

单晶结构四氧化三铁纳米片的大面积生长

焦华^① 杨瑞丽^② 杨合情^{①*} 陈迪春^③ 宋玉哲^① 张建英^① 李丽^① 王林芳^①

(① 陕西师范大学化学与材料学院, 大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062; ② 陕西省咸阳师范学院化学系, 咸阳 712000;

③ 西安理工大学现代材料分析与测试中心, 西安 710048. * 联系人, E-mail: hqyang@snnu.edu.cn)

摘要 通过金属铁片与酒石酸钠($C_4H_4O_6Na_2$)在 $140^\circ C$ 水热反应 12 h, 在金属铁片上原位大面积生长出了 Fe_3O_4 纳米片. 采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪和透射电子显微镜对产物进行表征. 结果表明, 所制备的 Fe_3O_4 纳米片为单晶立方相结构, 其尺寸范围为 $1.2\ \mu m \times 1.4\ \mu m \sim 4.0\ \mu m \times 4.2\ \mu m$, 厚度约为 60 nm. 通过改变溶液中碱的浓度可实现不同尺寸纳米片的可控合成. 研究了酒石酸钠在 Fe_3O_4 纳米片的形成过程中的作用, 提出了可能的生长机理.

关键词 水热法 纳米片 Fe_3O_4 $C_4H_4O_6Na_2$ 铁片

Fe_3O_4 是一种非常重要的磁性材料, 为立方相反尖晶石结构, 它独特的电学和磁学性能, 使其广泛用作磁流体和磁记录材料等^[1~3]. 纳米尺度的 Fe_3O_4 具有与生物组织的相容性, 以及与尺寸和形貌有关的电学和磁学性能, 使它在磁性墨水^[4]、电子与生物敏感材料^[5,6]、高密度磁记录介质和生物医药等领域具有更广泛的应用^[7~10]. 人们采用各种物理化学方法已制备了单分散性的 Fe_3O_4 纳米颗粒^[11,12]、 Fe_3O_4 八面体^[13~15]、纳米棒^[16~18]、纳米线^[19~22]、纳米链^[23]、纳米管^[24]、纳米锥阵列^[25]、空心微球^[26]、三维超晶格^[27]和纳米花^[28]等纳米结构. 制备的方法有: 溶剂热法、高温有机液相回流法、水热法、超临界流体技术、模板辅助的电沉积技术、超声辐射溶液法、脉冲激光沉积技术(PLD)和微波等离子化学气相沉积技术(MWCVD). 这些方法中PLD和MWCVD法的设备比较昂贵, 产物产率低, 不宜大规模生产, 溶剂热法和高温有机液相回流法得到的纳米颗粒尺寸均匀, 但产物形貌单一, 且使用的有机溶剂比较昂贵. 水热法简单, 实用, 可制备出丰富的纳米结构^[13~16,18,19,22].

关于 Fe_3O_4 纳米结构的研究, 目前主要集中在纳米颗粒、纳米线和纳米棒的制备及其磁学特性, 化学与生物传感特性等领域^[1~11,18,21]. 由于 Fe_3O_4 的反尖晶石结构和固有的磁性, 二维结构纳米片的制备被认为是非常困难的^[29]. 最近 Zou 等人^[29]首次在含有聚乙二醇-20000 (PEG-20000)的碱性溶液中利用二茂铁与联氨($N_2H_4 \cdot H_2O$)在 $200^\circ C$ 下水热反应 20 h 得到了团聚在一起的 Fe_3O_4 纳米片. Zhong 等人^[28]在含有溴

化四丁基铵的乙二醇溶液中通过三氯化铁与尿素在 $190^\circ C$ 反应得到绿色沉淀, 此沉淀再在氮气中 $450^\circ C$ 热处理 3 h 得到多晶结构的 Fe_3O_4 纳米片组装的纳米花. 这两种方法主要是通过聚合物或表面活性剂作结构引导剂来控制纳米晶的生长以制备出 Fe_3O_4 纳米片. 另外, 至今未见具有较好分散性的 Fe_3O_4 纳米片的报道.

