[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201206151

www.whxb.pku.edu.cn

磁靶向纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的制备及其对肝癌细胞的光催化杀伤效应

文 雯 高晓亚 宋志英 韩 冬 王 娟 朱美霞 张爱平*

(山西医科大学药学院, 太原 030001)

摘要: 采用三种低温溶胶-凝胶法制备了具有不同 Fe_3O_4 掺杂量的磁靶向纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物, 通过X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、紫外-可见(UV-Vis)光谱、荧光光谱(FS)及磁性能分析等表征方法筛选出包覆均匀、分散性好、磁性能优异及光催化活性较高的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物. 以四甲基偶氮唑蓝(MTT)法检测肝癌细胞(HepG2)的存活率, 考察纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物在外磁场作用下对 HepG2 细胞的光催化杀伤效应. 结果表明: 采用方法三制备的 5%(质量分数) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物具备核-壳结构, 在混悬液中分散性较好, 平均粒径约为 50 nm, 具有较强的光催化活性和良好的磁响应性, 同时将纳米 TiO_2 的光响应范围拓宽至 444 nm; 在外磁场作用下, 紫外光和可见光激发纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物对 HepG2 细胞的杀伤效应差异不大, 且均强于纳米 TiO_2 ; 其杀伤效应在 0–1.0 T 范围内随着外磁场强度的增大而增强.

关键词: 磁靶向; $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 纳米颗粒; HepG2 细胞; 光催化; 杀伤效应

中图分类号: O649

Preparation of Magnetic Targeted $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ Nanoparticles and Their Photocatalytic Killing Effect on Hepatoma Carcinoma Cells

WEN Wen GAO Xiao-Ya SONG Zhi-Ying HAN Dong WANG Juan
ZHU Mei-Xia ZHANG Ai-Ping*

(College of Pharmacy, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001, P. R. China)

Abstract: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticles with different doped amounts of Fe_3O_4 were prepared by three sol-gel methods at low temperature. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, fluorescence spectroscopy (FS), and magnetic performance. The nanoparticles which had uniform coating, good dispersion, excellent magnetism, and high photocatalytic activity were screened. The survival rates of hepatoma carcinoma cells (HepG2) were measured by MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide) cell proliferation assay, and the photo-killing effect of screened $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticles on HepG2 cells was investigated in different external magnetic fields. The results indicated that the core-shell structure 5% (mass fraction) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticles prepared by the third method displayed good dispersion in suspension, high photocatalytic activity, and excellent magnetic responsivity. The average particle size of the 5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ particles was 50 nm. Meanwhile, the photoresponsive range of TiO_2 was extended to 444 nm. In the external magnetic fields, the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticles excited either

Received: April 17, 2012; Revised: June 15, 2012; Published on Web: June 15, 2012.

*Corresponding author. Email: zhangap1@163.com; Tel: +86-13834679353.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (2010011048-1), Science and Technology Development Plan of Taiyuan for University Students' Innovative and Pioneering Project in 2012, China (120164073), and Innovation Foundation of Shanxi Medical University for College Students in 2011, China.

山西省自然科学基金(2010011048-1), 太原市2012年科学技术发展计划大学生创新创业项目(120164073)及山西医科大学2011年大学生创新基金资助

by ultraviolet or visible light showed no obvious difference on killing effect, while in both cases had a higher killing effect than that of nano-TiO₂. Furthermore, the killing effect was enhanced with the increased magnetic field strength in the range of 0–1.0 T.

Key Words: Magnetic targeting; Fe₃O₄-TiO₂ nanoparticles; HepG2 cell; Photocatalysis; Killing effect

1 引言

TiO₂光催化杀伤癌细胞是一种探索中的治疗癌症的新方法,¹其基本原理是紫外光激发TiO₂产生光生空穴-电子对,它们与水 and 溶解氧作用生成活性氧组分(OH·、H₂O₂、HO₂·)等,这些活性氧组分直接或通过一系列过氧化链式反应破坏生物结构,从而杀伤癌细胞。^{2,3}

近年来国内外学者对这种新型疗法进行了一系列有意义的探索,⁴⁻⁷结果显示紫外光激发TiO₂可以不同程度地杀伤多种癌细胞。随着研究的不断深入,学者们发现此法杀伤癌细胞的效率较低,对癌细胞的杀伤选择性不强,而且紫外光易灼伤组织甚至诱发突变。这些问题成为制约其应用于临床的瓶颈。

为了提高TiO₂光催化氧化杀伤癌细胞的效率,研究者常将催化剂TiO₂制备成纳米材料以提高其活性,或在纳米TiO₂中掺杂Au、Pt、PtCl₄等制备成纳米TiO₂复合物。⁸⁻¹⁰ Au、Pt等贵金属修饰提高了其光催化活性,但这些方法成本较高,且所制备的纳米TiO₂复合物虽提高了对癌细胞的杀伤效率,却无法避免对正常细胞的损伤。

磁靶向给药系统¹¹是近年来靶向治疗恶性肿瘤的一种新途径。它是将药物和适当的磁性材料(如Fe₃O₄等)及必要辅助材料制备成磁性药物,在外磁场作用下选择性地药物输送到肿瘤部位,减少药物在其它部位的分布,降低毒副作用。由于磁性纳米颗粒粒径较小(10–100 nm),能够穿透毛细血管并逃脱网状内皮系统的吞噬到达肿瘤组织深处,具有较长的血液循环时间,¹²因此成为靶向治疗恶性肿瘤的研究热点。前期动物实验和临床研究表明,磁性纳米颗粒可将药物成功导向肿瘤部位,疗效显著,且无明显副作用。^{13,14}

