

不同粒径超顺磁性氧化铁纳米粒子的合成及其在交变磁场中的磁热效应

Synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with different particle sizes and its magneto-calorific effects under alternating current magnetic field

韩 栋^{1,2}, 张宝林^{1,2}, 苏礼超^{1,2}, 韩贵华^{1,2}, 汪 晟^{1,2}

(1 桂林理工大学 广西有色金属及特色材料加工省部共建国家重点实验室培育基地, 广西 桂林 541004; 2 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

HAN Dong^{1,2}, ZHANG Bao-lin^{1,2}, SU Li-chao^{1,2},
HAN Gui-hua^{1,2}, WANG Sheng^{1,2}

(1 State Key Laboratory Breeding Base of Nonferrous Metals and Specific Materials Processing, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2 College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

摘要: 采用多醇热解法制备 3 种不同粒径的超顺磁性氧化铁纳米粒子(SPIONs), 合成的 SPIONs 含 Fe_3O_4 晶相, 分散性好, 平均粒径分别为 8.7, 12.6 nm 和 15.3 nm, 且在 300 K 下, 3 种 SPIONs 均呈超顺磁性。将不同粒径、不同浓度的 SPIONs 水分散液置于频率为 425 kHz、磁场强度为 $5.3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的交变磁场(ACMF)中进行升温实验。探讨比能量吸收率值与 SPIONs 粒径之间的关系, 计算布朗弛豫时间及尼尔弛豫时间。结果表明: SPIONs 水分散液的升温速率随 SPIONs 的粒径增大而增大, 初始温度为 20°C 时, 粒径为 8.7, 12.6 nm 和 15.3 nm 的 SPIONs 水分散液 ($2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 在 480 s 内温度分别升高了 25, 27, 35°C 。尼尔弛豫时间比布朗弛豫时间小, 说明磁热效应主要来自于尼尔弛豫损耗。SPIONs 粒径越大, 比能量吸收率 SAR 值越高, 最高可达 $810 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$, 且 SAR 值与 SPIONs 水分散液的浓度呈负相关关系。

关键词: 超顺磁性氧化铁纳米粒子; 粒径; 交变磁场; 比能量吸收率; 磁热效应

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000470

中图分类号: O614.81⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)04-0084-07

Abstract: Three kinds of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) with different particle sizes prepared by polyol pyrolysis, and the SPIONs contained Fe_3O_4 crystal phase with average particle sizes of 8.73, 12.57 nm and 15.25 nm. The nanoparticles have relatively uniform size distribution and good dispersion property and samples were all superparamagnetic at 300 K. The aqueous dispersion of SPIONs with different particle sizes and concentrations were treated in alternating current magnetic field(ACMF) with a frequency of 425 kHz and a magnetic field amplitude of $5.3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ to conduct heating experiments. The relationship between the specific absorption rate (SAR) and the particle sizes of the samples were discussed. The Brownian relaxation time and Neel relaxation time were calculated. The results show that the heating rate of the aqueous samples increases with the increase of the particle sizes. When the initial temperature is 20°C , the increments of the temperature of 25, 27°C and 35°C in 480 seconds are measured for the three nanoparticle solutions ($2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) with nanoparticle sizes of 8.7, 12.6 nm and 15.3 nm, respectively. The Neel relaxation time is shorter than the Brownian relaxation time, indicating that Neel relaxation dominates heating in this system. The larger the particle size is, the higher the SAR value will be, and the highest SAR value is $810 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$. The SAR value is negatively correlated with the concentration of the aqueous dispersion.

Key words: SPIONs; particle size; alternating current magnetic field (ACMF); specific absorption rate; magneto-calorific effect

