

文章编号: 1004-0609(2005)11-1761-05

$\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 磁性催化剂载体的制备^①

王松威, 徐盛明, 陈崧哲, 徐景明
(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了具有高热稳定性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料, 并在其表面进行 SiO_2 包覆, 获得了纳米尺寸磁核的单分散球形 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 颗粒。X 射线衍射分析、热重差热分析、扫描电镜、透射电镜以及振动样品磁强计等实验结果说明: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物经过 700 °C 以上温度煅烧 30 min 后才出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相, 更高温度或者更长的煅烧时间将导致 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转变; 经 SiO_2 包覆后得到的 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 为粒径均匀的单分散球形颗粒, 颗粒尺寸在 150~200 nm 左右, 内部核心为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒, 外层则被严密的 SiO_2 包裹。通过将纯 Fe_3O_4 粉外层直接包覆 SiO_2 做对比实验表明, $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 具有更加优异的磁性能, 是一种优良的催化剂磁性载体。

关键词: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 磁性催化剂载体; 热稳定性; 包覆

中图分类号: TQ 13

文献标识码: A

Preparation of $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ magnetic catalyst carrier

WANG Song-wei, XU Sheng-ming, CHEN Song-zhe, XU Jing-ming
(Institute of Nuclear and New Energy Technology,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite was prepared with sol-gel method. $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ magnetic catalyst carriers were obtained by coating composite with silica. These obtained samples were characterized by XRD, TG-DTA, TEM, SEM and VSM. The effects of processing temperature, time and initial dosage of iron nitrate on the properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ were studied. The results show that, after calcined at 700 °C for 30 min, the composite oxide containing $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase is secured. While further increase of the processing temperature (> 800 °C) or time results in the formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase. SEM and TEM analyses show that the $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ sample is of nano-sized, monodisperse spherical particles with size of 150~200 nm, which are well coated by amorphous SiO_2 layer. The VSM data exhibit that $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ has much better magnetic properties than $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Such nano-composites are very promising in application as magnetic catalyst carriers and sorbent carriers.

Key words: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; magnetic catalyst carrier; heat-resistance; coating

超细以及纳米尺寸的催化剂由于具备比表面积大、活性位丰富等特点, 其活性显著优于传统的大尺寸材料, 表现出巨大的应用价值。可是这类材料在应用中存在着难分离的问题, 不仅容易造成浪费和提高使用成本, 同时还可能因为排放而引起环境污染。如果使这类粉体材料具备磁性, 则可以在使

用后通过外加磁场实现简单有效的分离。目前人们已经开始了以多种磁性物质为核心, 外层包覆催化活性物质的“磁性催化剂”的研究^[1, 2], 它作为一类具有磁响应特性的催化剂, 结合了磁性材料和催化材料特性, 在固体酸催化、固体碱催化、相转移催化、光催化、臭氧催化、生物催化等领域内均有良

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274045)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 王松威(1980-), 男, 博士研究生

通讯作者: 徐盛明, 副教授; 电话: 010-89796082; 传真: 010-62773585; E-mail: smxu@tsinghua.edu.cn

好的应用前景^[3, 4]。其中铁的氧化物如四氧化三铁(Fe_3O_4)、 γ -三氧化二铁($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)等因成本低廉,磁性能较好,常被选作磁性催化剂的内核,该方面尽管已有较多的研究进展^[5-8],但目前来说,人们还都是以纯的四氧化三铁(Fe_3O_4)或 γ -三氧化二铁($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子为核心,这在制备超细或纳米级催化剂时往往会遇到一些问题,典型的是:1)超细粒径的 Fe_3O_4 或者 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均具有很强的团聚能力,很难控制对其直接包覆得到最终产物的颗粒形状、粒径大小及分布^[9-11];2)在后继的外层活性物质包覆过程中,往往需要高温煅烧(如以溶胶-凝胶法包覆锐钛矿型 TiO_2 时,需要 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的煅烧温度),此时上述磁核的热稳定性明显不足,即: Fe_3O_4 或者 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在氧化甚至惰性条件下,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 或更低温度下即会转变为弱磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[12],导致磁性大大降低,使材料失去可磁性回收的特性。

