

---

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本科生毕业论文(设计)

### 题目：溶剂热法制备磁性纳米材料

Preparation of magnetic nano materials solvent thermal method

学 号： 201030451314

姓 名： 汪一帆

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 江向平老师

完成日期： 2014. 5. 25

## 摘要

由于社会的发展和科学的进步,磁性纳米材料的研究和应用领域有了很大的扩展。因其具有独特的性质,在现代社会中有着广泛的运用,并越来越受到人们的关注。人们有意识的制备磁性纳米粒子可以追述到 20 世纪 60 年代。然而大自然却早已存在各种形式的磁性纳米材料。

磁性纳米材料是指具有磁性的在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1-100nm)或由它们作为基本单元构成的材料。四氧化三铁由于具有良好的物理化学稳定性和良好的生物相容性以及磁性能,被广泛应用于颜料、传感器、微波吸收、生物医学领域。本论文制备四氧化三铁纳米粒子,探讨了反应时间、反应温度、原料用量等反应条件对粒子磁响应性能、粒径、形貌和微观结构的影响。而磁性纳米材料具有表面效应,小尺寸效应和宏观量子隧道效应。

本论文采用溶剂热还原的方法,以乙二醇作为溶剂、还原剂,对三价铁离子进行部分还原制备四氧化三铁纳米粉体。场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 分析结果表明,四氧化三铁纳米颗粒间没有明显团聚,且大小均匀,表现出良好的单分散性,平均粒径为 350nm。磁分离实验显示其具有快速的磁响应性。

**关键词:** 四氧化三铁    纳米粒子    磁响应性    分散性

## Abstract

Due to the development of society and the progress of science, magnetic nanomaterials have made a lot of research and application of extension. Because of its unique properties, has been widely used in modern society, and more and more get the attention of people. People conscious of the preparation of magnetic nanoparticles dates back to the 1960 s. Nature, however, already exist various types of magnetic nanomaterials.

Magnetic nanomaterials is a magnetic in the three-dimensional space of at least one dimension in the nanometer scale (1-100 - nm) or materials composed of them as basic unit. Ferroferric oxide due to good physical and chemical stability and good biological compatibility and magnetic, are widely used in paint, sensors, microwave absorption and biomedical fields. Preparation ferroferric oxide nano particle, this paper discusses the reaction time, reaction temperature, raw material consumption magnetic response properties of the particles on the reaction conditions such as, the influence of particle size, morphology and microstructure. The magnetic nanomaterials have surface effect, small size effect and macroscopic quantum tunneling effect.

This paper adopts the method of solvent thermal reduction to ethylene glycol as solvent, reducing agent, part of trivalent iron reduction preparation ferroferric oxide nano powder. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis results show that no obvious reunion between ferroferric oxide nanoparticles, and uniform size, showed good monodispersity, average particle size is 350 nm. Magnetic separation experiments show that it has rapid magnetic responsiveness.

**Keywords: ferroferricoxide    nanoparticle    magnetic    dispersion**

# 目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
1 前言.....	1
2 文献综述.....	2
2.1 磁性纳米材料.....	2
2.2 磁性纳米材料的发展.....	2
2.3 磁性纳米材料的应用.....	3
2.3.1 在磁记录方面的应用.....	3
2.3.2 在纳米软磁材料方面的应用.....	3
2.3.3 在生物医学领域的应用.....	4
2.3.4 在金属有机高分子磁性材料方面的应用.....	4
2.3.5 在纳米吸波材料领域的应用.....	4
2.3.6 在纳米永磁材料方面的应用.....	4
2.4 磁性纳米材料的制备.....	5
2.4.1 溶剂热法.....	5
2.4.2 共沉淀法.....	5
2.4.3 微乳液法.....	7
2.4.4 水热法.....	7
2.4.5 球磨法.....	8
2.4.6 高温热解法.....	8
2.4.7 模板法.....	8
2.5 选题意义和研究内容.....	9
3 实验内容.....	10
3.1 实验药品和仪器.....	10
3.1.1 实验药品.....	10
3.1.2 实验仪器.....	10
3.2 原料的性质.....	10
3.3 实验步骤.....	12
3.3.1 制备工艺流程.....	12
3.4 制备过程.....	13
3.4.1 制备四氧化三铁的产物.....	13
4 结果分析与讨论.....	14
4.1 实验原理.....	14
4.2 反应温度确定.....	14
4.3 XRD 分析.....	17
4.4 SEM 分析.....	18

5 结 论.....	19
6 经济分析.....	20
6.1 原料的价格.....	20
6.2 能耗、水电设备折旧.....	20
6.3 税收与利润.....	21
7 致 谢.....	22
8 参考文献.....	23

## 1 前言

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1-100nm)或由它们作为基本单元构成的材料,这大约相当于 10~100 个原子紧密排列在一起的尺度。纳米材料从上世纪 80 年代发现到现在虽然才短短几十年,但使人类的生活、生产发生了巨大的改变。纳米材料处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域,从通常的关于微观和宏观的观点看,这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统,是一种典型的介观系统,它具有表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。当人们将宏观物体细分成超微颗粒(纳米级)后,它将显示出许多奇异的特性,即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质和大块固体时相比将会有显著的不同。

自 20 世纪 70 年代纳米颗粒材料问世以来,从研究内涵和特点大致可划分为三个阶段:第一阶段(1990 年以前):主要是在实验室探索用各种方法制备各种材料的纳米颗粒粉体或合成块体,研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于普通材料的特殊性能;研究对象一般局限在单一材料和单相材料,国际上通常把这种材料称为纳米晶或纳米相材料。第二阶段(1990~1994 年):人们关注的热点是如何利用纳米材料已发掘的物理和化学特性,设计纳米复合材料,复合材料的合成和物性探索一度成为纳米材料研究的主导方向。第三阶段(1994 年至今):纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构材料体系正在成为纳米材料研究的新热点。国际上把这类材料称为纳米组装材料体系或者纳米尺度的图案材料。它的基本内涵是以纳米颗粒以及它们组成的纳米丝、管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系。

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础按一定规律构筑或营造的一种新体系。它包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。对纳米阵列体系的研究集中在由金属纳米微粒或半导体纳米微粒在一个绝缘的衬底上整齐排列所形成的二位体系上。而纳米微粒与介孔固体组装体系由于微粒本身的特性,以及与界面的基体耦合所产生的一些新的效应,也使其成为了研究热点,按照其中支撑体的种类可将它划分为无机介孔复合体和高分子介孔复合体两大类,按支撑体的状态又可将它划分为有序介孔复合体和无序介孔复合体。在薄膜嵌镶体系中,对纳米颗粒膜的主要研究是基于体系的电学特性和磁学特性而展开的。

## 2 文献综述

### 2.1 磁性纳米材料

磁性纳米材料的应用可谓涉及在机械，电子，光学，磁学，化学和生物学领域有着广泛的应用前景。纳米科学技术的诞生将对人类社会产生深远的影响。磁性纳米材料的特性不同于常规的磁性材料，其原因是关联于与磁相关的特征物理长度恰好处于纳米量级，例如：磁畴尺寸，超顺磁性临界尺寸，交换作用长度，以及电子平均自由路程等大致处于 1-100nm 量级，当磁性体的尺寸与这些特征物理长度相当时，就会呈现反常的磁学性质。