超顺磁性氧化铁纳米粒子 (SPIONs) 在交变磁场 (ACMF) 的作用下, 因磁热效应而产生热量^[1], 这种生热使 SPIONs 可用于细胞通道激活^[2-4] 以及肿瘤磁热疗的研究。辣椒素受体 TRPV1 阳离子细胞通道可以被热刺激 (43℃)、辣椒素、外力及 pH 值等因素触发^[5]。Chen 等^[6] 通过磁性纳米粒子在 ACMF 中生热而触发 TRPV1, 来引发含 TRPV1 通道的神经元放电, 通过远程控制神经元兴奋而实现深度脑刺激。这种技术可用于神经信号通路研究及神经系统的疾病治疗。磁性纳米粒子在 ACMF 中由磁热效应产生热量的另一个应用是磁热疗, 在 ACMF 的作用下, 将温度升高到 40℃ 以上, 达到破坏肿瘤细胞的目的^[7]。如果将功能分子如叶酸修饰于 SPIONs, 可以将 SPIONs 靶向肿瘤部位^[8], 实现靶向磁热疗。靶向磁热疗具有效率高及副作用小的特点, 因此, 有必要系统地研究合成的 SPIONs 的磁热效应。当 ACMF 的磁场强度和频率之积高于特定值时, 会对健康组织产生有害影响, 在实验过程中必须使磁场强度和频率之积低于生物学安全限 ($5 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[9]。本工作采用 ACMF 的固定频率为 425 kHz, 磁场强度为 $5.3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, 其乘积小于上述生物学安全值。采用改进型的多醇热解法^[10-11], 以聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 为溶剂和反应剂, 聚乙烯亚胺 (polyethylene imine, PEI) 为添加剂, 乙酰丙酮铁为铁源, 制备了 8~16 nm 不同粒径的 PEG 和 PEI 共同修饰的 SPIONs。研究了 ACMF 中 SPIONs 的粒径及浓度对其磁热效应的影响, 计算了比能量吸收率 (SAR) 值, 为进一步触发细胞通道及磁热疗相关的生物医学研究打下了基础。

1 实验

1.1 实验材料

聚乙二醇 (PEG, $M_w = 1000$), 化学纯, 汕头市西陇化工股份有限公司; 聚乙烯亚胺 (PEI, $M_w = 1800$), 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙酰丙酮铁 ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), 98%, 梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司; 甲苯, 分析纯, 汕头市西陇化工股份有限公司; 丙酮, 分析纯, 汕头市西陇化工股份有限公司。

1.2 实验仪器

采用 X'Pert PRO X 射线粉末衍射仪表征 SPIONs 的物相; MPMS XL-7 超导量子干涉仪测定 SPIONs 的磁性; JEM-2100 透射电子显微镜观察样

品的形貌; ZEN3600 纳米粒度 & Zeta 电位分析仪测定样品的水动力学粒径; Optima 7300DV 等离子体原子发射光谱仪测定样品浓度; SPG-10A-II 高频感应加热设备加热 SPIONs 水分散液; UNI-T UT321 型数字测温仪结合 TT-K-30-SLE Omega 热电偶测量 SPIONs 水分散液的温度。

1.3 材料制备

称取 15 g PEG 和 0.3 g PEI 加入 50 mL 三口烧瓶中, 将三口烧瓶置于智能温度控制器上加热, 同时通入氩气。三口烧瓶内反应物升温至 80℃ 时, 将 0.7 g $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 加入三口烧瓶内, 保温 10 min。在三口烧瓶上加上回流管。根据回流温度和时间不同, 设计以下合成方案, 样品 A: 升温至 260℃, 保温 40 min; 样品 B: 升温至 280℃, 保温 60 min; 样品 C: 升温至 280℃, 保温 120 min。保温时间结束后, 自然冷却至 55℃ 取出样品。

将合成的样品倒入空烧杯中, 依次用甲苯及丙酮清洗样品 3 次, 将样品分散于去离子水中, 使用磁珠分选器滤去样品中残余的聚合物^[12], 再加入去离子水并进行超声分散, 置于 4℃ 冷藏柜内保存待用。

1.4 磁热效应的测定

由高频感应加热设备产生的交变电流在图 1 所示的线圈 (线圈由空心铜管制成, 内通冷却水, 线圈外径为 5.7 cm, 内径为 4.3 cm, 圈数为 5 圈) 中产生 ACMF 磁场, 其磁场强度 B_m 为:

$$B_m = \frac{U_{pp}}{\pi^2 \times d^2 \times f \times N} \quad (1)$$

式中: d 为螺线管线圈直径, mm; N 为螺线管线圈匝数; f 为交变频率, kHz; U_{pp} 为磁感应产生的电压的峰-峰值, mV。打开高频感应加热设备, 将连接数字储存示波器 (TBS 1052B) 的螺线管 ($d = 6 \text{ mm}$, $N = 10$) 探头伸入高频感应加热设备所接的线圈中央, 测量得到的 f 为 425 kHz, U_{pp} 为 10 V, 由式 (1) 可知 B_m 为 $5.3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

利用高频感应加热设备对不同粒径和不同浓度的 SPIONs 进行磁热效应测定, 将 A, B, C 3 种不同粒径 SPIONs 样品的去离子水分散液置于外径为 2.5 cm 的玻璃瓶中, 浓度分别为 2.0, 1.0, 0.5, 0.25 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 体积均为 5 mL。将待测样品放置在图 1 所示的线圈中央, 加热高频感应加热设备, 定时暂停高频设备, 将线芯直径为 0.255 mm 的热电偶插入 SPIONs 水分散液中测试其温度。使用数字测温仪即时记录 SPIONs 水分散

