

哑铃型磁金介孔硅复合微球的制备及磁/光热催化性能测定

许丽丽 周妹婷 杨阿龙 王家幸 周天夫 张莹*

(沈阳药科大学, 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 沈阳 110016)

摘要: 以金纳米粒为种子采取外延氧化生长氧化铁的方式, 制备了哑铃型磁金纳米复合材料($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$); 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 F127 为双模板剂通过溶胶凝胶法进一步包覆了介孔二氧化硅层($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$)。所制备 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子呈哑铃型, 单分散性较好, 尺寸分布均一, 粒径为 12~15 nm。 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物磁热性能与浓度和外加磁场强度成正比; 浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 磁场电流从 25.5 A 增大到 42.5 A, 溶液升温速率从 $0.39 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $0.76 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物光热性能与浓度和激光照射功率密度成正比; 复合物浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 功率密度从 $0.3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $1.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 溶液升温速率从 $0.69 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。相同浓度的复合物溶液, 光热性能明显优于磁热性能。浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物催化 S-亚硝基谷胱甘肽(GSNO)释放 NO 的反应在 60 min 时达到持续稳定释放, 释放量最大为 $9.743 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词: 金属基复合材料; 热性能; 升温速率; 磁金纳米复合物; 催化性能

中图分类号: O614.81⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)06-0971-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.132

Preparation of Dumbbell-like Magnetic Gold Mesoporous Silicon Microspheres and Determination of Magnetic/Photo Thermo and Catalytic Performance

XU Li-Li ZHOU Mei-Ting YANG A-Long WANG Jia-Xing ZHOU Tian-Fu ZHANG Ying*

(Key Laboratory of Structure-Based Drug Design and Discovery, Ministry of Education,
Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: For the sake of tumor diagnosis and treatment integration, the magnetic gold nanocomposite ($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$) with magnetic thermo, photo thermo, and catalysis properties, was prepared by epitaxial oxidation and growth of iron oxide with gold nanoparticles as seeds and coated with the mesoporous silica layer ($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$) using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and F127 as two template agents by sol-gel method. The prepared $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles were dumbbell type with good single dispersion, uniform size distribution and particle size of 12~15 nm. When the magnetic field current increased from 25.5 to 42.5 A, heating rate of the sample ($25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) increased from 0.39 to $0.76 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. When the laser density increased from 0.3 to $1.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, the temperature of the solution ($25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) increased from 0.69 to $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Both the magneto thermal and photo thermal properties of $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ composites were directly proportional to the concentration and the strength of the external magnetic field/ density of laser irradiation. The photo thermal property of the composite was better than that of magneto thermal property. The catalytic release of NO by the $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ complex ($25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in S-nitrosoglutathione (GSNO)) reached a sustained and stable release within 60 min, with a maximum amount of $9.743 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Keywords: metal-matrix composite; thermal performance; heating rate; magnetic gold nanocomposite; catalytic performance

收稿日期: 2018-11-07。收修改稿日期: 2019-04-19。

国家自然科学基金资助项目(No.81401501)、辽宁省高等学校优秀人才支持计划资助(No.LJQ2015110)、沈阳药科大学中青年教师事业发展支持计划(No.ZQN2015013)、沈阳药科大学创新创业训练计划项目(No.20180163082)资助。

*通信联系人。E-mail: zhangying@syphu.edu.cn

0 引言

磁性纳米粒子具有优异的超顺磁性、表面效应、小尺寸效应等独特的物理化学性质,在磁靶向药物传递^[1]、磁共振造影^[2]和生物检测^[3]等领域已被广泛研究,特别是以 Fe_3O_4 纳米粒子为基础的生物材料研究已经取得很大进展。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 磁性介孔二氧化硅纳米复合微球兼具磁性粒子和介孔材料(壳层易修饰、可功能化和孔径可调)^[4]的双重优势,因而在医药领域展现出很好的应用前景。随着一体化诊疗系统的出现,磁性介孔二氧化硅纳米复合微球被赋予了新的功能化需求——靶向、载药、释药、标记及热疗等。因此,更多功能材料的设计和性能研究将成为智能化医药诊疗发展的基石。