本文作者采用溶胶-凝胶法制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物, SiO_2 的复合提高了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的热稳定性,有效抑制了其向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转变^[13-15],然后以此复合物为磁性内核,在其上包覆 SiO_2 层,并利用多次包覆的方法控制所得物的粒径分布,最终获得了粒径均匀且具有较高热稳定性的球状磁性催化剂载体 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 。

1 实验

1.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的制备

将正硅酸乙酯(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、去离子水按摩尔比为 $1:3.85:10.2$ 配制成溶液,按照 Fe_2O_3 与 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ 的摩尔比范围 $0.071\sim 0.350$,将一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于溶液中,搅拌 1 h ,并控制溶液 pH 值在 0.7 左右以得到较稳定的溶胶,在空气中自然凝胶化,所得凝胶置于烘箱中缓慢升温至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 得到干凝胶。研磨后分别在不同温度条件下($300\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$)煅烧得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物。

1.2 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 的制备

将 1.0 g 上述复合物颗粒加入至 40 mL 无水乙醇中并超声处理 30 min ,加入 20 mL 正硅酸乙酯溶液(4 mL 正硅酸乙酯+ 16 mL 无水乙醇),并逐滴加入一定量氨水溶液,搅拌条件下反应 6 h 以保证正硅酸乙酯水解完全,离心过滤后将反应物颗粒于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干,得到 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 磁性

催化剂载体。重复此步骤即可进行二次包覆,以调节 SiO_2 包覆层的厚度以及颗粒的大小。

为了做对比实验,以商用 Fe_3O_4 (ALDRICH化学药品公司产,粒度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$,纯度 98%)作为磁性内核,采用相同的实验操作步骤及药品用量进行 SiO_2 包覆,最终得到 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

1.3 样品的表征

样品的X射线衍射分析在日本理学D/max-RB型X射线衍射仪上进行,检测条件为: $\text{Cu K}\alpha$,管压 40 kV ,管流 100 mA ;用NETZSCH STA 409C型差热热重联合分析仪(升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)对 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的煅烧过程进行热重-差热分析实验(TG-DTA); $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物和 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 磁性催化剂载体的形貌用美国Amary 1910FE型扫描电镜(SEM)进行检测,内部结构采用JEM-2010型高分辨透射电子显微镜(HR-TEM,加速电压 200.0 kV)及JEM-1200EX型透射电子显微镜(TEM,加速电压 120.0 kV)进行检测。采用美国LakeShore 7307型振动样品磁强计(VSM)对样品进行磁性测量。

2 结果和讨论

2.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的性质表征

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物煅烧制备过程的热重-差热分析结果如图1所示。TG曲线表明复合物干凝胶加热至 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量损失已经基本完全;DTA曲线则显示,样品从 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始,出现了缓慢的吸热过程,结合 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的X射线衍射谱(图2)可知,该吸热过程对应于复合氧化物中无定型 Fe_2O_3 逐渐形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体,进而向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体转变的过程。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物在 Fe_2O_3 的摩尔分数为 0.188 ,煅烧时间为 0.5 h 的条件下,经过不同的煅烧温度($500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$)煅烧后所得 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的X射线衍射谱如图2所示。由图可知,在 500 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧时,复合物没能形成 Fe_2O_3 晶体,直至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时才出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的衍射峰, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上同时出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的衍射信号,且在 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧条件下均无其它物质生成(如硅酸铁等)。由此可知, SiO_2 的复合能够显著提高复合氧化物中 Fe_2O_3 的相变温度,这很可能是复合物中网状结构的 SiO_2 延缓了 Fe_2O_3 的晶化以及进一步的晶型转变,其微观机理还需进一步探讨。

