

多孔氧化铁纳米盘的制备与表征

吕宝亮^{1,2} 徐 耀^{*,1} 吴 东¹ 孙予罕¹

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原 030001)

(² 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘要: 通过水热-高温处理两步法,合成了直径 150~200 nm 厚度 40~80 nm 的多孔 α -Fe₂O₃ 纳米盘颗粒。并用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、氮气吸附-脱附仪和震动样品磁强计(VSM)对样品进行了表征。对颗粒生长的机理进行了初步研究,结果表明磷酸根离子对 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒(001)面的选择性吸附在盘状颗粒的生长过程中起着重要作用。合成的多孔纳米盘颗粒 BET 比表面积为 27 m²·g⁻¹,孔径在 2~100 nm 的范围内分布,样品还具有明显的铁磁性,较其他结构的 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒具有较高的矫顽力。

关键词: 氧化铁; 纳米盘; 多孔材料; 磁性

中图分类号: O611.4; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1690-05

Preparation and Characterization of Porous α -Fe₂O₃ Nanodisks

LÜ Bao-Liang^{1,2} XU Yao^{*,1} WU Dong¹ SUN Yu-Han¹

(¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Porous α -Fe₂O₃ nanodisks with diameter of 150~200 nm and thickness of 40~80 nm were synthesized via a hydrothermal and subsequent high temperature treatment route. The synthesized porous nanodisks were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), nitrogen adsorption/desorption isotherms and vibrating sample magnetometry(VSM). The synthesis mechanism was suggested by the special adsorption of phosphate on the(001) plane of α -Fe₂O₃ nanoparticles. The synthesized porous nanodisks showed a BET surface area of 27 m²·g⁻¹ and a pore distribution from 2 nm to 100 nm. The magnetic hysteresis loop showed a higher coercivity than many reported α -Fe₂O₃ nanostructure materials.

Key words: iron oxide; nanodisks; porous materials; magnetic

纳米颗粒由于具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、库仑堵塞和介电限域效应,使得其在光、电、磁、热、机械性能、化学性质、生物物理性质等方面都表现出了不同于常规固体及宏观粒子的新特征,这也注定了其在各个领域都有巨大的潜在应用前景。纳米材料的性能很大程度上决定于纳米粒子的微观形貌,因此合成各种具有特

定形貌的纳米颗粒成了纳米科学领域不可或缺的重要组成部分^[1-5]。

纳米氧化铁作为一种廉价易得、绿色环保的纳米材料在催化、磁性设备、传感器、环境保护、医学诊断与治疗、水质净化及污染处理等诸多领域有着广阔的应用前景,引起了众多材料、物理和化学研究者的关注。为了满足不同用途的需求,研究人员合成了

收稿日期:2008-05-19。收修改稿日期:2008-06-17。

山西省自然科学基金资助项目(No.2007021014)。

*通讯联系人。E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn

第一作者:吕宝亮,男,25岁,博士研究生;研究方向:无机纳米材料的设计及可控合成。

众多具有零维(球状纳米颗粒^[6,7])、一维(纳米线^[8]、纳米棒^[9]、纳米管^[10]等)、二维(纳米板^[11]、纳米盘^[12])和三维(刺猬状^[13]、花朵状^[14]、树枝状^[15]、空心球^[16,17]等)的氧化铁纳米颗粒。但是,关于盘状氧化铁纳米颗粒的文献报道很少,据我们所知目前的报道仅有两篇:Gao 等^[12] 利用表面活性剂 Tween 80 和三嵌段共聚物 P123 对氧化铁不同晶面的选择吸附制备了直径 30~60 nm 厚度为 9~11 nm 的 α -Fe₂O₃ 纳米盘;Casula 等^[18]在间氯过氧苯甲酸(mPCBA)存在下热解五羰基铁制备了直径约 15 nm 的 Fe₃O₄ 纳米颗粒。这些制备方法较为复杂,且产量较低,同时这两个反应体系都引入了表面活性剂或高分子聚合物为导向剂,这些材料的引入不但增加了成本而且容易引入杂质。而具有多孔结构的 α -Fe₂O₃ 纳米盘,目前尚未见文献报道。

