



Fe₃O₄核桃形球状颗粒和八面体微晶结构的可控合成与磁学性质

焦华^{①*}, 杨合情^①, 王庆相^③, 李丽^①, 谢小莉^①

① 陕西师范大学化学与材料科学院大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062;

② 陕西省渭南师范学院化学化工系, 渭南 714000;

③ 西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048

* E-mail: jiaohua0106@yahoo.com.cn

收稿日期: 2007-10-05; 接受日期: 2007-11-03

国家自然科学基金项目(批准号: 20573072)、教育部博士点基金项目(批准号: 20060718010)和渭南师范学院项目(批准号: 08YKZ008)资助

摘要 通过K₄[Fe(CN)₆]与K₃[Fe(CN)₆]在NaOH溶液中 180℃水热反应 12 h得到Fe₃O₄核桃形球状颗粒和八面体微晶结构, 并通过控制乙二醇的加入量可控合成了单一形貌的Fe₃O₄八面体微晶结构. 采用X射线衍射仪、扫描电镜和透射电子显微镜对产物进行表征, 并在室温下测试了它们的磁学性能, 结果表明, Fe₃O₄核桃形球状颗粒和八面体微晶结构为单晶立方相结构, 其尺寸分别约为 2.2~8.6 μm和 1.6~12.5 μm, 矫顽力(*H_c*)分别为 150.57 Oe和 75.28 Oe, 饱和磁化强度(*M_s*)分别为 97.634 emu/g和 101.90 emu/g, 剩余磁化强度(*M_r*)分别为 12.05 emu/g和 6.69 emu/g. 通过改变溶液中碱的浓度可实现不同尺寸核桃形球状颗粒的可控合成. 研究了乙二醇在Fe₃O₄八面体的形成过程中起着关键作用, 并提出了其可能的生长机理.

关键词

水热法

Fe₃O₄

核桃形球状颗粒

八面体

磁学性能

氧化铁具有良好的耐候性、耐光性、磁学性能以及良好的紫外线吸收和屏蔽特性, 在涂料、油墨、电子材料、磁记录材料、催化剂以及生物医学工程等方面有着广泛的应用, 所以氧化铁各种材料的可控合成与其物理化学性能的研究具有重要的科学意义. 纳米尺度的氧化铁由于纳米材料的量子尺寸效应、表面和界面效应等, 使其具有不同于体材料的物理和化学性能, 这些物理化学性能不仅取决于纳米材料的尺寸而且还与其形貌有关, 同时不同形貌的纳米结构也是构建纳米器件的基本单元^[1]. 其中, α-Fe₂O₃(赤铁矿)和Fe₃O₄(磁铁矿)各种纳米结构单元的制备研究较多, 人们已采用各种物理化学方法制备出了Fe₂O₃纳米管^[2~3]、纳米线^[4]、纳米带^[5]、纳米片^[6]、纳米棒^[7]、纳米颗粒^[8~10], 以及单分散性的Fe₃O₄纳米颗粒^[11~12], 八面体^[13~15]、纳米棒^[16~17]、

纳米线^[18-20]、纳米链^[21]、纳米管^[22]、纳米锥阵列^[23]、空心微球^[24]和纳米花^[25]等纳米结构。

Fe_3O_4 是一种磁铁矿, 至今为止还没有报道过核桃形球状颗粒, 我们利用水热法成功制备出了核桃形球状颗粒结构和八面体微晶结构的 Fe_3O_4 , 研究了NaOH浓度和有机溶剂乙二醇的加入量对产物形貌的影响, 并对样品的磁学性质进行了研究。

1 实验

1.1 Fe_3O_4 核桃形球状颗粒和八面体微晶结构的制备

称取 0.216 g(0.5 mmol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 于 50 mL 烧杯中, 分别加入一定量的NaOH($C=6 \text{ mol/L}$)和蒸馏水使之溶解, 再称取 0.340 g(1 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 加到该溶液中, 搅拌使之溶解, 混合均匀后移入 25 mL 容积的聚四氟乙烯反应釜中, 密封, 180°C 下反应 12 h, 然后自然冷却至室温, 离心, 淋洗, 在真空中干燥, 最终得到黑色产物。

