

doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2021.01.006

Fe₃O₄ 纳米粒子的制备方法及其最新应用进展

王苏均^{1,2}, 张金伟², 陈武勇¹, 杨璐铭^{1,2*}

(1. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065; 2. 四川大学制革清洁技术国家工程研究中心, 四川 成都 610065)

摘要: 综述了近年来四氧化三铁(Fe₃O₄)纳米粒子常用的制备方法及其应用的最新进展。主要包括 Fe₃O₄ 纳米粒子及其复合材料在废水处理、化学催化、能源储备和生物医学等领域的研究现状。同时探讨了 Fe₃O₄ 纳米粒子在现有应用过程中存在的挑战和未来可能的发展趋势。

关键词: Fe₃O₄ 纳米粒子; 废水处理; 催化; 能源储备; 生物医学

中图分类号: O 611.4 **文献标志码:** A

Recent Progress in the Preparation and Application of Fe₃O₄ Nanoparticles

WANG Sujun^{1,2}, ZHANG Jinwei², CHEN Wuyong¹, YANG Luming^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The latest developments on the preparation methods and applications of Fe₃O₄ nanoparticles are reviewed in this paper. The focus was paid on the research status of Fe₃O₄ nanoparticles and their composite materials in the fields of wastewater treatment, chemical catalysis, energy storage and biomedicine. At the same time, the challenges and possible future development trends of Fe₃O₄ nanoparticles in the current application process are discussed.

Key words: Fe₃O₄ nanoparticles; wastewater treatment; catalysis; energy storage; biomedicine

1 引言

纳米材料通常指在三维空间中,至少有一维尺寸处在 1~100 nm 区间内的材料,当颗粒尺寸缩小到纳米量级时,纳米颗粒的表面原子数与总原子数之比会随着粒径尺寸减小而急剧增大,因此材料会出现表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等特殊现象,材料的光、电、磁、热等方面也将呈现出新的特性^[1-6]。Fe₃O₄ 纳米颗粒除了具有特殊的磁性,例如超顺磁性和高磁化率等,还具

有独特的物理性质,例如生物相容性和稳定性等; Fe₃O₄ 纳米粒子以其特殊的性能广泛应用于能量存储、生物医学和环境应用等许多领域^[7-11]。针对不同的应用,其制备方法也有所不同,如共沉淀法、热液法、热解法、溶胶凝胶法、微乳液法、声化学法、电沉积法和多元醇法等。纳米粒子的粒径控制一直是纳米粒子应用中面临的主要挑战,可以根据所需的粒径选择合适的制备方法。本文综述了 Fe₃O₄ 纳米材料的主要制备方法,并对其近五年来的应用研究进展进行了归纳,最后,探讨了 Fe₃O₄ 纳米结构的独特性质、应用前景和发展趋势。

2 Fe₃O₄ 纳米粒子制备方法

Fe₃O₄ 纳米粒子通常用于复合材料中,通过不同的方法来制备不同尺寸的纳米颗粒。目前 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备方法主要分为物理方法和化学方法

收稿日期:2020-07-12

第一作者简介:王苏均(1994-),男,硕士研究生,912443432@qq.com。

* 通信联系人:杨璐铭(1982-),女,副教授,ylml1982@126.com,主要从事功能革制品方向的教学和科研工作。

两大类。

物理方法可分为两种类型:普通球磨法^[12]和高能球磨法^[13]。普通球磨法是将粒度较大的 Fe₃O₄ 粗颗粒通过钢球之间的碰撞或钢球与球磨机内磨槽内壁之间的碰撞破碎成超细颗粒。高能球磨法采用高能球磨机对原料进行机械合金化,将原料合成为纳米尖晶石型铁素体。

制备 Fe₃O₄ 纳米粒子的化学方法主要包括以下五种:

(1) 共沉淀法

在制备 Fe₃O₄ 纳米粒子的方法中,共沉淀法是特别常用的方法。共沉淀法主要是在 Fe²⁺/Fe³⁺ 盐溶液中添加碱性物质,在碱性环境中生成 Fe₃O₄ 纳米颗粒。它的生成原理是通过结晶成核和生长形成的,共沉淀法的优点是易于实施且危害较小^[14]。Fe₃O₄ 的化学形成如下式所示:



