

纳米磁靶向复合材料的进展*

秦润华^{1,2}, 姜 炜¹, 刘宏英¹, 李凤生¹

(1 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 南京 210094; 2 中北大学理学院物理系, 太原 030051)

摘要 纳米磁靶向复合材料将纳米技术和磁靶向技术有机结合起来, 借助纳米磁性材料的奇异特性, 在肿瘤的磁靶向治疗领域具有很大的应用潜力而备受关注。介绍了纳米磁靶向复合材料的组成、制备及应用于肿瘤磁靶向治疗中的研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

关键词 纳米 磁靶向 复合材料

The Research Progress in Nanometer Magnetic-targeted Composite Materials

QIN Runhua^{1, 2}, JIANG Wei¹, LIU Hongying¹, LI Fengsheng¹

(1 National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094; 2 Department of Physics, College of Science, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The interest of nanometer magnetic-targeted composite materials has grown considerably because of their unique properties. As an integration of nanometer technology and magnetic targeted technology, nanometer magnetic-targeted composite materials have found increasingly promising applications in the tumor magnetic targeted therapy field. The composition, preparation and new research of tumor magnetic targeted therapy application are generalized. Finally, the future prospect of nanometer magnetic-targeted composite materials is also presented.

Key words nanometer, magnetic targeted, composite materials

0 引言

众所周知, 治疗药物普遍存在毒副作用, 而抗肿瘤药物、放射性核素照射更是存在严重的全身毒副作用, 因而长期以来人们期望能将治疗药物、放射性核素定向定位地输送到特定的病灶组织或器官, 实现局部病变局部治疗的目的^[1,2]。这种构思的实现将降低药物使用剂量、照射剂量和毒副作用, 提高治疗增益比, 减轻病人的痛苦和经济负担。纳米磁靶向复合材料作为目前国内外大力研究的一种新型靶向载体, 可以有效地解决这一难题, 应用前景十分广阔。国内外有关人士都在这一领域进行积极的探索研究^[3~5], 但是, 目前在这方面的研究主要局限在基础研究阶段。西班牙的 Häfeli^[6,7] 研究小组借助纳米技术, 将具有生物相容性、可生物降解性、高磁敏感性等特性的纳米粒子通过静脉注射等方式被动靶向输送到病灶区, 并且通过体外磁场控制, 能够有效地富集到特定部位实行治疗, 从而尽可能减少毒副作用对正常组织细胞的损伤。相对于国外的这些研究成果, 目前国内在此技术方面的基础研究还较薄弱, 并且公开报道的研究成果较少。因此, 将这一技术发展临床诊断和治疗中还将面临许多问题的挑战, 需要材料、物理、化学和生物医学等多学科的配合。

1 纳米磁靶向复合材料的组成及发展现状

1.1 组成

纳米磁靶向复合材料作为肿瘤磁靶向治疗研究中最活跃的

领域之一, 通常由磁核、基质和附载的治疗性物质(如药物、放射性核素)等组成。其中, 最重要的成分是其具有磁响应的部分——磁核。目前, 已被尝试的纳米磁性材料主要有: Fe_3O_4 、铁(Fe)、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、镍(Ni)、钴铁氧体、镍铁氧体、钴铁合金和钆铁硼等^[8~10]。用于改性纳米磁性材料的基质主要有: 有机小分子材料^[11]、高分子材料^[12]和无机材料^[13] 3 大类。按载体所附载的治疗成分, 又可分为磁靶向药物治疗(又叫磁靶向化疗)和磁靶向放疗两种^[7,14]。

1.2 用于磁靶向化疗

磁靶向化疗是将药物绑定于纳米磁性复合材料中, 通过磁场的作用将药物集中于特定区域。磁靶向系统通过实现: (1) 运载的活性药物最大限度地与癌细胞作用而对正常组织细胞无副作用; (2) 优先向癌细胞分配药物, 减少体系的药物浓度, 从而达到改善化学疗法的效果。目前, 磁靶向化疗已相对比较成熟^[15], 其中, 磁响应性微球给研究提供了重要的驱动力。化学疗法的一个主要问题是如何将药物运送到特定位置并在该处维持需要的时间长度和药物浓度^[16]。目前, 纳米磁靶向复合材料已经被提出并发展到提高向癌细胞、肿瘤和器官运送治疗药物的靶向性效率和选择性的阶段。