1.2 产物的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)对产物进行了分析表征. XRD 使用的是日本理学公司的 D/MAX-IIIIC 全自动 X 射线衍射仪, 测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 最大管电压 60 kV, 最大管流 80 mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$. SEM 采用的是荷兰 FEI 公司的 Quanta-200 型环境扫描电镜, TEM 采用的是日本电子株式会社的 JEM-3010 高分辨透射电镜(HRTEM)进行表征, 加速电压 200 kV. 磁性分析使用的是美国 LakeShore 公司的 7307 型振动样品磁强计。

2 结果与讨论

2.1 不同 NaOH 浓度的影响

我们研究了不同浓度 NaOH 对产物形貌的影响, 对它们进行了扫描电镜分析, 结果见图 1. 图 1(a)~(q)分别为 6.0, 4.8, 4.2, 3.6, 3.0, 2.4, 1.8, 1.2, 0.6 和 0 mol/L 的 NaOH 在 180°C 反应 12 h 所制备产物的 SEM 照片. 从图可见, 当 NaOH 的浓度为 6.0 mol/L 时, 产物主要为核桃形球状颗粒, 平均尺寸为 $2.2 \mu\text{m}$, 以及少数块体的八面体结构, 其尺寸分布较广, 在 $5.0\sim 23.0 \mu\text{m}$ 之间, 如图 1(a)和(b). 当 NaOH 的浓度为 4.8~3.6 mol/L 时, 产物主要为核桃形球状颗粒, 其尺寸大小为 $2.2\sim 8.6 \mu\text{m}$, 如图 1(c)~(h). 当 NaOH 的浓度为 3.0 mol/L 时, 产物主要为的球状颗粒, 尺寸相对均匀约为 $5.0 \mu\text{m}$, 但是团聚现象严重, 还有少数八面体结构, 其尺寸约为 $10.0 \mu\text{m}$, 如图 1(i)和(j). 当 NaOH 的浓度为 2.4 mol/L 时, 产物主要为片组装的球状颗粒, 平均尺寸为 $2.2 \mu\text{m}$, 团聚严重, 还有团聚在一起的块体八面体结构, 如图 1(k)和(l). 当 NaOH 的浓度为 1.8 mol/L 时, 产物主要为片组装的球状颗粒, 平均尺寸约为 $3.0 \mu\text{m}$, 还有少数小颗粒团聚在一起成为较大的球状颗粒, 如图 1(m)和(n). 当 NaOH 的浓度为 1.2~0.6 mol/L 时, 产物的形貌杂乱, 有球状、棒状以及八面体形状的颗粒, 而且尺寸很不均匀, 如图 1(o)和(p). 当不加 NaOH 时, 产物主要为骰子结构的颗粒, 平均尺寸为 $7.8 \mu\text{m}$, 有团聚, 且有少量颗粒附着在块体的表面, 如图 1(q)和(r). 可见, NaOH 浓度的增大有利于分布均匀的小尺寸核桃形球状颗粒的生成, 这可能是因为反应得到的球状颗粒在浓度较大的碱性介质中又被进一步腐蚀的缘故; 浓度降低, 得到的球状颗粒尺