本工作在不使用表面活性剂与高分子的情况下,利用磷酸根离子对纳米颗粒(001)面的选择性吸附,通过水热-高温处理两步法,合成了具有多孔结构的 α -Fe₂O₃ 纳米盘,对合成的多孔纳米盘的孔结构及磁性能进行了表征,并对颗粒生长的机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

FeCl₃·6H₂O (分析纯,中国医药集团上海试剂厂),NaH₂PO₄·2H₂O(分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心),以上试剂均未经进一步提纯,实验用水为去离子水。

产物用 Bruker AXS-D8 型 X 射线衍射仪(XRD),Cu K α 射线,40 kV,40 mA,石墨单色器, λ =0.154 06 nm,扫描步长 0.02°,扫描范围 10°~70°;LEO 1503VP 型扫描电子显微镜(SEM),工作电压 10 kV;Hitachi HR600 型和 JEM 2010 型透射电子显微镜(TEM),工作电压分别为 80 kV 和 110 kV;PHI 5300x 型 X 射线光电子能谱(XPS),Mg K α 射线;RiStar 3000 型氮气吸附仪,工作温度 77 K;Lakeshore 7407 型震动样品磁强计(VSM)进行了表征。

1.2 样品合成

将 0.50 g FeCl₃·6H₂O 和 0.045 g NaH₂PO₄·2H₂O 粉体混合,加入 80 mL 去离子水,超声分散 8 min,形成透明溶液,然后将溶液转入具有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢自压反应釜中,密封后,220 °C

处理 5 h,室温自然冷却后离心分离,得红色沉淀,即多孔 α -Fe₂O₃ 纳米盘的前驱体,用去离子水洗涤 3 次后 60 °C 烘干,随后将样品放入马弗炉中,700 °C 处理 3 h,即可得多孔 α -Fe₂O₃ 纳米盘。

2 结果与讨论

图 1 是合成样品的 X 射线衍射图(XRD),从图 1a 可以看出高温处理前的前驱体成分是 α -Fe₂O₃,与标准 PDF 卡片 33-0664 相符,由 Scherrer 公式计算得知样品平均晶粒为 15 nm。图 1b 是高温处理后样品的 XRD 图,其成分仍为 α -Fe₂O₃,但峰宽度有所减小,由 Scherrer 公式计算得知样品是由 27 nm 的晶粒组成,说明高温处理过程使组成颗粒的晶粒有所长大。

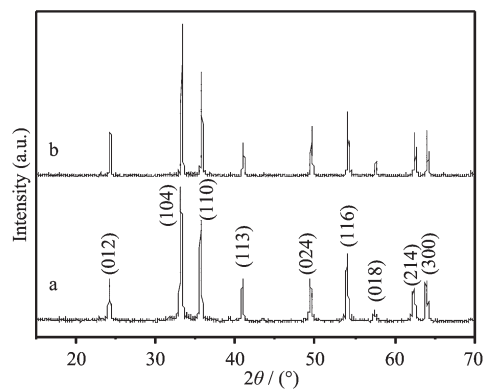


图 1 (a)前驱体和(b)高温处理后样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of (a) the precursor and (b) sample after high temperature treatment

图 2 是多孔 α -Fe₂O₃ 纳米盘及其前驱体样品的扫描(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片。图 2a 是前驱体样品的扫描电镜照片,从照片看颗粒有球形、棒状、椭圆 3 种形貌,其实这是颗粒所处的方位不同引起的:球形的是盘面平行于背景的盘状颗粒,棒状是盘面垂直于背景的盘状颗粒,而椭圆则是盘面与背景有一定的夹角的盘状颗粒,类似的现象也存在于文献报道中,如 Co、Cu₂S 纳米盘^[19,20]。测量图中颗粒,结果显示前驱体为直径 150~200 nm 厚度 40~80 nm 的 α -Fe₂O₃ 纳米盘颗粒。图 2b 是前驱体样品的 TEM 照片,可以看出颗粒分散性较好,颗粒边缘有小颗粒存在。图 2c 是合成的多孔 α -Fe₂O₃ 纳米盘的 SEM 照片,可以看到高温处理以后,部分颗粒上可以看到有孔的存在,颗粒仍然保持着良好的分散性,颗粒之间没有出现明显的烧结现象,纳米盘颗粒尺寸大小与前驱体相比没有明显的变化。图 2d 是合成的多孔