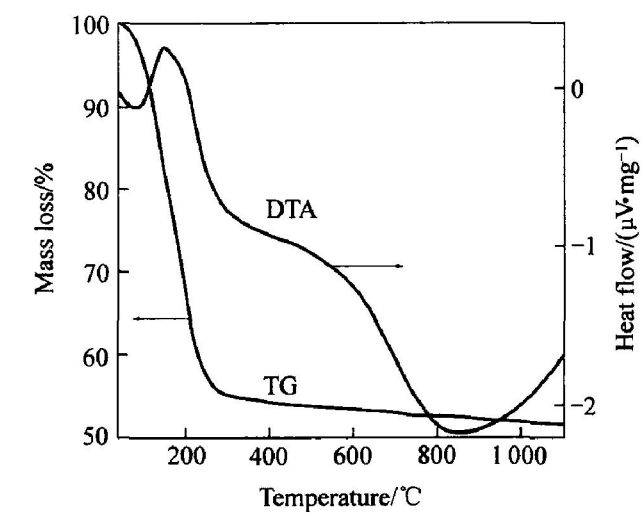


图 1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的热重-差热曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of precursor of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sample

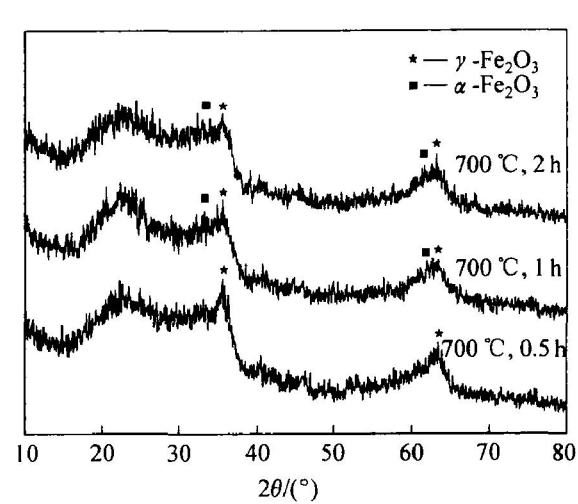


图 3 不同煅烧条件下 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ samples heat treated under different conditions

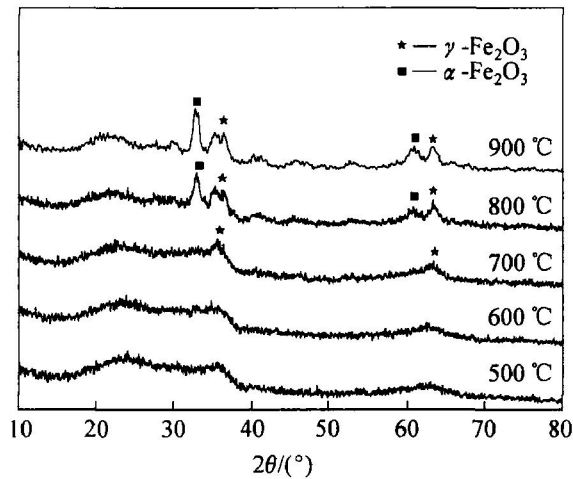


图 2 经不同温度煅烧后 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ samples heat treated at different temperatures

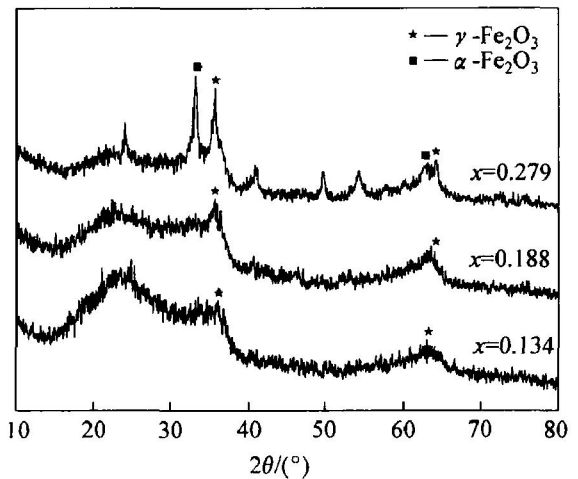


图 4 不同 Fe_2O_3 含量时 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 样品经煅烧后的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ samples with different contents of Fe_2O_3 after heat treatment