### 2.2 磁性纳米材料的发展

纳米表征技术是高新材料基础理论与实际应用交叉融合的技术。对我国高新材料产业的发展有着重要的推动作用，其在全国更广泛的推广应用，能加速我国高新材料研究的进程，为我国高新技术产业的发展作出更大的贡献。在纳米表征技术下，磁性纳米材料的应用日显勃勃生机。例如磁性材料与信息化、自动化、机电一体化、国防，国民经济的方方面面紧密相关，磁记录材料至今仍是信息工业的主体。磁性纳米材料是一个前景十分广阔的领域，对其制备，性能及应用的探索必然成为研究的热点。在不久的将来，有可能开发出更多的具有特殊功能的磁性纳米材料。磁性纳米材料对经济社会的发展，特别是对高新技术的发展必然起到重要的作用。

科学的进步和社会的发展促使人们在磁性纳米材料的研究和应用领域也有了很大的发展。人类有意识的制备磁性纳米微粒，可以追溯到上个世纪 60 年代。然而大自然界中的磁性纳米微粒确早已经存在。例如高智商的海豚，千里返航的鸽子等都有由磁性纳米微粒所构成的磁罗盘。关于磁性微粒与生物体神经网络之间的联系，至今仍然没有成型的研究成果。磁性是物质的基本属性之一。从公元前四世纪开始人们发现了天然的磁石，我们的先辈们并用磁石和钢针制成了指南针，并将它用于军事与航海。1788 年，库仑把两点电荷之间的相互作用力规律推广到二磁极之间的相互作用上。1820 年，丹麦物理学家奥斯特发现了电流的磁效应。同一年向法国物理学家安培提出了分子电流假说，他认为物质磁性起源于分子间的电流。1831 年，英国科学家法拉第提出了电磁感应定律，并阐明磁场的概念，为统一电磁理论奠定了基础。1834 年，俄国物理学家楞茨发现了感应电流方向和磁场变化关系的楞茨定律。随后英国物理学家麦克斯韦将电和磁性现象联系起来，系统地提出了关于电磁场的麦克斯韦方程组，并预言了电磁波的存在。1888 年德国物理学家赫兹确切的证实了麦克斯韦的电磁场理论的正确性。十九世纪末随着铁磁性和抗磁性的发现，法国物理学家居里深入考察了抗磁性和顺磁性和温度之间的关系，并建立了顺磁磁化率与温度成反比的实验规律——居

里定律。居里的研究成果推动了固体磁性理论的蓬勃发展。1905 年郎之万将经典统计力学应用到一定大小的原子磁矩系统中，推导出了居里定律。1907 年，法国的物理学家外斯提出了铁磁体内部存在分子场和磁畴的假设，在理论上定性地解释了铁磁体的磁性。在上个世纪 20 年代之后，随着量子力学的发展，人们对物质磁性的认识也进入了新的阶段。人们认识到磁性的本质属于量子力学效应。运用量子力学许多科学家对氢分子进行了研究。他们发现了原子和分子中电子之间的静电相互作用所产生的交换效应。海森堡提出了关于绝缘磁性物质的局域自旋模型——海森堡模型，布洛赫和斯通纳提出了关于铁磁金属或合金的巡游电子模型。赫伯德考虑电子间的关联效应，提出了 Hubbard 模型。朗道和尼尔预言了反铁磁现象，尼尔提出了关于亚铁磁体的理论。

## 2.3 磁性纳米材料的应用

磁性纳米颗粒的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应使得它具有宏观材料所不具备的一些特殊的性质，例如超顺磁性、高矫顽力和低居里温度等。这就使得磁性纳米材料在工业、生物医学、电子信息等领域都具有其独特的应用价值。

### 2.3.1 在磁记录方面的应用

在当代信息社会中，磁信息材料和技术的应用占有很大的比例。而纳米磁性材料更开创了重要的新应用。例如，电子计算机中的磁自旋随机存储器。磁电子学中的自旋阀磁读出头和自旋阀三极管等都是应用多层纳米磁膜研制成的。最近国际上在铁氧体和磁性金属的复合磁记录材料的研究中取得了高饱和磁化强度和高矫顽力同时兼备的良好效果。

### 2.3.2 在纳米软磁材料方面的应用

对于软磁材料，一般要求有高的起始磁导率和饱和磁化强度。高的矫顽力和磁损耗宽频带等。研究表明，只要选择适当的化学组分和工艺条件。便可以分别制成性能优越的纳米永磁材料和纳米软磁材料。例如采用射频溅射法制成的纳米晶磁膜。已被制成高起始磁导率，高居里温度，高饱和磁通密度的三高纳米软磁材料。近年来开发的纳米磁性材料正沿着高频，多功能的方向发展。其应用领域将遍及软磁材料应用的各个方面。如高频变压器，磁屏蔽磁头，互感器，饱和电抗器，功率变压器等。新近发现的纳米微晶软磁材料在高频场中具有巨磁阻抗效应。又为它作为磁敏感元件的应用增添了多彩的一笔。



### 2.3.3 在生物医学领域的应用

磁性纳米材料经过表面改性等处理后。可作为超顺磁氧化铁纳米材料，在磁共振成像以及疾病诊断上有重要用途，也可用于磁性微球的制备。如用磁性微球制成的磁性液体，在外磁场作用下，其可向着磁化场方向运动。在均匀横向磁场中，磁性液体运动会出现紊流现象。在旋转磁场中会出现涡流现象。将磁性微粒作为载体制成微球药物制剂注入肿瘤供养动脉后。利用外磁场的诱导。载附抗癌药物的磁磁微球将被吸附且滞留于肿瘤区域。持续缓慢释放药物。使肿瘤及周围淋巴结组织内存在高浓度的化疗药物。而身体其它脏器药物浓度低。从而最大限度的降低药物的毒副作用。有选择性杀伤或抑制肿瘤细胞。

### 2.3.4 在金属有机高分子磁性材料方面的应用

自 80 年代末，国际上出现了以有机高分子化学和物理学为主的交叉学科。有机高分子磁学，打破了磁体只有与 3d 和 4f 电子金属有关，而与有机高分子无关的传统看法。有机高分子磁性材料分为复合型和结构两大类。前者在不加磁粉的情况下，其自身具有本征磁性的结构金属有机磁性材料。后者是在合成树脂中添加铁氧体或稀土类磁粉。经成型磁化成塑料磁性材料。这方面的工作在理论和应用方面均有重要的意义，但尚处于探索阶段。

### 2.3.5 在纳米吸波材料领域的应用

随着雷达，微波通信，电子对抗和环保等军用，民用科学技术的发展。微波吸收材料的应用日趋广泛。磁性纳米吸波材料的研究受到人们的关注。纳米铁氧体具有复介质吸收特性是微波吸收材料中较好的一种。其基本原理是当微波信号通过铁氧体材料时，将电磁波能量转化为其它形式能量而被消耗掉。这种损耗主要是铁氧体的磁致损耗和介质点损耗所致。纳米磁性材料，特别是类似铁氧体的纳米磁性材料放入涂料中。既有优良的吸波特性，又有良好的吸收和耗散红外线的性能加之密度小。在隐身方面的应用上有明显的优越性。