1.3 用于磁靶向放疗

磁靶向放疗是借助放射性磁性复合材料在磁场中的磁敏感性, 使放射性核素定向地聚集到病灶区, 提高治疗增益比, 同时减少放射性核素对正常组织细胞的损伤。这种方法较普通放疗的优点是剂量可以增加, 以提高癌细胞根除的几率, 而不伤害附

* 国家自然科学基金(50602024); 中北大学青年基金

秦润华: 女, 1978年生, 博士, 讲师, 主要从事纳米磁靶向复合材料的制备及其应用研究 E-mail: qinrunh@126.com

近正常的组织。到目前为止,纳米磁性复合材料作为实现磁靶向放疗的理想载体尚处于前期探索阶段,距离真正的临床治疗还有相当长的距离,还需要开展深入而广泛的基础及应用研究。Häfele 等^[17,18]在此领域进行了大量的基础研究工作,对不同放射性复合材料进行了标记率和体外稳定性研究。研究发现纳米磁靶向复合材料的几何形状、尺寸和外部磁场的持续时间,注射路线和目标组织的动脉供应都将影响它们的治疗效果。

2 纳米磁靶向复合材料的制备

磁性纳米粒子用作肿瘤靶向治疗的目的已经被提议好几年了,其潜在的好处是使用磁场梯度把微粒吸引到目标区域直至治疗完成后再移走它们。然而要使其真正应用于肿瘤治疗领域,必须对其进行表面改性。纳米磁性材料经过表面改性和复合后一般能达到如下效果:(1)降低和改善毒性;(2)防止氧化和团聚;(3)利用基质材料的束缚、吸附和捕获功能,为在肿瘤治疗领域进行应用提供功能基团,以便附载药物或放射性核素等。目前,广大科学工作者正在积极从事纳米磁性复合材料的制备和合成工作,很多合成方法和基质材料已经被尝试。从所使用的改性基质,纳米磁性复合材料的制备可分为以下3类。

2.1 无机材料基

无机材料由于其特有的性质,如:高吸附率、良好的抗毒性和抗氧化性等,被广泛应用于纳米磁性复合材料的制备。其中,在纳米磁性材料表面包覆一层绝缘基质(如 SiO_2)制备纳米磁性复合材料的研究引起广泛的兴趣^[19]。很多合成方法已被尝试,其中,溶胶-凝胶法^[20,21]是比较常用的合成方法。笔者所在研究小组采用液相沉积法在磁性 Fe_3O_4 纳米材料的表面包覆一层 SiO_2 膜,制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性复合材料,克服了 Fe_3O_4 纳米材料易被氧化的缺点,提高了它的耐候性,从而满足了其在肿瘤磁靶向治疗中对粒径和磁性的要求^[22]。

纳米磁性材料表面包覆碳的纳米磁性复合材料在肿瘤磁靶向治疗领域也发现了应用。相当数量的研究已经集中在 Fe-C 纳米磁性复合材料的制备上,目前,铁-碳纳米磁性复合材料的合成途径主要有:高能球磨法^[23]、燃烧合成法^[10]和化学共沉淀法^[24]等。由于无定形碳的高表面性和铁粒子的良好磁性,被合成的铁-碳纳米磁性复合材料有望作为磁靶向药物载体,活性炭的浓度在纳米磁性复合材料中扮演了很重要的角色。