为考察煅烧时间的影响, 在 $x = 0.188$, 煅烧温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 对干凝胶分别进行了 0.5 , 1.0 和 2.0 h 的煅烧, 其 X 射线衍射结果如图 3 所示。经过 0.5 h 的煅烧复合物中只出现了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体, 而随着煅烧时间的延长, 将出现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体并逐渐增多。图 4 所示为 $t = 0.5\text{ h}$, $\theta = 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在不同的 x 值 (即不同 Fe_2O_3 含量) 条件下所得样品的 X 射线衍射谱。可看出复合物中 Fe_2O_3 含量较少时能够仅出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体, 但 Fe_2O_3 含量增加到一定程度时 ($x = 0.279$), 所制样品中会同时出现 γ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 也就是说, 随着复合物中 Fe_2O_3 含量的增多, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的转变温度将会降低。

2.2 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 的形貌表征

图 5 所示为 $x = 0.188$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 0.5 h 的条件下所得的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物包覆 SiO_2 前后的扫描电镜照片。可以看到, 包覆前复合物形状很不规则, 粒径分布也很不均匀, 而经过两次 SiO_2 包覆后, 所得到的 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 颗粒已变成形状较为规则的单分散球形颗粒, 颗粒尺寸在 $150\sim 200\text{ nm}$ 左右。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 及 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 颗粒的内部结构透射电镜照片如图 6 所示。图 6(a) 所示为 $x = 0.188$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 0.5 h 时所得

的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的透射电镜照片, 其中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (图中衬度较深颗粒) 与 SiO_2 杂乱地烧结在一起, 部分 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒裸露在外部; 而经过两次 SiO_2 包覆后得到的 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 颗粒, 如图 6(b) 所示, 其外层完全被严密的 SiO_2 层所覆盖, 内部包裹着一个较大的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 颗粒或数个较小的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 颗粒。图 6(c) 所示为对比实验中纯 Fe_3O_4 经过两次 SiO_2 包覆后所得到的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒, 可以看到由于 Fe_3O_4 内核颗粒大小不一, 导致 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 产物形状较不规则, 粒径分布不均匀, 同时 SiO_2 包覆层厚度不均匀, 且存在局部没有包覆完全的现象。上述 SEM 和 TEM 结果表明, 本实验的制备工艺流程能够较好地完成 SiO_2 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合物的包覆, 获得所需要的规则的单分散球形颗粒; 而另一方面, $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 颗粒中, 各粒子 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量尚不均

匀, 还需展开进一步的实验工作对其进行完善。

2.3 磁性能表征

对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($x = 0.188$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 0.5 h) 及包覆 SiO_2 后所得的 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 进行振动样品磁强测试 (VSM), 结果如图 7 所示。图中还给出了对照样品 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 0.5 h) 的 VSM 测试结果。可以看出, 在最大磁化场强下, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 已达到饱和, 而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 均未达到饱和, 并且在 $8.0 \times 10^5\text{ A/m}$ 的磁化场强下, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的磁矩 ($1.58\text{ A} \cdot \text{m}^2$) 和 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 的磁矩 ($0.89\text{ A} \cdot \text{m}^2$) 均比 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁矩 ($0.08\text{ A} \cdot \text{m}^2$) 要大得多, 这是因为经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 中的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型未发生改变, 而 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中 Fe_3O_4 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体从而导