我们采用金属-配位剂水热法制备了单晶结构的 Fe_3O_4 纳米片. 即通过金属铁片与酒石酸钠的水热反应在铁基上原位生长出 Fe_3O_4 纳米片, 纳米片的尺寸可通过溶液中碱的浓度来控制. 该方法不需要复杂的聚合物或表面活性剂作结构引导剂. 它简单、实用, 可望应用于 Fe_3O_4 纳米片和其他氧化物纳米结构的生产制备.

1 实验

(i) Fe_3O_4 纳米片的制备. 将一块 $1\ cm \times 1\ cm$ 的铁片用砂纸抛光, 在无水乙醇中超声处理 15 min 后, 放入盛有 10 mL 酒石酸钠($c = 1\ mol/L$)和 1 mL NaOH ($c = 6\ mol/L$)混合溶液的 50 mL 聚四氟乙烯的反应釜中, 密封, 在 $140^\circ C$ 保温 12 h, 然后自然冷却至室温, 在铁片的表面得到一层黑色的薄膜.

(ii) 产品的表征. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对产物进行了分析表征. XRD 使用的是日本理学公司的 D/MAX-III C 全自动 X 射线衍射仪, 测试条件为 $Cu\ K\alpha$ 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 型环境扫描电子显微镜, TEM 采用的是日本电子株式会社的 JEM-3010 高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 加速电压 200 kV.

2 结果与讨论

对酒石酸钠与铁片在 0.55 mol/L 的 NaOH 溶液中 140°C 水热反应 12 h 所得的产物进行了 SEM 分析, 结果见图 1. 图 1(a)~(c) 为不同放大倍数的 SEM 照片. 从图 1(a) 可以看出, 铁片上大面积生长着 Fe_3O_4 纳米片. 这些纳米片大都垂直向上生长, 尺寸为 $1.4\ \mu\text{m} \times 1.6\ \mu\text{m}$, 厚度约为 60 nm (图 1(b)). 另外还有很少量的纳米片自组装成直径约为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的花状结构(图 1(c)). 该样品的 XRD 分析结果见图 1(d). 图中 2θ 为 30.1° , 35.4° , 43.1° , 56.9° , 62.6° 的 5 个峰分别为立方相 Fe_3O_4 的 (220), (311), (400), (511) 和 (440) 面的衍射峰 (JCPDS 卡片: 65-3107), 说明所制备的产物是立方相 Fe_3O_4 . 另外, 图中 2θ 为 44.7° , 65.0° 的两个峰分别为立方相单质 Fe 的 (110) 和 (200) 面的衍射峰 (JCPDS 卡

片: 060696), 说明反应后在单质铁片的表面上大面积垂直生长了一层 Fe_3O_4 纳米片.

我们研究了 NaOH 浓度对产物形貌的影响, 结果见图 2. 图 2(a) 和 (b) 分别是在浓度为 0.30 和 0.78 mol/L 的 NaOH 溶液中所获得产物的 SEM 照片. 由图可以看出, 随着 NaOH 浓度的增加, 铁片上生长的 Fe_3O_4 片的尺寸越来越大, 当 NaOH 的浓度为 0.30 mol/L 时, 铁片上生长的片状结构较稀疏, 其尺寸为 $1.2\ \mu\text{m} \times 1.4\ \mu\text{m}$, 厚度约为 60 nm (图 2(a)). 当 NaOH 浓度为 0.55 mol/L 时, 纳米片的密度明显增加, 其尺寸为 $1.4\ \mu\text{m} \times 1.6\ \mu\text{m}$, 厚度约为 60 nm (图 1(b)). 继续增加 NaOH 浓度到 0.78 mol/L 时, 纳米片的尺寸明显增大, 其尺寸为 $4.0\ \mu\text{m} \times 4.2\ \mu\text{m}$, 厚度也没有变化, 仍为 60 nm (图 2(b)). 可见, 当溶液中 NaOH 的浓度增加时, Fe_3O_4 纳米片的尺寸也随之增大, 但其厚度变化不大. 因此, 我们可通过溶液中 NaOH 浓度的改变控制 Fe_3O_4 纳米片的尺寸.