因此,本文拟在纳米TiO₂中掺杂Fe₃O₄内核,制备具有磁靶向性能的纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物,并将其应用于外磁场作用下光催化杀伤HepG2细胞的研究。目前国内外研究者多利用磁性纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物的可见光响应能力和磁分离性质进行废水中有机物降解和杀菌等方面的研究,^{15,16}而将其进

行光催化杀癌细胞效应的研究鲜见报道。目前已知的,如He等¹⁷采用化学共沉淀法制备纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物,并在外磁场作用下以蓝光为光源进行纳米Fe₃O₄-TiO₂杀伤宫颈癌Hela细胞的研究,结果显示蓝光激发下其较纳米TiO₂具有更高的杀伤效率,且外磁场可增强其杀伤效应;Shrestha等¹⁸采用荧光显微镜定性地观察到紫外光或X射线激发磁性TiO₂纳米管对Hela细胞具有一定的杀伤效应。他们的研究结果初步证实不同光源激发纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物能够不同程度地杀伤Hela细胞。但目前研究者制备纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物时,均将复合物进行高温煅烧以使其达到纳米级粒径,而高温煅烧会导致纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物磁性能及光催化活性的降低。^{19,20}

基于以上研究背景,本课题首先拟对纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物的制备方法进行改进,采用三种低温溶胶-凝胶法制备具有不同Fe₃O₄掺杂量的磁靶向纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物,通过X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、紫外-可见(UV-Vis)光谱、荧光光谱(FS)及振动样品磁强计(VSM)等对其进行多方面表征,筛选出均匀包覆、分散性好、磁性能优异及光催化活性较高的纳米Fe₃O₄-TiO₂复合物,然后分别以紫外光和可见光为激发光源,将其应用于梯度磁场强度作用下杀伤HepG2细胞的研究。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

DX-2700型X射线衍射仪(丹东方圆仪器公司,中国);JEM-1011型透射电镜(日本电子株式会社);FTIR-8400型傅立叶变换红外光谱仪(岛津制作所,日本);Lake Shore 7410型振动样品磁强计(Lake Shore Cryotronics公司,美国);TU-1901型紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司,中国);Cary Eclipse型荧光光度计(瓦里安公司,美国);N-1000型旋转蒸发仪(东京理化器械株式会社,日本);SHB-III型循环水式真空泵(郑州长城科工贸有

限公司, 中国); KQ-250DE 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司, 中国); 二氧化碳培养箱(Asheville NC 公司, 美国); GB-II 型超净工作台(北京新技术应用研究所, 中国); Novapath TM 型酶联免疫检测仪(Bio-RAD 公司, 美国); JEM-1011 型倒置相差显微镜(Olympus 公司, 日本); XB-K-25 型血球计数板(上海达明实验仪器有限公司, 中国); VLX-3W 型光强测定仪(Spectronics 公司, 美国); GGZ-300W 型高压汞灯(上海亚明灯泡厂, 中国); LX-1 型发光二极管(LED)紫光灯(深圳市绿兴照明科技有限公司, 中国); 钕铁硼 N10、N27、N40 型磁石(宁波通盛磁业发展有限公司, 中国); 带通滤光片(透过 348–372 nm 波长的光, 上海兆九光电技术有限公司, 中国)。

钛酸四丁酯(天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯); 特级胎牛血清(澳洲血源, 北京元亨金马生物技术开发有限公司); DMEM 高糖细胞培养液(Neuronbc Laboratories Co., Ltd.); 二甲基亚砜(DMSO, 优级纯)、四甲基偶氮唑蓝(MTT)、胰蛋白酶-EDTA 消化液(0.25%)及青链霉素混合液(100 $\times$)均购自北京索莱宝科技有限公司; 异丙醇、硝酸、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氨水、聚乙二醇 400、氯化钠、氯化钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠及无水乙醇等化学试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 纳米 Fe_3O_4 的制备

在 N_2 气氛下, 将一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中(二者摩尔比为 3:5), 在剧烈搅拌下逐滴加入浓度为 0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水, pH=9 时终止反应, 得黑色磁性溶胶。将该溶胶在真空干燥器中放置 30 min 后, 用磁石分离出溶胶中的 Fe_3O_4 颗粒(分离装置见图 1), 依次用去离子水和无水乙醇洗涤数次后, 即得纳米 Fe_3O_4 磁流体; 将磁流体置于 40 $^\circ\text{C}$ 的真空干燥器中干燥 24 h, 得纳米 Fe_3O_4 颗粒。

2.2.2 磁靶向纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的制备

方法一:^[21] 将 25 mL 钛酸四丁酯溶解于 8 mL 异丙醇中, 在剧烈搅拌下将该混合溶液逐滴加入至 200 mL、pH=2.5 (以 HNO_3 调节)的去离子水中。反应 30 min 后, 置于 75 $^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中回流 24 h。采用真空旋转蒸发仪蒸去有机溶剂即得 TiO_2 溶胶。继续干燥即得纳米 TiO_2 颗粒; 在 TiO_2 溶胶中加入不同量的按照 2.2.1 节所述方法制备的纳米 Fe_3O_4 磁流体, 使掺杂的纳米 Fe_3O_4 的质量分数分别为 2%、5%、10%和 15%, 超声分散 1 h, 在 75 $^\circ\text{C}$ 的真空旋转蒸发仪中干燥即得纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物。