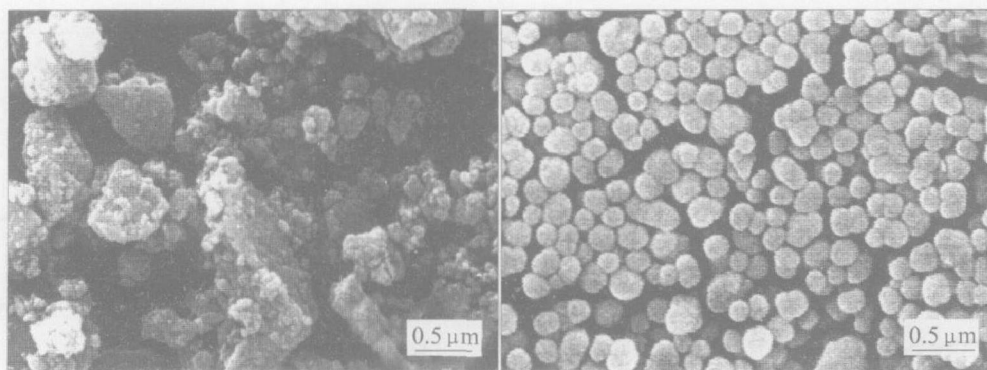


图 5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 包覆 SiO_2 前(a)和包覆后(b)的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ before(a) and after(b) coating

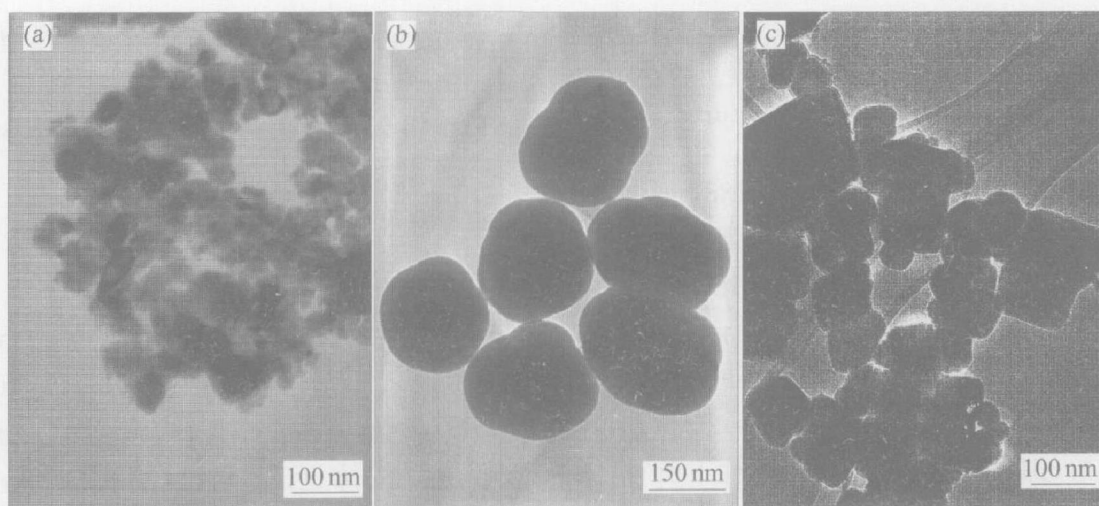


图 6 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 包覆 SiO_2 前(a)、包覆后(b)和 Fe_3O_4 包覆 SiO_2 后(c)的透射电镜照片

Fig. 6 TEM images of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ before coating (a), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ after coating (b) and Fe_3O_4 after coating (c)

致磁性大大降低^[12]。这表明在本实验条件下, 经过包覆后所得的 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 载体的磁性要优于直接将 SiO_2 包覆于纯 Fe_3O_4 上所得产物的磁性。

