

多孔朵状 Fe_3O_4 纳米微球的制备及其性能研究

伊希斌¹ 沈晓冬^{*1} 崔 升¹ 孙惠敏² 李永梅¹

(¹ 南京工业大学材料科学与工程学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

(² 南京大学电子科学与工程学院, 南京 210093)

关键词: Fe_3O_4 ; 朵状; 多孔; 磁性

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-2097-04

Preparation and Characterization Studies on Porous Flower-Like Fe_3O_4 Nanospheres

YI Xi-Bin¹ SHEN Xiao-Dong^{*1} CUI Sheng¹ SUN Hui-Min² LI Yong-Mei¹

(¹ State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Material Science and Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

(² School of Electronic Science and Technology, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres were assembled by soft templating method using Ammonium Tartrate in ethanol solvent, and then Fe_3O_4 nanospheres with hollow size about 20nm were obtained by the N_2 supercritical drying. SEM, TEM, XRD, BET and VSM techniques were adopted to characterize the spherical morphology, hollow structure, phase composition, specific surface area and magnetic properties of the final product, respectively. The possible formation mechanism of the porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres was discussed. The results indicate that the as-obtained porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres were pure, and the specific surface area was $168.61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the saturation magnetization was $84.09 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: Fe_3O_4 ; flower-like; porous; magnetite

众所周知, 纳米材料的尺寸大小、晶型、形貌构型等结构特征对材料的化学物理性能有重要的影响^[1], 由于特殊形貌的新材料所具有独特、新颖、高效的化学物理等方面的性质以及在众多领域中的潜在应用^[2], 特别是 3D 花状空心纳米结构新物质^[3-4], 新形貌物质的纳米材料的制备方法和应用特性已经吸引了世界上材料领域的广泛兴趣和关注^[5]。目前为止, 合成 3D 纳米结构的方法有自组合法、三维导向连接法以及水热法等, 即通过使用有

机配体、添加剂或模板对纳米基元进行取向连接或者有序聚集来构筑具有特定复杂形貌的无机纳米材料^[6-7]。随着越来越多的对 3D 纳米结构无机材料关注, 各种形貌 3D 纳米新材料已有陆续的报道, 比如: 纳米钢^[7]、海刺猬状 CoNi ^[8]、蒲公英状 CuO ^[9]、 ZnO ^[10-11]、朵状 Al_2O_3 ^[12]、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[13]、 V_2O_5 ^[14]、 Co_3O_4 ^[15]、 NiS ^[16]等。由于 3D 朵状纳米无机材料具有特殊的结构, 在光电性能^[17]、贮氢性能^[18]、生物(气体)传感^[19]、吸附性能^[20]、疏水性能^[21]等方面已经表现出不同于

收稿日期: 2010-06-07。收修改稿日期: 2010-07-22。

国家自然科学基金项目(No.10976013); 江苏省自然科学基金重点项目(No.BK2010082); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(No.CX10B_160Z)资助。

*通讯联系人。E-mail: xdshen@njut.edu.cn; 会员登记号: E413200441M。

第一作者: 伊希斌, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米复合材料研究与应用。

普通纳米颗粒的优异性能。这种特殊形貌的颗粒带来的某些物理化学性质的变化,对于优化材料的性能以及加强材料的应用具有深远的影响。

目前,单纯 3D 结构的 Fe_2O_3 ^[22]和 Fe_3O_4 ^[23-24]的制备主要以闭孔的空心球结构的颗粒较多,3D 开孔结构的铁氧化物颗粒的制备和性能分析却鲜有报道。本文首次报道了利用三维导向连接法,在乙醇溶液中利用酒石酸铵为软模板, Fe_3O_4 前躯体与酒石酸铵软模板的表面富有的羟基发生脱水反应,并持续定向生长,在高温高压下的 N_2 超临界干燥过程中,酒石酸铵分解并伴随乙醇和水蒸气一起排出,一步合成了具有 3D 结构、较大比表面积、多孔朵状的磁性纳米 Fe_3O_4 微球,并运用 XRD、SEM、TEM、BET、VSM 等分析手段对其进行表征。本制备方法是通过软模板法在乙醇溶液中通过物理化学过程在微球中内部形成空间,不需除去模板等繁琐步骤,并且制备的材料结构完整、纯度高、性能优良^[25-26]。目前,国内外未见利用本合成路线制备 Fe_3O_4 微球的研究报道,本文也对简单制备 3D 结构朵状无机纳米颗粒的制备思路提供很好的理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