金纳米粒子具有独特的电学、光学、催化和生物亲和效应,是功能材料的研究焦点。近红外光照射下,金纳米粒子能在短时间内升高温度的特征已使其应用于体内光热治疗浅表肿瘤^[5-7]。生理条件下,金纳米粒子能催化血液中 S-亚硝基硫醇分解释放 NO——标志肿瘤发生、发展和转化的信使分子^[8]。聚焦于金纳米粒子卓尔不凡的性能和磁性介孔二氧化硅纳米复合微球的研究进展,磁金纳米复合介孔二氧化硅的设计及性能研究将为肿瘤一体化诊疗提供有价值的参考。

磁性氧化铁与金的复合有 3 种方式:以磁性氧化铁为种子,通过配体解吸与复吸在其表面还原 $\text{Au}(\text{OOCCH}_3)_3$,原位合成磁金纳米复合微球^[9-13];以金纳米粒为种子,通过五羰基合铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)在 Au 纳米粒外延氧化生长氧化铁,合成哑铃及花瓣型磁金纳米复合材料^[14];磁性氧化铁和金纳米粒通过配体间的化学偶联或静电作用的复合^[15]。不同的复合方式,带来不同的结构和性能。因此,基于肿瘤一体化诊疗对于磁热、光热、催化及载药性能多方面需求的考虑,我们以金纳米粒为种子采取外延氧化生长氧化铁的方式,制备了哑铃型磁金纳米复合材料并包覆介孔二氧化硅层($\text{Au}-\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$);在模拟动物体内肿瘤热疗的条件下,测定了该磁金纳米复合介孔二氧化硅的磁热、光热及催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (90%,沪震实业有限公司)、油酸钠(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、油酸(分析纯,天

津永大化学试剂有限公司)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,北京化学试剂公司)、正己烷、异丙醇、无水乙醇、氢氧化钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、1-十八烯(分析纯,北京百灵威试剂有限公司)、三辛胺、1,2,3,4-四氢萘(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷(EDS,北京百灵威科技有限公司)、正硅酸乙酯(TEOS,分析纯,德国 CHMIE GMBH 公司)、聚氧乙烯聚氧丙烯聚氧乙烯共聚物(F127,分析纯,德国 BASF 公司美国分公司)、氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,99.99%,阿法埃莎(中国)化学有限公司)、油胺(80%~90%,上海麦克林生化科技有限公司)、硝酸铵(分析纯,沈阳市试剂一厂)、Griess 试剂盒(碧云天生物科技有限公司)。

激光器(808 nm)、SPG-II 高频感应加热仪、Optris-400 热成像仪、UV2000 型紫外可见分光光度计、VSM7307 振动样品磁强计、V-Sorb 2800P 比表面孔径分析仪、JEOL 2010 透射电子显微镜(工作电压 200 kV)、Thermo VG ESCALAB-250 X 射线光电子能谱仪(2 keV 的 Ar 离子枪进行表面剥离)。

1.2 金纳米粒子的制备

称取 1 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入 100 mL 1,2,3,4-四氢萘中,接着加入 10 mL 油胺,溶液呈橘红色。室温下搅拌 5 min,加热至 65 °C 反应 5 h。冷却至室温以后,加入 100 mL 无水乙醇,离心 10 min (14 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)。沉淀用无水乙醇洗涤,干燥,以 10 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度分散于正己烷中。

1.3 $\text{Au}-\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物的制备

N_2 保护下,将 1 mL 油酸加入 20 mL 十八烯中,120 °C 下反应 20 min。加入 0.15 mL $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 搅拌 5 min。加入 0.5 mL 油胺和 1.4 mL 制备的金纳米溶液,在 20 min 中内将温度升至 310 °C 左右,保持 45 min。冷却至室温以后,加入异丙醇沉淀 $\text{Au}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒,分级离心各 10 min (5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 11 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)。用异丙醇洗涤沉淀,收集 11 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 沉淀,以 10 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度分散于正己烷中,4 °C 保存。

称取 0.25 g CTAB 溶于 20 mL 蒸馏水,将 1.3 mL $\text{Au}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 正己烷分散液在超声条件下分散于 CTAB 的水溶液中,探头超声 50 min。然后在 80 °C 下挥发正己烷 10 min 形成 A 液。称取 0.25 g F127 和 0.10 g NaOH 溶于 80 mL 蒸馏水,形成 B 液,50 °C 恒温搅拌 1 h 后,加入 A 液,搅拌 30 min。接着加入 2 mL TEOS 乙醇溶液(体积比 1:1),80 °C 下搅拌 3

h 后冷却至室温。离心 5 min ($11\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 后, 收集 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子, 水洗和醇洗各 3 次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干。取上述产品 100 mg 超声分散于含有