2.2 高分子材料基

高分子材料根据其来源,可分为生物相容性好的天然高分子和人工合成高分子。目前使用的合成高分子主要包括水溶性的聚乙二醇(PEG)、聚丙烯酰胺(PAA)、聚 ϵ -己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)等^[4,25~27]。其中,聚乙二醇由于具有无毒、非抗原、物理化学性质稳定等优点而被广泛应用于生物医药领域。温燕梅等^[25]以高分子PEG为分散介质,通过化学共沉淀法制备了粒径较小、尺寸均匀的纳米磁性 $\text{PEG-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料。由于 $\text{PEG-Fe}_3\text{O}_4$ 材料粒径小,表面为多孔结构,具有较强的磁响应性,故该复合材料在肿瘤的磁靶向药物治疗中有着广阔的应用前景。Sun 等^[28]在室温条件下通过光化学法合成粒径可控的纳米磁性聚丙烯酰胺复合材料,在肿瘤磁靶向放疗中具有很大的应用潜力。

天然高分子材料由于其丰富的自然来源、优良的生物相容性、可生物降解性和安全无毒等优点,使其在制备纳米磁性复合

材料方面成为更具优势的改性材料。而天然高分子材料又以多糖及其衍生物最为常用,常用的多糖主要包括葡聚糖、淀粉、明胶、壳聚糖^[29~32]等。由多糖及其衍生物制得的纳米磁性复合材料由于包含 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等功能基团,有利于附载药物或放射性核素,因而在肿瘤磁靶向治疗领域具有很大的应用潜力。其中,壳聚糖(Chitosan, CS),作为一种天然聚多糖,所制成的纳米磁性复合材料在肿瘤治疗领域显示了很大的应用潜力,很多制备方法被尝试,如共沉淀法、静电自组装法和乳化交联法等。Wu 等^[32]利用质子化CS和带负电 Fe_3O_4 纳米粒子的静电自组装反应,将乳酸聚合到 $\text{CS-Fe}_3\text{O}_4$ 磁核上,制备出具有高 Fe_3O_4 含量的壳聚糖-聚乳酸(CS-PAA)磁性复合材料。制得的 CS-PAA 磁性复合材料的释放率表明了其作为磁靶向药物载体的适宜性。笔者所在研究小组采用乳化交联法制备出可附载放射性核素的磁靶向药物载体——磁性壳聚糖复合微球。确定了制备高磁响应性的磁性壳聚糖的最佳条件,并借助不同手段对磁性壳聚糖的粒径、粒径分布、形貌及磁性能进行了初步表征,研究结果表明制得的磁性壳聚糖基本符合作为放射性核素载体的要求^[33]。

2.3 有机小分子材料基

有机小分子改性材料包括小分子表面活性剂和普通的有机小分子。小分子表面活性剂主要通过其在纳米磁性材料表面排列形成双分子层吸附模式而形成稳定的复合材料,目前所采用的小分子表面活性剂主要是脂肪酸。油酸^[34]是一种不溶于水的表面活性剂,其亲水亲油基平衡常数(HLB)小于4。

乙二胺四乙酸(Ethylenediamine tetraacetic acid,简称EDTA酸)及其二钠盐(简称EDTA)作为普通的有机小分子,是常用的氨络合剂之一。这类络合剂含有络合能力很强的氮和羧氧配位原子,能与多数金属离子和放射性核素离子如镭、铯等形成稳定的多元结构络合物。但是,将这类氨络合剂直接用于纳米磁性材料表面改性的研究还鲜有报道。最近,笔者所在研究小组采用氨络合剂EDTA对纳米磁性 Fe_3O_4 材料进行表面改性,制备出能够螯合金属离子和放射性核素离子的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EDTA}$ 纳米磁性复合材料。并对其进行了表观形貌、结构、磁学及螯合性能表征。结果表明,纳米磁性 Fe_3O_4 和EDTA之间能够有效地以化学键合方式进行复合。改性后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EDTA}$ 纳米磁性复合材料可以对包括放射性金属离子在内的多种金属离子进行螯合,有望在磁靶向放疗中得到应用^[35]。

