

Co²⁺/Dy³⁺掺杂纳米立方 Fe₃O₄ 的热还原制备及磁靶向滞留性能

杨宇翔¹, 刘意成¹, 赵敏¹, 袁宏明³, 姚平平¹, 黄艳¹, 倪超英²

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237;

2. Department of Materials Science and Engineering, University of Delaware, DE 19716, USA;

3. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 采用热还原沉淀法制备了一系列 Co²⁺/Dy³⁺ 掺杂的纳米立方 M_xFe_{3-x}O₄ 磁性颗粒. 利用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和振动样品磁强计研究了不同含量掺杂离子对 M_xFe_{3-x}O₄ 晶体结构、形貌及磁性的影响. 研究发现, 掺杂未改变母体的对称性, 但母体形貌逐渐从立方体向球体过渡; Co²⁺ 和 Dy³⁺ 的掺杂对于铁氧体磁学性质的影响明显不同, 当 Co²⁺ 实际掺杂量为 0.44 和 Dy³⁺ 实际掺杂量为 0.05 时, M_xFe_{3-x}O₄ 立方磁性粒子的饱和磁化强度 (M_s) 达到最大值, 分别为 76.65 和 70.21 A · m² · kg⁻¹. 与超顺磁性 Fe₃O₄ 球体相比, 高磁性掺杂 Fe₃O₄ 立方体在体外模拟磁流体磁靶向定位实验中显示出较高的滞留率.

关键词 立方四氧化三铁; 掺杂; 磁性能; 体外模拟磁靶向; 晶格常数

中图分类号 O613

文献标志码 A

四氧化三铁(Fe₃O₄)是一种重要的尖晶石结构软磁性材料^[1,2]. 因具有良好的生物相容性、相对低的毒性、良好的稳定性、磁性以及光致发光和光热效应, Fe₃O₄ 在生物技术和医学领域受到了越来越多的关注, 并被应用于靶向载药^[3]、医疗成像(造影)^[4]和磁热疗^[5,6]等研究领域.

在生物医药领域, 通常是利用载体对身体组织和病变部位亲和力的不同, 将药物输送到特定的靶位. 与其它载体相比, 磁性粒子载体可更有效减少网状内皮系统的捕获; 在外加磁场的作用下, 磁性粒子载体可引导药物在体内定向移动和定位集中, 降低对正常组织的毒副作用^[7], 具有主动靶向功能. 另外, 由于肿瘤细胞的增强渗透和滞留效应(EPR)^[8], 纳米颗粒的结构、形状和尺寸等^[9]理化性质会影响纳米颗粒在肿瘤组织内的滞留情况. 而在生物实际应用中, Gratton 等^[10]指出, 细胞对单分散纳米粒子的摄取与纳米颗粒的尺寸、形貌和表面电荷有关, 且细胞更易摄取非球形的材料. 因此, 选择合成特定形貌的纳米粒子显得尤为重要.

采用水热法^[11]可选择性合成立方体形貌的 Fe₃O₄, 但反应时间较长, 对体系 pH 要求严格; 在油酸^[12]或多元醇^[13]存在下采用溶剂热法可合成分散性较好的 Fe₃O₄ 晶体, 合成过程主要依靠表面活性剂对形貌进行调节, 而有机试剂的使用限制了此法在生物材料领域中的应用. 此外, Abbas 等^[14]通过超声化学合成了立方体形 Fe₃O₄, 反应物为无毒金属盐, 无需有机表面活性剂, 但需要较高的退火温度(600 °C), 合成条件较苛刻. 可见, 直接合成立方体形的 Fe₃O₄ 晶体较困难. Uheida 等^[15]报道, Co²⁺ 离子掺杂 Fe₃O₄ 和 Co²⁺ 离子掺杂 γ-Fe₂O₃ 的机理有所区别, Co²⁺ 离子进入 Fe₃O₄ 晶格是 Co²⁺ 和 Fe²⁺ 之间的离子交换反应, 而进入 γ-Fe₂O₃ 是 Co²⁺ 填充其晶格空位. 文献^[16,17]报道, H₂ 不仅可以用来制备多种催化剂, 而且可在高温下将 γ-Fe₂O₃ 还原成 Fe₃O₄, 甚至纯铁, 故能够提高材料磁性. 本文分别采用 Co²⁺ 和 Dy³⁺ 掺杂 γ-Fe₂O₃, 然后通过氢气还原 Co²⁺ 和 Dy³⁺ 掺杂的 γ-Fe₂O₃, 合成了具有立方体形貌和高

收稿日期: 2017-03-07. 网络出版日期: 2017-09-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20577010, 20971043)资助.

联系人简介: 杨宇翔, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事磁性纳米材料方面的研究. E-mail: xyang@ecust.edu.cn

倪超英, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事先进复合材料方面的研究. E-mail: eni@udel.edu

磁性的 $\text{Co}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂纳米 Fe_3O_4 (图 1), 表征了产物的物相及形貌, 并研究了纳米 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 磁学性质随离子掺杂量不同的变化情况. 以毛细玻璃管模拟血管, 球形玻璃球模拟血管周围肿瘤组织, 研究了 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 在磁靶区干预部位的靶向性能.

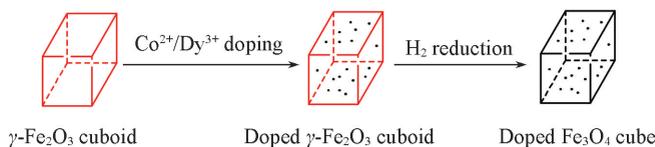


Fig.1 Schematic procedure for the preparation of $\text{Co}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ doped Fe_3O_4

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 购于上海凌峰化学试剂有限公司; 氯化亚钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氧化镝 (Dy_2O_3)、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸钠 (NaNO_3)、邻菲咯啉 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)、盐酸羟胺 (HONH_2Cl) 和盐酸 (HCl) 购于上海国药集团化学试剂有限公司. 所用试剂均为分析纯.

SK2-2-12 型管式电阻炉 (上海亚丰炉业有限公司); YMC-11 型医用脉冲磁场发生器 (上海杰灵磁性器材有限公司); D/max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司); Tecnai-12 型透射电子显微镜 (TEM, 荷兰 Philips 公司); Magna-IR 550 型红外光谱仪 (日本 Shimadzu 公司); 752 型紫外-可见分光光度计 (上海菁华科技仪器有限公司); BHS-55 型振动样品磁强计 (美国 Quantum Design 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 Fe_3O_4 粒子的合成 将 0.01 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在室温下超声溶解于 30 mL 蒸馏水中, 然后转移到 100 mL 三口烧瓶中, 磁力搅拌下加入 0.021 mol NaOH , 溶液变为浅绿色悬浮液. 将反应温度升至 80 °C 后, 加入 0.003 mol NaNO_3 搅拌反应 1 h, 溶液转变为黑色悬浊液, 静置后磁分离. 所得黑色沉淀用无水乙醇、蒸馏水分别洗涤 3 次后, 于 50 °C 下真空干燥 4 h, 然后置于马弗炉中于 260 °C 下煅烧 6 h, 得到红棕色粉末. 将此样品在 5% H_2 -95% N_2 (体积分数) 气流下, 于 350 °C 下还原 4 h, 即得到黑色 Fe_3O_4 纳米粒子.