(2) 水热法

水热合成法是在高温、高压密闭的反应容器中将正常状态下难溶或不溶于水的前驱体溶解,经过重结晶得到无机纳米颗粒的一种高效方法^[15]。使用该方法制备 Fe₃O₄ 纳米材料具有以下优点:首先,可以在高温环境中改善 Fe₃O₄ 纳米材料的磁性。其次,在高压环境下可以减少各组分的挥发,可以提高产品的纯度和磁性^[16]。水热法操作简单、原料低廉和污染低^[17]。

(3) 热分解法

热分解法利用金属有机配合物在高温下处于亚稳定状态,在高沸点溶剂和表面活性剂的作用下,金属有机配合物分解得到 Fe₃O₄ 纳米颗粒^[18]。该方法制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子具有均匀、结晶、分离、高饱和磁化率和高初始磁化率的特点^[19]。

(4) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将金属醇盐或无机物溶于液相溶剂当中,加入有机酸使之发生水解和单体缩聚反应形成微晶颗粒,缓慢形成凝胶,再通过对凝胶进行干燥、烧结等得到相应产物^[20,21]。溶胶-凝胶法制备过程中具有反应温度较低、产品尺寸小、凝胶化缓慢等特点。

(5) 微乳液法

微乳液法是由表面活性剂、油相、水相和助溶剂构成,形成油包水(W/O)型或水包油(O/W)型的

微乳液,表面活性剂和助溶剂形成单分子层“微反应器”,在磁性纳米颗粒从微乳液环境中沉淀的过程中,控制 Fe₃O₄ 纳米粒子成核、生长、聚结和团聚,有效避免颗粒间的团聚^[22,23]。

3 四氧化三铁纳米粒子的应用进展

本文通过整理近五年来 Fe₃O₄ 纳米粒子相关的研究文献,将从废水处理、化学催化、能源储备、生物医药及其他应用等几个领域对 Fe₃O₄ 纳米粒子的应用现状进行总结和概述。

3.1 废水处理

随着工业的快速发展,含有害物质的废水大量产生。特别是在电镀、制革、纺织印染、电池生产等领域,铅、汞、铜、镉、铬等重金属和有机污染物均有生产^[24-26],对环境安全和人体健康造成严重损害。因此,在废水排放之前,设计和准备有效的材料或技术来消除废水中的污染物是非常必要的。纳米 Fe₃O₄ 具有较高的比表面积和较多的点位吸附水样中的杂质粒子,使磁性纳米材料进行废水处理也已成为研究重点^[27-30]。

为有效地用于去除环境水样中的亚甲基蓝,Wenlin Zhang 等^[28]合成了包覆碳(C)的 Fe₃O₄ 纳米粒子。Fe₃O₄/C 纳米粒子为球形,平均粒径为 7 nm,较大的比表面积增加对亚甲基蓝的吸附能力。Fe₃O₄/C 纳米粒子对亚甲基蓝的最大吸附量达到 141.3 mg/g,循环次数高达 20 次。因此,Fe₃O₄/C 纳米粒子在废水处理中具有很大的去除染料的潜力。

为除去废水中的衰减 Pb(II),Qingchun Fu 等^[30]制备了 Fe₃O₄/黄腐酸(FA)纳米颗粒。包覆的 FA 降低了 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面氧化和团聚,从而提高了 Fe₃O₄/FA 对 Pb(II)的去除性能,吸附过程在 2 h 内达到平衡。Fe₃O₄/FA 具有良好的再生和分离性能,磁性 Fe₃O₄/FA 在环境污染治理中是一种有效的衰减重金属离子分离剂。

放射性 U(VI)对环境和人类健康有巨大影响,Pengfei Tang 等^[29]通过制备磁性 Fe₃O₄/明胶复合材料研究对 U(VI)的去除效果。Fe₃O₄/明胶复合材料在溶液中稳定,对 U(VI)在 5 h 内吸附达到平衡,最大吸附量为 2.74104 mol/g,明显高于过去一系列报道的吸附剂。此外在外加磁场作用下,Fe₃O₄/明胶样品对 U(VI)去除具有良好的回收性。

