

Fe₃O₄@C 核壳结构纳米粒子结构特性表征及应用

李小东¹, 涂军令², 冯利军³

(1. 东莞职业技术学院, 东莞 523808; 2. 东莞理工学院, 东莞 523808;

3. 西南工程技术研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 采用一步法合成 Fe₃O₄@C 纳米粒子, 分析其核壳结构的形成机理, 并研究该纳米材料在磁性防伪油墨方面的应用。**方法** 以 FeCl₃·6H₂O 为铁源, 乙二醇为溶剂, 葡萄糖为碳源, 尿素为碱源, 制备具有核壳结构的 Fe₃O₄@C 纳米粒子, 分别采用 X 射线衍射、场发射扫描电镜、高分辨透射电镜、红外光谱仪和激光拉曼光谱等对其表面形貌和结构进行表征, 并对所制备磁性油墨的粘度、抗摩擦性、细度和磁性进行测定。**结果** 所制备的 Fe₃O₄@C 纳米材料是以平均粒径 18 nm 的 Fe₃O₄ 为核, 厚度为 2 nm 的无定形碳为壳层的单分散球形纳米粒子, 葡萄糖是核壳结构形成的关键; 该材料在室温下具有典型的软磁特性, 饱和磁化强度为 71.2 A·m⁻²/kg, 矫顽力为 10 984.8 A/m, 所制磁性油墨的墨层耐磨性参数为 81 %, 印记有磁性, 粘度为 95 Pa·s, 各项性能均符合磁性防伪油墨的要求。

关键词: Fe₃O₄@C; 核壳结构; 纳米粒子; 磁性油墨

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)11-0055-05

Structure Characterization and Application of Fe₃O₄@C Core-shell Nanoparticles

LI Xiao-dong¹, TU Jun-ling², FENG Li-jun³

(1. Dongguan Polytechnic, Dongguan 523808, China; 2. Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

3. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to synthesize Fe₃O₄ nanoparticles in one-step method, analyze the processes of the formation of their core shells, and study the application of such nano-materials in magnetic anti-counterfeiting ink. Firstly, Fe₃O₄@C nanoparticles with a core-shell structure were synthesized. With FeCl₃·6H₂O as iron source, ethylene glycol as solvent, glucose as carbon source and urea as the alkali source, X-ray diffraction, field emission scanning electron microscope, high resolution transmission electron microscope, infrared spectrometer and laser Raman spectroscopy, etc. were employed to characterize the surface profile and structure of Fe₃O₄@C nanoparticles. Then, viscosity, friction resistance, fineness and magnetism of the prepared magnetic ink were tested. The prepared Fe₃O₄@C nanoparticles were the mono-disperse spherical nanoparticles with Fe₃O₄ (mean grain size: 18 nm) as the core and 2 nm thick amorphous carbon as the shell, in which glucose played a key role in the formation of the core-shell structure. In addition, Fe₃O₄@C showed a typical soft magnet at room temperature with the saturation magnetization of 71.2 A·m⁻²/kg and coercive force of 10 984.8 A/m. For the prepared magnetic ink with magnetic mark, abrasion resistance of 81% and viscosity of 95 Pa·s, all its performances meet the requirements of magnetic anti-counterfeiting ink.

KEY WORDS: Fe₃O₄@C; core-shell; nanoparticle; magnetic ink

纳米 Fe₃O₄ 是一种重要的软磁性材料, 因其具有特殊的超顺磁特性和量子尺寸等效应, 从而广泛应用于记录材料、磁流体、磁共振成像、水处理、靶向药物载体、催化以及光子晶体等方面^[1-3]。具有特殊磁性能的纳米 Fe₃O₄ 还被用作颜料, 应用于制作磁性防

伪油墨, 且油墨印记具有良好的磁性^[4-5], 在印刷、保密等磁性防伪领域有广泛的应用。由于纳米 Fe₃O₄ 具有较高的表面能, 容易被氧化, 因而其应用范围受到了诸多限制^[6-7]。为此, 科研工作者采用了多种手段对其进行改性研究, 以提高 Fe₃O₄ 纳米粒子的稳定