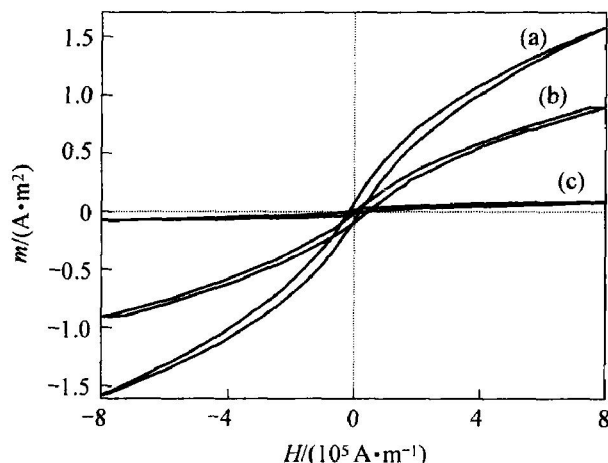


图 7 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 包覆 SiO_2 前(a)、包覆后(b)和 Fe_3O_4 包覆 SiO_2 后(c)的振动样品磁滞回线

Fig. 7 VSM data of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ before coating (a), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ after coating (b) and Fe_3O_4 after coating (c)

3 结论

通过将 Fe_2O_3 预先与 SiO_2 制备成复合氧化物, 能够有效地抑制 Fe_2O_3 的相变, 获得高热稳定性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 在此基础上进行 SiO_2 包覆, 成功地获得了单分散球形 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 颗粒。由于该颗粒能够在较高温度下保持其中 Fe_2O_3 组分为 γ 相, 维持其磁性, 因此适于采用煅烧法在其上进行进一步的活性组分负载, 从而得到磁性催化剂, 因此本实验所制出的 $\text{SiO}_2/(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 颗粒是一种优良的催化剂磁性载体。

REFERENCES

- [1] Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO_2 crystals onto a magnetic core[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148: 303 - 313.
- [2] Beydoun D, Amal R, Low G, et al. Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide[J]. *J Mole Catal A: Chem*, 2002, 180: 193 - 200.
- [3] Nixon L, Koval C A, Noble R D, et al. Preparation and characterization of novel magnetite-coated iron-oxide particles[J]. *Chem Mater*, 1992, 4: 117 - 121.
- [4] Pierre A, Vladimir S, Richard J, et al. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles[J]. *Langmuir*, 1999, 15: 1945 - 1951.
- [5] Redl F X, Cho K S, Murray C B, et al. Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots[J]. *Letters to Nature*, 2003, 423: 968 - 971.
- [6] Larken E, Stephaine G, O'Brien S, et al. Cooperative assembly of magnetic nanoparticles and block copolypeptides in aqueous media[J]. *Nano Letters*, 2003, 3: 1489 - 1493.
- [7] David I, Frank C. Spontaneous phase transfer of nanoparticulate metals from organic to aqueous media[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(16): 3001 - 3004.
- [8] Patricia B, Nicholas B, Katie J, et al. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid[J]. *Journal of Chemical Education*, 1999, 76(7): 943 - 948.
- [9] Liu Q X, Xu Zh H, Finch J A, et al. A novel two-step silica-coating process for engineering magnetic nanocomposites[J]. *Chem Mater*, 1998, 10: 3936 - 3940.
- [10] Albert P, Michel P B, Chellapah P. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core[J]. *Langmuir*, 1994, 10: 92 - 99.
- [11] Taeghwan H, Su S L, Jongnam P, et al. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 12798 - 12801.
- [12] 刘祥萱, 王焯军, 刘振玉, 等. 制备方法对纳米氧化铁晶型的影响[J]. *火炸药学报*, 2002, 4: 85 - 86.
LIU Xiang-xuan, WANG Xuannjun, LIU Zhenyu, et al. Effect of synthesis method on crystal phase of iron oxide nanocrystalline powders[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 4: 85 - 86.
- [13] Ennas G, Musinu A, Piccaluga G, et al. Characterization of iron oxide nanoparticles in an $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite prepared by a sol-gel method[J]. *Chem Mater*, 1998, 10: 495 - 502.
- [14] Cannas C, Concas G, Falqui A, et al. Investigation of the precursors of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposites obtained through sol-gel[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 286: 64 - 73.
- [15] Cannas C, Musinu G, Piccaluga G. Structural investigation of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites through radial distribution functions analysis[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 3530 - 3534. (编辑 龙怀中)