方法二: 按照 2.2.1 节所述方法制备不同量的纳米 Fe_3O_4 磁流体, 使其在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物中的理论质量分数分别为 2%、5%、10%和 15%。调节 Fe_3O_4 磁流体的体积至 200 mL、pH=2.5, 在剧烈搅拌下向其中逐滴加入钛酸四丁酯与异丙醇的混合溶液(约 30 min)。滴加完毕后, 将该反应液置于 75 $^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中回流 24 h。回流完毕, 超声分散 1 h, 在 75 $^\circ\text{C}$ 的真空旋转蒸发仪中干燥即得纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物。

方法三: 按照 2.2.1 节所述方法制备不同量的纳米 Fe_3O_4 磁流体后, 调节其体积至 200 mL、pH=2.5, 向其中加入 5 mL 聚乙二醇, 在剧烈搅拌下逐滴加入钛酸四丁酯与异丙醇的混合溶液。其余同方法二。

2.2.3 磁靶向纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的表征

对纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 的晶相结构进行 XRD 分析(Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 0.133 ($^\circ$) $\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 5 $^\circ$ –85 $^\circ$); 纳米晶体的形貌、粒径及分布采用 TEM 进行观测(工作电压为 80 kV); 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 的分子结构和化学键特征利用 FTIR 进行分析; 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 的 UV-Vis 光谱采用紫外分光光度计在 230–600 nm 波长范围内进行扫描, 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 混悬液的浓度为 1 $\times 10^{-3}$ mol $\cdot\text{L}^{-1}$, 以相同浓度的纳米 TiO_2 混悬液为对照; 同样浓度下, 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 的 FS 光谱采用荧光光度计进行

图 1 磁石分离磁性颗粒的装置图

Fig.1 Schematic diagram of magnetic particles separated by a magnet

扫描,以 220 nm 为激发波长,狭缝宽度为 $E_x=E_m=4.0$ nm (其中 E_x 表示激发狭缝宽度, E_m 表示发射狭缝宽度),记录 280–500 nm 波长范围内的发射光谱;纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 的磁滞曲线在 25 °C 下采用 VSM 在 -17500 – 17500 Oe 磁场强度范围内进行扫描。

2.2.4 肝癌细胞的培养

肝癌 HepG2 细胞购于中国科学院上海细胞生物研究所。将 HepG2 细胞置于 37 °C、含 5% CO_2 的饱和湿度的培养箱内,用含 10% 胎牛血清、1% 青霉素混合液的 DMEM 高糖细胞培养液培养,以 0.25% 的胰蛋白酶-EDTA 消化液消化细胞进行传代培养。收集对数期的 HepG2 细胞,制成浓度为 5×10^6 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$ 的单细胞悬液,细胞浓度用血球计数板测定。

2.2.5 实验设计和处理

本研究设计四组实验,即阴性对照组、光照对照组、阳性对照组和实验组。

首先将 1.5 mL HepG2 单细胞悬液接种于 24 孔板相应的孔中,置于 CO_2 培养箱中孵育 24 h。待细胞贴壁长至 24 孔板的 85% 以上时,弃去旧培养液。

阴性对照组处理:常规培养 HepG2 细胞。

光照对照组处理:在设定的各孔中加入 1.5 mL 新鲜培养液,分别用高压汞灯或 LED 灯照射 30 min。照射完毕,继续孵育 24 h,检测细胞存活率。

阳性对照组处理:在设定的各孔中加入以培养液配制的 $300 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的纳米 TiO_2 混悬液 1.5 mL,分别在各孔下施加磁感应强度为 0、0.5、1.0 和 1.3 T 的外磁场,同时用高压汞灯或 LED 灯照射 30 min。其余同光照对照组。

实验组处理:同阳性对照组处理,只是将纳米 TiO_2 混悬液换为纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物混悬液。

2.2.6 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 光催化杀伤 HepG2 细胞的实验装置图

图 2 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 光催化杀伤 HepG2 细胞的实验装置图。图中所采用的光源为 300 W 的高压汞灯和 50 W 的 LED 紫光灯,二者的主波长分别为 365 nm 和 420–425 nm。使用高压汞灯时,在 24 孔板上加盖滤光片,仅使得 348–372 nm 波长范围内的光透过。为了减少灯的热效应,在实验中将超净工作台上的换气扇开启。另测定了照射 40 min 后 24 孔板内各组的温度为 35 °C,该温度不会对细胞造成损伤。为了防止光的散射和外部光源的干扰,整个超净工

图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 光催化杀伤 HepG2 细胞的装置图
Fig.2 Schematic diagram of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ photocatalytic killing HepG2 cells

作台四周采用铝箔包裹,前方用黑布遮盖。调整光源与 24 孔板之间的距离,采用光强测定仪测定其实际光强,本实验中实际光强为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2.2.7 HepG2 细胞存活率的测定

将各组细胞孵育完毕后,弃去旧培养液,用磷酸盐缓冲液(PBS)清洗细胞 2 次,向每孔中加入 1.5 mL 的新培养液及 40 μL 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MTT 贮存液。继续孵育 4 h 后,弃去原培养液,在每孔中加入 DMSO 600 μL ,于摇床上振荡 10 min。待结晶溶解后,从每孔中吸取 400 μL 溶解液分别置于 96 孔板的 2 个相应孔位中,即每种干预在 96 孔板上有 6 个复孔。这样可以避免 96 孔板底部沉积的纳米粒子对光的阻碍而导致结果偏高。