1.3 g 硝酸铵的 100 mL 无水乙醇中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流 10 h , 得到 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@ \text{mSiO}_2$, 醇洗 3 次, 烘干备用。实验流程如图 1 所示。

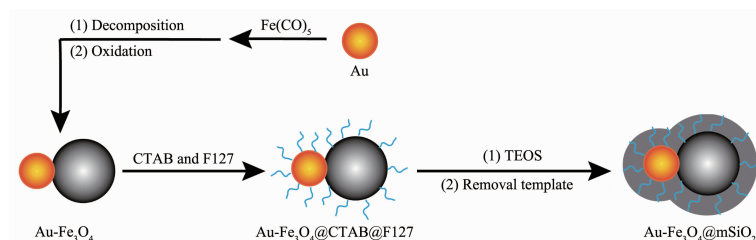


图 1 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@ \text{mSiO}_2$ 纳米复合材料的制备流程图

Fig.1 Synthetic process chart of $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@ \text{mSiO}_2$ nanocomposite

2 结果与讨论

2.1 哑铃型 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的形貌表征

采用透射电镜(TEM)对制备的哑铃型 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$

纳米粒子的形貌进行观察。 $11\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min 所得产品量多, 其电镜照片如图 2(a)所示, 制备的 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子分散性良好, 尺寸分布较均一, 呈哑铃型, 粒径为 $12\sim 15 \text{ nm}$ 。反应结束后以

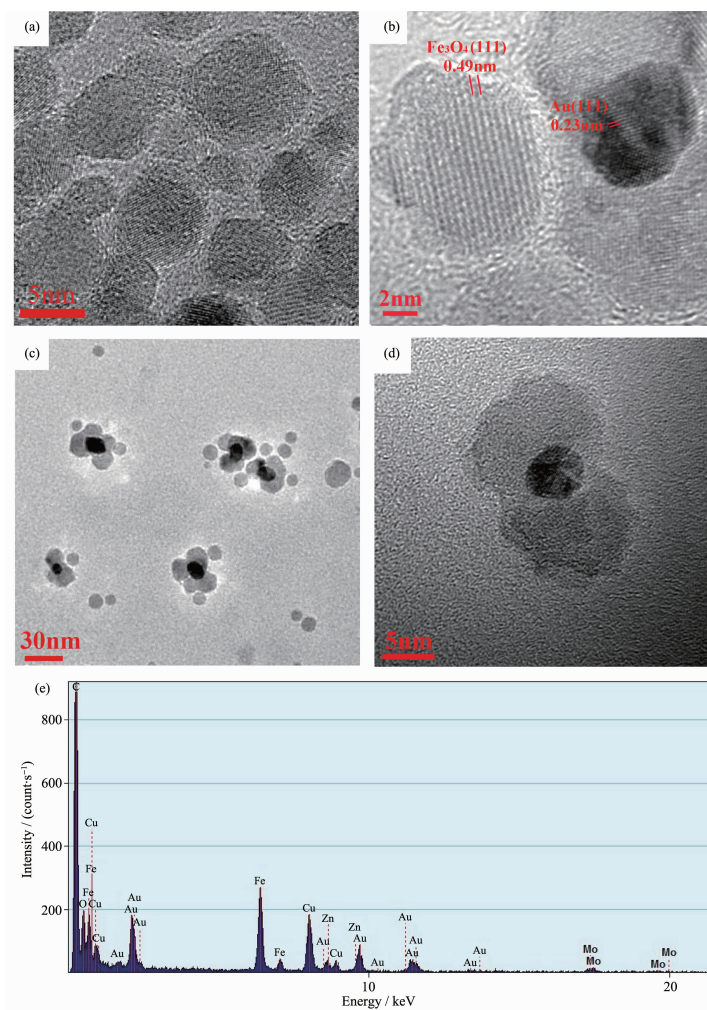


图 2 (a) 哑铃型 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 图; (b~d) 花瓣型 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 和 HRTEM 图; (e) $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ EDX 谱
Fig.2 TEM image of (a) the dumbbell-like $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles; (b) HRTEM image of one $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles;
(b~d) TEM and HRTEM images of petal-like $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles; (e) EDX spectrum of $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$