氯化铁、氯化亚铁、酒石酸、无水乙醇等试剂均为市售分析纯,未经进一步提纯;氨水乙醇溶液自配;去离子水实验室自制。

颗粒物相分析用美国热电公司 DMAX-RB 型 X-Ray 衍射分析仪测定,铜靶($\lambda=0.15418\text{ nm}$);颗粒形貌和粒径用德国 LEO 公司 LEO1530VP 型扫描电镜和日本 Jeol 公司 JSM-2010 型高分辨透射电镜观测;样品的孔结构和孔径分布用美国 MICROMERITICS 公司 ASAP2020-M 全自动比表面积及微孔物理分析仪测试;超临界干燥装置采用华安超临界萃取设备有限公司 HA400-50-012 乙醇超临界;颗粒饱和磁化强度采用南京大学仪器厂 HH-15 型振动样品磁强计测试。

1.2 朵状多孔 Fe_3O_4 微球的制备

将一定量酒石酸溶解在无水乙醇中,加入一定量的氨水乙醇溶液生成不溶解于酒精的酒石酸铵,用超声破碎机超声 5 min 后备用。分别将物质的量比为 1:1.75 的 FeCl_2 与 FeCl_3 溶解在无水乙醇中,逐渐滴入一定量的氨水乙醇溶液,分别生成 Fe_3O_4 的前躯体 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,用无水乙醇洗涤数次后将前

躯体加入到制备好的酒石酸铵乙醇溶液中,缓慢搅拌 30~50 min。将上述溶液放入乙醇超临界干燥装置中,利用 N_2 排空数次,设置超临界温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 压力 8 MPa,加热 1 h 左右后排气,并用 N_2 吹扫数次,并用 N_2 保护降温到室温后打开超临界干燥装置,得到朵状多孔 Fe_3O_4 微球。以上合成 Fe_3O_4 微球的每一个步骤都在 N_2 保护下进行的,以防止 Fe^{2+} 的氧化。

2 结果与讨论

2.1 微球的物相分析

根据以上所述的实验步骤,制备的 Fe_3O_4 微球的 XRD 图如图 1(a)所示,其中图 1(b)为微球标准衍射 PDF 卡片与颗粒标准衍射峰 PDF 卡片 No.19-0629 号的各衍射峰相一致,确定制备的样品均为纯净的立方晶系尖晶石结构 Fe_3O_4 颗粒。根据 Scherrer 公式,其中 $\text{FWHM}=0.48^\circ$, $2\theta=35.54^\circ$, $K=0.89$, $\lambda=0.15\text{ nm}$,估算出制备的 Fe_3O_4 颗粒样品的平均晶粒粒径为 18.5 nm。

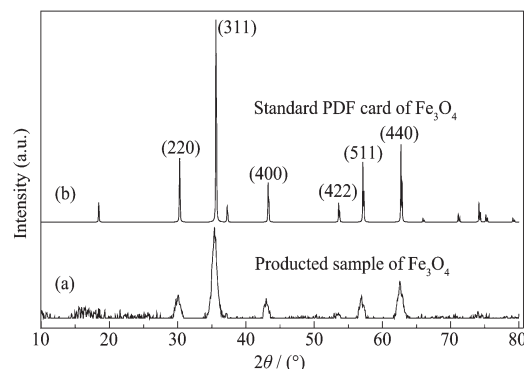
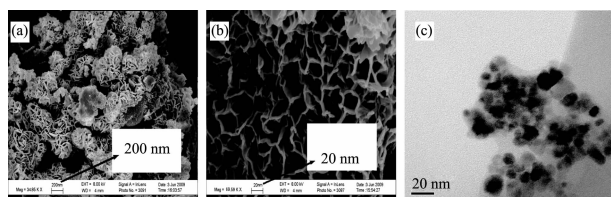


