Gd_2O_3 : Eu@mSiO_核壳双功能纳米棒的制备及性质

吴燕利1 徐贤柱2 肖 强*.1

(1江西科技师范大学有机功能分子研究所,南昌 330013)
(2江西师范大学生命学院,南昌 330022)

摘要:通过水热法和正硅酸乙酯水解法制备了一种新颖的 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳双功能(荧光和介孔)纳米棒。用扫描电镜 (SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线粉末衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)等多种测试手段对样品的形貌、物相结构进行分析表征。结果 表明,该核壳结构纳米材料以 Gd₂O₃:Eu 纳米棒(长~400 nm,直径~100 nm)为核,介孔 SiO₂为壳,尺寸均匀,分散性良好。荧光光 谱表明,在紫外光激发下,核壳纳米棒发射强烈的橙红色荧光。同时该核壳纳米棒能成功标记 NCI-H460 肺癌细胞。以布洛芬 (IBU)为药物模型研究核壳纳米棒的药物负载和释放行为,结果表明,Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳纳米棒对 IBU 的负载量可达 10.25%,而且其具有明显的缓释效果。IBU 负载的样品(IBU-Gd₂O₃:Eu³⁺@mSiO₂)在紫外光照射下仍呈现 Eu³⁺的橙红色发光,且 Eu³⁺在载药系统中的发光强度随 IBU 释放量的变化而变化,因此通过发光强度的变化可以跟踪和监测药物及其释放情况。

关键词:纳米结构;介孔材料;药物输送;发光;水热合成 中图分类号:0611.6;0614.3 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2021)04-0638-07 DOI:10.11862/CJIC.2021.070

Synthesis and Properties of Bifunctional Gd₂O₃: Eu@mSiO₂ Core-Shell Naonorods

WU Yan-Li¹ XU Xian-Zhu² XIAO Qiang*,¹

(¹Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China) (²College of Life Science, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract: A novel Gd_2O_3 : Eu@mSiO₂ core-shell bifunctional nanorods were prepared by hydrothermal and tetraethyl orthosilicate hydrolysis methods. The morphology and phase structure of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR). The results shows that the core - shell nanomaterial was composed of Gd_2O_3 : Eu nanorods (length ~400 nm, diameter ~100 nm) as the core and mesoporous SiO₂ as the shell, and had uniform size and good dispersion. And the core-shell structured nanorod obtained strong red luminescence, giving the function of cell imaging upon incubation with the NCI-H460 lung cancer cells. The drug loading capacity and releasing behavior of the as -prepared Gd_2O_3 : Eu@mSiO₂ were studied by using ibuprofen (IBU) as model drug. The results show that the IBU loading capacity of the Gd_2O_3 : Eu@mSiO₂ core-shell nanorods could reach 10.25%, and the core-shell nanorods had obvious slow-release effect. Furthermore, IBU-loaded Gd_2O_3 : Eu@mSiO₂ core-shell nanorod still showed red luminescence of Eu³⁺ under UV irradiation, and the emission intensity of Eu³⁺ in the drug-carrier system varied with the released amount of IBU, so that the drug together with its release situation can be easily tracked and monitored by the change in luminescence intensity.

Keywords: nanostructures; mesoporous material; drug delivery; luminescence; hydrothermal synthesis

国家自然科学基金(No.21676131)和江西省重点研发计划(No.20202BBFL63053)资助。

收稿日期:2020-10-12。收修改稿日期:2021-01-25。

^{*}通信联系人。E-mail:xiaoqiang@tsinghua.org.cn

0 引 言

近年来,纳米药物载体受到了科学家们的广泛 关注,这主要是由于它们能有效地提高小分子药物 在人体内的循环时间、减小其毒副作用,提高疗 效^[1-3]。介孔SiO₂是一种具有规则孔结构的无机纳米 材料,由于其比表面积较大、孔径可调且分布均一、 孔体积较大、表面易于修饰、稳定性高、生物相容性 好等特性,在药物释放领域获得了广泛的应用^[4-7]。 目前,纳米药物载体的研发主要集中在纳米粒子表 面修饰靶向性分子,以保证其精准识别肿瘤细胞^[8-9] 和开发新型多功能纳米材料^[10-12],将化疗药物分子、 热疗试剂、光动力治疗试剂以及成像造影剂整合在 同一材料上。