### 2.3.6 在纳米永磁材料方面的应用

对于永磁材料，要求磁性强。磁性稳定，即要求永磁材料具有高的最大磁能积，高的矫顽力，高的剩余磁通密度。同时要求这三个磁学量对温度等环境条件具有较高的稳定性。在实际情况中要求三者都较高是困难的。所以只能根据不同的需要来选择适当的永磁材料。目前永磁材料研究较多的是稀土永磁材料，一些稀土元素具有高的原子磁矩，高的磁晶各向异性，高的磁致伸缩系数，高的磁光效应以及低的居里点。由高的原子磁矩可以

得到高的剩磁。由高的磁晶各向异性可以得到高的矫顽力。钴和铁的居里点很高。选取适当的稀土元素和钴或铁的金属间化合物。可制得永磁性能良好的永磁材料。纳米磁性材料的特点之一是在一定条件下可得到的单磁结构，因而可显著提高永磁材料的矫顽力和永磁性能。纳米级的永磁材料磁性能更优越。其永磁性能可以随合金的组元，含量和制造工艺等不同而有显著的变化。目前研究较多的主要有 NdFeB 系，FeCrCo 系和 FeCoV 系。这些合金加少量其他元素如 Ti, Cu, Co, W 等还可进一步改善其永磁性或加工性。

## 2.4 磁性纳米材料的制备

制备磁性纳米颗粒的方法可分为化学方法和物理方法。常用的化学方法有溶剂热法，沉淀法、溶胶凝胶法、微乳液法、水热法、高温热解法和模板法。常用的物理方法有直流电弧等离子体法和球磨法。

### 2.4.1 溶剂热法

在水热法的基础上发展起来，指在密闭体积内，如反应罐，高压釜，以有机物或非水溶媒为溶剂，在一定的温度和溶液的自生压力下，原始混合物进行反应的一种方法。反应驱动力是可溶的前驱物或中间产物与稳定新相间的溶解度差溶剂热条件下，存在着溶剂的快速对流与溶质的有效扩散，消除了物料的质量传输；其反应条件非常温和，可以合成亚稳相，发展新的合成路线；相对低温环境有利于生长极少缺陷，热应力小，完美的晶体，并能均匀的进行掺杂以及易于控制产物晶体的粒度；相比较水热法，能有效避免表面羟基的存在。

YadongLi 等<sup>[1]</sup>用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在乙二醇中进行溶剂热反应，在加 e 下，反应 8-72 小时，制得单分散四氧化三铁单晶纳米颗粒，产率高达 92% 得到样品呈超顺磁性，饱和磁化强度为 81. 根据反应时间不同，可以控制颗粒的粒度为 200nm-800nm，该粒度与人体蛋白质细胞大小接近，表现出了良好的生物相容性，将对纳米生物学进展有着较大的推动作用”这也是现有文献第一次合成此粒度四氧化三铁单分散磁性纳米颗粒”且此种方法也可用于铁氧体纳米磁性颗粒的制备。

### 2.4.2 共沉淀法

沉淀法是在已配制的可溶盐溶液中（溶质可为一种组分或多种组分），加入适当的沉淀剂，使得金属离子沉淀或者结晶，将沉淀物脱水或者热解而制的粉体。沉淀法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒一般是首先将  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  可溶性盐溶液按一定比例配制成溶液，使用沉淀剂，如：NaOH 水溶液，氨水等在一定温度下形成胶体前驱物，后经过洗涤、过滤、干燥的过程得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，根据沉淀过程的差异，可将其分为：共沉淀法、氧化沉淀法和还原沉淀法。

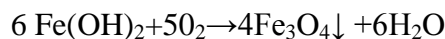
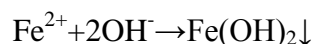
共沉淀法：共沉淀法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的化学反应方程式如下：



根据所用碱的强度不同和滴加方式可以将共沉淀法分为 Massart 水解法和滴定水解法。Massart 水解法<sup>[2]</sup>即首先按摩尔比 2:1 配制  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  可溶性盐溶液，之后直接加入强碱水溶液，一般为 NaOH 水溶液，加入后铁盐迅速水解结晶生成磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。滴定水解法<sup>[5]</sup>是将氨水滴入铁盐溶液中。邱星屏等分别采用上述两种方法制备了纳米尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，并得出如下结论：Massart 水解法合成制备的纳米尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒粒径尺寸分布较宽，而且颗粒形态呈现球型到立方体的多种形态，而滴定水解法制备的纳米尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒粒径尺寸都在 5-10nm 之间，且颗粒形貌主要为球型。

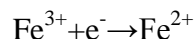
共沉淀法的最大优点是设备简单、成本低廉、反应时间短。但由于制备的颗粒为纳米尺寸，容易产生严重的团聚，而且由于在碱性环境下， $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  浓度比例很难精确控制，降低了产物的纯度。针对上述的缺点，温燕梅等将聚乙二醇引入作为表面活性剂来减少纳米颗粒的团聚；王恒志等<sup>[3]</sup>通过原电池来准确测定  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的反应起始浓度比，得到高纯度的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。

氧化沉淀法：在已配制好的可溶性  $\text{Fe}^{2+}$  溶液中，加入强碱溶液，充分搅拌，生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  悬浮液，在保持强碱环境下，按一定比例通过空气或加入其他氧化剂，使得  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，主要反应为：



孟哲等<sup>[17]</sup>用七水合硫酸亚铁作为铁源，NaOH 水溶液调节反应 PH 值，氧气为氧化剂，制得了平均粒径为 20nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。李发伸等<sup>[4]</sup>用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  作为亚铁源，KOH 水溶液调节反应 PH 值，用质量分数 5% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂逐滴加入调节溶液 PH 值为 7.3，制得了平均粒径为 18nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒，并有很好的粒径分布。

还原沉淀法：在可溶性的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液中，加入三分之一摩尔比的还原剂，使得被还原成  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔比为一比二，随后调节溶液的 PH 值为碱性，其主要反应如下：



王缓等<sup>[5]</sup>用硫代硫酸钠为还原剂，控制其与  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔比为 1:3，之后用氨水调节 PH 值，制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。涂国荣等<sup>[18]</sup>在工作的基础上，引入表面活性剂控制粒子的形貌和尺寸，制得了分布较好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。

### 2.4.3 微乳液法

微乳液法是用微乳乳化液作为反应容器，通过在微液滴内部的反应，化学沉淀来制备超细粉体的一种方法。微乳液通常由水、油和表面活性剂组成，有时还需助表面活性剂。在反应中，作为微反应器的液滴可以由分散在水相中的油相形成（O/W 型），也可以是分散在油相中的水相形成（W/O 型）。微乳液体系在一定的温度条件是热力学稳定体系，化学反应仅在微乳液内部进行，这样就有效的避免了所生成颗粒的进一步接触团聚。因而所生成的纳米颗粒尺寸均一性好、粒径分布窄、分散性好、且大部分为球型。同时，控制反应物浓度和水油相的比例可以获得不同粒径的单分散纳米颗粒<sup>[7]</sup>。Liu 等<sup>[8]</sup>以 NaOH 水溶液作为水相，甲苯为油相，SDBS 为表面活性剂，乙醇为助表面活性剂，形成油包水型微乳液，在有保护气体存在条件下，以  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{FeCl}_2$  混合液作为铁源，逐渐滴加到乳液中。得到了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。T. Hyeon 等在二甲苯/SDBS/乙醇，以及  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  水溶液形成的反相微乳液体系中，加入水合肼作为沉淀剂制备了尺寸均一、形貌规则的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉体。研究表明：通过控制水相与表面活性剂的比值以及铁源的浓度可以获得不同尺寸的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉体。