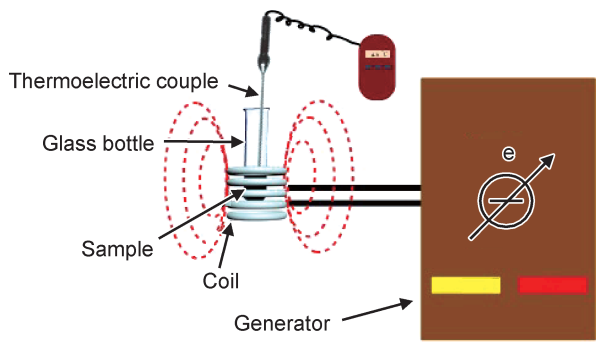


图 1 SPIONs 在交变磁场中的磁热效应实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment setup for magneto-calorific effects of SPIONs under ACMF

液温度。通过绘制的时间-温度曲线,计算 SPIONs 的 SAR,其计算公式如式(2)所示^[2]。

$$SAR = \frac{c_w}{m} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \tag{2}$$

式中: c_w 为 SPIONs 水分散液的比热容,计算为 SPIONs 和水的质量加权平均数,因 SPIONs 的浓度很低,氧化铁质量占比很小,其热容量可以忽略不计^[2], c_w 值取为水的比热容 ($c_w = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); m 为每克 SPIONs 水分散液中铁元素的含量; $\Delta T/\Delta t$ 为时间-温度曲线的初始斜率。

2 结果与分析

2.1 不同粒径 SPIONs 的表征

采用改进的多醇热解法合成了不同粒径的 SPIONs,图 2 分别为样品 A, B, C 的 TEM 图以及粒径柱状分布图。可知,制备的 SPIONs 分散良好,使用