5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min 所得产品量少(图 2(b~d))。结果显示, $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子呈花瓣状, 粒径在 20~30 nm。从高分辨电镜照片图 2(b)中可以看出, 每个粒子对应原子平台的晶格条纹表明 2 种纳米粒子都是单晶, 由晶面间距可知其物相为 Fe_3O_4 (PDF No.89-4319) 和 Au (PDF No.89-3697), 其中且 Fe_3O_4 粒径为 10 nm, Au 粒径为 6 nm。据 Au 和 Fe_3O_4 粒径尺寸差异可知花瓣型样品中粒径较大的粒子为 Fe_3O_4 , 中心粒径较小的部分为 Au 。花瓣状的 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子由于粒径较大, 质量较大, 在低转速下就被离心下来。因此, 在后处理过程中通过 11 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心来收集哑铃型的 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子。图 2(e)中出现 Fe 、 O 和 Au 的特征峰, 表明制备的复合物成分中含 Fe 、 O 和 Au 。

2.2 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 的紫外吸收光谱

Fe_3O_4 晶种和 Au 纳米粒以共用表面油酸稳定剂的方式连接, 并在极性匹配的溶剂中生长成哑铃型。这种哑铃型结构是非对称性导电的, Au 表面电子传递到 Fe_3O_4 后, 其光吸收特征被破坏, 538 nm 处的特征峰消失。对比由配体交换方式合成的核壳型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ 复合物, 其结构是对称性导电的, Au 表面电子特征受 Fe_3O_4 的影响较小, 538 nm 特征峰位移及强度变化较小^[16-17]。因此, 可以通过 Au 特征峰的位移变化判断多元含金复合物的合成机理。

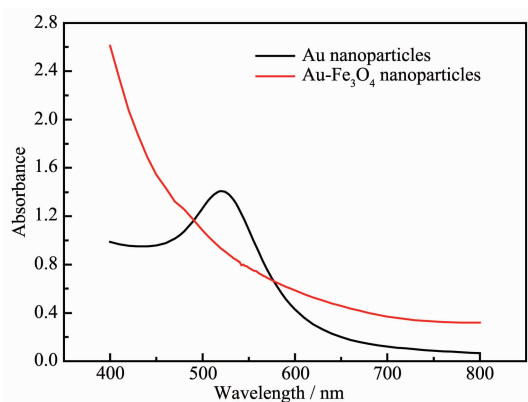


图 3 Au 和 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 复合物的紫外可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis adsorption spectra of the Au and $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite

2.3 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 复合物的 X 射线光电子能谱

在原微观形貌表征基础上, 选用 XPS 方法对复合物的宏观组成即各元素百分比进行了定量分析。该复合物的 XPS 测定结果如表 1 所示。哑铃型的 Fe_3O_4 和 Au 以 1:1 方式(图 2(a))结合, 而花瓣型 Fe_3O_4

表 1 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 复合物的原子百分含量

Table 1 Atomic fraction of $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ nanocomposite

Atom	Peak / eV	Area of peak	Atomic fraction / %
Au4f	81.43	10 277.33	0.21
Fe2p	708.41	17 495.48	0.43
Si2p	100.82	59 763.75	25.16
C1s	282.47	78 147.86	27.88
O1s	530.28	355 728.45	46.32

和 Au 则以 2:1(图 2(d))或 4:1 方式(图 2(c))结合。基于对样品采取分级离心过程可分别得到图 2(a)和图 2(c,d)所示产物, 且所得的图 2(a)中样品产量多的实验现象, 结合 XPS 测定 Fe 和 Au 的原子比近似 2:1 的结果, 可知该实验条件下所制备样品是既有哑铃型又有花瓣型复合物的混合物, 且以哑铃型产物为主。