为了进一步确定产物的结构, 我们对酒石酸钠

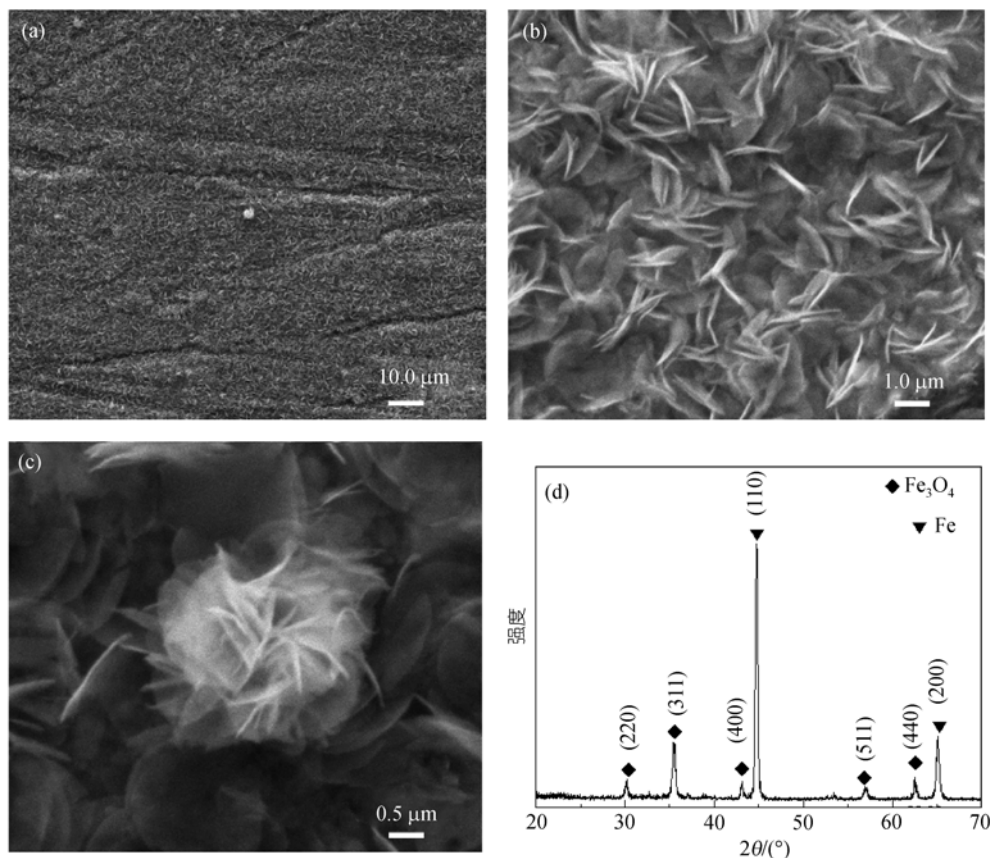


图 1 140°C 反应 12 h 所得产物的 SEM 和 XRD 图
(a)~(c) 不同放大倍数的 SEM 照片; (d) XRD 图

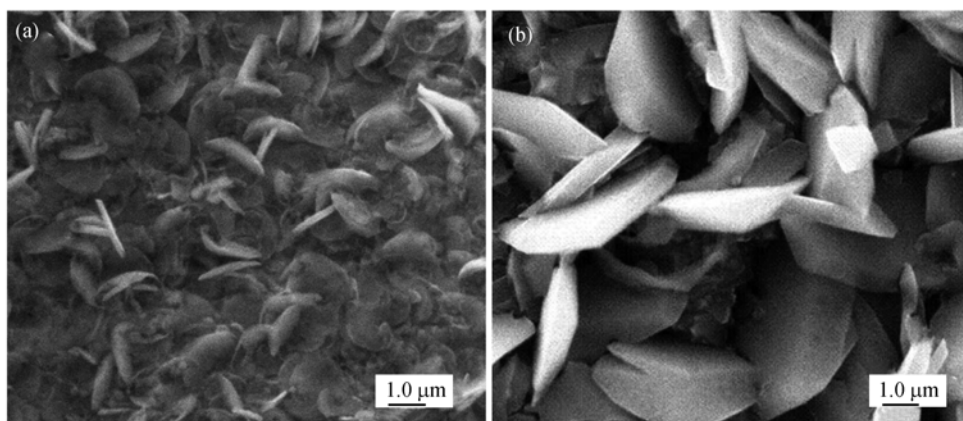


图2 NaOH 浓度对产物形貌的影响
(a) 0.30 mol/L; (b) 0.78 mol/L

与铁片在 0.55 mol/L NaOH 溶液中 140°C 水热反应 12 h 所得的产物进行了 TEM 分析, 结果见图 3. 图 3(a) 和(b)为单个 Fe_3O_4 纳米片的 TEM 照片. 由图可以看出, 样品为不规则形貌的片状结构. 其尺寸分别为 $1.1 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$ 和 $0.68 \mu\text{m} \times 0.76 \mu\text{m}$. 可能由于应力的作用, 较大尺寸纳米片会发生卷曲(图 3(a)), 说明这种结构的纳米片具有较大的表面张力. 利用 X 射线能量色散谱仪(EDS)对样品进行了化学组成分析, 结果见图 3(c). 可以看出, 纳米片由 Fe 和 O 元素组成. 图 3(d) 为图 3(b)中矩形框处的高分辨 TEM(HRTEM)照片, 图中晶面间距为 0.48 nm, 与立方相 Fe_3O_4 的