性,如采用以纳米 Fe_3O_4 为核,碳材料、 SiO_2 等惰性材料为壳的核壳结构复合纳米粒子,利用其外壳的保护功能来提高磁性内核的稳定性,可有效扩大其应用范围,比如可以明显改善金属活性中心的催化稳定性等^[8-10]。其中,碳包覆的 Fe_3O_4 材料应用最广,在 Fe_3O_4 纳米粒子表面包裹一层无定型的碳质壳层,不仅可以阻止磁性内核之间的直接接触,从而提高磁性纳米粒子的稳定性和生物兼容性,而且碳材料表面具有丰富的羟基等官能团,方便磁性材料的进一步修饰。通常, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 材料的合成采用两步法(即共沉淀法和水热法相结合的方法)制备^[11-12],合成步骤复杂,能耗较高,而且中间过程控制因素相应增多,对产物的形貌以及尺寸控制会产生不可避免的影响,因此开发更绿色的一步法合成工艺具有重要意义。

文中以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,乙二醇为溶剂,葡萄糖为碳源,尿素为碱源,利用葡萄糖的碳化能力和羟基还原能力,一步制备无定型碳包覆的核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子,并对该材料在磁性防伪油墨方面的应用进行研究。

1 实验

1.1 材料制备

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 材料的合成:称取 1.35 g 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 40 mL 乙二醇中,搅拌至溶液透明;加入 3.0 g 尿素和 0.2 g 葡萄糖,继续快速搅拌至葡萄糖完全溶解;将所得液体移至 50 mL 聚四氟乙烯合成釜中,在 200 °C 下反应 12 h,自然冷却至室温。所得黑色产物使用磁性分离方法,用去离子水和乙醇洗涤数次,并在 60 °C 下真空干燥 6 h 得到样品 0.480 g(样品中含 Fe_3O_4 0.378 g,理论量为 0.386 g,质量收率为 98%),所得样品记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 。为了研究葡萄糖在溶剂热合成中的关键作用,采用相同合成方法,合成过程中不添加葡萄糖,所得样品 0.381 g,记为 Fe_3O_4 。

将上述合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子作为颜料制备黑色磁性油墨,其油墨配方:连接料为胶质油(深圳九彩实业有限公司,DC3110),质量分数为 40%,包括壬基酚改性树脂、干性植物油、油墨溶剂;磁性颜料为自制 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子,质量分数为 52%;普通颜料为色素炭黑(天津优盟化工科技有限公司,C-202),质量分数为 4%;附加剂包括润湿剂(BNK-NSF228)、消泡剂(202)、流平剂(3020)和红燥油,各组分质量分数均为 1%。首先将连接料、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子、炭黑以及附加剂等根据上述配方按比例称量,充分搅拌使各组分混合均匀,然后将混合物加入三辊机进行研磨,直到炭黑细度达到要求即完成磁性防伪油墨的制备。

1.2 材料表征

样品的物相结构采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro MPD, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$)测定。样品的微观形貌及尺寸采用 Hitachi(S-4800)场发射扫描电镜(SEM)和 JEOL(JEM-2100F)高分辨场发射透射电子显微镜(HRTEM)进行表征。纳米粒子表面无定形碳的测定采用 LabRAM(HR800-LS55)激光共聚焦拉曼光谱(LRS)仪进行。样品表面性质的表征采用傅里叶红外光谱(FTIR)仪(Tensor27,分辨率为 4 cm^{-1} ,测定纳米粒子在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围的光谱)。样品比表面积及孔结构测试在 Micromeritics 自动物理吸附仪(ASIQMO002-2)上进行,采用静态法测定样品的 N_2 吸附和脱附等温线(77 K)。热重(TG)分析在德国林赛斯(STA HP/2)高温高压同步热分析仪上进行,最高温度为 800 °C,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。磁性能 VSM 表征采用 LH-3 型振动样品磁强计(南京大学仪器厂)测定。分别采用 NDJ-5S 型旋转粘度计(上海精辉仪器有限公司)、Taber 5135 材料耐磨测试仪(美国)、QXD 刮板细度计(广州德满亿仪器有限公司)和 DN-110 型磁性迷你验钞器测定油墨的粘度(GB/T 14624.3)、墨层耐磨性(GB/T 7706)、细度(GB/T 13217.3)和磁性。