待所有溶解液转移完毕后,将 96 孔板置于酶联免疫检测仪中,以 DMSO 200 μL 的孔为调零孔,490 nm 为检测波长,测定各孔的吸光度(OD)值。HepG2 细胞的相对存活率(RS)用以下公式计算: $\text{RS} = \text{OD}_i / \text{OD}_0 \times 100\%$,其中 OD_i 为阴性对照组的吸光度值, OD_0 为其余各处理组的吸光度值。

3 结果与讨论

3.1 纳米颗粒的 XRD 分析

分别对纳米 TiO_2 、纳米 Fe_3O_4 以及三种方法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物进行了 XRD 表征。由于三种方法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的 XRD 谱图类似,不同掺杂量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物仅表现为衍射峰强度的不同,故在图 3 中仅给出纳米 TiO_2 、 Fe_3O_4 及方法三制备的 5% 和 15% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的谱图。

由图 3 可见,谱线(d)在 $2\theta = 25.4^\circ, 38.0^\circ, 48.0^\circ$,

图3 纳米颗粒的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of nanoparticles

(a) 15% (mass fraction) Fe_3O_4 - TiO_2 , (b) 5% Fe_3O_4 - TiO_2 , (c) Fe_3O_4 , (d) TiO_2 ; A: characteristic peaks of anatase structural TiO_2 , F: characteristic peaks of cubic inverse spinel structural Fe_3O_4

54.7°, 62.9°处出现较强的衍射峰, 它们是锐钛矿(anatase)相 TiO_2 晶体的特征峰, 由此断定所制备的纳米 TiO_2 呈锐钛型结构; 谱线(c)在 $2\theta=30.5^\circ, 35.7^\circ, 43.4^\circ, 53.8^\circ, 57.4^\circ, 63.0^\circ$ 处出现较强的衍射峰, 它们是立方反尖晶石结构 Fe_3O_4 的特征峰。

将图3中谱线(a)和(b)与谱线(d)比对可知, 掺杂 Fe_3O_4 并未改变纳米 TiO_2 的晶型。同时, 采用MDI Jade5.0软件计算各纳米颗粒的晶胞参数 a , 可得: $a(\text{TiO}_2)=4.0755 \text{ nm}$, $a(5\%\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2)=3.9898 \text{ nm}$, $a(15\%\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2)=4.0010 \text{ nm}$ 。通过对比可知, 5%和15% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的晶胞参数较纯 TiO_2 有所减小, 说明部分 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 进入 TiO_2 晶格中。²²

晶体的平均粒径可根据Scherrer公式计算:²³

$$D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$$

式中 D 为纳米晶体的平均粒径, k 为Scherrer常数($k=0.89$), λ 为X射线的入射波长($\lambda=0.1542 \text{ nm}$), β 为由晶粒大小引起的衍射线变宽时最强衍射峰的半峰宽(FWHM), θ 为衍射角。由图3中衍射峰的相关数据计算得 TiO_2 、 Fe_3O_4 、5% Fe_3O_4 - TiO_2 及15% Fe_3O_4 - TiO_2 晶体的平均粒径分别为5.2、12.7、5.0及8.3 nm。

本文采用低温溶胶-凝胶法制备纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物, 可避免传统高温焙烧过程引起的粒子团聚, 使纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物具有较小的粒径, 从而在一定程度上降低光生空穴(h^+)和电子(e^-)复合的几率,²⁴使其具有较高的光催化活性。

3.2 纳米颗粒的TEM分析

纳米 TiO_2 及三种方法制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的透射电镜显微照片如图4所示。由于不同掺杂量时 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的TEM照片相似, 因此图4中仅给出纳米 TiO_2 及不同方法制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的TEM照片。

图4(a)显示纳米 TiO_2 分散性较好, 粒径较小; 图4(b)显示粒子团聚现象严重, 不能清晰地分辨出 Fe_3O_4 与 TiO_2 粒子; 图4(c)中粒子呈类球形, 部分 TiO_2 涂层包裹在 Fe_3O_4 表面形成 Fe_3O_4 - TiO_2 核-壳结构, 但仍有少量粒子团聚, 粒径分布也不均匀; 图4(d)中粒子呈均匀的类球形, 分散性较好, 具有清晰的核-壳结构, 粒径约为50 nm。

方法三制备的纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 粒子之所以均匀

图4 纳米 TiO_2 及5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的TEM照片Fig.4 TEM images of nano TiO_2 and 5% Fe_3O_4 - TiO_2 nano-composites

(a) TiO_2 ; (b, c, d) 5% Fe_3O_4 - TiO_2 composites prepared by the first, second, and third methods, respectively

分散,与加入的亲水性表面活性剂聚乙二醇有关.聚乙二醇可吸附在纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 粒子表面,产生空间位阻效应,减少纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 粒子的碰撞和团聚,²⁵控制其生长,从而使纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 粒子呈均匀分散状态.

3.3 纳米颗粒的FTIR分析

纳米 TiO_2 及方法三制备的5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的FTIR谱图如图5所示.由于三种方法制备的不同掺杂量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的FTIR谱图类似,故在图5中仅给出纳米 TiO_2 及方法三制备的5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的谱图.