炼油厂每年产生大量废水,Roozbeh Hosein-

zadeh Hesas 等^[27]为净化炼油厂废水,利用水热法合成了一种高效且易于回收的 Fe_3O_4 / 沸石(mordenite) 纳米粒子。在 pH 为 7.81 和质量分数为 0.52% 时, Fe_3O_4 /mordenite 对废水的净化达到最好效果,再生的 Fe_3O_4 /mordenite 可连续循环使用 5 次,可用于石油废弃物的净化。

Fe_3O_4 纳米粒子作为一种高效、易分离再生的吸附剂,在废水处理中有着巨大的优势,然而目前关于 Fe_3O_4 的形态对吸附有害物质影响的研究报道较少。

3.2 化学催化

随着 Fe_3O_4 纳米颗粒合成方法的研究进展迅速,其应用领域进一步扩大。分散 Fe_3O_4 纳米粒子作为催化剂载体的研究取得了很大进展,可以用作催化剂的载体,以稳定催化剂的性能,实现催化剂的长期回收利用。同时,由于其性质,过渡金属磁性纳米粒子可以有效催化许多化学反应^[31-33]。

纳米颗粒成为代替均相催化剂的理想底物, Ardeshir Khazaei 等^[31]研究以 Fe_3O_4 键合烟酸 - 磺酸氯化物(Fe_3O_4 / 烟酸 / 磺酸氯化物)的可重复使用催化剂。相较烷基氨基甲酸盐催化剂严苛的反应条件、低产率和腐蚀性等优点,采用 Fe_3O_4 / 烟酸 / 磺酸氯化物作为高效多相催化剂,它具有反应条件温和、可回收性、反应时间短和高产率等优势,采用外磁法从反应混合物中分离出 Fe_3O_4 / 烟酸 / 磺酸氯化物,重复使用 4 次,回收率和催化活性无明显下降。

为了研究不同材料对苯甲酸的湿式过氧化氢催化氧化(CWPO)效果, Hangdao Qin 等^[34]采用溶剂热法制备了具有磁性核壳结构的 Fe_3O_4 / CeO_2 催化剂,并将其作为 CWPO 的理想催化剂。与普通催化剂相比,在 Fe_3O_4 / CeO_2 催化剂表面上引发改良的 Fenton 工艺,存在一定的协同作用,表现出较高的催化活性。经过六个反应周期后,苯甲酸的去除率仅损失了 4%,并且 Fe_3O_4 / CeO_2 的饱和和磁化强度几乎没有变化,这表明该催化剂具有较好的再利用和稳定性方面。

由于微生物的特殊性质, Pei Zheng 等^[33]利用静电吸引法合成了超顺磁 Fe_3O_4 / 枯草芽孢杆菌(SPMC)复合材料,该材料是一种具有可回收性的多相类芬顿催化剂,相比未处理的 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 /SPMC 最高可以去除近 87% 的强力霉素,具有更强

的芬顿式催化性能,其中 SPMC 对 Fe_3O_4 的吸附与 Fe_3O_4 的类芬顿作用之间存在协同作用。所制备的复合材料还具有良好的可回收性、可重复使用性和稳定性,为今后设计高效的芬顿类有机污染物降解催化剂奠定了基础。

以上说明了 Fe_3O_4 纳米粒子对催化反应有着重要影响,能有效提高非均相类反应的活性,然而,目前 Fe_3O_4 的形态对催化性能影响的研究相对较少,除了球形纳米粒子以外,纳米片和纳米体系结构等其他形态的 Fe_3O_4 载体可能是未来研究的重点。

3.3 能源储备

伴随着经济的快速发展,人类所依靠的一些不可再生能源(石油、煤炭、天然气等)资源匮乏。当日益增长的能源需求和传统能源导致的环境问题之间的矛盾变得越来越不可调和,迫使人们的眼光必须转向绿色新能源和高效便捷能源装置的开发。如风能、太阳能、化学电源等等,需要众多的电化学储能设备^[35-37]。