稀土离子拥有丰富的能级结构和独特的4f跃 迁特性,稀土掺杂纳米发光材料[13-17]由于发光效率 高、稳定性好、对生物体的毒性低、荧光寿命长,是 目前普遍看好的生物标记材料之一。稀土氧化物 具有良好的化学稳定性和热稳定性,是非常好的发 光基质。以稀土离子 Eu³⁺、Tb³⁺、Yb³⁺/Er³⁺等为激活离 子和以氧化稀土为基质的纳米材料的研究十分活 跃。近年来,陆续有研究者将这种传统发光材料用 于生物标记[18-25]。以介孔SiO,和稀土氧化物为结构 单元的多功能核壳结构纳米粒子将介孔SiO。与稀土 氧化物纳米粒子融合在同一材料中,拥有稀土氧化 物荧光纳米粒子的优良光学性能和介孔 SiO₂的高孔 容率以及生物相容性好的特质,并有效降低了稀土 氧化物本身可能产生的细胞毒性,在药物输送和荧 光成像方面展现出独特的优势^[26-32]。Yang等^[30]将 Gd₂O₃:Yb/Tm纳米粒子包裹在空心SiO₂的表面制备 SiO₂@Gd₂O₃:Yb/Tm空心胶囊,该空心胶囊既可以用 于药物缓释又可以用于荧光成像。Song等^[31]制备了 介孔SiO,包裹的Gd,O,纳米粒子并将其成功用于肿 瘤细胞的标记和盐酸阿霉素的负载和缓释。Dai 等^[32]将长余辉 ZnGa₂O₄: Cr³⁺, Bi³⁺包裹在 Gd₂O₃@ mSiO,核壳纳米粒子的表面制备出长余辉 Gd₂O₃@mSiO₂@ZnGa₂O₄:Cr³⁺,Bi³⁺纳米复合材料,并 将其应用于药物缓释和监测。

综上所述,将介孔SiO2与稀土氧化物荧光纳米 粒子2种功能基元有效结合,可以充分发挥2种材 料的优势,在药物输送、跟踪以及肿瘤细胞荧光标 记等方面有潜在应用价值。目前,这方面的研究主 要集中在球形核壳粒子的制备,对于棒状Gd2O3与 介孔SiO₂复合材料的研究,目前还未见报道。然而, 有研究表明^[33-34],相对于球形粒子,棒状结构的纳米 粒子在细胞吞噬实验中,能更快、更大程度地进入 细胞内部。我们采用水热法制备Gd(OH)₃:Eu纳米 棒,利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板, 通过正硅酸乙酯(TEOS)水解将介孔SiO₂包裹在纳米 棒的表面,煅烧后得到以Gd₂O₃:Eu纳米棒为内核, 以介孔SiO,为外壳的多功能核壳纳米棒。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

所用药品有稀土氯化物(由 99.99% 的氧化稀土 经分析纯盐酸溶解,蒸去多余的酸后用蒸馏水配 制)、浓氨水(25%)、TEOS(AR)、CTAB(AR)。实验用水 为去离子水。

采用FEI公司Quanta200F场发射扫描电镜 (SEM,15 kV)和TecnaiG20场发射高分辨透射电镜 (TEM, 200 kV)观察产物的形貌;利用 BRUKER D8 Focous X射线衍射仪表征产物的晶体结构, Cu Ka 辐射, λ=0.154 06 nm, 电压 40 kV, 电流 30.0 mA, 扫 描范围 2θ=10°~80°; 通过 Perkin-Elmer C99957 红外 光谱仪用溴化钾压片对样品进行成分分析,测试范 围 500~4 000 cm⁻¹;采用 Microtrac NPA152 粒度分析 仪测量样品的粒径分布;采用BELSORP-miniⅡ型比 表面积及微孔孔隙仪分析样品的孔性能,并通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算表面积;采用 Hitachi F4600荧光光谱仪测试样品的激发和发射光 谱;采用NM120-Analyst磁共振成像测试仪对样品 进行磁共振成像表征;采用Olympus FV1000共聚焦 显微镜观察细胞的荧光成像;采用ELX-800型酶标 仪测定 MTT(四甲基偶氮唑蓝)吸光值。