图 1 朵状多孔 Fe_3O_4 微球的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres

2.2 朵状多孔 Fe_3O_4 微球的形貌分析

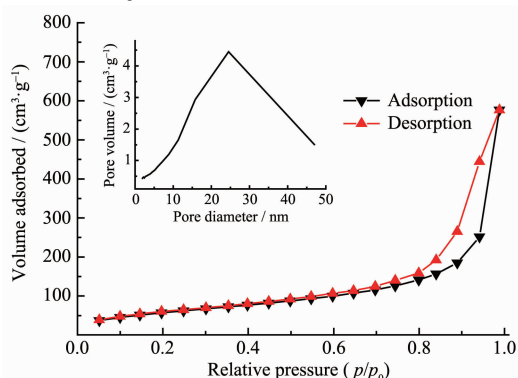
用场发射电镜和透射电子显微镜对制备的 Fe_3O_4 微球进行形貌分析,结果如图 2 所示。图 2(a)为朵状 Fe_3O_4 微球的 SEM 图,可以看出 Fe_3O_4 微球呈典型的朵状,微球表面有很多的孔,微球粒径约为 200 nm,微球中的孔均匀排布,孔径约 30 nm。这种多孔结构的 Fe_3O_4 微球未见有文献报道^[26-29]。制备的朵状 Fe_3O_4 微球的透射电镜照片如图 2(c)所示。在透射电镜下朵状 Fe_3O_4 微球显示为平均粒径在 20 nm 以内的 Fe_3O_4 基础颗粒的堆积,在比较稀薄的区域中也可以看到平均粒径约为 20 nm 的 Fe_3O_4 基础微粒。该图也说明了朵状 Fe_3O_4 微球是 Fe_3O_4 前

图 2 朵状多孔结构 Fe_3O_4 的 SEM(a,b)与 TEM(c)照片Fig.2 SEM (a, b) and TEM (c) images of the porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres

躯体颗粒附着在酒石酸铵表面定向结晶形成一层薄膜结构,进而形成了朵状结构的 Fe_3O_4 微球。

2.3 朵状多孔 Fe_3O_4 微球的吸附性分析

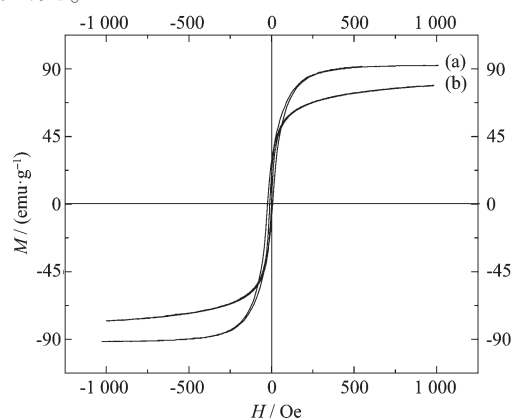
为了进一步了解制备的多孔 Fe_3O_4 微球的多孔特性,对制备的 Fe_3O_4 微球进行 N_2 吸附/脱附等温曲线和孔径分布测试(如图 3 所示)。由图 3 可知, N_2 与 Fe_3O_4 颗粒表面的吸附一开始就是多分子层吸附,说明吸附质 N_2 和 Fe_3O_4 颗粒之间的作用力很弱,当压力接近饱和蒸汽压 p_0 时,曲线呈趋于与纵轴平行的渐近线,这是吸附质在固体颗粒间凝聚的典型表现,并且吸附分支和脱附分支都很陡,因此,制备的 Fe_3O_4 微球的孔形状是一种类似于两端开放的管状毛细孔结构。同时,由 N_2 吸附等温线计算可知,制备的 Fe_3O_4 微球比表面积为 $168.61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,比文献^[29]制备的朵状无机颗粒比表面积($77.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)优异。由图 3 的孔径分布图可以看出 Fe_3O_4 微球的孔径分布在 $1 \sim 50 \text{ nm}$,孔径分布较宽但主要集中在 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 以内。由以上分析可知,制备的 Fe_3O_4 微球为典型的介孔物质。