### 2.4.4 水热法

水热法是十九世纪中叶地质学家为了研究自然界矿成作用而发现的，二十世纪初科学家逐渐建立了水热合成理论，开始被广泛的用作功能材料合成的研究。水热法属于液相化学法的范畴，一般是在密封的压力容器中，以水作为溶剂，在高温高压下合成材料，反应过程中形成重结晶<sup>[9]</sup>。根据反应类型的不同，可以将其分类为：水热氧化、水热还原、水热沉淀、水热结晶和水热水解。水热法制备氧化物颗粒的基本原理是：在高温高压下，由于一些氢氧化物比氧化物的溶解度大，因此氢氧化物溶在水中，氧化物倾向于析出；也可将制备好的氢氧化物前驱体通过水热水解生成氧化物颗粒，从而避免了煅烧过程中氧化物颗粒的聚集。

Fan 等<sup>[10]</sup>用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 NaOH 作为原料，硫代硫酸钠作为氧化剂，用水热氧化法，制得了八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。实验表明：反应温度、配料的摩尔比、以及体系中 PH 值是影响颗粒形貌和性能的主要因素。Diamandescu 等<sup>[11]</sup>直接使用  $\text{FeSO}_4$  和 NaOH 水溶液作为原料，首先反应制备了  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  胶体，将胶体转入配有热电偶的不锈钢高压釜中，反应釜中是一个微电池，将水电解生成氧气，将  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  氧化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，从而制得了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。

在水热法的基础上，外加微波场或者磁场辅助，可提高所生成颗粒的分散性或者有效控制所生成颗粒的形貌。Kholam 等<sup>[12]</sup>用微波辅助，在水热的条件下使用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 NaOH 作为原料，在一定的温度下制得了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。实验表明：当  $\text{Fe}/\text{NaOH}$  的摩尔比大于 0.133 时，才可以获得所需的纳米

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。在水热的基础上，将反应釜置出于外加磁场中，利用磁场辅助作用下，分别用  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$ ， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$  和水合肼， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和水合肼为原料，聚乙二醇为表面活性剂，制得了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米线、纳米念珠。在外加磁场下，使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  容易沿着磁化轴向取向生长。

将水热法中的溶剂水换做非水的有机溶剂称为热溶剂法。热溶剂法避免了水的存在，在非水环境下，避免了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化问题。Si 等<sup>[13]</sup>用油酸、正己烷和月桂酸混合物作为反应介质，用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}$  粉作为铁源，在 180-190 °C 下，制得了颗粒尺寸为 10nm 左右分散良好的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。Pinna 等用苯甲醇作为溶剂，配位铁盐乙酰丙酮铁作为铁源，在 175-200 °C 下，等到了结晶性良好 8-25nm 左右的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。Li 等<sup>[14]</sup>用六水和氯化铁作为铁源，乙二醇为溶剂，在醋酸钠存在的条件下，用聚乙二醇为表面活性剂利用热溶剂法首次制备了颗粒尺寸在 200-800nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性颗粒。研究表明：乙二醇在高温条件下起还原作用，醋酸钠不仅作为配合还原剂而且增加了整个体系静电平衡的稳定性。

#### 2.4.5 球磨法

球磨法是通过钢球的撞击和研磨，将粗大的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒细化至纳米级别。Gerardo 等将 0.5-1  $\mu\text{m}$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与甲醇混合，在氩气保护下球磨，制得 7-10 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。总体来看物理方法容易实现工业化大规模生产，但其产物往往不是单一的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，可能是铁几种化合物的混合物，产品品质较低，颗粒分布不均，而且耗能过大。如需化学计量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，物理的方法一般不采用。

#### 2.4.6 高温热解法

将有机铁盐如  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  溶于十八烷烷溶液中作为前驱体，加入油酸等表面活性剂，在 300 °C 作用下，高温热解制得纳米尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性颗粒。该方法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒结晶度高，分散性好，但所需的试剂昂贵，而且制备所得的颗粒为亲油性颗粒。

#### 2.4.7 模板法

模板法是指用具有微孔结构的有机物作为模板，使得反应物或者单体在具有纳米尺度的微孔或者间隙反应而形成所需的纳米颗粒，或者以生物体蛋白或者细菌体空心结构作为模板，反应物或者单体在生物体溶液中反应而形成所需的纳米颗粒，亦称做生物矿化。这种方法制备的颗粒尺寸均一性好，但其形貌与所用模板有关，而且是在有机条件下制备，很容易粘附有机溶剂，具有生物毒性，限制了其应用范围。Morai 等用中空的苯乙烯-二乙稀基苯共聚物作为模板浸在  $\text{FeSO}_4$  溶液中，在碱性条件下用  $\text{KNO}_3$  氧化制得了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。Chen 等<sup>[15]</sup>用聚-4-乙炔基嘧啶和苯乙稀-4-乙炔基嘧啶聚合物<sup>[16]</sup>的孔洞作为模板分别合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。

## 2.5 选题意义和研究内容

纳米四氧化三铁在当今众多科学领域有着广泛的应用前景。通过对本课题的研究。第一，可以了解纳米材料的通用制备技术，探讨纳米材料制备过程中材料结晶成核长大等过程以及特点，从而了解并解决材料制备过程中的一些科学问题；第二，重点研究溶剂热法制备纳米粒子，得到更加成熟的工艺，为其大规模工业生产打下良好的基础；第三，如何制备单分散纳米材料是近年来此领域研究的重点难题通过纳米材料表面改性实验，进行颗粒的分散研究，从而获得良好的单分散体系，对纳米材料的应用具有十分重要的意义；第四，通过对磁性纳米四氧化三铁的研究初探，发展其在各领域的广泛应用。

本论文主要研究以下几方面内容：了解四氧化三铁的结构及其性质，采用溶剂热还原的方法合成纳米磁性四氧化三铁，通过技术手段的表征，了解实验主要工艺因素对产物大小，形貌，性能等方面的影响揭示溶剂热制备中反应温度。反应时间以及高压釜填充度对产物各方面性质的影响。了解纳米颗粒表面改性的原理手段，研究产物表面的改性情况，分析产物表面包覆情况。使用不同的表面活性剂进行试验，进一步了解表面活性剂在防颗粒团聚方面的应用。对纳米磁性四氧化三铁的应用进行初探性研究。

改变保温时间和温度，分析保温时间和温度的改变对四氧化三铁的产物的结晶影响，形貌的影响，以及颜色变化，磁性强弱。通过 XRD、SEM 以及物理观察分析并解释反应得到的现象及结果。本文的研究主要用在重金属吸附。

