

Synthesis and Properties of Novel Rattle-Type Fe@Fe₃O₄@TiO₂ Nanochains

Xuebin Wei¹, Shichuan Li¹, Runze Tang¹, Kai Yao², Zunning Zhou^{1*}

¹School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing

²Shangdong Special Industry Group CO., LTD, Zibo Shandong

Email: *zzn@bit.edu.cn

Received: Nov. 10th, 2017; accepted: Nov. 22nd, 2017; published: Nov. 28th, 2017

Abstract

Rattle-type Fe@Fe₃O₄@TiO₂ nanochains were synthesized by a facile magnetic-field-induced (MFI) assembly method. The morphology and composition of the as-prepared products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The diameter of the aligned nanoparticles (NPs) in the magnetic rattle-type chains is about 200 nm, and the length of the nanochain is about 2 - 4 μm. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurement reveals that the Fe@Fe₃O₄@TiO₂ nanochains are ferromagnetic with a saturation magnetization of 30.9 emu/g. The electromagnetic characteristics of Fe@Fe₃O₄@TiO₂ nanochains were investigated at 1 - 18 GHz by vector network analyzer. The nanochains show super microwave absorption performance due to the presence of multi-shell structure and chainlike structure.

Keywords

Rattle-Type Structure, MFI Assembly, Nanochains, Kirkendall Effect, Absorption Performance

新型核壳Fe@Fe₃O₄@TiO₂纳米链的合成与性能

魏学宾¹, 李石川¹, 汤润泽¹, 姚凯², 周遵宁^{1*}

¹北京理工大学机电学院, 北京

²山东特种工业集团有限公司, 山东 淄博

Email: *zzn@bit.edu.cn

收稿日期: 2017年11月10日; 录用日期: 2017年11月22日; 发布日期: 2017年11月28日

*通讯作者。

摘要

本文采用简单的磁场诱导自组装法制备了核壳 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 纳米链,并通过透射电镜、扫描电镜、X射线衍射、X射线光电子能谱表征其形貌和组成。纳米粒子的粒径在200 nm左右,链长约为2~4 μm 。利用振动磁强计研究其磁性能,发现纳米链为铁磁性,饱和磁化强度为30.9 emu/g。采用矢量网络分析仪调查了 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 在1~18 GHz频段的电磁特性结果显示由于多重核壳结构和链状结构的存在,粒子链具有优异的微波吸收性能。

关键词

核壳结构, 磁性诱导自组装, 纳米链, 柯肯达尔效应, 吸波性能

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,一维磁性纳米结构由于其特殊的光、电、磁性能备受关注[1] [2]。迄今,各种各样的方法以用来制备一维磁性纳米结构,如模板法[3],偶极力自组装法[4],磁场诱导自组装法[5] [6] [7]等。磁场诱导自组装法由于其操作相对简单和具有通用性,是制备一维磁性纳米结构的最常见的方法之一。例如,王辉等人通过简单的磁场诱导自组装方法制备了具有优异稳定性的一维弱铁磁纳米结构[8]。殷亚东课题组通过磁性自组装工艺获得的纳米链,可以在磁场中排列并衍射可见光[1]。

核壳纳米结构是提高纳米粒子化学和胶体稳定性的一种特殊结构[9]。最近,报道了许多有趣的核壳纳米结构,如多层中空结构[10]、蛋黄结构[11] [12]和其它各向异性[13] [14]结构。尤其是蛋黄型纳米粒子,由于其在核心和外壳之间存在空隙,具有较高的比表面积、较大的孔体积和化学稳定性,在吸附[15],水处理[16]和药物递送[17]等领域有广泛应用[18]。例如,何千军课题组开发了一种新的超顺磁性核壳型纳米粒子,其具有优异的靶向给药能力和独特的超声波触发 NO 释放的特征[19]。

在本文中,通过磁场诱导自组装法制备了蛋黄型的 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 纳米链。基于柯肯达尔效应提出了空心纳米结构的形成机理[20]。而 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 纳米链的电磁波吸收性能优于报道的纯 Fe_3O_4 [21],有望成为一种新型吸收材料。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

无水乙醇,正丁醇,钛酸四丁酯(TBOT),硼氢化钠(NaBH_4),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$),以上试剂均购自北京化工厂,纯度均为分析纯。JSM7001F 扫描电子显微镜, JEM2010F 透射电子显微镜, Lakeshore 7410 振动磁强计, Mastersizer 2000 激光粒度仪, Perkin Elmer PHI 5600 光谱仪, 矢量网络分析仪(Agilent HP8722ES), 傅里叶红外光谱仪(EQUINOX 55, BRUKER)。

2.2. $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 纳米链合成实验

1) 在氩气保护下,将 CTAB (5 mmol)和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mmol)溶解于 250 mL 去离子水中。在机械

搅拌下缓慢加入 10 ml 新鲜制备的 NaBH_4 (0.8 M) 溶液。约 3 min 后, 透明溶液突然变黑, 表明生成铁纳米粒子。15 min 后, 将溶液暴露于由氩气和空气(9:1, v/v)组成的气氛中。1 h 后, 通过磁性分离收集黑色沉淀, 分别用去离子水和无水乙醇先后洗涤三次, 除去表面活性剂和其他杂质。