2 结果与讨论

2.1 物相结构及形貌分析

为了揭示溶剂热合成样品的物相结构,采用 X 射线衍射(XRD)对制备的 2 种材料进行了表征,所得结果见图 1。可以看到,所制备的 2 种样品在 2θ 为 30.0° , 35.4° , 43.0° , 53.4° , 56.8° , 62.4° 位置分别出现了对应 Fe_3O_4 物相的(220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 各个晶面的衍射峰,说明 2 种样品主要由 Fe_3O_4 物相组成。不添加葡萄糖所制备样品 Fe_3O_4 衍射峰较强,说明产物结晶度好,晶粒较大。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子衍射峰较弱,说明纳米粒子尺寸较小^[13-14]。通过衍射数据计算(Scherrer 公式: $D = K\lambda/B\cos\theta$, 其中 K 为 Scherrer 常数,其值为 0.89; D 为晶粒大小(nm); B 为积分半高宽度,在计算的过程中,需转化为弧度(rad); θ 为衍射角),得到 2 种样品的晶粒大小分别为 60.6 和 17.7 nm。

所制备 2 种样品的 SEM 图片见图 2,可以看出,葡萄糖的添加对材料的形貌及尺寸具有重要影响。未加入葡萄糖的 Fe_3O_4 为 300 nm 左右的空心球体,从破裂的微球可以清楚看到空心结构,空心微球表面粗糙,是由 60 nm 左右的晶粒团聚而成的。当合成体系加入葡萄糖后,纳米粒子的形貌发生了明显变化,由

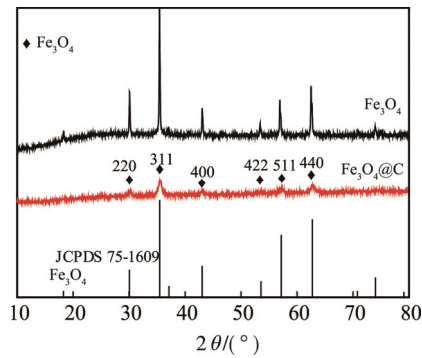


图 1 X 射线衍射谱
Fig.1 X-Ray diffraction patterns

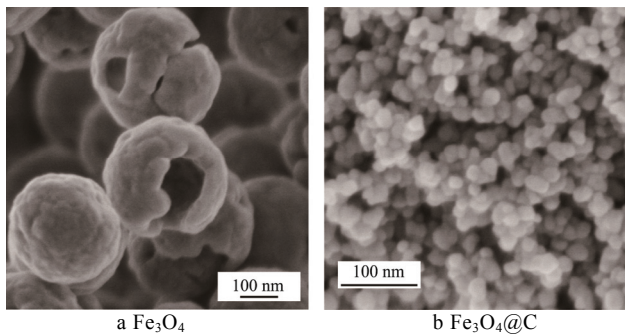


图 2 扫描电镜图
Fig.2 SEM images

中空微球变为单颗粒的纳米粒子,分散性良好,颗粒直径约为 20 nm,该结果与 XRD 的分析结果一致。

为了揭示纳米 Fe₃O₄@C 材料的微观结构,进一步采用 HR-TEM 对所制得的核壳材料进行了表征。由图 3a 可见,所制得样品由尺寸均一、单分散的纳米颗粒组成,每个纳米粒子表面都含有一层无定型的壳层,证明其为核壳结构。单个纳米 Fe₃O₄@C 粒子的 HR-TEM 图片见图 3b,可见晶格条纹,材料的内核为 Fe₃O₄,直径约为 17 nm,壳层较为透明,为无定形结构,厚度约为 2 nm,进一步证实了核壳结构。