为提高超级电容器的性能, Doong 等^[37]将共沉淀法合成的 Fe_3O_4 纳米粒子原位沉积在高岭土纳米管(HNT)表面,然后制备氮 - 石墨烯量子点(N-GQD)@ Fe_3O_4 -HNTs 纳米复合材料用于电容器,纳米复合材料也表现出良好的稳定性、高能量密度和高功率密度,有望作为下一代储能装置的高性能阳极材料。

碳包覆四氧化三铁(Fe_3O_4 /C)纳米复合材料具有分层结构和相对较大的比表面积, Qiang Xin 等^[35]在氮气气氛下对纳米片样的烷醇铁前驱体进行退火,制备了具有碳基支撑结构的分级结构的 Fe_3O_4 /C 纳米片。与商业石墨相比, Fe_3O_4 /C 纳米片具有较好的安全性、较高的可逆容量、环境友好和搞理论容量。可有效作为锂离子存储设备的阳极材料。

为了促进集电器与活性材料表面接触, Heyun Gu 等^[36]通过简单的水解偶联氧化还原(HCR)反应和后热还原反应制备了一种具有 3D Cu/ Fe_3O_4 纳米棒阵列结构。与 2D 平面电极相比, 3D Cu/ Fe_3O_4 纳米棒阵列阳极极大地有助于提高 LIB 的速率性能和循环稳定性,高度稳定的核 - 壳结构促进了离子 / 电子的快速和高通量传输路径,并在反复进行锂化 / 脱锂化过程中更好地适应了体积变化,以及较大的接触表面更好地分散和维护 Fe_3O_4 纳米粒子的结构。由于其柔性且导电的 3D 金属基材,因此可作为

穿戴电源设备和其他电化学设备的电极。

从上述研究中可以看出,Fe₃O₄ 纳米复合材料电极可以使电池具有更好的速率性能和循环稳定性。然而目前这种复合材料还未具备大规模生产的能力。

3.4 生物医学

在众多的磁性纳米材料中,Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒以其优异的化学稳定性、较低的生物毒性和低廉的价格等优势,受到众多科研工作者的关注,并被广泛地应用于生物医药领域,包括药物传递、磁热疗、生物传感器和磁分离等^[38-43]。

为使药物靶向输送,Amani A 等^[41]进行了用于控制抗癌药物的释放、乳腺癌细胞靶向、核磁共振/荧光成像和抗癌药物的递送的研究,将抗癌药物和疏水性阿霉素或紫杉醇、多肽-异硫氰酸荧光素、油酸-四氧化三铁纳米颗粒合成到树状结构共聚物。与其他纳米颗粒相比,与多功能纳米颗粒相互作用的乳腺癌细胞受体活力显著降低,能显著降低肿瘤体积。

Mirzaei M 等^[38]合成了一种新型高密度脂蛋白的生物相容性纳米探针,和 MRI(核磁共振)结合用于细胞摄取和体内外成像,为乳腺癌患者的疾病状态提供有价值的信息。与传统造影剂相比,纳米探针基于天然生物相容性材料的 Fe₃O₄ 纳米颗粒,可显著缩短假体和癌细胞的弛豫时间,具有高稳定性且对所研究的细胞无毒性。

栓塞治疗是晚期癌症的有效治疗选择,Zou Mingyuan 等^[40]利用共沉淀法制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒,并对其表面修饰得到磁靶向促凝蛋白(MT-PCP),MT-PCP 由磁性载体和促凝蛋白组成,荷瘤小鼠模型显示,静脉注射 MT-PCP 后,肿瘤相关血管会发生血栓形成,从而导致肿瘤生长迟缓,在治疗过程中没有观察到明显的副作用,MT-PCP 有望成为一种用于实体瘤栓塞治疗的栓塞剂。

与常规的切除手术相比,磁流体热疗(MFH)局部递送热量和最小的侵入性,Engelmann UM 等^[39]合成磁脂质体(ML)。MFH 作为一种器官局限性肿瘤的治疗方法。人胰腺肿瘤细胞和小鼠成纤维细胞装载 ML,并暴露于 MFH,在 41.5~43 °C 范围内,细胞内纳米加热和细胞外体加热相结合,胰腺肿瘤细胞受损,而大多数健康细胞仍未受损,肿瘤细胞损伤高达 86%,而未见体温明显升高。