2) 将沉淀物重新分散在 55 mL 丁醇和乙醇(10:1, v/v)溶液中, 移入烧瓶并磁力搅拌。10 min 后, 将 TBOT (0.45 mL) 和无水乙醇(10 ml) 的混合溶液缓慢滴入烧瓶中并保持 25°C 。然后将溶液搅拌 1 h, 使 TBOT 在颗粒表面上的充分吸附。最后, 将 15 mL 乙醇水溶液(3:7, v/v) 滴加到烧瓶中。8 h 后, 通过磁性分离收集沉淀。分别用去离子水和无水乙醇反复洗涤磁性纳米链, 除去杂质, 并在 50°C 的真空烘箱中干燥。

3. 结果与讨论

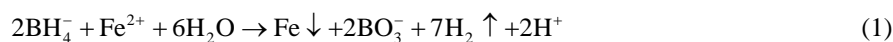
3.1. 形貌和结构分析

图 1 为样品的 SEM 图像。从图 1(a) 中可以看出大多数颗粒组装成链, 长度在 2~4 μm 。进一步放大图像, 可以看到, 纳米粒子的形状平滑, 尺寸相对均匀, 在 50~300 nm 左右(图 1(b))。在相应的能量色散光谱中观察到 O, Ti 和 Fe 元素的峰值(图 1(c))。并且 O, Ti 和 Fe 元素的质量分数分别约为 61.47%, 6.46%, 32.07%, 这与添加的试剂的量一致。碳元素的存在来自于在测试过程之前应用的导电粘合剂。

图 2 是样品的 TEM 图像, 从图中可看出粒子的直径几乎在 50 至 300 nm 之间, 这与上述结果相同。此外, 颗粒是均匀球形的, 具有中空的双层壳结构, 壳厚度约为 25 nm, 中空结构的厚度约为 15 nm (图 2(a) 的右插图)。由于纳米晶体具有较大的比表面积, 处于不稳定状态[22] [23], 这导致纳米晶体的聚集, 形成较大的颗粒(图 2(b))。当然, 外界磁场的存在也有助于纳米晶体的聚集。图 2(c) 是采用激光粒度仪得到的粒径分布数据, 大多数颗粒的直径在 50~250 nm 之间, 这与 SEM 和 TEM 的结果一致。

3.2. 成分分析

$\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 纳米链的形成过程如图 3 所示。根据反应式[24]:



在 NaBH_4 的辅助下, Fe^{2+} 首先还原成 Fe 纳米粒子。同时, 由于较高的表面能, 小的 Fe 纳米粒子聚集形成较大的纳米团簇。阶段 2 是 TiO_2 的包覆和纳米链的形成阶段。在磁力搅拌下, 由于纳米簇之间的磁偶极-偶极相互作用比布朗运动和静电排斥强[25] [26], 纳米簇将沿着磁感线方向以头尾相连的方式聚集在一起并重新排列。本实验中外部磁场强度为 200 Gs。在自组装过程中, 包覆过程也在同时进行。首先, TBOT 水解, 然后脱水生成 TiO_2 。正丁醇降低了 TBOT 的水解速率, 使得 TiO_2 均匀地生长在颗粒表面。 TiO_2 的存在削弱了样品的饱和磁化强度, 提高了纳米链的抗氧化性能和稳定性。此外, 由于纳米级的柯肯达尔效应[20], Fe_3O_4 和 Fe 之间形成了一层中空结构(图 4)。反应溶液中的少量氧气导致反应(2)发生。随着时间的推移, 由于氧的向内扩散速率远远小于 Fe 的向外扩散速率[24], Fe 颗粒越来越小, 进而形成了中空结构。图 5 证实了上述过程。从图中可以看出纳米链的元素分布。Fe 分布在纳米链的中间部分, 而 O 和 Ti 分布在整個纳米链上。O 和 Ti 的分布不均匀, 纳米链中部 O 和 Ti 的含量明显低于边缘部分, 表明颗粒是蛋黄式结构。

采用 X 射线衍射(XRD)进一步证实了样品的结构, 结果如图 6(a) 所示。谱线在 30.1° , 35.4° , 37.0° , 43.0° , 53.9° , 56.9° , 62.6° 的特征峰分别对应(220), (311), (222), (400), (422), (511), 和(440)晶面,

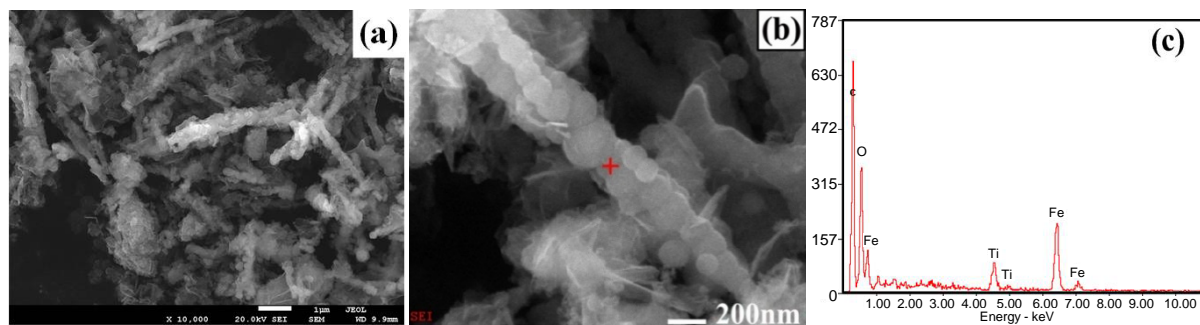


Figure 1. (a), (b) are the SEM images of Fe@Fe₃O₄@TiO₂; (c) is the EDS image of Fe@Fe₃O₄@TiO₂
图 1. (a), (b)是 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 SEM 图; (c)是 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 EDS 能谱图