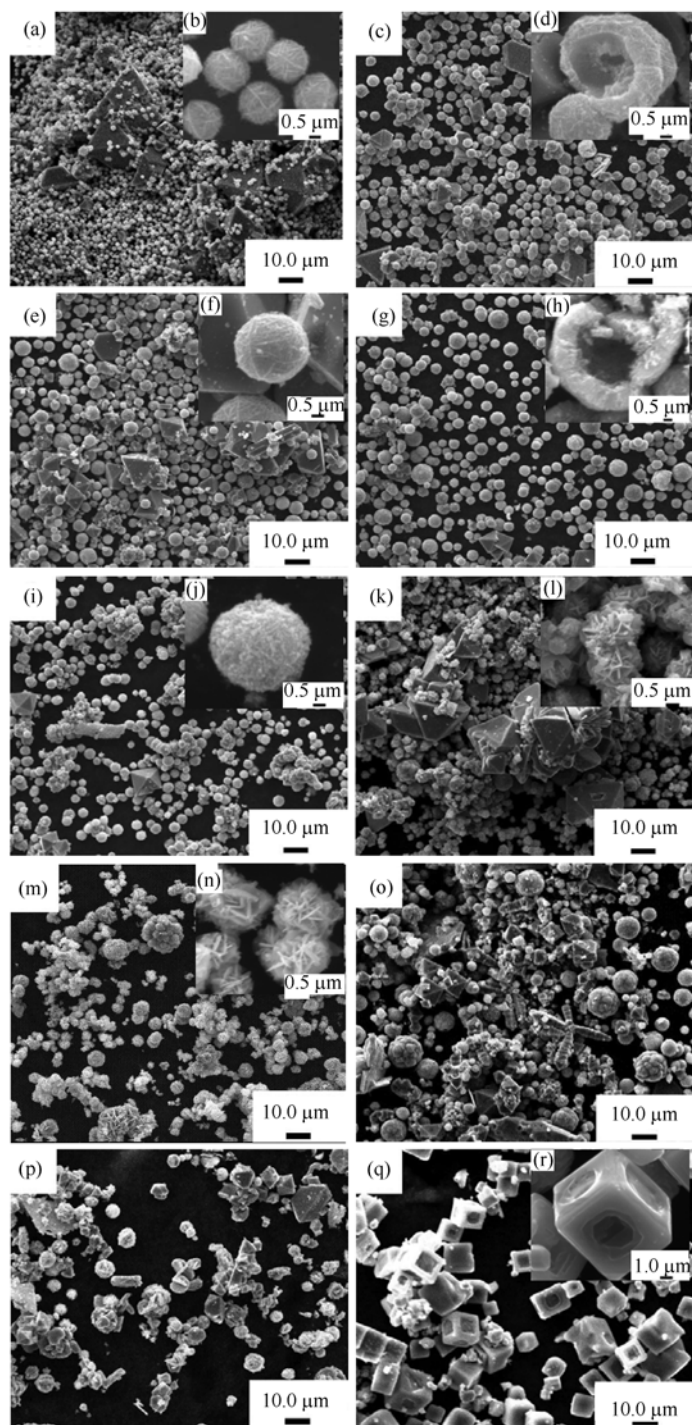


图1 不同 NaOH 浓度下, 在 180°C 反应 12 h 所得产物的 SEM 图
(a), (b) 6.0 mol/L; (c), (d) 4.8 mol/L; (e), (f) 4.2 mol/L; (g), (h) 3.6 mol/L; (i), (j) 3.0 mol/L; (k), (l) 2.4 mol/L;
(m), (n) 1.8 mol/L; (o) 1.2 mol/L; (p) 0.6 mol/L 的 NaOH 溶液; (q), (r) 不加 NaOH 的溶液

寸明显增大. 随着浓度进一步降低, 得到了尺寸均匀的片组装的球状颗粒, 由此可以说明, 我们得到的核桃形球状颗粒是由片组装的球状颗粒生长形成的. 在整个实验过程中, 八面体结构的尺寸分布较广, 可能是碱性环境的变化对该结构影响不太大, 而没有 NaOH 存在的时候, 得到的主要是骰子结构.