### 3 实验内容

#### 3.1 实验药品和仪器

##### 3.1.1 实验药品

表 3-1 实验原料

Tablet3-1 Experimental raw material

原料名称	纯度	生产厂家
柠檬酸三钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙酸钠	AR	上海久亿化学试剂有限公司
乙二醇	AR	上海久亿化学试剂有限公司
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR	上海久亿化学试剂有限公司
无水乙醇	AR	西陇化工股份有限公司

##### 3.1.2 实验仪器

表 3-2 实验设备

Tablet3-2 Experimental facilities

仪器设备名称	型号	生产厂家
电热恒鼓风干燥器	DGG-9140A 型	上海森信实验仪器有限公司
恒温磁力搅拌器	78HW-1	江苏金坛荣华仪器制造有限公司
电子天平	FA2004	上海恒平科学仪器有限公司
离心机	800	江苏金坛荣华仪器制造有限公司
真空干燥箱	DZG-6020 型	上海森信实验仪器有限公司
超声波洗涤器	KQ-500B	昆山超声仪器有限公司

#### 3.2 原料的性质

柠檬酸钠（sodium citrate），又称枸橼酸钠，是一种有机化合物，外观为白色到无色晶体。柠檬酸钠在食品、饮料工业中用作风味剂、稳定剂；在医药工业中用作抗血凝剂、化痰药和利尿药；在洗涤剂工业中，可替代三聚磷酸钠作为无毒洗涤剂的助剂；还用于酿造、注射液、摄影药品和电镀等。

无水乙酸钠，无色无味的结晶体，在空气中可被风化，可燃。溶于水和乙醚，微溶于乙醇。三水醋酸钠的熔点 58℃，相对密度 1.45，自燃点 607.2℃。于 123℃ 时脱去 3 分子水。无水醋酸钠的熔点 324℃，相对密度 1.528。其用作有机合成的酯化剂以及摄影药品、医药、印染媒染剂、缓冲剂、化学试剂、肉类防腐、颜料、鞣革等许多方面。可用于制取各种化工产品，如呋喃丙烯酸、醋酸酯和氯乙

酸等。该品作为调味料的缓冲剂，可缓和不良气味并防止变色，具有一定的防霉作用。亦可用作调味酱、酸菜、蛋黄酱、鱼糕、香肠、面包、粘糕等的酸味剂。与甲基纤维素、磷酸盐等混合，用于提高香肠、面包、粘糕等的保存性。用作普通分析试剂、媒染剂、缓冲剂，还可用于染料合成及影片冲洗。用于医药、印染及有机合成用作媒染剂和缓冲剂，也用于染料和制药工业用于印染、医药、摄影等，亦用作酯化剂、防腐剂。

乙二醇（ethylene glycol）又名“甘醇”、“1, 2-亚乙基二醇”，简称 EG。化学式为  $(\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH})_2$ ，是最简单的二元醇。乙二醇是无色无臭、有甜味液体，对动物有毒性，人类致死剂量约为 1.6 g/kg。乙二醇能与水、丙酮互溶，但在醚类中溶解度较小。用作溶剂、防冻剂以及合成涤纶的原料。乙二醇的高聚物聚乙二醇（PEG）是一种相转移催化剂，也用于细胞融合；其硝酸酯是一种炸药。

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，中文名称：氯化高铁，六水合氯化高铁，氯化铁，三氯化铁。英文名称：Iron (III) chloride。分子量：270.32 氯化高铁和氯化铁是同一种物质，即三氯化铁。氯化高铁里的高是为了区分氯化亚铁里的亚。

无水乙醇，化学式为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，无色澄清液体，有灼烧味。易流动。极易从空气中吸收水分，能与水和氯仿、乙醚等多种有机溶剂以任意比例互溶。能与水形成共沸混合物（含水 4.43%），共沸点  $78.15^\circ\text{C}$ 。相对密度（ $d_{20}^{20}$ ）0.789。熔点  $-114.1^\circ\text{C}$ 。沸点  $78.5^\circ\text{C}$ 。折光率（ $n_{20}^D$ ）1.361。乙醇是重要的有机溶剂，广泛用于医药、涂料、卫生用品、化妆品、油脂等各个方法，占乙醇总耗量的 50% 左右。也是重要的基本化工原料，用于制造乙醛、乙二烯、乙胺、乙酸乙酯、乙酸、氯乙烷等等，并衍生出医药、染料、涂料、香料、合成橡胶、洗涤剂、农药等产品的许多中间体，其制品多达 300 种以上。

正硅酸乙酯是一种无色液体，主要用作耐热涂料、耐化学作用的涂料、有机合成中间体。正硅酸乙酯是无色液体，稍有气味。熔点  $-77^\circ\text{C}$ ，沸点  $165.5^\circ\text{C}$ 。微溶于水，溶于乙醇、乙醚。在潮湿空气中逐渐混浊、静置后析出硅酸沉淀。无水分存在时稳定，蒸馏时不分解。能与乙醇和乙醚混溶，微溶于苯，几乎不溶于水，但能逐渐被水分解成氧化硅。易燃。高浓度时有麻醉性。有刺激性。

氨水（化学式： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，式量 35.045）又称阿摩尼亚水，主要成分为  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，是氨气的水溶液，无色透明且具有刺激性气味。熔点  $-77^\circ\text{C}$ ，沸点  $36^\circ\text{C}$ ，密度  $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 。易溶于水、乙醇。易挥发，具有部分碱的通性，由氨气通入水中制得。有毒，对眼、鼻、皮肤有刺激性和腐蚀性，能使人窒息，空气中最高容许浓度  $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。

农业上经稀释后可用作化肥。无机工业用于制造各种铁盐。毛纺、丝绸、印染等工业用于洗涤羊毛、呢绒、坯布，溶解和调整酸碱度，并作为助染剂等。有机工业用作胺化剂，生产热固性酚醛树脂的催化剂。也用作洗涤剂、中和剂、生物碱浸出剂。