2.4 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 复合物的磁性能

样品的室温磁滞曲线如图 4 所示。样品在 20 kOe 的磁场条件下, 磁化强度有达到饱和的趋势, 数值接近 2.85 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在磁化强度为 0 时, 样品的矫顽力为 0.4 Oe, 剩磁接近于 0。可见, 室温 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 复合物显示出超顺磁性。纳米 Fe_3O_4 在外场下比较容易达到饱和, 但图 4 表明其在 20 kOe 外场下仍未饱和, 这是因为哑铃型结构是非对称性导电的, Fe_3O_4 表面电子与 Au 电子有相互融合, 导致 Fe_3O_4 表面电子与内部电子差异较大, 因而相对于球形纳米 Fe_3O_4 而言更不容易达到饱和磁化状态。

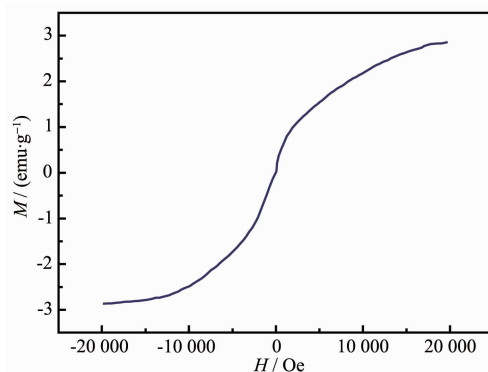
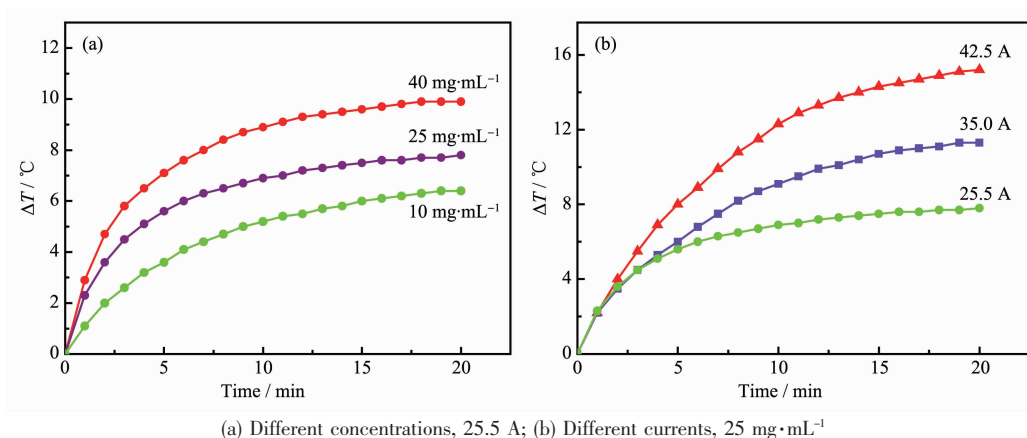


图 4 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 复合材料的磁滞曲线

Fig.4 Magnetic-hysteresis curve of $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ nanocomposite

2.5 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 复合物的磁热性能

磁性材料或亚铁磁材料在交变磁场中由于磁滞损耗、涡流损耗而引起磁热效应^[18]。利用磁感应加



(a) Different concentrations, 25.5 A; (b) Different currents, 25 mg·mL⁻¹

图5 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合材料的磁热升温曲线

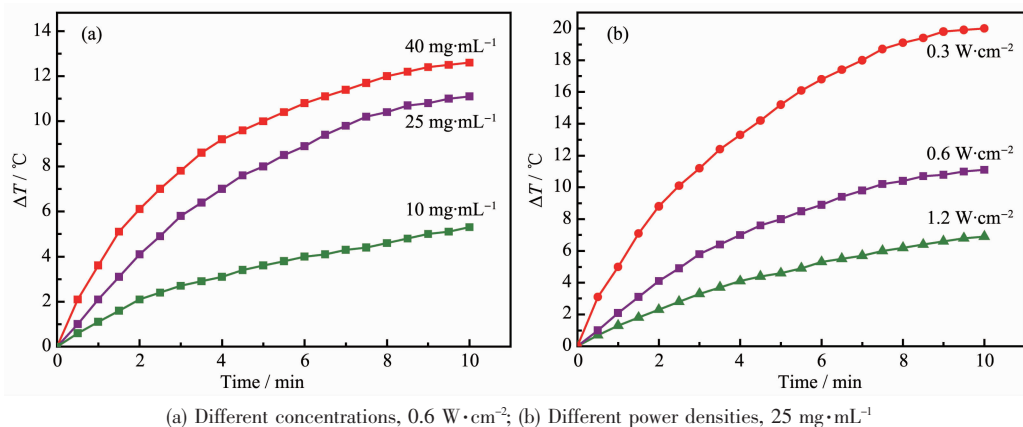
Fig.5 Magnetocaloric heating curves of Au-Fe₃O₄@mSiO₂ nanocomposite

