

# 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的制备与应用

张 杰,胡登华

(湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了对磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的制备和应用进行总结和回顾,综述了磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的机械研磨法、沉淀法、微乳液法、溶剂热法、溶胶-凝胶法、热分解有机物法等几种主要制备方法,分析了各制备方法的特点;介绍了磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒在磁流体、磁记录材料、生物医学以及催化剂载体等领域的应用,并对磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒未来的研究重点和应用前景进行了展望;如何更经济更环保地制备粒径可控且分布均匀的磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒是今后研究的热点与重点;纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒同时具备磁性颗粒和纳米颗粒的双重优势的应用性研究也极为重要.

**关键词:**磁性;纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;制备方法;应用

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.10.002

## 0 引 言

由于材料在纳米尺度表现出来的量子尺度效应,纳米体系的制备和应用吸引着越来越多的科研人员对其进行研究.在众多的纳米材料中,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒以其优良的性质和广泛的应用潜力而备受关注.纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  有颗粒粒径小、比表面积很大、磁敏等特性,在磁流体、磁记录材料、生物医学和催化剂载体等领域应用前景光明.

## 1 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微粒的制备方法

科研工作者开发了许多磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒的制备方法,比较常用的方法主要有机械研磨法、沉淀法、微乳液法、溶剂热法、溶胶-凝胶法、热分解有机物法等.

### 1.1 机械研磨法

机械研磨法以粉碎和研磨为主体,其原理<sup>[1]</sup>是在球磨机中加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  细粉颗粒,通过研磨球、研磨罐以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒之间的频繁撞击,强烈的塑性变形使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒反复破碎细化至纳米级.机械研磨法操作简单,重现性好,容易实现工业化,但能耗高,易引入杂质,且多为微米级粒径的具有纳晶粒组织的颗粒聚集体,必须采用湿磨工艺才能得到高度分散的纳米颗粒.

Gerardo F. Goya<sup>[2]</sup>以甲醇作有机载体,在氩气保护下球磨  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,得到  $7\sim 10\text{ nm}$  的超顺磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子.

### 1.2 沉淀法

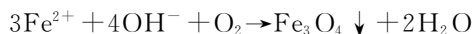
沉淀法是指在一定浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  混合溶液中加入沉淀剂,使得原料液中的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子以氢氧化物胶体的形式沉淀出来,然后在一定条件下(如加热等)使胶体脱水得到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的悬浮液,最后洗涤、干燥滤饼得到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒的方法.根据沉淀过程特点的不同,一般将沉淀法分为化学共沉淀法、氧化沉淀法和还原沉淀法三种.

**1.2.1 化学共沉淀法** 化学共沉淀法是最早采用的合成金属氧化物纳米颗粒的液相化学反应方法.共沉淀法是将  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的按物质的量比  $1:2$  混合,用碱溶液作为沉淀剂,在一定的温度、pH 及保护气氛下反应,再高速离心或磁场分离获得纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒.此法最大的优点是设备简单、成本低、操作简单,工艺流程短;其主要不足是产物纯净度、粒径和磁学性能的影响因素较多,对反应过程的控制要求较严格,否则极易出现团聚现象,使产品粒径分布范围变宽.

王恒志等<sup>[3]</sup>通过控制原电池的电动势将混合溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔比精确定量到  $1:2$ ,然后将混合溶液加入到过量的氨水溶液中,从而沉淀得到高纯度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微粒.王冰等<sup>[4]</sup>采用改进的共沉淀法,在超声强化和表面活性剂修饰的双重作用下,成功地制备出粒径在  $10\text{ nm}$  左右,分散性良好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超顺磁纳米晶体.利用超声波产生的“超声波气泡”爆炸后释放出的巨大能量

以产生具有强烈冲击的微射流,微射流的强烈冲击对团聚起到剪切的作用,避免团聚现象,有利于小粒径微粒的生成。

**1.2.2 氧化沉淀法** 在充分搅拌下,向  $\text{Fe}^{2+}$  溶液中加入过量沉淀剂(如氨水等),溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  离子被完全沉淀得到  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  悬浮液,然后采用通入  $\text{O}_2$  诱导或加入适量的氧化剂(如双氧水等)等方法,将  $2/3$  物质的量的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  氧化,从而制得纳米级  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒的方法即为氧化沉淀法。其基本原理如下:



李发伸等<sup>[5]</sup>在搅拌条件下向  $20\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{FeSO}_4$  溶液中加入  $\text{KOH}$  溶液,调节  $\text{pH}$  值至 8 使溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  离子被完全沉淀生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  胶体。然后向快速搅拌的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  悬浮液中滴加一定浓度的双氧水,制备得到了球形、粒度分布较窄的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子。Thapa D 等<sup>[6]</sup>在  $80\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$  的高温条件下,用氨水沉淀溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  离子后,过滤、洗涤得到滤饼,室温下将滤饼置于空气中陈化干燥后得到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒;他们还认为影响粒径大小的关键因素是  $\text{Fe}^{2+}$  的起始浓度和沉淀的速度。胡大为等<sup>[7]</sup>采用弱外磁场诱导的氧化共沉淀法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒,通过调节原料氯化亚铁浓度和弱外磁场可得到粒径和形貌可控的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒,研究表明外磁场的诱导作用可以明显缩短反应时间,使粒径分布变窄。

**1.2.3 还原沉淀法** 所谓还原沉淀法即在充分搅拌的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液中加入适量还原剂,将  $1/3$  物质的量的  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,使  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  物质的量比达到  $1:2$ ,然后调节体系的  $\text{pH}$ , $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  共沉淀得到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒。

王绥等<sup>[8]</sup>利用还原共沉淀法制备的四氧化三铁颗粒呈球形,平均粒径大约  $21\text{ nm}$ ,磁滞回线测试结果表明制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒具有超顺磁性。涂国荣等<sup>[9]</sup>以  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  作还原剂,在水溶液中用表面活性剂进行包覆,使外表面形成保护层,从而较好地解决了  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化问题,得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。

### 1.3 微乳液法

近年来,由于纳米技术的兴起,反相胶束反应器制备纳米微粒的方法得到重视。微乳液通常是由水相、油相和表面活性剂组成的透明的各向同性热力学稳定体系。其中水相为分散相,油相作为分散介质,表面活性剂为乳化剂,形成  $\text{W/O}$  型或  $\text{O/W}$  型微乳液。微乳液法就是以微乳液中存在的大量微乳液滴为微型反应器合成物质的方法。由于反应被限定在微乳液滴的水核(即“微型反应

器”)内部,有效避免了生成的微粒之间的团聚,因而得到的产物粒径分布范围窄,呈分散性高的形态规则的球形。

Lopez-Quintela M A 等<sup>[10]</sup>采用双微乳液法,在  $\text{AOT-HO-n-Heptance}$  体系中,将含有一定浓度的摩尔比为  $1:2$  的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的微乳液与含有氨水的微乳液充分混合,离心分离反应后的沉淀产物,干燥庚烷、丙酮洗涤后的沉淀产物得到粒径为  $4\text{ nm}$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。宋丽贤等<sup>[11]</sup>先以  $\text{AEO}_9$  作为乳化剂、环己烷作为油相,分别在  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  溶液和  $\text{NaOH}$  溶液中形成  $\text{W/O}$  微乳液,然后采用双微乳液混合法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒。制得产物具有超顺磁性且纯度较高,平均粒径为  $24\text{ nm}$  左右。赵增宝等<sup>[12]</sup>以甲苯为油相、十二烷基苯磺酸钠作为乳化剂, $80\text{ }^\circ\text{C}$  下在摩尔比为  $1:1.75$  的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  盐溶液中形成微乳液,然后缓慢滴加  $\text{NaOH}$  溶液得到粒径均与分布在  $40\sim 100\text{ nm}$  的  $1:2$  颗粒。

虽然微乳液法实验装置简单、能耗低、操作方便、应用领域较广,但产率不高、制备过程中耗用大量表面活性剂,因此生产成本较高,难以大量生产。

### 1.4 溶剂热法

溶剂热法<sup>[13]</sup>的原理是在密封的压力容器(如高压釜)中加入水或有机溶剂作为反应介质,通过加热在反应容器内创造一个高温、高压的环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解后发生反应并重结晶,再分离和热处理重结晶产物得到纳米粒子。该法的优点在于合成的纳米晶体晶粒发育完整,磁性较好,粒度分布均匀。其缺点是制备条件苛刻,需要高温高压,设备投资大,生产成本相对较高,难以大批量生产。