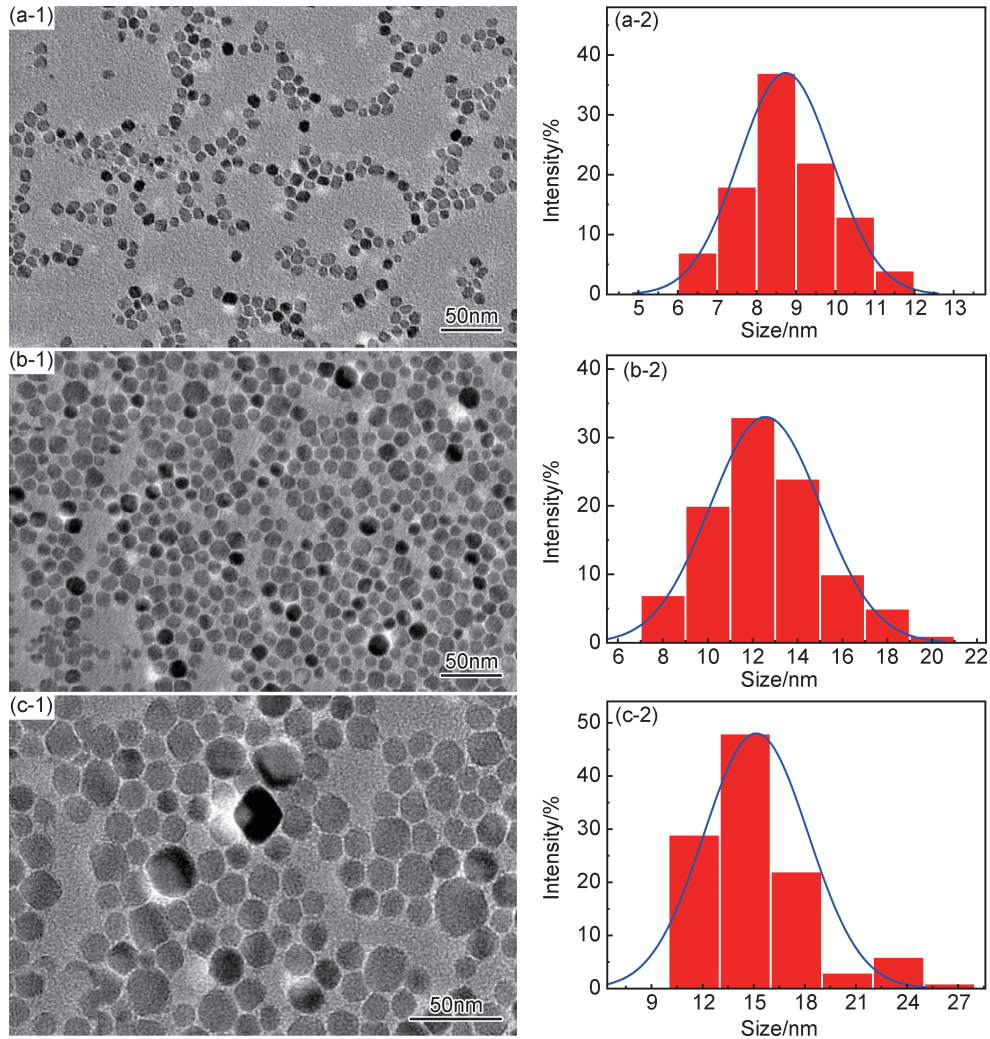


图 2 样品的 TEM 图(1)和粒径分布图(2)
(a)样品 A;(b)样品 B;(c)样品 C

Fig. 2 TEM images(1) and particle size distribution(2) of the samples
(a) sample A; (b) sample B; (c) sample C

Image J 软件测得样品 A,B,C 的粒径大小分别为 (8.7 ± 1.2) , (12.6 ± 2.5) , (15.3 ± 3.3) nm。当回流温度由 260°C 升高到 280°C , SPIONs 的粒径由 8.7nm 增加到 12.6nm; 而当回流温度一定 (280°C) 时, 将回流时间增加 1 倍, SPIONs 的粒径由 12.6nm 增加到 15.3nm。说明在合成 SPIONs 的过程中, 改变回流温度和合成时间可以在一定范围内控制晶粒粒径的大小^[13]。但合成温度在 280°C 以上时 PEG 会发生明显的分解, 进一步延长保温时间 SPIONs 粒径增长缓慢, 而且粒度大小分布很不均匀。不同粒径的 SPIONs 可用于研究在 ACMF 作用下磁热效应的尺度依赖性。不同条件下合成的 SPIONs 的物相组成基本不变, 图 3 为 SPIONs 样品 A,B,C 的 XRD 谱图。该谱图显示, 样品 A,B,C 均在 30.09° , 35.44° , 43.07° , 53.43° , 56.96° , 62.55° 处出现衍射峰, 对应 Fe_3O_4 的 PDF 标准卡片 (JCPDS 01-085-1436) 上 (220), (311), (400), (422), (511), (440) 晶面, 表明样品中含有 Fe_3O_4 晶相。随着回流温度和回流时间的增加, 晶粒增大, 样品 A,B,C 的衍射峰增高, 半峰宽减小。

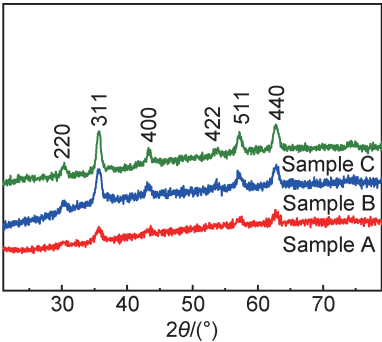


图 3 SPIONs 样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of the SPIONs samples

表 1 为样品 A,B,C 合成时的设置参数, 粒径和 Zeta 电位测试结果。SPIONs 在去离子水中的胶体稳定性是由吸引力和排斥力之间的平衡引起的, 本课题组之前的分析结果表明^[14], PEG 和 PEI 在 SPIONs 表

面的结合方式如图 4 所示。PEG 通过 COO^- 直接连接在 SPIONs 上; PEI 依靠 $-\text{NH}_2$ 结合在 SPIONs 表面; 连接在氧化铁表面的 PEG 或 PEI 通过氢键彼此结合。从理论上讲, 吸引力来自于范德华力、偶极和磁偶极力, 而斥力主要来自于静电斥力 (表 1 所示 SPIONs 均呈正的表面电性) 和聚合物形成的空间位阻效应, 这些排斥力使得胶体保持稳定分散^[11]。样品的水动力学粒径在 3 个月后并未有很大变化, 说明合成 SPIONs 之后, 其表面修饰层之间的空间位阻效应和静电斥力阻止了 SPIONs 之间的团聚, 使合成的 SPIONs 在水分散液中表现出稳定分散的特点。

表 1 SPIONs 的合成参数、粒径及 Zeta 电位
Table 1 Synthesis parameters, particle size and Zeta potential of SPIONs

Reflux temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Reflux time/ min	Size/ nm	Hydrodynamic particle size/ nm	Zeta potential/ mV
260	40	8.7 ± 1.2	22.1	28.2
280	60	12.6 ± 2.6	22.5	34.2
280	120	15.3 ± 3.3	25.8	31.2