(111)面的面间距离相对应. 另外, 从图我们发现纳米片的边缘处有一厚度约 3~5 nm 的非晶层, 图 3(e)为相应的选区电子衍射图(SAED). 图中的电子衍射为立方相 Fe_3O_4 的[011]晶带轴的衍射. 电子衍射和 HRTEM 说明所制备的纳米片为立方相单晶结构的 Fe_3O_4 .

以上实验说明, 铁片与酒石酸钠的碱性水溶液发生水热反应, 在其表面生长出单晶结构的 Fe_3O_4 纳米片, 其可能的化学反应为: 在酒石酸钠的存在下铁片被氧化形成配离子, 配离子电离产生 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与溶液中 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被反应釜中残

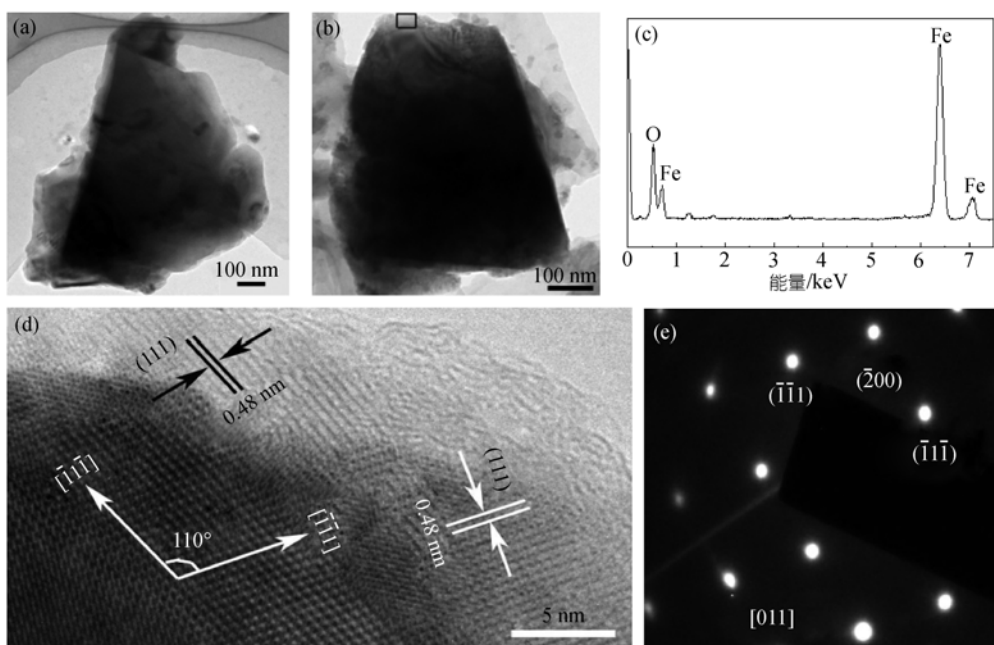
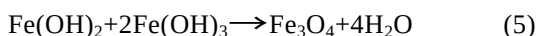
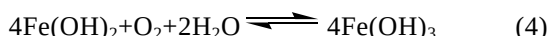
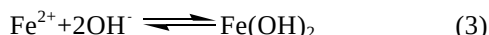
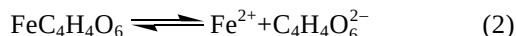