1.2.2 $\text{Co}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂 Fe_3O_4 粒子的合成 称取 0.01 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分别将不同量的 CoCl_2 在反应开始时加入体系, 使 Co 与 Fe 的摩尔比分别为 2.0%, 5.3%, 11.1%, 17.6%, 25.0%. 按照上节 Fe_3O_4 粒子的合成的方法得到 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 粒子. Dy^{3+} 掺杂 Fe_3O_4 粒子的合成方法与 Co^{2+} 掺杂基本相同, 将一定量的 Dy_2O_3 溶于浓盐酸后, 加热搅拌, 将溶液蒸发后得到浅黄色无水 DyCl_3 . 后续步骤与 Co^{2+} 掺杂实验相同, 制得 $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 粒子. 用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 分别测定 $\text{Co}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 在 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 晶体中的实际掺入量.

1.2.3 分光光度法测定铁离子浓度 将 1 mL 磁流体用蒸馏水稀释至 100 mL. 用吸管移取 25 mL 稀释液于 50 mL 比色管中, 加入 5 mL 盐酸和 1 mL 盐酸羟胺, 水浴煮沸 20 min. 冷却后向此溶液中滴加 2 mL 邻菲咯啉及 5 mL 乙酸铵缓冲溶液, 用水稀释至刻度, 混匀, 静置 10 min 后于波长 510 nm 处进行比色.

1.2.4 体外模拟磁流体磁靶向定位实验 如图 2 所示, 以毛细玻璃管模拟血管, 球形玻璃球 B 模拟血管周围肿瘤组织, 用生理盐水作为流动相, 模拟体内的磁粒子在磁力的作用下由血管中进入血管周围的组织这一过程. 其中 E 为恒流泵, Fe_3O_4 磁流体由 C 端注入, 管道 A 中为模拟人体血液环境的生理盐水, F 为外加磁场, G 用来收集流出的溶液. 通过改变 A 管与磁流体之间的距离, 可改变玻璃管在磁靶向仪之间的位置, 从而改变靶部位的不同磁场强度和磁场梯度进而研究磁流体在磁区的滞留情况. 截留率 (μ , %) 计算公式为

$$\mu = [1 - (c_2V_2/c_1V_1)] \times 100\%$$

式中: c_1 和 V_1 分别为在 C 端注入磁流体溶液的浓度 (0.315 g/L) 和体积 (1 mL); c_2 和 V_2 分别为容器 G 所收

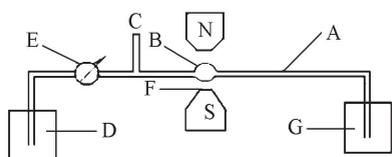


Fig.2 Experimental chart of magnetic targeting

A. Pipeline; B. simulated perivascular tumor tissue; C. entrance for magnetic fluid of iron oxide; D. distilled water; E. constant flow pump; F. medical pulse magnetic field; G. beaker used to collect the outgoing solution.

集的流出液的浓度和体积(25 mL). 流速为 1.131 mL/min, 脉冲时间为 4 min.

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 粒子的表征

图 3(A) 为采用热还原法制备的 Fe_3O_4 粒子的 XRD 谱图. 图 3(A) 中样品在 $2\theta = 30.06^\circ$, 35.40° , 43.32° , 53.76° , 57.32° 和 63.28° 处均出现较高强度的衍射峰, 分别对应 Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629) 的 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面, 表明所制备的样品主要物相为具有尖晶石结构的 Fe_3O_4 ; 另外, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的衍射峰强度和位置与标准粉末衍射卡 (JCPDS No.25-1402) 一致.

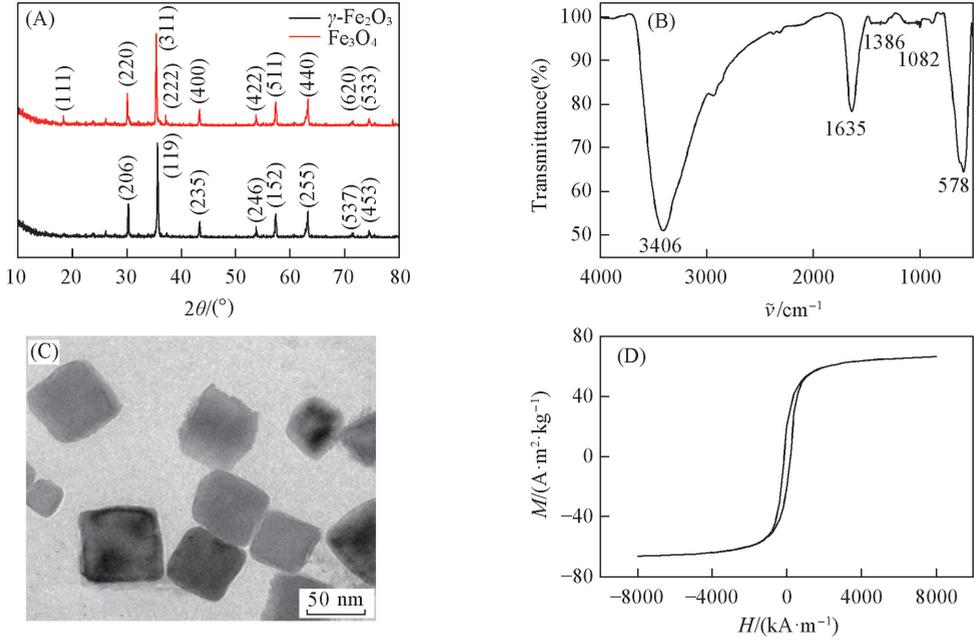


Fig.3 XRD patterns (A), FTIR spectrum (B), TEM image (C) and magnetization hysteresis curve (D) of Fe_3O_4

表 1 为 XRD 指标化计算得到的 Fe_3O_4 的晶面间距 ($a = 0.8383$ nm, 体积 $V = 0.5891$ nm³), 理论值与实测值的最大相对误差不超过 0.05%, 表明 Fe_3O_4 的晶体结构属于立方晶系; 而通过对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的指标化计算 (Table S1, 见本文支持信息) 得到其晶胞参数 $a = b = 0.827$ nm, $c = 2.519$ nm, $V = 1.722$ nm³, 证明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属于四方晶系结构. 氢气还原后, 纳米粒子晶系结构发生变化的原因如下: 根据 Ellingham 图, 徐如人等^[18] 认为在用氢气还原的过程中, 较高还原温度可使产物的内部结构变得整齐和稳定. 由晶体结构分析可知, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由四方晶系向 Fe_3O_4 的立方晶系转变的过程不仅仅是局部的相变, 而且是其内部的原子间距发生了变化. 其实质是位于八面体 B 位置的部分 Fe^{3+} 被氢还原为 Fe^{2+} , 取代占据氧八面体间隙 $8/3$ 个空位, 破坏了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的四方超结构. 由于 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 正电荷多, Fe^{3+} 的离子尺寸 (0.063 nm) 小于 Fe^{2+} 的离子尺寸 (0.076 nm), 因而占据 B 位置 Fe^{2+} 的导入改变了原有晶胞参数, 从而引起晶格由 $a = b \neq c$ 转变为 $a = b = c$, 晶格变得整齐稳定^[19,20]. 我们认为, 高温和 H_2 还原这两个因素的共同作用引起了产物晶体结构的变化.