一般情况下, 大粒径的氧化铁纳米粒子有较强的饱和磁化强度^[15], 图 5 为 3 种样品在 300K 下的磁滞回线。样品 A,B,C 的饱和磁化强度依次为 31.4 , 50.3 , $60.6 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明饱和磁化强度随粒径减小而降低。纳米粒子表面有结晶性差甚至非晶的表层结构, 造成表面电子自旋倾斜而降低了饱和磁化强度^[16-18]。纳米粒子粒径越小, 表面层占比越大, 使得磁性纳米材料的饱和磁化强度越小。图 5 中的磁滞回线放大图表明, SPIONs 在 300K 均表现出较小的矫顽力 ($<2.39 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$), 非零的矫顽力很可能是 SPIONs 在冷冻干燥中制成粉末样品时团聚导致的, 但只要矫顽力小于 $2.39 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 一般就认为样品是属于超顺磁性的^[19]。同时, 由电泳粒度结果 (表 1) 可以看出, SPIONs 在水分散液中分散性很好, 即实际的 SPIONs 的剩磁应该更小, 属于超顺磁性纳米粒子。

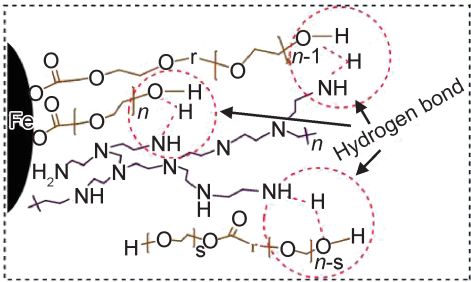
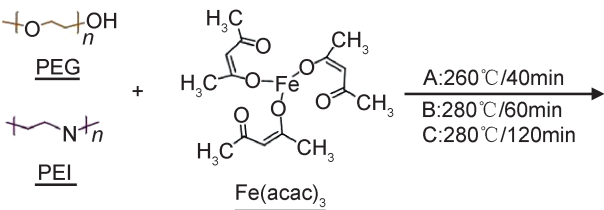


图 4 SPIONs 的合成及表面修饰示意图
Fig. 4 Schematic diagrams of SPIONs synthesis and surface modification

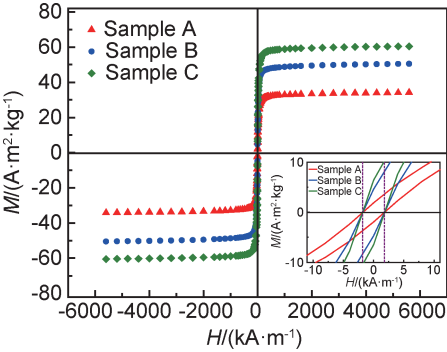


图 5 样品 A,B,C 在 300K 下的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of sample A, B and C at 300K

2.2 不同粒径 SPIONs 在交变磁场中的升温效果

图 6 是不同浓度的样品 A,B,C 的水分散液及纯去离子水在频率 425kHz 及磁场强度为 $5.3\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的 ACMF 作用下的升温曲线。实验中采用细而灵敏

度高的热电偶对 SPIONs 水分散液进行温度检测。结果表明,在初始温度为 20°C 时,去离子水温度没有明显变化,说明磁场作用对去离子水未产生影响(较小的温升应是线圈发热后热传导所致)。粒径为 8.7, 12.6,15.3nm 的 3 种 SPIONs 的水分散液在 480s 内温度分别升高了 25,27,35 $^\circ\text{C}$,样品的浓度越高,温度升高得越快,这些 SPIONs 均具有用于肿瘤磁热疗和打开膜通道的潜力^[20]。2.0mg $\cdot\text{mL}^{-1}$ 溶液的每克样品含铁量为 $1.45 \times 10^{-3}\text{ g}$,利用式(2)计算可得样品 A,B,C 在 ACMF 作用下的 SAR 值(表 2)。在相同浓度时,SPIONs 的粒径越大,其升温效率越高^[21],表明样品的磁热效应具有纳米粒子粒径依赖性。当浓度为 0.25mg $\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,样品 C 的 SAR 值达到最高,为 810W $\cdot\text{g}^{-1}$,但同一粒径的样品由低浓度到高浓度时,SAR 值逐渐减小。