由图5可知,二者谱图相近,其中 $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰分别对应于纳米 TiO_2 的Ti—O单键伸缩振动以及纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的Ti—O单键和Fe—O单键伸缩振动峰.图5(b)中 1093 cm^{-1} 处吸收峰为聚乙二醇中C—O—C醚键的伸缩振动峰; 1535 cm^{-1} 处的吸收峰为制备时残留 —NO_2 的不对称伸缩振动峰; $1630\text{--}1687\text{ cm}^{-1}$ 和 $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰分别是 TiO_2 表面吸附水的H—O—H键的弯曲振动峰

和伸缩振动峰.

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 及 TiO_2 表面的吸附水可在激发光照射下,迅速而稳定地与 TiO_2 产生的电子-空穴对发生一系列反应生成氧化性较强的物质或基团,²⁶在一定程度上抑制电子-空穴对的复合,从而使制备的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物及 TiO_2 均具有较高的光催化活性.

3.4 纳米颗粒的UV-Vis光谱分析

通过UV-Vis光谱图可获得各种纳米颗粒的光响应范围以及对不同波长光的吸收强度.采用方法三制备的不同掺杂量 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物混悬液的UV-Vis光谱图和三种方法制备的5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物的UV-Vis光谱图分别见图6和图7.

从图6(A)中可观察到各种纳米颗粒在紫外光区的吸光度强弱为:5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2 > 2\%\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2 > 10\%\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2 > 15\%\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2 > \text{TiO}_2$.

采用一阶导数法对图6(A)中的吸光度曲线进行处理,得图6(B).沿图6(B)中吸收带的上升支做切线进行直线外推,可得到各纳米粒子的吸收带边界

图5 纳米 TiO_2 (a)和5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (b)的FTIR谱图
Fig.5 FTIR spectra of nano TiO_2 (a) and 5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (b)

图6 不同掺杂量的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 的UV-Vis吸收光谱图(A)及其一阶导数光谱图(B)
Fig.6 UV-Vis absorption spectra (A) and its first derivative spectra (B) of nano $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ with different doped amounts
A: absorbance; (a) 5% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, (b) 2% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, (c) 10% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, (d) 15% $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, (e) TiO_2

起始点 λ_{os} .

由图6(B)可知, 单纯 TiO_2 的 λ_{os} 为393 nm, 而5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的 λ_{os} 红移至444 nm. 这是由于掺杂 Fe_3O_4 后, 其中的 Fe^{3+} 可以部分取代 Ti^{4+} 的晶格位置, 产生晶格点缺陷, 在 TiO_2 带隙中形成杂质能带并与 TiO_2 的导带重迭,^{27,28}使光生电子跃迁到导带所需的能量比本征吸收带小, 因此吸收光谱带发生了红移, 从而拓宽了纳米 TiO_2 的光响应范围.

图7(A)为三种不同方法所制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的UV-Vis吸收光谱图. 由图7(A)可知, 三种方法制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物和 TiO_2 对紫外光的吸收能力强弱顺序为: $a>b>c>d$.

同样, 采用一阶导数法对图7(A)中的吸光度曲线进行处理, 得图7(B). 由图7(B)可知方法三制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的吸收边界点为444 nm, 相对于纯 TiO_2 红移了51 nm.

上述结果表明, 方法三制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物对紫外光和可见光的吸收能力均较强, 由此推

图7 不同方法制备的纳米5% Fe_3O_4 - TiO_2 的UV-Vis吸收光谱图(A)及其一阶导数光谱图(B)

Fig.7 UV-Vis absorption spectra (A) and its first derivative spectra (B) of nano 5% Fe_3O_4 - TiO_2 prepared by different methods

$a \rightarrow c$: 5% Fe_3O_4 - TiO_2 composites prepared by the third, second, first methods; d: TiO_2

测其光催化活性优于其它复合物; 同时, 其吸收边界的红移效应较显著, 具有较宽的光响应范围.

3.5 纳米颗粒的FS光谱分析

采用荧光光度计对纳米颗粒混悬液的荧光发射光谱进行了扫描, 结果见图8和图9.

由图8可知, 掺杂量为5%的 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物在350 nm左右的荧光强度最强, 而15%的 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的荧光强度稍弱于纯 TiO_2 .

图9结果显示, 由方法三制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物具有最强的荧光峰, 方法一制备的产物的荧光峰强度最弱.

在纳米 TiO_2 中掺杂 Fe_3O_4 后, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可以部分取代 Ti^{4+} 的晶格位置, 从而产生较多的晶格点缺陷束缚光生电子, 有效地抑制了光生电子与空穴的复合, 故纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物具有更强的荧光峰,

图8 方法三制备的不同掺杂量的纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 的FS图

Fig.8 FS of nanometer Fe_3O_4 - TiO_2 with different doped amounts prepared by the third method

F: fluorescence intensity; (a) 5% Fe_3O_4 - TiO_2 , (b) 2% Fe_3O_4 - TiO_2 , (c) 10% Fe_3O_4 - TiO_2 , (d) TiO_2 , (e) 15% Fe_3O_4 - TiO_2

图9 不同方法制备的纳米5% Fe_3O_4 - TiO_2 的FS图

Fig.9 FS spectra of 5% Fe_3O_4 - TiO_2 nanoparticles prepared by different methods

a, b, and c represent the 5% Fe_3O_4 - TiO_2 prepared by the third, second, and first methods, respectively.