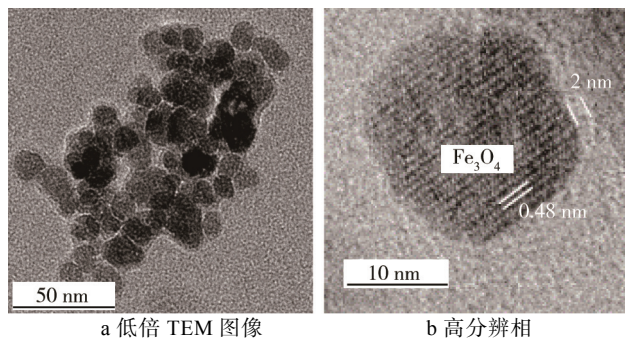


图 3 Fe₃O₄@C 的透射电镜图
Fig.3 TEM image and high-resolution TEM image of Fe₃O₄@C

Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@C 的 BET 比表面积、孔体积以及粒径数据见表 1。由表 1 可见,Fe₃O₄@C 材料的比表面积和孔体积均明显增加,比表面积与粒子粒径成

表 1 样品的结构性质
Tab.1 Properties of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@C

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	晶粒粒径 ^a / nm	颗粒粒径 ^b / nm
Fe ₃ O ₄	8.82	0.048	60.6	300
Fe ₃ O ₄ @C	98.94	0.286	17.7	21

注: a 通过 X'Pert plus 软件采用 Scherrer 公式计算得到; b SEM 观测得到。

反比关系,进一步说明了 Fe₃O₄@C 材料粒径较小且分散状态良好。不加葡萄糖的纳米粒子在 SEM 图片中呈现 300 nm 左右的空心微球结构,而在 XRD 谱图中通过 Scherrer 公式计算所得平均粒径为 60.6 nm,也说明微球由小颗粒团聚形成。加入葡萄糖所制备的 Fe₃O₄@C 纳米粒子,通过 XRD 计算的 Fe₃O₄ 粒径小于 SEM 图片测量的粒径,从侧面证明了无定型碳壳的存在。如上所述,在该溶剂热反应体系中,葡萄糖的加入是 Fe₃O₄@C 材料合成的决定因素。

Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@C 的激光拉曼光谱见图 4a,2 种样品在 679 cm⁻¹ 处出现 Fe₃O₄ 的特征吸收峰,然而 Fe₃O₄@C 在 1364 cm⁻¹ 和 1587 cm⁻¹ 处还存在 2 个与碳材料 D 带和 G 带对应的吸收振动峰。这 2 个峰的峰强比为 0.823,说明 Fe₃O₄@C 纳米粒子的无定形壳层是石墨化程度较低的碳^[15]。样品的 FTIR 谱图见图 4b,通过与纯相 Fe₃O₄ 的 FTIR 谱图对照,在 576 cm⁻¹ 左右的峰代表四氧化三铁中 Fe-O 的振动。Fe₃O₄@C 在 3000~3500 cm⁻¹ 区域较宽的吸收峰对应着 O-H 键的伸缩振动;1625 cm⁻¹ 处的吸收峰源于 C=C 键的振动^[16-17],1000~1300 cm⁻¹ 区域的吸收峰对应着 C-OH 键的伸缩和 O-H 键的弯曲振动,结果表明 Fe₃O₄@C 材料是由 Fe₃O₄ 和具有丰富官能团的碳材料组成的复合结构。

为了计算 Fe₃O₄@C 材料中无定形碳和 Fe₃O₄ 的含量,对该样品进行了热重分析,见图 5。由图 5 可知,随着温度的升高,热重曲线出现了 3 个明显的失重阶段。第 1 个失重阶段在 200 °C 之前,该阶段质量损失率约为 2.12%,主要原因是纳米材料吸附的少量水分和碳壳层含有部分羟基随着温度的升高而脱除,当温度继续升高时,Fe₃O₄@C 纳米粒子表面包覆的碳壳开始分解,因此在 200~400 °C 之间出现了一个明显的失重过程。当样品在 400~580 °C 之间的失重曲线逐渐趋于平缓,原因有两方面:壳层的无定形碳继续分解,导致样品质量减少;失去壳层保护后的 Fe₃O₄ 易在空气中被氧化成 Fe₂O₃,导致样品质量增加。当温度继续升高到 580 °C 以后,Fe₃O₄@C 纳米粒子又继续出现失重现象,主要由样品表面上残存的碳持续分解造成。从经历 3 次失重的 TGA 的热重曲线计算可知,测试的 Fe₃O₄@C 纳米粒子中 Fe₃O₄ 的质量分数约为 78.6 %。