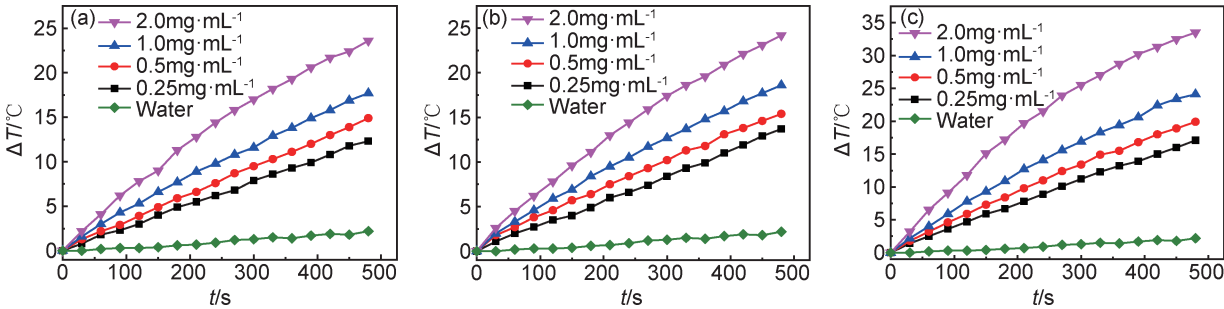


图 6 样品的水分散液在交变磁场作用下温度随时间变化的曲线

(a)样品 A;(b)样品 B;(c)样品 C

Fig. 6 Time dependent temperature curves of the samples in aqueous dispersion under ACMF

(a)sample A;(b)sample B;(c)sample C

表 2 样品 A,B,C 的水分散液在交变磁场下的 SAR 值

Table 2 SAR value of sample A, B, C in aqueous dispersion under ACMF			
Concentration/ (mg $\cdot\text{mL}^{-1}$)	SAR value/(W $\cdot\text{g}^{-1}$)		
	Sample A	Sample B	Sample C
2.0	140	143	201
1.0	208	218	289
0.5	346	359	473
0.25	590	646	810

SPIONs 在 ACMF 中的磁热效应来自于粒子的弛豫损耗(布朗弛豫损耗和尼尔弛豫损耗)^[22],其中布朗弛豫损耗来源于 ACMF 的作用下,粒子的转动滞后于 ACMF 的变化,磁性纳米粒子在液体中转动与液体产生的摩擦;尼尔弛豫损耗来源于磁性粒子内的磁矩方向随外磁场方向变化所产生的损耗。弛豫损耗是 SPIONs 在外磁场中产热的原因,尼尔弛豫和布朗弛豫中弛豫时间越小,对弛豫损耗贡献越大。布朗弛豫

时间 τ_B 和尼尔弛豫时间 τ_N 为:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}$$
 (3)

$$\tau_N = \tau_0 \exp \frac{KV}{kT}$$
 (4)

式中: η 是载液的黏度, $T=300\text{K}$ 时, $\eta=0.85 \times 10^{-3}\text{ Pa} \cdot \text{s}$; r 是粒子的水动力学半径; k 是玻尔兹曼常数, $k=1.38 \times 10^{-23}\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; τ_0 为时间常数,约为 10^{-9} ; V 是粒子的体积; K 是各向异性常数, $K=1.35 \times 10^4\text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ 。结合 2 种弛豫机制,体系中的有效弛豫时间为:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}$$
 (5)

样品 A,B,C 的弛豫时间计算结果见表 3。表明尼尔弛豫时间小于布朗弛豫时间,说明在本体系中,导致 SPIONs 在 ACMF 下的磁热效应主要来自于尼尔弛豫损耗,而布朗弛豫的贡献相对较小。这与 Deatsch 等的结论一致,即粒径小于 15nm 的纳米粒子

的产热机制是由尼尔弛豫主导的,随着粒径的增大,布朗弛豫对产热的贡献愈加明显。

表 3 样品 A,B,C 的弛豫时间

Table 3 Relaxation time of sample A, B and C			
Sample	τ_B/s	τ_N/s	τ_{eff}/s
A	3.45×10^{-6}	3.13×10^{-9}	3.13×10^{-9}
B	3.65×10^{-6}	2.94×10^{-8}	2.92×10^{-8}
C	5.53×10^{-6}	4.20×10^{-7}	3.90×10^{-7}

除采用 SAR 值来衡量磁性纳米粒子在 ACMF 中的磁热效应外,也可由损耗功率 P 来表示:

$$P = (mH\omega\tau)^2/[2\pi kT\rho V(1+\omega^2\tau^2)] \tag{6}$$

式中: m 为粒子磁矩; ω 为角频率($\omega=2\pi f$); H 为交变磁场的振幅; ρ 为铁密度。根据式(6),功率损耗 P 取决于粒子的弛豫时间和交变磁场频率,当 $\omega\tau=1$ 时, P 值达到最大。在固定频率为 425kHz 及磁场强度为 $5.3\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的 ACMF 下,样品 A,B,C 的 $\omega\tau$ 经计算分别为 8×10^{-3} , 8×10^{-2} , 1,即样品 C 的 P 值最大,此结果也说明了样品的磁热效应具有纳米粒径大小的依