2.2 XRD 和 TEM 分析

我们对不同NaOH浓度下所制备的产物进行了X射线衍射分析, 结果见图 2. 图 2(a)~(j)分别为 6.0, 4.8, 4.2, 3.6, 3.0, 2.4, 1.8, 1.2, 0.6 和 0 mol/L 的NaOH浓度下 180℃ 反应 12 h 所得产物的XRD 图. 图中 2θ 为 18.3° , 30.0° , 35.4° , 37.0° , 43.0° , 53.4° , 56.9° , 62.5° 的八个峰分别为立方相 Fe_3O_4 的 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) 和 (440) 面的衍射峰(JCPDS 卡片: 19-0629), 说明NaOH 的浓度在 2.4~6.0 mol/L 的范围时, 所制备的产物是纯的立方相 Fe_3O_4 , 如图 2(a)~(f). 当NaOH 的浓度在 0.6~1.8 mol/L 的范围时, 除了对应的立方相 Fe_3O_4 的衍射峰之外, 还有 2θ 为 24.1° , 33.2° , 39.3° , 40.8° , 49.5° , 54.1° , 57.5° , 64.0° 的八个峰分别对应六方相 Fe_2O_3 的 (012), (104), (006), (113), (024), (116), (018) 和 (300) 面的衍射峰(JCPDS 卡片: 33-0664), 说明该条件下所制备的产物是立方相的 Fe_3O_4 和六方相 Fe_2O_3 的混合, 如图 2(g)~(i). 当不加NaOH时, 除了四个对应的衍射峰之外, 还有 2θ 为 17.5° , 24.8° 的两个峰分别对应立方相 $\text{Fe}_2(\text{CN})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 (200) 和 (220) 面的衍射峰(JCPDS 卡片: 51-0361), 说明该条件下所制备的产物是立方相的 Fe_3O_4 和立方相 $\text{Fe}_2(\text{CN})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合, 如图 2(j).

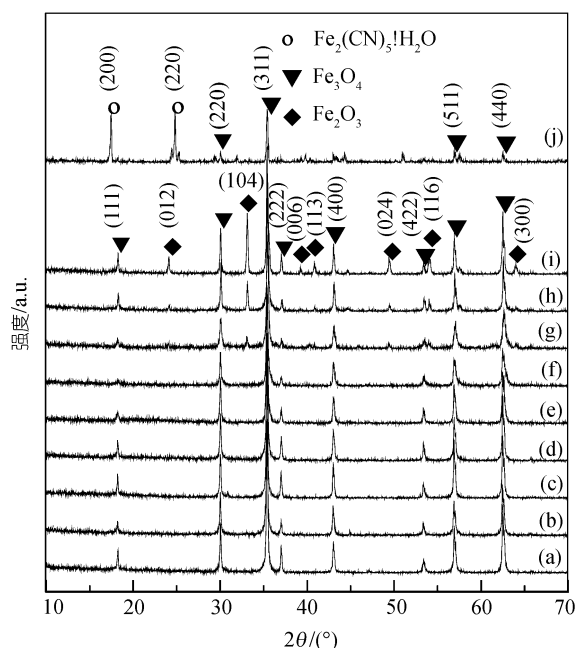


图 2 不同 NaOH 的浓度下, 在 180℃ 反应 12 h 所得产物的 XRD 图
(a) 6.0 mol/L; (b) 4.8 mol/L; (c) 4.2 mol/L; (d) 3.6 mol/L; (e) 3.0 mol/L; (f) 2.4 mol/L;
(g) 1.8 mol/L; (h) 1.2 mol/L; (i) 0.6 mol/L; (j) 0 mol/L 的 NaOH

为了进一步确定产物的结构,我们对NaOH浓度为 6.0 mol/L 在 180℃ 反应 12 h 所得的产物,如图 1(a)和(b)进行TEM分析,结果见图 3. 图 3(a)为核桃形球状颗粒产物的低倍TEM照片. 由图可以看出,样品为平均尺寸为 2.2 μm , 大小均匀的核桃形球状颗粒与SEM图 1(a)和(b)对应. 图 3(b)为单个核桃形球状颗粒的TEM照片,可以看出,核桃形球状颗粒的表面是由很小的纳米片组装在一起,进一步证明核桃形球状颗粒是由片组装的球状颗粒生长形成的. 图 3(c)为图 3(b)的选区电子衍射图(SAED),图中的电子衍射为立方相 Fe_3O_4 的 $[\bar{1}12]$ 晶带轴的衍射. 电子衍射和TEM的结果说明所制备的核桃形球状颗粒为立方相单晶结构的 Fe_3O_4 .