### 3.3 实验步骤

#### 3.3.1 制备工艺流程

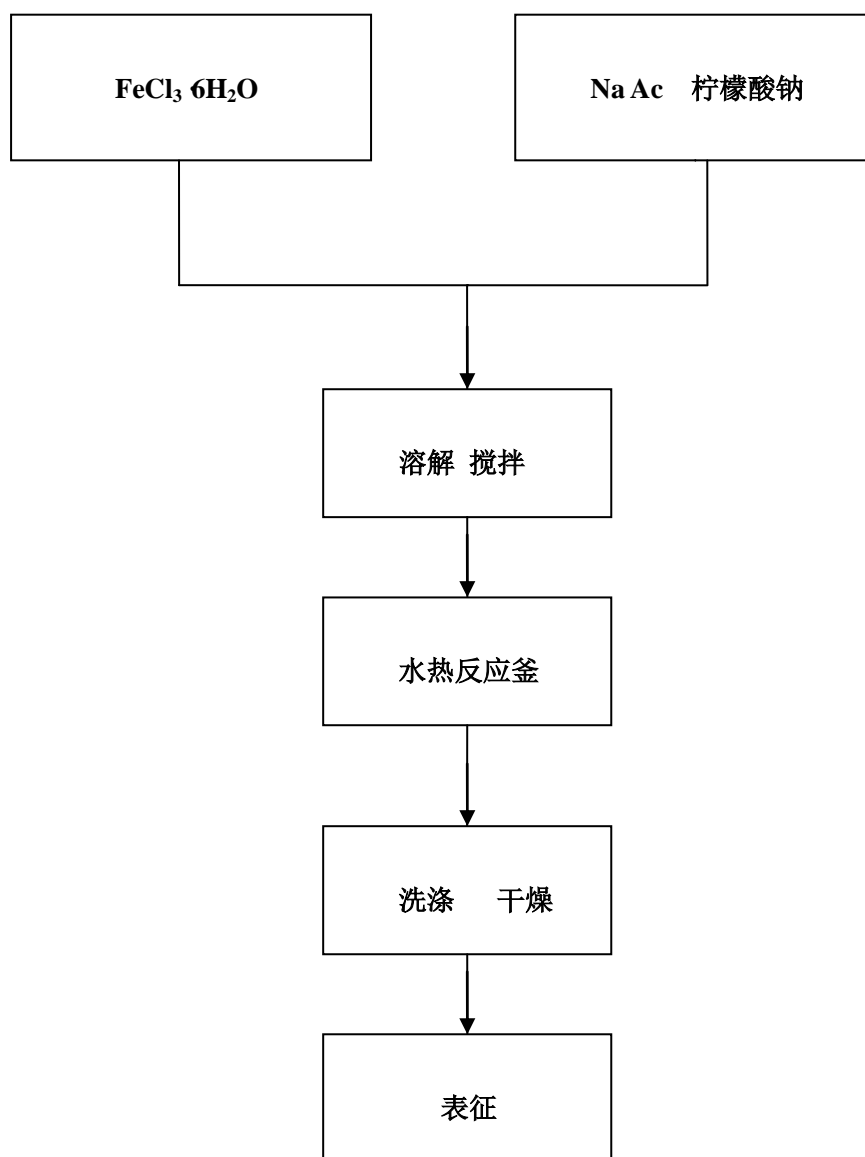


图 3.3 试样制备工艺流程

Fig3.3 Experimental process map

### 3.4 制备过程

#### 3.4.1 制备四氧化三铁的产物

##### 一、溶液配置

量筒量取一定量的乙二醇作为溶剂，置入一个烧杯中。用电子秤称量一定质量的硫酸铁，将其溶解于刚量取的乙二醇中；再用电子秤称取一定质量的无水乙酸钠，溶解于乙二醇中，将此溶液用磁粒子搅拌器进行高速的搅拌；再用天平量取一定量的聚乙二醇，再搅拌过程中缓慢加入溶液中，高速搅拌 10 分钟，得到溶剂热反应的原料。

##### 二、高温溶剂热反应

将上一步配置好的溶液置于高压反应釜中，对反应釜进行密封后置入电烘箱中，加热一定温度后保温。

##### 三、样品处理

待反应结束样品冷却后，将反应剩余废液除去，得到反应产物，转移至烧杯。对反应产物用乙醇进行清洗，向烧杯中倒入大量乙醇，用超声波清洗机进行超声震荡后，采用磁分离方法分离产物；再向烧杯中加入大量去离子水，同样用超声波清洗机进行超声震荡后，采用磁分离方法分离产物。反复上面的清洗过程各三次。

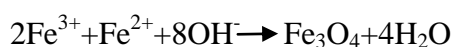
##### 四、烘干

将清洗后的样品在烘箱中 60℃ 烘干，得到粉末状产物。

## 4 结果分析与讨论

### 4.1 实验原理

本实验采用溶剂热还原的方法进行四氧化三铁纳米颗粒的制备。以硫酸铁为铁源，采用乙二醇作为溶剂并对三价铁离子进行部分溶剂热还原，生成四氧化三铁。通过两步主要反应，可能的反应如下：



### 4.2 反应温度确定

溶剂热反应中，对生成产物影响最大的因素是反应温度。我们采用电热鼓风干燥箱进行加热以及温度控制，其采用热电偶类型传感器，温度精度为 0.1℃，温度波动为 1℃，对于本反应的温度，可以将温度偏差控制在 1% 以内；对于反应温度的选择，随着反应温度的提高，有利于产物的结晶，所以前期采用 120℃、160℃、180℃ 的溶剂热反应进行最低合成温度的初探。结果显示：经过 120℃ 的溶剂热反应后，只得到少量黄色产物，磁分离实验显示没有磁性；160℃ 的溶剂热反应后，产物颜色为浅黑色，磁分离实验显示其磁性较弱；180℃ 的溶剂热反应后，产物颜色为黑色，磁分离实验显示其有较强磁性。实验工艺条件和实验现象见表 4.1，产物水溶液的磁分离实验结果见图 4.1，图 4.2 和图 4.3。所以实验的最低温度定为 180℃。而由于反应釜的耐受温度，实验的最高温度不能高于 200℃。



图 a

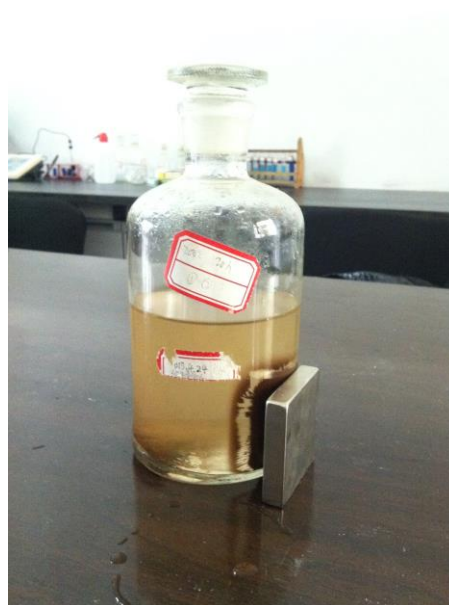


图 b

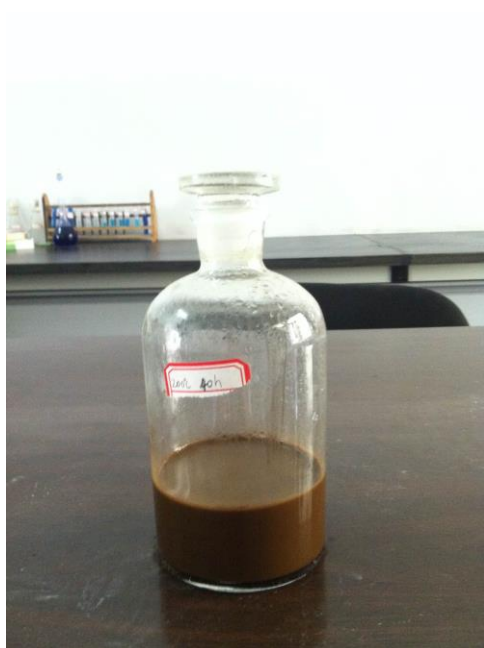


图 c



图 d

图一 同一温度不同时间的磁性强弱对比

Fig 1 The same temperature at different times of magnetic strength contrast

图 a 为 200℃ 20h、图 b 为外加磁场下 200℃ 20h、图 c 为 200℃ 40h、图 d 为外加磁场下 200℃ 40h，从上图，在同一温度下不同时间的对比中，实验结果表明，时间越长，溶液的颜色也越深，在外加磁场的情况下，磁性也越强，说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  随着时间的增长，其磁性也加强。

