

# Synthesis and Application of Magnetic Resonance Imaging of $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ Nanoparticle

Yue Yang<sup>1</sup>, Caizhang Ou<sup>3</sup>, Tianlong Liu<sup>2\*</sup>, Changhui Fu<sup>2</sup>, Longfei Tan<sup>2</sup>, Zili Wang<sup>1</sup>, Xianwei Meng<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Animal Science and Technology, Southwest University, Chongqing

<sup>2</sup>Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>3</sup>College of Chemistry & Environment Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu Sichuan

Email: \*liutianlong@cau.edu.cn, \*mengxw@mail.ipc.ac.cn

Received: Jun. 18<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jul. 10<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 13<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Small  $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS) nanocrystals were synthesized via a facile solvothermal method in large quantity. The morphology, size, structure and composition of the as-synthesized CCTS were characterized by XRD, TEM, and UV-Visible absorption spectra. The results showed that the products were nanocrystals with average particle size of 13.2 nm, uniform size and good dispersibility. T1weighted MR images of CCTS solutions were acquired on a 3.0-T clinical MR scanner, revealing the obvious concentration-dependent brightening effect. Importantly, the r1 value increased dramatically from the initial value to  $7.64 \text{ mM}^{-1}\text{S}^{-1}$ . Remarkable brightening effect in the tumor of injected mice was observed. These results demonstrate that the CCTS nanocrystals could be the promising MRI theranostic nano-agents and have a great application prospect.

## Keywords

$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ , Nanocrystals, Magnetic Resonance Imaging

# 铜钴锡硫纳米晶的制备及核磁共振成像应用

阳月<sup>1</sup>, 欧才彰<sup>3</sup>, 刘天龙<sup>2\*</sup>, 付长慧<sup>2</sup>, 谭龙飞<sup>2</sup>, 王自力<sup>1</sup>, 孟宪伟<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>西南大学动物科技学院, 重庆

<sup>2</sup>中国科学院理化技术研究所, 北京

\*通讯作者。

<sup>3</sup>西南民族大学化学与环境保护工程学院, 四川 成都  
Email: \*liutianlong@cau.edu.cn, \*mengxw@mail.ipc.ac.cn

收稿日期: 2017年6月18日; 录用日期: 2017年7月10日; 发布日期: 2017年7月13日

## 摘要

采用溶剂热法制备了小尺寸铜钴锡硫(CCTS)纳米晶, 通过X射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见光吸收光谱(UV-Vis)等多种手段对CCTS的尺寸、形貌, 结构和组成进行表征。结果表明, 产物为尺寸均一、分散性良好的纳米晶, 平均粒径为13.2 nm。利用临床用3.0T核磁共振成像仪表征CCTS的T1成像效果, 发现不同浓度CCTS溶液在MRI成像时具有显著的增强效果, 重要的是其 $r_1$ 值为 $7.64 \text{ mM}^{-1}\text{S}^{-1}$ , 而且荷瘤小鼠尾静脉注射时可以显著增强肿瘤的成像效果。CCTS纳米晶具有优越的核磁共振成像增强作用, 在MRI成像应用领域具有广阔的前景。

## 关键词

铜钴锡硫, 纳米晶, 核磁共振成像

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来, 因为四元纳米晶材料在光催化、太阳能电池和生物应用等领域表现出巨大的应用前景[1], 四元纳米晶材料的制备和理化性质引起人们的普遍关注, 如铜锌锡硫(CZTS)、铜铁锡硫(CFTS)和铜钴锡硫(CCTS)等纳米晶成为该领域的研究热点[2], 其中, CZTS、CFTS 等材料在光催化领域的研究已经展现出巨大的应用潜力[3], 但关于四元纳米晶在生物方面的应用却鲜有报道。目前, 多种四元纳米晶制备方法已被报道, 主要包括液相法[4]、水热法[5]、喷雾热解法[6]、溶液凝胶法[7]等等。在本研究中, 我们采用简单的溶剂热法一步合成出 CCTS 纳米晶, 并研究了 CCTS 纳米晶在体内外对核磁共振成像的增强作用。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂与仪器