样品的红外光谱 [图 3(B)] 在 578 cm⁻¹ 处出现了强的振动吸收峰, 是 Fe_3O_4 中 Fe—O 键的特征吸收峰, 3406 和 1635 cm⁻¹ 处分别为 —OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰, 说明合成的 Fe_3O_4 表面富含羟基.

Table 1 Experimental data and calculated results of PXRD of Fe_3O_4 (cubic system)

(hkl)	$d_{\text{theoretical}}/\text{nm}$	$d_{\text{measured}}/\text{nm}$	I/I_0
(111)	0.48399	0.48439	8.9606
(220)	0.29638	0.29700	35.1254
(311)	0.25276	0.25355	100
(222)	0.24200	0.24212	11.8279
(400)	0.20958	0.20869	17.9211
(422)	0.17112	0.17037	12.1864
(511)	0.16113	0.16016	25.8064
(440)	0.14819	0.14684	29.0322
(620)	0.13255	0.13209	4.6595
(622)	0.12638	0.12732	7.8853
(444)	0.12100	0.12123	4.6595

FTIR 结果可进一步证明所制备的样品为纯 Fe_3O_4 , 与 XRD 测试结果一致. 图 3(C) 为 Fe_3O_4 纳米粒子的 TEM 照片. 热还原法合成的 Fe_3O_4 颗粒尺寸均匀, 形态规则且分散性良好, 呈立方体结构. 电子标尺测量纳米晶长宽均约为 45 nm. 图 3(D) 是采用热还原法制得的 Fe_3O_4 粒子的磁滞回曲线, Fe_3O_4 纳米粒子饱和磁化强度 $M_s = 66.36 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 剩余饱和磁化强度 $M_r = 20.26 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 矫顽力 $H_c = 183.9 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, 高的饱和磁化强度使这种 Fe_3O_4 粒子在纳米器件和生物医药方面具有重要应用价值.

2.2 Co^{2+} , Dy^{3+} 掺杂 Fe_3O_4 粒子的表征

2.2.1 $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米粒子的元素分析 对 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 和 $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米粒子进行元素分析, 当 $M(\text{Co}, \text{Dy})$ 与 Fe 的摩尔比分别为 2.0%, 5.3%, 11.1%, 17.6% 和 25.0% 时, 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 的测量结果显示, 氧化铁磁性粒子的 Co/Fe 摩尔比分别为 0.0197, 0.0477, 0.1085, 0.1727 和 0.2399, 对应的 x 值分别为 0.06, 0.14, 0.29, 0.44 和 0.58; Dy/Fe 的摩尔比分别为 0.0169, 0.0437, 0.1014, 0.1682 和 0.2166, 对应的 x 值分别为 0.05, 0.13, 0.28, 0.43 和 0.53. Co^{2+} 和 Dy^{3+} 实际掺入量结果不同, 主要与掺杂的 Co^{2+} 离子 (半径为 0.072 nm) 和 Dy^{3+} 离子 (半径为 0.09 nm) 与被掺杂 Fe^{2+} 离子 (半径为 0.074 nm) 的相对大小有关.

2.2.2 $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米粒子的 XRD 分析 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 和 $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 粒子的 XRD 谱图如图 4 所示, 表 2 列出了 XRD 数据指标化计算 (Table S2, Table S3, 见本文支持信息) 后得到的晶格参数. 从图 4 中可以看出, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的特征 XRD 谱峰位置与 Fe_3O_4 标准粉末衍射卡 (JCPDS 39-1346) 一致, 未出现其它杂相峰, 说明 Co^{2+} 掺杂并未改变 Fe_3O_4 粒子的晶相结构, 这是因为四面体配位的 Co^{2+} 尺寸为 0.058 nm, 小于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 A 位间隙 0.066 nm^[21,22]. $x=0.06$ 时 Co^{2+} 离子能够掺杂取代四方晶系 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 A 位置的 Fe^{3+} , 再经过 H_2 还原后, 正好占据立方晶系 Fe_3O_4 的 A 位置, 相变过程中, 晶胞参数 a 从 0.8383 nm 增大为 0.8421 nm; 当 Co^{2+} 掺杂量继续增大至 $x=0.29$ 时, 四面体配位的 Co^{2+} 仍旧占据 A 位间隙, 晶胞参数维持在 0.840 nm 左右; 而当 $x=0.44$ 时, Co^{2+} 离子取代 Fe_3O_4 的 B 位置, 使晶格略微膨胀, 晶胞参数稍增大.

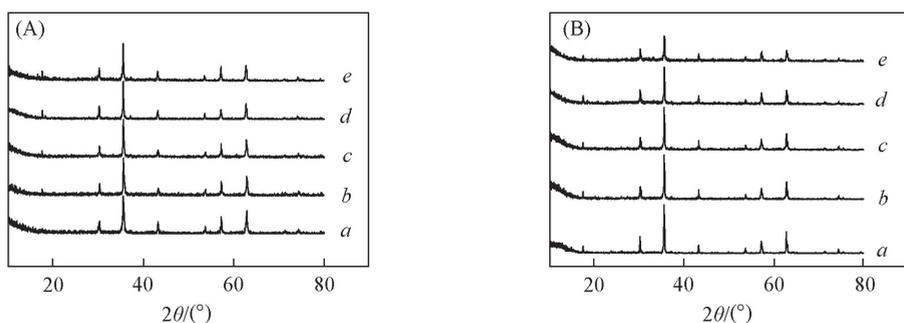


Fig.4 XRD patterns of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (A) and $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (B)

(A) a—e: $x=0.06, 0.14, 0.29, 0.44, 0.58$. (B) a—e: $x=0.05, 0.13, 0.28, 0.43, 0.53$.

Table 2 Results for rietveld analysis of PXRD of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ *

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$			$\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$		
x	a/nm	10^5 Relative error	x	a/nm	10^5 Relative error
0.06	0.8421	9.2211	0.05	0.8386	7.4738
0.14	0.8379	9.9783	0.13	0.8362	0.9782
0.29	0.8397	8.6385	0.28	0.8355	1.9035
0.44	0.8409	9.0054	0.43	0.8357	5.2441
0.58	0.8390	8.4927	0.53	2.498*	0.1300

* $b=1.200 \text{ nm}$; $c=2.198 \text{ nm}$; $\beta=99.443^\circ$.