2.4 制备中存在的问题

采用纳米磁性复合材料进行靶向治疗的一个主要问题是获得适于人体吸收的特定尺寸的纳米粒子。而粒子尺寸变小又可能导致磁性能降低,因此寻找一种单分散、小粒径、高磁性能纳米磁性复合材料的制备方法和改性基质尤为重要。而制备方法和基质的选择不仅依赖于其物理性质、自身毒性和表面特性,还依赖于药物的绑定类型。

3 展望

从概念上讲,磁靶向治疗是一种非常有前途的癌症治疗方法。纳米磁性复合材料作为肿瘤磁靶向治疗的依托载体,具有诸多优点,可以满足磁靶向治疗的基本要求,但还不能完全适应肿瘤治疗的临床要求,还有很多实际问题需要解决,如:对体内深入的部位靶向性不足;磁场移走时磁性载体保持力较低;磁性

粒子经改性和药物等束缚后磁化率降低;药物绑定和释放特性较差;磁性粒子的尺寸不够小以及微粒在人体内短期和长期的毒性等。基于以上问题,今后工作的着眼点应放在纳米磁性复合材料复合机理的深入研究,材料尺寸、毒性和表面电荷的控制,药物吸附率和释放动力学的研究以及体外磁控装置和交变磁场的设计上。

尽管目前纳米磁靶向复合材料尚处于基础试验阶段,还有许多问题需要解决,但我们仍然坚信在不久的将来,纳米磁靶向复合材料能集纳米技术和磁靶向技术的优点于一身,为肿瘤治疗带来新的契机。

参考文献

- Gangopadhyay P, Gallet S, Franz E, et al. Novel superparamagnetic core(shell) nanoparticles for magnetic targeted drug delivery and hyperthermia treatment [J]. *IEEE Trans Magnetics*, 2005, 41(10): 4194
- Christoph A, Roland J, Roswitha S, et al. In vitro and in vivo investigations of targeted chemotherapy with magnetic nanoparticles [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 293: 389
- Cao J Q, Wang Y X, Yu J F, et al. Preparation and radiolabeling of surface-modified magnetic nanoparticles with rhenium-188 for magnetic targeted radiotherapy [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2004, 277: 165
- Yang J, Park S B, Yoon H G, et al. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier [J]. *Int J Pharm*, 2006, 324: 185
- Zhang Ch F, Cao J Q, Yin D Zh, et al. Preparation and radiolabeling of human serum albumin (HSA)-coated magnetite nanoparticles for magnetically targeted therapy [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2004, 61: 1255
- Häfel U, Pauer G, Failing S, et al. Radiolabeling of magnetic particle with rhenium-188 for cancer therapy [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2001, 225: 73
- Häfel U O, Yu J F, Farudi F, et al. Radiolabeling of magnetic targeted carriers (MTC) with indium-111 [J]. *Nuclear Medicine and Biology*, 2003, 30: 761
- Chang Y Ch, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of $\text{Cu}(\text{II})$ ions [J]. *J Coll Interf Sci*, 2005, 283: 446
- Mekala S R, Ding J. Magnetic properties of cobalt ferrite/ SiO_2 nanocomposite [J]. *J Alloys Comp*, 2000, 296: 152
- Wozniak M J, Wozniak P, Bystrzejewski M, et al. Magnetic nanoparticles of Fe and Nd-Fe-B alloy encapsulated in carbon shells for drug delivery systems: Study of the structure and interaction with the living cells [J]. *J Alloys Comp*, 2006, 423: 87
- 徐雪青,沈辉,邓润坤,等. 一种 N-酰基氨基酸在四氧化三铁纳米颗粒表面的吸附特征[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(2): 187
- Cao Zhengguo, Zhou Siwei, Liu Jihong, et al. Preparation of superparamagnetic Dextran-coated nanoparticles used as a novel gene carrier into human bladder cancer cell [J]. *The Chinese-German J Clinical Oncology*, 2005, 4(3): 183
- García-Cerda L A, Torres-García V A, Matutes-Aquino J A, et al. Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles in a silica matrix [J]. *J Alloys Comp*, 2004, 369: 148
- Yellen B B, Forbes Z G, Halverson D S, et al. Targeted drug delivery to magnetic implants for therapeutic applications [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 293: 647
- Axel J R, Michael D K, Chen H T, et al. Magnetizable implants and functionalized magnetic carriers: A novel approach for noninvasive yet targeted drug delivery [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 293: 633
- Andrew D G, Giles R. Mathematical modeling of magnetically targeted drug delivery [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 293: 455
- Häfel U O, Sweeney S M, Beresford B A, et al. Effective targeting of magnetic radioactive ^{90}Y -microspheres to tumor cells by an externally applied magnetic field [J]. *Nuclear Medicine and Biology*, 1995, 22(2): 147
- Häfel U O. Magnetically modulated therapeutic systems [J]. *Int J Pharm*, 2004, 277: 19
- Campo A D, Sen T, Lellouche J P, et al. Multifunctional magnetite and silica-magnetite nanoparticles: synthesis, surface activation and applications in life sciences [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 293: 33
- Huang X H, Chen Zh H. A study of nanocrystalline NiFe_2O_4 in a silica matrix [J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40: 105
- Zhang Sh P, Dong D W, Sui Y, et al. Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process [J]. *J Alloys Comp*, 2006, 415: 257
- 陈令允,姜炜,李凤生,等. 液相沉积法制备磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合粒子[J]. *机械工程材料*, 2005, 29(4): 34
- Ramanujan R V, Purushotham S, Chia M H. Processing and characterization of activated carbon coated magnetic particles for biomedical applications [J]. *Mater Sci Eng C*, 2006, 26: 134
- Kuo S L, Wu N L. Electrochemical characterization on $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ /carbon black composite aqueous supercapacitors [J]. *J Powder Sources*, 2006, 162: 1437
- 温燕梅,卢泽勤. 聚乙二醇- Fe_3O_4 粒子的制备[J]. *化学研究与应用*, 2002, 14(5): 563
- Zhang Ch F, Sun H W, Xia J Y, et al. Synthesis of polyacrylamide modified magnetic nanoparticles and radiolabeling with ^{188}Re for magnetically targeted radiotherapy [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 293: 193
- Sindhu S, Jegadesan S, Parthiban A, et al. Synthesis and