实验试剂: 醋酸铜(天津市化学试剂厂)、氯化钴(西陇化工股份有限公司)、四氯化锡(西陇化工股份有限公司)、硫化钠(西陇化工股份有限公司)、乙二醇(北京化工厂)、无水乙醇(北京化工厂)等试剂均为分析纯。

仪器: 透射电子显微镜(TEM) (日本电子株式会社, JEM-2100F), X 射线衍射仪(XRD) (Burker, D8 focus), 紫外可见分光光度计(Uv-vis) (JASCO, V-570)。

### 2.2. CCTS 纳米晶的制备

采用溶剂热法制备 CCTS 纳米颗粒, 具体步骤如下: 将醋酸铜(0.4991 g)、氯化钴(0.3569 g)、四氯化锡(0.4383 g)和乙二醇(70 mL)加入三口瓶中, 超声搅拌混匀, 得到前驱体溶液; 将硫化钠(1.2009 g)溶于无水甲醇(10 mL)备用。三口瓶通过磁力搅拌加热至  $185^\circ\text{C}$ , 将硫化钠的甲醇溶液迅速注入前驱体溶液中, 保温 2 h。反应结束后, 自然冷却至室温, 产物用无水乙醇离心洗涤若干次, 烘干备用。

### 2.3. CCTS 纳米晶的表征

通过 TEM 对产物的形貌及尺寸进行表征；利用 XRD 测试产物的物质晶相组成；通过 Uv-vis 对产物的吸光性能进行表征。

### 2.4. 体内外核磁共振成像增强结果

利用临床用 3T 核磁共振扫描仪(Philips)进行 CCTS 水溶液体外核磁共振成像增强实验。CCTS 按浓度 3, 1.5, 0.75, 0.375 和 0.1875 mM 倍比稀释, 置入 1.5 ml 离心管内进行扫描成像。对于体内成像效果判定, 选用小鼠肝癌(H22)荷瘤小鼠, 经尾静脉注射, 注射用 CCTS 为生理盐水溶液, 浓度为 4 mg/ml, 注射量为 0.2 mL/只, 6 小时后进行核磁共振扫描。

## 3. 结果与讨论

对所制备的 CCTS 样品分别进行 XRD、TEM、Uv-vis 等表征, 以确定样品的纯度、尺寸、形貌、吸光性能等。

### 3.1. XRD 分析

对制备样品进行 XRD 表征, 用于分析其成分、内部原子或者分子的结构、形态等。衍射线的位置及峰强反应了晶体结构的特征, 从而作为分辨材料物相的重要依据。图 1 中为样品的 XRD 图, 分析可知, 所制备的 CCTS 纳米晶有较宽的半峰宽, 同时出现三个明显的衍射峰, 表明其结晶性良好; 主峰分别出现在  $2\theta = 28.53^\circ$ ,  $47.33^\circ$ ,  $56.17^\circ$ , 与之对应的面分别为(112), (220), (312), 图中未出现其他三元硫化物或氧化物的杂峰, 表明所制备样品由纯相 CCTS 组成。

