新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的合成及性能

龙爱春^{1,2}, 彭红霞^{1,2,3*}, 胡继林^{1,2}, 贺爱兰^{1,2}, 陈占军^{1,2}, 彭秧锡^{1,2}

1. 精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室, 娄底 417000;

2. 湖南人文科技学院材料与环境工程学院, 娄底 417000;

3. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410000

* 联系人, E-mail: 3197@huhst.edu.cn

2019-03-05 收稿, 2019-04-01 修回, 2019-04-10 接受, 2019-06-03 网络版发表

国家自然科学基金(51704116)、中国博士后科学基金(2017M612582)、湖南省自然科学基金(2018JJ3252)、湖南省科技计划(2016TP1028)、湖南省双一流学科建设项目和湖南省教育厅科学研究项目(16B136)资助

摘要 针对现有磁-光双模态成像材料灵敏度低与穿透深度不足的缺陷, 通过引入局域表面等离子体共振(LSPR)效应的隔层的方法, 成功制备了新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料. XRD分析结果表明, Fe_3O_4 表面逐层包覆上了结晶良好的单斜晶系的 MoO_3 和正交晶系的 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶. 荧光光谱分析表明, 该材料具有良好的发光性, 以593 nm附近的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁为最强发射峰. 而该材料的磁饱和强度仍为25.9 emu/g. MTT和MRI分析结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料具有低毒性和较好的核磁共振成像效果. 该方法将解决磁-光双模态成像材料性能方面的瓶颈问题, 为推进该类材料在肿瘤精准诊疗和光学共聚焦显微技术中的应用提供理论依据和实验基础.

关键词 LSPR效应, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$, 磁性, 发光, 毒性

恶性肿瘤已成为严重影响人类生存与健康的第一因素. 对肿瘤细胞早期、动态、实时、无创和精准定位是治疗恶性肿瘤的关键和难点^[1]. 目前, 双模态成像技术引导的诊疗一体化体系因其能提供肿瘤在位置、尺寸、形状方面丰富的信息, 从而可以指导有效诊疗, 而引起人们的广泛关注^[2,3]. 但常规的成像技术(如荧光成像和磁共振成像)因其在空间分辨率、灵敏度和检测深度等方面的限制, 无法精准定位肿瘤的边界而影响肿瘤的有效治疗^[4]. 根据当前荧光成像和磁共振成像技术的基本原理可知, 其成像效果主要取决于所用的成像材料(手术前为患者注射以标记癌细胞)的性能, 其性能的好坏直接决定了肿瘤诊疗的效果^[5], 且单一模态成像材料难以满足先进精准治疗的需求. 因此, 开发

一种高灵敏、高检测深度和低毒性的双模态成像材料(即一次只需注射一种成像材料, 便可实现两种或多种成像功能)成为精准手术治疗恶性肿瘤的关键所在.

近年来, 研究人员发现多功能纳米材料可以为精准医疗提供高分辨率、高对比度的图像. 其中, 基于 Fe_3O_4 的强磁饱和强度、良好的生物相容性和价格低廉等优点^[6], 以及稀土发光材料(REL)的强发光性、良好的组织穿透性和低生物毒性等特征^[7,8], 合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{REL}$ 磁-光双模态成像材料已成为当前研究的焦点. 例如, 文献^[9]报道 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4(\text{Yb}, \text{Er})$ 纳米复合颗粒可作为磁共振-光热双模态成像材料; 也有研究者^[10]认为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4(\text{Yb}, \text{Tm})$ 纳米复合颗粒可用作三模态成像剂(磁共振、荧光、正电子射出断层摄影与单光子射

引用格式: 龙爱春, 彭红霞, 胡继林, 等. 新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的合成及性能. 科学通报, 2019, 64: 2245–2253

Long A C, Peng H X, Hu J L, et al. Synthesis and properties of a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ magnetic-luminescent bi-model imaging materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 2245–2253, doi: 10.1360/N972019-00184