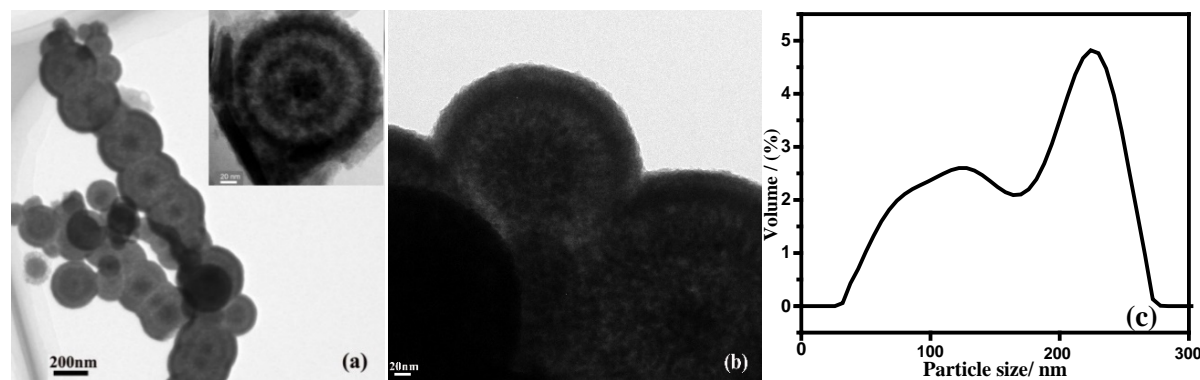


Figure 2. (a), (b) are the TEM images of Fe@Fe₃O₄@TiO₂; (c) is the particle size distribution of the Fe@Fe₃O₄@TiO₂
图 2. (a) (b)是 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 TEM 图; (c)是 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的粒径分布图

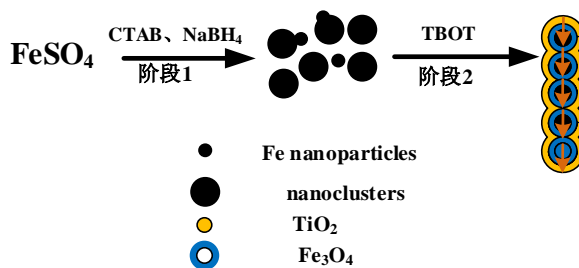


Figure 3. Schematic of nanochains preparation
图 3. 纳米链制备的示意图

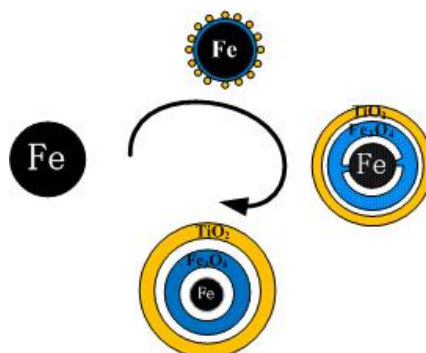


Figure 4. Synthesis of Fe@Fe₃O₄@TiO₂ NPs
图 4. Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 纳米颗粒形成示意图

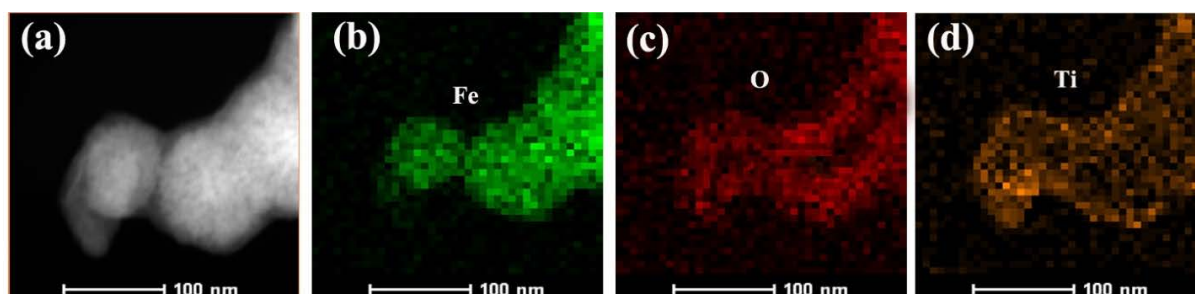


Figure 5. TEM mapping images of Fe@Fe₃O₄@TiO₂; (a) TEM image of nanochain; (b) (c) (d) are distribution images of Fe, O, Ti

图 5. (a)是 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 TEM 图; (b), (c), (d)分别是 Fe, O, Ti 的元素分布图