### 3.2. Uv-vis 分析

通过紫外 - 可见吸收光谱, 可分析所制备 CCTS 纳米颗粒的光吸收性能。图 2 为样品吸收光谱图, 分析可知样品在可见光区域有较强的吸收。

### 3.3. TEM 分析

CCTS 纳米结构的形貌及尺寸是通过 TEM 分析来确定。图 3 为 CCTS 样品的 TEM 表征图, 可以看

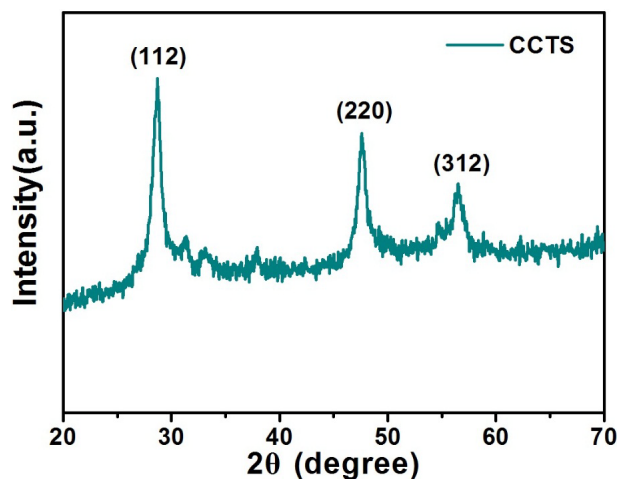


Figure 1. XRD pattern of as-prepared CCTS

图 1. CCTS 纳米颗粒 XRD 表征图

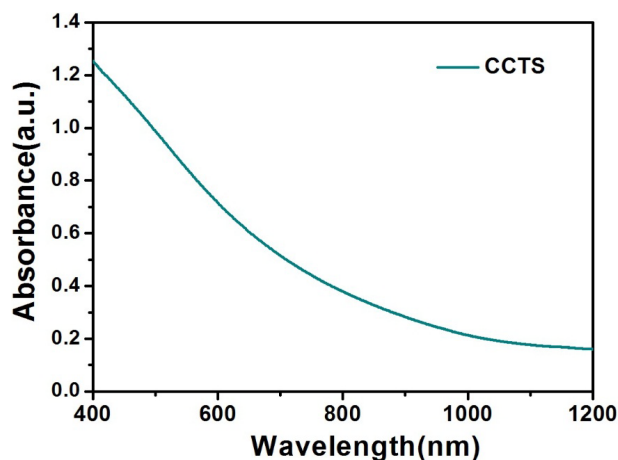


Figure 2. UV-vis absorption spectra of CCTS nanoparticles  
图 2. CCTS 纳米颗粒紫外 - 可见吸收光谱图

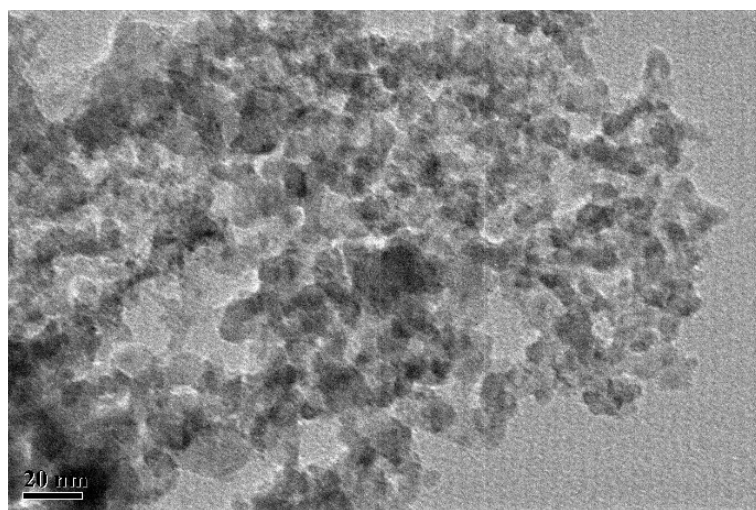


Figure 3. TEM image of as-synthesized CCTS nanocrystals  
图 3. CCTS 纳米晶 TEM 表征图

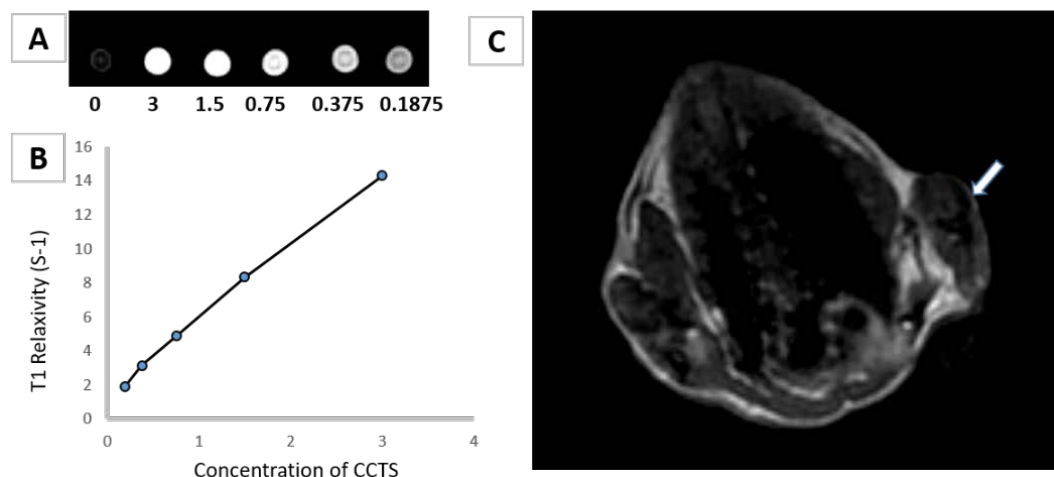
出 CCTS 纳米结构大小均匀，分散性良好，呈较为规则的颗粒状结构，经统计分析，颗粒平均粒径约为 13.2 nm。