出计算机断层摄影). 尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{REL}$ 磁-光双模态成像材料的研究已取得了一定的进展, 但是, 由于磁-光猝灭效应引起的发光强度降低这一难题一直未得到有效解决. 针对其发光强度的问题, 有研究者在壳层稀土发光材料中掺杂 Gd^{3+} ^[11], Mn^{2+} ^[12]和 Li^+ ^[13]等, 通过改变发光壳层的基质晶格, 调整其局域对称性, 试图增强其荧光强度, 以此来弥补磁-光猝灭效应所带来的负面影响. 但是, 该方法无法避免磁性核与发光壳层的直接接触, 因此, 未能解决磁-光猝灭效应所引起的发光强度减弱的问题; 此外, 掺杂元素的目标取代位置也难以控制^[14]. 在 Fe_3O_4 磁性核与稀土发光壳层材料中间引入惰性隔离层(如 SiO_2 ^[15], C ^[16]和 PMMA ^[17])能有效解决磁-光猝灭问题, 然而, 惰性隔离层会导致复合材料中磁性核的百分含量降低, 造成材料的磁饱和强度锐减, 影响其磁共振成像效果. 更重要的是, 惰性隔离层缺乏化学活性, 无法进一步增强其磁饱和强度和发光强度, 难以满足临床医学的实际应用要求. 最近, 关于稀土发光材料的研究发现, 利用 Au ^[18]或 Ag ^[19]贵金属纳米粒子的局域表面等离子共振(LSPR)效应, 可增强稀土发光材料的激发和发射强度. 但是, 贵金属作为常用的表面等离子体材料(如 Au 和 Ag 等)由于受金属本身能带结构和过高载流子浓度限制, 带间和带内损耗严重; 只有通过改变金属纳米粒子的形态才能调节LSPR峰值和位置, 难以实现实际应用; 并且贵金属资源稀缺、价格较高等缺点限制了其在临床医学中的应用. 有研究表明, 过渡金属氧化物(MoO_{3-x} , $x=0\sim1$)也具有较强的LSPR效应^[20,21], 同时具有铁磁性耦合作用^[22]; 其禁带结构的存在可有效地降低带间损耗^[23], 通过表面氧缺陷浓度可以调节LSPR的峰值和位置^[24]; 因此被认为是具有来源广泛、成本低、易于制备、低毒性等诸多优点的一种新型表面等离子共振材料, 在生物医学领域存在潜在应用价值.

本文合成了一种基于LSPR效应的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 新型磁-光双模态成像材料. 其中, MoO_3 隔层防止磁性核与稀土发光壳层之间的直接接触, 并且利用其LSPR效应, 可以实现磁-光双模态成像材料的发光强度的增强, 从而有效提高该材料的荧光成像效果, 以获得高精度、高分辨率、高灵敏度以及高深度的新型磁共振/荧光双模态协同成像材料.

1 实验

(i) 试剂. 实验用水为去离子水, 所用药品试剂均

为分析纯. 氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、浓硝酸(HNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、聚乙二醇(PEG, 6000)、三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%)和无水醋酸钠($\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$, 99.0%)购于国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7%)和盐酸(HCl , 36.0%~38.0%)购于湖南汇虹试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB, 99.0%)购于湖南湘中化学试剂有限公司(中国); 氧化钆(Gd_2O_3 , 99.99%)和氧化铕(Eu_2O_3 , 99.99%)购于天津市光复科技发展有限公司; 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)购于西陇科学试剂有限公司; 乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 96.0%)购于北京朝阳区通惠化工厂; 人乳腺癌细胞(MCF-7)购于上海美轩生物科技有限公司; 细胞培养基(DMEM)购于北京清大天一生物技术有限公司.

(ii) 表征. 采用丹东通达科技有限公司X射线衍射仪(TD-3500)进行结构分析, $\text{Cu K}\alpha$ 为X-射线源, 30 kV, 20 mA, 步宽0.02, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 衍射角 $10^\circ\sim80^\circ$. 采用美国FEI公司Tecnai G2 F20型透射电子显微镜(TEM)观察粒子的形貌和尺寸. 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300~700 nm, 扫描速率为1200 nm/min, 步长为5 nm, 激发源为Xe灯). 美国Quantum Design公司的MPMS磁学测量系统(MPMS SQUID XL)对样品的磁性进行测试. RT6000酶标仪(Rayto, 美国)用于测定MTT分析中细胞的吸光度. 采用NMI20核磁共振成像分析仪测试该样品的横向弛豫时间和 T_2 加权成像.