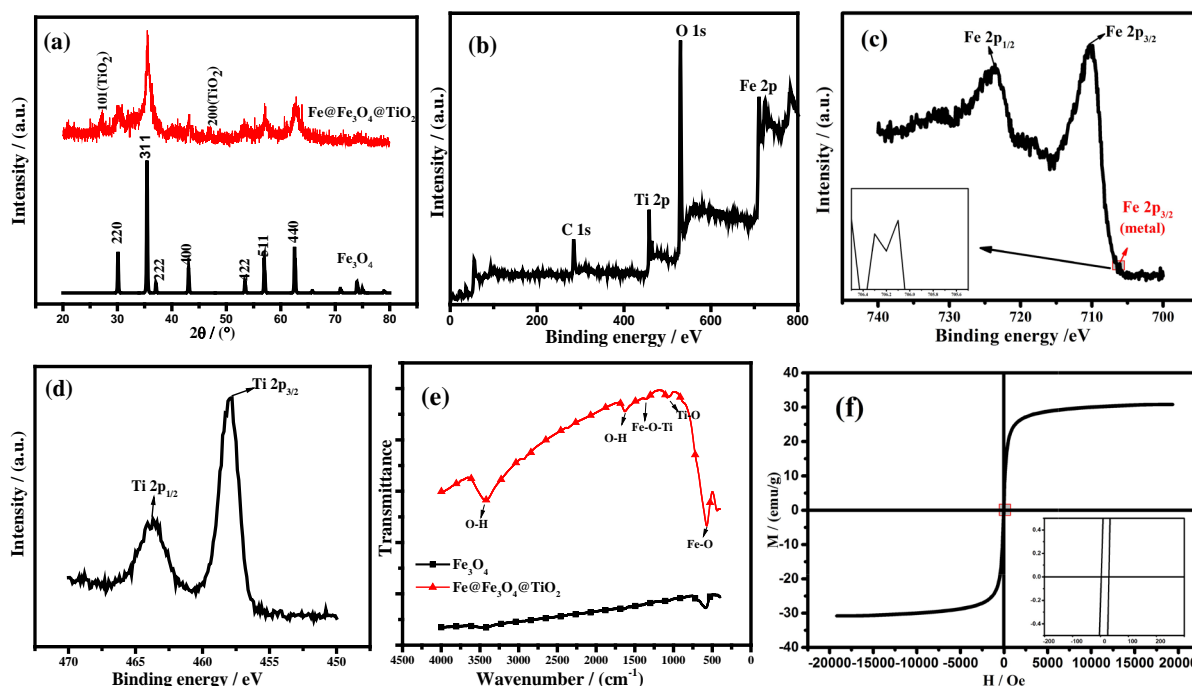


Figure 6. (a) is the XRD patterns of Fe₃O₄ and Fe@Fe₃O₄@TiO₂; (b), (c), (d) are the XPS spectrum of Fe@Fe₃O₄@TiO₂, (e) is the FTIR analysis of Fe₃O₄ and Fe@Fe₃O₄@TiO₂; (f) are the Hysteresis loop of Fe@Fe₃O₄@TiO₂

图 6. (a)是 Fe₃O₄ 和 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 XRD 图, (b), (c), (d)是 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 XPS 图, (e)是 Fe₃O₄ 和 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 FTIR 图, (f)是 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的磁滞回线

与 Fe₃O₄ (JCPDS No.19-629)的特征峰相一致。然而,在 XRD 图中没有明显的 Fe 衍射峰,表明 Fe 颗粒是无定形的。在包覆 TiO₂ 之后,在 2θ 为 25.1° 和 38.0° 处出现了特征峰。这些衍射峰与 JCPDS No.21-1272 (包覆 TiO₂) 中的数据一致。然而,在 30.1° 和 43.0° 的特征峰与 Fe₃O₄ 的特相同[27] [28]。由谢乐公式[29]计算的 Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的平均晶粒尺寸为约 15 nm。

通过 X 射线光电子能谱(XPS)表征复合材料的表面组成和 Fe 和 Ti 的化合价态。光谱(图 6(b))显示纳米链由 Fe, O 和 Ti 元素组成(C 为校准元素)。图 6(c)是 Fe 2p 的 XPS 光谱,在 710.6 和 723.9 eV 的两个主要峰分别为 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}, 这与 Fe₃O₄ 的报导值相近,表明 Fe₂O₃ 不存在于复合粒子中[30]。此外,在 707.0 eV 处的非常弱的峰对应为 Fe⁰, 进一步证实了复合粒子中少量 Fe 的存在[31]。同时在 457.9 和 463.7 eV 的两个峰,证明了 TiO₂ 的存在[32]。Fe@Fe₃O₄@TiO₂ 的 FTIR 光谱(图 6(e))也证明了纳米链中 Fe₃O₄ 和 TiO₂ 的存在[33] [34]。

3.3. 磁性分析

可调谐的磁性作为 Fe_3O_4 的重要特性, 在许多领域得到了广泛的应用[35] [36] [37]。图 7 是样品在室温(298 K)下, 20kOe 的磁场中测得的磁滞回线。纳米链中由于存在非磁性 TiO_2 壳, 饱和磁化强度(M_s)比 Fe_3O_4 颗粒较低为 30.9 emu/g [38]。此外, 剩余磁化强度(M_r)和矫顽力(H_c)为 1.8 emu/g 和 16.8 Oe (图 7 的右下插图), 表明纳米链是弱铁磁性的。当颗粒尺寸小于临界尺寸时, Fe_3O_4 将表现出超顺磁性, 临界尺寸约为 20 nm [39]。综上所述, 组装成链的纳米团簇由许多小的纳米晶体组成, 晶粒尺寸(约 15 nm)表明 Fe_3O_4 是超顺磁性的。然而, 少量的 Fe 的存在使纳米链为弱铁磁性。