Fan R 等<sup>[14]</sup>以  $\text{FeSO}_4$  作原料, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  作氧化剂, $\text{NaOH}$  作沉淀剂,在  $140\text{ }^\circ\text{C}$  采用氧化水热法制得了粒径为  $50\text{ nm}$  的准球形多面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体,产率高达  $90\%$ 。Si S F 等<sup>[15]</sup>以油酸、月桂酸和正己烷的混合物作为反应介质,在  $180\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$  以铁盐和铁粉为原料进行溶剂热反应,得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒粒径在  $10\text{ nm}$  左右,且分散良好。高倩等<sup>[16]</sup>采用溶剂热法以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料,聚乙二醇(PEG)为表面活性剂,通过控制碱源( $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$ )的种类和用量、反应时间及溶剂(乙二醇或  $1,2$ -丙二醇)等可制备出具有亲水性、分散性好、超顺磁性和粒径可控的立方晶系纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

### 1.5 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法(Sol-Gel)是近年来发展起来的一种液相制备单分散金属氧化物颗粒的新工艺。

此法通常是将金属有机或无机化合物经溶液制成均匀溶胶,再在一定条件下脱水使其浓缩成透明固体凝胶,凝胶经干燥,焙烧可得到纳米级氧化物。溶胶-凝胶法的优点是能够保证严格控制化学计量比,制备过程能耗相对较低、产物纯度高、粒径均匀、分散性好等优点,因而得到了广泛的应用。但其所用原料多为有机物,尤其是其金属醇盐前驱体,毒性较大,且价格昂贵。

周洁等<sup>[17]</sup>将  $\text{FeSO}_4$  溶液缓慢加入到  $\text{KOH}$  与  $\text{KNO}_3$  的混合溶液中,将得到的墨绿色溶胶充分搅拌后置于  $90\text{ }^\circ\text{C}$  的水浴中加热,陈化 4 h 后即得到黑色的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  凝胶溶液。磁分离后洗涤干燥可制备出粒径最小为 36 nm 的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子。李志慧等<sup>[18]</sup>  $40\text{ }^\circ\text{C}$  将硝酸铁和乙二醇剧烈搅拌 2 h 形成溶胶,然后升高水浴温度到  $80\text{ }^\circ\text{C}$  直至红棕色凝胶形成后再老化 2 h。制得的凝胶置于烘箱中  $120\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 4 h 得干凝胶。通过控制真空干燥干凝胶的反应温度可获得 8.0~15.5 nm 范围不同粒径的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。

### 1.6 热分解有机物法

热分解有机物法的基本原理是先通过高温分解铁源前驱体(如  $\text{Fe}(\text{CO})$ 、 $\text{FeCup}_3$  等)得到铁原子,再控制氧化由铁原子生成的铁纳米颗粒即可得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微粒。该法制得的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒具有粒径可控、分布较窄,且结晶度高等优点。

郑兰香等<sup>[19]</sup>首先用草酸沉淀莫尔盐中的  $\text{Fe}^{2+}$  得到草酸亚铁,然后加热草酸亚铁得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。通过在反应体系中加入适量硫酸、分散剂和表面活性剂,可减缓沉淀反应速度,防止沉淀团聚,同时加入适量丁醇作还原剂,可有效防止三氧化二铁的生成。Chiu W S 等<sup>[20]</sup>采用椰子油中提取的油酸作为配位基制备了油酸铁盐,并以油酸铁盐为前驱体通过控制反应时间制得粒径 4~18 nm 且分布均匀的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体。

### 1.7 其他方法

除了以上几种常用的制备方法外,人们还研究开发了一些其他制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的方法,如多元醇还原法<sup>[21-22]</sup>、生物模板合成法<sup>[23]</sup>、原子空间排序诱导法<sup>[24]</sup>、回流法<sup>[25-26]</sup>、原子空间排列诱导法<sup>[27]</sup>和生物菌辅助合成法<sup>[28]</sup>等。随着研究的进一步深入,将会出现更多新颖的磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子制备方法。

## 2 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的应用

### 2.1 磁性流体<sup>[29-31]</sup>

磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的工业应用中,用途最广的

就是磁流体,又称磁液。磁流体是一种新型的液态磁性材料,它是将纳米级强磁性粒子通过界面活性剂高度弥散于基液(或媒体)中而构成的一种高稳定的胶体溶液。磁流体同时具有固体的强磁性和液体的流动性,且其流动性和分布可通过外加磁场实施定向和定位控制。因此在交通工业、自动化设备工业、通用及专用机械工业、液压工业、加工制造工业、光电子等领域获得广泛的应用。

### 2.2 磁记录材料

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的另一个非常重要的用途是做磁记录材料。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由于尺寸小、晶体结构简单、相结构稳定、耐氧化、矫顽力高,是磁记录材料的理想选择。用纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  来做磁记录材料可以大大提高信息记录的密度,而且可以显著提高信噪比,改善图像的质量。