1.2 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂多功能核壳纳米棒的制备 核壳复合物的制备流程图如图1所示。

1.2.1 Gd(OH)₃:Eu纳米棒的制备

采用水热法制备 Gd(OH)₃: Eu 纳米棒。在烧杯 中加入 GdCl₃(0.05 mol·L⁻¹, 38 mL)和 EuCl₃(0.05 mol· L⁻¹, 2 mL),边搅拌边加入氨水至 pH=9,将得到的混 合物搅拌均匀,转移至水热反应釜中,然后置于 180 ℃烘箱中保温 10 h,自然冷却至室温,最后得到 白色浑浊溶液。离心分离得到白色沉淀物 Gd(OH)₃ :Eu,用乙醇和水反复洗涤沉淀,产品放入 80 ℃烘箱 中烘干。

1.2.2 Gd(OH)3: Eu@SiO2-CTAB的制备





在 250 mL圆底烧瓶中加入 100 mg的 Gd(OH)₃: Eu 纳米棒, 80 mL乙醇、10 mL水和 100 mg CTAB, 超 声分散 10 min 后, 边搅拌边逐滴加入 200 μL TEOS 和 0.5 mL浓氨水,继续搅拌 12 h。将混合物离心分 离,得到白色沉淀物。用无水乙醇和去离子水反复 洗涤、沉淀 3 次后置于 80 ℃烘箱中干燥。

1.2.3 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂的制备

将干燥的 Gd(OH)₃: Eu@SiO₂-CTAB 样品转移到 坩埚中,在马弗炉中 800 ℃下煅烧 3 h,冷却后得到 Gd₂O₃: Eu@mSiO₂样品。

1.3 细胞荧光成像

在无菌条件下,将NCI-H460肺癌细胞接种于共聚焦专用的培养皿中,待细胞贴壁后弃去培养液,用PBS缓冲液(pH=7.4)洗涤细胞3次,再加入培养基稀释的Gd₂O₃: Eu@mSiO₂溶液(100 μ g·mL⁻¹,100 μ L),继续孵育4h,用PBS缓冲液洗掉未结合的Gd₂O₃: Eu@mSiO₂核壳纳米棒,于共聚焦显微镜下观察细胞的荧光图像。

1.4 细胞活力测试

用 NCI-H460 肺癌细胞测定样品的细胞毒性。 NCI-H460 以 5×10⁴ mL⁻¹的细胞浓度接种于96 孔板 上,每孔 100 µL,在体积分数 5% 的 CO₂、37 ℃中孵 育 24 h,待细胞贴壁后,弃去原有培养基,向孔中加 入 200 µL 不同浓度(0、25、50、100、200 µg·mL⁻¹)的 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂培养基分散液,每个浓度样本设平 行的 8 个副孔。再将96 孔板放入培养箱中孵育 24 h,然后向每孔中加入现配的 MTT 溶液(5 mg·mL⁻¹, 20 µL),培养4 h,待 MTT 还原为蓝紫色结晶甲臜,移 去上清液,然后向每个孔中加入 200 µL DMSO(二甲 基亚砜),使蓝紫色甲臜完全溶解,摇匀后使用酶标 仪测定溶液在490 nm 的吸光度(*A*)值,细胞的存活率 按如下公式计算:Cell viability=($A_{control}$)×100%, 其中 A_{sample} 为各孔在490 nm 的吸光度, $A_{control}$ 为空白 对照组在490 nm 的吸光度。

1.5 布洛芬的吸附和释放实验

100 mg Gd₂O₃: Eu³⁺@mSiO₂样品加入到布洛芬

(IBU)的正己烷溶液(10 mL, 50 mg·mL⁻¹)中,将此混 合液在密封条件下 30 ℃搅拌 24 h,之后离心分离装 载了 IBU 的样品,用正己烷清洗 3次,洗去样品表面 吸附的 IBU(只保留样品孔道中的 IBU),之后在 60 ℃ 干燥 12 h,装载了 IBU 的样品命名为 IBU-Gd₂O₃: Eu³⁺ @mSiO₂,采用热重(TG)分析来确定 IBU 的负载量。