3.4. 电磁吸收性能

电磁吸收性能由材料的电磁参数决定, 包括复磁导率 ($\mu = \mu' - i\mu''$) 和复介电常数 ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$)。Fe@ Fe_3O_4 @ TiO_2 纳米链和 Fe_3O_4 纳米粒子的电磁参数如图 7 所示。试样厚度为 2 mm, 温度为 0°C, 湿度为 0.0%, 粉末蜡复合材料的质量比为 60%。

根据传输线理论[40] [41], Fe@ Fe_3O_4 @ TiO_2 纳米链和 Fe_3O_4 纳米粒子的反射损耗(RL)通过以下方程计算:

$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (5)$$

$$Z_{in} = Z_0 \left(\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} \right)^{1/2} \tanh j \left[(2\pi f d / c) (\mu_r \varepsilon_r)^{1/2} \right] \quad (6)$$

其中 Z_{in} 是材料的输入阻抗; μ_r 和 ε_r 分别是复磁导率和复介电常数; c 是自由空间中电磁波的速度; f 是微波的频率, d 是吸收体的厚度。从图 8(a)可以看出, 磁性纳米线链 RL 的最大值在 13.5 GHz 时约为 -15 dB。此外, RL 在 12~18 GHz 的范围内低于 -10 dB, 这表明在高频区域具有良好的电磁吸收性能。相比之下, Fe_3O_4 纳米粒子的 RL 相对较小, 在 14.5 GHz 时, RL 的最大值仅为 -7 dB。

阻抗匹配和能量损耗是电磁吸收性能的主要决定性因素。材料的电磁吸收性能与材料的阻抗匹配和能量损耗性能成正比[42]。从方程(5)和(6)可以推断: 当电磁参数满足 $\varepsilon''/\varepsilon' = \mu''/\mu'$ (损耗正切), 阻抗匹配最好, 结果如图 7(c)和图 7(f)所示。显然, 纳米链的阻抗匹配性能优于 Fe_3O_4 颗粒, 特别是在高频区域(12~18 GHz), 阻抗匹配在 13.5 GHz 时达到最佳。图 8(a)中材料的 RL 曲线证明了这一点。换句话说, 由 Fe, Fe_3O_4 和 TiO_2 形成的多层壳结构大大减小了入射的电磁波的在入射界面的散射和反射, 可以最大程度进入材料(阻抗匹配)。

磁滞损耗, 畴壁共振和涡流效应是磁性材料能量损耗的主要原因。磁性测量表明纳米链接近超顺磁性, 表明磁滞损耗可以忽略不计。畴壁共振通常发生在 1~100 MHz 的范围内, 因此也可以忽略。如果磁损耗仅来自涡流效应, 则 C ($C = f^{-1}(\mu')^{-2} \mu''$) 的值应为恒定值[43]。图 8(b)是 Fe_3O_4 纳米粒子和纳米链的 C-f 曲线。 Fe_3O_4 纳米粒子的曲线比纳米链的曲线波动大, 表明纳米链具有更强的涡流效应。从图中可以看出, 在 5~18 GHz 下, 纳米链的值约为 0.007。因此, 涡流损耗是 5~18 GHz 范围内的主要磁损耗。此外, 二氧化钛的存在增加了材料的各向异性能和介电损耗[44]。

另外, 电磁吸收特性与磁性纳米材料的小尺寸效应有关。纳米材料的高比表面积将导致形成更多的偶极点。偶极极化有助于电磁吸收性能提高。第二, 在制备过程(湿化学和热处理过程)中, 材料中产生许多缺陷。缺陷的存在将促进在费米能级附近建立基态。随着电磁波入射到材料上, 电子从基态向费米能级跃迁, 这将提高材料的电磁吸收性能。第三, 来自 TiO_2 和 Fe_3O_4 的介电损耗和磁损耗之间的互补性将有助于增强的电磁吸收性能。第四, 在 Fe@ Fe_3O_4 @ TiO_2 纳米链中存在着多重界面。由于多重散射, 吸收和界面极化, 这些界面有助于改善电磁吸收特性。如图 9(a)所示, 入射波被 TiO_2 , Fe_3O_4 和 Fe 吸收。