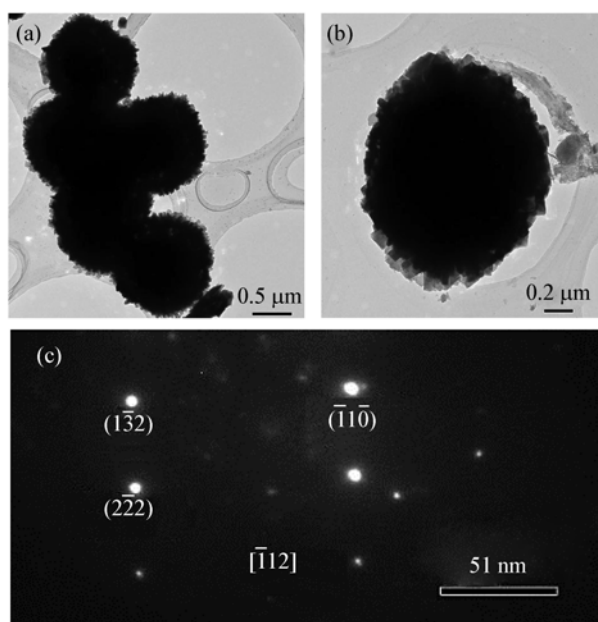


图 3 Fe_3O_4 核桃形球状颗粒结构的TEM, SAED图
(a), (b) TEM; (c) SAED 图

2.3 乙二醇与水的体积比不同对产物的影响

在以上试验的基础上,我们将一定量的乙二醇加到上述溶液($C_{\text{NaOH}} = 6.0 \text{ mol/L}$)中混合均匀,在 180℃ 保温 12 h,研究了乙二醇与水的体积比对产物形貌的影响,结果见图 4. 图 4(a)~(c)分别为 $V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:10, 3:10, 5:10$,图 4(d)为图 4(c)的高倍SEM照片. 由图可以看出,乙二醇与水的体积比为 1:10 时,产物为表面覆着大量粉末状微晶的八面体结构,其尺寸范围为 2.8~14.0 μm ,如图 4(a). 当它们的体积比为 3:10 时,产物为八面体结构,其表面粉末状微晶减少,尺寸相对均匀,范围为 2.8~12.5 μm ,如图 4(b). 当体积比为 5:10 时,大尺寸八面体表面的微晶生长成很小尺寸的八面体结构,其尺寸约为 1.6 μm ,如图 4(c)和(d). 可见,乙二醇的加入不仅有利于核桃形球状颗粒完全转变为八面体结构,同时有利于块体八面体表面的微晶转变成小尺寸的八面体结构.

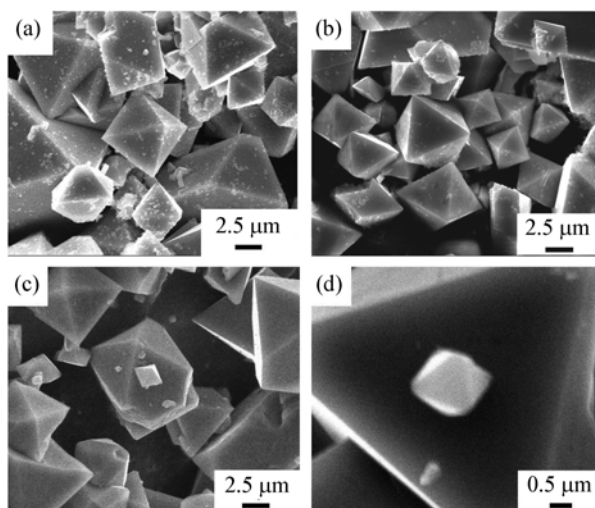
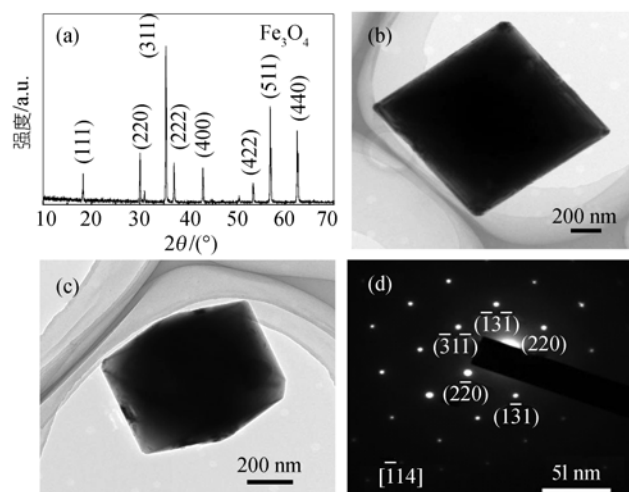