其光催化活性也更高。

图8表明, Fe_3O_4 的掺杂量存在最佳值, 即掺杂量为5%时 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物具有最强的荧光峰, 其光催化活性最佳. 推测可能是 Fe_3O_4 的掺杂量为5%时, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对 Ti^{4+} 晶格位置的取代达到饱和, 继续增大 Fe_3O_4 的量时, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可能成为电子-空穴的复合中心, 反而增大了电子-空穴的复合几率;²⁸ 而且多余的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 不再以掺杂形式进入 TiO_2 晶格内部, 而是以 Fe_3O_4 的形式覆盖在 TiO_2 表面, 使 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物表面的 TiO_2 活性位点减少, 从而减少了其对光的吸收, 导致其荧光强度降低。

荧光光谱结果与紫外光谱结果相吻合, 从而证实了方法三制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的光催化活性优于其他复合物这一推测。

3.6 纳米颗粒的磁性能分析

由以上表征结果可知, 方法三制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物具有较高的光催化活性, 因此我们对其进行了VSM表征, 其磁滞回线见图10。

由图10可得出5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的饱和磁化强度(M_s)、剩余磁化强度(M_r)及矫顽力(H_c)分别为 $4.01 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.5298 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 122.42 Oe , 说明5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物具有较强的饱和磁化强度以及较弱的剩余磁化强度和矫顽力. 即它们在外加磁场的的作用下具有良好的磁响应性, 在撤去外磁场后磁性能很快消失. 在纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物悬浮液中, 纳米粒子借助于无规则的热运动悬浮于液体中, 避免了粒子的团聚, 从而使纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物保持较高的光催化活性。

3.7 外磁场作用下纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物对肝癌细胞的光催化杀伤效应

纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的光催化活性越高, 其

图10 5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的磁滞回线

Fig.10 Magnetic hysteresis loop of 5% Fe_3O_4 - TiO_2 composites

杀伤癌细胞的效应就越强, 在相同条件下可以降低使用剂量, 从而减小副作用. 由以上表征结果可知, 方法三制备的5% Fe_3O_4 - TiO_2 复合物的光催化活性优于其它复合物, 因此本文选其进行光催化杀伤肝癌细胞的生物学效应研究。

按照前述实验设计, 测定四组 HepG2 细胞的 OD 值并计算其相对存活率, 以磁场强度为横坐标, 相对存活率为纵坐标作图, 可得图11。

由图11可知, 磁场强度对阴性对照组、光照对照组和阳性对照组(e和f组)的细胞存活率均无显著影响, 对纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 在无光照条件下的细胞毒性略有影响, 但其对光激发纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 组杀伤效应的影响非常明显; 可见光对照组 HepG2 细胞的存活率与阴性对照组差异不大, 而紫外光对照组 HepG2 细胞的存活率显著降低; 紫外光与可见光照射下, 纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 对 HepG2 细胞的杀伤效率均明显高于纳米 TiO_2 , 且随着磁场强度的增加, 光激发纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 对 HepG2 细胞的杀伤效率显著提高; 当磁场强度为1.0 T时, 紫外光与可见光激发纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 分别使 HepG2 细胞的存活率降低至21%和26%; 当磁场强度大于1.0 T时, HepG2 细胞的存活率无明显降低。

据文献^{6,29}报道, 若纳米 TiO_2 能够进入癌细胞内部尤其是细胞核内, 则其杀伤效率可显著提高. 而图11结果显示纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 对 HepG2 细胞的杀伤效率随磁场强度的增加而提高, 推测加入纳米

图11 外磁场作用下光激发纳米 Fe_3O_4 - TiO_2 对 HepG2 细胞相对存活率(RS)的影响

Fig.11 Effect of photoexcited nano Fe_3O_4 - TiO_2 on relative survival rate (RS) of HepG2 cells under external magnetic field

(a) negative control; (b) control of visible light irradiation; (c) control of ultraviolet light irradiation; (d) only Fe_3O_4 - TiO_2 ; (e) TiO_2 excited by visible light; (f) TiO_2 excited by ultraviolet light; (g) Fe_3O_4 - TiO_2 excited by visible light; (h) Fe_3O_4 - TiO_2 excited by ultraviolet light

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 混悬液后, 仅有部分纳米粒子与贴壁生长的HepG2细胞接触或进入细胞内部, 而在培养板底部施加外磁场后, 随着磁场强度的增加, 更多的纳米粒子能够沉积到培养板底部, 从而进入HepG2细胞内部与其发生作用. 而当磁场强度大于1.0 T时, HepG2细胞的存活率无明显降低, 推测是由于纳米粒子均已沉积在底部且与细胞的作用达到饱和所致.

对比图11中的体系g和h可知, 可见光激发纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 杀伤HepG2细胞的效率稍弱于紫外光, 但是二者差距不大. 由于紫外光长时间照射会引起组织灼伤甚至诱发突变, 因此, 考虑采用可见光作为激发光源.

以上实验结果表明, 外加磁场可使光激发纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 杀伤HepG2细胞的效率提高, 因而预期若将这种具有良好磁响应能力的纳米粒子用于肿瘤的靶向治疗, 可使其在外磁场的引导下到达靶组织, 从而减小对正常细胞的损伤, 增强对癌细胞的杀伤效应.