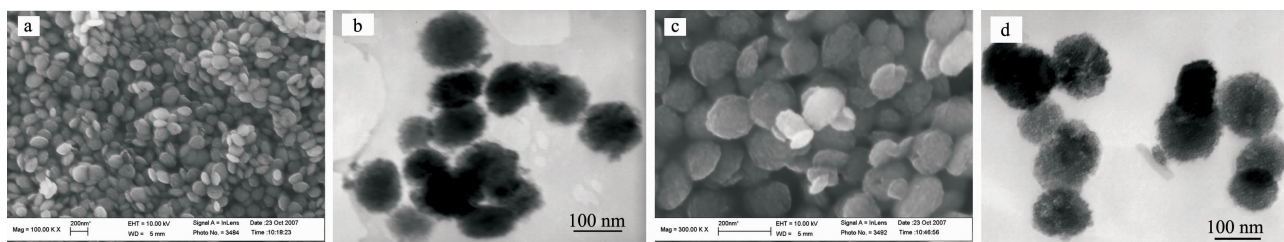


图 2 前驱体的(a)SEM 和(b)TEM 图,合成的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘的(c)SEM 和(d)TEM 图

Fig.2 (a) SEM and (b) TEM images of the precursor, (c) SEM and (d) TEM images of the synthesized porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodisks

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘的 TEM 照片,从照片可以看出边缘的小颗粒已经不复存在,整个颗粒呈类似于海绵体的多孔结构。

为了研究多孔纳米盘颗粒的形成过程,我们对样品进行了进一步的表征。图 3a 是前驱体样品的放大 TEM 照片,可以看出颗粒由小颗粒聚集而成。图 3b 是多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘放大 TEM 照片,从该图可以更清楚的看出其多孔结构,与图 3a 对比可知,整个纳米盘颗粒已经不再是小颗粒的聚集体,而是成为一个连续的整体,这与前面 XRD 得到的晶粒长大

的结论是可以相互印证的。图 3c 是多孔纳米盘颗粒盘面高分辨电子显微镜(HRTEM)照片,从图 3c 可以看出盘面是连续的晶体结构,图中的三种晶格条纹间距分别为 0.22、0.25 和 0.22 nm,分别对应于 $(2\bar{1}0)$ 、 (110) 和 $(\bar{1}20)$ 面,这与其相应的选区电子衍射斑点图(SAED)(图 3d)结果一致,通过计算衍射斑点图可以得到电子束入射方向为 $[001]$ 方向,根据晶带定律可知盘状颗粒的盘面为 (001) 面,这也说明组成盘状前驱体的小颗粒的聚集是有方向性的,是按 $[001]$ 方向垂直于盘面的方式聚集的。