图 4 乙二醇与水的体积比不同所得产物的 SEM 图

(a) $V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:10$; (b) $V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=3:10$; (c), (d) $V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=5:10$

2.4 XRD 和 TEM 分析

我们对 $V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=5:10$ 时所制备的产物进行了X射线衍射分析和TEM分析,结果见图5.图5(a)中的八个峰分别为立方相 Fe_3O_4 的衍射峰(JCPDS卡片:19-0629),说明该条件下所制备的产物是立方相的 Fe_3O_4 . TEM分析的结果见图5(b)和(c).图5(b)和(c)分别为电子束平行于八面体[100]和[111]方向获得的不同取向八面体的TEM照片.其TEM进一步说明,得到的小尺寸的颗粒为八面体结构,表面光滑,图5(b)和(c)的八面体的边长分别为1.2和0.4 μm ,图5(d)

图 5 Fe_3O_4 八面体微晶的XRD和TEM分析

(a) XRD; (b), (c) TEM; (d) SAED 图

为图 5(c)中最小八面体相应的选区电子衍射(SAED)图, 为立方相Fe₃O₄的 $[\bar{1}14]$ 晶带轴的衍射, 由图可见, 产物的结晶度良好, 并显示很好的单晶结构. 电子衍射和TEM说明所制备的八面体为立方相单晶结构的Fe₃O₄.

2.5 磁性研究

我们对不加乙二醇的水体系($C_{\text{NaOH}}=6.0 \text{ mol/L}$)和加入乙二醇($V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=5:10$)的体系在 180 °C 反应 12 h 所得样品分别进行了磁学性能研究. 其室温下的磁化曲线如图 6. 由图 6(a)可以看出, 所制备的Fe₃O₄核桃形球状颗粒具有弱铁磁性, 其矫顽力 H_c 为 150.57 Oe, 饱和磁化强度 M_s 为 97.634 emu/g, 剩余磁化强度 M_r 为 12.05 emu/g; 由图 6(b)可以看出, 所制备的Fe₃O₄八面体微晶具有弱铁磁性, 其的矫顽力 H_c 为 75.28 Oe, 饱和磁化强度 M_s 为 101.90 emu/g, 剩余磁化强度 M_r 为 6.69 emu/g. 据文献^[26,27]报道, 氧化铁纳米颗粒的饱和磁化强度和矫顽力都随着其尺寸的减小而变化, 磁性颗粒的大小决定它的磁性能, 我们在水溶液中所制备的核桃形球状颗粒的平均尺寸为 2.2 μm , 在乙二醇的水溶液中所制备的八面体的较小尺寸为 0.4~1.2 μm , 因此, 图 6(b)中的 M_s , M_r 以及 H_c 都小于图 6(a)中的数值.

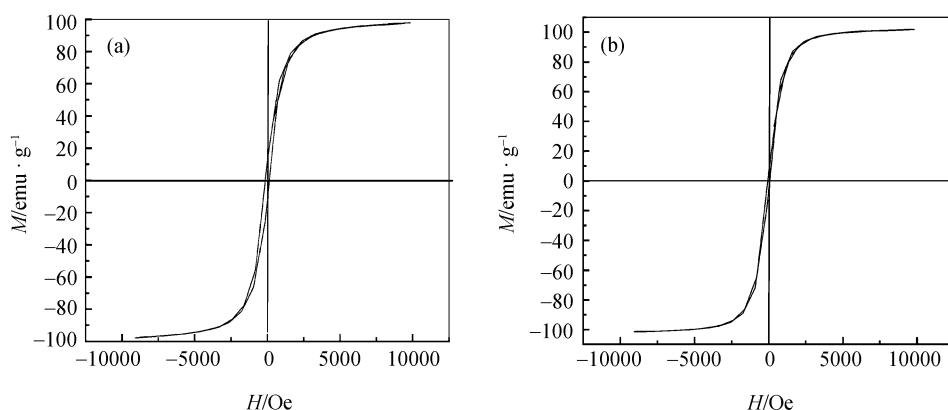
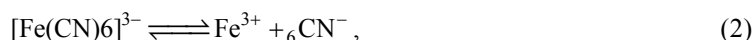
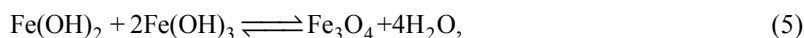