Dy^{3+} 的半径为 0.0912 nm, 比 B 位置六配位 Fe^{2+} 的半径 (0.078 nm) 大, 半径不匹配, 故 Dy^{3+} 只能掺杂交换四方晶系 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 B 位置, 经过 H_2 还原后, 当 $x=0.05$ 时, Dy^{3+} 可占据立方晶系 Fe_3O_4 的 B 位置, 晶胞参数维持在 0.8386 nm. 但是 Dy^{3+} 的掺杂量继续增加时, 晶胞参数 a 逐渐降低, 可能 Dy^{3+} 与铁氧体晶格中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 半径不匹配, 高浓度的 Dy^{3+} 难以掺杂^[23], Dy^{3+} 只能吸附分散于 Fe_3O_4 表面,

抑制了 Fe_3O_4 晶格的生长. 而当 $x=0.53$ 时, XRD 指标化计算结果表明, 其掺杂 Fe_3O_4 属于单斜晶系 (Table S4, 见本文支持信息), 晶胞参数 $a=2.498\text{ nm}$, $b=1.200\text{ nm}$, $c=2.198\text{ nm}$, $\beta=99.443^\circ$.

2.2.3 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米粒子的 TEM 照片 图 5 和图 6 分别为 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 和 $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 粒子的 TEM 照片. 与纯 Fe_3O_4 粒子对比可知, 当 Co^{2+} 掺杂量从 $x=0.06$ 逐渐增加为 $0.14, 0.29, 0.44$ 时, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 仍呈立方体形, 但尺寸随掺入量的变大逐渐变大, 即由 79 nm 逐渐增大为 $81, 80, 91\text{ nm}$. 当掺入量继续增大为 $x=0.58$ 时, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 从立方体形转化为球形. 当 $x=0.05$ 时, $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 保持立方体形貌; 当 Dy^{3+} 掺入量 $x=0.13$ 时, 样品呈现球形和立方体形的混合形貌, 尺寸分别为 70 nm 和 $50\sim 100\text{ nm}$ [图 6(C)]; 随着 Dy^{3+} 掺杂量增加至 $x=0.43$ 时, TEM 照片中类球形结构颗粒增多; 但当 $x=0.53$ 时出现斜方形颗粒, 尺寸为 $70\text{ nm}\times 93\text{ nm}$.

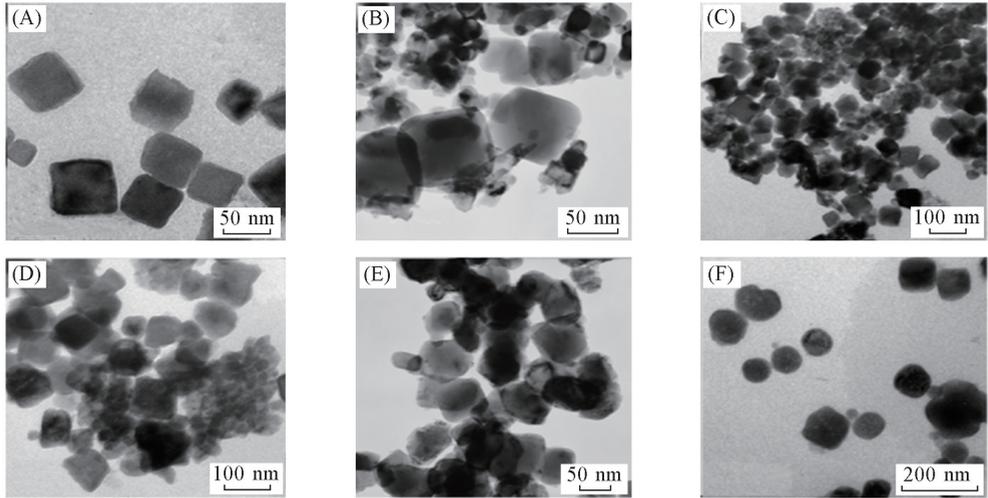


Fig.5 TEM images of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ with different Co^{2+} doping ratios

(A)–(F) $x=0, 0.06, 0.14, 0.29, 0.44, 0.58$.

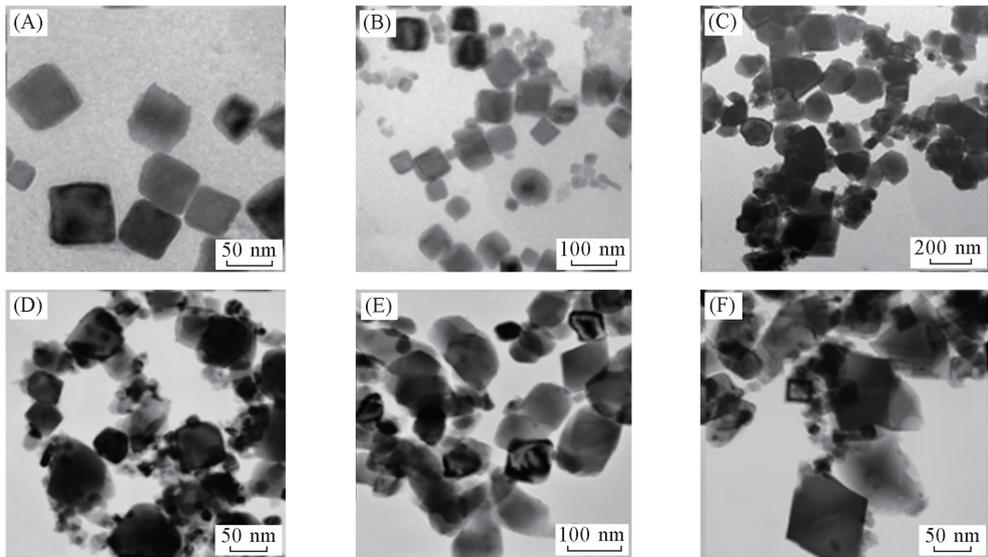


Fig.6 TEM images of $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ with different Dy^{3+} doping ratios

(A)–(F) $x=0, 0.05, 0.13, 0.28, 0.43, 0.53$.

2.2.4 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米粒子的饱和和磁化强度 对比 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 和 $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的磁滞回线图(图 7)可见, Co^{2+} 掺杂样品具有明显的磁滞环, 磁滞回线包围面积随 Co^{2+} 掺杂量的增加逐渐增大; 而 Dy^{3+} 掺杂样品未观察到较明显的磁滞环. 这说明 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 具有较高的磁滞损耗, 且随 Co^{2+} 掺杂量的增加损耗增加; 而 $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 呈现出一定的超顺磁性特点. 在实际应用中, 可根据材料的不同特性进行选择.