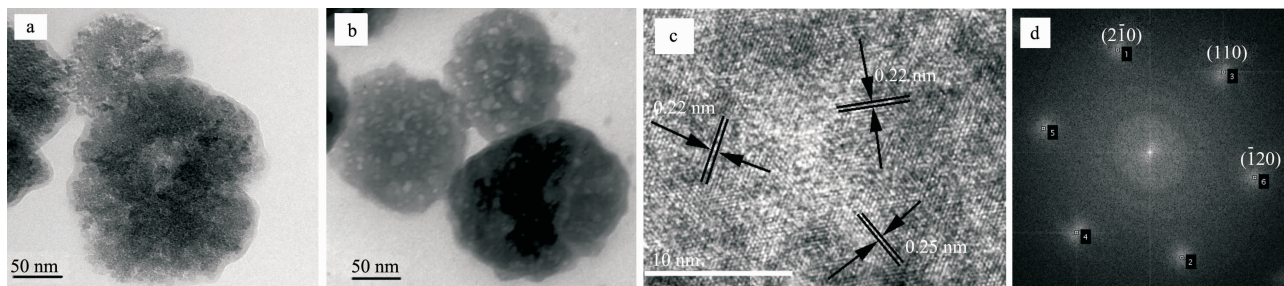


图 3 (a)前驱体和(b)多孔纳米盘的高倍放大 TEM 照片,(c)多孔纳米盘的盘面 HRTEM 照片,(d)对应于(c)的选区电子衍射斑点图

Fig.3 High magnification TEM images of (a) the precursor and (b) synthesized porous nanodisks, (c) HRTEM images of disk face of the synthesized porous nanodisks, (d) SAED images corresponding to (c)

基于对上述表征结果的分析,我们提出了可能的颗粒生成机理,如图 4 所示。根据文献^[10]报道,磷酸根离子可以通过与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面羟基反应而吸附到颗粒表面,生成单齿或双齿配位结构,从而改变其颗粒的生长行为。影响其吸附的主要因素是各晶面的表面羟基结构的不同,据文献^[21]报道, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒 (001) 面具有双配位羟基结构,而其他主要晶面,如 (100) 、 (110) 、 (012) 、 (104) 等晶面均为单配位羟基结构。最初颗粒生成的溶液中存在大量的 H_2PO_4^- 离子, (001) 面由于其双配位羟基结构的存在,结合磷酸根离子的能力远高于其他各晶面,大量磷酸根离子的吸附导致 (001) 晶面生长的速度要低于其他晶面,于是生成了 (001) 面生长受限的小颗粒(图 5a)。随着反应时间的延长,这些小颗粒将逐渐团聚

(图 5b),由于 (001) 面以外的其他各晶面具有相似的表面羟基结构及相近的较快的生长速度,颗粒的团聚将以这些晶面之间的结合为主,这就导致了小颗粒聚集的盘状前驱体的生成。这些颗粒之间的团聚并不致密,通过高温强制前驱体加速晶化,使这些小

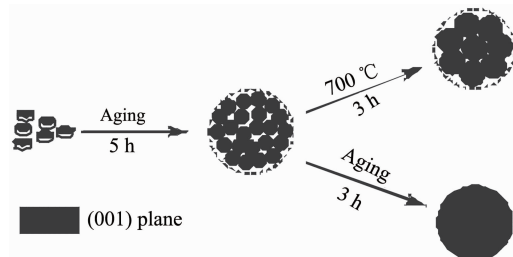


图 4 多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘颗粒生成过程示意图

Fig.4 Scheme of the formation process of the porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodisk

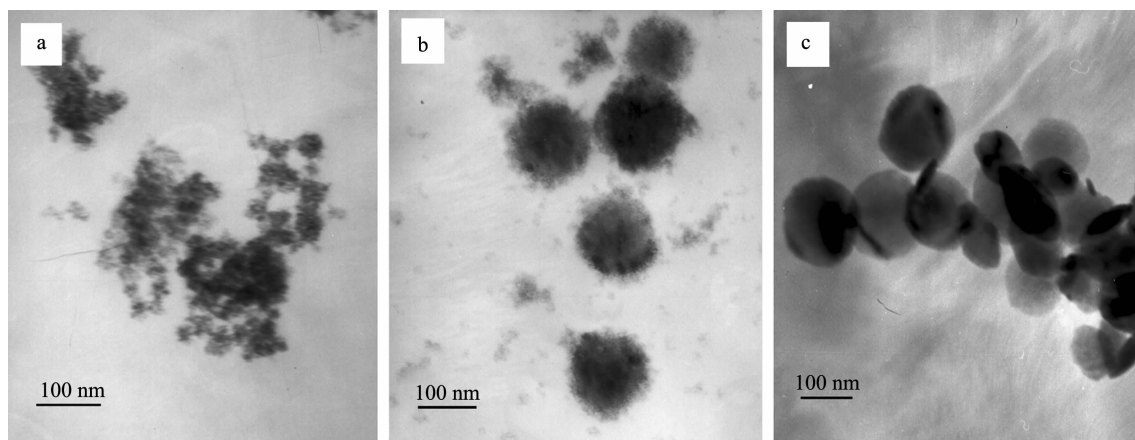
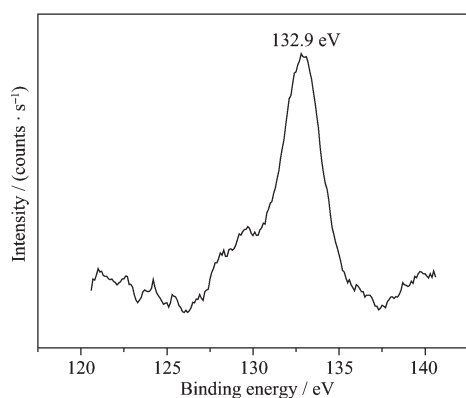