第37卷

将 IBU-Gd₂O₃: Eu³⁺@mSiO₂样品转移至锥形瓶 中,浸泡于 10 mL PBS缓冲溶液中(pH=7.4),37 ℃缓 慢振荡,每隔一定的时间离心一次,用移液枪移取1 mL上层清液,立即用等量的新鲜 PBS代替。用紫外 可见分光光度计测定上清液在 221 nm 处的吸光度, 计算 IBU 的释放量。

2 结果与讨论

2.1 SEM及TEM的表征

采用SEM和TEM对粒子的形貌进行观察,如图2和图3所示。Gd(OH)₃:Eu由尺寸均匀、分散性良好的纳米棒组成,纳米棒的长度~400 nm,直径~100 nm(图2)。

由图3可知,制备的Gd₂O₃:Eu@mSiO₂为典型的



图 2 Gd(OH)₃:Eu的SEM图 Fig.2 SEM images of Gd(OH)₃:Eu



图 3 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳纳米棒的TEM图 Fig.3 TEM images of Gd₂O₃:Eu@mSiO₂

核壳结构,核层Gd₂O₃:Eu继承了其前驱体Gd(OH)₃: Eu的棒状形貌,尺寸也基本保持一致,壳层的厚度 大约是30 nm,介孔均匀地分布在壳层表面。

2.2 XRD分析

分别对前驱物和经过800℃煅烧后的产物进行 XRD分析,如图4所示。由图4a可见,前驱体样品 XRD 图和 Gd(OH)₃的标准图(PDF No.38-1042)完全 一致,而且没有杂质峰,说明所得到的样品为六方 相的 Gd(OH)₃: Eu。经过 800 ℃煅烧后得到的样品 XRD 图和 Gd₂O₃标准卡片(PDF No.12-0797)基本一 致,未观察到 SiO₂的峰(图 4b),说明介孔硅为无定形 结构,煅烧后所得样品为 Gd₂O₃: Eu@mSiO₂。



图 4 (a) $Gd(OH)_3$: Eu 和(b) Gd_2O_3 : Eu@mSiO₂的 XRD 图 Fig.4 XRD patterns of (a) $Gd(OH)_3$: Eu and (b) Gd_2O_3 : Eu@mSiO₂

2.3 FTIR分析

为了进一步证实IBU分子已成功负载到Gd₂O₃: Eu@mSiO₂核壳纳米棒中,对样品进行了详细的 FTIR光谱研究(图5),包括对纯IBU分子(曲线a)和 IBU负载产物(曲线b)的谱图分析。在曲线a中, 1720、2965(2884)、1516(1450)和1421 cm⁻¹处的吸 收带归属于IBU分子的—COOH、C—H_{*}键、四元碳 原子和—OH的弯曲振动,可以确定为IBU的结构。 在曲线b中,除了在1720~1421 cm⁻¹处的几个吸收 峰(图中星号处)可以归属于IBU分子外,1080和 796 cm⁻¹处的强吸收峰分别归属于Si—O—Si的不 对称拉伸和对称拉伸弯曲,965 cm⁻¹处的峰值对应





Fig.5 FTIR spectra of (a) IBU and (b) IBU-Gd_2O_3: $\label{eq:eq:energy} Eu@mSiO_2$

于Si-OH对称拉伸弯曲,这些峰值表明IBU分子已成功负载在Gd₂O₃:Eu@mSiO₂中。

2.4 BET比表面积

Gd₂O₃: Eu@mSiO₂的N₂吸附-脱附等温线如图6 所示,为典型的N型吸附-解吸等温线,表明Gd₂O₃: Eu@mSiO₂拥有介孔结构,孔径主要分布在1.74 nm 左右,这与TEM中观察到的结果是一致的。通过 BET方法计算得到其表面积为192 m²·g⁻¹。



- 图 6 Gd₂O₃: Eu@mSiO₂样品的 N₂吸附-脱附等温线及 孔径分布图(插图)
- Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution (inset) of Gd₂O₃:Eu@mSiO₂

