DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.02.010
文献引用：田大明，杨天宇，王浩雄，等．$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒可控合成及磁热性能研究[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（2）：95-102. TIAN D M，YANG T Y，WANG H X，et al. Controllable synthesis and magnetothermal properties of $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ nanoparticles[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（2）：95-102.

$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒可控合成及磁热性能研究*

田大明#，杨天宇#，王浩雄，于　杰，闫海涛，贺淑莉**
（首都师范大学物理系，北京　100048）

摘要：本文采用有机液相高温热分解方法，使用4-联苯羧酸作为表面活性剂，通过改变升温速率制备出了八面体、十四面体和星形3种形貌的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒，实现纳米颗粒形貌生长的可控合成。利用反相微乳液法将纳米颗粒包覆不同壳厚的SiO_2，将其转为水溶性，并研究了$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2复合纳米颗粒在交变磁场下的比损耗功率（SLP）。结果表明：纳米颗粒的产热能力在高磁场强度下随SiO_2壳厚的增加而降低，而在低磁场强度下随SiO_2壳厚的增加而增加；随着SiO_2厚度的增加，磁性纳米颗粒之间的偶极相互作用减弱，由此引起的各向异性随之减小，导致磁性纳米颗粒在高磁场强度与低磁场强度下SLP有不同的变化规律。

关键词：磁性纳米颗粒；高温有机合成；偶极相互作用；磁热性能
中图分类号：O469　　**文献标志码**：A

Controllable synthesis and magnetothermal properties of $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ nanoparticles*

TIAN Daming#，YANG Tianyu#，WANG Haoxiong，YU Jie，YAN Haitao，HE Shuli**
（Department of Physics，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：The octahedral，decahedral and star-like $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ nanoparticles were prepared by changing the heating rate，using 4-biphenyl carboxylic acid as a surfactant in the high temperature organic thermal decomposition synthesis，achieving controllable synthesis of nanoparticles morphology growth. Using the reverse microemulsion method，nanoparticles were coated with SiO_2 of different shell thicknesses，making them water-soluble，and the specific loss power（SLP）of $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2 composite nanoparticles under an alternating magnetic field was studied. The results indicate that the heat generation capacity of the nanoparticles decreases with increasing SiO_2 shell thickness under high magnetic fields，while it increases with increasing SiO_2 shell thickness under low magnetic fields. As the SiO_2 thickness increases，the dipolar interactions between the magnetic nanoparticles are reduced，leading to a decrease in the resulting anisotropy. This causes SLP of the magnetic nanoparticles to exhibit different rules under high and low magnetic fields.

收稿日期：2023-10-13
* 国家自然科学基金项目（52371257，51771124）；北京市自然科学基金项目（Z190011）
# 第一作者
** 通信作者：shulihe@cnu.edu.cn

Keywords: magnetic nanoparticles; high-temperature organic synthesis; dipole interaction; magnetic hyperthermia properties
CLC: O469 **DC**: A

0 引 言

Fe_3O_4纳米颗粒由于其本身具有优良的磁性能[1]、良好的生物相容性[2]和化学稳定性[3],在光热疗、磁热疗[4]、磁性粒子成像[5]、核磁共振成像[6]、生物分子探针和药物靶向传输与释放等领域[7],展现出巨大的应用前景。近年来,随着纳米医学的飞速发展,基于Fe_3O_4纳米颗粒构建的纳米复合结构已成为生物医学领域中集诊断与治疗为一体的综合平台。Guisasola等[8]通过将Fe_3O_4纳米颗粒和抗肿瘤药物嵌入介孔SiO_2中,并在外层使用热敏聚合物进行包裹,在交变磁场下对Fe_3O_4纳米颗粒加热后,实现温敏聚合物层的开关转变,在进行局域肿瘤磁热疗的同时,靶向释放介孔SiO_2内的抗肿瘤药物协同实施化疗,是一种极富前景的肿瘤纳米治疗平台。虽然Fe_3O_4已被美国食品与药品管理局(Food and Drug Administration,FDA)批准可用于临床使用,但目前Fe_3O_4纳米颗粒的磁性能尚不能满足临床磁热疗的要求。通常需要在Fe_3O_4纳米颗粒中掺入Mn、Zn和Co等元素来提高其饱和磁化强度或矫顽力,从而提高其在交变磁场中的产热能力[9-10]。一般而言,单个磁性纳米颗粒的磁性不仅取决于成分还取决于颗粒尺寸和形貌,而Fe_3O_4纳米颗粒的可控合成一直是该领域具有挑战性的难题[11]。Guardia等[12]通过调节前驱物用量及升温速率制备出不同粒径的立方Fe_3O_4纳米颗粒,并在细胞实验中有良好的加热效率,但所制备出的颗粒在较大体积下单分散性表现不好,其原因是随着前驱物用量过大,导致形核过多,从而生长阶段造成颗粒的不均匀生长。Mamiya等[13]制备出3种不同形貌的纳米颗粒(八面体、准球形和立方体),并分析了形貌对于有效各向异性常数的影响,但所制备不同颗粒所用前驱物和方法均有差别,难以保证颗粒的单一可控性。Kampferbeck等[14]通过调节油酸钠与油酸的比例合成13.7~19.2 nm不同大小、分散性良好的立方颗粒。在超顺磁尺寸范围内具有良好的形状和单分散性,但需单独制备和纯化油酸铁,因此合成颗粒的时间成本较高。