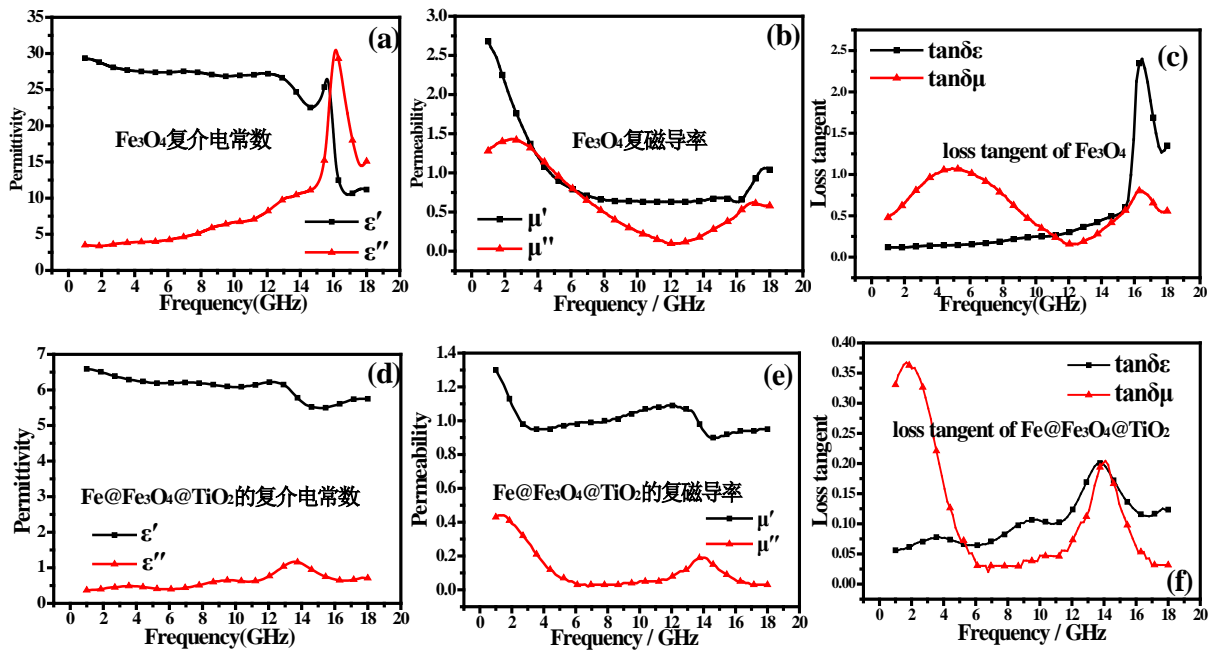


Figure 7. Electromagnetic parameters and loss tangents of Fe_3O_4 and $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4@TiO_2$

图 7. Fe_3O_4 and $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4@TiO_2$ 的电磁参数和损耗正切

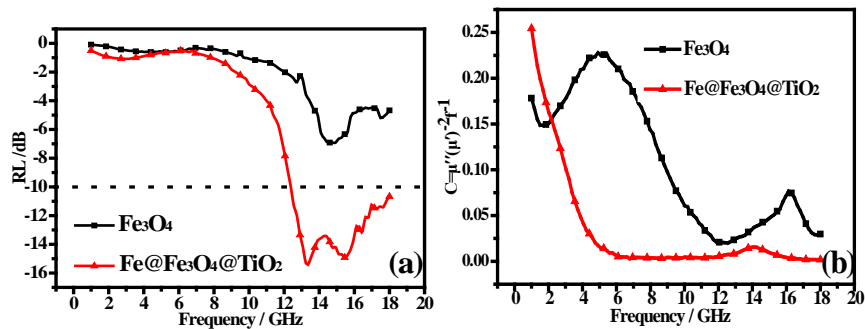


Figure 8. (a) RL of Fe_3O_4 and $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4@TiO_2$; (b) C - f curves of Fe_3O_4 and $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4@TiO_2$

图 8. (a)是 Fe_3O_4 和 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4@TiO_2$ 的曲线; (b)是 Fe_3O_4 和 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4@TiO_2$ 的 C - f 曲线

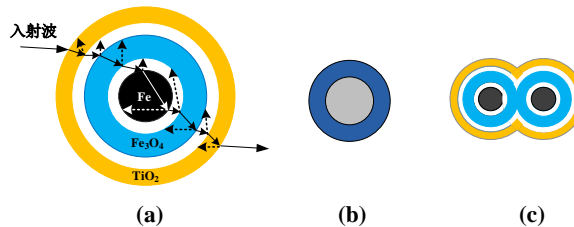


Figure 9. Schematic diagram of multiple scattering

图 9. 多重散射示意图

同时，在两个介质的边界发生散射，纳米颗粒之间的空隙可以为电磁波的散射提供更多的位置。此外，由于各种介质的存在，电磁波发生多次散射。常见的核壳材料通常只存在 2~3 个界面(图 9(b))，入射光的散射和吸收能力受到限制。当颗粒组装成链时，形成更复杂的结构(图 9(c))，这大大增加了电磁波的散射

和吸收。因此，结构复杂性的增加可以提高材料的吸收性能。

4. 结论

本文通过简便的磁场诱导自组装方法制备了具有稳定结构的核壳型 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 纳米链。由于纳米级的柯肯达尔效应，内部形成蛋黄式的中空多层结构。除了水的微环境和反应时间外，氧分压对于形成中空纳米结构非常重要。 TiO_2 的存在，提高了纳米链的抗氧化能力和能量损耗，并使得阻抗匹配性能在 12~18 GHz 的范围内变得更好。蛋黄式的链状结构使电磁波发生强烈的多重散射和吸收，RL 小于 -10 dB。因此，这种新型 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ 纳米链在吸波材料中具有潜在的应用。