图3 Fe_3O_4 纳米片的 TEM((a),(b)), EDS(c), HRTEM(d), SAED(e)图

余的氧氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在高温脱水得到 Fe_3O_4 纳米晶. 其反应方程式如下:



由于反应(5)发生, 使得上面反应(1)~(4)向右移动, 以维持反应(5)的进行, 最终在铁片上生长出了 Fe_3O_4 纳米片. 随着溶液中碱的浓度的增加, 反应(3)~(4)向右移动, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的浓度就增加, Fe_3O_4 的生长速度也随之增加, 这样导致 Fe_3O_4 纳米片的尺寸增大.

为了进一步研究酒石酸钠在 Fe_3O_4 纳米片形成中所起的作用, 我们不加酒石酸钠, 让铁片与 0.55 mol/L NaOH 溶液 140°C 水热反应 12 h, 对得到的产物进行了 SEM 和 XRD 分析, 结果见图 4. 图 4(a) 为 SEM 照片, 从图可以看出, 铁片表面有大量粉末状产物生成, 而不是片状结构. 图 4(b) 的 XRD 表明, 这些粉末状的产物为六方相 Fe_2O_3 (JCPDS 卡片: 33-

0664) 和立方相 Fe_3O_4 (JCPDS 卡片: 65-3107) 的混合物, 而不是纯的 Fe_3O_4 , 说明酒石酸钠在 Fe_3O_4 纳米片的形成过程中起着非常重要的作用. 它通过与铁离子的配位降低了 $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$ 促进单质铁的氧化, 又通过反应(2)控制反应(3)~(5)以控制 Fe_3O_4 的生长. 此外, 由于酒石酸钠具有一定的还原性, 防止了 Fe_2O_3 的生成, 从而得到纯的 Fe_3O_4 (图 1(d) 和图 4(b)). 晶体的形状主要取决于晶核的形成与生长过程中不同方向上的生长速度. 立方相 Fe_3O_4 通常具有 $\{111\}$, $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 3 个低能面 [30]. 在纳米片生长初期, 由于酒石酸根与铁离子具有一定的配位作用, 所以它择优吸附在 Fe_3O_4 微晶的 (011) 面, 降低了该面的表面能, 使得微晶沿 $[011]$ 方向的生长速度降低, 主要沿 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向生长, 得到 Fe_3O_4 纳米片.

为证明反应釜中残余的氧的确参加了反应, 我们将铁片与酒石酸钠的碱性水溶液置于 250 mL 的高压反应釜中, 以 4 L/h 的流速通氩气 20 min 以除去反应釜中残余的氧, 之后加热到 140°C 并保温 12 h, 得到的产物进行了 XRD 分析, 结果见图 5 曲线 a. 同样条件下不除氧也进行了对照实验, 结果见图 5 曲线 b. 从图我们发现, 除氧后的产物中没有 Fe_3O_4 , 而不除氧得到的产物中有 Fe_3O_4 . 这说明反应釜中残余氧的确参加了反应, 从而证实了我们提出的反应机理.