本文通过在Fe_3O_4纳米颗粒中掺入少量Zn^{2+}来提高其饱和磁化强度,采用传统液相热分解法,使用相同的表面活性剂,通过只改变升温速率,来合成不同形貌$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒,利用反相微乳液法在$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒表面包覆一层SiO_2,将其转为水溶性,对$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2纳米颗粒在交变磁场的产热行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙酰丙酮铁(99%)、乙酰丙酮锌水合物(99%)购自Alfa Aesar公司;油酸钠(97%)购自TCI公司;98%的正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate,TEOS)、聚氧代乙烯(5)壬基苯基醚,简称CO-520(99%)购自Sigma-Aldrich;油酸(90%)、苄醚(99%)、环己烷(99%)、氨水(25%)、4-联苯羧酸(99%)购自Acros公司;正己烷(97%)、无水乙醇(99.7%)购自通广试剂公司。实验用水为超纯水。

1.2 $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒的制备

乙酰丙酮铁(1.8 mmol)、乙酰丙酮锌水合物(0.2 mmol)、4-联苯羧酸(2.0 mmol)在四颈瓶中混合,随后加入苄醚(10 mL)和油酸(1.5 mL)。在氩气的流动下搅拌15 min至完全混匀,随后将混合物缓慢加热至120 ℃保温30 min,然后以20~32 ℃/min的升温速度将混合物进一步加热至295 ℃并保温30 min。待混合物冷却至室温后,用正己烷和乙醇反复清洗2次,最后将颗粒保存在正己烷中。通过改变溶液在加热过程中的升温速率,制备出不同粒径和形貌的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒。

1.3 $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2复合纳米颗粒的制备

取20 mg $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒溶于20 mL环己烷中,再加入1.15 mL CO-520,超声后放入磁力搅拌台上连续搅拌,滴加0.15 mL氨水和0.1 mL TEOS,连续搅拌12~120 h后用正己烷和乙醇将颗粒反复清洗3遍,最后分散在超纯水中,形成稳定的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2复合纳米颗粒溶液。通过调节TEOS和氨水用量以及反应时间,合成不同SiO_2壳厚的复合纳米颗粒。

1.4 纳米颗粒表征

纳米颗粒的粒径和形貌使用透射电子显微镜

（transmission electron microscope，TEM）进行表征；纳米颗粒的晶体结构和质量通过X射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）、选区电子衍射（selected area electron diffraction，SAED）和高分辨透射电子显微镜（high resolution transmission electron microscopy，HRTEM）进行观测；磁性纳米颗粒在交变磁场中的产热行为利用深圳双屏公司的分体式电磁感应加热设备和Neoptix公司的测温光纤进行表征；纳米颗粒的磁性能用振动样品强磁计（vibrating sample magnetometer，VSM）进行测量。

2　结果与讨论

不同于传统的高温热分解合成方法[15-16]，本文采用的铁氧体纳米颗粒的合成实验中，纳米颗粒的形核和长大过程是同步进行的。因此，实验中有望通过改变溶液在加热过程中的升温速率来调控最终合成的纳米颗粒的尺寸和形貌。溶液的加热速率通过调节加热套的输出功率来控制。图1（a~c）分别是溶液加热速率为20、26和32 ℃/min时合成的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒的TEM图像。由图可知：当升温速率为20 ℃/min时，合成的纳米颗粒形貌为切角的菱形；当升温速率增至26 ℃/min时，纳米颗粒的形貌转变为十四面体；当升温速率为32 ℃/min时，形貌转变为立方体或星形。由纳米颗粒的HR-TEM（图1（d~f））可知，3个升温速率下合成的纳米颗粒均具有良好的结晶度，基本无缺陷，可判断为单晶。SAED进一步表征了纳米立方的晶格结构，如图1（g~i）所示，图谱呈现明亮清晰的圆环，分别对应（220）、（311）、（400）、（422）、（511）、（440）晶面，表明纳米立方颗粒具有典型的立方尖晶石结构。