(iii) Fe_3O_4 纳米颗粒的制备. 1.0 g三氯化铁分散于40 mL乙二醇中, 磁力搅拌10 min后, 依次加入1.0 g聚乙二醇和3.6 g无水乙酸钠, 充分搅拌30 min, 将所得溶液转移至反应釜中(50 mL聚四氟乙烯), 在 180°C 恒温下反应8 h. 自然冷却后, 将釜内沉淀洗涤, 磁分离收集. 所得沉淀在 50°C 下干燥6 h, 得到 Fe_3O_4 纳米颗粒.

(iv) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 纳米颗粒的制备. 0.164 g的CTAB溶于75 mL水中, 剧烈搅拌使之充分溶解. 随后, 加入0.1 g Fe_3O_4 纳米颗粒超声分散15 min, 边搅拌边滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液(3.34 g), 再滴入冰醋酸调节溶液的pH至3.5, 室温下搅拌5 h后, 对所得沉淀进行磁分离、洗涤、干燥. 随后在 500°C 下, 煅烧2 h, 得到最终产物.

(v) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒的制备. 取适量 Gd_2O_3 和 Eu_2O_3 溶于体积比为1:1的去离子水和浓硝酸中, 配成0.2 mol/L的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液. 将0.1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 纳米颗粒分散于100 mL水溶液中, 加入3.2 mL $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 和1.2 mL $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液后, 边搅

拌边滴入10 mL NH_4F (0.6 mol/L) 溶液; 75°C 下搅拌2 h, 将产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤3次, 60°C 干燥4 h, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒。

(vi) MTT实验. 200 μL 的MCF-7细胞溶液分别接种在96个细孔的微板中, 在 37°C , 5% CO_2 /95%空气条件下培养, 使接种细胞充分贴壁, 随后移去原有培养基, 分别加入0, 0.5, 1, 5, 10, 15 mg/mL $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的RPMI-1640溶液继续培养. 培养完成后, 除去培养溶液, 并且在每个细孔中加入20 μL MTT试剂 (5 mg/mL, 即0.5%MTT). 继续培养4 h后, 除去过量的MTT溶液, 再向每个细孔分别加入150 μL 二甲基亚砷溶液(DMSO)以溶解甲臌晶体. 最后, 用RT6000酶标仪测定其光吸收值(490 nm).

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒的形成

以氯化铁作为铁源, 乙二醇作为溶剂和还原剂, 聚乙二醇作为分散剂, 制得亲水性的 Fe_3O_4 纳米颗粒. 以CTAB为表面修饰剂, 制得具有水溶性和较好分散性的 Fe_3O_4 颗粒, 并为下一步包裹 MoO_3 奠定了基础. 在表面带有CTAB的 Fe_3O_4 悬浊液中分别加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液和冰醋酸, 通过反应生成的 H_2MoO_4 沉积到磁性颗粒表面, 500°C 下煅烧2 h使其分解为 MoO_3 , 并去除多余的CTAB. 最后, 通过 MoO_3 表面的 $-\text{OH}$ 与 Gd^{3+} 的共价键作用, 使 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 沉积在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 纳米颗粒表面, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料(图1).