characterization of ferrite nanocomposite spheres from hydroxylated polymers [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2006, 296: 104

28 Sun H W, Yu J H, et al. Novel core-shell magnetic nanogels synthesized in an emulsion-free aqueous system under UV irradiation for targeted radiopharmaceutical applications [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 294: 273

29 Lacava L M, Garcia V A P, Kuckelhaus S, et al. Long-term retention of dextran-coated magnetite nanoparticles in the liver and spleen [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2004, 272-276: 2434

30 Saravanan M, Bhaskar K, Maharajan G, et al. Ultrasonically controlled release and targeted delivery of diclofenac sodium via gelatin magnetic microspheres [J]. *Int J Pharm*, 2004, 283: 71

31 Park J H, Im K H, Lee S H, et al. Preparation and characterization of magnetic chitosan particles for hyperthermia application [J]. *J Magnetism and Magnetic Mater*, 2005, 293:328

32 Wu Y, Guo J, Yang W L, et al. Preparation and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) polymer magnetic microspheres [J]. *Polymer*, 2006, 47: 5287

33 姜伟,李凤生,杨毅,等. 磁性壳聚糖复合微球的制备和性能研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(5):660

34 林本兰,沈晓冬,崔升. 油酸修饰纳米 Fe_3O_4 的制备及其表征[J]. *兵器材料科学与工程*, 2006, 29(1):70

35 姜伟,李凤生,陈令允,等. 新型磁性 Fe_3O_4 /EDTA 复合纳米粒子的制备及性能研究[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(2): 182

(责任编辑 杨光)

(上接第 35 页)

23 Giannimaras, Efthimios, Koutsoukos K, et al. The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate [J]. *J Colloid Interf Sci*, 1987, 116(2):423