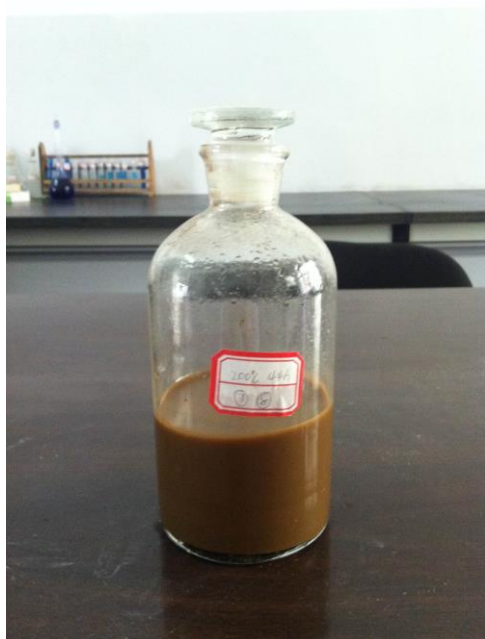


图 c

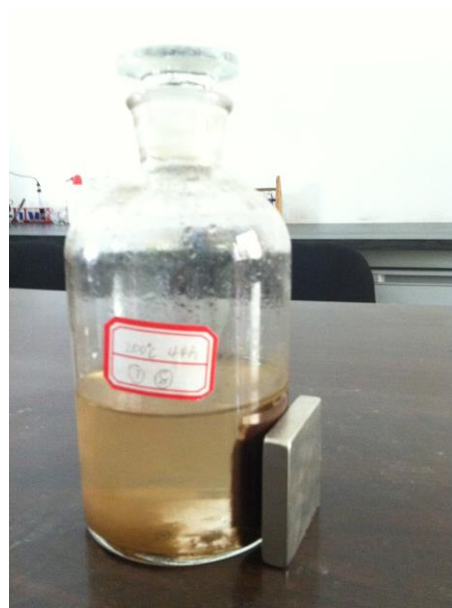


图 b



图 c



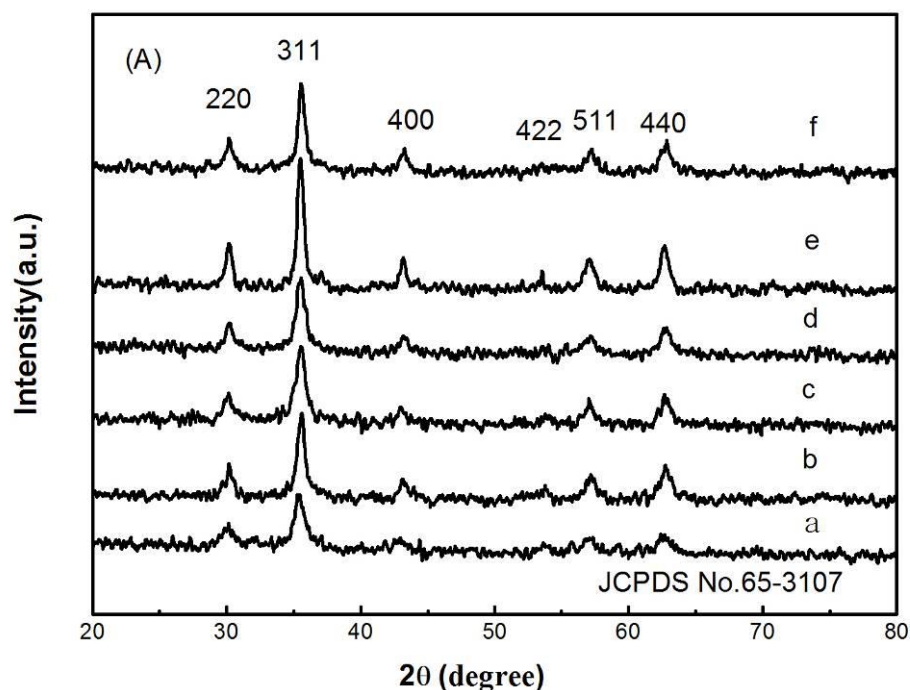
图 d

图二 同一时间不同温度的磁性强弱对比

Fig 2 At the same time in different temperature magnetic strength contrast

图 a 为 200℃ 44h、图 b 为外加磁场下 200℃ 44h、图 c 为 220℃ 44h、图 d 为外加磁场下 220℃ 44h，从上图，在同一时间下不同温度的对比中，实验结果表明，温度越高，溶液的颜色也越深，在外加磁场的情况下，磁性也越强，说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  随着温度的升高，其磁性也加强。

### 4.3 XRD 分析



图三 同一温度下不同反应时间的 XRD

Fig1. XRD patterns of samples prepared at different reaction time

(A) Reaction time/h: a. 8; b. 16; c. 20; d. 24; e. 46; f.48;

上图为  $200^\circ\text{C}$  保温时间分别 8h、16h、20h、24h、46h、48h 时间下制备的四氧化三铁颗粒的 XRD 图谱。从图中可以看出，XRD 谱中  $2\theta$  对应的时，出现了明显的衍射峰，经过与 PDF 卡片 65-3107 比较，这些为四氧化三铁的衍射峰。8 个小时的时候刚刚开始有特征峰，随着时间的增加，特征峰也随之增加，当达到 46 小时的时候，出现的特征峰越来越尖锐。说明其结晶性能较好。