2.2 结构与形貌

为了研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的结构和相组成, 对其进行了XRD分析. 图2(a)所示, 在 $2\theta=30.1^\circ$, 35.5° , 43.1° , 56.9° 和 62.5° 处出现了 Fe_3O_4 纳米颗粒的特征峰, 其与 Fe_3O_4 的XRD标准卡片(PDF No. 19-0629)完全一致, 分别对应于 Fe_3O_4 立方晶体结构的(220), (311), (400), (422), (511)和(440)晶面, 并且未出现其他峰, 表明合成的样品是尖晶石型 Fe_3O_4 . $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 的XRD图(图2(b))表明, 除 Fe_3O_4 的特征峰外, 还出现了多个衍射峰, 其位置与 MoO_3 标准卡片(PDF No. 35-0609)吻合良好, 对应结构为单斜晶系的 MoO_3 晶体, 表明 MoO_3 成功包裹在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面. 图2(c)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@$

图1 (网络版彩色) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的合成路线图

Figure 1 (Color online) Synthesis procedure for core-shell nanoparticles of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$

图2 (网络版彩色) Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (c) 和 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (d) 的XRD图

Figure 2 (Color online) XRD patterns of Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (c), and $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (d)

$\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的XRD图, 除 Fe_3O_4 和 MoO_3 的特征峰外, 还有正交晶系的 GdF_3 的衍射峰, 与标准卡片(PDF No. 70-1935)匹配良好, 证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 表面成功包覆了 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$. 同时, 图中未出现多余杂峰, 表明在合成过程中核-隔层-壳之间没有发生化学反应. 此外, 尖而强的衍射峰进一步表明样品具有良好的结晶性.

为了更清楚地观察到磁-光双模态成像材料的形貌以及结构, 对制得的 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的形貌和核壳结构分别进行了TEM分析, 如图3所示. 由图3(a)可见,

图3 (网络版彩色) Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ (b) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (c), (d) 的TEM照片; SAED (e) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (f)~(k) 的EDX照片

Figure 3 (Color online) TEM images of Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ (b), and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (c), (d); SAED (e) and EDX mapping of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (f)~(k) nanocomposites

Fe_3O_4 颗粒呈球形, 粒径分布均匀, 表面光滑, 平均粒径约为100 nm. 另外, 可以清楚地看出, 其结构致密性较差. 图3(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 的TEM照片, Fe_3O_4 颗粒表面包覆了一层 MoO_3 纳米晶粒, 并可以清楚地看到 MoO_3 以小颗粒形态包覆在 Fe_3O_4 颗粒表面. 包覆后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 颗粒尺寸明显增大, 尺寸约200 nm, 并且其表面变得粗糙疏松. 结果表明, MoO_3 纳米晶粒均匀沉积在 Fe_3O_4 颗粒表面. 图3(c), (d)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的TEM图, 由图可见, 其仍为球形结构, Fe_3O_4 核与 MoO_3 隔层以及外壳层 GdF_3 之间存在明显衬度对比, 说明样品具有核壳结构^[25,26]. 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 颗粒相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的表面变得粗糙且颜色更亮, 粒径变大, 其粒径约250 nm. 此外, 很明显地看出诸多 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 小晶粒均匀沉积在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 纳米颗粒表面上, 这也证明了 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶成功沉积在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 颗粒表面. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的电子衍射图(图3(e))可以看见清晰的衍射环和衍

射斑点, 说明该复合材料为多晶结构.

为了进一步确认 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的组成与结构, 我们用能量色散X射线(EDX)测试分析其元素组成. 图3(f)~(k)分别代表Fe, O, Mo, Gd, F和Eu元素的射线图. 由图可见, 该复合材料由Fe, O, Mo, Gd, F和Eu元素组成, 并且所有元素分布均匀. XRD, TEM和EDX结果可以进一步证明成功制得了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料.

2.3 性能分析

图4为 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射光谱. 由激发光谱可以看出, Eu^{3+} 在检测波长595 nm的激发下, 300~500 nm范围内的激发峰归属于 Eu^{3+} 的4f电子从基态向不同激发态的跃迁^[16]. 361, 381和395 nm处的激发峰, 分别归属于 Eu^{3+} 离子的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ 和 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 的能级跃迁. 从395 nm波长激发下的发射光谱可见 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1, 2, 3, 4$)跃迁, 其中最强峰位于593 nm处, 为 Eu^{3+}

图4 (网络版彩色)样品的激发光谱(A)和发射光谱(B). (a) $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$
Figure 4 (Color online) Emission (A) and excitation (B) spectra of the samples. (a) $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$