4 结 论

采用三种低温溶胶-凝胶法制备了具有不同 Fe_3O_4 掺杂量的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物, 通过XRD、TEM、FTIR光谱、UV-Vis光谱、FS光谱及VSM分析等对其进行了多方面表征, 结果显示方法三制备的掺杂量为5%的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物具备核-壳结构, 在混悬液中的平均粒径约为50 nm, 分散性较好, 具有较强的光催化活性和良好的磁响应性, 同时将纳米 TiO_2 的光响应范围拓宽至444 nm. 其在外磁场作用下对肝癌HepG2细胞的紫外光和可见光催化杀伤效应均强于纳米 TiO_2 , 且其杀伤效应在0—1.0 T范围内随着外磁场强度的增大而增强. 可见光激发纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 杀伤HepG2细胞的效率稍弱于紫外光, 但二者差距较小, 因此考虑采用可见光作为激发光源, 进行磁靶向纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 复合物抗肿瘤效应的进一步研究.

References

- (1) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1. doi: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
- (2) Dodd, N. J. F.; Jha, A. N. *Mutation Res.* **2009**, *660*, 79. doi: 10.1016/j.mrfmmm.2008.10.007
- (3) Wang, J.; Guo, Y. W.; Liu, B.; Jin, X. D.; Liu, L. J.; Xu, R.; Kong, Y. M.; Wang, B. X. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 1028. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.12.006
- (4) Huang, N. P.; Xu, M. H.; Yuan, C. W.; Yu, R. R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *108*, 229. doi: 10.1016/S1010-6030(97)00093-2
- (5) Zhang, A. P.; Sun, Y. P. *World J. Gastroenterol.* **2004**, *10*, 3191.
- (6) Zhu, R. R.; Wang, S. L.; Chao, J.; Shi, D. L.; Zhang, R.; Sun, X. Y.; Yao, S. D. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 691. doi: 10.1016/j.msec.2008.12.023
- (7) Lagopati, N.; Kitsiou, P. V.; Kontos, A. I.; Venieratos, P.; Kotsopoulou, E.; Kontos, A. G.; Dionysiou, D. D.; Pispas, S.; Tsilibary, E. C.; Falaras, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, *214*, 215. doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.06.031
- (8) Sun, Y.; Xu, J.; Cai, W. B.; Jiang, Z. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1359. [孙 毅, 许 娟, 蔡文斌, 江志裕. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1359.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080806
- (9) Janczyk, A.; Glubisz, A. W.; Urbanska, K.; Kisch, H.; Stochel, G.; Macyk, W. *Free Radical Biol. Med.* **2008**, *44*, 1120. doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2007.12.019
- (10) Liu, L.; Miao, P.; Xu, Y. Y.; Tian, Z. P.; Zou, Z. G.; Li, G. X. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **2010**, *98*, 207. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2010.01.005
- (11) Alexiou, C.; Arnold, W.; Klein, R. J.; Parak, F. G.; Hulin, P.; Bergemann, C.; Erhardt, W.; Wagenpfeil, S.; Lübbe, A. S. *Cancer Res.* **2000**, *60*, 6641.
- (12) Zhang, Y.; Kohler, N.; Zhang, M. *Biomaterials* **2002**, *23*, 1553. doi: 10.1016/S0142-9612(01)00267-8
- (13) Lübbe, A. S.; Alexiou, C.; Bergemann, C. *J. Surg. Res.* **2001**, *95*, 200. doi: 10.1006/jsre.2000.6030
- (14) Alexiou, C.; Schmid, R. J.; Jurgons, R.; Kremer, M.; Wanner, G.; Bergemann, C.; Huenges, E.; Nawroth, T.; Arnold, W.; Parak, F. G. *Eur. Biophys. J.* **2006**, *35*, 446. doi: 10.1007/s00249-006-0042-1
- (15) Alvarez, P. M.; Jaramillo, J.; Lopez-Pinero, F.; Plucinski, P. K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, *100*, 338. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.010
- (16) Chen, W. J.; Tsai, P. J.; Chen, Y. C. *Small* **2008**, *4*, 485. doi: 10.1002/smll.200701164
- (17) He, Q. H.; Zhang, Z. X.; Xiong, J. W.; Xiong, Y. Y.; Xiao, H. *Opt. Mater.* **2008**, *31*, 380. doi: 10.1016/j.optmat.2008.05.011
- (18) Shrestha, N. K.; Macak, M. J.; Felix, S. S.; Hahn, R.; Mierke, C. T.; Fabry, B.; Schmuki, P. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1. doi: 10.1002/ange.200790254
- (19) Jolivet, J. P.; Chanéac, C.; Tronc, E. *Chem. Commun.* **2004**, 477.
- (20) Bickley, R. I.; González, C. T.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D.; Williams, J. M. *Mater. Chem. Phys.* **1997**, *51*, 47. doi: 10.1016/S0254-0584(97)80265-9
- (21) Ao, Y. H.; Xu, J. J.; Fu, D. G.; Shen, X. W.; Yuan, C. W. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *61*, 436. doi: 10.1016/j.seppur.2007.12.007
- (22) Li, X. Y.; Wang, J. Y.; Wang, X. Y.; Su, D.; Han, X. J.; Du, Y. C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, *31*, 662. [李秀莹, 王靖宇, 王晓