24 Nancollas G H, Sawada K. Fifth International Symposium on Oilfield, San Diego, Paper SPE 8992, 1980

25 Titiloye J O, Parker S C, et al. Atomistic simulation of calcite surfaces and the influence of growth additives on their morphology [J]. *J Cryst Growth*, 1993, 131:533

26 张利,张昭,郭红丹. 碳化法制备均一文石晶须的研究及机理探讨[J]. *中国粉体技术*, 2002, 8(2):46

27 陈华雄,宋永才. 文石制备中氯化镁的影响[J]. *硅酸盐报*, 2003, 31(10):941

28 Nancollas G H, Reddy M M. Crystal growth kinetics of minerals encountered in water treatment processes. In *Aqueous-*

Environmental Chemistry of Metals; Rubin A J, Ed. Ann Arbor Science: Ann Arbor, mi, 1974

29 贺云果,宋永才. 碳酸钙晶须的制备与应用研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(7):33

30 尚文字,刘庆峰,陈寿田,等. 气液法合成文石型碳酸钙晶须的研究[J]. *西安交通大学学报*, 1999, 33(10): 10

31 刘庆峰,王德生,等. 碳酸钙晶须的制备及其对 PP 增强特性的研究[J]. *塑料工业*, 2000, 28(1):5

32 刘庆峰,王德生,尚文字,等. 碳酸钙晶须的制备及其对 PP 增强特性的研究[J]. *塑料工业*, 2000, 28(1):5

33 王会利,杨娟娟,刘斌,等. 碳酸钙晶须在涂料中的应用[J]. *涂料工业*, 2004, 34(4):52

34 河北科技大学. 针型(晶须)纳米碳酸钙高温高浓工业生产新工艺通过省级技术鉴定[J]. *碳酸钙工业*, 2005, (2):40

(责任编辑 何欣)

(上接第 43 页)

44 Edie D D. *Carbon*, 1998, 36(4):345

45 Edie D D, Robinson K E, Fleuret O, et al. *Carbon*, 1994, 32(6): 1045

46 Wang C Y, Li M W, et al. *Carbon*, 1998, 36(12): 1749

47 WANG Chengyang, Li Mingwei, Zheng Jiaming, et al. *New Carbon Mater*, 2003, 18(1):10

48 赵东林,沈曾民,迟伟东. 新型碳材料, 2001, 16(2):66

49 赵东林,沈曾民,迟伟东,等. 高科技纤维与应用, 2000, 25(3):8

50 姜勇刚. C 形、中空截面碳化硅纤维的制备:长沙:[硕士学位论文]. 国防科技大学, 2004

51 Stoner E G, Edie D D. *Carbon*, 1990, 90: 180

52 Rhee B S, Ryu S K, In S J, et al. *Carbon*, 1990, 90:178

53 Choi Y J, Lee J I, Shim H B, et al. 21st Biennial Conf. On

Carbon (Buffalo), 1993. 74

54 Shim H B, Kim C J, Park B B, et al. *Carbon*, 1994, 716

55 李明伟,王成扬. *合成纤维工业*, 1997, 20(5): 13

56 于立岩,张乾,崔作林. *高等学校化学学报*, 2005, 26(1):5

57 戈敏,沈曾民. *新型碳材料*, 2003, 18(1):31

58 朱春野,谢自立,郭坤敏. *无机材料学报*, 2004, 19(3):599

59 Yih-Ming Shyu, Franklin Chau-nan Hong. *Diamond and Related Mater*, 2001, 10:1241

60 Vladimir I Merkulov, Anatoli V Melechko, Michael A Guil-lorn, et al. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2970

61 信思树,项金钟,吴兴惠. *材料导报*, 2003, 17(S1):24

62 Shen X, Gong R Z, Nie Y, et al. *J Magn Magn Mater*, 2005, 288:397

63 赵东林,沈曾民. *无机材料学报*, 2005, 20(3):608

(责任编辑 张敏)