的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁。在616和692 nm处的发射峰归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁发射。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料(图4(b))的发射峰强度比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料(图4(c))增加了5倍,表明 MoO_3 隔层对稀土 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性能有一定的影响。主要原因如下:首先, MoO_3 隔层起到阻隔磁性物质与稀土发光材料直接接触,从而防止磁-光猝灭效应引起的发光强度的剧减。更重要的是,当有外部光照射时, MoO_3 隔层将产生LSPR效应,引起周围电磁场的重新分配^[22]。其中所吸收的光以非辐射的形式传出,并且散射光成为相同频率的光辐射出去,引起 MoO_3 纳米颗粒的局部电磁场的增强^[23],使受激的 Eu^{3+} 数量变多,从而使其荧光增强。 MoO_3 隔层能发生光学吸收并传递能量,也可通过与 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发射中心耦合,增强 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的发光强度^[24]。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料(图4(b))发射峰强度比 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米材料(图4(a))发射峰强度有所减弱,可能是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 壳层较薄,其内核中黑色 Fe_3O_4 的强光吸收性引起了发光强度的减弱。更重要的是, MoO_3 隔层的辐射和非辐射跃迁之间的竞争会引起 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光猝灭^[25],从而使发光强度减弱。然而, MoO_3 等离子共振的吸收部分(非辐射)对 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光的影响比其散射部分(辐射跃迁)对 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光的影响小^[25]。

图5为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的紫外吸收光谱,由图5可见,

图5 (网络版彩色) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (b)的紫外吸收光谱

Figure 5 (Color online) UV-vis absorption spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (b)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 纳米材料在紫外-可见光范围内具有明显的吸收,其吸收带边在450 nm处; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料也具有明显的吸收带,其吸收带边在475 nm处。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 能够吸收波长 <475 nm的可见光,这与文献^[22]报道的 MoO_3 纳米颗粒的吸光特性是一致的。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 成像材料在紫外-可见区域均具有光吸收。因此,当波长 <475 nm的光照射时, MoO_3 层会产生表面等离子共振效应,使 MoO_3 的电磁场可以重新分布;并且在常温常压下, MoO_3 的LSPR可以保持3个月^[20-22]。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒在475 nm时显示出强烈的LSPR吸收带。

图6为 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:$

图6 (网络版彩色)磁滞回线图和纳米颗粒分散在去离子水中的照片。(a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$
 Figure 6 (Color online) Magnetic hysteresis loops of pure Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (c) and photographs of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles dispersed in aqueous solution

Eu^{3+} 磁-光双模态成像材料的磁滞回线图。由图6可见, 3个样品具有类似的磁性, 其磁化饱和强度分别为72.8, 40.7和25.9 emu/g。相比于 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的磁性均有所降低, 可能是因为 Fe_3O_4 表面包覆了 MoO_3 和 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$, 从而逐渐降低了磁性 Fe_3O_4 的质量分数, 使磁性降低(随着引入的非磁性物质的增多, 磁性的降低会更明显^[15])。尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的饱和磁化强度比纯 Fe_3O_4 略小, 其磁饱和强度仍为25.9 emu/g。

图6为分散在去离子水中的 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料在外加磁场作用下的磁响应性对比图。 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料分别迅速靠近磁铁附近, 其中 Fe_3O_4 比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料更快地靠近磁铁附近。结果表明, 与 Fe_3O_4 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的磁响应性有所减弱, 但 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的磁响应特性仍满足磁分离、磁共振成像(MRI)等领域的应用要求。更重要的是, 相比于已报道的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} (6.98 emu/g)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (7.89 emu/g)磁-光双功能纳米材料^[27,28], $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

$\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的饱和磁化强度(25.9 emu/g)是有所增强的, 这归因于 MoO_3 的铁磁性耦合作用^[22]。