不同形貌的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$磁性纳米颗粒的XRD测定结果如图2所示，3个样品的衍射峰与标准卡片PDF#86-0510（$Zn_{0.35}Fe_{2.65}O_4$）的衍射峰相吻合，表明合成的纳米颗粒为单一的立方尖晶石相。

用LaMer模型来描述液相热分解法中纳米颗

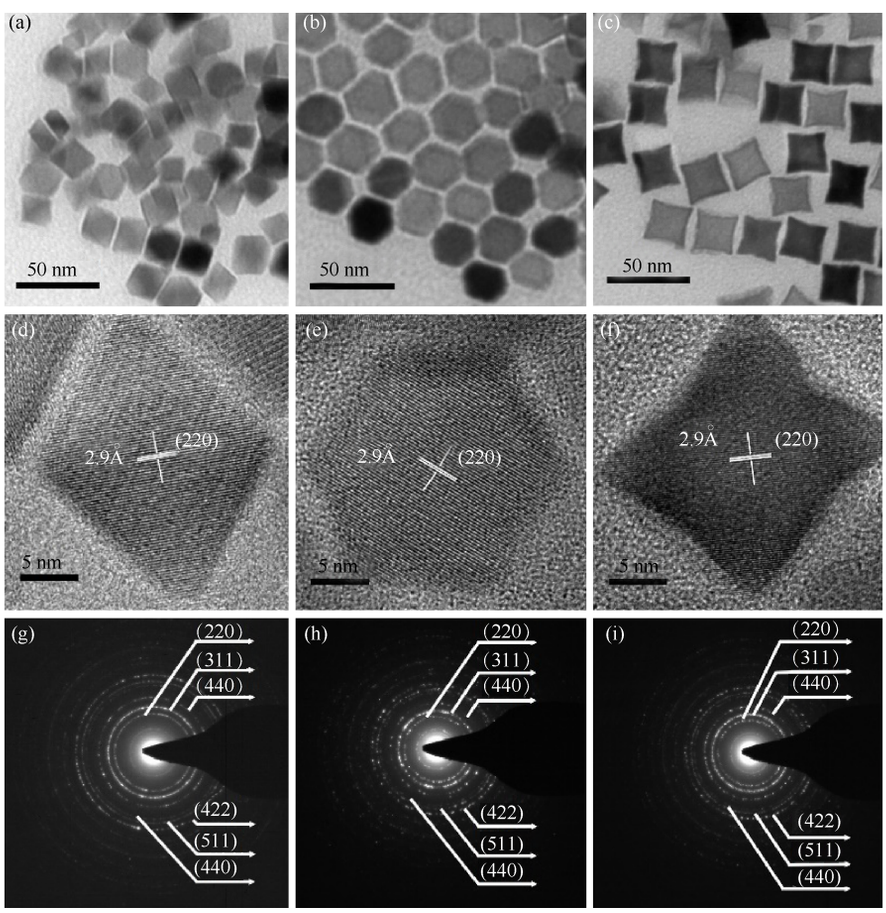


图1　八面体、十四面体和星形$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$磁性纳米颗粒的表征

（a~c）分别表示八面体、十四面体和星形透射电子显微镜（TEM）图；（d~f）分别表示八面体、十四面体和星形高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图；（g~i）分别表示八面体、十四面体和星形电子衍射图谱

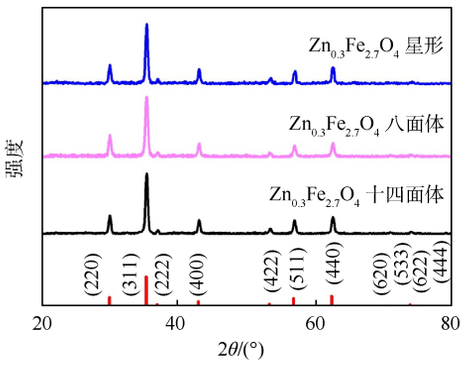


图2　不同形貌的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$磁性纳米颗粒的X射线衍射(XRD)图谱

粒的形成过程:当前驱物的混合溶液在加热到180~200 ℃会产生高浓度的单体,单体浓度不断增加,当单体的浓度超过过饱和极限达到最小成核浓度,便会开始形核过程,随后形成的核会随着单体的持续加入而继续生长,这个过程为生长过程[17]。传统的热分解法在200 ℃左右保温1~2 h,旨在使混合溶液有充足的时间完成形核过程后,这些形核中心再开始长大。本文采用的合成方法没有固定的形核阶段,在控制前驱物用量、表面活性剂和溶剂等变量不变时,纳米颗粒的形状调整仅受升温速率的影响,而升温速率直接关系到纳米颗粒的成核和生长速率。