2.5 荧光性质

图7为Gd₂O₃:Eu@mSiO₂在室温下测得的激发

(左)和发射(右)光谱,以 613 nm 为监测波长,测得的 激发光谱中的最强激发峰位于 254 nm,然后以 254 nm 为激发光波长测得其发射光谱,其 591 nm 处的 发射峰对应于 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 跃迁,613 和 627 nm 处 2 个强 峰都对应 Eu³⁺的 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 的磁偶极跃迁,654 nm 处发 射峰对应 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ 跃迁发射的红光。其中 613 nm 处 的发射峰最强,显示出以橙红色为主的发光特征。



图 7 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂样品的激发(左)和发射(右)光谱 Fig.7 Excitation (left) and emission (right) spectra of Gd₂O₃:Eu@mSiO₂

对 IBU-Gd₂O₃: Eu@mSiO₂的发光强度与 IBU 释放量的相关性进行研究发现,其发光强度与释放量有很强的相关性。如图 8 所示,对比负载前后的发射光谱曲线可知,负载的 IBU 严重淬灭了 Eu³⁺的发光,药物中具有高频声子振动的有机基团对药物的发光有明显的抑制作用。图 9 为 Eu³⁺的发光强度与 IBU-Gd₂O₃: Eu@mSiO₂样品中 IBU 的释放量之间的关系曲线,随着 IBU 的不断释放,样品发光强度逐渐增大。IBU 的释放会减弱淬灭效应,进而增强药物载体体系的发光强度^[35-36]。这一趋势表明,该功能材料在释放过程中可通过光致发光强度跟踪或

监测。

为了研究 Gd_2O_3 : Eu@mSiO_核壳纳米棒对细胞 的荧光标记效果,我们将核壳纳米棒与 NCI-H460肺 癌细胞共孵。图 10 为质量浓度为 100 μ g·mL⁻¹的 Gd_2O_3 : Eu@mSiO_核壳纳米棒的培养基分散液作用 NCI-H460 肺癌细胞4 h后,在 405 nm 激发下的荧光



图 8 (a) IBU-Gd₂O₃: Eu@mSiO₂和(b) Gd₂O₃: Eu@mSiO₂ 的发射光谱





- 图 9 IBU-Gd₂O₃: Eu@mSiO₂样品的发光强度与IBU 释放量的关系
- Fig.9 Emission intensity of Eu^{3+} in IBU-Gd₂O₃: Eu@mSiO₂ as a function of the cumulatively released IBU



(a) Fluorescence image, (b) bright field image and (c) merged image under 405 nm wavelength excitation

图 10 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳纳米棒与肺癌细胞共孵后的共聚焦荧光显微照片

Fig.10 Confocal fluorescence photomicrographs of NCI-H460 cell incubated with Gd₂O₃: Eu@mSiO₂ core-shell nanorods

显微照片。结合明场和暗场中的成像,可以看出红色荧光是由Gd₂O₃Eu@mSiO₂核壳纳米棒发出的,这表明Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳纳米棒能穿透细胞膜,成功标记NCI-H460肺癌细胞。

2.6 药物负载和缓释

选择 IBU 作为模型药物研究 Gd₂O₃: Eu@mSiO₂ 体系的药物负载和缓释行为,首先通过 TG 分析来 确定样品对 IBU 的负载量,如图 11 所示,负载前和 负载后的失重相差 10.25%,可知 IBU 的负载量为 10.25%。



- 图 11 (a) Gd₂O₃:Eu@mSiO₂和(b) IBU-Gd₂O₃:Eu@mSiO₂ 的 TG 曲线
 - Fig.11 TG curves of (a) Gd₂O₃:Eu@mSiO₂ and (b) IBU-Gd₂O₃:Eu@mSiO₂

图 12为 IBU-Gd₂O₃: Eu@mSiO₂在 pH=7.4 的 PBS 缓冲溶液中的累积药物释放行为,由图可知,该系 统中的 IBU 在刚开始时被较迅速地释放,这可能是 核壳纳米棒表面吸附的 IBU 被快速释放,在 12 h内 释放达到了 54.8%,接下来更缓慢的释放行为可能