由图7可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料在490 nm处的光吸收值与对照组基本相同, 表明实验组样品中的细胞数与对照组的差别较小, 即细胞死亡数少。这说明了该 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料具有低毒性和较好的生物相容性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料组分中的 Fe_3O_4 , MoO_3 和 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 都具有良好的生物相容性, 对生物体无毒害作用。

2.4 体外T2成像效果和横向弛豫率

为了证明已制得的材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 可以作为核磁共振成像的造影剂, 用NMI20核磁共振成像分析仪(测试参数为TR=1200 ms, TE=15 ms, 选层层厚为2.0 mm)测试了在不同 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 浓度下的横向弛豫时间T2和T2加权成像。然后再通过线性拟合进一步计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料的弛豫效率。如图8(a)所示, 样品的核磁共振成像效果随着样品浓度的增加而逐渐增强, 说明了核磁共振成像的效果受浓度影响。计算得到该材料的T2磁共振成像弛豫率为 $0.9813 \text{ mg}^{-1} \text{ mL}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

3 结论

结合磁性 Fe_3O_4 , 具有LSPR效应的 MoO_3 , 与稀土发

图7 (网络版彩色) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的浓度和对细胞活力的影响柱状图

Figure 7 (Color online) The percentage viability of MCF-7 treated with the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticle at different concentrations

图 8 (网络版彩色) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的核磁共振成像图(a)及样品在不同的浓度下的纵向弛豫时间(b)

Figure 8 (Color online) A magnetic resonance imaging (MRI) of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) and the longitudinal time of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ with various concentration (b)

光 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的优势, 制备了发光的新材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料. 该纳米复合材料的发光强度为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的 5 倍, 同时保留了较强的磁饱和强度 (25.9 emu/g) 和较好的磁响应性. 该复合材料在 MRI、生物分离、生物检测以及外加磁

场回收方面有着优越的应用前景. 该新型发光的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的制备可解决磁-光双模态成像材料性能方面的瓶颈问题, 并为该类材料在肿瘤诊疗、荧光成像和光学共聚焦显微技术中的应用提供实验基础.

参考文献

- 1 Fu G, Sanjay S T, Dou M, et al. Nanoparticle-mediated photothermal effect enables a new method for quantitative biochemical analysis using a thermometer. *Nanoscale*, 2016, 8: 5422–5427
- 2 Jin L, Liu F T, Li W, et al. Preparation and characterization of $\text{CdTe}@\text{SiO}_2@\text{GdF}_3$ fluorescence/magnetic resonance imaging dual functional microsphere (in Chinese). *J Jilin Univ (Sci Ed)*, 2018, 56: 1549–1555 [金丽, 刘芳同, 李伟, 等. $\text{CdTe}@\text{SiO}_2@\text{GdF}_3$ 荧光/磁共振成像双功能微球的制备和表征. 吉林大学学报(理学版), 2018, 56: 1549–1555]
- 3 Cheng L, Wang C, Ma X, et al. Multifunctional upconversion nanoparticles for dual-modal imaging-guided stem cell therapy under remote magnetic control. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 272–280
- 4 Kostiv U, Patsula V, Šlouf M, et al. Physico-chemical characteristics, biocompatibility, and MRI applicability of novel monodisperse PEG-modified magnetic Fe_3O_4 & SiO_2 core-shell nanoparticles. *RSC Adv*, 2017, 7: 8786–8797
- 5 Sun X, Pan X T, Xu B L, et al. Progress in multimodal imaging-guided photothermal anti-tumor combined therapy (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 3570–3584 [孙晓, 潘雪婷, 徐柏龙, 等. 多模态成像引导的光热抗肿瘤联合疗法研究进展. 科学通报, 2018, 63: 3570–3584]
- 6 Sun J F, Zhang Y, Yang F, et al. Research and development of medical magnetic nanomaterials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 842–853 [孙剑飞, 张宇, 杨芳, 等. 医药磁性氧化铁纳米材料的研究和发展. 科学通报, 2019, 64: 842–853]
- 7 Liu H, Han J, McBean C, et al. Synthesis-driven, structure-dependent optical behavior in phase-tunable $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ -based motifs and associated heterostructures. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 2153–2167
- 8 Suo H, Hu F, Zhao X, et al. All-in-one thermometer-heater up-converting platform $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ operating in the first biological window. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 1501–1507
- 9 Hu G, Li N, Tang J, et al. A general and facile strategy to fabricate multifunctional nanoprobes for simultaneous ^{19}F magnetic resonance imaging, optical/thermal imaging, and photothermal therapy. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 22830–22838
- 10 Cui X, Mathe D, Kovács N. Synthesis, characterization, and application of core-shell $\text{Co}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4@\text{NaYF}_4(\text{Yb}, \text{Er})$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4(\text{Yb}, \text{Tm})$