2017年,Liang等[11]提出影响磁性纳米颗粒粒径和形貌生长的关键因素是单体化学势(μ_m)和纳米颗粒各晶面之间的化学势平衡。纳米颗粒生长过程中晶面长大过程如图3所示。对于铁氧体纳米颗粒,(111)面的离子堆积最为密集,拥有最低的化学势和反应活性,而(100)面堆积密度较低,拥有最高的化学势和反应活性,(110)面具有中等程度的堆积密度和化学势,因此这些低指数面可以按化学势的高低排列为$\mu_{(100)} > \mu_{(110)} > \mu_{(111)}$。在形核过程中$\mu_m$高于纳米颗粒的所有晶面,即$\mu_m > \mu_{(100)} > \mu_{(110)} > \mu_{(111)}$,从热力学上来讲,在生长初期颗粒会同时沿着3个晶面生长,但各晶面上的沉积速率不同,原子优先沉积到(111)面上,初始长大阶段,纳米颗粒的表面主要由(111)面构成。随着反应的继续进行,单体逐渐沉积,其化学势会降低至(100)面的化学势以下,整体的化学势排布便会演化为$\mu_{(100)} > \mu_m > \mu_{(110)} > \mu_{(111)}$,颗粒主要沿着(110)和(111)面生长,由于(111)面的生长缓慢,颗粒首先生长成八面体形状[19],随着扩散过程中原子的不断迁移,颗粒形貌逐渐变成十四面体[20]。随着反应的继续进行,化学势排布进一步演化为$\mu_{(100)} > \mu_{(110)} > \mu_m > \mu_{(111)}$,此时,只有(111)面可以生长,由于(111)面生长速度缓慢而形成立方体[14],且随着溶液中金属原子的浓度不断降低,扩散系数不断减小,因此十四面体形貌逐渐变成立方体进而演化成星形[21]。故当升温速率提高,反应便会以更快的速度经过爆发成核阶段从而进入到颗粒生长阶段,在前驱物用量固定的情况下,形核数量减小,用于纳米颗粒生长的单体数量增加,化学势排布达到进一步演化的条件,颗粒从八面体形状转变为十四面体,最终变成星形。总之,纳米颗粒的形貌演变是由热力学和动力学因素共同决定的。以往工作表明,表面活性剂在合成的过程中也起到重要的作用,油酸作为表面稳定剂,起到稳定$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒生长的作用,4-联苯羧酸作为有机表面活性剂,在低生长速率下,其表面基团可以优先结合到颗粒的某些晶面上,从而控制纳米颗粒的形状[18]。

本文重点选取粒径为21 nm、形貌为十四面体的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒进行表面修饰研究,修饰SiO_2所用方法为反相微乳液法[22]。此方法的优势在于可以调节包覆层的厚度,从而精确控制核-壳结构的尺寸和形态,这对于调控材料的性能和应用具有重要意义,同时改变颗粒的表面性质,如表面电荷、亲水性及生物相容性等。磁性纳米材料的产热性能受其本征磁性影响,如矫顽力和饱和磁化强度的影响。因此使用VSM测量了十四面体的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒的磁滞回线。制备的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒在5和300 K下的磁滞回线如图4所示,在300 K下,颗粒的磁滞回线是闭合的,为典型的超顺磁性,饱和磁化强度为81 emu/g,矫顽力可以忽略不计;在5 K下,颗粒表现出一定矫顽力,大约为15.2 kA/m,5 K下矫顽力增大说明低温下颗粒有较

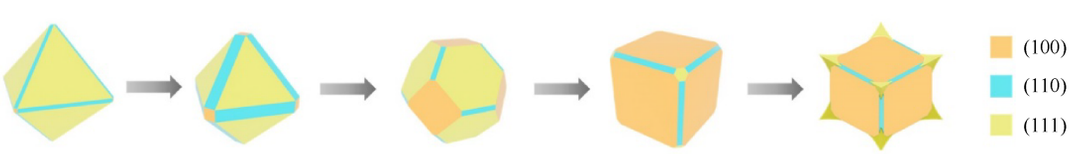
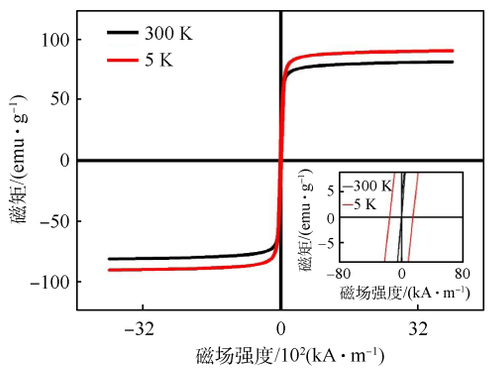


图3　纳米颗粒形貌生长示意

高的磁有序性，饱和磁化强度为90 emu/g，>300 K下颗粒的饱和磁化强度，这是因为当温度升高到一定程度时，由于热扰动的影响，扰乱了样品内部的磁有序性，从而导致整体磁化强度减小。