- 宇, 苏丹, 韩喜江, 杜耘辰. 高等学校化学学报, **2010**, *31*, 662.]
- (23) Khanna, P. K.; Singh, N.; Charan, S. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4725.
- (24) Hu, M. L.; Bai, C. G.; Xu, S. M.; Xu, G.; Liang, D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 2287. [扈玫瑰, 白晨光, 徐盛明, 徐刚, 梁栋. 物理化学学报, **2008**, *24*, 2287.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20081223
- (25) Chen, Q. C.; Deng, H. Y.; Ma, Y. M. *Journal of China Surfactant Detergent & Cosmetics* **2002**, *32*, 35. [陈庆春, 邓慧宇, 马燕明. 日用化学工业, **2002**, *32*, 35.]
- (26) Coronado, J. M.; Maira, A. J.; Conesa, J. C.; Conesa, J. C.; Yeung, K. L.; Augugliaro, V.; Soria, J. *Langmuir* **2001**, *17*, 5368. doi: 10.1021/la010153f
- (27) Li, M. L.; Xu, M. X.; Pang, X. M.; Fang, H. B. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2006**, *34*, 1147. [李明利, 徐明霞, 庞学满, 方海波. 硅酸盐学报, **2006**, *34*, 1147.]
- (28) Li, H. P.; Wang, M. D.; Zou, G. R. *J. Mol. Catal.* **2008**, *22*, 555. [李和平, 王庙东, 邹贵荣. 分子催化, **2008**, *22*, 555.]
- (29) Townley, H. E.; Rapa, E.; Wakefield, G.; Dobson, P. J. *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.* **2011**, *8*, 526.

神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司研发中心 诚邀有识之士加盟

神华宁夏煤业集团有限责任公司是2006年1月,自治区党委政府与神华集团合资合作成立,注册资本100.3亿元,其中神华集团51%,自治区政府49%。神华宁煤集团公司现有二级生产经营单位46个,其中生产矿井14对,在建矿井6对,洗煤厂3个,运销、物资、煤化工、能源工程、建井、安装、信息技术、物业服务等单位23个,员工5.4万人。集团公司经营范围涉及煤炭开采洗选、煤化工、煤炭深加工及综合利用、铁路、发电、房地产、机械制造与维修等,主营业务为煤炭开采洗选和煤化工。宁夏将宁东能源化工基地确定为自治区“一号工程”,神华宁煤集团煤化工基地是宁东能源化工基地的重要组成部分,承担着国家亿吨级煤炭基地和世界级现代煤化工基地建设重任。

煤炭化学工业分公司是神华宁煤集团按照专业化管理思路,对煤化工板块进行深度整合,并于2008年10月15日成立的,主要对神宁煤化工项目前期准备、生产经营、项目建设、安全生产、产品销售及物资采购实行统一管理。宁东是国家批准规划建设的13个亿吨级大型煤炭基地、并列为国家规划建设的6个大型煤电基地和7个煤化工基地、以及国家第二批循环经济示范园区,基地位于银川市东南约43公里,在银青高速公路东侧,占地面积25平方公里,拥有丰富的水、电、煤炭、土地等资源优势,项目集群多为国家能源发展战略和产业政策鼓励类项目,涵盖了当今世界上最为先进的煤化工技术,具有强劲的发展势头,预计完成总投资2600亿元,得到了社会各界的关注和支持,吸引了国内外知名企业的参与和合作。

基地2004年开工建设,目前建成25万吨/年煤基甲醇、21万吨/年二甲醚、60万吨/年煤基甲醇、50万吨/年煤基烯烃、6万吨/年聚甲醛等项目及配煤中心一期、污水处理总厂等配套公用工程;计划陆续开工建设50万吨/年甲醇制烯烃、煤炭间接液化一期、二期、40亿m³/年煤制天然气、200万吨/年煤基烯烃二期等项目;建成后,将成为世界级的煤化工基地。

研发中心是神宁集团煤化工分公司下属单位,也是煤化工公司技术创新体系的重要组成部分,是开展煤化工行业应用基础研究、聚集和培养优秀科技人才、开展科技交流的重要部门,是发展共性关键技术、增强技术辐射能力、推动产学研相结合的重要平台。其主要任务是:开展行业前沿技术研究、共性关键技术研究,促进基础研究成果的转化和科研成果的产业化,以及国际、国家或行业技术标准的研究制定等工作。

研发中心于2008年10月成立,下设四个部门,即综合办公室、研发一部、研发二部、研发三部。现有员工60人,其中博士2人,硕士35人、本科20人,专家3人。

研发中心成立以来为切实的解决宁东能源煤化工基地的产业化长效稳定发展,提高企业的效益和竞争优势,促进科研成果有效地转化为生产力,推动公司科研进步、技术创新和产业升级,保证公司科研工作的顺利开展和科研经费的有效使用,提升科研人员素质,增强企业科技创新能力而积极开展工作。现承担国家级课题三项、国际合作项目一项、自治区重大专项课题三项,集团自立课题七项,与中科院北京化学研究所合作成立了合成树脂联合实验室,积极开展博士后工作站建站工作,有效地推动了公司“产销研”平台建设。研发中心作为集团公司煤化工领域研发工作的主力军,诚邀有科研经验,从事煤气化、催化转化工程及聚合物研究开发的有识之士加盟,共同为国家煤化工产业的发展作贡献。

联系人: 吴楠

联系电话: 0951-6975539

邮箱地址: wu.nan@sngcc.com