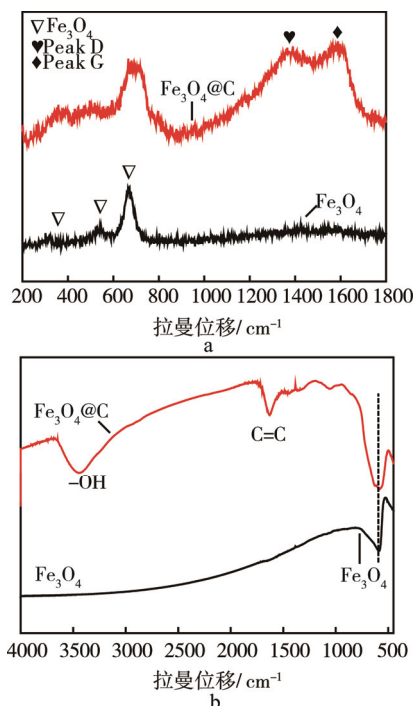


图4 2种样品的LRS谱图和FTIR谱图
Fig.4 Raman spectra and FTIR spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ and Fe_3O_4 nanoparticles

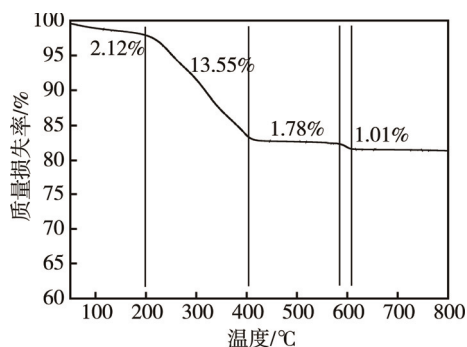


图5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的热重曲线
Fig.5 TGA curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanoparticles

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 核壳结构的形成机理分析

由糖类化合物的性质可知,葡萄糖、淀粉等糖类物质在温度高于 160°C 时,会产生脱水反应,长时间的高温处理会导致碳链的缩聚以及芳构化,进而形成具有丰富官能团(羟基、羰基等)的碳球。通过合成条件的控制,可以制备出不同尺寸及附带不同官能团结构的碳纳米或微米材料^[18]。在合成体系中(温度 $180\sim 200^\circ\text{C}$),葡萄糖聚合的同时, Fe^{3+} 也在碱的作用下被乙二醇等还原性溶剂还原,形成 Fe_3O_4 纳米粒子。

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的形成过程见图6。首先葡萄糖、铁源和碱源等原料在乙二醇中溶解形成均一的溶液。随着合成反应釜反应温度的升高,釜内形成了相对高温、高压的反应环境。尿素作为碱源会分解产生 OH^- 离子,与 Fe^{3+} 离子形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中间产物。在相同条件下,葡萄糖在溶剂热条件下发生脱水聚合,聚合产

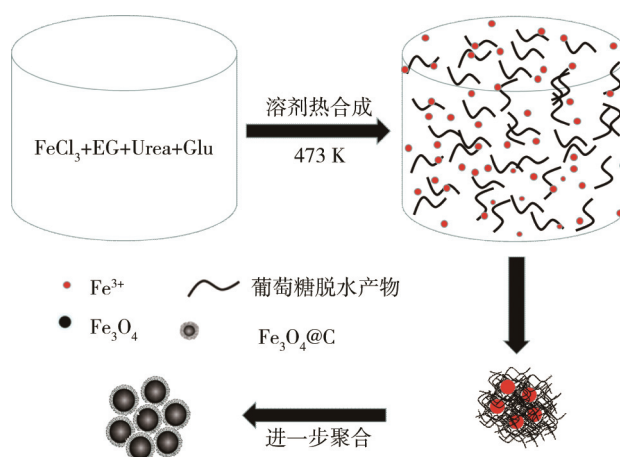


图6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子形成过程机理
Fig. 6 Illustration of the formation process of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanoparticles

物通过氢键等作用力与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生作用,从而吸附在其表面,阻碍晶体的团聚,形成高度均一分散的胶体结构。随着加热时间的延长,乙二醇将一部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 还原为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,随着晶核数量的增加,最终相互结合脱水形成 Fe_3O_4 晶粒,吸附在表面的葡萄糖脱水产物进一步聚合碳化,从而包裹在 Fe_3O_4 晶体的外表面,形成分散的胶体粒子^[19]。在持续加热条件下,最终通过进一步聚合脱水等作用形成碳质外壳包裹的 Fe_3O_4 纳米粒子,即 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 。

2.3 油墨性能测试

在室温下 (25°C),采用振动样品磁强计测定了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子的磁滞回线。由结果可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子的饱和磁化强度约为 $71.2\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,矫顽力为 $10\ 984.8\text{ A/m}$,表现出良好的软磁特性,因此可将该材料作为一种黑色颜料用于磁性防伪油墨的制备。

按照 1.1 节配比制备的磁性防伪油墨,用旋转粘度计测定粘度(GB/T 14624.3)、用材料耐磨测试仪测定耐磨性(GB/T 7706)、采用 QXD 刮板细度计测定细度(GB/T 13217.3),测量数据见表2,符合国家标准。在室温和无强磁场干扰的条件下,采用 DN-110 型磁性迷你验钞器对印有该油墨印记的纸张进行检测,检测仪连续发出“哗哗”的声音,说明油墨印记有良好的磁性,可以用于印刷防伪技术。

表2 油墨性能测量值及标准范围
Tab.2 Ink performance measurements and standards

性能	油墨粘度/ (Pa·s)	墨层耐磨性 参数/%	油墨 细度/ μm
测量值	95	81	3.8
标准范围	80~120	≥ 70	≤ 10

3 结语

利用溶剂热合成的方法,一步制备出具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子。分析表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子为均一单分散的核壳结构,内核为 Fe_3O_4 , 外壳为无定形碳材料;葡萄糖在纳米粒子的合成过程中起关键作用,既能抑制 Fe_3O_4 晶粒的团聚,还可在表面形成一层无定形碳。该材料作为一种新型磁性颜料可用于防伪油墨的制备,所制备的油墨具有良好的细度、粘度、耐磨性以及磁性。

参考文献:

- [1] WANG Hong-wang, COVARRUBIAS Jose, PROCK Heidy, et al. Acid-Functionalized Magnetic Nanoparticle as Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Synthesis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(46): 26020—26028.
- [2] 侯贤华, 张万丽, 王鑫瑜, 等. PEG 软模板法制备锂电池负极材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米复合物[J]. *中国科学通报(英文版)*, 2015(9): 884—891.
HOU Xian-hua, ZHANG Wan-li, WANG Xin-yu, et al. Soft Template PEG-assisted Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ Nanocomposite as Superior Anode Materials for Lithium-ion Batteries[J]. *Science China Press*, 2015(9): 884—891.
- [3] ZHU Yang-zhi, LI Xiang-cun, HE Gao-hong, et al. Magnetic C-C@ Fe_3O_4 Double-shelled Hollow Microspheres Via Aerosol-based $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{SiO}_2$ Core-shell Particles[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(14): 2991—2994.
- [4] 刘娉婷, 刘跃军, 黄观, 等. 一种新型黑色磁性纳米油墨的制备和性能[J]. *包装工程*, 2010, 31(1): 1—3.
LIU Ping-ting, LIU Yue-jun, HUANG Guan, et al. Preparation and Properties of a New-type Black Magnetic Nano-ink[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(1): 1—3.
- [5] 李小东, 郭新春, 刘浩梅, 等. 高分散度 Fe_3O_4 纳米球的粒径控制合成及磁性能[J]. *功能材料*, 2009(40): 1233—1236.
LI Xiao-dong, GUO Xin-chun, LIU Hao-mei, et al. Size-controlled Synthesis and Magnetic Properties of High-dispersed Fe_3O_4 Nanospheres[J]. *Journal of Functional Materials*, 2009(40): 1233—1236.
- [6] 于文广, 张同来, 张建国, 等. 纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)的制备和形貌[J]. *化学进展*, 2007, 19(6): 884—892.
YU Wen-guang, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. The Preparation Methods of Magnetite Nanoparticles and Their Morphology[J]. *Process in Chemistry*, 2007, 19(6): 884—892.
- [7] 张雪. 基于 Fe_3O_4 纳米粒子和聚吡咯的复合超粒子构筑及功能[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
ZHANG Xue. Fabrication and Function off PPy- enveloped Superparticles Based on Fe_3O_4 Nanoparticles[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [8] MADRID, PAL, KANG Young-Soo, et al. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ Core-Shell Composite Nanoparticles for Drug Delivery Applications[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 1—8.
- [9] TU Jun-ling, DING Ming-yue, ZHANG Qian, et al. Design of Carbon-Encapsulated Fe_3O_4 Nanocatalyst with Enhanced Performance for Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *Chemcatchem*, 2015, 7(15): 2323—2327.
- [10] LU Yong-wu, YAN Qian-gu, HAN Jun, et al. Fischer-Tropsch Synthesis of Olefin-rich Liquid Hydrocarbons from Biomass-derived Syngas over Carbon-encapsulated Iron Carbide/iron Nanoparticles Catalyst[J]. *Fuel*, 2017, 193: 369—384.
- [11] WANG Zhi-fei, GUO Hui-shi, YU Ying-lei, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Magnetic Carrier with Its Composition of Fe_3O_4 /carbon Using Hydrothermal Reaction[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2006, 302(2): 397—404.
- [12] ZHANG Sheng-xiao, NIU Hong-yun, HU Zheng-jun, et al. Preparation of Carbon Coated Fe_3O_4 Nanoparticles and Their Application for Solid-phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Water Samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(29): 4757—4764.
- [13] 高倩, 张吉林, 洪广言, 等. 不同形貌的 Fe_3O_4 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.
GAO Qian, ZHANG Ji-Lin, HONG Guang-Yan, et al. Solvothermal Synthesis of the Magnetite Micro-nano Particles(Fe_3O_4) with Different Morphologies[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(3): 552—559.
- [14] 路苹, 张吉林, 孙德慧, 等. 单分散 Fe_3O_4 亚微米球的合成与表征[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(7): 1177—1182.
LU Ping, ZHANG Ji-Lin, SUN De-Hui, et al. Preparation and Characterization of Monodispersed Fe_3O_4 Sub-microspheres[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(7): 1177—1182.
- [15] ZHENG J, LIU ZQ, ZHAO XS, et al. One-step Solvothermal Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ core-shell Nanoparticles with Tunable Sizes[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(16): 165601.
- [16] 张伟. 基于葡萄糖水热法制备功能性纳米材料及其应用的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
ZHANG Wei. Preparation and Application of Functional Nanomaterials Base on the Hydrothermal Process of Glucose[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [17] XUAN Shou-hu, WANG Yi-Xiang, YU Jimmy C, et al. Tuning the Grain Size and Particle Size of Superparamagnetic Fe_3O_4 Microparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(21): 5079—5087.
- [18] YU Guo-bin, SUN Bo, PEI Yan, et al. $\text{Fe}(\text{x})\text{O}(\text{y})@\text{C}$ Spheres as an Excellent Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 935—937.
- [19] CHEN Chu-yang, JIANG Xu-chuan, KANETI Y V, et al. Design and Construction of Polymerized-glucose Coated Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles for Delivery of Aspirin[J]. *Powder Technology*, 2013, 236(2): 157—163.