注：附图显示了放大的部分磁滞回线。

图4　十四面体$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒的磁滞回线

以$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$磁性纳米颗粒作为磁性内核，通过控制氨水和TEOS的比例和反应时间来控制壳层厚度，进而改变磁性纳米颗粒间偶极相互作用的强弱。首先在标准制备流程中加入0.15 mL氨水和0.10 mL TEOS，常温下搅拌体系12 h，得到壳厚为5 nm的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2纳米复合颗粒，如图5(a)所示。复合纳米颗粒间表现了较强的团聚现象，颗粒之间首尾相接，形成闭合的环形和大面积网状结构，这是由于磁性纳米颗粒间较强的偶极相互作用最终使颗粒形成了密集的网状分布[23]；延长搅拌时间，开始搅拌24 h后再加入0.15 mL氨水和0.10 mL TEOS，共搅拌48 h得到壳厚为12 nm的颗粒，如图5(b)所示；同样延长搅拌时间到72 h，其中每隔24 h加入0.15 mL氨水和0.1 mL TEOS，一共加3次得到壳厚为17 nm的颗粒，如图5(c)所示，随着SiO_2壳厚不断增加，偶极相互作用减弱，网状堆积面积减小，链长明显缩短，每个颗粒均包裹一层SiO_2壳层，无空SiO_2壳形成，且大小分布均匀；延长搅拌时间到120 h，其中每隔24 h加入0.15 mL氨水和0.1 mL TEOS，一共加5次，由图5(d)可知，电镜下颗粒的壳厚已经增加到了21 nm，且仅有若干颗粒首尾相连，团聚的尺寸大大缩小，这间接说明已成功地通过改变SiO_2壳厚实现了颗粒间偶极相互作用的调控。

对磁场强度为4~27 kA/m、频率为430 kHz的交变磁场下，浓度为1 mg/mL的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2水溶液进行了磁热性能测试。如图6所示，系列样品水溶液的加热性能均表现出了随场强增加而增加的

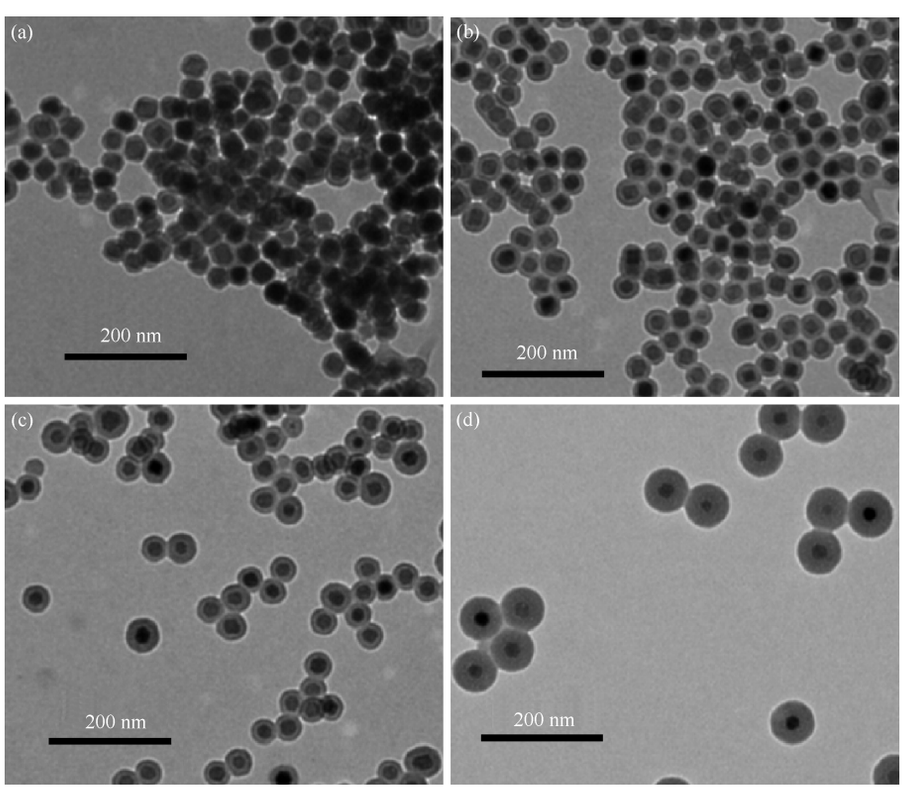


图5　不同壳厚的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2复合纳米颗粒的TEM图
(a)5 nm；(b)10 nm；(c)17 nm；(d)21 nm