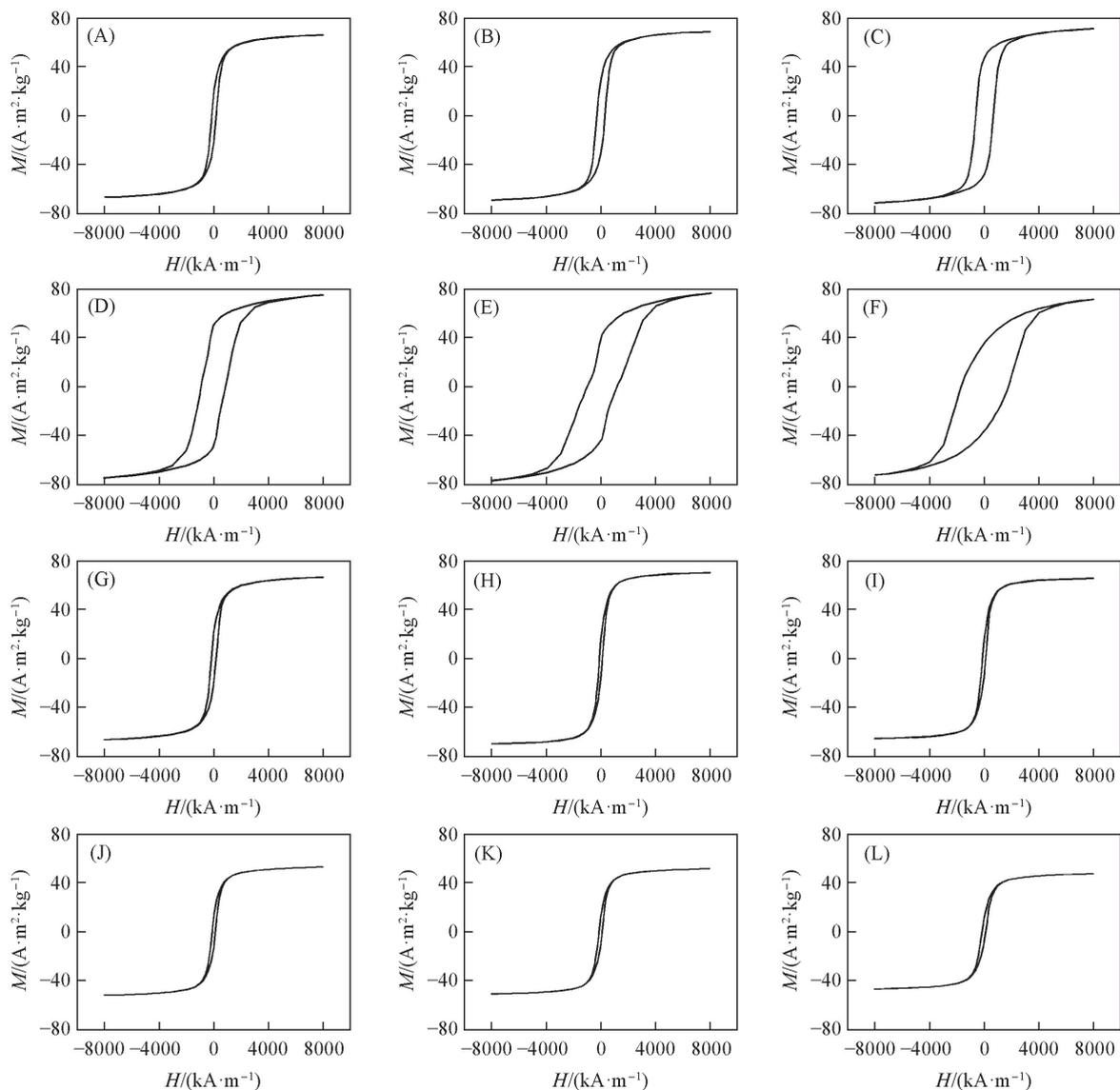


Fig.7 Magnetization hysteresis curves of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (A—F) and $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (G—L)

(A)—(F) $x=0, 0.06, 0.14, 0.29, 0.44, 0.58$; (G)—(L) $x=0, 0.05, 0.13, 0.28, 0.43, 0.53$.

表3列出了不同 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 粒子的磁性参数, 图8(A)示出了 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的饱和磁化强度 (M_s) 随 Co^{2+} 掺杂量的变化. 当掺杂量增大至 $x=0.44$ 时, M_s 达到最大值 $76.65 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 随后又降低. 原因是铁氧体是反尖晶石结构, 其结构式可写作 $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]_B\text{O}_4$ [24], 净磁矩的计算公式为 $M_s = M_B - M_A$ (M_A 是铁氧体四面体磁矩, M_B 是八面体磁矩). 由于四配位 Co^{2+} 的半径 (0.058 nm) 小于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 A 位间隙 0.066 nm [21], 可以掺杂进入 Fe_2O_3 的 A 位. 而 Co^{2+} 的磁矩 ($3 \mu\text{B}$) 小于 Fe^{3+} 磁矩 ($5 \mu\text{B}$), 使 A 位的磁矩减少, 导致钴铁氧体的净磁矩增大. 因此当 Co^{2+} 掺入量 $x < 0.44$ 时, 净磁矩 M

Table 3 Magnetic parameters of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$				$\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$			
x	$M_s / (\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$M_r / (\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$H_c / (\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	x	$M_s / (\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$M_r / (\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$H_c / (\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$
0	66.36	20.26	183.9	0	66.36	20.26	183.9
0.06	68.99	30.76	307.8	0.05	70.21	17.13	147.8
0.14	71.50	47.71	663.4	0.13	65.62	14.73	105.7
0.29	75.08	49.74	897.5	0.28	52.25	13.22	132.2
0.44	76.65	42.57	1097.5	0.43	50.88	12.04	121.3
0.58	72.14	36.21	1746.2	0.53	47.28	9.61	113.4

随 Co^{2+} 掺入量的增大而增大; 但当 Co^{2+} 掺入量继续增大时, 由于 A-B 之间的超交换作用^[25], 四配位 Co^{2+} 成为六配位 Co^{2+} , 其半径(0.0745 nm^[24])与六配位 B 位间隙(0.075 nm)接近, 较大的 Co^{2+} 掺杂量使得六配位 Co^{2+} 替代 B 位的 Fe^{3+} , 导致 B 位的磁矩降低, 钴铁氧体的净磁矩减少, 因而饱和磁化强度降低. 另外, Fe_3O_4 的 M_s 随 Co^{2+} 掺杂量的变化情况与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一致, 但 Fe_3O_4 的 M_s 最大值(76.6 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)稍高于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 M_s 最大值(72.7 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). 可能是从四方晶系 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 变化至立方体 Fe_3O_4 后, 晶格对称性及有序度提高, 导致 M_s 增加.