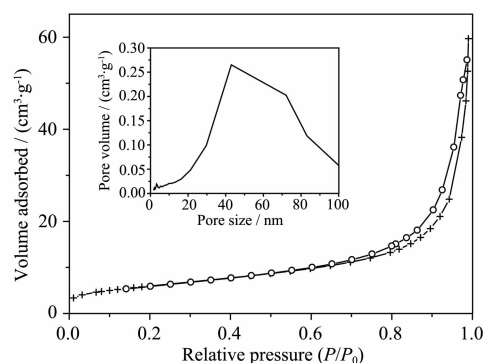
图 5 (a)水热处理 2 h, (b)4 h 和(c)8 h 的样品的 TEM 图。

Fig.5 TEM images of samples by hydrothermal treatment for (a) 2 h, (b) 4 h and (c) 8 h

颗粒在高温作用下快速结合,颗粒之间的结合将不会像溶解再结晶过程那样致密,而是容易收缩形成缝隙,形成所谓的多孔结构。若将前驱体的水热处理过程再延长 3 h,颗粒的生长将遵从 Ostwald 老化机理,颗粒之间的通过不断的溶解再结晶得到较好的盘状结构,如图 5c 所示。为了验证磷酸根的吸附,我们用 XPS 对合成的多孔氧化铁纳米盘进行了表征,并以 C1s 在 284.5 eV 处的结合能为标准进行了校正。图 6 是样品的 P2p 高分辨谱图,显示其结合能在 132.9 eV,与文献报道的 FePO_4 中 P2p 的结合能位置相符^[22],说明磷酸根的确被吸附在了纳米盘颗粒的表面,并在高温处理后形成了 FePO_4 , 计算 P 元素的物质的量的含量约为 1.2%。

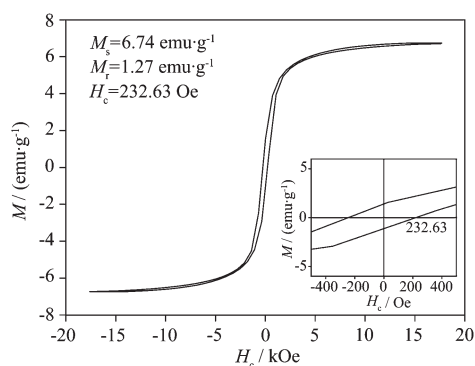
图 6 多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘颗粒 P2p 能级的 XPS 谱图Fig.6 XPS spectrum of P2p of the porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodisks

合成的多孔纳米盘颗粒的氮气吸附-脱附表征结果如图 7 所示,吸附-脱附等温线只有一个明显的滞后区域,即 $0.61 < P/P_0 < 0.99$, 对应于颗粒内的大孔或颗粒间的堆积孔。计算其 BET 比表面积为 $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 7 多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘样品的氮气吸-脱附等温线及其孔分布(插图)。Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of the synthesized porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodisks

g^{-1} ,孔分布结果(图 7 中插图)显示了较宽的孔径分布(2 nm 到 100 nm),其分布情况类似于 Zhao 等^[23]合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 介孔纳米球颗粒,比表面积也和他们报道的 $33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 较为接近。结合前面的电镜照片、颗粒的比表面积及其孔分布情况,可以确定颗粒具有多孔结构。

据文献^[24]报道,在 Morin 转变温度(263K)和 Neel 温度(955K)之间, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 会表现出一定铁磁性,即所谓的寄生铁磁性。我们在室温下对合成的多孔纳米盘颗粒进行了磁性能测试,其磁滞回线(图 8)显示,样品的饱和磁场强度(M_s)为 $6.74 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,剩磁(M_r)为 $1.27 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力为 232.63 Oe。样品相对于文献报道的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒展现了较高的矫顽力,如纳米颗粒(77.75 Oe)^[7]、空心纳米球(125 Oe)^[10]、刺猬状纳米颗粒(92.23 Oe)^[13]等。这是因为磷酸根在颗粒表面的吸附,造成了颗粒表面畴壁钉扎或者颗

图 8 多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘样品的磁滞回线Fig.8 Magnetic hysteresis loop of the synthesized porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodisks

粒自旋反转受阻的结果^[25]。

3 结 论

采用水热-高温处理两步法合成了多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘颗粒,对颗粒的生长过程进行了研究,最后利用磷酸根离子对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 面的选择性吸附提出了颗粒生长的机理。对合成的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盘颗粒的结构及磁性能进行了表征,发现合成的样品具有 $27\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的 BET 比表面积及较宽的孔分布,颗粒还具明显的铁磁性,表现出了较文献报道更高的矫顽力。

参考文献:

- [1] FANG Xiao-Sheng(方晓生), ZHANG Li-De(张立德). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**:1555~1567
- [2] SONG Xu-Chun(宋旭春), YANG E(杨 娥), ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**:919~922
- [3] Fang X S, Zhang L D. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2006**, **22**:1~18
- [4] Yao S W, Zhao Z H, Zhang W G, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2006**, **22**:329~332
- [5] Yang C N, Li Y, Xu G, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2007**, **23**:583~586
- [6] WANG Dan-Jun(王丹军), LI Dong-Sheng(李东升), GUO Li (郭 莉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**:1317~1320
- [7] Jing Z, Wu S. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**:3637~3640
- [8] Chueh Y L, Lai M W, Liang J Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**:2243~2251
- [9] Zhao Y M, Li Y H, Ma R Z, et al. *Small*, **2006**, **2**:422~427
- [10] Jia C J, Sun L D, Yan Z G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:4328~4333
- [11] Chin K C, Chong G L, Poh C K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:9136~9141
- [12] Chen D, Gao L. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **395**:316~320
- [13] Zhu L P, Xiao H M, Liu X M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**:1794~1797
- [14] Zhong L S, Hu J S, Liang H P, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:2426~2431
- [15] Cao M H, Liu T F, Gao S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:4197~4201
- [16] Bang J H, Suslick K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:2242~2243
- [17] YU Hai-Yun(俞海云), CHEN Guo-Zhu(陈国柱), SUN Si-Xiu(孙思修), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**:2115~211
- [18] Casula M F, Jun Y, Zaziski D J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:1675~1682
- [19] Puentes V F, Zanchet D, Erdonmez C K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:12874~12880
- [20] Michael B S J, Ali G, Tobias H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:16050~16057
- [21] Barrón V, Torrent J. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, **177**:407~410
- [22] Wang X, Wang Y, Tang Q, et al. *J. Catal.*, **2003**, **217**:457~467
- [23] Han L, Shan Z, Zhao D Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, **318**:315~321
- [24] Sun Z, Yuan H, Liu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:2993~2997
- [25] Goya G F, Berquo T S, Fonseca F C. *J. Appl. Phys.*, **2003**, **94**:3520~3528