- nanoparticle as trimodal (MRI, PET/SPECT, and optical) imaging agents. *Bioconjugate Chem*, 2015, 27: 319–324
- 11 Wu T, Pan H, Chen R, et al. Enhanced photoluminescence of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bifunctional nanoparticles by the Gd^{3+} co-doping. *J Alloys Compd*, 2016, 666: 507–512
  - 12 Qin Z, Du S, Luo Y, et al. Hydrothermal synthesis of superparamagnetic and red luminescent bifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mn}^{2+}$ -doped $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ core@shell monodisperse nanoparticles and their subsequent ligand exchange in water. *Appl Surf Sci*, 2016, 378: 174–180
  - 13 Vu H H T, Atabaev T S, Nguyen N D, et al. Luminescent core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$ composite particles with enhanced optical properties. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2014, 71: 391–395
  - 14 Peng H, Cui B, Li G, et al. A multifunctional β -CD-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocarrier for antitumor drug delivery and microwave-triggered drug release. *Mater Sci Eng-C*, 2015, 46: 253–263
  - 15 Jing P, Wang Q, Liu B, et al. Controlled fabrication of bi-functional $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ nanoparticles and their magnetic, up-conversion luminescent properties. *RSC Adv*, 2014, 4: 44575–44582
  - 16 Peng H X, Shen M F, Chen Z J, et al. 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 (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 504–511 [彭红霞, 沈梦凡, 陈占军, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光-吸波多功能复合纳米颗粒的制备及其性能研究. *中国科学: 化学*, 2018, 48: 504–511]
  - 17 Ma Q, Yu W, Dong X, et al. Janus nanobelts: Fabrication, structure and enhanced magnetic-fluorescent bifunctional performance. *Nanoscale*, 2014, 6: 2945–2952
  - 18 Chen X, Zhou D, Xu W, et al. Fabrication of Au-Ag nanocage@ $\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ core-shell hybrid and its tunable upconversion enhancement. *Sci Rep*, 2017, 7: 41079–41084
  - 19 Wang Z, Wang C, Han Q, et al. Metal-enhanced upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ with Ag nanoparticles. *Mater Res Bull*, 2017, 88: 182–187
  - 20 Hamanaka Y, Hirose T, Yamada K, et al. Plasmonic enhancement of third-order nonlinear optical susceptibilities in self-doped Cu_{2-x}S nanoparticles. *Opt Mater Express*, 2016, 6: 3838–3842
  - 21 Balitskii O A, Moszyński D, Abbas Z. Aqueous processable WO_{3-x} nanocrystals with solution tunable localized surface plasmon resonance. *RSC Adv*, 2016, 6: 59050–59054
  - 22 Su H, Zhang H, Tang X, et al. Effects of MoO_3 and WO_3 additives on densification and magnetic properties of highly permeable NiCuZn ferrites. *Mater Chem Phys*, 2007, 102: 271–274
  - 23 Tan X, Wang L, Cheng C, et al. Plasmonic $\text{MoO}_{3-x}@\text{MoO}_3$ nanosheets for highly sensitive SERS detection through nanoshell-isolated electromagnetic enhancement. *Chem Commun*, 2016, 52: 2893–2896
  - 24 Huang Q, Hu S, Zhuang J, et al. MoO_{3-x} -based hybrids with tunable localized surface plasmon resonances: Chemical oxidation driving transformation from ultrathin nanosheets to nanotubes. *Chem Eur J*, 2012, 18: 15283–15287
  - 25 Zhang Z, Yang L, Fang Y R, et al. Near-infrared-plasmonic energy upconversion in a nonmetallic heterostructure for efficient H_2 evolution from ammonia borane. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800748
  - 26 Peng H X, Liu G X, Dong X T. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanoparticles: Synthesis and bifunctional properties. *J Optoelectron Adv Mater*, 2012, 143–144: 205–209
  - 27 Peng H X, Liu G X, Fan S G, et al. Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bi-functional magnetic and luminescent composite particles (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2011 699: 1081–1086 [彭红霞, 刘桂霞, 范水高, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 光双功能复合粒子的制备与表征. *化学学报*, 2011, 699: 1081–1086]