图 3 朵状多孔 Fe_3O_4 微球的 N_2 吸附/脱附等温线与孔径分布图Fig.3 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of the porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres

2.4 朵状多孔 Fe_3O_4 微球的磁性能测定

图 4 为实验制备的 Fe_3O_4 微球在室温下测得的

磁滞回线。从图中可以看出,制备的样品已达到磁饱和,矫顽力接近于零,其饱和磁化强度为 $84.09 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,比本实验室利用水热法经最优化制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度 ($91.30 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$)略低,但比文献中的 Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度(分别为 47.27 和 $72 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$)大很多^[25-26]。按照磁性材料各向异性的特征,制备的朵状 Fe_3O_4 微球的饱和磁化强度应该大于 Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度。本实验制备微球的磁性能较低的原因可能是在制备过程中由于超临界干燥中的温度高于 Fe_3O_4 纳米颗粒晶化温度导致的磁性能降低,以及外在影响因素可能引起的误差。另外,制备的朵状 Fe_3O_4 微球具有一定的矫顽力,可能原因是基础颗粒生长形成朵状微球时,产生较为明显的形状各向异性,从而导致了矫顽力的产生。事实上,磁性颗粒的磁性能与很多因素有关,比如颗粒的大小、形貌、晶体类型等,关于这些因素引起的磁性能变化及误差需进一步的研究。

图 4 Fe_3O_4 纳米颗粒(a)与朵状多孔 Fe_3O_4 微球(b)的磁滞回线Fig.4 Magnetic hysteresis loop of Fe_3O_4 nano particles (a) and the porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres (b)

2.5 朵状多孔 Fe_3O_4 微球形成机理分析

本文同时提出了 Fe_3O_4 花状微球的形成机理,如图 5 所示。反应初始阶段,溶液中存在很多 Fe_3O_4 的前驱体 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以及表面富有羟基的酒石酸铵,由于酒石酸铵特有的线条状结构与表面富有的羟基定向引导了朵状 Fe_3O_4 的花瓣结构的纳米片。

在乙醇溶液中,乙醇一方面抑制了前驱体的快速水解,另一方面乙醇在水中形成氢键,强化了导向生长机制^[30],有利于形成 3D 花状结构。另外,随着反应的进行,溶液中 Fe_3O_4 的前驱体以形成的花状微球表面为核心继续生长,最终得到特定纳米结构的

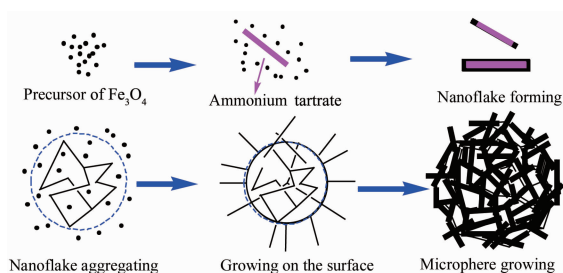


图 5 多孔朵状 Fe_3O_4 微球的合成机理示意图

Fig.5 Schematic diagrams of the porous flower-like Fe_3O_4 nanospheres form mechanism

Fe_3O_4 花状微球。这种以软模板方式形成的朵状无机纳米微球,其孔径和纳米片可能存在不规则的现象,此现象也在以上的电镜分析中得到了验证。

3 结 论

研究表明,在乙醇体系中,通过以酒石酸铵为软模板的简单方法结合超临界干燥技术成功制备出了形貌均一的 3D 朵状 Fe_3O_4 微球,它具有较高比表面积、结构完整、纯度高特征;同时也表明了超临界干燥技术在颗粒磁学性能提高及颗粒形貌控制等方面具有明显的优势。该微球可应用于吸波、电池电极、纳米催化、靶向药物吸附等方面。本文也对 3D 结构无机纳米颗粒的制备思路提供很好的理论指导。