热机和热成像仪在不同浓度和不同电流下对哑铃型 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合物进行了磁热性能测定。如图 5 显示, Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合物水溶液在不同条件下均可以较快的引起温度升高, 而且不同浓度和不同电流条件下溶液升温情况不同。从图 5(a)中可以看出, 随着 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合物浓度的增大, 溶液升温速度加快, 随后逐渐减慢, 进入一个稳定阶段。溶液温度上升幅度与 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合物浓度成正比, 浓度越大, 其溶液升高的幅度就越大。复合物浓度为 10、25、40 mg·mL⁻¹ 的溶液温度在 20 min 内分别升高了 6.6、7.7、9.8 °C, 溶液升温速率从 0.33 °C·min⁻¹ 增大到 0.49 °C·min⁻¹。图 5(b)表明, 当 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合物浓度一定时, 溶液温度上升随电流的增大而加快, 随着加热时间的延长, 溶液温度升高到一定范围进入了稳定阶段。所设电流越大, 其溶液温度升高的幅度就越大。在电流为 25.5、35.0、42.5 A 的实验条件下, 溶液温度在 20 min 内

所对应的升高幅度分别为 7.7、11.3、15.2 °C, 溶液升温速率从 0.39 °C·min⁻¹ 增大到 0.76 °C·min⁻¹。这是由于通过改变设备电流, 可以改变实验样品所处的磁场强度。根据 $H = \frac{NI}{L_e}$ 当线圈匝数 N 和有效磁路长度 L_e 一定时, 磁场强度 H 与电流 I 成正比。实验中, 可以通过只改变电流来控制磁场强度的大小。

2.6 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合物的光热性能

光热效应是由于材料受光照射后, 入射光的波长与纳米粒自由电子的振动频率发生共振耦合时, 就会产生表面等离子体共振, 导致入射光的辐射能转化为振动能而产生光热效应^[9]。利用 808 nm 激光发射器和热成像仪在不同浓度和不同功率条件下对哑铃型 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合物进行了光热性能测定。在不同浓度和不同功率条件下, 溶液温度升高的速率和幅度均不相同。如图 6 所示, 不同浓度和不同功率条件下的溶液温度均是先以较快的速



(a) Different concentrations, 0.6 W·cm⁻²; (b) Different power densities, 25 mg·mL⁻¹

图6 Au-Fe₃O₄@mSiO₂ 复合材料的光热升温曲线

Fig.6 Photothermal heating curves of Au-Fe₃O₄@mSiO₂ nanocomposite

率升高,随着照射时间的延长,升温速率逐渐减小,直至达到稳定。由 6(a)表明 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物的浓度为 $10\sim 40\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶液温度在 10 min 内升高了 $5.3\sim 12.5\text{ }^\circ\text{C}$,溶液升温速率从 $0.53\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $1.25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。这种升温效果可以满足临床上肿瘤热疗对温度的要求。图 6 (b) 显示,在 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物浓度一定,功率密度从 $0.3\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加至 $1.2\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,温度从 $6.9\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $20\text{ }^\circ\text{C}$,溶液温度升高速率从 $0.69\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。计算可知,相同浓度的复合物溶液,磁热升温速率/电流变化量为 $0.022\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$,而光热升温速率/功率密度变化量为 $1.46\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{cm}^2$,因此复合物光热性能明显优于磁热性能。

2.7 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物的催化性能

在生理条件下,还原型谷胱甘肽(GSH)还原亚硝酸钠(NaNO_2)生成 GSNO, Au 与 S 的配位作用催化 S-N 键的断裂产生 NO 和 Au-S 键。使用 Griess 试剂盒在模拟血浆条件下,通过 NO 释放量测定 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物催化性能^[20]。 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物溶液催化 GSNO 释放 NO 结果见图 7。如图所示,浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物催化反应在前 50 min 反应最快,随后逐渐变慢,60 min 时达到持续稳定释放,释放量最大为 $9.743\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