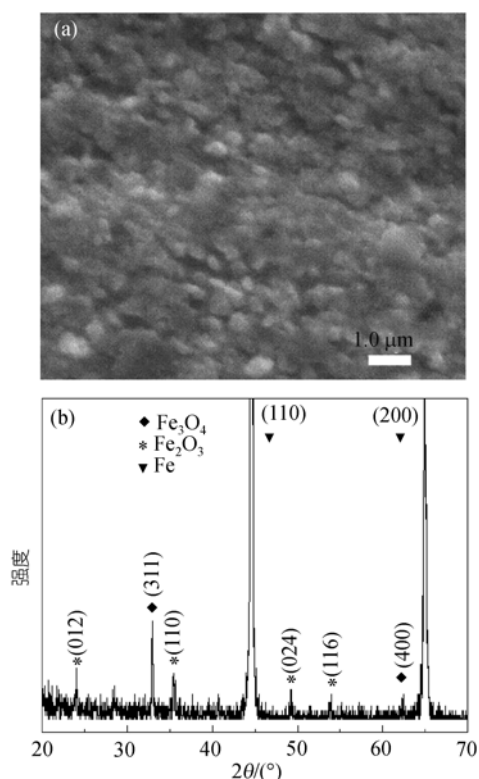


图 4 不加酒石酸钠时铁片与碱性水溶液反应后样品的 SEM(a)和 XRD(b)图

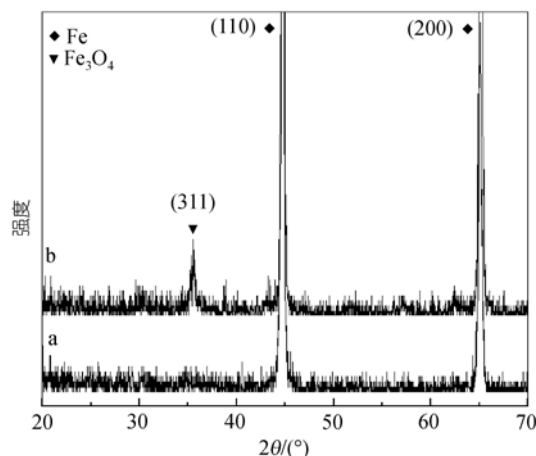


图 5 在除氧(a)和不除氧(b)条件下铁片与酒石酸钠的碱性溶液于 140°C 水热反应 12 h 所得产物的 XRD 图

3 结论

采用金属-配位剂水热法制备了单晶结构的 Fe_3O_4 纳米片. 该方法不同于已报道的聚合物或表面活性剂等作结构引导剂制备纳米片的方法, 它不使

用复杂的结构引导剂,而是通过金属单质与相应的配位剂的水热反应在金属单质表面原位生长出氧化物纳米结构.在 Fe_3O_4 纳米片的生长过程中酒石酸钠起着非常重要的作用,由于与铁离子的配位作用降低了电极电位 $E_{\text{Fe}/\text{Fe}}^{2+}$,促进铁单质在氧化的同时又控制 Fe_3O_4 成核和生长,以得到片状结构.此外,由于其还原性防止了 Fe_2O_3 的形成,最终得到了纯的 Fe_3O_4 纳米片.所制备的单晶结构 Fe_3O_4 纳米片将在未来纳米器件的磁记录介质和新型催化剂等方面具有很大的潜在应用价值.

致谢 感谢陕西师范大学化学与材料科学学院王明珍老师在XRD分析测试方面提供的帮助.