### 3.4. 体内外 MRI 成像

为了评价 CCTS 的核磁共振成像增强功能，我们考察了 CCTS 溶液核磁共振的 T1 成像增强效果，结果如图 4A 所示，CCTS 水溶液在 3T 核磁共振扫描下表现出明亮的强信号，且信号强度与浓度正相关，尤其是 r1 值为  $7.64 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$  (图 4B)。这说明 CCTS 具有核磁共振成像增强性能，该结果在活体实验上得到了验证，如图 4C 所示，在尾静脉注射 CCTS 溶液 6 小时后荷瘤小鼠肿瘤处信号明显增强(箭头所示)，这提示 CCTS 可以作为 MRI 增强剂在肿瘤诊断上进行应用。

## 4. 结论

在本文中，我们通过溶剂热法合成出具有均匀晶粒尺寸、分散性良好的 CCTS 纳米晶，方法简单绿色。XRD, TEM 和 UV-Vis 结果表明，所制备样品为单相 CCTS 纳米晶，呈圆球状颗粒且平均粒径仅为



**Figure 4.** TEM image of as-synthesized CCTS nanocrystals

**图 4.** CCTS 纳米晶 TEM 表征图

13.2 nm。体内外 MRI 成像结果表明, CCTS 可以增强核磁共振 T1 成像信号强度, 在 MRI 成像增强应用领域具有极大的应用前景, 但开辟 CCTS 的生物应用领域仍需要进行系列的深入研究, 例如其生物安全性评价工作仍不足, 其核磁共振成像增强的机理仍不清楚, 但我们相信随着研究的深入, CCTS 在生物成像等应用领域的潜力可以得到更好的挖掘。

## 基金项目

本研究获得国家自然科学基金资助(No. 61571426, 31400854)。

## 参考文献 (References)

- [1] Zhang, X.Y., Bao, N.Z., Ramasamy, K., Wang, Y.H.A., Wang, Y.F., Lin, B.P. and Gupta, A. (2012) Crystal Phase-Controlled Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Nanocrystals with a Band Gap of around 1.5 eV. *Chemical communications*, **48**, 4956-4958. <https://doi.org/10.1039/c2cc31648j>
- [2] Ha, E., Lee, L.Y.S., Man, H.W., Tsang, S.C.E. and Wong, K.Y. (2015) Morphology-Controlled Synthesis of Au/ $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Core-Shell Nanostructures for Plasmon-Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 9072-9077. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00715>
- [3] Prabhakar, R.R., Loc, N.H., Kumar, M.H., Boix, P.P., Juan, S., John, R.A., Batabyal, S.K., Wong, L.H. (2014) Facile Water-Based Spray Pyrolysis of Earth-Abundant  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Thin Films as an Efficient Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 17661-17667. <https://doi.org/10.1021/am503888v>
- [4] Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y. and Mitzi, D.B. (2014) Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, **4**, 403-410. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
- [5] Wei, K. and Nolas, G.S. (2015) Synthesis and Characterization of Nanostructured Stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  for Thermoelectric Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 9752-9757. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01617>
- [6] Munn, C., Haran, S. and Seok, I. (2013) Fabrication of CZTS Based Thin Film Solar Cells Using an All-Solution Process and Pulsed Light Crystallization. *Proceedings of SPIE*, **4**, Article ID: 8691A.
- [7] Tanaka, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Gu, Q.X. and Ogawal, H. (2006) Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films by Co-Evaporation. *Physica Status Solidi C*, **3**, 2844.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)