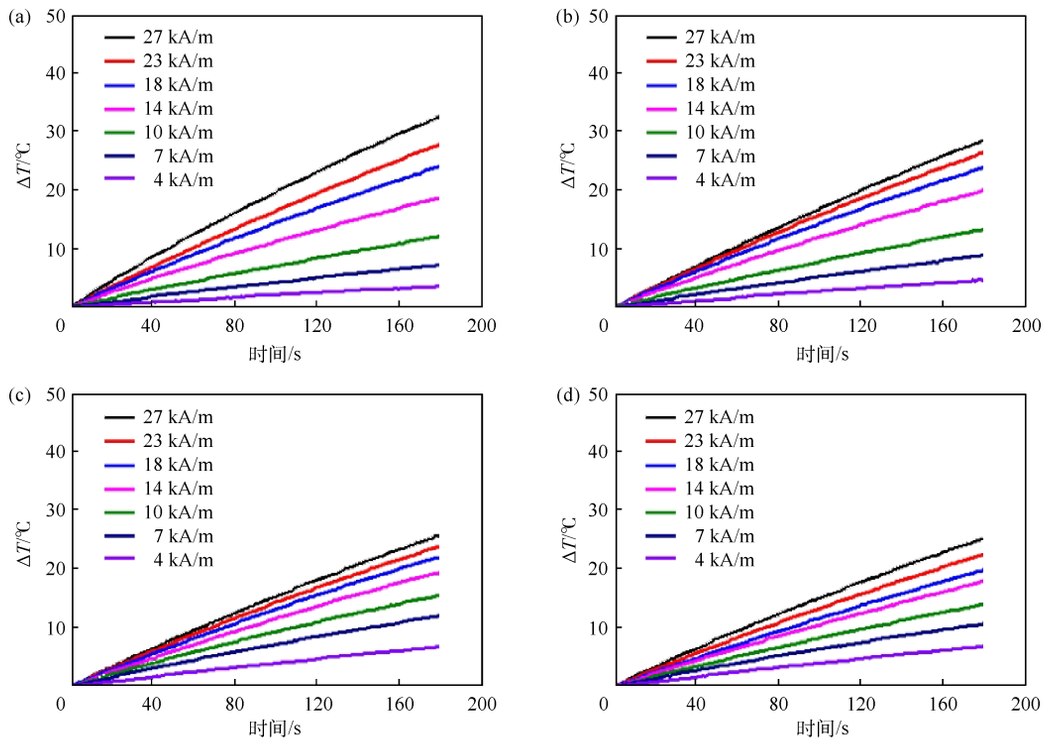


图6　交流磁场下测得不同壳厚的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2复合纳米颗粒在水中的加热曲线
(a)5 nm;(b)12 nm;(c)17 nm;(d)21 nm

行为。值得注意的是,在低磁场强度下(4 kA/m)壳厚为5 nm的薄壳样品在所有样品中的升温曲线最平缓,而壳厚为17和21 nm的样品在低磁场强度下可被加热[1]。当磁场高于$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒的各向异性场,5 nm壳厚的样品就表现出了最高的产热能力,其在27 kA/m的场强下180 s升温超过30 ℃。

纳米颗粒在交变磁场中的产热能力通常用比损耗功率(specific loss power,SLP)来表示,其定义为

$$\mathrm{SLP}=\frac{CV_s}{m}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}, \tag{1}$$

式中:C是溶液比热容;V_s是样品的体积;m是磁性样品中金属离子所占的质量;$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$是加热曲线的初始斜率。考虑到样品在升温过程中会与周围环境进行热交换,采用Box-Lucas拟合对加热曲线进行拟合并得到加热曲线的斜率[24]。图7(a)显示了不同SiO_2厚度样品SLP的变化曲线。由图可知,总体上系列样品SLP均呈现随场强的增加而单调递增的趋势。而对于不同壳厚的样品,增加的速率是不同的。值得注意的是,低磁场强度下5 nm壳厚的纳米颗粒SLP最低,但随着场强的增加,SLP迅速攀升,在>14 kA/m的场强下,SLP超过了壳层较厚的样品,最后在高磁场强度下(27 kA/m)达到1 332 W/g。图7(b)显示了不同交变磁场场强下SLP随壳厚变化的函数图,可以看到在高磁场强度下(18~27 kA/m)SLP整体变化是随着壳厚的增加而降低,壳厚在21 nm达到最小值;而在低磁场强度下(4~10 kA/m),SLP的整体变化是随着壳厚的增加而增加,壳厚在21 nm达到最大值。