### 2.3 生物医学

磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料在生物医学方面的应用主要表现在磁共振造影技术、靶向药物载体、肿瘤磁热疗法以及磁分离等几个方面。

a. 磁共振造影技术属于标准的医学检测方法。将经过表面修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子作为磁共振造影技术的一种常用造影剂,通过静脉注射进入血液,正常组织与异常组织因网状内皮数量的差异造成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子吞噬量的不同,由此形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子在正常组织和异常组织的分布差别,能显著增加对比成像效果。

b. 磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子具有极好的生物相容性、无毒、靶向性强等特点,故可作为缓释靶向药物载体。靶向药物可通过体外磁场的导向作用直接定位作用于病变部位,达到减少药剂用量、降低药物毒副作用、提高药物治疗指数的目的。张杰<sup>[32]</sup>将制得的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与阿奇霉素、聚乳酸复合制备了聚乳酸载阿奇霉素磁性微球,研究表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入能明显提高微球的平均载药量、降低微球粒径,而且聚乳酸载阿奇霉素磁性微球具有较好的药物缓控释性。

c. 将亲和剂包裹的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体注入到肿瘤组织中,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒经细胞的吞噬和融合作用进入到细胞中,在肿瘤组织外施加一功率足够大、频率足够高的交变磁场,肿瘤细胞会因磁流体热效应而死亡,从而达到治疗效果。顾宁等<sup>[33]</sup>研究发现纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子可以逐渐被癌细胞吞噬并在癌细胞内达到一定的浓度范围。

d. 在外加磁场作用下,包覆纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子某种抗体或蛋白可用来分离细菌、DNA 或细胞。

## 2.4 催化剂载体

超细颗粒的催化剂具有比表面积大、催化活性高等优势,但由于颗粒小,在反应中难以控制,使用后分离、回收困难,限制了其在多相催化反应体系中的广泛应用. 文献[34]研究发现,以磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒作为催化剂载体,将超细颗粒的催化剂包覆其表面,可以形成一种核-壳结构的超细催化剂微球. 合成的超细催化剂微球既具有催化剂的高催化活性,又有纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒的磁性,使其易于回收分离再利用.

此外,磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还可作为微波吸收材料<sup>[35]</sup>(如军事领域作为舰船和飞机隐身涂料使用),磁性导电颗粒<sup>[36]</sup>等.

## 3 结 语

由于纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒粒径小,比表面积大,且本身又具有磁性,容易发生团聚,这一直是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 制备过程中存在的最大问题. 随着国民经济的高速发展,对合成新材料的迫切需求给纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的开发提出了更高的要求,如何更经济更环保地制备粒径可控且分布均匀的磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒依然是今后研究的热点与重点;同时,纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的应用性研究也极为重要,磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子同时具备磁性颗粒和纳米颗粒的双重优势,已经受到越来越多的关注,未来必将获得更加广泛的应用.

## 参考文献:

[1] 英廷照,沈辉. 高分散纳米颗粒的制备和表征[J]. 机械科学与技术,1998,17:147-148.

[2] Goya G F. Handling the particle size and distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles through ball milling [J]. Solid State Communications,2004,130:783-787.

[3] 王恒志,吴东辉,李建华. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 超细粉体的制备[J]. 江苏化工,2001(5):28-30.

[4] 王冰,张锋,邱建华,等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 超顺磁纳米晶的超声共沉淀法制备及表征[J]. 化学学报,2009(11):1211-1216.

[5] 李发伸,王涛,王颖,等. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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.

[6] Thapa D,Palkar V R,Kurup M B,et al. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route[J]. Material Letters,2004,58:2692-2694.

[7] 胡大为,王燕民,余瑞萍. 弱磁场诱导氧化共沉淀法合成纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子[J]. 过程工程学报,2009,9(2):1-6.

[8] 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):33-39.

[9] 涂国荣,刘翔峰,杜光旭,等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米材料的制备与性能测定[J]. 精细化工,2004,21(9):641-644.

[10] Lopez-Quintela M A,Rivas J. Chemical reactions in microemulsion: A powerful method to obtain ultrafine particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science,1993,158(2):446-451.

[11] 宋丽贤,卢忠远,廖其龙,等. 双乳液法制备纳米磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉体的研究[J]. 功能材料,2005,11(36):1762-1768.

[12] 赵增宝,刘福田,耿明鑫,等. 微乳液法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒[J]. 济南大学学报,2010,24(1):17-20.