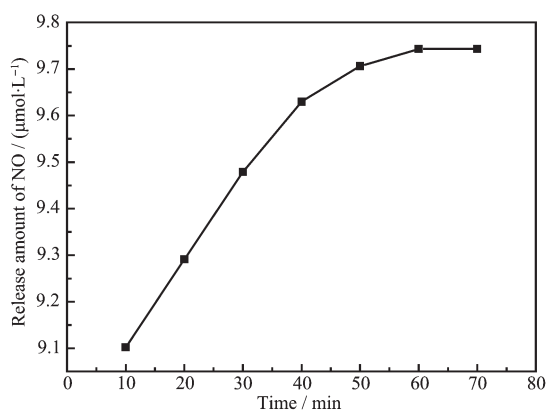


图 7 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合材料的 NO 催化释放曲线

Fig.7 Catalytic release curve of NO by $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ nanocomposite

3 结 论

(1) 通过在 Au 表面处延氧化生长氧化铁制备了哑铃型 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子,其单分散性较好,尺寸分布均一,粒径为 $12\sim 15\text{ nm}$ 。

(2) 通过金纳米粒子和磁金纳米复合物紫外光

谱的对比分析,推测金纳米粒子和磁纳米粒子是以共用表面油酸稳定剂而发生表面电子传导融合方式相结合,这对于多元含金复合物的合成机理研究具有参考价值。

(3) $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物磁热性能与浓度和外加磁场强度成正比。磁场电流为 25.5 A 时,复合物浓度从 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 增大到 $40\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶液升温速率从 $0.33\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $0.49\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,磁场电流从 25.5 A 增大到 42.5 A ,溶液升温速率从 $0.39\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $0.76\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4) $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物光热性能与浓度和激光照射功率密度成正比。用 808 nm 激光照射,功率密度为 $0.6\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,复合物浓度从 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 增大到 $40\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,溶液升温速率幅度从 $0.53\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $1.25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;复合物浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,功率密度从 $0.3\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $1.2\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,溶液升温速率从 $0.69\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大到 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。相同浓度的复合物溶液,光热性能明显优于磁热性能。在模拟实验条件下对哑铃型磁金纳米复合物光热性能和磁热性能的对比研究对肿瘤热疗研究具有借鉴意义。

(5) 浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 复合物催化 GSNO 释放 NO 的反应在 60 min 时达到持续稳定释放,释放量最大为 $9.743\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Liong M, Lu J. *ACS Nano*, **2008**,**2**(5):889-896
- [2] Chen Y, Chen H, Zhang S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**,**21**(2):270-278
- [3] Wang L, Wang X, Luo J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:17686-17689
- [4] Che E X, Gao Y K, Wan L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**204**:226-234
- [5] Wu L Y, McGough J, Arabe A, et al. *Phys. Med. Biol.*, **2006**,**51**(1):1-20
- [6] Welz S, Hehr T, Lamprecht U, et al. *Int. J. Hyperthermia*, **2005**,**21**(2):159-167
- [7] Fan W P, Bu W B, Zhang Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**:14026-14030
- [8] Hong Y J, Liu Y, Zhang X J, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**:785-791
- [9] Wang L, Luo J, Fan Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(46):21593-21601
- [10] Xu Z H, Li C X, Kang X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**

- (39):16343-16350
- [11]Sen T, Brucei J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**120**(3):246-251
- [12]Wang Y, Gu H. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(3):576-585
- [13]Morel A L, Serge I I, Gionnet K, et al. *Nano*, **2008**,**2**(5):847-856
- [14]Yu H, Chen M. *Nano. Lett.*, **2005**,**5**(2):379-382
- [15]ZHOU Xiang(周翔), WANG Xiu-Ling(王秀玲), LIU Yong-Jian(刘勇健), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(6):1165-1170
- [16]Didier A, Marie D C, Jaime R. *Chem. Commun.*, **2004**,**23**:2637-2649
- [17]Felber M, Alberto R. *Nanoscale*, **2015**,**7**(15):6653-6660
- [18]Del Bianco L, Fiorani D, Testa A M, et al. *Phys. Rev. B*, **2002**,**66**(17):174418-174422
- [19]Khlebtsov N G, Dykman L A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **2010**,**111**(1):1-35
- [20]LI Jian(李健), WANG Jing-Hua(王菁华), YANG A-Long(杨阿龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(9):1610-1614