图 12 IBU-Gd₂O₃:Eu@mSiO₂在PBS缓冲体系中的 释放曲线

是由于介孔SiO₂孔道中的IBU被缓慢地释放。结果 表明,该Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳纳米棒具有明显的缓 释功能。

2.7 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳纳米棒的生物相容性

材料的生物相容性对于其在生物医学领域的 应用非常重要。采用 MTT 法研究 Gd₂O₃: Eu@mSiO₂ 核壳纳米棒对 NCI-H460 肺癌细胞的毒性,其结果如 图 13 所示。在 0~200 μg·mL⁻¹范围内,将 Gd₂O₃: Eu@mSiO₂核壳纳米棒与肺癌细胞共孵育 24 h,发现 核壳纳米棒对吸光度值的影响很小,在所有剂量 下,NCI-H460细胞都保持较高的活性(>90%)。结果 表明,合成的 Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳纳米棒具有良好 的生物相容性。本研究中提出的核壳双功能纳米 棒是未来生物医学工程中潜在的多功能生物材料。



图 13 不同浓度 Gd₂O₃: Eu@mSiO₂核壳纳米棒作用于 NCI-H460 肺癌细胞 24 h 后的细胞相对活力图

Fig.13 In vitro cells relative viabilities of NCI-H460 lung cancer cells after incubating with different concentrations of Gd_2O_3 : Eu@mSiO₂ core-shell nanorods for 24 h

3 结 论

综上所述,我们通过简单的水热法和正硅酸乙 酯水解法制备了一种新颖的Gd₂O₃:Eu@mSiO₂核壳 双功能(荧光和介孔)纳米棒。结果表明,Gd₂O₃: Eu@mSiO₂具有明确的棒状核壳结构和优异的发光 性能。以IBU作为模型药物研究其药物释放行为, 结果证明可以根据Gd₂O₃:Eu@mSiO₂药物传输体系 的发光强度的变化来跟踪和监测药物的释放过程。 载药量和释放度研究表明,该体系具有良好的吸附 和持续释放性能。因此,合成的Gd₂O₃:Eu@mSiO₂在 荧光成像、药物缓释和药物追踪等领域具有潜在的 应用价值。

Fig.12 Cumulative IBU release profile of $IBU-Gd_2O_3$: Eu@mSiO₂ in PBS buffer solution

参考文献:

- [1] Yu H L, Lv X F, Wu L L, Li B Q, Huang K C, Huang Y Q, Zhang Q Q, Mei C M, Ren X S, Zhou R, Luo H, Pang P F, Shan H. Nanoscale, 2020.12:17222-17237
- [2] Hu Y, Niemeyer C M. J. Mater. Chem. B, 2020,8:2250-2255
- [3] Luo M, Xu L L, Xia J L, Zhao H Y, Du Y P, Lei B. Mater. Lett., 2020, 265:127375
- [4] Yang P P, Gai S L, Lin J. Chem. Soc. Rev., 2012,41(9):3679-3698
- [5] Manzano M, Vallet-Regí M. Adv. Funct. Mater., 2020,30:1902634
- [6] Teng Y F, Jiang Y Q, Zhang Y N, Xu X Z, Lin K F. J. Porous Mater., 2017,24(1):241-248
- [7] 高琳, 孙继红, 李育珍, 任博. 无机材料学报, **2012,27**(4):337-342 GAO L, SUN J H, LI Y Z, Ren B. J. Inorg. Mater., **2012,27**(4):337-342
- [8] Wan L, Jiao J, Cui Y, Guo J W, Han N, Di D H, Chang D, Wang P, Jiang T Y, Wang S L. *Nanotechnology*, **2016**,**27**(13):135102
- [9] Zhang Q, Liu F, Nguyen K T, Ma X, Wang X J, Xing B G, Zhao Y L. Adv. Funct. Mater., 2012,22(24):5144-5156
- [10]Chang Y T, Liao P Y, Sheu H S, Tseng Y J, Cheng F Y, Yeh C S. Adv. Mater., 2012,24(25):3309-3314
- [11]Wu Y L, Xu X Z, Chen X, Yang R C, Xiao Q. RSC Adv., 2016,6(67): 62320-62326
- [12]Wu Y L, Xu X Z, You X L, Xiao Q. J. Rare Earths, 2020,38(10):1086 -1092
- [13]高渊, 曹天野, 李富友. 无机化学学报, 2012,28(10):2043-2049
 GAO Y, CAO T Y, LI F Y. Chinese J. Inorg. Chem., 2012, 28(10): 2043-2049
- [14]吴燕利, 徐贤柱, 文佳, 肖强, 李永绣. 无机化学学报, 2015,31(6): 1125-1130