Summary for “新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双模态成像材料的合成及性能”

Synthesis and properties of a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ magnetic-luminescent bi-model imaging materials

Aichun Long^{1,2}, Hongxia Peng^{1,2,3*}, Jilin Hu^{1,2}, Ailan He^{1,2}, Zhanjun Chen^{1,2} & Yangxi Peng^{1,2}

¹ Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials, Loudi 417000, China;

² School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China;

³ School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410000, China

* Corresponding author, E-mail: 3197@huhst.edu.cn

The probe plays a key role in the process of the tumor diagnosis and image guided accuracy surgery, but its single-function, weaker luminescent intensity and high cost limit its application. Therefore, development of new type high-performance and multi-functional imaging materials has become an important research topic in the field of chemistry, materials science, life science and medicine. In recent years, researchers have found that magnetic-luminescent bi-functional nanoparticles can provide high-resolution, high-contrast images for precision medicine and are crucial for imaging applications. Among them, the design and synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{REL}$ (rare earth luminescence) magnetic-luminescent bi-functional nanoparticles have become the focus of current research.

In this work, we demonstrated the nonmetallic plasmon induced enhancement of luminescence in a core-shell structured material, consisting of Fe_3O_4 as the core, $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ as the luminescence layer and MoO_3 as the plasmonic layer. The novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles of MoO_3 intermediate with local surface plasmon resonance (LSPR) effect were synthesized by solvothermal and precipitation method. And their structures, compositions and properties were analyzed. Enhancement mechanism of luminescence property and the interaction factors between the oxide layer and luminescence shell had been illuminated. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the nanoparticles are composed of Fe_3O_4 , single monoclinic MoO_3 and orthorhombic $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$. Transmission electron microscope (TEM) images showed that the obvious nanoparticles and MoO_3 and $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ are deposited on the surface of Fe_3O_4 layer by layer. It showed that the shielding effect of homogeneous coating MoO_3 spacer and the MoO_3 with LSPR plays a role in enhancing the luminescence properties of the shell $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$. The emission spectra showed that the strongest emission (593 nm) is due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ forced electric dipole transition, and the other emission bands are observed at 556, 616 and 692 nm for $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_n$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectively. The magnetic measurement results showed that the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles possess excellent magnetic responsivity (25.9 emu/g) and redispersibility. MTT assays showed that the nanoparticles almost have no cytotoxicity or side effects in living cells. The magnetic resonance imaging of the sample gradually enhanced with the increase of the concentration, indicating that the effect of magnetic resonance imaging was corresponding to the concentration. The T_2 magnetic resonance imaging relaxation rate of the material was $0.9813 \text{ ms}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

In summary, the core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles have been prepared by a facile method. The nanoparticles have high emission intensity and magnetisation saturation value. Compared with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$, luminescence intensity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles increased significantly. Therefore, the as-prepared core-shell structured bifunctional nanoparticles are feasibly applicable to simultaneous cell imaging and target drug delivery. This work can solve the property problem of the magnetic-luminescent bimodal imaging material and promote this kind of composite material applications in imaging and therapy of tumor, and optical confocal microscopy technology.

LSPR, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$, magnetic, luminescent, cytotoxicity

doi: [10.1360/N972019-00184](https://doi.org/10.1360/N972019-00184)