赖性,与之前分析 SAR 值的测试计算结论一致。

由表 2 显示,随着样品浓度的提高,SAR 值出现相反的变化趋势。通过绘制 SAR 值与样品浓度之间的关系图(图 7),可见样品 A,B,C 的 SAR 值与样品浓度负相关。本结果与文献[23]的结论一致。当尼尔弛豫效应为主时,磁性纳米粒子的 SAR 值随浓度增加而减小。浓度较高的情况下,在交变磁场中,邻近粒子之间的相互作用会形成链状结构,这些链状结构内的磁性纳米粒子之间通过偶极相互作用,而构成比较稳定的磁结构,因此形成较高的有效能垒。从式(4)可见,SPIONs 的有效能垒($E_b=KV$)与尼尔弛豫时间(τ_N)呈指数增加的关系, τ_N 的增大降低了 SPIONs 在 ACMF 下的升温效率,导致 SAR 值减小。

散热性角度分析,随着 SPIONs 浓度降低,粒子间的平均距离增大,SPIONs 粒子的散热更快,散热效率越高,因此测得的 SAR 值就越大。磁性纳米粒子的浓度必须控制在尽可能低的范围内,最大限度地提高纳米粒子在 ACMF 下的散热效率,以便能够测得磁性纳米粒子更本证的 SAR 值。

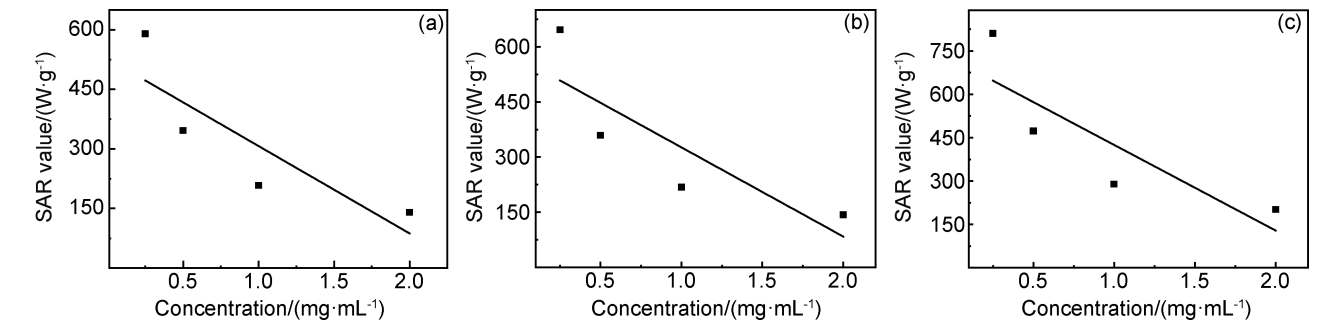


图 7 交变磁场下样品浓度与 SAR 值的线性关系
(a)样品 A;(b)样品 B;(c)样品 C

Fig. 7 Linear relation of the concentration of the samples and SAR value under ACMF
(a)sample A;(b)sample B;(c)sample C

3 结论

(1) 采用多醇热解法制备了粒径分别为 8.7, 12.6, 15.3nm 的 SPIONs,SPIONs 晶相主要为 Fe₃O₄ 相。3 种 SPIONs 样品在去离子水中具有较好的分散性,水动力学粒径分别为 22.1, 22.5, 25.8nm,饱和磁化强度依次为 31.4, 50.3, 60.6A·m²·kg⁻¹。3 种 SPIONs 的矫顽力均小于 2.39kA·m⁻¹,表现出良好的超顺磁性。

(2)不同粒径 SPIONs 的水分散液在固定频率 425kHz、磁场强度为 5.3kA·m⁻¹ 的 ACMF 作用下,随着 SPIONs 粒径的增大和分散液浓度的增高,升温

速率均增高,粒径为 8.7,12.6,15.3nm 的 SPIONs 在 480s 内的温升最大值分别为 25,27,35℃。

(3) 尼尔弛豫时间比布朗弛豫时间小,说明 SPIONs 在 ACMF 下的磁热效应主要来自于尼尔弛豫损耗。随着 SPIONs 粒径的增大,SPIONs 的 SAR 值增大,说明 SPIONs 在 ACMF 作用下的磁热效应具有纳米粒径依赖性。当 SPIONs 的粒径为 15.3nm、浓度为 0.25mg·mL⁻¹时,SAR 值最高可达 810W·g⁻¹, SAR 值与 SPIONs 的水分散液浓度呈负线性相关。