图 8(B) 示出了 $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的 M_s 随 Dy^{3+} 掺杂量的变化. 当 Dy^{3+} 掺杂量 $x=0.05$ 时, M_s 达到最大值(70.21 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$); 当 Dy^{3+} 掺杂量继续上升时, M_s 迅速降低; 当掺杂量增加至 $x=0.28$ 后, M_s 平缓降低. Dy^{3+} 具有较大的磁矩(10.65 μB), 掺入后使 M_s 增加, 并达到最大值. 但 Dy^{3+} 掺杂量继续增加时, Dy^{3+} 离子尺寸和 Fe^{3+} 尺寸不匹配, 难以实现高浓度 Dy^{3+} 掺杂, 样品主要是 $\text{Dy}(\text{III})\text{-Fe}(\text{III})$ 混合氧化态的化合物, 最终, Dy^{3+} 只能以 $\text{Dy}(\text{III})$ 氧化物形态吸附分散于 Fe_3O_4 表面, 抑制了立方体 Fe_3O_4 的生长, 使掺杂颗粒从立方体形转化为球形. 而且吸附于 Fe_3O_4 表面的镝原子电子自旋方向可能与 Fe_3O_4 核的磁化方向不一致, 从而减小了有效磁化率. Dy^{3+} 只能掺杂四方晶系 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 B 位间隙, 当适量 Dy^{3+} 取代 Fe^{3+} 后, Fe^{3+} 电子的规律排列将受到影响, 导致 Fe^{3+} 的磁矩方向有一定的倾斜, 因此 Dy^{3+} 的含量不宜过大, 否则尖晶石结构将会不稳定或被破坏^[26].

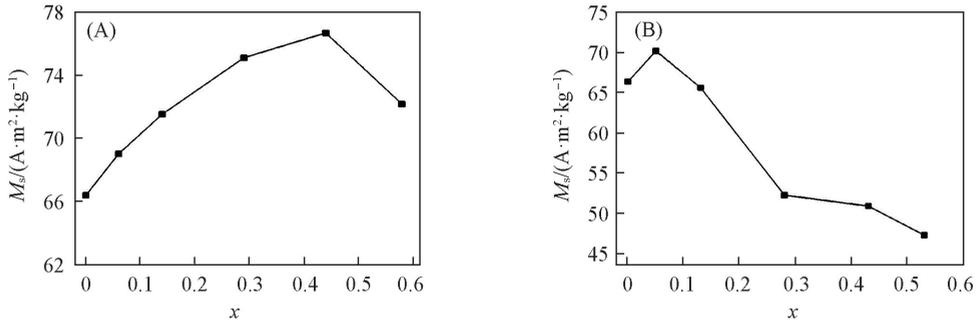


Fig.8 Saturation magnetization of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (A) and $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (B)

2.2.5 $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米粒子的矫顽力随掺杂量的变化 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的矫顽力 H_c 随 Co^{2+} 掺入量的变化趋势如图 9(A) 所示. 由图 9(A) 可知, 矫顽力随 Co^{2+} 掺入量的增大而持续增大. 当 Co^{2+} 掺入量增大至 $x=0.58$ 时, 矫顽力($H_c=1746.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$)明显大于纯 Fe_3O_4 粒子($H_c=183.9 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$), 这可能是 Co^{2+} 持续掺入 Fe_3O_4 晶格形成钴铁氧体, 在钴铁氧体成核结晶过程中, Fe_3O_4 与钴铁氧体之间发生了耦合作用, 由于磁场作用感生出单轴各向异性, 从而提高了其矫顽力. $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 磁性纳米粒子的矫顽力 [图 9(B)] 随 Dy^{3+} 掺入量的增加先减小后增大, 最后呈下降趋势. 吸附于 Fe_3O_4 表面的镝原子与 Fe_3O_4 核截然不同, 因而表面各向异性强烈影响了掺杂颗粒的 M_s 和矫顽力^[26]. 当 Dy^{3+} 掺杂量 $x=0.13$ 时, 尖晶石结构发生畸变, 样品由立方体向类球体转变, 使形状各向异性降低, 矫顽力显著降低; 当 Dy^{3+} 掺杂量增加到 $x=0.28$ 时, 由于尖晶石结构发生改变, Dy^{3+} 难以掺入尖晶石晶格中, 只能形成尖晶石和 $\text{Dy}(\text{III})$ 氧化物混合晶格, 导致各向异性稍增加; 但随着 $\text{Dy}(\text{III})$ 氧化物在混合晶格中所占比例增加,

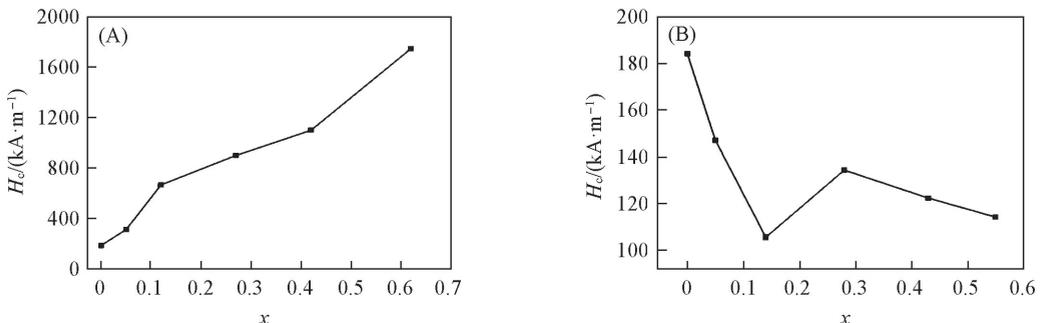


Fig.9 Coercivity of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (A) and $\text{Dy}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (B) with different Co^{2+} and Dy^{3+} doping ratios

混合晶格的各向异性又逐渐降低.

2.2.6 $M_xFe_{3-x}O_4$ 的矩形比变化 由表 3 可知, 随着 Co^{2+} 掺杂量增加, 其剩磁逐渐增加, 当 Co^{2+} 的掺杂量达到 $x=0.29$ 时, 其剩磁最大, 之后随着掺杂量的增加, 剩磁开始逐渐降低. 而对于 Dy^{3+} 掺杂, 掺杂后材料的剩磁随着 Dy^{3+} 掺杂量的增加而连续降低, 且均低于 Co^{2+} 掺杂的样品. 通过计算样品的矩形比 (M_r/M_s) 可知, $Co_xFe_{3-x}O_4$ 的矩形比均大于 $Dy_xFe_{3-x}O_4$, 且当 Co^{2+} 掺杂量达到 0.14 时, $Co_xFe_{3-x}O_4$ 矩形比可达 0.66, 高于 Dy^{3+} 掺杂的最高 M_r/M_s 值(0.25).