#### 4.4 SEM 分析

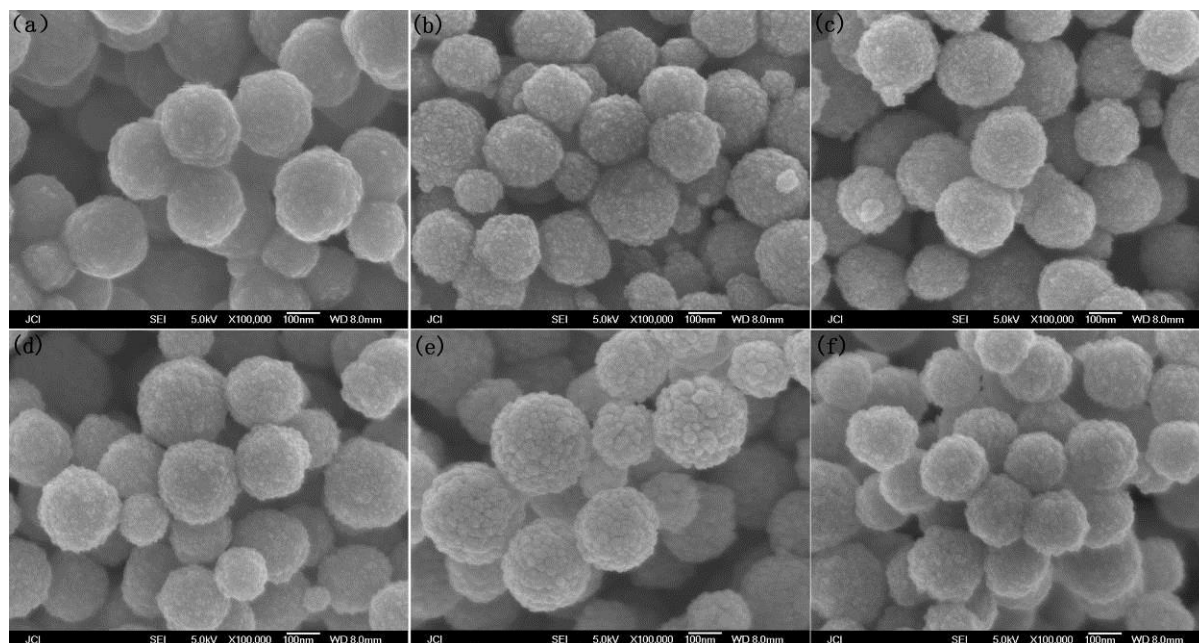


图 4 同一温度 不同时间的 SEM 图

Fig4. SEM images of samples prepared at different reaction time

Reaction time/h: (a) 8; (b) 16; (c) 20; (d) 24; (e) 46; (f) 48

上图是保温时间为 8h、16h、20h、24h、46h、48h 时间下所制备四氧化三铁颗粒的 SEM 照片。从图中可以看出保温时间为 8h 制的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒所形成的球形颗粒不是完整的，随着保温时间的增长，所生成颗粒的形貌逐渐趋于完整。在保温时间 46h 的条件下球形颗粒最完整直径最大。

## 5 结 论

本文通过不同的体系溶剂热法合成了四氧化三铁颗粒，用 XRD，SEM，对其结构形貌与性能进行了表征。同时研究了反应时间以及表面活性对其结构域性能的影响。

在乙二醇/醋酸钠/柠檬酸钠体系中，表明所制备四氧化三铁颗粒尺寸为 400nm 左右。在反应时间 8h 以下体系无法生成黑色四氧化三铁颗粒沉淀，只生成红褐色悬浊液。在 8h 以上，随着反应时间的增长，所生成颗粒的形貌逐渐趋近与球形，颗粒表面完整，颗粒的结晶性能逐渐变好。制得的四氧化三铁颗粒具有室温体磁性，其饱和磁化强度接近块体四氧化三铁。



## 6 经济分析

### 6.1 原料的价格

本实验所用基本原料有：柠檬酸三钠、无水乙酸钠、乙二醇、氯化高铁、。所用溶剂有：无水乙醇。其价格见表 6-1

表 6.1 原料成本

Table 6.1 Material cost

原料	纯度(%)	产地	价格(元)
柠檬酸三钠	AR	国药集团化学试剂有限公司	15
无水乙酸钠	AR	上海久亿化学试剂有限公司	13
乙二醇	AR	上海久亿化学试剂有限公司	17
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CP	上海久亿化学试剂有限公司	16
无水乙醇	AR	西陇化工股份有限公司	8

### 6.2 能耗、水电设备折旧

由于该产品仍在试验阶段，从实验到实际生产还需要一个长期的探索过程，一下是我把实验阶段的一些消耗成本做的一个简单统计，如表 6-2。这些数据虽然跟实际生产上有很多的不同，但也会为实际生产提供一些基础数据。

表 6.2 实验经费

Table 6.2 Experiment cost

消耗的种类	水	电	折旧	药品	合计
费用（元/月）	10	100	100	69	279

### 6.3 税收与利润

磁性纳米材料是一个前景十分关阔的领域，对其制备，性能及应用的探索必然成为研究的热点。随着人们对环境保护意识的不断增加，它最终将成为材料产业发展的主流方向。由于该产品仍在试验阶段，税收和利润无法计算。但是，我们可以预见不久的将来，该产品会有很大的发展前景和巨大的利润空间。它将会为人类的科技发展、环境保护和社会进步作出它应有的贡献。

## 7 致 谢

本论文是在江向平老师亲切关怀和悉心指导下完成的。值论文即将完成之际，谨向江老师在我实验期间查找资料上所给予的悉心指导和讲解，以及生活上的关心和帮助表示衷心的感谢。江老师严谨的治学态度、渊博的专业知识、勤勤恳恳的工作作风、乐观向上的处世方式、平易近人的人格魅力及无微不至的人文关怀，都给我留下了深刻的印象，并将使我受益终生。在此向恩师表示深深的敬意和衷心的感谢。

感谢华南理工大学材料学院的老师做的XRD，X-射线衍射。感谢工程中心SEM图像分析老师在分析四氧化三铁形貌测试工作中给予的帮助，感谢其它实验室教授在实验中提供的实验器材和室友药品的帮助。此外，在学习期间，还得到了其它实验室老师和同学们在学习工作上的大力支持和无私的帮助，在此一并向他们表示感谢。

感谢 10 级无非毕业生同学在实验和生活中给予的建议和帮助。感谢我的家人和朋友多年来对我生活上的关心和精神上的支持。

## 8 参考文献

- [1] Yadong Li, hong Deng, Xiaolin Li, et al. Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44: 2782-2785
- [2] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media[J]. *IEEE Trans Magnetics*, 1981, 17: 1247.
- [3] 王恒志, 吴东辉, 李建华.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超细粉体的制备[J]. *江苏化工*. 2001 (5): 28-30.
- [4] 李发伸, 王涛, 王颖等.  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒及与共沉淀法制备该样品的比较[J]. *物理学报*, 2005. 54. (7): 3100-3105.
- [5] Shen L, Laibins P E, Hatton T A. Bilayer surface tantstabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 447-453.
- [6] 王缓, 徐利华, 邸其龙. 利用还原共沉淀法制备纳米四氧化三铁磁性粉体[J]. *纳米科技*, 2007 (6): 641-644.
- [7] 倪星元. 纳米材料制备技术[M]. 北京: 化学工业出版社. 2007.
- [8] Liu Z L, Wang X, Yao K L, et al. Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsions[J]. *J. Mater. Sci* 2004, 39: 2633-2637.
- [9] 施利毅, 纳米材料[M]. 上海: 华东理工大学出版社. 2006, 30.
- [10] Fan R, Chen X. H, Gui Z, et al. A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [J]. *Mater. Res. Bull.* 2001, 36: 497-502.
- [11] Diamandescu L, Mihaila T. D, Teodorescu V, et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of some substituted magnetites [J]. *Mater. Lett.*, 1998, 37: 340-348.
- [12] Kholam Y. B, Dhage S. R, Potdar H. S, et al. Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) powder[J]. *Mater. Lett.*, 2002, 56: 571-577.
- [13] Si S F, Li C H, Wang X, et al. Magnetic monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles[J]. *Cryst Growth Des*, 2005. 5(2): 391-393.
- [14] Li Z. Chen H, Bao H B, et al. One-pot reaction to synthesize water-soluble magnetite nanocrystals[J]. *Chem Mater*, 2004. 16(8): 1391-1393.
- [15] Chen D, Xu R. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powder [J]. *Mater. Res. Bull.* 1998, 33: 1051-1021.
- [16] Youjin Lee, Jinwoo Lee, Che Jin Bae, et al. Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Conditions[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15: 504-509.
- [17] 孟哲, 张冬亭, 王春平. 磁性纳米级  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的氧气诱导、空气氧化液相合成与表征[J]. *光谱实验室*, 2003, 20(4): 489-491.

- [18] 涂国荣,刘翔峰,杜光旭等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料的制备与性能测定[J].精细化工,2004,21:641-644.