图 6 室温下测量的水溶液(a)和乙二醇水溶液(b)中所得样品的 VSM 图
(a) 水溶液; (b) 乙二醇水溶液

2.6 反应机理

以上实验说明, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与NaOH生成了Fe₃O₄, 其反应过程可能为: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在水溶液中电离出的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 与溶液中 OH^- 反应生成氢氧化亚铁以及氢氧化铁沉淀, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在高温脱水得到Fe₃O₄纳米晶. 其反应为





由于在高温高压下反应(5)发生, 使得可逆反应(1)~(4)向右移动. 最终生成 Fe_3O_4 .

晶体的形状主要取决于晶核的形成以及在不同方向上的生长速度. 根据我们的实验结果, 我们认为, 在乙二醇与水混合溶剂中, 由于乙二醇的存在降低了 Fe_3O_4 的成核和生长速度. 起初形成的 Fe_3O_4 纳米颗粒的 $\{111\}$ 面上可能吸附溶剂中的乙二醇分子, 形成了 $\text{Fe}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 从而降低了 $[111]$ 方向的生长速度, 当 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 方向的生长速度相等, 且与 $[111]$ 方向的生长速度之比为 1.73 时, 就得到了八面体结构^[28]. 根据对反应结果的分析, 我们提出了核桃形球状颗粒的形成机理, 在反应初期, Fe_3O_4 分子成核得到 Fe_3O_4 纳米晶如图 7(a), 这些纳米晶聚集提供了成核中心如图 7(b), 随着反应的进行, 在成核中心周围的纳米晶继续生长, 形成了 Fe_3O_4 纳米片组装的球形颗粒如图 7(c), 最后纳米片继续生长, 从而形成了 Fe_3O_4 核桃形球状颗粒如图 7(d), 其形成过程见图 7.



图 7 核桃形球状颗粒球形颗粒的生长机理示意图

而在纯水体系中, Fe_3O_4 纳米颗粒的成核和生长速度较快, 并且晶粒在各个方向的生长速度不能得到很好的控制, 所以主要形成了核桃形球状颗粒和大块八面体结构混合的结构.

3 结论

我们成功制备出了 Fe_3O_4 核桃形球状颗粒和八面体结构, 并通过乙二醇的添加得到单一的 Fe_3O_4 八面体. 同时, 研究了 NaOH 的浓度, 反应温度和时间对产物的影响及产物的磁性性质, 提出了可能的生长机理. 所合成的 Fe_3O_4 核桃形球状颗粒和八面体结构在纳米器件的设计以及作为磁记录介质和生物医药载体等方面具有潜在的应用价值.