2.3 $M_xFe_{3-x}O_4$ 的掺杂机理

反尖晶石型结构的铁氧体在 A 位及 B 位均存在较多空隙, 而掺入粒子在氧化铁粒子中占据 A 位还是 B 位, 与掺入粒子的半径大小、空间配位性等因素有关. 通常情况下, 半径较大、正电荷较多的高价离子趋向于占据 B 位, 而半径较小、正电荷较少的低价离子趋向于占据 A 位^[27]. 本文将 Co^{2+} 掺杂到 $\gamma-Fe_2O_3$ 中, 由于四配位 Co^{2+} 尺寸(0.058 nm)小于 $\gamma-Fe_2O_3$ 的 A 位间隙 0.066 nm^[18], 故 Co^{2+} 掺入 A 位间隙; 鉴于 Co^{2+} 磁矩(3 μB)小于 Fe^{3+} 的磁矩(5 μB), 使得钴铁氧体混合型尖晶石的净磁矩变大, 导致 M_s 变大. 可是将 Co^{2+} 掺杂到 Fe_3O_4 中的机理却与此不同, Co^{2+} 均匀地分布在 Fe_3O_4 晶格中, 导致在磁化方向上的单轴各向异性, 使掺杂 Fe_3O_4 的 M_s 增大^[28,29]. 通过 H_2 还原掺杂的 $\gamma-Fe_2O_3$ 粒子所制备的 Co^{2+} 掺杂 Fe_3O_4 的 M_s 为 76.65 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, 与传统的直接将钴掺杂到 Fe_3O_4 中所得的磁性粒子相比具有更高的磁性. 主要原因是 Fe_3O_4 的 A 位间隙为 0.055 nm^[30], 小于 $\gamma-Fe_2O_3$ 的 A 位间隙(0.066 nm), 使四配位 Co^{2+} (0.058 nm)较易掺入 $\gamma-Fe_2O_3$ 的 A 位间隙, 导致 $\gamma-Fe_2O_3$ 的 A 位钴含量升高. 而在 Fe_3O_4 的 Co^{2+} 掺杂中, Fe_3O_4 的 B 位间隙为 0.075 nm, 六配位 Co^{2+} 尺寸(0.0745 nm)又大于四配位 Co^{2+} 尺寸(0.058 nm), 且和 B 位间隙接近, 使得 Co^{2+} 较难掺入 B 位间隙, 掺杂 Co^{2+} 仅分散于 Fe_3O_4 表面. 因而, 通过间接法得到的掺杂 Fe_3O_4 磁性粒子磁性高于直接法掺杂的 Fe_3O_4 .

Deepak 等^[31]通过在水性反应介质中使用改进的水热法, 使用油酸盐作为表面活性剂直接制备 Co 掺杂的磁性纳米粒子, 获得的粒子饱和磁化强度为 62 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$; Huan 等^[32]通过溶剂热法以氯化铁为铁源直接将 Eu, Sm 掺杂到 Fe_3O_4 中, 掺杂后磁性纳米粒子的饱和磁化强度分别为 62.9 和 65.1 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. Ayyappan 等^[33]使用沉淀法通过改变 Co^{2+} 离子的浓度制备了不同尺寸的钴铁氧体纳米颗粒, 掺杂粒子的饱和磁化强度在 28~52 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ 之间. 通过对比, 先将 Co^{2+} 和 Dy^{3+} 掺杂到 $\gamma-Fe_2O_3$ 中, 然后用 H_2 还原掺杂粒子所得到的磁性纳米粒子的饱和磁化强度要高于采用传统方法制备的粒子. 在用氢气还原的过程中, 较高的还原温度可使产物的内部结构变得整齐和稳定.

2.4 体外模拟磁流体磁靶向定位

经紫外分光光度计测得的截留后磁流体浓度和截留率数据见表 4. 较高的截留率证实本文合成的磁性载体在外加磁场引导下具备靶向定位功能. 当脉冲磁靶向作用部位与磁极表面距离为 2 cm 时, 对比 $Co_{0.44}Fe_{2.56}O_4$ 和 $Dy_{0.05}Fe_{2.95}O_4$ 的截留率可知, 在 3 种脉冲情况下, $Co_{0.44}Fe_{2.56}O_4$ 的截留率均高于 $Dy_{0.05}Fe_{2.95}O_4$ 的截留率. 根据上述的讨论, 这可能是因为 Co^{2+} 掺杂显著增加了母体的磁饱和强度所致. 高磁饱和强度可对外加磁场产生更高的响应, 更易在外加磁场的影响下到达靶向位点并发生滞留, 另外增强的磁感应性能有助于其在实际应用的过程中增大药物在局部组织中的有效浓度和延长作用时间, 从而达到靶向治疗的作用.

由 $Co_{0.44}Fe_{2.56}O_4$ 的靶向截留实验结果可看出, 当流速、脉冲参数一定时, 截留率的大小与作用部位与磁极表面距离有关, 距离越大, 截留率越小. 在 500 V, 2 Hz 的条件下, 靶向部位与磁靶头的距离为 2 和 10 cm 时, 磁场峰值分别为 249 和 55.5 mT. 在脉冲时间内, 距离为 2 cm 的截留率为 92.7%, 明显高于距离为 10 cm 的截留率 64.6%; 当流速、作用部位与磁极表面距离一定时, 截留率与脉冲参数有关, 脉冲参数越大, 截留率越大. 靶向部位与磁靶头距离 2 cm 时, 在医用脉冲磁场电压为 700 及 500 V 的条件下, 相同脉冲时间内的截留率分别为 98.4% 和 92.7%. 本文制备的立方体形磁性颗粒的滞留率优于类似条件下球形超顺磁性氧化铁(USPIO)的滞留率^[34], 说明立方体形磁性材料具有独特的界面效应, 表现出许多优异的性能和全新的功能, 在体内可逃脱巨噬细胞的吞噬, 通过其结合的抗癌药

物选择性定位, 发挥主动靶向作用, 因而具有潜在的生物应用前景.

Table 4 Retention situation under different conditions

Sample	Spacing/cm	Pulsed field voltage(V/Hz)	Magnetic peak/mT	Concentration after retention/(g · L ⁻¹)	Retention rate(%)
Dy _{0.05} Fe _{2.95} O ₄	2	500/2	269	0.0230	80.7
	2	600/2	290	0.0202	81.2
	2	700/2	350	0.0504	81.8
Co _{0.44} Fe _{2.56} O ₄	2	500/2	249	0.0230	92.7
	2	600/2	271	0.0202	93.6
	2	700/2	346	0.0050	98.4
	10	500/2	55.5	0.1115	64.6
	10	600/2	79.2	0.1055	66.5
	10	700/2	96.3	0.1008	68.0
	USPIO ^[34]	2	500/2	279	0.0430
	2	600/2	378	0.0422	77.2
	2	700/2	433	0.0408	78.0
	10	500/2	53	0.0591	41.0

3 结 论

采用热还原沉淀法获得了一系列 M_xFe_{3-x}O₄ (M=Co, Dy) 纳米粒子. XRD 结果表明, Co 和 Dy 掺杂后铁氧体未形成新相, 均为单相立方尖晶石结构(Dy 的掺杂量为 0.53 时除外). 铁氧体形貌均随二者掺入量的增加逐渐由立方体形向球形转变, 适量的掺杂可使 M_xFe_{3-x}O₄ 粒子的 M_s 增大, 当 Co²⁺ 掺杂量为 0.44, Dy³⁺ 掺杂量为 0.05 时, M_xFe_{3-x}O₄ 立方磁性粒子的 M_s 达到最大值(76.65 和 70.21 A · m² · kg⁻¹). 体外模拟磁流体磁靶向定位实验中, 立方体形磁性颗粒 M_xFe_{3-x}O₄ 的滞留率优于类似条件下球形超顺磁性氧化铁, 说明立方形磁性材料具有独特的界面效应, 具有潜在的生物应用前景.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170132>.