Rosensweig[25]提出了弛豫模型来定性地描述纳米颗粒在交变磁场下的加热行为。在该模型中,磁性纳米颗粒在交变磁场下的能量损耗主要由奈尔弛豫和布朗弛豫共同贡献,奈尔弛豫是指纳米颗粒内部的磁矩在交变磁场下的转动,布朗弛豫则是纳米颗粒本身的物理转动。其中奈尔弛豫时间可以被表述为

$$\tau_N=\tau_0 e^{\frac{K_{\mathrm{eff}}V}{k_BT}}, \tag{2}$$

式中:τ_0为时间常数,量级在10^{-9} s;V为磁性纳米颗粒的体积;K_{eff}为有效各向异性常数(包括磁晶各向异性、形状各向异性和表面各向异性等);k_B为玻尔兹曼常数;T为绝对温度。

除此之外,含有磁性颗粒的流体中,纳米颗粒整体可随着周期性磁场而发生体转动,由于颗粒和液体之间的黏性阻力,悬浮在液体中的颗粒摩擦产热,其产热由布朗弛豫时间定量给出

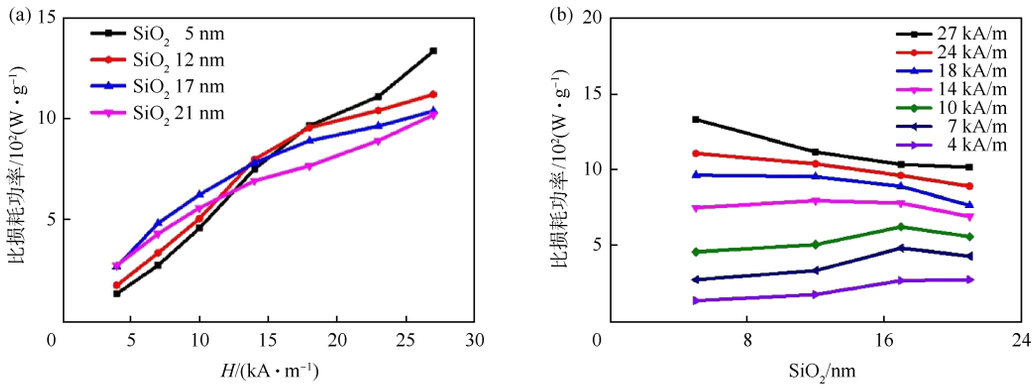


图7　交流磁场下拟合得到$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2样品的比损耗功率

(a)横坐标为磁场强度；(b)横坐标为SiO_2壳厚

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T}, \tag{3}$$

式中：η为磁流体的黏滞系数；V_H为纳米颗粒的流体力学体积。

大多数情况下，磁流体产热是由奈尔弛豫和布朗弛豫共同决定的，因此，有效弛豫时间计算式为

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N}。 \tag{4}$$

纳米颗粒会选择简单的方式来实现相对于外部磁场的磁化翻转，这意味着磁化的翻转是通过更小的弛豫时间过程发生的。如果2种弛豫时间有相似的数量级，则都会导致热损耗。

由图5(a)可知，在5 nm的壳层厚度下，由于颗粒之间的偶极相互作用较强[26]，团簇尺寸较大，组成链状或环状团簇的颗粒个数较多，进而导致其流体力学尺寸较大，其τ_B的值较大，所以在薄壳样品加热过程中，不论是低磁场强度还是高磁场强度情况下，布朗弛豫的贡献都较少。一方面，由于偶极相互作用导致颗粒形成链状增加了磁各向异性，磁场无法克服磁各向异性势垒，从而造成磁矩无法在磁场中进行有效翻转，奈尔弛豫的产热贡献很低；另一方面，由于较高的偶极相互作用导致流体力学直径增加，使整体难以发生体转动，因此几乎无法被加热。但当外场场强大到足以克服颗粒的各向异性场时，奈尔弛豫就会占主导地位，因此在27 kA/m的场强下，奈尔弛豫使颗粒产热剧增。随着壳层厚度的增加，颗粒的体旋转由于团簇大小的减小而变得容易，颗粒在交变磁场下的体转动更加明显，因此布朗弛豫的贡献逐渐变大；同时随着壳厚的增加，各向异性能势垒由于偶极相互作用的减弱而不断降低，颗粒的磁矩在磁场中更容易发生翻转。故在低磁场强度(4~10 kA/m)下，随着壳厚的增加，τ_B和τ_N同时减小，布朗弛豫和奈尔弛豫的贡献增加，使得低磁场强度下SLP随壳厚的增加而增加；而在高磁场强度下(18~27 kA/m)，虽然壳厚的增加提高了磁化翻转的效率，但由于较低的各向异性势垒导致较低的产热效果。

3　结　论

本文首先采用有机液相高温热分解法，使用4-联苯羧酸作为表面活性剂，通过改变合成过程中的升温速率调控纳米颗粒的形貌，制备出了八面体、十四面体和星形形貌的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒；其次，以十四面体的$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$纳米颗粒为核心，通过改良反向微乳液法，高效稳定地制备出不同SiO_2壳层厚度的复合纳米颗粒$Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$@SiO_2；最后，探究不同壳厚样品的磁热性能，结果表明随着厚度的增加，偶极相互作用带来的形状各向异性减小，进而导致了2种产热机制的竞争关系，从而解释了颗粒在低磁场强度和高磁场强度下不同壳厚的热耗散现象。

参 考 文 献

[1] JUN Y W, SEO J W, CHEON J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences [J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41(2): 179-189.