参 考 文 献

- 1 Zaag P J V, Bloemen P J H, Gaines J M, et al. On the construction of an Fe_3O_4 -based all-oxide spin valve. *J Magn Magn Mater*, 2000, 211(1-3): 301—308[DOI]
- 2 Sahoo Y, Goodarzi A, Swihart M T, et al. Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: Fluorescence labeling and magnetophoretic control. *J Phys Chem B*, 2005, 109(9): 3879—3885 [DOI]
- 3 冯琳, 宋延林, 万梅香, 等. 磁性氧化铁纳米粒子的研究进展. *科学通报*, 2001, 46(16): 1321—1325
- 4 Peikov V T, Jeon K S, Lane A M. Transverse susceptibility of magnetic inks milling process. *J Magn Magn Mater*, 1999, 193(1-3): 311—313[DOI]
- 5 Cao D F, He P L, Hu N F. Electrochemical biosensors utilising electron transfer in heme proteins immobilised on Fe_3O_4 nanoparticles. *Analyst*, 2003, 128: 1268—1274[DOI]
- 6 Kim D J, Lyu Y K, Choi H N, et al. Nafion-stabilized magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = bipyridine) electro-generated chemiluminescence sensor. *Chem Commun*, 2005, 23: 2966—2968 [DOI]
- 7 Jain T K, Morales M A, Sahoo S K, et al. Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. *Mol Pharm*, 2005, 2(3): 194—205[DOI]
- 8 Tan S T, Wendorff J H, Pietzonka C, et al. Biocompatible and biodegradable polymer nanofibers displaying superparamagnetic properties. *Chem Phys Chem*, 2005, 6: 1461—1465
- 9 Parka S I, Kimb J H, Kim C O. Preparation of photosensitizer-coated magnetic fluid for treatment of tumor. *J Magn Magn Mater*, 2004, 272-276(3): 2340—2342[DOI]
- 10 Veisheh O, Sun C, Gunn J, et al. Optical and MRI multifunctional nanoprobe for targeting gliomas. *Nano Lett*, 2005, 5(6): 1003—1008[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 Ed*, 2005, 44(19): 2872—2877 [DOI]
- 12 Daou T J, Pourroy G, Bégin-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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 nanorods. *Solid State Commun*, 2003, 127(9-7): 605—608[DOI]
- 17 Kumar R V, Koltypin Y, Xu X N, et al. Fabrication of magnetite nanorods by ultrasound irradiation. *J Appl Phys*, 2001, 89(11): 6324—6328[DOI]
- 18 Wan J X, Chen X Y, Wang Z H, et al. A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe_3O_4 nanorods. *J Crystal Growth*, 2005, 276(3-4): 571—576[DOI]
- 19 Wang J, Chen Q W, Zeng C, et al. Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe_3O_4 nanowires. *Adv Mater*, 2004, 16(2): 137—140[DOI]
- 20 Zou G F, Xiong K, Jiang C L, et al. Fe_3O_4 nanocrystals with novel fractal. *J Phys Chem B*, 2005, 109(39): 18356—18360[DOI]
- 21 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]
- 22 Sheng X D, Ying Z L, Xu G C, et al. Synthesis, Mössbauer spectra and magnetic properties of quasi-one-dimensional Fe_3O_4 nanowires. *Chin Phys Lett*, 2004, 21(4): 733—736[DOI]
- 23 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]
- 24 Liu Z Q, Zhang D H, Han S, et al. Single crystalline magnetite nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(1): 6—7[DOI]
- 25 Liu F, Cao P J, Zhang H R, et al. Novel nanopyramid arrays of magnetite. *Adv Mater*, 2005, 17(15): 1893—1897[DOI]
- 26 Yu D B, Sun X Q, Zou J W, et al. Oriented assembly of Fe_3O_4 nanoparticles into monodisperse hollow single-crystal microspheres. *J Phys Chem B*, 2006, 110(43): 21667—21671[DOI]
- 27 Yang T Z, Shen C M, Li Z, et al. Highly ordered self-assembly with large area of Fe_3O_4 nanoparticles and the magnetic properties. *J Phys Chem B*, 2005, 109(49): 23233—23236[DOI]
- 28 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]
- 29 Zou G F, Xiong K, Jiang C L, et al. Magnetic Fe_3O_4 nanodisc synthesis on a large scale via a surfactant-assisted process. *Nanotechnology*, 2005, 16: 1584—1588[DOI]
- 30 Wang Z L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J Phys Chem B*, 2000, 104(6): 1153—1175[DOI]