[13] Xiong Ying,Ye Jing,Gu XiaoYu, et al. Synthesis and assembly of magnetite nanocubes into flux-closure rings[J]. J Phys Chem C,2007,111(19):6998-7003.

[14] Fan R,Chen X H,Gui Z,et al. A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [J]. Mater Res Bull,2001,36(3):497-502.

[15] Si S F,Li C H,Wang X,et al. Magnetic monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. Cryst Growth Des,2005,5(2):391-393.

[16] 高倩,张吉林,洪广言,等. 不同形貌的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微-纳米粒子的溶剂热合成[J]. 高等学校化学学报,2011,32(3):552-559.

[17] 周洁,马明,张宇,等. 不同尺寸 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性颗粒的制备和表征[J]. 东南大学学报,2005,35(4):615-618.

[18] 李志慧,付乌有,徐静,等. 单分散性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的制备及其表征[J]. 人工晶体学报,2008,37(4):977-980.

[19] 郑兰香,彭国新. 超细四氧化三铁微粒的制备[J]. 精细化工,1995,12(6):11-14.

[20] Chiu W S,Radiman S,Abdullah M H,et al. One pot synthesis of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals by pyrolysis reaction of organometallic compound[J]. Materials Chemistry and Physics,2007,106(2/3):231-235.

[21] 刘飏,官建国,张清杰. 多元醇法制备纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的研究[J]. 化学工程,2007,35(7):56-57.

[22] 杜雪岩,马芬,李芳,等. 微乳液法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 磁性纳米粒子[J]. 应用化工,2011,40(3):373-375.

[23] Wong K K W,Douglas T,Cider S. Biomimetic synthesis and characterization of magnetic proteins (magnetoferritin)[J]. Chem Mater,1998,10:279-285.

[24] Zhang L,Dou Y H,Gu H C. Sterically induced shape control of magnetite nanoparticles [J]. J Crystal Growth,2006,296:221-226.

- [25] 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.
- [26] Wen Xian Tao, Yang Jun Xiao, He Bin, et al. Preparation of monodisperse magnetite nanoparticles under mild conditions[J]. Current Applied Physics, 2008, 8(5): 535-541.
- [27] Zhang L, Dou Y H, Gu H C. Sterically induced shape control of magnetite nanoparticles[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 296: 221-226.
- [28] Bharde A, Wani A, Shouche Y, et al. Bacterial aerobic synthesis of nanocrystalline magnetite[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 9326-9327.
- [29] Hong R Y, Pan T T, Han Y P, et al. Magnetic field synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles used as a precursor of ferrofluids[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 310(1): 37-47.
- [30] John T, Rannacher D, Engel A. Influence of surface tension on the conical meniscus of a magnetic fluid in the field of a current-carrying wire[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 309(1): 31-35.
- [31] Fannin P C, Marin C N, Malaescu I, et al. An investigation of the microscopic and macroscopic properties of magnetic fluids[J]. Condensed Matter, 2007, 388(1): 87-92.
- [32] 张杰, 甄卫军. PLA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合微球的制备及体外释药性研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学化学与化工学院, 2005.
- [33] 马明, 朱毅, 张宇, 等. 四氧化三铁纳米粒子与癌细胞相互作用的初步研究[J]. 东南大学学报, 2003, 33(2): 205-207.
- [34] 李仁宏, 王晟, 王驹, 等. 铁磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的制备表征及光催化活性[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(2): 198-202.
- [35] 周一平, 刘归, 周克省, 等. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PANI 复合体系的微波电磁特性研究[J]. 湖南大学学报, 2006, 3(6): 81-84.
- [36] 邓建国, 彭宇行, 丁小斌, 等. 磁性聚苯胺纳米微球的合成与表征[J]. 化学物理学报, 2002, 15(2): 149-152.

## Preparation and application of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nano-particles

ZHANG Jie, HU Deng-hua

(Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 4300074, China)

**Abstract:** In order to summarize and review the preparation and application of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-particles, the preparation methods of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-particles was overviewed in this paper, including mechanical milling method, precipitation method, microemulsion method, solvothermal method, sol-gel method and pyrolysis method of organics. The advantages and disadvantages of each method were briefly analyzed. Applications of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-particles in ferrofluid, magnetic recording material, biomedicine, catalyst carrier and so on, were introduced. Finally, the focus and application prospect for magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-particles in the future were predicted.

**Key words:** magnetic;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-particles; fabrication method; application

本文编辑: 张 瑞