基金项目

国家自然科学基金(11672041)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Hu, Y., He, L. and Yin, Y. (2011) Magnetically Responsive Photonic Nanochains. *Angewandte Chemie-International Edition*, **50**, 3747-3750. <https://doi.org/10.1002/anie.201100290>
- [2] Wang, H.U.I., Yu, Y., Sun, Y., *et al.* (2011) Magnetic Nanochains: A Review. *Nano*, **6**, 1-17. <https://doi.org/10.1142/S1793292011002305>
- [3] Lu, H.B., Liao, L., Li, J.C., *et al.* (2008) Hematite Nanochain Networks: Simple Synthesis, Magnetic Properties, and Surface Wettability. *Applied Physics Letters*, **92**, 093102.
- [4] Klokkenburg, M., Vonk, C., Claesson, E.M., *et al.* (2004) Direct Imaging of Zero-Field Dipolar Structures in Colloidal Dispersions of Synthetic Magnetite. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 16706-16707. <https://doi.org/10.1021/ja0456252>
- [5] Niu, H.L., Chen, Q.W., Ning, M., *et al.* (2004) Synthesis and One-Dimensional Self-Assembly of Acicular Nickel Nanocrystallites under Magnetic Fields. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 3996-3999. <https://doi.org/10.1021/jp0361172>
- [6] Wang, M., He, L. and Yin, Y. (2013) Magnetic Field Guided Colloidal Assembly. *Materials Today*, **16**, 110-116. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.04.008>
- [7] Kralj, S. and Makovec, D. (2015) Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nano Chains and Nanobundles. *ACS Nano*, **9**, 9700-9707. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02328>
- [8] Wang, H., Chen, Q.W., Sun, L.X., *et al.* (2009) Magnetic-Field-Induced Formation of One-Dimensional Magnetite Nanochains. *Langmuir*, **25**, 7135-7139. <https://doi.org/10.1021/la900234n>
- [9] Guerrero Martinez, A., Perez Juste, J. and Liz Marzan, L.M. (2010) Recent Progress on Silica Coating of Nanoparticles and Related Nanomaterials. *Advanced Materials*, **22**, 1182-1195. <https://doi.org/10.1002/adma.200901263>
- [10] Yu, L., Wu, H.B. and Lou, X.W.D. (2017) Self-Templated Formation of Hollow Structures for Electrochemical Energy Applications. *Accounts of Chemical Research*, **50**, 293-301. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00480>
- [11] Liu, J., Xu, J., Che, R., *et al.* (2013) Hierarchical $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ Yolk-Shell Microspheres with Enhanced Microwave-Absorption Properties. *Chemistry-A European Journal*, **19**, 6746-6752. <https://doi.org/10.1002/chem.201203557>
- [12] Wu, Z.C., Li, W.P., Luo, C.H., *et al.* (2015) Photothermal Ablation: Rattle-Type $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CuS}$ Developed to Conduct Magnetically Guided Photoinduced Hyperthermia at First and Second NIR Biological Windows. *Advanced Functional Materials*, **25**, 6527-6537. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503015>
- [13] Niu, Z., Becknell, N., Yu, Y., *et al.* (2016) Anisotropic Phase Segregation and Migration of Pt in Nanocrystals En Route to Nanoframe Catalysts. *Nature Mater*, **15**, 1188-1194. <https://doi.org/10.1038/nmat4724>
- [14] Ge, J., Hu, Y., Zhang, T., *et al.* (2007) Superparamagnetic Composite Colloids with Anisotropic Structures. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 8974-8975. <https://doi.org/10.1021/ja0736461>
- [15] Yin, Y.Y., Zhou, S.X., Min, C., *et al.* (2011) Preparation of Rattle-Type Magnetic Mesoporous Carbon Spheres and Their Highly Efficient Adsorption and Separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **361**, 527-533. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.014>
- [16] Kalantari, M., Yu, M., Noonan, O., *et al.* (2017) Rattle-Type Magnetic Mesoporous Hollow Carbon as a High-Performance and Reusable Adsorbent For Water Treatment. *Chemosphere*, **166**, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.083>