WU Y L, XU X Z, WEN J, XIAO Q, LI Y X. Chinese J. Inorg. Chem., 2015,31(6):1125-1130

[15]邓捷,李海峰,刘燕,唐娜,孙康,陶可. 无机化学学报, 2019,35(3): 393-402

DENG J, LI H F, LIU Y, TANG N, SUN K, TAO K. Chinese J. Inorg. Chem., **2019**,35(3):393-402

- [16]Xu X Z, Zhang X Z, Wu Y L. J. Nanopart. Res., 2016,18(11):334
- [17]Wu Y L, Tang Q, Li Y X, Li Y X. Nanotechnology, 2012, 23(20):

205103

- [18]Zhou C H, Wu H, Huang C S, Wang M L, Jia N Q. Part. Part. Syst. Char., 2014,31(6):675-684
- [19]Yin J C, Li C R, Chen D Q, Yang J J, Liu H, Hu W Y, Shao Y Z. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017,19(7):5366-5376

- [22]Peng L L, Liu B T, Han T. J. Rare Earths, 2013,31:650-654
- [23]Li G G, Liang Y J, Zhang M F, Yu D Y. CrystEngComm, 2014,16: 6670-6679
- [24]Luo N Q, Yang C, Tian X M, Xiao J, Liu J, Chen F, Zhang D H, Xu D K, Zhang Y L, Yang G W, Chen D H, Li L. J. Mater. Chem. B, 2014,2:5891-5897
- [25]Majeed S, Shivashankar S A. J. Mater. Chem. B, 2014,2:5585-5593
- [26]Xu Z H, Li C X, Ma P A, Hou Z Y, Yang D M, Kang X J, Lin J. Nanoscale, 2011,3(2):661-667
- [27]Pavitra E, Raju, G S R, Nagaraju G P, Nagaraju G, Han Y K, Huh Y S, Yu J S. Chem. Comm., 2018,54:747-750
- [28]Eurov D A, Kurdyukov D A, Kirilenko D A, Kirilenko J A, Kukushkina A V, Smirnov A N, Golubev V G. J. Nanopart. Res., 2015,17(2): 82
- [29]He K W, Li J J, Shen Y X, Yu Y Q. J. Mater. Chem. B, 2019,7:6840-6854
- [30]Yang G X, Lv R C, Gai S L, Dai Y L, He F, Yang P P. Inorg. Chem., 2014,53(20):10917-10927
- [31]Song W Y, Di W H, Qin W P. Dalton. Trans., 2016,45:7443-7449
- [32]Dai W B, Lei Y F, Ye S, Song E H, Chen Z, Zhang Q Y. J. Mater. Chem. B, 2016,4:1842-1852
- [33]Huang X L, Li L L, Liu T L, Hao N J, Liu H Y, Chen D, Tang F Q. ACS Nano, 2011,5:5390-5399
- [34]Chen Y, Chen H R, Zeng D P, Tian Y B, Chen F, Shi J L. ACS Nano, 2010,4:6001-6013
- [35]Tian J Y, Zhang F B, Han Y, Zhao X, Chen C Y, Zhang C M, Jia G. Appl. Surf. Sci., 2019,475:264-272
- [36]Xu Z H, Cao Y, Li C X, Ma P A, Zhai X F, Huang S S, Kang X J, Shang M M. J. Mater. Chem., 2011,21:3686-3694

^[20]Wu Z, Huang Z B, Yin G F, Cai B Y, Wang L, Gao F B. J. Mater. Chem. B, 2017,5:4863-4875

^[21]Wu Y L, Xu X Z, Li Q L, Yang R C, Ding H X, Xiao Q. J. Rare Earths, 2015,33(5):529-534