微波热转换性能测试. 在2.45 GHz的医用微波频段的微波照射下测量微波照射时间随温度的变化情况. 如图8所示, 首先称取相同质量的 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 分散在相同体积的生

图 8 在微波照射下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒分散液的温度变化图(网络版彩图)

Figure 8 Temperature changes of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ solution under microwave irradiation (color online).

理盐水中, 为了直接说明载体的微波热转换性能, 以生理盐水作为空白对比实验. 测试结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒具有很好的微波热转换性, 在微波持续照射下该纳米颗粒分散液的温度在100 s内由16℃升温到47℃, 而 Fe_3O_4 分散液和生理盐水在同样的条件下温度分别为43℃和41℃, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 分散液的温度100 s内升到了52℃. 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 分散液的微波热转换性能最好, 原因是纳米颗粒结构中含有ZnO的质量比大, 进一步证明该结构的ZnO具有很好的微波热转换性能. 研究表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米颗粒具有良好的微波热转换性能, 适合用作微波局部加热来控制药物释放的载体.

4 结论

针对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{REL}$ 磁-光双功能纳米复合材料作为药物载体缺乏可控性, 引起药物难以得到定时、定量、可控地释放这一科学难题, 本文采用溶剂热法和沉淀法在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双功能纳米复合材料中, 引入具有微波吸收性的ZnO隔层, 制备了具有磁-光-吸波性能于一体的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 多功能复合纳米颗粒. 对所得到的复合纳米颗粒进行了磁性、发光性以及微波热转换性的分析, 表明该纳米复合颗粒具有较强的磁性、优良的发光性和独特的微波热转换性, 表明该多功能纳米颗粒可潜在应用于药物传输与可控释放、微波热疗等领域.

参考文献

- 1 Fu G, Sanjay ST, Dou M, Li XJ. *Nanoscale*, 2016, 8: 5422–5427
- 2 Cui X, Mathe D, Kovács N, Horváth I, Jauregui-Osoro M, Torres Martin de Rosales R, Mullen GED, Wong W, Yan Y, Krüger D, Khlobystov AN, Gimenez-Lopez M, Semjani M, Szigeti K, Veres DS, Lu H, Hernández I, Gillin WP, Protti A, Petik KK, Green MA, Blower PJ. *Bioconjugate Chem*, 2016, 27: 319–328
- 3 Cheng L, Wang C, Ma X, Wang Q, Cheng Y, Wang H, Li Y, Liu Z. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 272–280
- 4 Kostiv U, Patsula V, Šlouf M, Pongrac IM, Škokić S, Radmilović MD, Pavičić I, Vrček IV, Gajović S, Horák D. *RSC Adv*, 2017, 7: 8786–8797
- 5 Yang P, Quan Z, Hou Z, Li C, Kang X, Cheng Z, Lin J. *Biomaterials*, 2009, 30: 4786–4795
- 6 Gai S, Yang P, Li C, Wang W, Dai Y, Niu N, Lin J. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1166–1172
- 7 Peng H, Wang X, Hu C, Hu J, Tian X. *New J Chem*, 2016, 40: 7911–7916
- 8 Peng H, Cui B, Zhao W, Wang Y, Chang Z, Wang Y. *Expert Opin Drug Deliver*, 2015, 12: 1397–1409
- 9 Peng H, Hu C, Hu J, Tian X, Wu T. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 226: 140–145
- 10 Lai H S, Chen B J, Xu W. *J Chin Rare Earth Soc*, 2005, 23: 32–35 (in Chinese) [赖华生, 陈宝玖, 许武. 中国稀土学报, 2005, 23: 32–35]
- 11 Li Y H, Zhang Y M, Li P. *J Chin Rare Earth Soc*, 2010, 16: 73–76 (in Chinese) [李艳红, 张永明, 李鹏. 中国稀土学报, 2010, 16: 73–76]
- 12 Qiu H, Cui B, Li G, Yang J, Peng H, Wang Y, Li N, Gao R, Chang Z, Wang Y. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14929–14937

Preparation and properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ multifunctional composite nanoparticles with magnetic-luminescent-microwave absorption

Hong-Xia Peng^{1,2*}, Meng-Fan Shen¹, Zhan-Jun Chen¹, Lei Zhang¹, Xiu-Ying Tian¹, Yang-Xi Peng¹

¹ Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials, School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China

² School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

*Corresponding author (email: penghongxia1@126.com)

Abstract: In this paper, core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ multifunctional nanoparticles with magnetic, luminescence, and microwave to heat responsive properties were synthesized by solvothermal method and precipitation method. XRD patterns showed that the hexagonal crystal system ZnO and tetragonal YVO_4 are coated on the surface of Fe_3O_4 particles. TEM images showed that the obtained nanoparticles have obvious core-shell structure and spherical morphology and the size of the nuclear structure is between 30–40 nm. The diameter of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles is about 50–60 nm, and the thickness of the shell is about 10 nm. The nanoparticles showed good luminescent properties, strong magnetic and unique microwave to heat responsive properties. And it has potential applications in targeted drug delivery and controlled release.

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, magnetic, luminescent, microwave to heat responsive properties

doi: [10.1360/N032017-00213](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00213)