- [17] Zhao, W., Chen, H., Li, Y., *et al.* (2008) Uniform Rattle-Type Hollow Magnetic Mesoporous Spheres as Drug Delivery Carriers and Their Sustained-Release Property. *Advanced Functional Materials*, **18**, 2780-2788. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701317>
- [18] Liang, C., Li, Z. and Dai, S. (2008) Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie-International Edition*, **47**, 3696-3717. <https://doi.org/10.1002/anie.200702046>
- [19] Jin, Z., Wen, Y., Hu, Y., *et al.* (2017) MRI-Guided and Ultrasound-Triggered Release of NO by Advanced Nanomedicine. *Nanoscale*, **9**, 3637-3645. <https://doi.org/10.1039/C7NR00231A>
- [20] Yin, Y., Rioux, R.M., Erdonmez, C.K., *et al.* (2004) Formation of Hollow Nanocrystals through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science*, **304**, 711-714. <https://doi.org/10.1126/science.1096566>
- [21] Li, S., Zhou, Z., Zhang, T., *et al.* (2014) Synthesis and Characterization of Ag/Fe₃O₄ Electromagnetic Shielding Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **358**, 27-31. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.026>
- [22] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., *et al.* (1996) Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, **273**, 483-487. <https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483>
- [23] Luo, P., Nieh, T.G., Schwartz, A.J., *et al.* (1995) Surface Characterization of Nanostructured Metal and Ceramic Particles. *Materials Science and Engineering A—Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **204**, 59-64. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09938-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09938-7)
- [24] Huang, J., Chen, W., Zhao, W., *et al.* (2009) One-Dimensional Chainlike Arrays of Fe₃O₄ Hollow Nanospheres Synthesized by Aging Iron Nanoparticles in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 12067-12071. <https://doi.org/10.1021/jp810662j>
- [25] Vargas, E., Melo, W.W.M., Allende, S., *et al.* (2015) Dipolar-Driven Formation of Cobalt Nanoparticle Chains in Polyethylene Films. *Materials Chemistry and Physics*, **162**, 229-233. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.062>
- [26] Ilg, P. (2008) Importance of Depletion Interactions for Structure and Dynamics of Ferrofluids. *The European Physical Journal E*, **26**, 169-176. <https://doi.org/10.1140/epje/i2007-10248-6>
- [27] Abbas, M., Rao, B.P., Reddy, V., *et al.* (2014) Fe₃O₄/TiO₂ Core/Shell Nanocubes: Single-Batch Surfactantless Synthesis, Characterization and Efficient Catalysts for Methylene Blue Degradation. *Ceramics International*, **40**, 11177-11186. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.148>
- [28] Yu, X., Liu, S. and Yu, J. (2011) Superparamagnetic γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂ Composite Microspheres with Superior Photocatalytic Properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, **104**, 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.008>
- [29] Monshi, A., Foroughi, M.R. and Monshi, M.R. (2012) Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science & Engineering*, **2**, 154-160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- [30] Wang, T., Liu, Z., Lu, M., *et al.* (2013) Graphene-Fe₃O₄ Nanohybrids: Synthesis and Excellent Electromagnetic Absorption Properties. *Journal of Applied Physics*, **113**, Article ID: 024314. <https://doi.org/10.1063/1.4774243>
- [31] Klaus, S., Trotochaud, L., Cheng, M.J., *et al.* (2016) Experimental and Computational Evidence of Highly Active Fe Impurity Sites on the Surface of Oxidized Au for the Electrocatalytic Oxidation of Water in Basic Media. *ChemElectroChem*, **3**, 66-73. <https://doi.org/10.1002/celec.201500364>
- [32] Yang, H.G. and Zeng, H.C. (2012) Preparation of Hollow Anatase TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening. *Journal of Physical Chemistry B. Condensed Matter Materials Surfaces Interfaces & Biophysical*, **108**, 3492-3495.
- [33] Hu, H., Wang, Z., Pan, L., *et al.* (2010) Ag-Coated Fe₃O₄@SiO₂ Three-Ply Composite Microspheres: Synthesis, Characterization, and Application in Detecting Melamine with Their Surface-Enhanced Raman Scattering. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 7738-7742. <https://doi.org/10.1021/jp100141c>
- [34] Qian, G., Chen, F., Zhang, J., *et al.* (2009) The Study of Novel Fe₃O₄@ γ -Fe₂O₃ Core/Shell Nanomaterials with Improved Properties. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **321**, 1052-1057. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.10.022>
- [35] Venkatesan, M., Nawka, S., Pillai, S.C., *et al.* (2003) Enhanced Magnetoresistance in Nanocrystalline Magnetite. *Journal of Applied Physics*, **93**, 8023-8025. <https://doi.org/10.1063/1.1555371>
- [36] Hu, F.Q., Wei, L., Zhou, Z., *et al.* (2006) Preparation of Biocompatible Magnetite Nanocrystals for *in Vivo* Magnetic Resonance Detection of Cancer. *Advanced Materials*, **18**, 2553-2556. <https://doi.org/10.1002/adma.200600385>
- [37] Goya, G.F., Berquo, T.S., Fonseca, F.C., *et al.* (2003) Static and Dynamic Magnetic Properties of Spherical Magnetite Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **94**, 3520-3528. <https://doi.org/10.1063/1.1599959>
- [38] Kim, E.H., Lee, H.S., Kwak, K.B., *et al.* (2005) Synthesis of Ferrofluid with Magnetic Nanoparticles by sonochemical Method for MRI Contrast Agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **289**, 328-330. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.093>

- [39] Zhu, Y., Zhao, W., Chen, H., *et al.* (2007) A Simple One-Pot Self-Assembly Route to Nanoporous and Monodispersed Fe₃O₄ Particles with Oriented Attachment Structure and Magnetic Property. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 5281-5285. <https://doi.org/10.1021/jp0676843>
- [40] Chen, Y.J., Zhang, F., Zhao, G.G., *et al.* (2010) Synthesis, Multi-Nonlinear Dielectric Resonance, and Excellent Electromagnetic Absorption Characteristics of Fe₃O₄/ZnO Core/Shell Nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 9239-9244. <https://doi.org/10.1021/jp912178q>
- [41] Wen, S., Liu, Y., Zhao, X., *et al.* (2014) Synthesis, Multi-Nonlinear Dielectric Resonance and Electromagnetic Absorption Properties of hcp-Cobalt Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **354**, 7-11. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.030>
- [42] Du, Y., Liu, W., Qiang, R., *et al.* (2014) Shell Thickness-Dependent Microwave Absorption of Core-Shell Fe₃O₄@C Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 12997-13006. <https://doi.org/10.1021/am502910d>
- [43] Wu, M.Z., Zhang, Y.D., Hui, S., *et al.* (2002) Microwave Magnetic Properties of Co₅₀/(SiO₂)₅₀ Nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **80**, 4404-4406. <https://doi.org/10.1063/1.1484248>
- [44] Zhu, C.L., Zhang, M.L., Qiao, Y.J., *et al.* (2010) Fe₃O₄/TiO₂ Core/Shell Nanotubes: Synthesis and Magnetic and Electromagnetic Wave Absorption Characteristics. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 16229-16235. <https://doi.org/10.1021/jp104445m>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org