参考文献:

- [1] Xu H L, Wang W Z. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**:1489-1492
- [2] Guo L, Liang F, Wen X G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**:425-430
- [3] TIAN Li(田 莉), CHEN Ling(陈 琳), YI Lan-Hua(易兰花). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):49-54
- [4] HAN Yu-Cui(韩玉翠), WU Yong(吴 勇), LIU Fang-Xian(刘方先), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**9**:1494-1499
- [5] Dhumale V A, Shah P V, Mulla I S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**256**:4192-4195
- [6] Ranjit K T, Klabunde K J. *Langmuir*, **2005**,**21**(26):12386-12394
- [7] Tseng T T, Tseng W J. *Ceram. Int.*, **2009**,**35**:2837-2844
- [8] LU Chun-Hua(陆春华), CHEN Le(陈 乐), XU Dan(徐丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**3**:398-404
- [9] Yu Y L, Zhang J Y. *Mat. Lett.*, **2009**,**63**:1840-1843
- [10] Feng L B, Liu A H, Liu M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**492**:427-432
- [11] MA Kai(马 恺), LI Hua(李 华), ZHANG Hang(张 晗), et al. *Phys. Exp.(Wuli Shiyan)*, **2008**,**9**:9-13
- [12] Ma M G, Zhu J F. *Mat. Lett.*, **2009**,**63**:881-883
- [13] Zhu L P, Liao G H, Yang Y, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2009**,**4**:550-557
- [14] ZHU Ding(朱 丁), LIU Heng(刘 恒), YAO Ya-Dong(姚亚东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**23**(1):43-48
- [15] Ozkaya T, Baykal A, Toprak M S. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**,**21**:2145-2149
- [16] Jiang J H, Yu R L, Yi R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**493**:529-534
- [17] HAO Yan-Zhong(郝彦忠), CUI Yue(崔 玥). *Func. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2008**,**1**:81-83
- [18] Zhang B, Ye X, Dai W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**(8):2337-2342
- [19] Firooz A A, Mahjoub A R, Khodadadi A A. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**,**115**:196-199
- [20] LI Ji-Guang(李继光), SUN Xu-Dong(孙旭东). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1998**,**13**(6):803-807
- [21] Guo M, Diao P, Cai S M. *Thin Solid Film*, **2007**,**515**:7162-7166
- [22] JING Zhi-Hong(景志红), WANG Yan(王 燕), WU Shi-Hua(吴世华). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**1**:145-148
- [23] FAN Shu-Hong(范淑红), GUO Xin-Chun(郭新春), LIU Yiao-Jun(刘跃军). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**2**:330-333
- [24] YAN Gong-Qin(闫共芹), GUAN Jian-Guo(官建国), WANG Wei(王 维). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**12**:1958-1962
- [25] ZHAO Zhen-Bao(赵增宝), LIU Fu-Tian(刘福田), GENG Ming-Xin(耿明鑫), et al. *J. Univer. Jinan: Sci & Tech(Jinan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2010**,**1**:17-20
- [26] LÜ Qin-Rong(吕庆荣), FANG Qin-Qing(方庆清), LIU Yan-Mei(刘艳美), et al. *J. Fun. Mater. Dev.(Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao)*, **2009**,**12**:559-563
- [27] WANG Ru-Na(王汝娜), LI Qun-Yan(李群艳), WANG Zhi-Hong(王 志宏), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**1**:18-22
- [28] CAO Kui(曹 魁). *J. Xi'an Tech. Univ.(Xi'an Gongye Daxue Xuebao)*, **2009**,**4**:156-158
- [29] LANG Jun-Wei(郎俊伟), KONG Lin-Bin(孔令斌), LUO Yong-Chun(罗永春), et al. *J. Lanzhou Univ. Tech.(Lanzhou Ligong Daxue Xuebao)*, **2008**,**6**:29-32
- [30] Liu Y, Ma D, Han X W, et al. *Mater Lett.*, **2008**,**62**(8/9):1297-1301