[2] SUN X L, SUN S H. Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications [J]. Accounts of Chemical Research, 2011, 44(10): 875-882.

[3] LEE J E, LEE N, KIM T. Multifunctional mesoporous silica nanocomposite nanoparticles for theranostic applications [J]. Accounts of Chemical Research, 2011,

44(10):893-902.

[4] MISHRA S R, WANG L, ADHIKARI H, et al. Influence of Al^{3+} doping on structural and magnetic properties of $CoFe_{2-x}Al_xO_4$ ferrite nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688:413-421.

[5] LEE N, YOO D, LING D, et al. Iron oxide based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(19):10637-10689.

[6] JUN Y W, HUH Y M, CHOI J S, et al. Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(16):5732-5733.

[7] XU C J, XU K M, GU H W, et al. Dopamine as a robust anchor to immobilize functional molecules on the iron oxide shell of magnetic nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(32):9938-9939.

[8] GUISASOLA E, ASIN L, BEOLA L, et al. Beyond traditional hyperthermia: in vivo cancer treatment with magnetic-responsive mesoporous silica nanocarriers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(15): 12518-12525.

[9] JANG J T, NAH H, LEE J H, et al. Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(7): 1234.

[10] HE S L, ZHANG H W, LIU Y H, et al. Maximizing specific loss power for magnetic hyperthermia by hard-soft mixed ferrites[J]. Small, 2018, 14(29):e1800135.

[11] LIANG Q, ZHENG F, JI L, et al. Standardizing size- and shape-controlled synthesis of monodisperse magnetite (Fe_3O_4) nanocrystals by identifying and exploiting effects of organic impurities[J]. ACS Nano, 2017, 11(6):6370-6381.

[12] GUARDIA P, CORATO R D, LARTIGUE L, et al. Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment[J]. ACS Nano, 2012, 6(4):3080-3091.

[13] MAMIYA H, FUKUMOTO H, HUAMAN J L C, et al. Estimation of magnetic anisotropy of individual magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia [J]. ACS Nano, 2020, 14(7):8421-8432.

[14] KAMPFERBECK M, KLAUKE L R, WELLER H, et al. Little adjustments significantly simplify the gram-scale synthesis of high-quality iron oxide nanocubes [J]. Langmuir, 2021, 37(32):9851-9857.

[15] WU L H, PIERRE-OLIVIER J, BERMAN D, et al. Monolayer assembly of ferrimagnetic $Co_xFe_{3-x}O_4$ nanocubes for magnetic recording [J]. Nano Letters, 2014, 14(6):3395-3399.

[16] SUN S H, ZENG H, DAVID B, et al. Monodisperse MFe_2O_4(M = Fe, Co, Mn) nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(1):273.

[17] LAMER V K, DINEGAR R H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols [J]. Journal of the American Chemical Society, 1950, 72(11):4847-4854.

[18] TORRES-GÓMEZ N, NAVA O, ARGUETA-FIGUEROA L, et al. Shape tuning of magnetite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis: effect of temperature [J]. Journal of Nanomaterials, 2019, 2019:7921273.

[19] ABE H, NAKA T, SATO K, et al. Shape-controlled syntheses of magnetite microparticles and their magnetorheology [J]. Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(15):3617.

[20] LIU R, ZHAO Y, HUANG R, et al. Shape evolution and tunable properties of monodisperse magnetite crystals synthesized by a facile surfactant-free hydrothermal method[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2010, (28): 4499-4505.

[21] FELD A, WEIMER A, KORNOWSKI A, et al. Chemistry of shape-controlled iron oxide nanocrystal formation[J]. ACS Nano, 2019, 13(1):152-162.

[22] DING H L, WANG S, ZHANG Y X. Fe_3O_4@SiO_2 core/shell nanoparticles: the silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(23):4572-4580.

[23] YU X, WANG L C, LI K, et al. Tuning dipolar effects on magnetic hyperthermia of $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4/SiO_2$ nanoparticles by silica shell[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, 521:167483.

[24] BOX G E P, LUCAS H L. Design of experiments in non-linear situations[J]. Biometrika, 1959, 46:77-90.

[25] ROSENSWEIG R E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 252:370-374.

[26] UNG T, LIZ-MARZÁN L M, MULVANEY P. Optical properties of thin films of Au@SiO_2 particles [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105:3441-3452.

(责任编辑:兰丽丽)