血红蛋白的组分分离对于疾病诊断具有重要的应用价值,Wang JD 等^[42]采用溶剂热法制备了 Fe₃O₄ 硅酸盐微球作为新型吸附剂,选择性分离牛血红蛋白。Fe₃O₄ 硅酸盐微球对牛血红蛋白的二级结构没有影响,且 Fe₃O₄ 硅酸盐微球对牛血浆中牛血红蛋白的分离具有较高的特异性,与其他吸附剂相比,磁性微球吸附容量大、分离速率快和良好的选择性,在复杂生物样品中对其他血红素蛋白的分离中具有应用前景。

上述研究表明,尽管 Fe₃O₄ 纳米粒子在这一领域的研究已经取得了重大进展,但仍需要继续对载体-药物结合物停留时间内的免疫反应、载体材料的毒性及其可能的分解产物进行更多的研究。

3.5 其他应用

除了以上常见的应用外,氧化铁纳米材料还可以作为微波吸收材料、磁记录材料等领域^[44-46]。

严重的电磁干扰污染无处不在,因此迫切需要找到在特定频段具有出色吸收性能的高效微波吸收器^[46],Jiao ZM 等^[44]采用静电吸引方法制备了 Fe₃O₄ 和多壁碳纳米管(MWCNT)纳米复合材料。在纳米杂化结构中,Fe₃O₄ 和 MWCNT 通过静电相互作用相互连接,电子跃迁的相互作用扩大吸收带宽,纳米复合材料在 2~18 GHz 的频率下表现出较强的电磁吸收能力,揭示了纳米 Fe₃O₄ 在微波吸收材料领域的应用前景。

随着存储容量市场的爆炸性增长,Henderson J 等^[45]研究一种新型完全由 Fe₃O₄ 纳米颗粒构建的图案阵列纳米粒子变成柔性和透明的聚合物薄膜。通过将磁场组装的纳米粒子转移到聚合物膜的表面形成图案,Fe₃O₄ 纳米粒子组装充分利用了现有磁记录技术所固有的纳米分辨率,因此在利用各种约 10 nm 分辨率的纳米材料制造光学和电子设备的低成本纳米制造方面具有巨大的潜力。

4 结论与展望

目前,Fe₃O₄ 纳米粒子因其优异的性能而得到广泛的应用。本文通过对 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备方法进行总结可以看出,不同方法制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子各有特点,同时,暴露的 Fe₃O₄ 纳米粒子不稳定且易聚集,在实际应用中的需要选择相应的制备方法。通过对近五年来 Fe₃O₄ 纳米粒子的应用进展进行归纳我们可以看出,Fe₃O₄ 纳米粒子已广泛应用于

废水处理、化学催化、能源储备和生物医学等领域。未来 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法和应用将更加完善,将更好地应用于各个领域,造福人类。

参考文献:

- [1] Sergeev G B. Nanochemistry of metals [J]. *Uspekhi Khimii*, 2001,70(10): 915–933.
- [2] Bobovich Y S. The nanophysics of dielectric media and its place in optoelectronics. Part 2 [J]. *Journal of Optical Technology*, 2001, 68(3): 167–178.
- [3] Yang S M, Jang S G, Choi D G, et al. Nanomachining by colloidal lithography[J]. *Small*, 2006, 2(4): 458–475.
- [4] Lone B. Computational Nanotechnology in Biomedical Nanometrics and Nano-Materials [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2009, 6 (10): 2146–2151.
- [5] Anderson L L, Scanes C G. Nanobiology and physiology of growth hormone secretion [J]. *Experimental Biology and Medicine*, 2012, 237(2): 126–142.
- [6] Che Y, Chen H, Gui H, et al. Review of carbon nanotube nanoelectronics and macroelectronics [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2014, 29(7): 073001.
- [7] Guo Z, Li Y, Pan S, et al. Fabrication of Fe_3O_4 @cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu(III) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 206: 272–277.
- [8] Liu S, Chen H, Lu X, et al. Facile Synthesis of Copper(II) Immobilized on Magnetic Mesoporous Silica Microspheres for Selective Enrichment of Peptides for Mass Spectrometry Analysis [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(41): 7557–7561.
- [9] Shen L Z, Li B, Qiao Y S. Fe_3O_4 Nanoparticles in Targeted Drug/Gene Delivery Systems[J]. *Materials*, 2018,11(2): 324.
- [10] Liu X D, Fan H T, Li B, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow microspheres assembled by ultra-thin nanoflakes exposed with (241) high-index facet: Solvothermal synthesis, lithium storage performance, and superparamagnetic property [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (2): 1070–1077.
- [11] ANGELAKERIS M. Magnetic nanoparticles: A multifunctional vehicle for modern theranostics [J]. *BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA-GENERAL SUBJECTS*, 2017,1861 (6S1): 1642–1651.
- [12] Jalil Z, Rahwanto A, Mustanir, et al. Magnetic Behavior of Natural Magnetite (Fe_3O_4) Extracted from Beach Sand Obtained by Mechanical Alloying Method [M]//Mart T, Triyono D, Sugeng K A. *AIP Conference Proceedings*, 2017.
- [13] Hasanpour A, Mozaffari M, Amighian J. Preparation of Bi- Fe_3O_4 nanocomposite through reduction of Bi_2O_3 with Fe via high-energy ball milling [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2007,387(1–2): 298–301.
- [14] Shen L Z, Li B, Qiao Y S. Fe_3O_4 Nanoparticles in Targeted Drug/Gene Delivery Systems.[J]. *Materials*, 2018,11(2): 324.
- [15] Xu Y, Zhang Y, Song X L, et al. Facile hydrothermal synthesis of Fe_3O_4 nanoparticle and effect of crystallinity on performances for supercapacitor [J]. *Functional Materials Letters*, 2019, 12(2): 1950019.
- [16] Farcas C G, Macaso I, Pinzaru I, et al. Controlled Synthesis and Characterization of Micrometric Single Crystalline Magnetite With Superparamagnetic Behavior and Cytocompatibility/Cytotoxicity Assessments [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2020, 11: 410.
- [17] Han C L, Zhao D F, Deng C H, et al. A facile hydrothermal synthesis of porous magnetite microspheres [J]. *Materials Letters*, 2012, 70: 70–72.
- [18] Patsula V, Kosinova L, Lovric M, et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 Nanoparticles: Synthesis by Thermal Decomposition of Iron (III) Glucuronate and Application in Magnetic Resonance Imaging [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 7238–7247.
- [19] Vanhecke D, Crippa F, Lattuada M, et al. Characterization of the Shape Anisotropy of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles during Thermal Decomposition [J]. *Materials*, 2020,13(9): 2018.
- [20] Mallesh S, Srinivas V, Vasundhara M, et al. Low-temperature magnetization behaviors of superparamagnetic MnZn ferrites nanoparticles[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2020, 582: 411963.
- [21] Lopez-Sanchez J, Serrano A, del Campo A, et al. Self-assembly of iron oxide precursor micelles driven by magnetic stirring time in sol-gel coatings [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (31): 17571–17580.
- [22] Etemadifar R, Kianvash A, Arsalani N, et al. Green synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles: effect of natural surfactant and heat treatment on the magnetic properties [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2018, 29(20): 17144–17153.
- [23] Zhan H, Bian Y N, Yuan Q, et al. Preparation and Potential Applications of Super Paramagnetic Nano- Fe_3O_4 [J]. *Processes*, 2018, 6(4): 33.
- [24] Liang X X, Ouyang X K, Wang S Y, et al. Efficient adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using aminopropyltriethoxysilane - modified magnetic attapulgite@chitosan (APTS- Fe_3O_4 /APT@CS) composite hy-