参考文献

[1] ROSENSWEIG R E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,

- 2002,252(1/3):370-374.
- [2] GUPTA J, PRAKASH A, JAISWAL M K, et al. Superparamagnetic iron oxide-reduced graphene oxide nanohybrid-a vehicle for targeted drug delivery and hyperthermia treatment of cancer[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 448: 332-338.
 - [3] HAYASHI K, NAKAMURA M, SAKAMOTO W, et al. Superparamagnetic nanoparticle clusters for cancer theranostics combining magnetic resonance imaging and hyperthermia treatment[J]. *Theranostics*, 2013, 3(6): 366-376.
 - [4] ZHANG C, JUGOLD M, WOENNE E C, et al. Specific targeting of tumor angiogenesis by RGD-conjugated ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles using a clinical 1.5-T magnetic resonance scanner[J]. *Cancer Research*, 2007, 67(4): 1555-1562.
 - [5] STEENLAND H W, KO S W, WU L J, et al. Hot receptors in the brain[J]. *Molecular Pain*, 2006, 2(1): 34.
 - [6] CHEN R, ROMERO G, CHRISTIANSEN M G, et al. Wireless magnetothermal deep brain stimulation[J]. *Science*, 2015, 347(6229): 1477-1480.
 - [7] XIE J, YAN C, YAN Y, et al. Multi-modal Mn-Zn ferrite nanocrystals for magnetically-induced cancer targeted hyperthermia: a comparison of passive and active targeting effects[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(38): 16902-16915.
 - [8] HUANG Y, MAO K, ZHANG B, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles conjugated with folic acid for dual targets-specific drug delivery and MRI in cancer theranostics[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2017, 70: 763-771.
 - [9] CELIK O, CAN M M, FIRAT T. Size dependent heating ability of CoFe_2O_4 nanoparticles in AC magnetic field for magnetic nanofluid hyperthermia[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(3): 1-7.
 - [10] WANG J, ZHANG B, WANG L, et al. One-pot synthesis of water-soluble superparamagnetic iron oxide nanoparticles and their MRI contrast effects in the mouse brains[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 48: 416-423.
 - [11] ZHANG B, TU Z, ZHAO F, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles prepared by using an improved polyol method[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266(2): 375-379.
 - [12] 王军, 张宝林, 赵方圆, 等. 聚乙二醇/聚乙烯亚胺修饰的超顺磁性氧化铁磁共振造影剂的性能[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(5): 508-514.
 - [13] 赵海涛, 马瑞廷, 刘瑞萍. 热分解法制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒[J]. *材料工程*, 2017, 45(9): 81-85.
 - [14] XIE S, ZHANG B, WANG L, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with different polymers and their MRI contrast effects in the mouse brains[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 326: 32-38.
 - [15] ZHAO Z, ZHOU Z, BAO J, et al. Octapod iron oxide nanoparticles as high-performance T_2 contrast agents for magnetic resonance imaging[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2266.
 - [16] SUN S, ZENG H. Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(1): 273-279.
 - [17] LI Z, CHEN H, BAO H, et al. One-pot reaction to synthesize water-soluble magnetite nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(8): 1391-1393.
 - [18] MORALES M P, VEINTEMILLAS-VERDAGUER S, MONT-ERO M I, et al. Surface and internal spin canting in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(11): 3058-3064.
 - [19] SONG Y, WANG R, RONG R, et al. Synthesis of well-dispersed aqueous-phase magnetite nanoparticles and their metabolism as an MRI contrast agent for the reticuloendothelial system[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(22): 3303-3313.
 - [20] 刘杰, 高福平, 唐劲天. 肿瘤主动靶向磁性纳米粒子研究现状及其在肿瘤热疗中的应用[J]. *科技导报*, 2010, 28(19): 108-112.
 - [21] LIU J, GAO F P, TANG J T. Active targeting magnetic iron oxide nanoparticles: current status and novel applications in tumor hyperthermia[J]. *Science & Technology Review*, 2010, 28(19): 108-112.
 - [22] NEMATI Z, SALILI S M, ALONSO J, et al. Superparamagnetic iron oxide nanodiscs for hyperthermia therapy: does size matter? [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 714: 709-714.
 - [23] COFFEY W T, FANNIN P C. Internal and Brownian mode-coupling effects in the theory of magnetic relaxation and ferromagnetic resonance of ferrofluids[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14: 3677-3692.
 - [24] PINEIRO-REDONDO Y, BANOBRE-LOPEZ M, PARDINAS-BLANCO I, et al. The influence of colloidal parameters on the specific power absorption of PAA-coated magnetite nanoparticles [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 1-7.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51562007)

收稿日期: 2018-04-27; 修订日期: 2018-12-03

通讯作者: 张宝林(1967—), 男, 博士, 教授, 主要从事生物纳米材料方面的研究工作, 联系地址: 广西壮族自治区桂林市七星区建干路12号桂林理工大学材料科学与工程学院(541004), E-mail: baolinzhang@ymail.com; zhangbaolin@glut.edu.cn

(本文责编: 王 晶)