参考文献

- 1 Liu L, Kou H Z, Ling W, et al. Surfactant-assisted synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes and nanorods with shape-dependent magnetic properties. *J Phys Chem B*, 2006, 110(31): 15218—15223[DOI]
- 2 Chen J, Xu L N, Li W Y. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Adv Mater*, 2005, 17(5): 582—586[DOI]
- 3 Sun Z Y, Yuan H Q, Liu Z M, et al. A highly efficient chemical sensor material for H_2S : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes fabricated using carbon nanotube templates. *Adv Mater*, 2005, 17(24): 2993—2997[DOI]
- 4 Fu Y Y, Wang R M, et al. Synthesis of large arrays of aligned $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanowires. *Chem Phys Lett*, 2003, 379(3—4): 373—379[DOI]
- 5 Wen X G, Wang S H, Ding Y, et al. Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- nanobelts and nanowires. *J Phys Chem B*, 2005, 109(1): 215—220[DOI]
- 6 Yu T, Zhu Y W, Xu X J, et al. Substrate-friendly synthesis of metal oxide nanostructures using a hotplate. *Small*, 2006, 2(1): 80—84[DOI]
- 7 Wu J J, Lee Y L, Chiang H H, et al. Growth and magnetic properties of oriented α -Fe₂O₃ nanorods. *J Phys Chem B*, 2006, 110(37): 18101—18111
- 8 Thapa D, Palkar V R, Kurup M B, et al. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Mater Lett*, 2004, 58(21): 2692—2694[DOI]
- 9 Wang X, Chen X Y, Ma X C, et al. Low-temperature synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles with a closed cage structure. *Chem Phys Lett*, 2004, 384(4—6): 391—393[DOI]
- 10 Wang S B, Min Y L, Yu S H. Synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes. *J Phys Chem C*, 2007, 111(9): 3551—3554[DOI]
- 11 Park J, Lee E, Hwang N M, et al. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles. *Angew Chem Int Edit*, 2005, 44 (19): 2872—2877 [DOI]
- 12 Daou T J, Pourroy G, Be'gin-Colin S, et al. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chem Mater*, 2006, 18(18): 4399—4404[DOI]
- 13 Yu W G, Zhang T L, Zhang J G, et al. The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite. *Mater Lett*, 2006, 60(24): 2998—3001[DOI]
- 14 Hu C Q, Gao Z H, Yang X R. Fabrication and magnetic properties of Fe₃O₄ octahedra. *Chem Phys Lett*, 2006, 429(4—6): 513—517[DOI]
- 15 Liu X M, Fu S Y, Xiao H M. Fabrication of octahedral magnetite microcrystals. *Mater Lett*, 2006, 60(24): 2979—2983[DOI]
- 16 Lian S Y, Kang Z H, Wang E, et al. Convenient synthesis of single crystalline magnetic Fe₃O₄ nanorods. *Solid State Commun*, 2003, 127(9—7): 605—608[DOI]
- 17 Wan J X, Chen X Y, Wang Z H, et al. A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe₃O₄ nanorods. *J Crystal Growth*, 2005, 276(3—4): 571—576[DOI]
- 18 Wang J, Chen Q W, Zeng C, et al. Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe₃O₄ nanowires. *Adv Mater*, 2004, 16(2): 137—140[DOI]
- 19 Morber J R, Ding Y, Haluska M S, et al. PLD-assisted VLS growth of aligned ferrite nanorods, nanowires, and nanobelts-synthesis, and properties. *J Phys Chem B*, 2006, 110(43): 21672—21679[DOI]
- 20 Sheng X D, Ying Z L, Xu G C, et al. Synthesis, mössbauer spectra and magnetic properties of quasi-one-dimensional Fe₃O₄ nanowires. *Chinese Phys Lett*, 2004, 21 (4): 733—736[DOI]
- 21 Wu M Z, Xiong Y, Jia Y S, et al. Magnetic field-assisted hydrothermal growth of chain-like nanostructure of magnetite. *Chem Phys Lett*, 2005, 401(4—6): 374—379[DOI]
- 22 Liu Z Q, Zhang D H, Han S, et al. Single crystalline magnetite nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2005: 127(1): 6—7[DOI]
- 23 Liu F, Cao P J, Zhang H R, et al. Novel nanopyramid arrays of magnetite. *Adv Mater*, 2005, 17(15): 1893—1897[DOI]
- 24 Yu D B, Sun X Q, Zou J W, et al. Oriented assembly of Fe₃O₄ nanoparticles into monodisperse hollow single-crystal microspheres. *J Phys Chem B*, 2006, 110(43): 21667—21671[DOI]
- 25 Zhong S, Hu J S, Liang H P, et al. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Adv Mater*, 2006, 18(18): 2426—2431[DOI]
- 26 Chen D, Xu R. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Fe₃O₄ powders. *Mater Res Bull*, 1998, 33(7): 1015—1021[DOI]
- 27 Sorescu M, Brand R A, Mihaila T D, et al. The crucial role of particle morphology in the magnetic properties of hematite. *J Appl Phys*, 1999, 85(8): 5546—5548[DOI]
- 28 Wang Z L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J Phys Chem B*, 2000, 104(6): 1153—1175[DOI]