- drogel beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 741–750.
- [25] Huang X, Wei D, Zhang X, et al. Synthesis of amino-functionalized magnetic aerobic granular sludge-biochar for Pb (II) removal: Adsorption performance and mechanism studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 681–689.
- [26] Zhao Y, Zhang R, Liu H, et al. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb (II): Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122011.
- [27] Hesas R H, Baei M S, Rostami H, et al. An investigation on the capability of magnetically separable Fe₃O₄/mordenite zeolite for refinery oily wastewater purification [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 241: 525–534.
- [28] Zhang W, Zhang L Y, Zhao X J, et al. Citrus pectin derived ultrasmall Fe₃O₄@C nanoparticles as a high-performance adsorbent toward removal of methylene blue [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222: 995–1002.
- [29] Tang P, Shen J, Hu Z, et al. High-efficient scavenging of U (VI) by magnetic Fe₃O₄@gelatin composite [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221: 497–506.
- [30] Fu Q, Hu B, Zhou X, et al. Impact of key geochemical parameters on the attenuation of Pb(II) from water using a novel magnetic nanocomposite: fulvic acid-coated magnetite nanoparticles [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(54): 26063–26072.
- [31] Khazaei A, Tavasoli M, Moosavi-Zare A R. Fabrication, identification and application of Fe₃O₄ bonded nicotinic acid-sulfonic acid chloride as a retrievable magnetic nanostructured catalyst for the one-pot synthesis of 1-carbamato-alkyl-2-naphthols [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(10): 5893–5910.
- [32] Qin H, Xiao R, Shi W, et al. Magnetic core-shell-structured Fe₃O₄@CeO₂ as an efficient catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of benzoic acid [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(59): 33972–33979.
- [33] Zheng P, Pan Z, Zhang J. Synergistic Enhancement in Catalytic Performance of Superparamagnetic Fe₃O₄@Bacillus subtilis as Recyclable Fenton-Like Catalyst [J]. *Catalysts*, 2017, 7(11): 349.
- [34] Qin H, Xiao R, Shi W, et al. Magnetic core-shell-structured Fe₃O₄@CeO₂ as an efficient catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of benzoic acid [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(59): 33972–33979.
- [35] Xin Q, Gai L, Wang Y, et al. Hierarchically structured Fe₃O₄/C nanosheets for effective lithium-ion storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 592–599.
- [36] Gu H, Zhang Y, Huang M, et al. Hydrolysis-Coupled Redox Reaction to 3D Cu/Fe₃O₄ Nanorod Array Electrodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(14): 7657–7667.
- [37] Ganganboina A B, Chowdhury A D, Doong R A. Nano assembly of N-doped graphene quantum dots anchored Fe₃O₄/halloysite nanotubes for high performance supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 912–923.
- [38] Mirzaei M, Akbari M E, Mohagheghi M A, et al. A novel biocompatible nanoprobe based on lipoproteins for breast cancer cell imaging [J]. *Nanomedicine Journal*, 2020, 7(1): 73–79.
- [39] Engelmann U M, Roeth A A, Eberbeck D, et al. Combining Bulk Temperature and Nanoheating Enables Advanced Magnetic Fluid Hyperthermia Efficacy on Pancreatic Tumor Cells[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8:13210.
- [40] Zou M, Xu P, Wang L, et al. Design and construction of a magnetic targeting pro-coagulant protein for embolic therapy of solid tumors. [J]. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 2020, 48(1): 116–128.
- [41] Amani A, Begdelo J M, Yaghoubi H, et al. Multifunctional magnetic nanoparticles for controlled release of anticancer drug, breast cancer cell targeting, MRI/fluorescence imaging, and anticancer drug delivery [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, 49: 534–546.
- [42] Wang J, Tan S, Liang Q, et al. Selective separation of bovine hemoglobin using magnetic mesoporous rare-earth silicate microspheres[J]. *Talanta*, 2019, 204: 792–801.
- [43] LIU J, WU M, PAN Y, et al. Biodegradable Nanoscale Coordination Polymers for Targeted Tumor Combination Therapy with Oxidative Stress Amplification [J]. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 2020,30(190886513).
- [44] Jiao Z, Qiu J. Microwave absorption performance of iron oxide/multiwalled carbon nanotubes nanohybrids prepared by electrostatic attraction[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(5): 3640–3646.
- [45] Henderson J, Shi S, Cakmaktepe S, et al. Pattern transfer nanomanufacturing using magnetic recording for programmed nanoparticle assembly [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(18): 185304.
- [46] Sun D, Zou Q, Wang Y, et al. Controllable synthesis of porous Fe₃O₄@ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6557–6562.