参 考 文 献

- [1] Faraji M., Yamini Y., Rezaee M., *J. Iran Chem. Soc.*, **2010**, 7(1), 1—37
- [2] Sun S. H., Zeng H., Robinson D. B., Raoux S., Rice P. M., Wang S. X., Li G. X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 273—279
- [3] Wei G. Y., Zhang J. W., Li A. W., Liu L. Q., Yang H., Wang J. P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(5), 838—843(魏光耀, 张佳伟, 李爱武, 刘连庆, 杨海, 王继萍. 高等学校化学学报, **2015**, 36(5), 838—843)
- [4] Knoll A., Lyakhova K. S., Horvat A., Krausch G., Sevinc G. J. A., Zvelindovsky A. V., Magerle R., *Nat. Mater.*, **2004**, 3(3), 886—891
- [5] Frey N. A., Peng S., Cheng K., Sun S. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 40(49), 2532—2542
- [6] Matsuoka F., Shinkai M., Honda H., Kubo T., Sugita T., Kobayashi T., *Bio. Med. Cent.*, **2004**, 2(1), 1—6
- [7] Bergemann C., Schulte D. M., Oster J., Brassard L., Lübke A. S., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 194, 45—52
- [8] Goodwin S., Peterson C., Hoh C., Bittner C. J., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 194, 132—139
- [9] Davis S. M., Zaera F., Somorjai G. A., *J. Catal.*, **1984**, 85(1), 206—223
- [10] Gratton S. E., Ropp P. A., Pohlhaus P. D., Luft J. C., Madden V. J., Napier M. E., Desimone J. M., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2008**, 105(33), 11613—11618
- [11] Geng B. Y., Ma J. Z., You J. H., *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8(5), 1443—1447
- [12] Gao G. H., Liu X. H., Shi R. G., Zhou K. C., Shi Y. G., Ma R. Z., Muromachi E. T., Qiu G. Z., *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10(7), 2888—2894
- [13] Zhao L., Zhang H. J., Xing Y., Song S. Y., Yu S. Y., Shi W. D., Guo X. M., Yang J. H., Lei Y. Q., Cao F., *Chem. Mater.*, **2007**, 20(1), 198—204
- [14] Abbas M., Takahashi M., Kim C. G., *J. Nanopart Res.*, **2013**, 15, 1354—1366
- [15] Uheida A., Salazar A. G., Björkman E., Björkman E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2006**, 298(2), 501—507
- [16] Makromol K., Tsuda K., Takaki M., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1990**, 11(5), 223—227

- [17] Ayyub P., Multani M., Barma M., Palkar V. R., Vijayaraghavan R. J., *Phys. C: Solid State Phys.*, **2000**, 21(21), 2229—2245
- [18] Xu R. R., Pang W. Q., *Inorg. Syn. Prep. Chem.*, High Education Press, Beijing, **2001**, 24—26(徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学, 北京: 高等教育出版社, **2001**, 24—26)
- [19] Meng J. H., Yang G. Q., Yan L. M., Wang X. Y., *Dyes Pigm.*, **2005**, 66(2), 109—113
- [20] Ding Y., Morber J. R., Snyder R. L., Wang Z. L., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17(7), 1172—1178
- [21] Zhu Y. H., Li C. Z., *Acta Chim. Sinica*, **1997**, 55, 998—1003(朱以华, 李春忠. 化学学报, **1997**, 55, 998—1003)
- [22] Shannon R. D., *Acta Cryst.*, **1976**, 32(5), 751—767
- [23] Zhang M. S., Sun J. J., Chen J., *Inorg. Mater.*, **2012**, 27(11), 1174—1178(张茂润, 孙静静, 陈静. 无机材料学报, **2012**, 27(11), 1174—1178)
- [24] Zhang S. X., Wang J., Wang D. L., Ma Y. W., *Mater. Lett.*, **2009**, 63(21), 1820—1822
- [25] Zhao H. T., Wang Q., Liu R. P., Ma R. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(4), 613—618(赵海涛, 王俏, 刘瑞萍, 马瑞廷. 高等学校化学学报, **2016**, 37(4), 613—618)
- [26] Hou Y. H., Huang Y. L., Liu Z. W., Zeng D. C., *Acta Phys. Sin.*, **2015**, 64(3), 446—451(侯育花, 黄有林, 刘仲武, 曾德长. 物理学报, **2015**, 64(3), 446—451)
- [27] Chen J. M., *A New Way to Prepare Ferrite Powder by Wet Method*, National Defence Industry Press, Beijing, **2001**(陈俊明. 湿法制备铁氧体磁粉的新途径. 北京: 国防工业出版社, **2001**)
- [28] Yang Y. X., Zhang L. P., Liang X. J., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 26(4), 668—676(杨宇翔, 张莉苹, 梁晓娟. 无机化学学报, **2010**, 26(4), 668—676)
- [29] Tripathy D., Adeyeye A. O., Boothroyd C. B., *J. Appl. Phys.*, **2007**, 101(1), 013904
- [30] Borisova N. M., Gorshenkov M. V., Khovailo V. V., *Phys. Solid State*, **2014**, 56(7), 1334—1337
- [31] Deepak F. L., Bañobre L. M., Carbó A. E., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119(21), 11947—11957
- [32] Huan W. W., Cheng C., Yang Y. X., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2012**, 12(6), 4621—4634
- [33] Ayyappan S., Mahadevan S., Chandramohan P., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114(14), 6334—6341
- [34] Han X. Y., Yao P. P., Cheng C., Yuan H. M., Yang Y. X., Ni C. Y., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2017**, 17(1), 1—17

Thermal Reduction Preparation of $\text{Co}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ Doped Cubic Fe_3O_4 and Their Magnetic Targeting Retention[†]

YANG Yuxiang^{1*}, LIU Yicheng¹, ZHAO Min¹, YUAN Hongming³,
YAO Pingping¹, HUANG Yan¹, NI Chaoying^{2*}

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, University of Delaware, DE 19716, USA;
3. College of Chemistry, State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract $\text{Co}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ doped Fe_3O_4 nanoparticles ($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) were synthesized by the thermal reduction and co-precipitation methods. The structure, morphology and magnetic properties of $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ were characterized by means of X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the dopants did not change the maternal symmetry, and the maternal morphology gradually transformed from cube to sphere. The $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ cubic magnetic particles have maximum saturation magnetization of 76.65 and 70.21 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, when Co^{2+} actual doping amount is equal to 0.44 and Dy^{3+} actual doping amount is equal to 0.05. Compared with the superparamagnetic Fe_3O_4 , the cubic high magnetic doped Fe_3O_4 nanoparticles showed a high retention rate in the simulated magnetic fluid magnetic targeting experiment *in vitro*.

Keywords Cubic Fe_3O_4 ; Doping; Magnetic property; Magnetic targeting *in vitro*; Lattice constant

(Ed.: F, K, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20577010, 20971043).